



## كيمياء المركبات العضوية الغيرمتجانسة الحلقة

### الفرقة الرابعة كلية التربية شعبة الكيمياء

الترم الثانى 2023/2022

د/اسماء مصطفى ابوزيد

### 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), وقد تكون الذرات من الزئبق (Hg), الفوسفور (P), الزرنيخ (As), الرصاص (Pb), البورن (B), السلينيوم (Se), و غيرها من العناصر الأخرى.

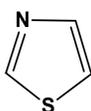
كما يلاحظ أنه في نواة البنزين تكون جميع الذرات من نوع واحد, و مثل هذا التركيب الجزيئي يطلق عليه خلقي متجانس (Isocyclic) من الأصل اليوناني (Iso) بمعنى يشابة أو يساوي و على عكس هذا النوع من التركيب الحلقي فإن المركبات الحلقية غير المتجانسة تحوي ذرات من عناصر أخرى مختلفة الاسم المشتق من أصل يوناني لكلمة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

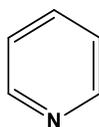
يمكن اعتبار اكسيد الأيثيلين هو أبسط الأعضاء من مجموعة المركبات الحلقية الغير متجانسة , الا أن هذه الحلقة سهلة الكسر لأنها تعاني بدرجة كبيرة , كما أنها تقتصر الى الثبات و الى بعض الصفات الأروماتية , و هي الصفات التي تتميز بها أغلب المركبات الحلقية الغير متجانسة. و الصيغ الكيميائية الآتية توضح القليل من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



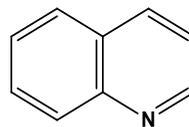
فيوران



ثيازول

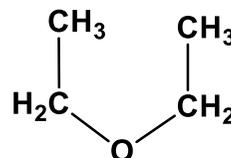


بيريدين

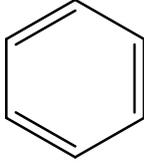


كينولين

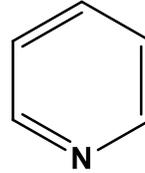
المركبات الغير متجانسة الحلقة يمكن أن تكون مركبات لها صفات اليقاتية أو صفات أروماتية و ذلك يعتمد على التركيب الالكتروني للجزيئ. المركبات الاليفاتية الغير متجانسة الحلقة متشابهة كميانيا و الى حد كبير مع مثيلاتها الاليفاتية الغير حلقية و مثال لذلك رباعي هيدروفيوران له العديد من صفات ايثير ثنائي الايثيل.



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



البنزين العطري



البيريدين

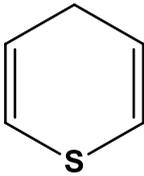
اما المركبات رباعية و ثلاثية الحلقة الغير متجانسة غير ثابتة كما انها ليس لها خواص أروماتية مثل اكسيد الميثيلين (الأكزيان).

المصادر الأساسية للمركبات الحلقية الغير متجانسة:

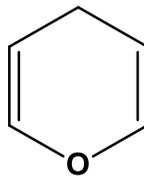
توجد مصادر طبيعية كثيرة و هي أساسية للحياة من نواحي كثيرة و هي:

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

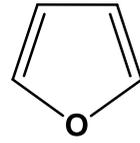
خماسية تسمى فيوران أو حلقة سداسية تسمى بيران أو ثيوبيران.



ثيوبيران



بيران



فيوران

(ب) توجد في فيتامين B و كمثل 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

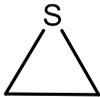
في ذلك البنسلين الذي يحتوي ايضا على حلقات غير متجانسة.

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 وتأخذ 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



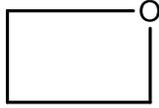
اوكزيران



ازيريدين

ن-هيدروأزيرين

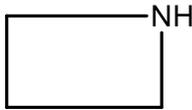
في حالة تسمية المركبات الحلقية الغير متجانسة الرباعية و التي تحتوي على ذرة واحدة فإنها تأخذ في نهاية المقطع (ene-ete) مع مراعاة الترقيم.



هيدرواكزيت أو أوكزيتان



هيدروثييت

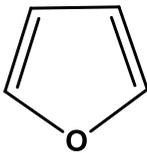


ن-هيدروأزيتين

أزيتدين

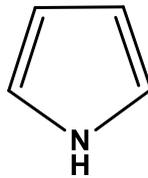
	N-present		N-absent	
	Unsat	sat	Unsat	sat
	irine	iridine	irene	irane
	ete	etidine	ete	etane
	ole	olidine	ole	olane
	ine	a	in	ane
	epine	a	epin	epane
	ocine	a	ocin	ocane
	onine	a	onin	onane
	ecine	a	ecin	ecane

في حالة المركبات الخماسية الغير متجانسة الحلقة و التي تحتوي على ذرة واحدة من الأكسجين او الكبريت أو النيتروجين فنجد أن لها أسماء شائعة مثل:



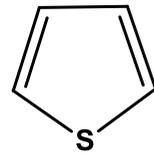
فيوران

Furan



بيرول

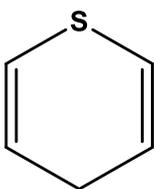
Pyrrole



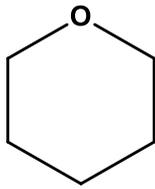
ثيوفين

Thiophene

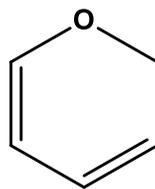
في حالة المركبات السداسية الغير متجانسة الحلقة و التي تحتوي على ذرة واحدة غير متجانسة فنجد أنها تنتهي بالمقطع (ران) عدا التي تحتوي على ذرة نيتروجين فإنها تنتهي بالمقطع (ريدين).



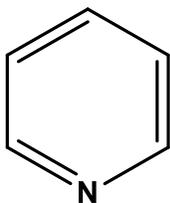
1,4-ثيوبيران



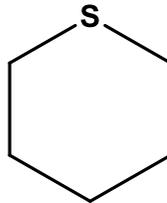
رباعي هيدروبيران



1,2-بيران



بيريدين



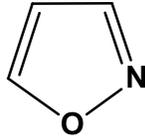
رباعي هيدروثيوبيران

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

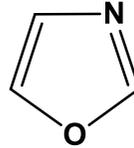
1- عند تسمية المركب إذا كانت تحتوي أكثر من ذرة غير متجانسة يفضل

الترتيب  $O > S > N$ .

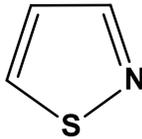
- 2- تأخذ الذرة الغير متجانسة دائما رقم 1 و في حالة وجود مجموعات بديلة أو ذرة غير متجانسة أخرى يكون اتجاه الترقيم بحيث تأخذ هذه المجموعة أو الذرة أقل رقم ممكن. كما أنه في حالة وجود أكثر من ذرة غير متجانسة مختلفة تأخذ الذرة الأعلى في الون الذري رقم (1).
- 3- يطلق على المركب اسم شائع ليس له علاقة بالتركيب.
- 4- في حالة تسمية المركبات الحلقية الغير متجانسة الخماسية التي تحتوي على ذرتين فإنها تأخذ في نهاية الاسم المقطع (ole).



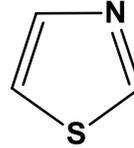
أيزوكسازول (Isoxazole)



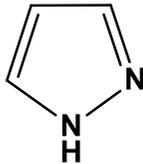
أوكسازول (Oxazole)



ايزوثيازول (Isothiazole)

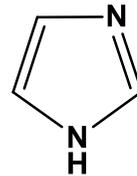


ثيازول (Thiazole)



بيرازول

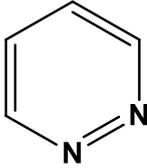
2,1-ثنائي الأزول



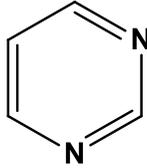
اميدازول

3,1-ثنائي الأزول

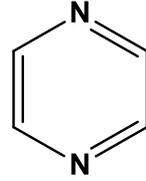
في حالة تسمية المركبات الحلقية الغير متجانسة الحلقة السداسية التي تحتوي على ذرتين فإنها تأخذ في نهاية الاسم المقطع (ين ine).



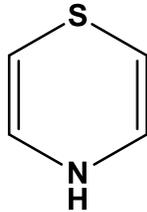
بيريدازين  
2,1-ثنائي الأزين



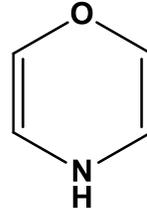
بيريميدين  
3,1-ثنائي الأزين



بيرازين  
4,1-ثنائي الأزين



4,1-ثيازين



4,1-اكسازين

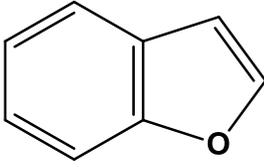
تسمية المركبات الغير متجانسة الحلقة متعددة الحلقات:

(أ) الحلقات غير متجانسة الحلقة مع حلقة البنزين:

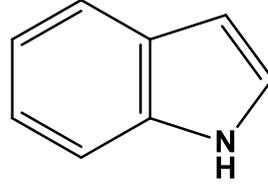
يشترك الاسم بذكر المقطع "بنزو" يليه اسم المركب الحلقى غير

المتجانس، مع تحديد الضلع المشترك بين الحلقة غير المتجانسة و حلقة

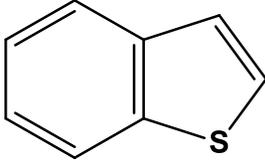
البنزين بين قوسين بين مقطعي الاسم.



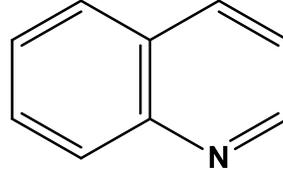
بنزو[b]فيوران



بنزو[b]بيروول



بنزو[b]ثيوفين



بنزو[b]بيريدين

(ب) حلفتين غير متجانسة الحلقة معا:

- تعتبر إحدى الحلفتين 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 الحلفتين 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.

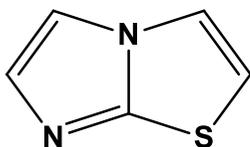
- في حالة وجود مستبدلات في النظام يتم ترقيم النظام الحلقي غير

المتجانس المتعدد الحلقات بغرض تحديد مواقع المجموعات الوظيفية و

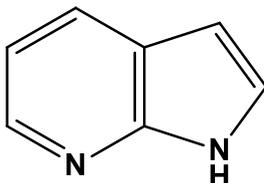
كذلك الفروع الجانبية يجب أن يبدأ الترقيم من الذرة الغير متجانسة الأعلى

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

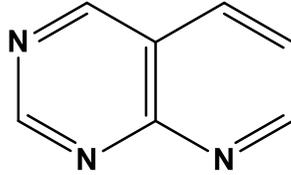
أصغر الأرقام مع مراعاة ترتيب الأسبقية.



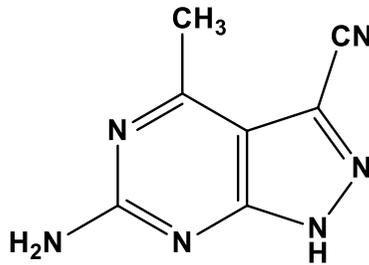
ايميدازو[2,1-*b*]ثيازول (imidazo[2,1-*b*]thiazole)



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

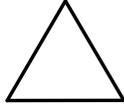


بيريدو[2,3-*d*]بيريميدين (pyrido[2,3-*d*]pyrimidine)



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

## المركبات الغير متجانسة ثلاثية الحلقة



بروبان حلقي



بروبين حلقي

المركبات ثلاثية الحلقة الغير متجانسة غير ثابتة و ذلك نظرا لوجود الحلقة الثلاثية تحت شد بين الروابط و كذلك الزوايا الحادة و هذا ينعكس بدوره على طول الروابط الأحادية أو الثنائية حيث تقل قيمتها عن مثلتها في المركبات الغير حلقيه, و لقد اتضح ذلك من استخدام الطرق الطبيعية الحديثة مثل طرق التحليل باستخدام الأشعة السينية.

اذا وجد رابطة مزدوجة بالجزئ فإن قيمة الشد الذي تتعرض له الحلقة يزداد عن الحلقات المشبعة و يوضح ذلك هندسة جزيئات البروبان الحلقي و البروبين الحلقي من حيث الزوايا و كذلك طول الروابط. و يقاس طول الروابط بين ذرات الكربون و الذرات الغير متجانسة ( نيتروجين , اكسجين , كبريت ) في هذه الحلقات و جد أنها أطول قليلا من مثلتها في المركبات الغير مشدودة ( مثل ثنائي ميثيل ايثير ).

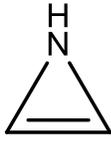
بينما نجد أن الروابط بين ذرات الكربون في هذه متماثلة الى حد كبير و إن كانت أقصر من ذلك الموجودة في البروبان الحلقي.

الحلقات الثلاثية الغير متجانسة يتم فتحها بصورة أسهل و أسرع من البروبان الحلقي و ذلك لأن الذرة الغير متجانسة تكون احدى العوامل الأساسية لمهاجمة الحلقة بالشقوق الطليقة و الكواشف الأيونية ( Ionic reagents).

المركبات العضوية الغير متجانسة ثلاثية الحلقة يمكن تحضيرها من مواد بينية تحتوي على ثلاث ذرات و على الرغم من المحافظة على الشد داخل الحلقة كما يتم بناء الحلقة بتفاعل جزيئي داخلي ( Intermolecular Reaction) ينتج عنه تكوين حلقة. و لقد أثبتت حسابات المدارات الجزيئية أن المركبات ثلاثية الحلقة الغير متجانسة و المحتوية على رابطة مزدوجة لها حالة ثبات تسمح بفصلها و الحصول عليها منفردة. و سوف نقوم بدراسة بعض هذه المركبات.

## (I) أزيرين

تتميز هذه المركبات بحلقة ثلاثية غير متجانسة بها ذرة نيتروجين و تحتوي الحلقة على رابطة مزدوجة و حيث أن الترقيم يبدأ من ذرة النيتروجين فإنه هناك نوعين من هذه المركبات تبعاً لمكان الرابطة المزدوجة و هما كالآتي:



2-أزيرين

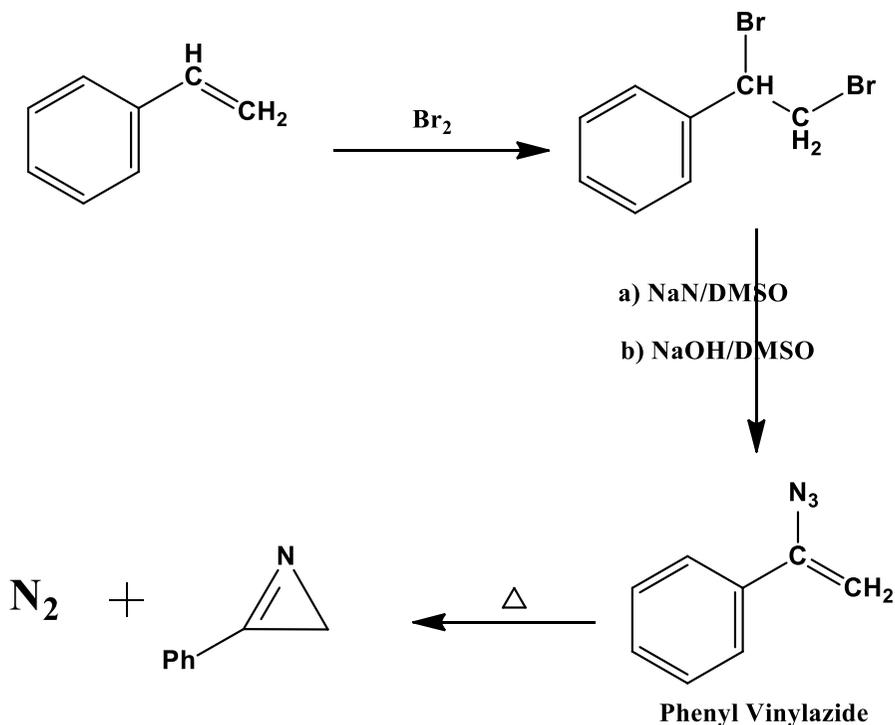


1-أزيرين

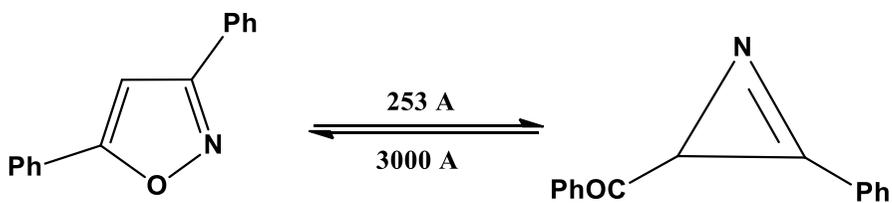
### طرق التحضير:

(1) من مكونات الأزيد:

مركب الأزيرين يحضر بالتحلل الحراري أو التفاعل الضوئي باستخدام الضوء الأسود لمصباح الفوسفور لمادة فينيل فينيل أزيد حيث ينتج 2-فينيل أزيرين.



(2) التفسير الضوئي لمادة ايزوكسازول (Isoxazole):



التفاعلات:

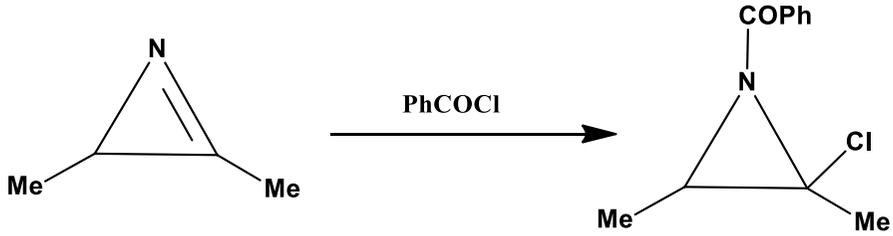
نظرا لوقوع الحلقة الثلاثية تحت شد فإن تفاعلات هذه المواد تتميز بفتح الحلقة و لمركبات الأيزرين خاصية قاعدية ضعيفة ولها درجة ثبات ملموسة تجاه الأحماض المعدنية و كذلك تتم تفاعلات الاضافة على الرابطة المزدوجة

كما في حالة مركبات الایمینات المستبدلة كما أن الكواشف الالکتروفیلیة

تهاجم مركب 1-أزیرین عند ذرة النیتروجین.

یتفاعل مركب 1-أزیرین مع كلورید البنزویل عند درجة صفر مئوية مكونا

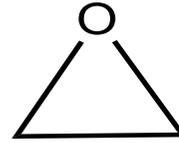
(سیس & ترانس) المقابل.



