



## كيمياء عضوية (2)

طلاب الفرقة الثانية بكلية التربية بالغردقة

شعبة العلوم البيولوجية و الجيولوجية

الترم الأول 2023/2022

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

# الكيمياء الفراغية

الفرقة الثانية بكلية التربية بالگردقة شعبة العلوم  
البيولوجية و الجيولوجية

ترم أول ٢٠٢٢/٢٠٢١

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

# المحتوى

- مقدمة عن الكيمياء الفراغية
- التشابه البنائي (هيكلية - موضعية - وظيفية - تاتوميري - الرنين)
- التشابه الهندسي (نظام سيس/ترانس - نظام E/Z)
- تشابه الهيئة
- التشابه الضوئي
- جهاز البولاريمتر

## الكيمياء الفراغية ..

تهدف إلى دراسة التشكل الذي ينقسم إلى ..

### 1\_التشكل البنائي ..

( ويشمل الهيكلية , الموضعي , الوظيفي , التوتوميري  
ورابطه التكافؤ " الرنين " )

### 2\_التشكل الفراغي ..

( ويشمل التشكل الهندسي والهيئة والضوئي )

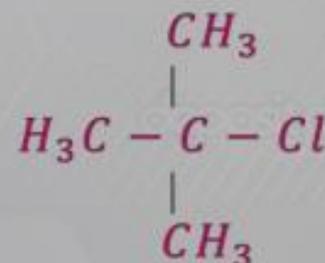
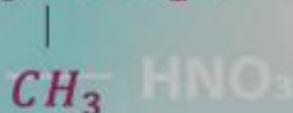
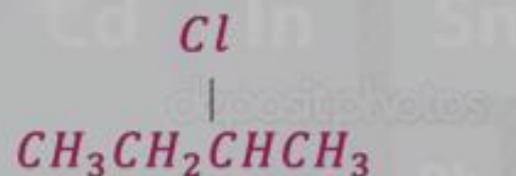
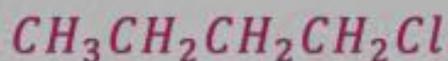


## التشكل:

يقصد بالتشكل وجود مركبين او اكثر لهما نفس الصيغة الجزيئية ولكنهما يختلفان في الصيغة البنائية..

مثال 1 :

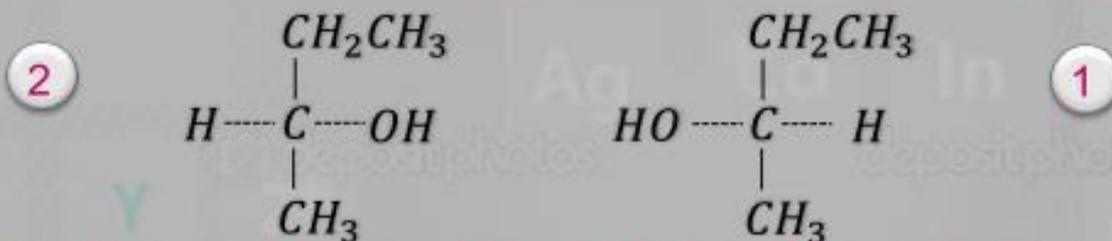
الصيغة الجزيئية يقابل  $C_4H_9Cl$  اربع صيغ بنائية مختلفة, وهذه المركبات يطلق عليها متشكلات



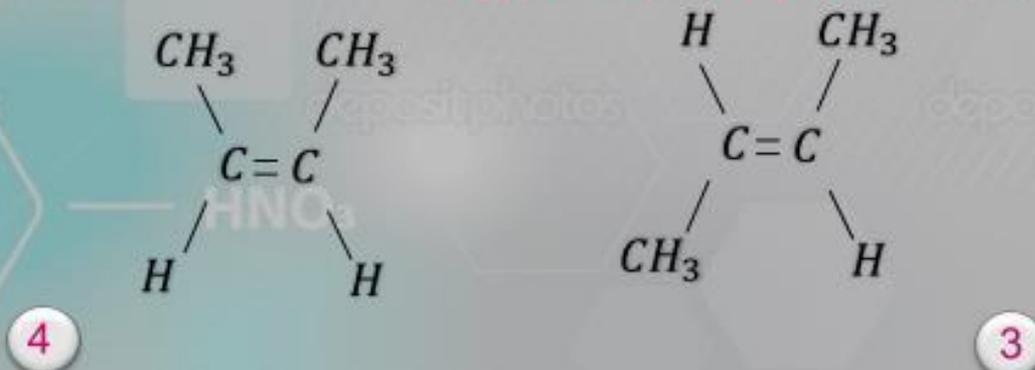
## التشكيل :

هو ترتيب الذرات أو المجموعات في الفراغ.

مثال 2 : الصيغتان البنائيتان 1 , 2 متشابهتان ولكنهما يختلفان في التشكيل الفراغي للمجموعات حول ذرة الكربون



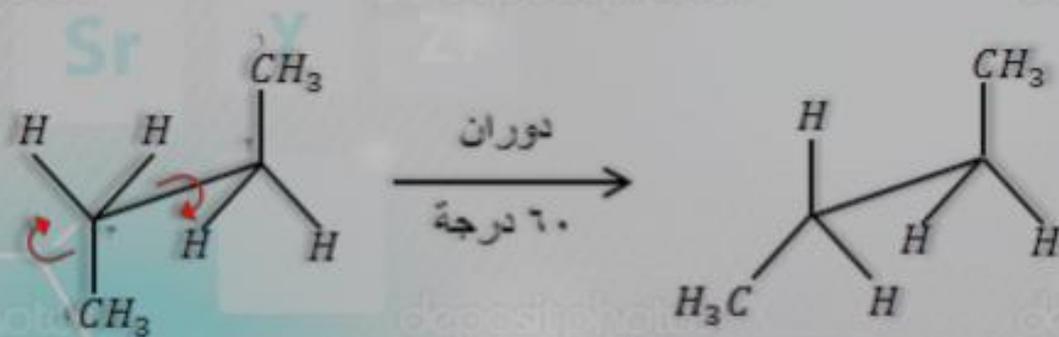
مثال 3 : المركبان 3 , 4 متشابهان في كل شيء لكنهما يختلفان في التشكيل الفراغي للمجموعات حول الرابطة المزدوجة



## الهيئة :

يقصد بها الشكل الذي يوجد عليه الجزيء نتيجة الدوران حول الروابط الأحادية أو اختفاء هذه الروابط في المركبات الحلقية .

مثال 4 : البيوتان يمكن أن يوجد في أكثر من هيئة حسب زاوية الدوران حول الرابطة  $C_2$  و  $C_3$  للمركب  $CH_3CH_2CH_2CH_3$



# الشكل

الفراغي  
يسمح عن الاختلاف في  
الشكل الفراغي  
للمجموعات

البياني  
اختلاف في الصيغة البنائية يسمح  
لاختلاف الهيكل الكربوني أو  
المجموعة الوظيفية أو موضع  
المجموعة الوظيفية

هندسي

هيئة

صولي

هيكلية

موضعي

وظيفي

توتوميري

رابطة التكافؤ (الربين)



Be

Na

Mg

Na

Mg

Sn

Pb

# 1- التشكل البنائي

$C_2H_5OH$

$HNO_3$

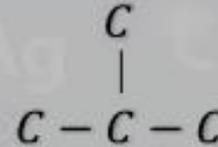
## أ-التشكل الهيكلية :

يقصد بهذا التشكل وجود مركبين او اكثر لهما نفس الصيغة الجزيئية ونفس المجموعة الوظيفية ولكنها يختلفان في الهيكل الكربوني ..

مثال 5 : الصيغة الجزيئية  $C_4H_{10}$  يمكن ان يكونا بيوتان وايزو بيوتان

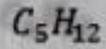


بيوتان

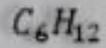
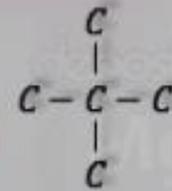
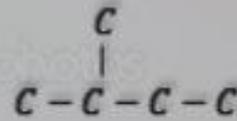
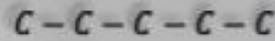


ايزوبيوتان

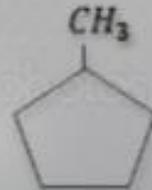
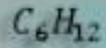
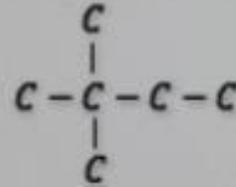
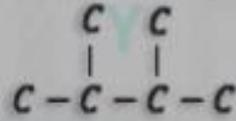
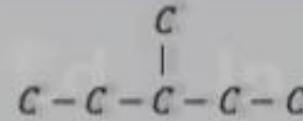
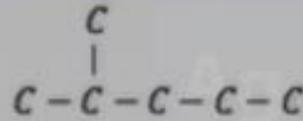
• ويزداد عدد المتشكلات الهيكلية كلما زاد عدد ذرات الكربون في الالكانات



پنتان



هكسان

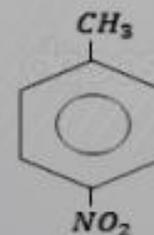
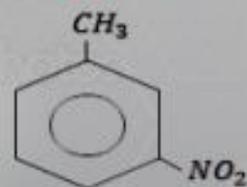
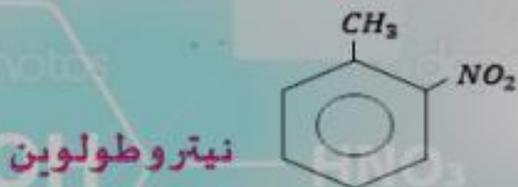
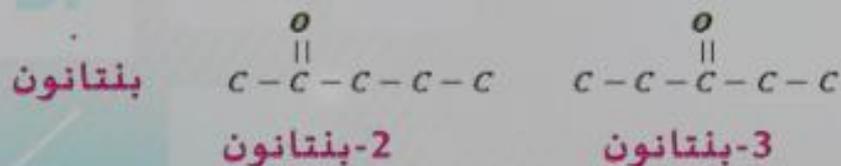
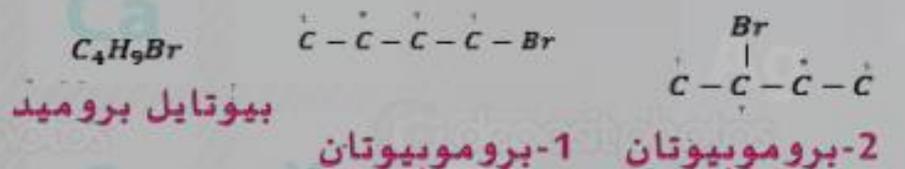


ميثيل سايكلو پنتان - سايكلو هكسان

## ب- التشكل الموضعي

يقصد بالتشكل الموضعي وجود مركبين او اكثر لهما نفس الصيغة الجزيئية ونفس الهيكل الكربوني والمجموعة الوظيفية ولكنهما يختلفان في موضع المجموعة الوظيفية.

مثال 7 :



اورثو-نيترو تولوين

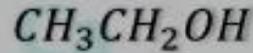
ميثا-نيترو تولوين

بارا-نيترو تولوين

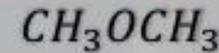
## ج- التشكل الوظيفي

يقصد به وجود مركبين أو أكثر تشترك في نفس الصيغة الجزيئية , ولكنها تختلف في المجموعة الوظيفية .

مثال 8 : الصيغة الجزيئية  $C_2H_6O$  يمكن ان تكون



إيثانول ( كحول )



داي ميثيل إيثر

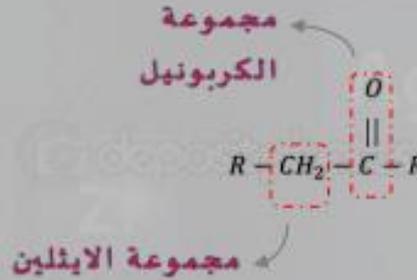
( إيثر )

ويختلف هذا المركبان اختلافا كبيرا في الخواص فأولهما ينتمي إلى طائفة الأثيرات ويدعى داي ميثايل إيثر وأما الآخر ينتمي لطائفة الكحول ويدعى إيثانول .



## د- التشكل التوتوميري

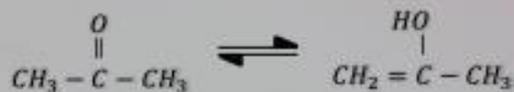
يظهر هذا النوع من التشكل في المركبات التي تحتوي على مجموعة الكربونيل المجاورة لمجموعة الايثيلين.



هذه المركبات يمكن ان توجد في حالة توازن بين صيغتين احدهما صيغة الكيتو والاخرى صيغة الاينول وتعرف الصيغتان باسم المتشكلات التوتوميريه



مثال 9: الاسبيتون

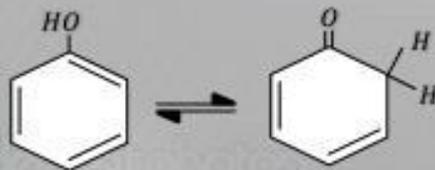


كيتو

اينول

- الاسم ناتج من وجود رابطة مزدوجة (اين)
- مقترنة مع مجموعة هيدروكسيل (ول)
- ويمكن ان يظهر هذا النوع من التشكل في المركبات الاروماتية..

مثال 10 : الفينول



$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

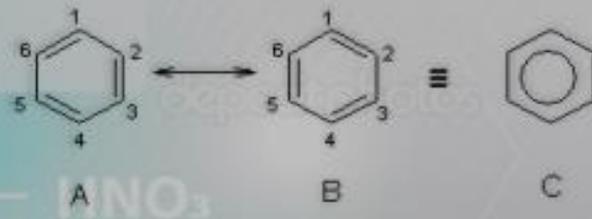
$\text{HNO}_3$

## هـ- التشكل الرنيني

### 5- تشكل رابطة التكافؤ (الرنين) التشكل الرنيني

يقصد به: امكانية وجود المركب في اكثر من صيغة بنائية تختلف فيما بينها فقط في موقع الالكترونات  
باى ( $\pi$ ) او الالكترونات اللرابطة ( $n$ ) عندما تكون مقترنة مع روابط باى

مثال 11: البنزين: نجد ان البنزين يمكن ان يكتب له صيغتان متكافئتان إلا في مواقع الروابط باى  $\pi$





التشابة الفراغي

التشابة الهندسي

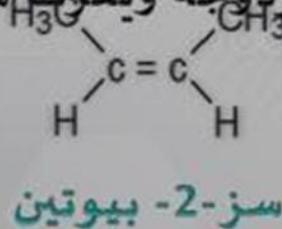
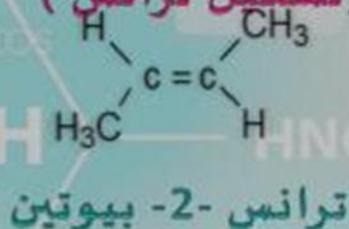
# 1- التشكيل الهندسي

ينشأ التشكل الهندسي في الالكينات نتيجة عدم الدوران حول الرابطة المزدوجة ( الدوران يتطلب كسر الرابطة باي  $\pi$  )

مثال 13..

**2- بيوتين** : يلاحظ أن له تشكيلان هندسيان يختلفان فيما بينهما في تشكيل المجموعتين المتشابهتين المتصلتين بالرابطة المزدوجة .. ففي أحدهما توجد المجموعتان في اتجاه واحد ويعرف هذا التشكيل باسم **(تشكيل سز)** وفي التشكيل الاخر توجد المجموعتان المتشابهتان في اتجاهين متضادين حول

الرابطة المزدوجة ويعرف هذا التشكيل باسم **(تشكيل ترانس)**



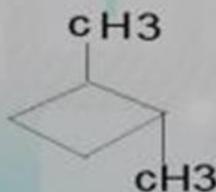
ويشترط لوجود متشككين مختلفين أن تكون على كل من كربونتي الرابطة  
المزدوجة مجموعتان أو ذرتان مختلفتان , اذ بمجرد وجود مجموعتين  
متشابهتين على إحدى ذرتي الكربون يصبح جانبا الجزيء متماثلين  
ويظهر هذا الطراز من التشكل أيضا في الالكانات الحلقية .

مثال 15 ..

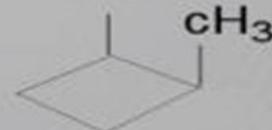
ماهي احتمالات تشكيل مجموعتي الميثايل في 1, 2 - داي ميثايل سايكلو -  
بيوتان ؟

سنجد أن المركب له تشكيلين هما سز - 1, 2 - داي ميثايل سايكلو  
بيوتان

و ترانس - 1, 2 - داي ميثايل سايكلو بيوتان



ترانس -



سز -

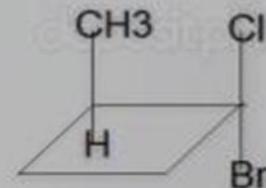
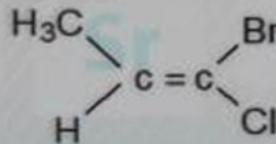
في المتشكل سز توجد المجموعتان في اتجاه واحد اما فوق مستوى الحلقة  
أو اسفل مستوى الحلقة

اما في المتشكل ترانس فنجد أن إحدى المجموعتين تقع فوق مستوى  
الحلقة اما المجموعة الثانية فتقع تحت مستوى الحلقة

# تصنيف التشكيلات الهندسية نظام (E-Z)

وجد أن استخدام الاسماء سز و ترانس لا تفي بالغرض عندما تتعدد وتختلف المجموعات المتصلة بالرابطة المزدوجة او الحلقة ..

مثال 16 ..



فمثلا من المستحيل ان نقرر ما اذا كان التشكيل 1 هو سز أو ترانس ونفس الصعوبة سنجدها عند فحص التشكيل 2 ..

ولذلك اقترح نظام **E-Z** الذي يستخدم فيه قوانين التسلسل الذي يعتمد على أولويات المجموعات كما تقررها قواعد كان-أنجولد-بريلوج ..

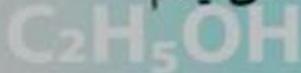
قواعد كان . انجولا . بريلوج لتحديد الشكل الفراغي الهندسي  
للمركبات المحتوية على رابطة مزدوجة والالكانات الحلقية :

1. تعطي لإحدى المجموعتين المتصلتين بأحد جانبي الرابطة المزدوجة اولويه  
أولى (1) والثانية اولويه ثانيه (2) ثم نكرر تصنيف المجموعتين على الجانب  
الأخر للرابطة المزدوجة .

2. تحدد اولويه المجموعه المتصلون بالرابطة المزدوج أولا على ساس العدد  
الذري للذرة المتصلة بذره الكربون مزدوجة الارتباط مباشره فالمجموعة ذات  
العدد الذري الأكبر تكون هي ذات الاولويه الأولى .

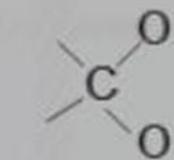
3. نحدد اتجاه المجموعتين ذات الاولويه الأولى فإذا كانت في اتجاه واحد سمي  
التشكيل بتشكيل -Z تعني "معا" إما إذا كانتا في اتجاهين متضادين سمي  
التشكيل بتشكيل -E تعني "مضاد" .

4. إذا تساوت مجموعتان في العدد الذري لذريتهما المتصلتين بالرابطة المزدوجة  
فإننا ننظر إلى الذرات التي تليها في كل مجموععه ونستمر في ذلك حتى يتم  
التوصل إلى قرار بالنسبة للمجموعة ذات الأولوية الأولى .

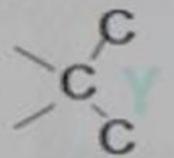
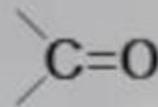


# CHEMISTRY

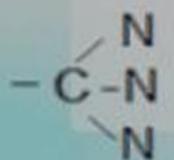
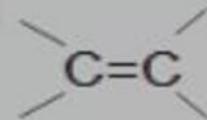
5. عندما تحتوي المجموعات تحت الاختبار على روابط ثنائيه أو ثلاثيه فان الذرة المتصلة برابطه متضاعفة يمكن التصور أنها متصلة برابطتين أو ثلاث روابط أحاديه مع ذره من نفس النوع مثلا :



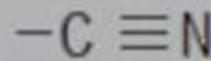
يمكن اعتبارها



يمكن اعتبارها

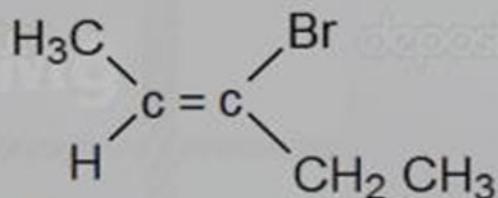


يمكن اعتبارها

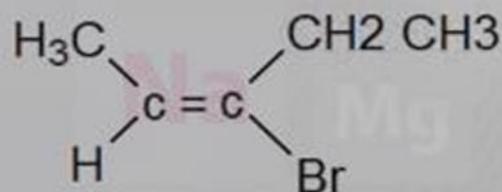


وهكذا ...

مثال 17 : حددي المتشكل الهندسي للمركبات الآتية :

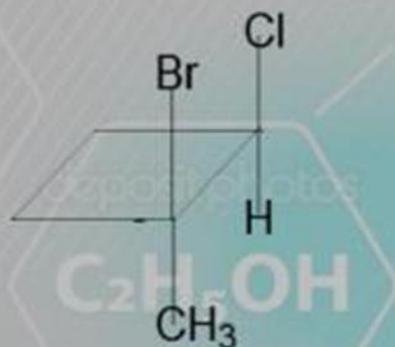


تشكيل Z

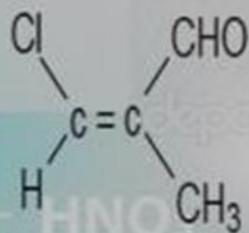


تشكيل E

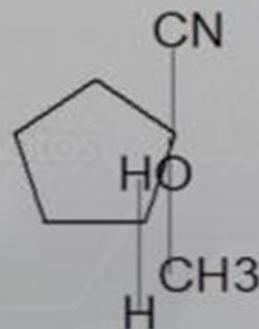
سؤال : حددي المتشكل الهندسي لمركبات التالية :



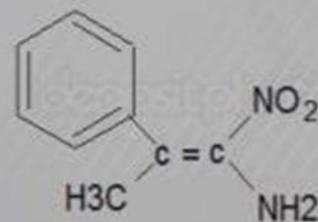
تشكيل Z



تشكيل Z



تشكيل Z



تشكيل Z

ثانياً : المركبات  
الحلقية

أولاً : المركبات  
المفتوحة

تشكل  
الهيئة  
في :



أولاً / في المركبات المفتوحة :

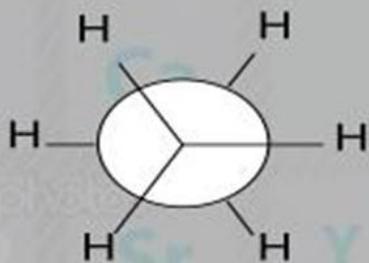
الجزئ الموجود في تشكيل ما يمكن  
أن يوجد في أكثر من هيئة  
نتيجة حصول الدوران الحر  
حول رابطة احادية .



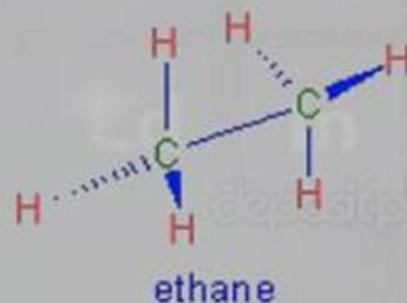
مثال 18:

إذا اعتبرنا جزئ ايثان وركزنا انتباهنا على الدوران حول  $C-C$  فإننا نحصل على عدد كبير من الهينات يتوقف عددها على زاوية الدوران..؟

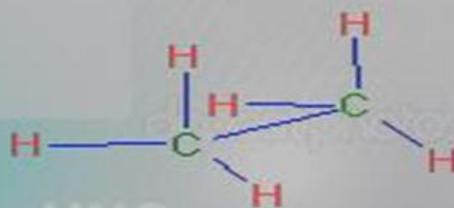
مسقط نيومان



ايثان هيئه متبادله او مضادة



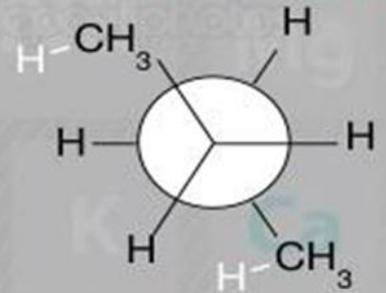
صيغه ثلاثيه الأبعاد



الهيئه لامتكسفة في الـ ethane

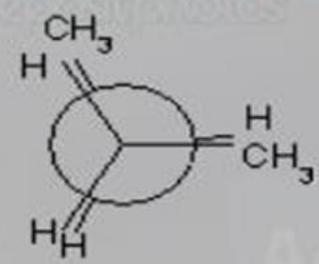
مثال:

الدوران الحرفي جزئ بيوتان سوف نحصل على الصور والهيئات الآتية:-



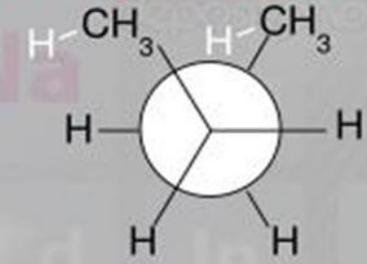
هيئة مضاده

1



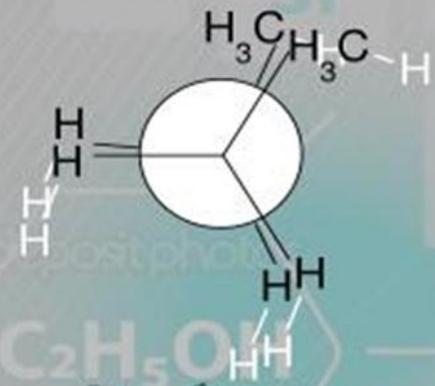
هيئة منكسفة

2



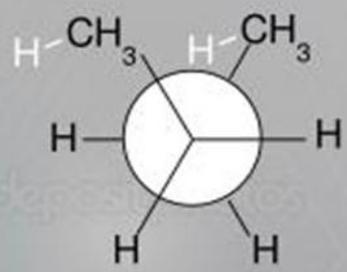
هيئة مائلة

3



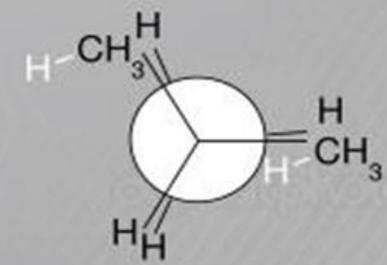
هيئة منكسفة

4



هيئة مائلة

5



هيئة منكسفة

6

## المركبات الحلقية :

لتسهيل دراسة تشكّل الهيئّة في المركبات الحلقية سنتناول دراسة سايكلو هكسان ومشتقاته لتوضيح أسس هذا التشكّل سايكلو هكسان :

ذرات الكربون الست في هذا الجزئ هي ذرات كربون مشبعة و الزوايا بين كل رابطتين لكل منها هي حوالي 109.5 و إذا حاولنا تكوين الحلقة نجدها غير مسطحة ولكن يمكن أن تأخذ عدة صور وهي :

هيئّة الكرسي .

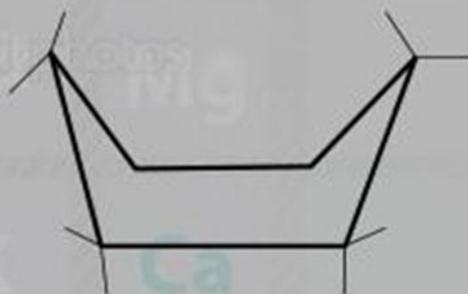
هيئّة القارب .

هيئّة القارب - المنكسفة ( هيئّة القارب الملتوي ) .

هيئّة نصف الكرسي .



# CHEMISTRY



هيئة القارب



هيئة الكرسي



سايكلو هكسان



هيئة القارب الملتوي  
 $C_2H_5OH$  —  $HNO_3$



هيئة نصف الكرسي

ثانياً : المركبات  
الحلقية

أولاً : المركبات  
المفتوحة

تشكل  
الهيئة  
في :



أولاً / في المركبات المفتوحة :

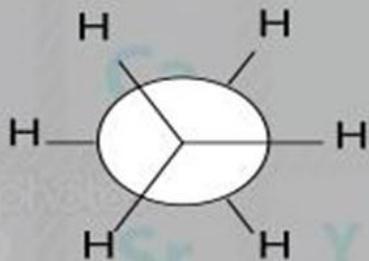
الجزئ الموجود في تشكيل ما يمكن  
أن يوجد في أكثر من هيئة  
نتيجة حصول الدوران الحر  
حول رابطة احادية .



