اسم المقرر: كيمياء عضوية (٢)

مركبات حلقية غير متجانسة

اعداد

استاذ المادة: د/عواطف محمد المغربي

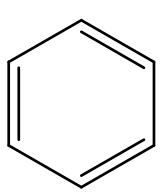
الفرقة: الثانية تعليم عام

الشعبة: علوم بيولوجية وجيولوجية - كلية التربية

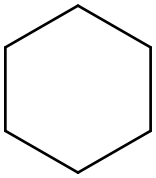
المحتويات:

م	الموضوع	الصفحة
١.	مقدمة وتعريف	٣
٢.	المصادر الأساسية للمركبات الحلقية الغير متجانسة.	٥
٣.	أهمية المركبات الحلقية الغير متجانسة .	٥
٤.	تسمية المركبات الغير متجانسة الحلقة ذات ذرة واحدة غير متجانسة وتشمل الحلقات الثلاثية والرباعية والخماسية والسداسية والسباعية ذات ذرة واحدة غير متجانسة.	٦
٥.	الحلقات الخماسية ذات ذرتين غير متجانستين .	١١
٦.	الحلقات السداسية التي تحتوي على ذرتين غير متجانستين	١٢
٧.	مشتقات بنزو (بيرول –ثيوفين –فيوران –بيريدين)	١٣
٨.	الحلقات الثلاثية (ازيريدين -اوكزيران –ثييران) .	١٣
٩.	الحلقات الرباعية (ازيت -ازيتيدين – اوكزيتان- ثييتان)	١٨
١٠.	الحلقات الخماسية (فيوران –ثيوفين –بيرول)	٢٥
١١.	الحلقات السداسية (بيريدين)	٣٩
١٢.	المراجع	٤٤

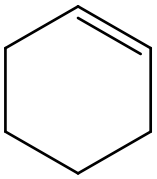
- **المركبات العضوية تنقسم الي حلقية ولا حلقية**
- **المركبات الحلقية تقسم الي متجانسة وغير متجانسة ,البنزين والسيكلوهكسان والسيكلوهكسين امثله علي حلقات متجانسة .**



benzene



cyclohexane

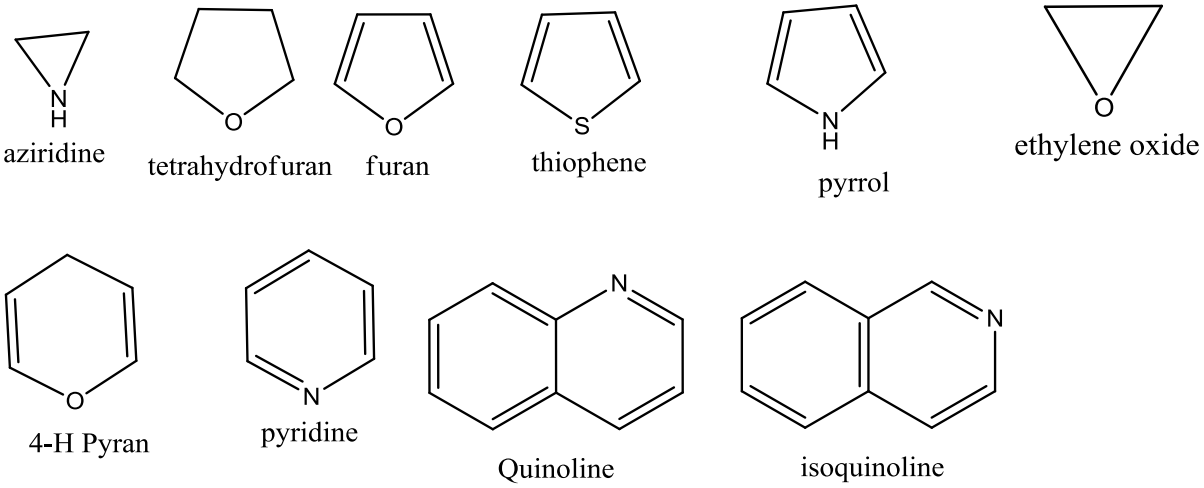


cyclohexene

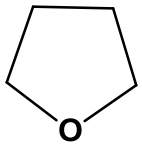
المركبات العضوية الغير متجانسة الحلقة :

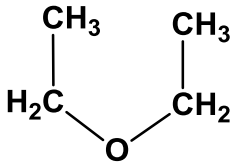
- **هي تلك المركبات العضوية التي تحتوي ذرات من عناصر مختلفة أي أن هذه المركبات قد استبدلت فيها على الأقل ذرة كربون واحدة أو ذرتين كربون بذرات أخرى**
- **الذرات الغير متجانسة مثل ذرة الأكسجين (O), الكبريت (S), النيتروجين (N), و قد تكون الذرات من الزئبق (Hg), الفوسفور (P), الزرنيخ (As), الرصاص (Pb), البورن (B), السلينيوم (Se), و غيرها.**
- **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 او تسبب توترا ملحوظا.**
- **أهم المركبات الحلقية الغير متجانسة , و مثلها مثل المواد الحلقية المتجانسة التي تشتمل حلقاتها على خمس أو ست ذرات مثل الفيوران والبيرول والبيريدين وغيرها**
- **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.

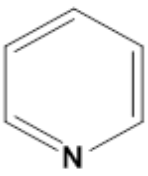


- **المركبات الغير متجانسة الحلقة يمكن أن تكون مركبات لها صفات اليفاتية أو صفات أروماتية و ذلك يعتمد على التركيب الالكتروني للجزيء. المركبات الاليفاتية الغير متجانسة الحلقة متشابهة كيميائيا و الى حد كبير مع مثيلاتها الاليفاتية الغير حلقية و مثال لذلك رباعي هيدروفيوران له العديد من صفات ايثير ثنائي الايثيل.**

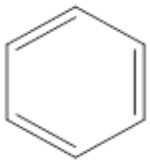




- **و من ناحية أخرى فإن المركبات العطرية الغير متجانسة الحلقة لها خواص متشابهة مع ما يناظرها من المركبات العطرية المتجانسة الحلقة.**
- **اما المركبات رباعية و ثلاثية الحلقة الغير متجانسة غير ثابتة كما انها ليس لها خواص أروماتية مثل اكسيد الإيثيلين (الاكزيران).**



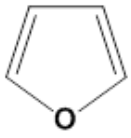
البيريدين



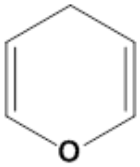
البنزين العطري

المصادر الأساسية للمركبات الحلقية الغير متجانسة:

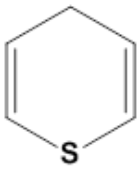
١. السكريات و مشتقاتها مثل فيتامين ج التي توجد في صورة حلقة خماسية تسمى فيوران أو حلقة سداسية تسمى بيران أو ثيوبيران.



فيوران



بيـــــران



ثيوبيـــــران

٢. توجد في فيتامين B و كمثال في فيتامين B_6 (البيريدوكسين) و هو أحد مشتقات البيريدين.

٣. تتمثل في القلويدات (وهي قواعد نيتروجينية) و التي توجد في النباتات.

٤. المضادات الحيوية بما في ذلك البنسلين الذي يحتوي ايضا على حلقات غير متجانسة.

أهمية المركبات الحلقية الغير متجانسة:

١- في مجال العقاقير الطبية و كذلك التأثير البيولوجي على البكتريا السالبة و الموجبة

٢-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.

٣- بعض المركبات العضوية الغير متجانسة الحلقة مثل مركب ٢-أمينو-٤-ميثيل-ثيازول الذي ثبت أن له فاعلية كبيرة في علاج الأمراض.

تسمية المركبات الغير متجانسة الحلقة

١- يكتب اسما يوضح نوع الذرات الغير متجانسه وعددها وموضعها و حجم الحلقه والتشبع من عدمه.

٢- ترقم ذرات الحلقة الغير متجانسة احاديه الحلقه ابتداء من الذرة الغير متجانسة و تأخذ رقم (١) 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 كالاتي:

- **المقطع (اوكزا Oxa) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي اكسجين (O),في حالة ذرتي اوكسجين dioxa .**
- **المقطع (ثيا Thia) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي كبريت (S),في حالة ذرتي كبريت dithia .**
- **المقطع (ازا Aza) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي نيتروجين (N),في حالة ذرتي نيتروجين diaza**
- **المقطع (فوسفا Phospha) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي فوسفور (P).**

جدول يوضح المقاطع الدالة علي حجم الحلقة والتشبع من عدمه

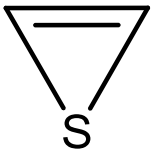
		Containing Nitrogen		Containing no Nitrogen	
Ring size	symbol	Unsaturation	Saturation	Unsaturation	Saturation
3	ir	-irine	-iridine	-iren	-iran
4	et	- ete	-etidine	-et	-etan
5	ol	-ole	-olidine	-ole	-olan
6	in	-ine	perhydro	-in	-ane
7	ep	-epine	perhydro	-epin	-epan
8	oc	-ocine	perhydro	-ocin	-ocan
9	on	-onine	perhydro	-onin	-onan
10	ec	-ecine	perhydro	-ecin	-ecan

Three membered ring الحلقات الثلاثية

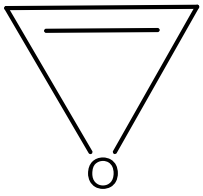
Thiiran

Oxiran

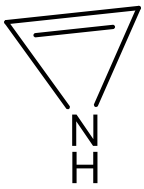
Aziridine



thiiren

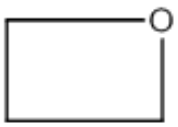


oxiren



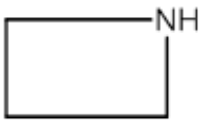
azirine

Four membered ring الحلقات الرباعية

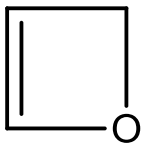


Oxetan

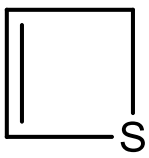
Thietan



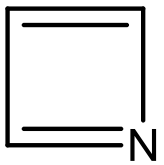
Azetidine



Oxet

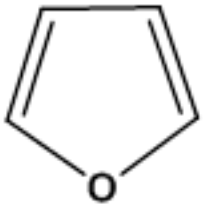


Thiet

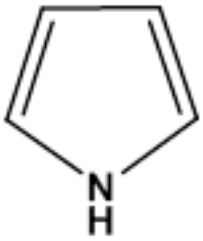


Azete

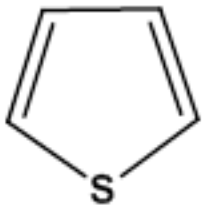
Five membered ring الحلقات الخماسية



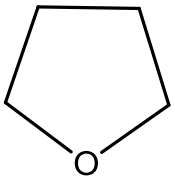
(فيوران) اوكزول
(Furan)
Oxole



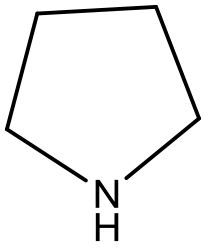
(بيرول) ازول
(Pyrrole)
Azole



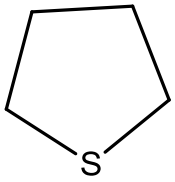
(ثيوفين) ثيول
(Thiophene)
Thiol



tetrahydrofuran
oxolane

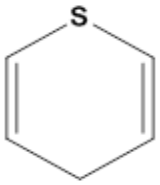


pyrrolidine
azolidine

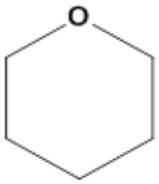


thiolane
tetrahydrothiophene

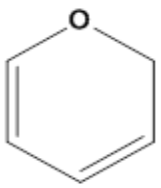
المركبات السداسية الغير متجانسة الحلقة و التي تحتوي على ذرة واحدة غير متجانسة



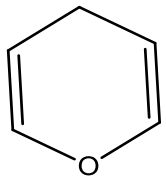
4-H thiopyrane
4-H Thiin
١،٤-ثيوبيران



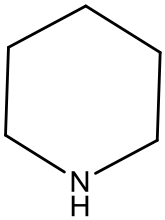
Tetrahydropyrane
Oxane
رباعي هيدروبيران



2- H pyrane
2-H Oxin
١،٢-بيران



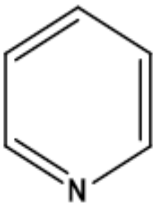
4-H Pyran
4H-Oxin



piperidine
perhydroazine

بيبريدين

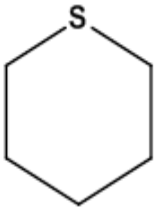
بيرهيدروازين



Pyridine

Azine

بيريدين



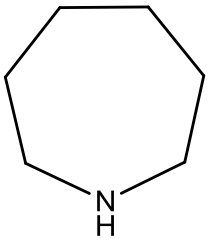
tetrahydrothiopyrane

thiane

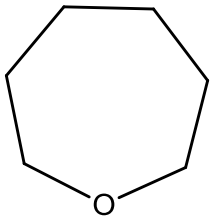
رباعي هيدروثيوبيران

الحلقات السباعية ذات ذرة واحدة غير متجانسة

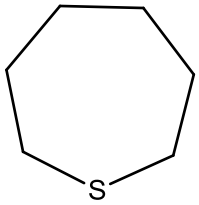
Seven membered ring with one hetero atom



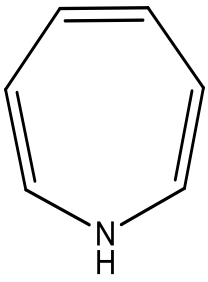
perhydro azepine



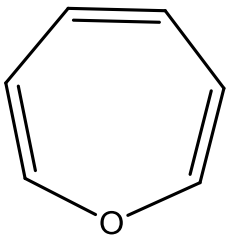
Oxepan



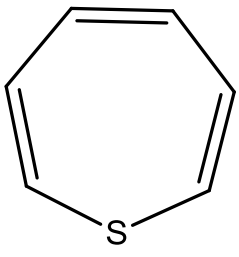
Thiepan



Azepine



Oxepine

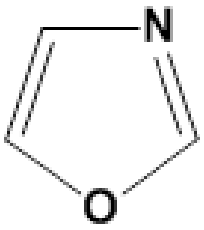


Thiepine

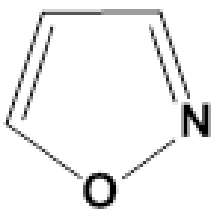
Five membered ring with two hetero atom (O- S- N)

الحلقات الخماسية ذات ذرتين غير متجانستين

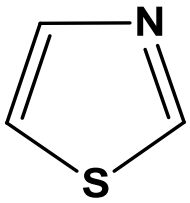
في حالة اختلاف الذرتين الغير متجانستين تكون الافضلية N -S- O .