## (II) أكزيان

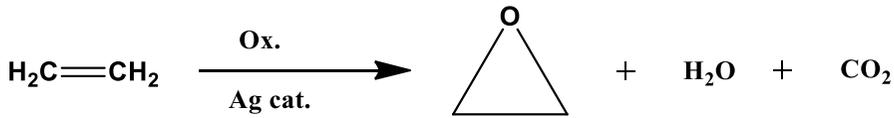
يعرف هذا المركب بإسم اكسيد الايثان أو يسمى (1,2-بيتا اكسيدوايثان) كما يسمى ايوكسي ايثان, و نادرا ما يعرف باسم اكساسيكلوبروبان و هذا المركب له أهمية صناعية كبرى في جميع المجالات.

oxirane  
Ethylene oxide  
epoxyethane  
oxacyclopropane  
1,2- or beta oxidoethane



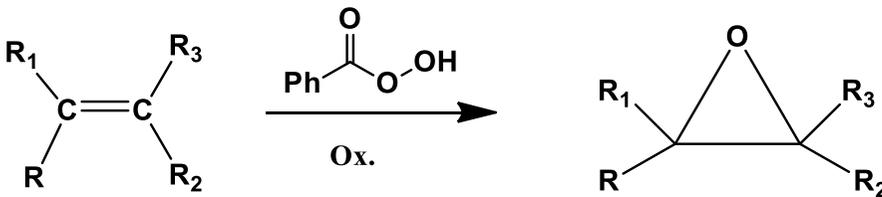
### طرق التحضير:

#### 1- الأكسدة المباشرة للايثيلين:

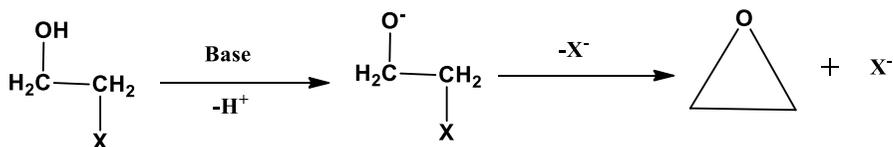


#### 2- أكسدة الأوليفينات باستخدام حمض البيروبنزويك و تعتمد سرعة

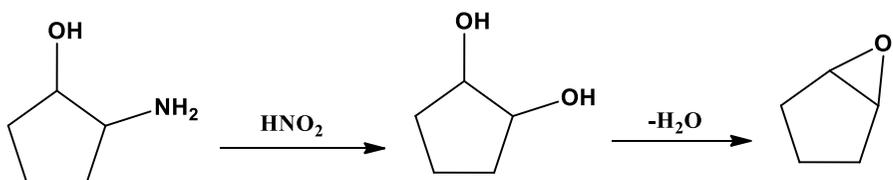
التفاعل على المجموعات المستبدلة:



### 3- نزع الحمض الهالوجيني من مركبات هالوهيدرين:

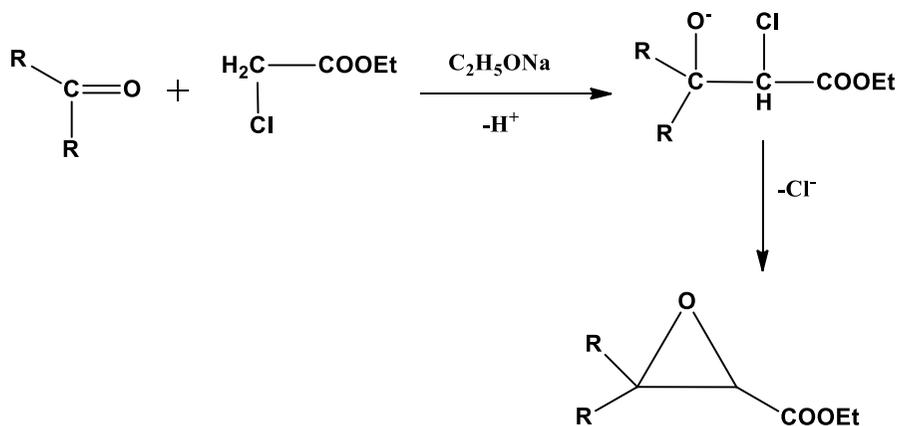


### 4- تأثير حمض النيتروزو على بعض الكحولات الأمينية:



### 5- تفاعل دارزينس:

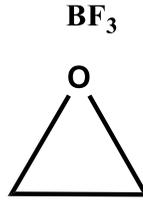
يتم هذا التفاعل بتأثير الفا-كلورواستر على الألهيد أو الكيتون في وجود ايثوكسيد الصوديوم أو أميد الصوديوم كما يمكن استخدام هذا التفاعل في المركبات الأليفاتية و العطرية.



### التفاعلات:

يعتبر مركب أكسيد الإيثيلين أحد الكواشف الثابتة و نظرا لانخفاض درجة الغليان (10,7م) فيمكن 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.

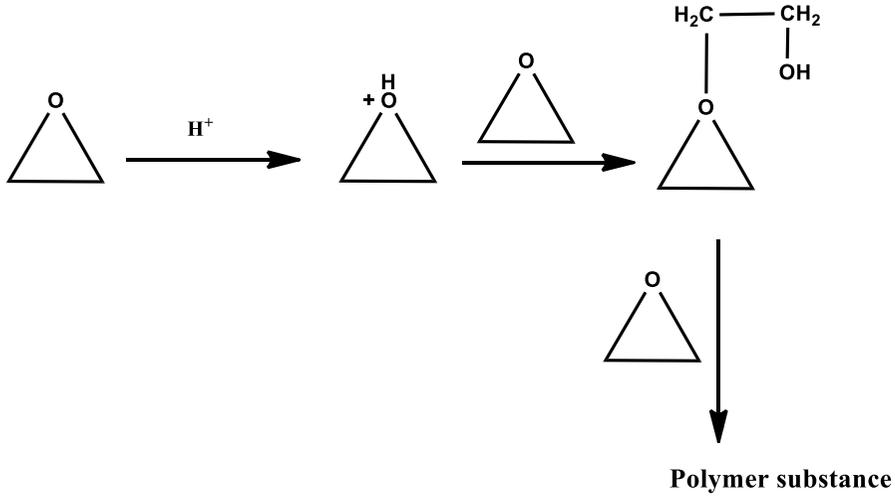
1- برغم الشد الموجود في هذا المركب الحلقي و قابلية الحلقة للانفتاح فإن هذه المادة تكون ناتج الإضافة 1:1 مع ثلاثي فلوريد البورون عند درجة 78,8 مئوية.



و هذا المركب يتحلل بالتسخين بصورة عكسية يختلف عن المركبات رباعية أو خماسية أو سداسية الحلقة و التي تحلل بصورة غير عكسية لتعطي فلوريد الهيدروجين.

### 2- البلمرة:

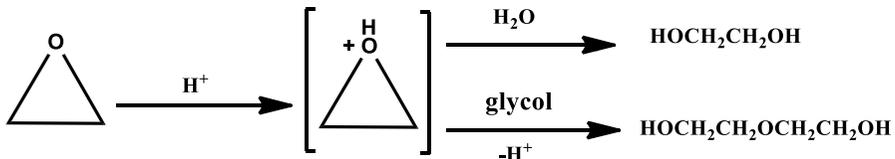
يتبلمر هذا المركب ببطئ اذا ترك في وجود هيدروكسيد الصوديوم أو كلوريد الزنك بينما يتم التفاعل بسرعة في وجود كلوريد القصديريك و تتم البلمرة بميكانيكية أيونية و لا تتم عن طريق الشقوق الطليقة.



و لهذا التفاعل أهمية صناعية كبيرة.

### 3- التفاعل مع الماء:

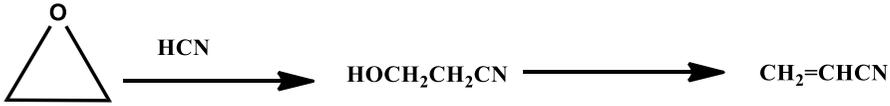
يتحول هذا المركب بالتفاعل مع الماء في وجود كميات بسيطة من حمض أو باستخدام الحالة الغازية إلى مادة الايثيلين جليكول ( ethylene glycol ) و الذي يمكن أن يتحد مع المركب الأول ليكون ثنائي ايثيلين جليكول كنتاج إضافي.



و يمكن استخدام الكحولات بدلا من الماء حيث ينتج جليكول أحادي الايثير و

هذه التفاعلات لها أهمية صناعية كبيرة.

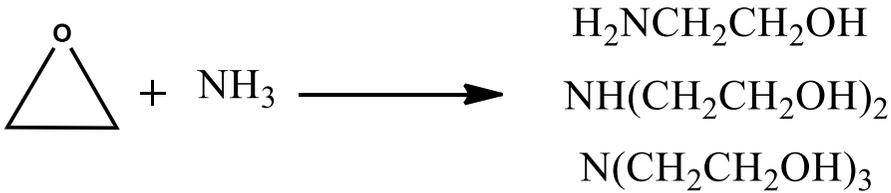
و تتفاعل بعض الأحماض مثل (HCN) مع أكسيد الايثيلين كالاتي:



و المادة الأخيرة تسمى نيتريل الاكريل و هي مادة وسيطة لتحضير المادة المتبلرة التي تعرف باسم الاكريلان أو صناعيا باسم الاورلون (Acrilan and Orlon).

4- التفاعل مع النشادر:

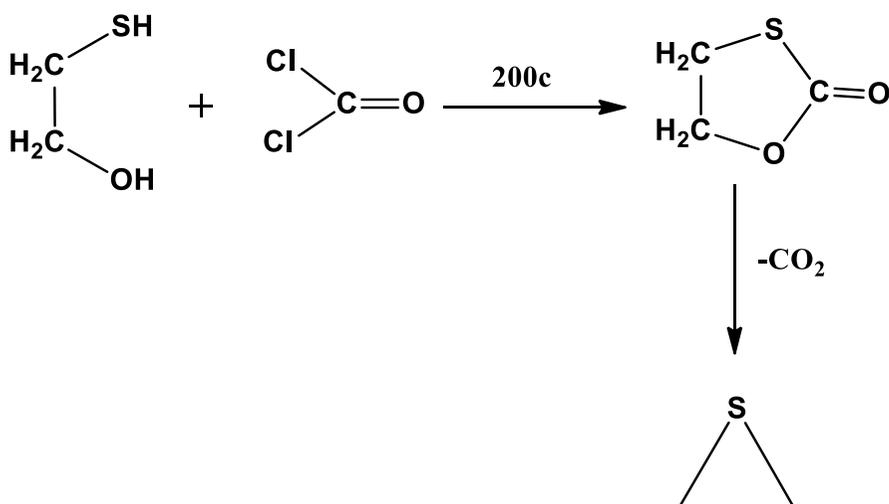
يتفاعل أكسيد الايثيلين مع النشادر و مع العديد من الأمينات العطرية أو الأليفاتية حيث تعطي مركبات الايثانول أمين (Ethanalamine).



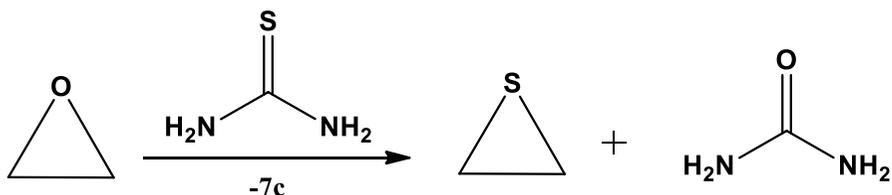
### (III) ثيران

#### طرق التحضير:

- 1- تفاعل مركب الفوسجين مع 2-ميركاببتوايثانول في وجود خلاات الايثيل و البيريدين حيث يتكون أحادي ثيوايثيلين كربونات و الذي يفقد مجموعة الكربوكسيل ليكون الثيران بنسبة 88%.



- 2- تأثير محلول مائي كحولي من مادة ثيوسيانات البوتاسيوم أو مادة الثيويوريا عند درجة حرارة -7م على أكسيد الايثيلين.



### الخواص:

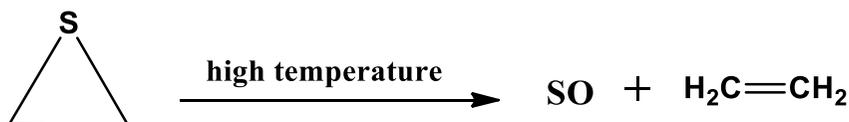
يعتبر مركب الثيران أقل ثباتا من مركب أكسيد الايثيلين أو كما يسمى

الاكزيران.

#### 1- البلمرة:

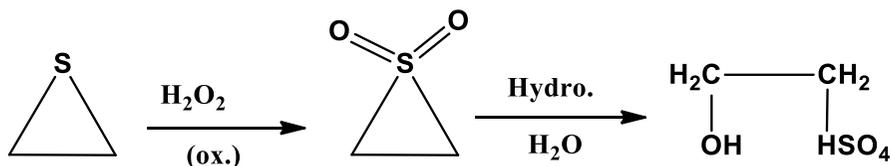
يتم بلمرة هذا المركب بسهولة عن أكسيد الايثيلين و ذلك في الظلام أو باستخدام العوامل المساعدة الأيونية كالأحماض المعدنية و القواعد و كذلك باستخدام الشقوق الطليقة.

#### 2- التفكك الحراري:



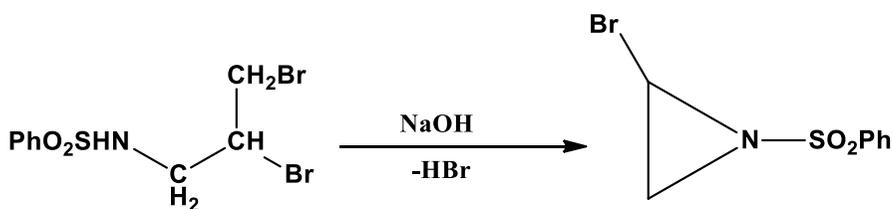
#### 3- انفتاح الحلقة:

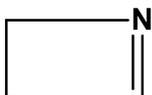
يتم فتح الحلقة الثلاثية بسهولة باستخدام فوق أكسيد الهيدروجين عن الحلقة الرباعية المحتوية على الكبريت.



المركبات الغير متجانسة الرباعية الحلقة

عملية تحضير الحلقات الرباعية تعتبر أصعب عن الحلقات الثلاثية و ذلك راجع إلى سهولة تغيير موضع الذرات في المركبات البينية الذي سيؤدي إلى الحلقة الرباعية بالمقارنة بالمركبات البينية التي تعطي الحلقة الثلاثية و يمكن إثبات ذلك عن طريق هذا التفاعل الذي يعطي مركبات ثلاثية عن الرباعية.

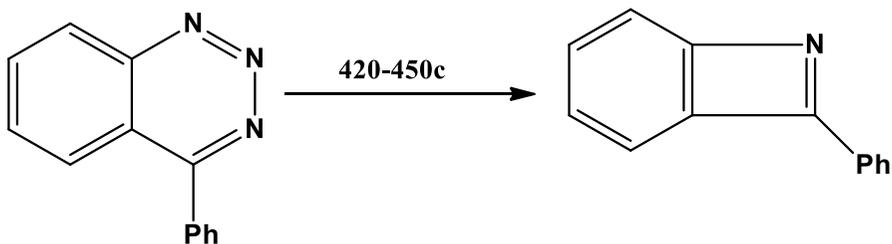




**(I) أزيتين**

لم تحضر الى الان بعض من المركبات الحلقية مثل الأزيتين أو الأزيثين و لكن  
 أمكن تحضير بعض مشتقاتها مثل (2-فينيل بنزو (ب) أزيثين) و الذي يحضر  
 من التحلل الحراري لمركب (بنزوتريازولين) و هو ثابت حتى درجة -40م.

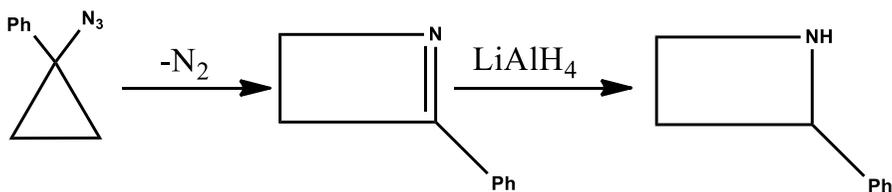
مثال (1):



بنزوتريازولين

2-فينيل بنزو(ب)أزيثين

مثال (2):



2-فينيل ازيثين

2-فينيل أزيثيدين

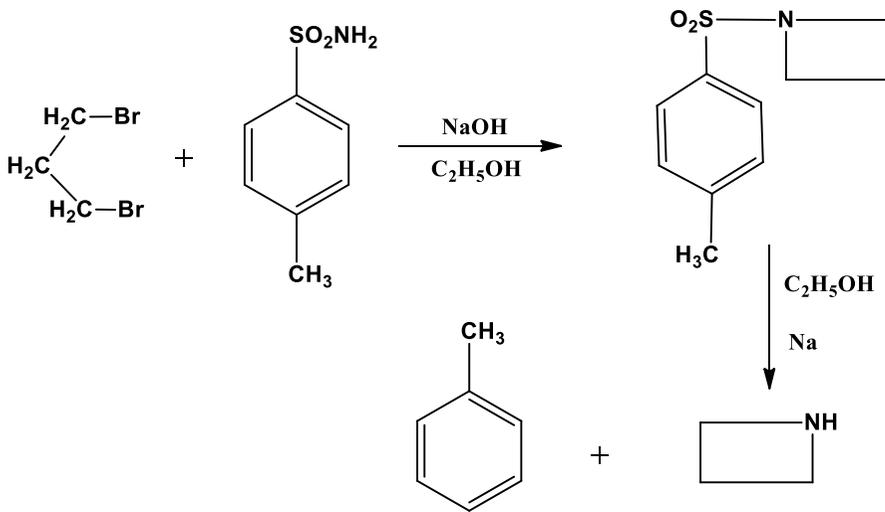
مركب الأزيثيدين يعرف باسم ثلاثي ميثيلين ايمين أو أزا سيكلوبيوتان.



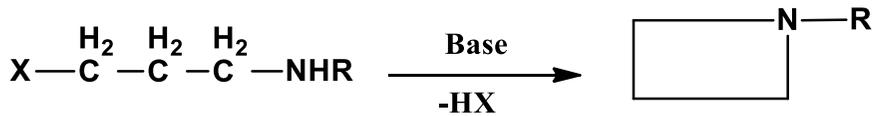
(II) أزيثدين

طرق التحضير:

1- باستخدام 1,2-ثنائي برومو بروبان:



2- باستخدام هاليدات 2-أمينوبروبين أو السلفونات:



### الخواص:

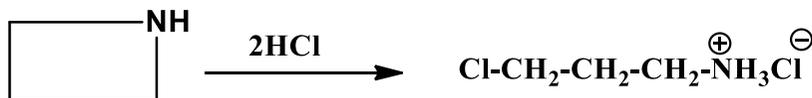
أثبتت قياسات الحدود الالكترونية لمركب الازيتيدين أن الحلقة ليست مستوية و أن المستويات C-N-C & C-C-C تكون زاوية قدرها 37 درجة و هذا يعكس شكل الحلقة الذي يعتمد على المجموعات المستبدلة في الحلقة.