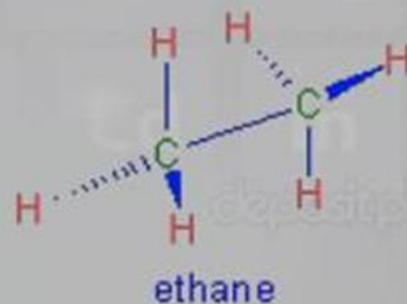
مثال 18:

إذا اعتبرنا جزئ ايثان وركزنا انتباهنا على الدوران حول  $C-C$  فإننا نحصل على عدد كبير من الهينات يتوقف عددها على زاوية الدوران..؟

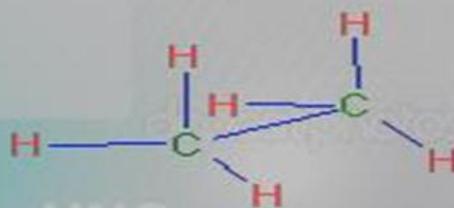
مسقط نيومان



ايثان هيئه متبادله او مضادة



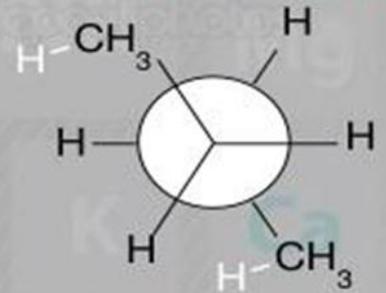
صيغه ثلاثيه الأبعاد



الهيئه لامتكسفة في الـ ethane

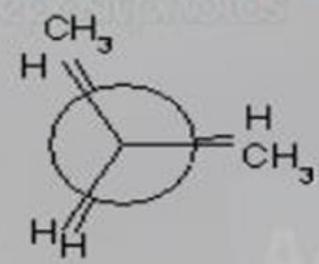
مثال:

الدوران الحرفي جزئ بيوتان سوف نحصل على الصور والهيئات الآتية:-



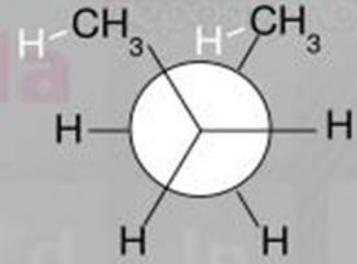
هيئة مضاده

1



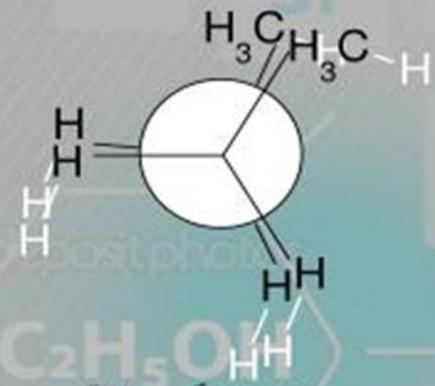
هيئة منكسفة

2



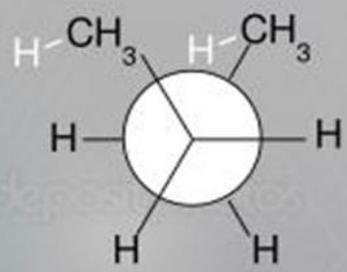
هيئة مائلة

3



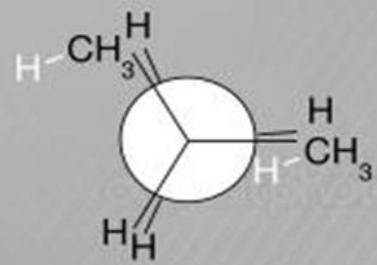
هيئة منكسفة

4



هيئة مائلة

5



هيئة منكسفة

6

## المركبات الحلقية :

لتسهيل دراسة تشكل الهيئة في المركبات الحلقية سنتناول دراسة سايكلو هكسان ومشتقاته لتوضيح أسس هذا التشكل سايكلو هكسان :

ذرات الكربون الست في هذا الجزئ هي ذرات كربون مشبعة و الزوايا بين كل رابطتين لكل منها هي حوالي 109.5 و إذا حاولنا تكوين الحلقة نجدها غير مسطحة ولكن يمكن أن تأخذ عدة صور وهي :

هيئة الكرسي .

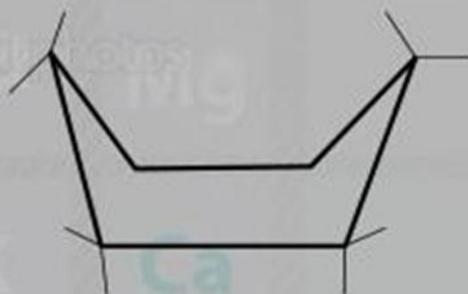
هيئة القارب .

هيئة القارب - المنكسفة ( هيئة القارب الملتوي ) .

هيئة نصف الكرسي .



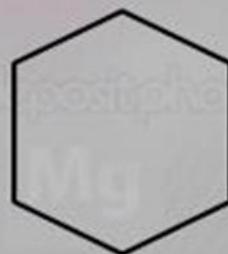
# CHEMISTRY



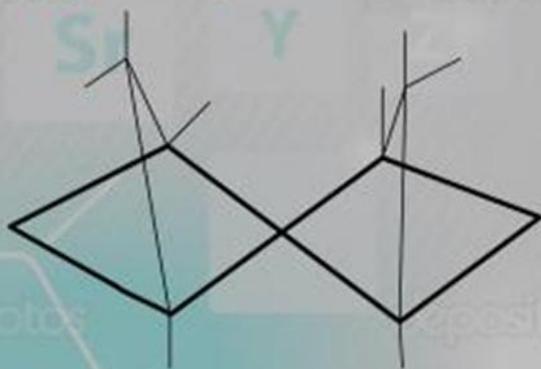
هيئة القارب



هيئة الكرسي



سايكلو هكسان



هيئة القارب الملتوي  
 $C_2H_5OH$  —  $HNO_3$



هيئة نصف الكرسي

CHEMISTRY

Be

Na

Mg

Na

Mg

K

Sn

Rb

Pb

التشكل

الضوئي

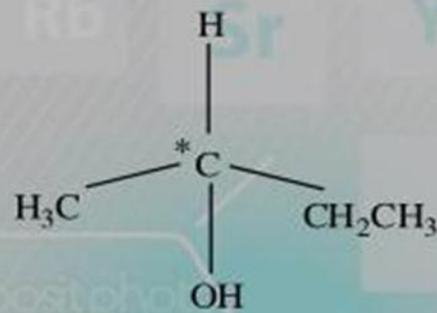
$C_2H_5OH$

$HNO_3$

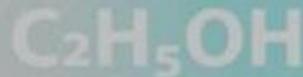
## المركبات الكيرالية (Molecular Chirality):

المركب الكيرالي هو المركب الذي يحتوي على ذرة واحدة أو أكثر من ذرات الكربون الكيرالية، وهذه الذرة هي ذرة كربون مشبعة تكون مرتبطة بأربع مجموعات أو ذرات مختلفة.

فمثلاً ذرة الكربون رقم 2 في جزئ



2-بيوتانول ذرة كيرالية ( Chiral center ) لأنها متصلة بأربعة ذرات ومجموعات مختلفة ولذلك فإن 2-بيوتانول يعتبر مركباً كيرالياً

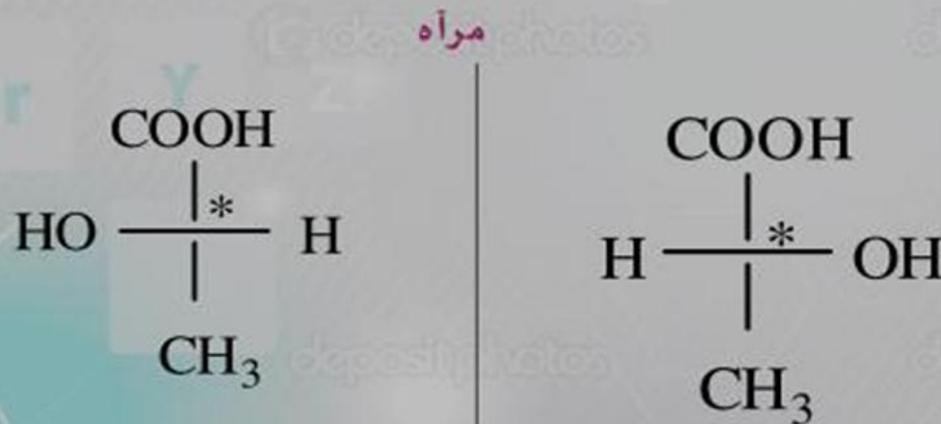


# CHEMISTRY

ويتميز المركب الكيرالي بعدم وجود أحد عناصر التماثل (مستوى أو محور أو نقطة)

فيه ولذلك فإن المركبات الكيرالية مركبات غير متماثلة 0  
وإذا ما فحصنا إمكانية ترتيب المجموعات المختلفة حول ذرة  
كربون كيرالية

نجد أن هناك تشكيلين كما في حالة  
حامض لاكتيك



متماثلان (نُدان) ..  
**ENANTIOMERS**

إذا أخذت الصورة وأديرت بمقدار 180°  
تبين لنا أن الجزيء لا يحتوي على مستوى تماثل وأنه لا يتطابق مع صورته  
في المرآة.

وتسمى التشكيلات الفراغية للمركب الكيرالي التي تكون بينها هذه العلاقة  
باسم المتمارنان أو الأنداد وتمتاز هذه المتمارنات عندما تكون في حالة نقية  
بالنشاط الضوئي "قدرة المركب على تدوير اتجاه شعاع ضوء مستقطب

ويقصد بظاهرة النشاط الضوئي قدرة المركب على تدوير اتجاه شعاع  
الضوء المستقطب

ويطلق على المتماري الذي يحرف الضوء المستقطب ناحية اليمين إسم  
"متشكل يميني"

ويرمزله بالرمز (+) أو "dextro" (d)

أما المتماري الذي يدير الضوء المستقطب ناحية اليسار بإسم "المتشكل  
اليساري"

ويرمزله بالرمز (-) أو "laevo" (l)

# CHEMISTRY

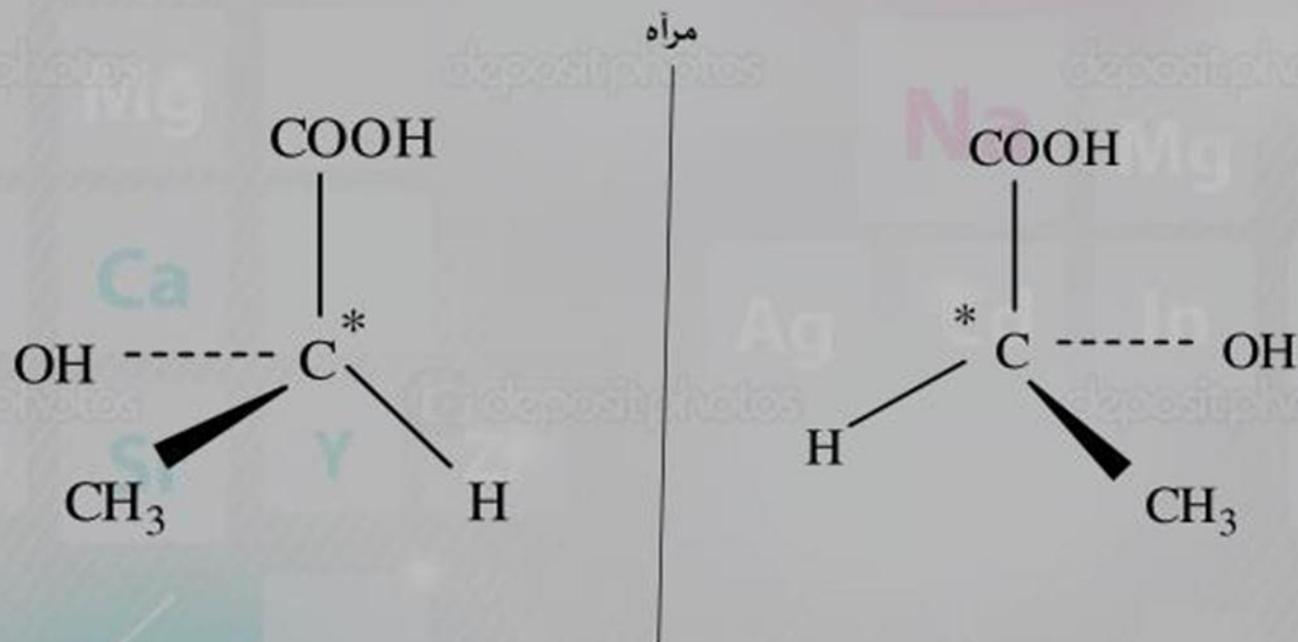
والخليط الذي يحتوي على المركبات المتساوية من  
متمارين مركب كيرالي يكون غير نشط ضوئياً ويسمى  
خليطاً راسمياً ويرمز له بالرمز  $(\pm)$  أول (dl).

وتكتسب المتمارنات (الأنداد) لمركب ما نفس الصفات  
الطبيعية  
وكذلك لهمت نفس الصفات الكيميائية ولكنها تختلف في  
سلوكها نحو الضوء المستقطب كما تختلف معدلات  
التفاعل مع متمارئ نقي لمركب كيرالي آخر.



# CHEMISTRY

حامض اللاكتيك :  $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$



متمازيان (أنداد)



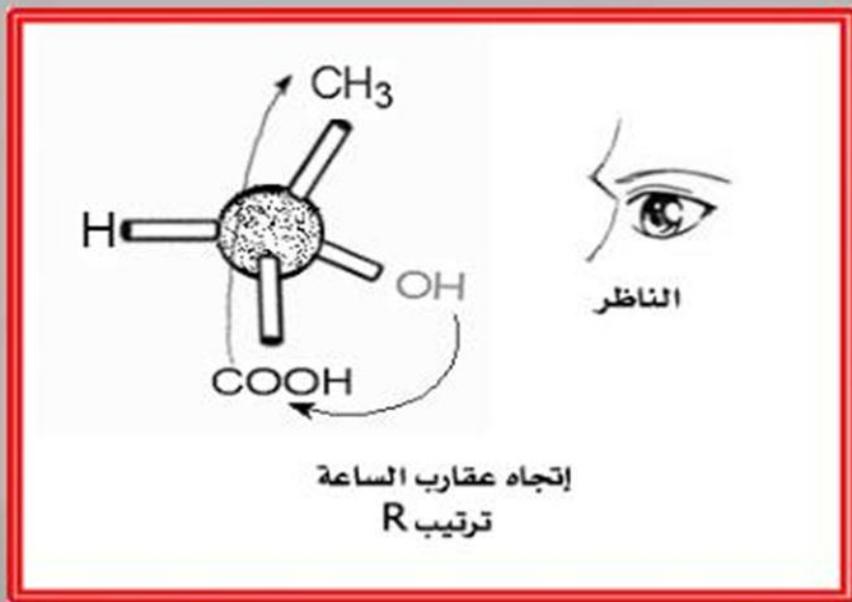
## التشكيل المطلق للمتمارثات (الأنداد) :

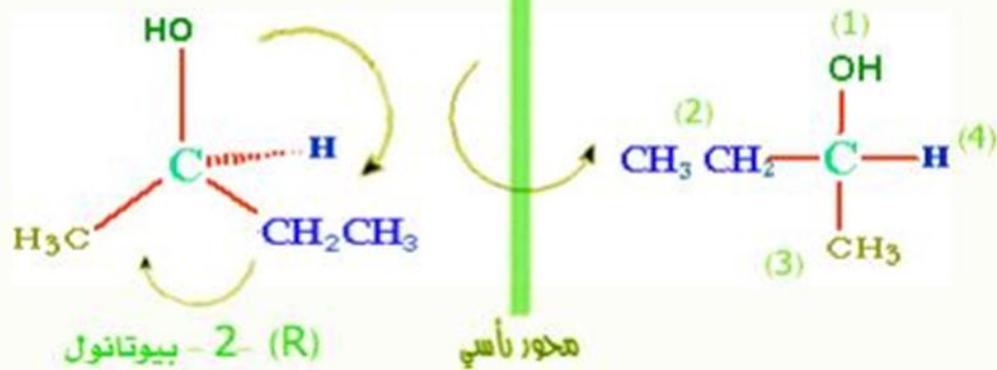
الطريقة العامة لتصنيف التشكيل المطلق حول ذرة كربون كيرالية تعتمد تعتمد على نظام الأولويات الذي أقترحه (كان\_أنجود\_بريلوج) ويدعى نظام R-S ويتم تحديد هوية التشكيل حسب القواعد هذا النظام كالآتي :

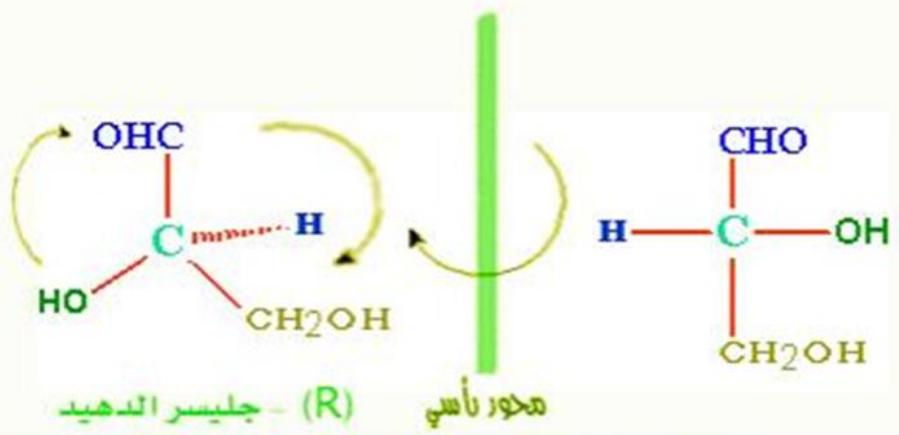
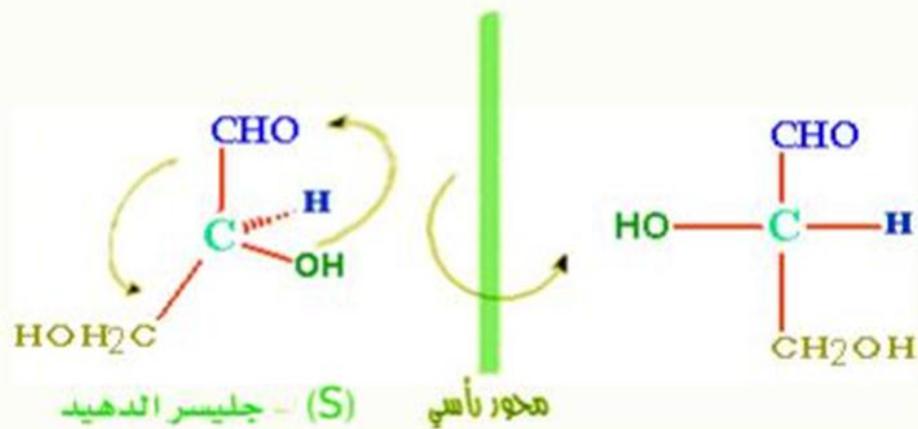
1- المجموعات المتصلة بذرة الكربون الكيرالية أولويات تعطى أرقام 1.2.3.4 والرقم 1 يعطى للمجموعة ذات الأولوية الأولى والرقم 4 للمجموعة ذات الأولوية الأخيرة

2- نتصور ذرة الكربون الكيرالية في مستوى الصفحة , ثم نتصور أننا نمسك الجري بما عليه المجموعة التي لها أقل الأولويات أي المجموعة رقم 4 بعيداً عن الناظر (ذرة الهيدروجين في حامض الاكتيك ) ثم نفحص الترتيب التنازلي للأولويات المتبقية (1,2,3) فإذا كان الترتيب في اتجاه عقارب الساعة سمي التشكيل ( R ) أما إذا كان التتابع عكس عقارب الساعة سمي التشكيل ( S ) .

# CHEMISTRY



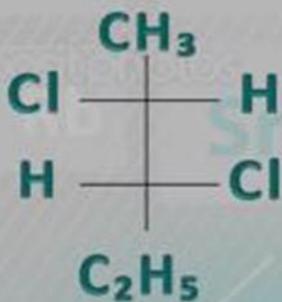




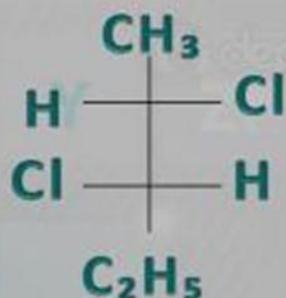
## المركبات التي تحتوي على أكثر من ذرة كربون كيرالية :

إذا احتوى المركب على أكثر من ذرة كربون كيرالية ومن أمثلتها : 3,2 داي كلورو بنتان الذي يحتوي على ذرتي كربون كيراليتين هي **C-2** , **C-3** فإن عدد التشكيلات الفراغية الممكنة لجزئ يحتوي على عدد  $n$  من ذرات الكربون الكيرالية يعطى بالمعادلة : عدد المتشكلات الفراغية الضوئية =  $2^n$  .

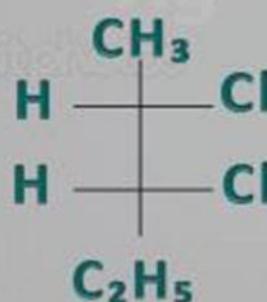
فمثلا عدد التشكيلات الفراغية والضوئية الممكنة لجزئ 3,2 - داي كلورو بنتان هي ( $2^2$ ) أي أربعة متشكلات .



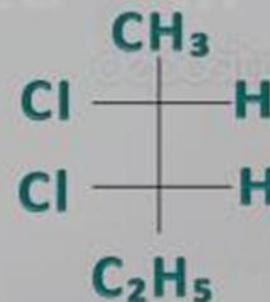
(3R,2R) داي كلورو بنتان



(3S,2S) داي كلورو بنتان



(3R,2S) داي كلورو بنتان



(3S,2R) داي كلورو بنتان



ثريو



ارثيرو

- العلاقة بين المتشككين 2،1 أو بين المتشككين 4،3 هي علاقة متمارنان .
- العلاقة بين المتشككين 3،1 أو بين 4،2 فيطلق عليهم دياستريومرات وهي متشكلات نشطة ضوئيا .

### دياستريومرات :

- مركبان يتفقان في الصيغة الجزيئية والبنائية والمجموعات الوظيفية وكل منها يحتوي على نفس العدد من الذرات الكيرالية والتشكل الفراغي حول أحد الذرتين متشابه والآخر مختلف .

### أنواع الדיاستريومرات :

- 1 - **أرثيرو دياستريومر**: يكون التشكيل حول أحد المركزين الكيراليين R وحول الثاني S
- 2 - **ثريو دياستريومر**: يكون التشكيل حول أحد المركزين الكيراليين من نفس النوع أي R،R أو S،S .
- 3 - **ميزو دياستريومر**: يكون التماثل حول أحد الذرتين نفس الذرة الأخرى .

Be

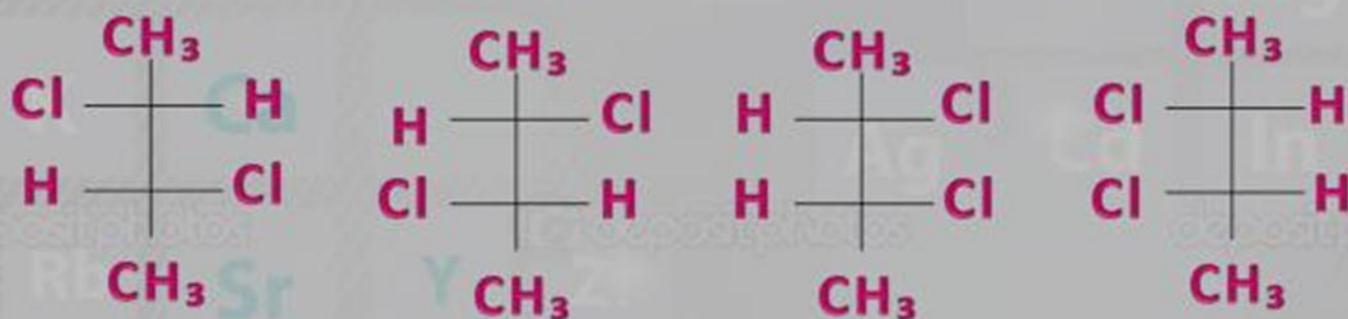
- هناك حالة خاصة وهي حالة دياستريومر أرثيرو حيث يكون فيه ذرتا الكربون الكيراليتين متشابهتين بمعنى أن التشكيل حول الذرتين متشابهتان كما هو الحال في المتشكل لحامض 2R، 3S - داي - هيدروكسي سكسينيك حامض الطرطريك .



- فلقد وجد ان هذا الدياتريومر (متشكل ميزو) غير نشط ضوئيا لوجود مستوى تماثل وعدد المتشكلات حقيقة هي 3 متشكلات فراغية فقط .

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHHNO<sub>3</sub>

ويتضح ذلك اذا ما اخضنا التشكيلات الفراغية الضوئية للمركب 3،2 داي كلورو بيوتان فنظريا نتوقع 4 متشكلات كالتالي :



المتشكلاتان 2،1 يمثلان متشكلا واحدا هو تشكيل ميزو ولا يمكن التفريق بينهما وكلاهما غير نشط ضوئيا. وبالتالي فإن 3،2 داي كلورو بيوتان له 3 متشكلات فراغية ضوئية هي زوج من المتماثلات النشطة ضوئيا هي 4،3 ومتشكل ثالث (2،1) ميزو غير نشط ضوئيا .

## المقطاب (البولاريميتر)

يمر الضوء خلال الجهاز بأقصى حد من الشدة اذا كان مسبب الاستقطاب والمحلل في وضع " متواز " ولكن يحجب الضوء تماماً اذا كان محوراها متعامدان ، ويبدأ القياس عادة من الوضع المتعامد ( الاظلام التام ) ، ثم توضع العينة المراد اختبارها فيظهر الضوء لانحراف مستواه . وهنا يدار المحلل باتجاه معين ( يمين او يسار ) ليستعاد وضع الاظلام التام ، وتظهر زاوية الدوران على مقياس زاوي متصل بالمحلل او على شكل رقمي في الاجهزة الاحداث . ويقال بان كلاً من المتماثرين نشط ضوئياً . ويدير كل متمارئ مستوى الضوء المستقطب بمقدار مساوي ومضاد في الاتجاه للتدوير الذي يحدثه المتمارئ الاخر .



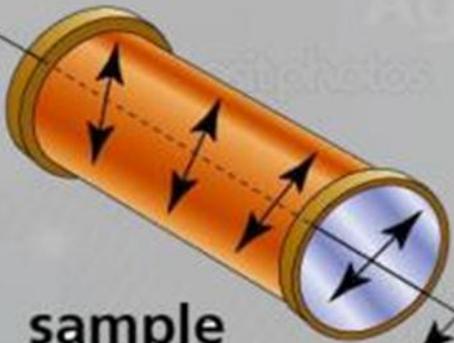
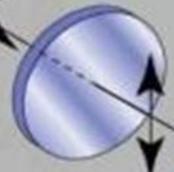
deposit photos

# CHEMISTRY

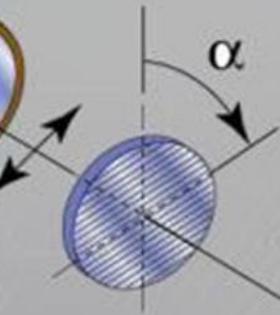
light source



polarizer



sample tube



analyzer

viewer



Be

- يدور باتجاه عقارب الساعة ويوصف بأن تدويره يميني ويرمز له بالرمز (+) او (d) بينما يكون تدوير المتمراري الاخر يساريا او (-) او (l) واذا اعد مخلوط متساوي المولات منها فإن محلوله لا يحدث أثرا في مستوى الضوء المستقطب ويعرف هذا المخلوط بإسم المخلوط الراسمي او الصوره الراسميه ويرمز له بالرمز (±) أو (de)
- ويختلف المخلوط الراسمي عن المتمرانات في الخواص الفيزيائية مثل درجتي الانصهار والغليان وذلك لان التجاذب بين الجزيئات المختلفه للمتمرئين مختلف عن التجاذب بين جزيئات متمراري واحد.

deposit photos

deposit photos

deposit photos



## التدوير النوعي

يستخدم جهاز المقطاب لقياس التدوير الفعلي الذي تحدثه عينة من مركب في مستوى الضوء المستقطب . ويعتمد هذا التدوير على تركيز المحلول ، وطول مسار الضوء خلاله . وتحول قيمة التدوير المعينة بالمقياس إلى كمية أخرى تعدى التدوير النوعي وتستخدم في مقارنة المركبات .