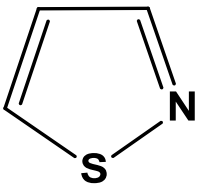
1,3Oxazole
(Oxazol)
اوكزازول



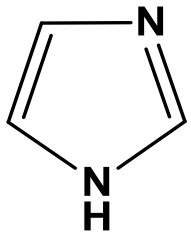
1,2 oxazole
Isoxazole
ايزواوكزازول



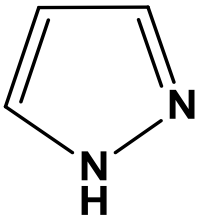
(Thiazole)
1,3 Thiazole
ثيازول



(Isothiazole)
1,2Thiazole
ايزوثيازول

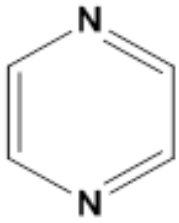


ايميدازول imidazole
١،٣- ثنائي الأزول 1,3 Diazole



بيرازول pyrazol
١،٢- ثنائي الأزول 1,2 Diazole

الحلقات السداسية التي تحتوي على ذرتين غير متجانستين
Six membered ring with two hetero atom

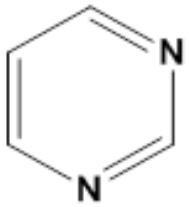


بيرازين

١،٤-ثنائي الأزين

pyrazine

1,4diazine

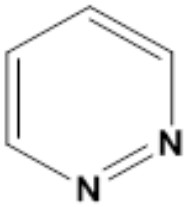


بيريميدين

١،٣-ثنائي الأزين

pyrimidine

1,3diazine

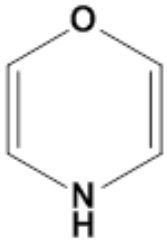


بيريدازين

١،٢-ثنائي الأزين

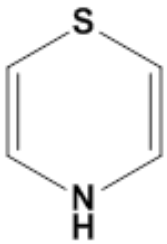
Pyridazine

1,2diazine



1,4-oxazine

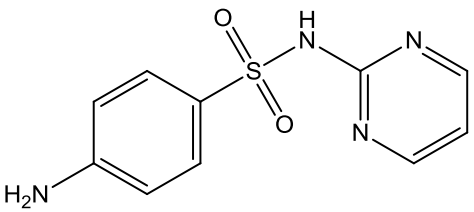
١،٤-اكسازين



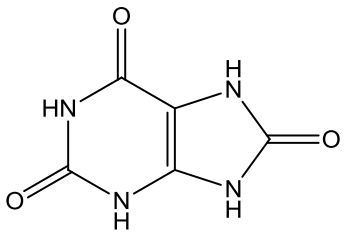
1,4-thiazin

١،٤-ثيازين

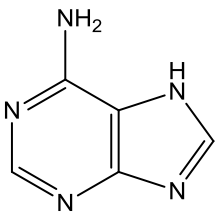
Biologically active Important examples on pyrimidine nucleus



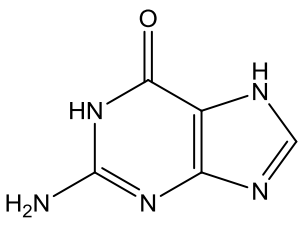
sulphadiazine



Uric acid



Adenine



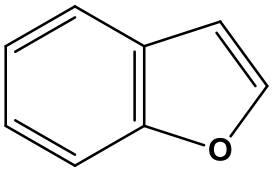
Guanine

مثلة هامة علي مركبات البيريميدين ذات اهمية بيولوجية

سلفاديازين (مضاد للبكتيريا) وادينين -جوانين – حمض اليوريك هي امثلة علي مركبات محتوية علي حلقة بيريميدين .

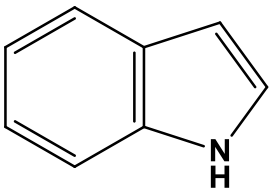
مشتقات البنزو لكل من (فيوران –بيرول-ثيوفين – بيريدين)

Benzo derivatives of furan, thiophene ,pyrrole and pyridine



Benzo[b]furan

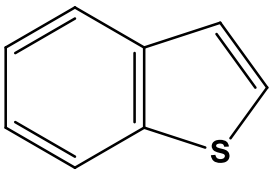
بنزو[b]فيوران



benzo[b]pyrrole

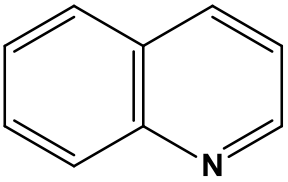
Indol

بنزو[b]بيرول



benzo[b] thiophene

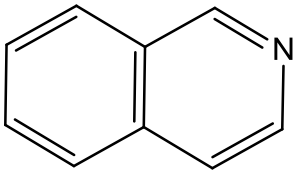
بنزو[b]ثيوفين



benzo[b] pyridine

Quinoline

بنزو[b]بيريدين



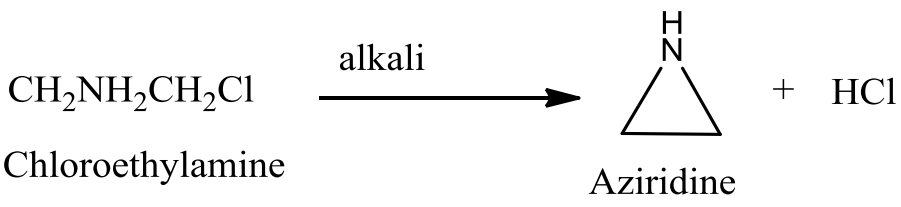
benzo[c]pyridine

isoquinoline

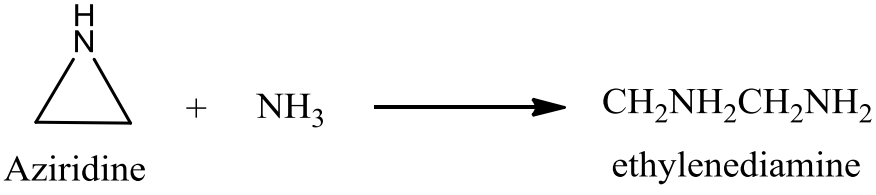
بنزو [c] بيريدين

الحلقات الثلاثية الازيريدين Aziridine

التحضير:



مع الامونيا:



أكـــزيـــــران Oxirane

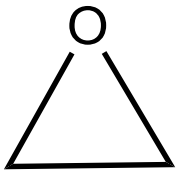
oxirane

Ethylene oxide

epoxyethane

oxacyclopropane

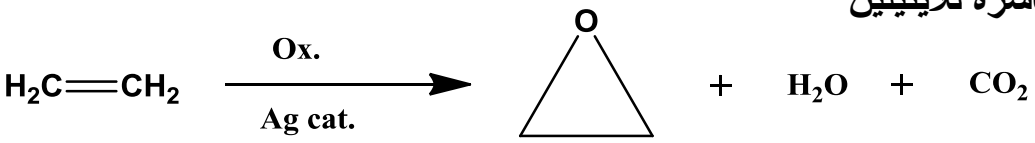
1,2- or beta oxidoethane



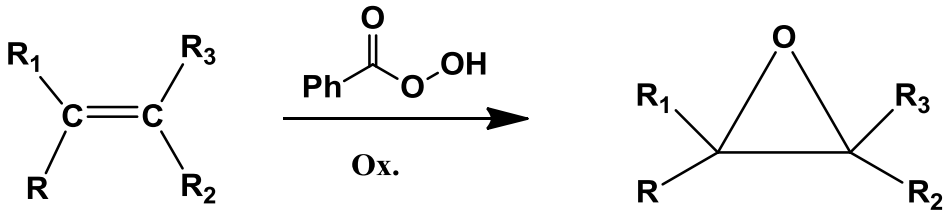
اكزيران- ايثيلين اوكسيد - ايبوكسي ايثان - اوكزاسيكلوبروبان – بيتااوكسيدوايثان

طـــرق التحضيـــر: Preparation

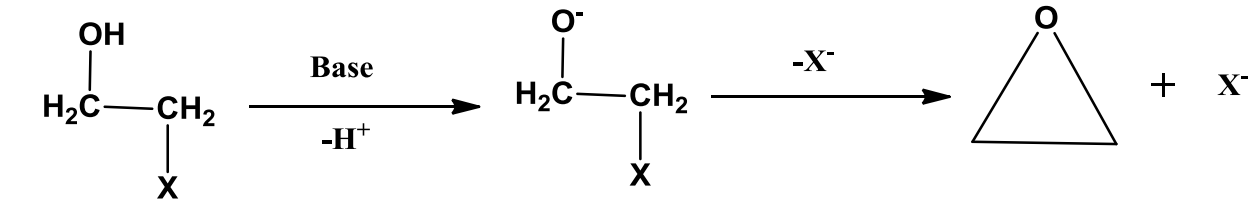
١. الأكسدة المباشرة للايثيلين



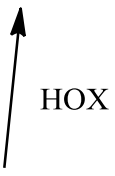
٢. أكسدة الأوليفينات باستخدام حمض البير بنزويك



٣. نزع الحمض الهالوجيني من مركبات هالوهيدرين:

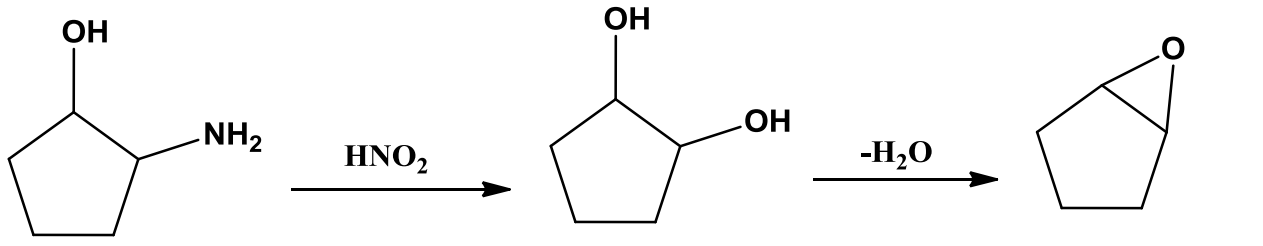


ethylene halohydrine



$CH_2=CH_2$
ethylene

تأثير حمض النيتروز على بعض الكحولات الأمينية



2-aminocyclopentanol

1,2dihydroxy cyclopentane

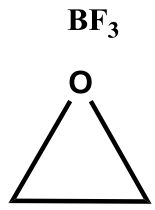
6-oxabicyclo[3.1.0]hexane

التفـــاعـــلات:

أكسيد الإيثيلين درجة الغليان (١٠،٧م)

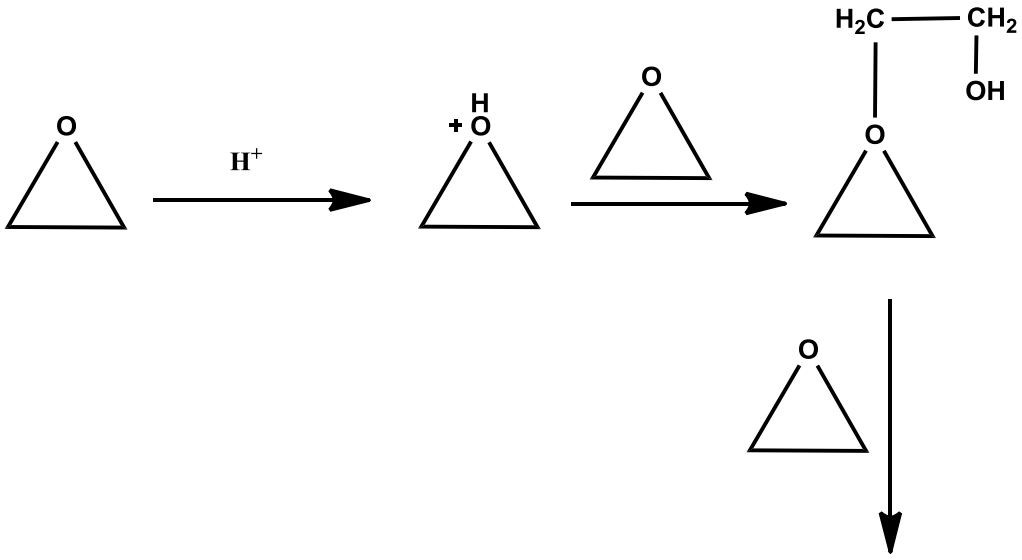
يتم الاحتفاظ به في أمبولات زجاجية ملحومة أو في اسطوانات معدنية و يجب الاحتراس الشديد عند استخدامه و ذلك من ملامسته للجلد حيث يسبب حروق شديدة.

برغم الشد الموجود في هذا المركب الحلقي و قابلية الحلقة للانفتاح فإن هذه المادة تكون ناتج الإضافة ١:١ مع ثلاثي فلوريد البورون عند درجة ٧٨،٨ مئوية.



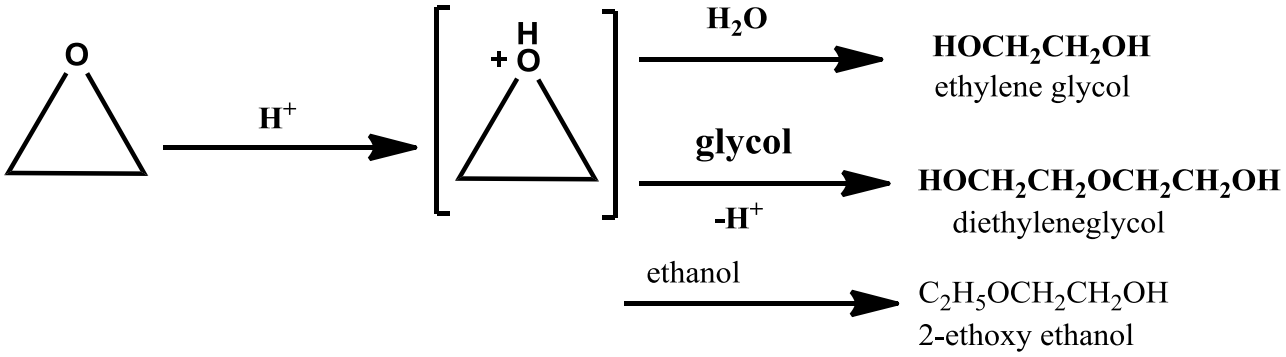
- **البلمـــــرة:**

يتبلمر هذا المركب ببطئ اذا ترك في وجود هيدروكسيد الصوديوم أو كلوريد الزنك بينما يتم التفاعل بسرعة في وجود كلوريد القصديريك و تتم البلمرة بميكانيكية أيونية و لا تتم عن طريق الشقوق الطليقة.