مركب ازيتيدين عبارة عن سائل عديم اللون يغلي عند 61 درجة مئوية و له رائحة تشبه النشادر و يكون سحب بلامسته الهواء و يمتزج بالماء و الايثانول و أكثر قاعدية من الازيريدين.

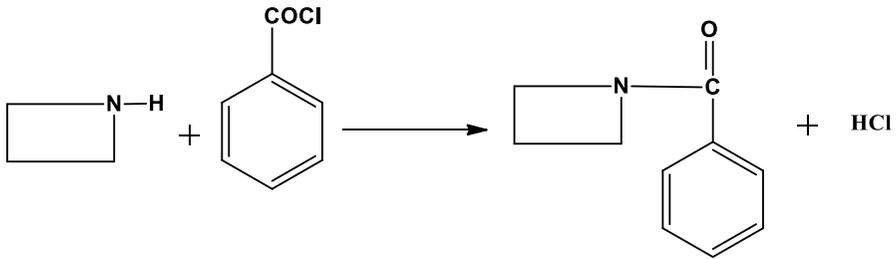
من أهم الخواص الكيميائية لمركب الازيتيدين هي:

1- مركب ثابت و لا يتأثر بإمراره على الألومنيا عند 365 درجة مئوية و هو أقل نشاطا من الحلقة الثلاثية (ازيريدين) كما أنه يمتزج بالماء و هو أكثر قاعدية من الحلقة الثلاثية كما يمكن أن تفتح الحلقة بسهولة و تكون مركبات متبلرة.

2- تأثير حمض الهيدروكلوريك:



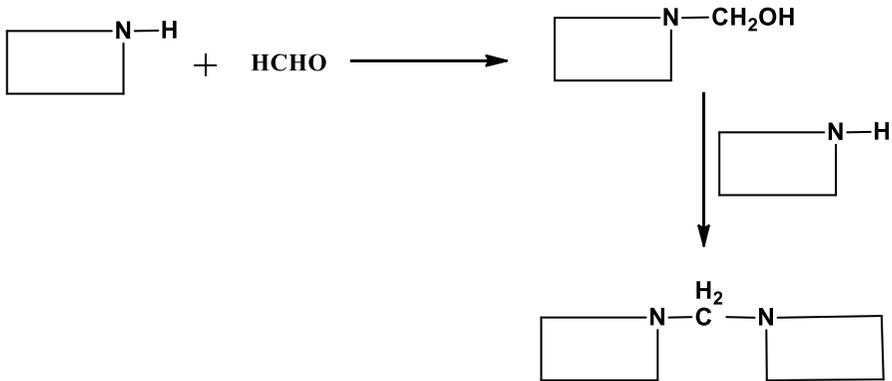
3- تفاعل البنزولة:



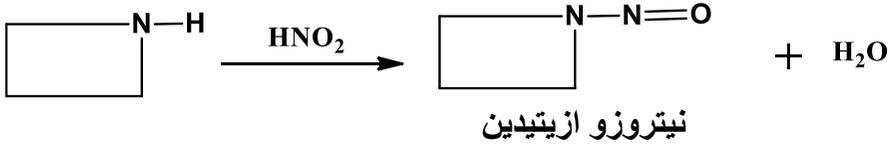
ن-بنزوازيتيدين

و هذه التفاعلات تشبه تفاعلات الأمينات الثانوية مع كلوريد البنزويل.

4- تأثير الفورمالدهيد:



5- تأثير حمض النيتروزو:



مركب نيتروزو ازيديين هو عبارة عن زيت أصفر اللون لزج القوام يغلي عند درجة 197 درجة مئوية.

كما أن حلقة الازيتيديين توجد في صورة كيتونية و هي الازيتون التي توجد في المضاد الحيوي المعروف البنسلين متحدة مع حلقة خماسية غير متجانسة تحتوي على عنصر الكبريت و حيث أن ذرة النيتروجين التي توجد في حلقة الازيتيديين تكون في حالة مشتركة بين الحلقتين الرباعية و الخماسية.

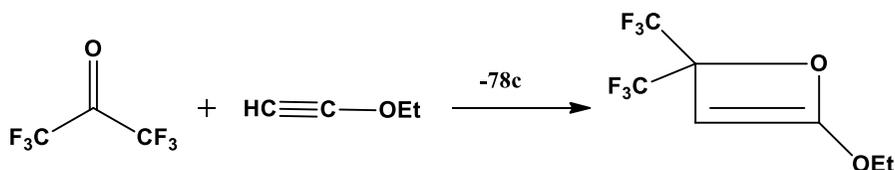


### (III) أوكزيتين

مركب رباعي الحلقة يحتوي على ذرة الاكسجين كذرة غير متجانسة و يحتوي على رابطة مزدوجة و هذه المادة تقع تحت شد أقل من الحلقة الثلاثية.

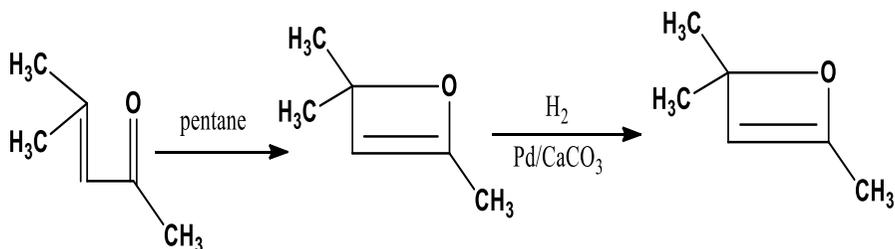
#### طرق التحضير:

(1) باستخدام سداسي فلورو أسيتون:



(2) التفاعل الضوئي لأكسيد المستيل ينتج مشتق الاوكزيتين و الذي

يتحلل في زمن أقصاه 12 ساعة في البنتان عند درجة الغليان.



4,4,2-ثلاثي ميثل-2-أوكزيتين



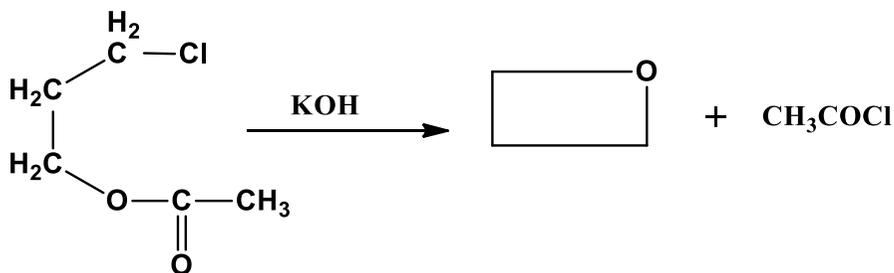
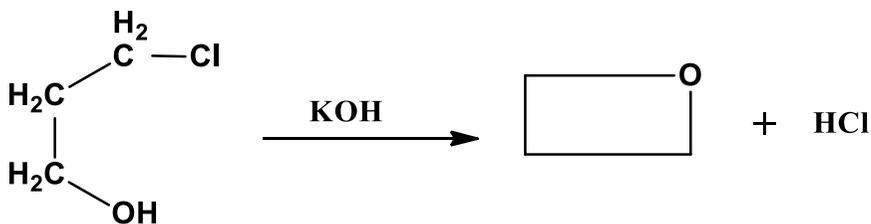
(IV) أوكزيتان

يسمى هذا المركب أيضا ثلاثي ميثيلين أكسيد. وهو سائل شفاف يغلي

عند درجة 48م.

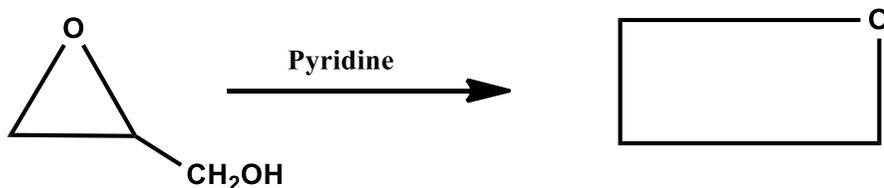
طرق التحضير:

(1) باستخدام 3-كلوروبروبانول:



كلورواكسالات البروبيل

(2) التعديل الجزئي لحلقة الاوكزيران الى الاوكزيتان:



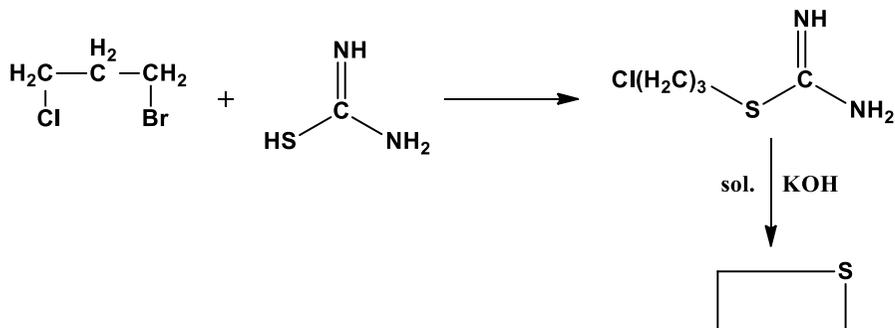


(V) ثييتان

يعرف هذه المركب باسم ثلاثي ميثيلين سلفيد أو 1,3-بروبيلين سلفيد.

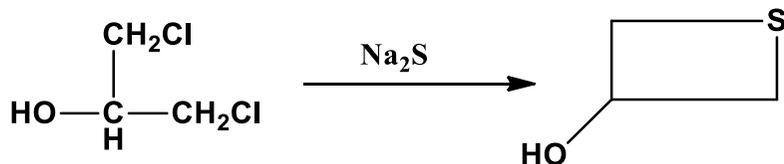
طرق التحضير:

1- باستخدام 3-بروموبروبيل كلوريد:



2- باستخدام 1,3-ثنائي بروموبروبان أو 1,3-ثنائي كلوروبروبان أو

مشتقاتها مع كبريتيد الصوديوم.



الخواص:

1- الأوكسدة: على العكس من مركب الثيران فإن مركب ثيتان يتأكسد

باستخدام فوق أكسيد الهيدروجين فيعطي الأوكسيد الثابت من

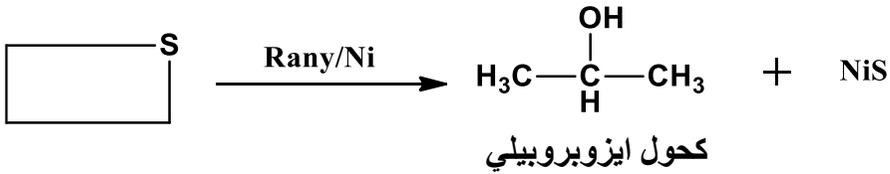
السلفون.



أكسيد ثابت

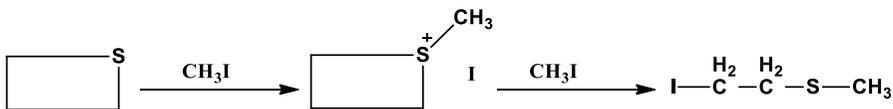
سلفون

2- إزالة الكبريت:



3- فتح الحلقة:

يمكن فتح الحلقة بتأثير يوديد الميثيل.



### 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 البيرول يفقد 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 ) وفي 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).

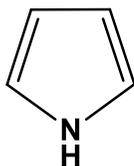
يمكن لنا التحقق من ذلك بألقاء نظرة على صورة المدارات الجزيئية في احدى هذه المركبات و ليكن هذه المركب هو البيرول حيث كل ذرة في حاقة البيرول سواء كانت ذرة كربون أو نيتروجين , ترتبط برباط سيجما ( $\sigma$ ) مع الثلاث ذرات الأخرى و ذلك باستخدام ثلاث مدارات من نوع ( $sp^2$ ) و التي تقع في مستوى واحد و يتباعد 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 الكترونات , أي النظام العطري السداسي.

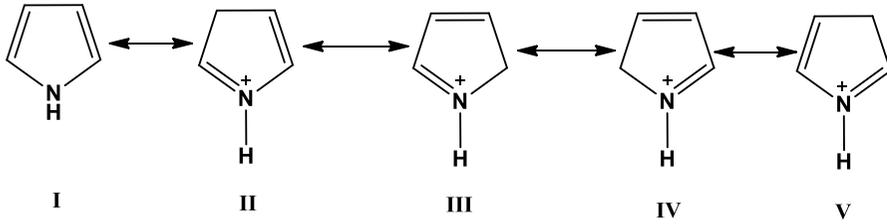
يتضح الآن أن زوج الالكترونات الخاص بذرة النيتروجين في حلقة البيرول ( و هو المسئول عن الخاصية القاعدية في المركبات النيتروجينية ) أصبح مشتتلا في السحابة باي و بالتالي يصبح غير متاح للمشاركة مع الأحماض لذلك نرى أنه بمقارنة البيرول بمعظم الأمينات نجد أن البيرول قاعدة ضعيفة للغاية حيث  $(K_b = 2.5 \times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

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.

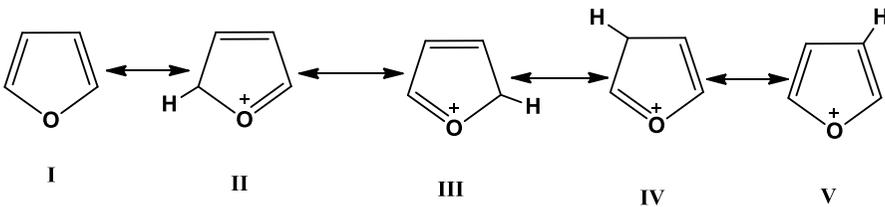
من الحقائق السابقة يصبح من الأفضل تمثيله بالشكل التالي:



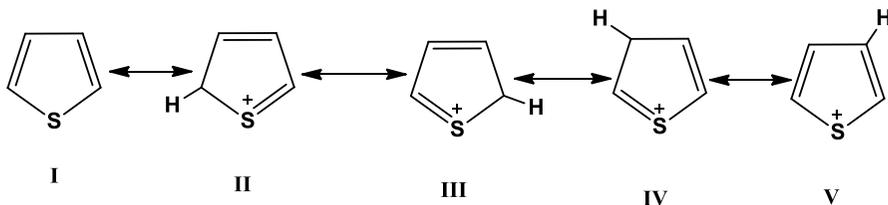
حيث الدائرة داخل الحلقة تمثل النظام العطري السداسي و يمكن توضيح الشكل التركيبي السابق بالصور الرنينية الآتية حيث يعطي النيتروجين زوج من الالكترونات للحلقة و بذلك يصبح النيتروجين موجبا و ذرات الكربون سالبة.



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 , ومن 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:

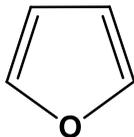


نظرا لاحتواء ذرة الكبريت على المدار d فيمكن لهذه المدارات أن تشارك في تكوين روابط المدارات p من ذرة كربون مجاورة و بذلك نحصل على صورة تركيبية للثيوفين حيث يكون الكبريت رباعي التكافؤ و نظرا لأن ذرة الكبريت أكثر سالبية من ذرة الكربون فيمكننا استنتاج صور رئيسية أخرى من الصورة المتعادلة و بذلك نحصل على أشكال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

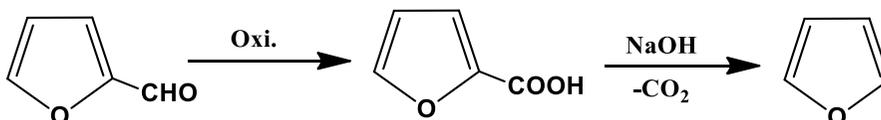


الفيوران عبارة عن سائل عديم اللون ذو درجة غليان منخفضة هي 31م.

### طرق التحضير:

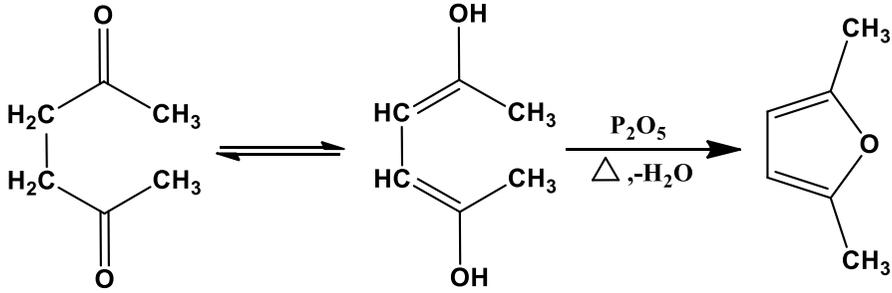
1- من أكسدة الفيرفيورال الى حمض الفيوريك ثم نزع مجموعة

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).

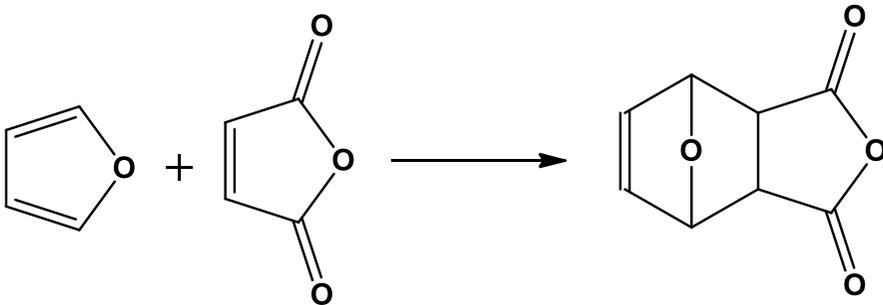


### الخواص الكيميائية:

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:



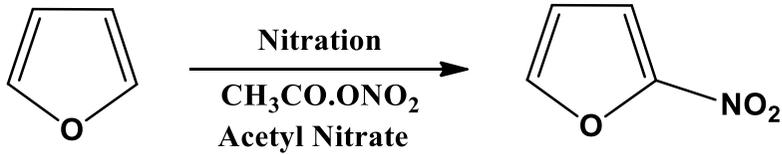
ثانيا: تفاعلات الاستبدال العطرية في الفيوران:

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

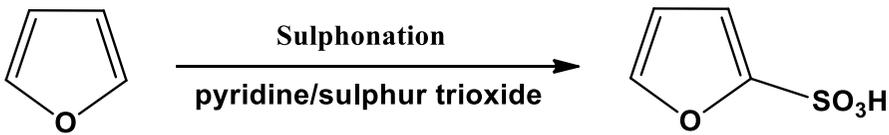
### الالكتروفيلي Electrophilic Substitution.

