



الكيمياء العضوية ٢

القسم النظري

الدكتورة

فاتن علي الشب

السنة الثانية صيدلة

جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

المحتويات

الصفحة	عنوان البحث	الفصل
٣	الستيروئيدات	الفصل الأول
١٣	الفحوم الهيدروجينية العطرية	الفصل الثاني
٥٠	الفحوم الهيدروجينية العطرية متعددة الحلقات	الفصل الثالث
٥٧	المشتقات الهالوجينية العطرية	الفصل الرابع
٦٧	حموض أريل السلفونيك و كلوريداتها	الفصل الخامس
٧٤	المشتقات النترية العطرية	الفصل السادس
٨٢	الفينولات	الفصل السابع
٩٤	الأمينات العطرية	الفصل الثامن
١٠٢	أملاح الديازونيوم و مركبات الأزو	الفصل التاسع
١٠٦	المشتقات 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

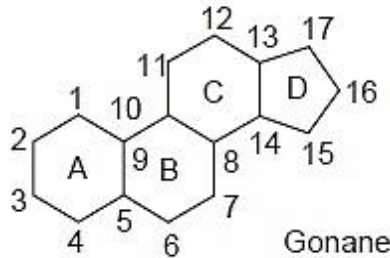
الستيروئيدات Steroides

مقدمة

تتميز الستيروئيدات ببنية شحمية، ويتم اشتقاق كل الستيروئيدات من مسار الاصطناع الحيوي للأستييل كولين CoA، وقد تم تحديد المنات من الستيروئيدات المميزة في النباتات، الحيوانات والفطريات، ويملك معظمها نشاط بيولوجي مهم.

أولا : البنية Structure

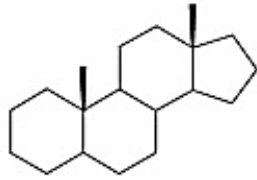
تملك الستيروئيدات تراكيب حلقيه أساسية شائعة، تتميز بهيكل كربوني مكون من أربع حلقات مندمجة، ثلاث حلقات حلقي هكسان مكونة جزء الفينانترين المدمج بنظام حلقة البنتان الحلقي المعروف باسم السيكلوبينتافينانترين. هذا وقد تم ترقيم الحلقات الأربعة بالأحرف C، B، A و D وتم ترقيم ذرات الكربون بدءا من الحلقة A كما هو موضح في الغونان. وقد تكون هذه الحلقات المدمجة مندمجة بشكل مفروق أو مقرون. وتنوع الستيروئيدات المختلفة في المجموعات الوظيفية تبعا لهذه الحلقات.



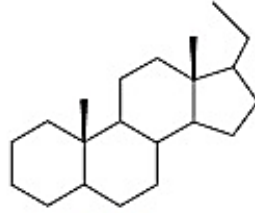
تمتلك كل الستيروئيدات على الأقل 17 ذرة كربون. وتمتلك العديد من الستيروئيدات مجموعات ميتيل عند الفحمين C-10، C-13. وتسمى مجموعات ميتيل زاوية. وقد تملك الستيروئيدات أيضا سلسلة جانبية

متصلة إلى C-17. وتتم تسمية سلاسل متصلة من الستيروئيدات وفقا لأنظمتها الأساسية الحلقية والتي تم

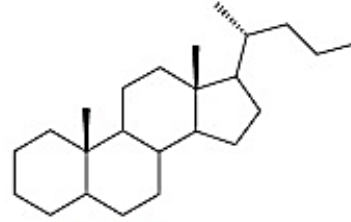
عرضها في البنى الآتية:



Androstane
A C₁₉ steroid



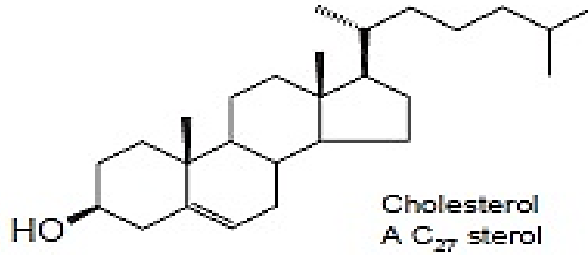
Pregnane
A C₂₁ steroid



Cholane
A C₂₄ steroid

تمتلك العديد من الستيروئيدات هيدروكسيل كحولي متصل إلى النظام الحلقي، وتعرف باسم الستيروولات. ويعتبر الستيروول الأكثر شيوعا هو الكوليسترول، الذي يوجد في معظم النسيج الحيوانية. يوجد العديد من الهرمونات الستيروئيدية المختلفة ويكون الكوليسترول طليعة لها كلها. ويعتبر الكوليسترول طليعة للفيتامين

.D

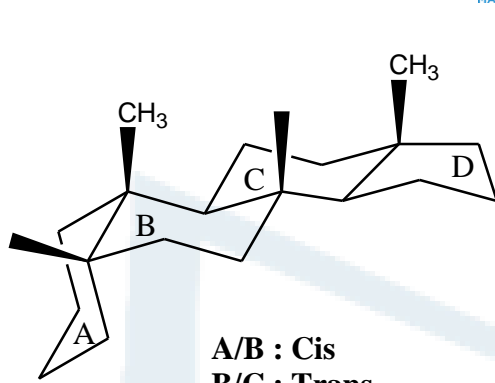


Cholesterol
A C₂₇ sterol

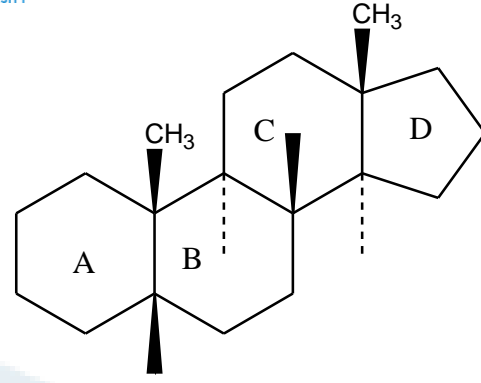
ثانيا الكيمياء الفراغية للستيروئيدات :Stereochemistry of steroids

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 مقرون أو

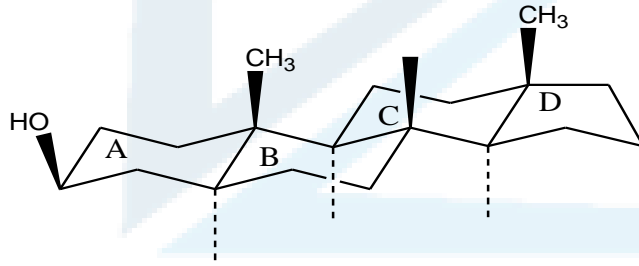
مفروق للحلقات A وB.



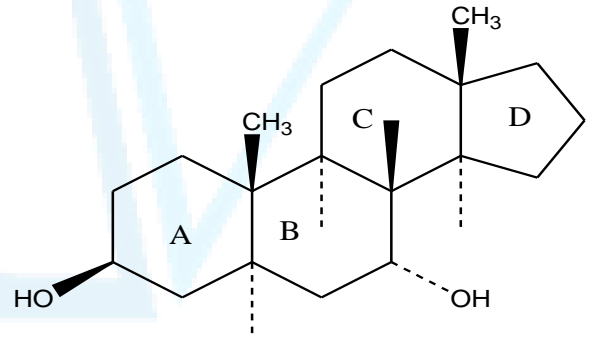
A/B : Cis
B/C : Trans
C/D : Trans



A/B : Cis (Normale)



A/B : Trans
B/C : Trans
C/D : Trans



A/B : Trans (Allo)

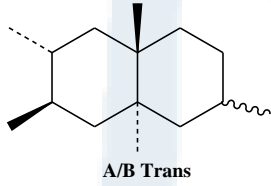
تكون الحلقات B-C و C-D في معظم الستيرويدات عادة مندمجة بشكل مفروق. وتتم الإشارة إلى الجهة السفلى من الستيرويد ب α ، وإلى الجهة العليا من الستيرويد ب β ، ويتم رسمها كما هو موضح تحت مستوى الورقة والذي تم عرضه كخطوط متقطعة، وفوق مستوى الورقة والذي تم عرضه كخطوط متصلة.

ثالثا الخصائص الفيزيائية للستيرويدات Physical properties of steroids:

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

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

رابعا الرموز المستعملة في تمييز المركبات الستيروئيدية



في البنية المنشورة للستيروئيدات يكون توضع المتبادلات

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

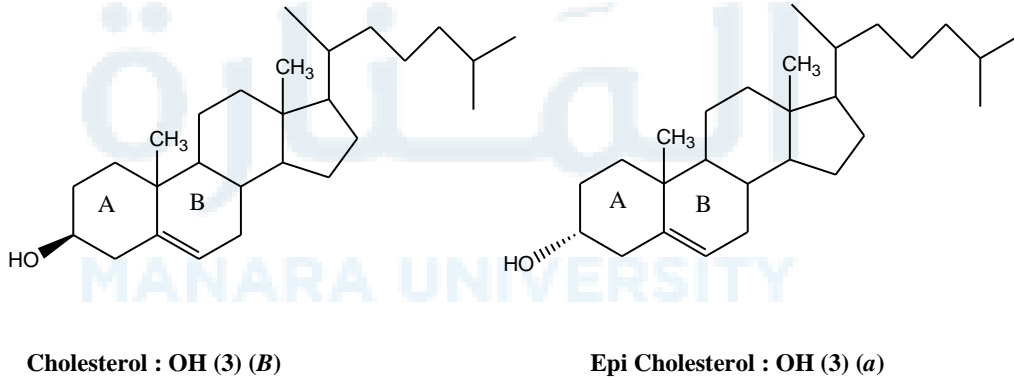
٢- فوق المستوى الوسطي تسمى المتبادلات بيتا β ويرمز لارتباطها مع الفحم بخط ممتلئ-

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

خامسا التسميات

١- التسمية Epi

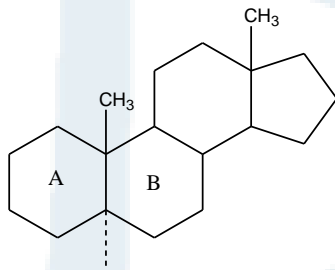
يطلق هذا التعبير لتحديد الماكبات غير الطبيعية والتي تختلف عن الماكبات الطبيعي بالوضع الفراغي لأحد المتبادلات بشكل عام الهيدروكسيل على نفس الفحم ونفس الحلقة



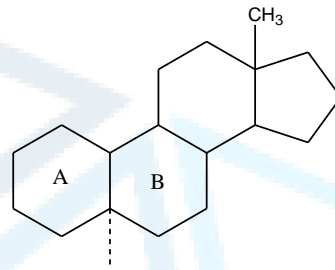
٢- التسمية Nor

تشير السابقة Nor إلى غياب جذر ميثيل أو جذر ميثيلين وهذا يعني تم حذف مجموعة ميثيل واستبدالها

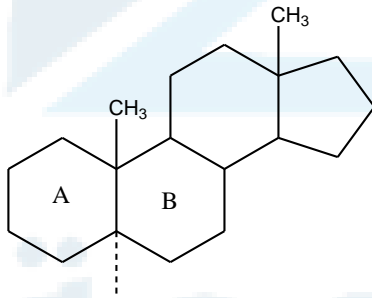
بذرة هيدرجين أو غياب مجموعة ميثيلين من إحدى الحلقات



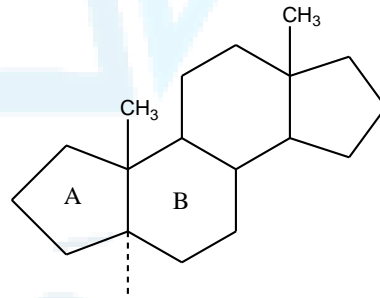
5a -Androstane



Nor -19-5a -Androstane



5a -Androstane

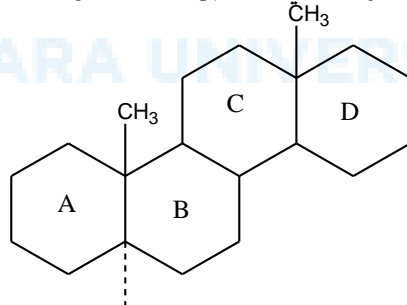


Nor -19-5a -Androstane

٣- التسمية Homo-steroids

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

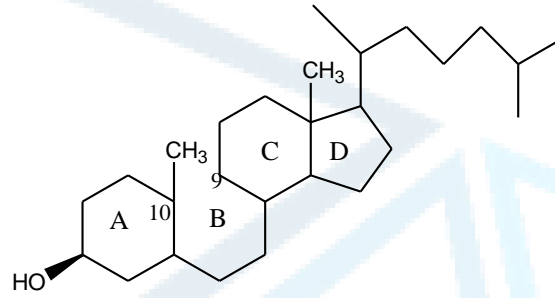
الهيدروجيني مسبقا بكلمة Homo أمام الحرف الذي يشير إلى الحلقة الموسعة



Homo -D-5a -Androstane

٤- التسمية Seco-steroids

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



9,10-Seco 5α-Cholestane-3B-ol

خامسا طرق التحضير

يتم تحضير الستيروئيدات بعدة طرق نذكرها فيما يلي

١- الاستخلاص: طريقة مكلفة

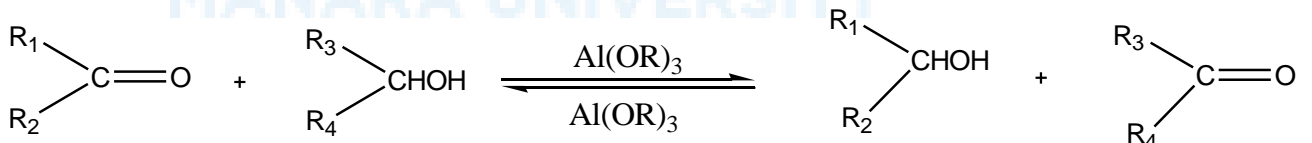
٢- الاصطناع: عدد قليل تم اصطناعه التام

٣- الاصطناع النصفى: باستخدام مواد أولية ذات بنية ستيروئيدية

سادسا أهم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في الاصطناع النصفى للستيروئيدات

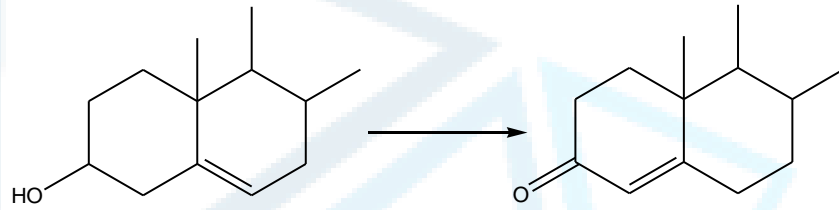
➤ Oppenaur reaction عملية تحول عكوس بين مشتق كربونيلي ومشتق غولي بوجود إيزوبوتيلات أو

إيزوبروبيلات الألمنيوم



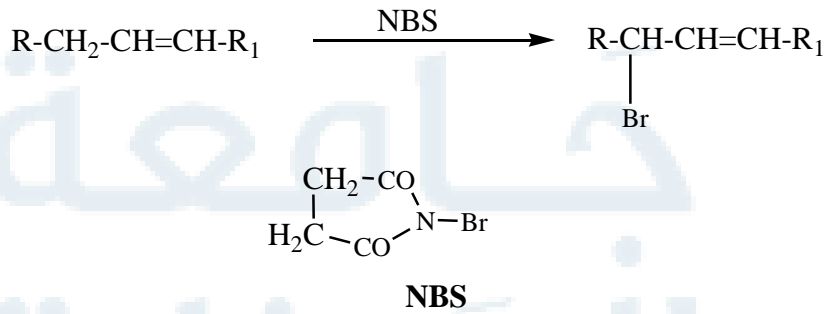
Meerwein –Verley-Ponndorff ➤

هو تفاعل إرجاع مشتق كربونيلي إلى مشتق غولي أما تفاعل أكسدة المشتق الغولي إلى مشتق كربونيلي هو تفاعل Oppenaur . يستعمل Oppenaur reaction في أكسدة الوظيفة الغولية على الفحم ٣ مما يؤدي إلى انتقال الرابطة الثنائية من حلقة إلى أخرى



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

وهو تفاعل خاص بإدخال ذرة البروم بصورة انتقائية على فحم بوضعية ألفا بالنسبة إلى رابط أليلي مضاعف



تفاعلات ميكروبيولوجية ➤

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

أهمها تفاعلات أكسدة - إرجاع

- أكسدة وظيفة غولية ثانوية إلى سيتونية

- ادخال مجموعة هيدروكسيل

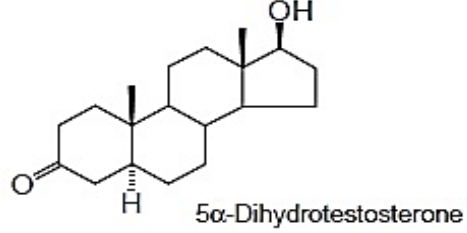
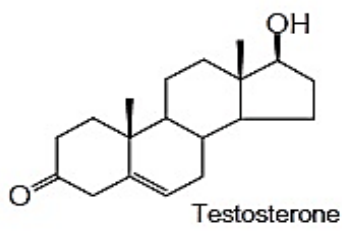
- تكوين جسر أوكسجيني إيبوكسيد

سابعا وظائف الستيروئيدات: Functions of steroides:

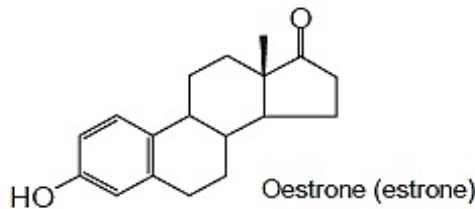
يعتبر دورها كهرمونات الوظيفة الأكثر أهمية للستيروئيدات في معظم الأنظمة الحية، إذ تنتج الهرمونات الستيروئيدية تأثيراتها الفيزيولوجية بربط بروتينات مستقبل الهرمون الستيروئيدي. ويغير ربط الستيروئيدات إلى مستقبلاتها في النسخ المورثي ووظيفة الخلية. ويعتبر الكوليسترول وهو المركب الشائع في أغشية الخلايا الحيوانية كحول ستيروئيدي مهم، ويتشكل في نسيج الدماغ والنسيج العصبي. وهو المركب الرئيسي الموجود في حصيات المرارة وأملاح الصفراء. كما يساهم الكوليسترول أيضا بتشكيل توضعات على الجدران الداخلية للأوعية الدموية. تتصلب هذه التوضعات عموما 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 انطلاقا من الكوليسترول. ويجري الكثير من الأبحاث حاليا لتحديد فيما إذا وجد ترابط بين مستويات الكوليسترول في الدم والغذاء. ولا يأتي الكوليسترول فقط من الغذاء ولكن يتم اصطناعه أيضا في الجسم من الكربوهيدرات والبروتينات كذلك من الدسم. لذلك فإن إزالة الأطعمة الغنية بالكوليسترول من الغذاء لا تؤدي بالضرورة إلى تقليل مستويات كوليسترول الدم.

تتحكم الهرمونات الجنسية بنمو النسيج والإنجاب. وتعتبر الهرمونات الجنسية الذكرية من أهمها التستوستيرون و α -5-ديهيدروتستوستيرون، المعروفة أيضا بالأندروجينات، والتي تفرز من قبل الخصيتين.

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

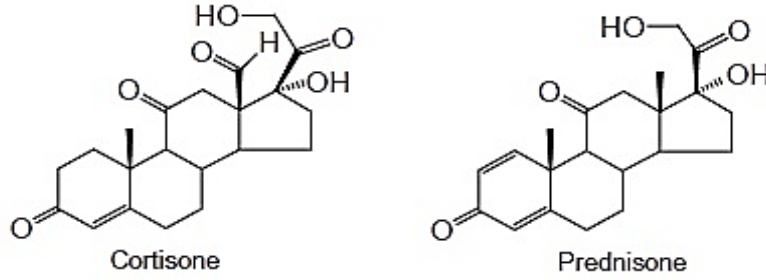


يتم اصطناع الأستروجين حيويًا من التستوستيرون بتشكيل الحلقة العطرية الأولى، مما يؤدي للمزيد من الروابط المضاعفة، و فقدان مجموعة ميثيل وتشكل مجموعة كحول. ينظم الأستروجين مع البروجيستيرون التغيرات الحاصلة في الرحم والمبيضين المعروفة بالدورة الحوضية. ويعتبر البروجيستيرون عنصراً من فئة تسمى البروجستيينات. ويعتبر أيضاً سلفاً للهرمونات الجنسية وستيروئيدات قشرة الكظر. كما يعتبر البروجيستيرون مركباً أساسياً للمحافظة على الحمل. كما أنه يمنع الإباضة خلال الحمل. وتعتبر العديد من الهرمونات الستيروئيدية كيتونات، بما فيها التستوستيرون والبروجيستيرون. وتملك الهرمونات الذكرية والأنثوية فروقات قليلة فقط بالبنية، ولكن تملك مع ذلك تأثيرات فيزيولوجية شديدة الاختلاف. على سبيل المثال: يعتبر الفرق الوحيد بين التستوستيرون والبروجيستيرون هو استبدال 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 ألدرويد وكيون أيضاً، والذي ينظم إعادة ارتشاف شوارد الصوديوم والكلور في الكليتين، ويزيد من فقدان شوارد البوتاسيوم. ويتم إفراز

الألدوستيرون عندما تكون مستويات شوارد الصوديوم في الدم منخفضة جدا لتجعل الكليتين تحتفظان بشوارد الصوديوم. وإن ارتفعت مستويات الصوديوم لا يتم إفراز الألدوستيرون. لذا سيضيع بعض الصوديوم في البول والماء. ويتحكم الألدوستيرون بالتعرق في النسخ.



يملك الكورتيزول أو الهيدروكورتيزون وظيفة زيادة تراكيز الغلوكوز والغلوكوجين في الجسم. تكتمل هذه التفاعلات في الكبد بأخذ الحموض الدسمة من خلايا التخزين الشحي 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 الأمراض الالتهابية، التهاب المفاصل الروماتيزمية، وربو القصبات. يوجد العديد من التأثيرات الجانبية مع استخدام عقاقير الكورتيزون، لذا ينبغي مراقبة استخدامها بحذر. وقد صمم البريدنيزولون ليكون بديلا للكورتيزون، والذي يملك تأثيرات جانبية أكثر من البريدنيزولون. تملك الفيتوستيروولات الموجودة في النباتات العديد من التطبيقات كمضافات غذائية وفي الأدوية والمواد التجميلية. ويعتبر الإرغوستيرون مكون للأغشية الخلوية الفطرية، ويقوم بالوظيفة نفسها التي يقوم بها الكوليسترول في الخلايا الحيوانية. ويجعل وجود الإرغوستيرون في أغشية الخلايا الفطرية مقترنا مع غيابه من أغشية الخلايا الحيوانية منه هدفا مفيدا للعقاقير المضادة للفطريات.

الفحوم الهيدروجينية العطرية

AROMATIC HYDROCARBONS

مقدمة:

تصادف الفحوم الهيدروجينية العطرية على شكل نوى بنزينية بسيطة قد ترتبط فيها سلاسل مشبعة أو غير مشبعة وأهمها البنزن ومشتقاته الألكيلية كالتولوين والكزولين . كما تصادف في هيئة عدة نوى بنزينية قد تكون مستقلة (مثل ثنائي الفينيل، أو ترتبط بذرة كربون مشبعة مثل ثنائي فينيل ميتان وثنائي فينيل الميتان، أو ترتبط بسلسلة غير مشبعة كالستلين) أو قد تكون متكافئة مثل النفتالين والأنتراسين ومشتقاتهما.

لقد أطلق على البنزن ومركبات أخرى مشابهة اسم المركبات العطرية (المركبات الأروماتية Aromatic Compounds

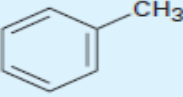
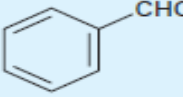
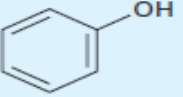
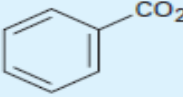
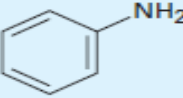
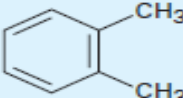
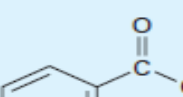
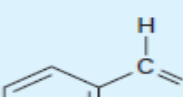
أولا تسمية جزيئات البنزن العطرية Nomenclature of Benzenic Aromatic

:Molecules

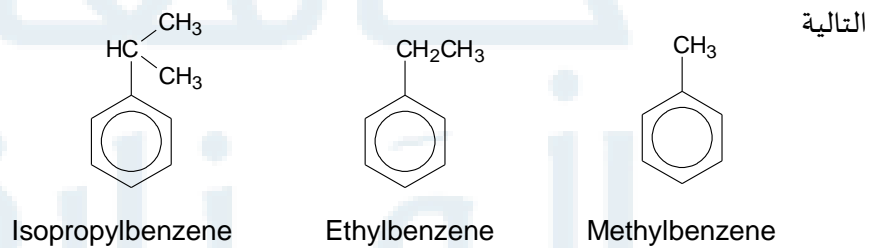
تملك جزيئات البنزن العطرية مجموعة متنوعة من الأسماء الشائعة التي تُقبل كأسماء نظامية. استُخدمت هذه الأسماء تاريخياً بسبب كثرة الصيغ في تلك المركبات بالإضافة إلى الخصائص الكيميائية والفيزيائية المميزة لكل صيغة. سنتحدث الآن عن تلك الأسماء النظامية البديلة لتلك المركبات:

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

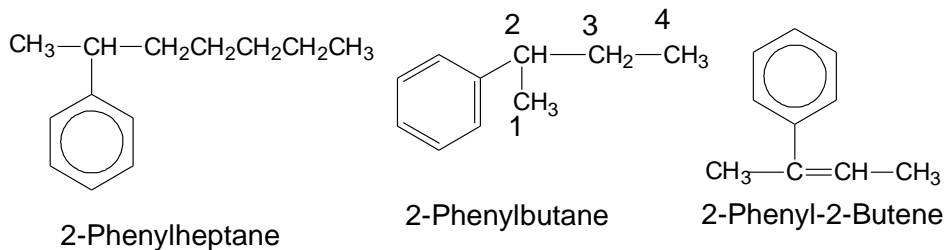
- ١- التسمية الشائعة: بالرغم من أن التسمية النظامية هي الطريقة الصحيحة والدقيقة ، إلا أن بعض مركبات البنزين المستبدلة البسيطة لها أسماء شائعة والتي تُستخدم كأسماء نظامية بديلة. لذلك فإن معرفة تلك التسميات الشائعة ضروري لأنها تُستخدم بشكل أكبر من الأسماء النظامية ونلاحظ بعض الأمثلة عن تلك المركبات مع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

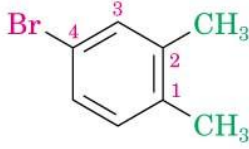
Structure	Name	Structure	Name
	Toluene (bp 111 °C)		Benzaldehyde (bp 178 °C)
	Phenol (mp 43 °C)		Benzoic acid (mp 122 °C)
	Aniline (bp 184 °C)		ortho-Xylene (bp 144 °C)
	Acetophenone (mp 21 °C)		Styrene (bp 145 °C)

- ٢- التسمية النظامية: الطريقة النظامية لتسمية الأرينات أحادية الحلقة مشابهة لتسمية الألكانات alkanes إلا أننا نستخدم كلمة benzene باعتبارها أصل المركب الهيدروكربوني ، كما نرى في الأمثلة



- او يمكن تسميتها كفحوم هيدروجينية مفتوحة استبدلت فيها احدى ذرات الهيدروجين بالجزر الذي يعرف بجزر الفينيل Phenyl ويرمز له بالحرف اليوناني Φ مثال:

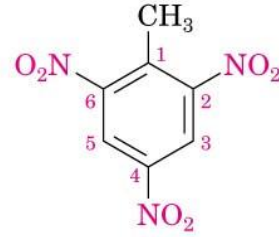




4-Bromo-1,2-dimethylbenzene



2-Chloro-1,4-dinitrobenzene



2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)

• ملاحظة

- الجذر C_6H_5- هو جذر الفينيل Phenyl وهو مشتق من البنزن
- الجذر $CH_2C_6H_4-$ هو جذر التوليل tolyl وهو مشتق من التولوين
- الجذر $C_6H_5CH_2-$ هو جذر البنزيل Benzyl

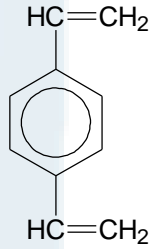
➤ تسمية المواقع ortho ، meta ، para :

نستخدم الرموز ortho.meta.para في التسمية الشائعة لمركبات البنزن ثنائية المتبادلات كثنائية الميتيل dimethylbenzenes وغيرها من مركبات البنزن ثنائية الاستبدال. بالإضافة إلى ذلك ، فإننا نستخدم تلك الرموز لوصف المواقع الحقيقية لأي مجموعتي استبدال على حلقة البنزن ، أو المواقع الحقيقية لأي ذرتي كربون على نفس حلقة البنزن. 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 Br بتوضع ortho فيما بينهما. حيث يمكننا أن نسمي هذا المركب 1,2-dibromobenzene ، أو ortho-dibromobenzene ، أو o-dibromobenzene .

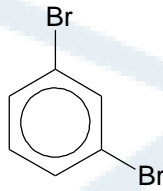
بشكل مشابه، نسمي الإرتباط بين ذرتي البروم Br (وكذلك ذرتي الكربون C المرتبطتين بهما) في مركب 1,3-dibromobenzene بالتوضع meta ، حيث يمكن أن نسمي المركب أيضاً meta-dibromobenzene. كذلك في مركب 1,4-dibromobenzene يكون توضع ذرتي البروم para ويمكن أن نسميه para-

dibromobenzene. كما يمكن أن تختصر الرموز para ، meta باستخدام أول حرف من كل منهما p ، m ، كما رأينا في مركب o-dibromobenzene.

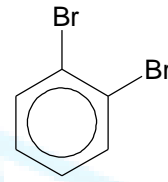
يمكن أن نستخدم هذه الرموز لوصف العلاقة الحقيقية بين أي مجموعتي استبدال على حلقة البنزين سواء كانت هذه المجموعات متشابهة أو مختلفة،



1,4-Divinylbenzene



1,3-Dibromobenzene



1,2-Dibromobenzene

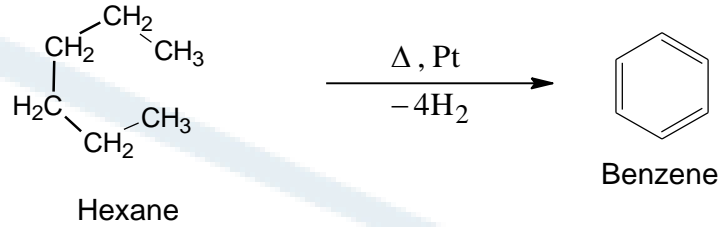
كما نلاحظ في الشكل السابق ، فإننا نستخدم هذه الرموز فقط لوصف العلاقة بين مجموعتي استبدال أو ذرتي كربون على حلقة بنزين واحدة. فمثلاً ، لا يمكن أن نستبدل الأرقام في مركب 1-bromo-2-ethyl-4-methylbenzene بالرموز o أو m أو p ، ذلك لأن هذا المركب يحوي أكثر من مجموعتي استبدال. ولكن يمكن أن نصف بشكل صحيح علاقة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

ثانيا طرائق التحضير

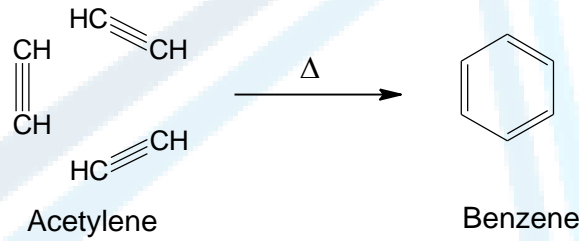
١- الاستخلاص من الزيوت الخفيفة: يحضر البنزين والتولوين والكزيلينات باستخلاصهما من الزيوت الخفيفة الناتجة من تقطير قطران الفحم الحجري، ويتم ذلك بإخضاع هذه الزيوت إلى غسيل بحمض الكبريت لتخليصها من الأسس البيريدينية ومن ثم إلى غسيل بقلوي للتخلص من المواد ذات الطبيعة الحمضية (الفينولات)، ثم نجري عليها عملية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

٢- انطلاقاً من الفحوم الهيدروجينية المشبعة الأليفاتية: تتحول الألكانات غير المتفرعة التي تتألف من

ست ذرات كربون أو أكثر إلى ألكينات لا تلبث أن تتحلل معطية المركبات العطرية :

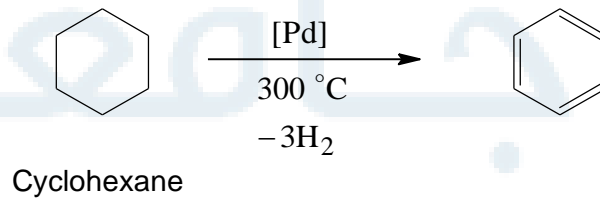


٣- انطلاقاً من الاستيلين تتضاعف ثلاث جزيئات من الاستيلين معطية البنزن:



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

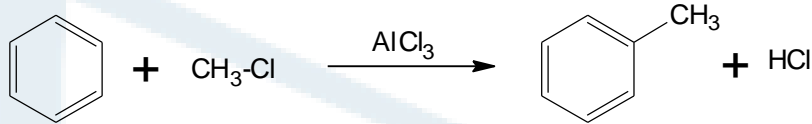
نحصل على البنزن



٦- ألكلة البنزن حسب فريدل-كرافت Friedel – Crafts : تحضر أقران البنزن بطريقة فريدل-كرافت

وذلك بتكاثف فحم هيدروجيني عطري مع مركب كلوريد الألكيل بوجود وسيط من كلور الألمنيوم

اللامائي:



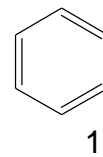
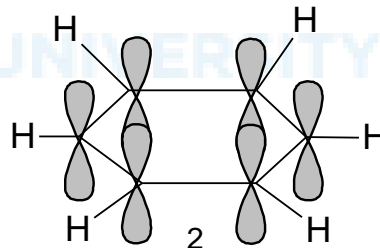
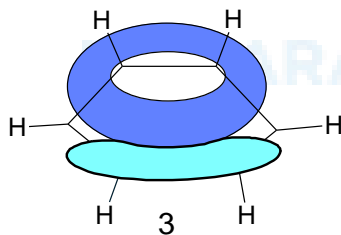
ثالثا الخواص الفيزيائية: Physical Properties

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 المحاليل العضوية وتمتزج بها بأي نسبة. يعد البنزن ومشتقاته الألكيلية محلات جيدة لكثير من المواد العضوية وهي محلات قابلة للاشتعال.

رابعا 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، وتبين الصيغة التالية (١) بنية البنزن التي اقترحها كيكوليه: تبين هذه الصيغة أن ذرات الكربون الست متكافئة، إلا أنها لا تفسر الصفات الخاصة للبنزن، فعلى الرغم من عدم الإشباع في البنزن فإنه:

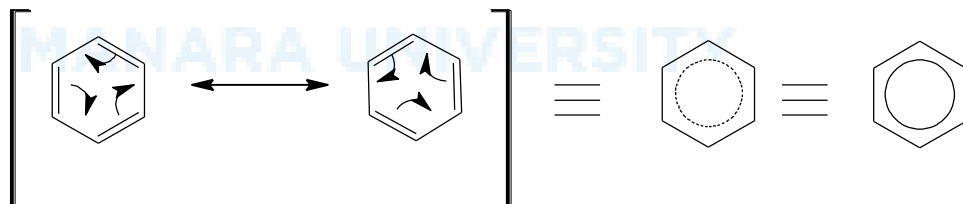


لاييدي ميلاً للدخول في تفاعلات الضم، فهو لايزيل لون ماء البروم ولالون محلول برمغنات البوتاسيوم، أي أنه لايعطي التفاعلات النوعية المميزة للمركبات غير المشبعة. كما يتفاعل البنزن بوجود الوسطاء مع الهالوجينات، إلا أنه لا يحصل تفاعل ضم للهالوجين بل استبدال لذرة الهيدروجين بذرة هالوجين.

وفقاً للتصورات الإلكترونية الحديثة يملك جزيء البنزن: بنية حلقيه مستوية محتوية على ست ذرات كربون وجميع ذرات الكربون فيه ذات تهجين sp^2 . تشكل كل ذرة من ذرات الكربون ثلاثة روابط، اثنتان مع ذرتي كربون مجاورتين تنتج من تداخل مدارات من نوع sp^2 ، والثالثة مع ذرة هيدروجين وتنتج من تداخل مدار sp^2 لذرة كربون مع مدار $1s$ لذرة هيدروجين، فضلاً عن ذلك كل ذرة كربون تحتوي على مدار $2p$ لا يشارك في التهجين ويتوضع صانعاً زاوية قائمة مع المستوي الذي توجد فيه الحلقة. تكون المدارات $2p$ لذرات الكربون الست متعامدة مع المستوي الذي توجد فيه الحلقة ولكنها متوازية فيما بينها كما في الشكل ٢. يمكن للمدارات $2p$ المتجاورة والمتوازية أن تتداخل جانبياً فيما بينها وتشكل 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 جزيء البنزن متساوية ويبلغ طولها 1.39 \AA وهي وسط بين طول الرابطة البسيطة في الالكانات 1.54 \AA وطول الرابطة الثنائية في الالكينات 1.338 \AA يؤدي إلى تشكل غمامتين إلكترونيتين تقع احداها فوق سطح حلقة البنزن السادسة والأخرى تحتها.

يظهر عدم التوضع الإلكتروني بسهولة من خلال صيغتي كيكوليه Kekule، وتعتبر بنية البنزن هجيناً طنينياً بين شكلين حديين لبنية كيكوليه وتمثل في معظم الأحيان بخط منقط أو بدائرة داخل الحلقة.

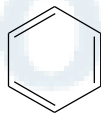


يوافق عدم التوضع الالكتروني في جزيء البنزن وفي الفحوم الهيدروجينية البنزينية بشكل عام انخفاضاً في الطاقة الداخلية للجزيء، أي ازدياداً في الثبات والاستقرار. يمثل هذا الانخفاض مايسمى بطاقة الطنين Resonance Energy التي تتميز بها المركبات العطرية.

خامسا الصفة العطرية Aromaticity

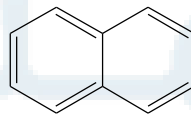
إن الثبات الكيميائي الذي يتمتع به البنزن تجاه معظم الكواشف الخاصة بالرابطه المضاعفة ودخوله في تفاعلات استبدال الكتروفيلية، فضلاً عن الثبات الطنيني، يضي عليه خاصه تدعى بالصفة العطرية Aromaticity وقد صاغ العالم الفيزيائي الألماني هوكل Hukel قاعدة تحدد وفقها الخاصية العطرية تعرف بقاعدة هوكل Hukel's Rule

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



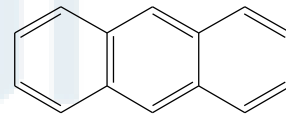
Benzene

$$6 \text{ الكتروونات} = \pi + 2 = 4(1)$$



Naphthalene

$$10 \text{ الكتروونات} = \pi + 2 = 4(2)$$

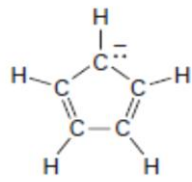


Anthracene

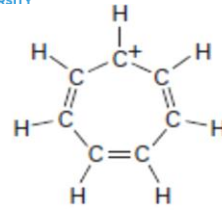
$$14 \text{ الكتروونات} = \pi + 2 = 4(3)$$



جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

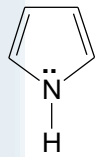


Cyclopentadienyl anion

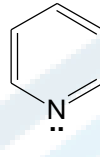


Cycloheptatrienyl cation

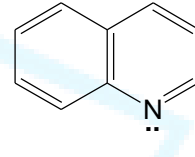
Six π electrons; aromatic ions



Pyrrole



Pyridine

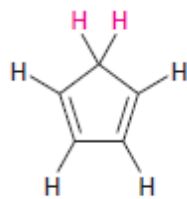


Quinoline

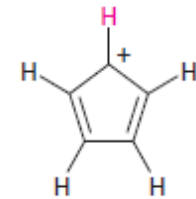
$4(1) + 2 = \text{الالكترونات } \pi = 6$

$4(1) + 2 = \text{الالكترونات } \pi = 6$

$4(2) + 2 = \text{الالكترونات } \pi = 10$

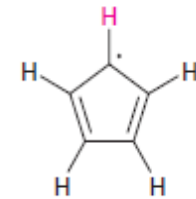


1,3-Cyclopentadiene



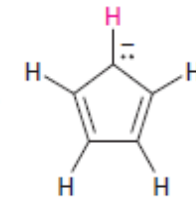
Cyclopentadienyl cation
(four π electrons)

or

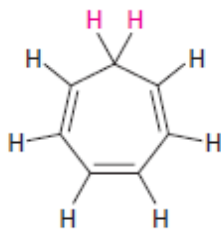


Cyclopentadienyl radical
(five π electrons)

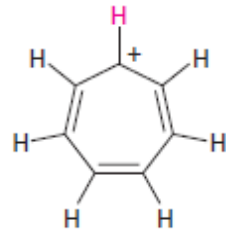
or



Cyclopentadienyl anion
(six π electrons)

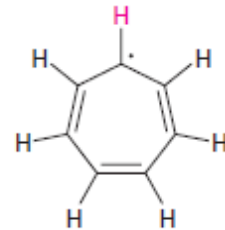


1,3,5-Cycloheptatriene



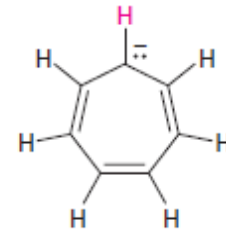
Cycloheptatrienyl cation
(six π electrons)

or



Cycloheptatrienyl radical
(seven π electrons)

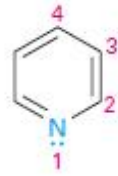
or



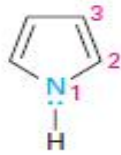
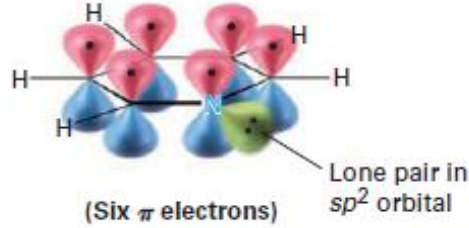
Cycloheptatrienyl anion
(eight π electrons)



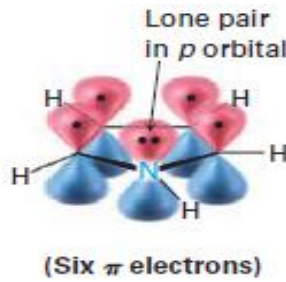
جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY



Pyridine



Pyrrole



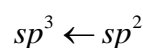
سادسا الفعالية الكيميائية: Chemical Reactivity

١- التبادل الأحادي: Monosubstitution يؤدي وجود سحابة من الالكترونات π غير المتوضعة على حلقة البنزن، إلى جعل هذه الحلقة غنية بالالكترونات، وهذا ما يجعلها هدفاً لهجوم الكواشف التي لديها نقص بالإلكترونات والتي تسمى بالإلكتروفيلات Electrophiles (الكواشف المحبة للإلكترونات) ولهذا فإن المركبات العطرية تخضع بصورة أساسية لتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية. إن الآلية التي تتم بها تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية متشابهة وتختلف بطريقة تشكيل الكاشف الإلكتروفيلي.