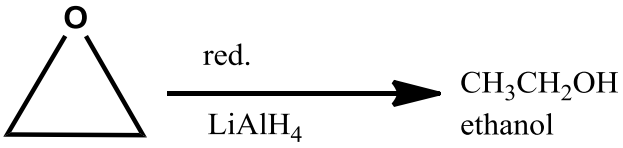


Polymer substance

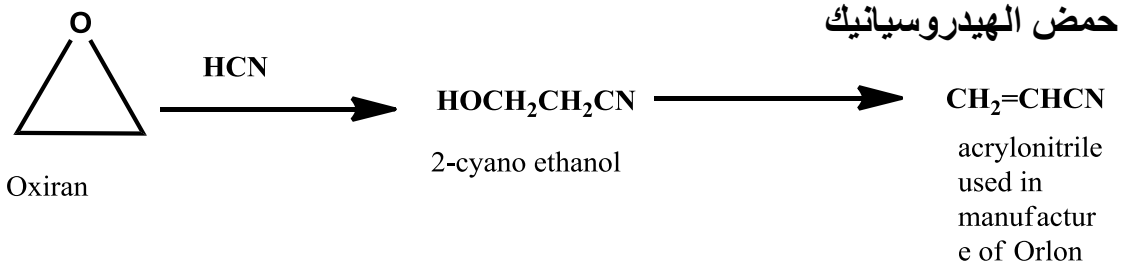
- **التفاعل مع الماء والكحول**



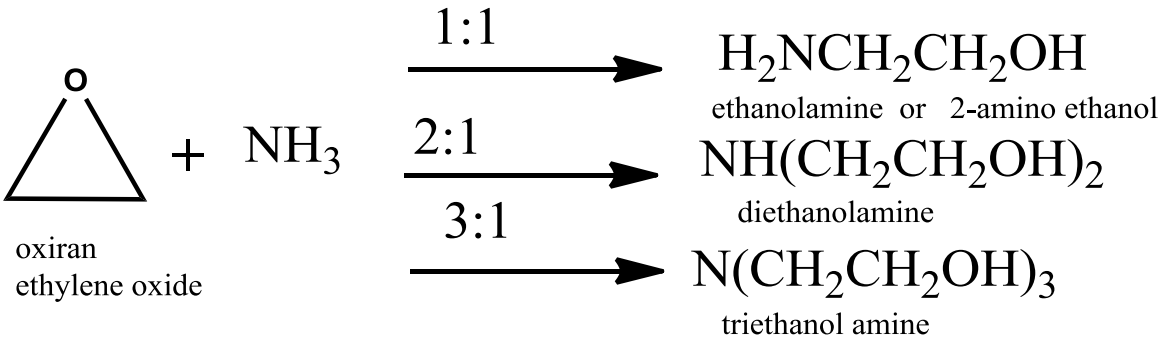
- **الاختزال باستخدام ليثيوم الومنيوم هيد ريد ينتج ايثانول**



- **مع حمض الهيدروسيانيك**



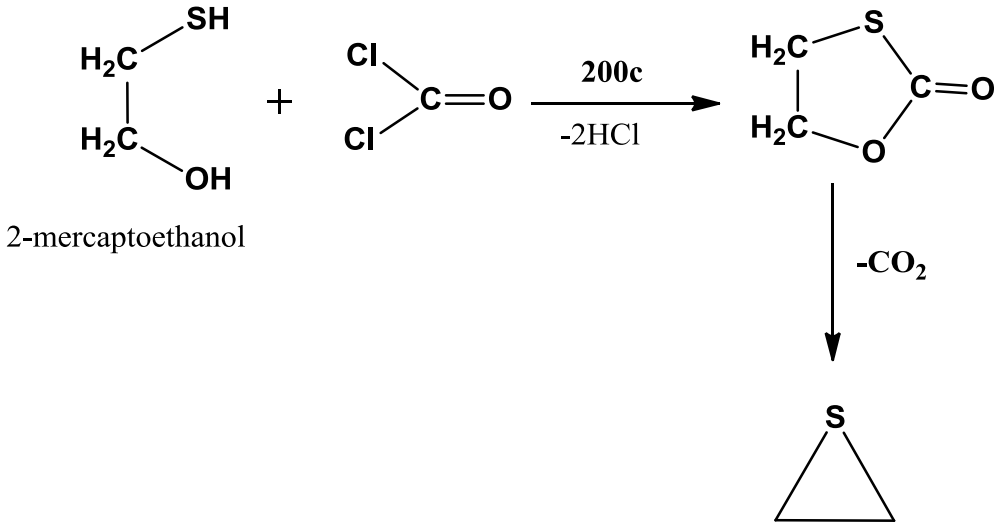
- **مع الامونيا**



ثيـــــــــــــران

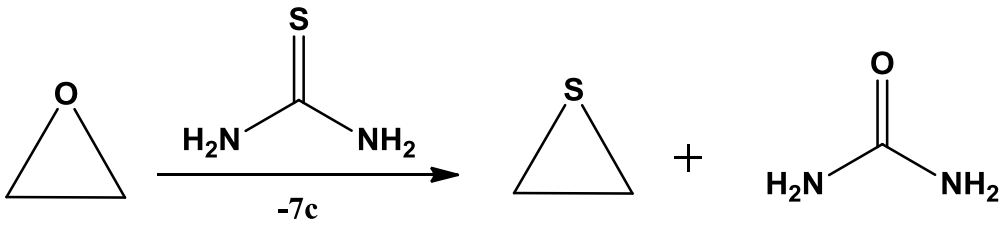
طرق التحضير

١. تفاعل الفوسجين مع ٢-ميركابتوايثانول في وجود خلات الايثيل و البيريدين حيث يتكون أحادي ثيوايثيلين كربونات و الذي يفقد مجموعة الكربوكسيل ليكون الثيران.

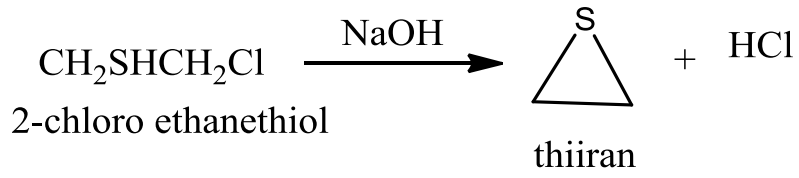


2-mercaptoethanol

٢. تأثير محلول مائي كحولي من مادة الثيويوريا عند درجة حرارة -٧م على اكزيران.



٣- من ٢-كلورو ايثان ثايول



2-chloro ethanethiol

thiiran

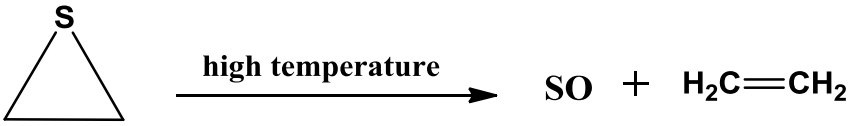
الخواص

يعتبر مركب الثيران أقل ثباتا من الاكزيران.

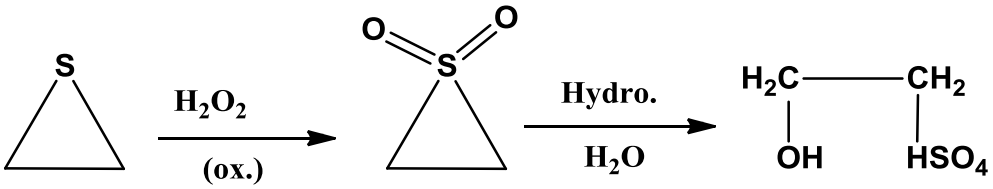
- البلمرة:

تتم بلمرة ثيران في الظلام أو باستخدام العوامل المساعدة الأيونية كالأحماض المعدنية و القواعد و كذلك باستخدام الشقوق الطليقة.

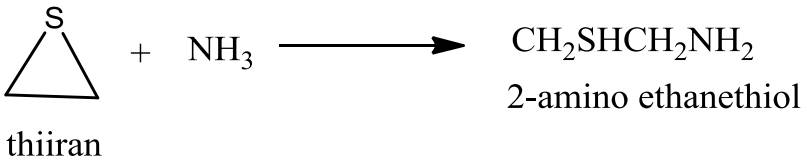
- التفكك الحراري:



- كسر الحلقة

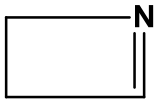


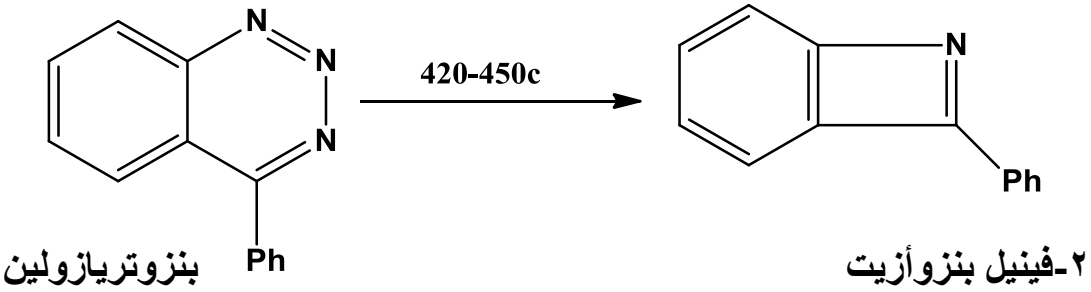
- مع الامونيا



Four membered ring المركبات الغير متجانسة الرباعية الحلقة

Azete ازيت



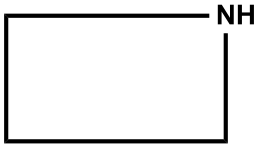


بنزوتريازولين

Benzotriazoline

٢-فينيل بنزوأزيت

2-phenyl benzo azete

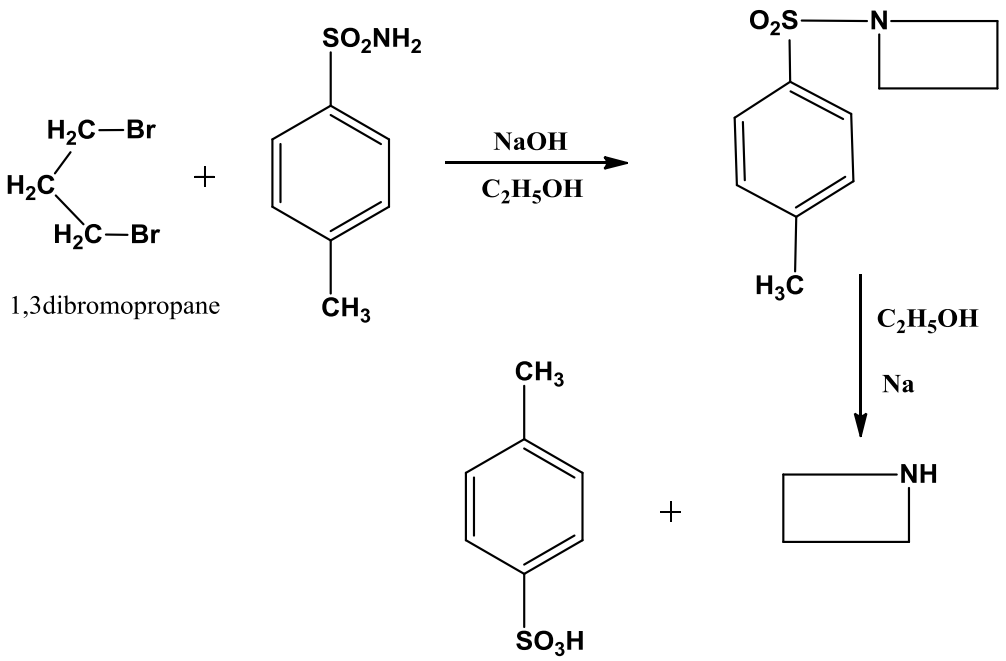


Azetidine , trimethyleneimine or azacyclobutane

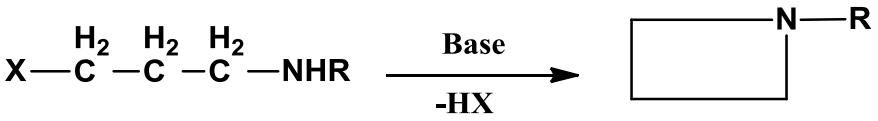
أزيتيدين اوثلاثي ميثيلين ايمين أو أزاسيكلوبيوتان

طرق التحضير:

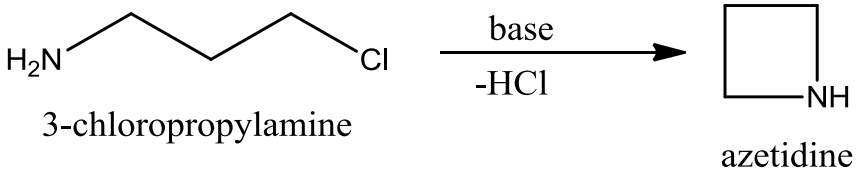
١. باستخدام ١،٣-ثنائي بروموبروبان



٢ - باستخدام ٣- هالو بروبيل أمين يتكون ١- الكيل ازيتيدين



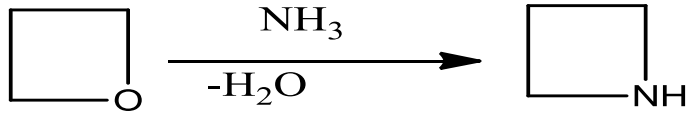
مثال



3-chloropropylamine

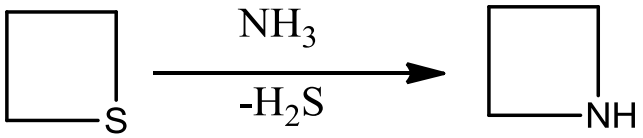
azetidine

3- From other heterocycles



oxetane

azetidine



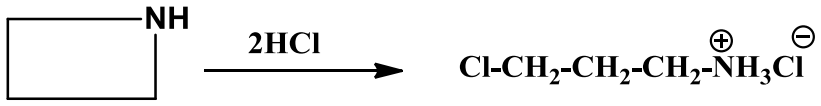
thietane

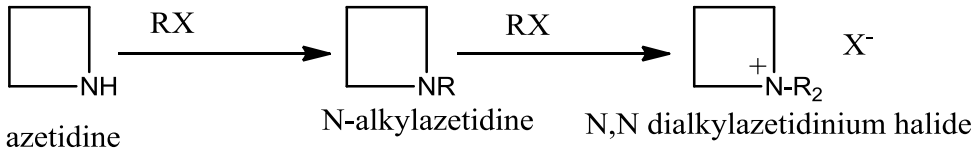
azetidine

الخواص الكيميائية

أقل نشاطا من الحلقة الثلاثية (ازيريدين) كما أنه يمتزج بالماء و هو أكثر قاعدية واكثر ثباتا من ازيريدين .