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{d \times l}$$

حيث : = التدوير المعين بالدرجات .

$L$  = طول مسار الضوء بالديسمتر .

$d$  = تركيز المحلول ( أو كثافة سائل نقي )

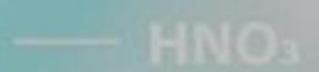
أما  $t$  فتشير إلى أن تعيين التدوير يتم عند درجة حرارة معينة وهي عادة 25 م . بينما يشير الحرف  $D$  إلى استخدام خط ضوء الصوديوم ذي الطول الموجي 589 nm .

# CHEMISTRY

مثال :

استخدمت أنبوبة مقطاب طولها 2 دسم ، وأجري القياس عند 25 م . على محلول تركيزه 10 جم ، في 50 مل فوجدنا قوة = -0.4 فكيف نحسب التدوير النوعي ؟.

$$10 - = \frac{10}{50} \times (2)^{-4} = [\alpha]_D^t$$



# References

- 1- Organic Stereochemistry, Hua-Jie Zhu (2018)
- 2- Stereochemistry of organic compounds, Ernest L. Eliel, Samuel H. Wilen (2015).
- 3- Stereochemistry conformation and mechanism, eighth edition, P. S. Kalsi (2020).
- 4- Stereochemistry of organic compounds principles and applications, D. Nasipure (2019).
- 5- Guide to stereochemistry, A Detailed Guide, Bishal Bashya, (2014).



جامعة جنوب الوادي

كلية العلوم بقنا

قسم الكيمياء

كيمياء المركبات العضوية الغير متجانسة الحلقة

الفرقة الثانية كلية التربية شعبة العلوم البيولوجية و

الجيولوجية

الترم الأول 2023/2022

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

### كيمياء المركبات الغير متجانسة الحلقة

المركبات العضوية الغير متجانسة الحلقة هي تلك المركبات العضوية التي تحتوي ذرات من عناصر مختلفة أي أن هذه المركبات قد استبدلت فيها على الأقل ذرة كربون واحدة أو ذرتين كربون بذرات أخرى مثل ذرة الأكسجين (O), الكبريت (S), النيتروجين (N), و قد تكون الذرات من الزئبق (Hg), الفوسفور (P), الزرنيخ (As), الرصاص (Pb), البورون (B), السلينيوم (Se), و غيرها من العناصر الأخرى.

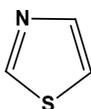
كما يلاحظ أنه في نواة البنزين تكون جميع الذرات من نوع واحد, و مثل هذا التركيب الجزيئي يطلق عليه خلقي متجانس (Isocyclic) من الأصل اليوناني (Iso) بمعنى يشابة أو يساوي و على عكس هذا النوع من التركيب الحلقي فإن المركبات الحلقية غير المتجانسة تحوي ذرات من عناصر أخرى مختلفة الاسم المشتق من أصل يوناني لكلمة (Hetero) بمعنى مختلف.

و لقد وجد أن زاوية تكافؤ الأكسجين , الكبريت , و النيتروجين قيمة أقل من زاوية تكافؤ الكربون , و على هذا يمكن لهذه الذرات أن تحل محل ذرة واحدة أو أكثر من ذرات الكربون في حلقة ما, دون أن تخلق أو تسبب توترا ملحوظا. ذلك أن أهم المركبات الحلقية الغير متجانسة , و مثلها مثل المواد الحلقية المتجانسة التي تشتمل حلقاتها على خمس أو ست ذرات. و

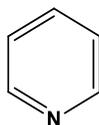
يمكن اعتبار اكسيد الأيثيلين هو أبسط الأعضاء من مجموعة المركبات الحلقية الغير متجانسة , الا أن هذه الحلقة سهلة الكسر لأنها تعاني بدرجة كبيرة , كما أنها تقتصر الى الثبات و الى بعض الصفات الأروماتية , و هي الصفات التي تتميز بها أغلب المركبات الحلقية الغير متجانسة. و الصيغ الكيميائية الآتية توضح القليل من الإحتمالات الكثيرة:



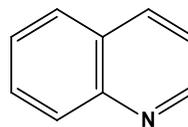
فيوران



ثيازول

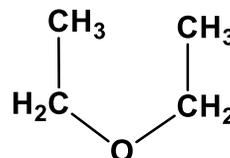
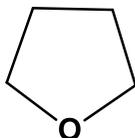


بيريدين

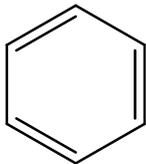


كينولين

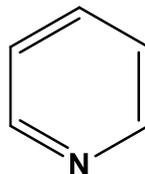
المركبات الغير متجانسة الحلقة يمكن أن تكون مركبات لها صفات اليقاتية أو صفات أروماتية و ذلك يعتمد على التركيب الالكتروني للجزيء. المركبات الاليقاتية الغير متجانسة الحلقة متشابهة كميانيا و الى حد كبير مع مثيلاتها الاليقاتية الغير حلقية و مثال لذلك رباعي هيدروفيوران له العديد من صفات ايثير ثنائي الايثيل.



و من ناحية أخرى فإن المركبات العطرية الغير متجانسة الحلقة لها خواص متشابهة مع ما يناظرها من المركبات العطرية المتجانسة الحلقة و مثال لذلك



البنزين العطري



البيريدين

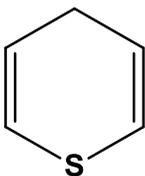
اما المركبات رباعية و ثلاثية الحلقة الغير متجانسة غير ثابتة كما انها ليس لها خواص أروماتية مثل اكسيد الميثيلين (الأكزيان).

المصادر الأساسية للمركبات الحلقية الغير متجانسة:

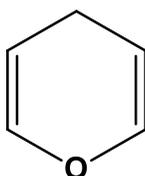
توجد مصادر طبيعية كثيرة و هي أساسية للحياة من نواحي كثيرة و هي:

(أ) السكريات و مشتقاتها مثل فيتامين ج التي توجد في صورة حلقة

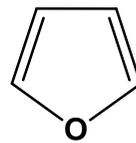
خماسية تسمى فيوران أو حلقة سداسية تسمى بيران أو ثيوبيران.



ثيوبيران



بيران



فيوران

ب) توجد في فيتامين B و كمثال في فيتامين B<sub>6</sub> (البيرويدوكسين) و هو أحد مشتقات البيريدين.

ت) المركبات الحلقية الغير متجانسة تتمثل في القلويدات (وهي قواعد نيتروجينية) و التي توجد في النباتات. و كذلك المضادات الحيوية بما

في ذلك البنسلين الذي يحتوي ايضا على حلقات غير متجانسة.

كما أن هذه المركبات الحلقية الغير متجانسة لها فوائد و أهمية كبيرة و ذلك في مجال العقاقير الطبية و كذلك التأثير البيولوجي على البكتريا السالبة و الموجبة بالإضافة الى استخدامها في مجال البلمرات و صناعة الأصباغ كما يستخدم الصابون المصنوع من المورفولين و الأحماض الدهنية كعوامل ممتازة لتكوين المستحلبات في صناعة دهان الأرضية و الورق و منتجات أخرى. كما أن بعض المركبات العضوية الغير متجانسة الحلقة مثل مركب 2-أمينو-4-ميثيل-ثيازول الذي ثبت أن له فاعلية كبيرة في علاج الأمراض المعدية و كثير من أنواع البنسيلين الأخرى لها فوائد كثيرة كمضادات حيوية.

تسمية المركبات الغير متجانسة الحلقة:

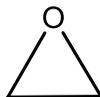
ترقم ذرات الحلقة الغير متجانسة البسيطة (أي التي تحتوي على ذرة واحدة غير متشابهة مع ذرات الكربون) ابتداء من هذه الذرة الغير متجانسة و تأخذ رقم (1) و تعطى المجموعات المستبدلة في الحلقة غير المتجانسة أصغر رقم ثم ترتب أسماء هذه المجموعات أبجديا أمام اسم المركب الأساسي , كما يراعى عند التسمية (المركب الحلقي) الحروف الاتية حسب نوعية الذرة الغير متجانسة الموجودة كالآتي:

- (أ) الكلمة (اوكزا) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي اكسجين (O).
- (ب) الكلمة (ثيا) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي كبريت (S).
- (ت) الكلمة (ازا) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي نيتروجين (N).
- (ث) الكلمة (فوسفو) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي فوسفور (P).

في حالة تسمية المركبات الحلقية الغير متجانسة الثلاثية و التي تحتوي على ذرة واحدة فانها تنتهي بالمقطع (ران rane) ما عدا حالة ذرة النيتروجين فانها تنتهي بالمقطع (ريدين).



ثيران



اوكزيران



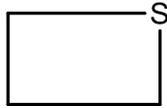
ازيريدين

ن-هيدروأزيرين

في حالة تسمية المركبات الحلقية الغير متجانسة الرباعية و التي تحتوي على ذرة واحدة فإنها تأخذ في نهاية المقطع (ene-ete) مع مراعاة الترقيم.



هيدرواكزيت أو أوكزيتان



هيدروثييت



ن-هيدروأزيتين

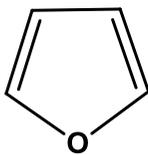
أزيتدين

	N-present		N-absent	
	Unsat	sat	Unsat	sat
	irine	iridine	irene	irane
	ete	etidine	ete	etane
	ole	olidine	ole	olane
	ine	a	in	ane
	epine	a	epin	epane
	ocine	a	ocin	ocane
	onine	a	onin	onane
	ecine	a	ecin	ecane

في حالة المركبات الخماسية الغير متجانسة الحلقة و التي تحتوي على ذرة

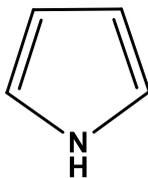
واحدة من الأوكسجين او الكبريت أو النيتروجين فنجد أن لها أسماء شائعة

مثل:



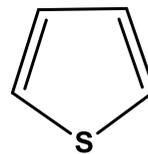
فيوران

Furan



بيرول

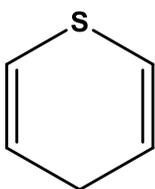
Pyrrole



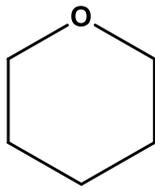
ثيوفين

Thiophene

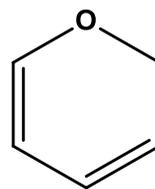
في حالة المركبات السداسية الغير متجانسة الحلقة و التي تحتوي على ذرة واحدة غير متجانسة فنجد أنها تنتهي بالمقطع (ران) عدا التي تحتوي على ذرة نيتروجين فإنها تنتهي بالمقطع (ريدين).



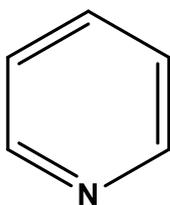
1,4-ثيوبيران



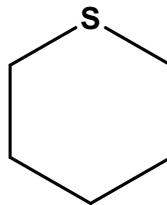
رباعي هيدروبيران



1,2-بيران



بيريدين



رباعي هيدروثيوبيران

في حالة المركبات الخماسية الحلقية على ذرتين غير متجانستين سواء متشابهتين أو مختلفتين فإن التسمية تأخذ الوضع الآتي:

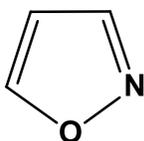
1- عند تسمية المركب إذا كانت تحتوي أكثر من ذرة غير متجانسة يفضل

الترتيب  $O > S > N$ .

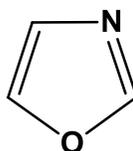
2- تأخذ الذرة الغير متجانسة دائما رقم 1 و في حالة وجود مجموعات بديلة أو ذرة غير متجانسة أخرى يكون اتجاه الترقيم بحيث تأخذ هذه المجموعة أو الذرة أقل رقم ممكن. كما أنه في حالة وجود أكثر من ذرة غير متجانسة مختلفة تأخذ الذرة الأعلى في الون الذري رقم (1).

3- يطلق على المركب اسم شائع ليس له علاقة بالتركيب.

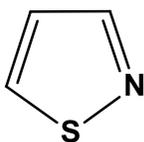
4- في حالة تسمية المركبات الحلقية الغير متجانسة الخماسية التي تحتوي على ذرتين فإنها تأخذ في نهاية الاسم المقطع (Ole).



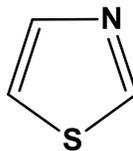
أيزوكسازول (Isoxazole)



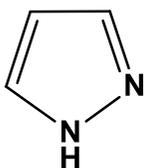
أوكسازول (Oxazole)



ايزوثيازول (Isothiazole)

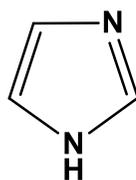


ثيازول (Thiazole)



بيرازول

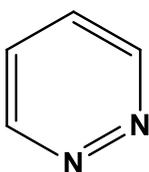
2,1-ثنائي الأزول



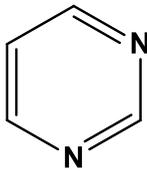
اميدازول

3,1-ثنائي الأزول

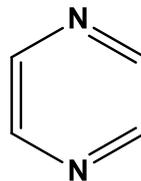
في حالة تسمية المركبات الحلقية الغير متجانسة الحلقة السادسة التي تحتوي على ذرتين فإنها تأخذ في نهاية الاسم المقطع (ين ine).



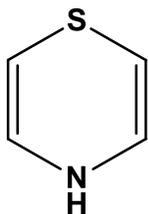
بيريدازين  
2,1-ثنائي الأزين



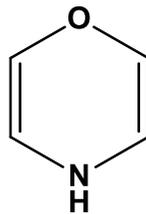
بيريميدين  
3,1-ثنائي الأزين



بيرازين  
4,1-ثنائي الأزين



4,1-ثيازين

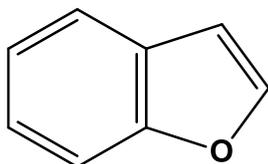


4,1-اكسازين

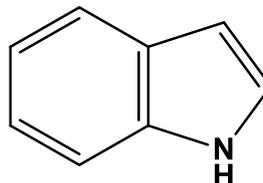
تسمية المركبات الغير متجانسة الحلقة متعددة الحلقات:

(أ) الحلقات غير متجانسة الحلقة مع حلقة البنزين:

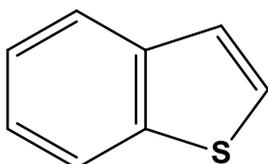
يشترك الاسم بذكر المقطع "بنزو" يليه اسم المركب الحلقي غير المتجانس, مع تحديد الضلع المشترك بين الحلقة غير المتجانسة و حلقة البنزين بين قوسين بين مقطعي الاسم.



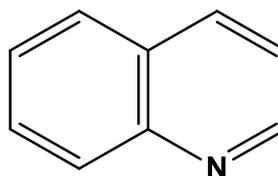
بنزو[b]فيوران



بنزو[b]بيروول



بنزو[b]ثيوفين



بنزو[b]بيريدين

(ب) حلقتين غير متجانسة الحلقة معا:

- تعتبر إحدى الحلقتين هي المركب الأساسي و الحلقة الأخرى

مجموعة بديلة.

- المركب الأساسي هو الحلقة الأكبر حجما التي تحتوي على أكبر

عدد من الذرات غير المتجانسة.

- إذا تساوى عدد الذرات غير المتجانسة في كل الحلقتين فنختار

الحلقة التي تكون فيها الذرات غير المتجانسة أكثر بعدا عن بعضها لتكون

الحلقة الرئيسية.

- يشتق الاسم بذكر اسم الحلقة التي اعتبرت مجموعة بديلة مع

إضافة (و) في نهايته مثل بنزو, نافثو, و هكذا.

- ثم يكتب بين قوسين مربعين رقمين يدلان على موقع الذرتين رأس

الجسر في هذه الحلقة.

- يليها حرف a,b,c,..... الخ يدل على ضلع الحلقة الرئيسية

المشترك مع الحلقة الأخرى, (a) يكون بين ذرات 2,1, و (b) بين ذرات

3,2, و هكذا.

- ثم نكتب بعد ذلك اسم الحلقة الرئيسية.

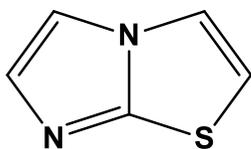
- في حالة وجود مستبدلات في النظام يتم ترقيم النظام الحلقي غير

المتجانس المتعدد الحلقات بغرض تحديد مواقع المجموعات الوظيفية و

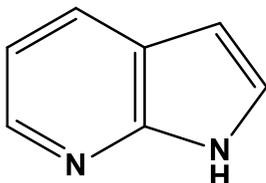
كذلك الفروع الجانبية يجب أن يبدأ الترقيم من الذرة الغير متجانسة الأعلى

في الوزن الذري و نسير في الاتجاه الذي يعطي الذرات غير المتجانسة

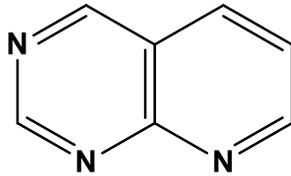
أصغر الأرقام مع مراعاة ترتيب الأسبقية.



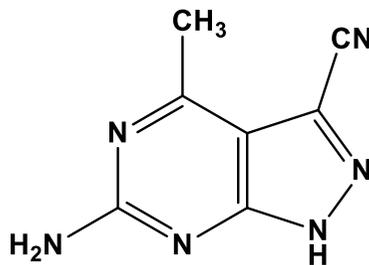
ايميدازو[2,1-*b*]ثيازول (imidazo[2,1-*b*]thiazole)



بيرولو[2,3-*b*]بيريدين (pyrrolo[2,3-*b*]pyridine)



بيريدو[2,3-*d*]بيريميدين (pyrido[2,3-*d*]pyrimidine)



6-amino-4-methyl-1*H*-pyrazolo[3,4-*d*]pyrimidine-3-carbonitrile

### المركبات الغير متجانسة خماسية الحلقة

هذه المركبات هي الأكثر شيوعا و هي أبسط المركبات الغير متجانسة الحلقة حيث أنها تحتوي على ذرة واحدة غير متجانسة. و هذه المركبات هي فيوران , بيرول, ثيوفين. كما أنه من المتوقع أن تكون التفاعلات الأساسية لهذه المركبات تكون متماثلة للدايينات المتبادلة للايثيرات و الأمينات و الكبريتيدات ( أو الثيوايثيرات ).

خواص هذه المركبات يشذ كثيرا عما هو متوقع للدايينات المتبادلة ) عدا بعض تفاعلات الاضافة ) و كذلك في تفاعلاتها كايثيرات أو كأمينات فمثلا الثيوفين لا يتأكسد مثل الكبريتات الأخرى كذلك البيروول يفتقد الخواص القاعدية المميزة للأمينات.

بدلا من ذلك نجد أن تفاعلات هذه المركبات و مشتقاتها هي في

جوهرها تفاعلات استبدال الكتروفيلية (Electrophilic Substitution)

مثل تفاعلات :

**1- Nitration**

**2- Sulphonation**

**3- Halogenation**

**4- Friedel-Crafts**

**5- Coupling with diazonium salts.**

لقد أوضحت حرارة الاحتراق (Heat of Combustion)

للمركبات السابقة وجود ثبات رنيني (Resonance Stabilization) في حدود من 22 إلى 28 كيلو سعر/ جزئ وهي قيمة أقل من طاقة الرنين للبنزين ( 36 كيلو سعر / جزئ ) و في نفس الوقت أكبر بكثير من القيم الخاصة بالدايينات المتبادلة (Conjugated Dienes) ( في حدود 3 كيلو سعر / جزئ ) و بناء على هذه الحقائق فيمكننا القول بأن لهذه المركبات الفيوران , البيرول , الثيوفين ) خواص عطرية ( Aromatic Characters).

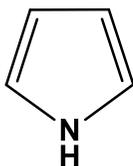
يمكن لنا التحقق من ذلك بألقاء نظرة على صورة المدارات الجزيئية في احدى هذه المركبات و ليكن هذه المركب هو البيرول حيث كل ذرة في حاقة البيرول سواء كانت ذرة كربون أو نيتروجين , ترتبط برباط سيجما ( $\sigma$ ) مع الثلاث ذرات الأخرى و ذلك باستخدام ثلاث مدارات من نوع ( $sp^2$ ) و التي تقع في مستوى واحد و يتباعد كل مدارين عن بعضهما البعض بزواوية مقدارها 120 درجة و بعد تخصيص الكترون من كل ذرة لبناء الروابط سيجما فانه يتبقى لكل ذرة كربون الكترون واحد و لذرة النيتروجين الكترونين حيث تحتل هذه الالكترونات مدارات (p) و يتشابك هذه المدارات فيما بينهما تنتج سحابات باي ( $\pi$  clouds) واحدة فوق الاخرى أسفل

مستوى الحلقة , و تحتوي هذه السحابات من نوع باي على ما مجموعة ستة الكترولونات , أي النظام العطري السداسي.

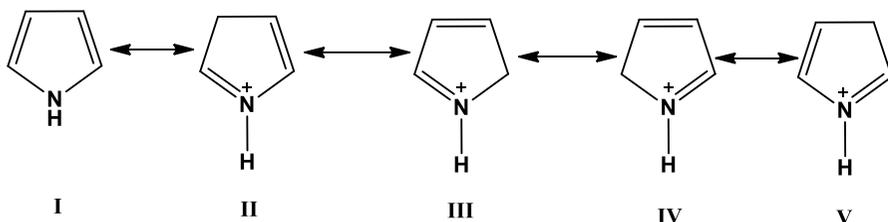
يتضح الآن أن زوج الالكترولونات الخاص بذرة النيتروجين في حلقة البيروول ( و هو المسئول عن الخاصية القاعدية في المركبات النيتروجينية ) أصبح مشتتلا في السحابة باي و بالتالي يصبح غير متاح للمشاركة مع الأحماض لذلك نرى أنه بمقارنة البيروول بمعظم الأمينات نجد أن البيروول قاعدة ضعيفة للغاية حيث  $(K_b = 2.5 \times 10^{-14})$ .

نظرا لوجود كثافة الكترونية عالية على حلقة البيروول فان هذا المركب يصبح نشط للغاية تجاه تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي مثل النترزة أو الازدواج مع أملاح الديازونيوم و هذه تفاعلات تميز مشتقات البنزين النشطة مثل الفينولات و الأمينات العطرية.

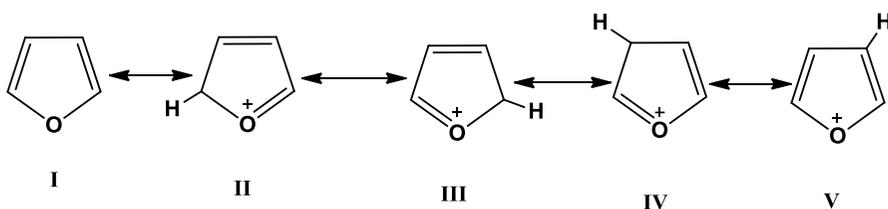
من الحقائق السابقة يصبح من الأفضل تمثيله بالشكل التالي:



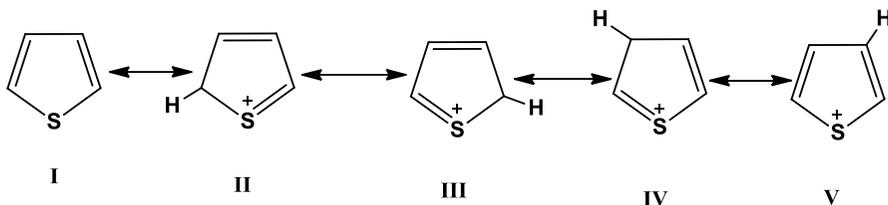
حيث الدائرة داخل الحلقة تمثل النظام العطري السداسي و يمكن توضيح الشكل التركيبي السابق بالصور الرنينية الآتية حيث يعطي النيتروجين زوج من الالكترولونات للحلقة و بذلك يصبح النيتروجين موجبا و ذرات الكربون سالبة.



هذه الصور الرنينية تنتج من انتقال الزوج الالكتروني من ذرة النيتروجين إلى أي من ذرتي الكربون المجاورة ثم يتبع ذلك تعادل الروابط المزدوجة لنحصل على الصورتين II , III نحصل على الصورتين IV , V و من ذلك يتضح أن البيرول عبارة عن خليط رنيني من خمسة صور هي I, II, III, IV, V و يتكون غالبية هذا الخليط من الصورتين II , III هذا و بتطبيق نفس القواعد السابقة على مركب الفيوران نحصل على صور رنينية تشابه تلك الخاصة بالبيرول و التي يمكن توضيحها كالآتي:



في مركب الثيوفين يشارك زوج الالكترونات من ذرة الكبريت في عملية الرنين كما في مركبي البيرول و الفيوران و يصبح للثيوفين خمس صور رنينية كما يلي:

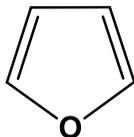


نظرا لاحتواء ذرة الكبريت على المدار d فيمكن لهذه المدارات أن تشارك في تكوين روابط المدارات p من ذرة كربون مجاورة و بذلك نحصل على صورة تركيبية للثيوفين حيث يكون الكبريت رباعي التكافؤ و نظرا لأن ذرة الكبريت أكثر سالبية من ذرة الكربون فيمكننا استنتاج صور رئيسية أخرى من الصورة المتعادلة و بذلك نحصل على أشكال رئيسية أخرى للثيوفين يصبح الكبريت بها سالبا و ذرات الكربون موجبة أي عكس الصور السابقة.

لقد أثبتت القياسات الطبيعية وجود بعض صفات الروابط يشترك فيها

المدار d في الثيوفين.

## الفيوران Furan

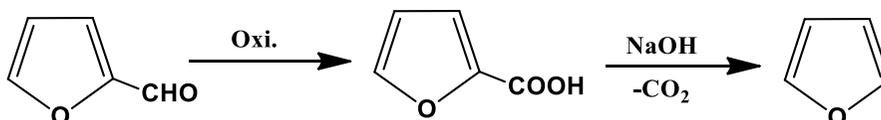


الفيوران عبارة عن سائل عديم اللون ذو درجة غليان منخفضة هي 31م.

### طرق التحضير:

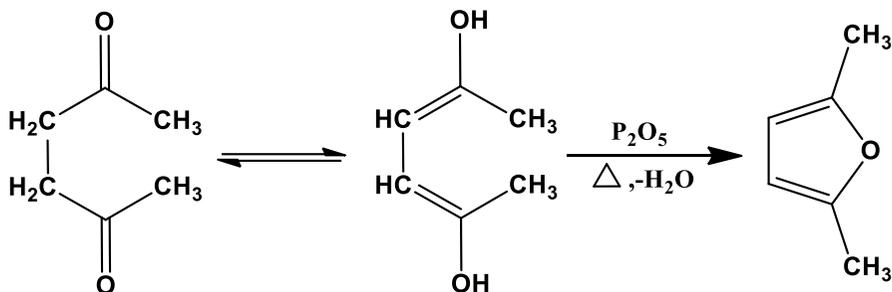
1- من أكسدة الفيرفيورال الى حمض الفيوريك ثم نزع مجموعة

الكربوكسيل من هذا الحمض:



2- يمكن تحضير 5,2-ثنائي ميثيل فيوران من مركب أسيتونيل أسيتون

و ذلك بالتسخين في وجود خامس أكسيد الفوسفور ( نزع الماء).