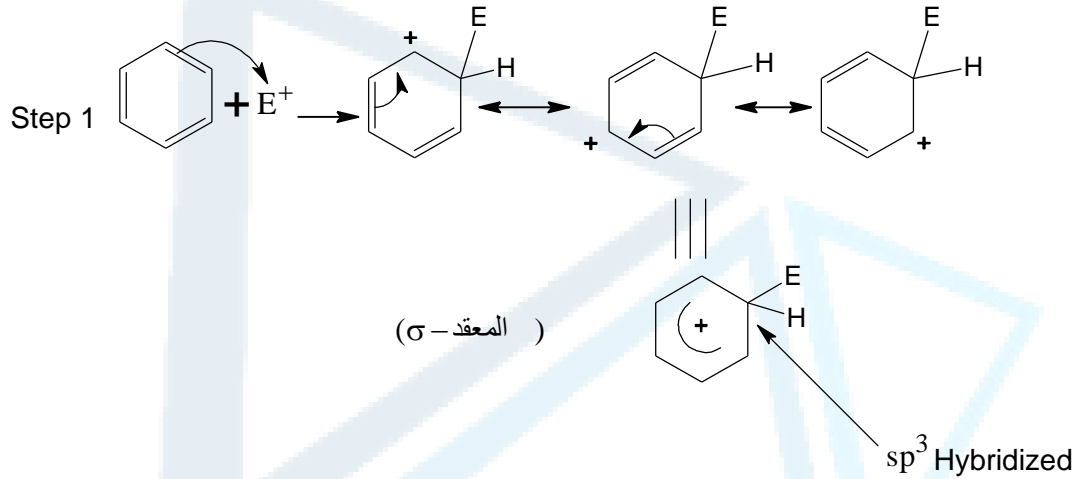
آلية الاستبدال الإلكتروفيلي العطري The Mechanism for Electrophilic Aromatic Substitution

يتم تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي العطري بخطوتين (مرحلتين) أساسيتين:

تشمل الخطوة (المرحلة) الأولى اقتراب الكاشف الإلكتروفيلي من الحلقة العطرية الغنية بالالكترونات وتشكيل رابطة σ مع الكربون ويؤدي ذلك إلى تشكيل شارة الكربونيوم الوسطية Arenium Ion والتي تسمى بالمعقد σ -(Complex σ). إن شاردة الكربونيوم الناتجة عن الخطوة الأولى غير ثابتة، وهي غير عطرية لأنها



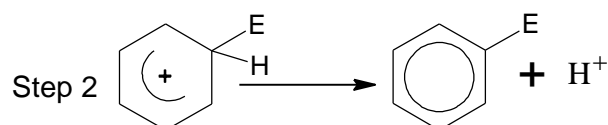
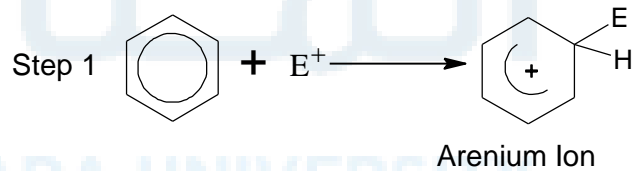
لاتحوي إلا أربعة إلكترونات π تتناوب على خمس ذرات كربون في الحلقة بينما تتحول ذرة الكربون السادسة من الحالة الهجينة



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



يمكن توضيح آلية الاستبدال الإلكتروفيلي العطرية باستخدام الصيغة الحديثة على النحو الآتي:



٢- التبادل المتعدد: Multisubstitution

1-2 تأثير المتبادلات على الفعالية والتوجيه: عندما تخضع الحلقات البنزينية 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 العطرية.

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

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

✓ المجموعات التي تجعل الحلقة العطرية أقل فعالية من البنزن تدعى بالمجموعات المثبطة للحلقة (مخملة) Deactivating Groups .

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

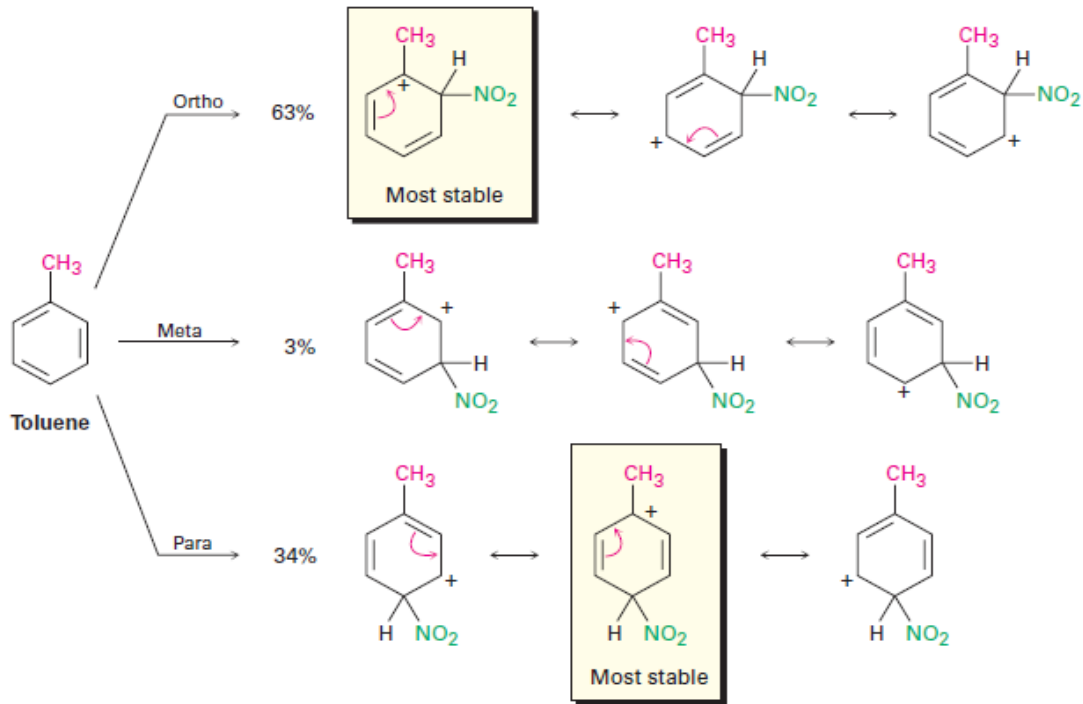
✓ المجموعات التي توجه التفاعل إلى المواقع أورثو وبارا تدعى موجّهات أورثو وبارا ortho-para Directors .

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

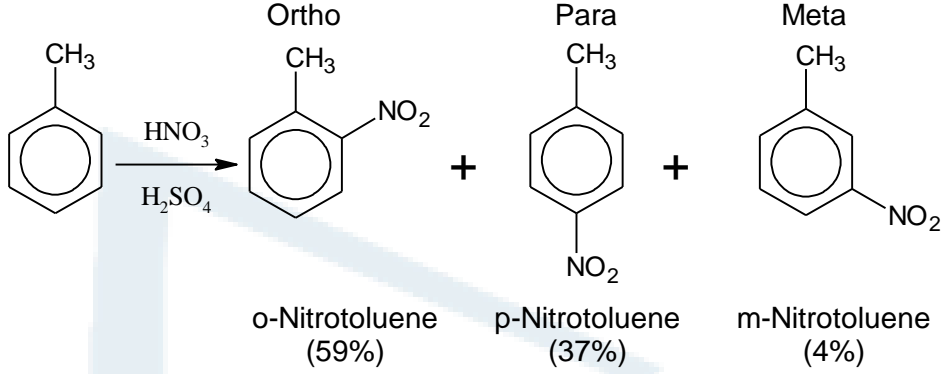
يمكن تقسيم المتبادلات من ناحية توجيه وتنشيط (أو تثبيط) تفاعلات الاستبدال الإلكتروني العطرية إلى ثلاث مجموعات.

١- المجموعات المنشطة والموجهة نحو المواقع أورثو وبارا: إن مجموعة الميثيل هي مجموعة منشطة وموجهة نحو المواقع أورثو وبارا، لذا فإن التولوين يتفاعل مع الكواشف الإلكتروليفية 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.

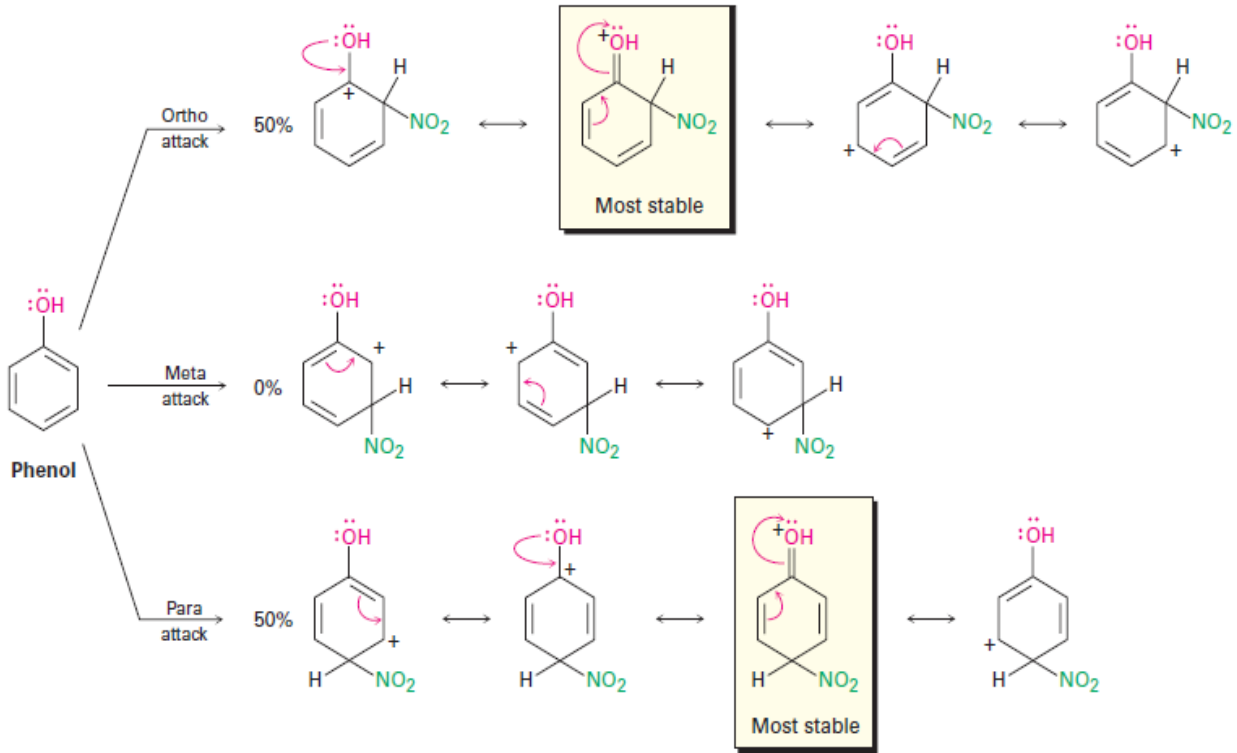
عندما يخضع التولوين لتفاعل الاستبدال الإلكتروليفي فإن الاستبدال يتم بشكل رئيسي في المواقع أورثو وبارا يعلى ذلك لأن المركب الوسطي المتشكل في حال أورثو وبارا أكثر ثباتاً منه في حال الموقع ميتا يتضح ذلك عند كتابة الصيغ الطنينية نلاحظ ان الكربوكاتيون الثالثي المتشكل نتيجة توضع الشحنة الموجبة على الكربون الحامل للميثيل عند الاستبدال أورثو وبارا يكون أكثر ثباتاً من الثانوي عند الاستبدال ميتا



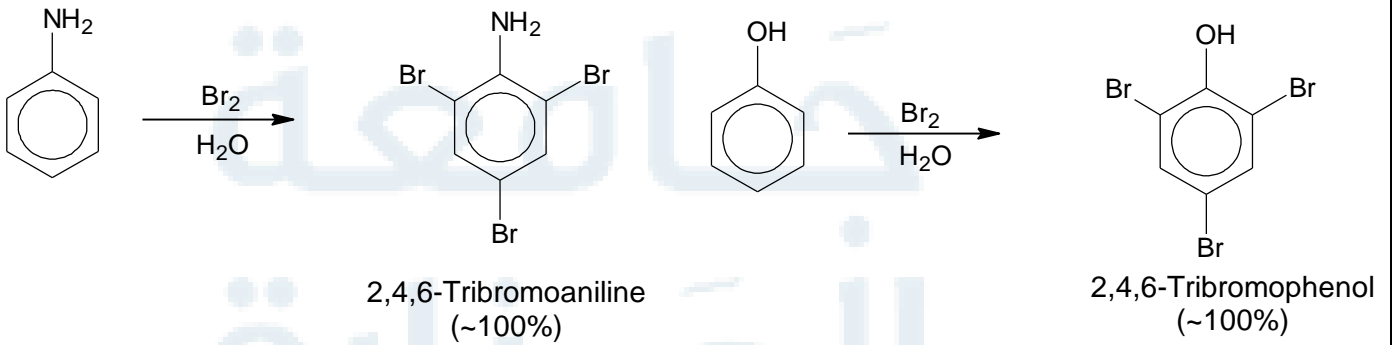
، فعند نترجة التولوين باستخدام خليط من حمض الأزوت وحمض الكبريت فإن الناتج الرئيسي يكون أورثو-وبارا نثرو التولوين وتشكل كميات ضئيلة من ميتا نثرو التولوين لانتزيد عن 4%.



تعد المجموعات الألكيلية مجموعات منشطة للحلقة العطرية وتوجه التفاعل نحو المواقع أورثو وبارا .
 تعد مجموعة الميثوكسي (CH₃O-) ومجموعة أسيت أميد (CH₃CONH-) من المجموعات المنشطة القوية والموجهة إلى المواقع أورثو وبارا.
 تعد مجموعة الهيدروكسيل (-OH) ومجموعة الأمينو (-NH₂) مجموعات منشطة قوية وموجهة إلى المواقع أورثو وبارا يعلل ذلك بان المركب الوسطي المتشكل في حال أورثو وبارا أكثر ثباتا منه في حال الموقع ميتا يتضح في كثرة الأشكال الطينية في حال الاستبدال أورثو وبارا أكثر منه عند ميتا كذلك فان توضع الشحنة الموجبة على الاكسجين المانح للالكترونات يزيد من ثبات المركب في حال الاستبدال أورثو وبارا ولا نجد هذه الثباتية عند الاستبدال ميتا،



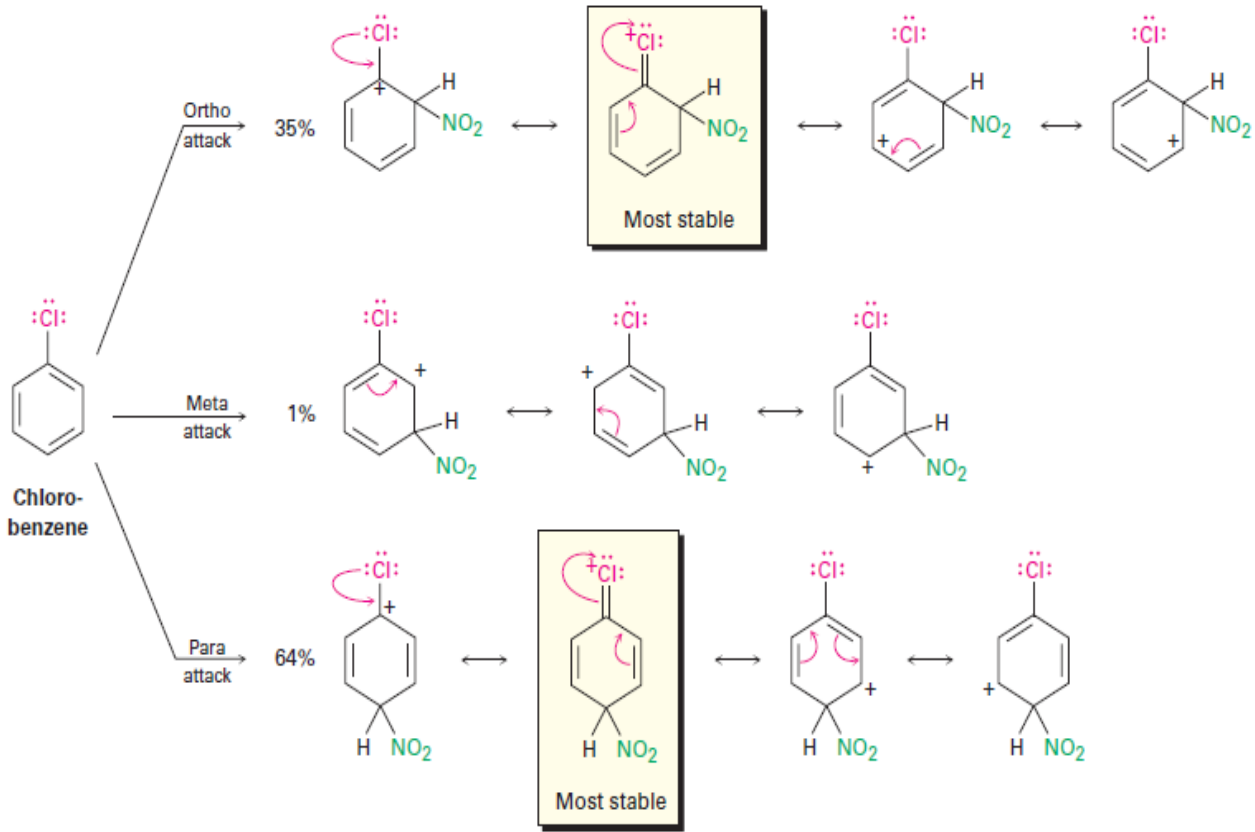
ملاحظة يتفاعل الفينول والأنيلين مع البروم في الماء بسرعة وبدون وسيط:



٢- المجموعات المخملة والموجهة إلى المواقع أورثو وبارا:

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

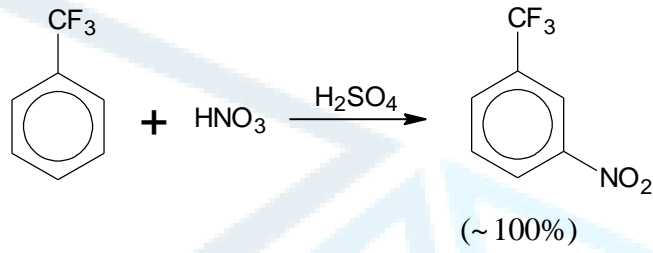
مشاركته بالزوج الالكتروني في الحالة الطينية يزيد من ثبات المركب في حال الاستبدال أورتو وبارا ولا نجد هذه الثباتية عند الاستبدال ميتا علما ان الفعل الساحب للالكترونات لدى الكلور اعلى من الفعل المانح وهذا ما يفسر تخميله للحلقة ، فعند نترجة كلور البنزن وبروم البنزن فإن تفاعل النترجة يتم بسرعة أقل بـ ٣٣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



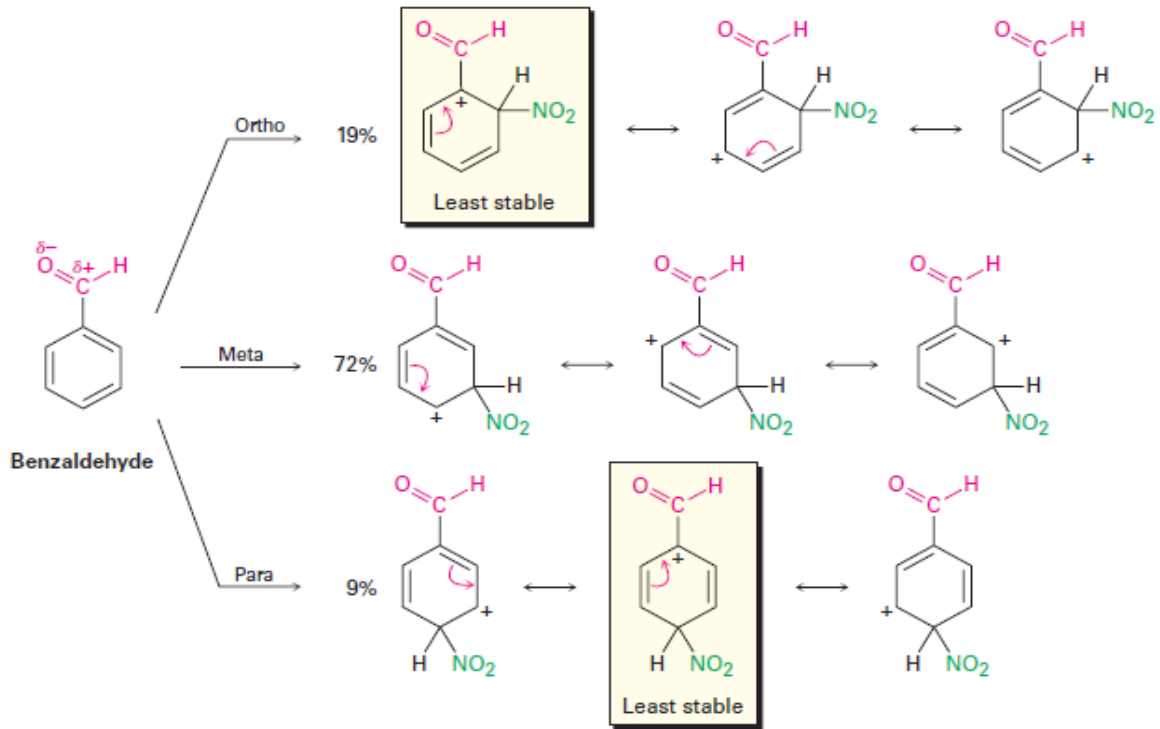
٣- المجموعات المخملة والموجهة نحو الموقع ميتا: تملك جميع المجموعات الموجهة إلى الموقع ميتا شحنة موجبة كلية أو جزئية على الذرة المرتبطة مباشرةً بالحلقة، ونعطي فيما يلي مثالاً نموذجياً مجموعة

ثلاثي فلوروميثيل CF_3

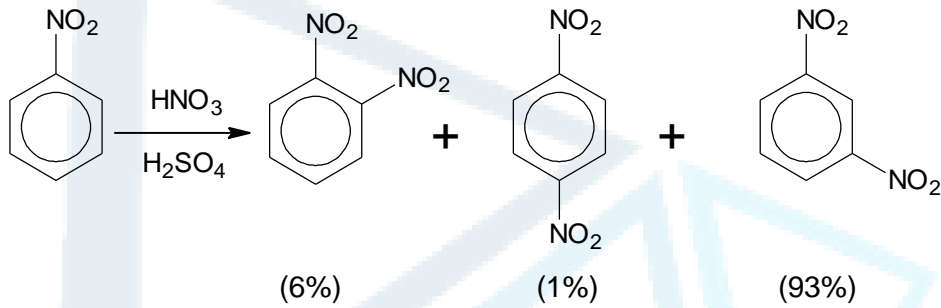
تعد مجموعة ثلاثي فلور ميثيل مجموعة ساحبة قوية للإلكترونات بسبب ذرات الفلور ذات الكهرسلبية الشديدة، وبالتالي فهي مجموعة مخملة قوية للحلقة وتوجه تفاعلات الاستبدال الإلكتروليفية العطرية إلى الموقع ميتا. يمكن ملاحظة ذلك تجريبياً من خلال نترجة (ثلاثي فلوروميثيل) البنزن:



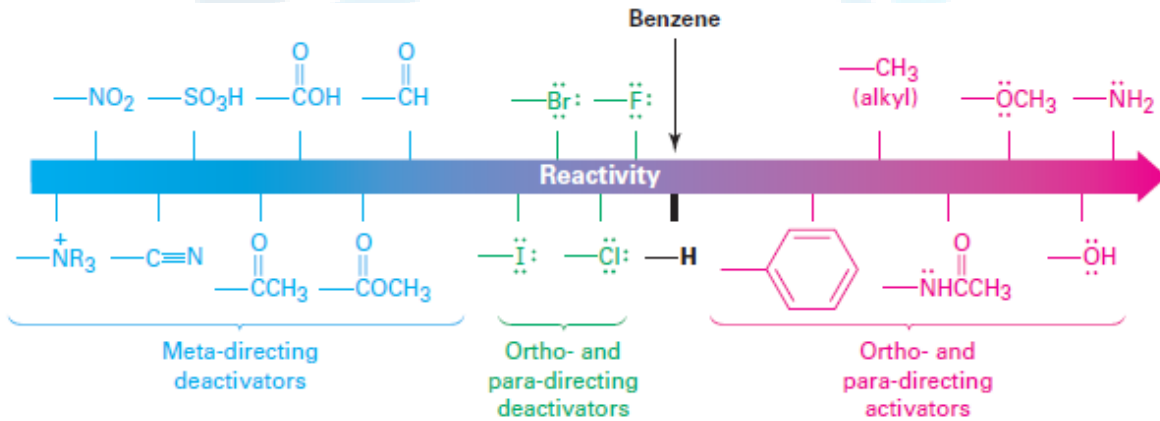
تعد مجموعة النترو مخملة جداً للحلقة العطرية، فمثلاً تتم نترجة نترو البنزن بسرعة اقل بكثير من سرعة نترجة البنزن، كما توجه الكاشف الإلكتروليفي إلى الموقع ميتا حيث انه الأسرع تشكلاً. نلاحظ في حال الهجوم على المواقع أورثو وبارا نجد ان المركب يكون غير مستقر نتيجة توضع الشحنة الموجبة على ذرة الكربون الحاملة للمتبادل المشحون ايجابا فيحدث تنافر



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



فيما يلي شكل يوضح أهم المجموعات وتأثيراتها على تفاعلات التبادل الإلكتروفيلي العطري



2-2- نظرية تأثيرات المتبادل في الاستبدال الإلكتروفيلي العطري

٢-٢-١- تأثير المجموعات الدافعة والساحبة للإلكترونات على الفعالية: وجدنا سابقاً بأن بعض المجموعات تنشط الحلقة العطرية تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية وبعض المجموعات الأخرى تخمل الحلقة تجاه هذه التفاعلات.

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

عندما نقول بأن مجموعة ما تحمل 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

2-3- التآثيرات التحريضية والطنينية (الميزوميرية): نظرية التوجيه

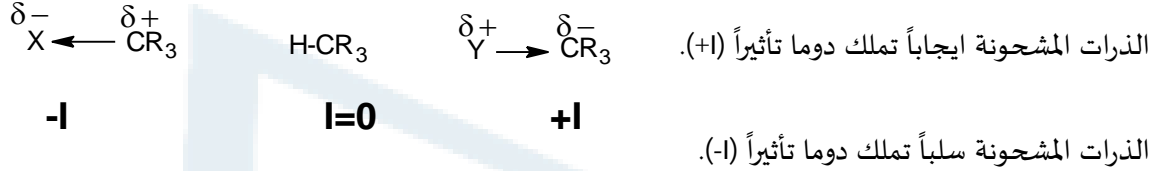
نستطيع تقدير صفات المجموعات الساحبة والمجموعات المانحة للإلكترونات على أساس عاملين هما: التآثيرات التحريضية و التآثيرات الطنينية . سوف نلاحظ بأن هذين العاملين يحددان التوجيه في تفاعلات الاستبدال الإلكتروليفية العطرية.

1-2-3- التآثير التحريضي: Inductive Effect

ينتج التآثير التحريضي عن إعادة توزيع الكثافة الالكترونية للروابط σ 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. ويؤدي انزياح الالكترونات إلى تقطيب الجزئية. يمكن أن يكون التآثير التحريضي موجباً (+) أو سالباً (-) بحسب الشحنة التي يكتسبها المتبادل. ويحدد التآثير التحريضي للذرة أو المتبادل بالمقارنة مع ذرة الهيدرجين. حيث يتم أخذ فحوم هيدروجينية قياسية يكون فيها عزم ثنائي القطب للروابط C-H مساوياً للصفر. لوحظ ان استبدال ذرة الهيدرجين بذرة أكثر كهرسلبية يؤدي إلى ظهور عزم ثنائي قطب ويظهر على الذرة الأكثر كهرسلبية شحنة جزئية سالبة . كذلك فان استبدال ذرة الهيدرجين بذرة أقل كهرسلبية يؤدي إلى ظهور عزم ثنائي قطب ويظهر على الذرة الأقل كهرسلبية شحنة

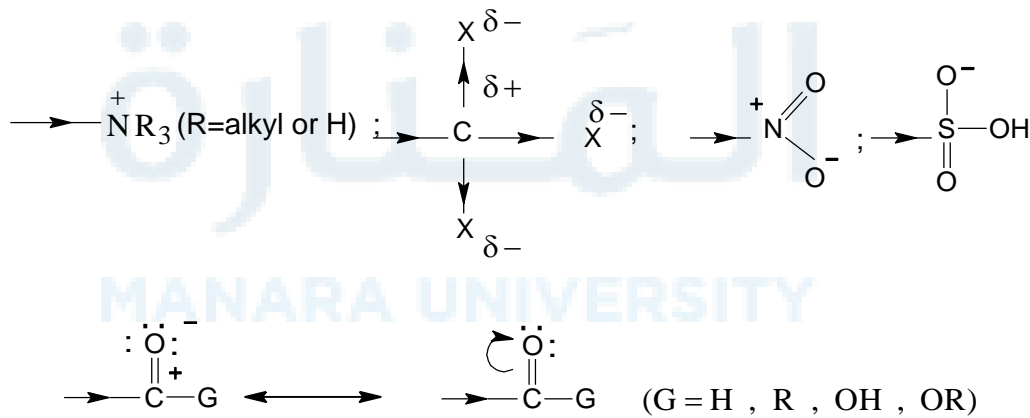
جزئية موجبة . يزداد التأثير التحريضي بازياد الشحنة الموجبة على الذرة أو المتبادل ويتناقص بالابتعاد عن الذرة المسببة.



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 الإلكتروفيلي في هذه الحالة سوف يتأخر ويضعف لأن المهاجمة سوف تزيد من الشحنة الموجبة للحلقة. ندعو الفعل التحريضي السابق بالفعل التحريضي الساحب والهالوجينات جميعها أكثر كهرسلبية من الكربون وبالتالي فالتأثير التحريضي لها ساحب للإلكترونات.



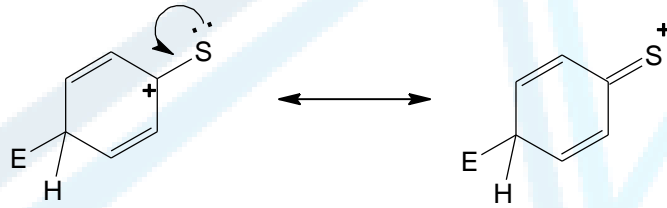
تملك بعض المجموعات تأثير تحريضي ساحب للإلكترونات بالرغم من ان الذرة المرتبطة مباشرةً بالحلقة تحمل شحنة موجبة أو شحنة موجبة جزئية ومن هذه المجموعات نذكر:



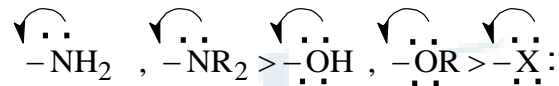
2-3-2- التأثير الطيني: Resonance Effect

يعزى التأثير الطيني للمتبادل S إلى إمكانية مساهمته في زيادة أو تخفيض الاستقرار الطيني لأيون الكربونيوم الوسطي.

يمكن للمتبادل S مثلاً أن يشكل أحد المساهمات الثلاثة للهيكل 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).



• 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 الهالوجينات فهي مجموعات مخملة ضعيفة.

عندما تكون X=F يمكن ربط هذا الترتيب بكهرسلبية الذرات الحاملة للإلكترونات الحرة (الارابطية)، فالذرة الأكثر كهرسلبية تكون أقل قابلية للقبول بالشحنة الموجبة (الفلور هو الأكثر كهرسلبية والأزوت هو الأقل كهرسلبية).

عندما تكون $X=Cl, Br, I$ يمكن فهم المنح الضئيل للإلكترونات لهذه الذرات عبر الطنين بالاعتماد على كون هذه الذرات كبيرة الحجم مقارنةً بالكربون. وبالتالي فإن المدارات المحتوية على الإلكترونات اللرابطية تكون بعيدة عن النوى ولا تتداخل بشكل جيد مع المدار $2p$ لذرة الكربون.

- إذا حصلت المجموعة الوظيفية عبر الفعل الطيني (الميزوميري) على شحنة سالبة يقال أنها 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 اللرابطي نتيجة ازدياد ميل الذرة إلى الاحتفاظ بالزوج الإلكتروني الحر وعدم المشاركة به في الطنين، كذلك يضعف بازدياد حجم الذرة الحاملة للزوج الإلكتروني اللرابطي.

- يميل الفعل (-I) و (-R) إلى جعل المجموعة الوظيفية مشحونة سلباً والحلقة العطرية مشحونة ايجاباً، وبالتالي يؤدي هذين الفعلين إلى تخميل الحلقة العطرية.

- تمتلك بعض المجموعات الفعلين التحريضي والطيني فمثلاً مجموعة الأمينو تملك فعلاً -I وفعلاً +R وتملك المجموعة (-OH) أيضاً فعلاً -I و +R في حين تملك المجموعة $-NO_2$ فعلاً -I و -R.

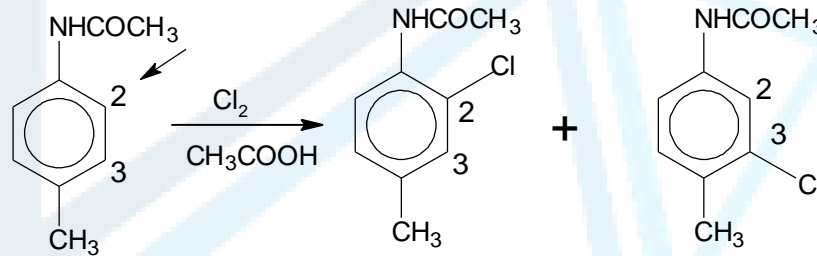
نلاحظ في الجدول التالي التأثير التحريضي و الطيني لمجموعات مختلفة

Substituent	Reactivity	Orienting effect	Inductive effect	Resonance effect
$-CH_3$	Activating	Ortho, para	Weak donating	—
$-OH, -NH_2$	Activating	Ortho, para	Weak withdrawing	Strong donating
$-F, -Cl$ $-Br, -I$	Deactivating	Ortho, para	Strong withdrawing	Weak donating
$-NO_2, -CN,$ $-CHO, -CO_2R$ $-COR, -CO_2H$	Deactivating	Meta	Strong withdrawing	Strong withdrawing

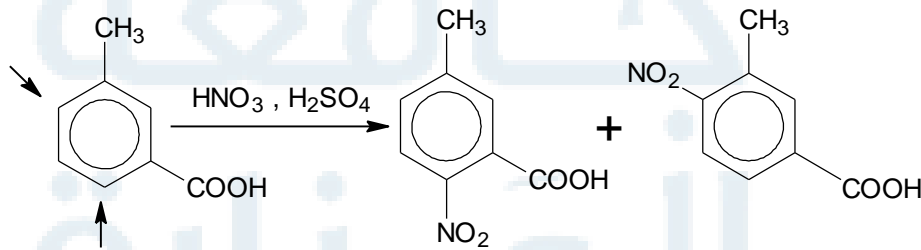
2-4-التوجيه في مشتقات البنزن ثنائية التبادل

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

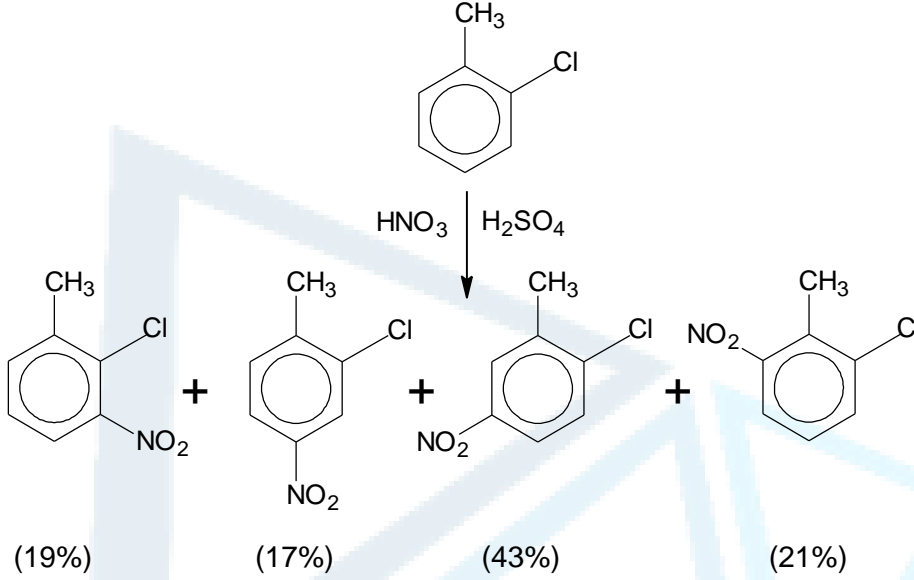
➤ عندما تكون التأثيرات التوجيهية لمجموعتين متعاكستين بعضها مع البعض، فإن المجموعة المنشطة الأقوى ستحدد نتيجة التفاعل بشكل عام:



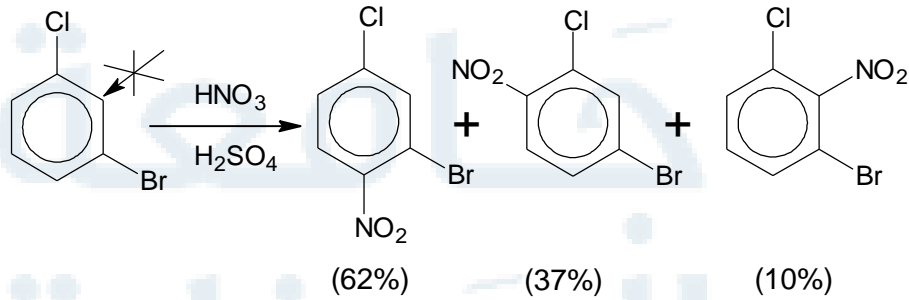
➤ باعتبار أن المجموعات الموجهة إلى المواقع أورثو وبارا هي الأكثر تنشيطاً من المجموعات الموجهة نحو الموقع ميتا، فإن المجموعات الموجهة نحو المواقع أورثو وبارا هي التي ستحدد توجيه دخول المجموعة الثالثة:



➤ في حال وجود مجموعتين متعاكستين وتملك تقريباً نفس التأثير التوجيهي، 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 الإلكتروفيلى 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 برومو كلورو البنزن مثلاً جيداً عن ذلك، حيث يتشكل المركب الذي يحوي مجموعة النترو بين ذرة الكلور وذرة البروم (بنسبة 10% فقط).



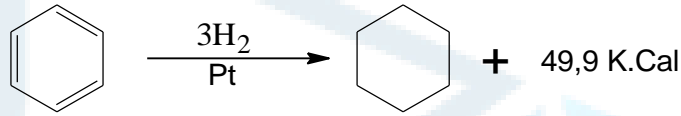
سابعا الخواص الكيميائية للبنزن

الحلقة العطرية غنية بالالكترونات فهي تحتوي على ثلاث روابط π وبالتالي فهي عرضة لهجوم الكواشف الالكتروفيلية ومن أهم تفاعلاتها:

أولا تفاعلات الاضافة: Addition Reactions:

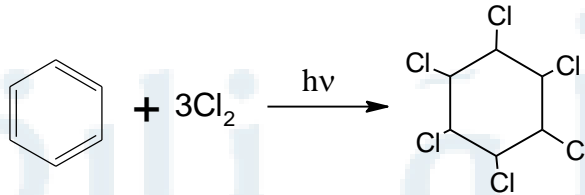
١- الهدرجة الوسايطية:

تقود الهدرجة الوسايطية باستخدام وسيط من البلاتين وبدرجات حرارة مرتفعة وتحت ضغط عالٍ (١٠٠ بار) إلى تشكل حلقي الهكسان.



إن هذا التفاعل يحرر فقط ٤٩,٨ كيلو كالوري/مول بينما هدرجة حلقي الهكسين إلى حلقي الهكسان فتحرر ٢٨,٨ كيلو كالوري. ان حرارة هدرجة البنزن التي تم التوصل إليها وقياسها بعد تجارب دقيقة تساوي 49,8 كيلو كالوري/مول أي أنها أقل من الكمية المتوقعة والمساوية ٨٦.٤ كيلو كالوري بـ 36,6 كيلو كالوري/مول .
يمثل الفرق مايسمى بالطاقة الطينية Resonance Energy للبنزن. وهذه الطاقة تعطي استقراراً كبيراً للجزيء.