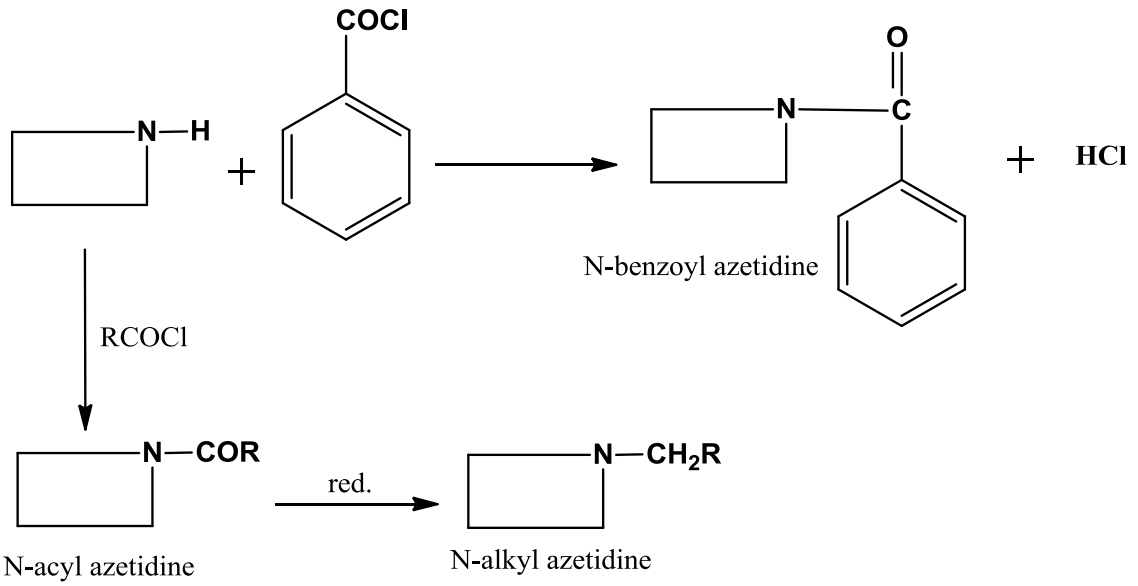
تأثير حمض الهيدروكلوريك وهاليد الالكيل (تكوين املاح امونيوم رباعيه):



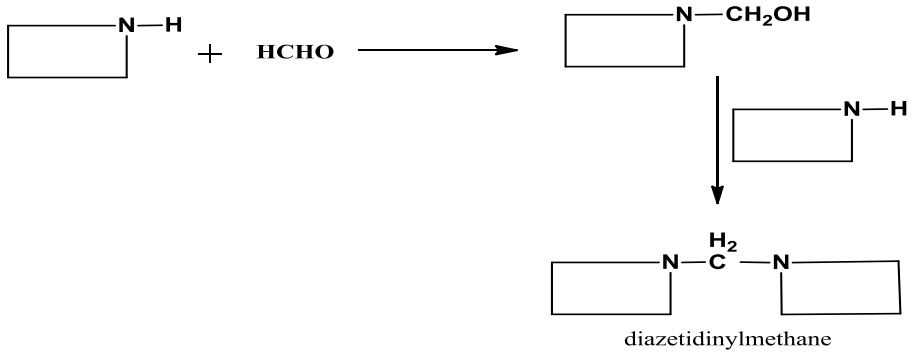


٣. تفاعل البنزولة والاسيلة مع كلوريد البنزويل وكلوريد الاسيل :

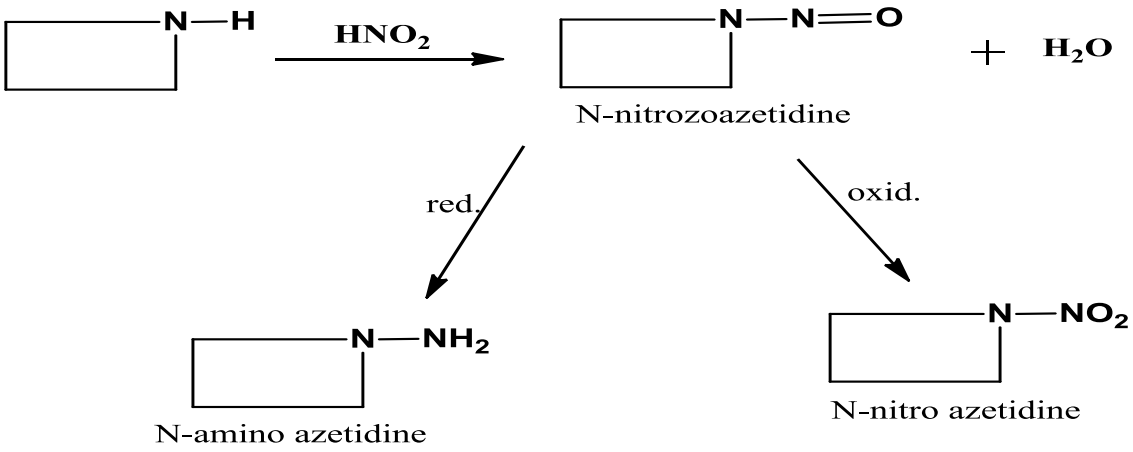
هذه التفاعلات تشبه تفاعلات الأمينات الثانوية مع كلوريد البنزويل



٤. تأثير الفورمالدهيد٢جزيئ يكون داي ازيتيدينيل ميثان

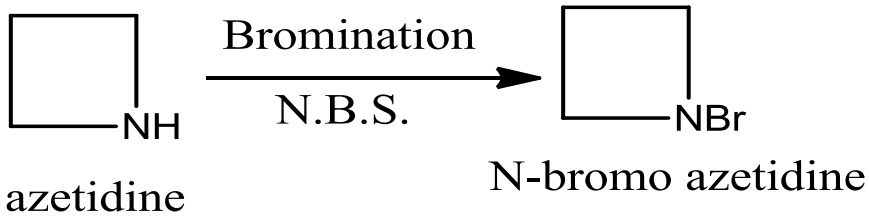


٥. **تأثير حمض النيتروزيكون نيتروزو ازيتيدين والذي عند اكسدته يكون نيترو ازيتيدين اما عند الاختزال يكون امينو ازيتيدين :**



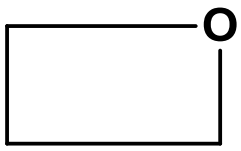
٦- التفاعل مع(N.B.S.)

N - بروموسكسينيميد يكون N بروموازيتيدين



كما أن حلقة الازيتيدين توجد في صورة كيتونية و هي الازيتون التي توجد في المضاد الحيوي المعروف البنسلين متحدة مع حلقة ثيازول

penicillin

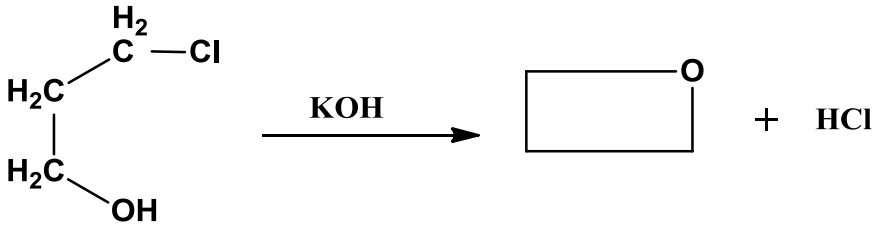


(تراي ميثيلين اوكسيد) اوكزيتان

Oxetane

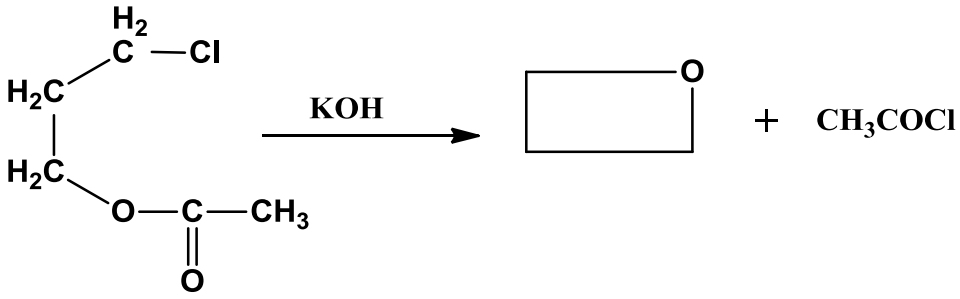
(trimethylene oxide)

التحضير:



3-chloro propanol

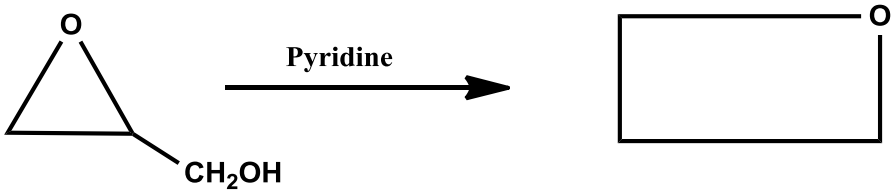
٣-كلوروبروبانول



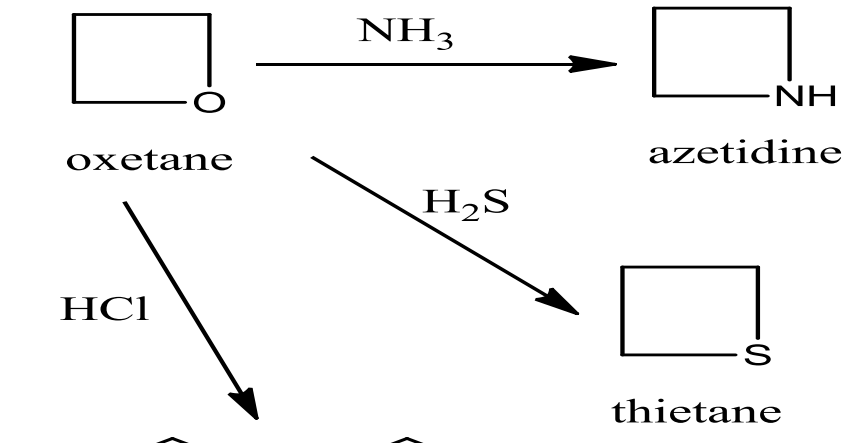
كلورو خلات البروبيل

التعديل الجزئي لحلقة الاوكزيران الى الاوكزيتان

Rearrangement of oxiran into oxetane

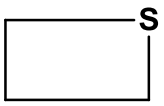


تفاعلات اوكزيتان:

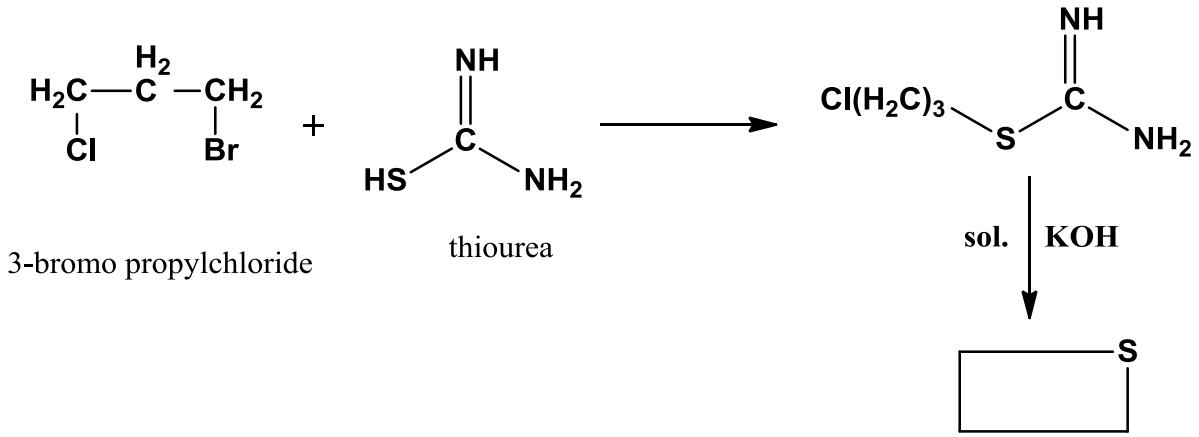


,1,3propylene sulphide ,trimethylene sulphide Thietane

ثييتان ,ثلاثي ميثيلين سلفيد, ١،٣-بروبيلين سلفيد.

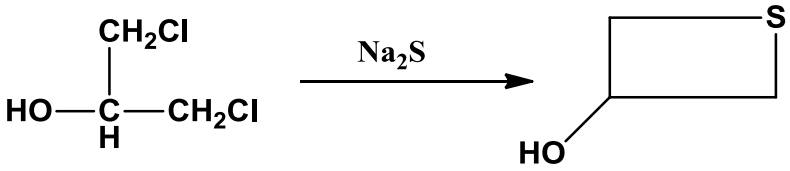


- **التحضير:**



3-bromo propylchloride

thiourea

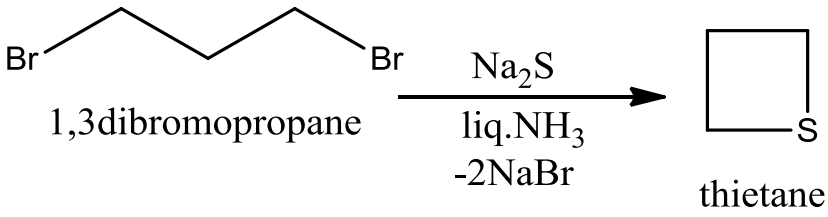


3-hydroxy thietane

٣-هيدروكسي ثييتان

1,3 -ثنائي كلورو٢بروبانول

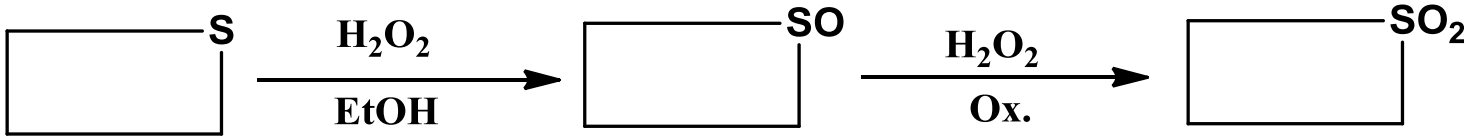
1,3dichloro 2-propanol



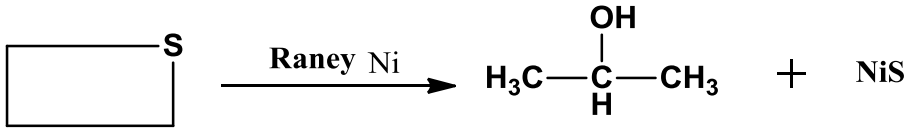
1,3dibromopropane

thietane

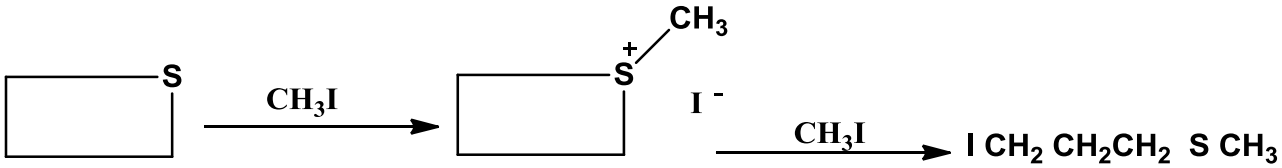
- **التفاعلات:**



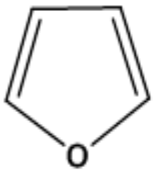
إزالة الكبريت باستخدام راني نيكل (سبيكة من النيكل والالومنيوم في وجود هيدروكسيد الصوديوم)



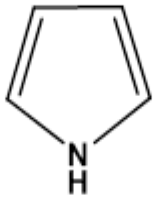
فتح الحلقة



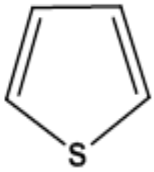
المركبات الغير متجانسة خماسية الحلقة



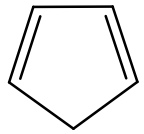
Furan
Oxole



Pyrrole
Azole



Thiophene
Thiol



cyclopentadiene

- **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 للداييناتالمتبادلة للايثيرات و الأمينات و الكبريتيدات (أو الثيوايثيرات) كمايشترك مركب سيكلوبنتاداايين مع هذه المركبات في حجم الحلقة وايضا وجود الروابط المزدوجة المتبادلة .**