و أهم هذه التفاعلات:

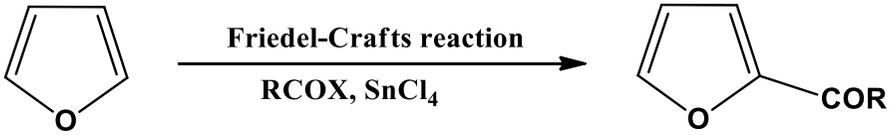
#### 1- النيترة:



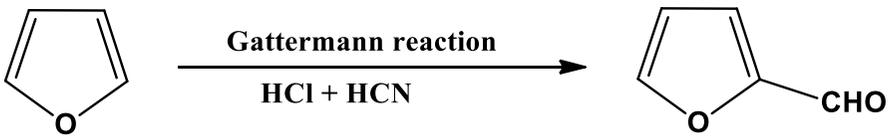
#### 2- السلفنة:



3- فريدل - كرافت:

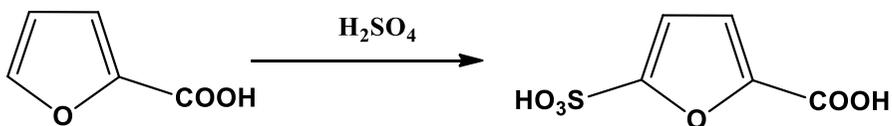


4- تفاعل جاترمان:



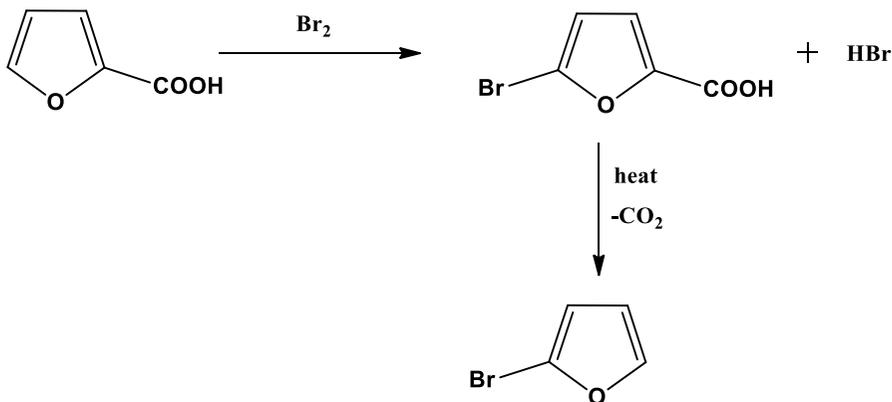
بعض الملاحظات في تفاعلات الاستبدال السابقة:

- 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:

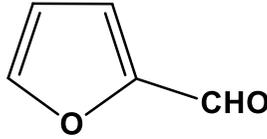
بفحص جزئ الفيوران باستخدام الأشعة السينية يتم تحديد أطوال

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

بالانجستروم و هو =  $10^{-8}$  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.

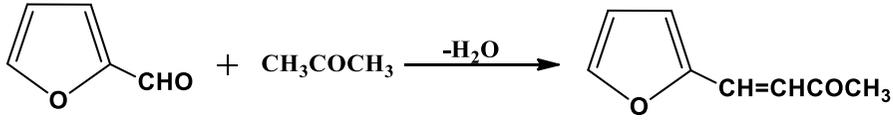
للفيرفيورال استعمالات كثيرة في المجال الصناعي كمذيب و ذلك في إنتاج راتنجات.

### 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.



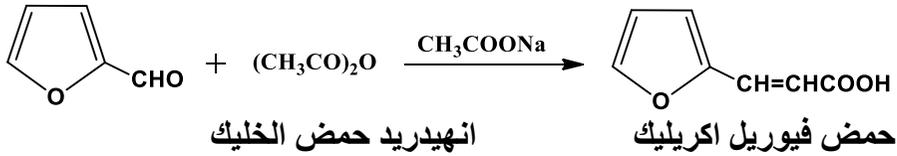
(أ) مع الأسيتون:



فيوريل أسيتون

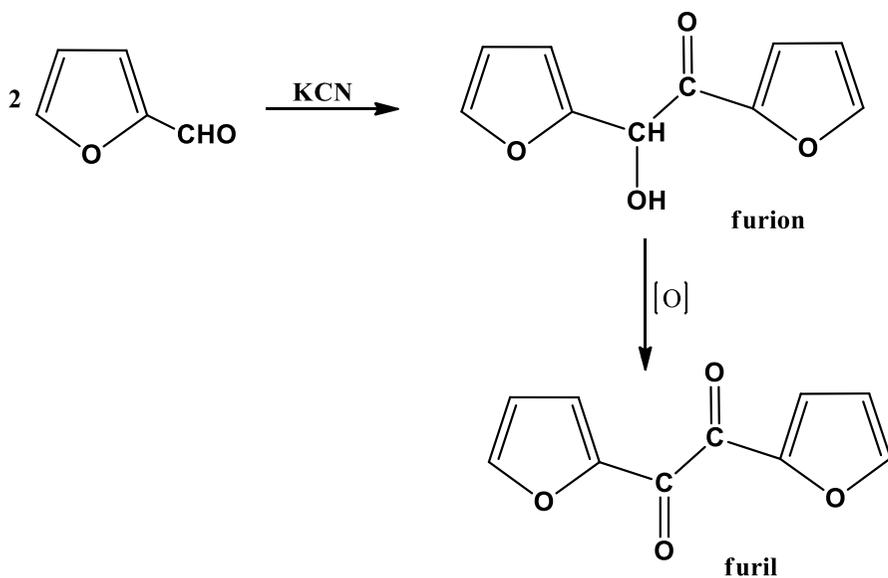
(ب) مع انهيدريد حمض الخليك في وجود خلات الصوديوم ( مشابه لتفاعل

بركن ).



(ج) تكاثف الفيرفيورال الذاتي في وجود سيانيد البوتاسيوم ( مشابه

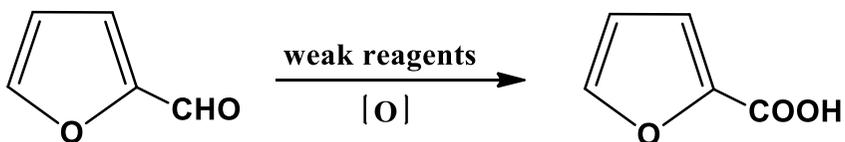
لتكاثف بنزوين ).



(د) الأكسدة:

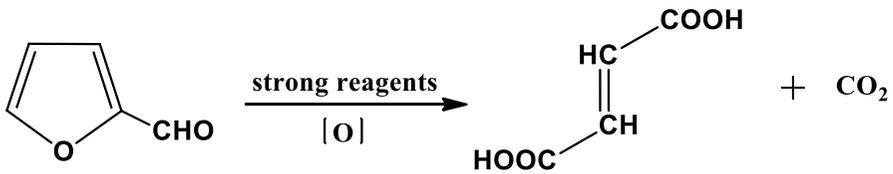
1- يتأكسد الفيرفيورال بالعوامل المؤكسدة الضعيفة الى الحمض

الكربوكسيلى المقابل.

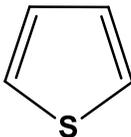


2-العوامل المؤكسدة القوية مثل كلورات الصوديوم ينتج عنها كسر حلقة

الفيرفيورال حيث تتحول إلى حمض فيوماريك.



## الثيوفين Thiophene

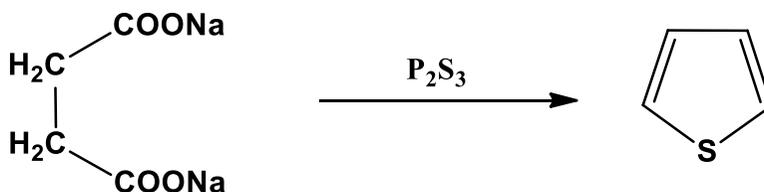


الثيوفين سائل عديم اللون يغلي عند درجة 84م يوجد مختلطا بالبنزين في قطران الفحم و لا يمكن فصله عنه بالتقطير و إنما يفصل بالطرق الكيميائية.

### طرق التحضير:

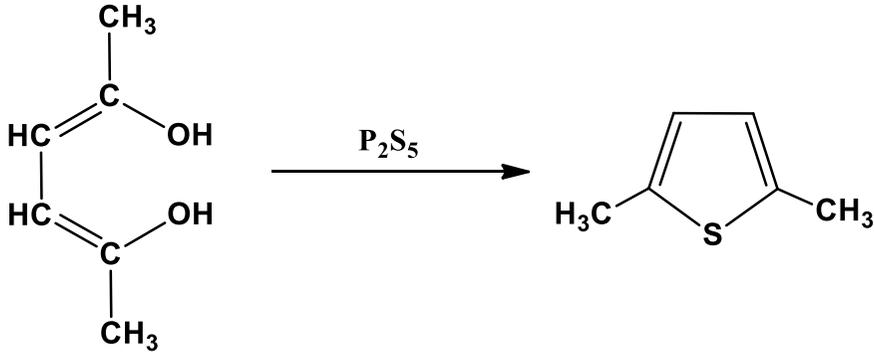
#### أولا : الطرق المعملية:

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



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

كبريتيد الفوسفور.

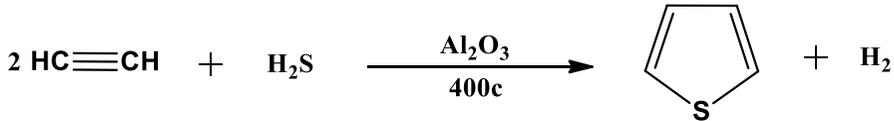


اسيتونيل أسيتون

2,5-ثنائي ميثيل ثيوفين

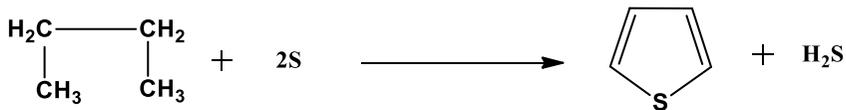
(3) تسخين مخلوط من الاستيلين و كبريتيد الهيدروجين في وجود

الالومنيا كعامل مساعد عند درجة حرارة 400م.



ثانيا: الطرق الصناعية:

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



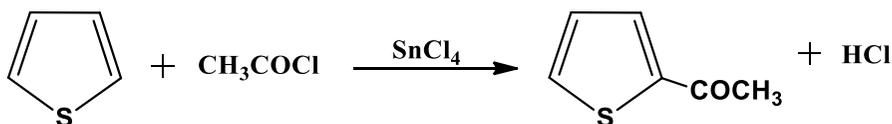
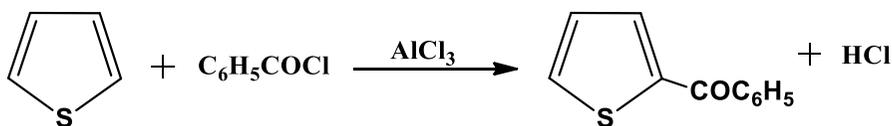
(2) تسخين البيوتاديين مع الكبريت.



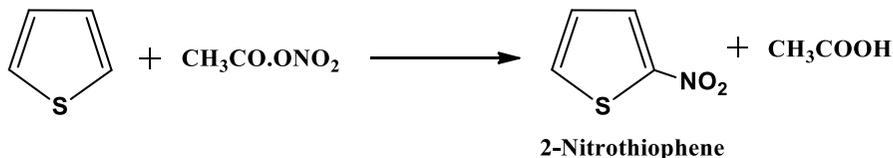
خواص الثيوفين الكيميائية:

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 كالآتي:

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

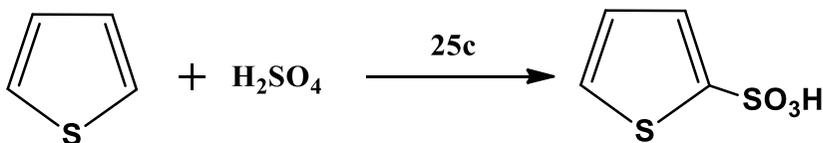


## (2) تفاعل النيترة: Nitration Reaction

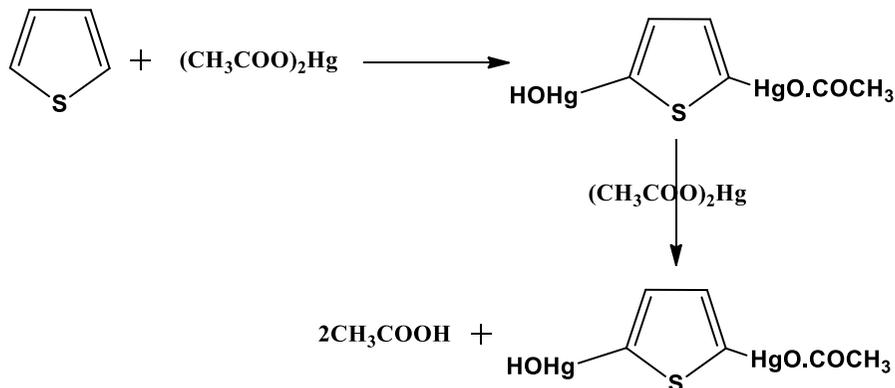


## (3) تفاعل السلفنة: Sulphonation reaction

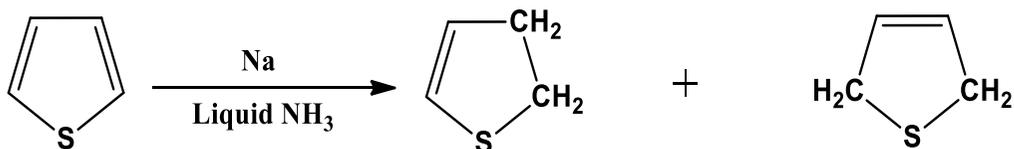
يمكن سلفنة الثيوفين و ذلك بمعالجته بحمض الكبريتيك عند درجة حرارة الغرفة حيث ينتج 2-حمض ثيوفين سلفونيك و الذي يذوب في حمض الكبريتيك و يستغل هذا التفاعل لتنقية البنزين من الثيوفين و ذلك لان البنزين لا تتم سلفنته على البارد.



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

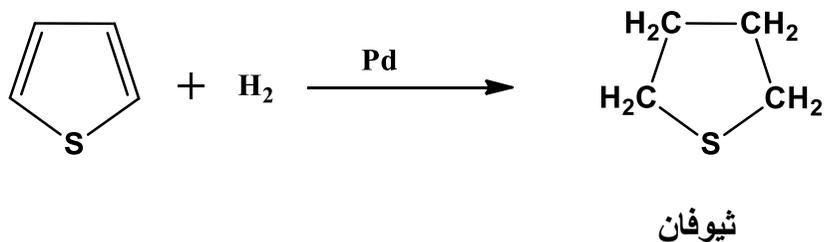


(5) الهلجنة: Halogenation

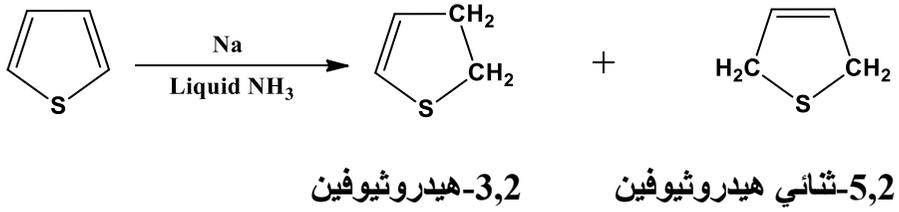


(6) الهدرجة: Hydrogenation

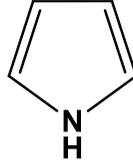
أ- هدرجة كاملة: Full hydrogenation



ب- هدرجة جزئية: Partial hydrogenation



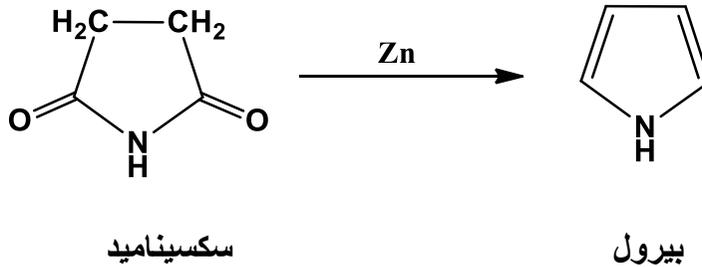
## البيرول Pyrrole



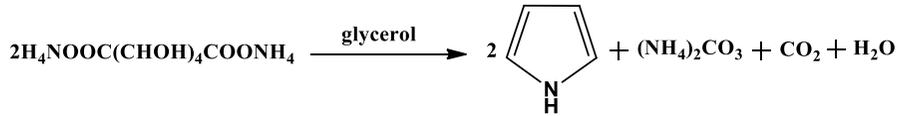
البيرول سائل عديم اللون له رائحة الكلوروفورم يغلي عند درجة 129م عند الضغط الجوي العادي, شحيح الذوبان في الماء و يذوب في المذيبات العضوية.

### طرق تحضير البيرول:

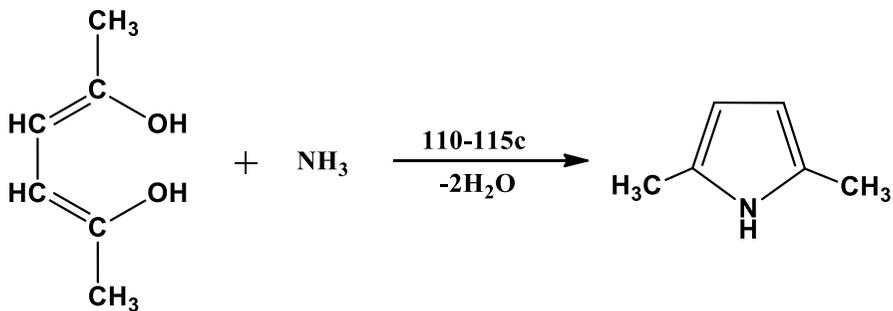
(1) من تقطير السكسيناميد مع مسحوق الخارصين.



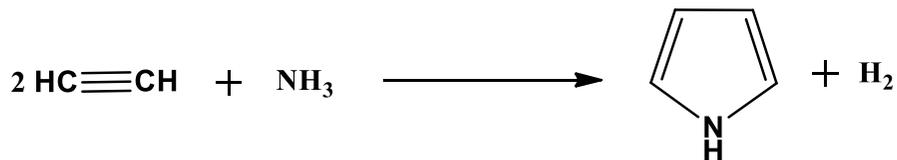
(2) من تسخين ميوسات الأمونيوم مع الجليسرول.



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



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



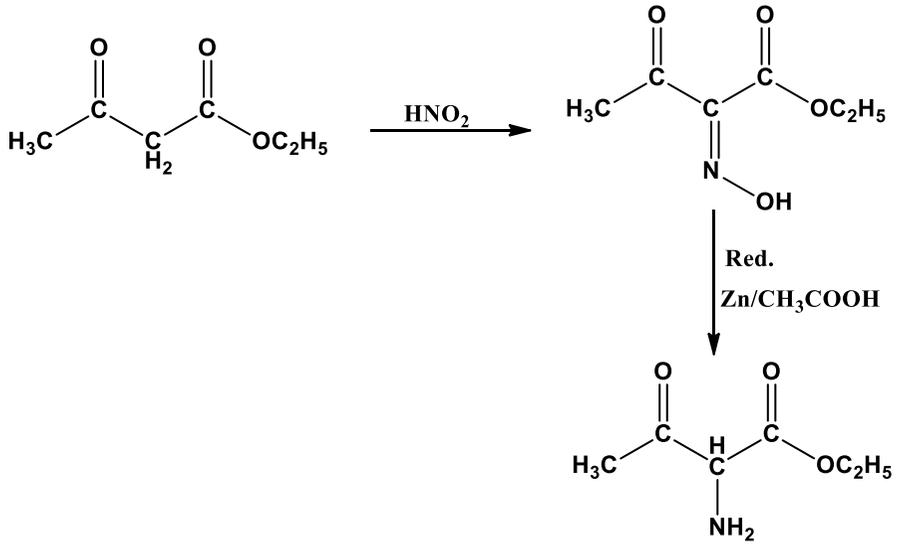
## 5) طريقة كنور. Knorr Synthesis

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.