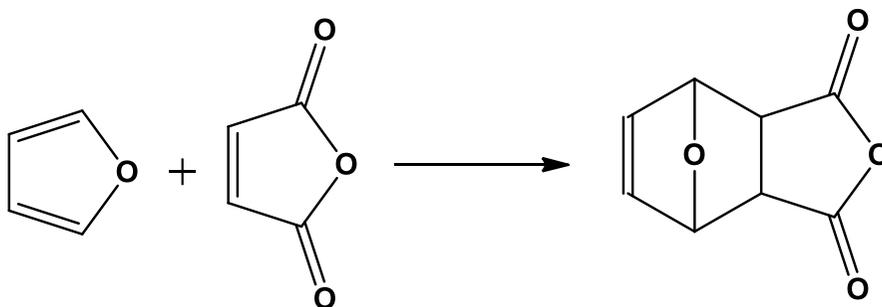


### الخواص الكيميائية:

أولاً: الفيوران مركب عطري أكثر نشاطاً من البنزين (طاقة الرنين أقل منها في البنزين و هي في حدود من 23,7 – 26,54 كيلوسعر/جزئ) و نظراً لهذا النشاط فإن الفيوران يعطي تفاعلات تدل على وجود رابطتين مزدوجتين في وضع تبادلي و أهمها:

### تفاعل ديلز – ألدر : Deals – Alder Reaction

و يمكن تمثيل هذا التفاعل كالآتي:



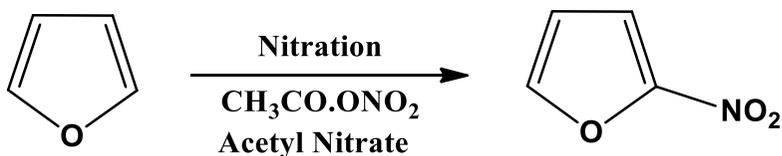
ثانيا: تفاعلات الاستبدال العطرية في الفيوران:

للفيوران صفات عطرية تماثل تلك الموجودة في البنزين و ان كان الفيوران أكثر نشاطا مما يضطرنا الى التخفيف من ظروف التفاعل ليتم هذا الاستبدال

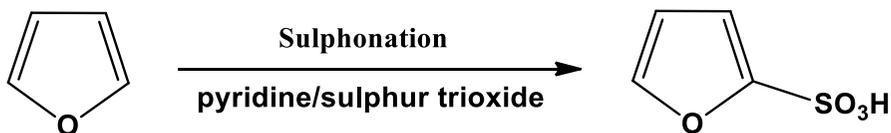
**.Electrophilic Substitution** الالكتروفيلي

و أهم هذه التفاعلات:

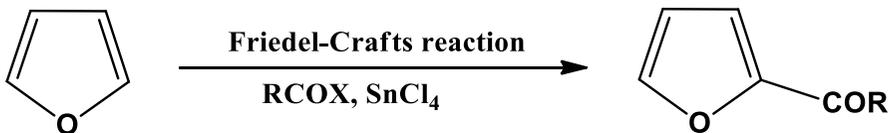
**1- النيترة:**



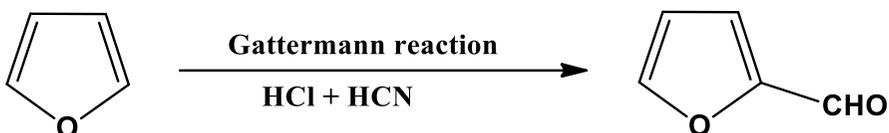
**2- السلفنة:**



3- فريدل - كرافت:

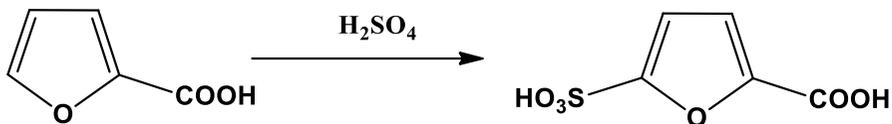


4- تفاعل جاترمان:



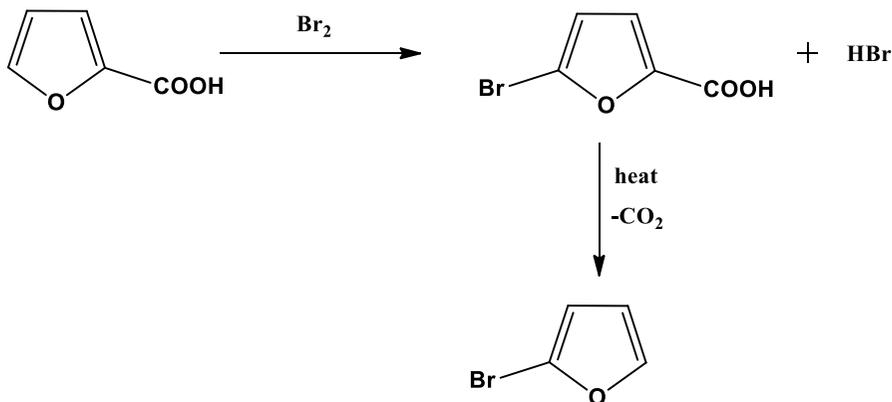
بعض الملاحظات في تفاعلات الاستبدال السابقة:

- 1- تتم هذه التفاعلات بميكانيكية مشابهة لمثيلاتها في البنزين.
- 2- نظرا لنشاط الفيوران عن البنزين فإن ظروف التفاعل هنا أقل حدة منها في البنزين.
- 3- يمكن سلفنة الفيوران بحمض الكبريتيك مباشرة و ذلك في حالة وجود مجموعة ساحبة للإلكترونات في جزئ الفيوران مثل مجموعة الكربوكسيل كما في سلفنة حمض الفيوريك Furoic Acid.



4- لا يمكن هلجنة الفيوران مباشرة, بل يلزم وجود مجموعة ساحبة

للالكترونات في الجزئ و ذلك كما في المثال التالي:



5- الشكل الهندسي لجزئ الفيوران:

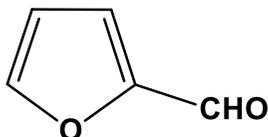
بفحص جزئ الفيوران باستخدام الأشعة السينية يتم تحديد أطوال

الروابط و كذلك قيم الزوايا بين هذه الروابط, علما بأن الأطوال المقاسة

بالانجستروم و هو = 10<sup>-8</sup> من السنتيمتر و الزاوية تقاس بالدرجة.

دراسة أحد مشتقات الفيوران

الفيرفيورال Furfural

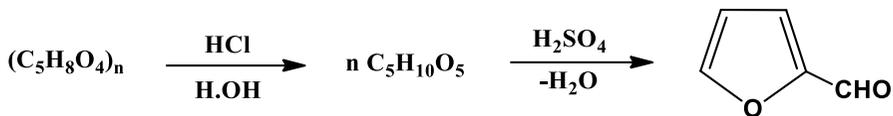


الفيرفيورال عبارة عن سائل عديم اللون في حالته النقية و يتحول إلى اللون البني عند تعرضه للهواء الجوي و درجة غليانه هي 96م و عند تعريض بخار الفيرفيورال لورقة ترشيح مبللة بمحلول خلاص الايثيلين يتكون لون أحمر.

للفيرفيورال استعمالات كثيرة في المجال الصناعي كمذيب و ذلك في إنتاج راتنجات.

طرق التحضير:

يحضر الفيرفيورال صناعيا عن طريق التحلل المائي للبتوزات الموجودة في نخالة القمح و قشور الشوفان و ذلك إلى البنتوزات التي تعطي الفيرفيورال عند نزع عنصري الماء منه و ذلك بالتقطير في وجود حمض الكبريتيك.



بنتونات

بنتوزات

### التفاعلات الكيميائية للفيرفيورال:

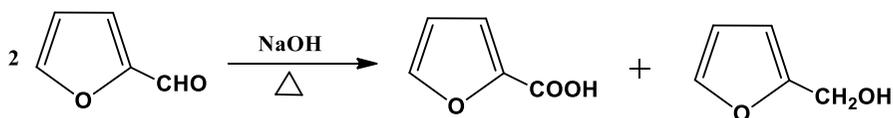
تتشابه تفاعلات الفيرفيورال مع تفاعلات البنزالدهيد.

و أهم التفاعلات هي:

#### 1- تفاعل كانيزارو:

هو تفاعل خاص بمركبات الكربونيل التي لا تحتوي على ذرات هيدروجين في

الموضع ألفا و ذلك بالتسخين مع هيدروكسيد الصوديوم.

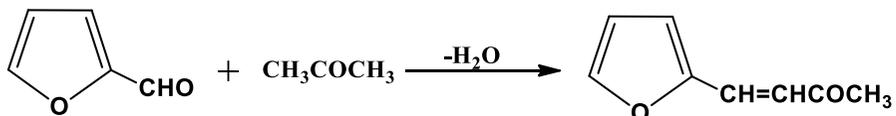


#### 2-تفاعلات التكاثف: Condensation reactions

يتكاثف الفيرفيورال مع مركبات الكربونيل المحتوية على ذرات نشطة

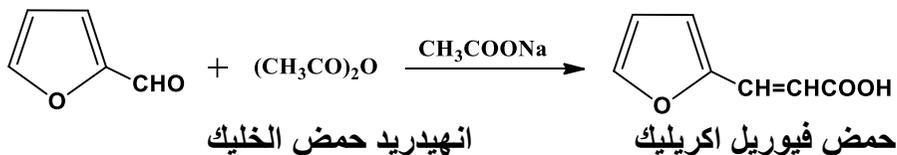
كما في الأمثلة التالية:

(أ) مع الأسيتون:

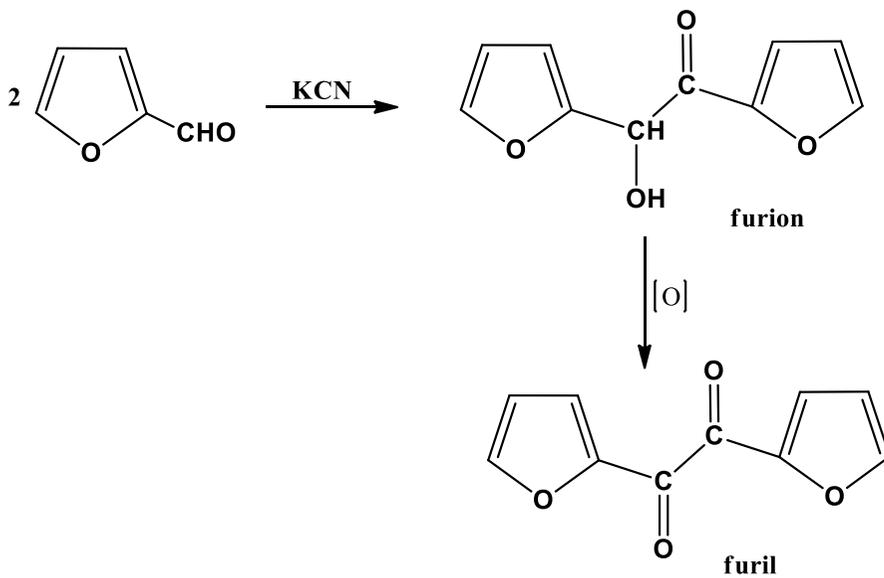


فيوريل أسيتون

(ب) مع انهيدريد حمض الخليك في وجود خلات الصوديوم ( مشابه لتفاعل بركن ).



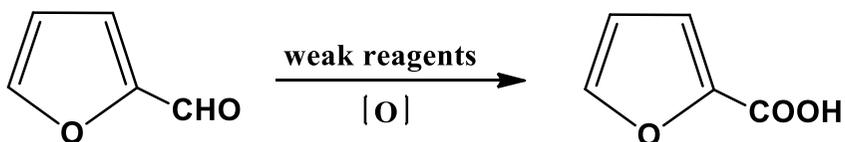
(ج) تكاثف الفيرفيورال الذاتي في وجود سيانيد البوتاسيوم ( مشابه لتكاثف بنزوين ).



(د) الأكسدة:

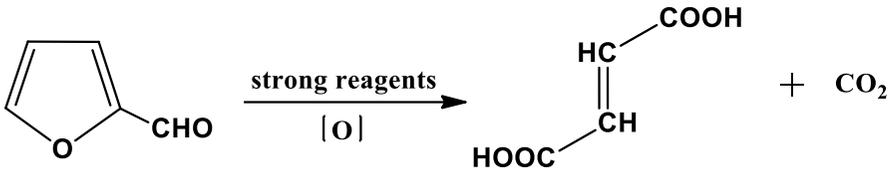
1- يتأكسد الفيرفيورال بالعوامل المؤكسدة الضعيفة الى الحمض

الكربوكسيلى المقابل.

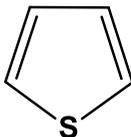


2-العوامل المؤكسدة القوية مثل كلورات الصوديوم ينتج عنها كسر حلقة

الفيرفيورال حيث تتحول إلى حمض فيوماريك.



## الثيوفين Thiophene

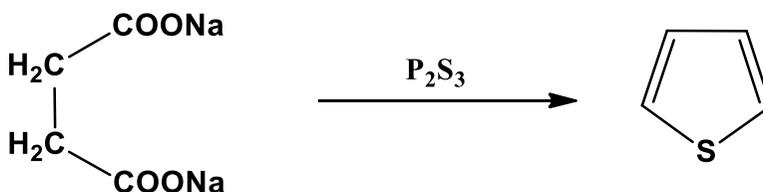


الثيوفين سائل عديم اللون يغلي عند درجة 84م يوجد مختلطا بالبنزين في قطران الفحم و لا يمكن فصله عنه بالتقطير و إنما يفصل بالطرق الكيميائية.

### طرق التحضير:

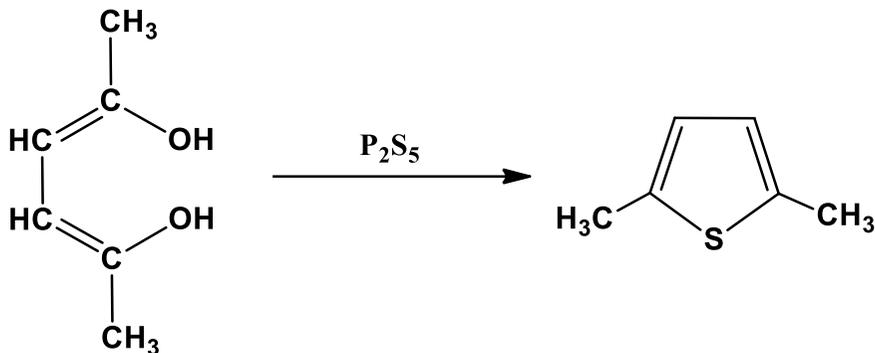
#### أولا : الطرق المعملية:

(1) من ملح سكسينات الصوديوم بتقطيره مع ثالث كبريتيد الفوسفور.



(2) من تفاعل الصورة الاينولية لمادة الالاسيتونيل أسيتون مع خامس

كبريتيد الفوسفور.

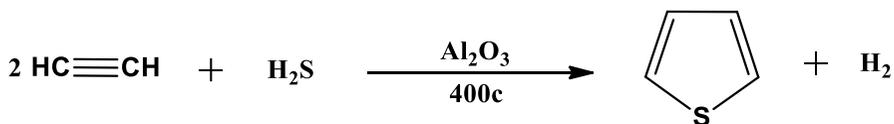


اسيتونيل أسيتون

2,5-ثنائي ميثيل ثيوفين

(3) تسخين مخلوط من الاستيلين و كبريتيد الهيدروجين في وجود

الالومنيا كعامل مساعد عند درجة حرارة 400م.

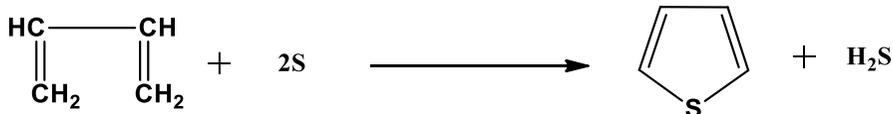


ثانيا: الطرق الصناعية:

(1) تسخين مخلوط غازي من البيوتان العادي مع عنصر الكبريت.



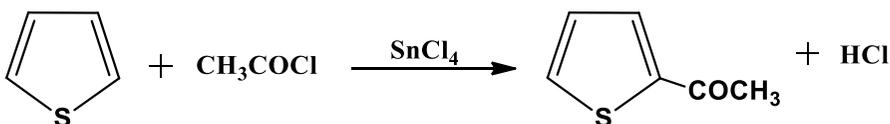
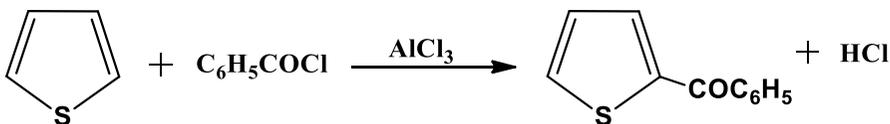
(2) تسخين البيوتاديين مع الكبريت.



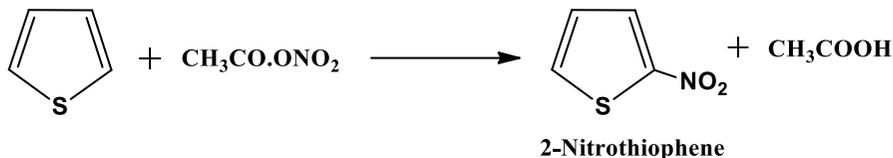
خواص الثيوفين الكيميائية:

يعتبر الثيوفين أقرب المركبات غير المتجانسة خماسية الحلقة إلى البنزين ( طاقة الرنين من 29 إلى 31 كيلوسعر / جزئ ) و بذلك فهو يتفاعل مع كواشف البنزين و في ظروف تكاد تكون مشابهة له. و يمكن تلخيص هذه التفاعلات كالاتي:

(1) تفاعل فريدل - كرافتس: Friedei – Crafts reaction

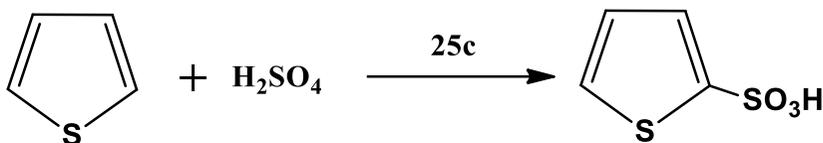


## (2) تفاعل النيترة: Nitration Reaction

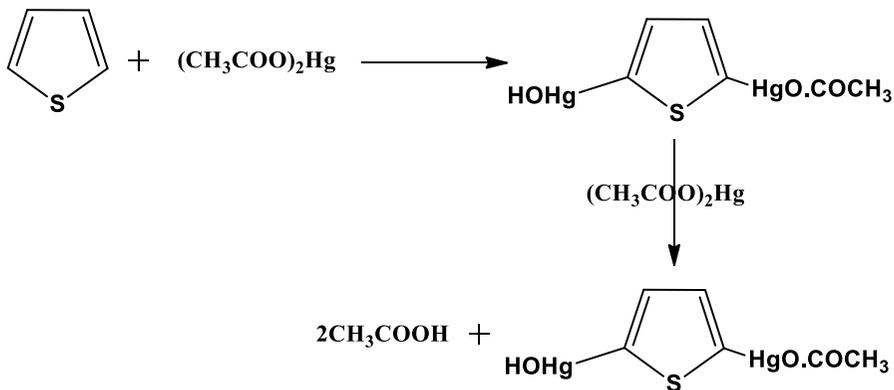


## (3) تفاعل السلفنة: Sulphonation reaction

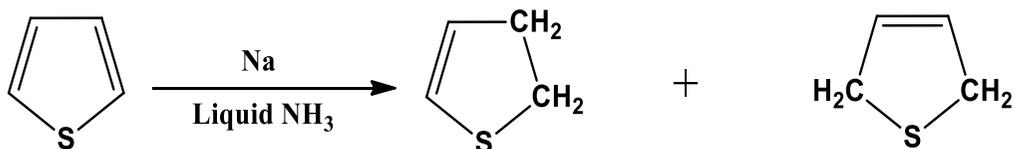
يمكن سلفنة الثيوفين و ذلك بمعالجته بحمض الكبريتيك عند درجة حرارة الغرفة حيث ينتج 2-حمض ثيوفين سلفونيك و الذي يذوب في حمض الكبريتيك و يستغل هذا التفاعل لتنقية البنزين من الثيوفين و ذلك لان البنزين لا تتم سلفنته على البارد.



(4) استبدال هيدروجين الحلقة بذرات فلز ( مثل الزئبق ):

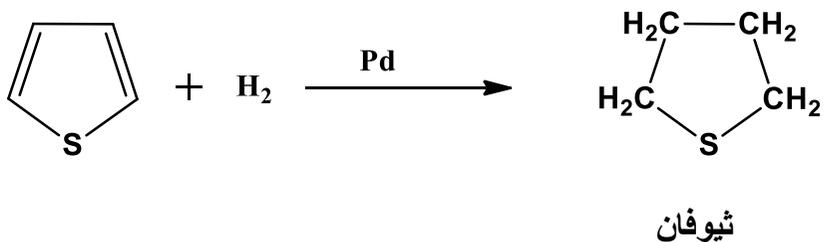


(5) الهلجنة: Halogenation

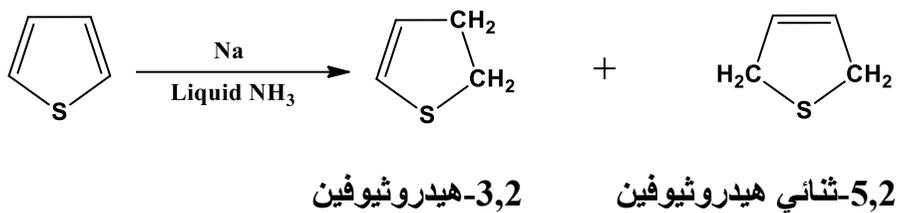


(6) الهدرجة: Hydrogenation

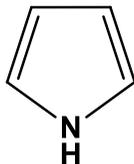
أ- هدرجة كاملة: Full hydrogenation



ب- هدرجة جزئية: Partial hydrogenation



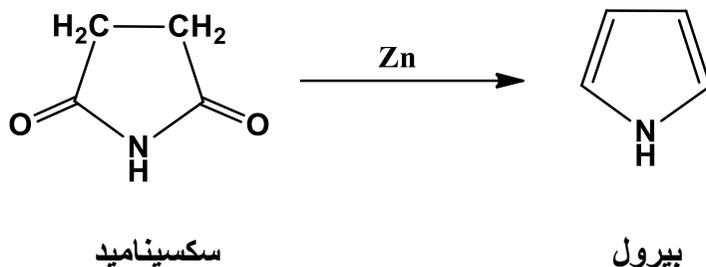
## البيرول Pyrrole



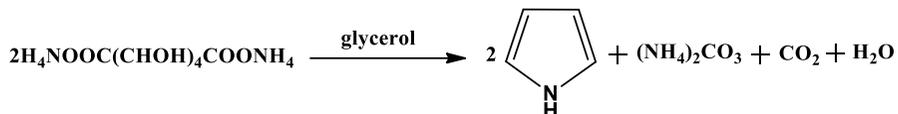
البيرول سائل عديم اللون له رائحة الكلوروفورم يغلي عند درجة 129م عند الضغط الجوي العادي, شحيح الذوبان في الماء و يذوب في المذيبات العضوية.

### طرق تحضير البيرول:

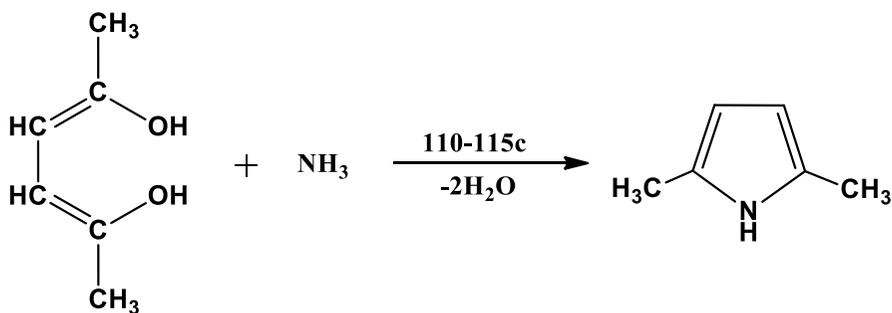
(1) من تقطير السكسيناميد مع مسحوق الخارصين.



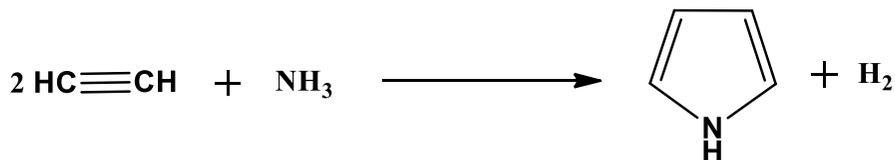
(2) من تسخين ميوسات الأمونيوم مع الجليسرول.



(3) من تفاعل الصيغة الاينولية لمركب الالستونيل أسيتون مع النشادر.



(4) إمرار خليط من الالستيلين و النشادر في أنابيب ساخنة لدرجة عالية.



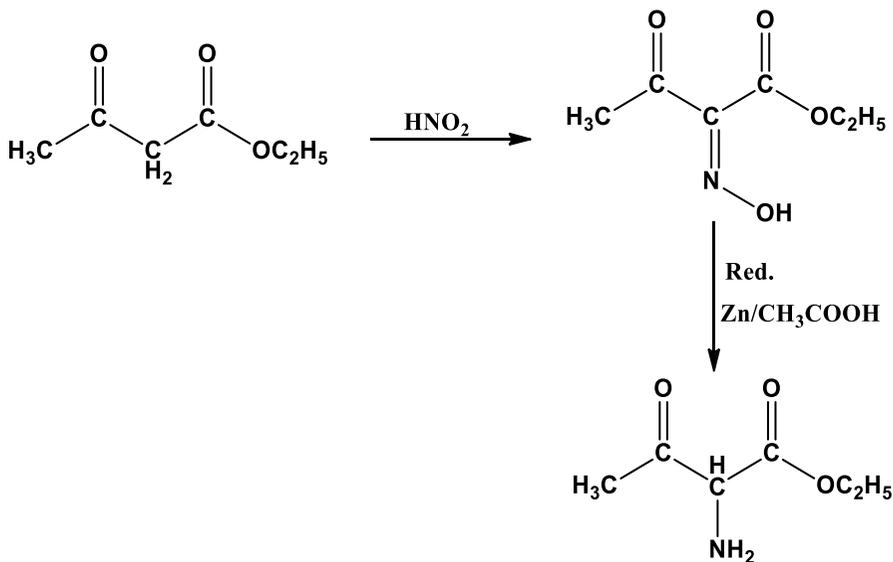
## 5) طريقة كنور. Knorr Synthesis

المركبات الوسيطة لهذا التفاعل هي بعض مركبات الميثيلين النشطة و ذلك مثل اثيل أسيتواسيتات (Ethyl acetoacetate) حيث يتحول إلى مشتقات الـ ( $\alpha$ -amino) و التي تتكاثف مع المركب الأساسي حيث تنتج مشتقات البيروول.

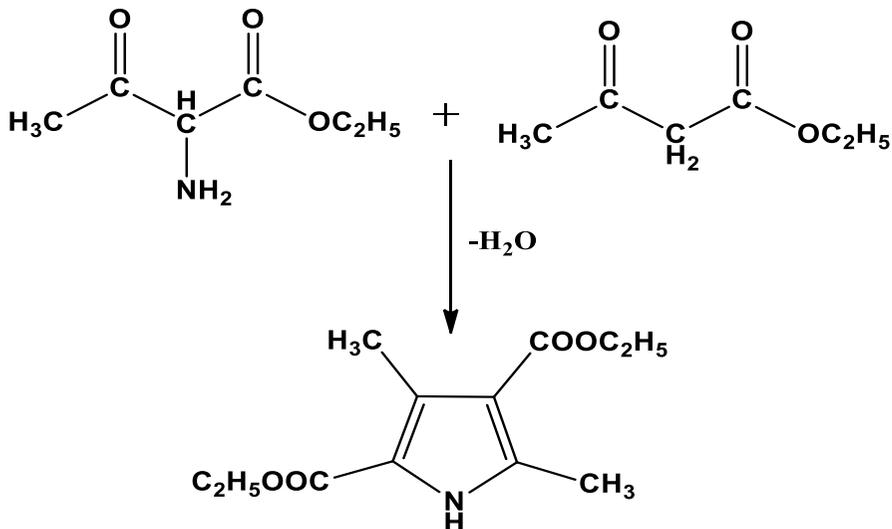
و يمكن توضيح التفاعل كما يلي:

(أ) تحضير مشتق ( $\alpha$ -amino).