- **خواص هذه المركبات بختاف كثيرا عما هو متوقع للداييناتالمتبادلة (عدا بعض تفاعلات الاضافة) و كذلك في تفاعلاتها كايثيرات أو كأمينات فمثلا الثيوفين لا يتأكسد مثل الكبريتات الأخرى كذلك البيرول يفتقد الخواص القاعدية المميزة للأمينات**

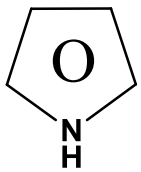
- **لقد أوضحت حرارة الاحتراق (Heat of Combustion) للمركبات السابقة وجود ثبات رنيني (Resonance Stabilization) في حدود من ٢٢ إلى ٢٨ كيلو سعر/ جزئ وهي قيمة أقل من طاقة الرنين للبنزين (٣٦ كيلو سعر / جزئ) و في نفس الوقت أكبر بكثير من القيم الخاصة بالداييناتالمتبادلة (Conjugated Dienes) (في حدود ٣ كيلو سعر / جزئ) و بناء على ماسبق فهذه المركبات (الفيوران , البيرول , الثيوفين)لها خواص عطرية (Aromatic Characters) وتنطبق عليها قاعدة هوكل.**

- **يمكن التاكد من ذلك بألقاء نظرة على صورة المدارات الجزيئية في احدى هذه المركبات و ليكن هذه المركب هو البيرول حيث كل ذرة في حلقة البيرول سواء كانت ذرة كربون أو نيتروجين , ترتبط برباط سيجما (σ) 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 بزاوية مقدارها ١٢٠ 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 (cloudsπ) واحدة فوق الاخرى أسفل مستوى الحلقة , و تحتوي هذه السحابات من نوع باي على ما مجموعة ستة الكترونات , أي النظام العطري السداسي.**

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

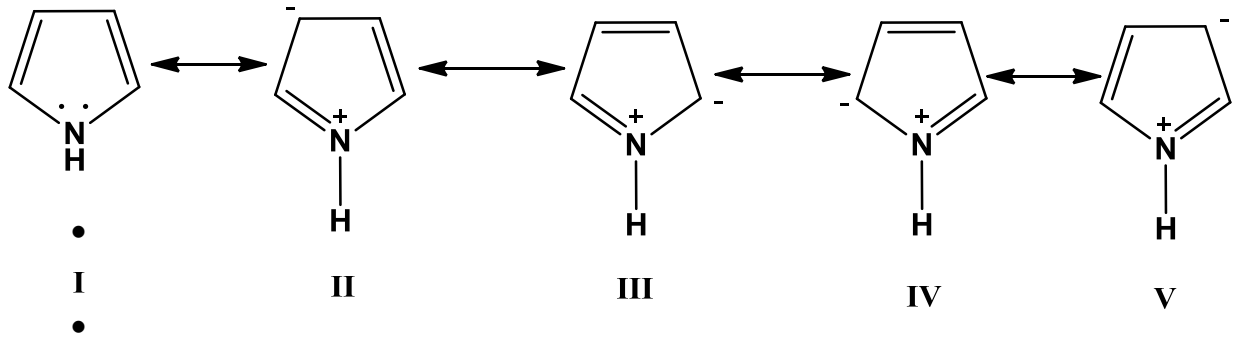
- **نظرا لوجود كثافة الكترونية عالية على حلقة البيرول فان هذا المركب يصبح نشط للغاية تجاه تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي مثل النترزة أو الازدواج مع أملاح الديازونيوم و هذه تفاعلات تميز مشتقات البنزين النشطة مثل الفينولات و الأمينات العطرية.**

- **الحقائق السابقة يصبح من الأفضل تمثيله بالشكل التالي**

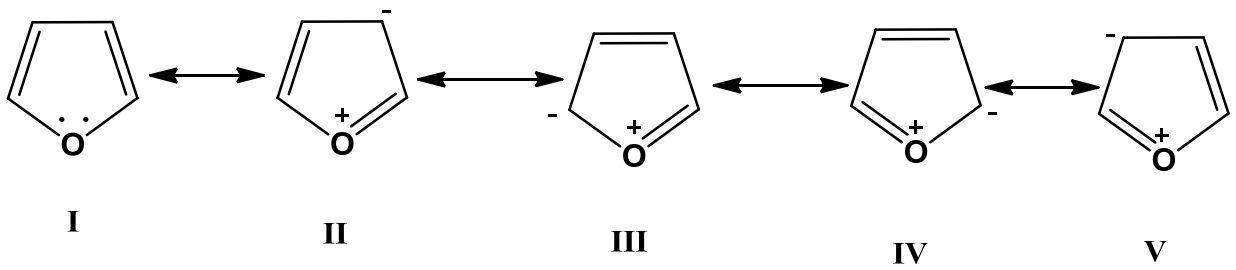


  - **حيث الدائرة داخل الحلقة تمثل النظام العطري السداسي و يمكن توضيح الشكل التركيبي السابق بالصور الرنينية الآتية**

  - **حيث يعطي النيتروجين زوج من الالكترونات للحلقة و بذلك يصبح النيتروجين موجبا و ذرات الكربون سالبة.**



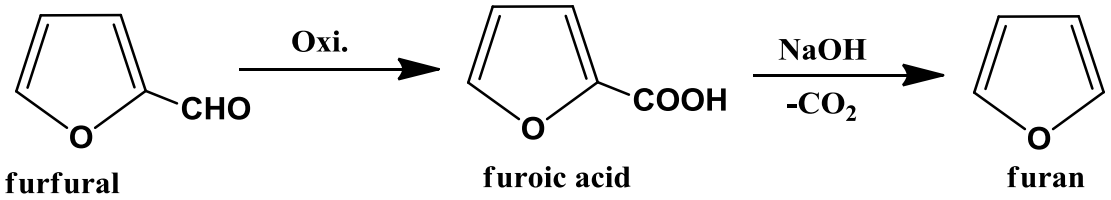
- **هذه الصور الرنينية تنتج من انتقال الزوج الالكتروني من ذرة النيتروجين إلى أي من ذرتي الكربون المجاورة ثم يتبع ذلك تعدل الروابط المزدوجة لنحصل على الصورتين II , III نحصل على الصورتين IV , V و من ذلك يتضح أن البيرول عبارة عن خليط رنيني من خمسة صور هي I, II, III, IV, V و يتكون غالبية هذا الخليط من الصورتين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



الفيوران Furan

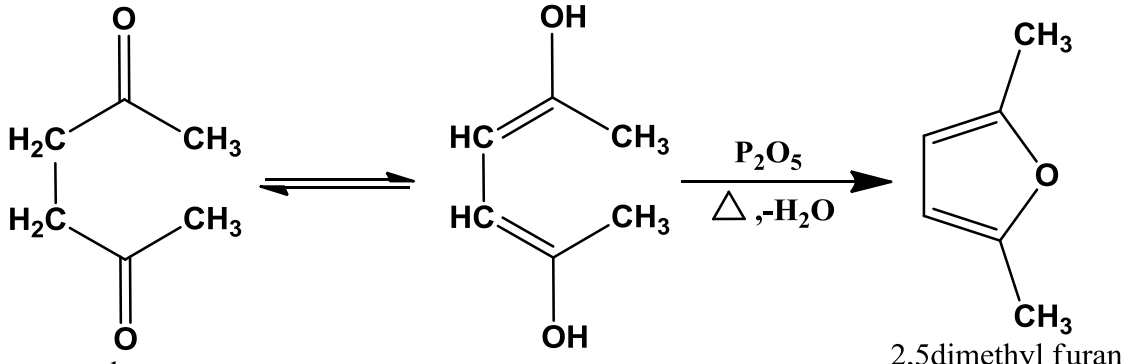
- الفيوران عبارة عن سائل عديم اللون ذو درجة غليان منخفضة هي ٣١م.
- **طرق التحضير:**

١. من أكسدة الفيرفيورال الى حمض الفيوريك ثم نزع مجموعة الكربوكسيل من هذا الحمض:



furfural furoic acid furan

٢. يمكن تحضير ٢،٥-ثنائي ميثيل فيوران من مركب أسيتونيل أسيتون و ذلك بالتسخين في وجود خامس أكسيد الفوسفور (نزع الماء).

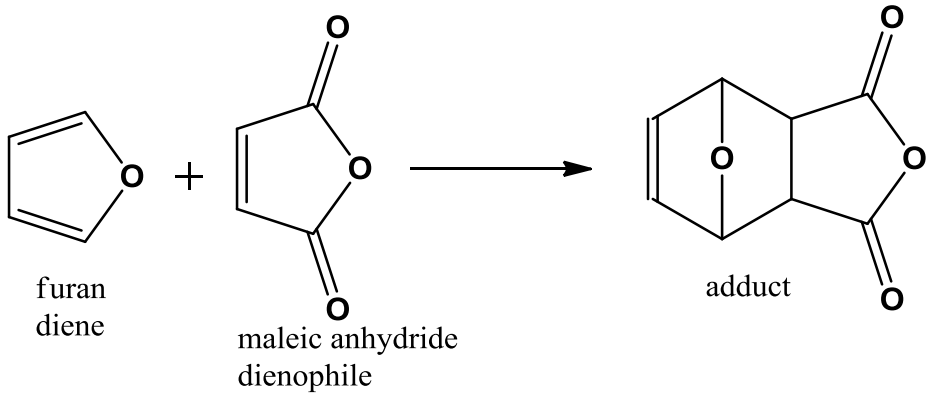


acetonyl aceton keto form enol form 2,5dimethyl furan

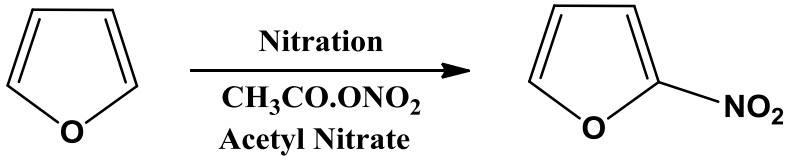
الخواص الكيميائية:

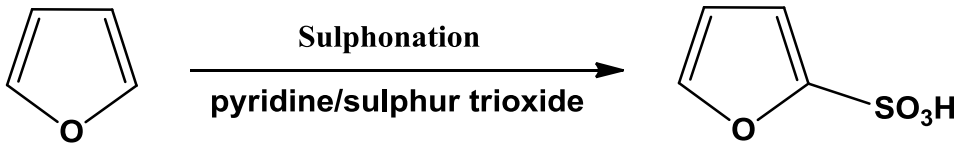
الفيوران مركب عطري أكثر نشاطا من البنزين (طاقة الرنين أقل منها في البنزين و هي في حدود من ٢٣،٧ – ٢٦،٥٤ كيلوسعر/جزئ) و نظرا لهذا النشاط فإن الفيوران يعطي تفاعلات تدل على وجود رابطتين مزدوجتين في وضع تبادلي و أهمها:

- **تفاعل ديلز – الدر: Deals – Alder Reaction**

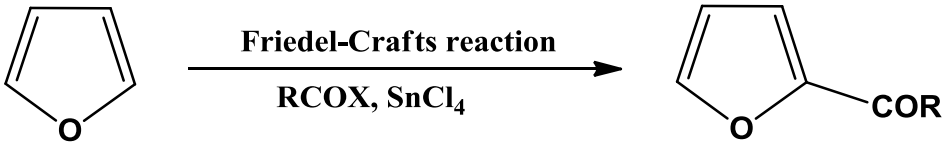


- **تفاعلات الاستبدال العطرية في الفيوران:**
- **للفيوران صفات عطرية تماثل تلك الموجودة في البنزين و ان كان الفيوران أكثر نشاطا مما يضطرنا الى التخفيف من ظروف التفاعل ليتم هذا الاستبدال الالكتروفيلي Electrophilic Substitution. و أهم هذه التفاعلات: ١- النيترة: ٢--السلفنة**

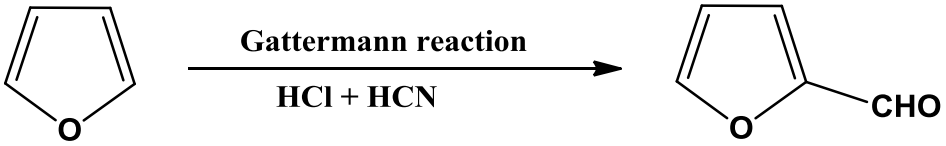




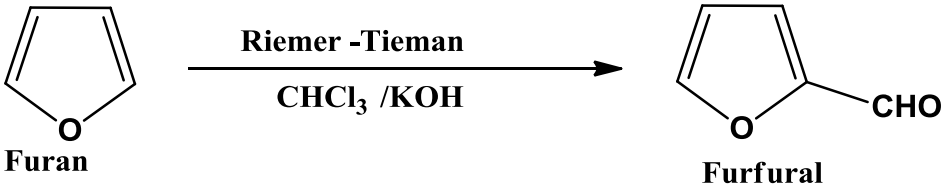
٣- فريدل – كرافت Acylation



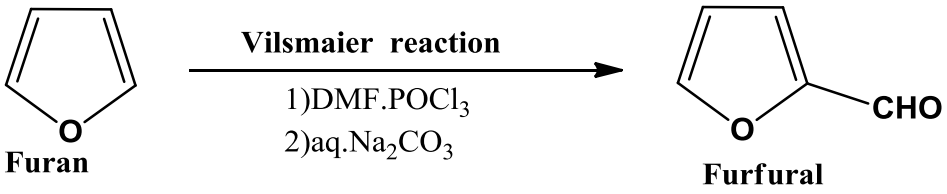
٤- تفاعل جاترمان



٥- تفاعل ريمر-تيمان

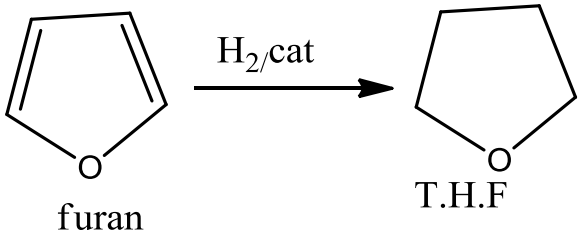


٦-تفاعل vilsmeier



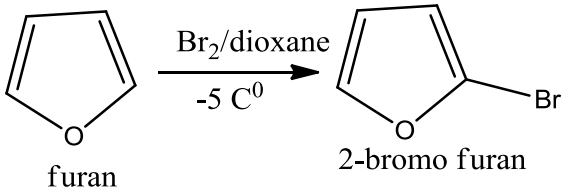
7-Reduction

٧-الاختزال



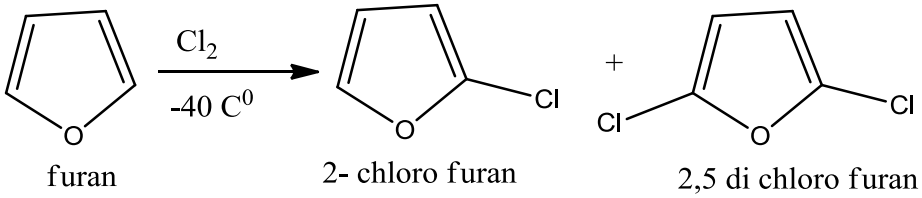
٨-الهلجنة (البرومة)