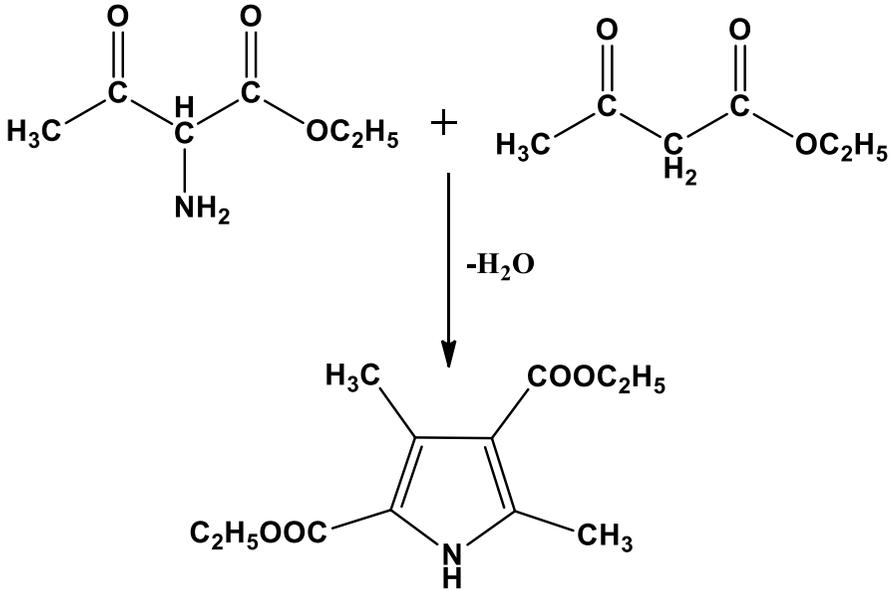
و يمكن توضيح التفاعل كما يلي:

أ) تحضير مشتق ( $\alpha$ -amino).

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



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

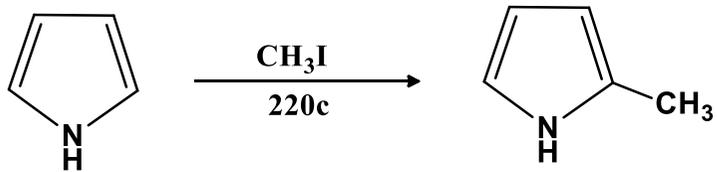
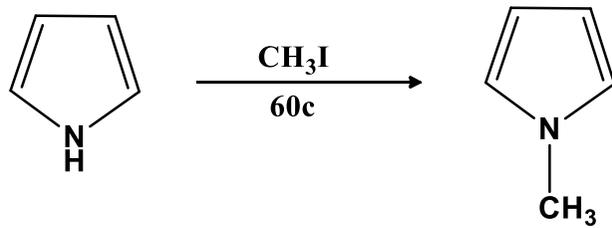
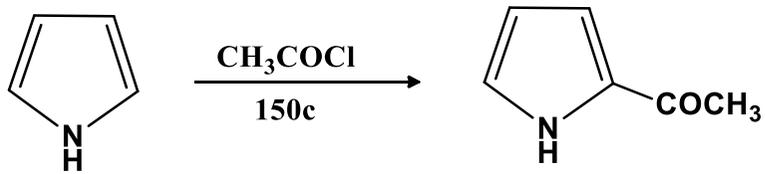
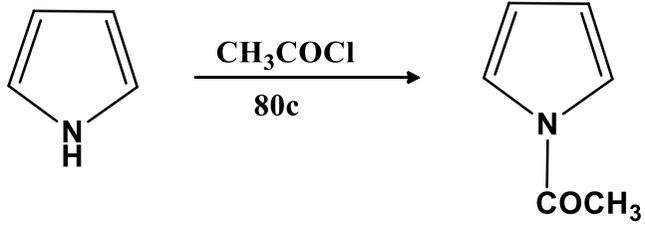


### التفاعلات الكيميائية للبيروول:

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 ).

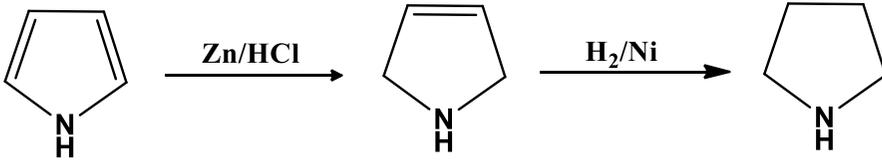
و الخاصية العطرية للبيروول أقل من تلك الخاصة بالبنزين و الثيوفين و أن كانت أعلى من الخاصية العطرية للفيوران.





ثانيا: تفاعلات البيرول غير العطرية:

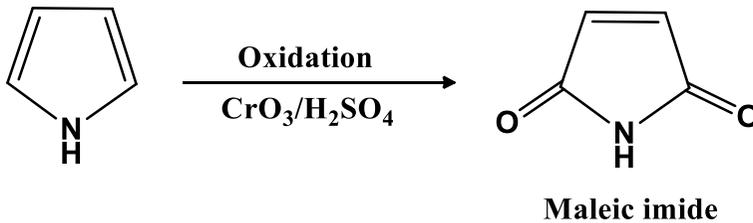
(1) الاختزال: تختلف نواتج الاختزال حسب العامل المختزل كالاتي:



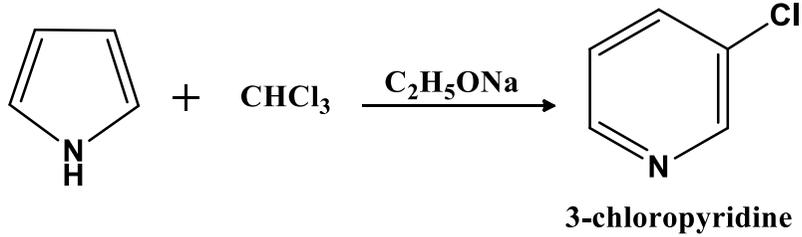
و ينتج عن الاختزال زيادة في الخاصية القاعدية حيث يصبح زوج الالكترونات على ذرة النيتروجين في غنى عن المشاركة في الرنين المسبب للخاصية العطرية.

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

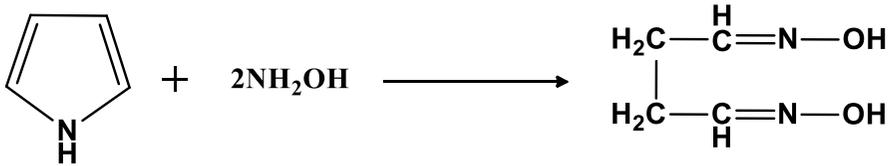
الماليك.



(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

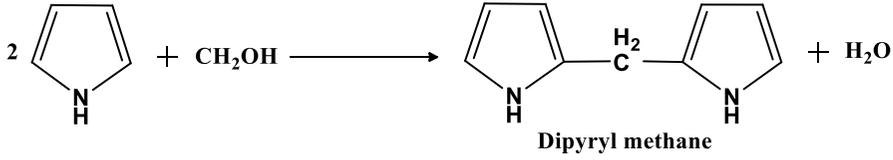
(Dipyryl methane) و يمكن النظر لهذا التفاعل على أنه يشابه

تلك التفاعلات التي تتم في المركبات العطرية النشطة مثل الفينول.

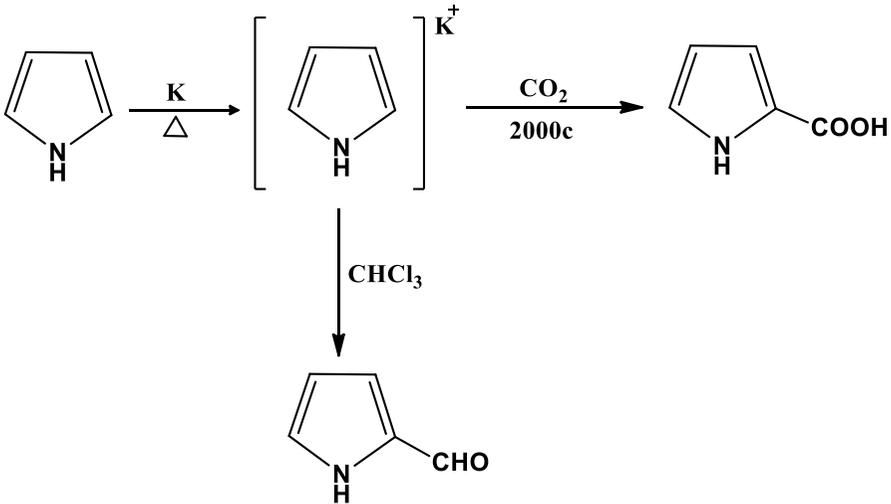
و يمكن أن يستمر هذا التكاثف و ينتج عن ذلك نواتج طبيعية هامة

تعرف باسم البورفيرينات و هي تراكيب لها علاقة بالكلوروفيل و

الهيمين.

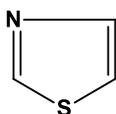


(6) للبيروول خاصية حمضية ضعيفة حيث يمكن تحضير ملح البوتاسيوم للبيروول و ذلك بتسخين غاز البوتاسيوم في البيروول, و يمكن استغلال الملح الناتج في تحضير مركبات أخرى مشتقة من نواة البيروول.

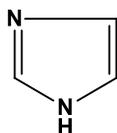


مركبات خماسية الحلقة تحتوى على ذرتين غير متجانستين

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:

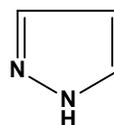


ثيازول



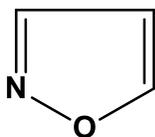
ايميدازول

3,1-ديازول

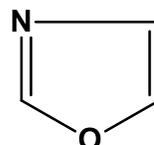


بيرازول

2,1-ديازول



2,1-اوکزازول (ايزواوكزازول)



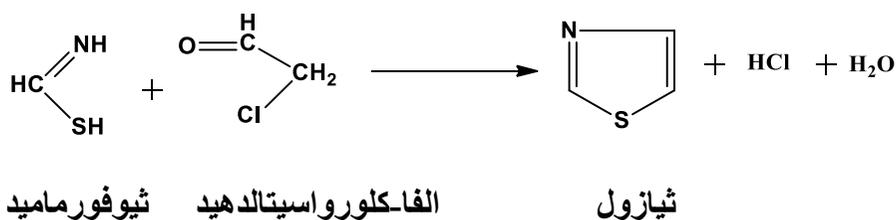
3,1-اوکزازول

### الثيازولات Thiazoles

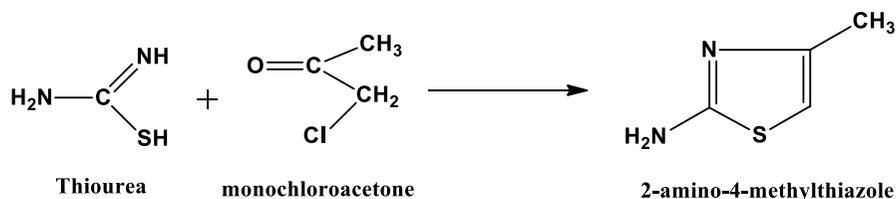
عبارة عن مركبات ثابتة لها خواص قاعدية و هذه الحلقة تدخل في

تركيب فيتامين E. و كذلك في البنسيلينات المختلفة.

و يمكن تحضير حلقة الثيازول كالاتي:

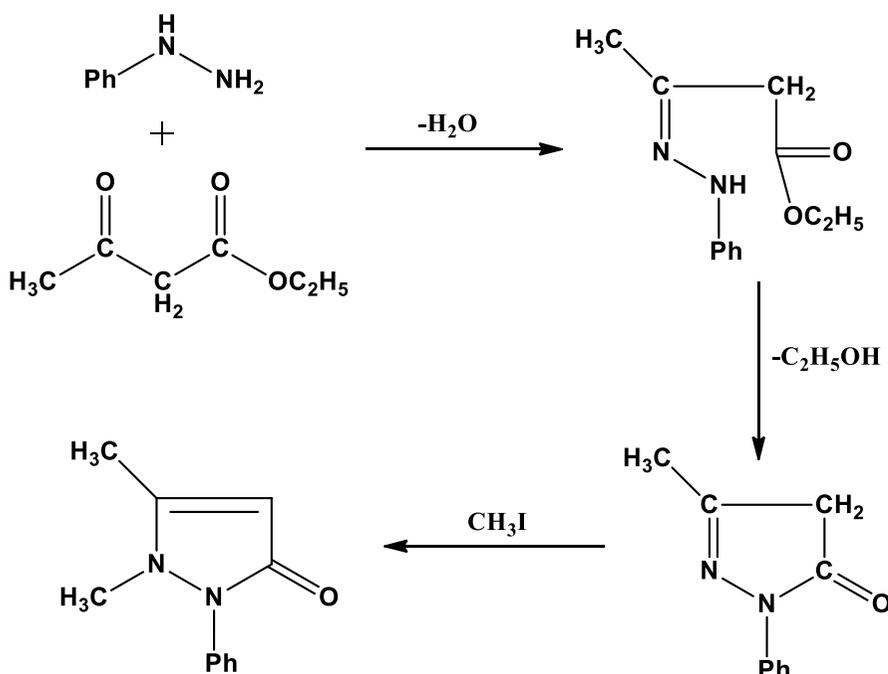


و يمكن تحضير أحد مشتقات الثيازول:



### 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 (Phenyldiazine) مع الايثيل أسيتواسيتات (Ethylacetoacetate).



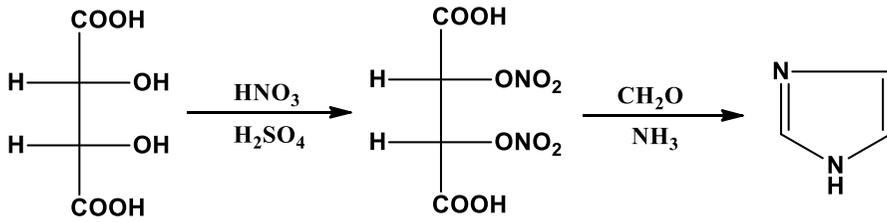
انتيبيرين

1-فينيل-3-ميثيل-5-بيرازولون

الايמידازول (2,1-ديازول) Imidazole

الايמידازول مركب له خواص مترددة بين الحمض و القاعدة و يمكن

تحضيره كالآتي:

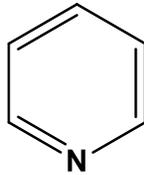


3,1-ديازول

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:

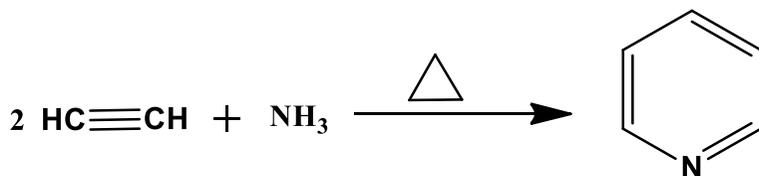
1- يحضر البيريدين في المعمل من تسخين مركب ( pentamethylene

diamine hydrochloride) حيث ينتج مركب (piperidine) و الذي

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

البنائي للبيريدين.



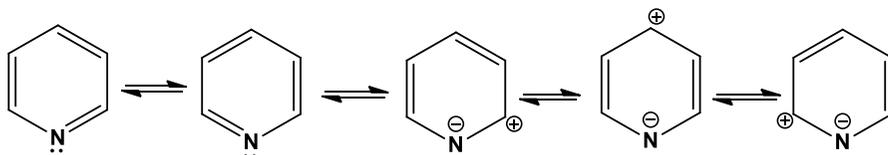


### التفاعلات الكيميائية و البناء التركيبى للبيريدين:

(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.



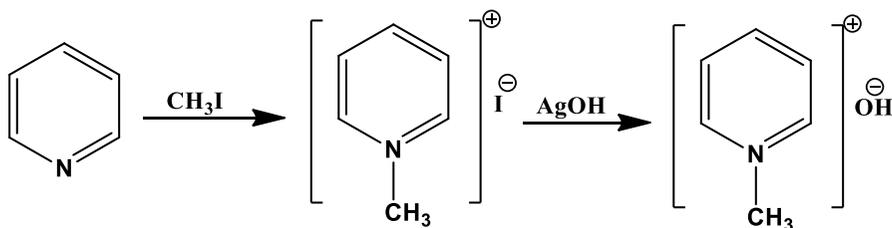
لقد أثبتت قياسات الكثافة الالكترونية بجزئ البيريدين على أن هناك إزاحة الكترونية من الوضعين 4,2 و في اتجاه ذرة النيتروجين و ذلك أكبر نسبيا من الموضع 3 و سوف توضح التفاعلات الكيميائية للبيريدين

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:

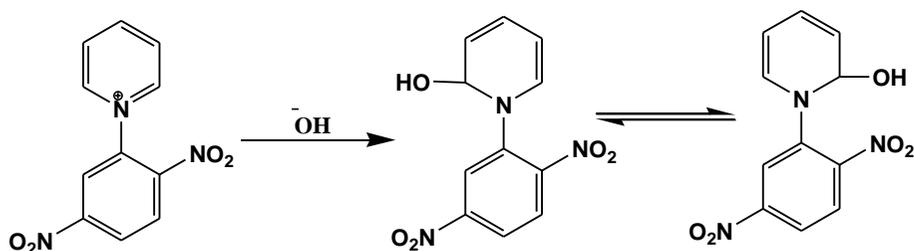
يتصرف البيريدين كقاعدة و إن كانت الخاصية القاعدية للبيريدين ( $pK_a=5.23$ ) أقل بكثير من النشادر ( $pK_a=9.23$ ). و بذلك يمكن للبيريدين أن يكون أملاحا ثابتة تذوب في الماء مع معظم الأحماض المعدنية و العضوية. نظرا لهذه الخاصية فكثيرا ما يستخدم البيريدين كمذيب قاعدي في العديد من التفاعلات العضوية. كذلك 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:

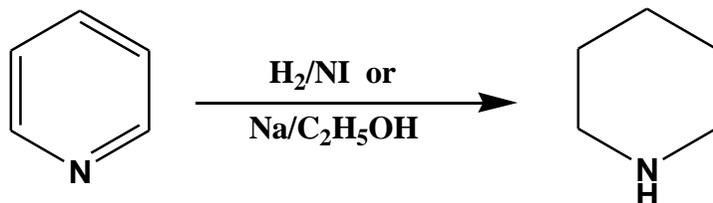
يتم فتح الحلقة بسهولة في حالة المجموعات الساحبة للإلكترونات عند اتصالها بذرة النيتروجين في أملاح البيريدينوم و ذلك بالتسخين و يعتقد أن التفاعل يتم عن طريق إضافة مجموعة هيدروكسيد.



### 4- الاختزال:

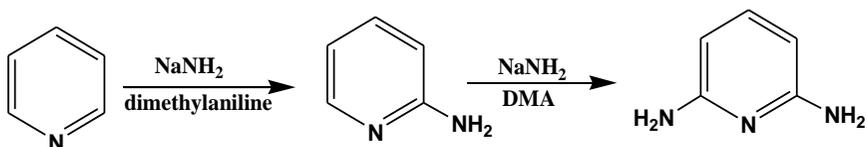
يمكن اختزال البيريدين بسهولة عن البنزين و ناتج الاختزال هو

البيريدين و هو أمين ثانوي أكثر قاعدية من البيريدين.

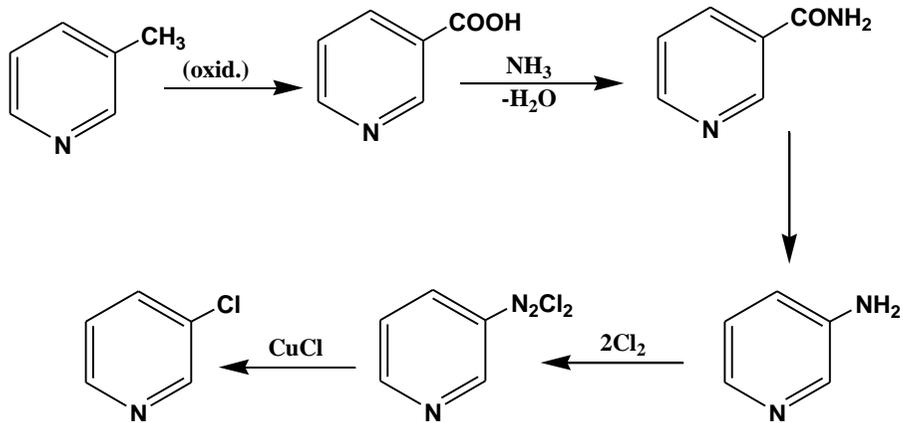


### 5- تفاعلات الاستبدال في البيريدين:

يتم ذلك عن طريق الاستبدال النيكلوفيلي 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.

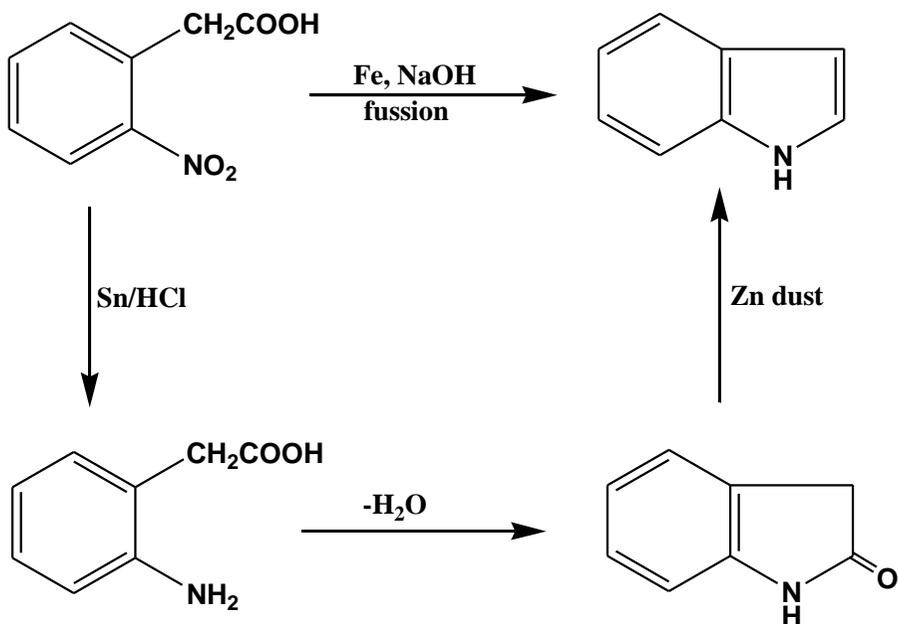


المركبات غير المتجانسة المتكافئة

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

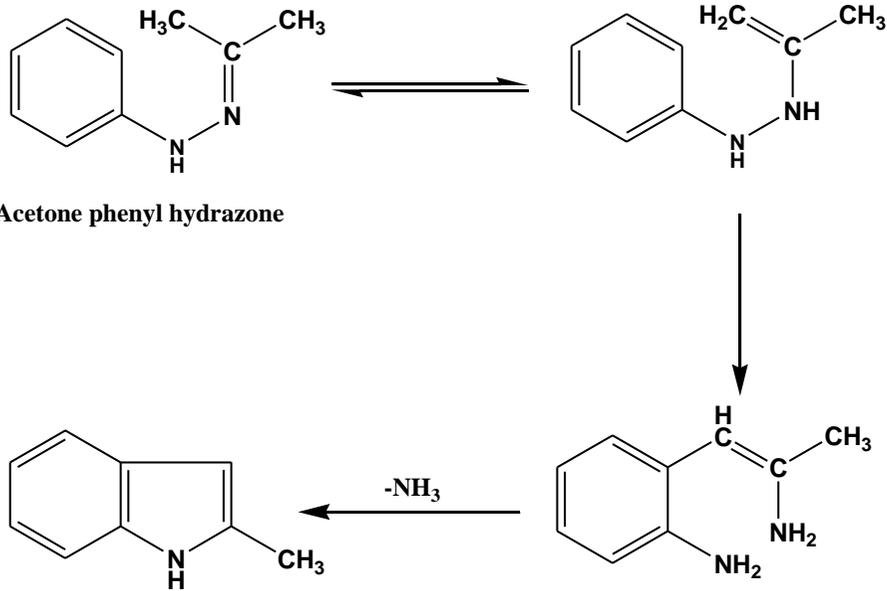
الاندول مركب متبلر عديم اللون درجة انصهاره 52م يذوب بقله في الماء, قابل للذوبان في المذيبات العضوية له رائحة طيبة. لقد اقترح باسر عام 1869 الصيغة البنائية للاندول و ذلك استنادا إلى طريقة التحضير الآتية:



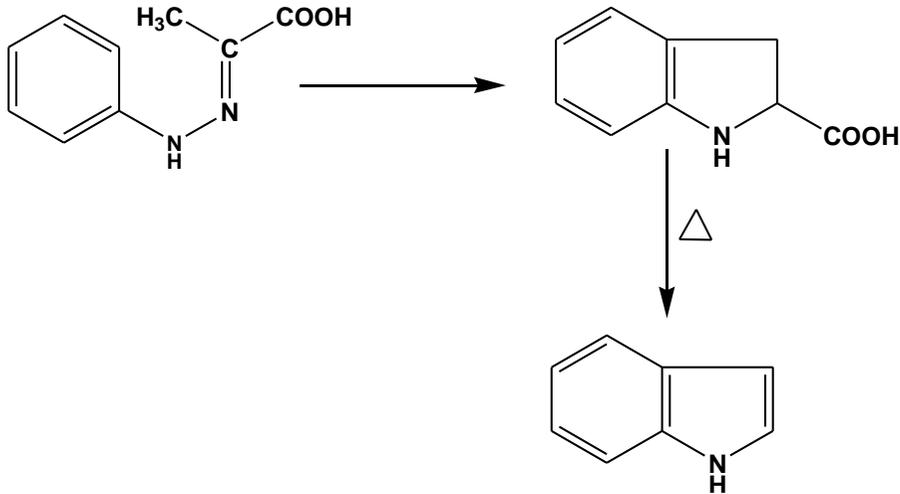
### طرق التحضير:

#### (1) طريقة فيشر:

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

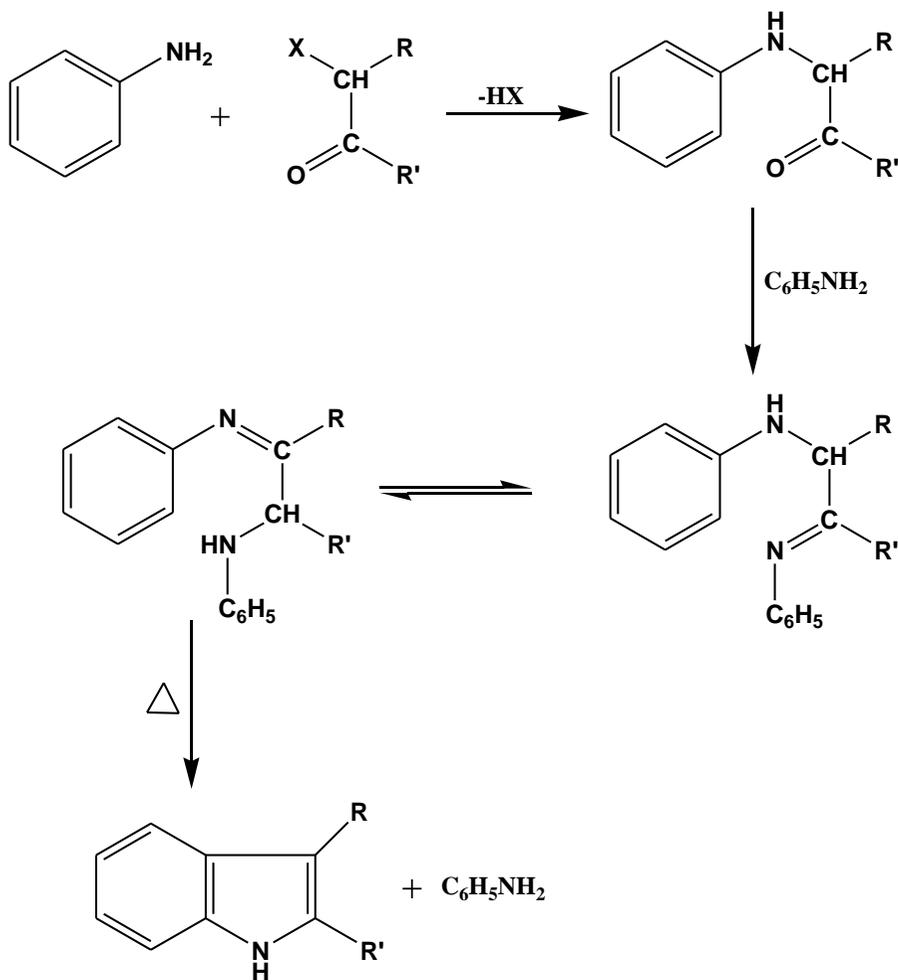


مما هو جدير بالذكر أن الاندول نفسه لا يمكن تحضيره من اسيتالدهيد هيدرازون بهذه الطريقة و لكننا على كل حال يمكننا تحضيره بواسطة إزالة مجموعة الكربوكسيل من حمض 2-اندول كربوكسيليك الذي يمكن تحضيره من حمض بيروفيك-فنيل هيدرازون بهذه الطريقة.



## (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.

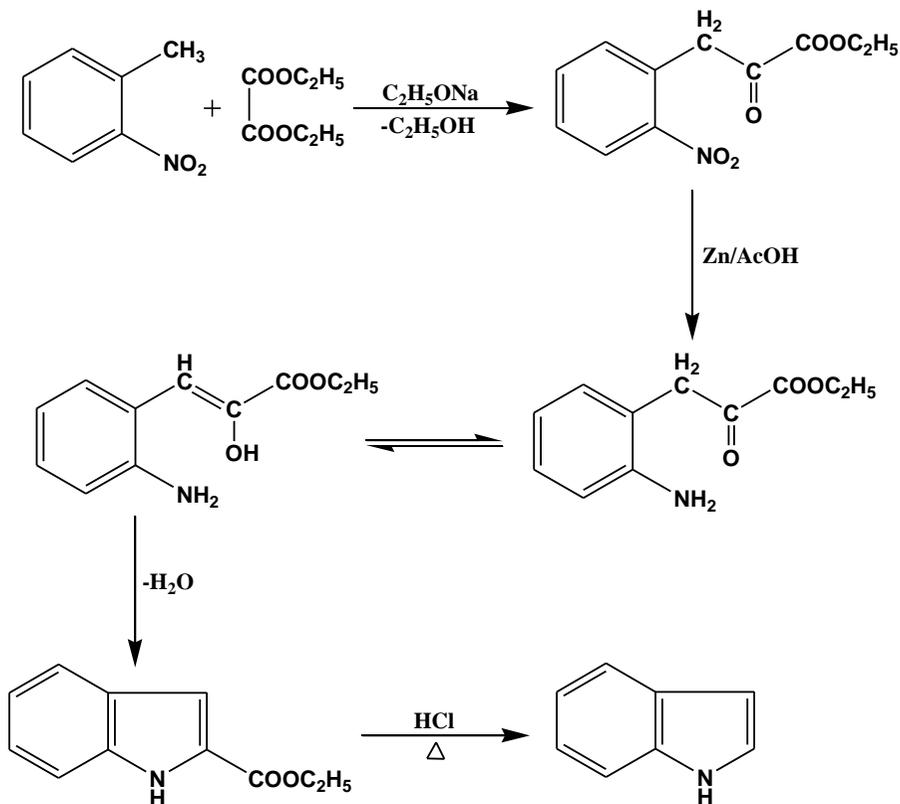


### (3) تخليق ريسيرت: Reissert Synthesis

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:

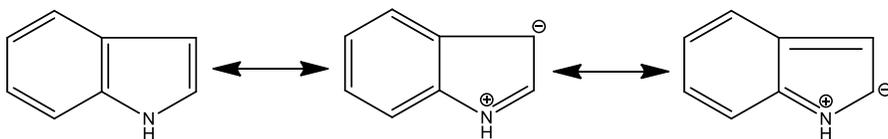
الاندول مادة صلبة متبلورة درجة انصهارها 52م و درجة غليانها 254م الا

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:

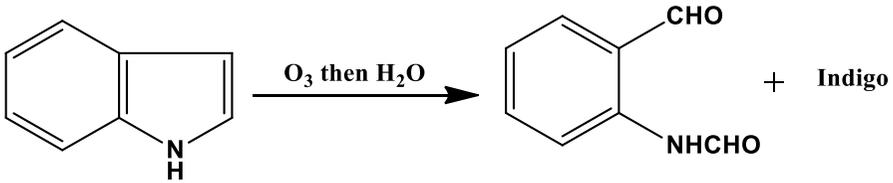


تتميز هذه التركيبات الرنينية بوجود شحنات على ذرات الحلقة الغير متجانسة نتيجة زوج الالكترونات الطليقة الموجودة على ذرة النيتروجين على الحلقة كلها.

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.

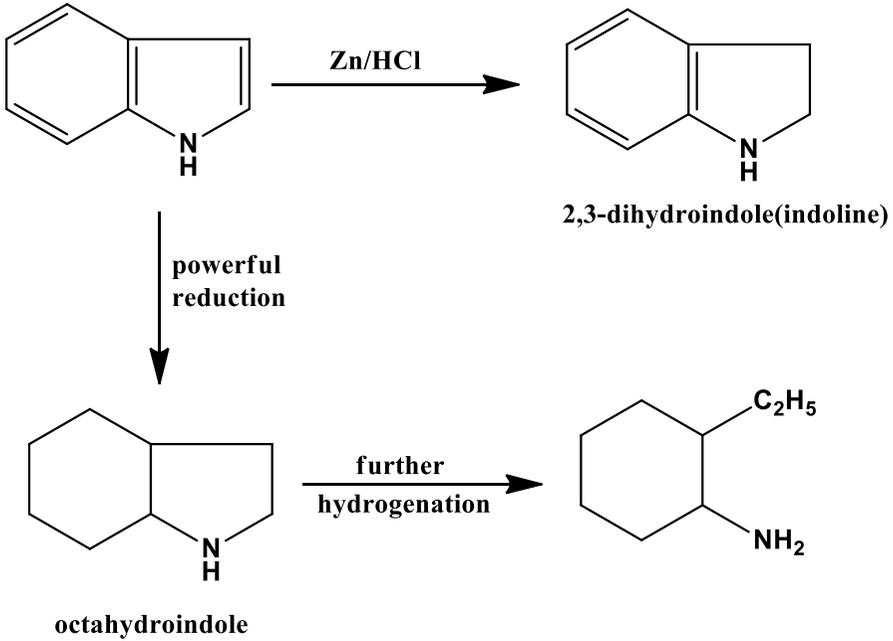
### أكسدة الاندول:

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:

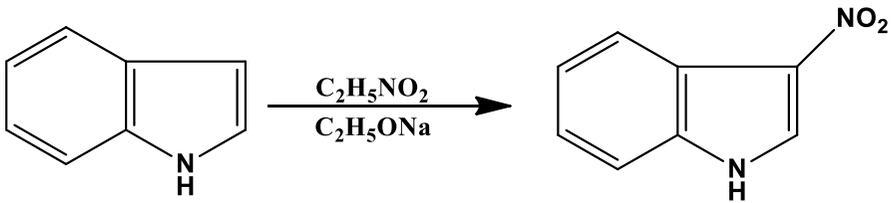


### تفاعلات الاستبدال:

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:

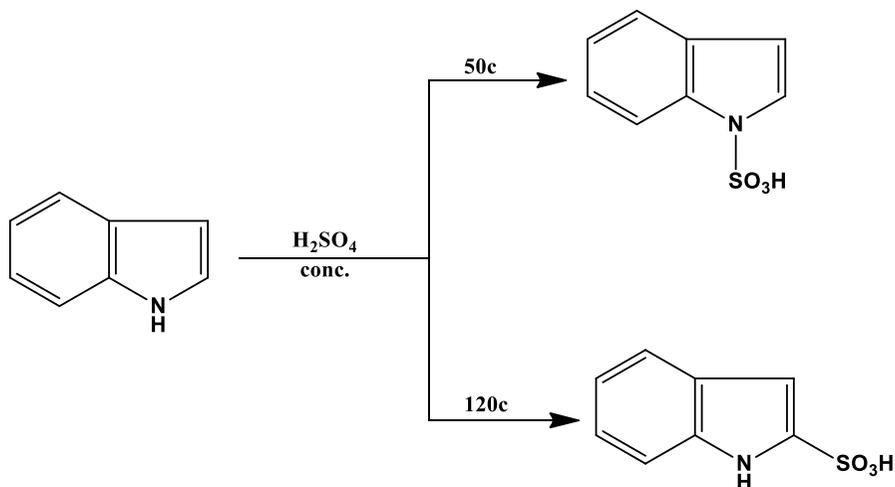
(أ) النيترة:

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



### (ب) السلفنة:

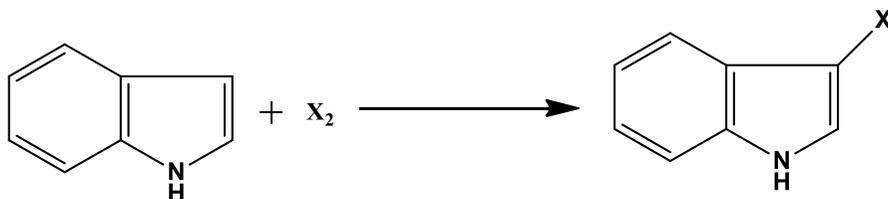
تشبه سلفنة الاندول الى حد ما سلفنة الانيلين لذلك أنه كلا الحالتين تتم السلفنة على ذرة النيتروجين أولاً اذا أجري التفاعل عند درجات الحرارة المنخفضة. أما اذا تمت السلفنة عند درجات الحرارة العالية فيتم التفاعل في المواقع المجاور لذرة النيتروجين.



(ج) الهلجنة:

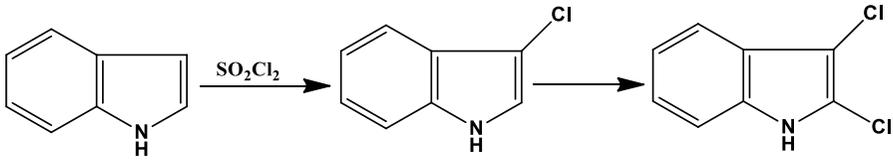
يتفاعل الاندول مع البروم أو اليود ليعطي مركبات هالوجينية في

الموضع 3-.



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

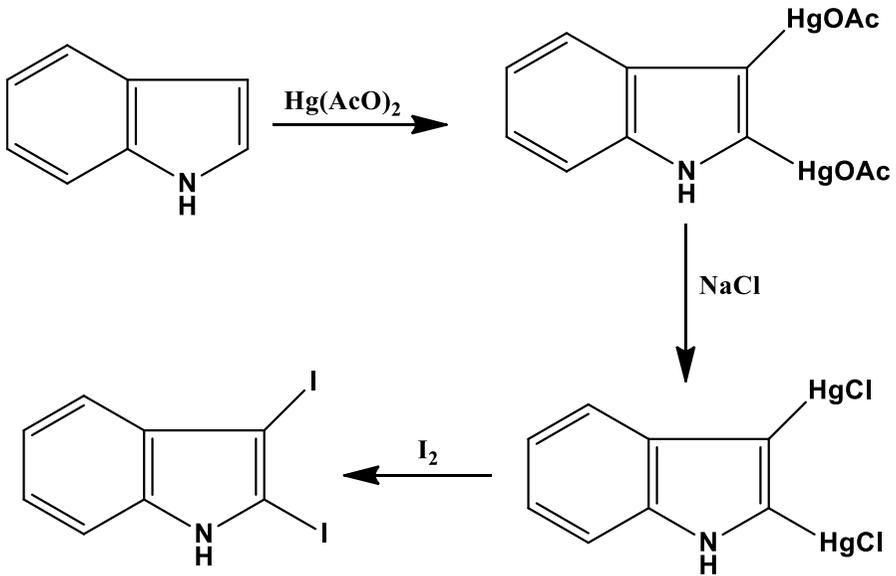
ينتج 3-كلورو-اندول. بزيادة الكلورة ينتج 2,3-ثنائي كلورو-اندول.



د) الزئبقية:

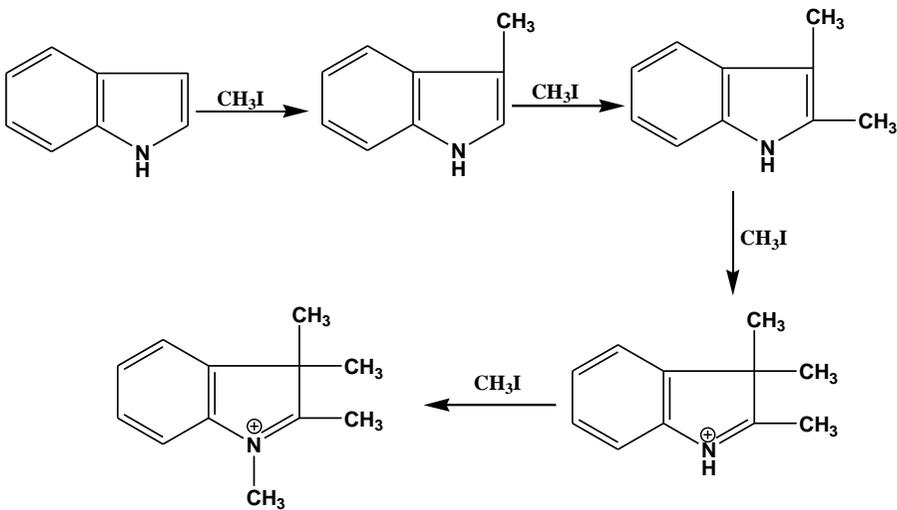
يتفاعل الاندول مع خلات الزئبقيك و ينتج مركب استبدالي في 2,-3-

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



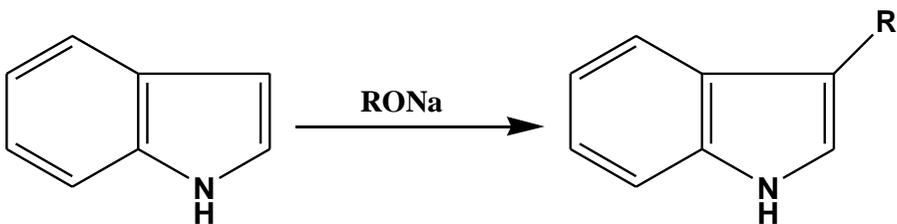
هـ) الألكلة:

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:



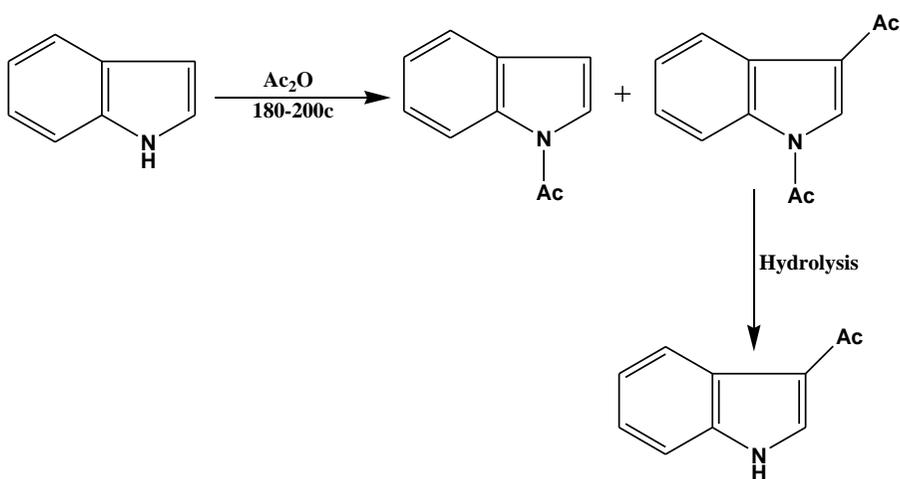
و يمكن استبدال مجموعة الكيل واحدة إذا استعملنا الكوكسيد الصوديوم

ككاشف الكلة:



(و) الأسيطة:

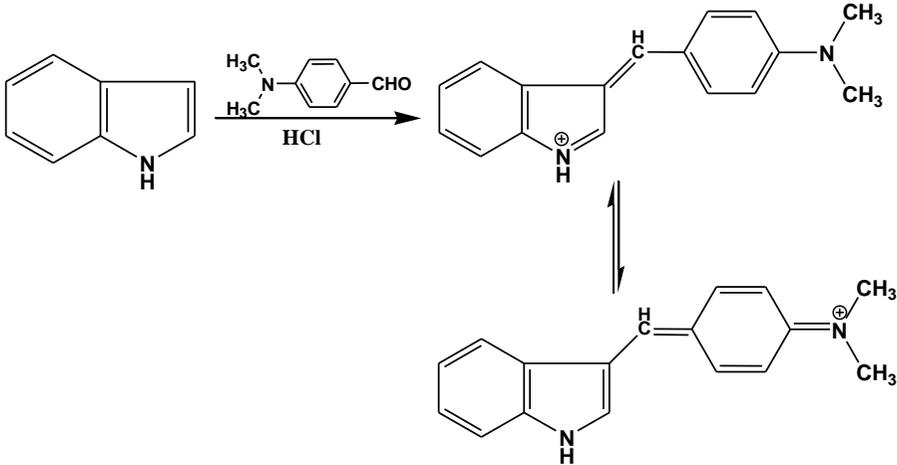
يتفاعل الاندول مع انهيدريد حمض الخليك عند 180-200م و يعطي خليط من 1-استيل-اندول مع 3,1-ثنائي استيل-اندول. و عند درجات الحرارة المرتفعة يكون 3,1-ثنائي استيل اندول هو الناتج الأساسي. كما يمكن الحصول على 3-استيل اندول بهيدرة ثنائي الاستيل الناتج.



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 4-ثنائي ميثيل أمينو بنزالدهيد يتم في أي من هذين الموضعين.

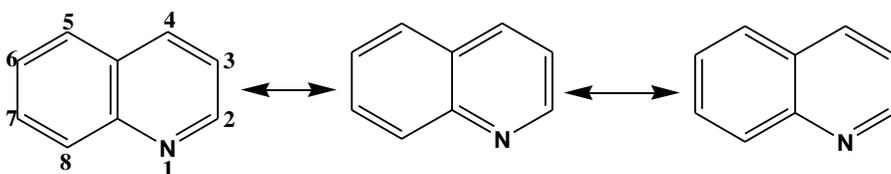


الكينولين و مشتقاته

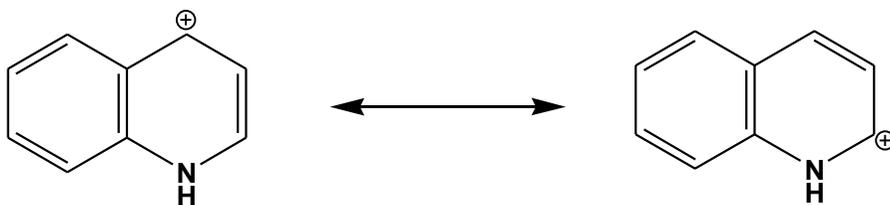
**Quinoline and its Derivatives**

**الصيغة التركيبية و التسمية:**

الكينولين هجين رينبي 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

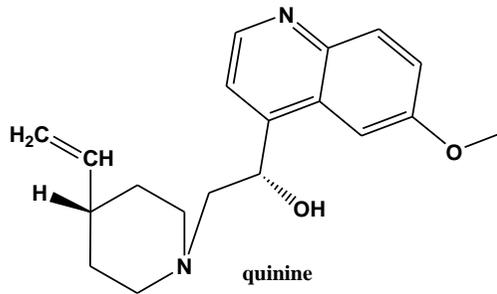
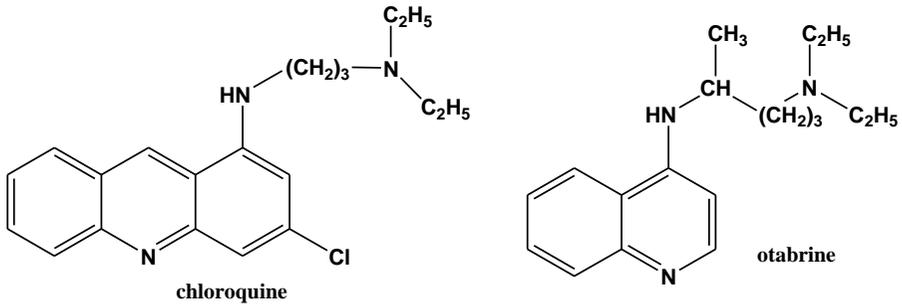
مثل القلويدات و بعض الأصباغ و الأدوية. من أهم القلويدات المحتوية على

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.

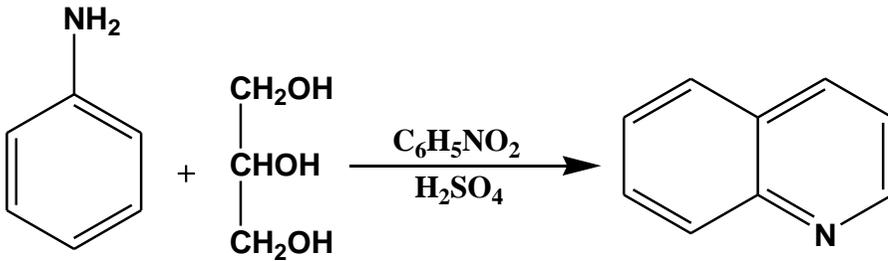


## تخليق الكينولين و مشتقاته:

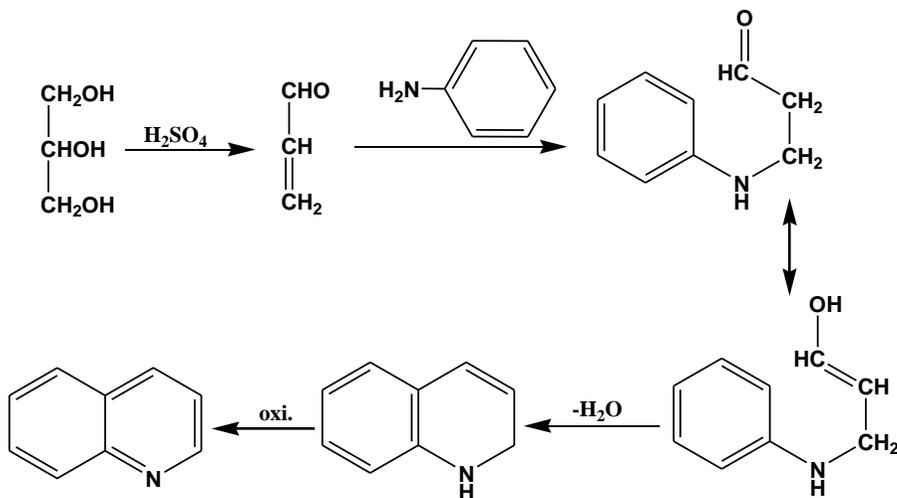
يوجد أكثر من ثلاثين طريقة لتخليق الكينولين و مشتقاته و سوف نذكر هنا أربعة فقط من أهم هذه الطرق و أكثرها تطبيقا.

### (1) تخليق سكروب:

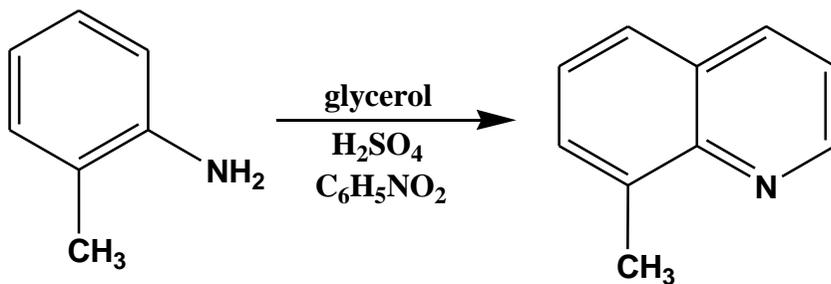
تعتمد هذه الطريقة على تكاثف الجليسرول مع الانيلين في وجود حمض الكبريتيك و عامل مؤكسد ضعيف مثل النيتروبنزين. و توضح المعادلة التالية تخليق الكينولين نفسه بهذه الطريقة.



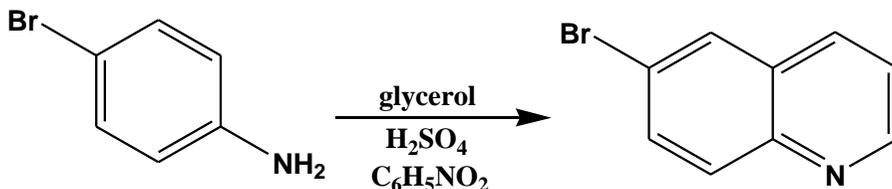
يتفاعل أولا الجليسرول مع حمض الكبريتيك المركز فيتكون اكرالدهيد. بتكاثف الاكرالدهيد مع الانيلين ينتج مركب وسيط ليعطي 1,2-ثنائي هيدروكينولين الذي يتأكسد في وجود النيتروبنزين فينتج الكينولين. و توضح المعادلات التالية هذه الميكانيكية.



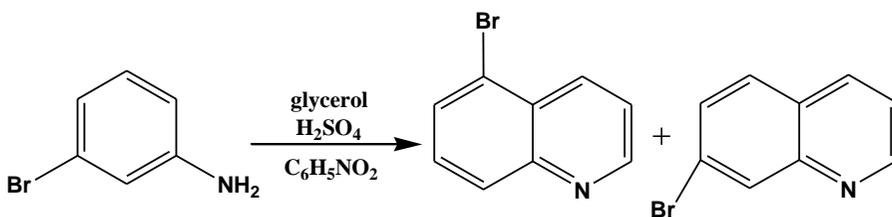
باستعمال مشتقات الانيلين يمكن الحصول على مشتقات الكينولين التي تحتوي على مجموعات أو ذرات مستبدله على حلقة البنزين و لا تحتوي على مجموعات أو ذرات مستبدله على الحلقة الغير متجانسة. و من الجدير بالذكر أنه إذا استعملنا أنيلين عليه مجموعة مستبدله في الوضع ارثو نحصل على مشتق الكينولين عليه مجموعة مستبدله على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



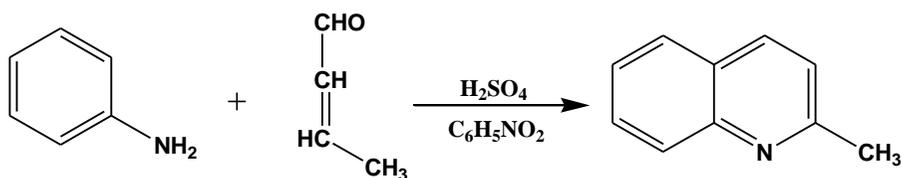
عند استعمال انيلين مستبدل في الوضع بارا مثل بارا-برومو انيلين نحصل على مشتق الكينولين مستبدل على ذرة الكربون رقم 6 كما في المثال التالي:



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

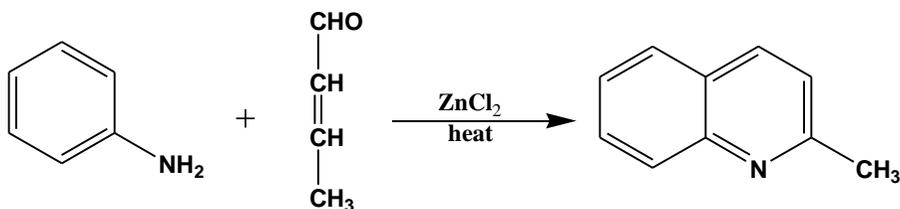
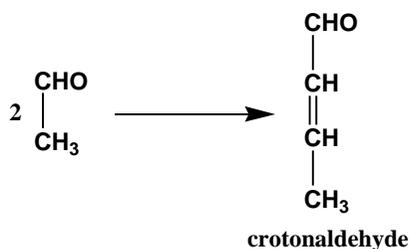


و من الجدير بالذكر أنه يمكن تخليق مركبات تحتوي على مجموعات أو ذرات مستبدله في الحلقة الغير متجانسة و ذلك بتفاعل الانيلين مع مشتقات الاكرولين. فمثلا عند تفاعل الانيلين مع 3-ميثيل اكرولين في ظروف تخليق سكروب ينتج 2-ميثيل كينولين.

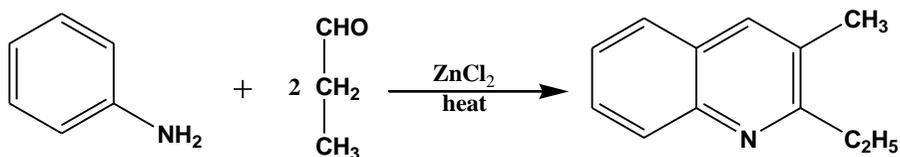


## (2) تخليق دبندر-ميلر:

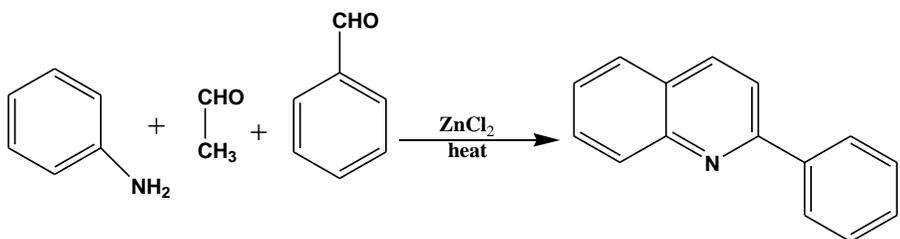
تتميز هذه الطريقة عن الطريقة السابقة في أنه يمكن بواسطتها تحضير مشتقات الكينولين مستبدله فيها المجموعات أو الذرات على حلقة البنزين أو على حلقة البيريدين أو على كلا الحلقتين إلا أنها لا تستعمل إلا في الحالات التي يكون فيها الالدهيدات و أمينات رخيصة التكاليف لان الناتج يكون دائما ضعيفا. في هذه الطريقة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



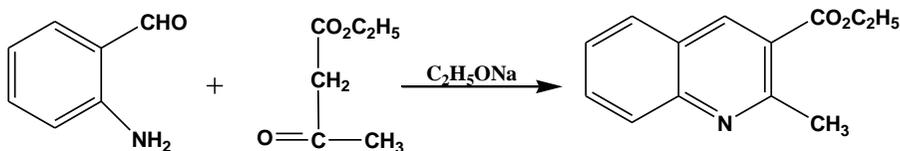
يمكن بهذه الطريقة تحضير مشتقات الكينولين التي تحتوي على مجموعات مستبدله على كل من حلقة البنزين و الحلقة الغير متجانسة. و مشتقات الكينولين المتكونه بهذه الطريقة يكون فيها المجموعات المستبدلة على نواة البنزين في مواضع تعتمد على مواضعها في جزئ الانيلين. أما موضع المجموعات المستبدلة في النواة الغير متجانسة 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.

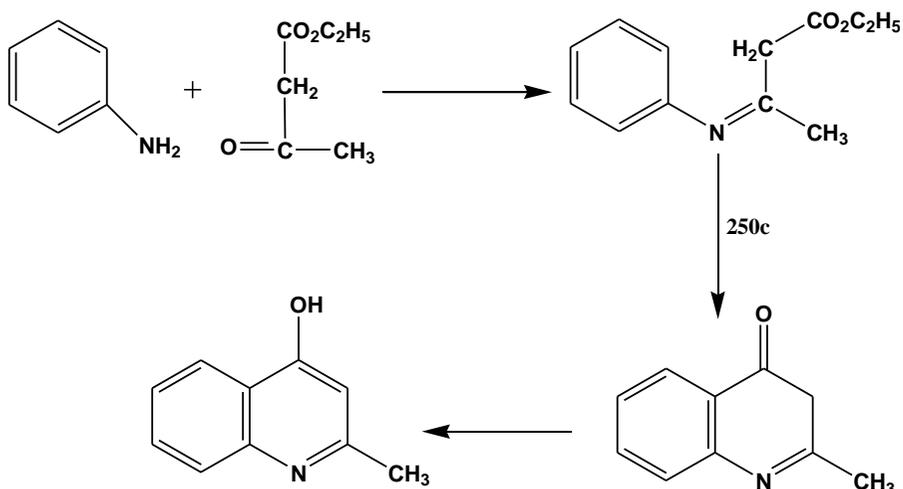


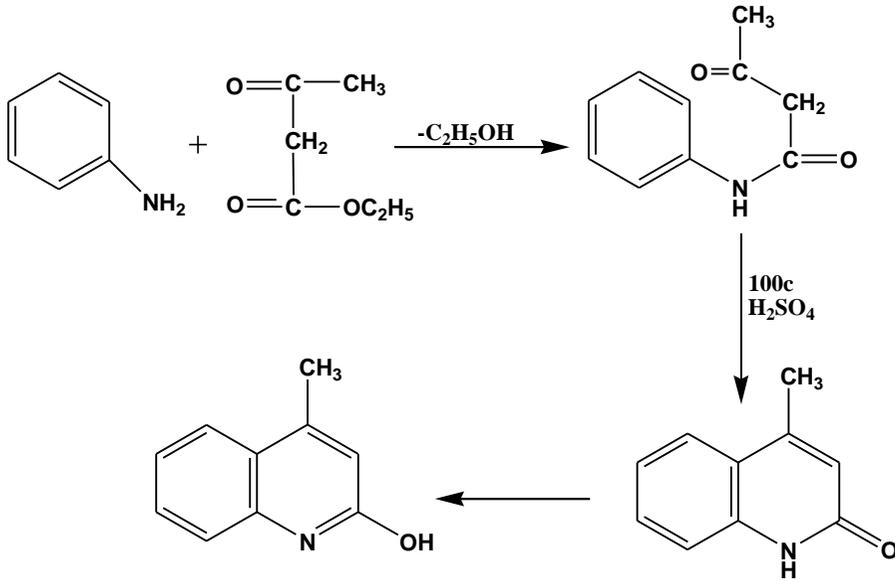




ايثيل اسيتو اسيتات

(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.

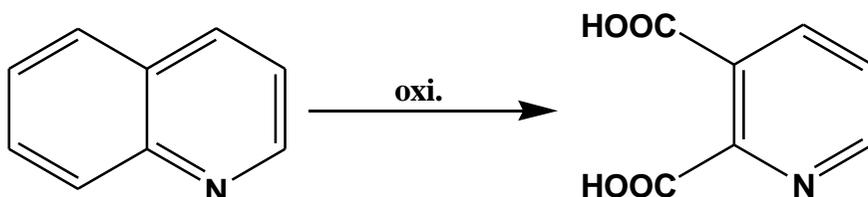




## خواص الكينولين:

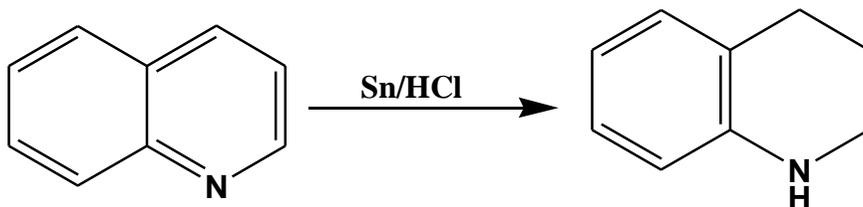
### 1- الأوكسدة:

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

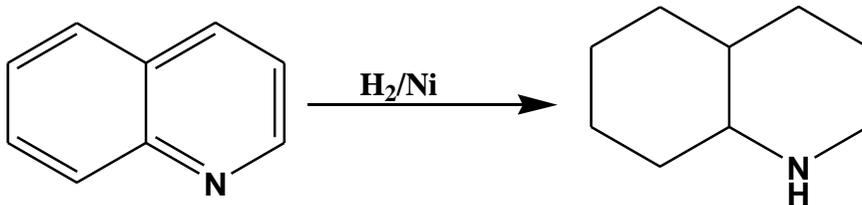


### 2- الاختزال:

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.

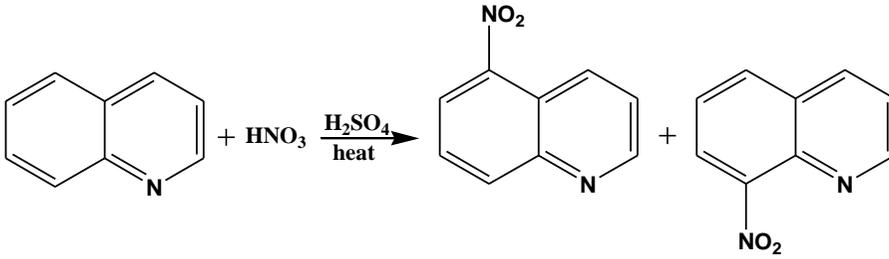


### 3- الاستبدال:

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:

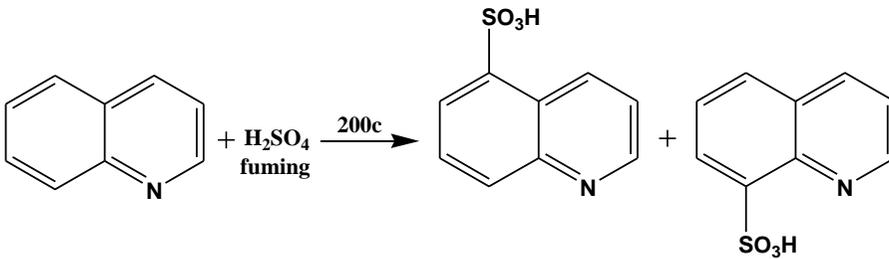
عند نيترة الكينولين بالتسخين مع مخلوط من حمض الكبريتيك المدخن و  
حمض النيتريك المدخن نحصل على مخلوط من 5-نيتروكينولين و 8-  
نيتروكينولين.

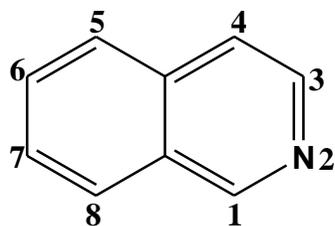


ب) السلفنة:

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

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





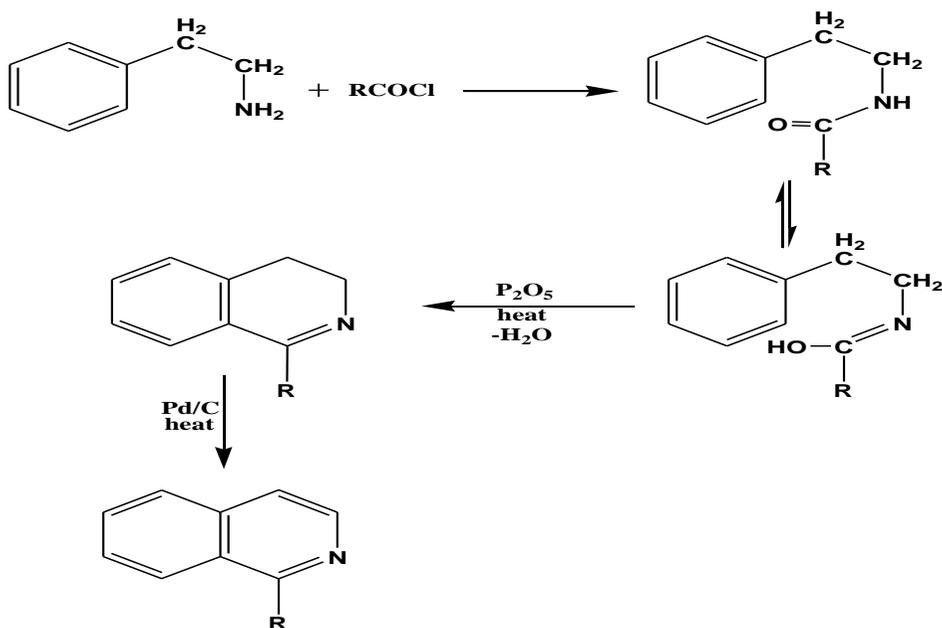
### ايزوكينولين

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:

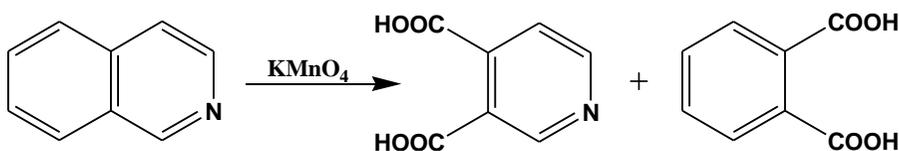
تتلخص هذه الطريقة في المعادلات التالية:



الخواص الكيميائية:

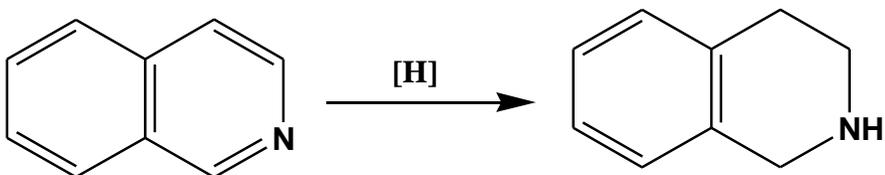
(أ) الأوكسدة:

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.



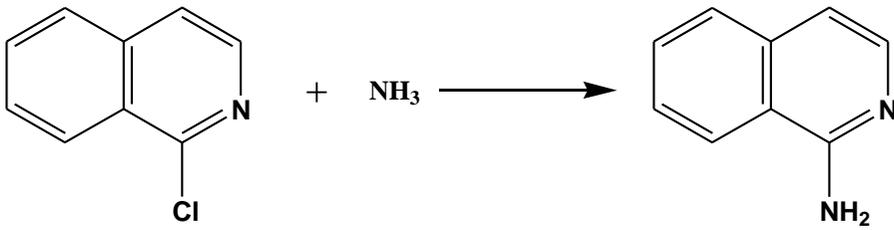
(ب) الاختزال:

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

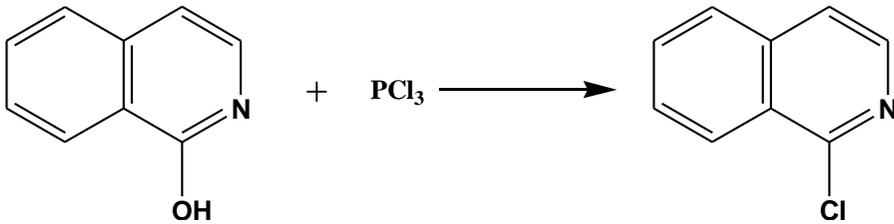


(ج) الاستبدال:

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

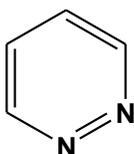


كذلك يمكن استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الموضع (I) بذرة كلور وذلك بمعالجة 1-هيدروكسي ايزوكينولين مع  $\text{PCl}_3$ .

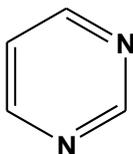


### مجموعة الديازين

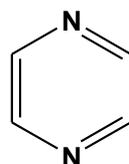
مجموعة الديازين تضم مركبات سداسية الحلقة و محتوية على نرتين نيتروجين لذلك فإن هذه المجموعة تضم ثلاثة مركبات رئيسية كلها معروفة و هي: البريديزين و البريميدين و البيرازين.



o-diazine  
1,2-diazine  
pyridazine



m-diazine  
1,3-diazine  
pyrimidine



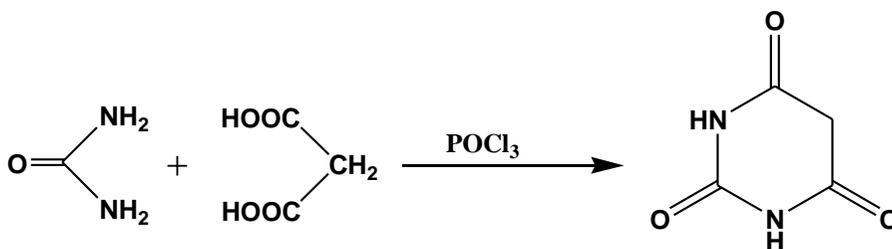
p-diazine  
1,4-diazine  
pyrazine

من مشتقات البريميدين الهامة حمض الباربيتوريك.

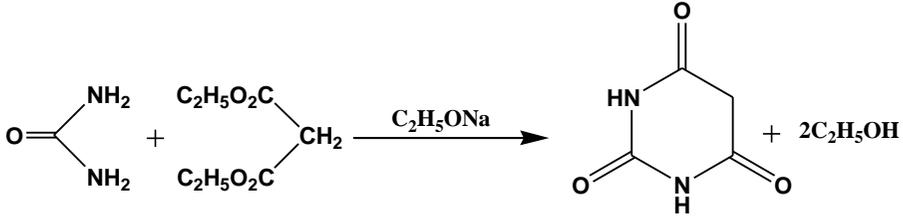
و ذلك لأن بعض مشتقات حمض الباربيتوريك تستعمل كعقار منوم. و يمكن

تحضير حمض الباربيتوريك من تكاثف حمض المالونيك مع اليوريا في

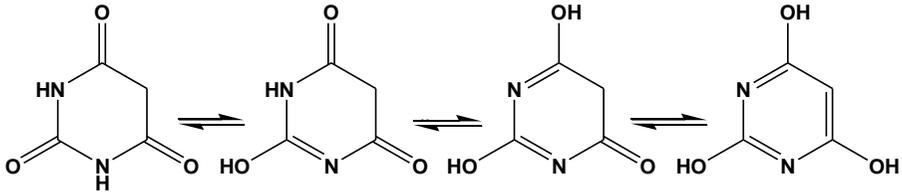
وجود  $\text{POCl}_3$ .



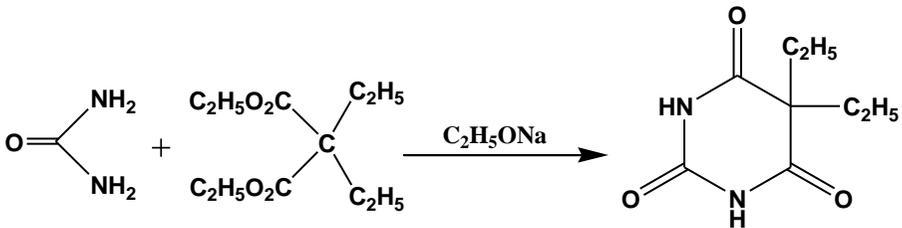
إلا أن الطريقة المثلى في تحضير حمض الباربيتوريك تتلخص في غلي محلول كحولي من مالونات الايثيل و اليوريا في وجود ايثوكسيد الصوديوم.



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 بتكاتف 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).