يتم ذلك بتحضير مشتق ( $\alpha$ -nitroso) ثم اختزاله بتراب الزنك في وجود حمض الخليك.



(ب) تكاثف مشتق ( $\alpha$ -amino) مع ايثل اسيتواسيتات.



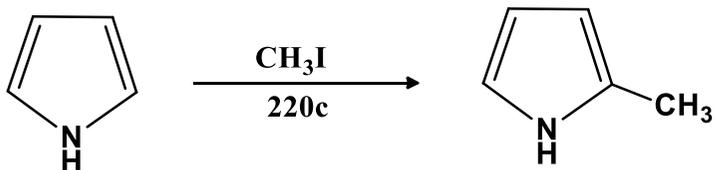
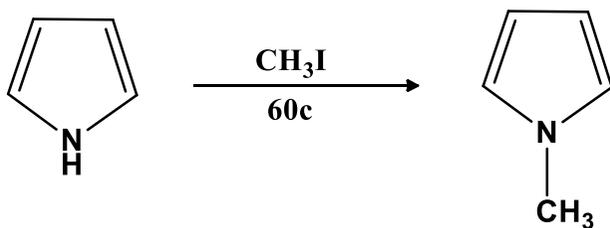
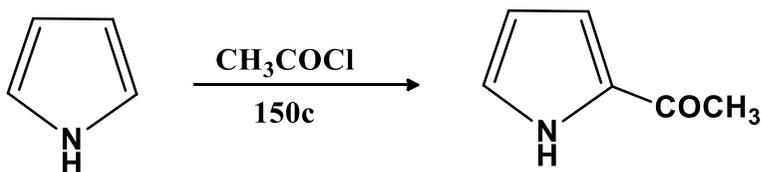
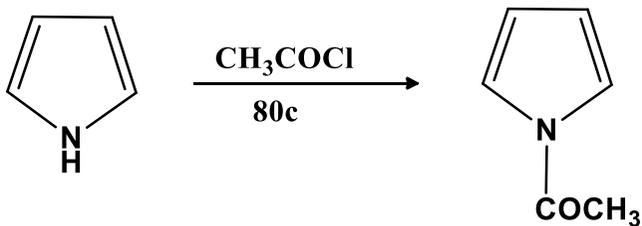
### التفاعلات الكيميائية للبيروول:

للبيروول خاصية عطرية ( طاقة الرنين من 21 – 24 كيلوسعر/جزئ ) و تنتج هذه الخاصية عن مشاركة زوج الالكترونات غير المشارك و الموجود على ذرة النيتروجين لزوجي الكترونات باي الموجود بالحلقة. و نتيجة لهذه المشاركة تنخفض الخاصية القاعدية للبيروول حيث لم يعد زوج الالكترونات الخاص بذرة النيتروجين في حالة متاحة للاتحاد مع بروتون الحمض ( القاعدية ).



(3) تفاعلات الاكللة و الأسيلة:

تتم هذه التفاعلات بسهولة و بدون عامل مساعد و ذلك في الموضع رقم 1 ( ذرة النيتروجين ) بالجزيء في درجة الحرارة المنخفضة, و برفع درجة الحرارة يتحول التفاعل إلى الموضع رقم 2.



ثانيا: تفاعلات البيرول غير العطرية:

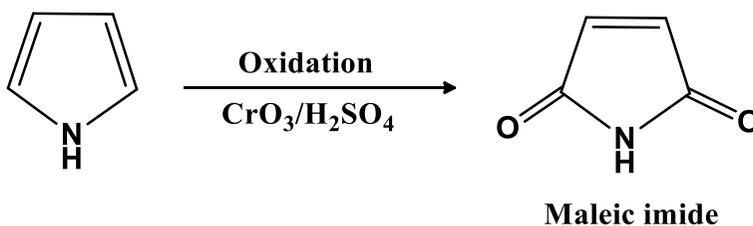
(1) الاختزال: تختلف نواتج الاختزال حسب العامل المختزل كالأتي:



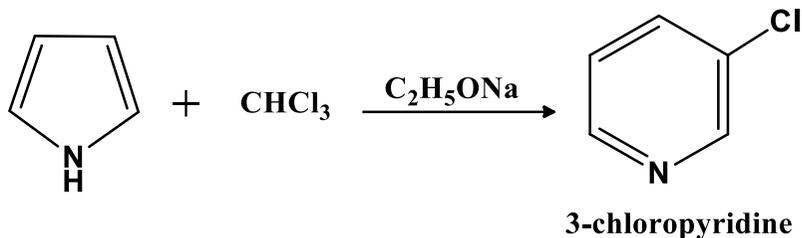
و ينتج عن الاختزال زيادة في الخاصية القاعدية حيث يصبح زوج الالكترونات على ذرة النيتروجين في غنى عن المشاركة في الرنين المسبب للخاصية العطرية.

(2) الأكسدة: يتأكسد البيرول بواسطة حمض الكروميك الى ايميد

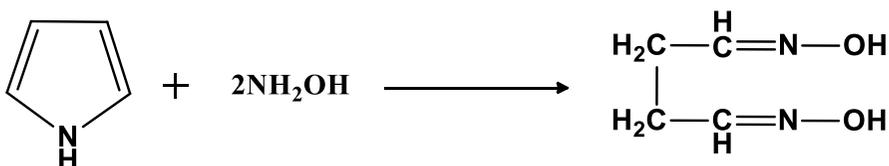
الماليك.



(3) تفاعل اتساع الحلقة: Ring Expansion



(4) التفاعل مع الهيدروكسيل أمين: يؤدي إلى فتح حلقة البيروول.



(5) يتكاثف البيروول مع الفورمالدهيد عند الموضع الفا ليعطي مركب

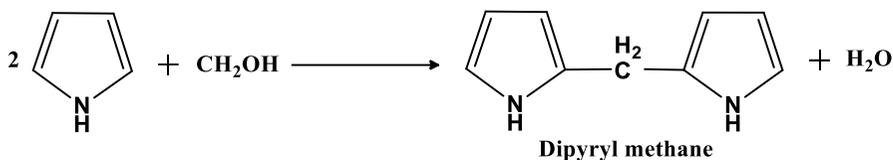
(Dipyryl methane) و يمكن النظر لهذا التفاعل على أنه يشابه

تلك التفاعلات التي تتم في المركبات العطرية النشطة مثل الفينول.

و يمكن أن يستمر هذا التكاثف و ينتج عن ذلك نواتج طبيعية هامة

تعرف باسم البورفيرينات و هي تراكيب لها علاقة بالكلوروفيل و

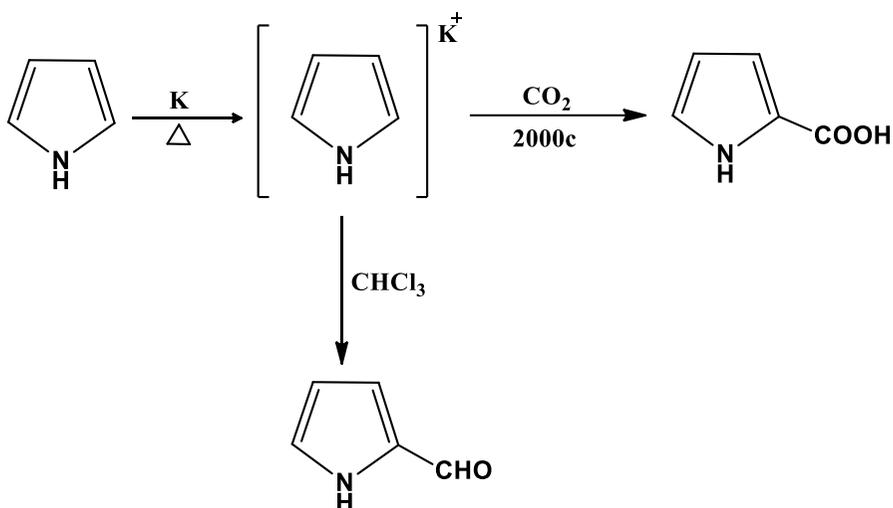
الهيمين.



(6) للبيروول خاصية حمضية ضعيفة حيث يمكن تحضير ملح البوتاسيوم

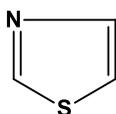
للبيروول و ذلك بتسخين غاز البوتاسيوم في البيروول, و يمكن استغلال

الملح الناتج في تحضير مركبات أخرى مشتقة من نواة البيروول.

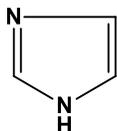


مركبات خماسية الحلقة تحتوى على ذرتين غير متجانستين

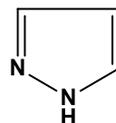
تم فصل و تحضير العديد من هذه المشتقات و يمكن أن تكون الذرتين من نوع واحد مثل الأوكسجين أو النيتروجين أو الكبريت ..... الخ. و يمكن أن تكون الذرتين من نوعين مختلفين. و من أهم هذه المركبات:



ثيازول



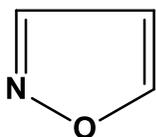
ايميدازول



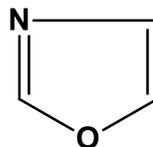
بيرازول

3,1-ديازول

2,1-ديازول



2,1-اوکزازول (ايزواوكزازول)



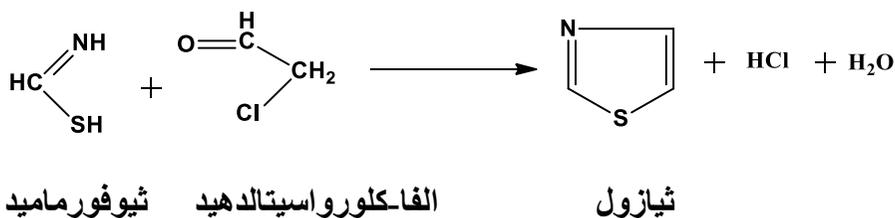
3,1-اوکزازول

### الثيازولات Thiazoles

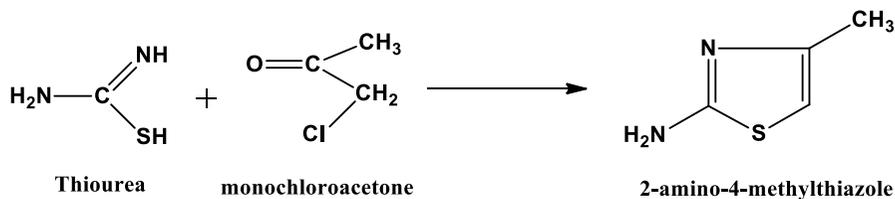
عبارة عن مركبات ثابتة لها خواص قاعدية و هذه الحلقة تدخل في

تركيب فيتامين E. و كذلك في البنسيلينات المختلفة.

و يمكن تحضير حلقة الثيازول كالاتي:

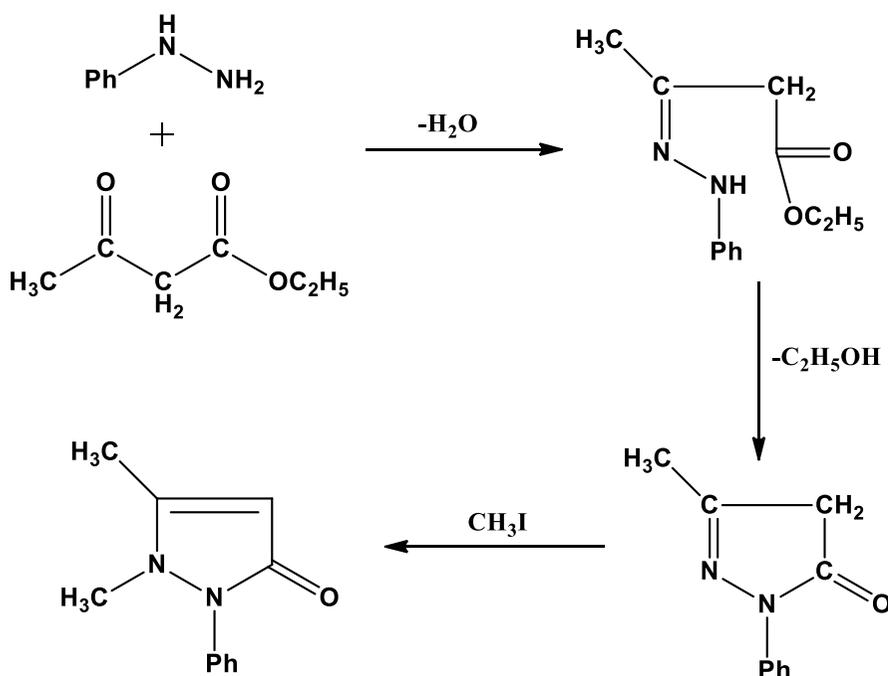


و يمكن تحضير أحد مشتقات الثيازول:



### البيرازول (2,1-ديازول) Pyrazole

مركب البيرازول له صفات عطرية و هو مادة صلبة لها درجة انصهار عند 70م. و أهم مشتقات البيرازول هو مركب 1-فينيل-2,3-ثنائي ميثيل-5-بيرازولون (انتيبيرين) حيث له استخدامات كثيرة في مجال الطب و الأصباغ و مواد التصوير الملون و يحضر بتسخين الفينيل هيدرازين (Phenylhydrazine) مع الايثيل أسيتواسيتات (Ethylacetoacetate).



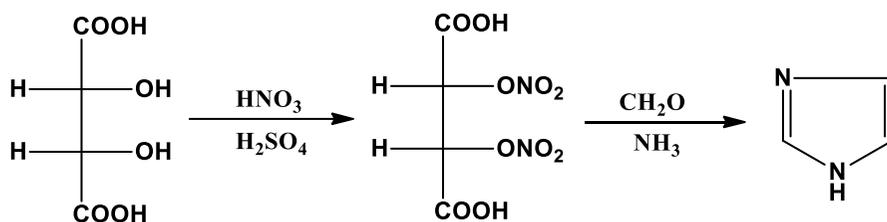
انتيبيرين

1-فينيل-3-ميثيل-5-بيرازولون

الايמידازول (2,1-ديازول) Imidazole

الايמידازول مركب له خواص مترددة بين الحمض و القاعدة و يمكن

تحضيره كالآتي:

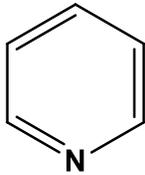


3,1-ديازول

أولاً: مركبات تحتوي على ذرة واحدة غير متجانسة:

أهم هذه المركبات: 2,1-بيران , 4,1-بيران , 2,1-ثيوبيران , 4,1-ثيوبيران , بيريدين.

توجد نواة البيران في التركيب البنائي لفيتامين هـ و تدخل في تركيب المواد الملونة للزهور. كمثال على هذه المركبات سندرس مركب البيريدين بالتفصيل:



البيريدين

البيريدين سائل عديم اللون يكتسب اللون البني عند تعرضه للهواء يغلي عند 115م. يذوب في الماء و كذلك في المذيبات العضوية و هو مادة قاعدية يقاوم الأكسدة و يستخدم في الصناعة كعامل مساعد و كمذيب.

المركبات المحتوية على نواة البيريدين لها انتشار كبير في الطبيعة

مثالا لذلك فيتامين B6, nicotinamide adenine dinucleotide phosphate.

مركبات البيريدين لها أهمية بيولوجية كبيرة. كذلك تدخل نواة

البيريدين في العديد من العقاقير الطبية و القلويدات و الأصباغ.

نحصل على البيريدين في الصناعة من تقطير قطران الفحم و كذلك

كنواتج إضافية في تكرير البترول و هذه المصادر كافية للحصول على البيريدين للإغراض الصناعية.

#### طرق تحضير البيريدين في المعمل:

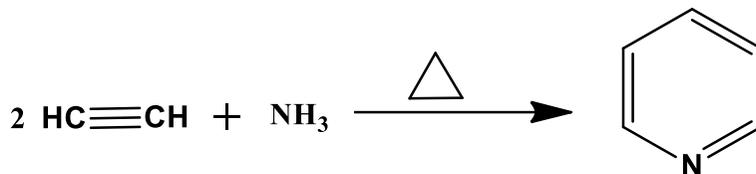
1- يحضر البيريدين في المعمل من تسخين مركب ( pentamethylene

diamine hydrochloride) حيث ينتج مركب (piperidine) و الذي

يتحول بالأكسدة الى بيريدين و لهذه الطريقة أهمية كبيرة في تحديد التركيب

البنائي للبيريدين.





### التفاعلات الكيميائية و البناء التركيبي للبيريدين:

(1) البيريدين مركب عطري (طاقة الرنين 31,9 + 2 كيلوسعر/جزئ) و

ينتج الرنين في الجزئ نظرا لوجود ثلاثة أزواج الكترونية من نوع

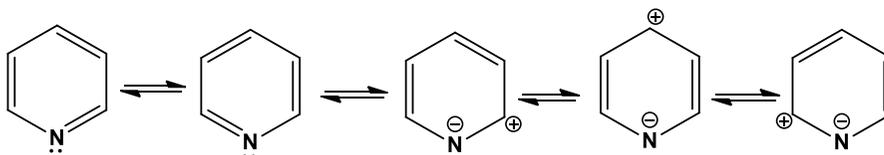
باي في حالة تبادل داخل نظام حلقي.

و يتضح من هذا أن زوج الالكترونات غير المشارك على ذرة

النيتروجين لا يشارك في عملية الرنين.

نظرا لان النيتروجين أكثر سالبيه كهربية من الكربون فيمكن استنتاج

الصور الرنينية التالية للبيريدين.



لقد أثبتت قياسات الكثافة الالكترونية بجزئ البيريدين على أن هناك

إزاحة الكترونية من الوضعين 4,2 و في اتجاه ذرة النيتروجين و ذلك

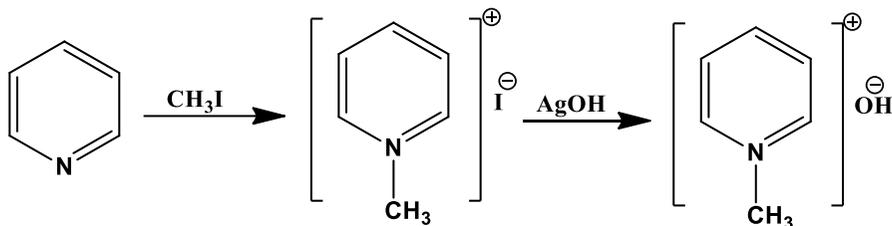
أكبر نسبيا من الموضع 3 و سوف توضح التفاعلات الكيميائية للبيريدين

صحة هذه القياسات. و من ذلك يتضح أن جزئ البيريدين من الجزئيات القطبية حيث الشحنة الموجبة على إحدى ذرات الكربون بالحلقة (6,4,2) و الشحنة السالبة على ذرة النيتروجين و هذا يفسر قابلية البيريدين للذوبان في المذيبات القطبية مثل الماء.

إذا عقدنا مقارنة بين جزئ البيريدين و جزئ البنزين لوجدنا أنه بالرغم من اشتراك المركبين في الصفة العطرية إلا أن الاستبدال في البنزين يتم عن طريق الاستبدال الالكتروفيللي في البنزين ذات كثافة الكترونية عالية, بينما يتم الاستبدال في حلقة البيريدين عن طريق الاستبدال النيكليوفيللي (Nucleophilic substitution).

## (2) تكوين الأملاح:

يتصرف البيريدين كقاعدة و إن كانت الخاصية القاعدية للبيريدين ( $pK_a=5.23$ ) أقل بكثير من النشادر ( $pK_a=9.23$ ). و بذلك يمكن للبيريدين أن يكون أملاحا ثابتة تذوب في الماء مع معظم الأحماض المعدنية و العضوية. نظرا لهذه الخاصية فكتيرا ما يستخدم البيريدين كمذيب قاعدي في العديد من التفاعلات العضوية. كذلك يتحول البيريدين الى ملح الامونيوم الرباعي و ذلك بتفاعله مع هاليد الالكيل.



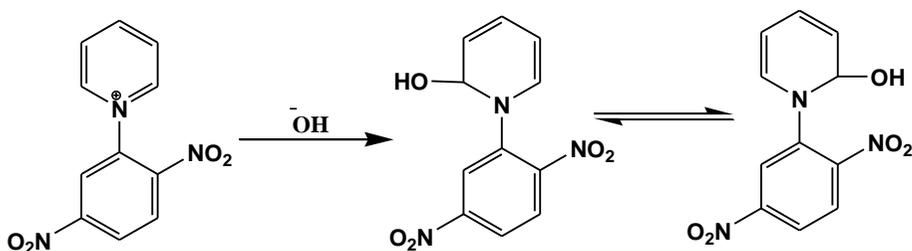
تكوين هذه الأملاح لا ينتج عنه تكسير الصفة العطرية في جزئ البيريدين.

### 3- فتح الحلقة في أملاح البيريدينوم:

يتم فتح الحلقة بسهولة في حالة المجموعات الساحبة للإلكترونات

عند اتصالها بذرة النيتروجين في أملاح البيريدينوم و ذلك بالتسخين و

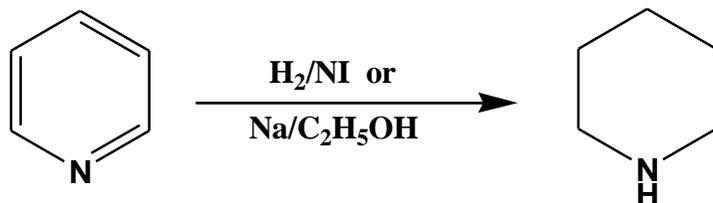
يعتقد أن التفاعل يتم عن طريق إضافة مجموعة هيدروكسيد.



### 4- الاختزال:

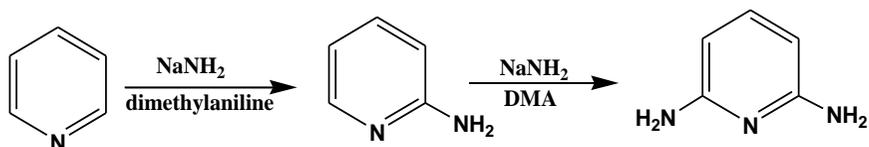
يمكن اختزال البيريدين بسهولة عن البنزين و ناتج الاختزال هو

البيريدين و هو أمين ثانوي أكثر قاعدية من البيريدين.

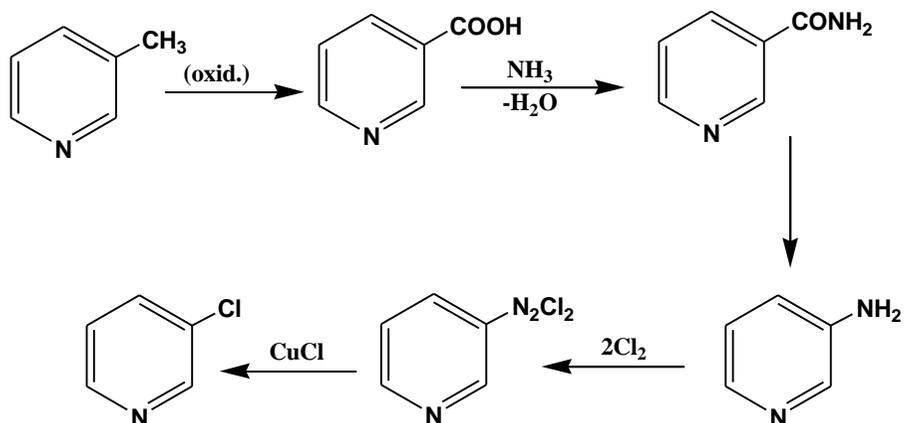


### 5- تفاعلات الاستبدال في البيريدين:

يتم ذلك عن طريق الاستبدال النيكليوفيلي حيث حلقة البيريدين تعاني من النقص في الكثافة الالكترونية و يتم التفاعل في المكان 2,6 و في حالة انشغالها يتم في الموضع رقم 4.



أما الاستبدال الالكتروفيلي في البيريدين فيتم بصعوبة بالغة و قد ورد ذكر أسباب ذلك و غالبا ما يتم إدخال المجموعات الالكتروفيلية في حلقة البيريدين مباشرة مثل إدخال الكلور.

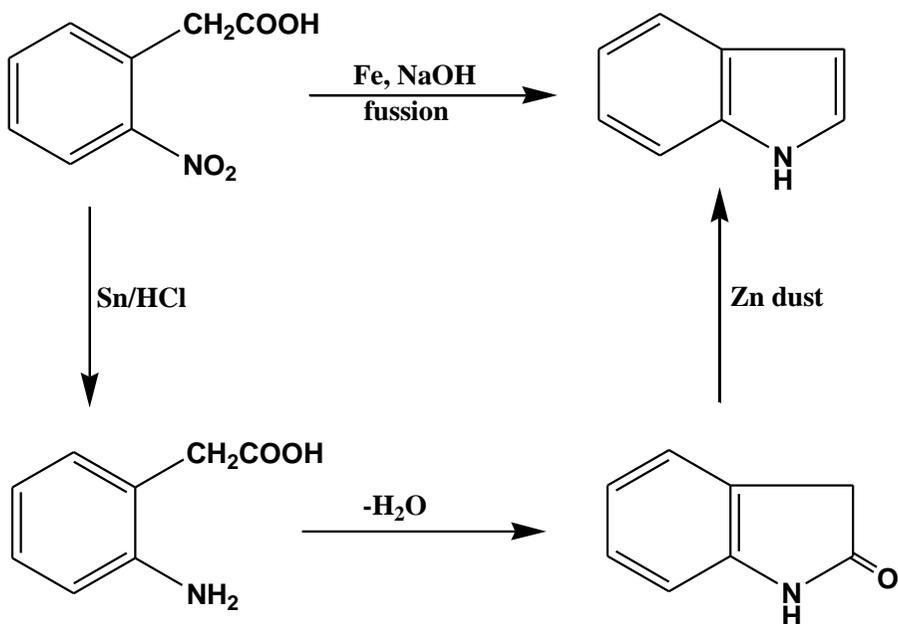


المركبات غير المتجانسة المتكافئة

عبارة عن مركبات تلتحم فيها حلقتين معا أو أكثر من ذلك و قد تكون إحدى الحلقتين متجانسة أو غير متجانسة و قد تتساوى هذه الحلقات في الحجم و قد تختلف و سنخصص دراستنا لمركبين من هذه الأنواع:  
أولاً: التحام حلقة خماسية غير متجانسة مع حلقة بنزين مثال على ذلك الاندول.