٢- الهلجنة: 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 تشكل جذور الكلور الحرة:

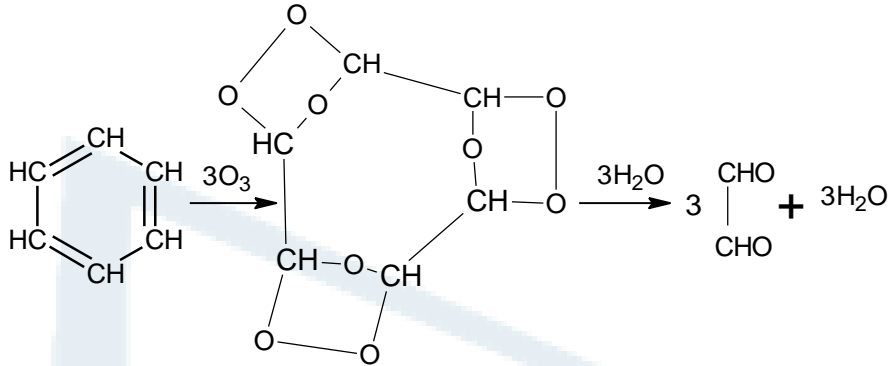


٣- التفاعل مع الأوزون:

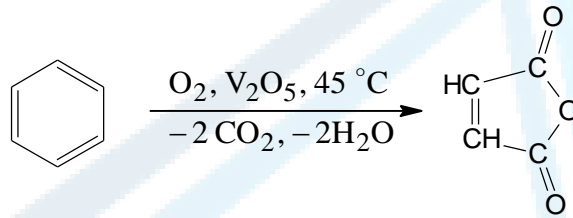
بشكل مشابه للمركبات غير المشبعة يستطيع البنزن ضم الأوزون ويتشكل ثلاثي أوزونيد وهو مركب غير ثابت يتفكك بوجود الماء معطياً ثلاثة جزيئات من الغليوكسال:



جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

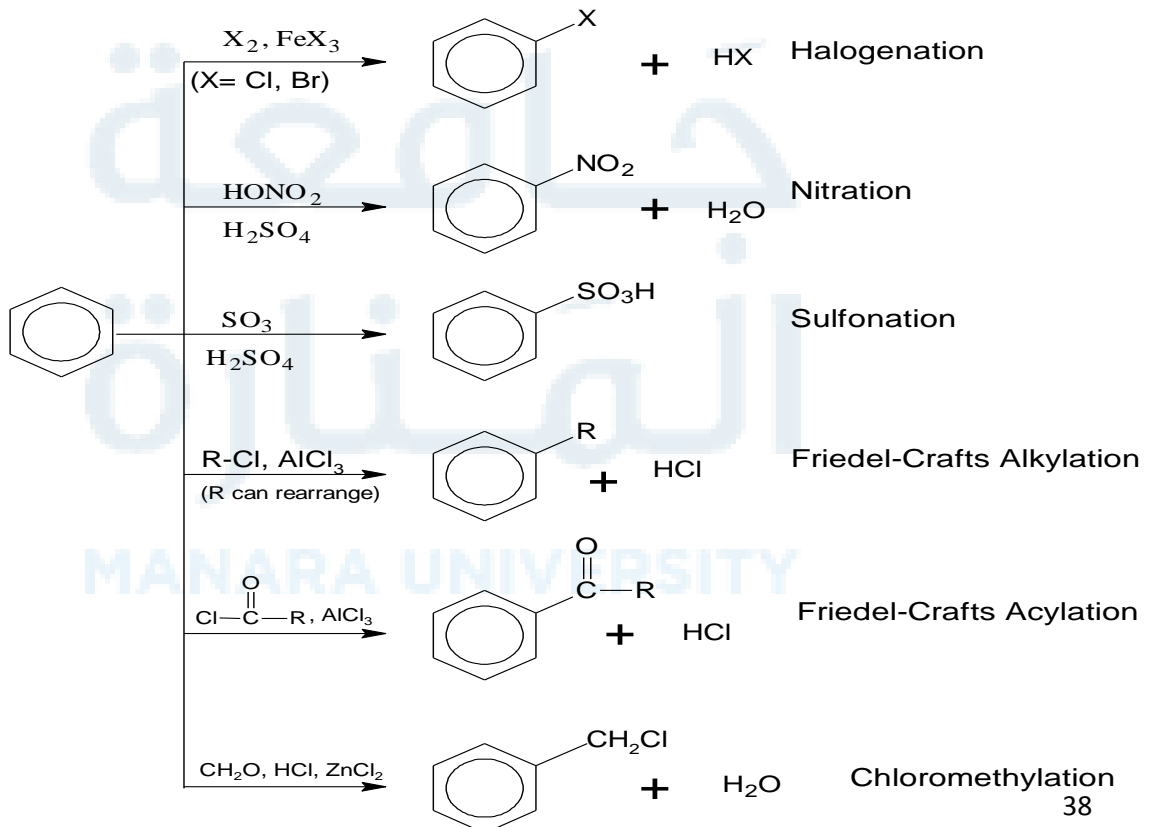


٤- أكسدة البنزن: تقود الأوكسدة الوساطية في الطور الغازي إلى بلاماء حمض المائيك:



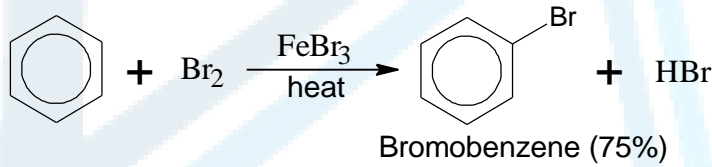
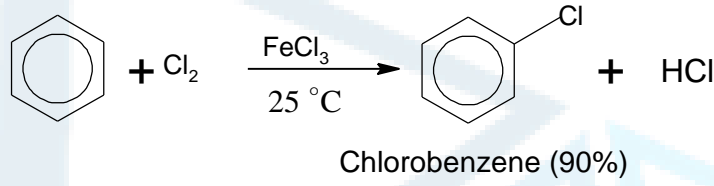
ثانيا تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية العطرية

يبين المخطط التالي أهم تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي

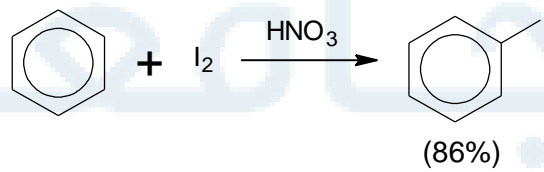


١- الهلجنة: Halogenation

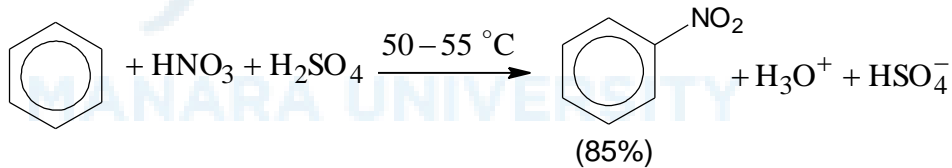
لايتفاعل البنزن مع الكلور والبروم بغياب حمض لويس (لايزيل البنزن لون ماء البروم)، بينما يتفاعل البنزن مع الكلور والبروم بحضور وسيط من حمض لويس مثل $AlCl_3$ $ZnCl_2$ ليعطي كلوروبروم البنزن على التوالي.



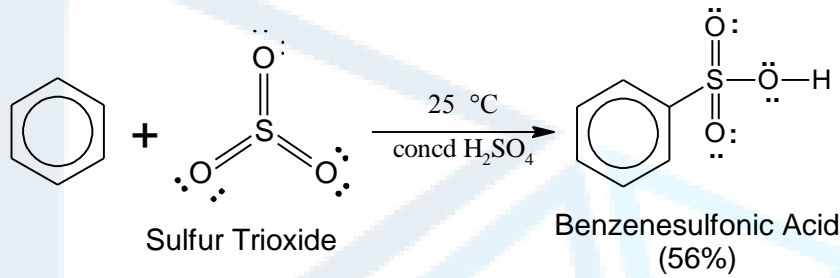
بما أن الفلور شديد الفعالية فهو يتفاعل مع البنزن بعنف ويتطلب ظروف خاصة وأنواع خاصة من الأجهزة، وبالتالي لايمكن استخدام هذه الطريقة للحصول على المشتقات الفلورية العطرية، أما التفاعل مع اليود فيتم بصعوبة، ولكن يمكن تسريع التفاعل باستخدام كاشف مؤكسد مثل حمض الأزوت:



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

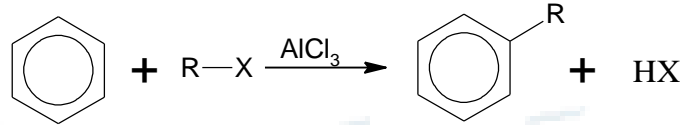


٣-السلفنة Sulfonation : يتفاعل البنزن مع حمض الكبريت المدخن (الأوليوم) (حمض الكبريت الدخاني عبارة عن حمض كبريت مضافاً إليه SO_3) بدرجة حرارة الغرفة مشكلاً حمض بنزن السلفونيك. تتم السلفنة أيضاً باستخدام حمض الكبريت المركز بمفرده ولكن ببطء.

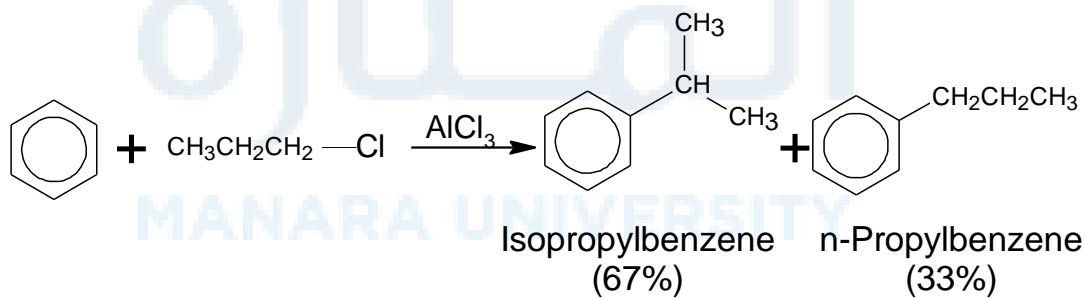


٤- ألكلة فريدل-كرافت: Friedel – Crafts Alkylation

يتفاعل هاليد الألكيل مع البنزن بحضور وسيط من كلوريد الألمنيوم معطياً ألكيلات البنزن وفق المعادلة العامة الآتية:

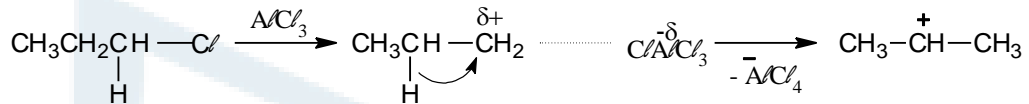


عندما يحتوي هاليد الألكيل أكثر من ذرتي كربون فإن تفاعل الألكلة يترافق بتفاعل مماكبة Isomerization Reaction وكمثال على ذلك فإن ألكلة البنزن باستخدام كلوريد البروبيل النظامي بحضور كلوريد الألمنيوم يؤدي إلى تشكل ايزوبروبيل البنزن كناتج رئيسي وبروبيل البنزن النظامي كناتج ثانوي:



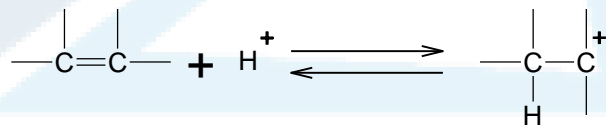
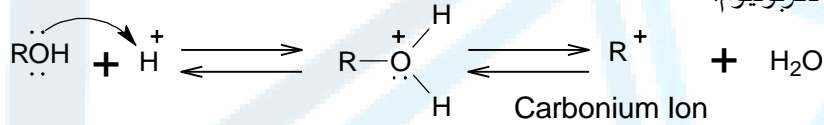
يمكن تفسير ذلك بأن أيون الكربونيوم الأولي (أيون البروبيل النظامي) يعاني تفاعل إعادة ترتيب ليتحول إلى

أيون كربونيوم ثانوي (أيون الإيزوبروبيل) الأكثر ثباتاً والذي يقوم بالهجوم الإلكتروني:

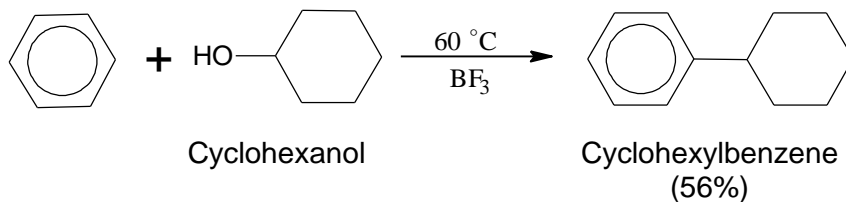
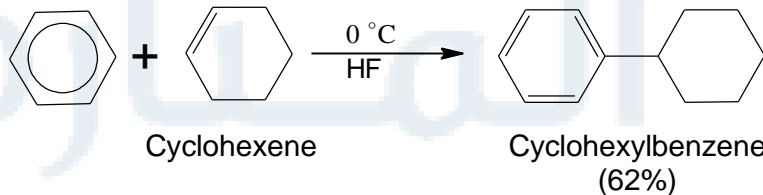
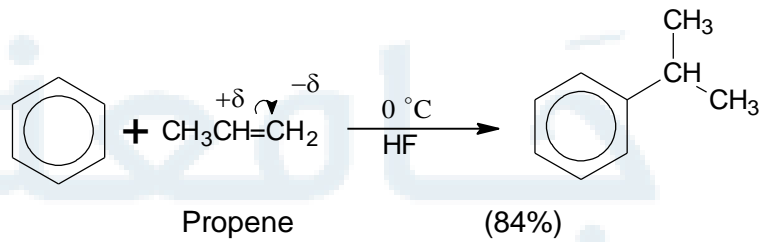


يمكن استخدام الألكينات والكحولات لألكلة النواة العطرية وذلك بحضور الحموض القوية التي تساعد في

تشكيل أيونات الكربونيوم:



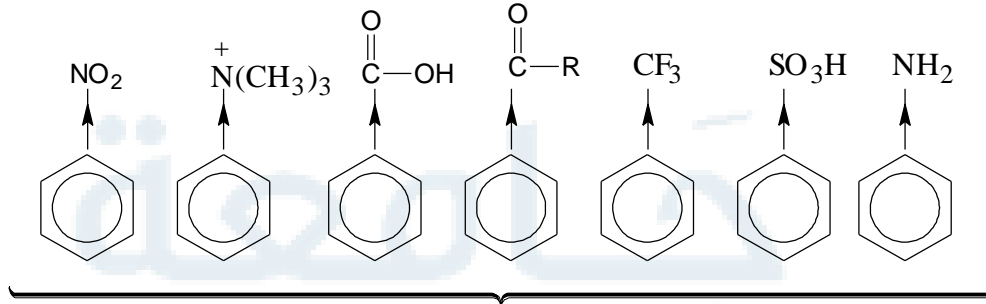
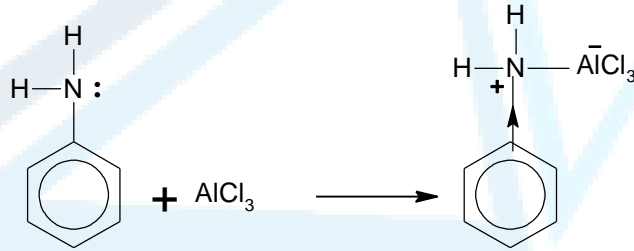
Carbonium Ion



هناك حدود لألكلة فريدل-كرافت تتلخص بما يأتي:

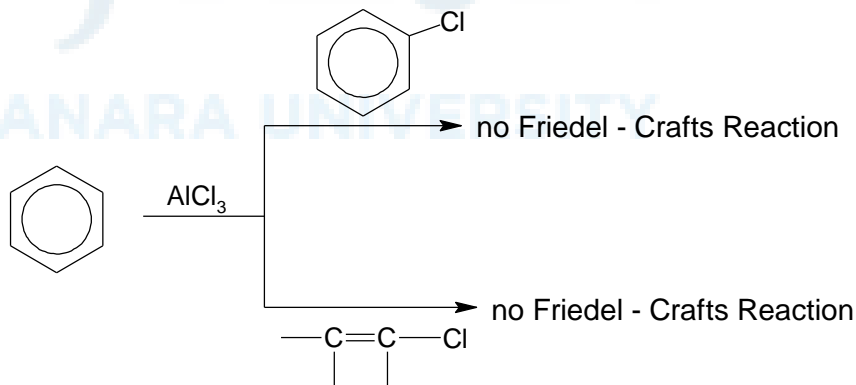
✓ امكانية حدوث إعادة ترتيب لأيونات الكربونيوم المتشكلة من هاليدات الألكيل والألكينات والكحولات قبل حصول التفاعل.

✓ 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 كوسيط في التفاعل مما يمنعه من تشكيل أيون الكربونيوم:



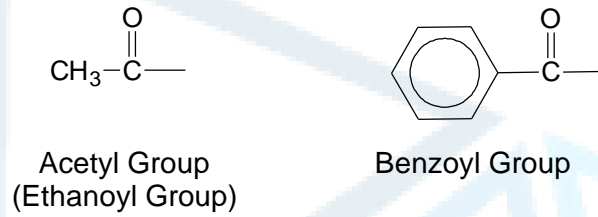
These do not undergo
Friedel - Craft Reaction

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

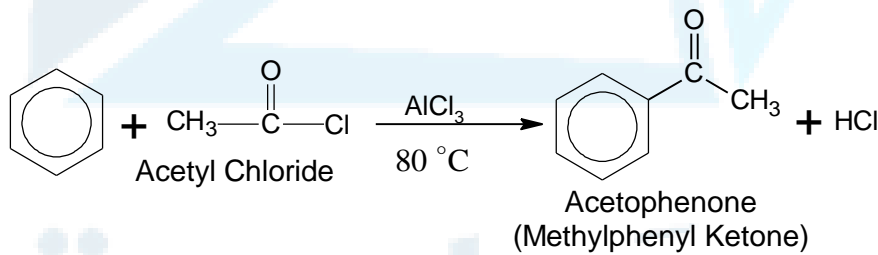


5- أسيلة فريدل-كرافت: Friedel – Crafts Acylation

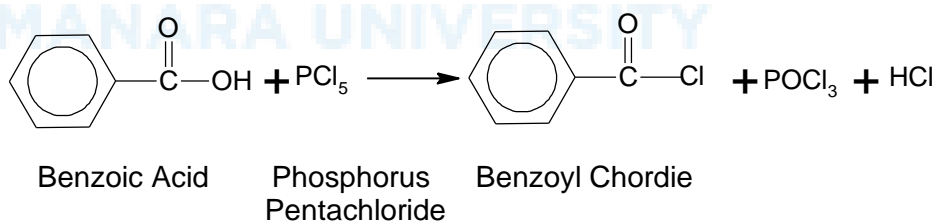
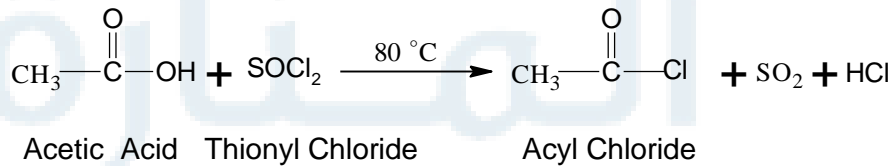
تدعى المجموعة RCO مجموعة الأسيل، ويدعى التفاعل الذي يتم فيه إدخال مجموعة الأسيل إلى المركب بتفاعل الأسيلة (Acylation)، وتوجد مجموعتي أسيل شائعتين هما مجموعة الأسيتيل ومجموعة البنزويل.



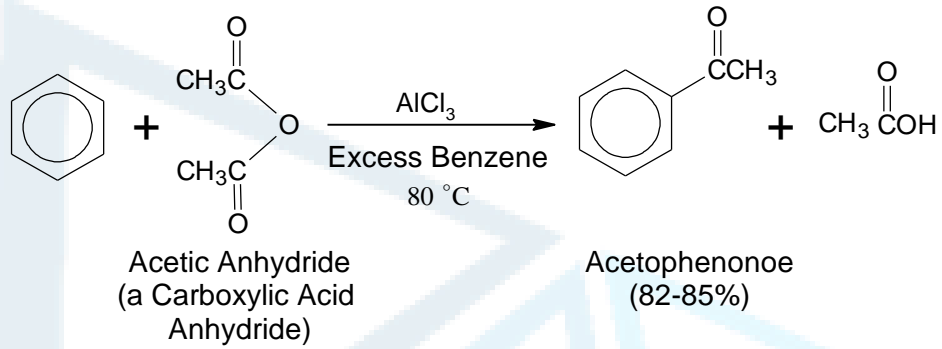
يتم تفاعل الأسيلة عادةً بمعالجة المركب العضوي مع هاليدات الأسيل بحضور وسيط من حمض لويس مثل ليعطي مركبات أريل ألكيل كيتون:



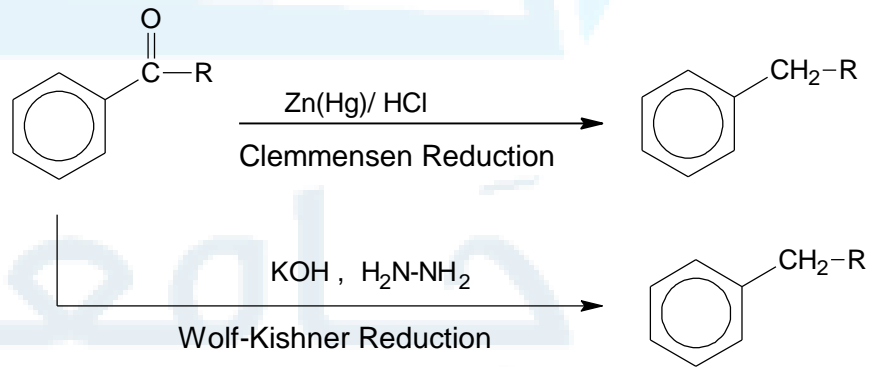
تدعى كلوريدات الأسيل بكلوريدات الحموض وتحضر بسهولة بمعالجة الحموض الكربوكسيلية بكلوريد التيونيل أو بخماسي كلوريد الفوسفور :



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

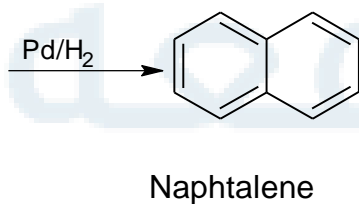
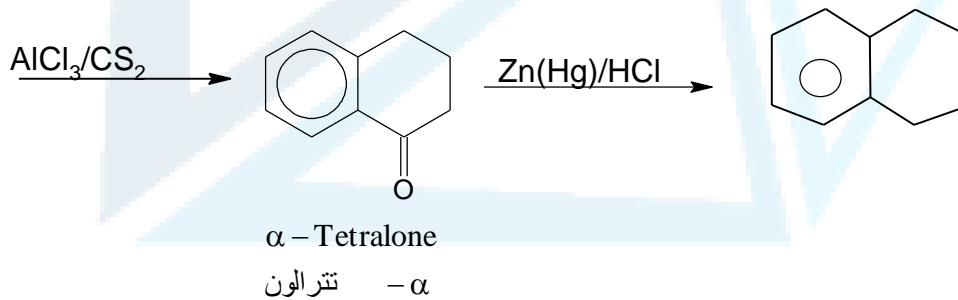
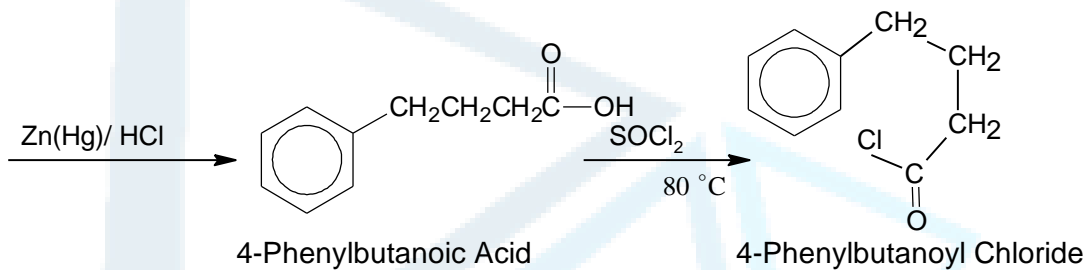
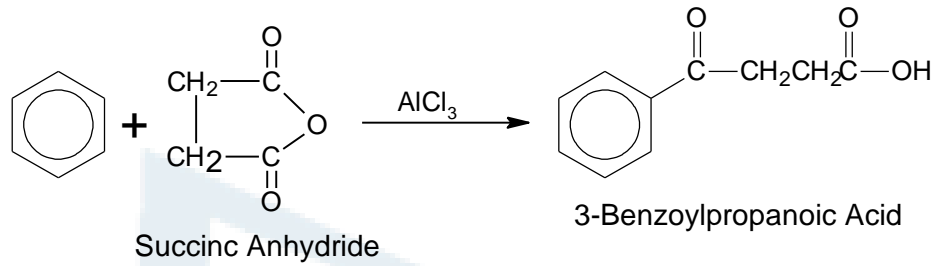


تستخدم الأسيطة للحصول على ألكيلات البنزن التي يصعب الحصول عليها عن طريق الألكلة المباشرة ويتم ذلك باختزال الكيتون الناتج إلى فحم هيدروجيني عطري عن طريق إرجاع كلمنسن أو إرجاع وولف كيشنر:



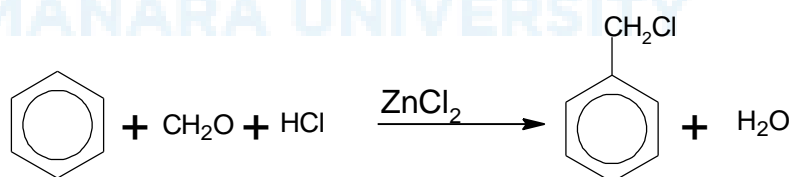
يمكن استخدام بلاماء الحموض الحلقية في تفاعل الأسيطة وهذا ما يسمح بإضافة حلقة جديدة إلى

المركب العطري كما في المثال التالي



6-الكورة الميتيلية: Chloromethylation

يمكن إدخال المجموعة إلى الحلقة العطرية وذلك باستخدام الفورم ألدهيد وحمض كلور الماء بحضور كلوريد التوتياء:

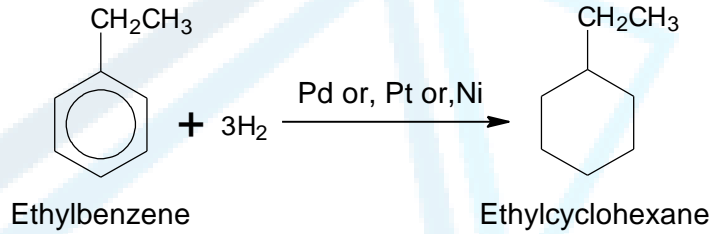


ثامنا الخواص الكيميائية لمركبات ألكيل البنزن

أولا تفاعلات النواة العطرية:

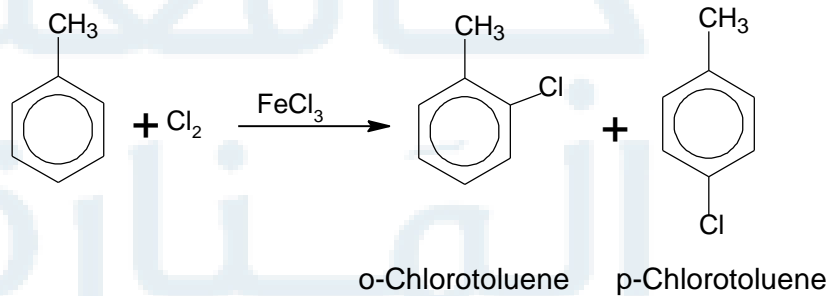
أ- هدرجة ألكيلات البنزن:

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



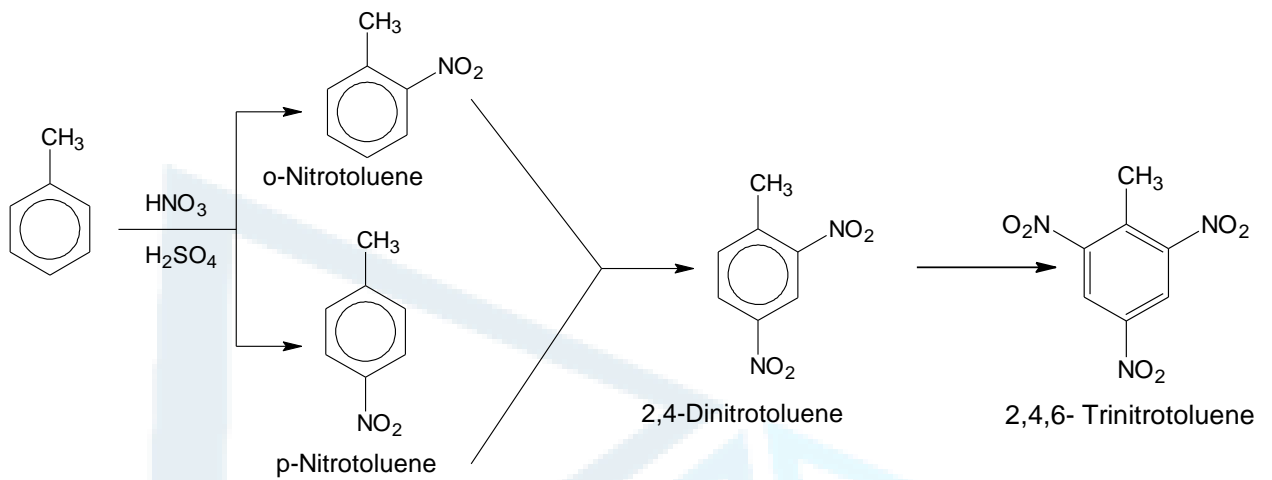
ب- تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية العطرية:

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

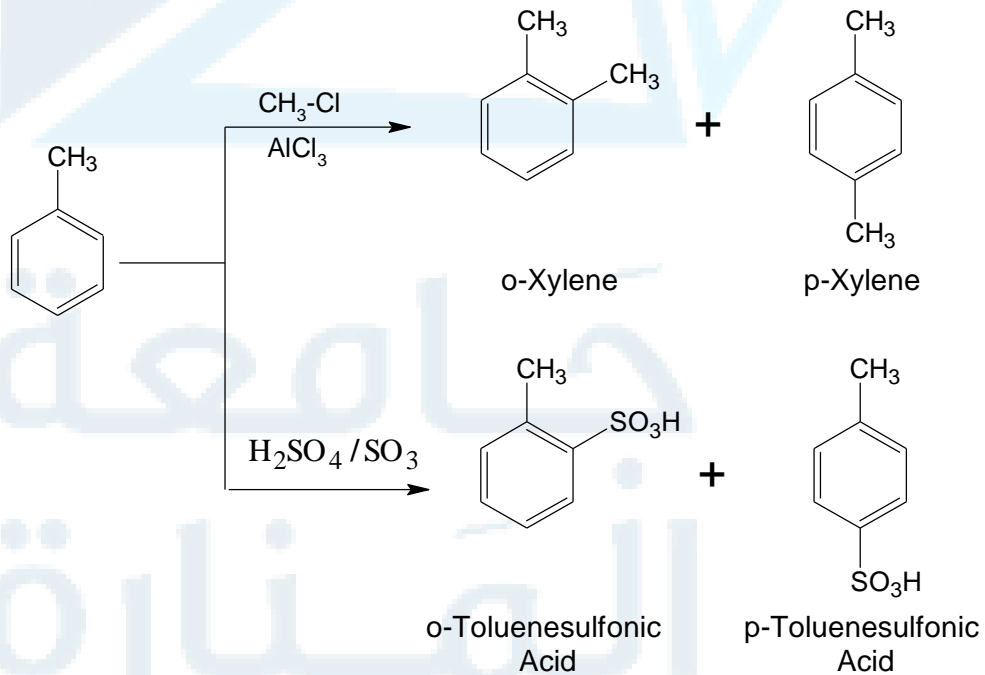


تفقد نترجة التولوين إلى تشكل مماكبين هما أورثو وبارا نثرو التولوين، ويؤدي استمرار النترجة إلى تشكل

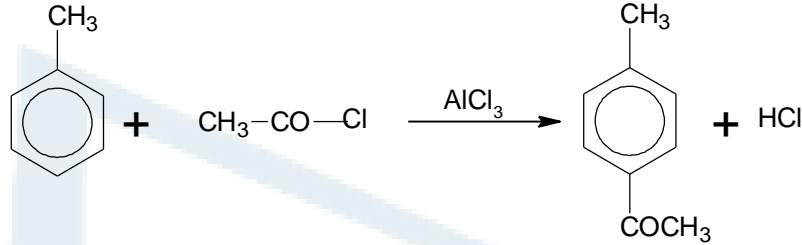
2,4,6- ثلاثي نثرو التولوين وهي مادة متفجرة وتعرف ب T.N.T.



• تؤدي ألكلة وسلفنة التولوين للحصول على المشتقات أورثووبارا:

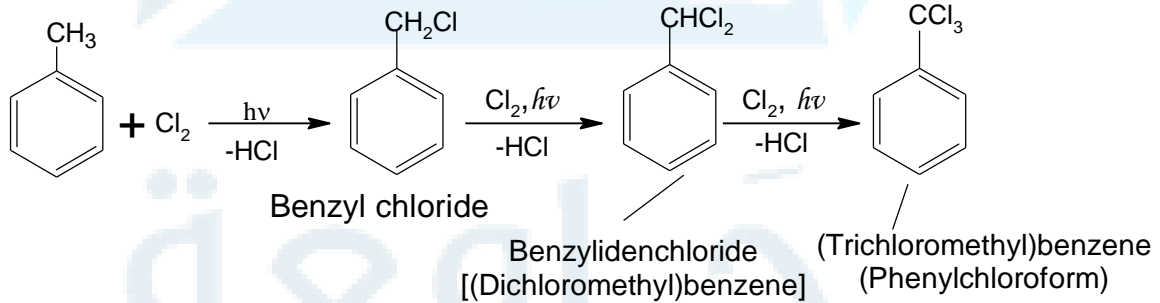


الاسيلة تؤدي الاسيلة إلى الحصول على المشتق بارا

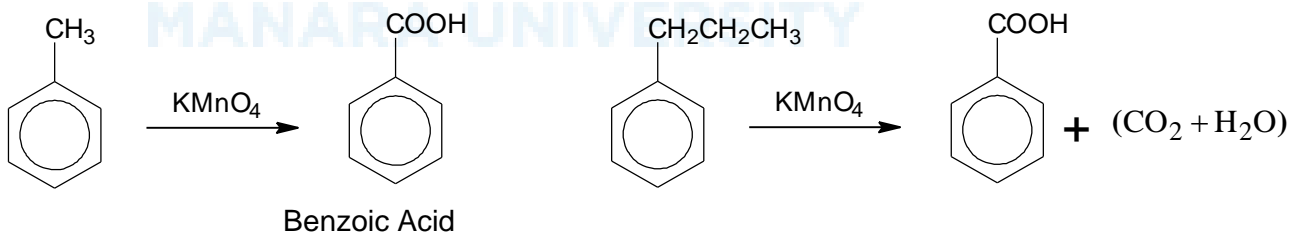


ثانيا تفاعلات السلسلة الجانبية

1- الهجنة: يستطيع الكلور أو البروم بوجود الأشعة فوق البنفسجية أن يحل محل ذرات الهيدروجين المحمولة على الكربون α بالنسبة للنواة العطرية ويؤدي التفاعل إلى تشكل مزيج من كلور البنزيل وكلور البنزيلين وفينيل الكلوروفورم والتي يمكن فصلها بالتقطير:



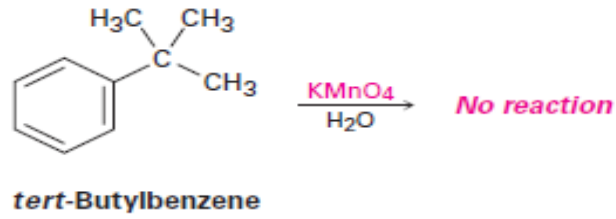
2- الأكسدة: يقاوم كل من البنزن والفحوم الهيدروجينية الأليفاتية المشبعة عوامل الأكسدة ، إلا أن حلقة البنزن تجعل السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية وبغض النظر عن طول السلسلة الجانبية فإن الناتج هو حمض البنزويك:





جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

اما عندما يكون الجذر هو ثالثي البوتيل فلا يحدث أكسدة



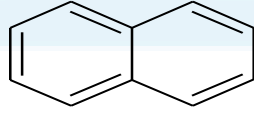
جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

الفحوم الهيدروجينية العطرية متعددة الحلقات

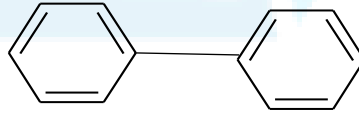
Multi RING AROMATIC HYDROCARBONS

مقدمة

تنقسم المركبات الأروماتية عديدة الحلقات المجموعتين :
الاولى حلقتين أروماتيتين او أكثر متصلة ببعضها عن طريق زوج من ذرات الكربون أما الثانية فتكون فيها
الحلقات الأروماتية منفصلة .



naphthalene

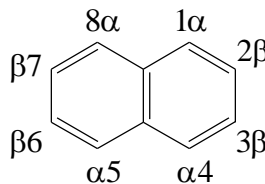


biphenyl

سنبدأ الحديث عن المجموعة الاولى (المتصلة) وأبسطها هو النفثالين

النفثالين: Naphthalene

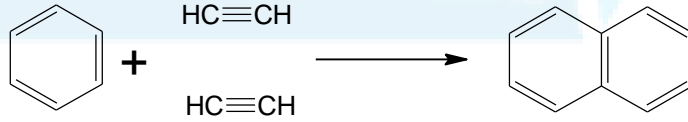
يعتبر مادة اروماتية تمتاز بدرجة كبيرة من الثبات ونظرا لوجود حلقتي البنزن فمن المتوقع ان تكون طاقة
الطنين له تقارب ضعف طاقة الطنين للبنزن ولكن الملاحظ أن طاقة طنين النفثالين أقل من ذلك فيعتبر في
هذه الحالة أقل عطرية من البنزن أو بمعنى آخر أكثر فعالية من البنزن تجاه التفاعلات الكيميائية .



تكون المواقع ١ ، ٤ ، ٥ ، ٨ في النفتالين متكافئة وتدعى بالمواقع α - وتكون المواقع ٢ ، ٣ ، ٦ ، ٧ كذلك متكافئة وتدعى بالمواقع β - يملك النفتالين أحادي الاستبدال مكامبان هما α و β

أولا تحضير النفتالين: Preparation of Naphthalene

١. الاستخلاص: يحضر القسم الأعظم من النفتالين من قطران الفحم الحجري الذي يحوي ١٠% نفتالين.
٢. تفاعلات فريدل-كرافت: Friedel – Crafts Reaction مرمعنا الاصطناع مسبقا
٣. انطلاقاً من البنزن: يؤدي امرار أبخرة البنزن والإستيلين في أنابيب مسخنة إلى تشكل النفتالين، وفق المعادلة الآتية:



ثانيا الخواص الفيزيائية للنفتالين Physical properties :

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

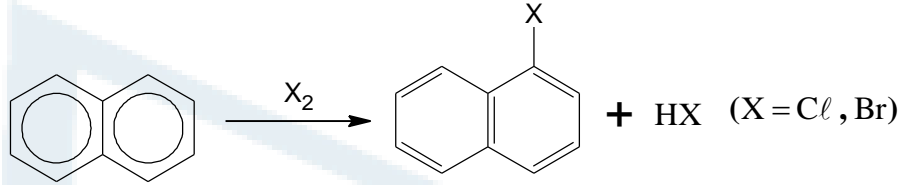
ثالثا: تفاعلات النفتالين Naphthalene reactions :

يشبه النفتالين البنزن في تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية كما أنه يعتبر أسهل من البنزن في تفاعلات الأكسدة والأرجاع

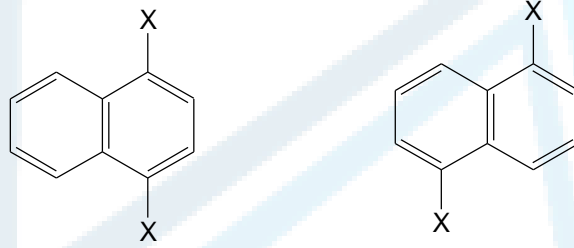
A. تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية Electrophilic Substitution Reactions

١- الهلجنة Halogenation: يجري تفاعل هلجنة النفتالين في الموقع ١- بصورة خاصة وتحدث

الكلورة والبرومة بسرعة ودون الحاجة إلى استخدام وسيط من حمض لويس:



عند استخدام زيادة من الهالوجين فإنه يتم الحصول على المشتقات (٤،١) و (٥،١) ثنائي هالوالنفتالين.

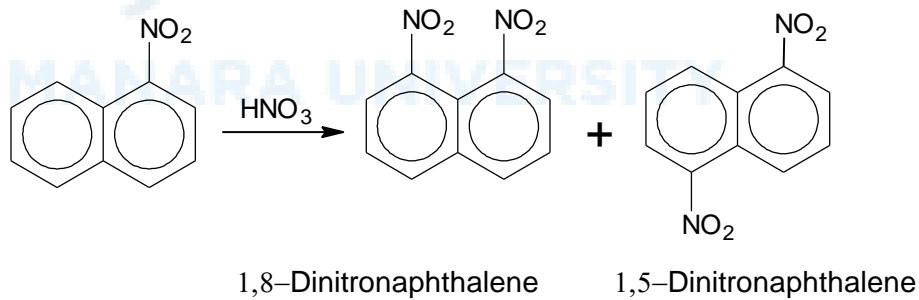
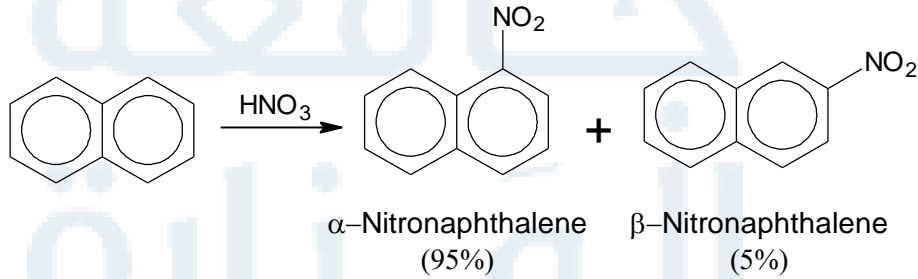


٢- النترجة Nitration:

تتم نترجة النفتالين بسهولة أكبر من نترجة البنزن والتولوين ويتشكل α - نثروالنفتالين بصورة رئيسية

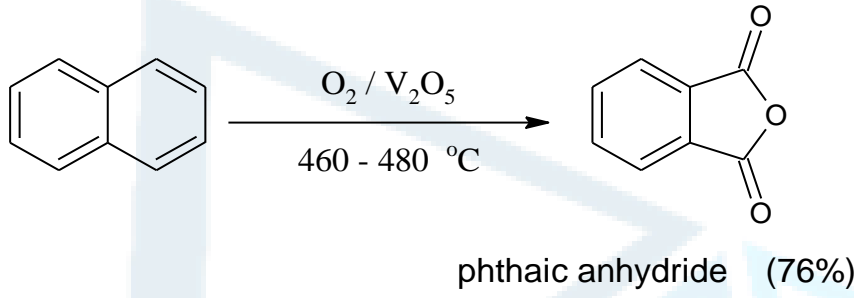
وكمية قليلة من β - نثروالنفتالين، وعند إجراء التفاعل بالحرارة فإنه يتم الحصول على المشتقات (٥،١) و

(٨،١) ثنائي نثرو النفتالين ونسبة ١ إلى ٢:



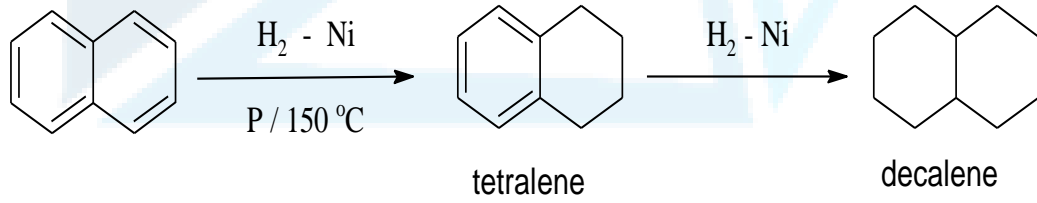
B. الأكسدة **Oxidation**: يتأكسد النفثالين بسهولة إلى حمض الفثاليك اللامائي ويتم ذلك بواسطة

أوكسجين الهواء في وجود عامل مساعد مثل V_2O_5



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

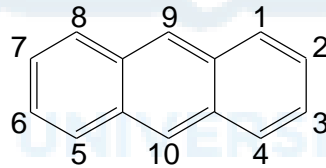
وظروف أكثر قساوة يتحول المركب إلى ديكالين .