8-Halogenation (Bromination)



٨-الهلجنة(الكلورة)

8-Halogenation (Chlorination)

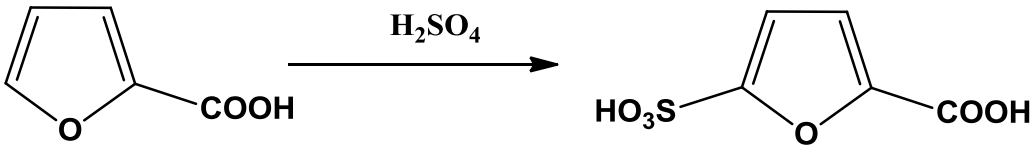


- **<u>بعض الملاحظات في تفاعلات الاستبدال السابقة:</u>**

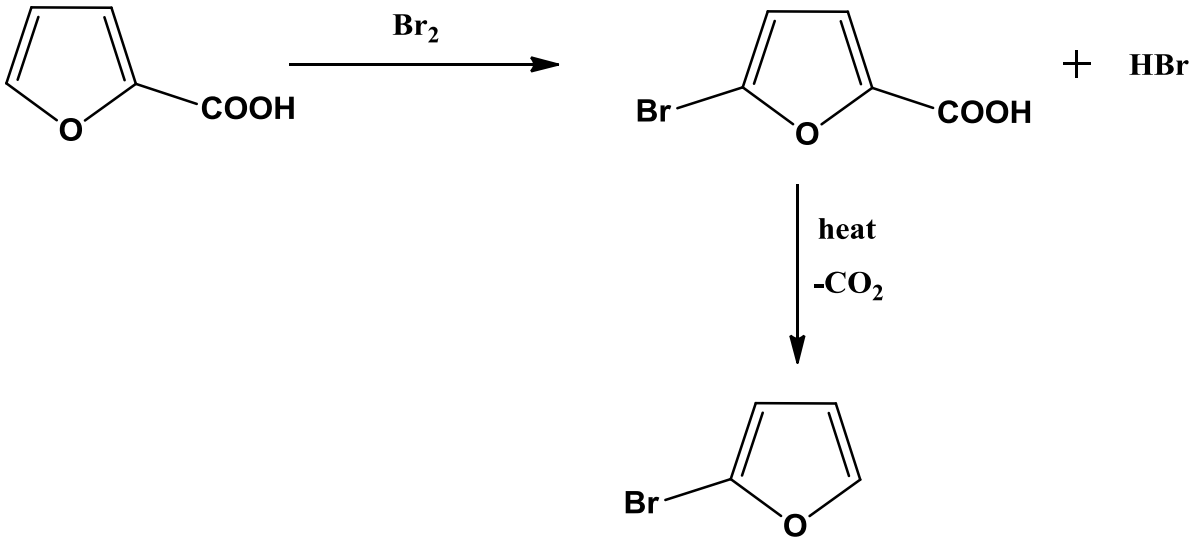
١. تتم هذه التفاعلات بميكانيكية مشابهة لمثيلاتها في البنزين.

٢. نظرا لنشاط الفيوران عن البنزين فإن ظروف التفاعل هنا أقل حده منها في البنزين.

٣. يمكن سلفنة الفيوران بحمض الكبريتيك مباشرة و ذلك في حالة وجود مجموعة ساحبة للالكترونات في جزئ الفيوران مثل مجموعة الكربوكسيل كما في سلفنة حمض الفيوريك Furoic Acid.

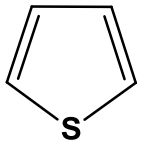


٤. لا يمكن هلجنة الفيوران مباشرة, بل يلزم وجود مجموعة ساحبة للالكترونات في الجزئ و ذلك كما في المثال التالي:



٥. الشكل الهندسي لجزئ الفيوران

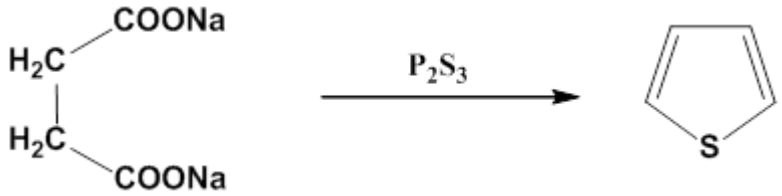
بفحص جزئ الفيوران باستخدام الأشعة السينية يتم تحديد أطوال الروابط و كذلك قيم الزوايا بين هذه الروابط, علما بأن الأطوال المقاسة بالانجستروم و هو = ١٠-٨ من السنتيمتر و الزاوية تقاس بالدرجة.

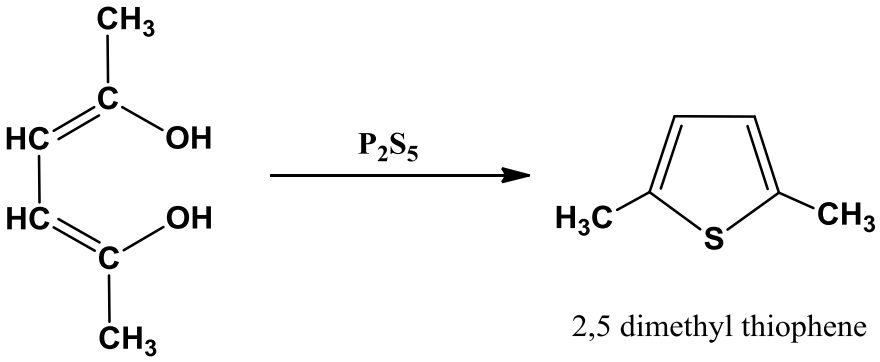


الثيوفين Thiophene

التحضير:

أولا : الطرق المعملية: ١- من ملح سكسينات الصوديوم بتقطيره مع ثالث كبريتيد الفوسفور.

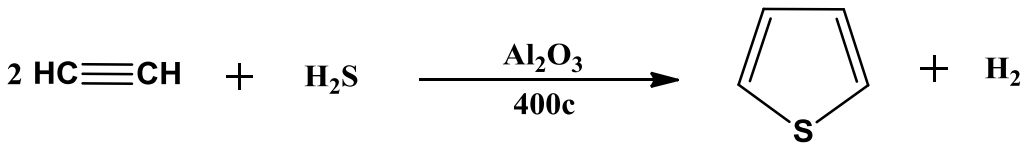




enol form of acetonylacetone

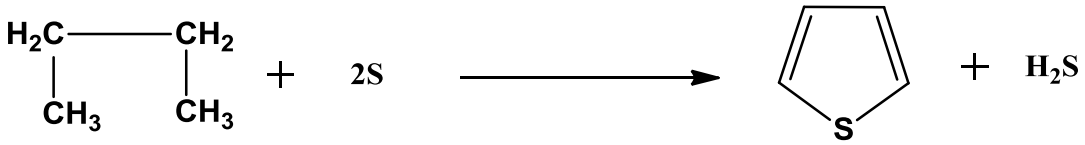
2,5 dimethyl thiophene

٢- تسخين مخلوط من الاستيلين و كبريتيد الهيدروجين في وجود الالومنيا كعامل مساعد عند درجة حرارة ٤٠٠م

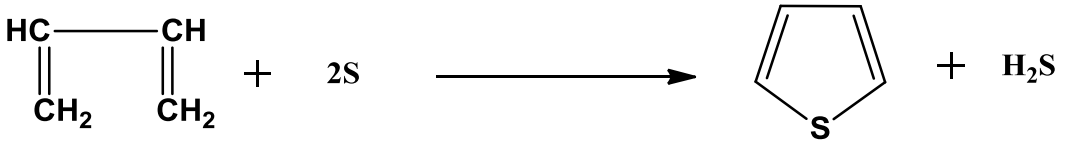


ثانيا: الطرق الصناعية

١-تسخين مخلوط غازي من البيوتان العادي مع عنصر الكبريت

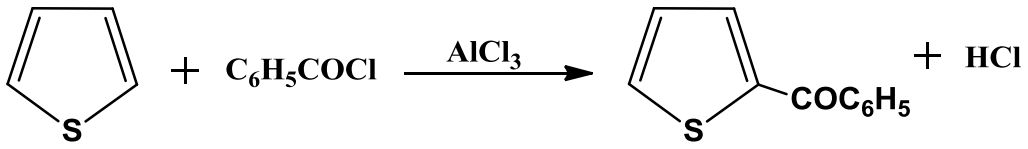


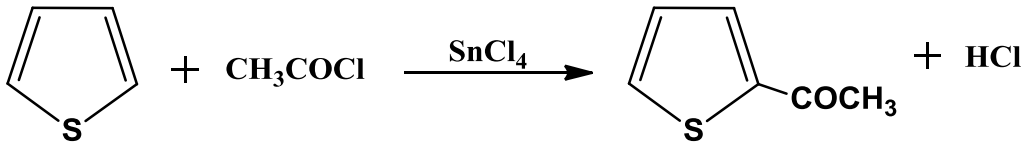
٢- تسخين البيوتادايين مع الكبريت.



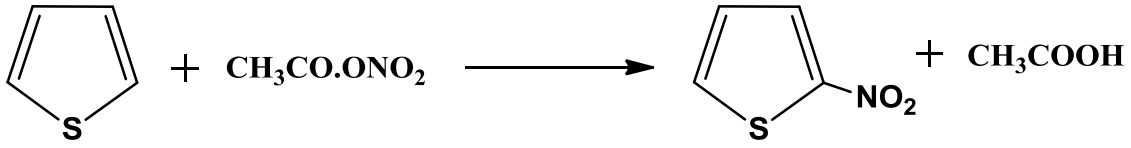
تفاعلات الثيوفين الكيميائية

تفاعل فريدل - كرافتس:



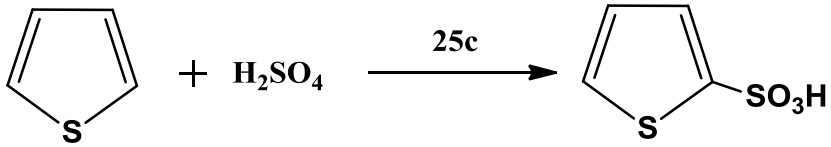


تفاعل النيترة:

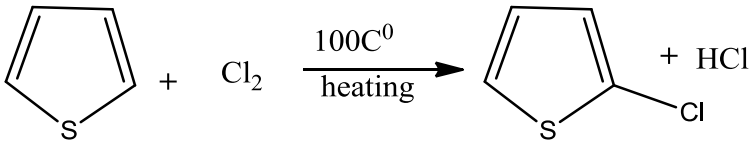


2-Nitrothiophene

تفاعل السلفنة



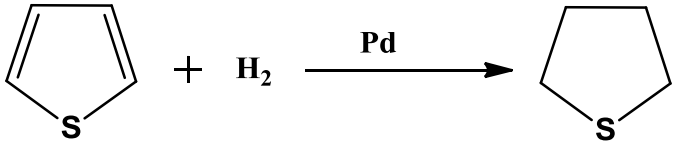
الهلجنة



thiophene — 2-Chloro thiophene

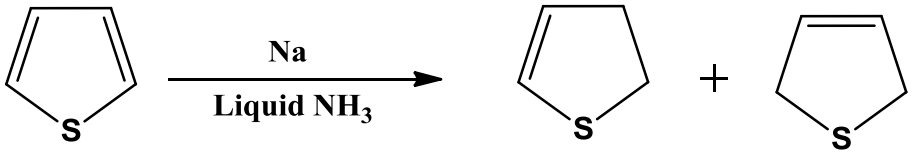
Hydrogenation :الهدرجة

Full hydrogenation :هدرجة كاملة



thiophene — tetrahydrothiophene thiolane

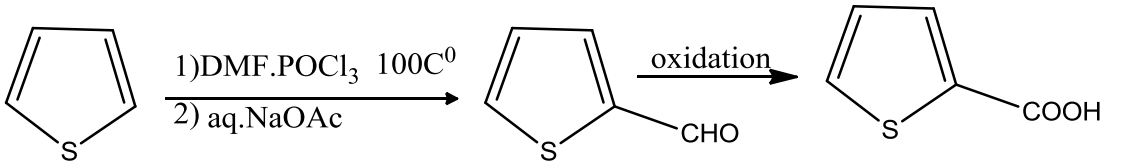
Partial hydrogenation :هدرجة جزئية



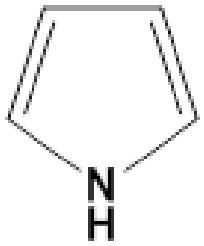
thiophene — 2,3dihydrothiophene — 2,5dihydrothiophene

Formylation Vilsmeier –Hack reaction

فورملة

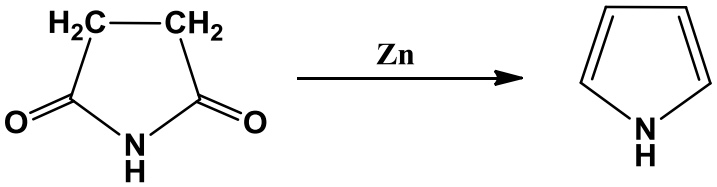


thiophene — 2- formyl thiophene — thiophene 2-carboxylic acid

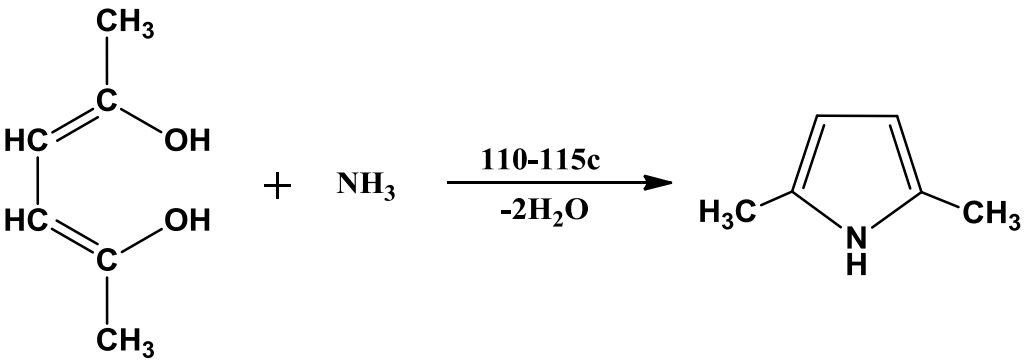


البيرول Pyrrole

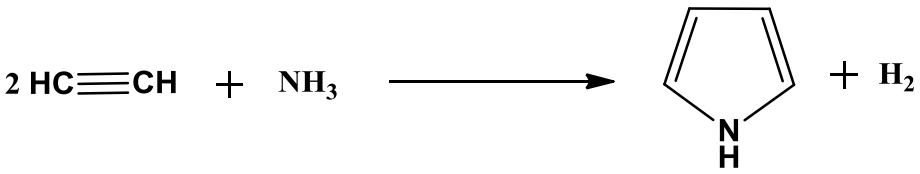
طرق تحضير البيرول ١- من تقطير السكسينيميد