### الاندول Indole

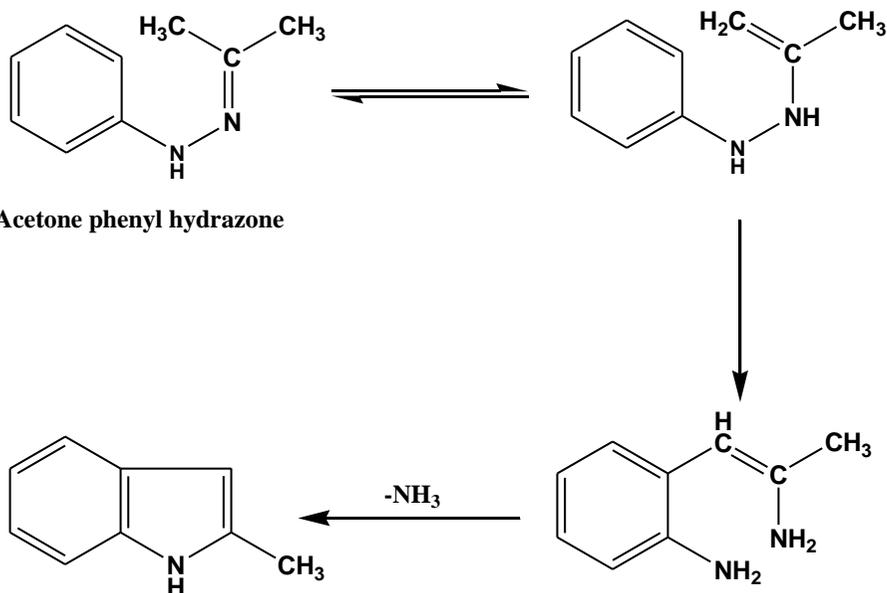
الاندول مركب متبلر عديم اللون درجة انصهاره 52م يذوب بقله في الماء, قابل للذوبان في المذيبات العضوية له رائحة طيبة. لقد اقترح باسر عام 1869 الصيغة البنائية للاندول و ذلك استنادا إلى طريقة التحضير الآتية:



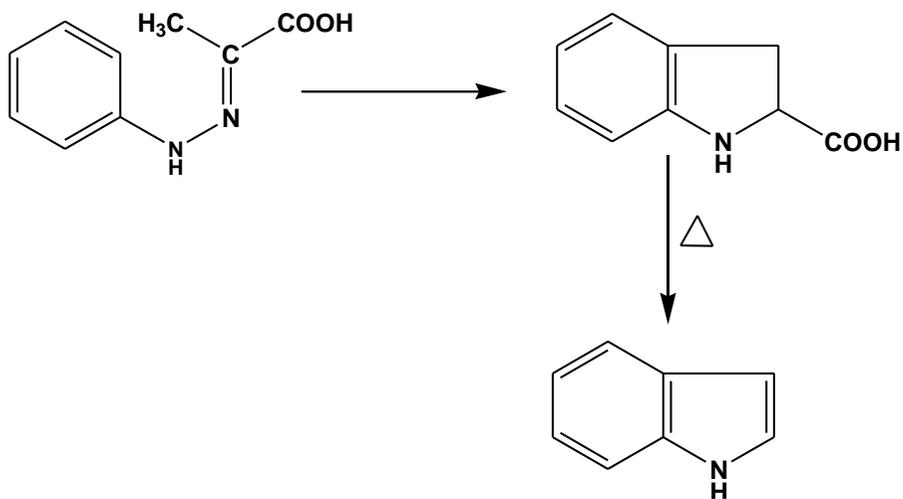
### طرق التحضير:

#### (1) طريقة فيشر:

من أقدم الطرق التي تستخدم لتخليق الاندول و مشتقاته. تحضر مشتقات الاندول و ذلك بتسخين مشتقات الفينيل هيدرازون للالدهيدات أو الكيتونات مع عامل مساعد حامضي مثل: كلوريد الزنك اللاماني أو ثلاثي فلوريد البورن.

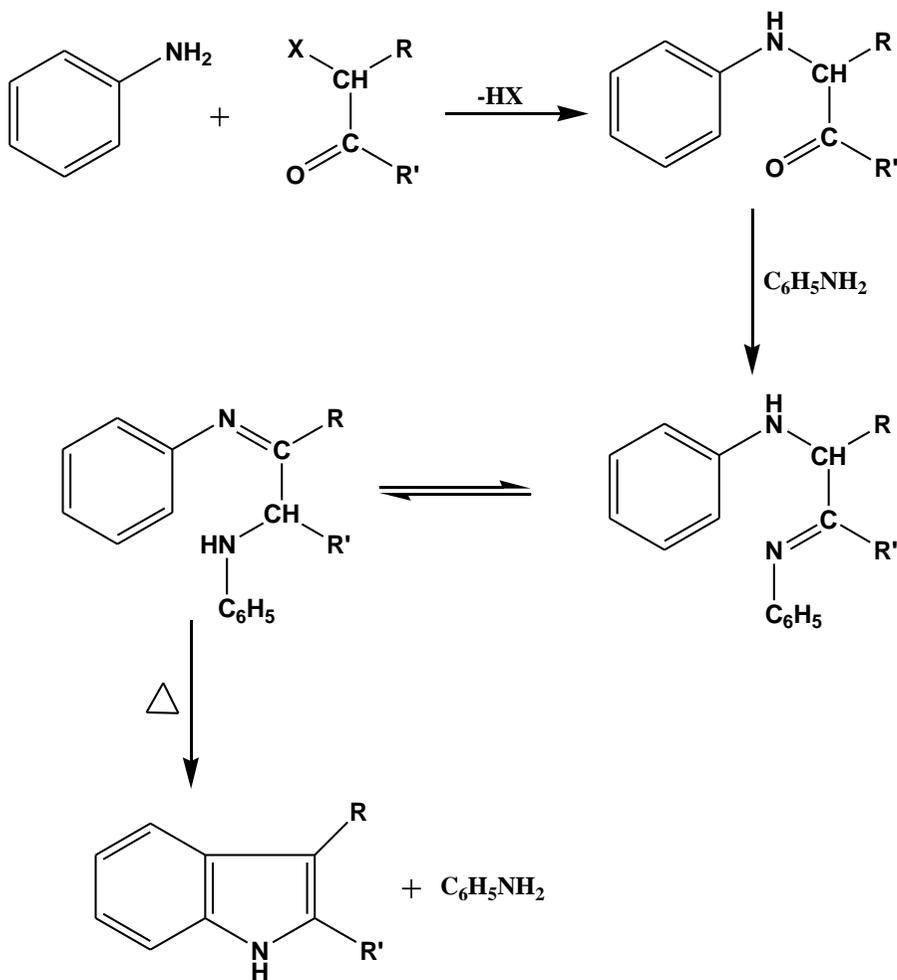


مما هو جدير بالذكر أن الاندول نفسه لا يمكن تحضيره من اسيتالدهيد هيدرازون بهذه الطريقة و لكننا على كل حال يمكننا تحضيره بواسطة إزالة مجموعة الكربوكسيل من حمض 2-اندول كربوكسيليك الذي يمكن تحضيره من حمض بيروفيك-فنيل هيدرازون بهذه الطريقة.



## (2) طريقة بشلر: Bischler's synthesis

في هذه الطريقة, يحضر الاندول أو مشتقاته بتسخين الكيتونات المحتوية على ذرة هالوجين في الموضع ألفا (الفا - هالو كيتون) أو الفا - هيدروكسي كيتونات مع الأمينات العطرية و ذلك في وجود عامل مساعد حامضي.

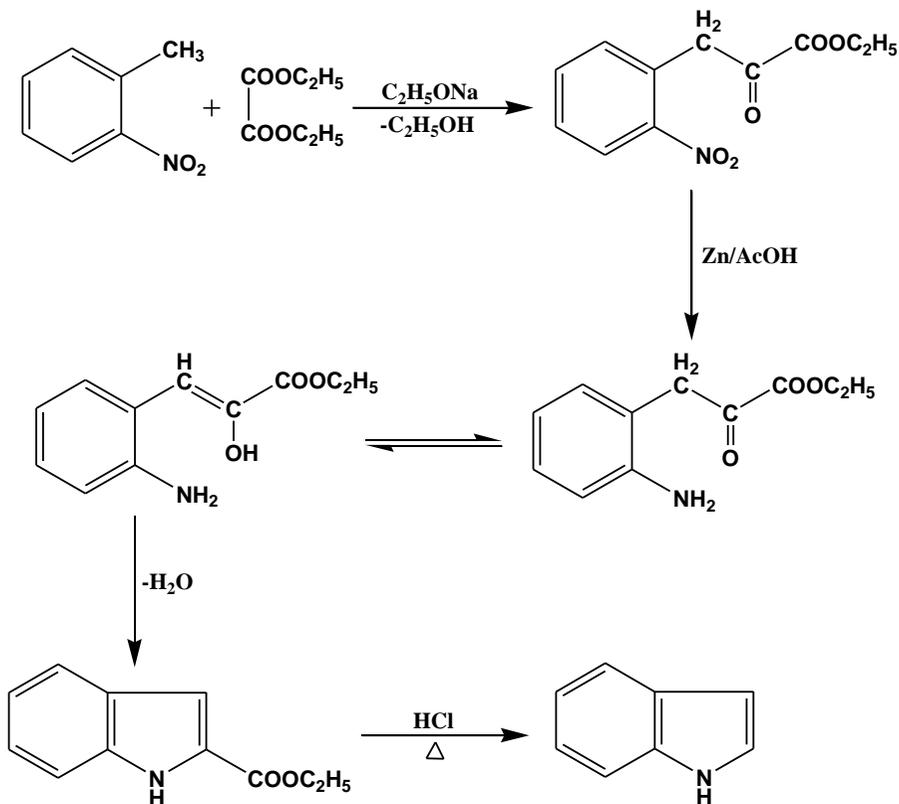


### (3) تخليق ريسيرت: Reissert Synthesis

تتلخص هذه الطريقة في تفاعلات أرثو-نيتروبولوين مع اكسالات الايثيل في وجود ايثوكسيد الصوديوم, يلي ذلك اختزال مجموعة النيترو باستخدام عامل اختزال الزنك و حمض الخليك, ليعطي حمض اندول-2-كربوكسيليك. يتحلل بالتسخين اذ يفقد ثاني اكسيد الكربون ليعطي اندول. جدير بالذكر أن هذه

الطريقة من أحسن الطرق في تحضير الاندول حيث تعطي كمية كبيرة من

الناتج.



### الخواص الطبيعية للاندول:

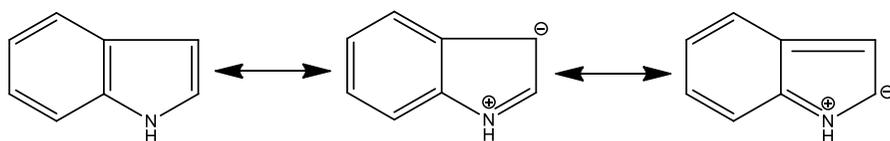
الاندول مادة صلبة متبلورة درجة انصهارها 52م و درجة غليانها 254م الا

انها تتكسر عند تسخينها إلى درجة الغليان, و الاندول سريع التطاير و تذوب

في معظم المذيبات العضوية. و يمكن بلورته من الماء. الاندول النقي له رائحة طيبة و لذلك يستعمل في صناعة بعض الروائح العطرية.

### التركيب الجزيئي للاندول:

للاندول مجموعة كبيرة من التركيبات الرنينية نذكر هنا أهمها فقط و أهم هذه التركيبات الرنينية:

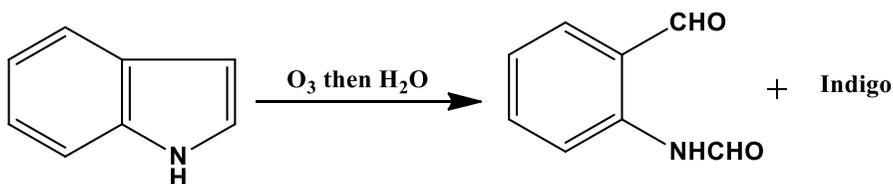


تتميز هذه التركيبات الرنينية بوجود شحنات على ذرات الحلقة الغير متجانسة نتيجة زوج الالكترونات الطليقة الموجودة على ذرة النيتروجين على الحلقة كلها.

و يلاحظ من التركيبة أن الشحنة السالبة متمركزة على ذرة الكربون الموجودة في الموضع 3- أكثر منها في الموضع 2-. و لذلك فإن التفاعلات الالكتروفيلية تتخذ طريقها على الموضع 3- أولا. و يتم التفاعل على الموضع 2- إذا كان الموضع 3- مشغولا بمجموعة أخرى و إذا كان كلا الموضعين مشغولين بمجموعات استبدالية يتم التفاعل على حلقة البنزين.

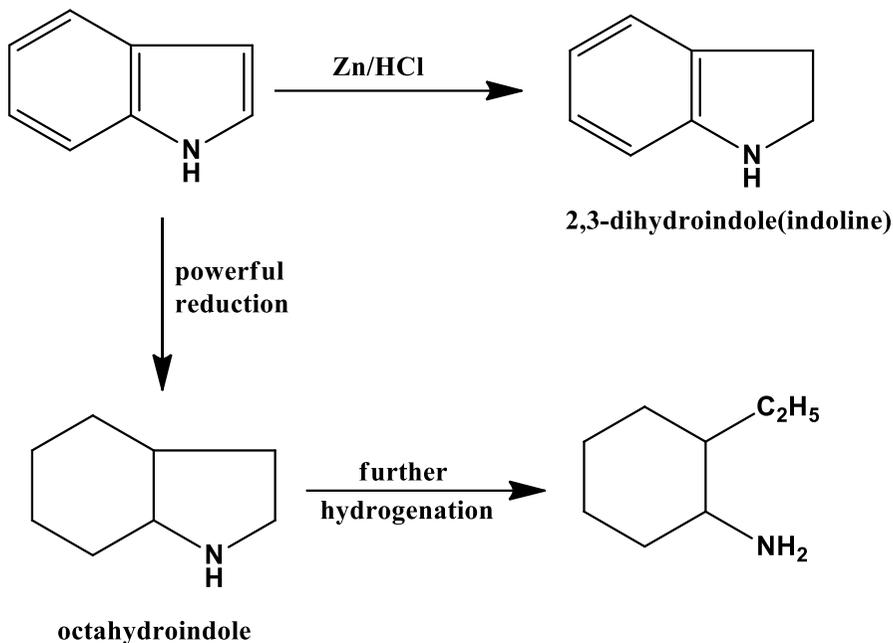
### أكسدة الاندول:

عند تأكسد الاندول أو مشتقاته بالاوزون أو فوق أكسيد الأحماض تتكسر الحلقة الغير متجانسة ينتج مركبات تعتبر مشتقات البنزين العطري. و عند أكسدة الاندول نفسه بهذه الكواشف ينتج الاندجو كنتاج أساسي بالإضافة الى المركب 2-فورماميدو-بنزالدهيد.



### اختزال الاندول:

عند اختزال الاندول أو أحد مشتقاته تتهدرج الحلقة الغير متجانسة أولاً. و بزيادة الاختزال تتهدرج حلقة البنزين. أو تحت الظروف القياسية فتفتح الحلقة الغير متجانسة بزيادة الهدرجة كما هو واضح في المعادلات الآتية:

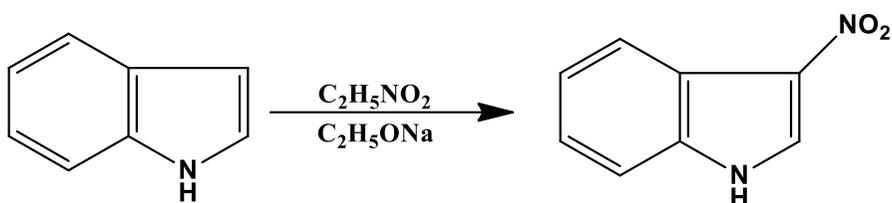


### تفاعلات الاستبدال:

كما ذكرنا سابقا فإن التركيبات الرنينية لجزيئي الاندول تشير إلى أن  
 الموضع 3- تتركز فيه الشحنة السالبة. لذلك فإن تفاعلات الاستبدال  
 الالكتروفيلية تتم في الموضع 3- و إذا كان الموضع 3- مشغول يتم الاستبدال  
 في الموضع 2- و إذا كان هذا الموضع أيضا مشغول فإن تفاعلات الاستبدال  
 الالكتروفيلية تتم على حلقة البنزين و يتضح هذا من التفاعلات التالية:

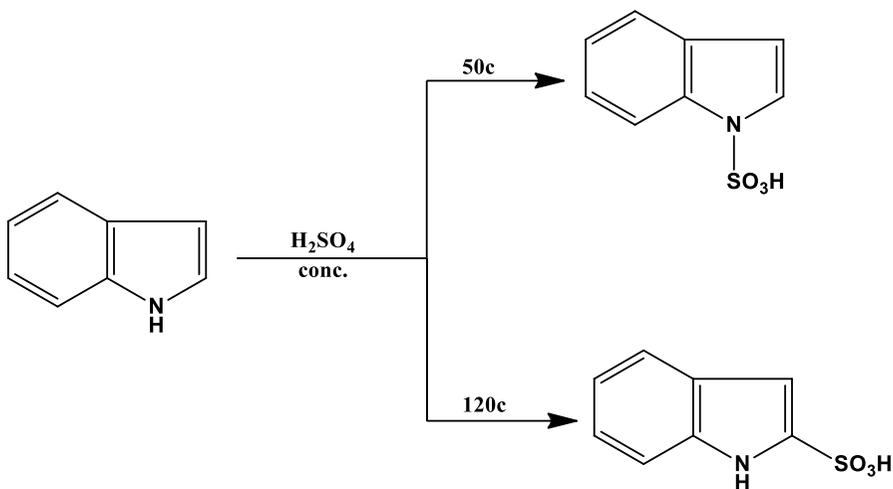
### a. النيترة:

تتأثر الحلقة الغير متجانسة و تتكسر إذا أضيف حمض النيتريك المركز إلى الاندول , لذلك فإن نيترة الاندول لا تتم بالطريقة العادية و إنما تتم بتفاعل الاندول مع نيتروايتان في وجود ايثوكسيد الصوديوم و ينتج 3-نيترو اندول كما في المعادلة التالية:



### (ب) السلفنة:

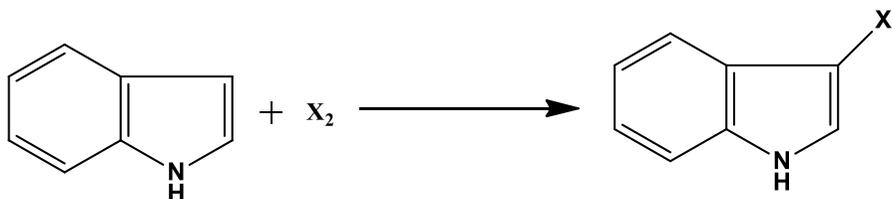
تشبه سلفنة الاندول الى حد ما سلفنة الانيلين لذلك أنه كلا الحالتين تتم السلفنة على ذرة النيتروجين أولاً اذا أجري التفاعل عند درجات الحرارة المنخفضة. أما اذا تمت السلفنة عند درجات الحرارة العالية فيتم التفاعل في الموضع المجاور لذرة النيتروجين.



(ج) الهلجنة:

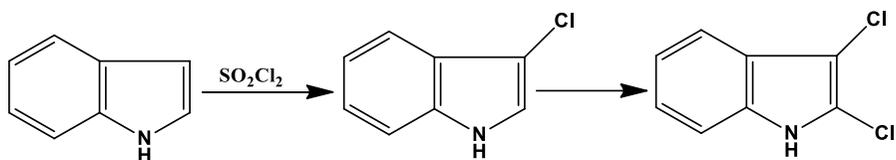
يتفاعل الاندول مع البروم أو اليود ليعطي مركبات هالوجينية في

الموضع 3.-.



أما في حالة الكلور فتم الهلجنة بتفاعل الاندول مع كلوريد السلفونيك ( ) و

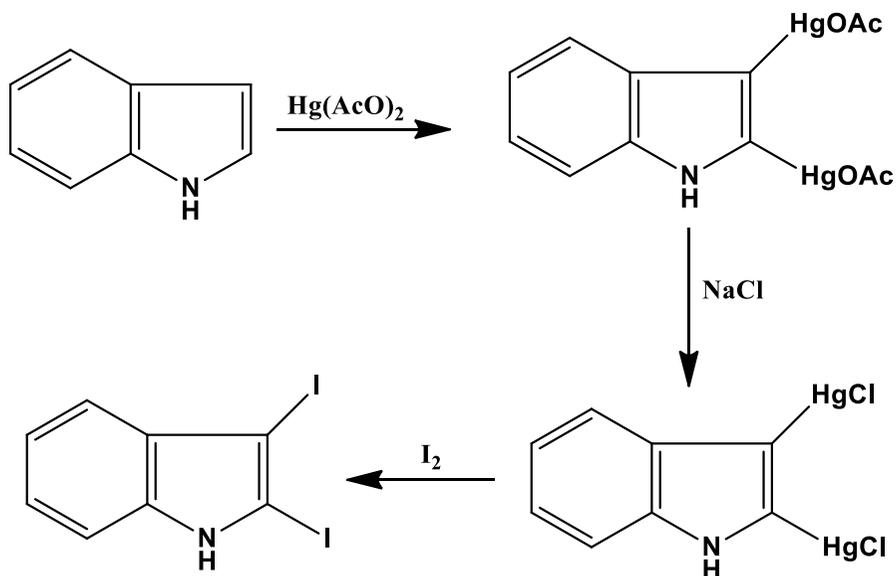
ينتج 3-كلورو-اندول. بزيادة الكلورة ينتج 2,3-ثنائي كلورو-اندول.



د) الزئبقية:

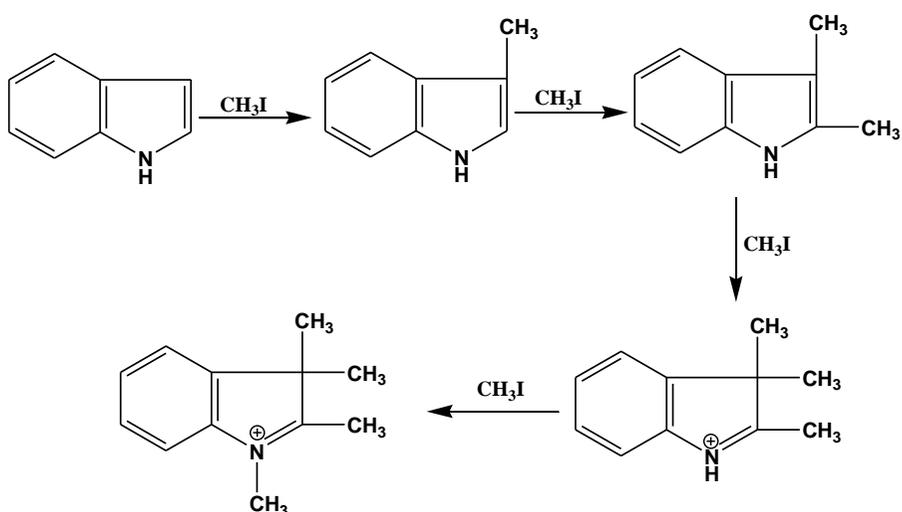
يتفاعل الاندول مع خلات الزئبقيك و ينتج مركب استبدالي في 2,-3-

الذي يمكن تحويله إلى ثنائي اليوديد كما هو مبين في التفاعلات الآتية:

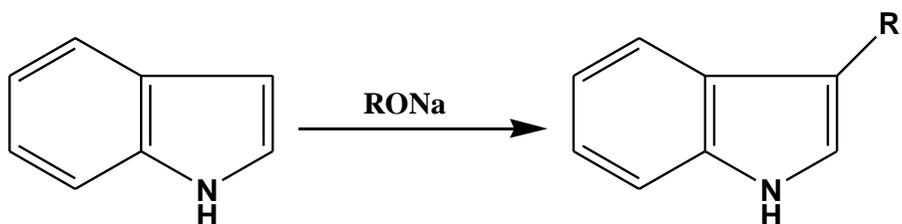


هـ) الألكلة:

يمكن الكلة الاندول بتفاعله مع يوديد الميثيل و لا يقف التفاعل عند استبدال ذرة هيدروجين واحدة بمجموعة ميثيل و لكن يستمر التفاعل حتى نحصل على مركب أيوني:

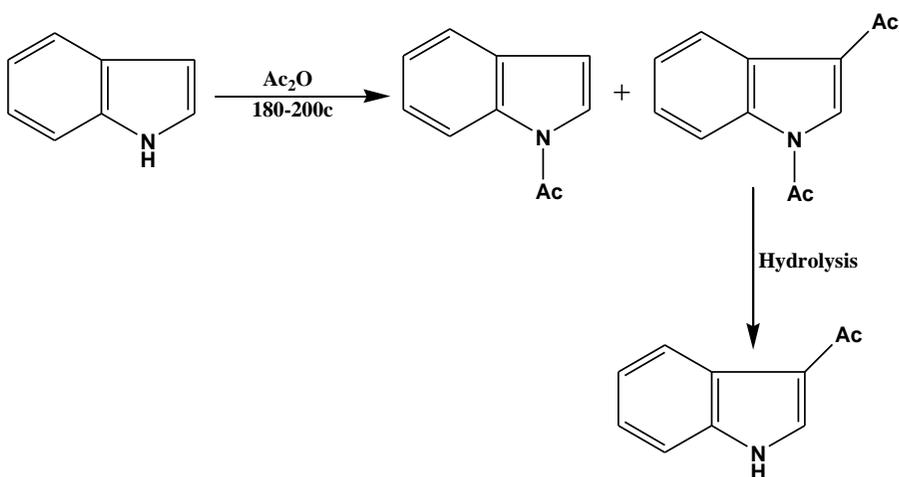


و يمكن استبدال مجموعة الكيل واحدة إذا استعملنا الكوكسيد الصوديوم ككاشف الكلة:



و) الأسيطة:

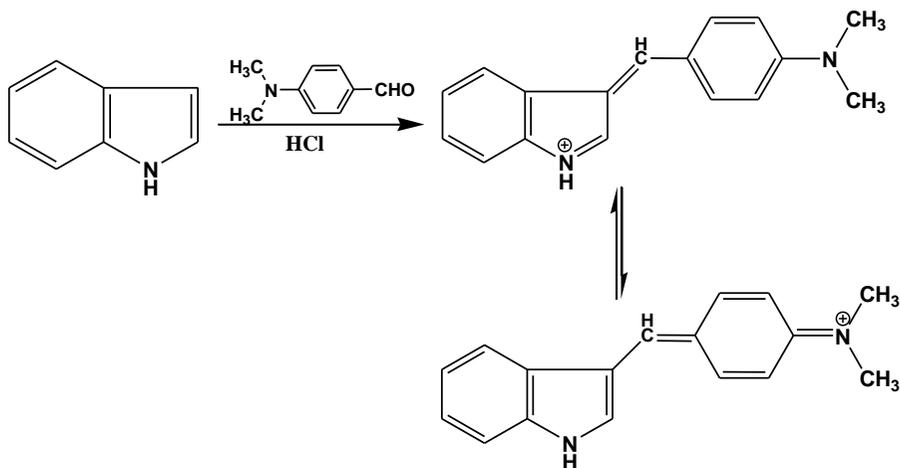
يتفاعل الاندول مع انهيدريد حمض الخليك عند 180-200م و يعطي خليط من 1-استيل-اندول مع 3,1-ثنائي استيل-اندول. و عند درجات الحرارة المرتفعة يكون 3,1-ثنائي استيل اندول هو الناتج الأساسي. كما يمكن الحصول على 3-استيل اندول بهيدرة ثنائي الاستيل الناتج.



من الجدير بالذكر أن ذرة الهيدروجين الموجودة على ذرة النيتروجين في جزئ الاندول حامضية الى حد ما, فيمكن إزاحتها بتفاعل الاندول مع الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم عند درجة 130م.

### الكشف عن الاندول و تجربة أراك:

عند معالجة الاندول بحمض الهيدروكلوريك و 4-ثنائي ميثيل أمينو بنزالدهيد يظهر لون أحمر بنفسجي. يتكون هذا اللون من جميع مشتقات الاندول إلا مشتقات الاندول التي تحتوي على مجموعة استبدالية في الموضعين 2,3-. أي أنه لظهور اللون يشترط أن يكون أحد الموضعين 2,3- أو كلاهما لا يحل بمجموعة استبدالية ذلك لأن تفاعل 4-ثنائي ميثيل أمينو بنزالدهيد يتم في أي من هذين الموضعين.

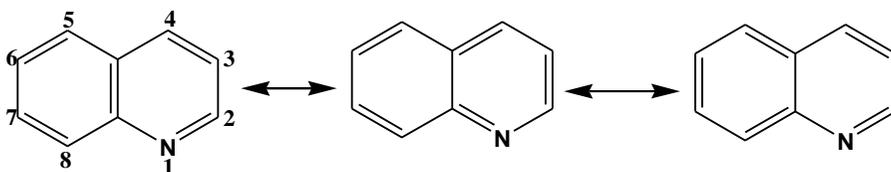


الكينولين و مشتقاته

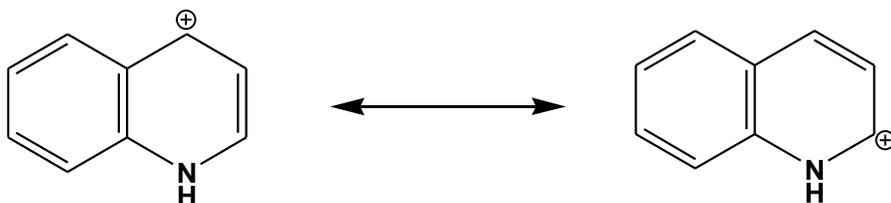
**Quinoline and its Derivatives**

**الصيغة التركيبية و التسمية:**

الكينولين هجين رنيني للصيغ الرنينية الآتية:



و توجد صيغ رنينية أخرى تحمل شحنات أهمها الصيغتين التاليتين:



و تخضع تسمية مشتقات الكينولين للقواعد العامة السابق ذكرها و ترقم

ذرات الجزئ كما في الرسم بحيث تأخذ ذرة النيتروجين الرقم (1).