الانتراسين: Anthracene

أولا التسمية: **Nomenclature**

تسمى المواقع ١، ٤، ٥، ٨ في الانتراسين بالمواقع α وتسمى المواقع ٢، ٣، ٦، ٧ بالمواقع β ، أما المواقع ٩، ١٠ فتسمى بالمواقع γ أو μ (ميزو).

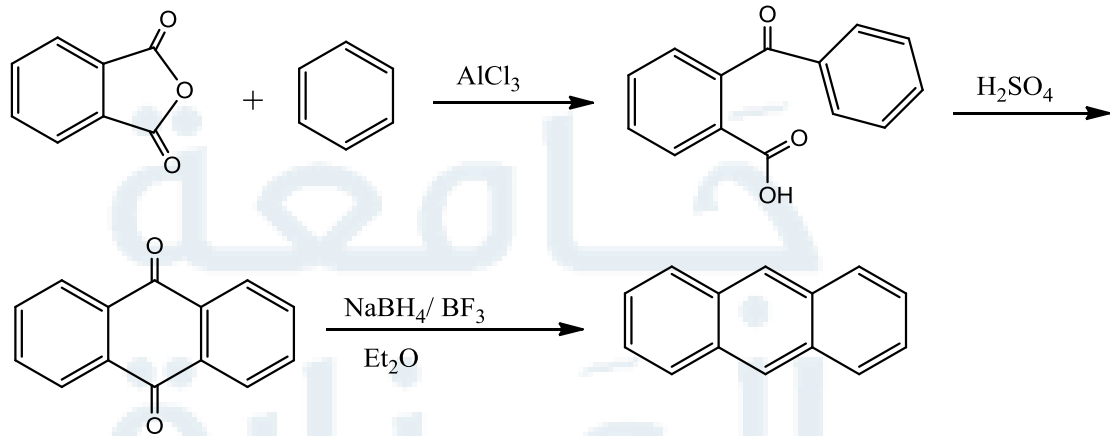


ثانيا الخواص الفيزيائية Physical properties :

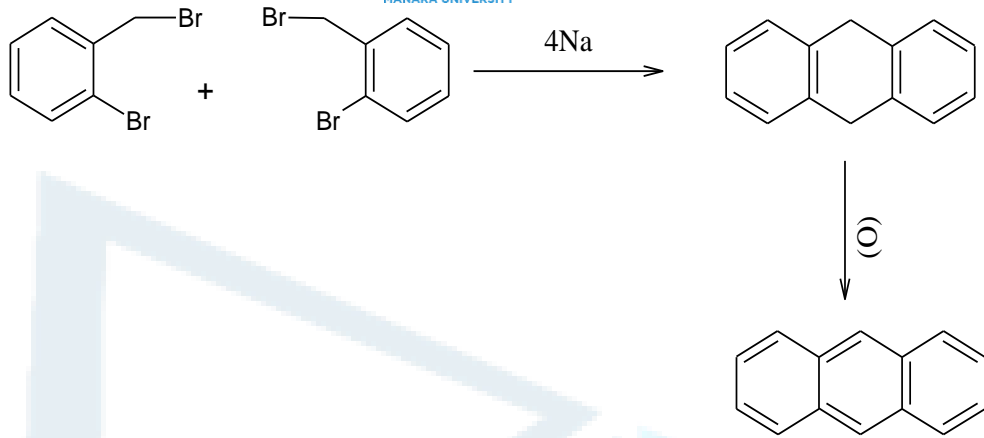
يوجد هذا المركب في قطران الفحم او البترول ولكن تحضير عينات نقية تحتاج إلى الكثير من الجهد. وعلى العموم فإن الانتراسين النقي عبارة عن مادة صلبة بلورية له درجة انصهار 216. يعطي الانتراسين الوانا فلورنسية جميلة.

ثالثا طرق تحضير الانتراسين Preparation :

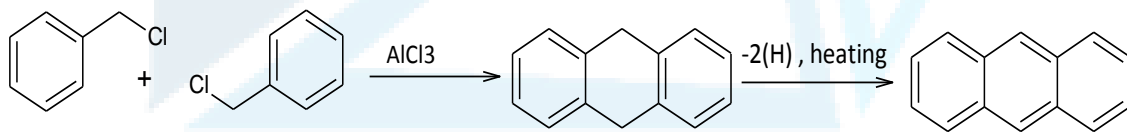
1- يمكن ان يحضر هذا المركب من مركبات ايسط منه فالانتراسين والكثير من مشتقاته يمكن الحصول عليها من حمض الفتاليك اللامائي والبنزن بوجود عامل مساعد كحمض لويس حيث يتم الحصول على حمض بنزاويل بنزويك وهذا يتحول إلى الانتراكينون بوجود حمض الكبريت المركز وحرارة . وبارجاع الانتراكينون يتم الحصول على الانتراسين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



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



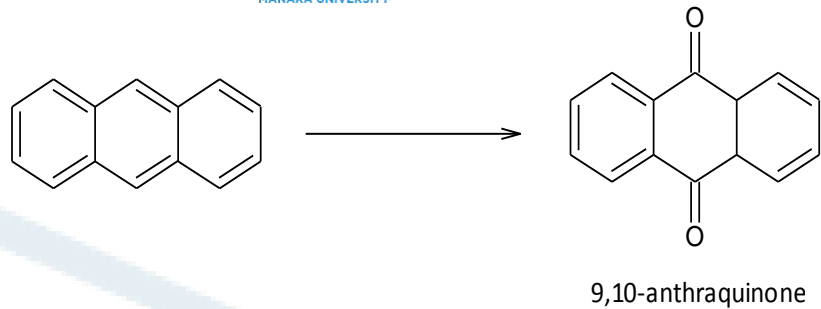
٣- يحضر ايضا بحسب تفاعل فريدل- كرافت عن طريق التكاثف بين جزيئين من كلوريد البنزيل بحضور حمض لويس حيث يتشكل في المرحلة الاولى ثنائي هيدرو الانتراسين الذي يفقد بالحرارة ذرتي هيدروجين ليعطي الانتراسين :



رابعاً الخواص الكيميائية: Chemical Properties

١- الاكسدة :

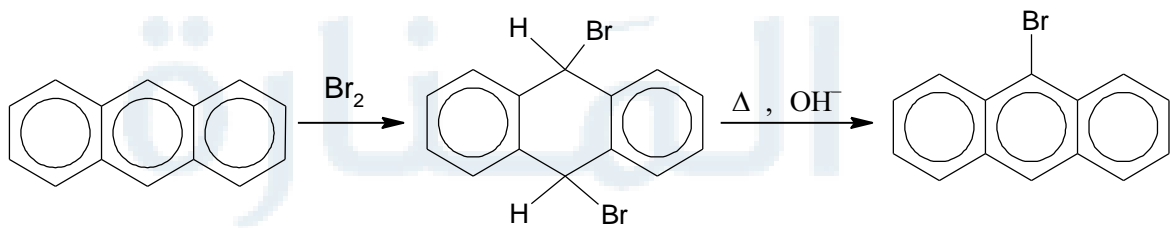
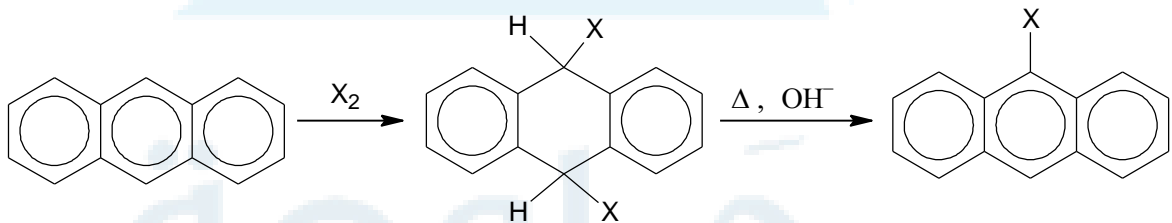
يمكن اوكسدة الانتراسين والفنانترين بكل سهولة إلى الكينونات المطابقة وذلك بوجود كل من NaClO_3 , V_2O_5 CH_3COOH , H_2SO_4 , Heating



٢-تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية Electrophilic Substitution Reaction :

الهجنة: Halogenation

تنضم الهالوجينات إلى المواقع ٩ و ١٠ في الانتراسين ويتشكل المشتق ثنائي الهالوجين الذي يفقد بالتسخين جزيء حمض هالوجيني معطياً ٩-هالوانتراسين.



9,10-Dibromo-9,10-dihydroanthracene

9-Bromoanthracene

المشتقات الهالوجينية العطرية

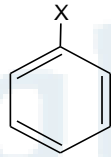
AROMATIC HALOGENATED DERIVATIVES

مقدمة

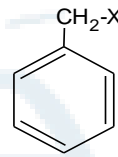
تحتوي المشتقات الهالوجينية العطرية على ذرة هالوجين ترتبط مباشرةً بالحلقة العطرية أو بالسلسلة الجانبية وبالتالي نميز مجموعتين هامتين:

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

٢- هاليدات البنزيل ويكون فيها الهالوجين متوضع على السلسلة الجانبية.



Aryl halides

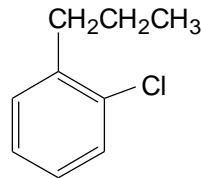


Benzyl halides

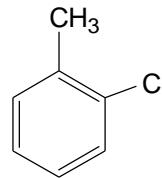
١- هاليدات الأريل: Aryl Halides

أولا التسمية Nomenclature:

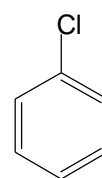
تشتق أسماء هذه المركبات من اسم الفحم الهيدروجيني العطري الموافق مسبقاً باسم الهالوجين:



1-Chloro-2-Propylbenzene



1-Chloro-2-Methylbenzene

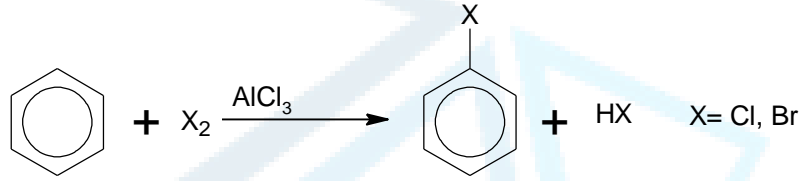


Chlorobenzene

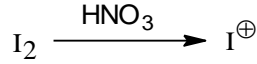
ثانيا التحضير Preparation: تحضر هاليدات الأريل بالاصطناع باستخدام عدد من الطرائق أهمها:

١- هلجنة 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 الآزوت الذي يساعد في تشكيل شوارد اليودونيوم Iodonium Ion .



ثالثا الخواص الفيزيائية: Physical Properties

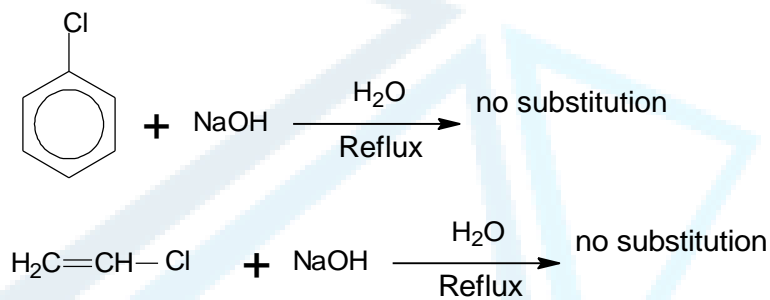
المشتقات الهالوجينية العطرية بصورة عامة سوائل ذات رائحة قوية. تنحل في المذيبات العضوية ولا تنحل في الماء. كثافتها أعلى من الواحد وتزداد بالانتقال من المشتقات الفلورية إلى الكلورية فالبرومية فالبيودية (أي بازدياد الكتلة الذرية للهالوجين من أجل نفس الجذر العطري). تزداد درجات غليانها وفق الترتيب السابق.

رابعا 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 الهاليدات العطرية والفينيلية يتم بصعوبة كبيرة.

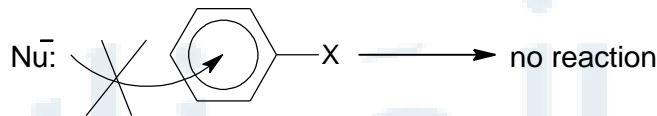
على سبيل المثال يمكن غلي كلور البنزن مع هيدروكسيد الصوديوم عدة أيام دون أن يتفاعل، وبشكل مشابه فإن كلوريد الفينيل لايعطي عند تسخينه مع هيدروكسيد الصوديوم تفاعل استبدال:



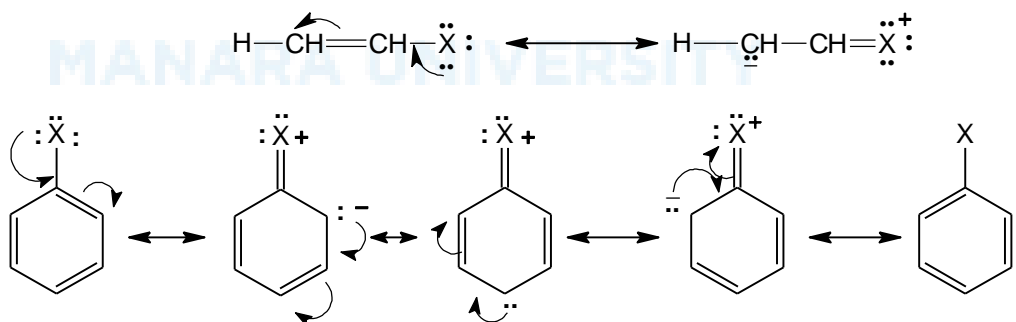
كما أن هاليدات الأريل وهاليدات الفينيل لاتعطي اختباراً ايجابياً (لايتسب هاليد الفضة عند معالجتها مع نترات الفضة الكحولية).

يعود الانخفاض في الفعالية إلى عدة عوامل أو أسباب:

١- الحلقة البنزينية في هاليد الأريل تمنع (أو تعيق) الهجوم الخلفي 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 سيتطلب طاقة أكبر.

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

١- إن ذرة الكربون في كلا 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.

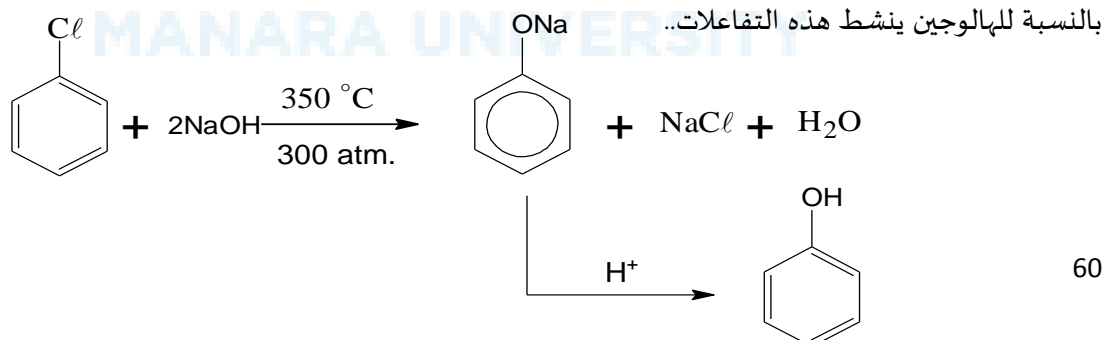
يمكن للهاليدات العطرية في شروط قاسية أن تدخل في تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية وتنشط هذه التفاعلات بوجود زمرة ساحبة للإلكترونات في المواقع أورثو وبارا بالنسبة للهالوجين

الخواص الكيميائية: Chemical Properties

- تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية العطرية (ضم-حذف)

Nucleophilic Aromatic Substitution by Additon – Elimination

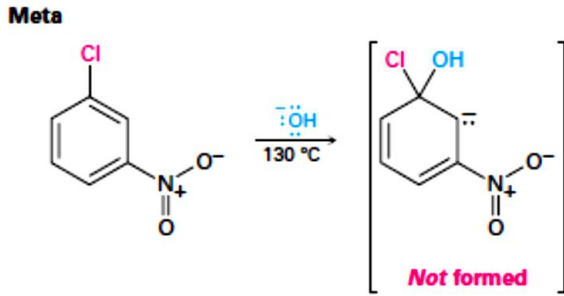
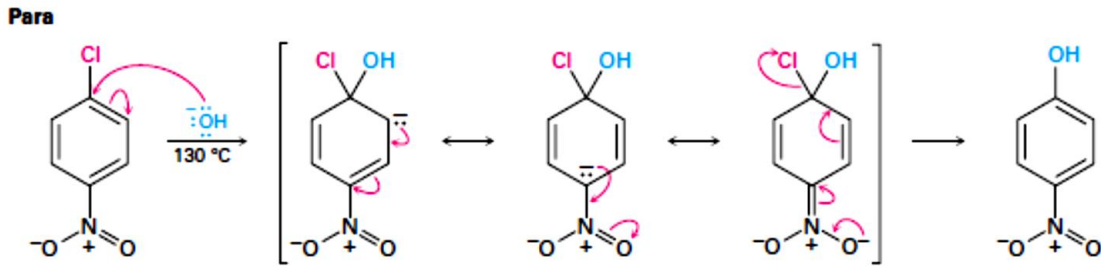
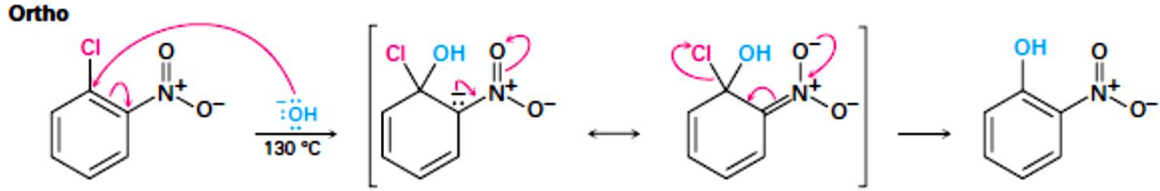
تتميز هاليدات الأريل بالخممول تجاه تفاعلات الاستبدال SN نتيجة صعوبة فصم الرابطة C-X ، والتي تملك بعض خواص الرابطة المضاعفة (بسبب حدوث الطنين) لذلك لاتستطيع هذه المركبات القيام بتفاعلات استبدال SN إلا بشروط قاسية، إلا إن وجود زمرة ساحبة للإلكترونات في المواقع أورثو وبارا





جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

عند إدخال زمرة ساحبة للإلكترونات إلى المواقع أورثو وبارا فإن التفاعل يتم بسهولة أكبر



لاحظ إن وجود زمرة نetro في الموقع (-m) بالنسبة للهالوجين لايبدي تأثير منشط للتفاعل وبالتالي فإن المركب -m نetro كلور البنزن لايعطي تفاعلاً مشابهاً للتفاعل السابق.

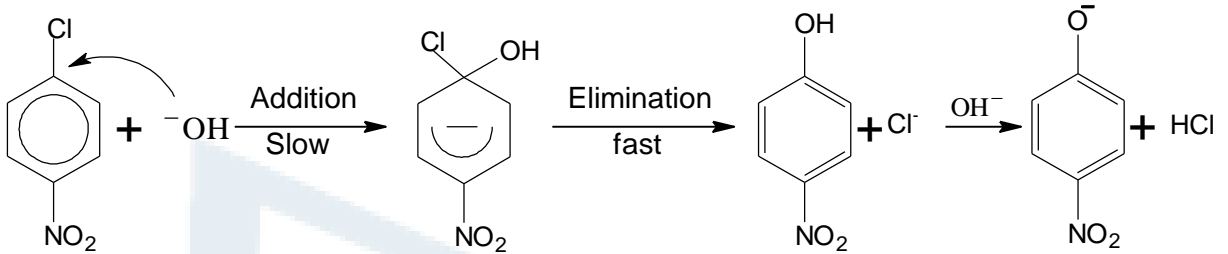
يمكن تفسير ذلك من خلال دراسة آلية التفاعل: يتم التفاعل على مرحلتين ضم متبوعاً بحذف: تتضمن

المرحلة الأولى هجوم النيوكليوفيل على ذرة الكربون المرتبطة مباشرةً بالهالوجين ويؤدي ذلك إلى تشكل مركب وسطي شرسبة كربونية (كاربانيون) تسمى بمعقد مايزن هايمر Meisen – Heimer Complex وهي

المرحلة البطيئة المحددة لسرعة التفاعل.

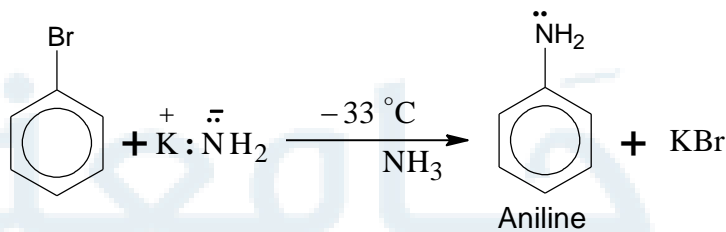
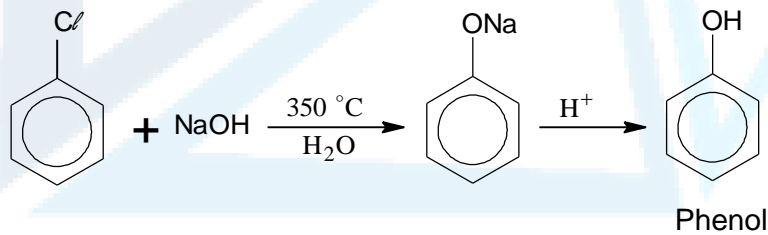
أما في المرحلة الثانية (الحذف) فيتم فيها حذف الزمرة النيوكليوفيلية الراحلة وهي مرحلة سريعة كما هو

مبين في المخطط الآتي:

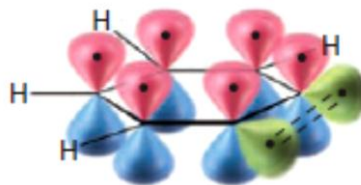


تزداد سرعة التفاعل بازدياد ثبات المركب الوسيط المتشكل (الشرسبة الكربونية)، وبالتالي فإن وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات مثل NO_2 في المواقع أورثو أو بارا يساهم في ازدياد ثبات المركب الوسيط من خلال مشاركته بالطين وبالتالي تزداد سرعة التفاعل. كما في مخطط الآليات السابق

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

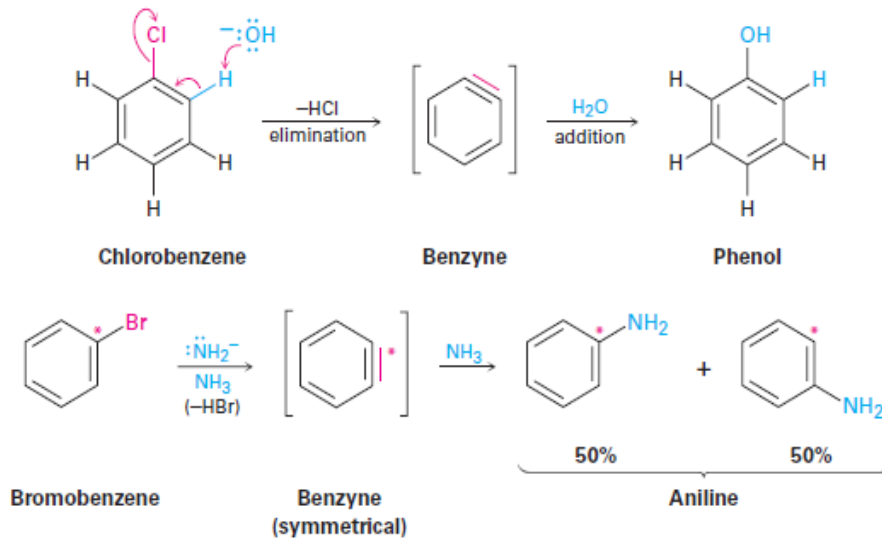


تتم هذه التفاعلات بالآلية حذف-ضم والتي تتضمن تشكل مركبات وسطية تسمى بالآرينات (Benzyne) تتضمن رابطة ثلاثية في الحلقة. وتوضح طبيعة البنزين نفسه من خلال تفحص الرسم التخطيطي للمدارات



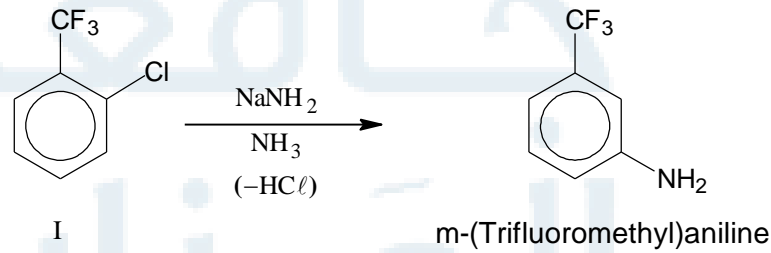
بينت دراسة تفاعل تشكل الانيلين باستخدام بروم البنزن الموسوم بنظير الكربون في الموقع (1) مع أميد

البوتاسيوم في النشادر السائل بأنه تتشكل كميات متساوية من الإينيلين كما في الشكل الآتي

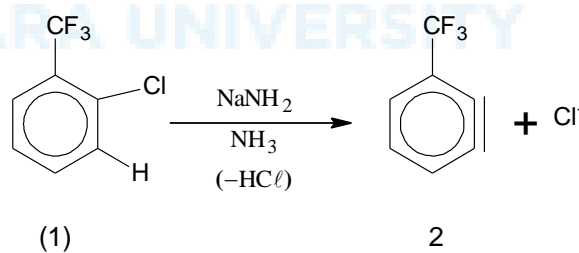


إن ما يؤكد صحة هذه الآلية (حذف-ضم) التفاعل الآتي: عندما يعالج المشتق أورثو (1) مع أميد

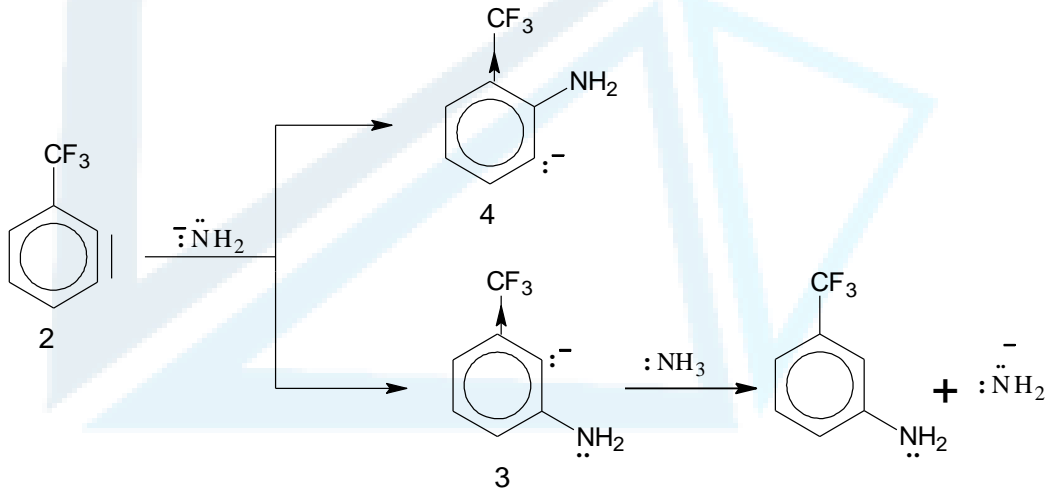
الصوديوم في النشادر السائل فإنه يتشكل مركب عضوي واحد هو m - (ثلاثي فلوروميثيل) أنيلين.



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

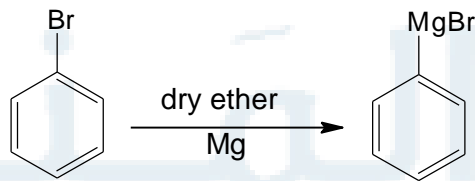


يضم البنزين شاردة الأמיד وفق الطريق الذي يؤدي إلى تشكل شاردة الكربانيون الأكثر ثباتاً ٣ من الكربانيون الأقل ثباتاً ٤. الكربانيون ٣ أكثر ثباتاً من الكربانيون ٤ لأن ذرة الكربون التي تحمل الشحنة السالبة تكون أقرب إلى مجموعة ثلاثي فلورو ميثيل ذات الكهرسلبية الشديدة. فهذه المجموعة تثبت الشحنة السالبة بسبب الفعل التحريضي الساحب لها.

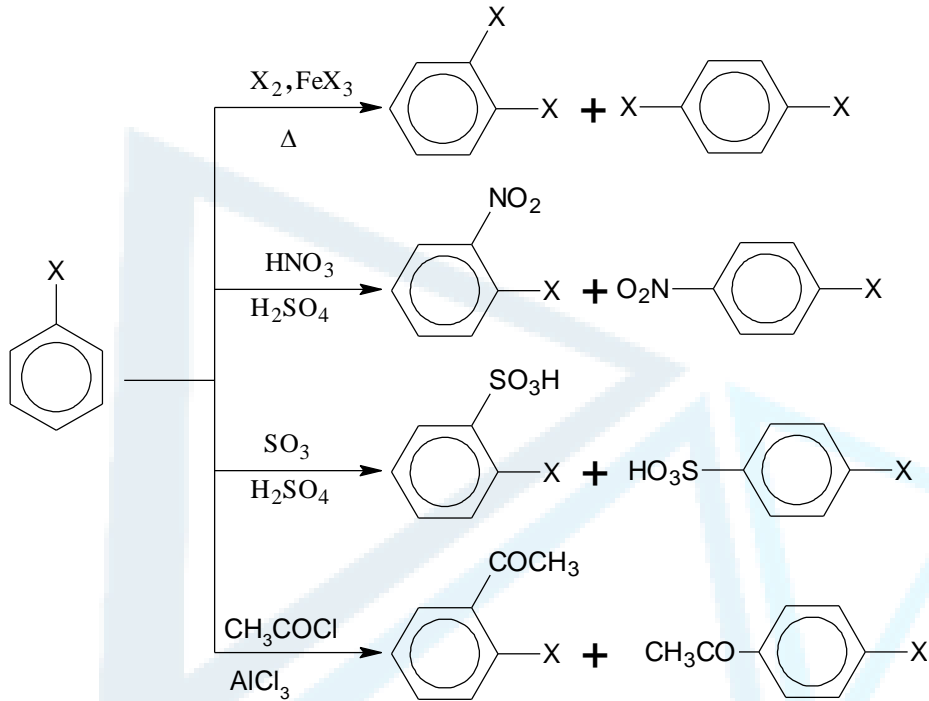


2- تشكيل المركبات العضوية المعدنية Formation of Organometallic Compounds : تتفاعل

المشتقات الهالوجينية العطرية مع المغنيزيوم في وسط من الايتر الجاف ليعطي كواشف غرينيار التي تستخدم كمواد وسطية في تحضير العديد من المركبات العضوية الأخرى مثل الحموض الكربوكسيلية:



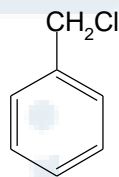
نجد هنا مخطط يوضح أهم تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي



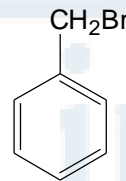
٢- هاليدات البنزيل Benzyl Halides :

أولا التسمية:

تسمى هذه المركبات أما باسم الهاليد متبوعاً باسم الجذر العضوي:

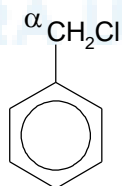


Benzyl Chloride

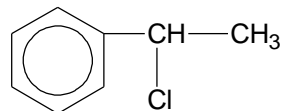


Benzyl Bromide

أو تسمى باسم الهالوجين متبوعاً باسم الفحم الهيدروجيني:



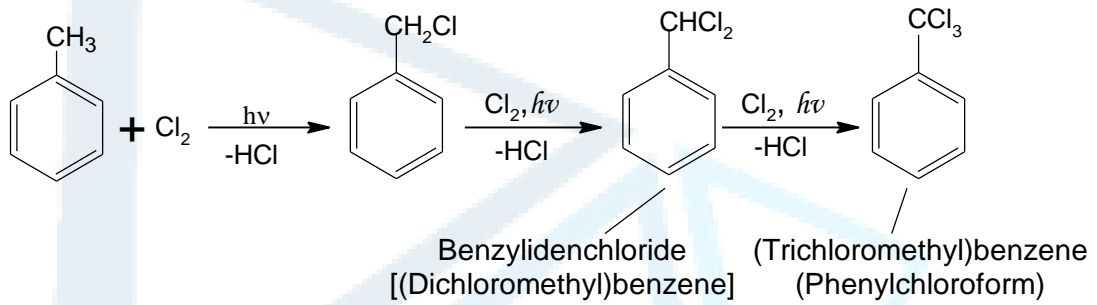
α - Chlorotoluene



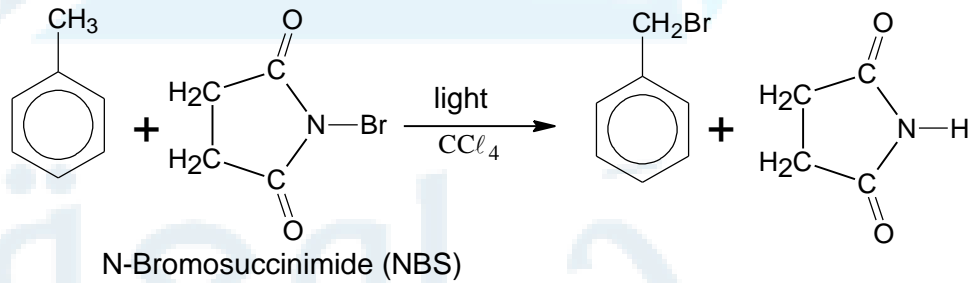
1-Chloro-1-Phenylethane

ثانيا التحضير: Preparation

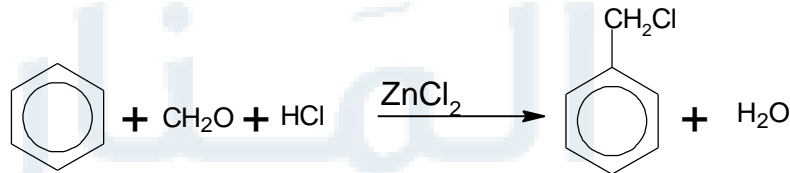
- ١- الهلجنة الجذرية للتولوين: يستطيع الكلور أو البروم أن يحل محل ذرات الهيدروجين α بالنسبة للحلقة العطرية بوجود الأشعة فوق البنفسجية:



- ٢- يمكن الحصول على بروميد البنزيل أيضاً بتفاعل التولوين مع N-بروم السوكسيميد (NBS) بوجود الضوء وفق المعادلة:

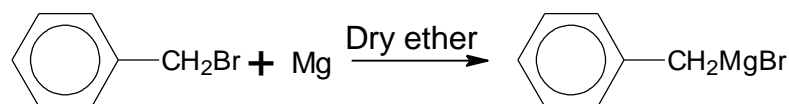


- ٣- تفاعل الكلورة الميتيلية: Chloromethylation



- ٢- تشكيل المركبات العضوية المعدنية: Formation of Organometallic Compounds

يتفاعل هاليد البنزيل مع المغنيزيوم في وسط من الايتر الجاف ليعطي كاشف غرينيار



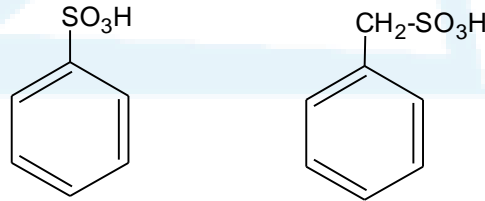
Benzylmagnesium Bromide

حموض أريل السلفونيك وكلوريداتها

ARYLSULFONIC ACIDS AND THEIR CHLORIDES

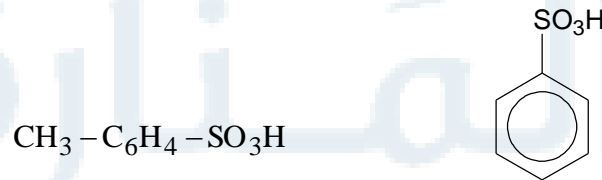
مقدمة عامة

تدعى المركبات العطرية التي تحوي زمرة سلفو SO_3H مرتبطة بالحلقة العطرية أو بالسلسلة الجانبية بحموض أريل السلفونيك. وتنتج هذه المركبات من استبدال ذرة هيدروجين واحدة أو أكثر في الحلقة العطرية أو في السلسلة الجانبية بمجموعات سلفونية وتملك الصيغة العامة:



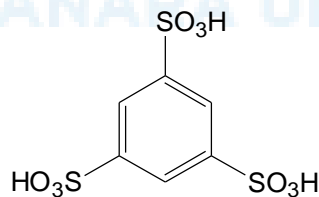
أولا التسمية Nomenclature :

تسمى الحموض السلفونية باسم الفحم الهيدروجيني مسبقاً بكلمة حمض ومتبوعاً بكلمة سلفونيك مع الإشارة إلى مكان الزمرة السلفونية برقم يحدد موقعها:

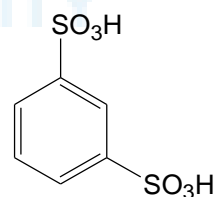


Toluenesulfonic Acid (o, m, p)

Benzenesulfonic Acid



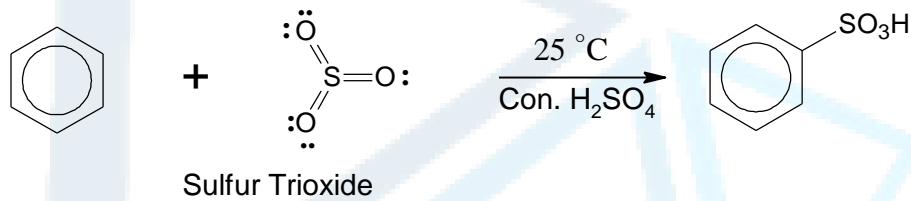
1,3,5-Benzenetrisulfonic Acid



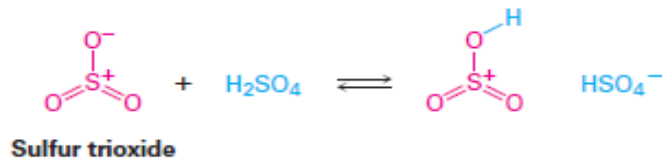
1,3-Benzenedisulfonic Acid

ثانيا التحضير : Preparation

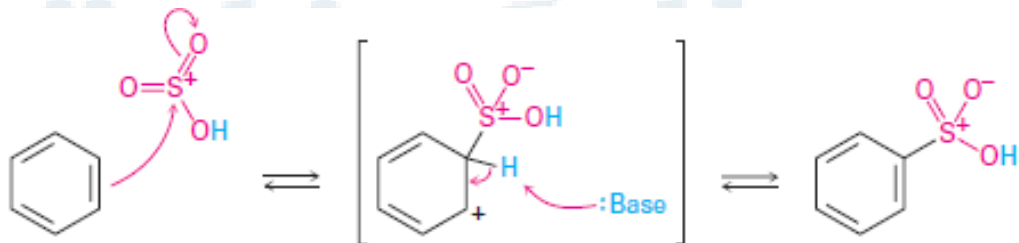
١- تحضر حموض أريل السلفونيك بسلفنة الحلقة العطرية، حيث يتفاعل البنزن مع حمض الكبريت المدخن (الأوليوم) ويمكن أن تتم السلفنة باستخدام حمض الكبريت المركز ولكن عندها تتم عملية السلفنة ببطء.



الكاشف الإلكتروني في هذا التفاعل هو ثالث أكسيد الكبريت المبرتن، فعند استخدام حمض الكبريت المركز يتشكل ثلاثي أكسيد الكبريت من خلال التوازن التالي الذي يلعب فيه حمض الكبريت دور الحمض ودور الأساس:



يتم التفاعل وفق آلية الاستبدال الإلكتروني العطري



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

Acid

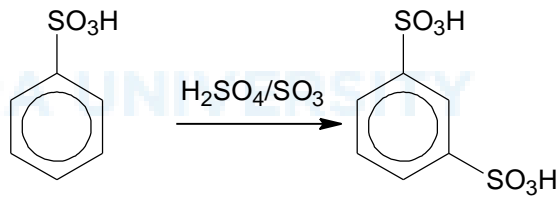
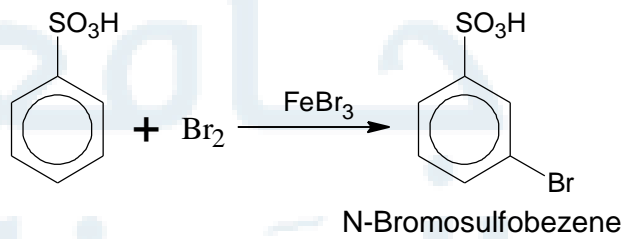


يتم إدخال زمرة سلفونائية إلى الحلقة العطرية بصعوبة بسبب التأثير المثبط للمجموعة الأولى، فمثلاً يمكن تحضير حمض ميتا بنزن ثنائي السلفونيك باستخدام الأوليوم أو SO_3 أو حمض كلور السلفونيك HSO_3Cl .