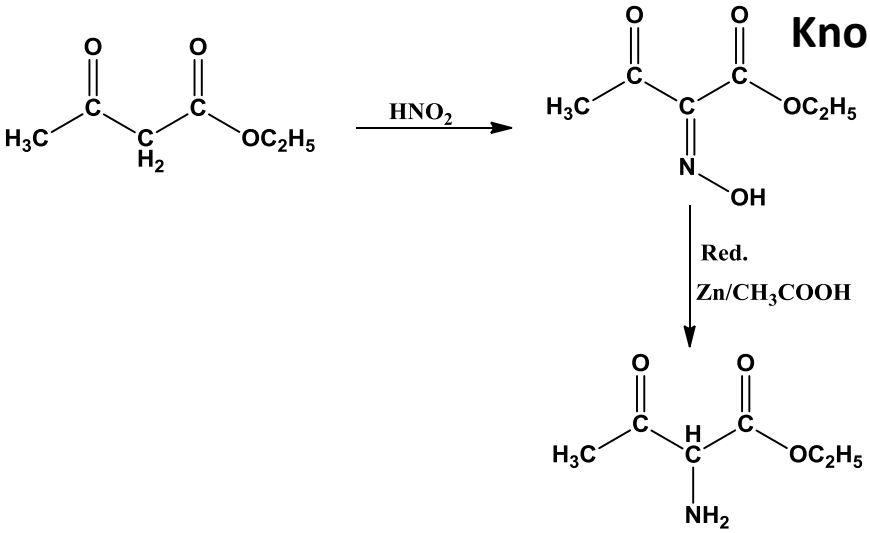
٢- من تفاعل الصيغة الاينولية لمركب الاسيتونيل أسيتون مع النشادر



٣- إمرار خليط من الاستيلين و النشادر في أنابيب ساخنة لدرجة عالية

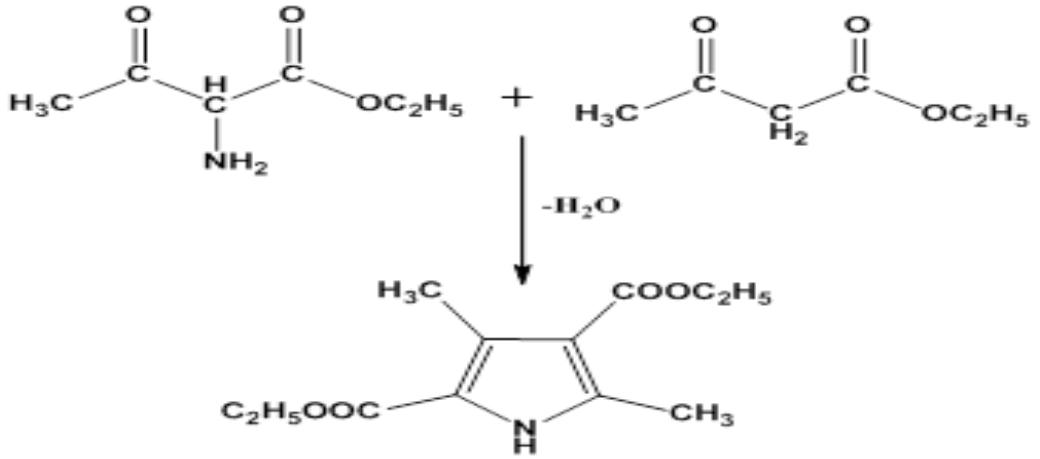


٤- طريقة كنور. Knorr Synthesis



أ) تحضير مشتق (α-amino).

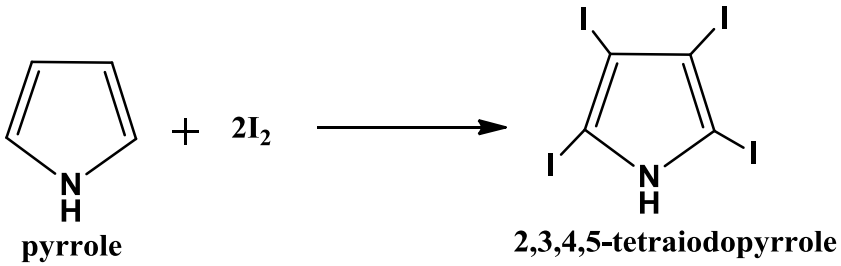
ب) تكاثف مشتق (α-amino) مع ايثل اسيتواسيتات



التفاعلات الكيميائية

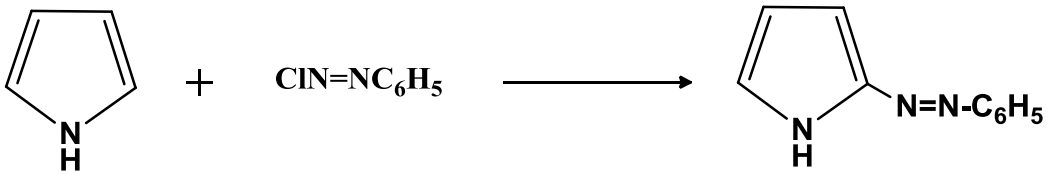
الاستبدال الالكتروفيلي

الهلجنة

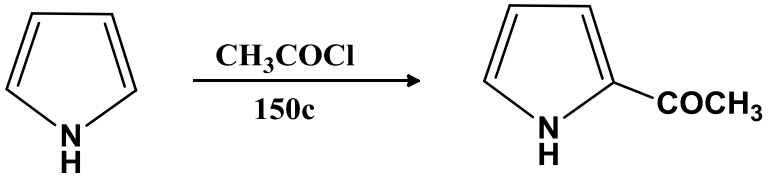


pyrrole — 2,3,4,5-tetraiodopyrrole

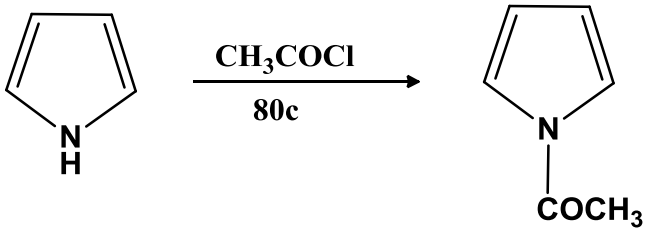
مع أملاح الديازونيوم

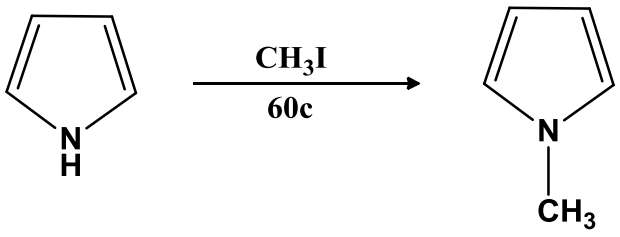


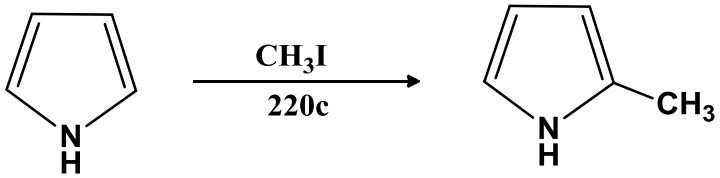
تفاعلات الالكلة و الأسيلة



الاستلة عند درجة حرارة عالية تكون في الموضع ٢ اما عند الحرارة المنخفضة تكون في الموضع ١ وذلك ايضا في حالة الالكلة .

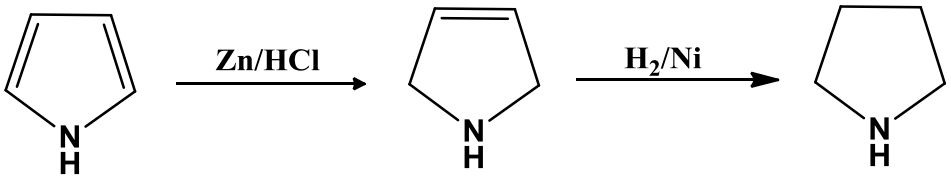




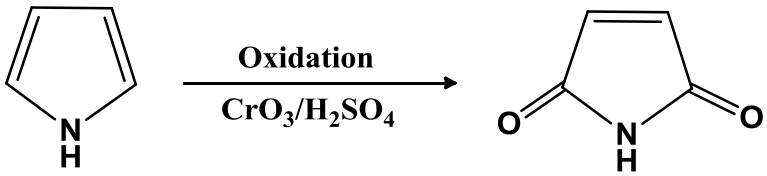


تفاعلات البيرول غير العطرية

الاختزال

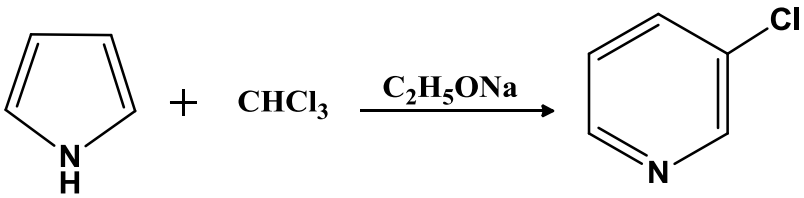


الأكسدة Oxidation

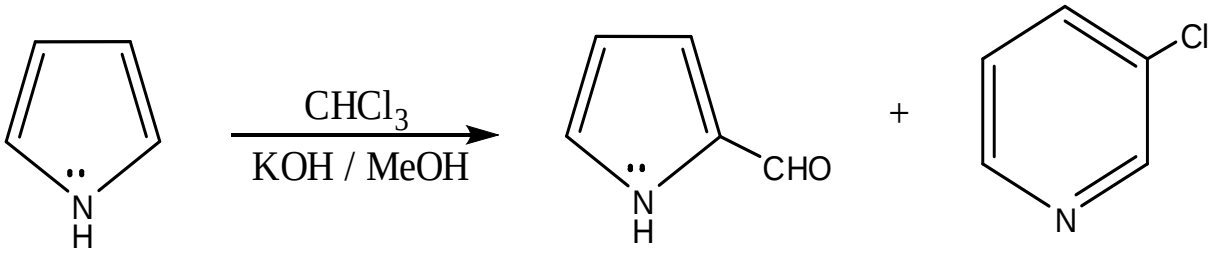


Maleic imide

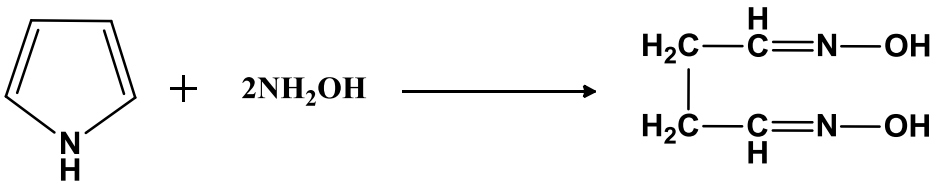
تفاعل اتساع الحلقة: (تفاعل ريمر- تيمان)



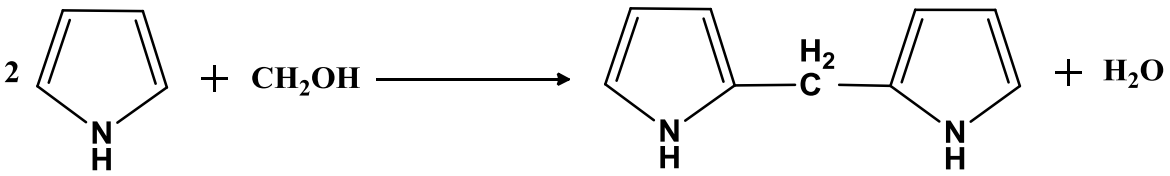
3-chloropyridine



التفاعل مع الهيدروكسيل أمين

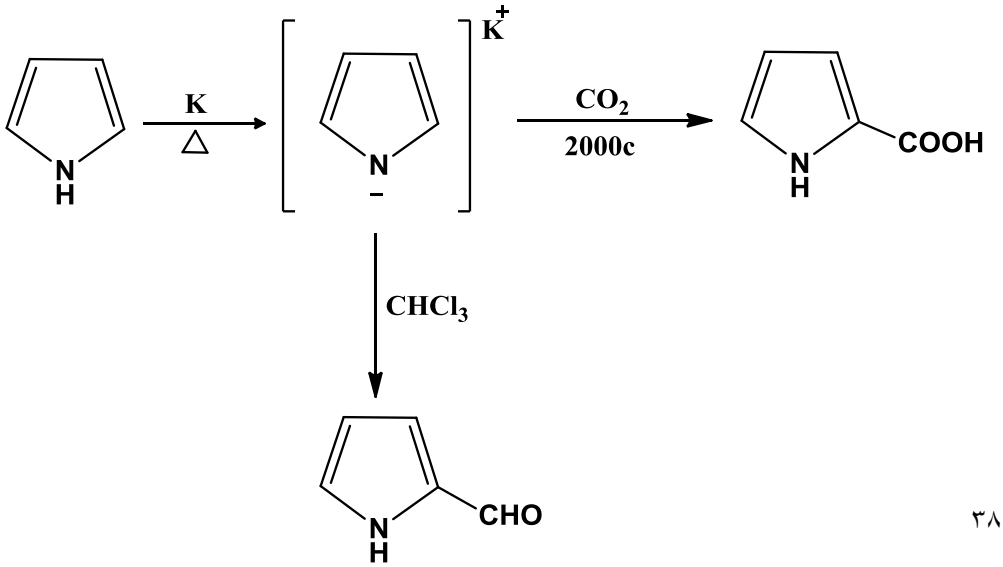


يتكاثف البيرول مع الفورمالدهيد

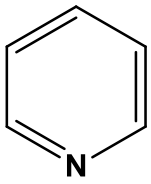


Dipyryl methane

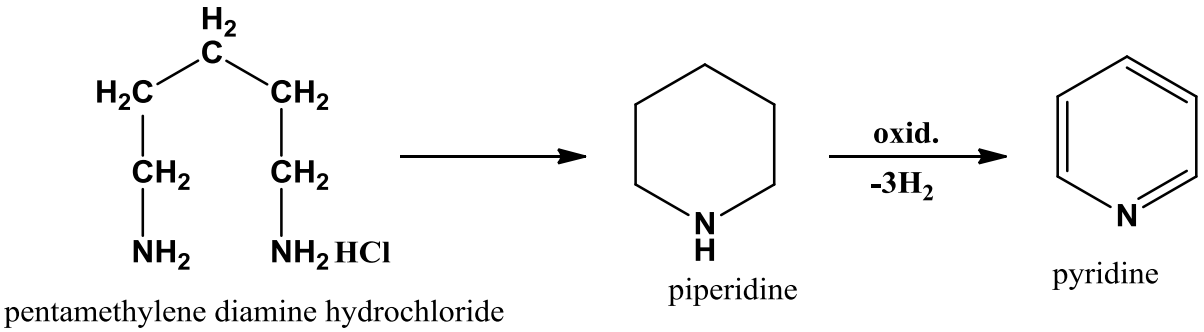
للبيرول خاصية حمضية ضعيفة



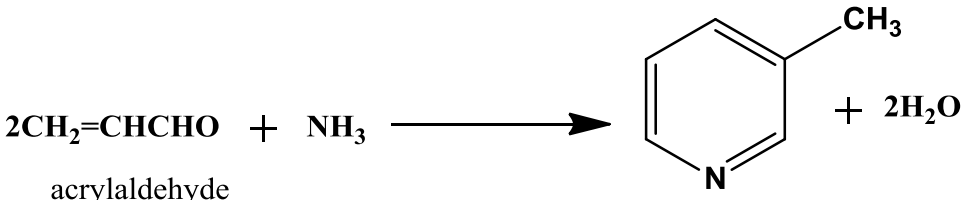
Pyridine الحلقات السداسية البيريدين



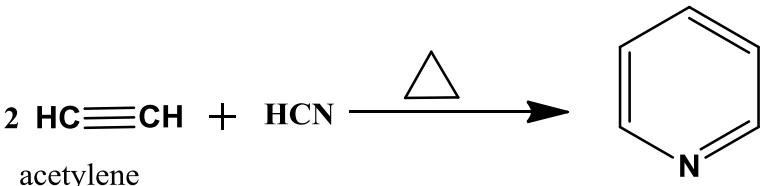
طرق التحضير



pentamethylene diamine hydrochloride — piperidine — pyridine



acrylaldehyde — 3-methyl pyridine



acetylene — pyridine

البيريدين سائل عديم اللون يكتسب اللون البني عند تعرضه للهواء يغلي عند ١١٥م. يذوب في الماء و كذلك في المذيبات العضوية و هو مادة قاعدية يقاوم الأكسدة و يستخدم في الصناعة كعامل مساعد و كمذيب.