الكينولين سائل شفاف يغلي عند درجة 239م و يوجد في قطران الفحم و في

زيت البترول و توجد نواة الكينولين في كثير من المركبات الطبيعية الهامة

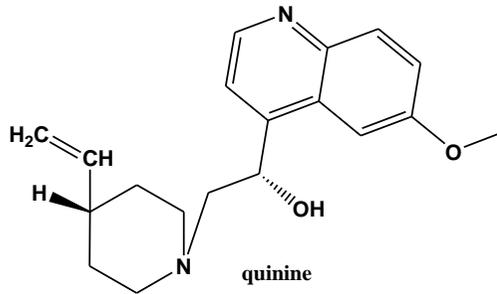
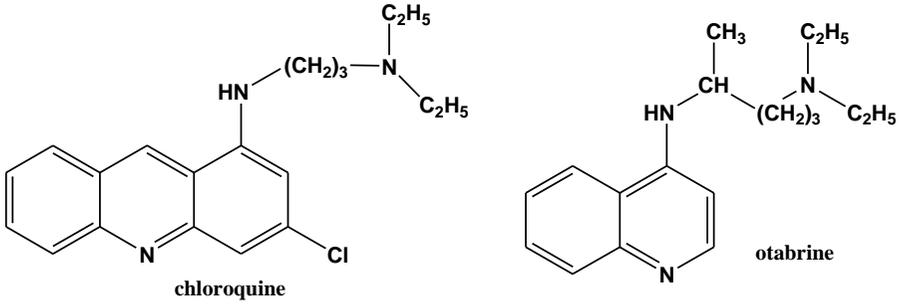
مثل القلويدات و بعض الأصباغ و الأدوية. من أهم القلويدات المحتوية على

نواة الكينولين مادة الكيونين التي تستعمل في علاج الملاريا. و من أهم

مركبات المخلفة معمليا مادتي الاتابرين (Otabrine) , و الكلوروكين

(Chloroquine) و كلاهما يستعمل في علاج الملاريا و الصيغة التركيبية

الآتية توضح تركيب المركبات سالفة الذكر.

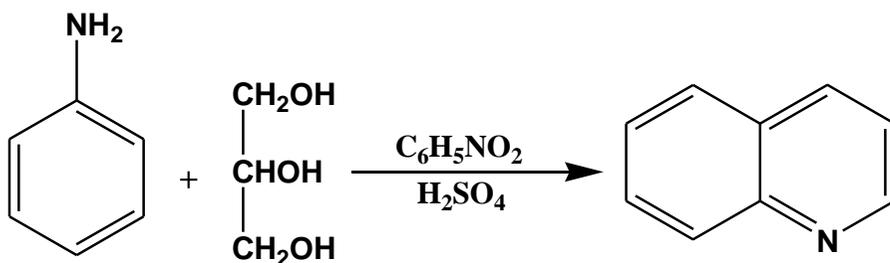


## تخليق الكينولين و مشتقاته:

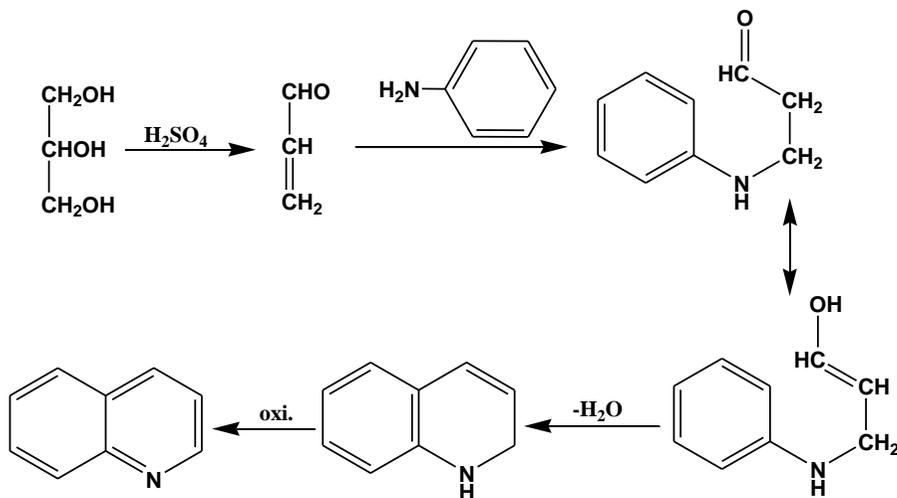
يوجد أكثر من ثلاثين طريقة لتخليق الكينولين و مشتقاته و سوف نذكر هنا أربعة فقط من أهم هذه الطرق و أكثرها تطبيقا.

### (1) تخليق سكروب:

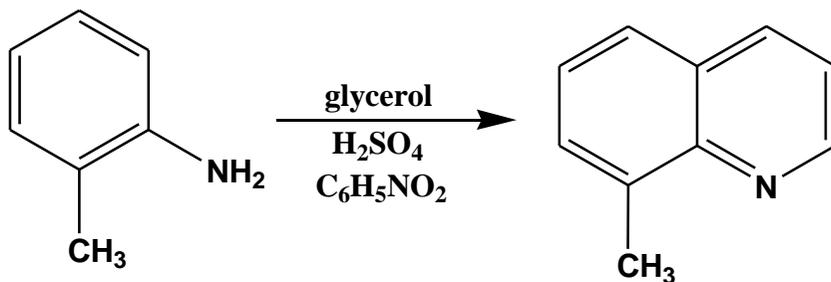
تعتمد هذه الطريقة على تكاثف الجليسرول مع الانيلين في وجود حمض الكبريتيك و عامل مؤكسد ضعيف مثل النيتروبنزين. و توضح المعادلة التالية تخليق الكينولين نفسه بهذه الطريقة.



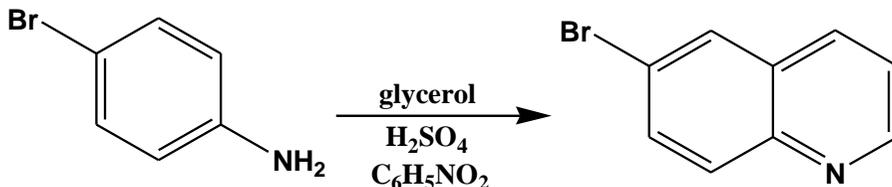
يتفاعل أولا الجليسرول مع حمض الكبريتيك المركز فيتكون اكرالدهيد. بتكاثف الاكرالدهيد مع الانيلين ينتج مركب وسيط ليعطي 1,2-ثنائي هيدروكينولين الذي يتأكسد في وجود النيتروبنزين فينتج الكينولين. و توضح المعادلات التالية هذه الميكانيكية.



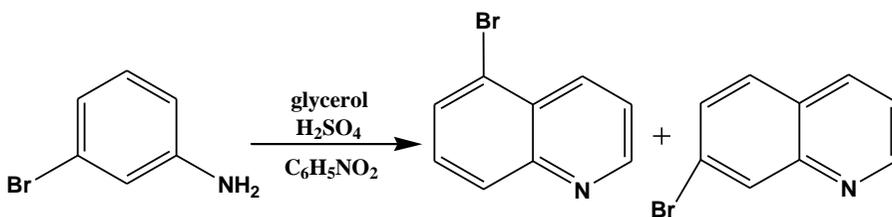
باستعمال مشتقات الانيلين يمكن الحصول على مشتقات الكينولين التي تحتوي على مجموعات أو ذرات مستبدله على حلقة البنزين و لا تحتوي على مجموعات أو ذرات مستبدله على الحلقة الغير متجانسة. و من الجدير بالذكر أنه إذا استعملنا أنيلين عليه مجموعة مستبدله في الوضع ارثو نحصل على مشتق الكينولين عليه مجموعة مستبدله على ذرة الكربون رقم 8 كما في المعادلة التالية:



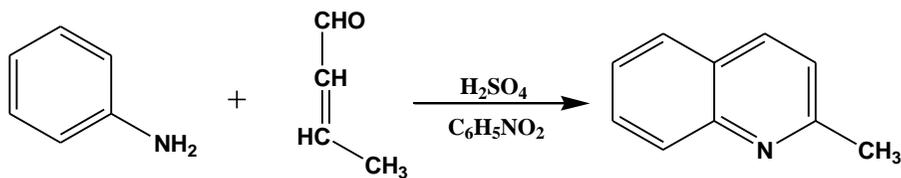
عند استعمال انيلين مستبدل في الوضع بارا مثل بارا-برومو انيلين نحصل على مشتق الكينولين مستبدل على ذرة الكربون رقم 6 كما في المثال التالي:



أما إذا استعملنا أنيلين مستبدل في الموضع ميتا فإن الناتج يكون خليط من مركبين كما يتضح من المعادلة التالية:

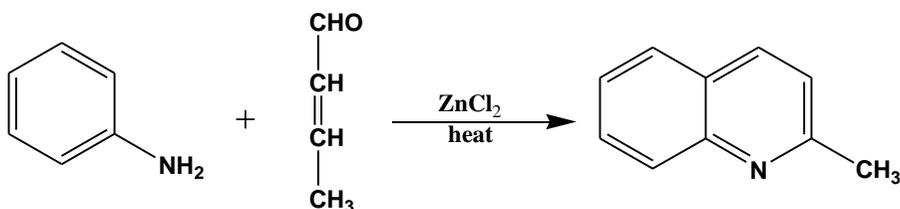
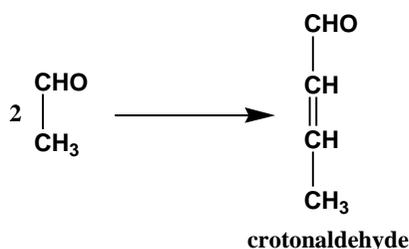


و من الجدير بالذكر أنه يمكن تخليق مركبات تحتوي على مجموعات أو ذرات مستبدله في الحلقة الغير متجانسة و ذلك بتفاعل الانيلين مع مشتقات الاكرولين. فمثلا عند تفاعل الانيلين مع 3-ميثيل اكرولين في ظروف تخليق سكروب ينتج 2-ميثيل كينولين.

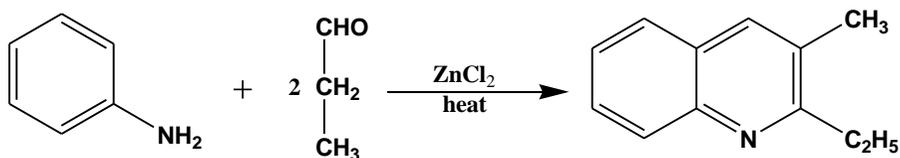


## (2) تخليق دبندر-ميلر:

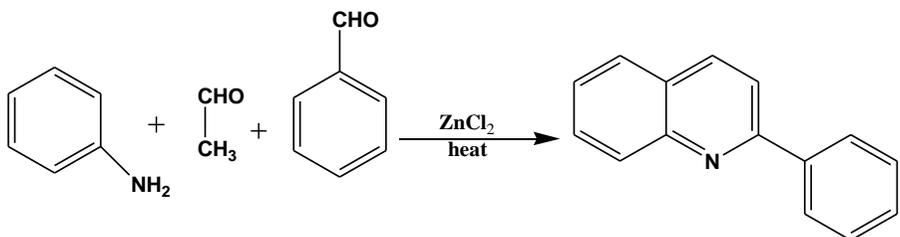
تتميز هذه الطريقة عن الطريقة السابقة في أنه يمكن بواسطتها تحضير مشتقات الكينولين مستبدله فيها المجموعات أو الذرات على حلقة البنزين أو على حلقة البيريدين أو على كلا الحلقتين إلا أنها لا تستعمل إلا في الحالات التي يكون فيها الالدهيدات و أمينات رخيصة التكاليف لان الناتج يكون دائما ضعيفا. في هذه الطريقة تحضر مشتقات الكينولين بتفاعل امين اروماتي مع الدهيد في وجود حمض الهيدروكلوريك أو كلوريد الزنك. فمثلا بتفاعل الانيلين مع الاسيتالدهيد في وجود كلوريد الزنك ليعطي 2-ميثيل كينولين. ويمكن تفسير هذا التفاعل بأن جزئين من الاسيتالدهيد قد تكاثف مع بعضهما و كونا كروتونالدهيد الذي يتكاثف مع جزئ الانيلين ليكون 2-ميثيل كينولين.



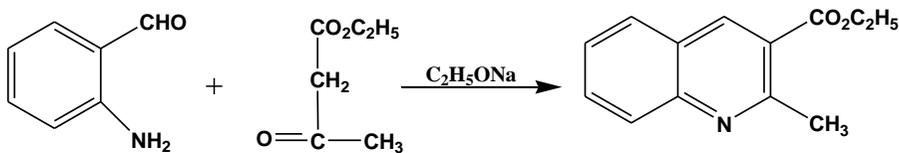
يمكن بهذه الطريقة تحضير مشتقات الكينولين التي تحتوي على مجموعات مستبدلة على كل من حلقة البنزين و الحلقة الغير متجانسة. و مشتقات الكينولين المتكونه بهذه الطريقة يكون فيها المجموعات المستبدلة على نواة البنزين في مواضع تعتمد على مواضعها في جزئ الانيلين. أما مواضع المجموعات المستبدلة في النواة الغير متجانسة فيعتمد على الالدهيد المستخدم فمثلا باستعمال الاسيتالدهيد ينتج 2-ميثيل كينولين. أما باستعمال البروبانالدهيد ينتج 2-ايثيل-3-ميثيل كينولين.



إذا استعملنا مخلوط من الدهيدان فينتج مخلوط من مشتقات الكينولين إلا إذا استخدمنا مخلوط من الدهيد أروماتي مثل البنزالدهيد و اخر اليقاتي مثل الاسيتالدهيد في هذه الحالة يكون مركب واحد فقط.

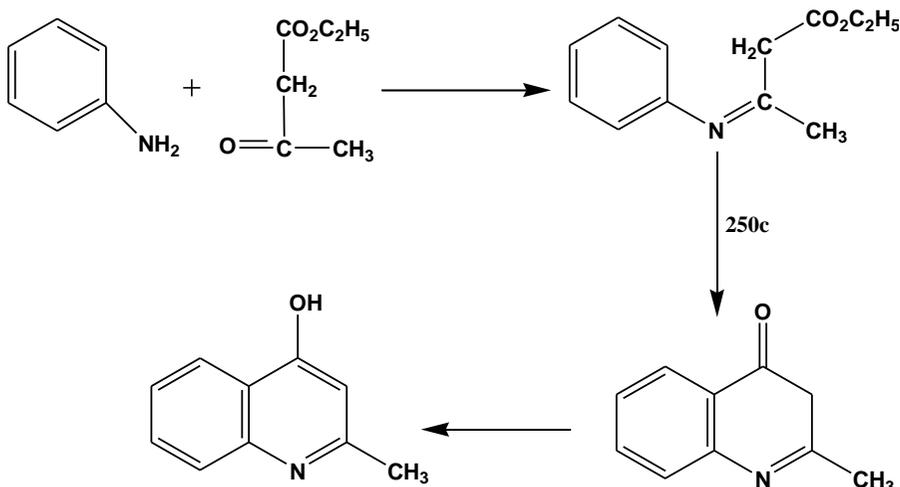


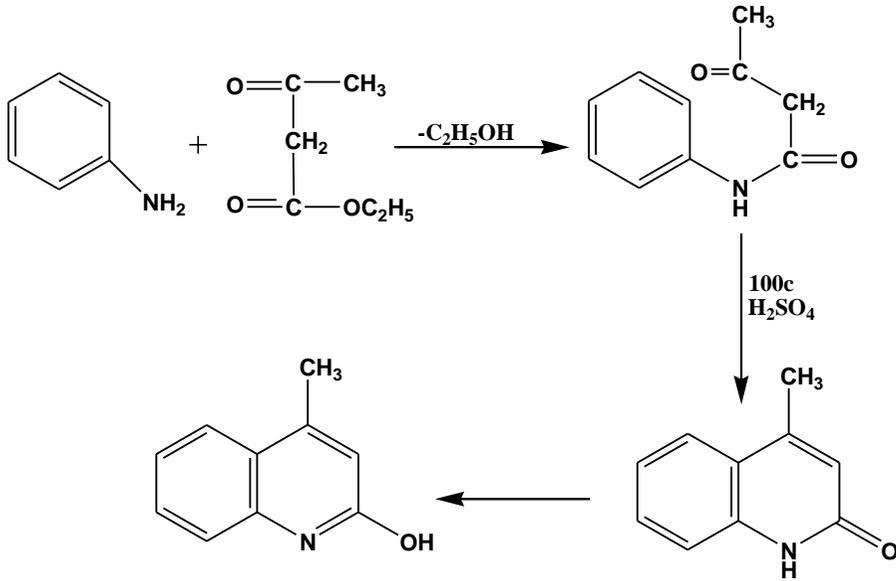




ايثيل اسيتو اسيتات

(4) يمكن تخليق الكينولين و مشتقاته من التفاعل المباشر بين الامينات الاروماتية و بيتا-كيتو-استرات و يعتمد الناتج على ظروف التفاعل. فعند اجراء التفاعل عند درجات حرارة عالية 250م نحصل على 2-ميثيل-4-هيدروكسي كينولين. أما عند اجراء التفاعل عند درجة 100م فيكون الناتج 4-ميثيل-2-هيدروكسي-كينولين.

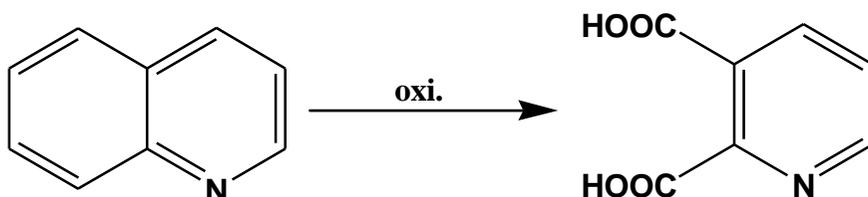




## خواص الكينولين:

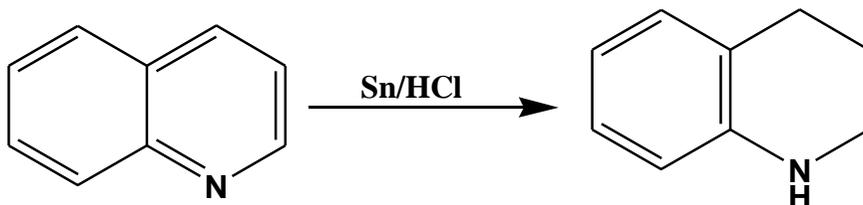
### 1- الأكسدة:

يتأكسد الكينولين الى حمض كينولينك و هو حمض بيريدين-2,3-ثنائي الكربوكسيل, و لا تتأكسد الحلقة المحتوية على النيتروجين لأنها أقل نشاطا.

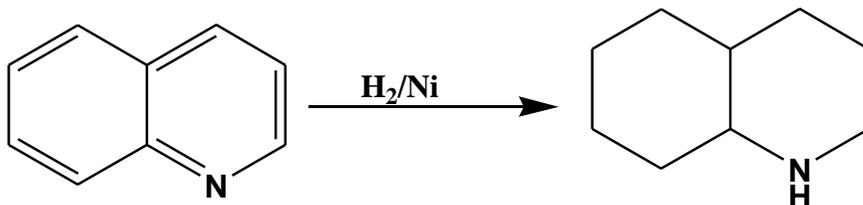


### 2- الاختزال:

عند اختزال الكينولين بالقصدير و حمض الهيدروكلوريك يضاف الهيدروجين الى حلقة البيريدين و يتكون 1,2,3,4-رباعي هيدروكينولين, وذلك لأن اختزال البيريدين يتم بسهولة عن البنزين.



أما اختزال الكينولين بالهيدروجين في وجود عامل حفاز مثل النيكل  
المجزأ يتحول الى ديكاهيدروكينولين.

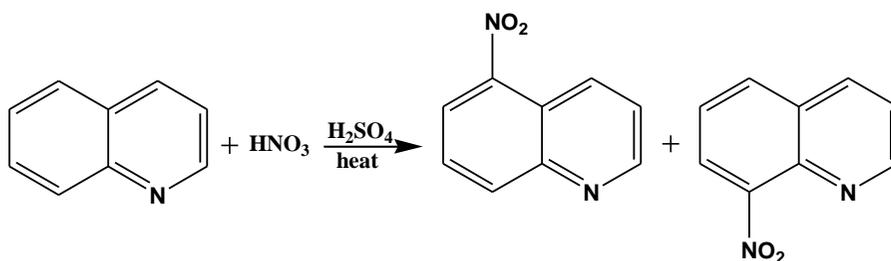


### 1- الاستبدال:

تفاعلات الاستبدال ليس لها أهمية كبيرة في حالة الكينولين و لذلك فإن  
عدد الأيزومرات الممكنة كبيرة جدا و لذلك نادرا ما يمكن الحصول على  
مركب في حالة نقية بالاستبدال المباشر على حلقة الكينولين. و نظرا لأن  
تفاعل الاستبدال الالكتروفيلية تتم على حلقة البنزين أسرع منها على  
حلقة البيريدين فإن عدد المركبات الناتجة يقل نوعا ما و لكن الناتج غالبا  
يكون مخلوطا من أكثر من مركب كما يتضح في التفاعلات التالية:

### (أ) النيترة:

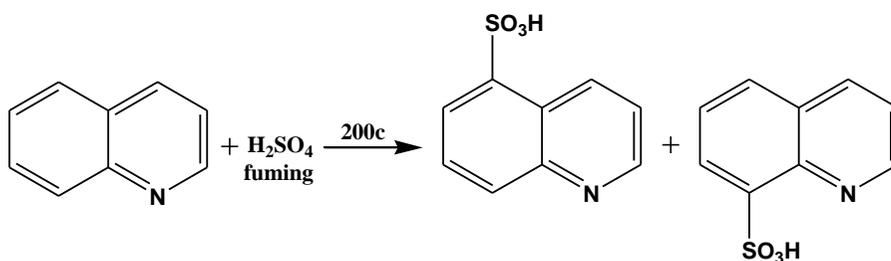
عند نيترة الكينولين بالتسخين مع مخلوط من حمض الكبريتيك المدخن و  
حمض النيتريك المدخن نحصل على مخلوط من 5-نيتروكينولين و 8-  
نيتروكينولين.

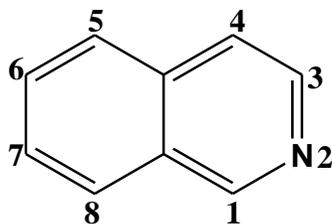


ب) السلفنة:

تتم عملية سلفنة الكينولين بصعوبة و نحصل على مخلوط من حمض-

5- كينولين سلفونيك و حمض -8- كينولين سلفونيك.





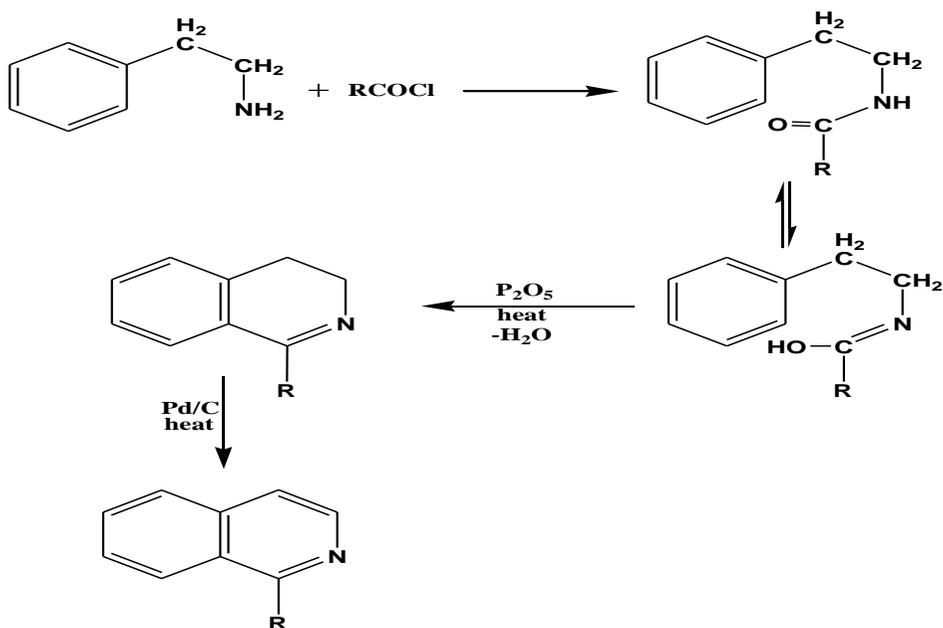
### ايزوكينولين

يوجد الايزوكينولين في قطران الفحم و هو من المركبات الهامة نظرا لأن عديد من القلويدات يحتوي على نواة الايزوكينولين في تركيبها. الايزوكينولين مادة صلبة ينصهر عند درجة 25م و هو أقل قاعدية من الكينولين.

### تخليق الكينولين:

### تخليق بشلر-نبرالسكي:

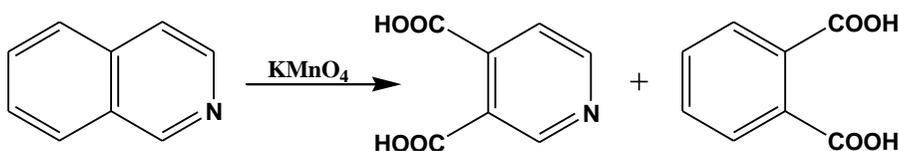
تتلخص هذه الطريقة في المعادلات التالية:



الخواص الكيميائية:

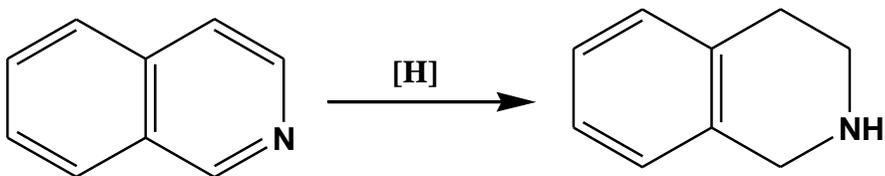
(أ) الأوكسدة:

عند أكسدة الايزوكينولين تتكسر حلقة البنزين بنفس السرعة التي تتكسر فيها الحلقة الغير متجانسة و نحصل على مخلوط من حمض 3,4-بيريدين ثنائي الكربوكسيل و حمض الفيثاليك.



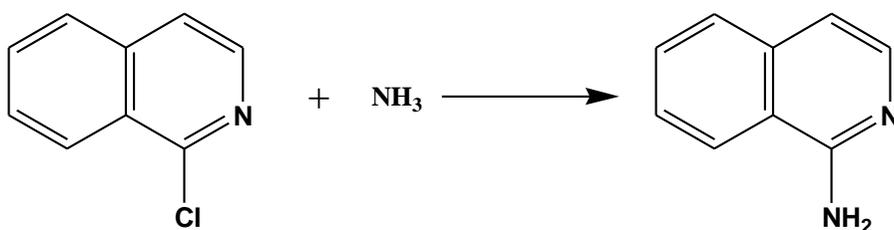
(ب) الاختزال:

عند اختزال الايزوكينولين تختزل الحلقة الغير متجانسة بسهولة مثل الكينولين و ينتج 1,2,3,4-رباعي هيدروايزوكينولين.

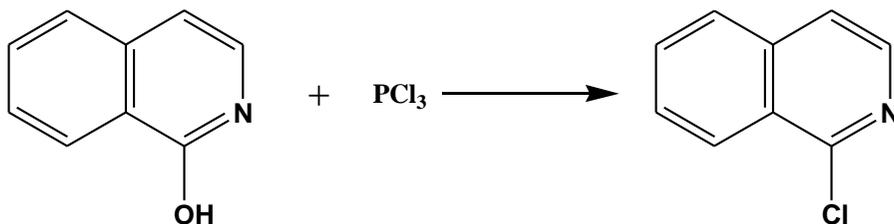


(ج) الاستبدال:

تتميز حلقة الايزوكينولين بأن المجموعات المستبدلة على ذرة الكربون في الموضع (I) نشيط نشاطا غير عاديا. فمثلا يتفاعل 1-كلورو-ايزوكينولين مع الامونيا ليكون 1-امينو-ايزوكينولين.

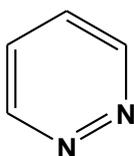


كذلك يمكن استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الموضع (I) بذرة كلور وذلك بمعالجة 1-هيدروكسي ايزوكينولين مع  $\text{PCl}_3$ .

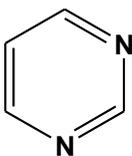


### مجموعة الديازين

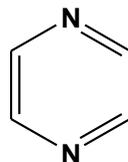
مجموعة الديازين تضم مركبات سداسية الحلقة و محتوية على نرتين نيتروجين لذلك فإن هذه المجموعة تضم ثلاثة مركبات رئيسية كلها معروفة و هي: البريديزين و البريميدين و البيرازين.



o-diazine  
1,2-diazine  
pyridazine



m-diazine  
1,3-diazine  
pyrimidine



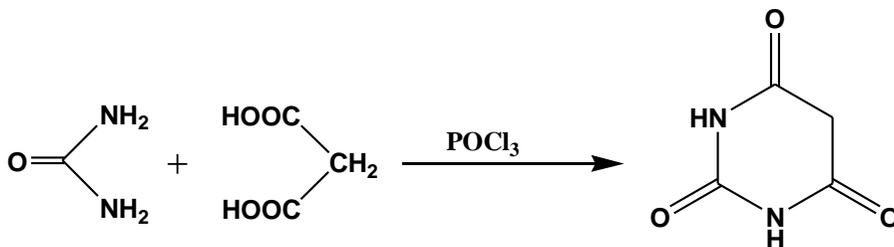
p-diazine  
1,4-diazine  
pyrazine

من مشتقات البريميدين الهامة حمض الباربيتوريك.

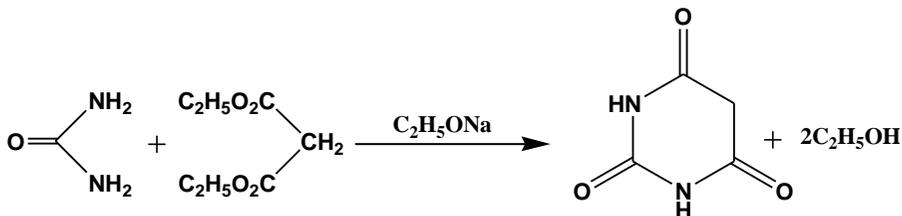
و ذلك لأن بعض مشتقات حمض الباربيتوريك تستعمل كعقار منوم. و يمكن

تحضير حمض الباربيتوريك من تكاثف حمض المالونيك مع اليوريا في

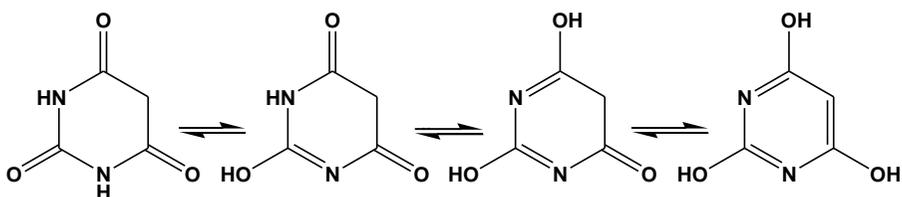
وجود  $\text{POCl}_3$ .



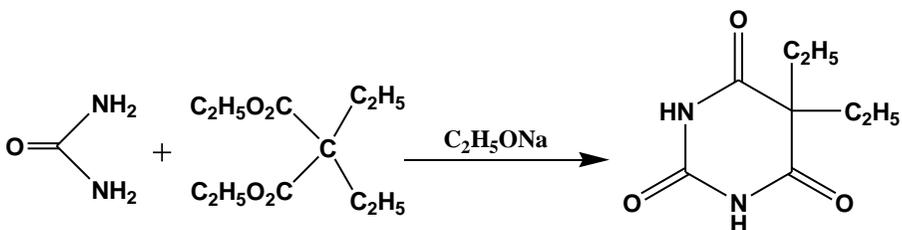
إلا أن الطريقة المثلى في تحضير حمض الباربيتوريك تتلخص في غلي محلول كحولي من مالونات الايثيل و اليوريا في وجود ايثوكسيد الصوديوم.



حمض الباربيتوريك مادة صلبة تنصهر عند درجة 253م و هو شحيح الذوبان في الماء و يمكن أن يكون في الصورة التاوتوميرية التالية:



بعض مشتقات حمض الباربيتوريك تستعمل كمنومات قوية مثل 5,5-ثنائي ايثيل باربيتوريك الذي يمكن تحضيره بتكاثف ثنائي ايثيل ثنائي ايثيل مالونات مع اليوريا.



## **References:**

- 1- Handbook of Heterocyclic chemistry (3<sup>rd</sup> Edition) 2014.**
- 2- Comprehensive Heterocyclic Chemistry III: Alan Katritzky, Christopher Ramsden, Eric Scriven, Richard Taylor (2008).**
- 3- Heterocyclic Chemistry I, Mahndra Kumar, Fandana Jupta, Radha Ar. Jupta (2011).**
- 4- Heterocyclic Chemistry II, Mahndra Kumar, Fandana Jupta, Radha Ar. Jupta (1998).**
- 5- Advances in Heterocyclic Chemistry, Eric F. V. Scriven, (2016).**
- 6- Modern Heterocyclic Chemistry, Julio Alvarez-Builla, Juan J. Vaquero, and Jose Barluenga, (2011).**
- 7- The Chemistry of Heterocyclic compounds, R. Ian Fryer, (1991).**

# الكوماتوجرافي

الفرقة الثانية كلية التربية بالگردقة شعبة  
العلوم البيولوجية و الجيولوجية

الترم الأول ٢٠٢١/٢٠٢٢

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

# المحتوى

- مقدمة عن الكروماتوجرافى
- أنواع الكروماتوجرافى
- كروماتوجرافى الطبقة الرقيقة
- كروماتوجرافى الورق
- كروماتوجرافى العمود

الكروماتوجرافى

**Chromatography**

تم فصل صبغات مستخلصة من النباتات ولأول مرة عام ١٩٠٣ وذلك بمرورها على عمود من كربونات الكالسيوم والحصول على صبغتان خضراء اللون هما كلوروفيل أ، ب .

وقد سميت هذه الطريقة بالكروماتوجرافى chromatography

كلمة يونانية تعنى "color" and to "write"

طريقة فصل طبيعية لمكونات مخلوط مذاب solute ، حيث يتم فصله نتيجة اختلاف توزيع مكوناته بين طورين أحدهما يسمى الطور الثابت stationary phase والذي يمر من خلاله الطور المتحرك mobile phase

# تصنيف الكروماتوجرافى

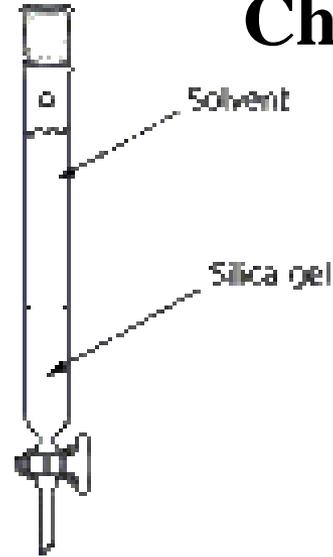
## Classification of Chromatography

تبعاً للهيئة التى يوجد عليها الطور الثابت

### Chromatographic Bed Shape

كروماتوجرافى السطحى

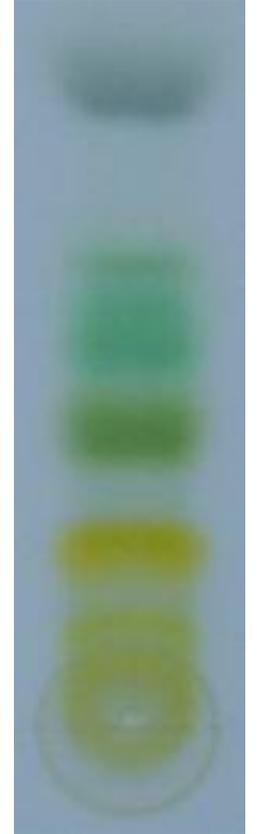
Planar Chromatography



Collection of fractions

كروماتوجرافى العمود

Column Chromatography



# تصنيف الكروماتوجرافى

## Classification of Chromatography

تبعاً لميكانيكية الفصل separation mechanism

١- كروماتوجرافى التبادل الأيونى Ion exchange Chromatography

٢- كروماتوجرافى الإدمصاص Chromatography Adsorption

٣- كروماتوجرافى التجزئة Partition Chromatography

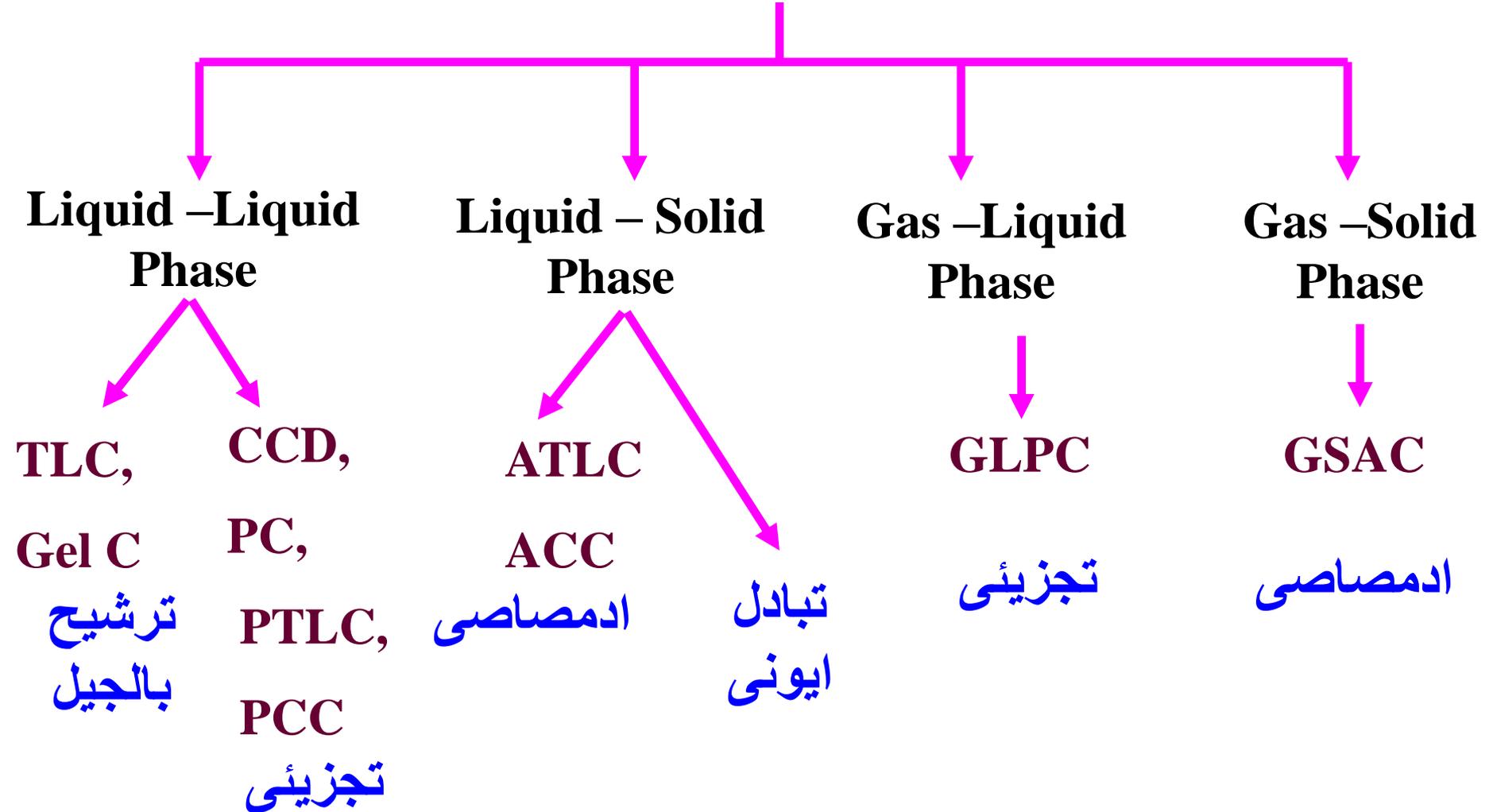
٤- كروماتوجرافى الترشيح بالجيل Gel Chromatography

٤- كروماتوجرافى التآلف Affinity Chromatography

# تصنيف الكروماتوجرافي

## Classification of chromatography

تبعاً لطبيعة الطور الثابت والمتحرك



# تصنيف الكروماتوجرافى تبعاً لطبيعة الطور المتحرك

سائل

غاز

GLPC

GSAC

كروماتوجرافى الورق PC

كروماتوجرافى تجزئة العمود PCC

كروماتوجرافى التيار المضاد CCD

كروماتوجرافى تجزئة الطبقة الرقيقة PTLC

كروماتوجرافى ادمصاص الطبقة الرقيقة ATLC

كروماتوجرافى عمود الادمصاص ACC

كروماتوجرافى الترشيح بالجيل GFC

كروماتوجرافى التبادل الأيونى IEC

كروماتوجرافى التآلف Affinity chromatography

# كروماتوجرافى الإدمصاص

## Adsorption Chromatography

تقنية فصل تعتمد على الاختلافات بين قابلية مكونات العينة للإدمصاص على  
surface of an active adsorbent (الطور الثابت)

**الطور الثابت stationary phase:**

**المادة التي توضع في عمود زجاجي والتي يتم عليها الفصل**

**من أمثلتها : الفحم – النشا – هيدروكسيد الكالسيوم – السليكا  
جيل - الألومينا**

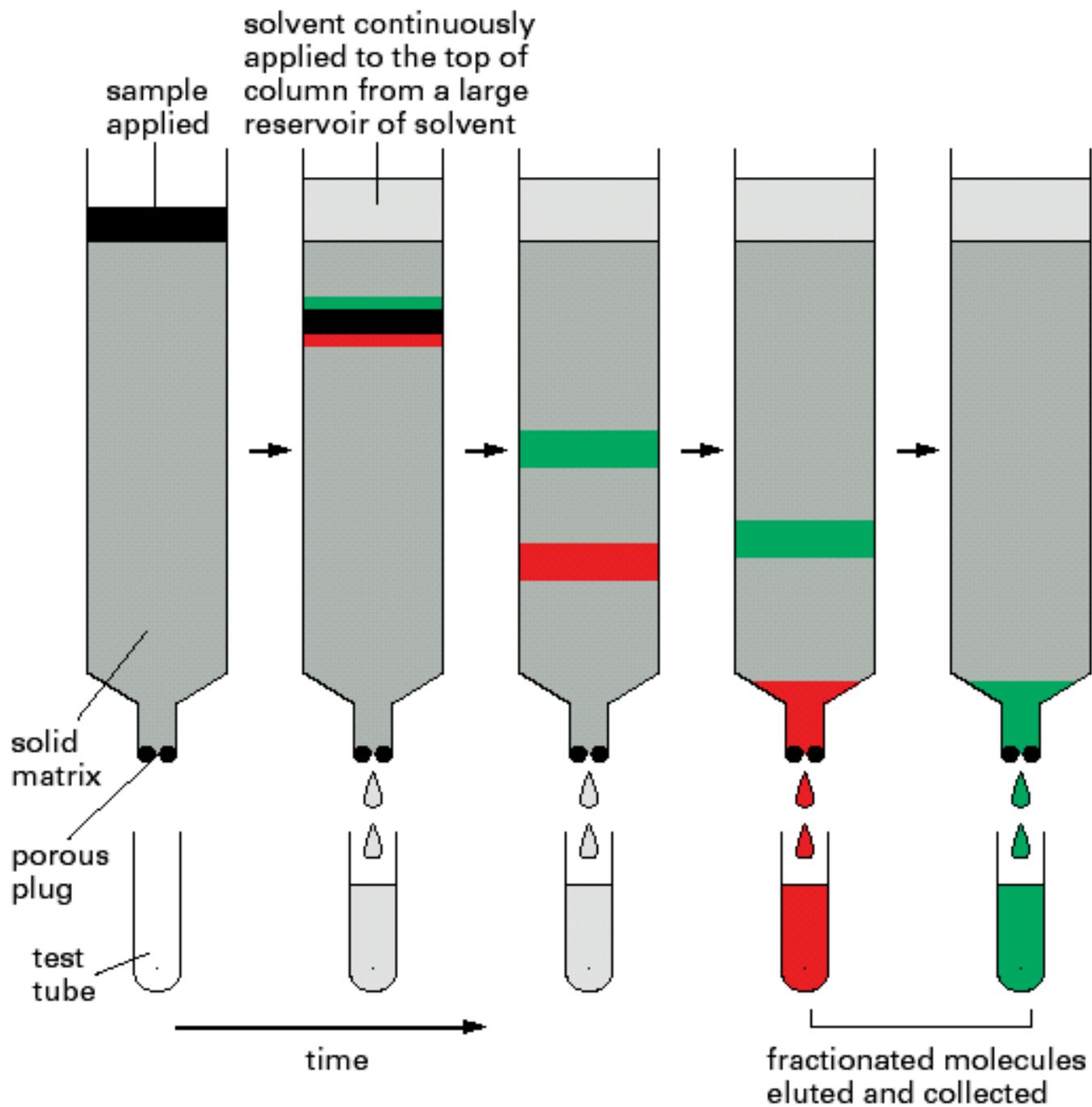
**الطور المتحرك mobile phase:**

**المذيب المستخدم والذي يمر على الطور الثابت وبالسرعة  
المطلوبة**

**من أمثلته: الكلورفورم – البنزين – الإيثير**

## طريقة الإجراء Procedure:

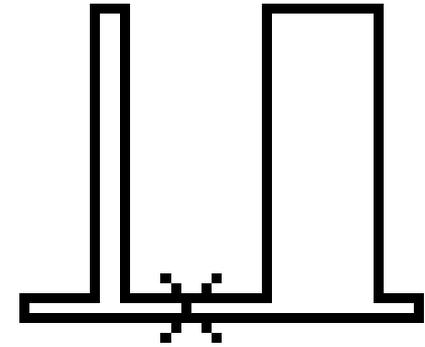
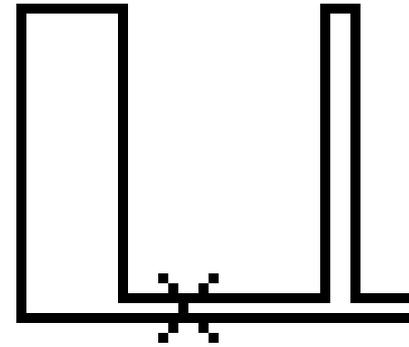
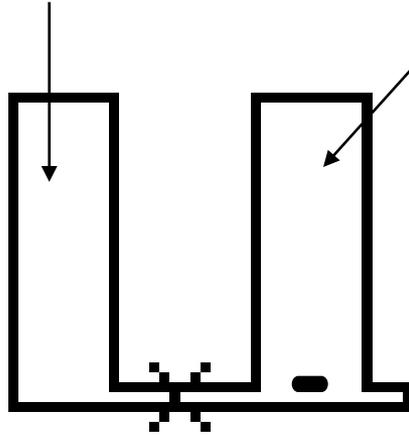
١. يملأ العمود Column بدقائق مادة الطور الثابت مع المذيب solvent.
٢. يوضع حجم صغير من العينة على الطور الثابت والسماح لها بدخول العمود.
٣. تدمص العينة وتتحرك ببطء نتيجة لمرور مذيب مناسب خلال العمود .
٤. المكونات التي لها قابلية أكثر للمذيب (والتي لها قابلية أقل للطور الثابت) تتحرك بسرعة متجهة إلى أسفل العمود ، وتستمر الإزاحة حتى تخرج المكونات منه .



# إزاحة العمود :The column elution

Reservoir  
containing  
high salt concentration

Mixing vessel containing  
low salt  
concentration

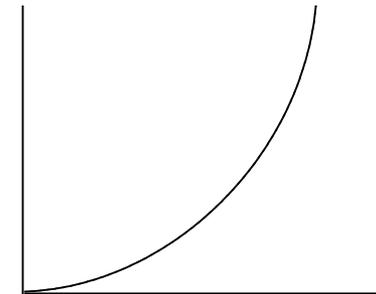
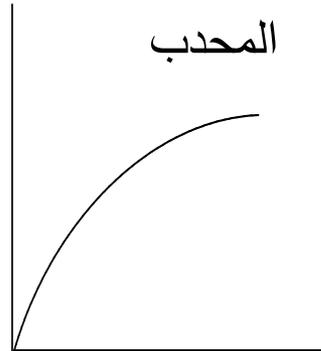
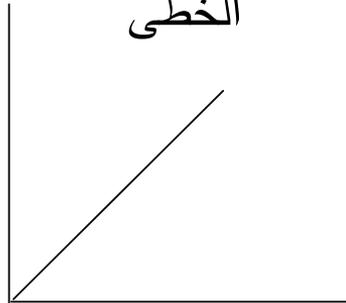


Linear  
الخطي

Convex  
المحدب

Concave  
المقعر

[Salt]

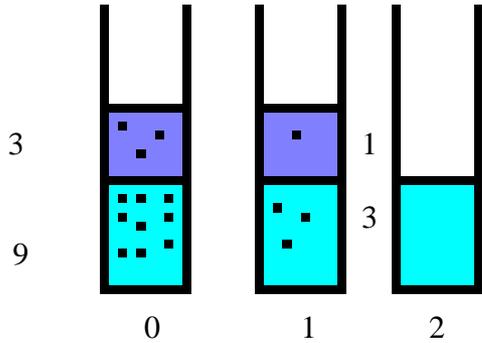
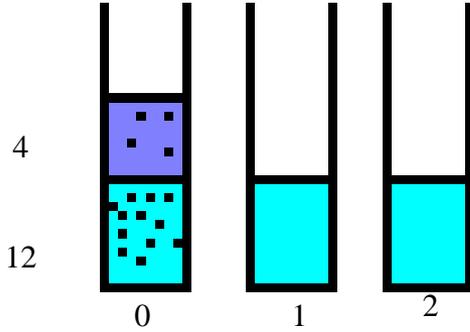
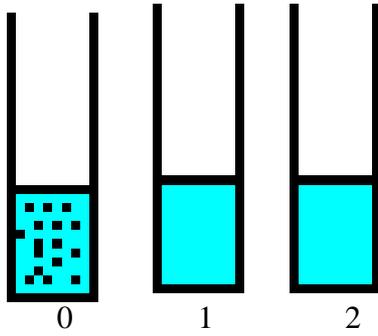


Effluent Volume

ثلاثة آليات لإنتاج تدرجات متنوعة.

# كروماتوجرافى التجزئة

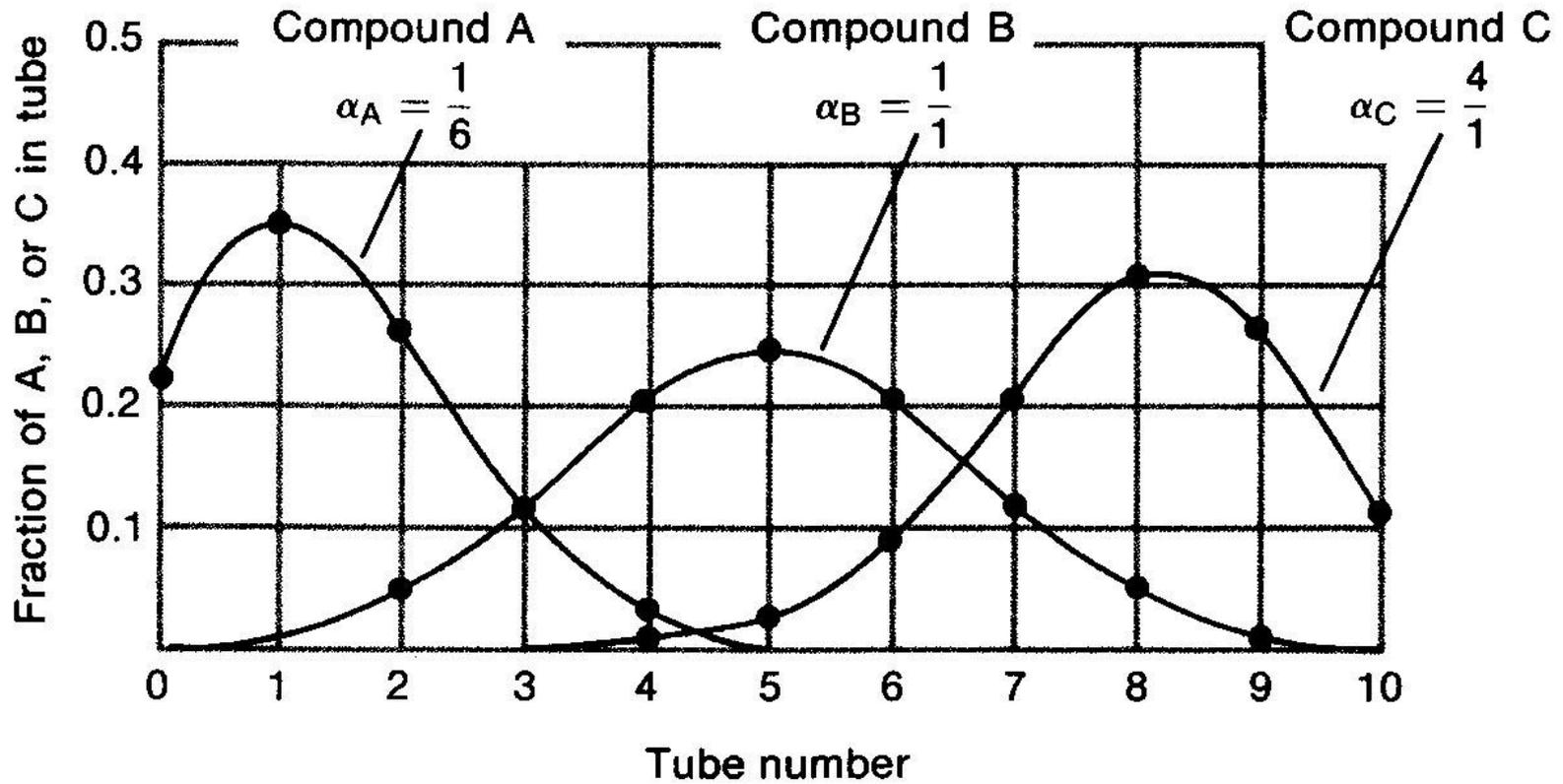
16  
parts  
solute A



إذا تلامس كل من الطور الثابت والطور المتحرك أحدهما مع الآخر ، واحتوى أحد الطورين على عينة مذابة فإن هذه العينة يتم تجزئتها partitioning بين الطورين بمعدل معين يعرف بمعامل التجزئة

معامل التجزئة partition coefficient ( $\alpha$ ) وهو عبارة عن النسبة بين تركيز العينة المذابة فى كل من الطورين

خطوات متتالية فى فصل المذاب A بواسطة كروماتوجرافى التجزئة



فصل المركبات A و B و C بعد ١٠ انتقالات

# References

- 1- Chromatography: Principles and Instrumentation, Mark F. Vitha (2016).
- 2- Basic Gas Chromatography (3<sup>rd</sup> Edition), Harold M. McNair, James M. Miller, Nicholas H. Snow, (2019).
- 3- Introduction to Modern Liquid Chromatography (3<sup>rd</sup> Edition), Lloyd R. Snyder, Joseph J. Kirkland, John W. Dolan, (2009).

# References

- 4- Advances in Chromatography (volume 54), Nelu Grinberg, Eli Grushka, (2018).