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

ثالثا تفاعلات النواة العطرية:

تملك مجموعة السلفو $-\text{SO}_3\text{H}$ فعل طيني (-R) وفعل تحريضي (-I) وبالتالي فهي تحمل الحلقة العطرية تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية، توجهها إلى الموقع m ومن أهم هذه التفاعلات تفاعلات الهلجنة والسلفنة:



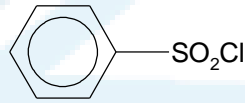
الآن سندرس كلوريدات حموض أريل السلفونيك:

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



أولا التسمية: Nomenclature

تسمى باستخدام اللاحقة سلفوكلورو Sulfochloro مسبوقة باسم الفحم الهيدروجيني العطري، كما تسمى باعتبارها كلوريدات أريل السلفونيك:



Sulfochlorobenzene
(Benzenesulfonyl Chloride)



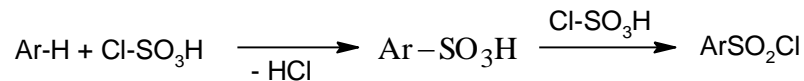
p-Sulfochlorotoluene
(p-Toluenesulfonyl Chloride)

ثانيا التحضير: Preparation

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



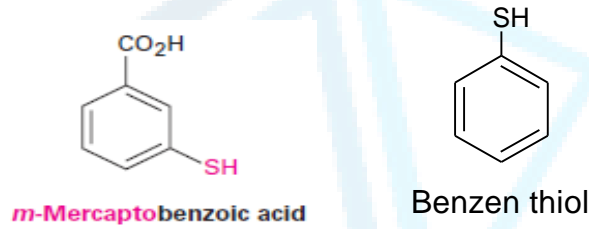
2- سلفنة المركبات العطرية باستخدام HSO_3Cl : تحضر مركبات كلوريد أريل السلفونيك بمعالجة الفحم الهيدروجينية العطرية مع كمية زائدة من حمض كلوريد السلفونيك:



الثيولات

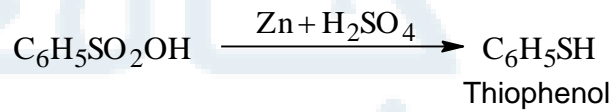
أولا التسمية: Nomenclature

تسمى هذه المركبات بإضافة المقطع تيول *thiol* -suffix إلى اسم الفحم الهيدروجيني العطري الموافق .
 تدعى المجموعة -SH group بمجموعة مركبتو "mercapto group" وتعني لاقط الزئبق "capturer of mercury"



ثانيا التحضير preparation

١- يؤدي إرجاع حمض بزن السلفونيك باستخدام التوتياء بوجود حمض الكبريت إلى تشكل تيول الفينول:



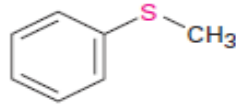
السلفيدات Sulfides

أولا التسمية Nomenclature :

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



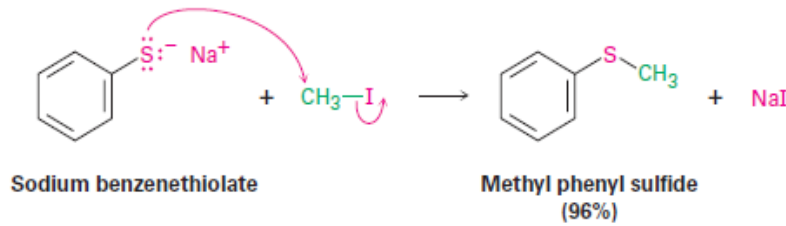
جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY



Methyl phenyl sulfide

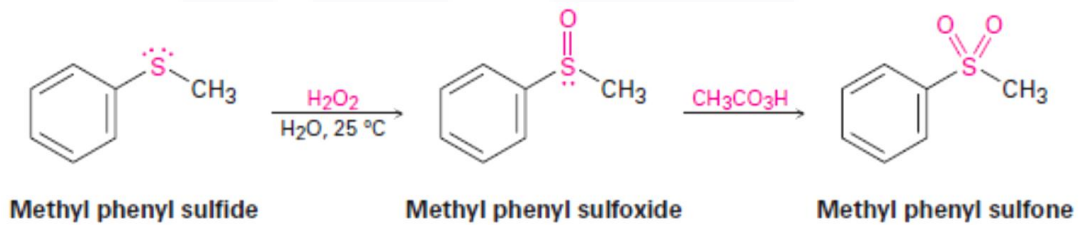
ثانيا التحضير preparation

١- عند معالجة الثيول بأساس قوي مثل هيدريد الصوديوم نحصل على ايون الثيولات الموافق RS^- و الذي يخضع بدوره إلى تفاعل مع هاليد الكيل اولي او ثانوي لتعطي السلفيد . يتم هذا التفاعل وفق الية الاستبدال النيكليوفيلي SN_2



الأكسدة Oxidation

تتأكسد السلفيدات بسهولة بوجود هيدروجين بيروكسيد - الماء الاكسجيني- في درجة حرارة الغرفة لتعطي السلفوكسيد الموافق $ArSOR$ Sulfoxide ويعطي الاستمرار بالاكسدة السلفون Sulfone



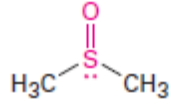
ملاحظة

MANARA UNIVERSITY

DMSO- DiMethylSulfOxide- يستخدم كمحل قطبي لايوتوني



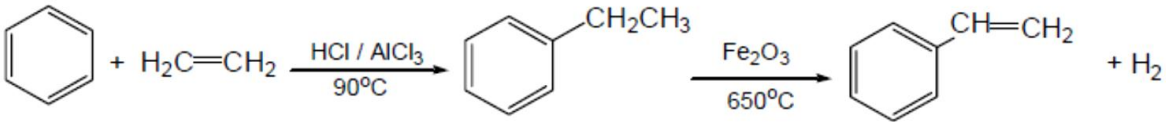
جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY



Dimethyl sulfoxide
(a polar aprotic solvent)

اسئلة و تمارين

كيف تحصل على Styrene من البنزين؟



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]

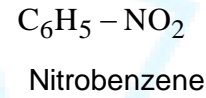
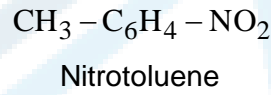
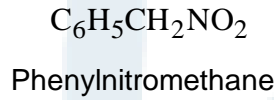
مبتدئا بالبنزن كيف تحصل على المركبات التالية؟

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

المشتقات النيترية العطرية (مركبات النترو العطرية)

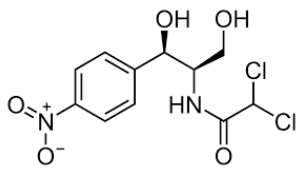
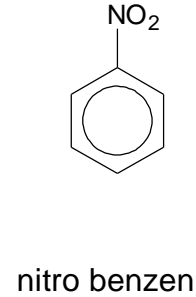
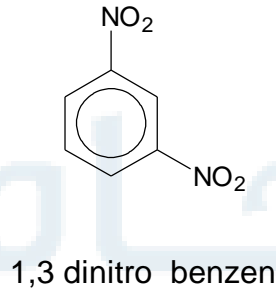
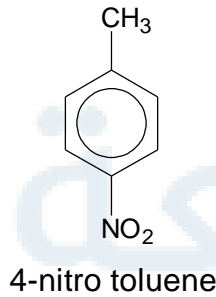
AROMATIC NITROCOMPOUNDS

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



أولا التسمية: Nomenclature

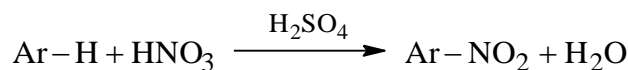
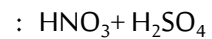
تسمى باسم الفحم الهيدروجيني العطري مسبقاً بالبادئة نيترو Nitro



ومن الصادات الحيوية الحاوية على مجموعة النترو - الكلورامفينيكول -

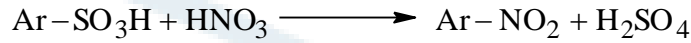
ثانيا التحضير Preparation :

١- تحضر مركبات النترو العطرية بنتيجة الفحوم الهيدروجينية العطرية باستخدام الخليط السلفونيتري



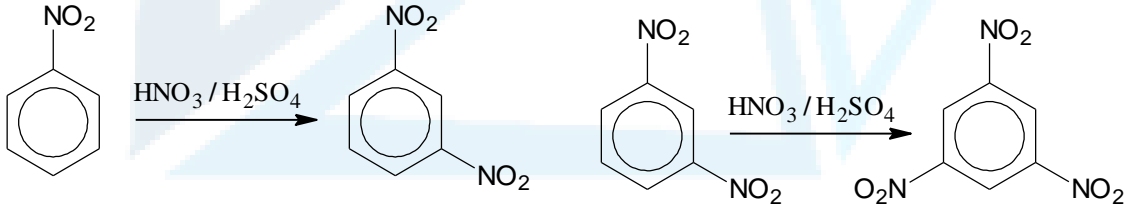
٢- نترجة حموض أريل السلفونيك:

يستطيع حمض الآزوت المركز أن يعمل على استبدال مجموعة السلفو بمجموعة نترؤ NO_2 بتفاعل غير عكوس من نوع SE (استبدال الكتروفيلي) والكاشف الإلكتروفيلي NO_2^+ هو:

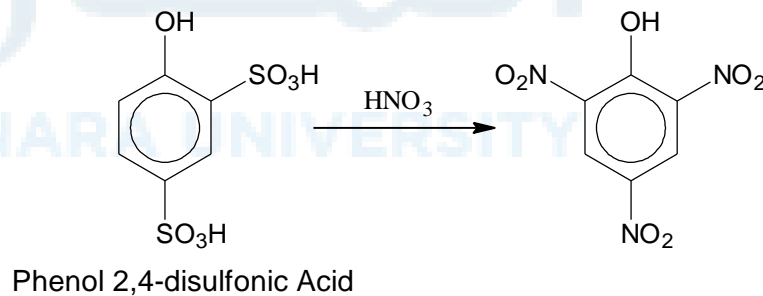


3- تفاعل النترجة المتعدد:

إن إدخال أكثر من زمرة نترؤ إلى الحلقة العطرية يتطلب شروط قاسية لأن زمرة النترؤ مثبطة للنواة العطرية:

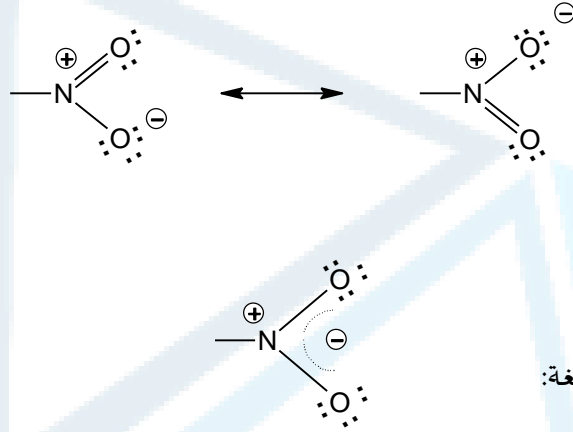


-بسبب حساسية بعض الجزيئات العطرية تجاه حمض الآزوت (مثل الفينول) لاتتم نترجته مباشرة للحصول على ثلاثي نترؤ الفينول، حيث يكون المردود ضعيفاً جداً ويترافق التفاعل مع تشكل نواتج أكسدة ذات بنية غير معروفة. لذلك يتم تحضير ثلاثي نترؤ الفينول بنترجة ٢، ٤ حمض فينول ثنائي السلفونيك وفق المعادلة الآتية:

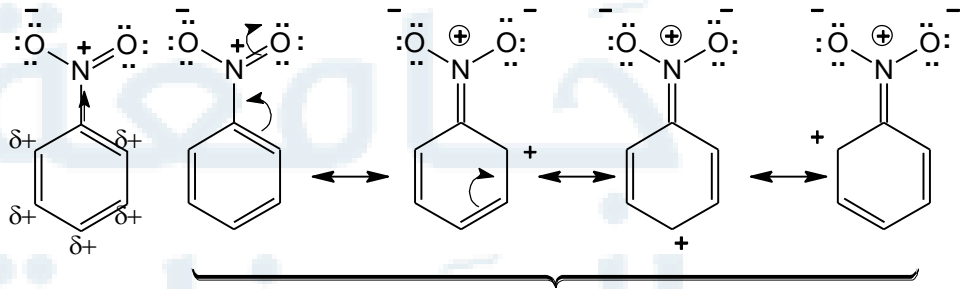


رابعاً المجموعة الوظيفية والفعالية The Functional Group and Reactivity

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 :

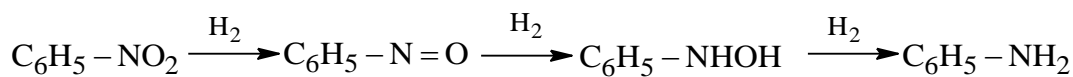


إن وجود الشحنة الموجبة على الأزوت يسمح لهذه المجموعة بأن تمارس على النواة فعلاً تحريضياً ساحباً (-) (ا)، كما إن وجود مجموعة النترو في مستوي الحلقة العطرية يسمح لها بأن تمارس على النواة فعلاً طنينياً ساحباً (-R)



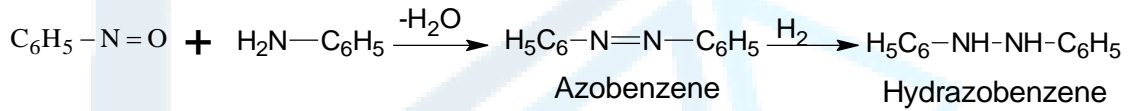
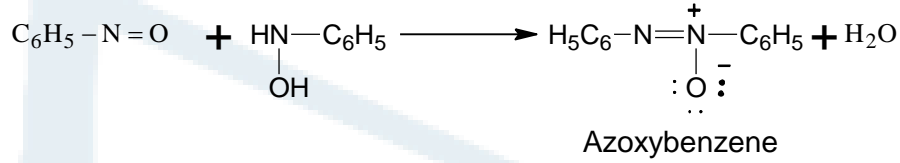
خامساً الخواص الكيميائية: Chemical Properties

١- الإرجاع: يتم إرجاع نترو البنزن حسب المراحل الآتية حيث يتم الحصول في المرحلة الأولى على نتروزو البنزن و في المرحلة التالية نحصل على فينيل هيدروكسيل امين اما 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

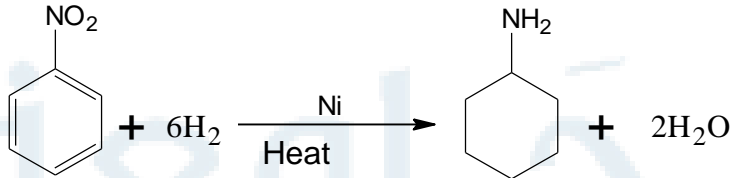


٢- الإرجاع الواسطي: يؤدي الإرجاع الواسطي للنيترو بنزن باستخدام وسيط من النيكل (نيكل راني) إلى

الحصول على الأنيلين:

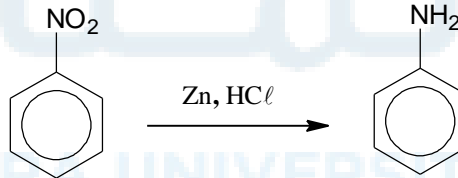


في حرارة عالية يؤدي التفاعل نفسه إلى اشباع النواة وتشكيل حلقي هكسيل أمين:

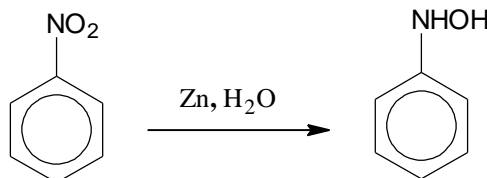


٣- الإرجاع الكيميائي: يعطي نتائج مختلفة حسب pH الوسط:

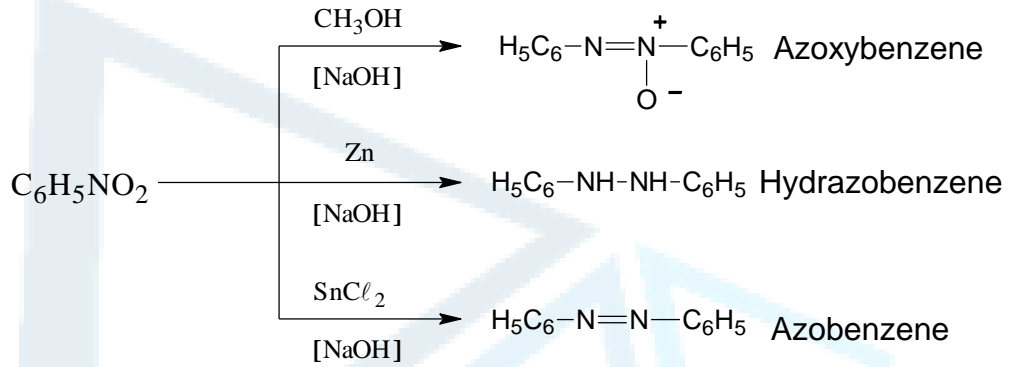
١- وسط حمضي: ترجع المعادن (Sn, Fe, Zn) بحضور النيترو بنزن وتحوله إلى أنيلين



٢- وسط معتدل: يحول معدن التوتياء بوجود الماء النيترو بنزن إلى فينيل هيدروكسيل أمين:

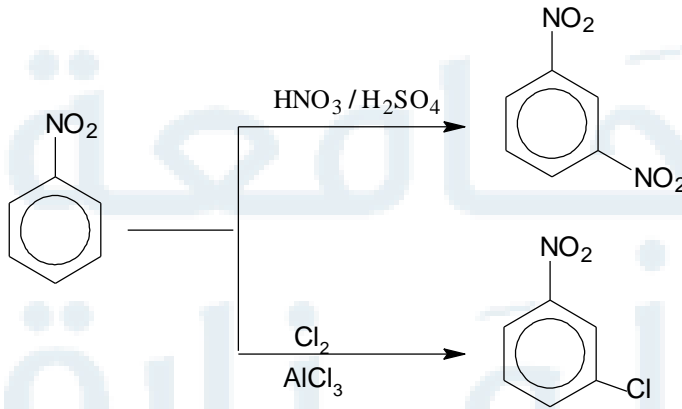


٣- وسط قلوي: تتشكل نواتج مختلفة:



خواص النواة العطرية

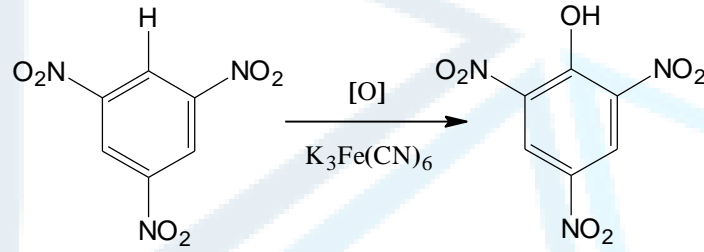
١- تفاعلات التبادل الالكتروفيلية EAS : تثبط مجموعة النتر والحلقة العطرية تجاه تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية نتيجة لخواصها الساحبة للالكترونات لذلك تتم هذه التفاعلات بصعوبة كبيرة و يتجه المتبادل نحو ميتا



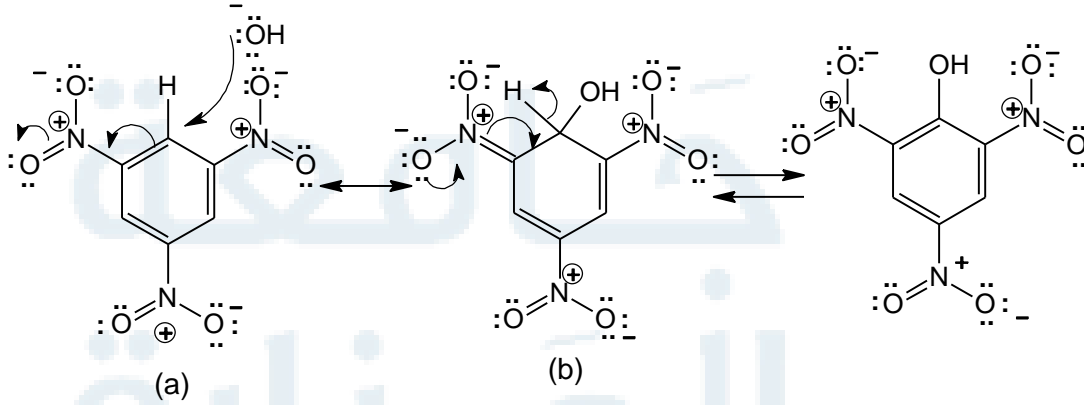
٢- تفاعلات التبادل النيوكليوفيلية NAS : يؤدي الفعل الساحب للإلكترونات للمجموعة NO_2 إلى افقار الحلقة العطرية بالإلكترونات وبالتالي تزداد صعوبة اقتراب الكواشف الالكتروفيلية ، لكنها تصبح عرضة لهجوم الكواشف النيوكليوفيلية (المحبة للنواة).

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

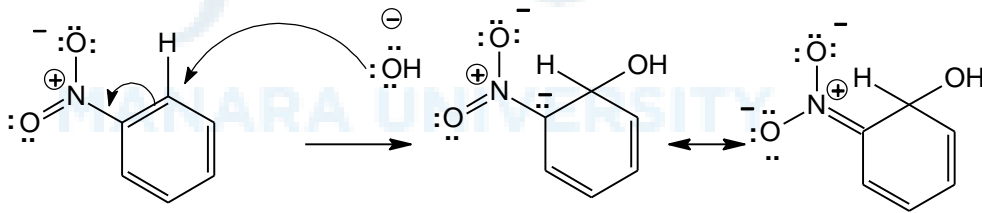
➤ استبدال ذرة هيدروجين على النواة بمجموعة هيدروكسيل: يتأكسد ثلاثي نetro البنزن عند تسخينه في محلول قلوي لفري سيانيد البوتاسيوم مشكلاً ثلاثي نetro الفينول:



يؤدي الفعل التحريضي الساحب لمجموعة النetro إلى ازدياد حركية الهيدروجين في الموقع (-o). يتم الهجوم النيوكليوفيلي على قمة فقيرة بالالكترونات:



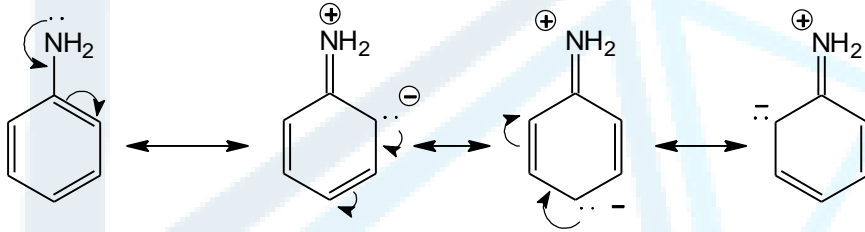
عند هجوم الكاشف OH يتم تخفيف الشحنة السالبة:



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

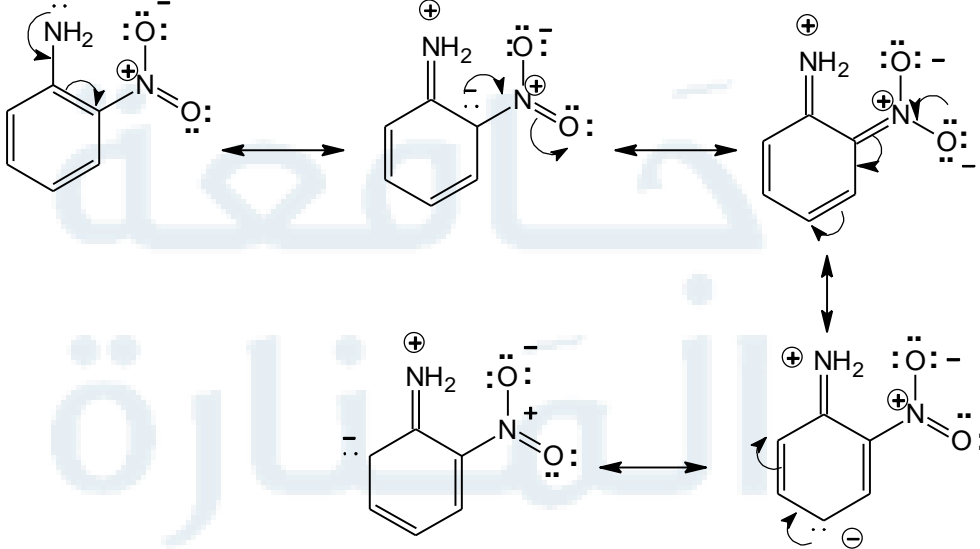
تأثير المجموعات النترية في الجذور الأخرى المتوضعة على النواة

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



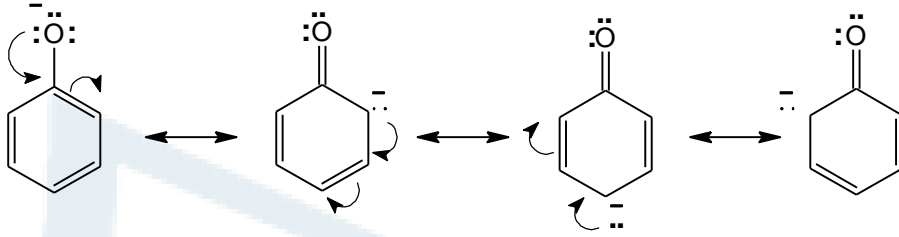
يؤدي وجود مجموعات نيترو ساحبة للإلكترونات في المواقع أورثو و بارا بالنسبة إلى مجموعة الامين إلى انخفاض الاساسية وذلك بسبب مشاركة هذه المجموعات بالحادثة الطينية عاد وجودها في المواقع أورثو

و بارا - نلاحظ ازدياد انشغال الزوج الالكتروني بالحادثة الطينية و بالتالي تقل الاساسية



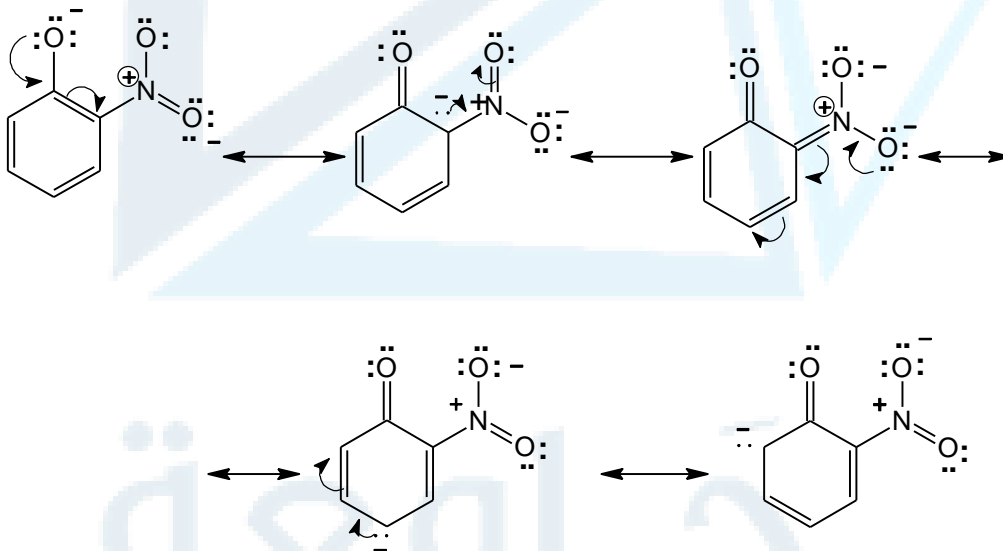
• ب- حموضة النتروفينولات:

تعود حموضة الفينولات إلى استقرار شاردة الفنووكسيد المتشكلة بالطنين:



تزداد حموضة الفينولات بوجود مجموعات نetro في المواقع أورتو وبارا من الحلقة العطرية لأنها تساهم في

زيادة ثابت شاردة الفنووكسيد:



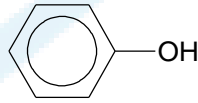
الفينولات

PHENOLS

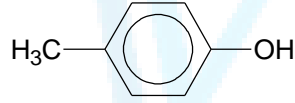
مقدمة

تدعى المركبات العضوية التي تكون فيها زمرة الهيدروكسيل مرتبطة مباشرةً بالحلقة البنزينية بالفينولات

Phenols



Phenol



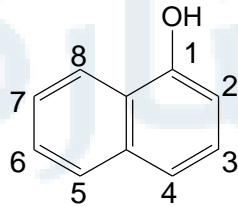
4-Methylphenol

تكون المركبات الحاوية على زمرة الهيدروكسيل مرتبطة بحلقة بنزينية لفحم هيدروجيني عطري متعدد

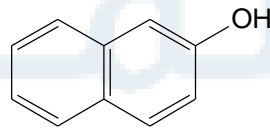
الحلقات مشابهة كيميائياً للفينولات ولكنها تسمى بالنفثولات والفينانثرولات

Naphthols and

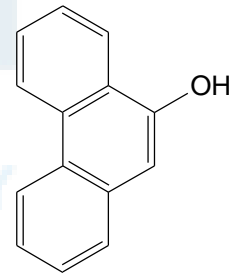
Phenanthrols



1-Naphthol
(α - Naphthol)



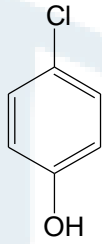
2-Naphthol
(β - Naphthol)



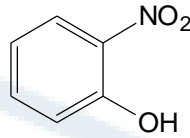
9-Phenanthrol

Nomenclature: التسمية:

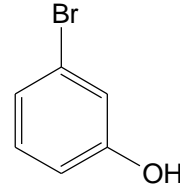
تسمى الفينولات كمشتقات للفينول، حيث تذكر أسماء المتبادلات وتتبع بكلمة فينول:



4-Chlorophenol
(p- Chlorophenol)

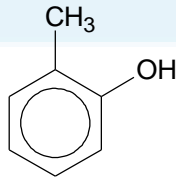


2-Nitrophenol
(o- Nitrophenol)

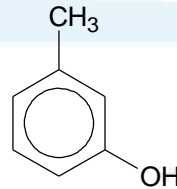


3-Bromophenol
(m- Bromophenol)

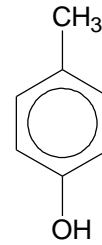
تملك العديد من الفينولات أسماء شائعة، فمركبات ميتيل فينولات تسمى بالكريزولات Cresols:



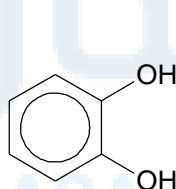
2-Methylphenol
(o- Cresol)



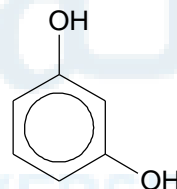
3-Methylphenol
(m- Cresol)



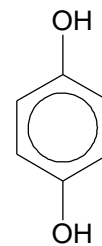
4-Methylphenol
(p- Cresol)



1,2-Benzenediol
(Catechol)



1,3-Benzenediol
(Resorcinol)



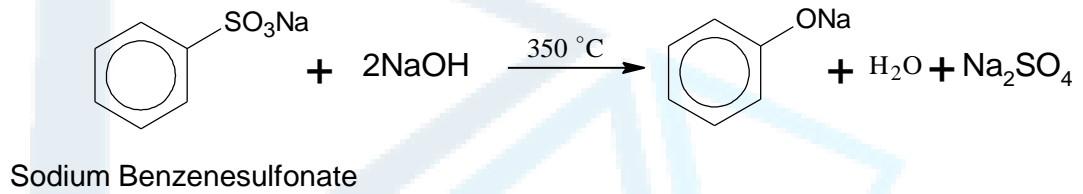
1,4-Benzenediol
(Hydroquinone)

ثانيا التحضير: Preparation

١- الانصهار القلوي لبزبن سلفونات الصوديوم: Alkali Fusion of Sodium Benzenesulfonate

نقوم بصهر بزبن سلفونات الصوديوم مع هيدروكسيد الصوديوم بالدرجة ٣٥٠ درجة مئوية حيث يتكون

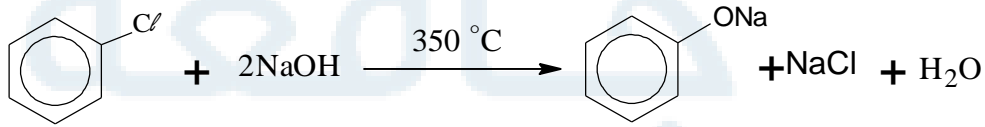
الملح الصوديومي للفينول والذي يكون منحلا في الماء وعند تحميض الوسط نحصل على الفينول



٢- حلمية كلور البنزن: Hydrolysis of Chlorobenzene

يسخن كلور البنزن مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بالدرجة ٣٥٠ درجة مئوية و تحت ضغط مرتفع

ف نحصل على فينولات الصوديوم والتي تعطي بوجود حمض قوي مثل حمض كلور الماء الفينول

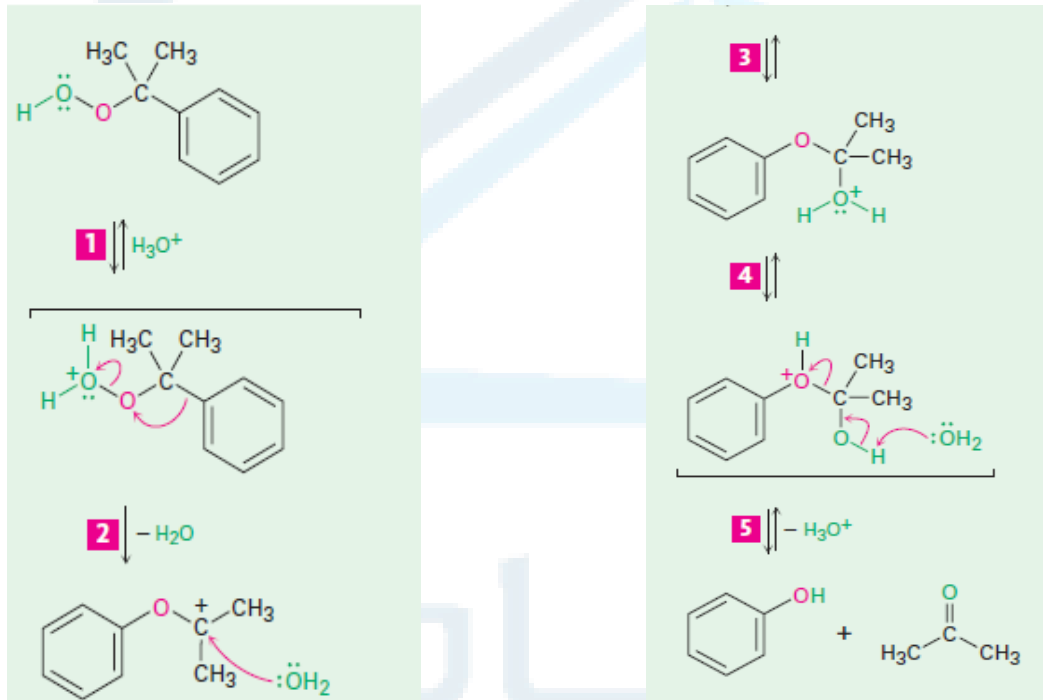
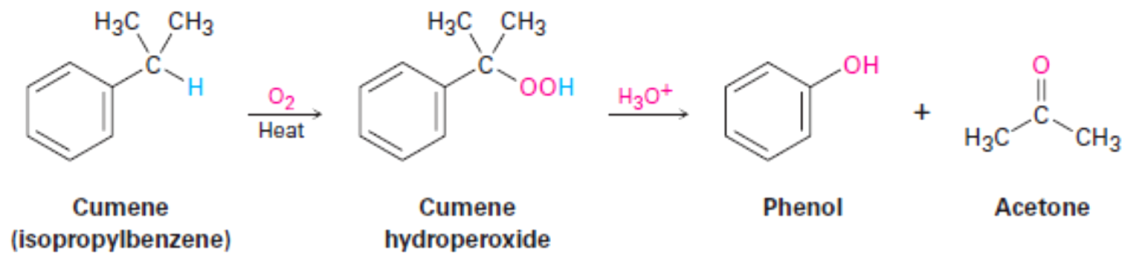


٣- تحضير الفينول انطلاقاً من الكومن:

تتم أكسدة ايزوبروبيل البنزن و المعروف بالكومن باستخدام الاكسجين في درجة حرارة مرتفعة بالية

جذرية فنحصل على فوق اكسيد الكومن و الذي يعطي بالحلمية في وسط حمضي الكومن وفق المعادلة

التالية



ثالثا الخواص الفيزيائية Physical Properties:

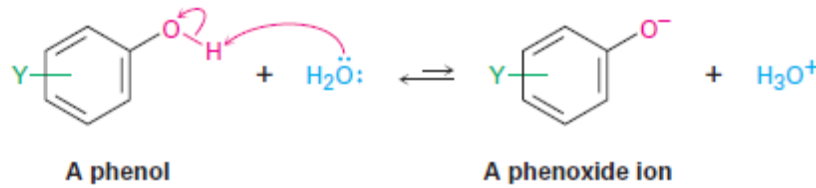
الفينولات غالباً مركبات صلبة، وبعض مركبات ألكيل فينولات مثل m-كريزول سائلة. يملك القسم الأعظم من الفينولات رائحة مميزة. إن وجود مجموعات الهيدروكسيل في جزيئات الفينولات يجعلها قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئية Intermolecular Hydrogen Bonds وبالتالي فإن درجات غليانها أعلى من درجات غليان الفحوم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

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

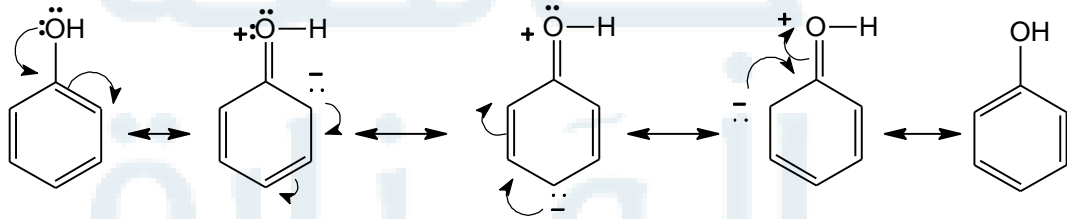
رابعا المجموعة الوظيفية والفعالية: Functional Group and Reactivity

ان إرتباط مجموعة الهيدروكسيل بالحلقة العطرية يكسبها مميزات هامة:

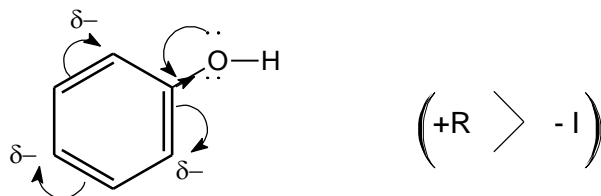
١- زيادة في زلوقية الهيدروجين (قدرة أكبر على التشرذ) فالرابطة O-H في الفينولات أكثر استقطابية منها في الكحولات و بالتالي الفينولات أكثر حموضة من الكحولات حيث ان الزيادة في زلوقية الهيدروجين يساهم فيها ثبات شاردة الفينوكسيد الذي يحصل نتيجة لتوزع الشحنة بمشاركة المدارات باي بالحلقة العطرية:



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 الطنيني المانح لمجموعة الفينول اقوى من التأثير التحريضي الساحب لها

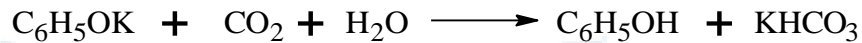


خامساً الخواص الكيميائية : Chemical Properties

أولاً الحموضة Acidity :

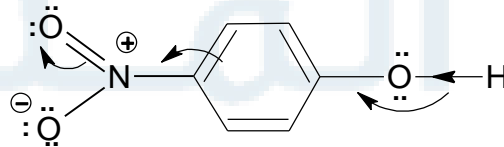
تبدى الفينولات خواص حمضية ولا تبدى خواص أساسية، ومما يدل على أن الفينولات أكثر حموضة من الكحولات هو أن الفينولات تتفاعل مع المحاليل المائية للقلويات معطيةً أملاحاً تسمى بالفينوكسيدات . والفينوكسيدات أكثر استقراراً من الألكوكسيدات بسبب عدم التموضع أو الطنين الذي يتم على الحلقة العطرية .

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 وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات على الحلقة العطرية بسبب العاملين التاليين

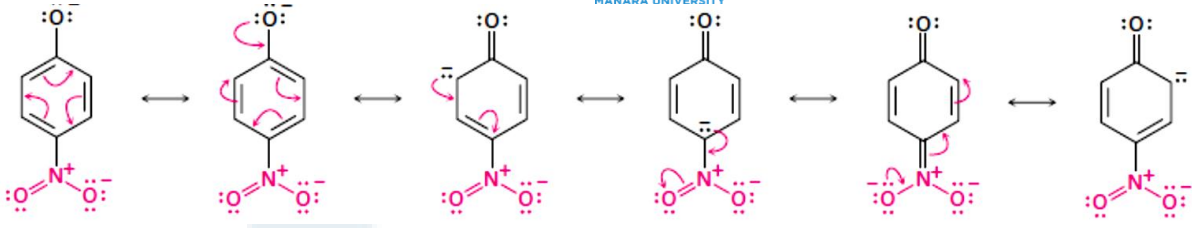
أ- يسهل الفعل التحريضي الساحب للإلكترونات (-I) للمجموعة NO_2 فصم الرابطة O-H



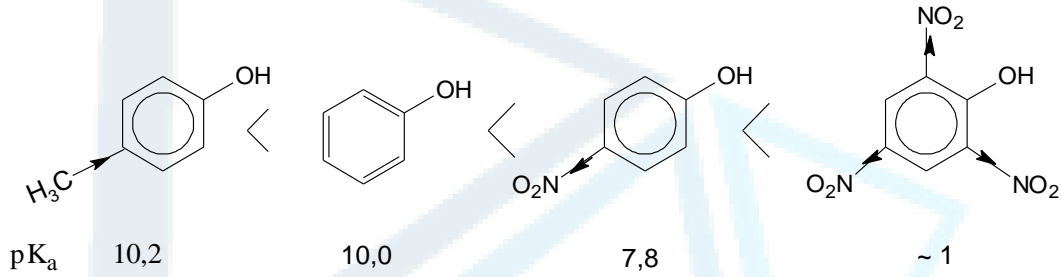
ب- إن شوارد أورتو وبارا نيتروفينات الصوديوم تكون أكثر ثباتاً من شوارد الفينوكسيد بسبب مشاركة مجموعة النيترو بالحادثة الطنينية:



جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY



كذلك نلاحظ زيادة الحموضة بزيادة عدد المجموعات الساحبة على الفينول



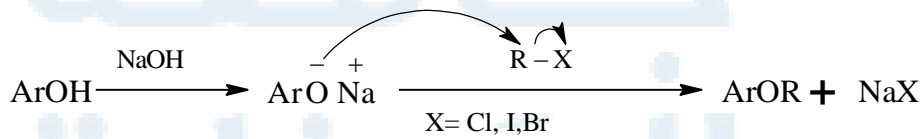
ثانيا تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية:

١- التفاعل مع المشتقات الهالوجينية: تعتبر الفينولات نيوكليوفيلات ضعيفة وذلك بسبب الفعل

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

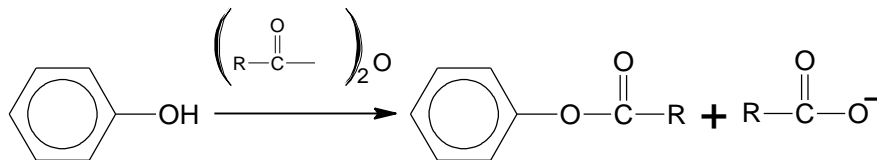
لاستخدم الفينولات في تفاعلات التبادل النيوكليوفيلية بسبب الخواص النيوكليوفيلية الضعيفة

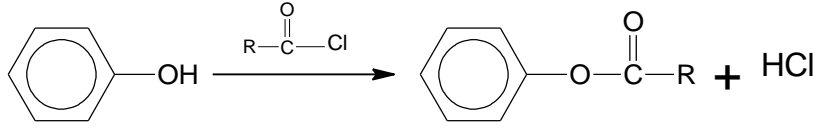
للفينولات وإنما تستخدم أملاحها مع المعادن القلوية (الفينوكسيدات).