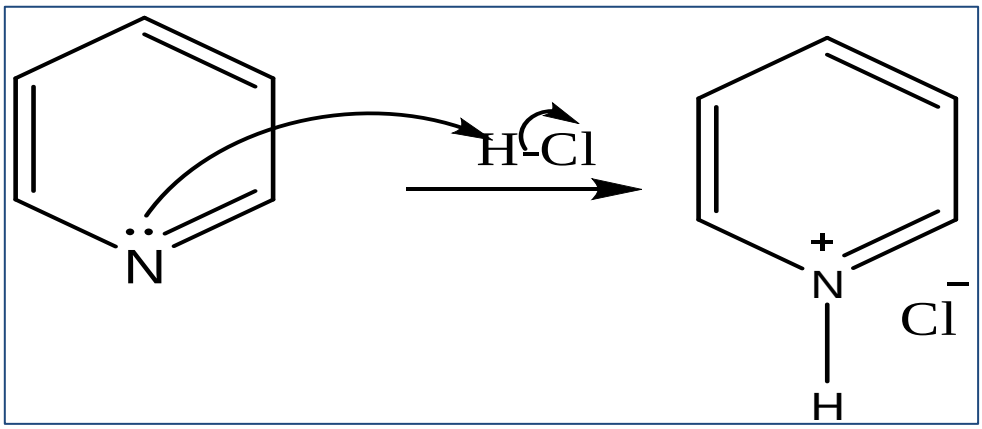
المركبات المحتوية على نواة البيريدين لها انتشار كبير في الطبيعة مثالا لذلك فيتامين B6, nicotinamide adenine dinucleotide phosphate.

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 كناتج إضافي في تكرير البترول و هذه المصادر كافية للحصول على البيريدين للإغراض الصناعية.

الخواص الكيميائيه للبيريدين

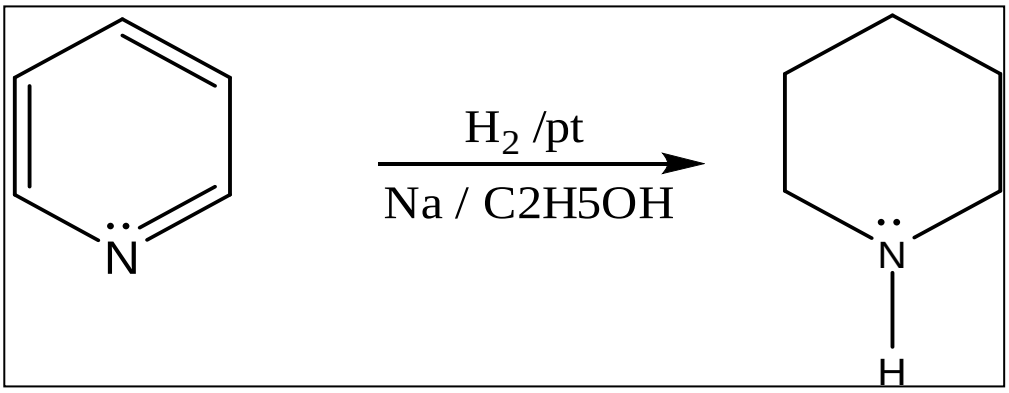
- **البيريدين مركب اروماتى على درجة كبيره من الثبات وهو يشبه البنزين الى حد كبير .**
- **قاعدية البيريدين :-**
- **للبيريدين خواص قاعديه وذلك لان زوج الالكترونات الحره على ذرة النيتروجين لا يدخل فى تكوين الخاصيه الاروماتيه له , ولذلك يستخدم البيريدين كمذيب وقاعده لبعض التفاعلات التى يتكون فيها حمض كناتج جانبى .**
- **يتفاعل البيريدين مع الاحماض القويه كقاعده ضعيفه وتتكون املاح قابله للذوبان فى الماء تسمى املاح البيريدينيوم**



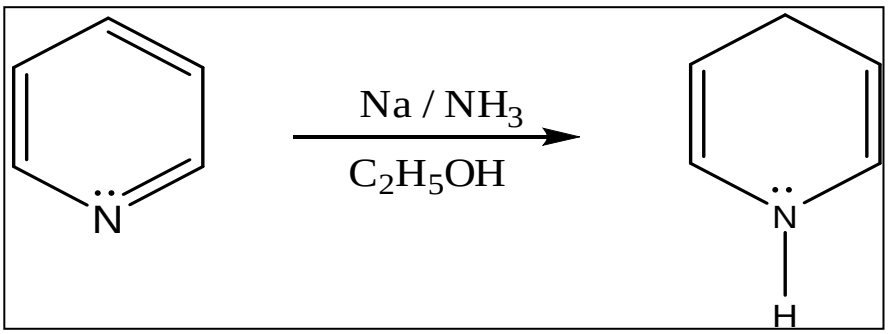
- **يعتبر هذا التفاعل تفاعل اضافه .يسمى الناتج كلوريد البيريدينيوم .**
- **البيريدين اقوى قاعديه من البيرول ولكنه اقل قاعديه من الامينات الاليفاتيه**

اختزال البيريدين

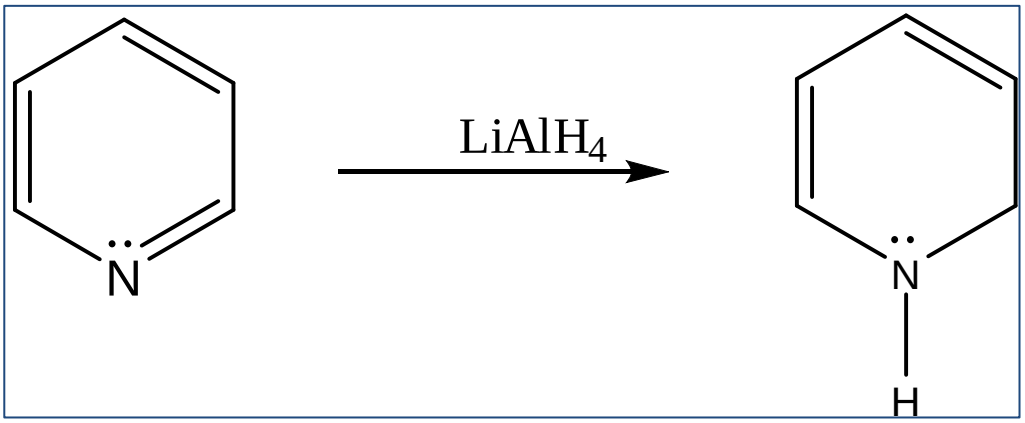
يمكن اختزال البيريدين بواسطة الهيدروجين فى وجود عامل مساعد مثل النيكل او البلاتين كذلك يمكن اختزاله بواسطة الصوديوم فى الكحول .



اختزال البيريدين بواسطة الصوديوم فى وسط الامونيا وفى وجود الايثانول يؤدى الى اختزال جزئي حيث نحصل على ١،٤ثنائى هيدروبيريدين .

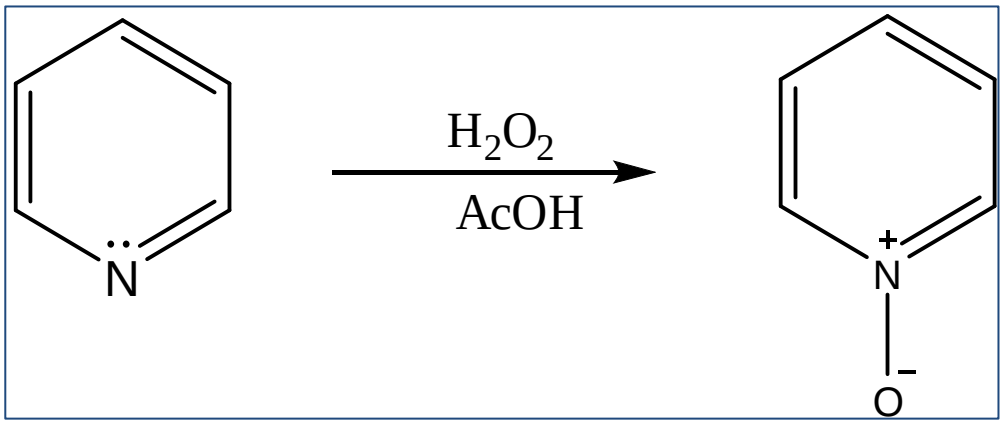


- **اما $LiAlH_4$ فيؤدى الى الحصول على ٢،١ ثنائي هيدروبيريدين فى حالة وجود ظروف معينه .**



الاكسده

- **يتأكسد البيريدين بواسطة الحموض فوق الاكسجينيه الى ١-اكسيد او N – اكسيد وهذا المركب يعتبر ملحاً داخلياً .**

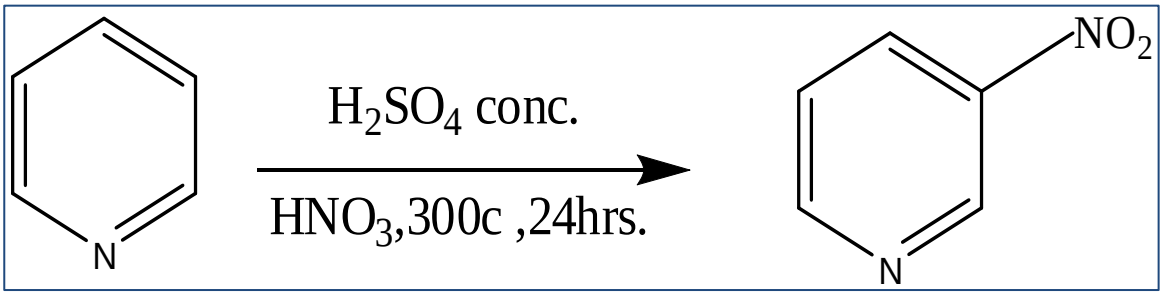


تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلى

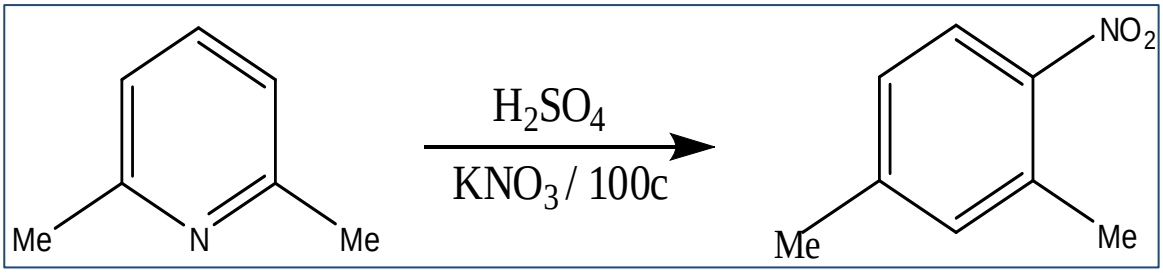
- **يثبط نشاط الحلقة تجاه العوامل الالكتروفيليه بسبب وجود ذرة النيتروجين ذات الكهروسالبيه الاكبر من تلك التى للكربون مما يجعله يسحب الالكترونات من الحلقه بإتجاهه . لذلك وجود مجموعه معطيه للالكترونات على حلقة البيريدين يساعد على التفاعلات الالكتروفيليه .**
- **من الاشكال التأرجحيه للبيريدين نلاحظ ان المواضع ٣و٥ هى اكثر كثافه الكترونيه لذلك فإن الكواشف الالكتروفيليه تفضل هذين الموضعين بينما المواضع ٢ و٤ و٦ تكون اقل كثافه الكترونيه وعليه فإن الهجوم بواسطة العوامل النيوكلوفيليه يفضل هذه المواضع .**

١- النيتره

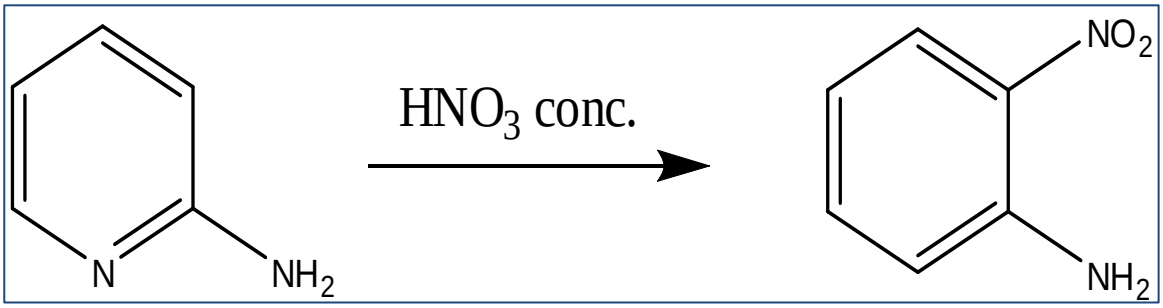
تتم النيتره تحت ظروف قاسيه مثل حمض الكبريتيك المركز وحمض النتريك المدخن والتسخين الى درجة حراره عاليه تصل الى ٣٠٠°م حيث نحصل على ٣- نيتروبيريدين



- **وجود مجموعات معطيه للالكترونات على الحلقه مثل المجموعات الالكيليه تسهل عملية النيتره.**



كذلك وجود مجموعه الأمين او الهيدروكسيل



مراجع المقرر:

1- I.L.FINAR Organic Chemistry VOL 2

٢- المركبات الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic Compounds، الحسن بن محمد الحازمي، ناصر بن محمد العندس، دار الخريجي،