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

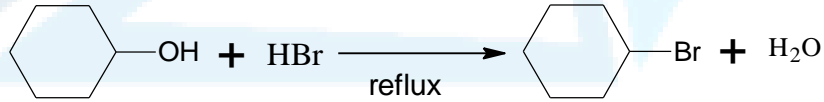
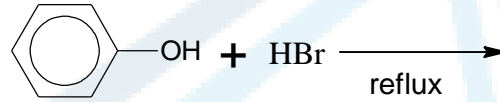
لتعطي استرات، وهذه التفاعلات مشابهة تماماً لتفاعلات الكحولات مع هذه المركبات.



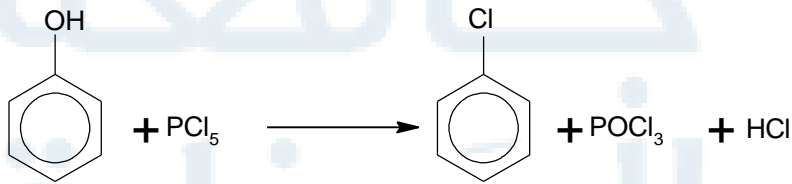


٣-استبدال مجموعة الهيدروكسيل:

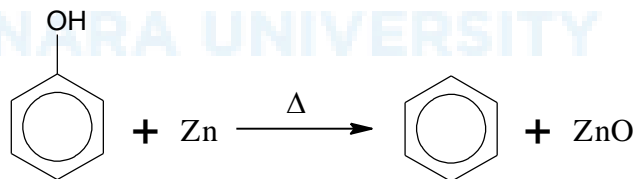
من التفاعلات التي تشير إلى أن الرابطة C-O في الفينولات أقوى من الرابطة C-O في الكحولات هو عدم تكون بروم البنزن عند تسخين الفينول مع حمض بروم الهيدروجين .



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



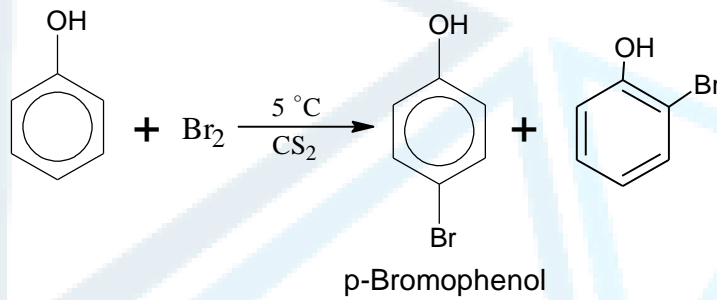
يؤدي تسخين الفينول مع مسحوق التوتياء في درجات الحرارة المرتفعة إلى الحصول على الفحم الهيدروجينية الموافقة:



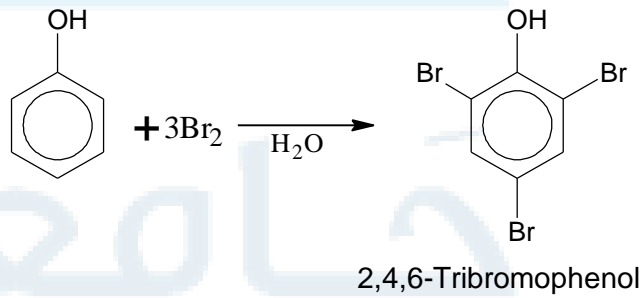
ثالثا تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية المشتركة مع جميع الجمل العطرية Electrophilic

Substitution Reactions

١- البرومة: Bromination

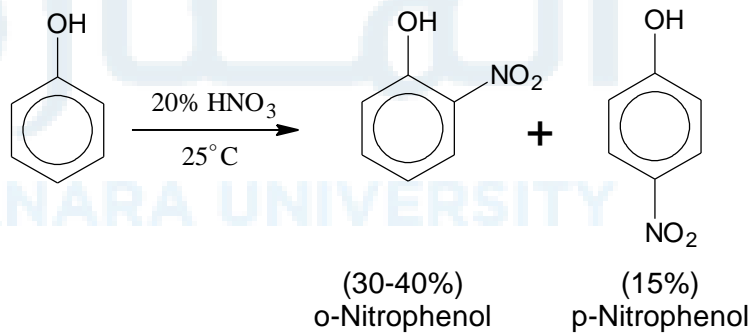


تتم برومة الفينول في وسط مائي بسرعة كبيرة وتؤدي إلى الحصول على ٢، ٤، ٦- ثلاثي بروم الفينول:



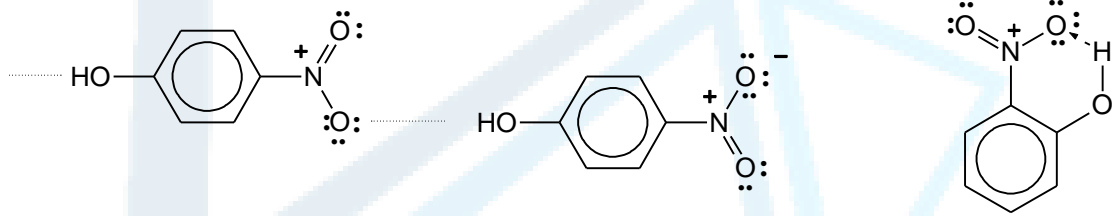
٢- النتزجة Nitration: يتفاعل الفينول مع حمض الأزوت الممدد ويعطي مزيج من (-o) و (-p)

نيتروفينول:



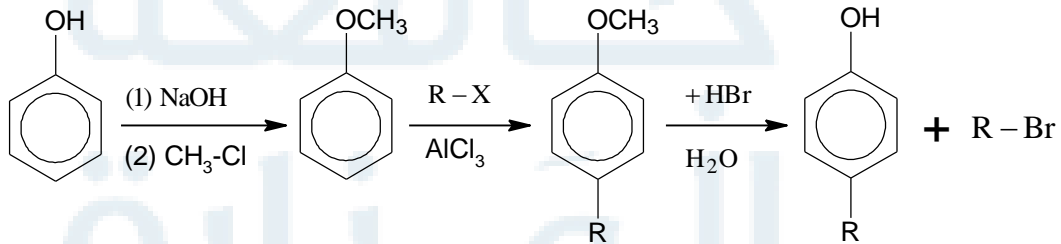
يمكن فصل المماكين (-o) و (-p) عن بعضهما بواسطة الجرف ببخار الماء Steam Distillation

ملاحظة المماكب أورتو نترو فينول أكثر تطائرا بسبب امكانية تشكل الرابطة الهيدروجينية الداخلية فيه
 Intramolecular Hydrogen bond و بالتالي تمنع الارتباط بين جزيئاته اما المماكب بارا نترو فينول اقل
 تطائرا بسبب امكانية تشكل الرابطة الهيدروجينية بين جزيئاته Intermolecular Hydrogen bond مما
 يسبب تجمعا بين جزيئاته



٢- - تفاعل فريدل-كرافت الألكلة: Alkylation :

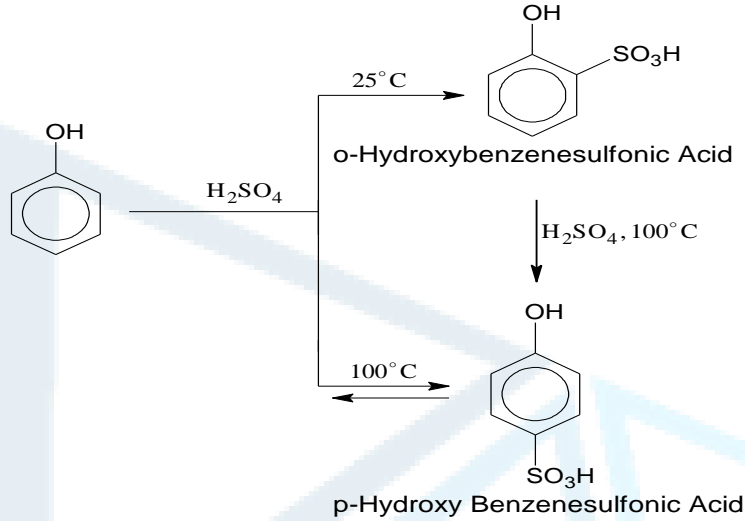
من الضروري حماية الزمرة الفينولية بتحويلها إلى وظيفية ايترية قبل إجراء تفاعل الألكلة والأسيلة ثم
 تحريرها بمجرد انتهاء الألكلة أو الأسيلة وذلك نظرا لإمكانية حدوث التفاعل بين زمرة الهيدروكسيل وحمض
 لويس :



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

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

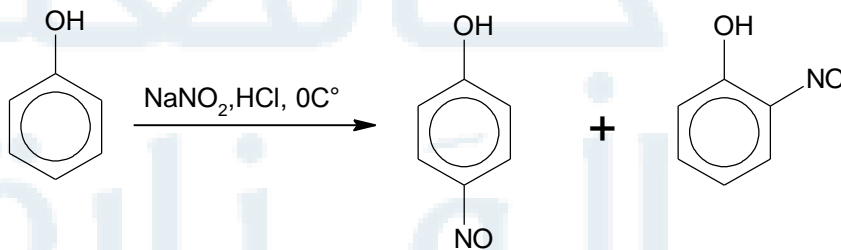
التفاعل بالدرجة 100 °C



رابعا تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية الخاصة بالنوى المنشطة

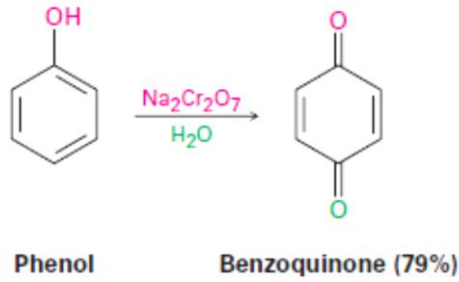
١- النترزة Nitrosation :

تتفاعل الفينولات مع حمض الآزوتي ويتشكل الماكب بارا نيتروزو فينول بشكل رئيسي وأثار ضئيلة من أورثو نيتروزو الفينول، وتتم النترزة بسهولة على الرغم من أن أيون النيتروزونيوم Nitrosonium Ion كاشف إلكتروفيلي ضعيف الفعالية وهذا يشير إلى الفعالية الشديدة للحلقة في مركب الفينول ومشتقاته:

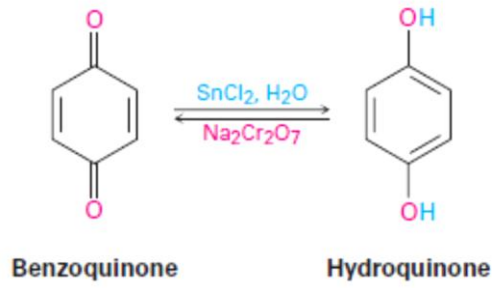


2- الأكسدة Oxidation: تتم أكسدة الفينول بوجود كرومات الصوديوم ليعطي البنزوكينون او

Cyclohexa2,5 diene-1,4-dione

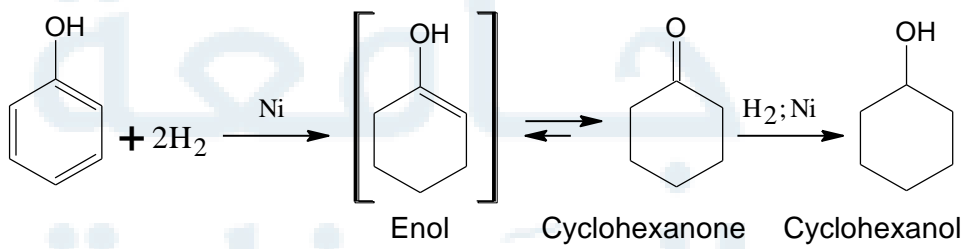


يمكن إرجاع البنزوكينون إلى هيدروكينون باستخدام عوامل مرجعة مثل NaBH_4 , SnCl_2



3- الهدرجة Hydrogenation: تسمح الهدرجة الواسطية للفينول بالحصول على حلقي الهكسانول

ويتشكل كمركب وسطي حلقي الهكسانون:



الأمينات العطرية

AROAMTIC AMINES

Introduction مقدمة

تعتبر الأمينات العطرية مشتقات للنشادر حيث يمكن ان ترتبط مجموعة الأمينو مباشرةً 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 $AR-NH_2$. Primary Amines

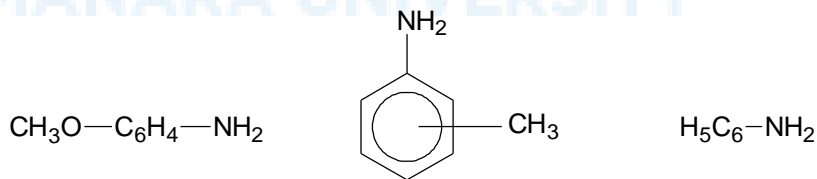
ثانوية Ar_2NH Secondary

ثالثية Ar_3N . Tertiary

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

أولا التسمية Nomenclature :

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

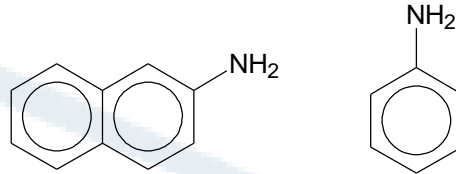


Anizidine(o,m,p)

Toluidine (o,m,p)

Aniline

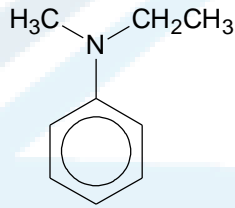
تسمى الأمينات العطرية الأولية باسم الفحم الهيدروجيني مسبقاً بكلمة أمينو Amino. او تسمى أيضاً بإضافة اللاحقة أمين amine إلى اسم الجذر المشتق من الفحم العطري أو إلى اسم الفحم العطري.



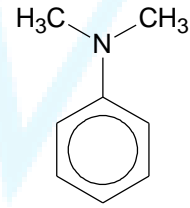
β -Naphthylamine

Phenylamine
(Bezenamine)

تسمى الأمينات الثانوية والثالثية كنواتج تبادل ذرتي الهيدروجين الوظيفيتين في الامين الاولي كما يلي :



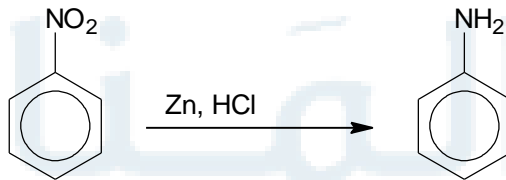
N-Ethyl-N-Methylaniline



N,N-Dimethylaniline

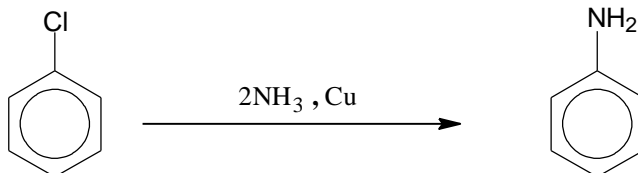
ثانياً تحضير الأمينات العطرية Preparation of Aromatic Amines

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



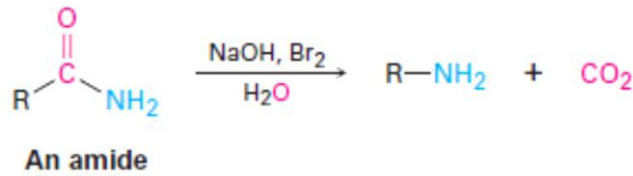
٢- انطلاقاً من كلور البنزن: يتم استبدال ذرة الكلور بمجموعة امينو وذلك بمعالجته بالنشادر في درجة

حرارة مرتفعة و ضغط مرتفع و بوجود وسيط من النحاس

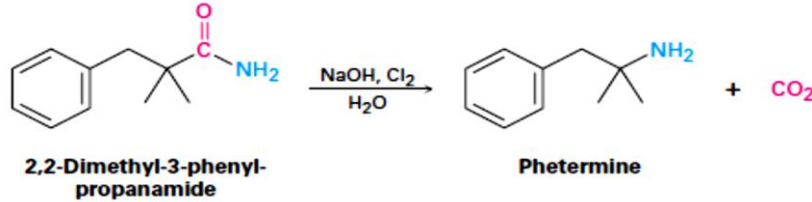


٣- إعادة ترتيب هوفمان: حيث يعالج الاميد غير المستبدل مع اساس قوي في وسط مائي حاوي على البروم

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

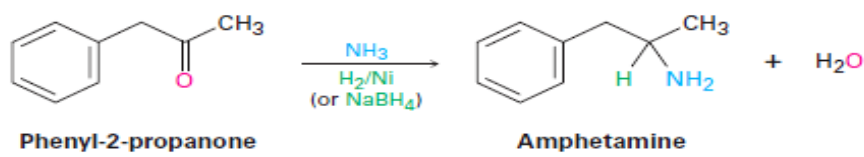


مثال



٤- الإرجاع الاميني للالدهيدات و الكيتونات Reductive amination of aldehydes and ketones

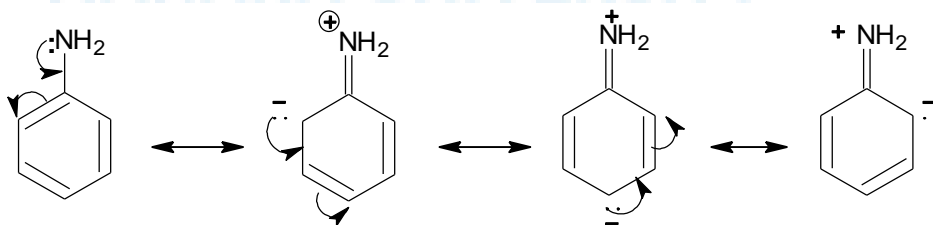
يتم التفاعل في خطوة واحدة بوجود الامونيا و عامل مرجع كالهيدروجن بوجود النيكل



ثالثا البنية والفعالية Structure and Reactivity

يشارك الزوج الإلكتروني الحر لذرة الآزوت بالحادثه الطنينية مع الإلكترونات π في الحلقة العطرية، حيث

يمكن تمثيل الفعل +R لمجموعة الأمينو بالصيغ المحددة التالية:



رابعاً الخواص الكيميائية Chemical Properties

١- خواص المجموعة NH₂ :


١- الخاصة الأساسية: تعتبر الأمينات العطرية أقل أساسية من الأمينات الأليفاتية نتيجة مشاركة الزوج

الإلكتروني الحر على الآزوت في الحادثة الطينية مع الإلكترونات π في الحلقة العطرية. يؤدي وجود

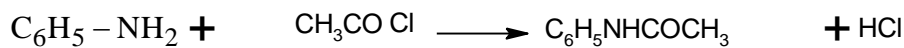
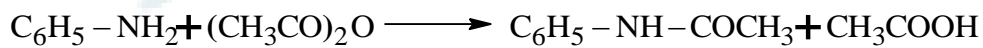
زمر ساحة كالنترو أو -CN على الحلقة العطرية إلى انقاص اساسية الانيلين في حين ان المجموعات

مثل -OCH₃, CH₃, NH₂ تؤدي إلى زيادة الاساسية

يوضح الجدول التالي زيادة الاساسية وفقا للزمر الوظيفية الموجودة

	Substituent, Y	pK _a	
 Stronger base Weaker base	-NH ₂	6.15	Activating groups
	-OCH ₃	5.34	
	-CH ₃	5.08	
	-H	4.63	Deactivating groups
	-Cl	3.98	
	-Br	3.86	
	-CN	1.74	
	-NO ₂	1.00	

٢- التفاعل مع كلوريدات الحموض الكربوكسيلية وبلاماءاتها:



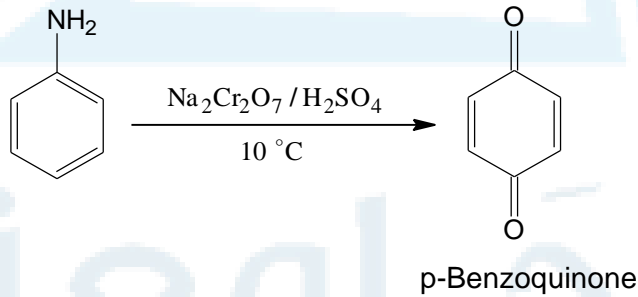
Acetanilide



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



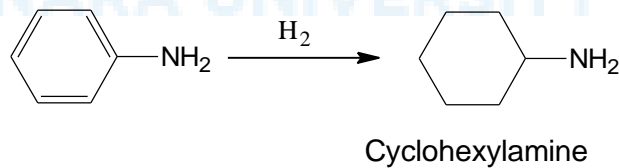
٤- الأكسدة : تؤدي أكسدة الأنيلين بالمزيج الكرومي إلى الحصول على p- بينزوكينون:



خامساً تفاعلات النواة العطرية

١- الهدرجة: Hydrogenation: تؤدي هدرجة الأنيلين بالهيدروجين بوجود وسيط إلى تشكل حلقي

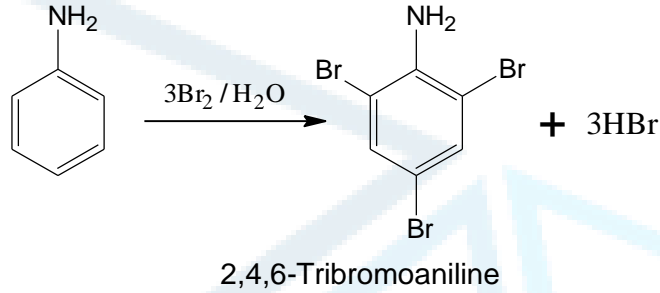
هكسيل أمين



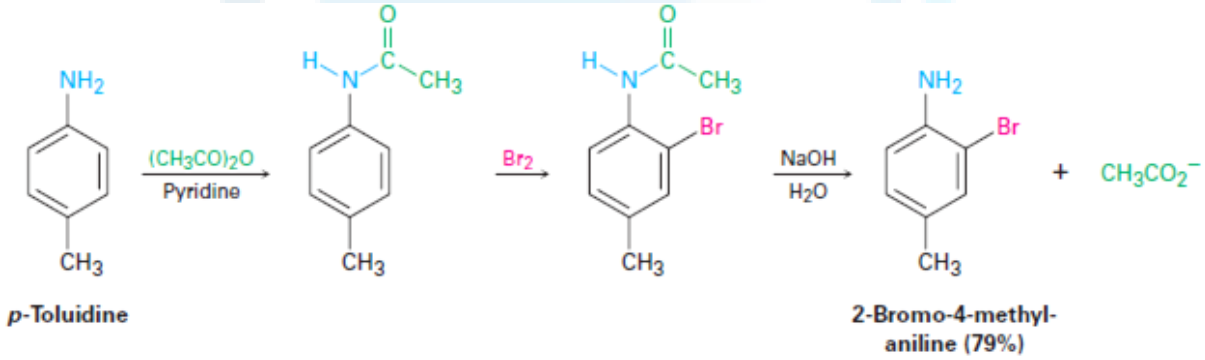
٢- تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية العامة للأنيلين و الفحوم الهيدروجينية

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

الأنيلين



يمكن الحصول على أحادي بروم الأنيلين عن طريق تثبيط النواة العطرية بتحويل الأنيلين إلى الأسيت أنيليد يلي ذلك برومة الأמיד الناتج ثم تحويل الأמיד الناتج إلى أمين مرة أخرى بواسطة الحلمة الأساسية:

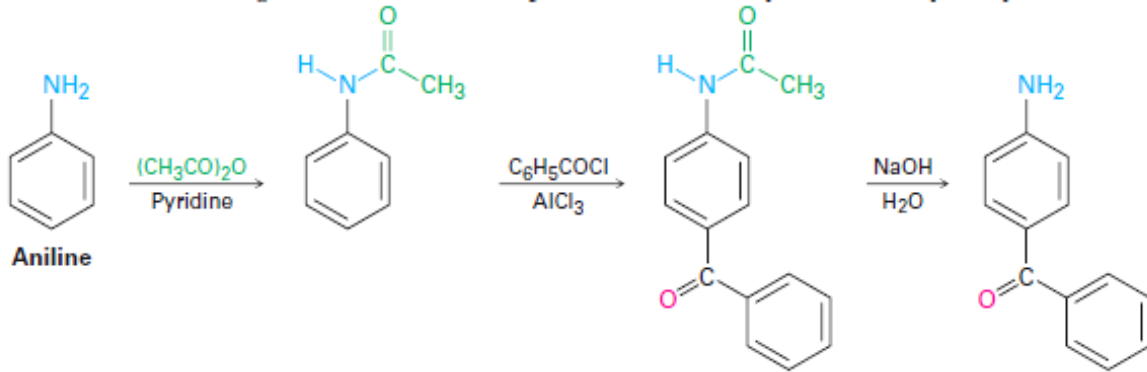


٢- تفاعلات فريدل كرافت Friedel Crafts Acylation يجب حماية المجموعة الامينية و ذلك بمفاعلها

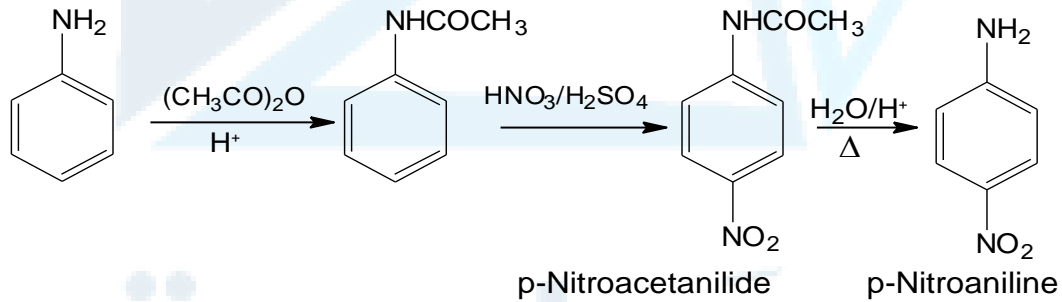
مع بلا ماء حمض الخل في وسط من البيريدين حيث ينتج الاسيت اميد الموافق و الذي يعطي بتطبيق

شروط اسيلة فريدل كرافت ناتج الاسيلة ثم نقوم بعملية الحلمة في وسط قلوي لتحرير الزمرة

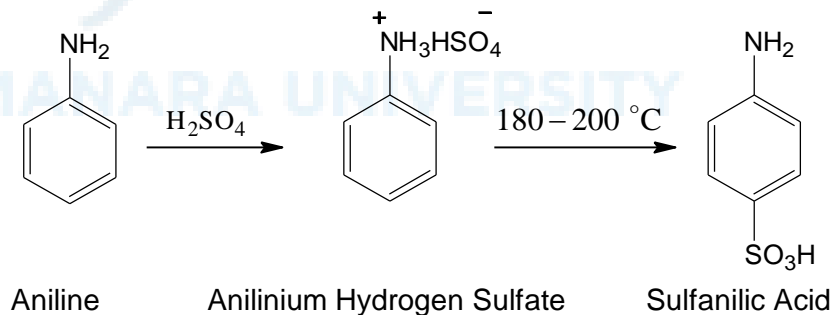
الحامية للأمين



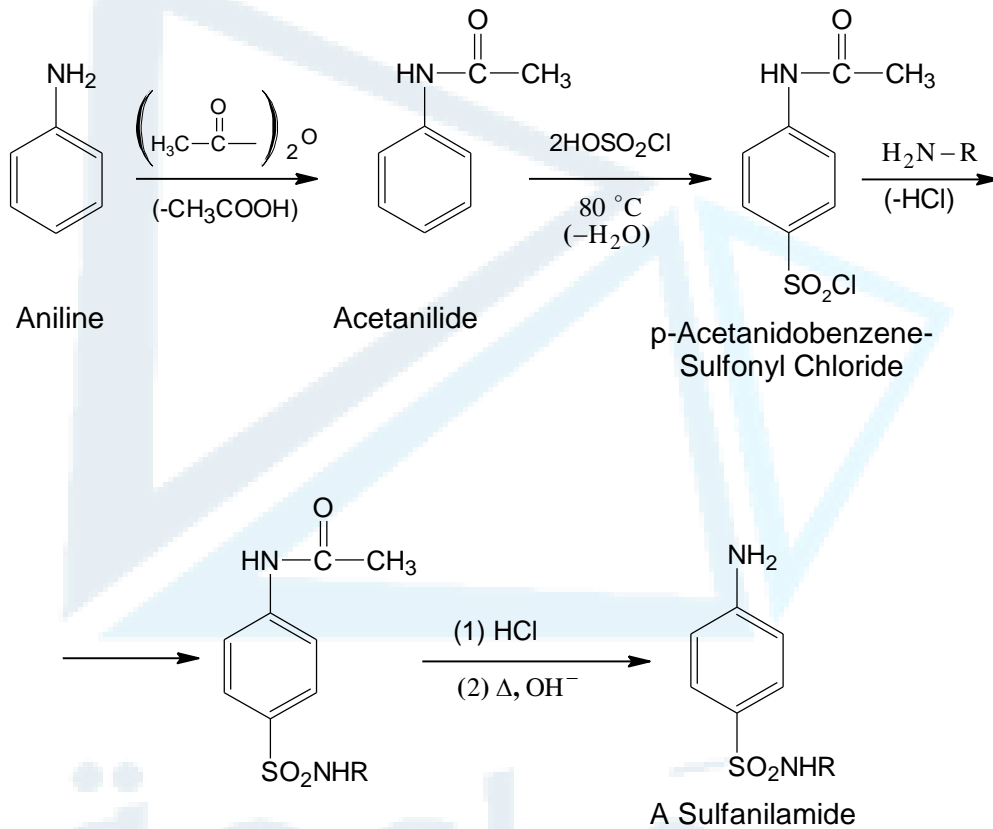
٣- النترجة Nitration: يفضل عند نترجة الأمينات العطرية تحويلها إلى أميدات وذلك بسبب حساسية مجموعة الأمين إلى الأكسدة بحمض الآزوت:



٤- السلفنة Sulfonation: يشكل حمض الكبريت المركز مع الأنيلين ملح كبريتات الأنيلينيوم الحامضية والتي تفقد جزيء ماء بالدرجة 200 °C لتعطي حمض السلفاميك Sulfamic Acid والذي يعاني إعادة ترتيب داخل الجزيء ليعطي حمض السلفانيليك:



٥- اصطناع أدوية السلفا: Synthesis of Sulfa Drugs



أملاح الديازونيوم

Diazonium Salts

مقدمة

تحتوي أملاح الديازونيوم على الزمرة الوظيفية ثنائية الأوت، وتكون هذه الزمرة مرتبطة بالحلقة العطرية من جهة، ومرتبطة بشرسبة معاكسة من جهة أخرى:



أولا التسمية Nomenclature

تسمى مركبات الديازونيوم باعتبارها أملاحاً لشرجبة الديازونيوم فنضع أولاً اسم الشاردة السالبة ثم اسم الفحم العطري متبوعاً بكلمة ديازونيوم:

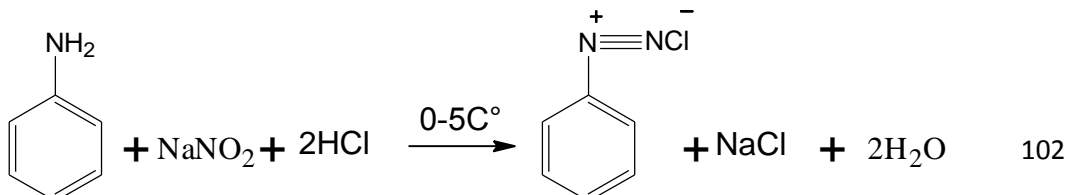


Benzene Diazonium
Sulfate

Benzene Diazonium
Chloride

ثانيا التحضير Preparation:

١- فعل حمض الأزوتي (الديازة) تحضر أملاح الديازونيوم من تفاعل الانيلين مع حمض الأزوتي

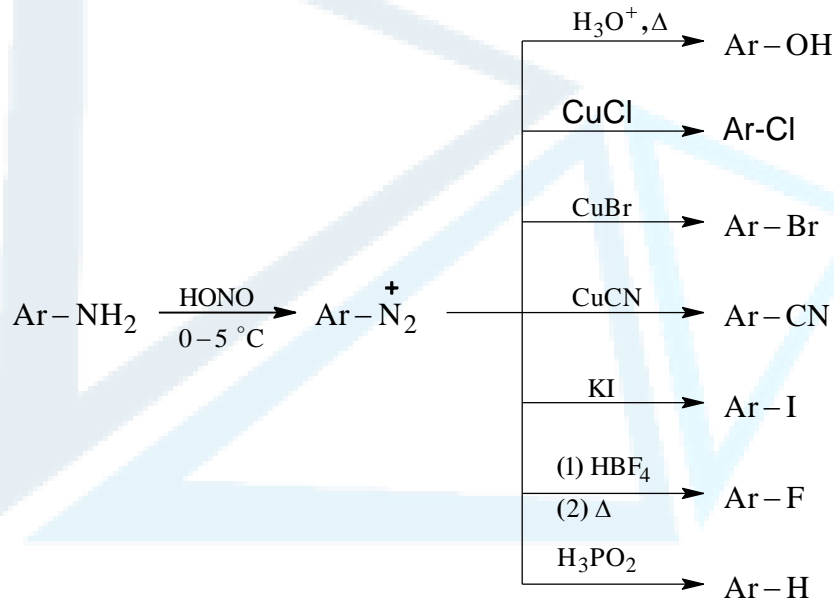




جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

ثالثا الخواص الكيميائية Chemical Properties

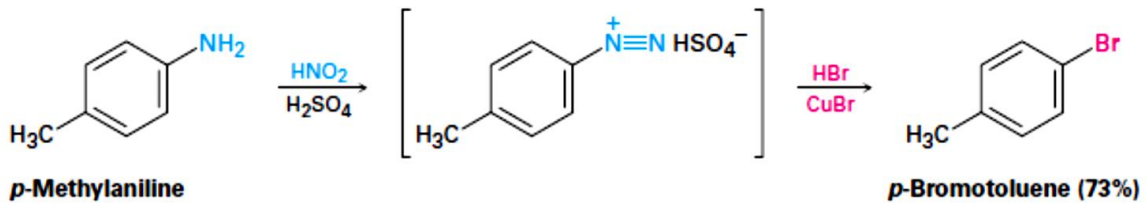
تحضر املاح الديازونيوم من تفاعل الأنيلين مع حمض الآزوتي وهذه الأملاح مفيدة لان مجموعة الديازونيو يمكن ان تغادر وتستبدل بنوكليوفيل في تفاعلات الاستبدال كما يلي



أ- تفاعلات الاستبدال التي تترافق مع انطلاق الآزوت:

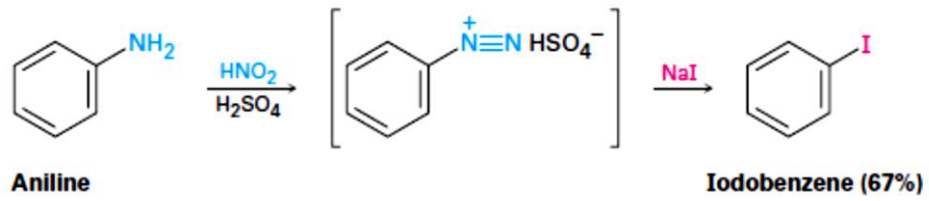
١- استبدال (-Br, -I) بـ N_2^+ (تفاعل ساندماير Sandmeyer Reaction)

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

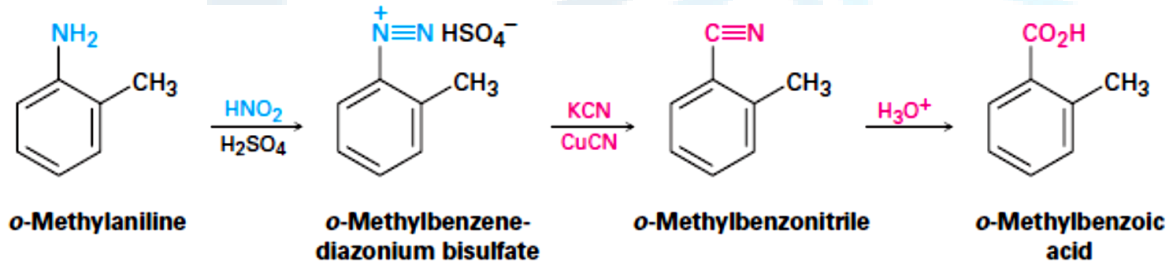




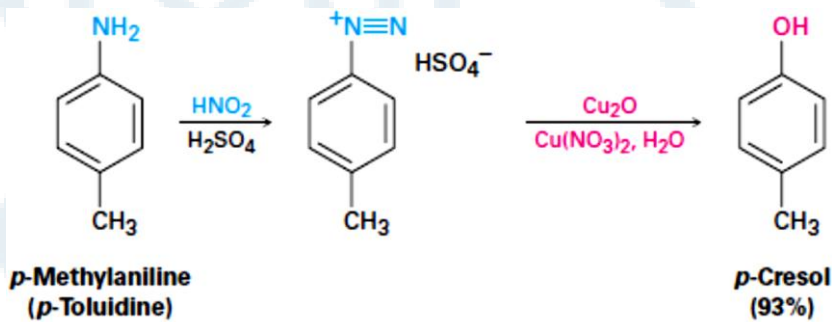
جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY



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 بالحلمة الحمضية كما في التفاعل التالي

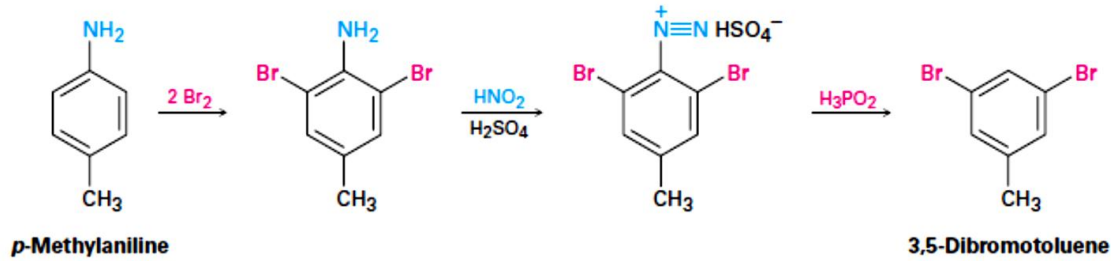


كما انه بالإمكان استبدال مجموعة الديازونيوم بمجموعة هيدروكسيل لإعطاء الفينول حيث يتم التفاعل بوجود اكسيد النحاسي و في وسط من نترات النحاس و الماء. هذا التفاعل مفيد عندما نريد ادخال مجموعة هيدروكسيل إلى الحلقة العطرية



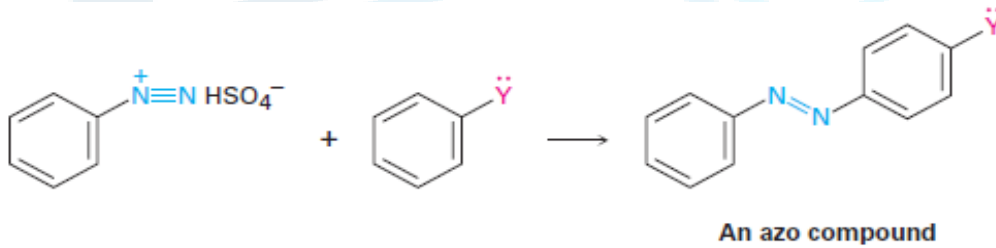
- يعطي إرجاع املاح الديازونيوم الارين الموافق و يتم هذا الإرجاع باستخدام حمض الفوسفور Hypophosphorous acid H_3PO_2

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



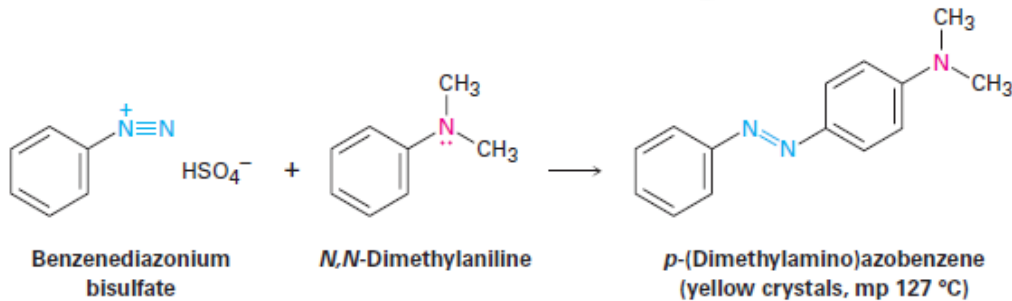
٢ - تفاعلات التزاوج Coupling Reactions:

تخضع أملاح الديازونيوم لتفاعلات تزاوج مع حلقات عطرية فعالة كالفينول والأنيلين معطية مركبات ملونة تسمى مركبات الأزو Azo compounds $Ar-N=N-Ar'$



where $Y = -OH$ or $-NR_2$

ان مركبات الأزو مستعملة على نطاق واسع حيث تستعمل كصبغات للملابس وكمواد ملونة مثل بارا دي ميتيل أمينو آزو البنزن والذي استعمل كمادة ملونة



المشتقات الكربونيلية العطرية

AROMATIC CARBONYLIC DERIVATIVES

Introduction مقدمة

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

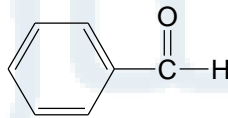
الألدهيدات العطرية Aromatic Aldehydes (عندما تكون مجموعة الكربونيل مرتبطة بذرة هيدروجين) .

الكي-tonات العطرية Aromatic Ketones عندما ترتبط مجموعة الكربونيل بمجموعة ألكيلية أو أربيلية إلى جانب ارتباطها بالحلقة العطرية.

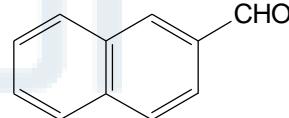
الألدهيدات العطرية:

أولا التسمية Nomenclature: تسمى الألدهيدات العطرية التي ترتبط فيها زمرة الألدheid مباشرةً

بالحلقة بإضافة اللاحقة كربألدheid Carbaldehyde إلى اسم الجملة الحلقية:

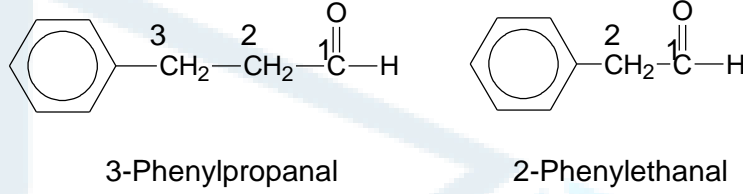


Benzenecarbaldehyde



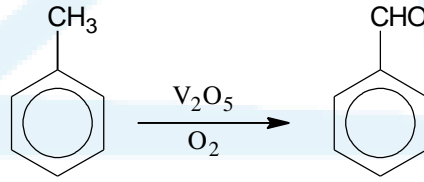
2-Naphthalene Carbaldehyde

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 :



ثانيا التحضير:

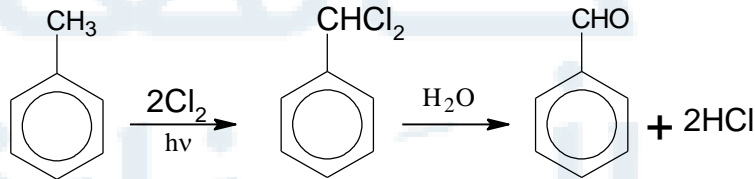
١- أكسدة التولوين: تتم أكسدة التولوين باستخدام خماسي أكسيد الفناديوم ليعطي البنزألدهيد



Benzaldehyde

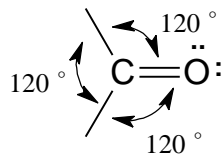
٢. حلمهة ثنائي كلورفينيل ميتان: يتم الحصول على ثنائي كلور البنزليدين انطلاقا من التولوين وتعطي

عملية الحلمهة البنزألدهيد



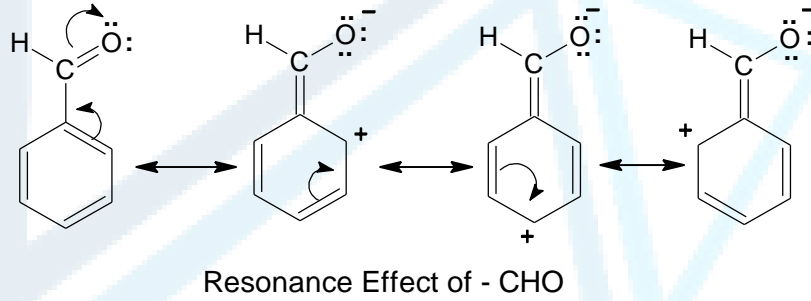
المجموعة الوظيفية والفعالية: Functional Group and Reactivity

أ- البنية: Structure: تملك مجموعة الكربونيل بنية مستوية.



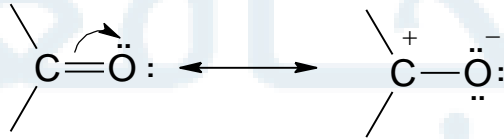
تقع جميع روابط الكربون في زمرة الكربونيل في مستوى واحد، لذلك فإن الزوايا بين الروابط تكون متساوية وتساوي ١٢٠° تقريباً.

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

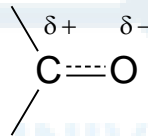


ب- الفعالية الكيميائية: إن مجموعة الكربونيل مجموعة مستقطبة بسبب انزياح الزوج الإلكتروني

لرابطة π إلى ذرة الأوكسجين الأكثر كهربية وتوجد مجموعة الكربونيل على شكل هجين بين الشكلين الحديين الآتين:



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



➤ بما أن مجموعة الكربونيل شديدة الاستقطابية فهي مهياة لهجوم الكواشف النيوكليوفيلية وبالتالي

تعطى تفاعلات ضم نيوكليوفيلية 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 والنواة 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، الأدلة).

III. يؤدي التأثير الطيني (-R أو -M) إلى (تخميل) النواة العطرية تجاه تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية،

وبالتالي تتم هذه التفاعلات بصعوبة أكبر مما هي عليه في حالة البنزن، ويتم توجيه المتبادلات الداخلة

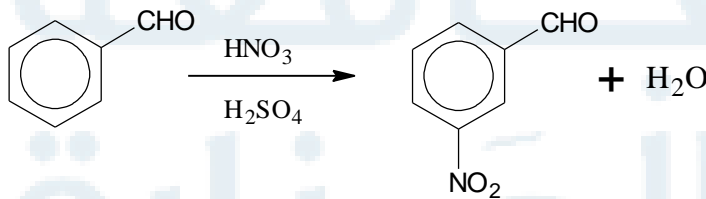
إلى الحلقة إلى الموقع (m).

الخواص الكيميائية: Chemical Properties

١- تفاعلات النواة العطرية:

أ- تفاعل النترجة تتوجه مجموعة النتروداخلة إلى الموقع ميتا بالنسبة للوظيفة الألدهيدية عند

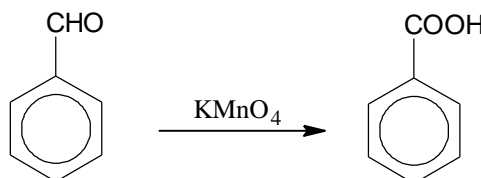
نترجة البنزالدهيد



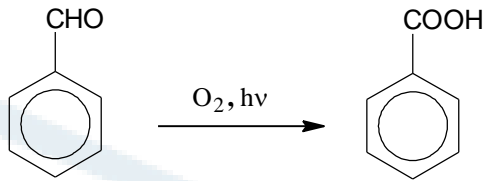
٢- الأكسدة : Oxidation

يملك البنزالدهيد خواص مرجعة ضعيفة فهو يرجع كاشف تولانز (محلول ماءات الفضة النشادرية) لكنه

لا يرجع محلول فهلنغ. يتأكسد بوجود برمنغنات البوتاسيوم ليعطي حمض البنزويك

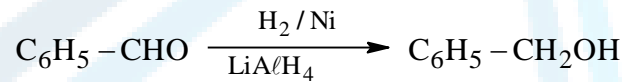


يعاني البنزالدهيد أيضاً تفاعل الأكسدة الذاتية Auto-Oxidation وذلك عند حفظه لفترات طويلة وتتسرع عملية الأكسدة بوجود الضوء والوسطاء (مثل أملاح المعادن) ويتشكل حمض البنزويك:

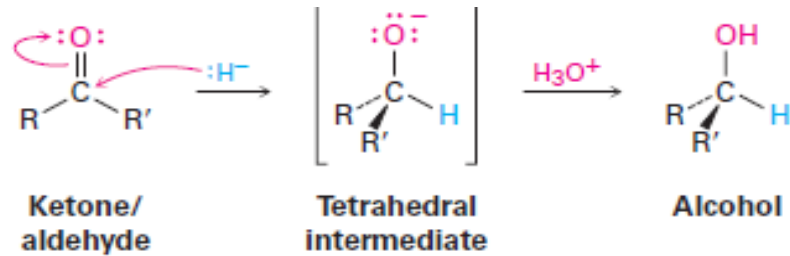


3- الإرجاع Reduction:

تؤدي الهدرجة بحضور الوسطاء H_2/Ni أو باستخدام هيدريد الليثيوم والألمنيوم إلى تشكل الكحول الموافق:



آلية التفاعل



تفاعلات الضم النيوكليوفيلية Nucleophilic Addition Reactions

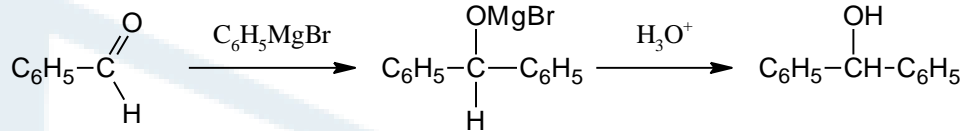
١- ضم سيانيد الهيدروجين HCN: يعطي هذا التفاعل مركب السيانهيدرين cyanohydrin وفق

MANARA UNIVERSITY

المعادلة

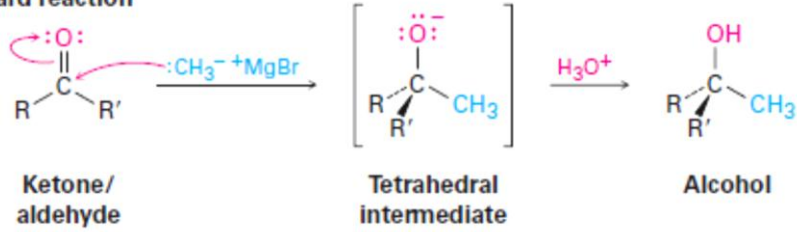


٢- ضم المركبات العضوية المعدنية: ناتج ضم كاشف غرينيار إلى الألدهيدات هو الكحول الثانوي

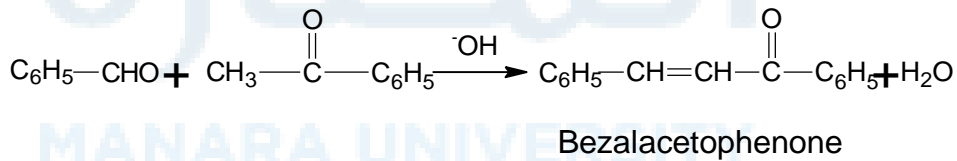
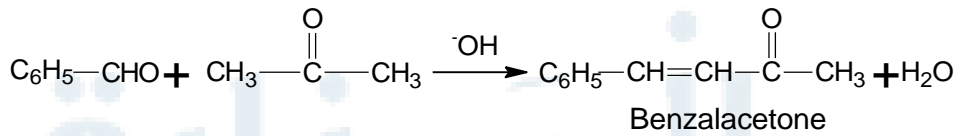
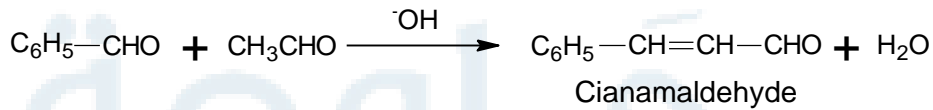


آلية التفاعل

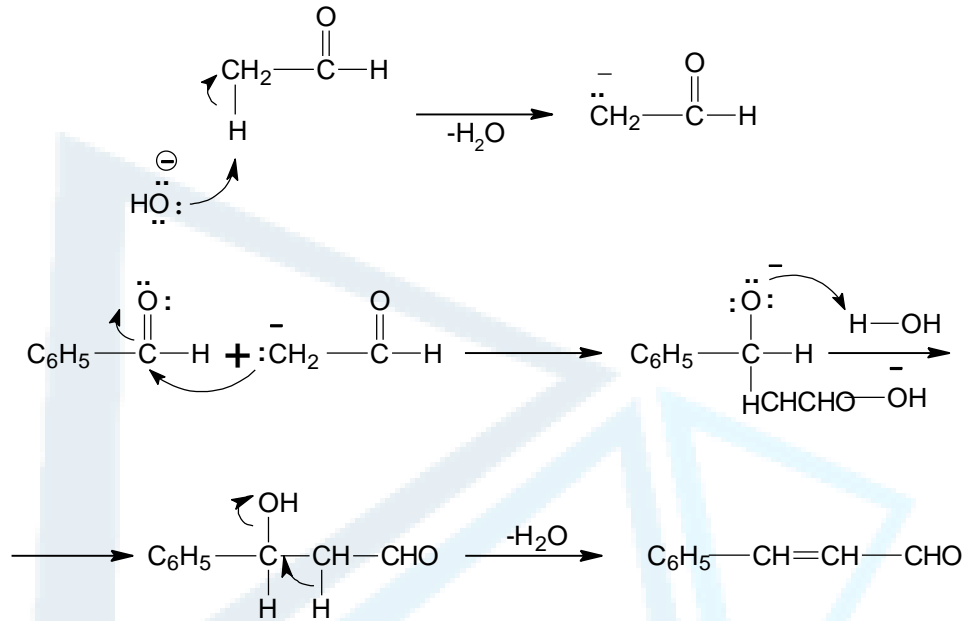
Grignard reaction



٣- تفاعل كلايزن-شميدت Claisen – Schmidt Reaction: يتم تكاثف ألدهيدين أو ألدهيد و كيتون في وسط قلوي معطيا ألدهيدات أو كيتونات غير مشبعة. وتسمى هذه التفاعلات بتفاعلات الألدلة -كرتنة



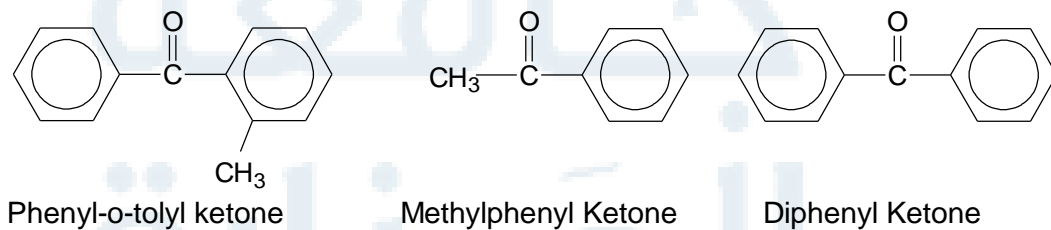
الالية



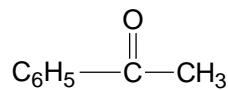
الكيتونات العطرية: Aromatic Ketones

أولا التسمية Nomenclature:

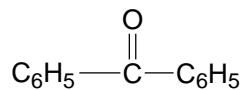
تسمى الكيتونات العطرية بأسماء الجذور المرتبطة بمجموعة الكربونيل متبوعة بكلمة كيتون:



تسمى أيضاً باستخدام اللاحقة phenone (فينون):



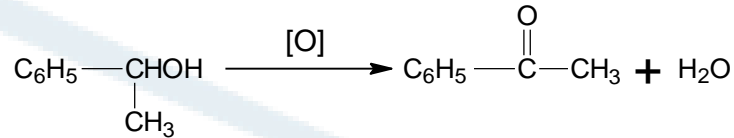
Acetophenone



Benzophenone

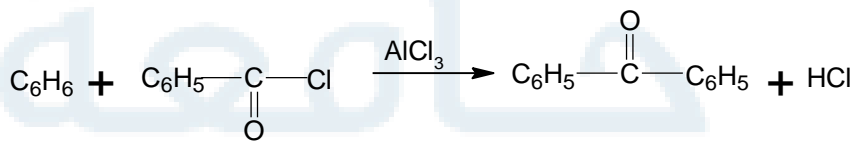
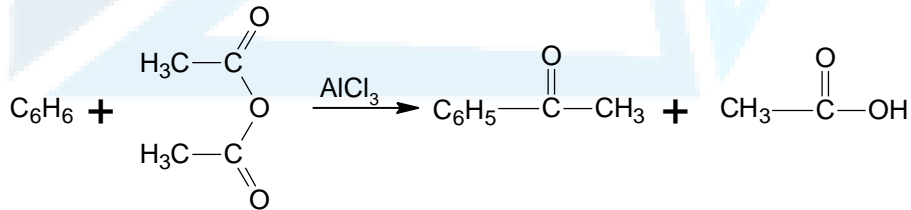
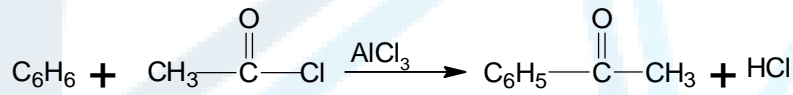
ثانيا التحضير : Preparation

١- تحضير بأكسدة الكحولات العطرية الثانوية: بوجود الاكسجين



٢- أسيلة الفحوم الهيدروجينية العطرية: باستخدام كلوريدات الحمض او بلا ماء الحمض و بوجود

حمض لويس



الخواص الكيميائية :Chemical Properties

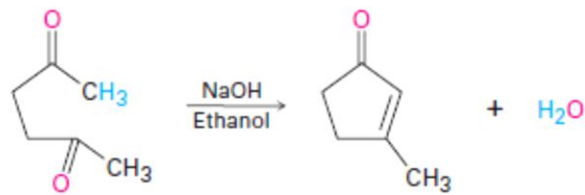
Intramolecular Aldol Reactions: يمكن ان يحدث تفاعل التكاثف ضمن الجزيئة الواحدة في

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

cyclopentenone

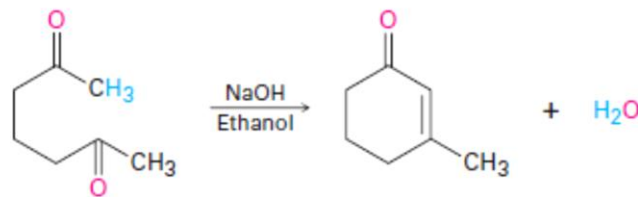


جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY



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

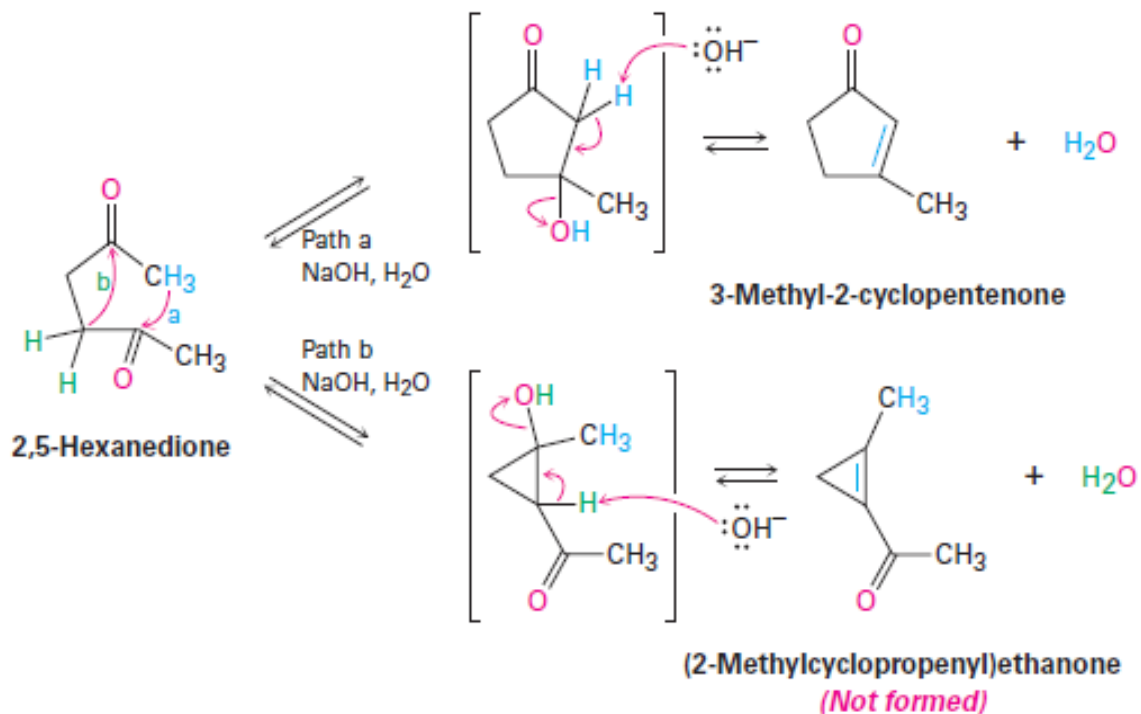
3-Methyl-2-cyclopentenone



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

3-Methyl-2-cyclohexenone

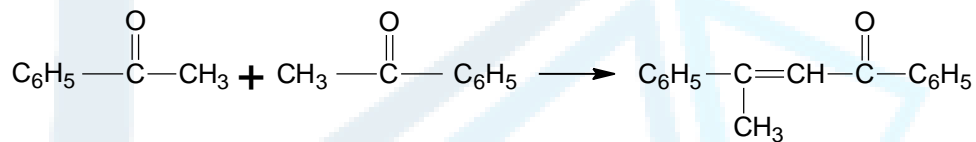
يتم هذا التفاعل وفقا للآلية التالية



٢- تكاثف كلايزن Claisen Condensation: تعطي الكيتونات العطرية المختلطة والتي تحوي على ذرات

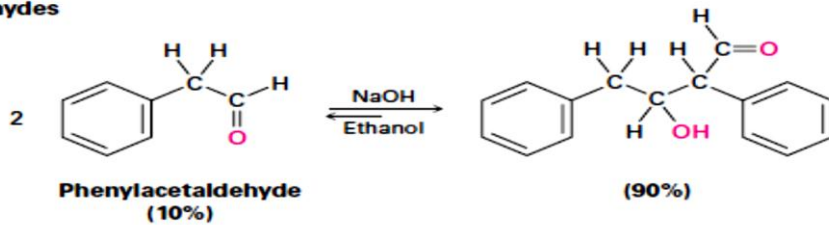
هيدروجين حركية (زلوقة) في الموقع α - بالنسبة لمجموعة الكربونيل تفاعلات تكاثف وتشكل الكيتونات

غير المشبعة:

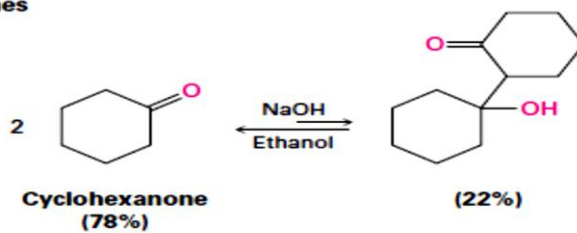


أمثلة على تكاثف كلايزن

Aldehydes



Ketones



الحموض الكربوكسيلية العطرية ومشتقاتها

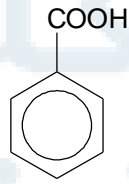
Aromatic Carboxylic Acids And Their Derivatives

الحموض العطرية أحادية الكربوكسيل **Aromatic Monocarboxylic Acids** :

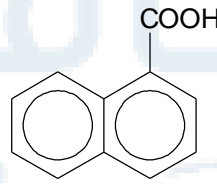
هي مركبات عطرية تحتوي على مجموعة الكربوكسيل (يرمز لهذه المجموعة اختصاراً بـ CO_2H أو COOH).

أولا التسمية **Nomenclature** :

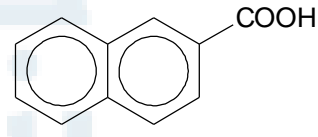
تسمى الحموض العطرية أحادية الكربوكسيل باسم الفحم الهيدروجيني العطري الموافق مسبقاً بكلمة حمض ومتبوعاً باللاحقة وئيك (oic).



Benzoic Acid

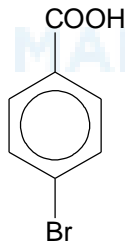


α -Naphthoic Acid

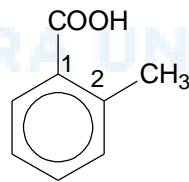


β -Naphthoic Acid

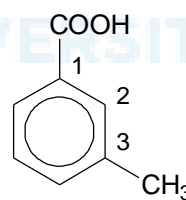
تسمى المركبات المشتقة من حمض البنزويك باسم الحمض مسبقاً بأسماء المتبادلات الأخرى المرتبطة



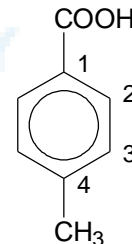
p-Bromobenzoic Acid



2-Methylbenzoic Acid



3-Methylbenzoic Acid

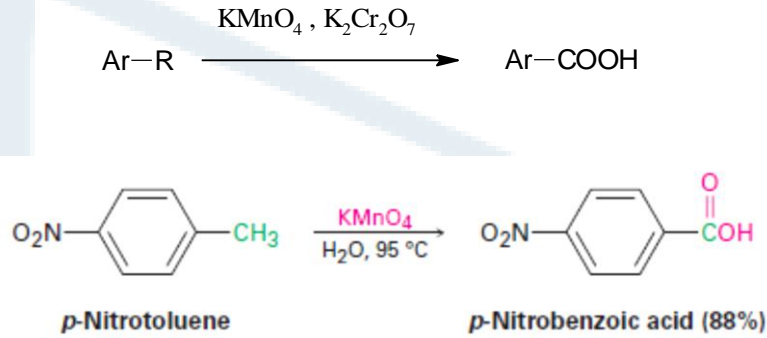


4-Methylbenzoic Acid

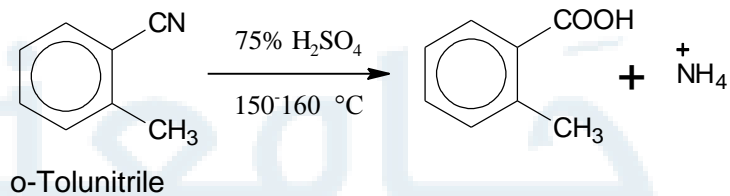
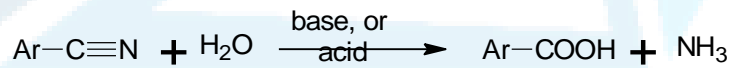
أمثلة:

ثانيا التحضير : Preparation

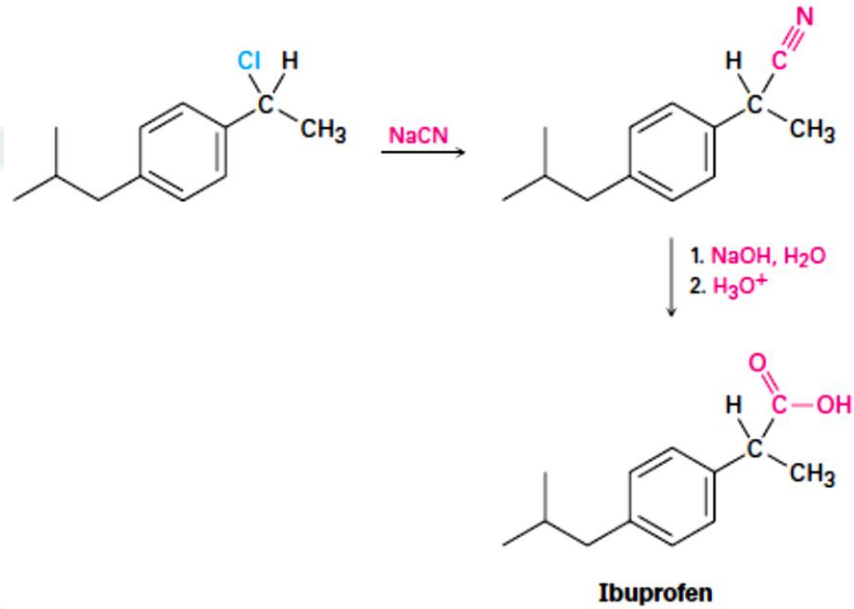
١- أكسدة مركبات ألكيل البنزن: باستخدام برمنغنات البوتاسيوم أو كرومات البوتاسيوم



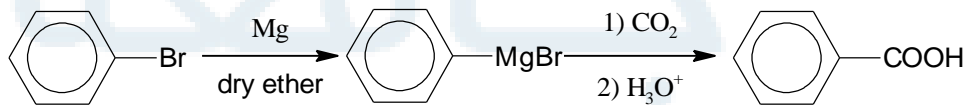
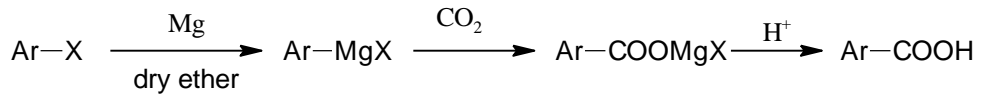
2- إمامة النتريلات: Hydrolysis of nitriles يتم ذلك في وسط حمضي أو قلوي



من تطبيقات هذا التفاعل اصطناع الايبوبروفين



٣-تفاعل كاشف غرينيار مع ثنائي أوكسيد الكربون:



ثالثا 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 ديمر نتيجة تشكيلها روابط هيدروجينية بين جزيئاتها، كما إن الحموض العطرية الدنيا قابلة للجرف ببخار الماء.

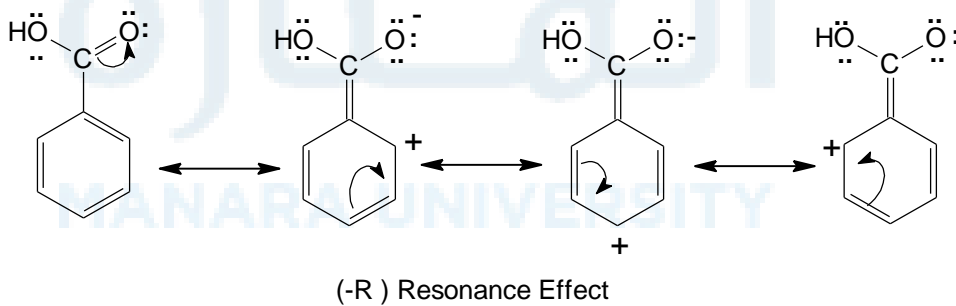


رابعا المجموعة الوظيفية والفعالية Functional Group and Reactivity:

1- بنية المجموعة الكربوكسيلية The Structure of Carboxylic Group

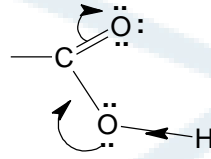
تملك المجموعة الكربوكسيلية بنية مستوية، حيث تقع الذرات الثلاث المرتبطة بذرة كربون الزمرة الكربوكسيلية في نفس المستوي، وتملك كل من ذرة كربون وذرة أكسجين الزمرة الكربونيلية تهجيناً من النوع SP^2 :

عندما ترتبط المجموعة الكربوكسيلية بنواة عطرية فإنها تمارس على هذه النواة فعلاً طنينياً ساحباً (-R)، وذلك بسبب الترافق الحاصل بين مجموعة الكربونيل في هذه المجموعة والنواة العطرية كذلك تملك فعلاً تحريضياً (-I)، وبالتالي فهي تثبط النواة العطرية تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروليفية وتوجه هذه التفاعلات إلى الموقع ميتا.

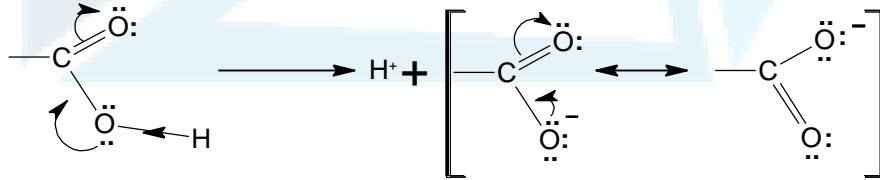


٢- Reactivity: الفعالية:

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



تتعلق 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:

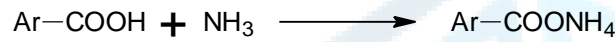
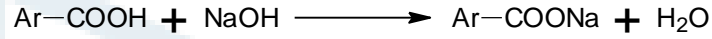


تملك المجموعة الكربوكسيلية مركزاً الكتروفيلياً هو ذرة الكربون في زمرة الكربونيل لذلك تعطي هذه المركبات تفاعلات تبادل نيوكليوفيلية وذلك بالهجوم على الكربون الوظيفي وهي من أهم التفاعلات التي تقوم بها الحموض الكربوكسيلية. تعطي مجموعة الكربوكسيل تفاعلات أخرى مثل نزع CO₂ ونزع الماء.


خامسا الخواص الكيميائية Chemical Properties :

١- الخاصية الحمضية Acidity Character: تملك الحموض الكربوكسيلية خاصية حمضية ضعيفة . تؤدي المتبادلات المانحة للإلكترونات إلى نقصان الحموضة بالمقابل وجود متبادلات ساحبة للإلكترونات يؤدي إلى زيادة الحموضة.

تتفاعل الحموض الكربوكسيلية العطرية بسبب خاصتها الحمضية مع: المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم . بيكربونات الصوديوم . و النشادر . حيث تعطي مع هذه المركبات أملاحاً ذوابة ويستفاد من هذه الخاصة في فصل الحموض عن المركبات العضوية الأخرى:

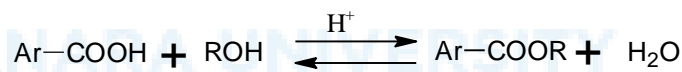


فيما يلي جدول يوضح تأثير المتبادلات على الحموضة

	Y	$K_a \times 10^{-5}$	pK_a	
 Stronger acid	-NO ₂	39	3.41	} Deactivating groups
	-CN	28	3.55	
	-CHO	18	3.75	
	-Br	11	3.96	
	-Cl	10	4.0	
	-H	6.46	4.19	
	-CH ₃	4.3	4.34	} Activating groups
	-OCH ₃	3.5	4.46	
Weaker acid	-OH	3.3	4.48	

٢-التفاعلات التي تتم بالهجوم على الكربون الوظيفي:

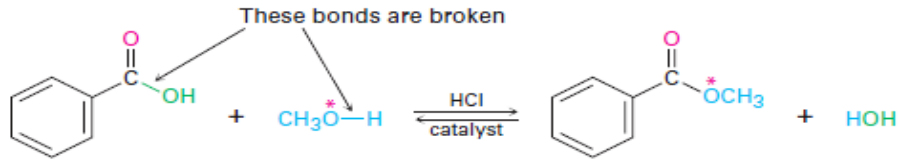
١- الأسترة: Esterification و تتم بتفاعل الحمض الكربوكسيلي مع الكحول في وسط حمضي



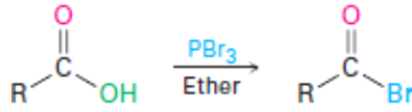
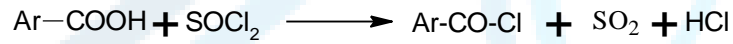
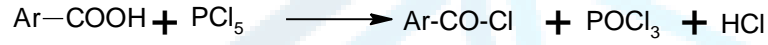
مثال



جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

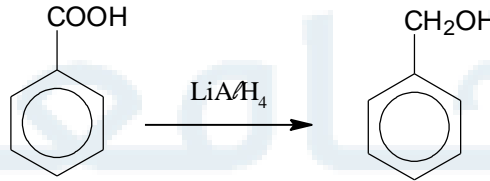


٢- الهلجنة: **Halogenation** تتم بمعالجة الحمض الكربوكسيلي بكلوريد الثيونيل او خماسي كلورو الفوسفور فينتج كلوريد الحمض الموافق أما استخدام ثلاثي بروم الفوسفور فيعطي بروميد الحمض الموافق



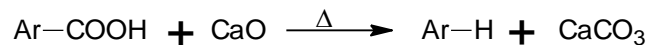
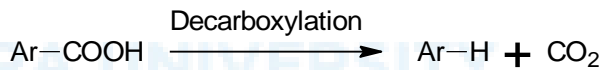
٣- الإرجاع **Reduction**: يرجع حمض البنزويك إلى كحول البنزيل باستخدام رباعي هيدريد الليثيوم

والالمنيوم

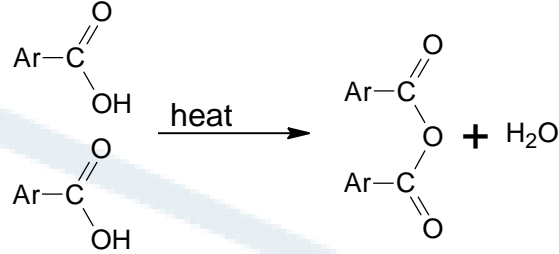


٣-تفاعلات الحذف التي تتدخل فيها مجموعة الكربوكسيل:

١- نزع الكربوكسيل: **Decarboxylation** يعطي الفحم الهيدروجيني الموافق

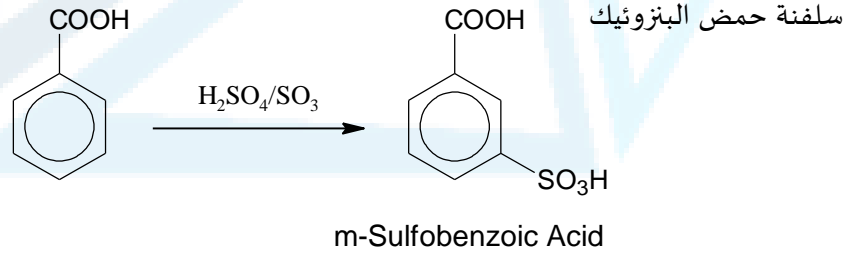


نزع الماء Dehydration: نحصل على بلاماء الحمض الموافق بالتسخين حتى ٨٠٠ درجة مئوية

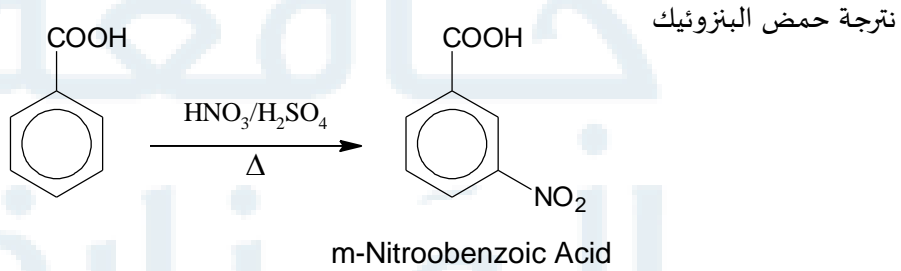


٤-التفاعلات التي تتم على النواة العطرية:

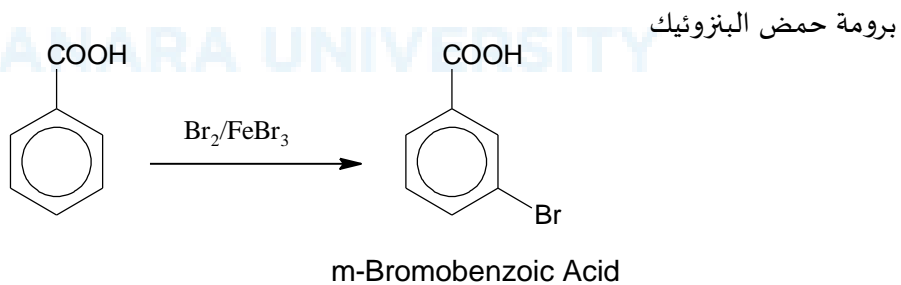
١- السلفنة: Sulfonation تدخل مجموعة السلفو على الموقع ميتا بالنسبة للوظيفة الكربوكسيلية عند



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



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

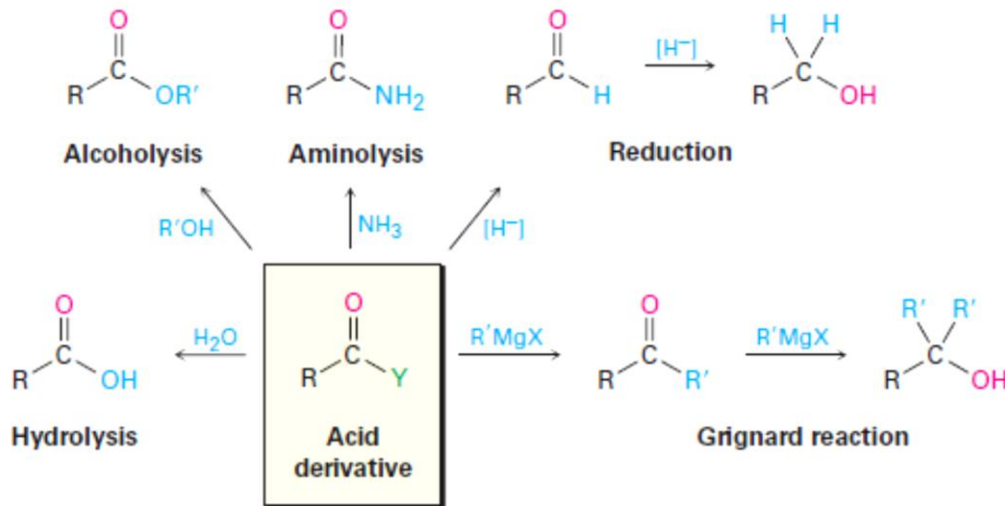


مشتقات الحموض الكربوكسيلية العطرية

: Derivatives of Aromatic Carboxylic Acids

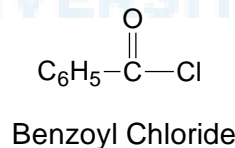
تحتوي مشتقات الحموض الكربوكسيلية على مجموعة الأسيل (ArCO أو Acyl Group) لذلك يطلق على هذه المركبات غالباً مركبات الأسيل. تسمى أيضاً بمشتقات الحموض الكربوكسيلية، لأنها تشتق من الحموض الكربوكسيلية باستبدال المجموعة (OH) في الحموض ببعض المجموعات الأخرى،

فيما يلي بعض التفاعلات الخاصة بمشتقات الحموض الكربوكسيلية



أولاً كلوريدات الأسيل: Acyl Chlorides

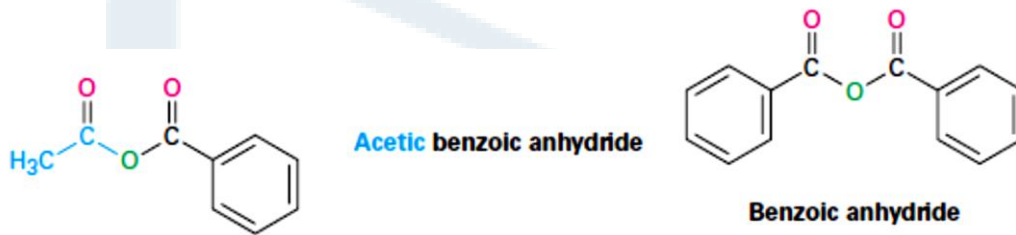
تدعى كلوريدات الأسيل بكلوريدات الحموض أيضاً وتسمى بحذف المقطع (يك) وكلمة (حمض) (ic acid) في الحمض وإبداله بالمقطع (يل (yl) وكلمة (كلوريد) (chloride) مثال:



ثانيا بلاماءات الحموض : Acid Anhydrides

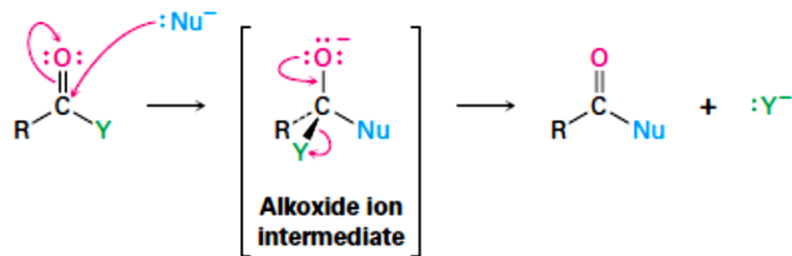
تسمى بلاماءات الحموض الكربوكسيلية بحذف كلمة حمض (Acid) من اسم الحمض الكربوكسيلية

وتضاف كلمة بلاماء الحمض Anhydride مثال:

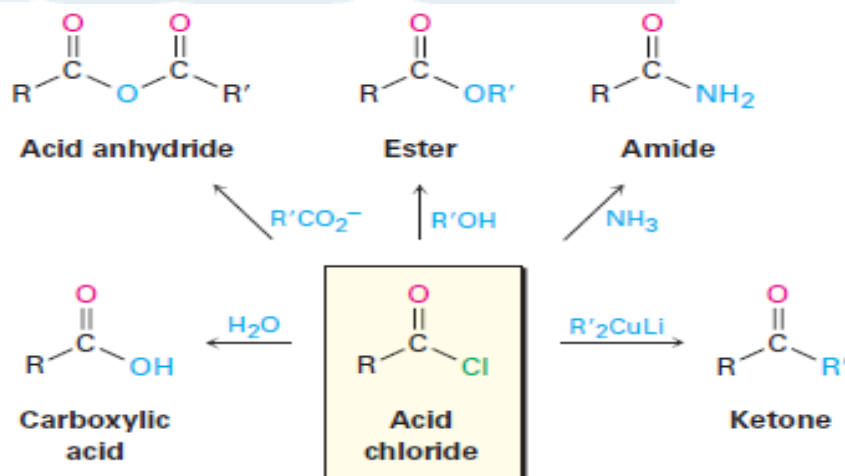


ثالثا الاستبدال النيوكليوفيلي على كربون الأسيل Nucleophilic Substitution of the

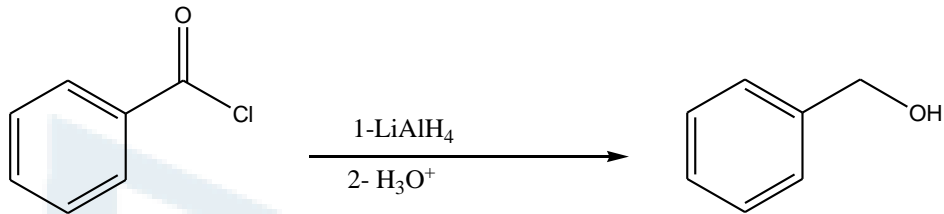
: Acyl Carbon



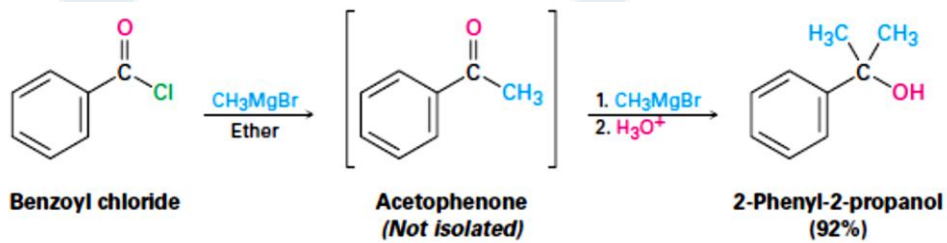
أمثلة



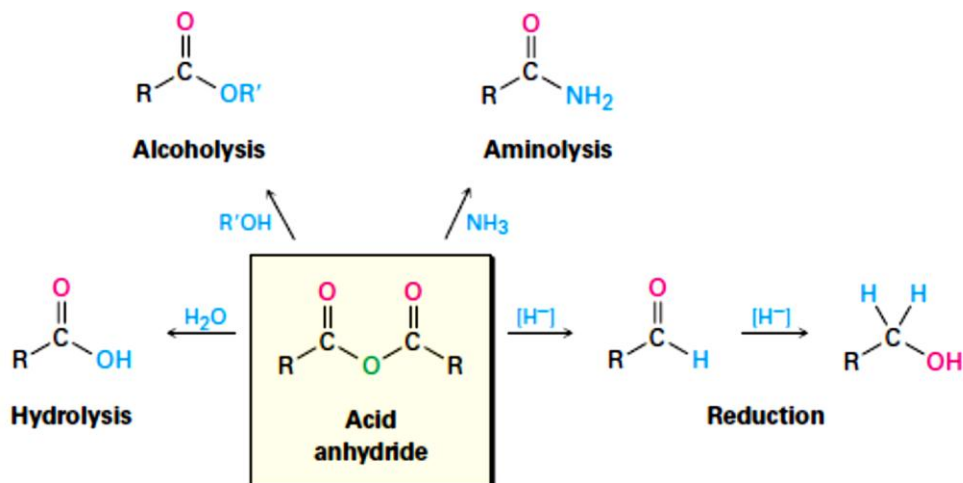
١-الإرجاع : يرجع كلوريد البنزويل إلى الكحول البنزيلي



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



أهم تفاعلات بلا ماء حمض البنزويك



المركبات الحلقية غير المتجانسة

Hetero cyclic compounds

مقدمة عامة General introduction

تقسم المركبات العضوية الحلقية عادة إلى :

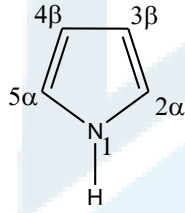
١- مركبات حلقية متجانسة وهذه قد تكون غير مشبعة مثل : السيكلوهكسان (Cyclohexane) ،
والسيكلوبنتان (Cyclopentane) ، وقد تكون أروماتية مثل البنزن (Benzene) ، والنفثالين
(Naphthalene) ومشتقاتهما .

٢- مركبات حلقية غير متجانسة وهذه قد تكون مشبعة مثل : التتراهيدروفوران (Tetrahydrofuran)
، وقد تكون أروماتية مثل : الفيوران (Furan) ، والثيوفن (Thiophene) وغيرهما .

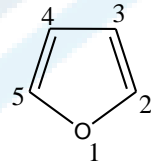
المركبات الحلقية اللامتجانسة هي المركبات التي تحوي في الحلقة بالإضافة إلى ذرات الكربون ذرات عناصر
اخرى كالأكسجين والنروجين. تدخل هذه المركبات في تركيب المنتجات الطبيعية مثل الكلوروفيل
وهيموغلوبين الدم الحموض النيوكليوفيلية الفيتامينات البنسلينات. يمكن لبعض المركبات الحلقية غير
المتجانسة الحاوية في حلقتها الاكسجين او الازوت مثل بلا ماءات الحموض الحلقية والاسترات الحلقية
والأميدات الحلقية أن تدخل بسهولة في التفاعلات التي يرافقها فتح للحلقة كتفاعلات الحلمة لذلك
لا تعتبر مركبات حلقية غير متجانسة حقيقية

أولا التسمية Nomenclature

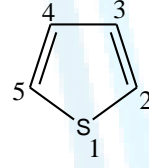
تختلف المركبات الحلقية غير المتجانسة فيما بينها ، بعدد الذرات المكونة للحلقة ، وبعدد وطبيعة الذرات غير المتجانسة ، وبدرجة الإشباع في الحلقة . بناءً على هذا الاختلاف تم تصنيف هذه المركبات تبعاً لعدد الذرات المكونة للحلقة إلى : حلقات ثلاثية (أوكسيران) ، ورباعية (أوكسيتان) ، وخماسية (الفوران) ، وستاسية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



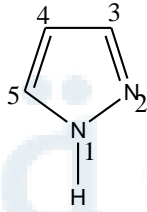
Pyrrole



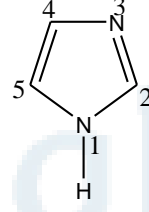
Furan



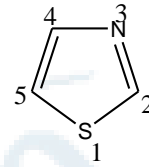
Thiophene



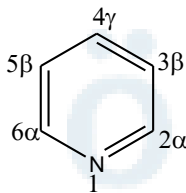
Pyrazole



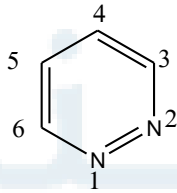
Imidazole



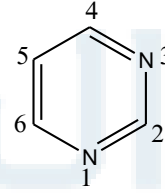
Thiazole



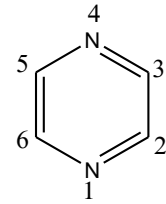
Pyridine



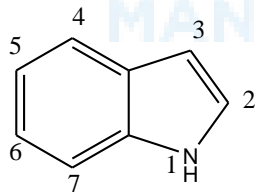
Pyridazine



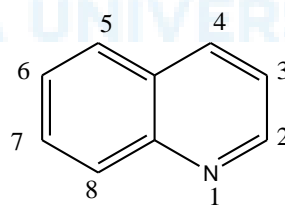
Pyrimidin



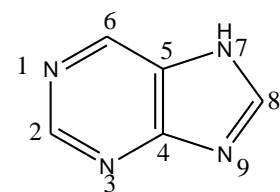
Pyrazine



Indole



Quinoline



Purine

قام الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) بوضع نظام عالمي 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 وفقا لقواعد متعارف عليها دوليا

- يشار إلى الذرة المغايرة بالوسمة آزا **aza** للدلالة على ذرة الازوت وبالوسمة أوكسا **oxa** للدلالة على ذرة الاوكسجين وبالوسمة تيا **thia** للدلالة على ذرة الكبريت . تسبق هذه الوسمة أحيانا بمقطع يدل على عدد الذرات المغايرة مثل دي **di** وثلاثي **Tri** ورباعي **Tetra**

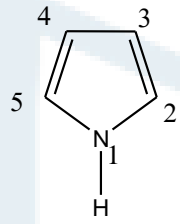
- يشار إلى حجم الحلقة وفقا لعدد ذرات الكربون ودرجة الاشباع كما هو مبين في الجدول الآتي

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

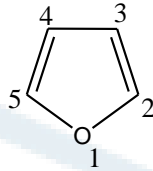
- يبدأ الترقيم في الحلقات غير المتجانسة ذات الذرة المغايرة بدءا من هذه الذرة وإذا حوت الحلقة على أكثر من ذرة مغايرة نبدأ بالأوكسجين ثم الكبريت ثم الأزوت بحيث تأخذ الذرة المغايرة الثانية أصغر

الأرقام وعند وجود ذرة أزوت مرتبطة بالهيدروجين و ذرة أزوت مرتبطة برابطة مضاعفة في حلقة

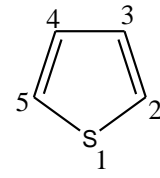
واحدة تأخذ ذرة الأزوت المرتبطة بالهيدروجين الرقم ١



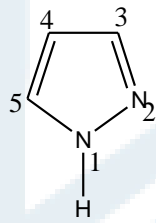
Azole



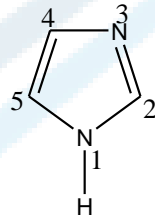
Oxole



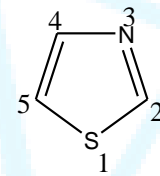
Thiole



1.2 Diazole



1.3 Diazole



1.3 Thiazole

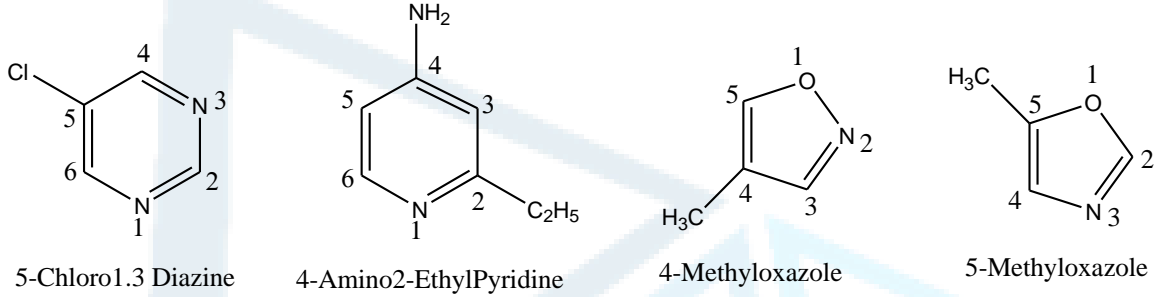
في حال وجود ذرتين لا متجانستين في الحلقة

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

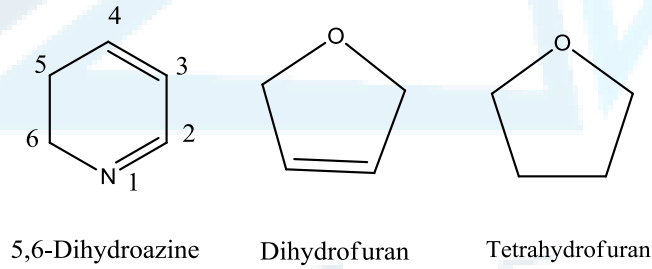
• عند وجود ذرتين مختلفتين سوف تكون الاسبقية للأوكسجين ، الكبريت ثم النتروجين :

المقطع	نوع الذرة
اوكساازا-Oxaza	الاوكسجين والنتروجين
ثيا ازا-Thiaza	النتروجين و الكبريت
اوكسا ثيا-Oxthia	الكبريت و الاوكسجين

- في حال وجود متبادلات مرتبطة بالحلقة نبدأ الترقيم بدءاً من الذرة المغايرة وفي الاتجاه الذي يعطي للمتبادلات اصغر الارقام وترتب الارقام بحسب الابدجية.



- يدل في المركبات غير المشبعة والمهدرجة جزئياً إلى مكان الهيدروجين وإلى عدد ذرات الهيدروجين وذلك بإضافتها إلى التسمية.

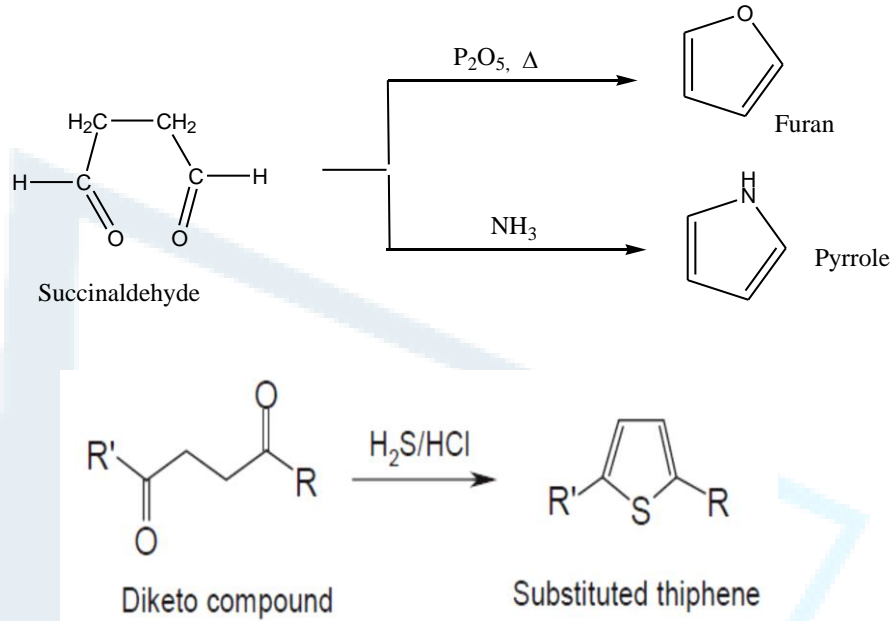


- يشار إلى الموقع 2 ، 5 في الحلقات غير المتجانسة الخماسية بالرمز α و α ، وإلى الموقع 3 ، 4 بالرمز β و β ، أما في الحلقات السداسية غير المتجانسة فيشار إلى المواقع 2 ، 6 بالرمز α و α ، وإلى الموقع 3 ، 5 بالرمز β و β . والموقع 4 بالرمز γ .

ثانياً الحلقات الخماسية الحاوية على ذرة مغايرة واحدة

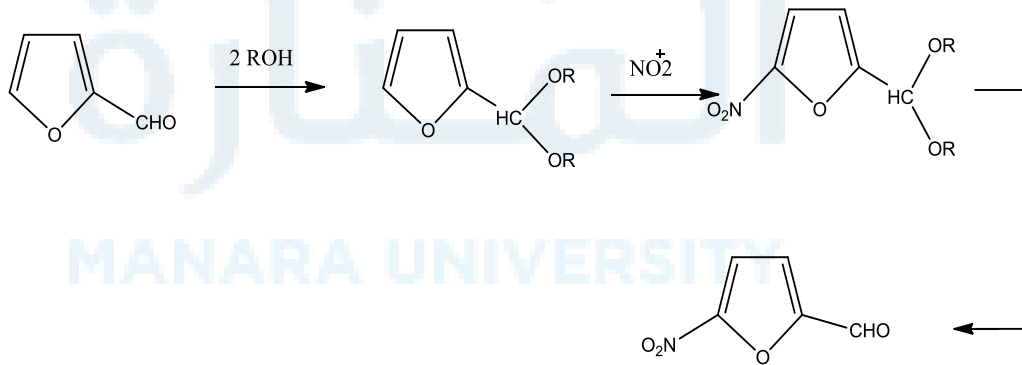
يعد الفوران والثيوفن والبيروول أبسط هذه المركبات ؛ وتحضر انطلاقاً من السكسين ألدهيد فيوجود مادة ماصة للماء كخماسي أكسيد الفوسفور ينتج الفوران أما بوجود النشادر ينتج البيروول أما بوجود

كبريت الهيدروجين ينتج الثيوفن



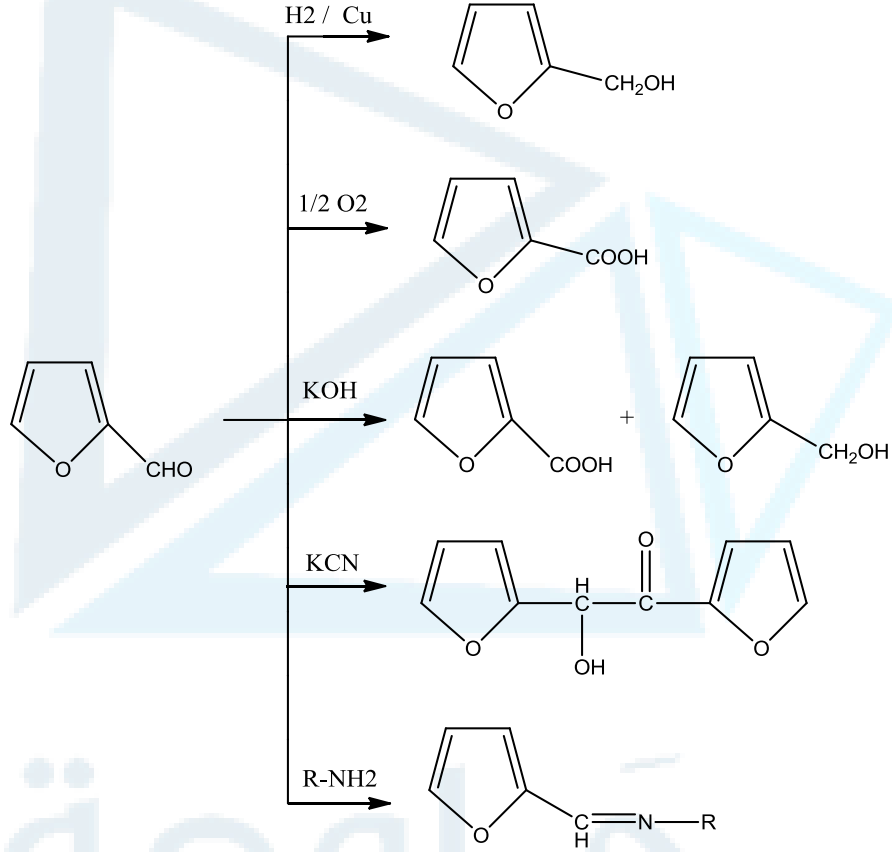
الفورفورال Furfural

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



يستطيع الفورفورال في الأوساط القلوية أن يقوم بتفاعلات الأكسدة والإرجاع الذاتية ، كذلك فهو يقوم

بتفاعلات خاصة بالزمرة الألدهيدية ، من هذه التفاعلات نذكر :



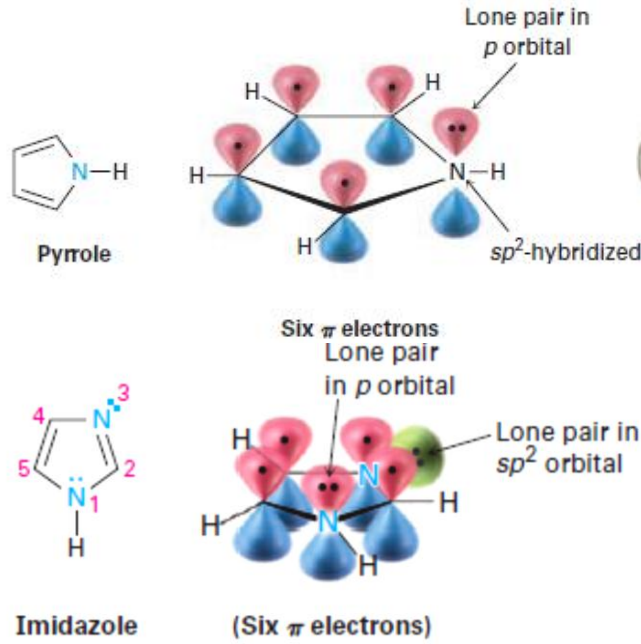
١- البيرول :

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

يوجد في البيرول أربع إلكترونات π ، و يستخدم الزوج الالكتروني اللارابط ليكمل السداسية المطلوبة للأروماتية بحيث يصبح الزوج الالكتروني اللارابط في ذرة النتروجين جزء من السداسية المكونة للصفة العطرية .

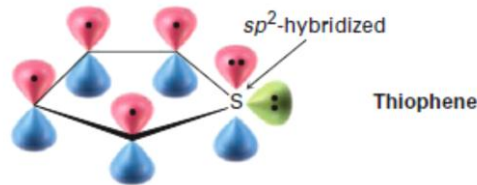


جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY



أما بالنسبة للاميدازول وهو مركب عطري نلاحظ أن أحد ذرتي الآزوت يحوي زوج الكتروني لرابط موجود في مدار P عمودي على مستوي الحلقة وهو الذي يكمل السداسية الأروماتية أما الآزوت الآخر يحوي زوج الكتروني في مدار Sp^2 لا يشارك في الحادثة الأروماتية

Thiophene-التيوفن-مركب عطري نلاحظ أن ذرة الكبريت تحوي زوج الكتروني لرابط موجود في مدار P عمودي على مستوي الحلقة وهو الذي يكمل السداسية الالكترونية الأروماتية أما الزوج الالكتروني في مدار Sp^2 لا يشارك في الحادثة الأروماتية



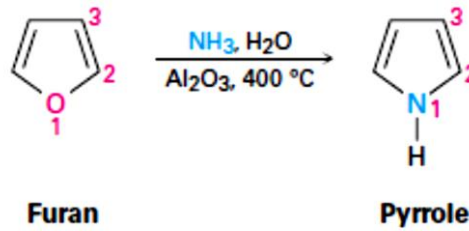
تتعلق درجة الفعالية بعدة عوامل نذكر منها

١-طاقة الطنين ٢-كهرسلبية الذرة المغايرة

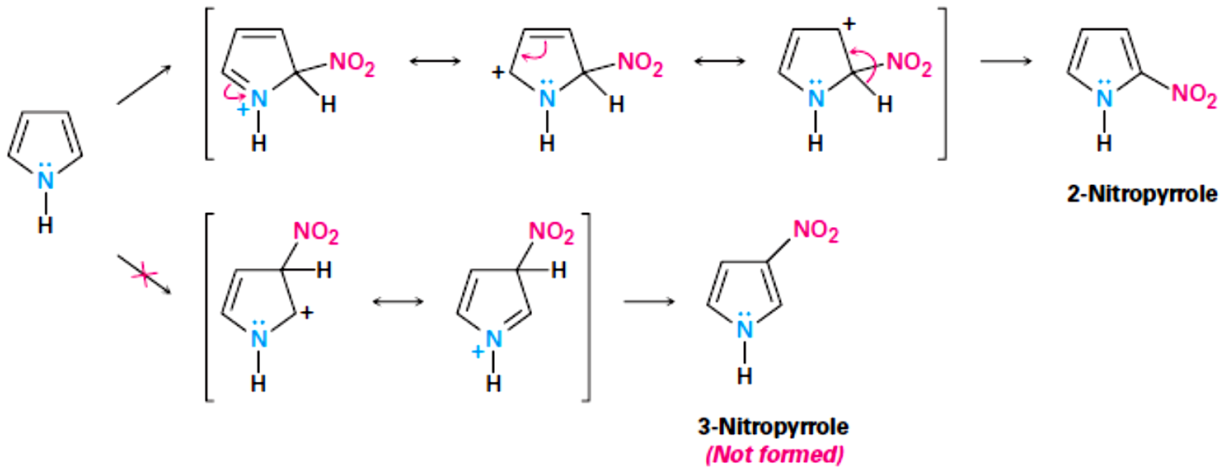
يعتبر البيروول أكثر فعالية من الفوران لان كهرسلبية ذرة الازوت في البيروول اعلى من كهرسلبية ذرة الاكسجين في الفوران وبالتالي فهو أكثر ميلا للمشاركة بزوجه الالكتروني π اللارابطي في الحادثة الطنينية مع الالكترونات

أولا الخواص الكيميائية للبيروول chemical properties of Pyrrole

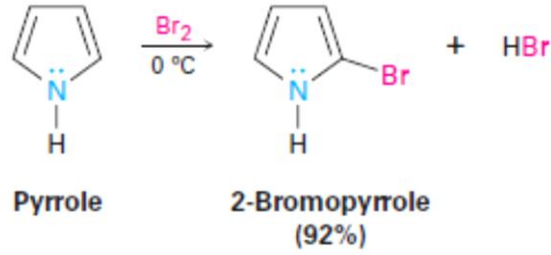
١- التحضير - Preparation يتم الحصول على البيروول تجارياً انطلاقاً من قطران الفحم أو عن طريق معالجة الفوران مع (NH_3) بإضافة محفز الألومينا في الدرجة $(400^\circ C)$.



٢- تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية EAS: تتم تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية على الفوران والبيروول والتيوفن في الموقع ٢ و ٥ بسرعة أكبر منها في الموقع ٣ و ٤ لأن الكاربكاتيون الوسيط الناتج عند الاستبدال في الموقع ألفا أكثر ثباتاً من ذلك المتشكل في الموقع بيتا

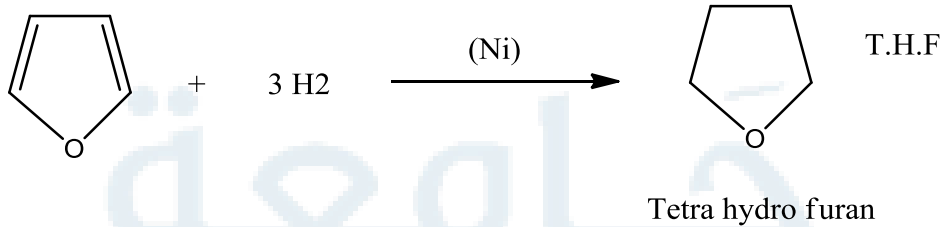


مثلا عند برومة البيروول باستخدام البروم في درجة حرارة 0 درجة مئوية نحصل على 2-برومو بيروول و ينطبق الامر نفسه عند القيام بتفاعل السلفنة والتبرجة وتفاعل اسيلة فريدل كرافت

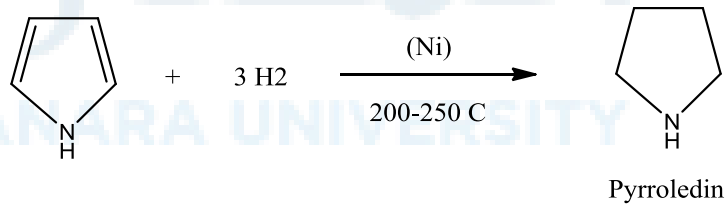


٣- تفاعلات الهدرجة :

إنّ هدرجة الفوران ، البيروول ، والثيوفن تقود إلى مركبات حلقيه غير متجانسة مشبعة ، أي إلى نزع الخواص العطرية ، فالفوران يمكن هدرجته باستخدام النيكل أو البلاتينيوم كوسيط إلى رباعي هيدروفوران ويعدّ رباعي هيدروفوران من المحلات العضوية ذات الأهمية الكبيرة .



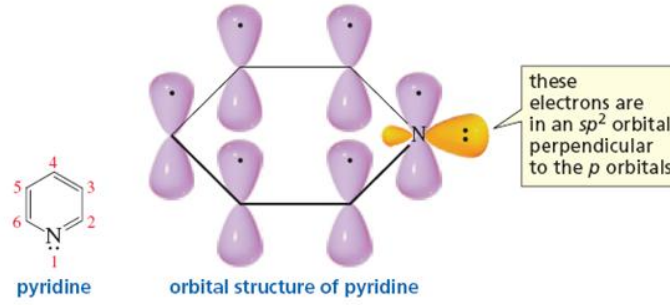
كما يمكن إرجاع البيروول أيضاً بوجود النيكل أو البلاتينيوم كوسيط ، ويعطي البيروليدين :



البيريدين

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

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

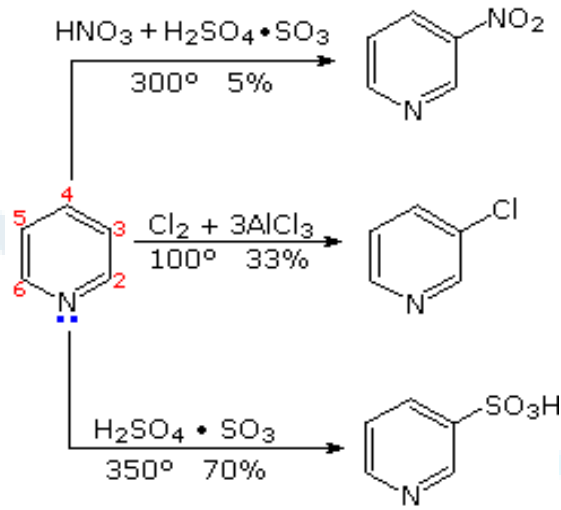


أولا تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية للبيريدين Electrophilic Substitution of Pyridine

تتميز حلقة البيريدين بأنها خاملة أو ضعيفة التفاعل أي لا تتم تفاعلات التبادل الالكتروفيلي إلا بشروط قاسية ومثالية (مثلاً حرارة مرتفعة تزيد الطاقة وتفرض على المركب التفاعل) ويختلف المردود من تفاعل إلى تفاعل وهو قليل نسبياً لأن المتبادل سوف يتجه 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 كمحل لا يتفاعل مع المواد المتفاعلة.



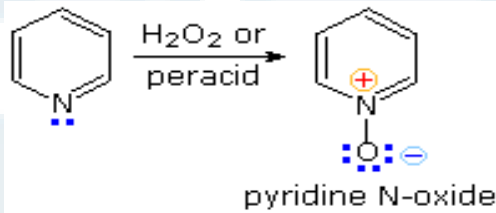
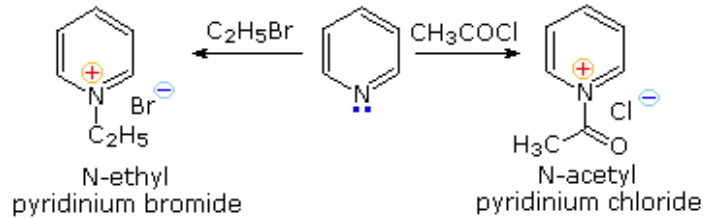
جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY



فيما يلي بعض التفاعلات التي تحدث على النتروجين:

١- الأكسدة Oxidation يحدث التفاعل هنا على ذرة الآزوت

N-Substitution



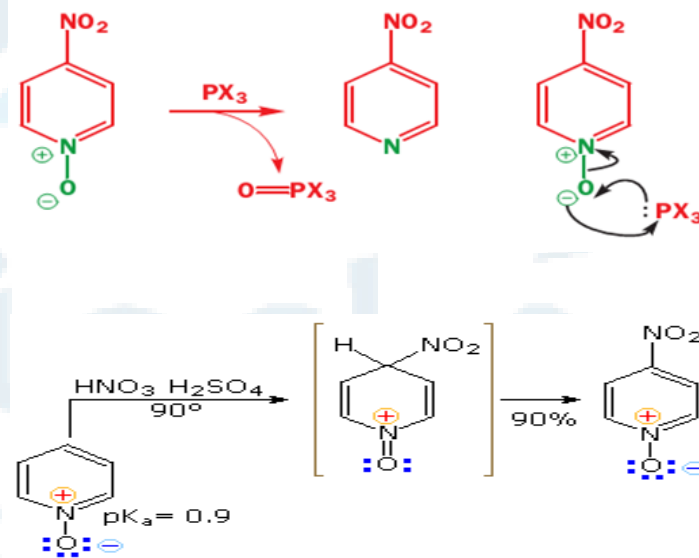
النتيجة Nitration يمكن أن نقوم بعملية النتجة بطريقة غير مباشرة بغية الحصول على مردود أعلى و

ذلك إما ب

١- إعاقه ذرة النتروجين Blocking وذلك بمفاعلتها بمادة أخرى (كي لا تتجه المواد المتفاعلة نحوها)

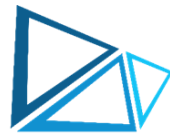
٢- بما أن الحلقة <unreactive> نفعّل الحلقة بإضافة متبادل غني بالإلكترونات (أفضلها الأكسجين) حيث تتوزع الإلكترونات الحرة حول الحلقة فيتفاعل بسهولة (حالة عدم توازن) على أن نكون قادرين على حذف المجموعة بعد انتهاء التفاعل.

ونلاحظ أنه بالأكسدة على ذرة النتروجين يتشكل N-oxide وهو stable dipolar (مركبات ثابتة والرابطة قطبية وهذه المركبات فعالة للتبادل الالكتروفيلى والنوكليوفيلي). وبالتالي أغلقنا ذرة الأزوت ومنعناها من الارتباط بالمتبادلات الالكتروفيلية كما أصبحت الالكترونات غير متوضعة وتميل للتفاعل . علماً أن بهذه الطريقة غيرالمباشرة: المتبادل سوف يرتبط إما ب ٢ أو ٤ (غالباً) أما النتجة المباشرة كان بالموقع ٣ . ولنزع الأوكسجين من ذرة النتروجين نضيف المركبات PX_3 ومثالها PCl_3 وبالتالي نحصل على المركب المطلوب بنسبة عالية.

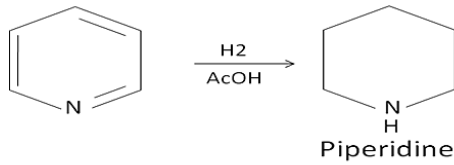


٢- الهدرجة Hydrogenation

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

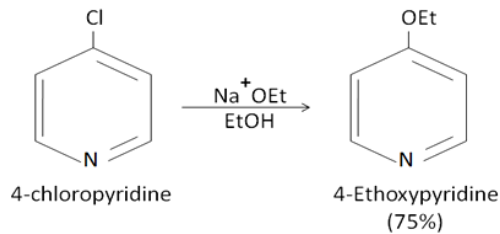


جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

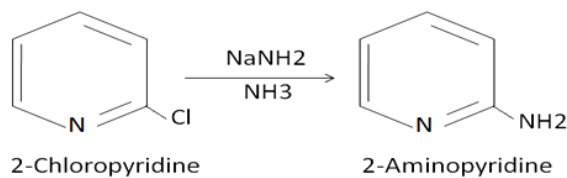


٣- تفاعلات التبادل النكليوفيلي Nucleophilic substitution

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



التفاعل مع NaNH_2 وهو تفاعل استبدال نيكليوفيلي



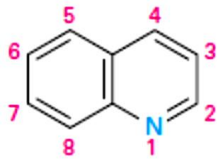
جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

المركبات اللامتجانسة متعددة الحلقات

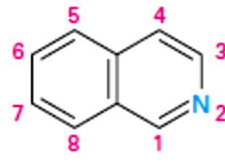
Polycyclic Heterocycles

مقدمة

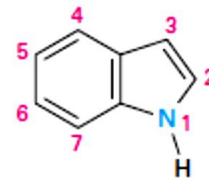
الكينولين، الإيزوكينولين، الإندول، والبورين هي مركبات لامتجانسة متعددة الحلقات شائعة. تحتوي الثلاثة الأولى على حلقة البنزين وعلى الحلقة العطرية غير المتجانسة، في حين يحتوي البورين على اثنتين من الحلقات غير المتجانسة ملتحمة سوياً. جميع هذه المركبات تتواجد عادة في الطبيعة. قلويد الكينولين الكينين، على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



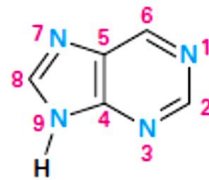
Quinoline



Isoquinoline



Indole



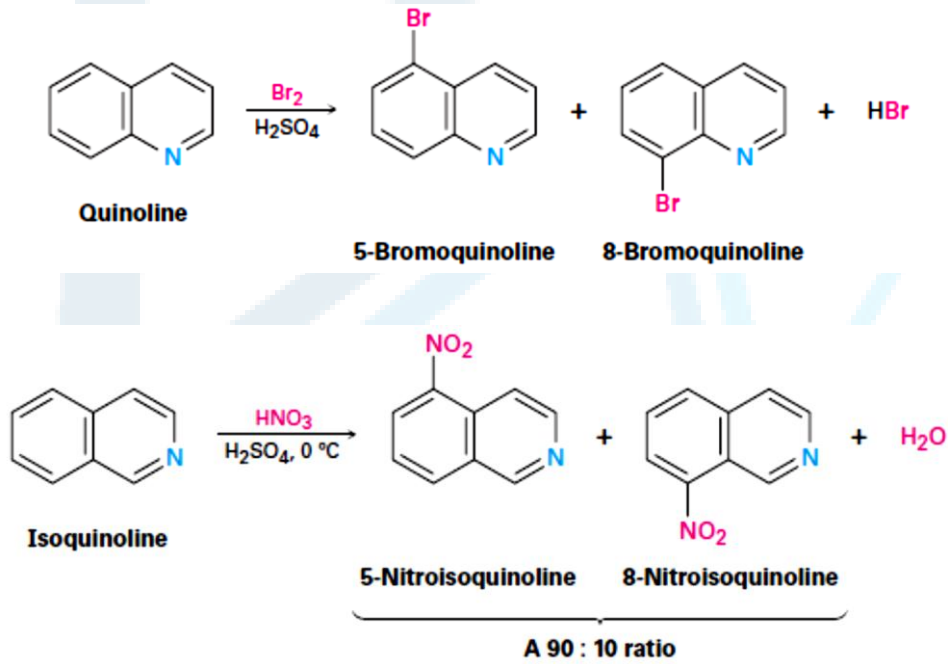
Purine

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

١- الكينولين والإيزوكينولين :

تعدّ الكينولينات والإيزوكينولينات من الأمثلة الهامة على الحلقات السداسية المتكاثفة مع البنزين، ويطلق على هذه المركبات اسم بنزو بيريدينات، وتتشابه البنية المدارية لكلا المركبين مع البيئة المدارية لكل من

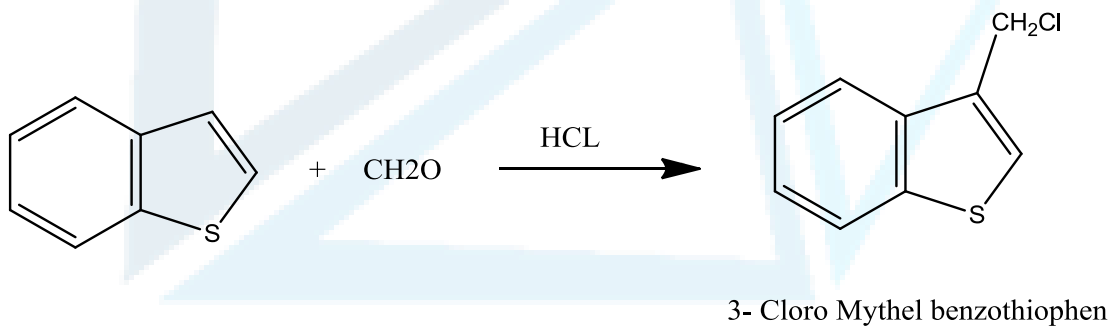
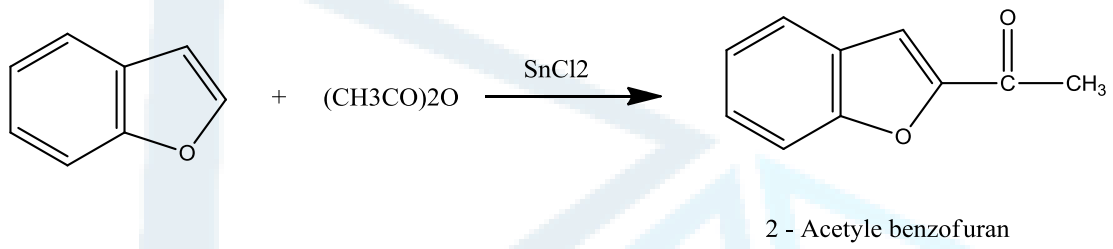
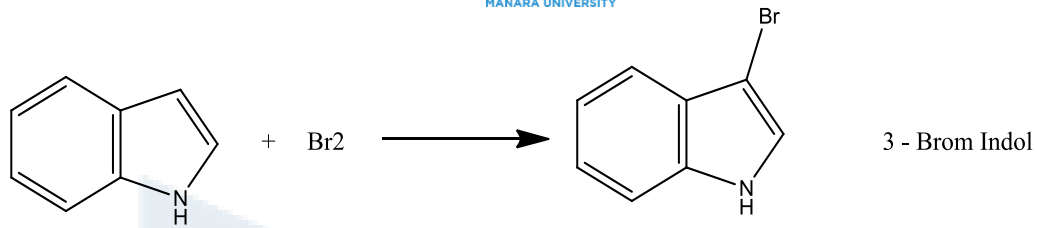
البيريدين والنفتالين ، يعدّ هذان المركبان أساسين ضعيفين. إلا أن الكينولين والإيزوكينولين على حد سواء هي أقل فعالية من البنزن تجاه تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية بسبب كهرسلبية ذرة الآزوت الذي يسحب الإلكترونات من الحلقة. غالبا ما تحدث تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي على حلقة البنزن، ويتم الحصول على خليط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



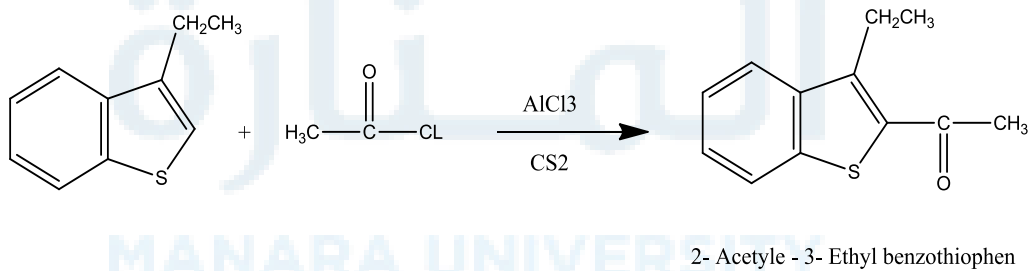
٢- الاندول

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

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

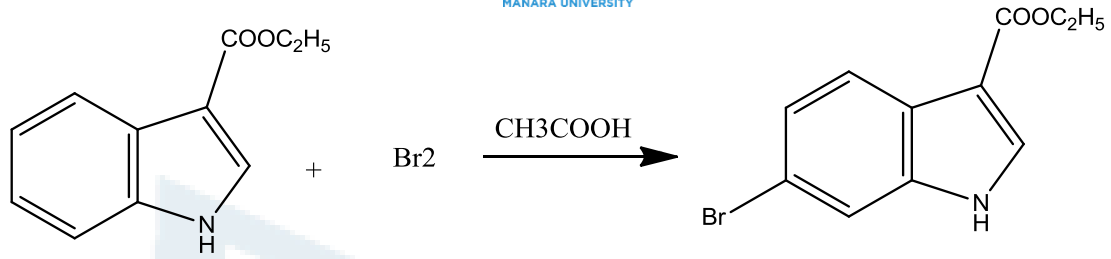


إذا كان الموضع 3 مشغولاً ، فإن التفاعل يحدث عند C2 ، إذا كان المتبادل في الموقع 3 مانحاً للإلكترونات ، أو يحدث في الحلقة البنزينية (C4 أو C6) إذا كان المتبادل ساحباً للإلكترونات ، وفيما يلي بعض الأمثلة على ذلك :





جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY



6 - Bromo Indol - 3- carboxylic ethyl

جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY