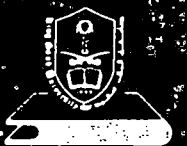


# الكيمياء العضوية الأروماتية

الدكتور محمد بن إبراهيم عبدالعزيز الحسن  
الدكتور سالم بن سليم سالم الخياب  
الدكتور حمد بن عبد الله فهد اللحيدان

جامعة الملك سعود  
عمادة شؤون المكتبات



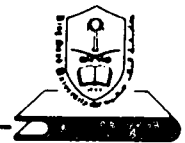
## الكيمياء، العضوية الأروماتية

الدكتور محمد بن إبراهيم الحسن      الدكتور سالم بن سليم الذياب  
أستاذ - قسم الكيمياء      أستاذ مشارك - قسم الكيمياء

الدكتور حمد بن عبدالله اللّحيدان

أستاذ مشارك - قسم الكيمياء

كلية العلوم - جامعة الملك سعود



© ١٩٩٢م جامعة الملك سعود

جميع حقوق الطبع محفوظة . غير مسموح بطبع أي جزء من أجزاء  
هذا الكتاب، أو تخزينه في أي نظام تخزين المعلومات واسترجاعها،  
أو نقله على أية هيئة أو بآية وسيلة سواء كانت إلكترونية أو شرائط  
مغنتة أو ميكانيكية، أو استنساخاً، أو تسجيلاً، أو غيرها إلا  
بإذن كتابي من صاحب حق الطبع .

الطبعة الأولى: ١٤١٢هـ (١٩٩٢م).

٥٤٧

ح م ك

الحسن، محمد بن إبراهيم

الكيمياء العضوية الأروماتية/

محمد بن إبراهيم الحسن، سالم بن سليم الذياب،  
حمد بن عبدالله اللحيان.

١. الكيمياء العضوية

أ. الذياب، سالم بن سليم ب. اللحيان،

حمد بن عبدالله ج. العنوان.



## المحتويات

ك	مقدمة
	الباب الأول: المركبات الحلقية الأروماتية المتجانسة
	الفصل الأول: البنزين والصفات الأروماتية
٣	البنزين والمركبات الأروماتية (العطرية)
٤	اقتراح ككيولي لتركييب جزىء البنزين
٥	التأرجح (الطنين) في حلقة البنزين
٦	المدارات الجزيئية
٧	طاقة التأرجح للبنزين
١٠	الخاصية الأروماتية
١٣	تسمية مشتقات البنزين
١٦	مصدر المركبات الأروماتية
١٧	الاستبدال الأروماتي الألكتروليفي
٢٨	تفاعلات ألكيلات البنزين
٣١	الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين
٤٢	التطبيقات الصناعية للمركبات الأروماتية
٤٢	أسئلة



## الفصل الثاني : الأمينات الأروماتية

٤٥	مقدمة
٤٦	التسمية
٤٧	الخواص الفيزيائية للأمينات
٤٨	طرق تحضير الأمينات
٥٣	تفاعلات الأمينات
٦٢	أملاح الديازونيوم
٧٥	أسئلة

## الفصل الثالث : الهاليدات الأروماتية

٧٧	مقدمة
٧٨	الخواص الفيزيائية للهاليدات الأروماتية
٧٨	طرق تحضير الهاليدات الأروماتية
٨٠	تفاعلات هاليدات الأريل
٩٠	أسئلة

## الفصل الرابع : الفينولات

٩٣	التركيب والتسمية
٩٤	الخواص الفيزيائية للفينولات
٩٤	حموضة الفينولات
٩٦	طرق تحضير الفينولات
٩٧	الطرق الصناعية لتحضير الفينولات
٩٩	تفاعلات الفينولات
١٠٨	أسئلة

## الفصل الخامس : الألدهيدات والكيونات الأروماتية

١١١	مقدمة
-----	-------

١١١	التسمية
١١٢	الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكي-tonات
١١٢	تحضير الألدهيدات والكي-tonات
١٢٢	تفاعلات الألدهيدات والكي-tonات
١٣٢	أسئلة

### الفصل السادس : الحموض الكربوكسيلية الأروماتية

١٣٥	مقدمة
١٣٥	التسمية
١٣٦	الخواص الفيزيائية للحموض الأروماتية
١٣٧	طرق تحضير الحموض الأروماتية
١٤٠	تفاعلات الحموض الأروماتية
١٤٨	قوة الحموض الأروماتية
١٥٢	الحموض الأروماتية ثنائية الكربوكسيل
١٥٤	أسئلة

### الفصل السابع : حموض السلفونيك الأروماتية

١٥٧	مقدمة
١٥٧	الخواص الفيزيائية
١٥٨	طرق تحضير حموض السلفونيك
١٦٠	تفاعلات حموض السلفونيك
١٦٣	الحموض الأروماتية ثنائية مجموعة السلفونيك
١٦٣	أسئلة

### الفصل الثامن : المركبات الأروماتية عديدة الحلقات

١٦٧	مقدمة
-----	-------

١٦٨	..... الخواص الفيزيائية للنفثالين وتركيبه الكيميائي
١٦٩	..... تسمية مشتقات النفثالين
١٧٠	..... تحضير النفثالين ومشتقاته
١٧٣	..... تفاعلات النفثالين
١٧٩	..... الأنتراسين الفنثرين
١٨٥	..... أسئلة

### الباب الثاني : المركبات الحلقية الأروماتية غير المتجانسة

#### الفصل التاسع : تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة

١٩٣	..... مقدمة
١٩٤	..... تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة
١٩٤	..... أحادية الحلقة
٢٠١	..... عديدة الحلقة
٢٠٤	..... أسئلة

#### الفصل العاشر : الحلقات الخماسية ذات ذرة واحدة غير متجانسة

٢٠٥	..... مقدمة
٢٠٥	..... الصفة الأروماتية والتركيب
٢١٠	..... الفيوران
٢١١	..... طرق تحضير الفيورانات
٢١١	..... الخواص الكيميائية
٢١٨	..... مشتقات الفيوران
٢١٩	..... البيرول
٢٢٠	..... طرق تحضير البيرول
٢٢٢	..... الخواص الكيميائية

ط

المحتويات

٢٢٧	المنتجات الطبيعية ذات العلاقة بالبيرون
٢٣٣	الثيوفين
٢٣٤	طرق تحضير الثيوفينات
٢٣٥	الخواص الكيميائية
٢٣٨	المنتجات الطبيعية ذات العلاقة بالثيوفين
٢٣٩	أسئلة

الفصل الحادي عشر: الحلقات السداسية ذات ذرة واحدة غير متجانسة

٢٤٣	مقدمة
٢٤٣	البيريدين ومشتقاته
٢٤٣	طرق التحضير
٢٤٦	الخواص الأروماتية
٢٤٨	الخواص الكيميائية
٢٥٣	المنتجات الطبيعية ذات العلاقة بالبيريدين
٢٥٦	أسئلة

الفصل الثاني عشر: الحلقات الخماسية والسداسية ذات ذرتين غير متجانستين

٢٥٩	مقدمة
٢٦٠	الحلقات الخماسية ذات ذرتين غير متجانستين
٢٦٠	البيرازول والأميدازول
٢٦٢	طرق تحضير البيرازول والاميدازول
٢٦٣	تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية
٢٦٤	الأيروأوكسازول والأوكسازول
٢٦٦	طرق تحضير الأوكسازول والإيزوأوكسازول
٢٦٧	الايروثيازول والثيازول
٢٦٩	الحلقات السداسية ذات ذرتين غير متجانستين
٢٧١	أسئلة

## الفصل الثالث عشر: الحلقات غير المتجانسة عديدة الحلقات

٢٧٣	مقدمة
٢٧٣	الإندولات
٢٧٤	طرق تحضير الإندولات
٢٧٦	الخواص الفيزيائية
٢٧٦	الخواص الكيميائية
٢٧٨	الكينولين والإيزوكينولين
٢٧٩	طرق تحضير الكينولين والإيزوكينولين
٢٨٢	الخواص الكيميائية
٢٨٤	حلقة البيورين ومشتقاتها
٢٨٥	تفاعلات البيورين
٢٨٦	مشتقات البيورين
٢٨٨	أسئلة
٢٩١	المراجع
٢٩٣	ثبت المصطلحات
٣٠٣	كشاف الموضوعات
٣١٦	الجدول الدوري للعناصر

## مقدمة

قمنا بعون الله وتوفيقه بتأليف هذا الكتاب، وهو مقدمة في الكيمياء العضوية الأروماتية (العطرية)، إسهاماً منا في إثراء المكتبة العربية، بمزيد من الكتب العلمية في مجال الكيمياء، وذلك حتى يتسنى لطالب المرحلة الجامعية الاستفادة منه خصوصاً، أننا راعينا عند تأليف هذا الكتاب السهولة في التعبير وجعل المصطلحات أسهل ما يمكن مستندين في ذلك إلى النظريات الحديثة، والتفاعلات الكيميائية الثابتة المدعومة بميكانيكية مفصلة في كثير من الأحيان، بالإضافة إلى ذكر الأهمية الحيوية أو الصناعية لكثير من المركبات.

ويشتمل هذا الكتاب على بابين، الأول: عن الكيمياء العضوية الأروماتية للمركبات المتجانسة، والباب الثاني: عن المركبات العضوية الأروماتية للمركبات غير المتجانسة. وقد بدأ كل فصل بذكر الخواص العامة، ثم طرق التحضير، ويلى ذلك التفاعلات ثم يختم الفصل بمجموعة من الأسئلة التطبيقية.

وفي الختام فإننا نرحب بملاحظات وآراء الزملاء ونقدمهم البناء وذلك حتى نستفيد منها في الطبعة القادمة، سائلين المولى أن يسدّد خطى الجميع لما فيه المصلحة العامة.

المؤلفون

# الباب الأول

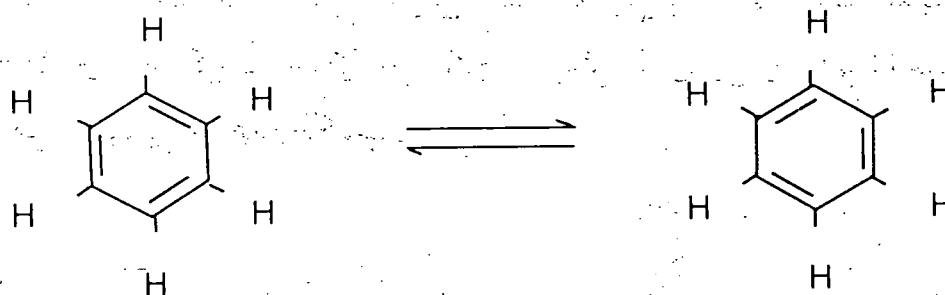
## المركبات الحلقية الأروماتية المتجانسة

- البنزين والصفات الأروماتية
- الأمينات الأروماتية
- الهاليدات الأروماتية
- الغينولات
- الأدهيدات والكيتونات الأروماتية
- الحموض الكربوكسيلية الأروماتية
- حموض السلفونيك الأروماتية
- المركبات الأروماتية عديدة الحلقات

خاصية عدم التشبع، حيث تحتوي تلك المركبات على أكثر من رابطة مضاعفة، ومع ذلك لا تتفاعل بالإضافة كما في حالة الألكينات، حيث إنها لا تزيل لون البرومين ولا لون برمنجانات البوتاسيوم، وإنما تتفاعل عن طريق الاستبدال بدلاً من الإضافة، وذلك راجع إلى ثبات الروابط المضاعفة في البنزين والمركبات الأروماتية الأخرى مقارنة بالألكينات كما سيتضح فيما بعد.

### اقترح ككيولي لتركيب جزيء البنزين Kekule's Proposal

لقد اقترح العالم ككيولي (١٨٦٥م) أن البنزين عبارة عن حلقة سداسية الأضلاع، تتكوّن من ست ذرات كربون، وست ذرات هيدروجين كل واحدة من ذرات الهيدروجين متصلة بذرة كربون، واقترح كذلك أن البنزين يحتوي على ثلاث روابط مضاعفة لكي تنطبق القاعدة التي تنصّ على أن الكربون رباعي التكافؤ، وأن تلك الروابط المضاعفة تتحرك إلى الأمام وإلى الخلف بشكل سريع كي تكون الأشكال الآتية التي لا يمكن فصلها.



هذا الاقتراح يُفسّر الحقيقة التي تنص على وجود مركب واحد فقط، لكلورو بنزين أي أنه لا يوجد متشابهات أخرى، كما أنه يوجد ثلاثة متشابهات فقط، لثنائي كلوروبنزين، وهذا دليل على أن جميع ذرات الهيدروجين الستة متكافئة.

بالرغم من أن اقتراح ككيولي منسجم مع كثير من نتائج التجارب الخاصة بالبنزين إلا أنه لم يحل المشكلة بشكل نهائي فيما يتعلق بالثبات الكيميائي غير العادي للبنزين مقارنة بالأوليفينات. فإذا كان البنزين يحتوي على ثلاث روابط مضاعفة، كما



## الفصل الأول

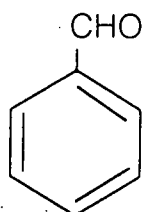
### البنزين والصفات الأروماتية

#### البنزين والمركبات الأروماتية (العطرية)

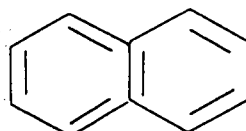
كان يطلق قديماً لفظ أروماتي (عطري) على تلك المركبات التي لها روائح عطرية مميزة، خاصة مشتقات البنزين التي لها رائحة طيبة، مثل الألدهيدات والأثيرات الأروماتية. ولكنه مع الزمن وبعد اكتشاف العديد من مشتقات البنزين التي لا رائحة لها، لم تعد هذه التسمية ذات معنى، وأصبحت المركبات الأروماتية تشمل كل المركبات الحلقية الأخرى التي تشابه البنزين في خواصه الكيميائية، وخاصة فيما يتعلق بالثبات الكيميائي غير الطبيعي لتلك المركبات الأروماتية مقارنة بالألكينات (الأولفينات). ومن أمثلة المركبات الأروماتية، البنزين ومشتقاته والمركبات الأروماتية عديدة الحلقة مثل النفثالين، والمركبات الحلقية غير المتجانسة مثل البيريدين وغيرهم مما سنتطرق له بشيء من التفصيل في هذا الكتاب.



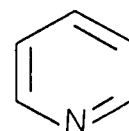
benzene



benzaldehyde



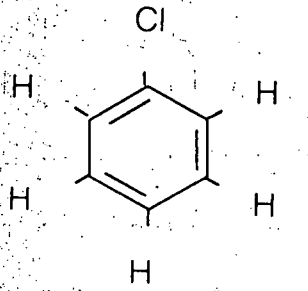
naphthalene



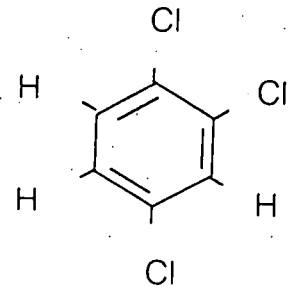
pyridine

يتضح من مقارنة الصيغة الكيميائية العامة للبنزين ( $C_n H_{2n-6}$ ) أو الصيغ الكيميائية العامة للمركبات الأروماتية السابقة بشكل عام، بالصيغة الكيميائية العامة للألكينات ( $C_n H_{2n}$ ) أن البنزين والمركبات الأروماتية الأخرى تفوق الألكينات في

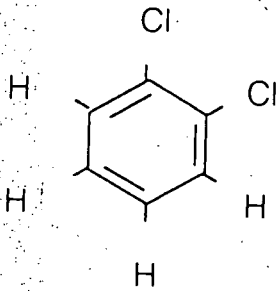
البنزين والصفات الأروماتية



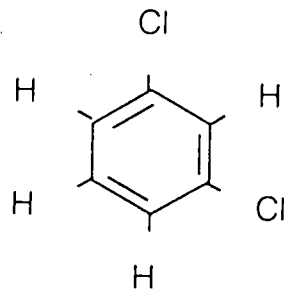
1,2-dichlorobenzene



1,3-dichlorobenzene



1,4-dichlorobenzene

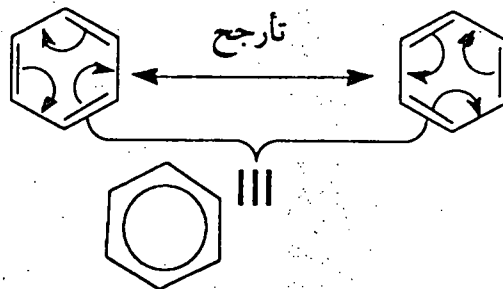


chlorobenzene

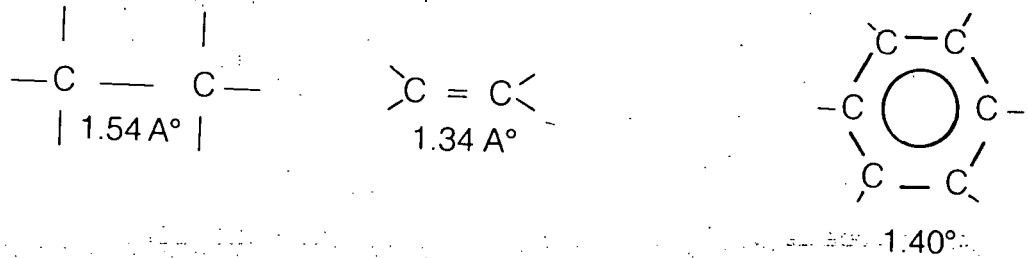
اقترح ككيولي، فإنه يجب أن يتفاعل مع البروم ( $Br_2$ ) كما لو كان أوليفين، ولكن في الواقع نجد أن البنزين إلى حد ما حامل تجاه البروم. لذلك فإن البنزين لا يمكن أن يكون لديه ثلاث روابط مضاعفة كما هو مقترح.

التأرجح (الطنين) في حلقة البنزين Resonance

تنص نظرية التأرجح على أنه «كلما أمكن تمثيل مادة بشكلين (أو أكثر) متكافئين أو قريبين للتكافؤ في التركيب مختلفين فقط في موقع إلكترونات التكافؤ دون المساس بهيكل المجموعة، فإن الجزء الأصلي لا يمثل أيًا منهما، ولكنه عبارة عن هجين تأرجحي لجميع الأشكال التأرجحية».



وبالرجوع إلى جزيء البنزين فإن الشكلين السابقين لجزيء البنزين لا يمثل أي منهما الجزيء، ولكن الشكل الحقيقي لجزيء البنزين عبارة عن هجين تآرجحي من هذين الشكلين. وبناء على أنه هجين فإن الروابط في كلا الشكلين تكون متساوية. ولقد ثبت من القياسات الفيزيائية أن طول كل رابطة هو ١,٤٠ أنجستروم، وهذه قيمة عددية متوسطة بين القيمة العددية التي تخص الرابطة الأحادية (١,٥٤ أنجستروم)، وبين القيمة التي تخص الرابطة المضاعفة (١,٣٤ أنجستروم).

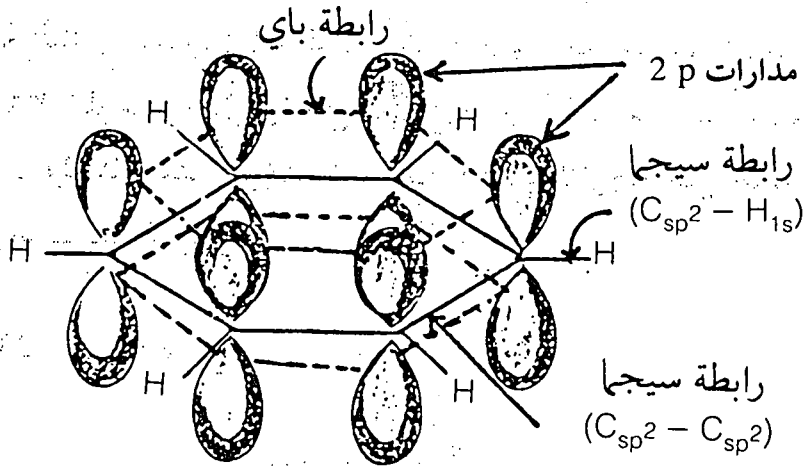


يمكن أن يعزى الثبات الزائد للبنزين عن الأوليفينات العادية إلى ظاهرة التآرجح هذه، ويكون الثبات الناشئ من التآرجح كبيراً لدرجة أن روابط الباى  $\pi$ -bonds (الروابط المضاعفة) للجزيء تقاوم الكسر على عكس ما هو موجود في الأوليفينات.

### المدارات الجزيئية Molecular Orbitals

المدارات الجزيئية لجزيء البنزين تعطي صورة أوضح للرابطة المضاعفة في جزيء البنزين، نجد أن ذرات حلقات البنزين تقع في مستوى واحد، وأنها مرتبطة مع بعضها على هيئة مسدس متساوي الأضلاع (زوايا ١٢٠°) بها كل الروابط الست بين ذرات الكربون بالطول نفسه (١,٤٠ أنجستروم)، وكل ذرة كربون مرتبطة بذرة هيدروجين وذرتي كربون بواسطة روابط يكون فيها تهجين الكربون من نوع  $sp^2$ . أي أن ذرات الكربون الست مرتبطة بعضها مع بعض بشكل سداسي بروابط سيجا أحادية تتكون بتداخل مدارات من نوع  $sp^2$  وكل ذرة كربون مرتبطة بذرة هيدروجين برابطة سيجا  $\sigma$  bond أخرى ناتجة من التداخل بين مداري 1s على ذرة الهيدروجين و  $sp^2$  على ذرة الكربون. بالإضافة إلى ذلك فإن كل ذرة كربون تحتوي على مدار  $2p$

يحتوي على إلكترون واحد، والتداخل بين مدارات 2 p الست يكون ثلاث روابط باي. وبسبب تماثل الجزيء، فإن كلاً من مدارات 2 p يمكن أن يكون رابطة مع أي من مدارات 2 p في أي ذرتي كربون متجاورتين في جزيء البنزين، أي أن مدارات باي تكون لا موضعية، وبالتالي فإن كثافة إلكترونات باي  $\pi$ -electrons تكون متماثلة تماماً حول الحلقة مكونة سحابة إلكترونية تمتد فوق وأسفل الحلقة وتؤدي إلى ثبات الجزيء واستقرار الحلقة، وبناء على ذلك فإن الروابط بين ذرات الكربون لا تأخذ أبعاد أطوال الرابطة الأحادية أو المضاعفة وإنما تكون أبعاد أطوال وسطية بين القيمة التي تخص الرابطة الأحادية والمضاعفة كما سبق وأن أوردنا.

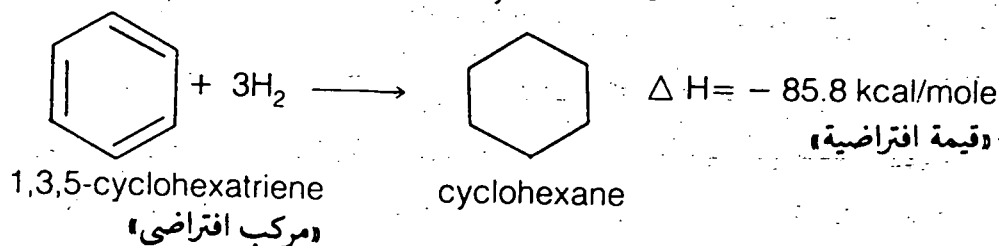
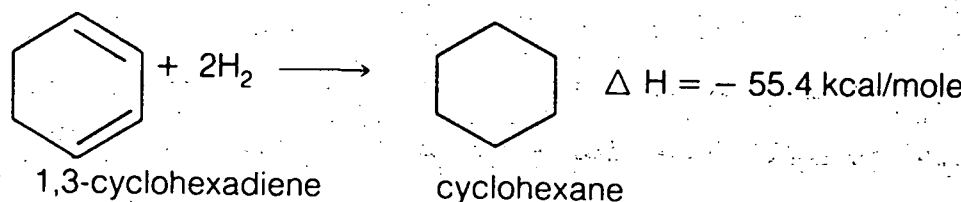
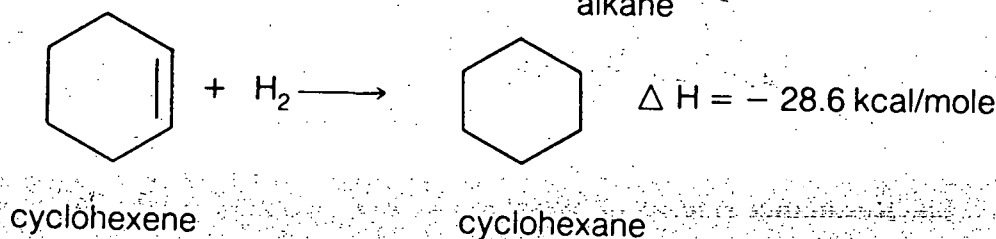
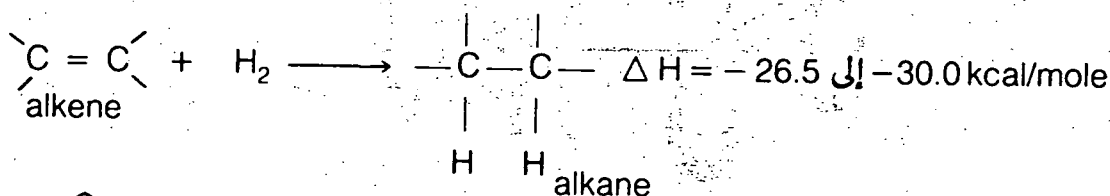


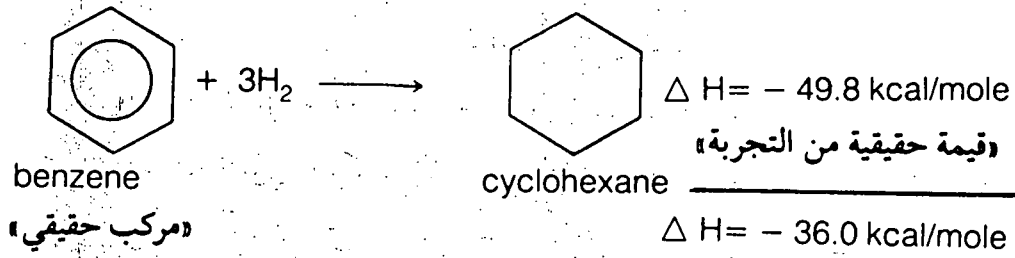
التركيب المداري للبنزين

### طاقة التآرجح للبنزين The Resonance Energy of Benzene

يخضع البنزين والمركبات الأروماتية الأخرى لتفاعلات الاستبدال بدلاً من تفاعلات الإضافة نظراً لثبات الروابط المضاعفة بسبب إلكترونات باي اللاموضعية أو بمعنى آخر بسبب التآرجح. ولكي نوضح تلك الحقيقة نقارن بين الحرارة المتوقعة انبعاثها نظرياً نتيجة لهدرجة جزيء البنزين وبين كمية الحرارة التي تنبعث فعلاً بالتجربة والنتيجة عن هدرجة جزيء البنزين. من المعروف أن هدرجة رابطة مضاعفة معزولة في مركب ما مفتوح تؤدي إلى انبعاث حرارة قيمتها من ٢٦,٥ إلى ٣٠ كيلوسعر حراري لكل مول. وتفيد التجربة أن مقدار الحرارة المنبعثة عند هدرجة

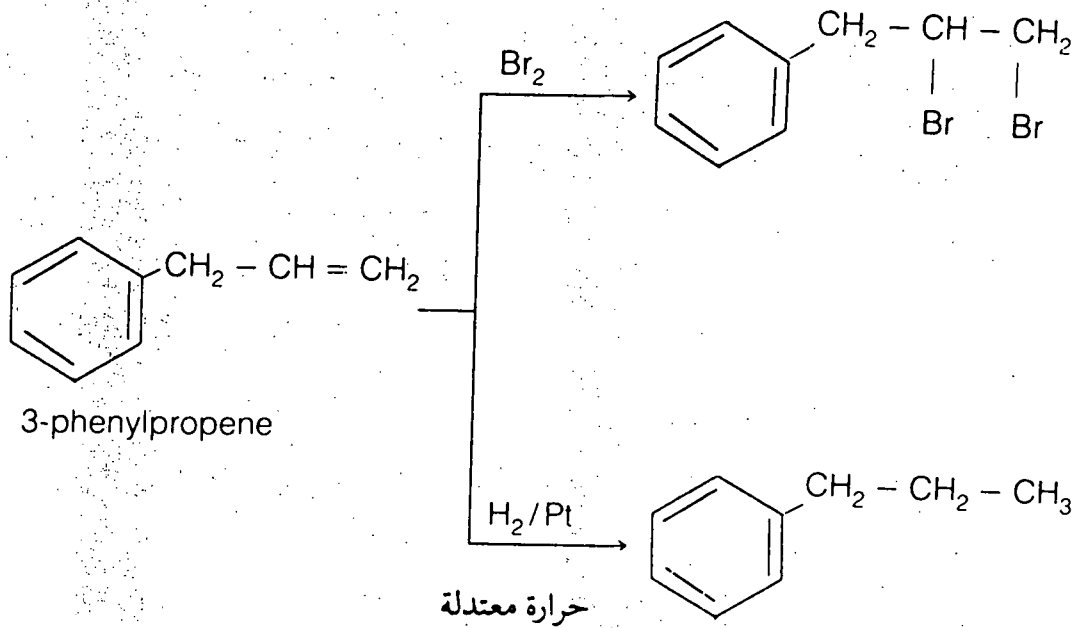
السيكلوهكسين هي ٢٨,٦ كيلو سعر حراري لكل مول، في حين أن الحرارة المنبعثة عند هدرجة السيكلوهكساداينين هي ٥٥,٤ كيلو سعر حراري لكل مول وهذه قيمة مضاعفة لتلك القيمة الناتجة من الحرارة المنبعثة عند هدرجة السيكلوهكسين. ومن البديهي أن نتوقع أن حرارة هدرجة البنزين تساوي ثلاثة أمثال حرارة هدرجة السيكلوهكسين طالما أن حرارة هدرجة أي رابطة مضاعفة تساوي ٢٨,٦ كيلو سعر حراري لكل مول، بمعنى آخر أن تكون الحرارة المنبعثة عند هدرجة البنزين تساوي ٨٥,٨ كيلو سعر حراري لكل مول، ولكن كمية حرارة هدرجة البنزين الناتجة من التجربة هي ٤٩,٨ كيلو مول، أي أن هناك فارقاً كبيراً بين حرارة هدرجة مركب له ثلاث روابط مضاعفة، كما هو الحال في المركب الافتراضي السيكلوهكساتراينين، وبين حرارة هدرجة البنزين يساوي ٣٦ كيلو سعر حراري لكل مول، أي أن البنزين أقل طاقة بمقدار ٣٦ كيلو سعر حراري لكل مول. وفارق الطاقة هذا هو المسؤول عن ثبات حلقة البنزين. ولما كان هذا الثبات ناشئاً عن ظاهرة التآرجح على حلقة البنزين فإن فارق الطاقة يعرف بطاقة التآرجح.





«طاقة التآرجح» = الفرق بين القيمة الحقيقية والقيمة الافتراضية لـ  $\Delta H$

وبالتالي فإن الحلقة ذات الصيغة الأروماتية تخضع لتفاعلات الاستبدال حيث تحل مجموعة أو أكثر محل ذرة هيدروجين أو أكثر في الحلقة. وليس كما هو الحال في الأوليفينات والتي تخضع لتفاعلات الإضافة لأن تفاعلات الإضافة إن حدثت على حلقة البنزين تؤدي إلى تحطيم الصفة الأروماتية، وبالتالي فقد طاقة التآرجح التي تؤدي إلى استقرار البنزين. فمثلاً لو فاعلنا جزيء ٣-فينيل بروبين، والذي يحتوي على كل من جزيء البنزين وعلى أولفين، مع البروم (بدون وجود عامل مساعد) أو مع الهيدروجين والبلاتين عند درجات حرارة عادية نجد أن الإضافة تحدث فقط على جزيء الأولفين دون المساس بحلقة البنزين مما يؤكد ثبات حلقة البنزين.



## الخاصية الأروماتية

يوجد خواص جامعة لكل من المركبات الأروماتية وهي كما يلي :

١ - أن يحتوي المركب الأروماتي على شكل حلقي يحتوي على سحابة في مسار دائري من إلكترونات باي اللاموضعية فوق وتحت مستوى الحلقة ناتجة عن تداخل بين الإلكترونات الموجودة في مدارات P المتجاورة . بمعنى آخر لكي نحصل على سحابة إلكترونية في مسار دائري يجب ألا تكون الذرات في الحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة .

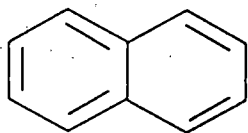
٢ - لكي يحصل أقصى تداخل بين مدارات P يجب أن تقع ذرات المركب الأروماتي على مستوى واحد .

٣ - تؤدي هذه السحابة من إلكترونات باي اللاموضعية إلى ثبات الحلقة الأروماتية وبالتالي فإن الحلقة ذات الصفة الأروماتية تخضع لتفاعلات الاستبدال بدلاً من تفاعلات الإضافة التي بدورها تؤدي إلى تدمير الصفة الأروماتية .

٤ - يجب أن تحتوي السحابة الإلكترونية على مجموع  $(4n + 2)$  من إلكترونات باي ، حيث  $n$  تساوي عددًا صحيحًا موجبًا أو صفرًا ، أي أنه يجب أن تحتوي على أعداد خاصة من هذه الإلكترونات مثل ٢ ، ٦ ، ١٠ ، وهكذا ، حتى يكون المركب أروماتياً ، وتسمى هذه القاعدة بقاعدة هوكل Huckel نسبة إلى مكتشفها وهي تعتمد على ميكانيكا الكم .

ففي حالة جزيء البنزين مثلاً نعتبر  $n$  يساوي واحدًا ، وبالتالي يصبح القانون  $4(1) + 2 = 6$  وهذا ينطبق على عدد إلكترونات باي في حلقة البنزين ، حيث إنه يوجد ستة إلكترونات باي . ويمكن تطبيق هذه القاعدة على المركبات الأروماتية التي تشمل أكثر من حلقة بنزين كالنفثالين (عشرة إلكترونات باي) والفينثرين (أربعة عشر إلكترون باي) . وكذلك فإن المركبات غير المتجانسة مثل البيرول والإندول وغيرها تعتبر

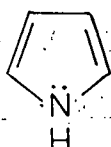
أروماتية مثلها مثل البنزين في خواصه . كما أن قاعدة هوكل تنطبق عليها حيث إن البيروول مثلاً يحتوي على ستة إلكترونات باي أربعة منها على مدارات 2 p لذرات الكربون الأربع وإثنان على مدار 2 p للذرة غير المتجانسة . كما أن هذه القاعدة تنطبق على المركبات الحلقية التي تحوي عددًا من ذرات الكربون يزيد أو يقل عن ست ذرات كما سنرى فيما بعد .



naphthalene

$$4(2) + 2 = 10 \pi \text{ en's}$$

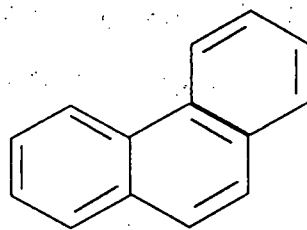
١٠ إلكترونات باي



pyrrole

$$4(1) + 2 = 6 \pi \text{ en's}$$

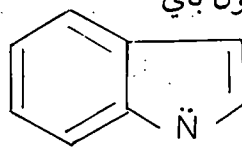
٦ إلكترونات باي



phenanthrene

$$4(3) + 2 = 14 \pi \text{ en's}$$

١٤ إلكترونات باي



indole

$$4(2) + 2 = 10 \pi \text{ en's}$$

١٠ إلكترونات باي

من جهة أخرى نجد أن مركب السيكلوأوكتاترائين cyclooctatetraene الذي يحتوي على ثمان إلكترونات باي يعتبر مركبًا غير أروماتي لأن قاعدة هوكل لا تنطبق عليه، حيث إنه لا يوجد عدد صحيح يمكن تعويضه عن الرمز n ، لكي نحصل على العدد ثمانية طبقًا للقاعدة  $4n + 2$  . لذلك نجد أن جزيء السيكلوأوكتاترائين يتفاعل مع البروم وبرمنجانات البوتاسيوم بالإضافة كما في حالة الأوليفينات . وقد بينت الأشعة السينية أن ذراته لا تقع على مستوى واحد، وكما نعرف أنه شرط أساسي للمركبات الأروماتية أن تقع ذراتها على مستوى واحد .

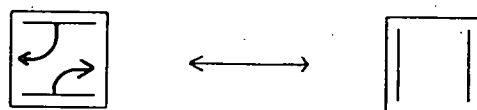




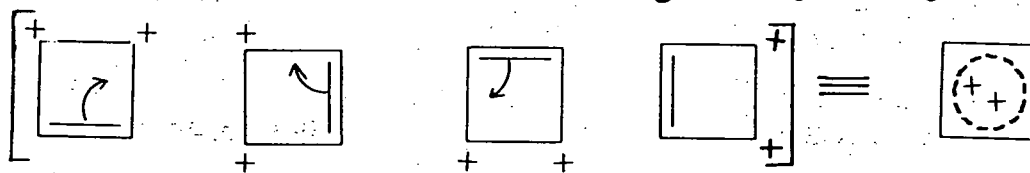
cyclooctatetraene

ذراته لا تقع في مستوى واحد

بالإضافة إلى ذلك فإن مركب السيكلوبيوتادايثين لا يعتبر مركباً أروماتياً بالرغم من وجود التآرجح وذلك بسبب عدم انطباق قاعدة هوكل، حيث إن عدد إلكترونات باي فيه تساوي أربعة.

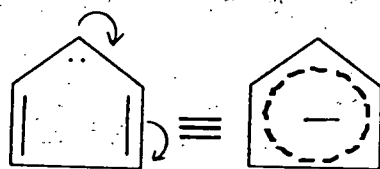


وهذا يفسر عدم ثبات مركب السيكلوبيوتادايثين حيث إنه لا يتم الحصول عليه إلا مبرداً في الأرجون الصلب عند - ٢٦٠ م. من ناحية أخرى فإنه يوجد أيونات تتمتع بثبات خاص وذلك لكونها مركبات أروماتية حيث تنطبق عليها قاعدة هوكل. وكمثال على ذلك أنيون سايكلوبنتادايثينيل.



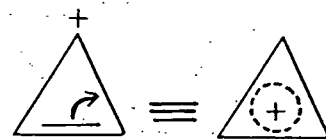
كاتيون سايكلوبنتادايثينيل الثنائي cyclobutenyl dication

$$4(0) + 2 = 2 \pi \text{ en's}$$



cyclopentadienyl anion

$$4(1) + 2 = 6 \pi \text{ en's}$$

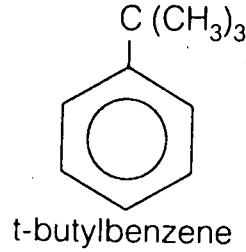
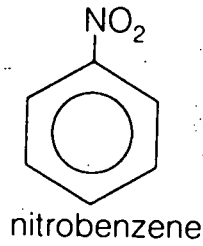
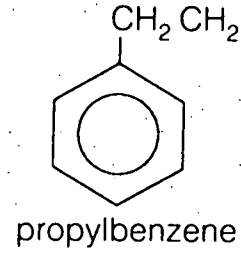
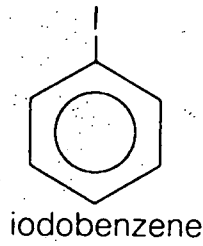
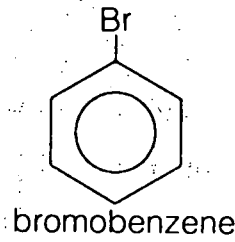


cyclopropenyl cation

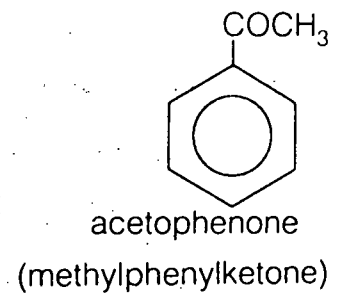
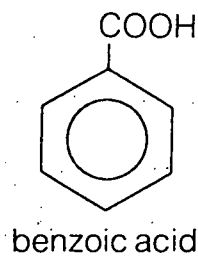
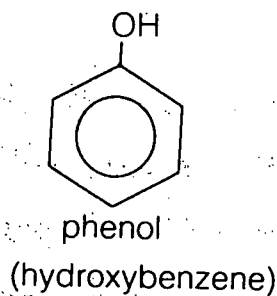
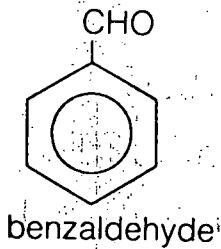
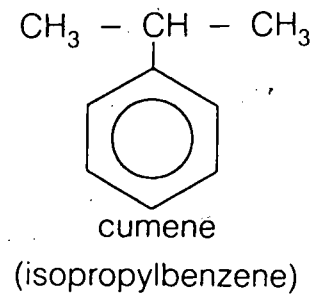
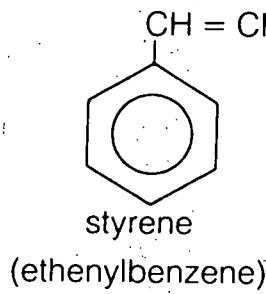
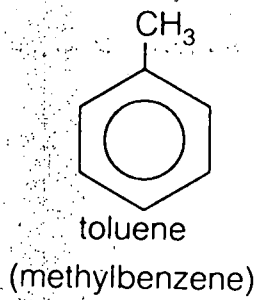
$$4(0) + 2 = 2 \pi \text{ en's}$$

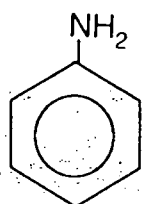
## تسمية مشتقات البنزين

قد تحمل حلقة البنزين مجموعة بديلة أو أكثر. فعند استبدال إحدى ذرات الهيدروجين بمجموعة، فقد جرت العادة بذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولاً ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين:

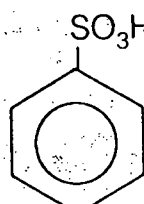


وقد تأخذ هذه المشتقات أسماء شائعة مثل:

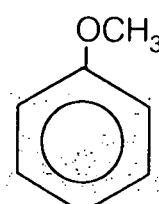




aniline  
(Aminobenzene)

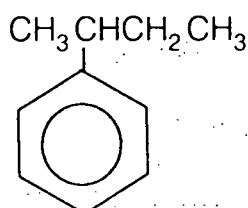


benzenesulfonic acid

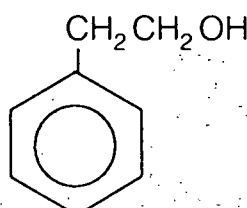


anisole  
(methoxybenzene)

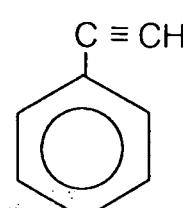
وفي بعض الأحيان يستحسن أن نعتبر حلقة البنزين هي المجموعة البديلة، وتأخذ الاسم فينيل phenyl خاصة إذا كانت المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليس لها اسم شائع أو بسيط.



2-phenylbutane

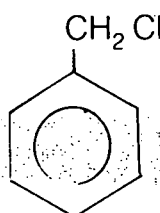


2-phenylethanol

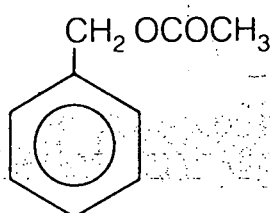


phenylacetylene

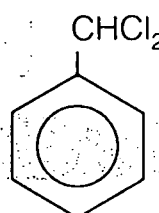
أما حين تستبدل ذرة هيدروجين واحدة في مجموعة ميثيل التولوين فتسمى تلك المجموعة بنزايل. وفي حالة استبدال ذرتي هيدروجين تسمى بنزال أما حين تستبدل ثلاث ذرات هيدروجين فتسمى بنزو.



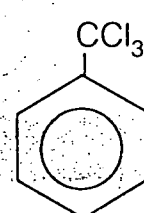
benzylchloride



benzylacetate



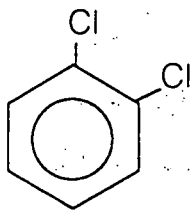
benzal chloride



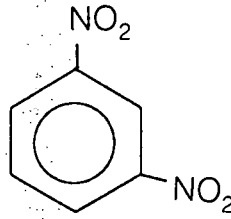
benzotrichloride

وعندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين استبداليتين فإنه يتوقع وجود ثلاثة مركبات تبعاً لترتيب هاتين المجموعتين على الحلقة. ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أورثو (o) وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة كربون واحدة المقطع ميتا (m) أما المجموعتان المتقابلتان فيطلق عليهما المقطع بارا (p) . وعندما تكون

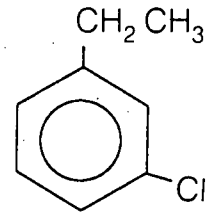
المجموعتان مختلفتين فتسميان بترتيب المجموعتين بالحروف الأبجدية، ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين أو قد تذكر مجموعة واحدة، ويختتم الاسم باسم مشتق البنزين، كما في الأمثلة الآتية:



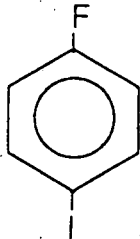
o-dichlorobenzene



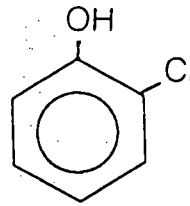
m-dinitrobenzene



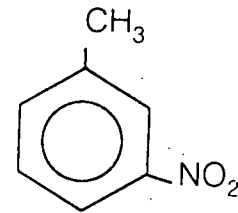
m-chloroethylbenzene



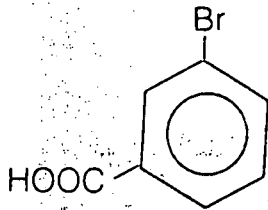
p-fluoriodobenzene



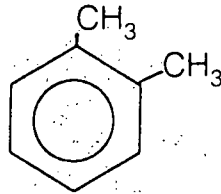
o-chlorophenol



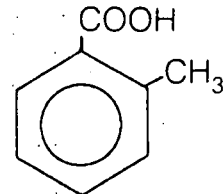
m-nitrotoluene



m-bromobenzoic acid

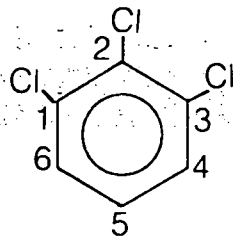


o-xylene

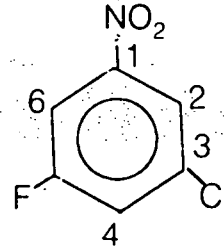
o-methylbenzoic acid  
(o-toluic acid)

أما إذا كانت هناك ثلاث مجموعات استبدالية أو أكثر فعندئذ نرقم حلقة البنزين

كما يلي:



1,2,3-trichlorobenzene

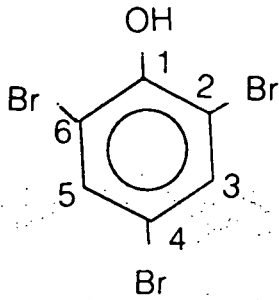


3-chlor-5-fluoronitrobenzene

(وليس 1,2,6-trichlorobenzene)

مجموعة النيترو يجب أن تقع على

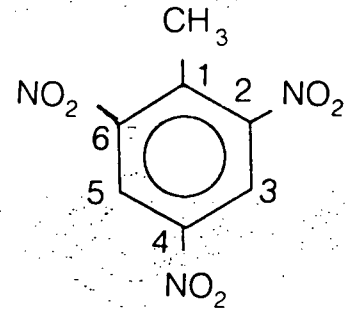
ذرة الكربون رقم ١



2,4,6-tribromophenol

مجموعة الفينول يجب أن تقع على

ذرة الكربون رقم ١



2,4,6-trinitrotoluene (TNT)

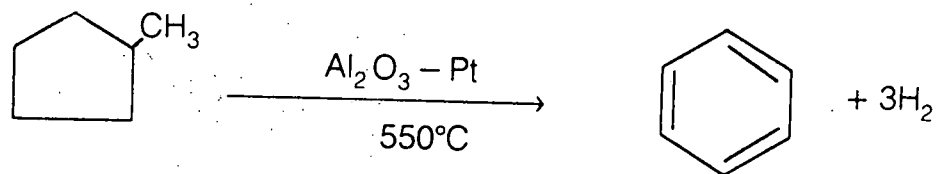
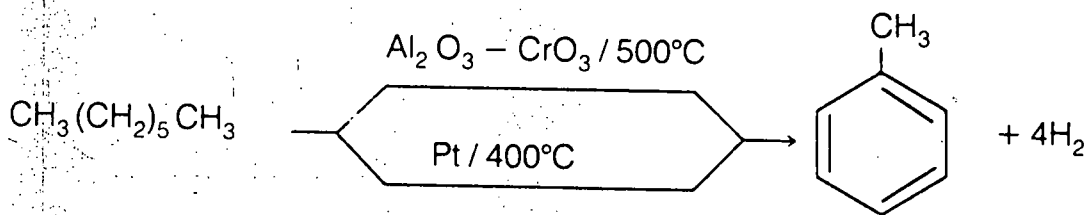
مجموعة الميثيل يجب أن تقع على

ذرة الكربون رقم ١

### مصدر المركبات الأروماتية

يوجد البنزين، مع غيره من المركبات العطرية مثل التولوين والزيلين والفينول وغيرها، في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير الاتلافي للفحم الحجري. وقطران الفحم هو الناتج من تكثف بعض الأجزاء المتطايرة عند التقطير الاتلافي للفحم في عدم وجود أكسجين الهواء.

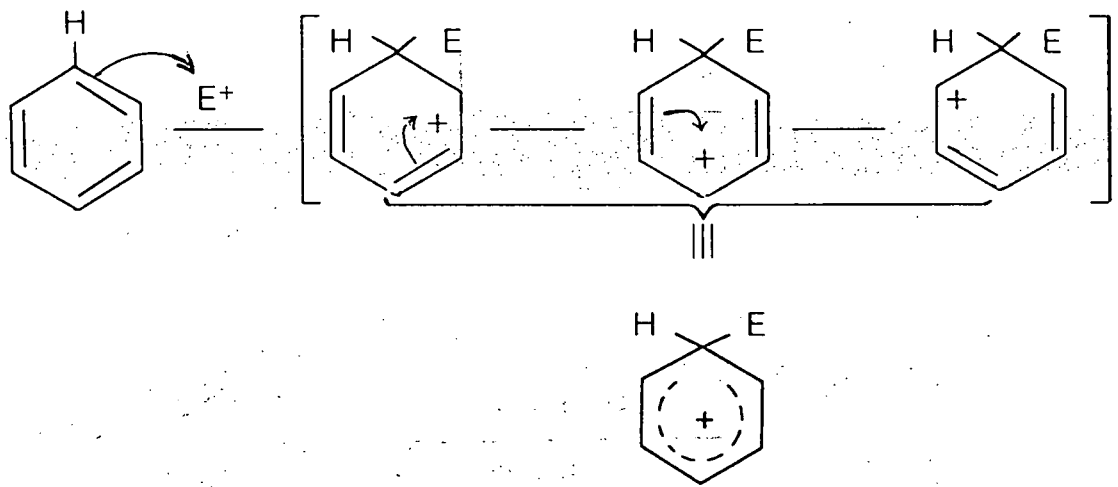
كما يمكن تحضير البنزين ومشتقاته من البترول بطريقة تحويل المركب الأليفاتي إلى مركب أروماتي، وذلك من معاملة جزء خاص من قطارة البترول بالتسخين في وجود عوامل مساعدة.



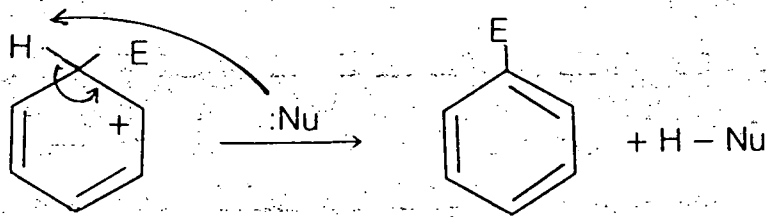
### الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي Electrophilic Aromatic Substitution

من أهم خواص المركبات الأروماتية خضوعها لتفاعلات الاستبدال بدلاً من تفاعلات الإضافة. فوجود سحابة من إلكترونات باي اللاموضعية على حلقة البنزين تجعل هذه الحلقة غنية بالإلكترونات. لذلك نتوقع أن تتفاعل حلقة البنزين مع المركبات التي لديها نقص في الإلكترونات والتي تسمى إلكتروفيلات (محببة للإلكترونات) electrophiles. لذلك فإن المركبات الأروماتية تخضع لتفاعلات استبدال إلكتروفيلية. وأهم هذه التفاعلات النيرة والهلجنة والسلفنة والألكلة والأسيلة.

وميكانية التفاعل متشابهة في التفاعلات المختلفة للاستبدال الأروماتي الألكتروفيلي حيث تشمل الخطوة الأولى معاملة الإلكتروفيل بعامل مساعد ليزيد الخاصية الإلكتروفيلية حيث يعمل العامل المساعد على استقطاب الإلكتروفيل وبالتالي يصبح قوياً لدرجة أنه يستطيع أن يتفاعل مع الحلقة الأروماتية الثابتة نسبياً مقارنة بالأولفينات. أما الخطوة الثانية فتشمل اقتراب الإلكتروفيل المستقطب من السحابة الإلكترونية الموجودة على الحلقة الأروماتية، وتكوين رابطة مع الكربون، وهذا يؤدي إلى نشوء شحنة موجبة على الحلقة. كما أن أيون الكربونيوم الناتج يمكن رسم ثلاث صيغ تأرجحية له والتي تؤدي إلى انتشار الشحنة الموجبة على ذرات الكربون المكونة لحلقة البنزين، وهذا يساعد على استقراره.



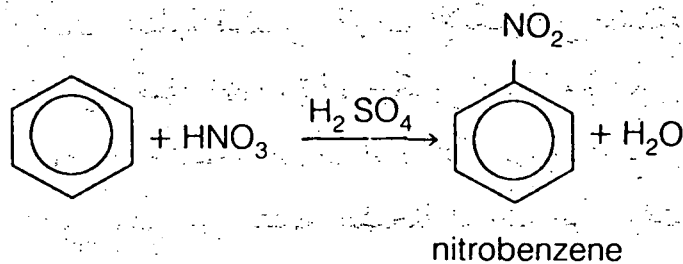
الخطوة الثالثة والأخيرة هي عملية انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل لكي نحصل على الناتج النهائي وتعود الصفة الأروماتية مرة أخرى.



وبشيء من التفصيل سنقوم بدراسة أهم تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية لحلقة البنزين.

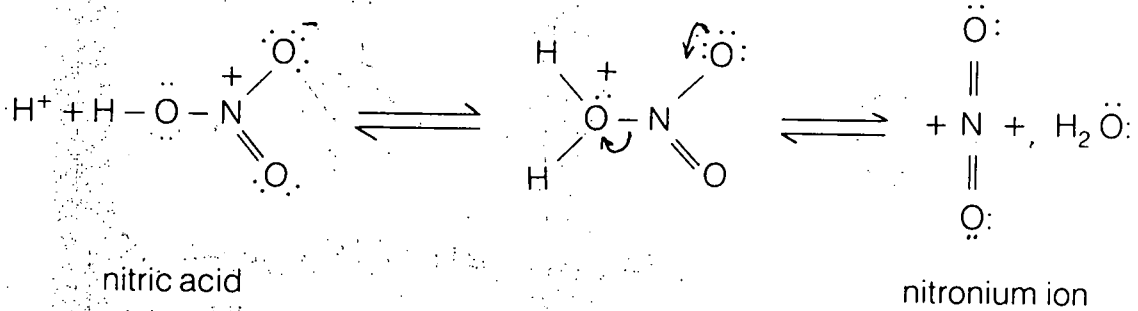
### ١ - نيترة حلقة البنزين

يتفاعل البنزين مع حمض النيتريك nitration في وجود حمض الكبريتيك كعامل مساعد ليعطي نيتروبنزين.

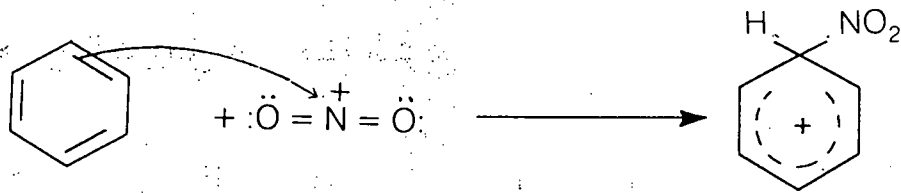


ولا تختلف ميكانية تفاعل النيترة عن الميكانية العامة للاستبدال الأروماتي الإلكتروني ويمكن تلخيصها كالتالي:

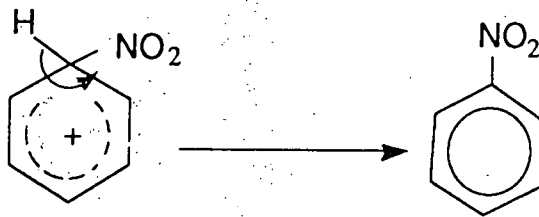
١- توليد الإلكتروني.



ب - هجوم إلكتروني على حلقة البنزين.



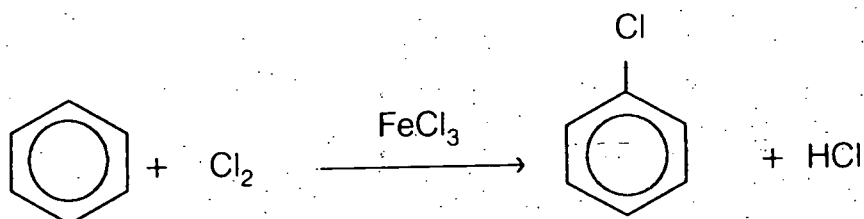
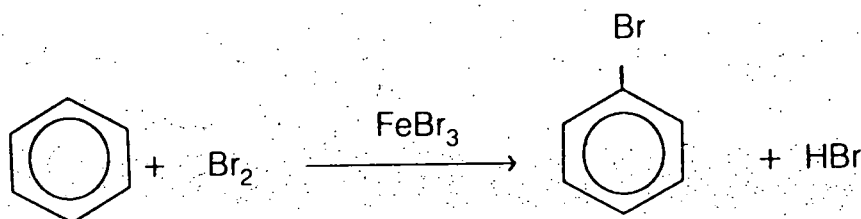
ج - انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي.



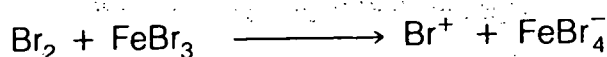
٢ - هلجنة حلقة البنزين Halogenation

يتفاعل البروم والكلور مع حلقة البنزين في وجود عامل مساعد مثل هاليد الحديد ليعطي برومو بنزين وكلورو بنزين على التوالي.

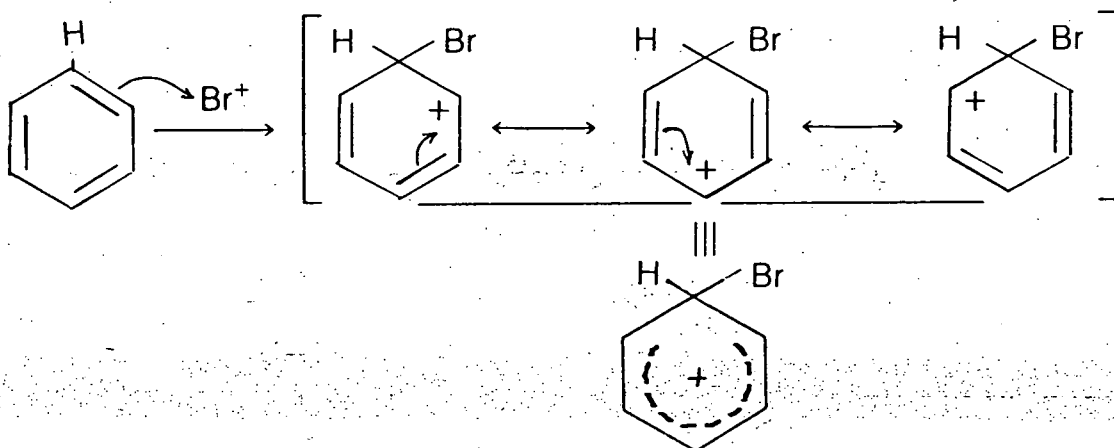




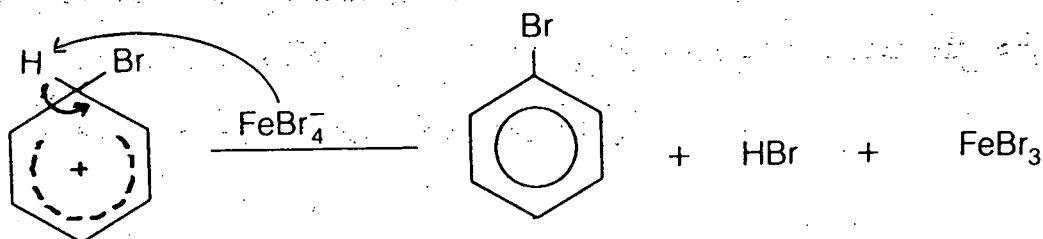
يمكن تلخيص ميكانية التفاعل السابق كالآتي:  
 ١- توليد الإلكتروفيل.



ب- هجوم إلكتروفيلي على حلقة البنزين.



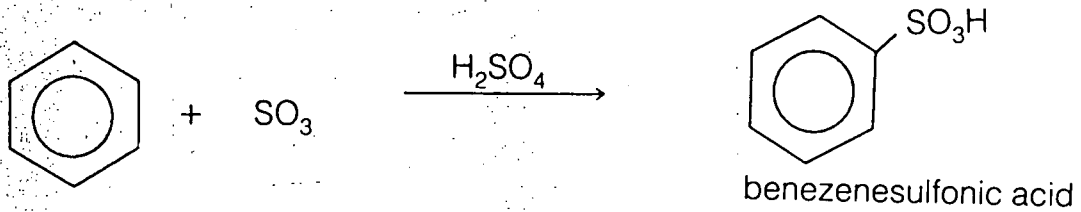
ج- انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي.



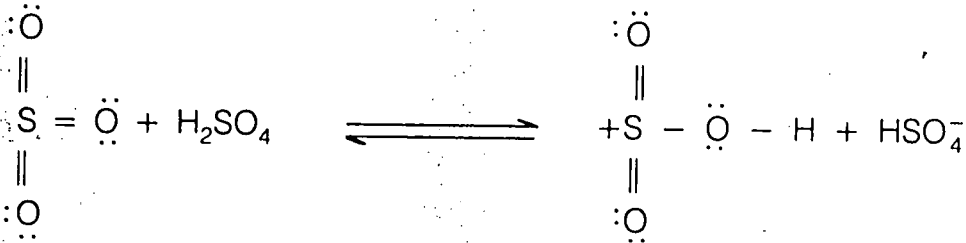
وتجدر الإشارة إلى أن مركب فلوروبنزين وأيودوبنزين لا يمكن تحضيرهما بالطريقة السابقة. ولكن يمكن تحضيرهما بطرق أخرى سوف نتعرض لها في الأبواب القادمة.

### ٣ - سلفنة حلقة البنزين Sulfonation

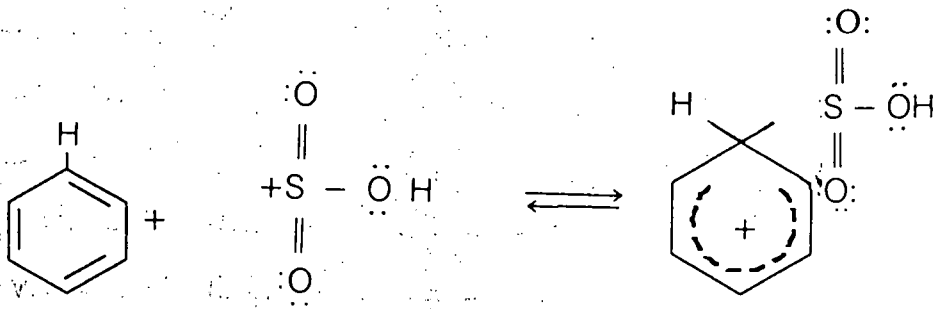
يتفاعل البنزين مع حمض الكبريتيك المدخن الغني بثالث أكسيد الكبريت ليعطي حمض بنزين سلفونيك.



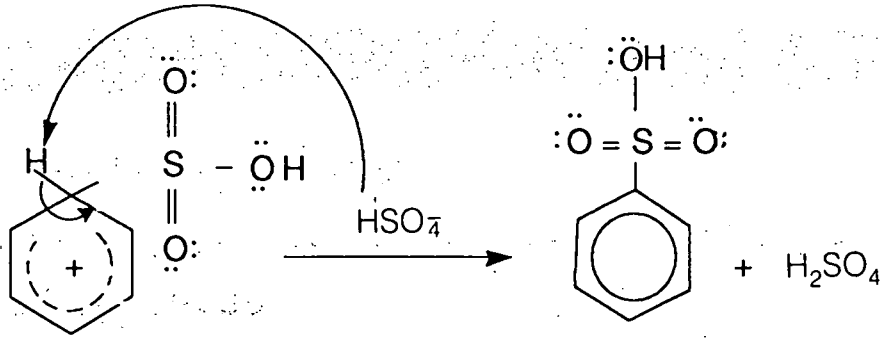
كما يمكن تلخيص ميكانية التفاعل السابق كالاتي:  
١ - توليد الإلكتروفيل.



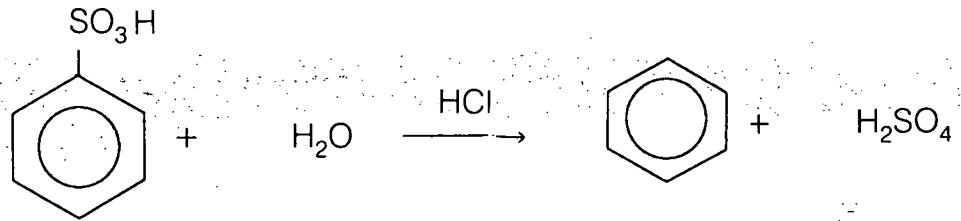
ب - هجوم إلكتروفيلي على حلقة البنزين:



ج - انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي .

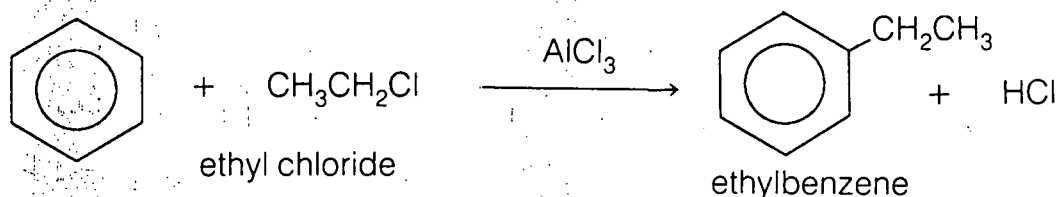


كما هو واضح في ميكانية تفاعل السلفنة أنه تفاعل عكسي، لذلك يمكن إزاحة مجموعة السلفون بواسطة الحموض المخففة. هذا يعتبر أيضاً تفاعل استبدال أروماتي إلكتروفي حيث أستبدلت هذه المرة مجموعة السلفون بواسطة البروتون.

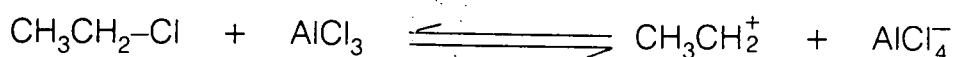


٤ - ألكلة حلقة البنزين (تفاعل فريدل - كرافتس)

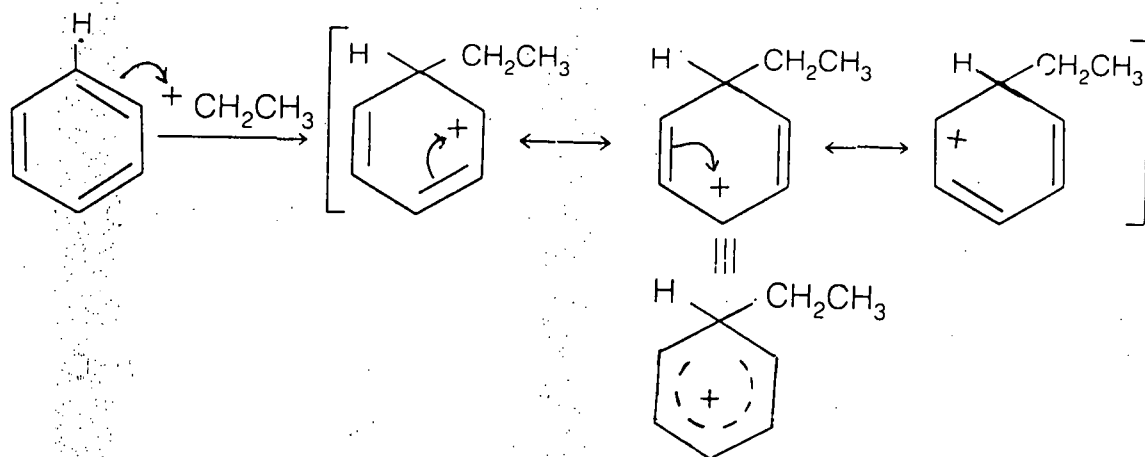
يتفاعل هاليد الألكيل مع البنزين في وجود كلوريد الألومنيوم كعامل مساعد ليعطي ألكيلات البنزين. ويستعمل كلوريد الألومنيوم كعامل مساعد لأن المدار الخارجي للألومنيوم يحتوي على ستة إلكترونات فقط، وبالتالي فإنه يسعى للحصول على زوج من الإلكترونات من ذرة هالوجين هاليد الألكيل. وتعتمد ذرة الهالوجين إلى أن تجذب إليها الزوج الإلكتروني الرابط بينها وبين ذرة الكربون مما يولد قطبية موجبة على ذرة الكربون، وهذا يعني أن كلوريد الألومنيوم يزيد من الخاصية الإلكترونية لذرة كربون المجموعة الألكيلية في هاليد الألكيل، وبالتالي يستطيع مهاجمة حلقة البنزين. وقد سمي هذا التفاعل باسم عالين كشف كل منهما، على حده، هذا التفاعل في العام نفسه (١٨٧٧م)، وهما العالمان فريدل الفرنسي وكرافتس الأمريكي.



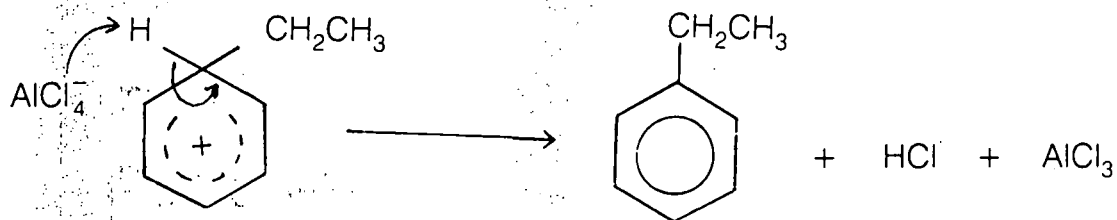
ويمكن تلخيص ميكانية التفاعل السابق كالآتي:  
 ١- توليد الإلكتروفيل .



ب - هجوم إلكتروفيلي على حلقة البنزين .

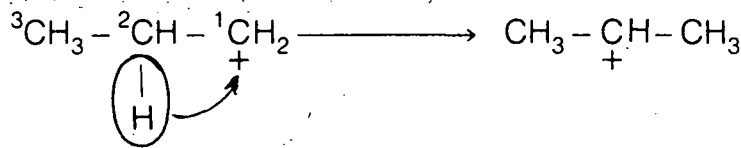


ج - انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي .

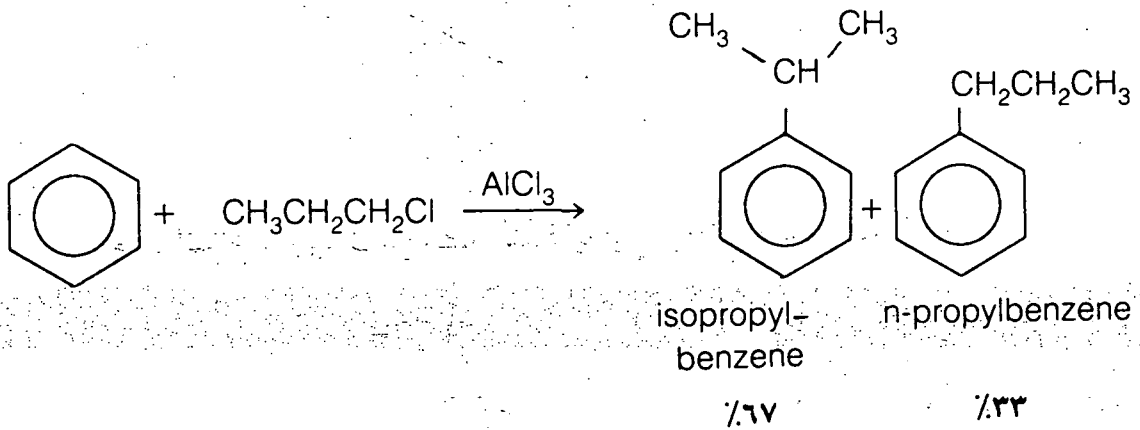


نجد أن الإلكتروفيل في التفاعل السابق هو أيون الكربونيوم (أيون الكربون الموجب)، وكما هو معلوم أن أيونات الكربونيوم هي أيونات غير ثابتة، لذلك فإنها معرضة لعملية تحول موضعي لكي تصل إلى حالة أكثر ثباتاً، حيث إنه يزداد ثبات

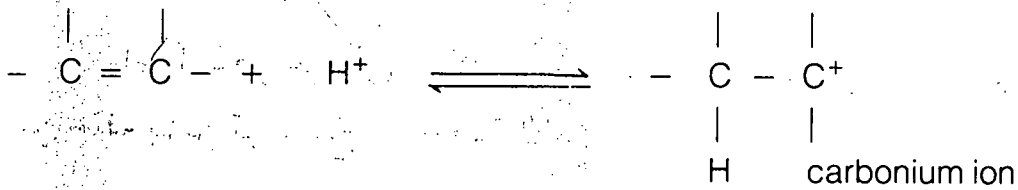
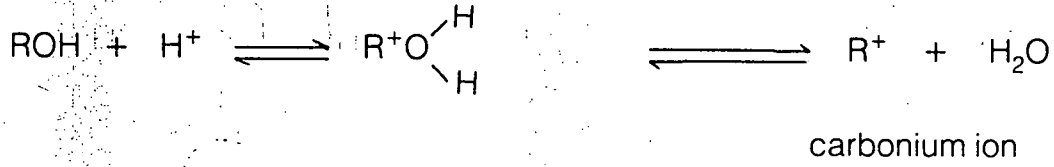
أيونات الكربونيوم كلما ازداد عدد المجاميع الألكيلية المرتبطة بذرة الكربون التي تحمل الشحنة الموجبة. وقد وجد بالفعل أنه قد تحدث عملية تحول موضعي في تفاعلات ألكلة فريدل-كرافتس وهذا مما يجد من استعمالها مع المجموعات القابلة لعملية التحول الموضعي. وكمثال على ذلك فإن ألكلة البنزين بواسطة كلوريد البروبيل النظامي في وجود كلوريد الألومنيوم تعطي خليطاً من بروبييل البنزين النظامي وأيزوبروبييل البنزين. ويمكن تفسير ذلك التفاعل بأن كاتيون البروبيل النظامي يحصل له تحول موضعي إلى كاتيون الأيزوبروبيل الأكثر ثباتاً، حيث تهجر ذرة الهيدروجين مع إلكتروناتها من ذرة الكربون رقم (٢) إلى ذرة الكربون رقم (١)



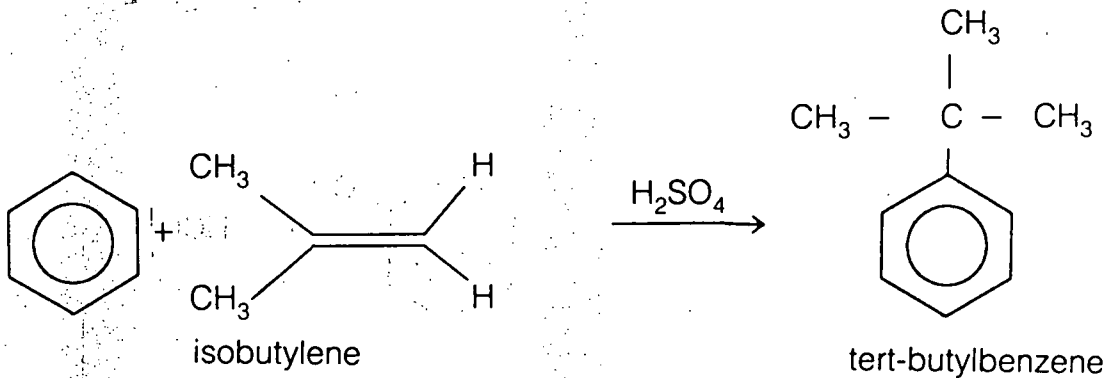
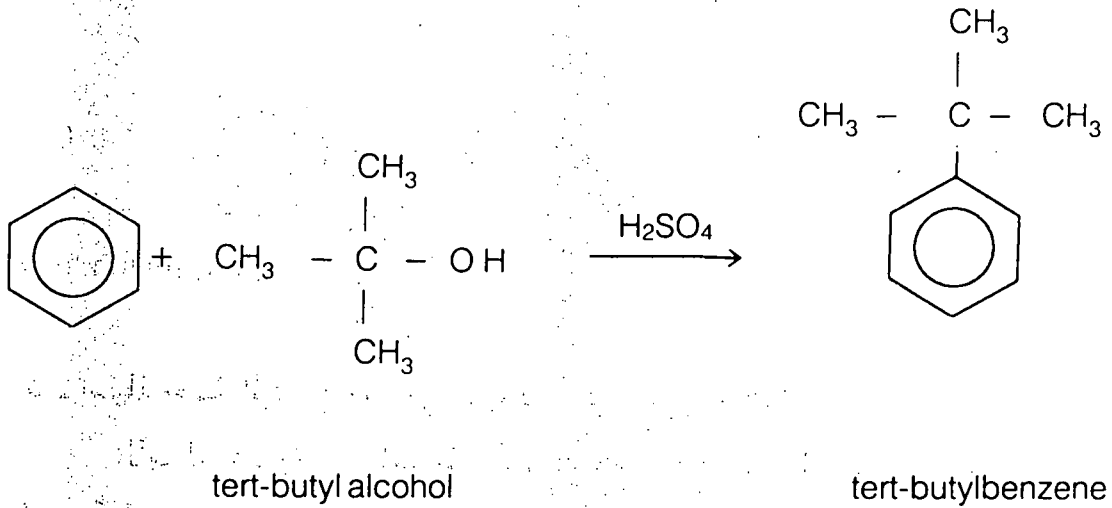
وبذلك يكون الألكتروليل الجديد هو كاتيون الأيزوبروبيل الذي يهاجم حلقة البنزين كما سبق ميكانية الألكلة بواسطة كلوريد الأثيل.

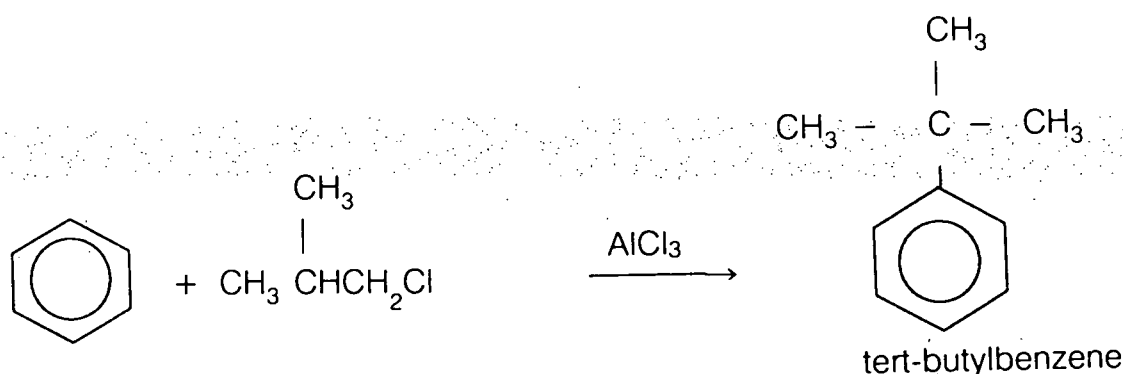


ولكن لا يزال بالإمكان تحضير المركبات التي يحصل على كاتيوناتها تحول موضعي مثل بروبييل البنزين النظامي بواسطة أسيلة فريدل-كرافتس، ثم اختزال الناتج كما سنرى فيما بعد. وتجدر الإشارة إلى أنه بالإمكان الحصول على أيون الكربونيوم الموجب بطرق أخرى، مثل معاملة الكحولات أو الألكينات بالحموض.

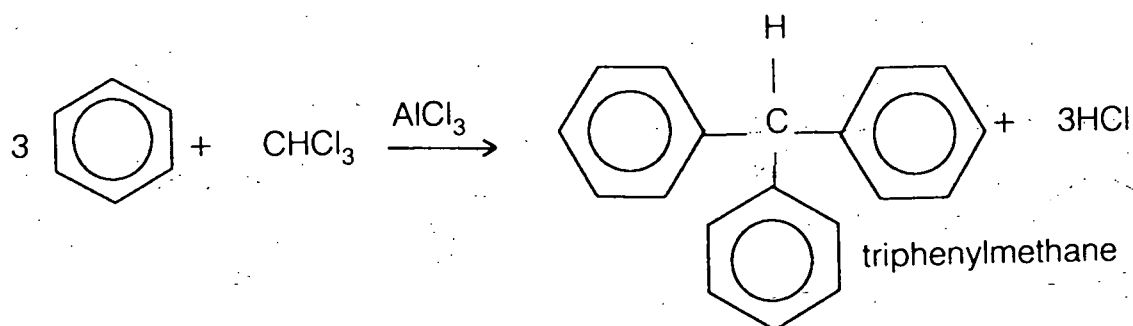
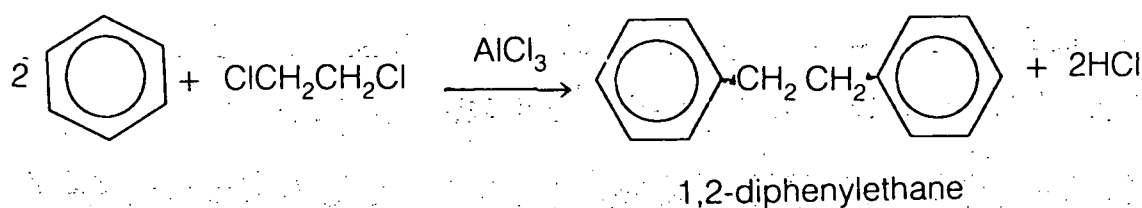


وبالرجوع إلى ميكانية الألكلة السابقة يتضح أن الكحولات والألكينات في وجود الحموض، تتفاعل مع حلقة البنزين لتعطي نواتج مشابهة لألكلة فريدل-كرافتس.

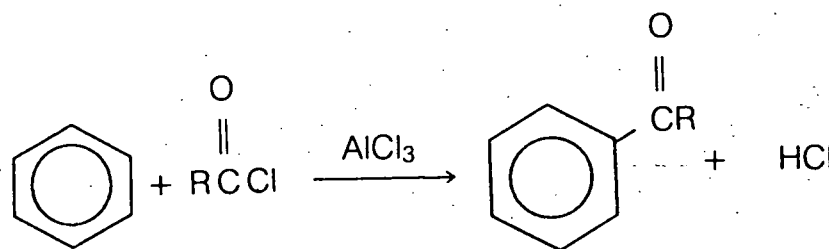




وأخيراً يمكن عن طريق ألكلة فريدل - كرافتس تحضير مركبات تحتوي على أكثر من حلقة بنزين كما يتضح من الأمثلة الآتية:

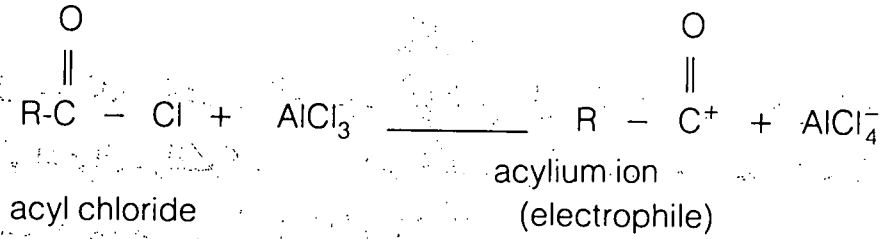


٥ - أسيلة حلقة البنزين (تفاعل فريدل - كرافتس) Acylation  
 الأسيلة عبارة عن تفاعل البنزين مع هاليد الأسيل بدلاً من هاليد الألكيل للحصول على كيتون.

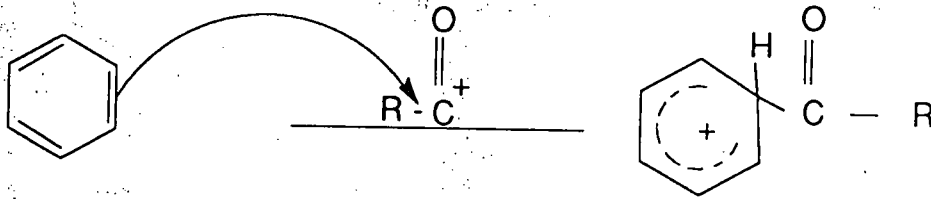


لا تختلف ميكانية أسيلة البنزين عن ميكانية تفاعلات الاستبدال الأروماتي  
الالكتروفيلي السابقة:

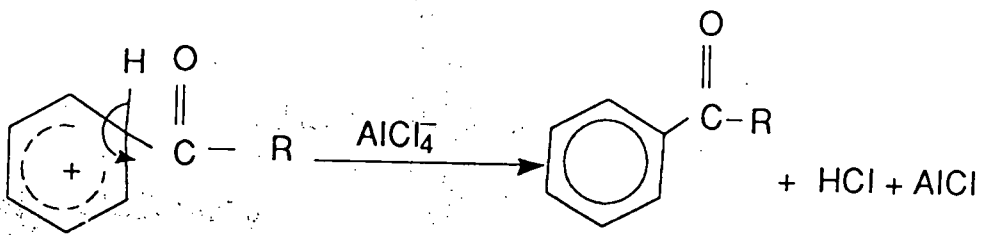
١- توليد الإلكتروفيل .



ب - هجوم إلكتروفيلي على حلقة البنزين .

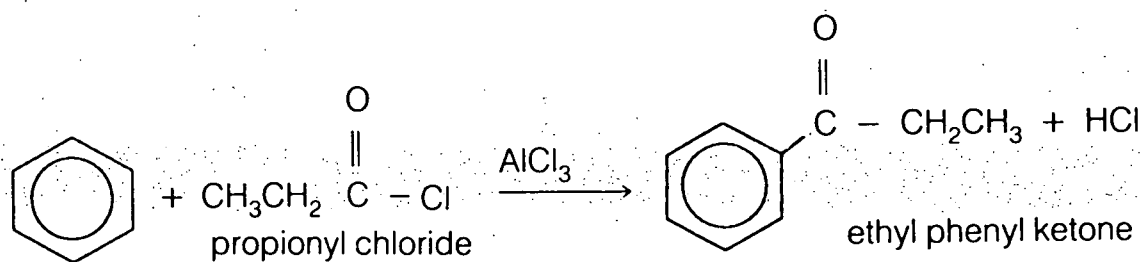


ج - انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي .

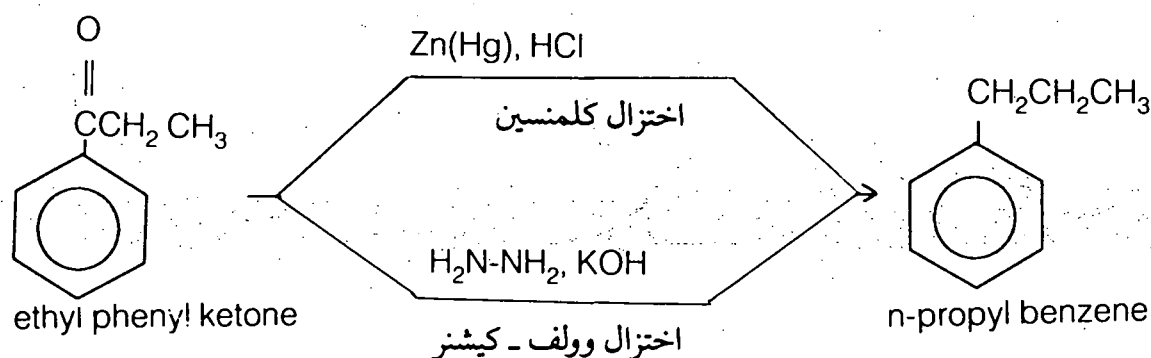


نجد أن تفاعلات أسيلة فريدل - كرافتس لها فائدة كبيرة لأن أيون أسيلينيوم لا يحصل له في العادة تحول موضعي ، كما هو الحال في أيون الكربوتيوم الناتج في تفاعل الألكلة السابق .





هذا ويمكن اختزال الكيتون الناتج إلى هيدروكربون عن طريق اختزال كلمنسن أو اختزال وولف كيشنر. وبذلك يمكن بهذه الطريقة تحضير الكيالات البنزين التي يعصب تحضيرها عن طريق الألكلة المباشرة.

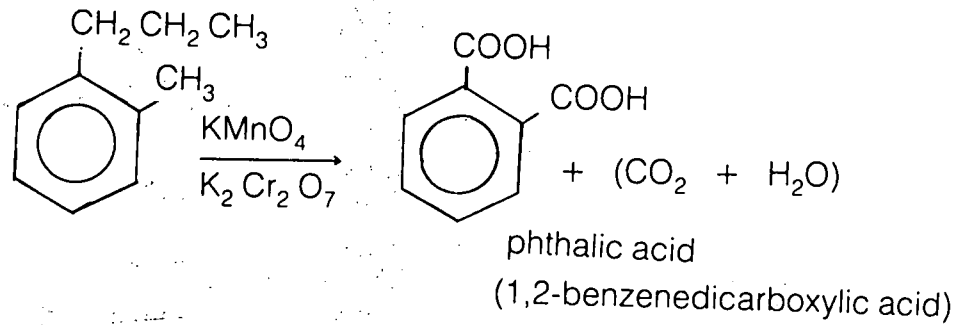
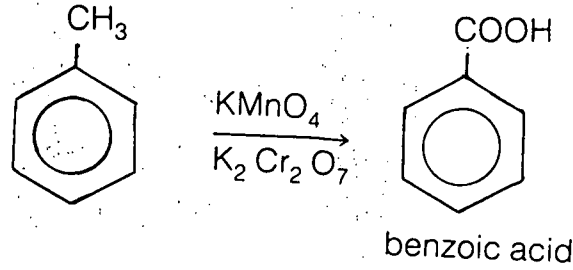


## تفاعلات ألكيالات البنزين

أولاً: تفاعل السلسلة الجانبية

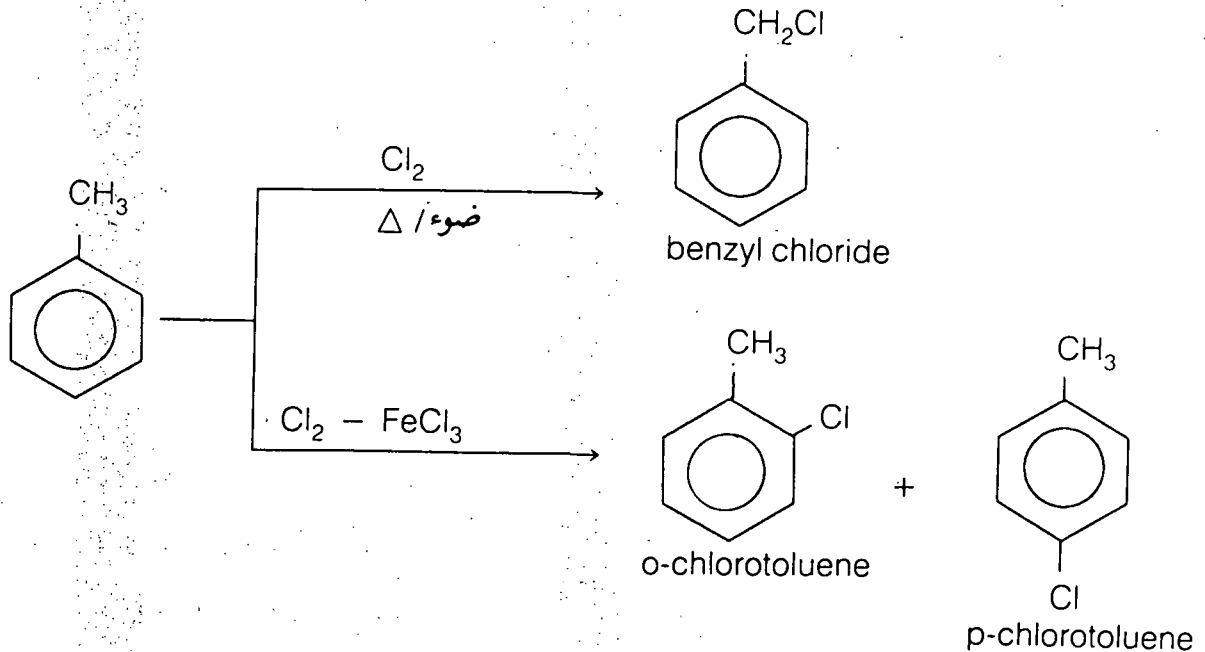
### ١- أكسدة السلسلة الجانبية

بالرغم من أن حلقة البنزين وكذلك الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة صعبة التأكسد بواسطة برمنجانات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم إلا أن حلقة البنزين تجعل السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية. وبغض النظر عن طول السلسلة الجانبية فإن الناتج هو حمض البنزويك وإذا تعددت المجموعات الألكيلية المرتبطة بحلقة البنزين فإن كلاً منها تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية.



### ب - هلجنة السلسلة الجانبية

بما أن ألكيلات البنزين تحتوي على جزء أليفاتي وجزء أروماتي، فإننا نتوقع أن يخضع الجزء الأليفاتي (السلسلة الألكيلية الجانبية) لتفاعلات استبدال جذور حرة، وهي التفاعلات المميزة للألكانات، وذلك في وجود الضوء والحرارة لتوليد الجذور الحرة (ذرات الهالوجين)، بينما يخضع الجزء الأروماتي لتفاعلات الاستبدال الأروماتي

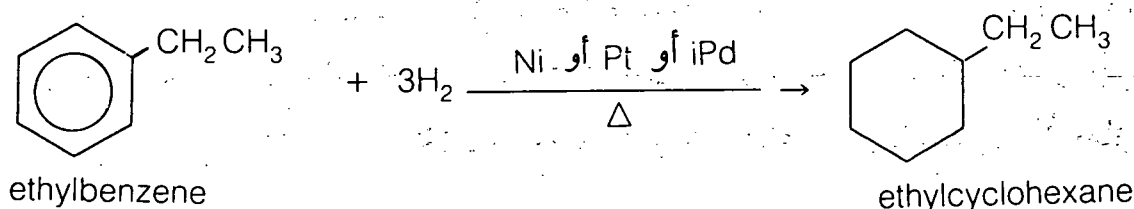


الإلكتروفيلي، كما في حالة البنزين وذلك في وجود حموض لويس كعوامل مساعدة. وبذلك يمكن أن نتحكم في توجيه الهالوجين عن طريق اختيار الظروف المناسبة، فمثلاً عند إمرار غاز الكلور في التولوين المغلي في وجود الضوء يتم الإحلال على السلسلة الجانبية أما في غياب الضوء وفي وجود كلوريد الحديد كعامل مساعد يتم الإحلال على حلقة البنزين.

ثانياً: تفاعلات تقع على حلقة البنزين

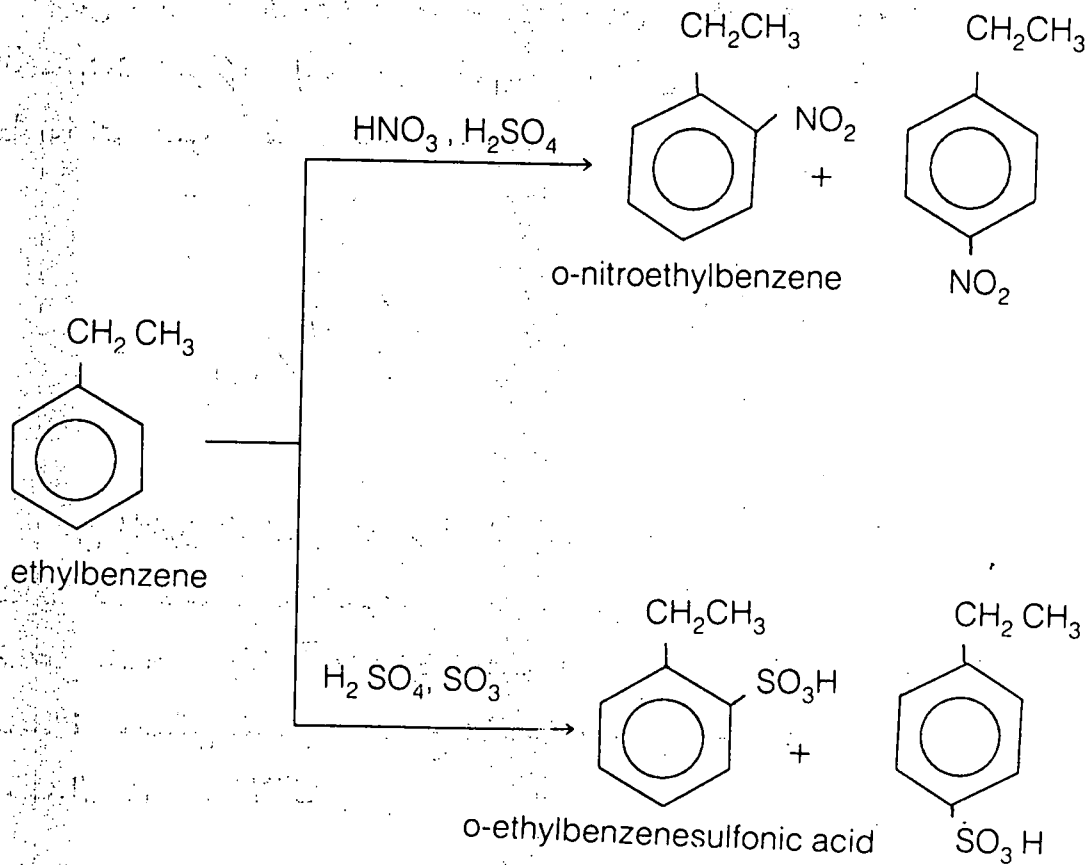
#### ١- هدرجة الكيالات البنزين

يمكن هدرجة الكيالات البنزين كما هو الحال في البنزين، وذلك في وجود عامل مساعد مثل النيكل والبلاديوم والبلاتين، ليعطي ألكيل سيكلوهكسان. فمثلاً يمكن هدرجة إيثيل بنزين إلى إيثيل سيكلوهكسان.



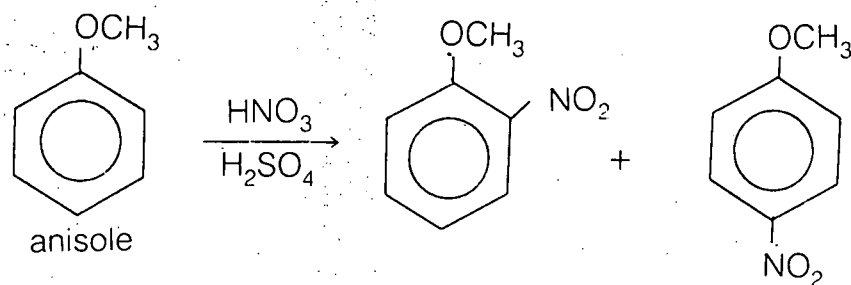
#### ب- الاستبدال الأروماتي الإلكتروني

تخضع الكيالات البنزين لكل تفاعلات الاستبدال الإلكتروني التي تحدث مع البنزين مثل هلجنة الحلقة كما في المثال السابق، وكذلك نيرة وسلفنة وألكلة الحلقة كما هو الحال في البنزين، إلا أن هذه التفاعلات تتم بسهولة أكثر في حالة الكيالات البنزين عنها في البنزين. زد على ذلك أن مجموعة الألكيل توجه الإلكترونيات إلى المواضع أورثو وبارا، وسبب ذلك هو وجود مجموعة الألكيل التي تتميز بدفعها للسحابة الإلكترونية للحلقة كما سيتضح لنا في الموضوع القادم.

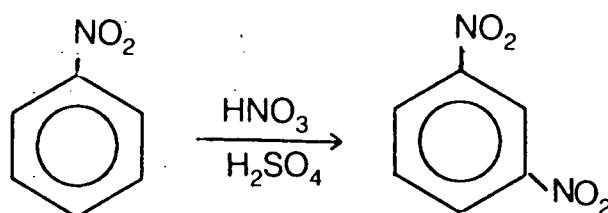


### الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين

لقد درسنا سابقاً تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي على حلقة البنزين، وذلك لتحضير مشتقات البنزين الأحادية المختلفة. وكما أن البنزين يخضع لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي، فإن مشتقاته الأحادية هي الأخرى تخضع للتفاعلات نفسها. فمثلاً يمكن نيترة الانيزول بأستعمال خليط حامض النتريك والكبريتيك المركزين ليتكون خليط من أورثو وبارا نيتروانيزول. كما أن نيترة الانيزول بهذه الطريقة تتم بشكل أسرع من نيترة البنزين.

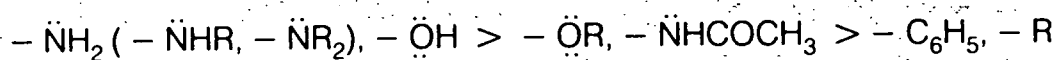


من ناحية أخرى نجد أن مركب نيتروبنزين يتفاعل مع خليط حمض النيتريك والكبريتيك المركزين مكوناً ميتا-ثنائي نيتروبنزين. كما أن نيترة النيتروبنزين بهذه الطريقة تتم بصورة أبطأ من نيترة البنزين.



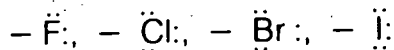
من المثالين السابقين يتضح لنا أنه عند مهاجمة الكواشف الإلكتروليفية لحلقة البنزين فإن المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليست المسؤولة فحسب عن سرعة التفاعل ونشاطه، ولكنها تحدد أيضاً الموقع الذي يتم عليه إحلال المجموعة البديلة الجديدة. ويمكن تقسيم المجاميع الاستبدالية من ناحية توجيه وتنشيط تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروليفي إلى ثلاثة أقسام:

١ - مجاميع منشطة وتعمل على توجيه الإلكتروليفيات للموضعين أورثو- وبارا، وتشمل كلاً من المجاميع الآتية مرتبة حسب قوة تأثيرها في التوجيه وتنشيط التفاعل:

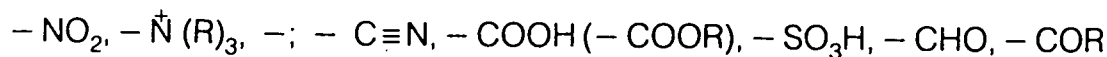


حيث إن (R) عبارة عن مجموعة ألكيلية.

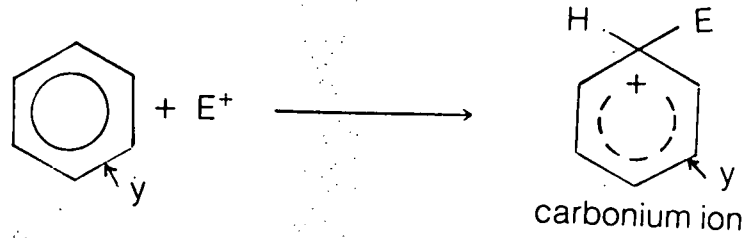
٢ - مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروليفيات للموضعين أورثو- وبارا وتشمل الهالوجينات.



٣ - مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروليفيات للموضع ميتا. وتشمل كلاً من المجاميع الآتية:



ويمكن تفسير ظاهرة الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين بالنظر إلى طبيعة المجموعة الاستبدالية المتصلة بحلقة البنزين فيما لو كانت تزيد أو تقلل الكثافة الإلكترونية على الحلقة عن طريق ضخ أو سحب السحابة الإلكترونية على الحلقة سواء بالتأثير التحريضي الناتج عن الفرق في السالبة الكهربائية بين الذرات أو بالتأثير التآرجحي الناتج عن تغير موضع إلكترونات باي عن طريق التآرجح. حيث إن المجموعة التي تعطي إلكترونات تعمل على ثبات أيون الكربونيوم الناتج عن الهجوم الإلكتروني لأنها تساهم جزئياً في معادلة شحنته الموجبة، وبالتالي تنشط الحلقة تجاه الإحلال (الاستبدال) الإلكتروني. بينما المجموعة التي تجذب الإلكترونات تعمل على عدم ثبات أيون الكربونيوم لإسهامها في زيادة شحنته الموجبة، وبالتالي تثبط الحلقة تجاه الإحلال الإلكتروني.

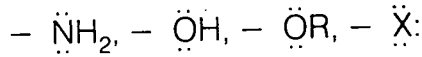


Y : «تعطي إلكترونات، وبالتالي تعمل على ثبات أيون الكربونيوم لذلك تنشط الحلقة تجاه الإحلال الأروماتي الإلكتروني».

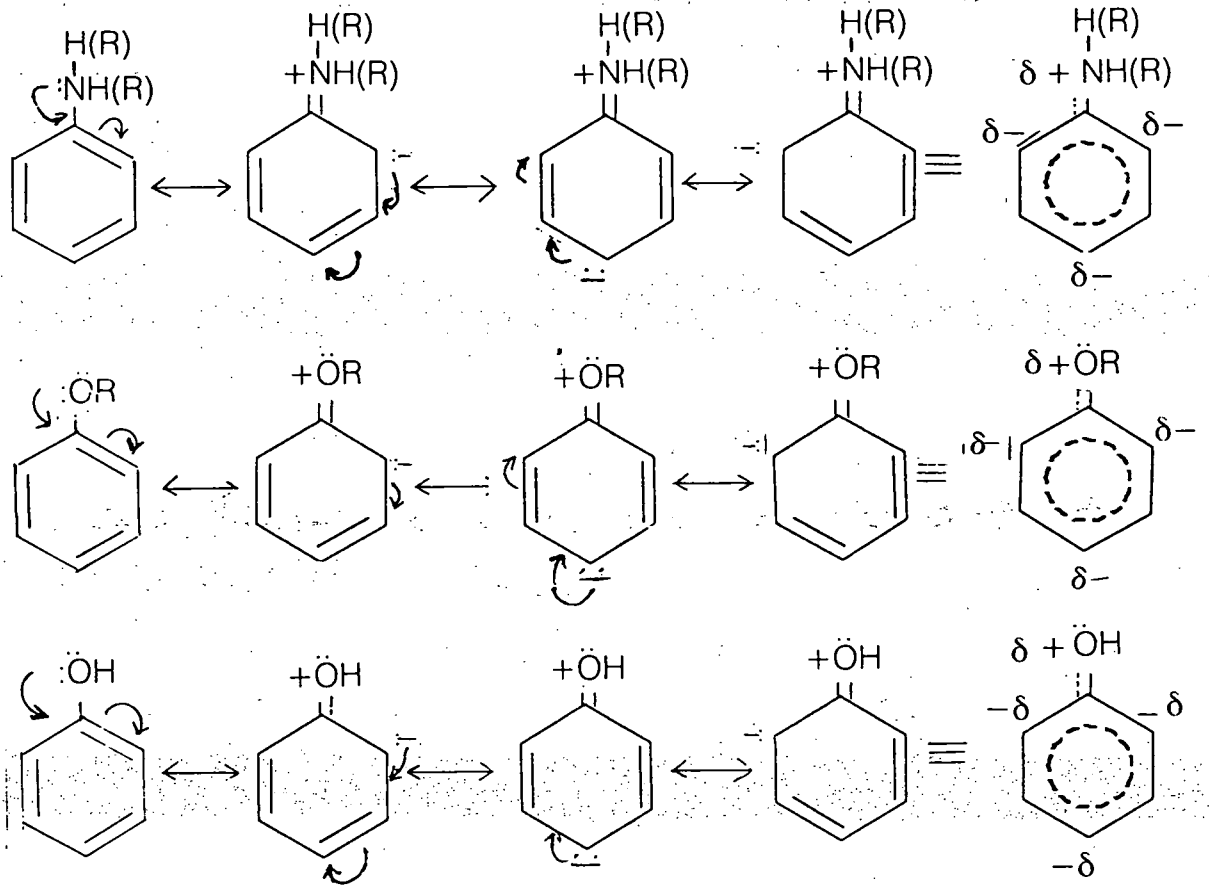


X : «تجذب إلكترونات، وبالتالي تعمل على عدم ثبات أيون الكربونيوم، وبالتالي تثبط الحلقة تجاه الإحلال الأروماتي الإلكتروني».

المجاميع التي تعطي إلكترونات عن طريق التأثير التآرجحي تحتوي على زوج أو أكثر من الإلكترونات الحرة (غير المشاركة) على الذرة المتصلة مباشرة بحلقة البنزين مثل:

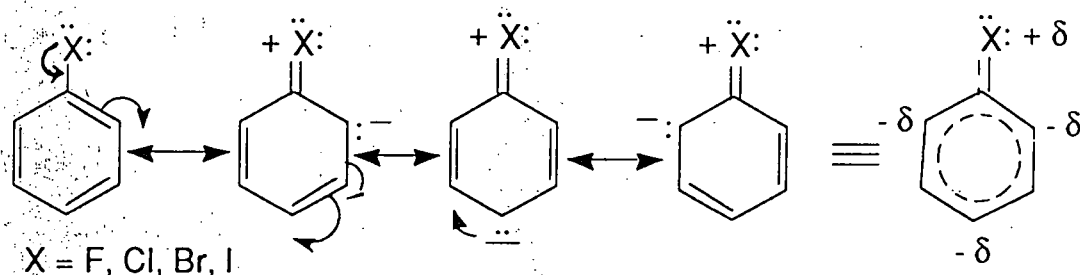


وهذه المجاميع توجه إلى الموقعين أورثو- وبارا، كما يتضح من الأشكال التآرجحية الآتية:

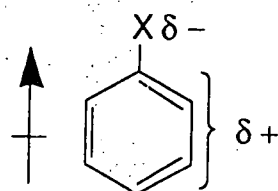


فلاحظ من إسهام التراكيب المختلفة السابقة أن التأثير الإلكتروني أصبح متمركزاً في مواضع الأورثو- والبارا نتيجة التآرجح مع الزوج الإلكتروني الحر للبدليل الموجود أصلاً في حلقة البنزين. فعندما يُهاجم الكاشف الإلكتروني مشتق البنزين المعطى للإلكترونات فسيوجه الإلكتروني إلى المواقع أورثو وبارا، حيث إنها هي المواقع المتخمة بالإلكترونات. كما تؤدي زيادة الكثافة الإلكترونية على حلقة البنزين إلى سرعة

معدل تفاعل الاستبدال الإلكتروليفي. لذلك نجد أن سرعة معدل الاستبدال في الفينول أسرع منها في حالة البنزين. فبرومة الفينول لا تحتاج إلى وجود عامل مساعد بل وقد يستلزم التخفيف بالماء للحد من عنف التفاعل، ويتم الاستبدال بسهولة نظراً للكثافة الإلكترونية العالية على الحلقة. هناك مجاميع أخرى تتصرف مثل مجموعة هيدروكسيل الفينول في كونها مانحة للإلكترونات وتوجه الإلكتروليفات إلى موضعي الأورثو والبارا ويتم فيها الاستبدال بمعدل أسرع مما هو في حالة البنزين نفسه، وتختلف هذه المجاميع في تأثيرها لقوة توجيهه باختلاف طبيعتها مثل مجموعة الأثير والأمين. ويستثنى من ذلك الهالوجينات فهي توجه أيضاً للمواضع أورثو وبارا ولكن بسرعة التفاعل الإلكتروليفي أقل مما هي في البنزين، أي تعمل على تثبيط حلقة البنزين، وسبب ذلك أن الهالوجينات تعمل على جذب الإلكترونات خارج حلقة البنزين نتيجة للسالبية الكهربية العالية للهالوجينات، وهذا ما يعرف بالفعل التحريضي السالب. نجد أن الفعل التحريضي السالب للهالوجينات يعمل على تكثيف الشحنة الموجبة على أيون الكربونيوم الناتج من الهجوم الإلكتروليفي على الحلقة. لذلك يجعل أيون الكربونيوم أقل ثباتاً. وبالتالي يعمل الهالوجين على إبطاء التفاعل. ولكن الهالوجين في الوقت نفسه يعطي إلكترونات للحلقة نتيجة التأثير التآرجحي، وبذلك يوجه الإلكتروليفات إلى المواقع أورثو وبارا. ويمكن تلخيص ذلك في أن الهالوجين يثبط



«التأثير التآرجحي للهالوجينات»



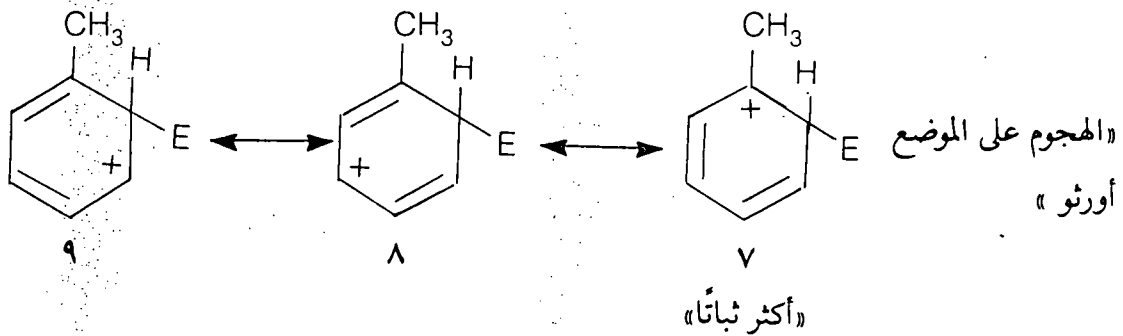
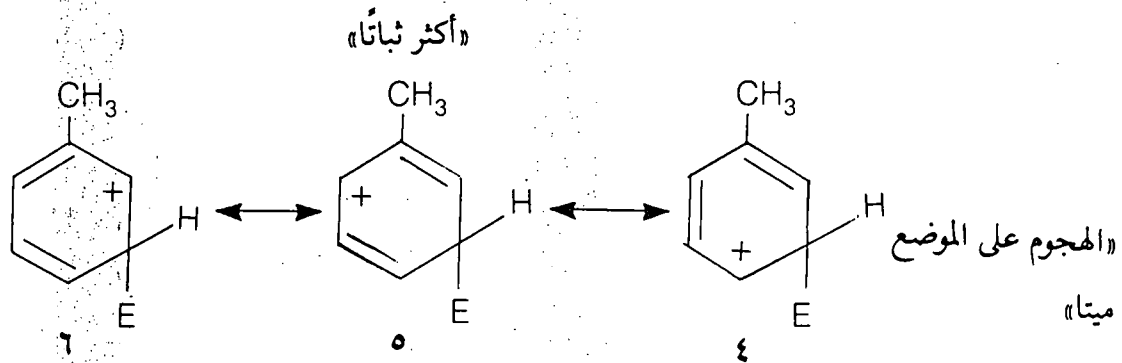
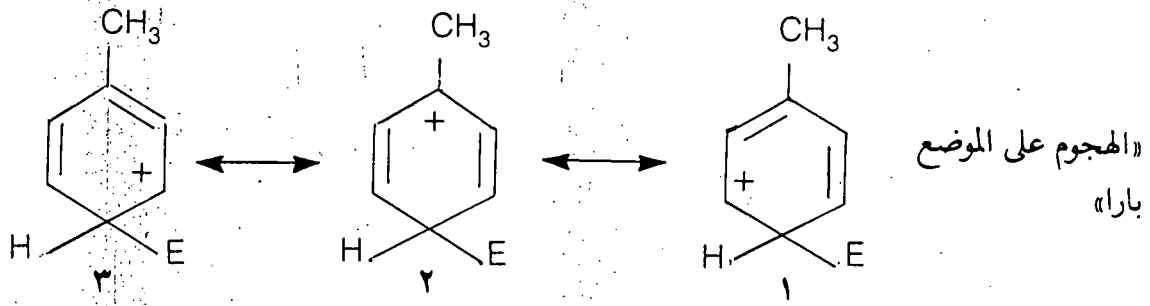
«التأثير التحريضي السالب للهالوجينات»



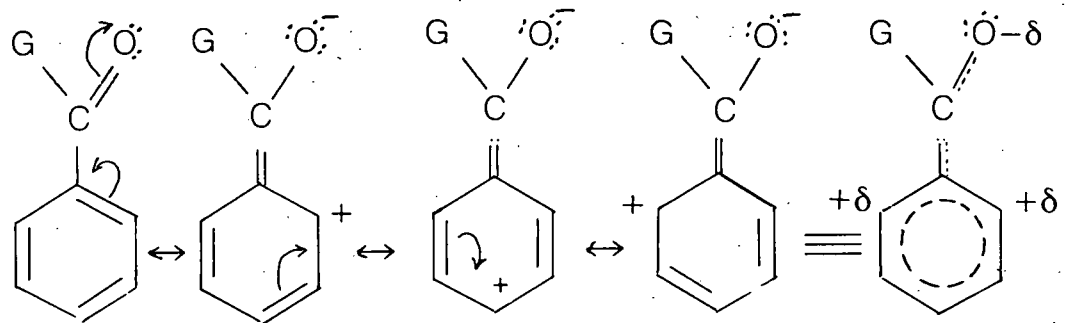
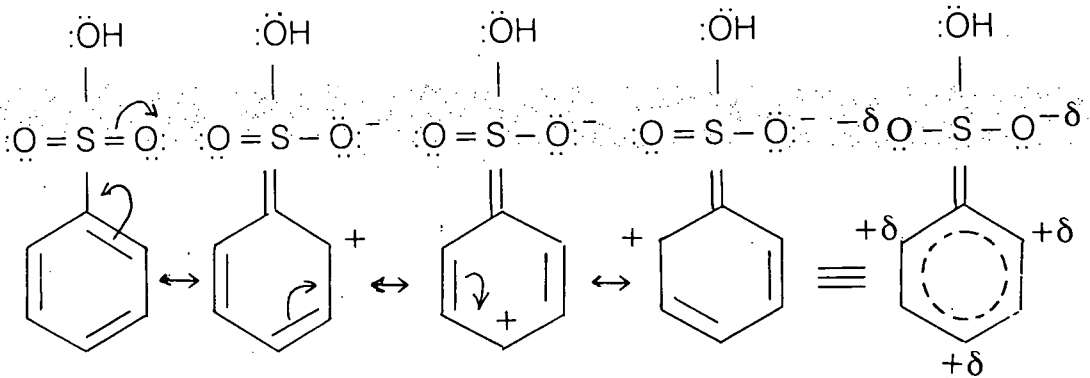
حلقة البنزين تجاه الإحلال الأروماتي الإلكتروفيلي نتيجة التأثير التحريضي السالب، كما يعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضع أورثو وبارا نتيجة التأثير التآرجحي.

أما بالنسبة لمجموعة الميثيل أو أى مجموعة ألكيلية أخرى متصلة بالحلقة فهي كما نعرف تنشط حلقة البنزين تجاه الإحلال الأروماتي الإلكتروفيلي وتوجه الإلكتروفيلات إلى الموقع أورثو وبارا نتيجة التأثير التحريضي الموجب للمجموعة الألكيلية. حيث إنها تعطي إلكترونيات للحلقة. كما أن هناك نوعاً آخر من التآرجح يسمى فوق الأزواج hyperconjugation والذي لن نتحدث عنه في هذا البحث، ولكن دعنا نكتفي بالقول: إنه يكثف السحابة الإلكترونية على الموقع أورثو وبارا، وبالتالي يتم توجيه الإلكتروفيلات إلى تلك المواضع.

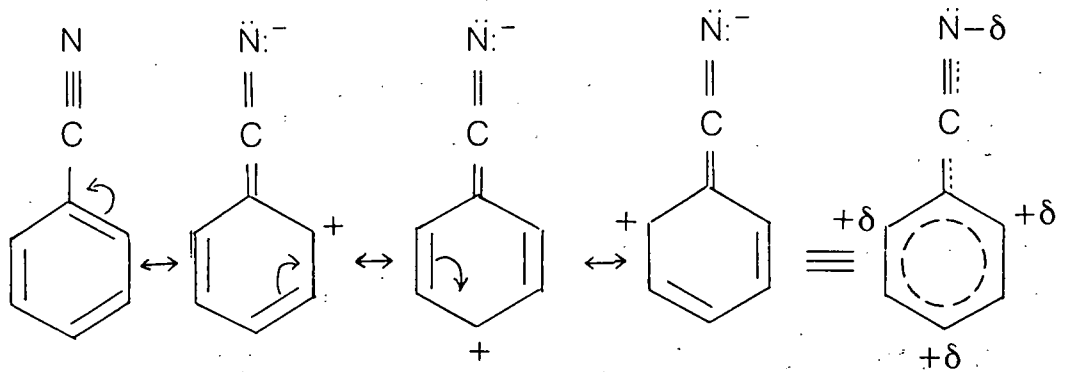
كما يمكن تفسير سرعة وتوجيه التفاعل الأروماتي الإلكتروفيلي في ألكيلات البنزين بطريقة أخرى حيث نقارن بين أيون الكربونيوم المتكون عند مهاجمة الموضعين بارا وأورثو أو الموضع ميتا في تلك الألكيلات. فمثلاً في حالة التولوين، نجد أن الهجوم على الموضع بارا يمكن تمثيله بالهجين للتراكيب من (١-٣) وبالنسبة للموضع ميتا هجين للتراكيب من (٤-٦). أما في حالة موضع الأورثو فيمكن التمثيل عنه بالهجين للتراكيب من (٧-٩) كما في حالة البارا. نجد أن التركيبين ٢، ٧ هما اللذين توجد بهما شحنة موجبة على ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الميثيل. وبالرغم من أن مجموعة الميثيل (-CH<sub>3</sub>) تمنح الإلكترونات إلى جميع المواضع في الحلقة إلا أنها تعمل على منح الإلكترونات بكمية أكبر إلى ذرة الكربون المجاورة لها. وبالتالي يكون التركيبان ٢، ٧ أكثر ثباتاً من التراكيب التآرجحية الأخرى. لذلك يمكن القول: إن هجين أيون الكربونيوم الناتج من الهجوم على الموضع بارا وأورثو يكون أثبت من أيون الكربونيوم الناتج عن الهجوم على الموضع ميتا. ونتيجة لذلك فإن الإحلال في المواضع بارا وأورثو يكون أسرع من الإحلال في الموضع ميتا.



أما القسم الثالث فيضم تلك المجاميع التي لا تحمل زوجاً من الإلكترونات الحرة على الذرة المتصلة مباشرة بحلقة البنزين، لذلك فإن تلك الذرات لا يمكن أن تُعطي الحلقة زوجاً من الإلكترونات نتيجة التآرجح. بالإضافة إلى ذلك فإن تلك الذرات المتصلة بالبنزين لديها نقص في المحتوى الإلكتروني (تتصف بصفة موجبة) لذلك تميل تلك الذرات إلى سحب إلكترونات من الحلقة. كما أن تلك المجاميع تشمل على رابطة مضاعفة بصورة متبادلة مع حلقة البنزين وبذلك فإن هذه المجاميع تثبط حلقة البنزين عن طريق التأثير التحريضي السالب (سحب إلكترونات من الحلقة) ونتيجة للتأثير التآرجحي أيضاً. وتوجه الإلكترونات إلى الموقع ميتا كما يتضح من الأشكال التآرجحية الآتية:



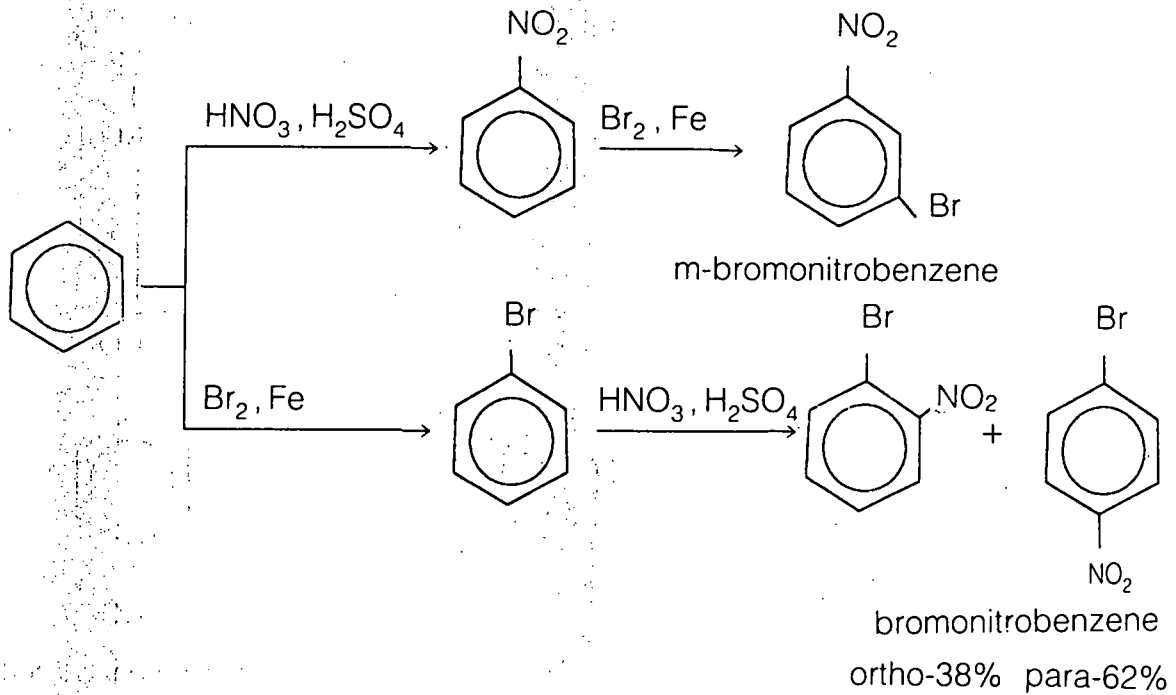
G = OH, OR, H, R



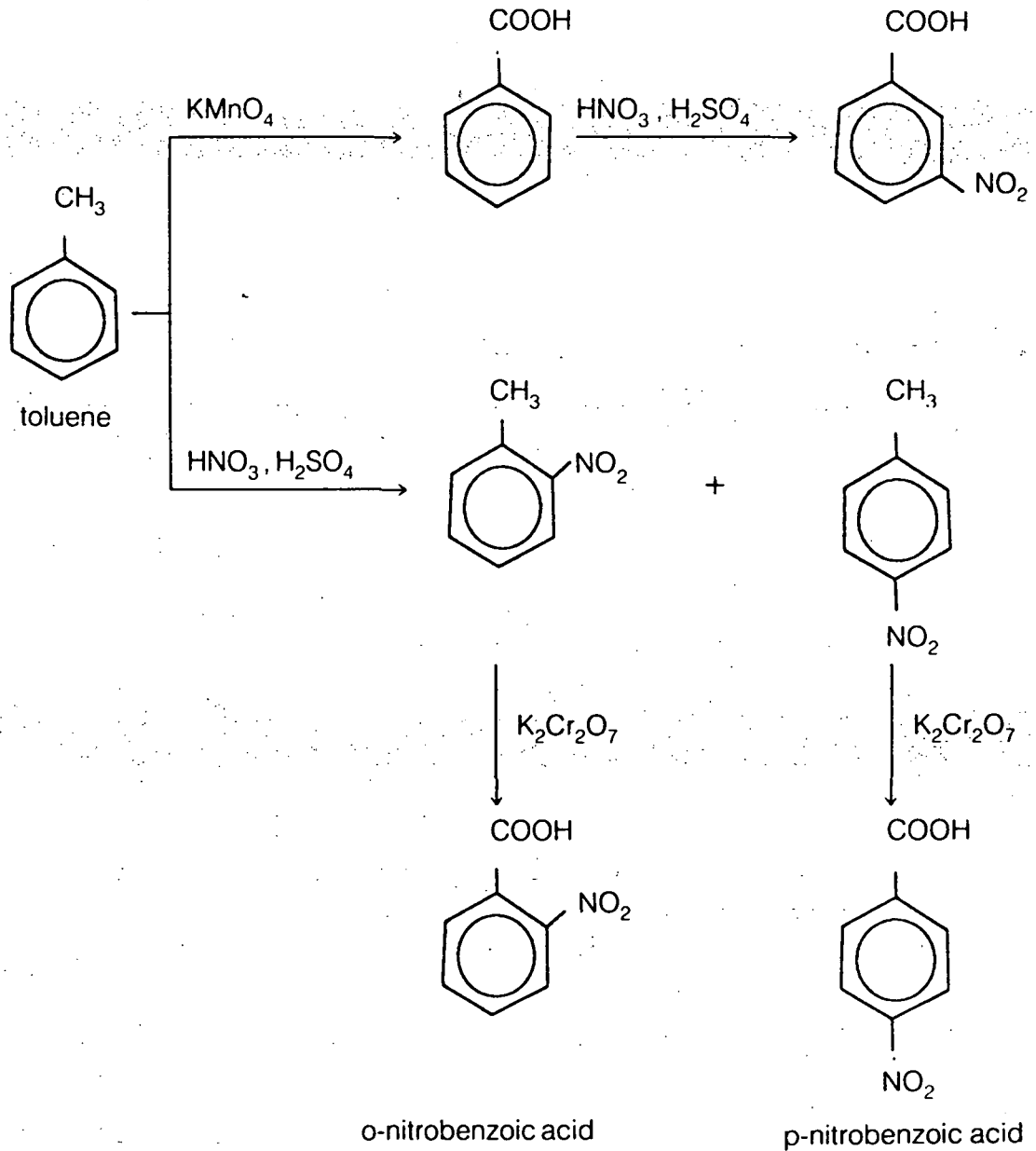
نلاحظ إسهام التراكيب المختلفة السابقة أن حلقة البنزين في تلك المشتقات يكون لديها نقص في الإلكترونات، كما أن أماكن الأورثو والبارا تكتسب شحنة موجبة وهذا حتمًا يقلل من قابلية مهاجمة الكاشف الإلكتروني لهذه المواقع، ويعني ذلك أن أماكن الميتا هي التي لم تتأثر نسبيًا، وستكون قابليتها لأن يهاجمها أي كاشف إلكتروني أكثر من قابلية الموضعين أورثو وبارا، لذلك فإن مجاميع هذا القسم موجهة للموضع ميتا. ونظرًا لانخفاض الكثافة الإلكترونية على الحلقة في تلك المشتقات، فإنه يمكن القول بأن معدل الاستبدال في هذه المشتقات أبطأ مما هو عليه في البنزين.

كما يمكن تفسير سرعة وتوجيه التفاعل الأروماتي الإلكتروني على تلك المشتقات بطريقة أخرى حيث نقارن بين أيون الكربونيوم المتكوّن عند مهاجمة المواضع بارا وأورثو وميتا في تلك المشتقات كما هو الحال في حالة التولوين السابقة. ومن الأمثلة على تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروني مع مشتقات البنزين ما يلي:

١ - يمكن تحضير ميتا برومونيتروبنزين عن طريق هلجنة النيتروبنزين، كما يمكن تحضير الأورثو والبارا برومونيتروبنزين عن طريق نيترة البروموبنزين.

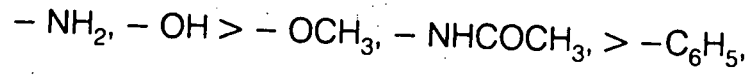


إن الناتج النهائي لتحضير حمض نيتروبنزويك من التولوين يعتمد على نيترة التولوين أولاً ثم أكسدته أو العكس. حيث يعطي التفاعل الأول البارا والأورثو بينما نحصل على ميتا حمض نيتروبنزويك عند أكسدة التولوين أولاً يلي ذلك نيترة الناتج. كما يجب التنويه على أنه يمكن فصل الأورثو عن البارا في معظم الحالات بطرق الفصل المألوفة مثل التقطير التجزيئي والترسيب التجزيئي (إعادة البلورة) وغيرها.



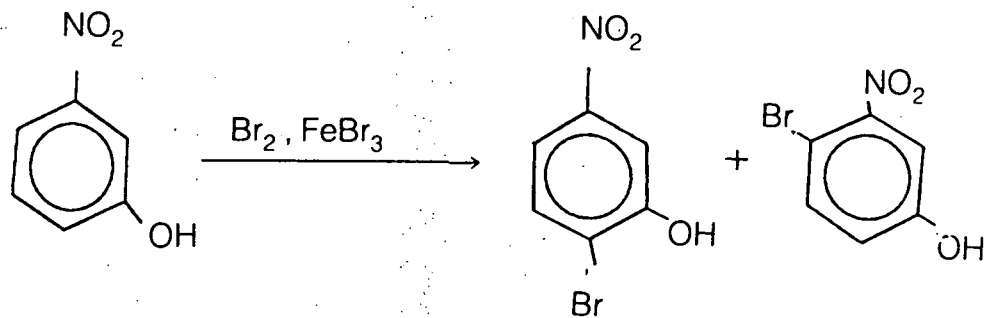
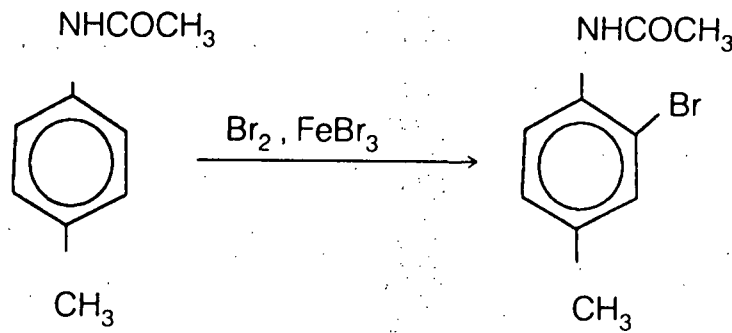
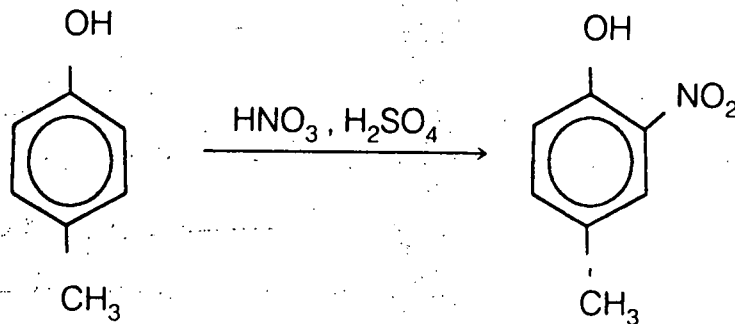
وفي حالة البنزين ثنائي المجاميع البديلة نجد أن المجاميع شديدة التنشيط (مثل -OH و -NH<sub>2</sub>) هي دائماً التي تُحدّد موضع الهجوم الإلكتروني مقارنة بالمجاميع المثبطة (مثل -NO<sub>2</sub>) أو بالمجاميع ضعيفة التنشيط (مثل -CH<sub>3</sub>).

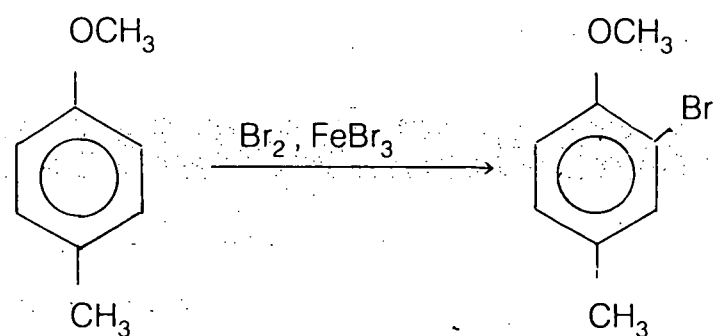
حيث إن الفرق في قوة المجاميع الموجهة يخضع للترتيب الآتي:



المجاميع المثبطة والموجهة للموقع ميتا > الهالوجينات >  $-CH_3$

ويمكن توضيح ذلك كما يلي:



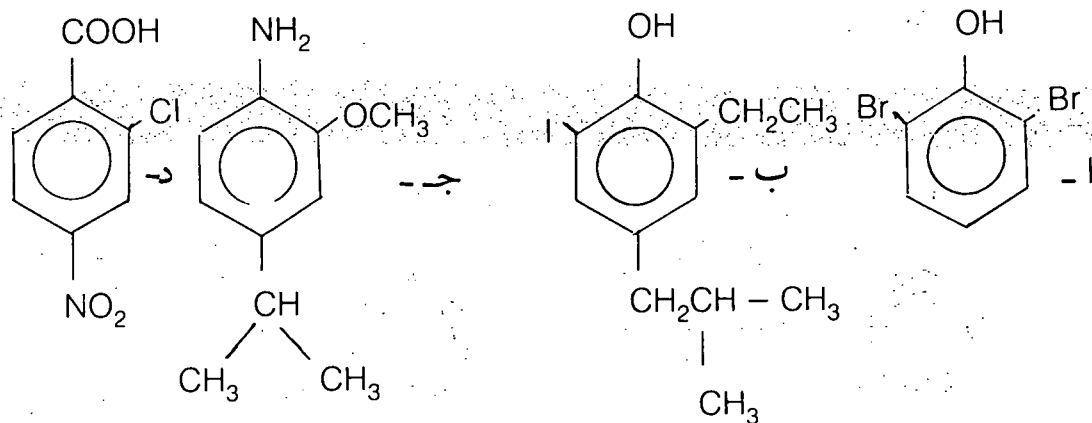


### التطبيقات الصناعية للمركبات الأروماتية

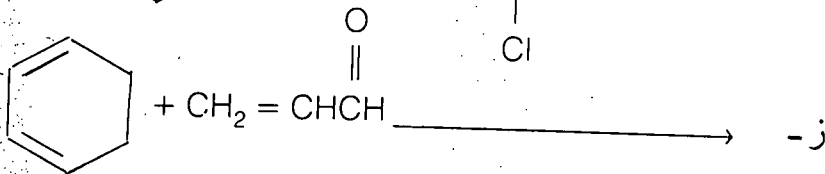
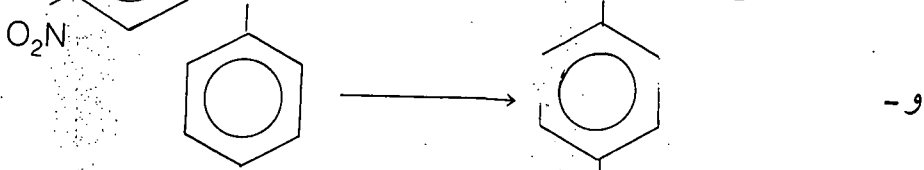
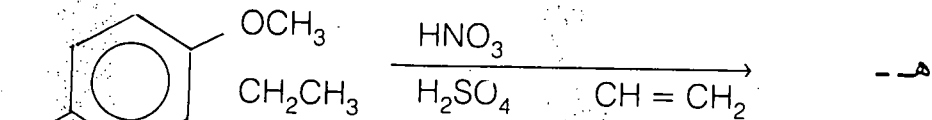
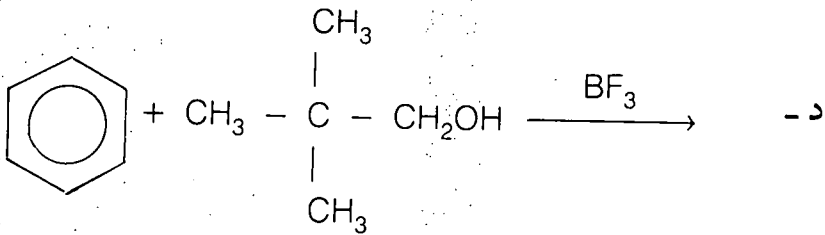
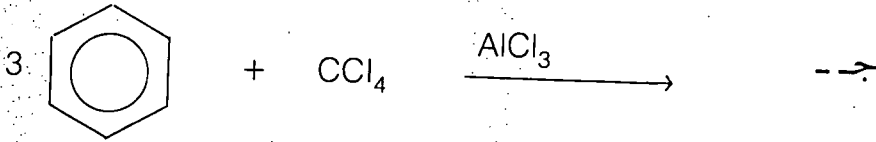
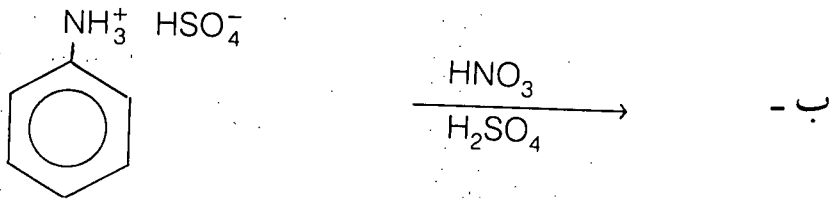
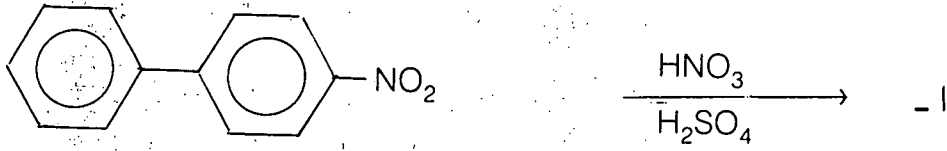
تستخدم المركبات الأروماتية كمواد أولية في العديد من الصناعات وخاصة الصناعات البتروكيميائية. وكمثال على ذلك فإن البنزين يمكن تحويله إلى ستايرين، ثم إلى بولي ستايرين (بلاستيك)، كما يمكن تحويل البنزين إلى ألكيل بنزين، ثم إلى منظم صناعي وهكذا. هذا ويمكن تحويل التولوين إلى ثلاثي نيتروتولوين (متفجرات). أما بارازايلين فيمكن تحويله إلى حمض تيرفثاليك، ثم إلى ألياف بولي أستر. هذا وتستخدم الفينولات في تصنيع العديد من المنتجات مثل الإسبرين والمواد البلاستيكية، كما يتم استخدام الأمينات في تصنيع الأصباغ وغيرها.

### أسئلة

س ١ - اذكر أسماء المركبات الآتية:



س ٢ - أكمل المعادلات الآتية:



س ٣ - كيف يمكن تحضير المركبات الآتية:

أ - مركب 4-nitro-2,6-dibromoaniline من الأنيزول.

ب - مركب 3,5-dinitrobenzoic acid من التولوين.



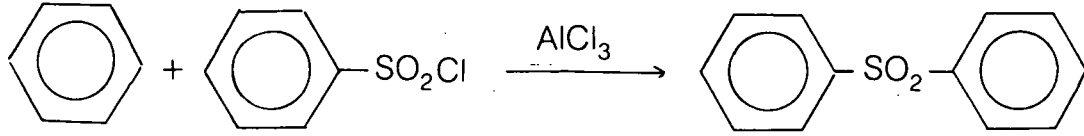
ج - مركب p-bromobenzyl bromide من التولوين.

د - مركب p-bromoethylbenzene من البنزين.

س ٤ - وضح روابط سيجمما وباي لجزيء النفثالين.

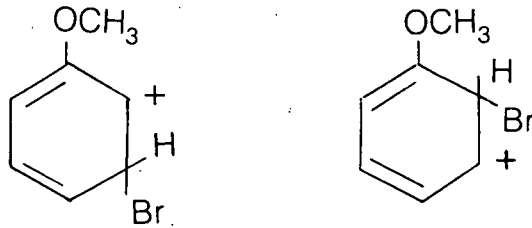
س ٥ - لماذا تتسبب حلقة البنزين في أكسدة السلسلة الجانبية إلى أقصى درجة التأكسد؟

س ٦ - وضح ميكانية التفاعل التالي:



س ٧ - وضح الصيغ التآرجحية لمركب النفثالين.

س ٨ - أي الكاتيونات التالية أكثر ثباتاً؛ ولماذا؟



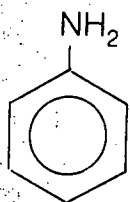
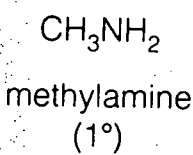
## الفصل الثاني

### الأمينات الأروماتية

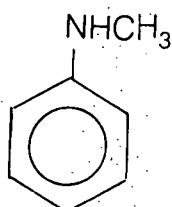
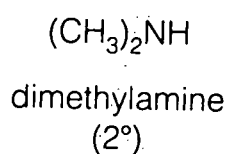
#### مقدمة

الأمينات هي عبارة عن مشتقات الأمونيا تستبدل فيها ذرة هيدروجين (أو أكثر) بمجموعة (أو أكثر) قد تكون ألكيلية (أمينات أليفاتية) أو أريلية (أمينات أروماتية). وهي مركبات عضوية قاعدية لاحتوائها على ذرة النيتروجين، والتي تحمل زوجاً من الإلكترونات الحرة (غير مشاركة).

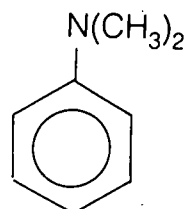
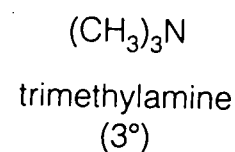
تقسم الأمينات إلى أمينات أولية primary amines وثنائية secondary وثالثية tertiary بناء على عدد ذرات الكربون المرتبطة مباشرة بذرة النيتروجين. حيث إن الأمين الأولي (1°) يحتوي على ذرة كربون واحدة مرتبطة بذرة النيتروجين، بينما ترتبط ذرة نيتروجين الأمين الثانوي (2°) بذرتي كربون. ويحتوي الأمين الثالثي (3°) على ثلاث ذرات كربون مرتبطة بذرة النيتروجين كما يتبين من الأمثلة الآتية:



aniline  
(1°)



N-methylaniline  
(2°)

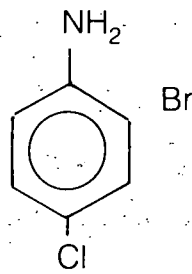


N,N-dimethylaniline  
(3°)

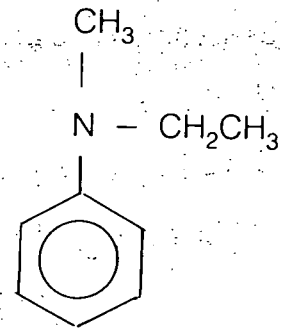
وحيث إن هذا الكتاب يُناقش فقط المركبات الأروماتية، لذلك فإننا سوف  
نقتصر على دراسة الأمينات الأروماتية مع ذكر بعض الأمثلة القليلة جداً عن الأمينات  
الأليفاتية، خصوصاً وإن كثيراً من طرق تحضير وتفاعلات الأمينات الأروماتية تختلف  
عنها في الأمينات الإليفاتية.

### التسمية

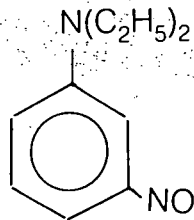
تسمى الأمينات العطرية (الأروماتية) كمشتقات لأبسط الأمينات العطرية،  
وهو الأنيلين مع ذكر المجموعات الموجودة على الحلقة كما في حالة تسمية مشتقات  
البنزين: أما إذا كانت إحدى المجموعات عبارة عن مجموعة ميثيل فإن تلك المركبات  
تأخذ اسماً خاصاً يعرف بالتولويدئين كما يلي:



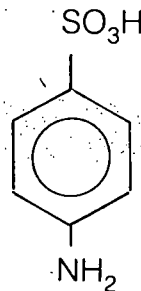
2-bromo-4-chloroaniline



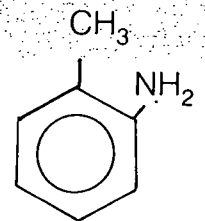
N-methyl-N-ethylaniline



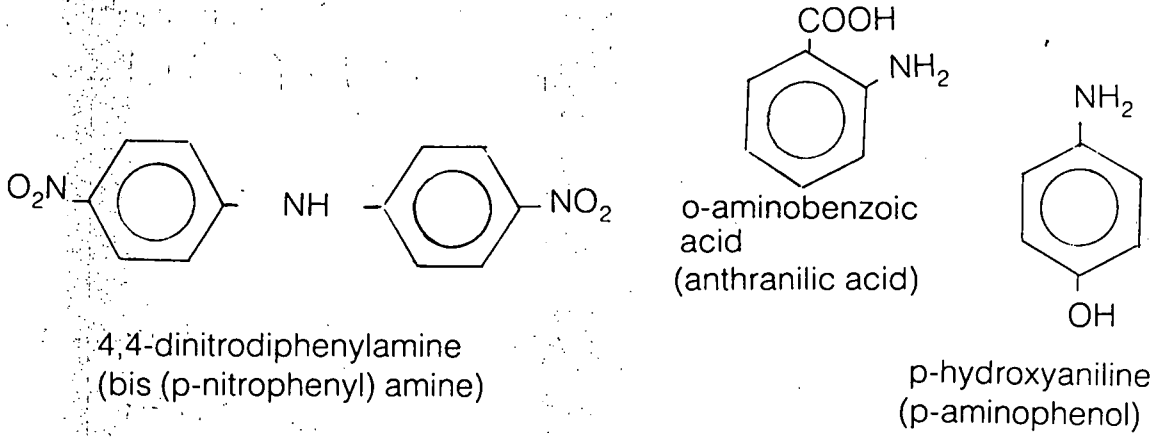
N-nitroso-N, N  
-diethylaniline



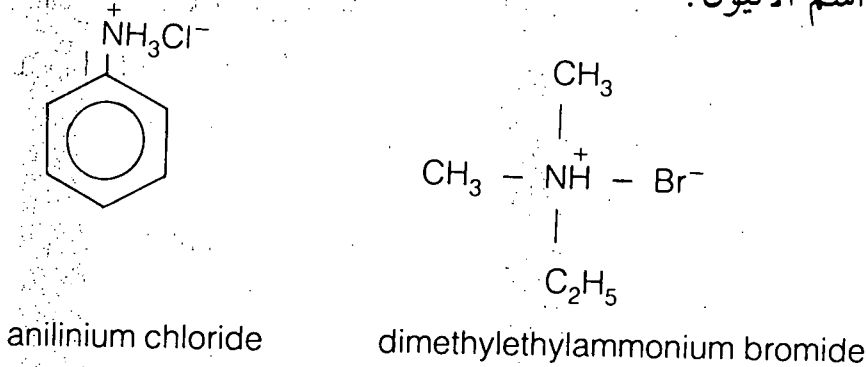
p-aminobenzene sulfonic acid  
(sulphanilic acid)



o-toluidine



أما أملاح الأمينات العطرية فيستبدل المقطع أنيلين بالمقطع أنيلينيوم anilinium ثم إضافة اسم الأنيون وأملاح الأمينات الأليفاتية يستبدل فيها المقطع أمين بالمقطع أمونيوم ثم يضاف اسم الأنيون.



### الخواص الفيزيائية للأمينات

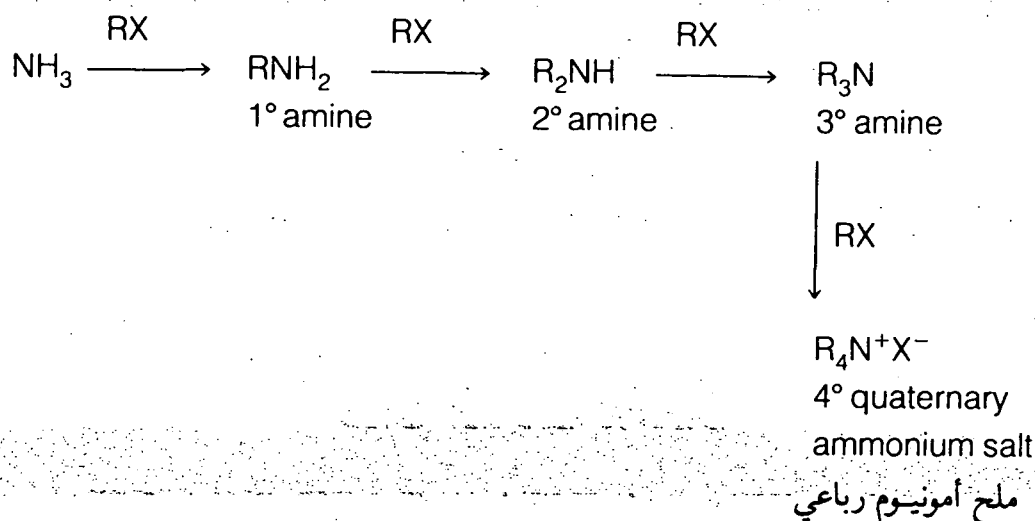
الأمينات مركبات قطبية، كما أن الأمينات الأولية والثانوية لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها. أما الأمينات الثالثية فيتعذر وجود روابط هيدروجينية فيها، وذلك لعدم احتواء ذرة نتروجينها (الذرة التي لها سالبية كهربائية عالية نسبياً) على ذرة هيدروجين. لذلك فالأمينات الأولية والثانوية، لها درجة غليان عالية نسبياً مقارنة بالمركبات العضوية غير القطبية والتي لها أوزان جزئية متقاربة، ولكنها في الوقت نفسه لها درجة غليان أخفض من الكحولات والفينولات والحموض الكربوكسيلية. وجميع الأمينات لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء، ومع ذلك فإن الأمينات

التي تحتوي على عدد كبير نسبياً من ذرات الكربون مثل الأنيلين لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية مثل الكحولات والإثيرات.

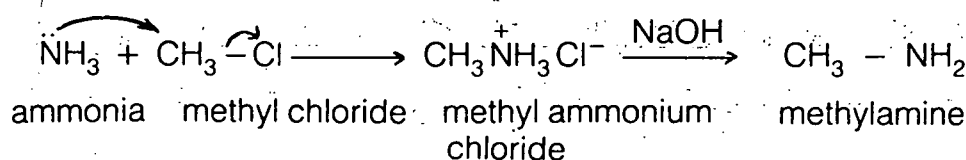
### طرق تحضير الأمينات

#### ١ - تفاعل الهاليدات العضوية مع الأمونيا أو الأمين

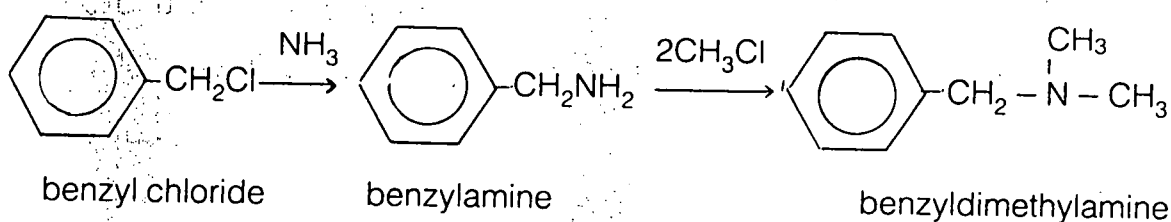
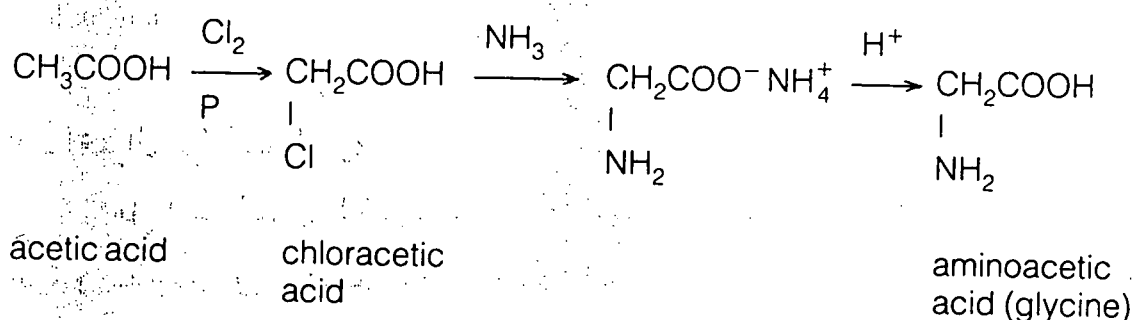
يمكن تحويل كثير من الهاليدات العضوية إلى أمينات، وذلك بمعاملتها بالأمونيا. ولكن الناتج النهائي يكون في العادة خليطاً من الأمينات الأولية والثانوية والثالثية وأملاح الأمونيوم الرباعية. وسبب ذلك أن الأمينات الأولية في بداية التفاعل تعطي أمينات ثانوية، وهذه الأخيرة تعطي بدورها ثالثية، وهكذا في وجود هاليد الألكيل. وللتقليل من نسبة هذه النواتج الجانبية يضاف هاليد الألكيل إلى زيادة من محلول النشادر الكحولي أو المائي ببطء.



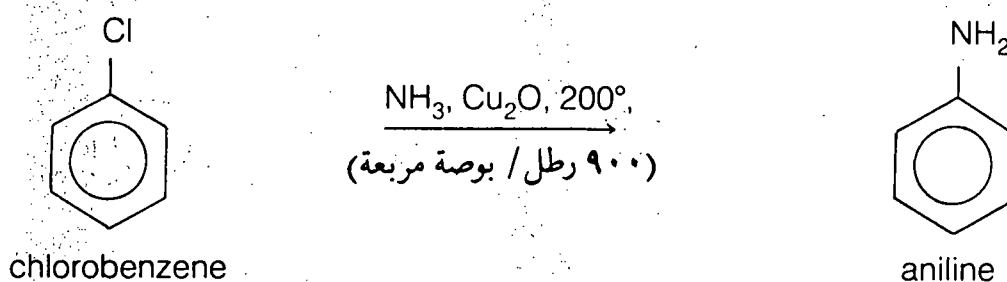
هذا التفاعل عبارة عن إحلال نيوكليوفيلي من الدرجة الثانية ( $S_N2$ ) حيث يحل الأمونيا أو الأمين محل الهاليد عن طريق تكوين أملاح الأمونيوم كمركب وسطي، يلي ذلك تحويله إلى أمين بمعاملته بقاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم.

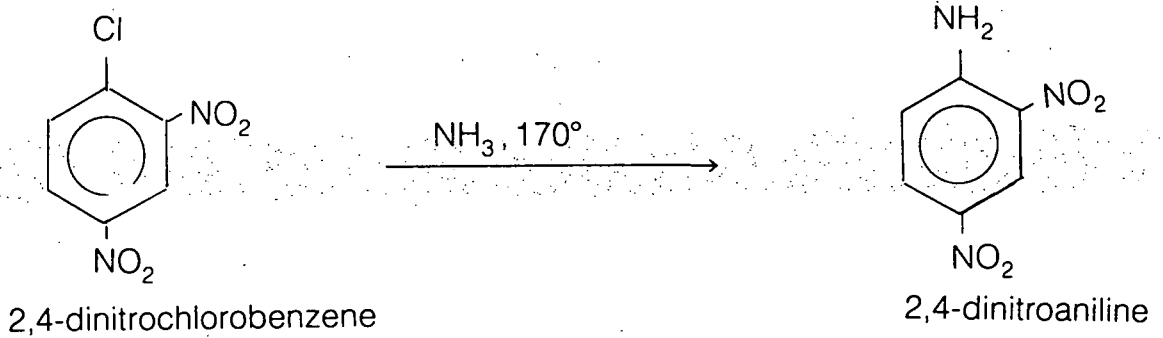


تستخدم الطريقة السابقة لتحضير الأمينات الثنائية والثالثية الألكيلية، وذلك بمعاملة الأمينات مع جزيء أو جزيئين على التوالي من هاليد الألكيل، ولكن هذا يؤدي إلى الحصول على خليط من الأمينات الأمر الذي يستلزم البحث عن طرق ملائمة لفصلها عن بعضها.



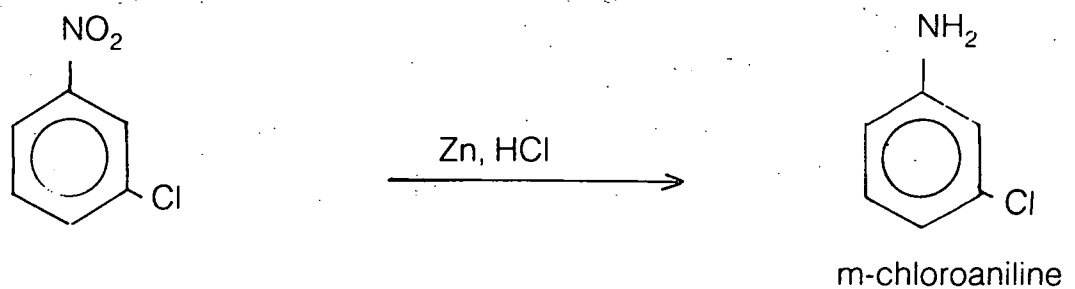
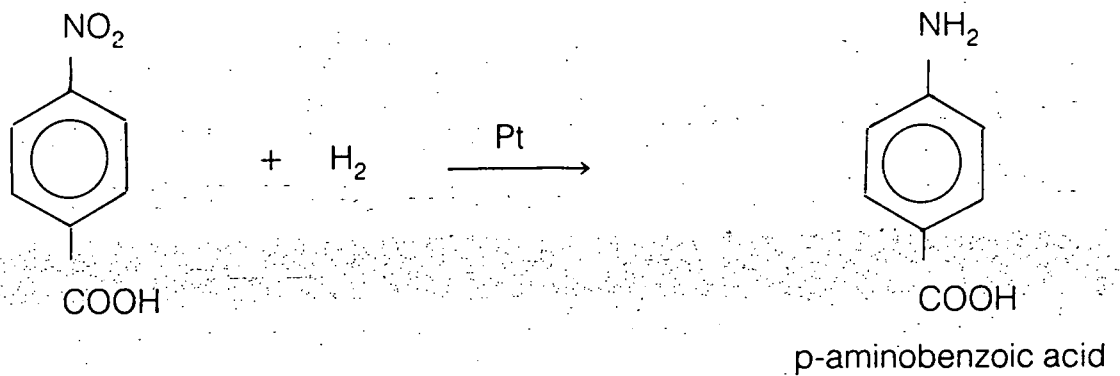
ونتيجة لضعف فعالية الهاليدات العطرية مقارنة بالهاليدات الألكيلية، فإنه يلزم حرارة عالية وضغطاً عالياً نسبياً في وجود عامل مساعد لتحضير الأنيلين من كلوروبنزين عن طريق الإحلال الأروماتي النيوكليوفيلي. ولكن وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة النيترو على الحلقة الأروماتية في موضع أورثو وبارا للهالوجين تزيد من نشاط الهاليدات الأروماتية تجاه الإحلال الأروماتي النيوكليوفيلي. وبالتالي يمكن الحصول على الأمين المطابق في حالة التسخين مع الأمونيا (انظر الفصل الثالث).



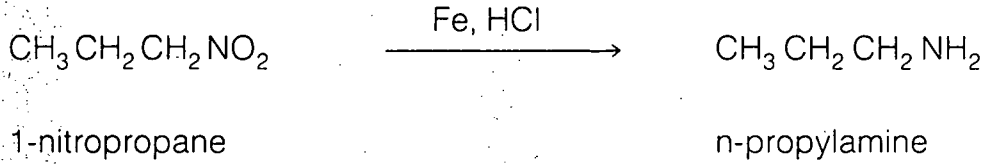


## ٢ - اختزال مركبات النيترو

لعل أهم الطرق المختبرية لتحضير الأمينات العطرية الأولية هو اختزال مركبات النيترو المطابقة. ويتم ذلك إما بالهدرجة المباشرة في وجود عامل مساعد مثل النيكل أو البلاتينيوم أو باستخدام المعادن كالحديد أو القصدير أو الخارصين في وجود حمض. وينتج عن ذلك مركب الأمين، في الوسط الحمضي على شكل ملح، ومنه يتحرر الأمين بإضافة قاعدة. وتجدر الإشارة هنا إلى أن الطريقة الأخيرة أفضل من الهدرجة المباشرة في حالة وجود مجموعات أخرى سهلة الهدرجة ومرتبطة بالحلقة الأروماتية مثل الرابطة المضاعفة.

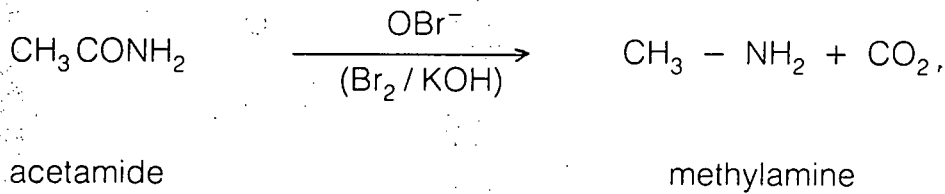
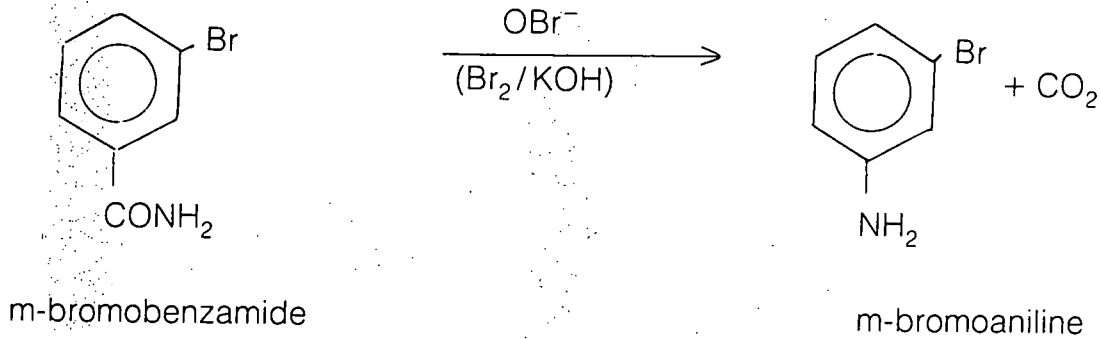


هذا ويمكن تحضير الأمينات الأليفاتية بهذه الطريقة ولكن قلما تستخدم حيث إن مركبات النيترو الأليفاتية لا يمكن الحصول عليها بسهولة.



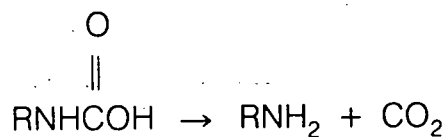
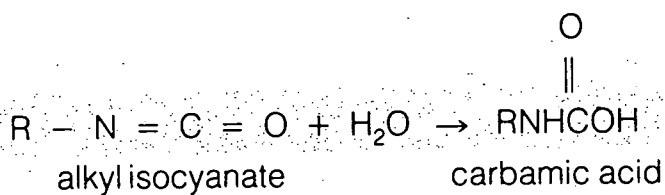
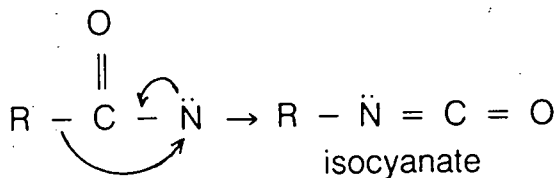
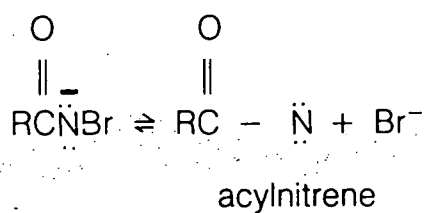
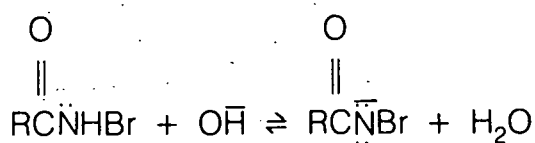
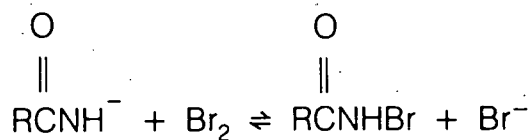
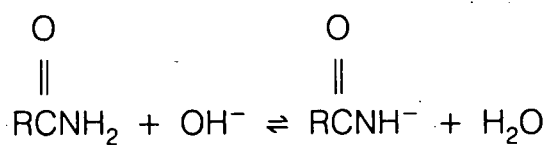
### ٣ - تكسير هوفمان للأمينات

يتفاعل الأמיד مع أيون هيبو برومايت ( $\text{OBr}^-$ ) ليتحول إلى أمين ينقصه ذرة كربون واحدة عن عدد ذرات الكربون في الأמיד البادئ في التفاعل. حيث إن المجموعة الأريلية أو الألكيلية تهاجر من ذرة كربون مجموعة الكربونيل في الأמיד إلى ذرة النيتروجين المجاورة.



هذا ومن المعتقد أن ميكانية التفاعل تتم على عدة مراحل. يتم أولاً انتزاع أيون الهيدروجين بواسطة أيون الهيدروكسيد، يلي ذلك عدة خطوات ثم تحول موضعي يؤدي إلى نزع أيون البروم ونشوء أيون الأيزوسيانات، هذا الأخير يحصل له تميؤ ليعطي أمين أولي.





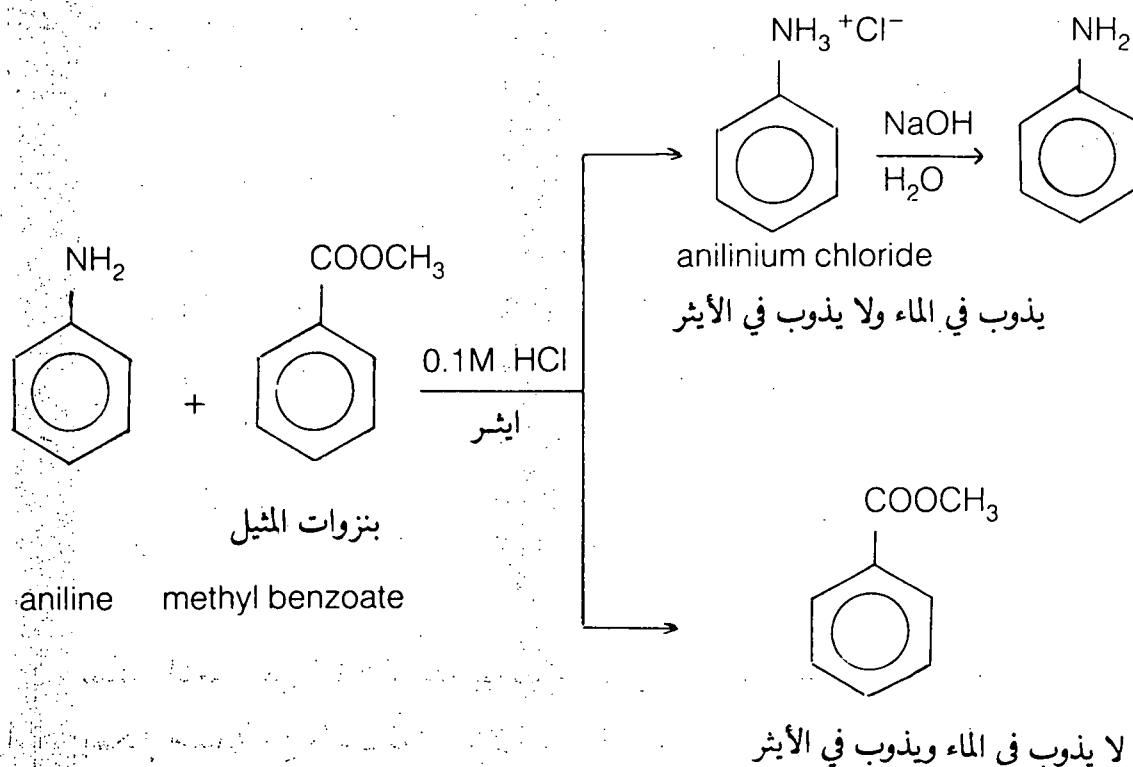
أمين أولي

## تفاعلات الأمينات

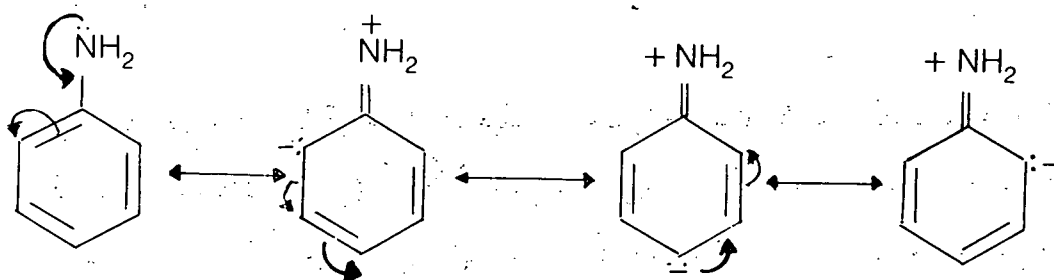
تخضع الأمينات لعدد من التفاعلات الكيميائية أهمها:

- ١- تفاعلات الأمينات مع الحموض (تكوين الأملاح)  
الأمينات الأروماتية (وكذلك الأليفاتية) تعتبر مركبات قاعدية لاحتوائها على ذرة النيتروجين التي تحمل زوجاً حرّاً من الإلكترونات.

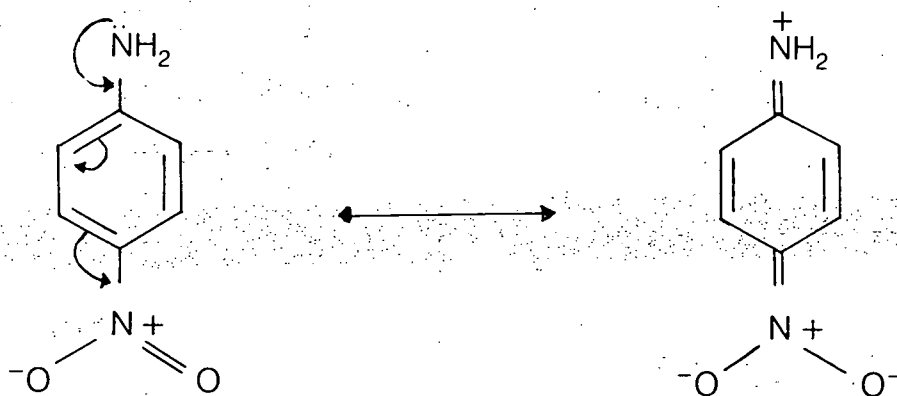
وبالرغم من أنها قواعد ضعيفة مقارنة بهيدروكسيد الصوديوم مثلاً وهيدروكسيدات المعادن الأخرى، إلا أنها قواعد أقوى من الكحولات والماء. حيث إن جميع الأمينات سواء الذي يذوب منها والذي لا يذوب في الماء، سوف تتفاعل مع الحموض المعدنية لتعطي أملاحاً تذوب في الماء. هذه الخاصية تجعل من الممكن فصل الأمينات عن المركبات العضوية الأخرى القاعدية التي لا تذوب في الماء، وكمثال على ذلك فصل الأنيلين من بنزوات الميثيل.



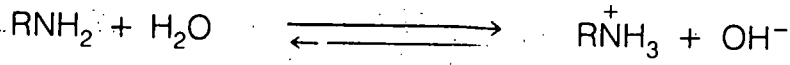
تتصف الأمينات العطرية بالقاعدية الضعيفة مقارنة بالأمينات الأليفاتية والأمونيا، وذلك نتيجة لدخول الزوج الإلكتروني الحر الموجود على النيتروجين في أوضاع تآرجحية مع الكترونات باي في حلقة البنزين، بينما يتعدّر وجود مثل هذه الأشكال التآرجحية في حالة الأمينات الأليفاتية.



كما أن وجود مجاميع ساحبة للإلكترونات (مثل مجموعة النيترو) تعمل على تقليل قاعدية الأمين، لأن تلك المجاميع تعمل على زيادة كثافة الشحنة الموجبة على أيون الأنيلينيوم. أما وجود مجاميع معطية للإلكترونات فإنها تزيد من قاعدية الأمين، لأن تلك المجاميع تعمل على تثبيت الشحنة الموجبة على أيون الأنيلينيوم، وبالتالي تزيد من استقراره.



يمكن التعبير عن قوة القاعدية بواسطة ثابت القاعدية ( $K_b$ ) equilibrium constant والذي يمكن حسابه من قانون فعل الكتلة بطريقة حساب ثابت الحمضية ( $K_a$ ) نفسها في حالة الحموض. حيث إن الأمين يتفاعل مع الماء ليعطي محلولاً قاعدياً كما يلي:



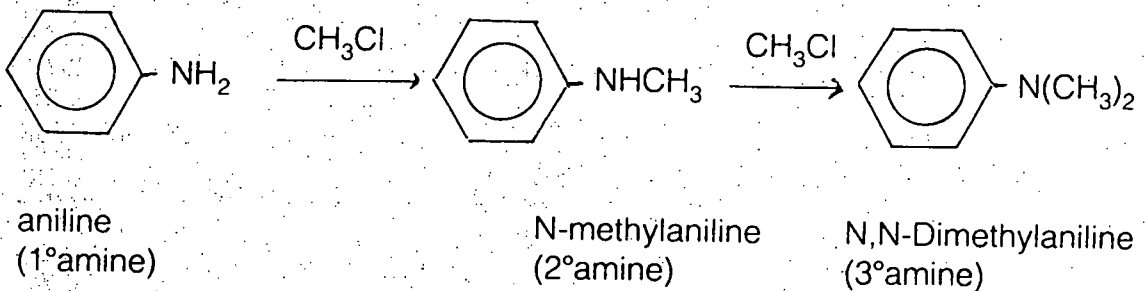
$$K_b = \frac{[\text{R}-\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{R}-\text{NH}_2]}$$

$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

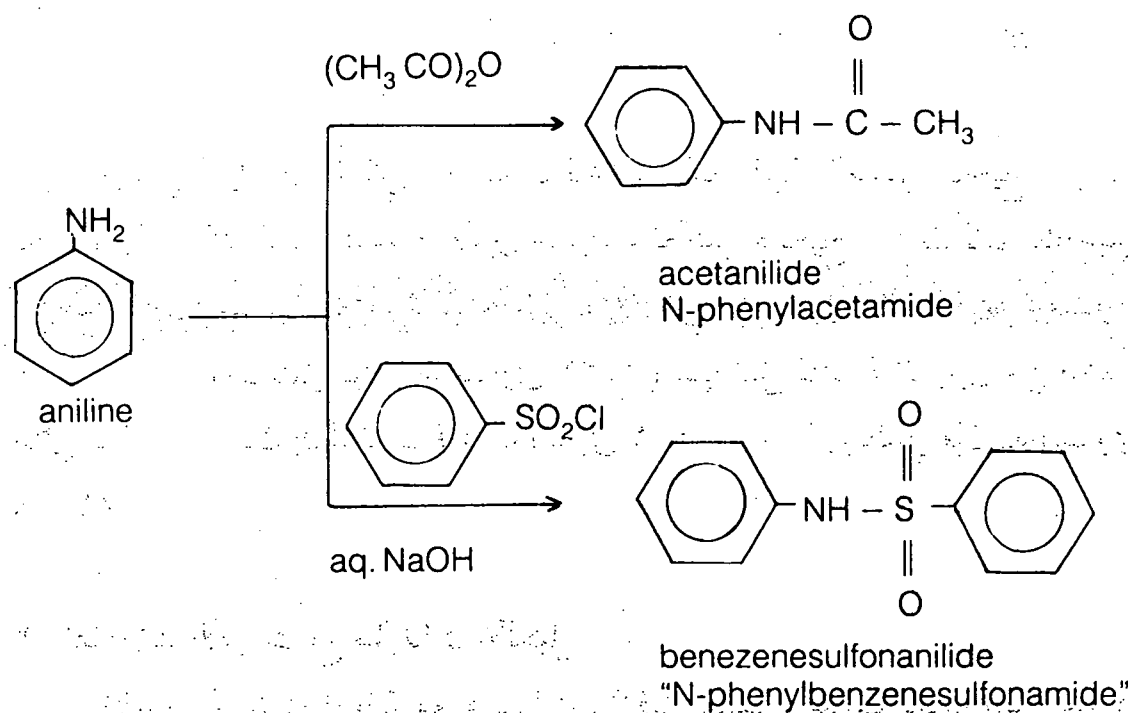
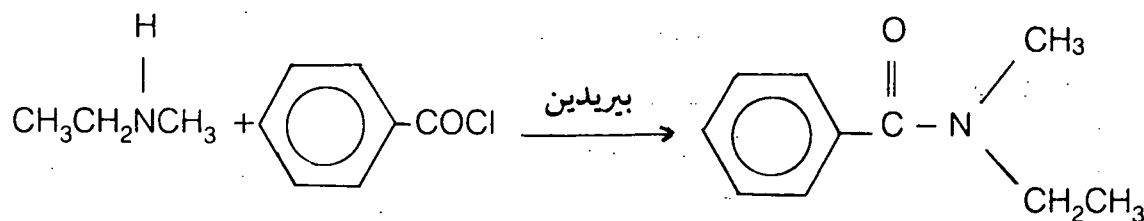
وبالتالي كلما كان  $K_b$  كبيراً كلما كانت قاعدية الأمين قوية والعكس صحيح . أو كلما كان  $\text{p}K_b$  كبيراً كلما كانت قاعدية الأمين ضعيفة والعكس صحيح . وذلك لأن  $\text{p}K_b$  عبارة عن اللوغاريتم السالب لثابت القاعدية  $K_b$  . فمثلاً ثنائي مثيل أمين له ثابت قاعدية مساوي ١ ، ٥ × ١٠<sup>-٤</sup> (وبالتالي فإن  $\text{p}K_b$  يساوي ٢٩ ، ٣) بينما تقل قاعدية الأنيلين عن قاعدية ثنائي مثيل أمين حيث إن له ثابت قاعدية يساوي ٢ ، ٤ × ١٠<sup>-١٠</sup> (وبالتالي فإن  $\text{p}K_b$  يساوي ٣٨ ، ٩) .

## ٢ - تفاعلات الأمينات مع هاليدات الألكيل

تتفاعل الأمينات الأولية مع هاليدات الألكيل لتعطي أمينات ثانوية والتي بدورها تتفاعل مع هاليدات الألكيل لتعطي أمينات ثالثة، وقد سبق وأن أشرنا لهذا عند معالجة طرق تحضير الأمينات .

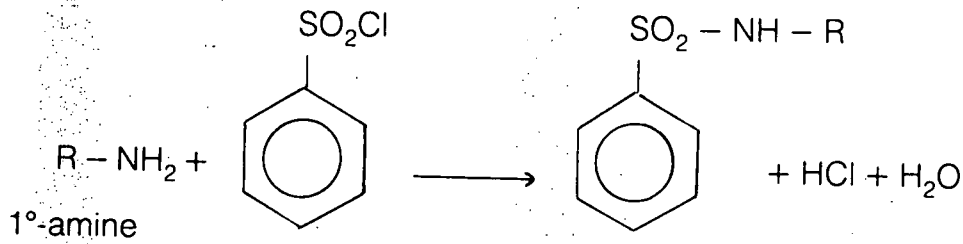


٣ - تفاعلات الأمينات مع كلوريدات الحموض (تحويلها إلى أميدات)  
تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع حمض الخل أو حمض الخل اللامائي أو كلوريدات الحموض لتعطي الأميدات المطابقة كما يتضح من المعادلات التالية:

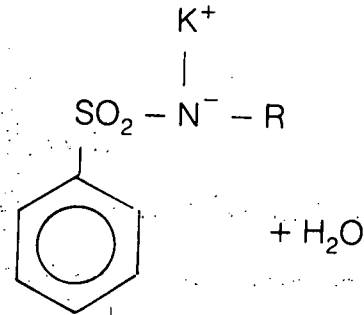


وتجدر الإشارة إلى أن تفاعل كلوريد حمض السلفون مع الأمينات الأولية والثانوية الأليفاتية والأروماتية وعدم تفاعلها مع الأمينات الثالثية يستخدم للتعرف على الأمينات ويسمى بتفاعل هينس برغ Hinsberg reaction . حيث إن السلفوناميد الناتج من تفاعل الأمينات الأولية مع كلوريد حمض السلفون يترسب في المحلول الحمضي ويذوب في المحلول القاعدي على شكل ملح ، وذلك لأن الأميد يحتوي على ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة نيتروجينية لها صفة حمضية ، بينما يترسب السلفوناميد الناتج من تفاعل الأمينات الثانوية في المحلول الحمضي ولا يذوب في المحلول القاعدي ، وذلك لأنه لا يحتوي على ذرة هيدروجين حمضية يمكن تفاعلها مع القلوي لتكوّن ملحًا ذائبًا . أما الأمينات الثالثية فلا تتفاعل أساسًا

مع كلوريد حمض السلفون، وبذلك لا تكون راسباً في الوسط الحمضي، لهذا تشكل هذه التفاعلات طريقة جيدة لفصل الأمينات بعضها عن بعض والتعرف عليها.



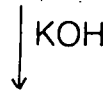
لا يذوب في الماء



ملح يذوب في الماء

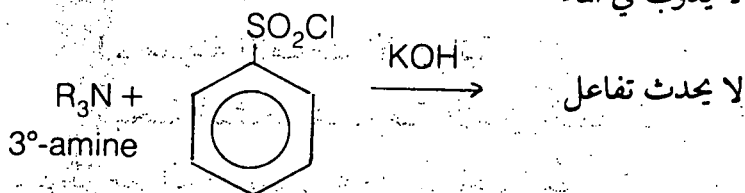


لا يذوب في الماء



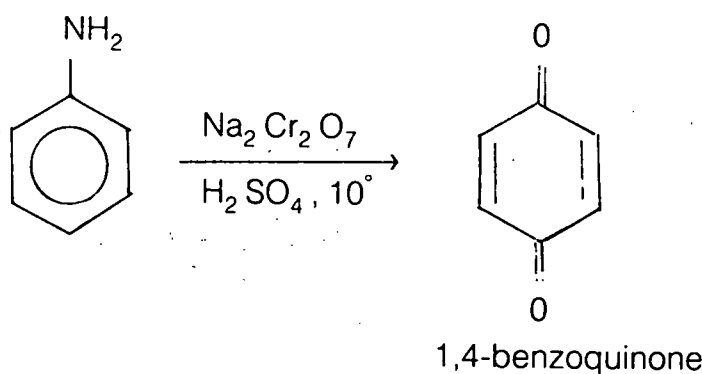
لا يحدث تفاعل

لا يذوب في الماء



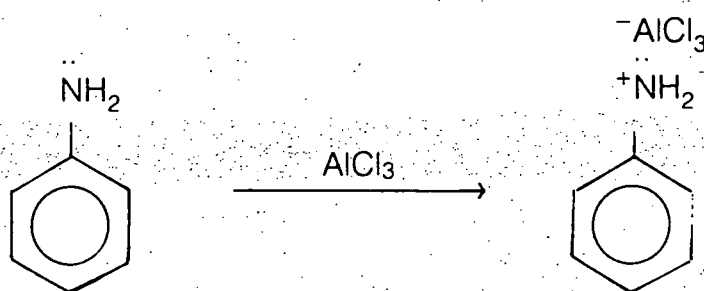
#### ٤ - أكسدة الأمينات الأروماتية (العطرية)

يتأكسد الأنيلين بواسطة ثنائي كرومات الصوديوم في وجود حمض الكبريتيك ليعطي البنزوكينون.



#### ٥ - الاستبدال الإلكتروفيلي في الأمينات الأروماتية

سبق أن أشرنا إلى أن الأمينات الأروماتية تخضع لتفاعلات الاستبدال الأروماتية بشكل أسرع مما هو في حالة البنزين، كما أن مجموعة الأمين توجه المجموعة البديلة إلى المواضع أورثو وبارا لأن مجموعة مانحة للإلكترونات. إلا أنه تجدر الإشارة إلى أن الكلة وأسيلة فريدل-كرافتس لا تتم في حالة الأمينات الأروماتية، ويرجع ذلك إلى قاعدية النيتروجين العالية نتيجة لوجود الزوج الإلكتروني الحر على النيتروجين الذي يؤدي إلى الإتحاد مع حمض لويس اللازم للتفاعل.

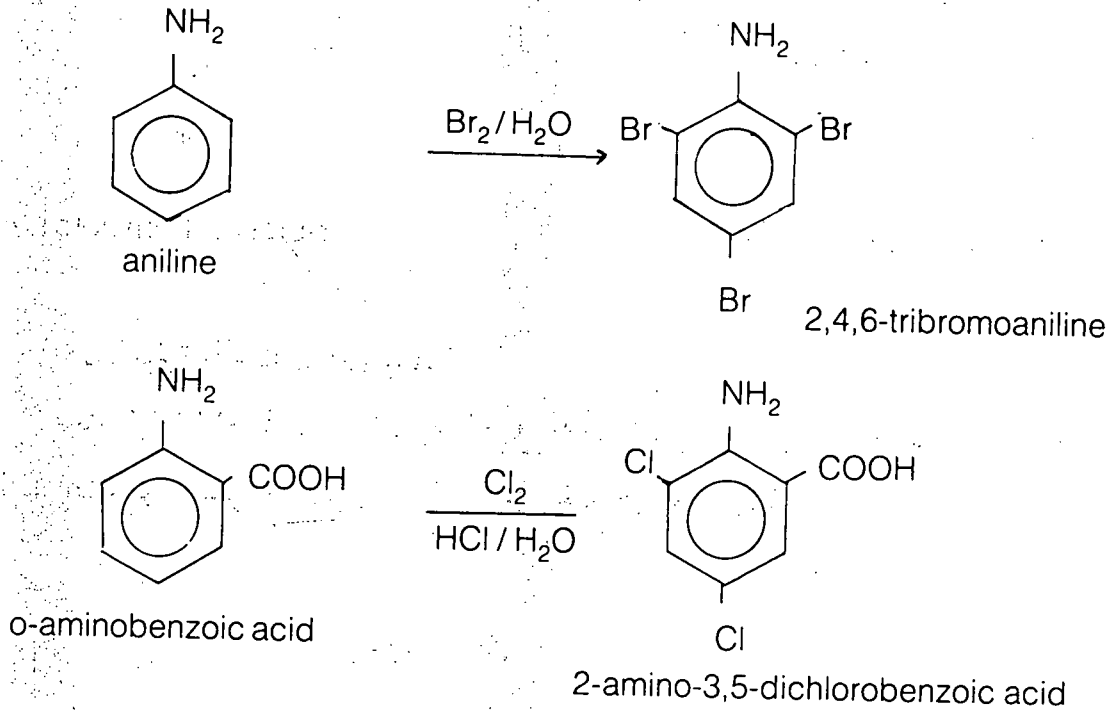


وفيما يلي أمثلة على الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي:

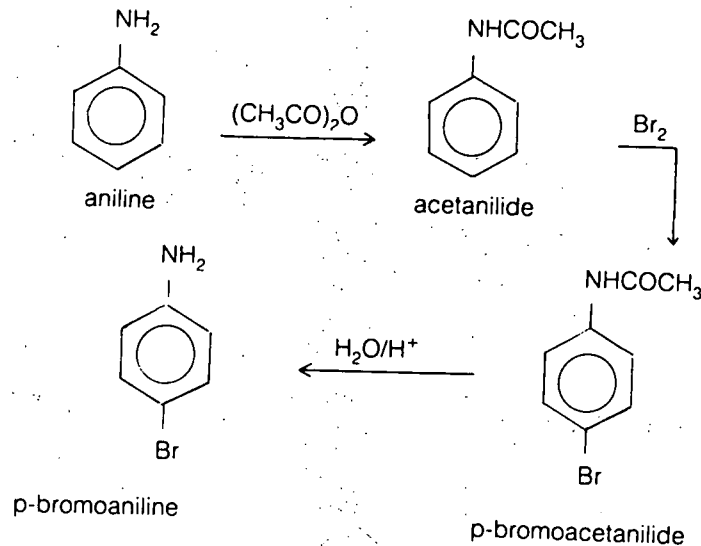
#### ١ - هليجنة الأمينات الأروماتية

نتيجة لتنشيط مجموعة الأمين لحلقة البنزين فإن الأمينات العطرية تتفاعل بسهولة مع البروم بدون عامل مساعد ليعطي ثلاثي برومو أنيلين. كما يتفاعل البروم

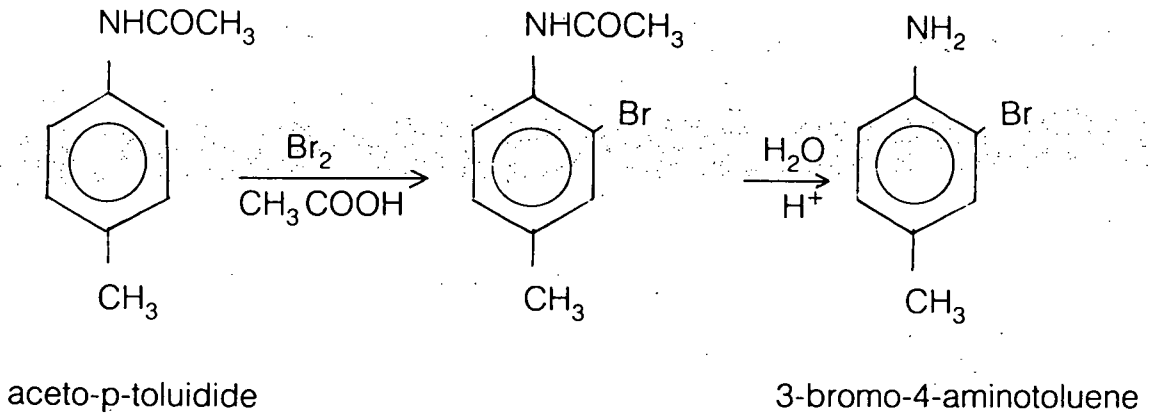
وكذلك الكلور في وجود محلول حمضي مع الأمين الأروماتي الذي يحتوي على مجموعة مشبعة مثل مجموعة الكربوكسيل ليعطي عديد الاستبدال.



كما يمكن تحضير أحادي برومو أنيلين عن طريق تقليل التنشيط الناتج عن مجموعة الأمين بتحويلها إلى أميد، يلي ذلك برومة الأميد الناتج ثم تحويل الأميد الناتج إلى أمين مرة أخرى بمعاملته بحمض مخفف.

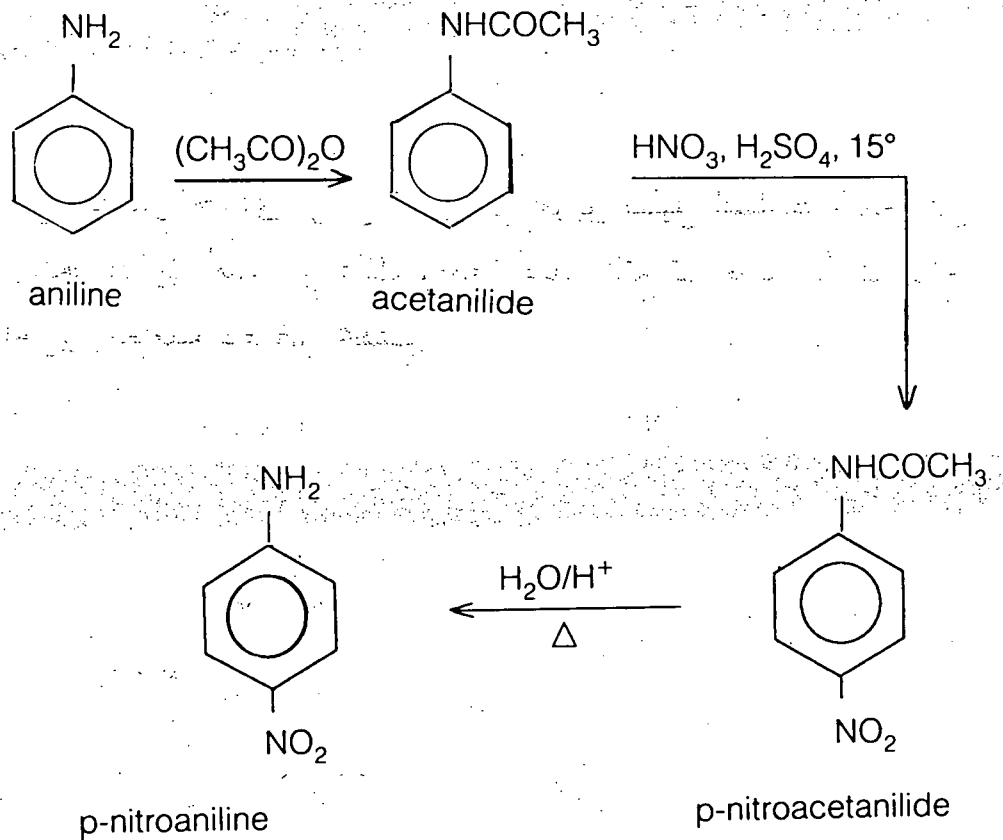






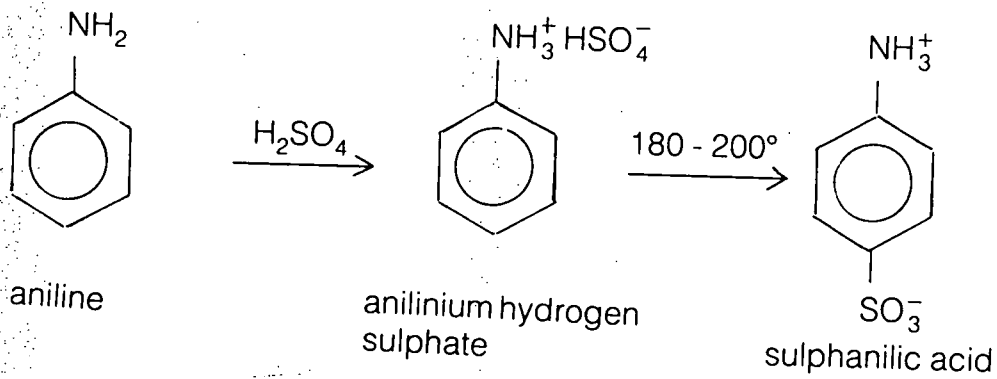
ب - نيترة الأمينات الأروماتية

عند نيترة الأمينات الأروماتية يفضل حماية مجموعة الأمين بتحويلها إلى أميدات وذلك لحساسية مجموعة الأمين لحمض النيتريك حيث إنه يؤكسدها.



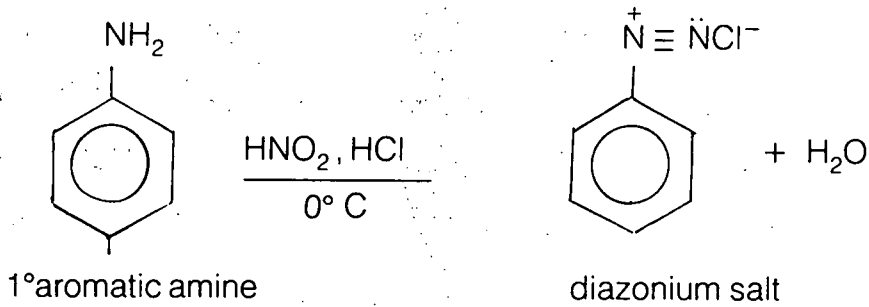
## ج - سلفنة الأمينات الأروماتية

تتم سلفنة الأنيلين بتسخينه عند درجة حرارة عالية نسبياً مع حمض الكبريتيك المركز ليعطي باراً - حمض سلفانيليك كنتاج رئيس.

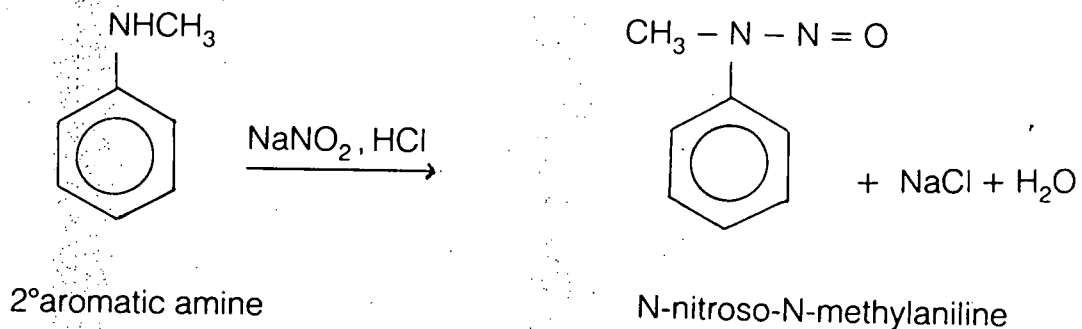


## ٦ - تفاعلات الأمينات مع حمض النيتروز

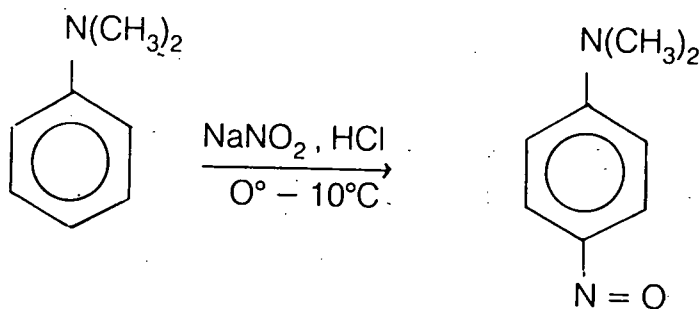
تتفاعل الأمينات الأروماتية الأولية مع حمض النيتروز لتعطي أملاح الديازونيوم والتي لها أهمية كبيرة في تحضير عدد من المركبات الأروماتية.



بينما تتفاعل الأمينات الأروماتية الثانوية مكونة نيتروزو ألكيل أنيلين.



أما الأمينات الأروماتية الثالثة فإنها تخضع لتفاعلات الاستبدال الإلكتروليفية على حلقة الأمين الأروماتي لتعطي البارانيتروزو المطابق.



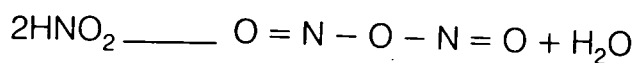
3°aromatic amine

p-nitroso-N,N-dimethylaniline

### أملاح الديازونيوم Diazonium Salts

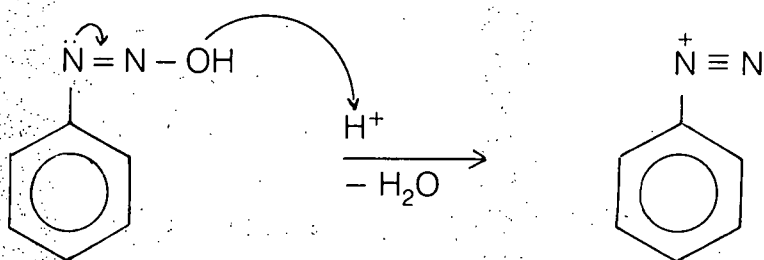
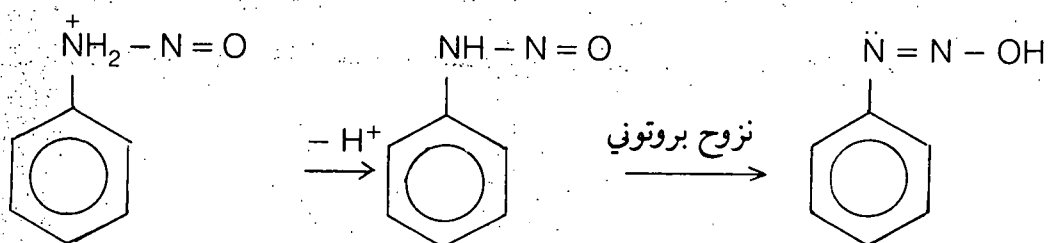
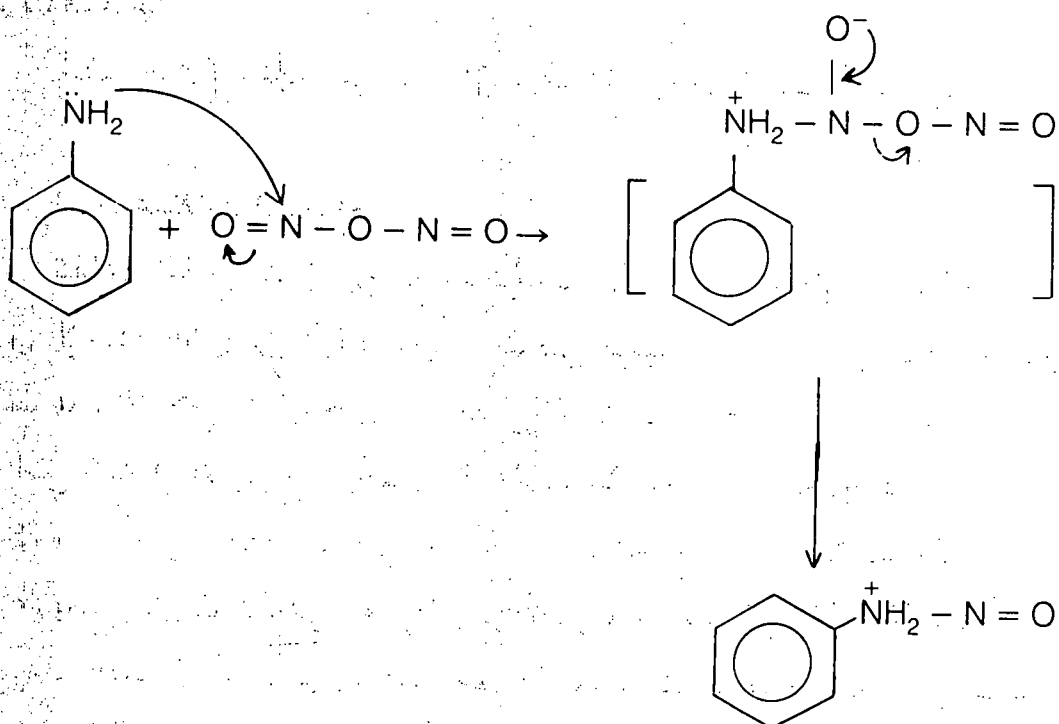
#### ١ - تحضيرها

تتكون أملاح الديازونيوم من تفاعلات الأمينات الأولية مع حمض النيتروز. وبالرغم من أن أملاح الديازونيوم الأليفاتية مركبات غير ثابتة إلا أن أملاح الديازونيوم الأروماتية أكثر ثباتاً، ومع ذلك فهي تتفكك ببطء حتى عند درجة الصفر المئوي لذلك فإن ملح الديازونيوم الناتج يستخدم مباشرة لتحضير مركبات أخرى بدون فصله من المحلول. وتجدر الإشارة إلى أن حمض النيتروز مركب غير ثابت لذلك فإنه يحضر في وجود الأمين وذلك بمعاملة نترت الصوديوم بحمض الهيدروكلوريك أو حمض الكبريتيك. وتتم ميكانية تفاعل حمض النيتروز مع الأمين كما يلي:



dinitrogen trioxide

"nitrous acid anhydride"



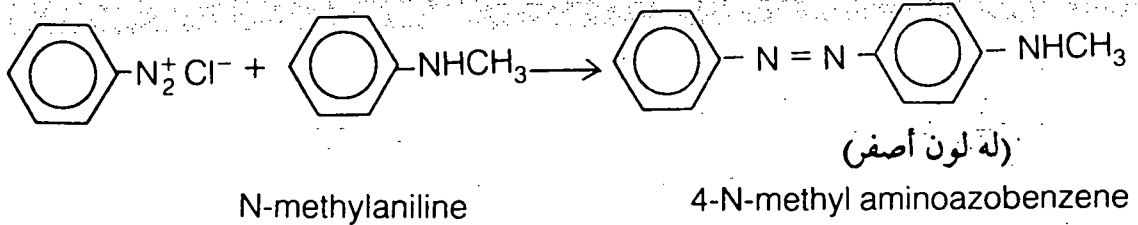
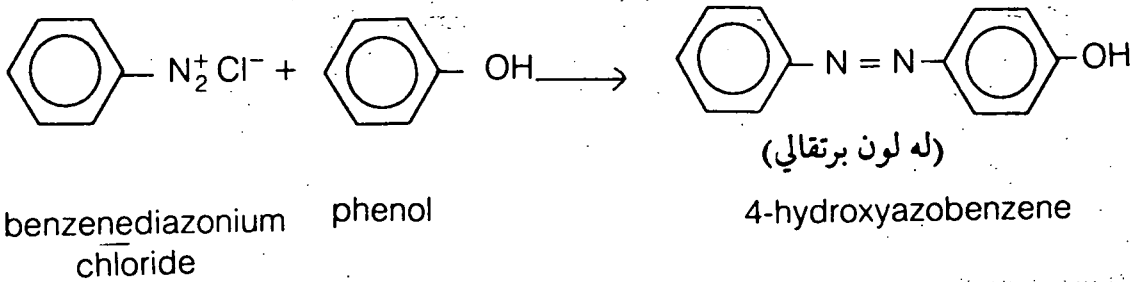
diazonium ion

## ٢ - تفاعلاتها

تخضع أملاح الديازونيوم لتفاعلات عديدة، يمكن تقسيمها إلى قسمين:

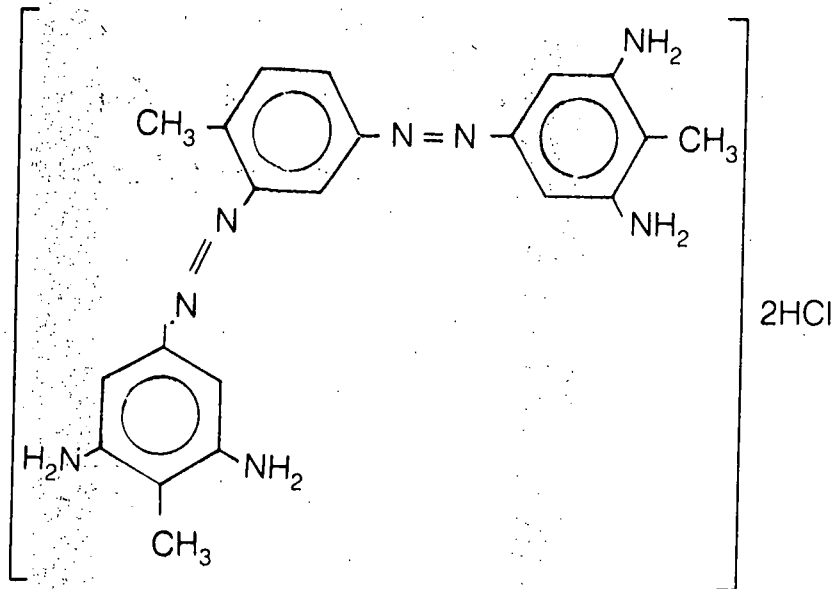
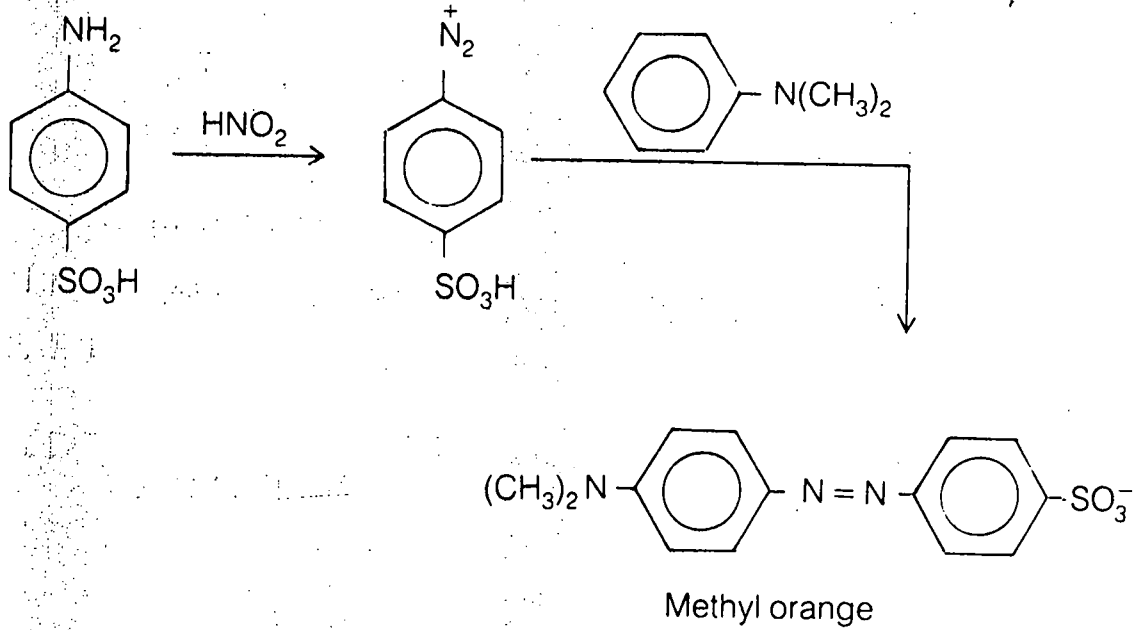
### ١ - تفاعلات الأزواج

تتفاعل أملاح الديازونيوم مع الفينولات والأمينات الأروماتية في وسط قلوي عن طريق الإحلال الأروماتي الإلكتروني، لتعطي مركبات تسمى مركبات الأزو، وفيها تحتفظ هذه الأملاح بالنيتروجين على عكس تفاعلات الإحلال القادمة. ويسمى هذا التفاعل بتفاعل الأزواج. وتحصل تفاعلات الأزواج في حالة وجود مجاميع مانحة للإلكترونات على الحلقة، بمعنى آخر أن وجود مجاميع ساحبة للإلكترونات (مجاميع مثبتة) يمنع حدوث التفاعل. وشرط وجود مجموعة منشطة على الحلقة الأروماتية، مثل مجموعة الفينول أو الأمين، دليل على أن تفاعلات الأزواج عبارة عن تفاعلات استبدال إلكتروفيلية يكون فيها أيون الديازونيوم هو العامل الإلكتروني. وتجدر الإشارة إلى أن تفاعل الأزواج يحدث على الموضع بارا بالنسبة لمجموعة الفينول أو الأمين، وفي حالة كون هذا الموضع مشغولاً فإن التفاعل يحدث على الموضع أورثو.

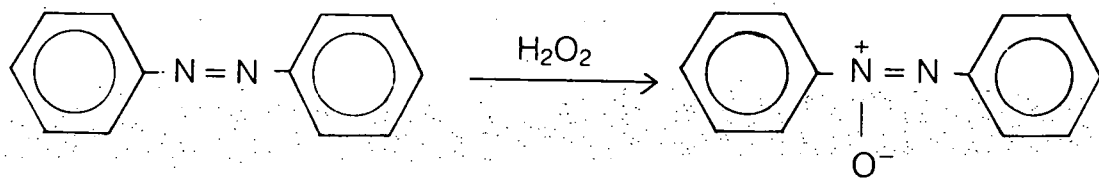


جميع مركبات الأزو ملونة، وإن كثيراً منها تستخدم كأصباغ وكأدلة في معايرة الحموض والقواعد. فمثلاً يحصل أزواج بين ثنائي ميثيل أنيلين مع حمض السلفانيليك المدستر (يتكوّن ملح الديازونيوم من تفاعل الأمين مع حمض النيتروز) ليكون الميثيل

البرتقالي. وهناك أمثلة كثيرة على استخدام مركبات الأزو كأصباغ، فعلى سبيل المثال صبغة بسمارك براون Bismark brown R التي تستخدم كصبغة للصوف والجلود.



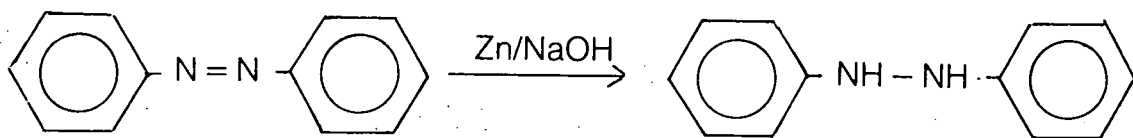
وتجدر الإشارة إلى أن مركبات الأزو تتأكسد بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين إلى مركبات الأزوكسي.



azobenzene (orange-red)  
(أحمر برتقالي)

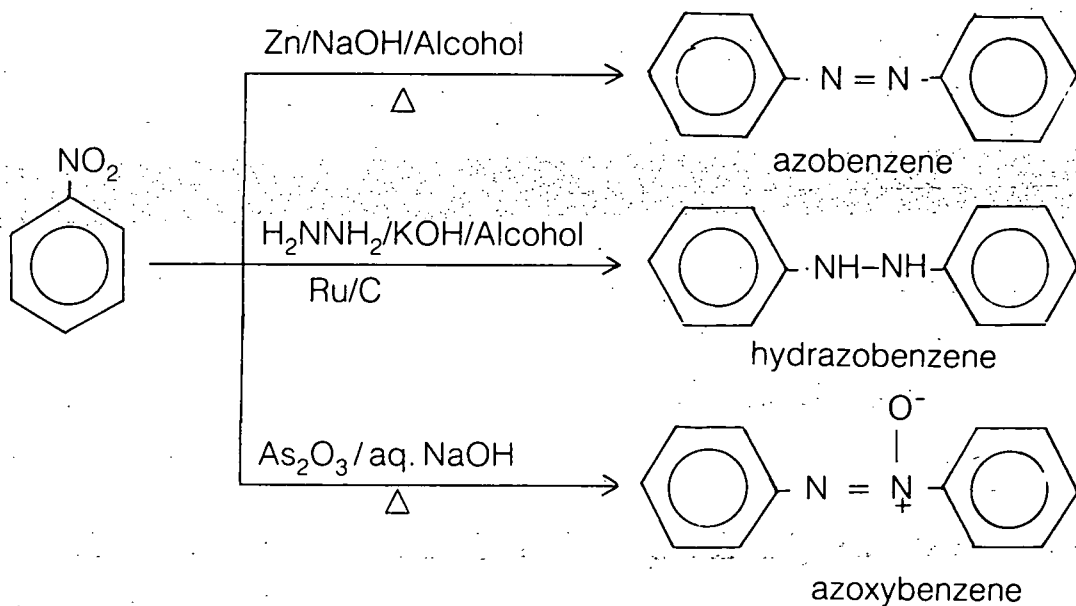
azoxybenzene (yellow)  
(أصفر)

كما يمكن اختزالها في وجود الزنك وهيدروكسيد الصوديوم إلى مركبات الهيدرازو. وهذه الأخيرة مركبات غير ملونة، لذلك فهي أقل أهمية من مركبات الآزو السابقة.

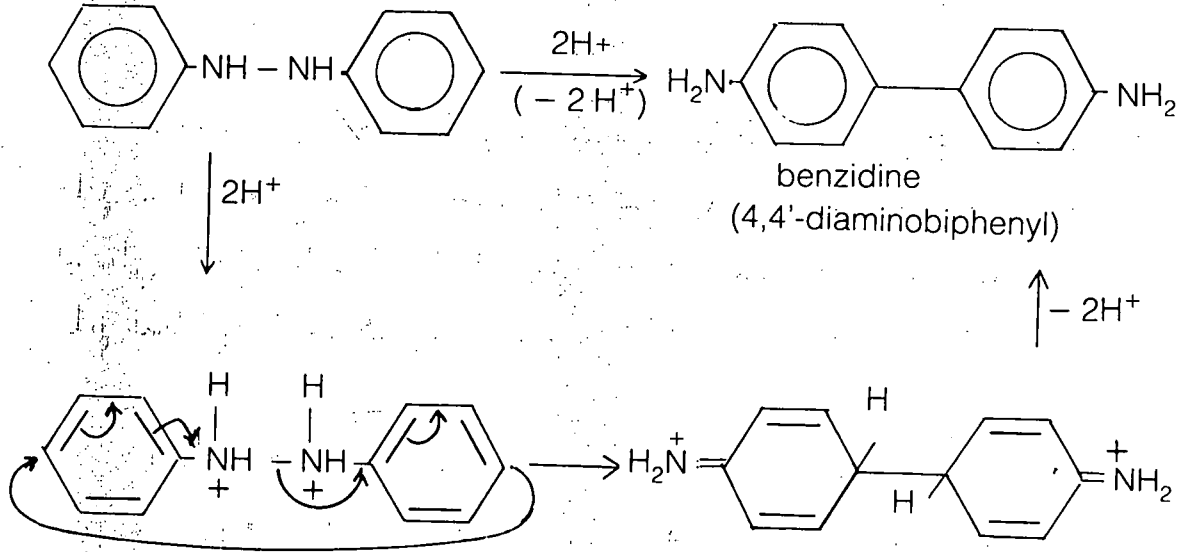


hydrazobenzene  
(عديم اللون)

يمكن تحضير كل من آزو وهيدرازو وأزوكسي بنزين من اختزال مركبات نيتروبنزين في وسط قاعدي.



يمكن تحويل مركبات الهيدرازو بواسطة حمض معدني إلى بنزيدين عن طريق إعادة ترتيب الجزيء وهذا ما يسمى بإعادة ترتيب البنزيدين - benzidine rearrangement . ment



ب - تفاعلات الإحلال وفيها يتصاعد النيتروجين وتحل مجموعة مختلفة محل مجموعة الديازونيوم.

يتفاعل ملح الديازونيوم مع العديد من الكواشف لينتج العديد من المركبات مع تصاعد النيتروجين. ومن أهم هذه التفاعلات تفاعل محلول ملح الديازونيوم عن طريق التسخين مع الماء في وسط حمضي لينتج الفينول. ويتم التفاعل في وسط حمضي لتفادي الأزواج بين الفينول وملح الديازونيوم كما في تفاعلات الأزواج. أما الثيوفينول فيمكن الحصول عليه من معاملة ملح الديازونيوم مع زئبق الإيثيل. كما أنه يمكن إحلال أيون اليود محل مجموعة الديازونيوم في وجود يوديد البوتاسيوم ليعطي مركب اليود الأروماتي.

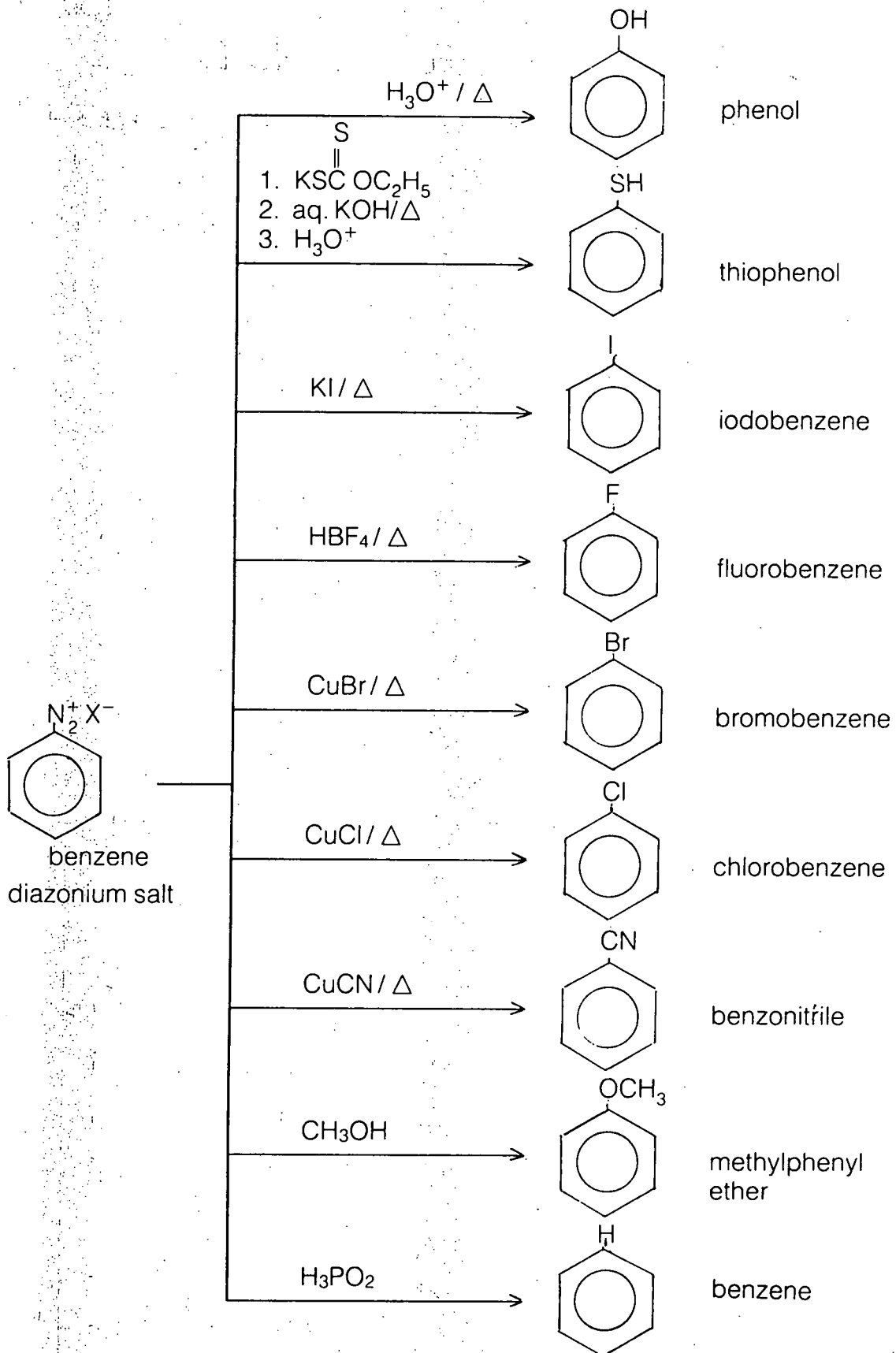
كما يمكن تحضير مركبات الفلور الأروماتية بمعاملة محلول ملح الديازونيوم بحمض الفلوروبوريك ثم تسخين ملح فلوروبورات الديازونيوم الناتج ليتحلل ويعطي مركب الفلور الأروماتي مع تصاعد ثالث فلور البورون وغاز النيتروجين. هذا التفاعل يسمى تفاعل شيمان Schieman reaction نسبة إلى مكتشفه. أما إحلال أيون



البروم والكلور محل مجموعة الديازونيوم فيتم بمعاملة محلول ملح الديازونيوم حديث التحضير مع بروميد النحاس (I) أو مع كلوريد النحاس (I) على التوالي عند درجة حرارة الغرفة. تعرف هذه الطريقة بتفاعل ساند ماير Sandmeyer reaction نسبة إلى مكتشفه.

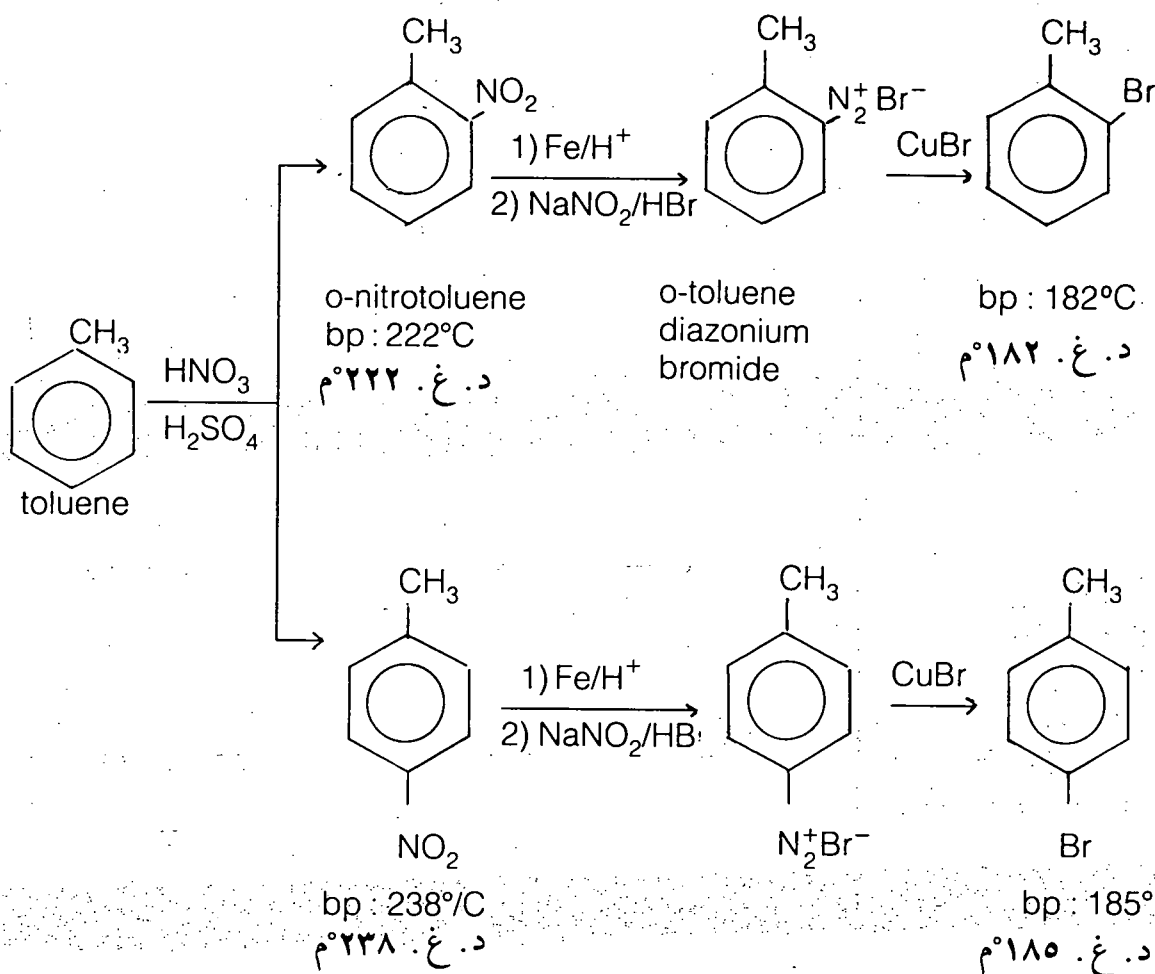
كما أنه يمكن تحضير الحموض الكربوكسيلية الأروماتية عن طريق معاملة محلول ملح الديازونيوم مع سيانيد النحاس (I) لينتج سيانيد الفينيل، الذي يمكن تحلله مائياً ليعطي الحمض الكربوكسيلي الأروماتي، وذلك بمعاملته بحمض مخفف. ويتحول ملح الديازونيوم إلى ميثوكسي أريل بمعاملة محلوله بالميثانول.

هذا ويمكن إحلال الهيدروجين محل مجموعة الديازونيوم وذلك بتفاعل محلول ملح الديازونيوم مع حمض الهيوفسفور. هذه الطريقة الأخيرة تستخدم بكثرة للتخلص من مجموعة الأمين، وذلك بتحويلها إلى ملح الديازونيوم ثم معاملة الأخير بحمض الهيوفسفور.



### ٣ - تطبيقات على استخدامات أملاح الديازونيوم

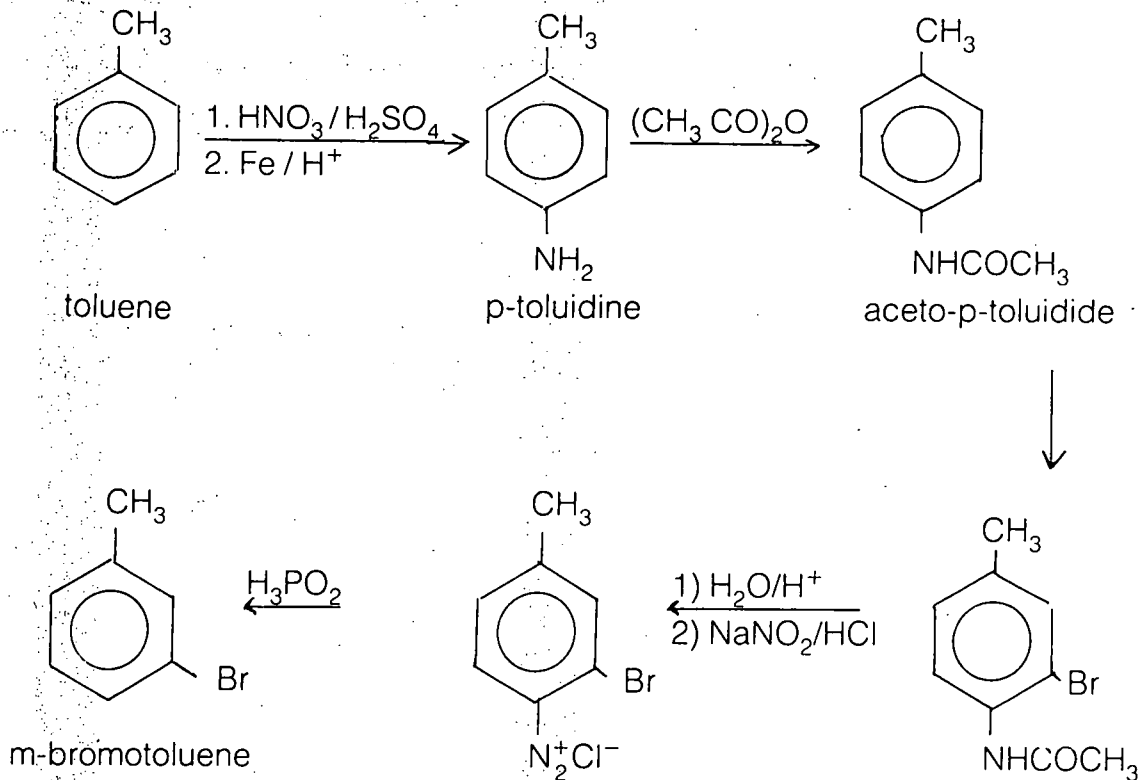
سبق وأن أوضحنا أهمية تفاعلات إحلال مجموعات مختلفة محل مجموعة الديازونيوم، وفيما يلي نبين كيف يمكن تطبيق التفاعلات السابقة في تحضير العديد من مشتقات البنزين. فمثلاً يمكن تحضير أورثو وبارا بروموتولوين من النيتروتولوين المقابل عن طريق تحويله إلى ملح ديازونيوم كما يلي:



هذه الطريقة تتميز عن طريقة البرومة المباشرة للتولوين في أننا نحصل على كل من الأورثو والبارا بروموتولوين بصورة نقية، خاصة لأنه يصعب فصل الأورثو والبارا بروموتولوين الذي يحضر عن طريق البرومة المباشرة، وذلك لتقارب درجة غليانها.

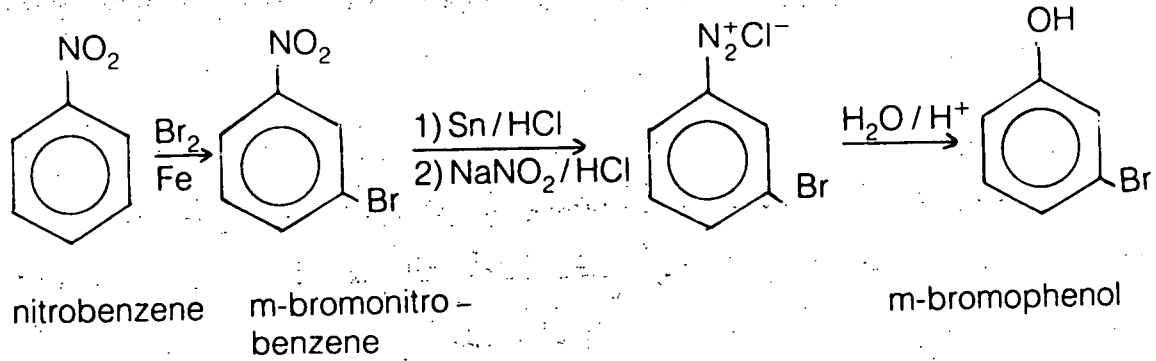
أما ميتا بروموتولوين فهو يحتوي على مجموعتين (مجموعة الميثيل ومجموعة البروم) كلاهما موجهة للأورثو والبارا، وكلاهما توجد في الوضع ميتا. لذلك من المستحيل

الحصول على ميتا بروموتولوين من برومة التولوين أو من ألكلة البروموبنزين كما أنه لا يمكن ألكلة نيتروبنزين لأن مجموعة النيترو مجموعة مثبطة، وفي وجودها لا يمكن إجراء تفاعل ألكلة فريدل - كرافتس. لذلك فإن أفضل طريقة لتحضير ميتا - بروموتولوين هو تحضير الباربا - تولويدين أولاً، ثم تحويل مجموعة الأمين إلى أميد. يلي ذلك برومة الناتج حيث يتجه البروم إلى الموضع أورثو لمجموعة الأميد والذي يُعتبر ميتا بالنسبة لمجموعة الميثيل وسبب ذلك هو أن مجموعة الأميد تنشط الحلقة الأروماتية أكثر من مجموعة الميثيل. وبالتالي فهي التي تُحدّد موضع أيون البروم. وبعد أن عملت مجموعة الأميد الغرض المطلوب يمكن تحللها مائياً إلى أمين وتحويل الناتج إلى ملح الديازونيوم الذي يمكن التخلص منه (إحلال أيون الهيدروجين) بمعاملته بحمض الهيوفسفور كما يلي:

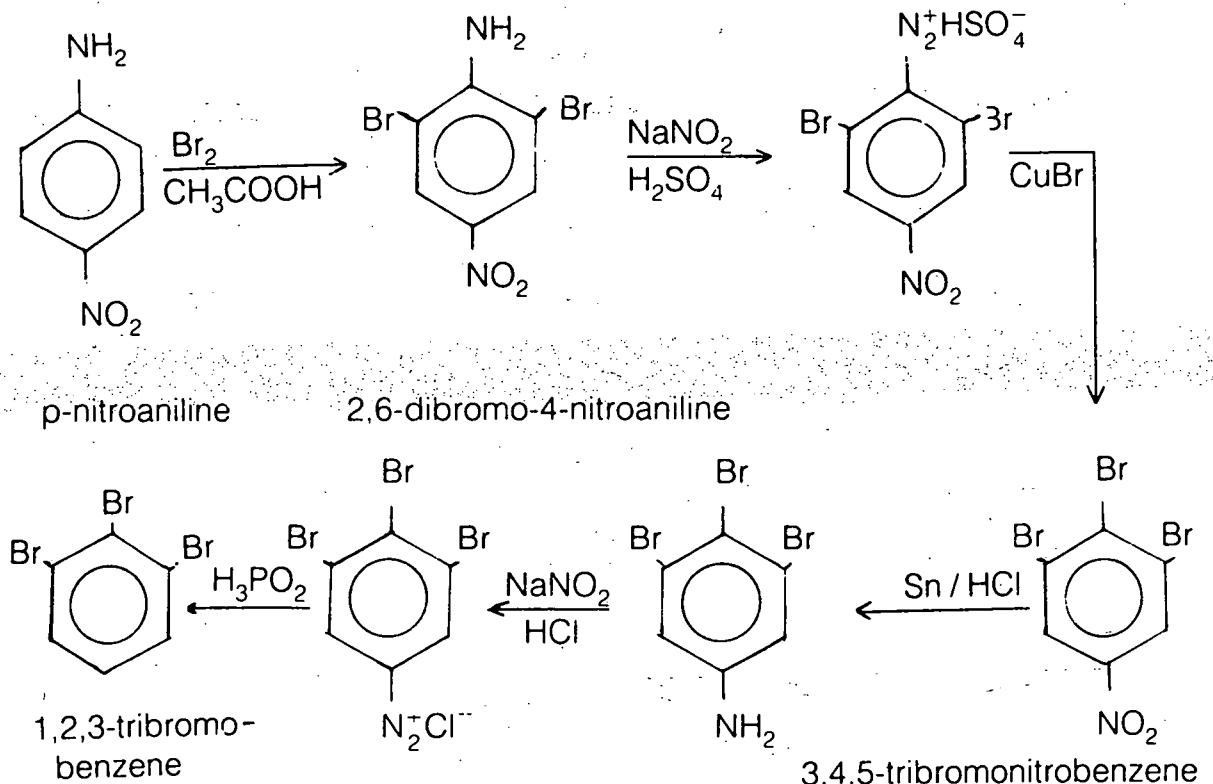


كما يمكن تحضير ميتا - بروموتولوين عن طريق برومة النيتروبنزين ثم تحويل الناتج إلى أمين وبالتالي ملح ديازونيوم، الذي يمكن تحويله بسهولة إلى فينول. كما تجدر الإشارة إلى أنه لا يمكن البدء بروموبنزين أو فينول لأن كلا المجموعتين توجه

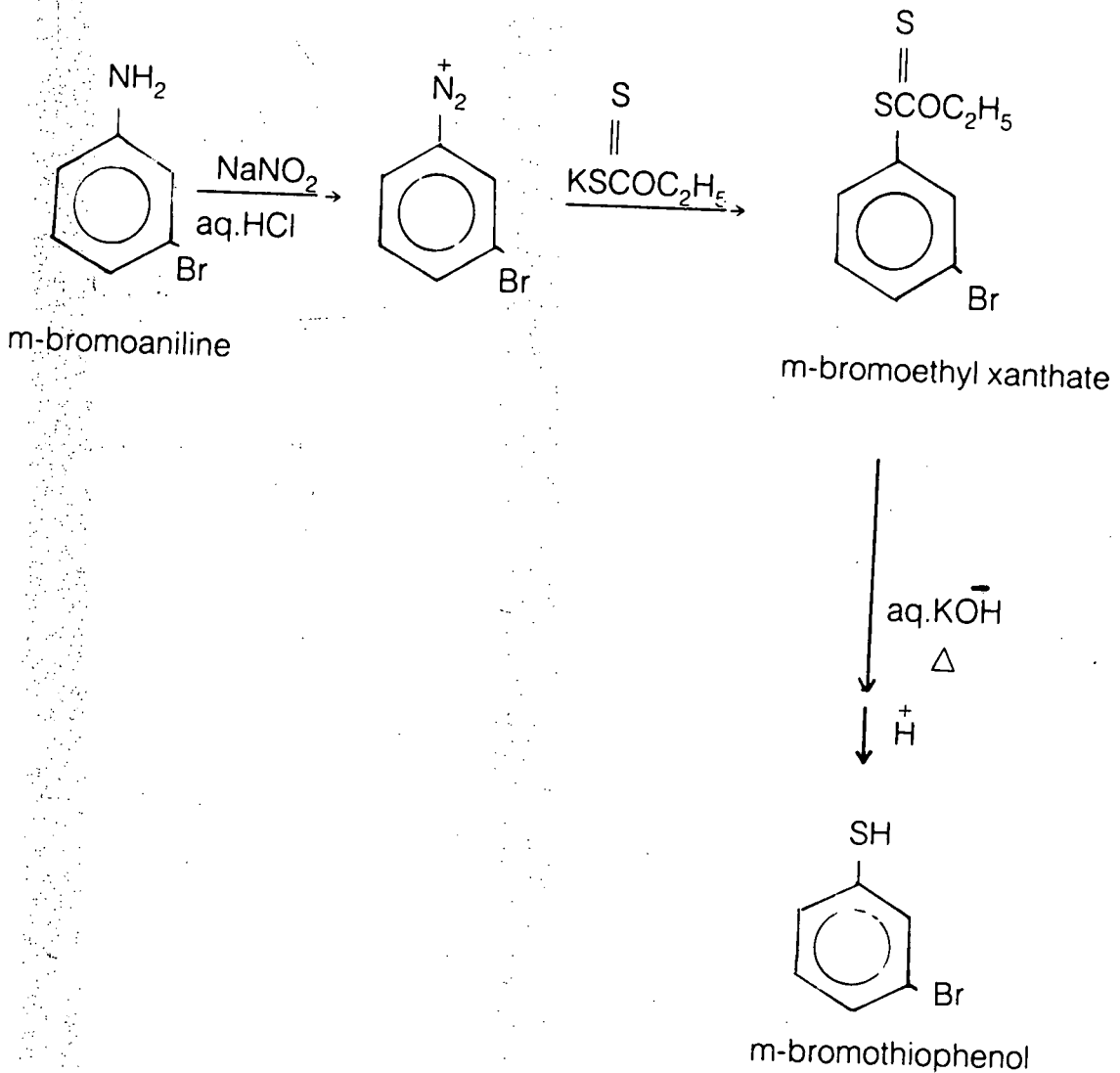
إلى الأورثو والبارا، لذلك لا بد من البدء بمجموعة توجه إلى الوضع ميتا بحيث يمكن تحويل تلك المجموعة إلى مجموعة فينولية وأفضل طريقة هي البدء بنيترو بنزين كما يلي:



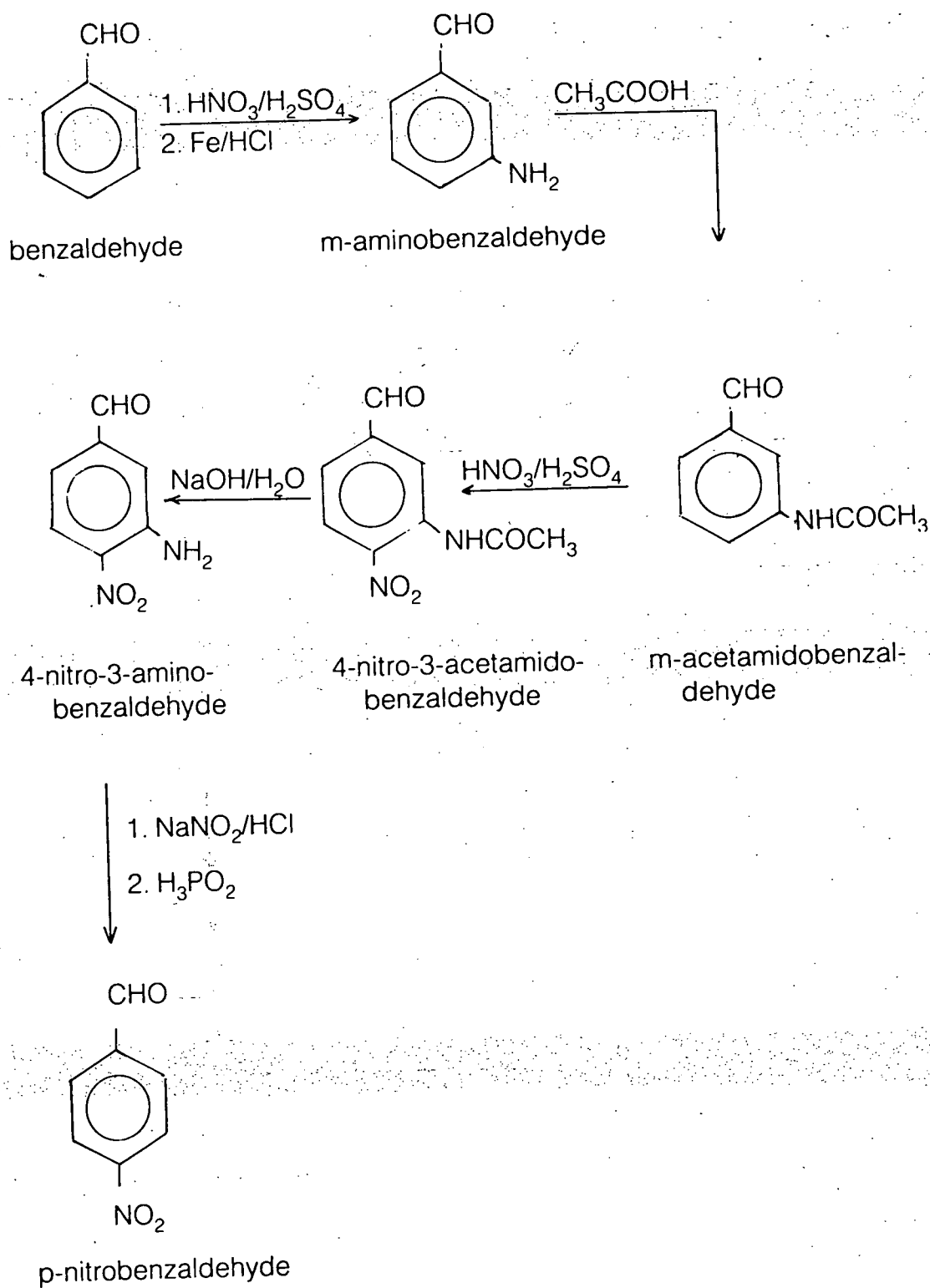
يمكن تحضير ١، ٢، ٣ - ثلاثي برومو بنزين من بارا نيترو أنيلين وذلك لكون مجموعة النيترو توجه إلى موضع ميتا ومجموعة الأمين توجه إلى الموضع أورثو وبارا. وكلاهما يمكن تحويله إلى مجموعة الديازونيوم حيث إن إحدى مجموعات الديازونيوم تستبدل بأيون البرومين والأخرى تستبدل بذرة هيدروجين.



يتم تحويل ميتا برومو أنيلين السابق التحضير إلى ميتا بروموتثيوفينول، وذلك بتحويل مجموعة الأمين إلى ديازونيوم، يلي ذلك معاملة الناتج بإيثيل زنثات البوتاسيوم كما يلي:

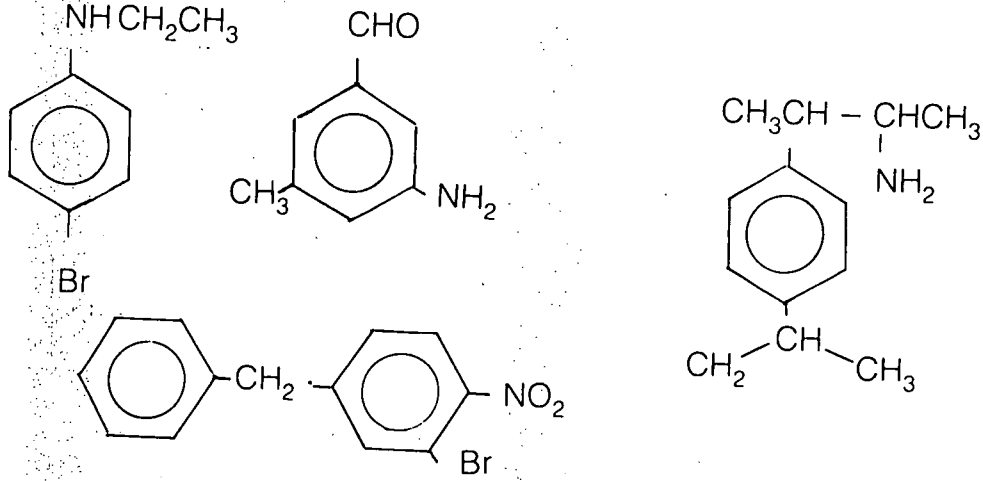


أخيراً يمكن تحضير بارا- نيترو بنزالدهيد ابتداء من البنزالدهيد وذلك باستخدام مركبات الديازونيوم كما يلي:

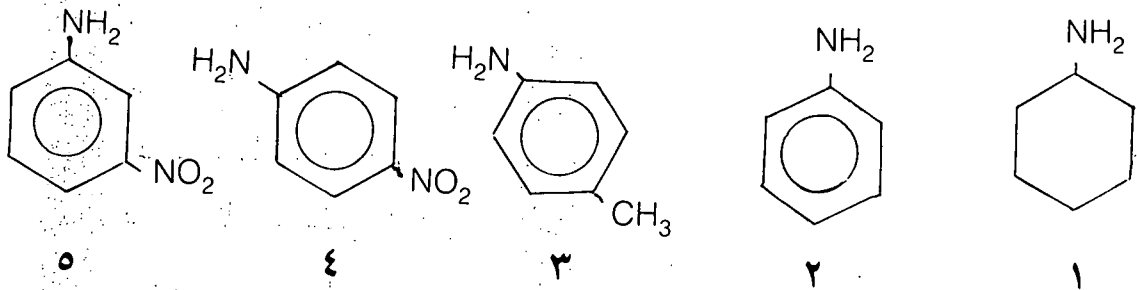


## أسئلة

س ١ - اذكر أسماء المركبات الآتية:

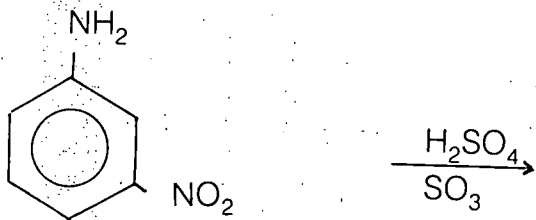


س ٢ - رتب المركبات الآتية ترتيباً تصاعدياً حسب قوة القاعدة.

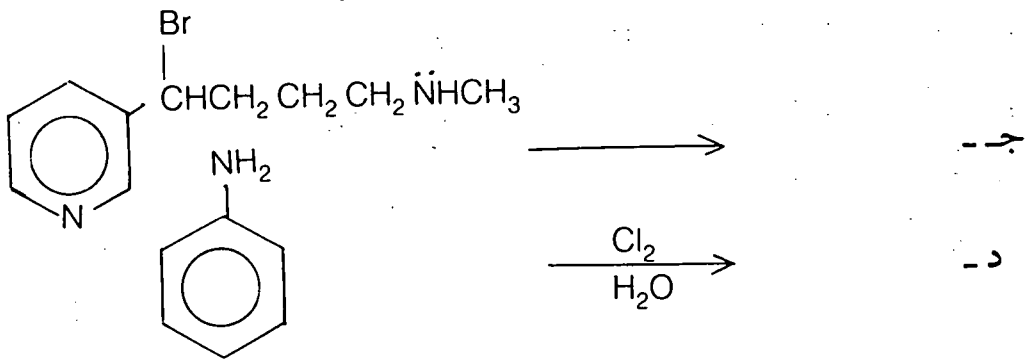
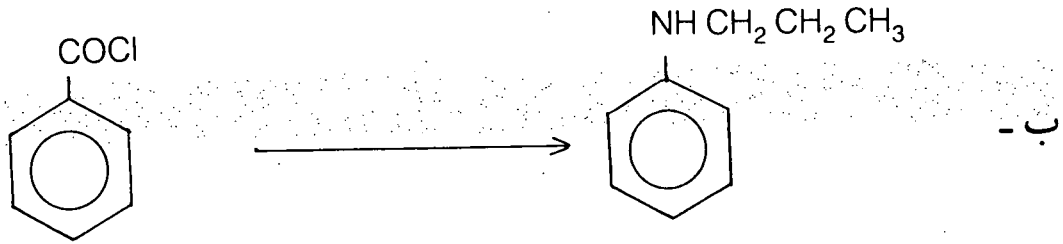


س ٣ - كيف يمكن فصل مكونات الخليط المكون من المواد التالية: أنيلين + كلوروفورم + إيثانول؟

س ٤ - أكمل المعادلات الآتية:







س ٥ - كيف يمكن تحضير المركبات الآتية من البنزين أو التولوين :

- أ - ميثا - كلوروأنيلين .
- ب - ٢ ، ٤ ، ٦ - ثلاثي كلوروفينول .
- ج - ميثا - بروموفينول .
- د - بارا - حمض التولويك .
- هـ - ١ ، ٣ ، ٥ - ثلاثي بروموبنزين .
- و - ٣ - نيترو - ٤ - أمينو تولوين .

س ٦ - ما هي نواتج النترنة للمركبات التالية :

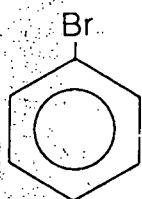
- أ - أرثو نيترو تولوين .
- ب - ميثا - ثنائي بروموبنزين .
- ج - - أرثو - كريسول .
- د - بارا - زايلين .
- هـ - بارا - تولويدين .

## الفصل الثالث

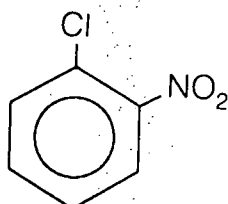
### الهاليدات الأروماتية

#### مقدمة

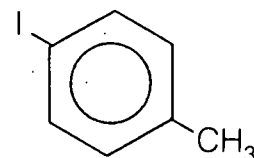
الهاليدات الأروماتية هي مركبات عضوية تحتوي على ذرة هالوجين متصلة بحلقة أروماتية بشكل مباشر وتأخذ الصيغة العامة  $ArX$  حيث  $Ar$  تعبر عن مجموعة الفينيل أو مجموعة فينيل محتوية على بدل أخرى كما يتضح من خلال التراكيب التالية:



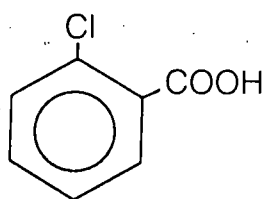
bromobenzene



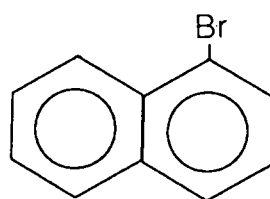
o-nitrochlorobenzene



p-iodotoluene



o-chlorobenzoic acid



1-bromonaphthalene

وتختلف الهاليدات الأروماتية عن الهاليدات الألكيلية في تحضيرها وصفاتها. فمثلاً نجد أنه يصعب استبدال ذرة الهالوجين في الهاليدات الأروماتية بغيرها من العناصر أو المجموعات الكيميائية، إلا إذا أجرى التفاعل تحت ظروف قاسية كاستخدام كواشف من القواعد القوية، وتحت درجات حرارة مرتفعة. أو عند وجود

مجموعات معينة على حلقة البنزين نفسها تجعل تلك المركبات تستجيب للتفاعلات الكيميائية بدرجة مرضية.

### الخواص الفيزيائية للهاليدات الأروماتية

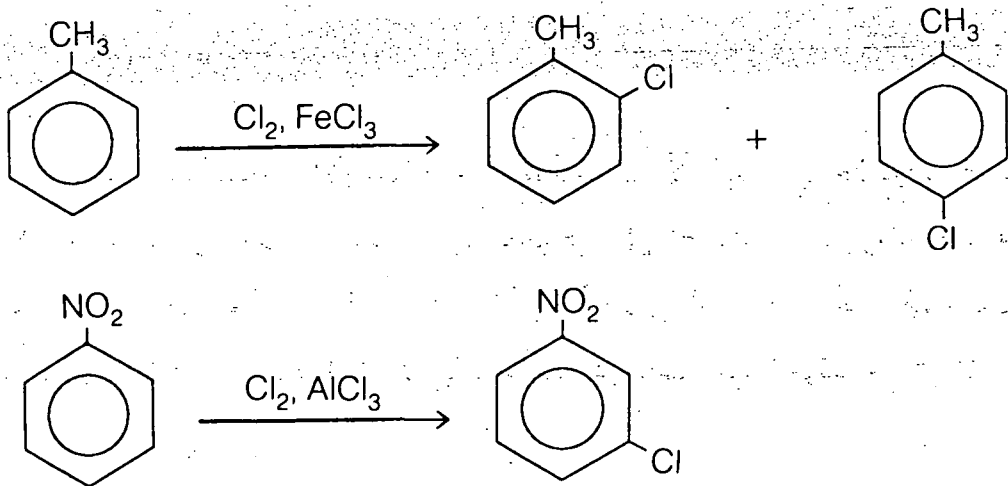
هذه المركبات عبارة عن سوائل ذات رائحة مميزة وهي شفافة لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية غير القطبية، وكثافتها أعلى من كثافة الماء.

### طرق تحضير الهاليدات الأروماتية

يمكن تحضير هذه المركبات بالطرق التالية:

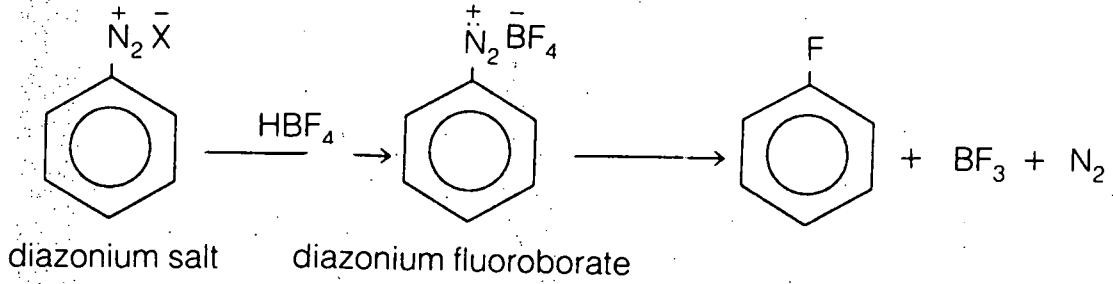
#### ١ - الهلجنة المباشرة

يتم في هذه الطريقة تفاعل البنزين أو مشتقاته مع الكلور أو البروم مباشرة دون صعوبة، تحت درجات الحرارة العادية وبوجود عامل مساعد مثل حمض لويس (كلوريد الألومنيوم  $AlCl_3$  أو كلوريد الحديد  $FeCl_3$  أو ثلاثي أسيتات التيتانيوم  $Ti(OAc)_3$ ). فعلى سبيل المثال يتحد البروم مع بروميد الحديد ليكون معقدًا ينتقل منه البروم إلى الحلقة مباشرة على شكل أيون موجب حيث تتكون حالة وسطية من أيون الكربونيوم. كما يتضح من خلال ميكانيكية التفاعل ص ٢٠. وفي حالة وجود بديل على حلقة البنزين تتم الإضافة على الحلقة. إما في موضع أورثو أو ميتا أو بارا تبعًا لنوع الذرة أو المجموعة البديلة. ومن الأمثلة على تلك التفاعلات ما يلي:

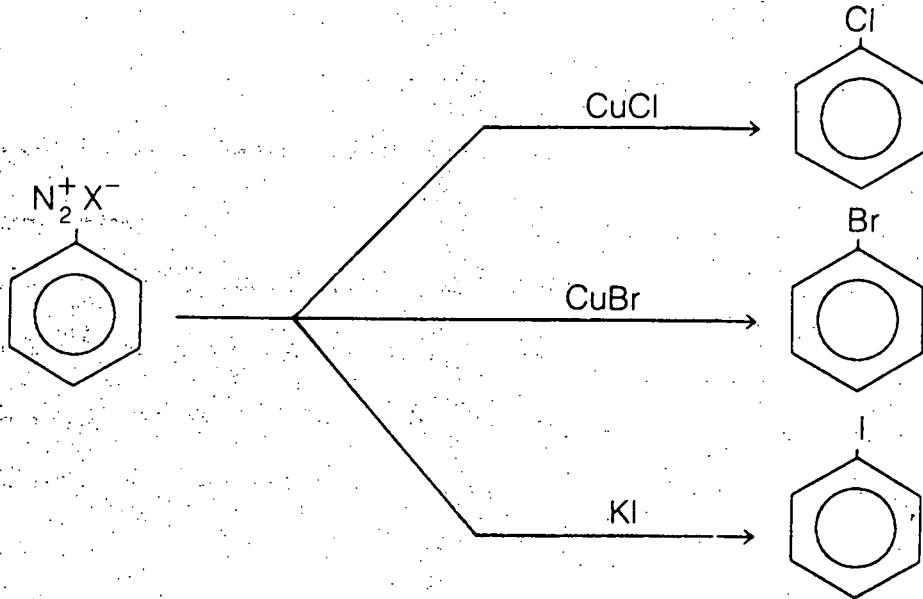


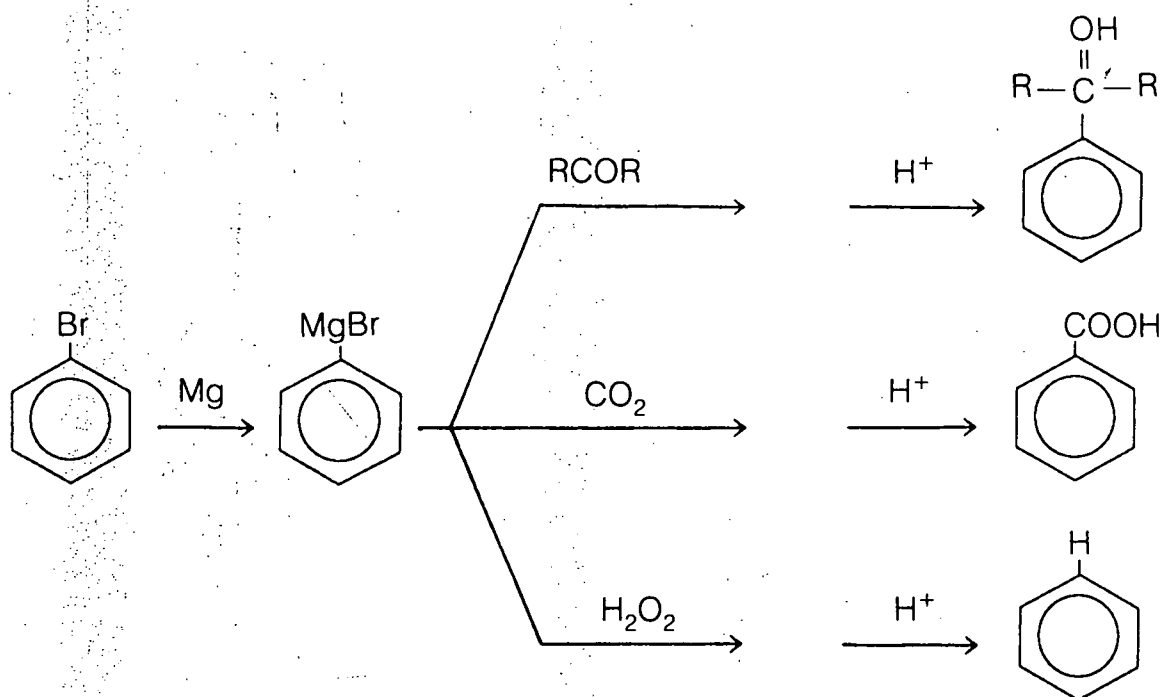
## ٢ - الهلجنة غير المباشرة (تفاعل ساندمير)

يعتبر تحضير الهاليدات الأروماتية بطريقة الهلجنة غير المباشرة (والتي تستخدم فيها أملاح الديازونيوم) أكثر أهمية من الهلجنة المباشرة وذلك لأن الهلجنة المباشرة تعطي خليطاً من متشابهات أورثو وبارا وpara اللذين يصعب فصلهما بواسطة التقطير التجزيئي كما أن مركبات الفلور واليود الأروماتية من النادر تحضيرها بطريقة الهلجنة المباشرة إذ يتفاعل الفلور بشدة مع المركبات الأروماتية. أما اليود فهو غير فعال تجاه الهلجنة المباشرة، لذلك يجري تحضيرها بهذه الطريقة، فمثلاً يعامل ملح الديازونيوم بحمض الفلوروبوريك fluoroboric acid فيتكون راسب يتحلل بالحرارة مُعطيًا مركب الفلوريد الأروماتي.



وعند معالجة ملح الديازونيوم السابق بكلوريد أو بروميد النحاس فإنه ينتج الكلوروبنزين أو البروموبنزين على التوالي. أما إذا استخدم يوديد البوتاسيوم فإنه يعطي مركب الأيودوبنزين كما يتضح من المعادلات التالية:



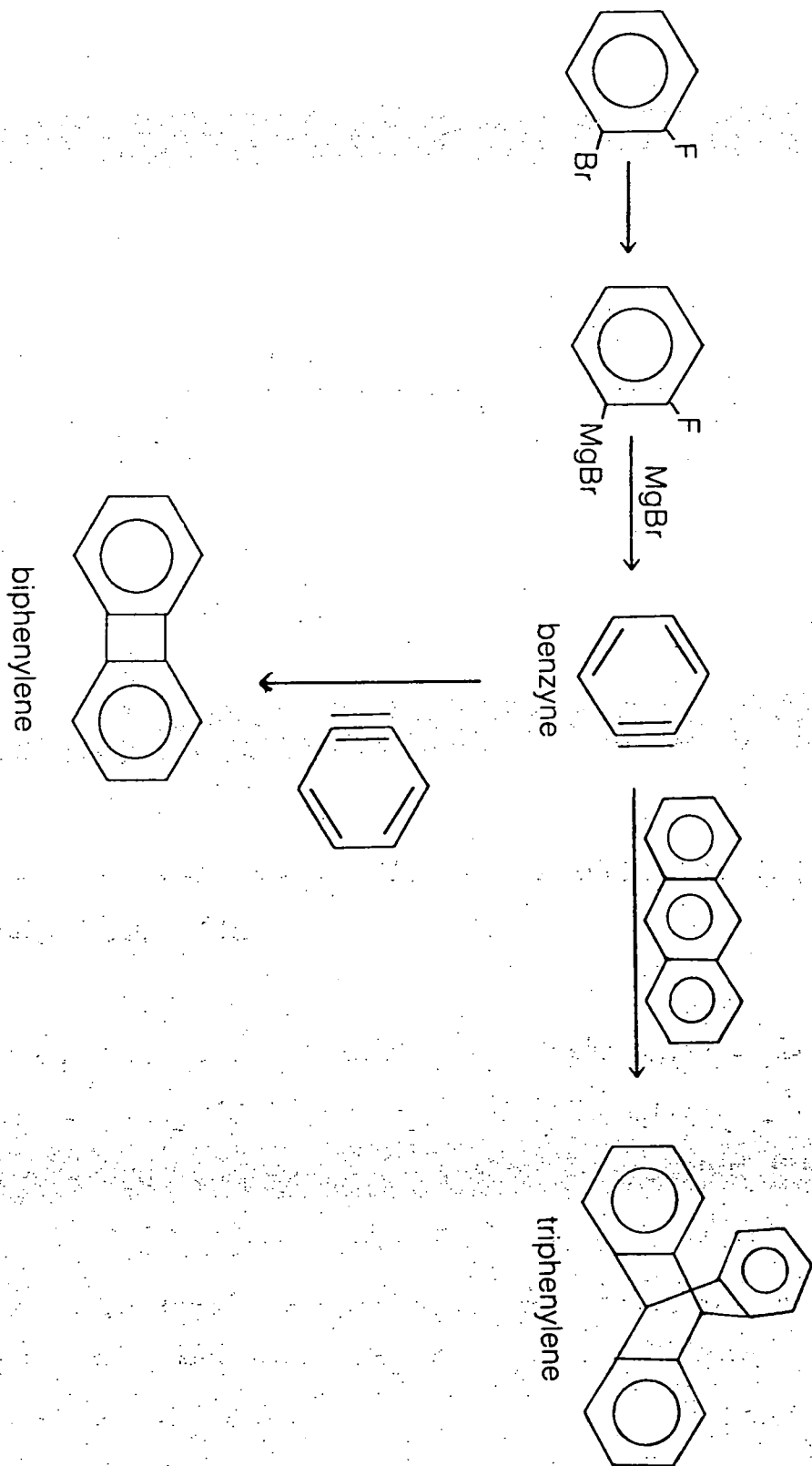


R و R عبارة عن ذرتي هيدروجين أو مجموعات ألكيلية أو أريلية .

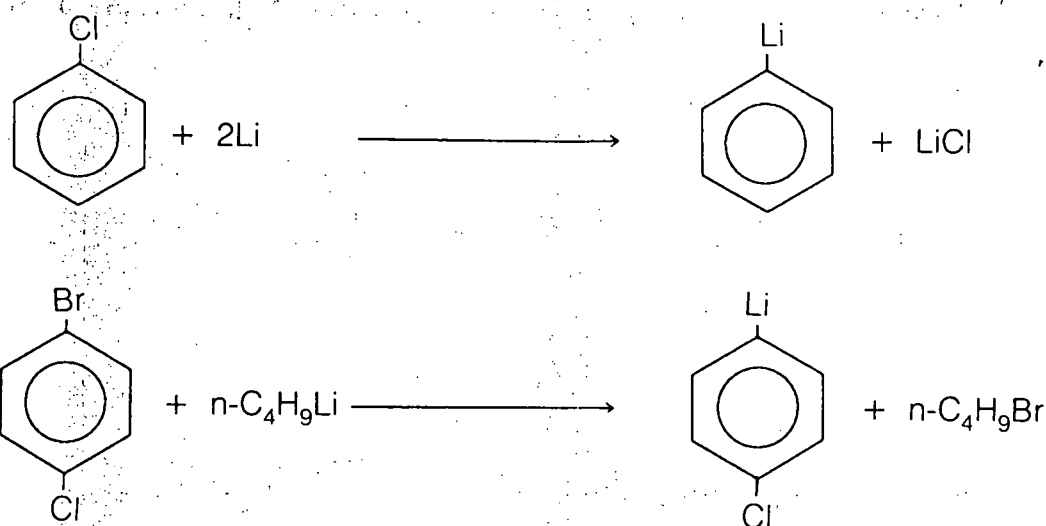
وإذا وجد على حلقة البنزين مجموعات تتفاعل مع كاشف جرينارد مثل  $COR$  ،  $CN$  ،  $NH_2$  ،  $NO_2$  ، فإن التفاعلات السابقة لا تتم .

هذا وتعتبر كلوريدات البنزين ، وكذلك كلوريدات مشتقات البنزين غير فعالة تجاه تكوين كواشف جرينارد في الإيثر إلا إذا أجرى التفاعل في التتراهيدروفيوران أو في وسط يحتوي على هاليدات أكثر فعالية مثل ثاني بروميد الإيثيلين حيث يتحول إلى إيثيلين لا يلوث ناتج التفاعل . كما تعتبر كواشف جرينارد المشتقة من أورثوثنائي هاليد البنزين غير ثابتة ، وتتفاعل بصورة شاذة ، حيث يتفكك المركب الناتج معطياً البنزين الذي يمكن اصطياده عند إجراء التفاعل السابق بوجود الأنثراسين ليعطي التريبتيسين أو قد يتفاعل جزيئان منه ليعطيا ثنائي فينيلين .

المركبات الحلقية الأروماتية المتجانسة

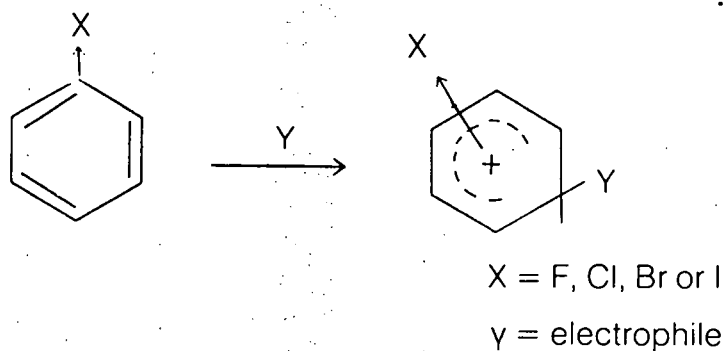


هذا ويمكن تحضير مركبات الليثيوم الأروماتية بتفاعل معدن الليثيوم مباشرة مع مركبات الكلور أو البروم الأروماتية أو عن طريق تفاعل الهاليدات الأروماتية مع بيوتيل الليثيوم العادي .



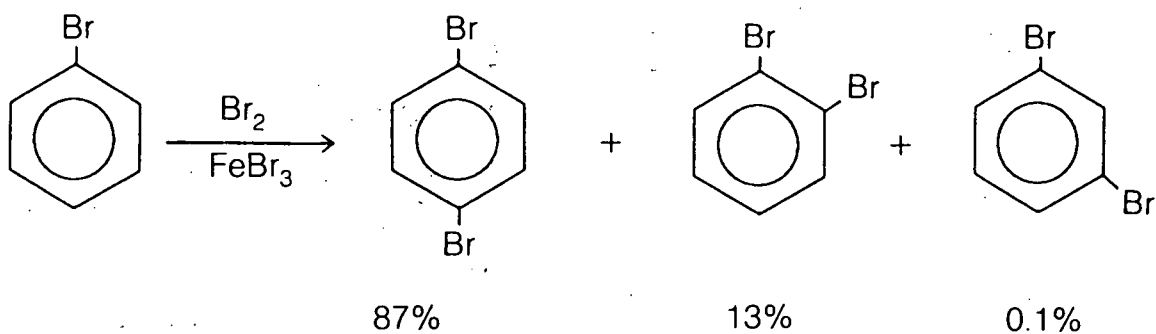
## ٢ - تفاعلات الاستبدال الأروماتية الإلكتروفيلية

إن وجود ذرة هالوجين على حلقة أروماتية يؤدي إلى التقليل من فعالية تلك الحلقة deactivation تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية وعلى ذلك فإن الهالوبنزين يعتبر أقل فعالية من البنزين نفسه، ويعود السبب إلى خاصية سحب الإلكترونات من خلال ما يسمى بتأثير الهالوجين الإيجائي inductive effect الذي يعمل على زيادة كثافة الشحنة الموجبة على أيون الكربونيوم الناتج من تفاعل الهاليد الأروماتي والإلكتروفيل (شكل ١).

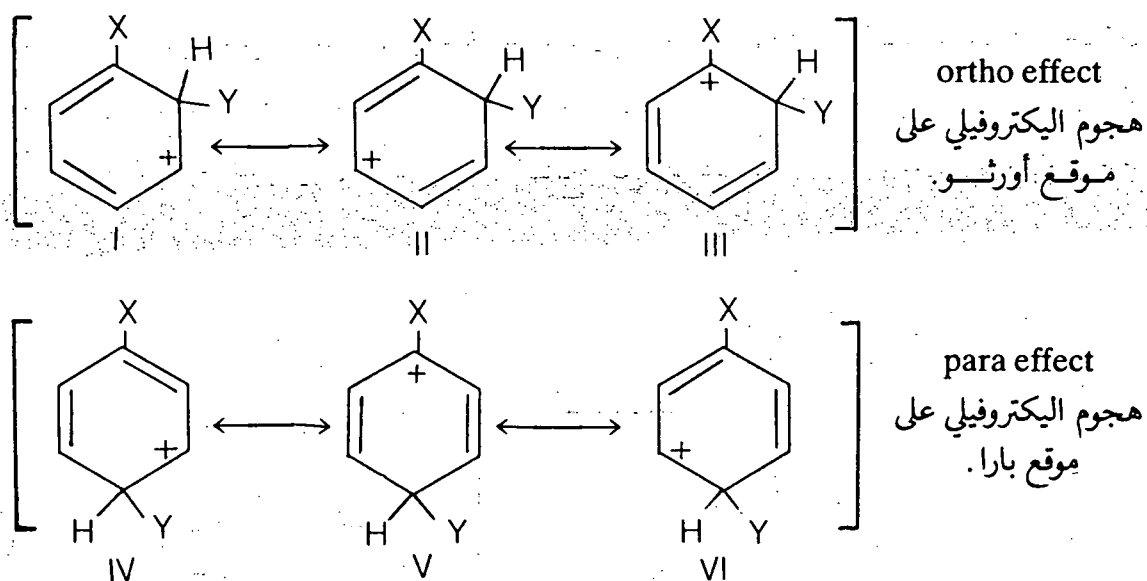


شكل ١ . هجوم الإلكتروفيلي على حلقة البنزين

إلا أن هذا لا يمنع أن يتفاعل الهاليد الأروماتي مع الإلكتروليت تحت ظروف تفاعل أقوى ليعطي ثلاثة مركبات متشابهة ولكن غير متساوية في كمية الناتج إذ تختلف عن بعضها في موضع اتصال البديل بالنسبة لذرة الهالوجين المتصلة بالحلقة الأروماتية إذ قد يكون البديل في موضع أورثو أو ميتا أو بارا كما يتضح من المعادلة التالية:



ويدل الناتج السابق على أن الهاليدات الأروماتية هي من النوع الموجه إلى المواقع أورثو وبارا، وهذه الخاصية تميز المجموعات المعطية للإلكترونات من خلال التأثير الطيني (التأرجحي) resonance effect للهالوجينات مع حلقة البنزين والذي يعمل على استقرار الشحنة الموجبة المتكونة لكل من ناتجي أورثو وبارا خلال التفاعل (انظر الفصل الأول). كما يتضح من الصيغ التأرجحية I، II، III أو IV، V، VI (شكل ٢).



شكل ٢. الصيغ التأرجحية لحلقة البنزين أثناء الهجوم الإليكتروفيلي

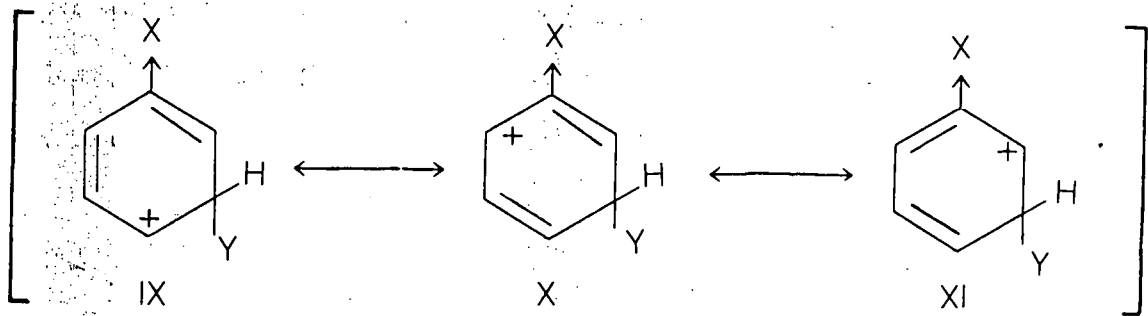


ويعتبر التركيبان III و V هما المفضلان لأن تداخل زوج إلكترونات ذرة الهالوجين مع الشحنة الموجبة المتكونة تعطي أيوني الهالونيوم VII, VIII (شكل ٣-٣) اللذين يعتبران ثابتين نوعاً ما بسبب أن كل ذرة (ما عدا الهيدروجين) تملك ثمانية إلكترونات .



شكل ٣ . تداخل زوج إلكترونات ذرة الهالوجين مع الشحنة الموجبة في حلقة البنزين

ولاً يمكن مقارنة ثبات هذين التركيبين بالتركيب الناتجة من وجود ذرة أو مجموعة معطية للإلكترونات كمجموعة الأمين أو الميثوكسي وغيرها . . إلا أنه يعتبر دليلاً مقنعاً على توجيه التفاعل تجاه أورثو وبارا بدلاً من موضع ميتا الذي يعطي التراكيب X, XI, IX (شكل ٣-٤) غير الثابتة نتيجة لتأثير السالبة الكهربية لذرة الهالوجين .

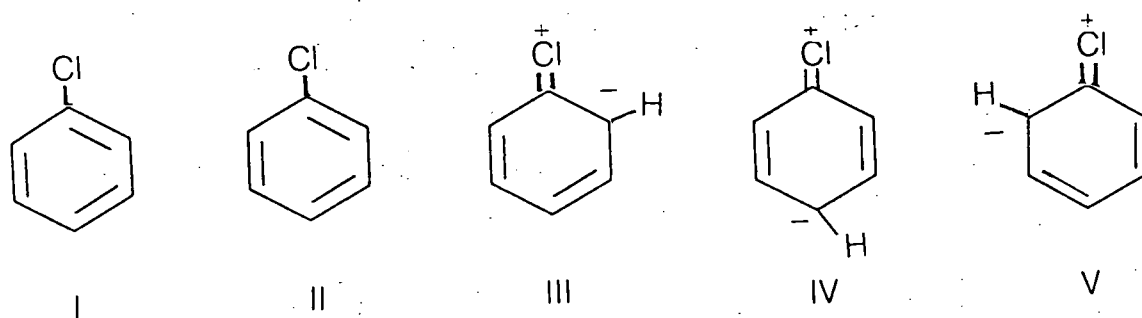


شكل ٤ . يمثل صعوبة تداخل ذرة الهالوجين مع الشحنة الموجبة المتكونة

### ٣ - تفاعلات الاستبدال الأروماتية النيكلوفيلية

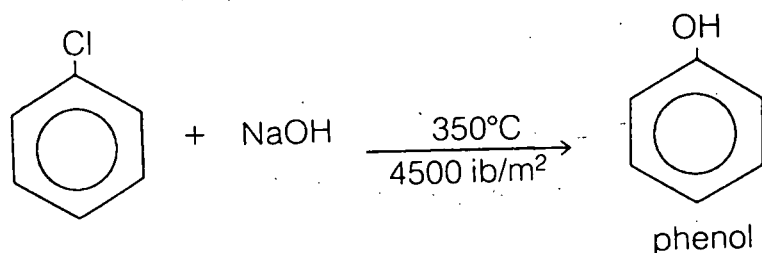
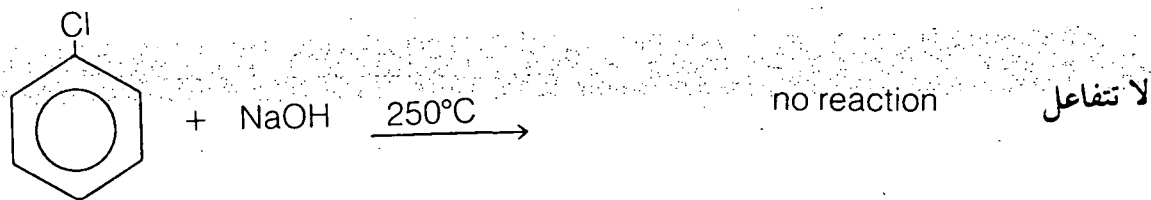
تتميز الهاليدات الأروماتية بأنها غير فعالة تجاه الكواشف النيكلوفيلية مثل CN, NH<sub>3</sub>, OR, OH مما يجعل أهمية تفاعلات الاستبدال الأروماتية النيكلوفيلية قليلة في

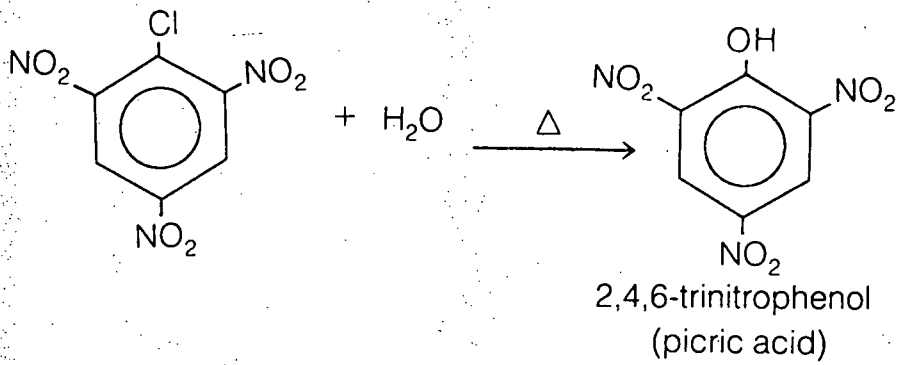
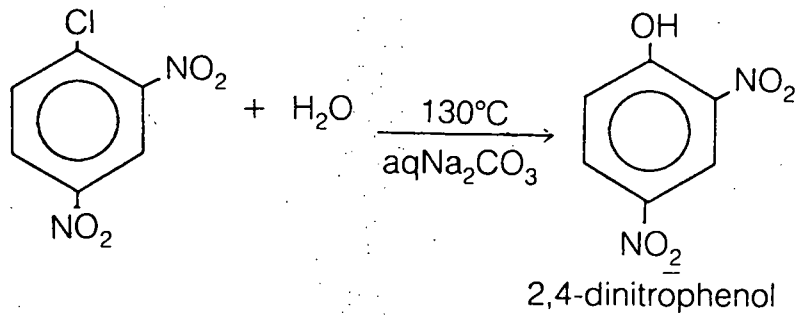
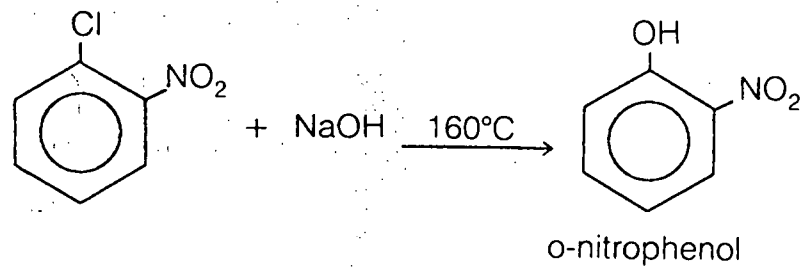
عمليات التحضير الكيميائية مقارنة بتفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية الأليفاتية أو تفاعلات الاستبدال الإلكتروليفية الأروماتية. ويرجع عدم فعاليتها إلى قوة الرابطة بين ذرة الهالوجين وذرة كربون حلقة البنزين المرتبطة بالهالوجين والتي لا تظهر على هيئة أحادية فقط (تركيب كسكيولي I, II) وإنما تظهر كرابطة ثنائية، كذلك كما يتضح من التراكيب III, IV (شكل ٣-٥) حيث تحمل ذرة الهالوجين في هذه الحالة شحنة موجبة. أما ذرة الكربون في موضع أورثو أو بارا فتحمل شحنة سالبة.



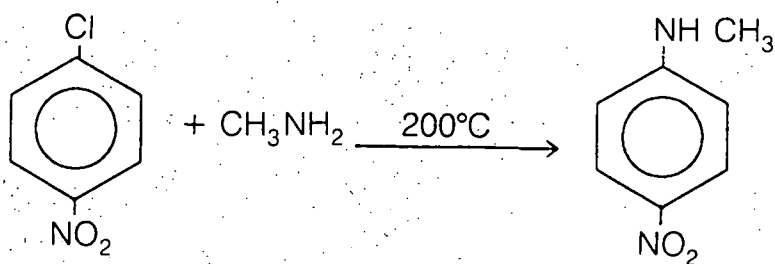
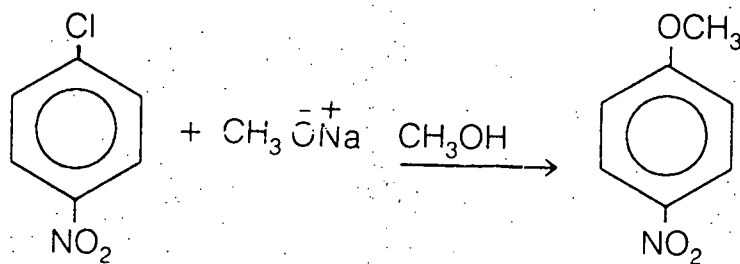
شكل ٥. التأثير التآرجحي للهالوجينات

إن وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات في موضع أورثو أو بارا للحلقة الأروماتية تعمل على تنشيط الهاليد الأروماتي في تلك المركبات تجاه الاستبدال النيكلوفيلي، كما أن زيادة عدد تلك المجموعات الساحبة للإلكترونات على الحلقة الأروماتية يعمل على تنشيط تلك التفاعلات بصورة أكبر كما يتضح من التفاعلات الآتية لتكوين الفينولات.

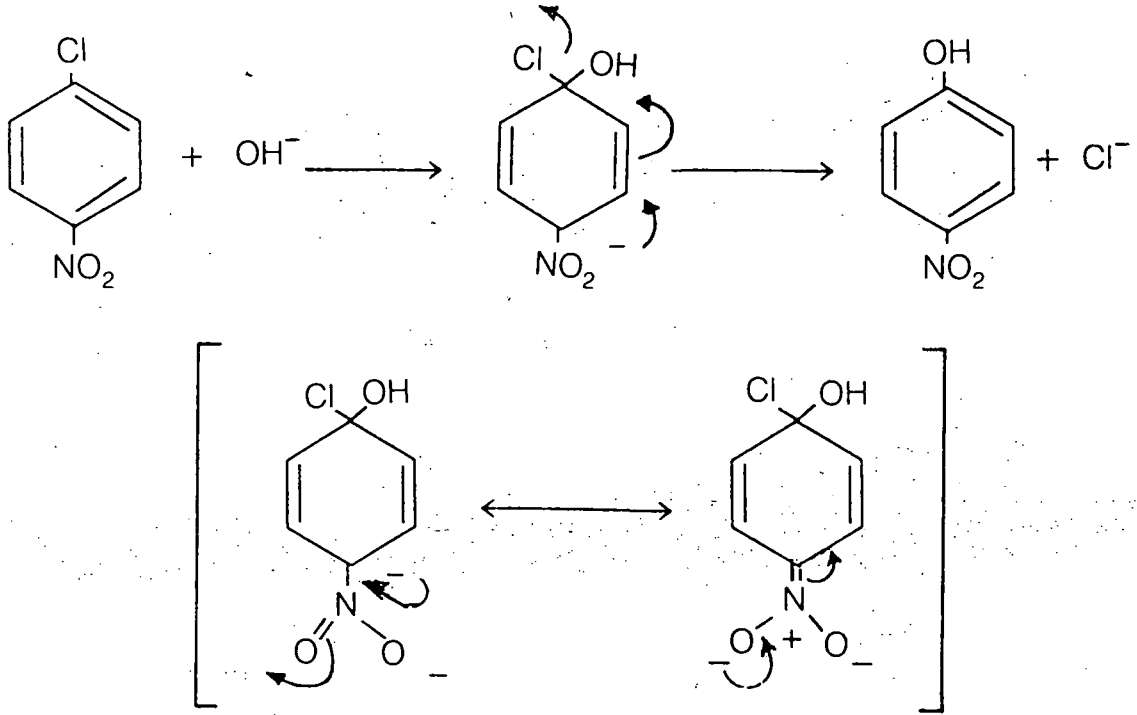




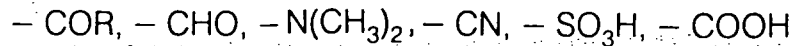
وبالطريقة السابقة نفسها يمكن تحضير كل من الإيثرات والأمينات.



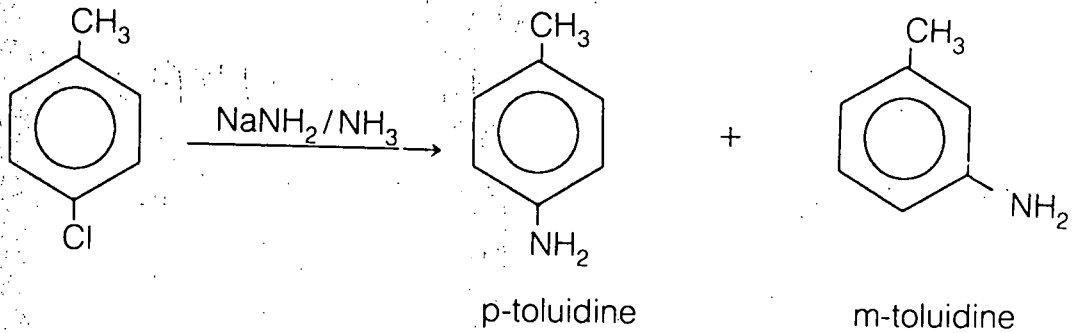
وتتضمن ميكانية التفاعلات السابقة تكوين أيون كربانيون مرحلي يعمل على استقراره وجود مجاميع ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة النيترو وذلك نتيجة للتأثير الإيحاءى inductive effect والتأثير التآرجحى (الظنيى) لهذه المآمىع .



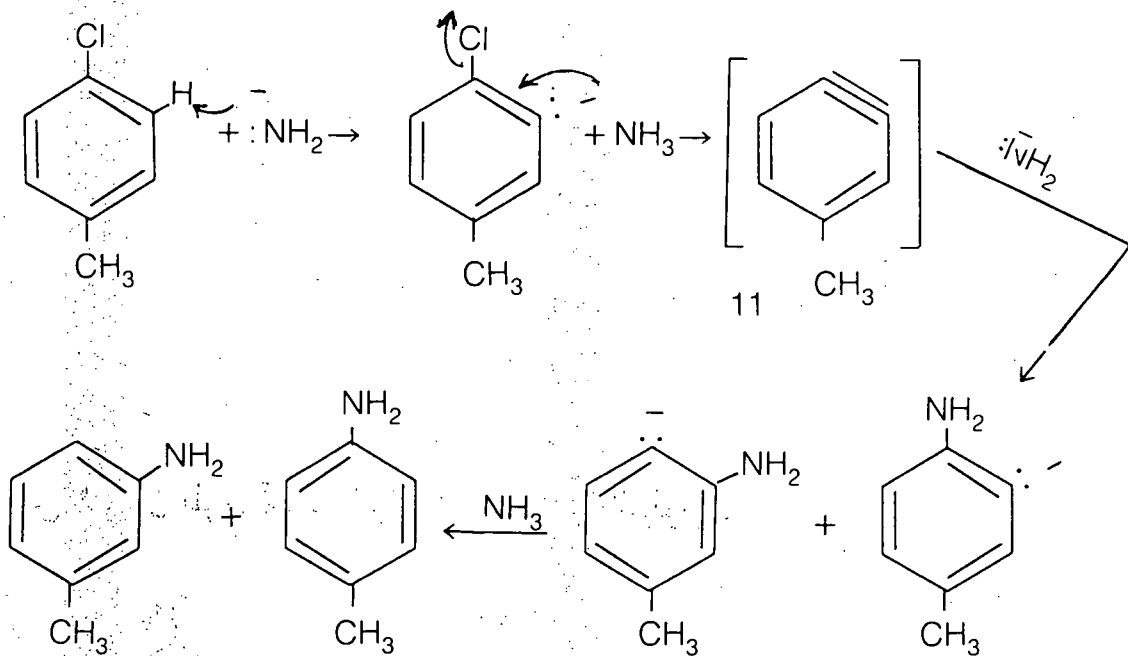
ومن الأمثلة على المجموعات الساحبة للإلكترونات والتي تعمل على تنشيط تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية ما يلى :



هذا وعند غياب المجموعات المنشطة لتلك التفاعلات فإن عملية الاستبدال من الممكن أن تتم بسهولة إذا استخدمنا قواعد قوية إلا أن ميكانية هذا التفاعل تختلف عن سابقتها (ميكانية الإضافة - الحذف) وتسمى في هذه الحالة ميكانية البنزائىن أو ميكانية الحذف - الإضافة . فمثلاً عند معاملة بارا كلوروتولوىن بأمىدات الصوىيوم بوجود الأمونيا كمذيب نجد أن ناتج التفاعل مكون من مخلوط ميتا وبارا تولوىدين بدلاً من بارا تولوىدين فقط .

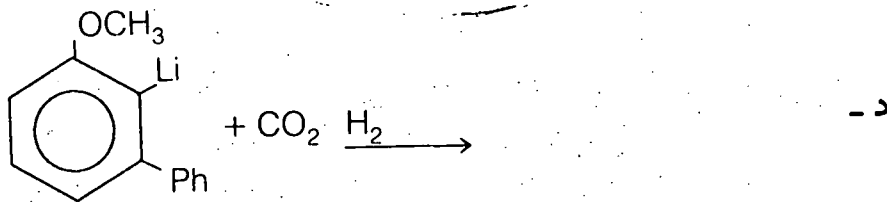
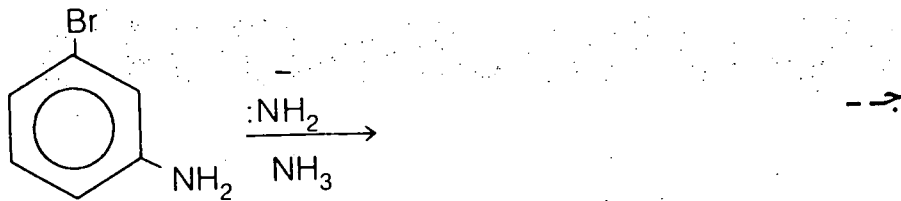
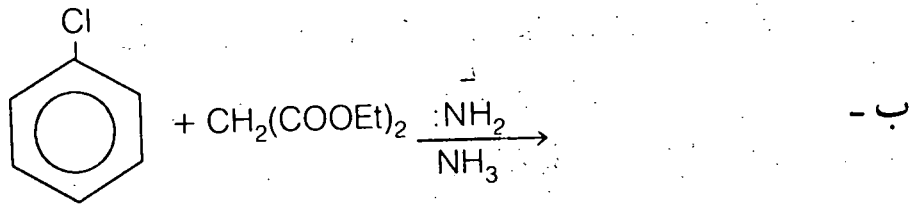
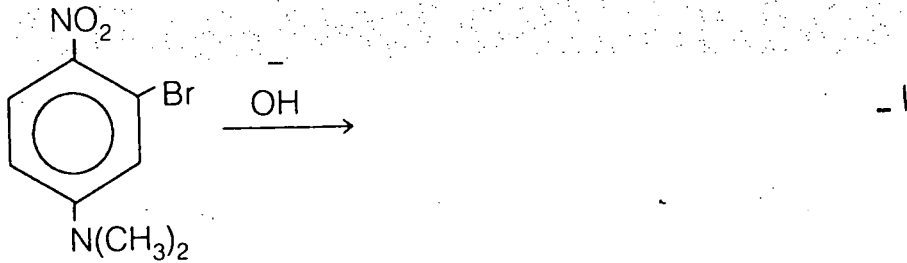


وميكانيكية هذا النوع من التفاعلات تجري على عدة خطوات تبدأ بنزع أيون الهيدروجين بواسطة أيون الأميد فيتكون الأمونيا والكربانيون I الذي يفقد أيون الهاليد ليعطي مشتق البنزين II (كحالة مرهلية وذات فعالية شديدة). ويتفاعل مشتق البنزين بسرعة مع أي كاشف نيكلوفيلي موجود ويرتبط بأحد طرفي الرابطة الثلاثية كما يتضح من المعادلات التالية:

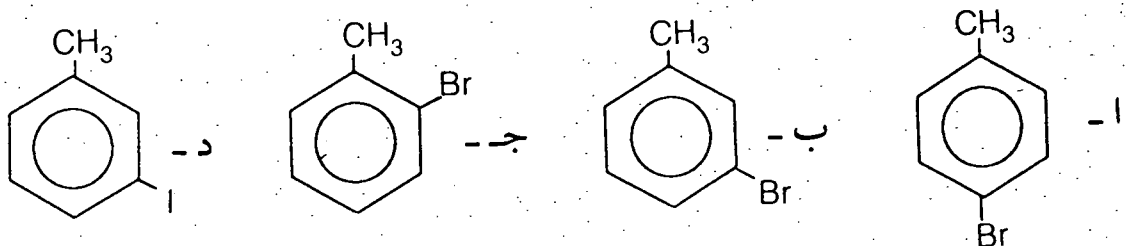


أسئلة

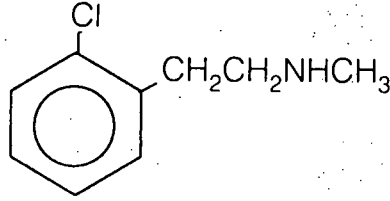
س ١ - أكمل المعادلات التالية:



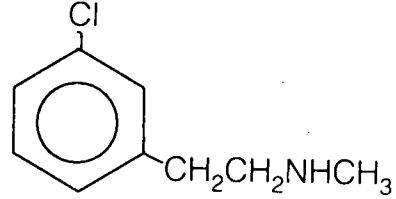
س ٢ - بين طرق تحضير المركبات التالية من التولوين.



س ٣ - عند معاملة المركب 1 أو 11 بالمركب  $(C_2H_5)_2NH$   $K^+N^-$  يمكن الحصول على ناتج واحد ذي الصيغة  $C_9H_{11}N$ . ما هي الصيغة البنائية لهذا المركب وكيف يتكون؟



11



1

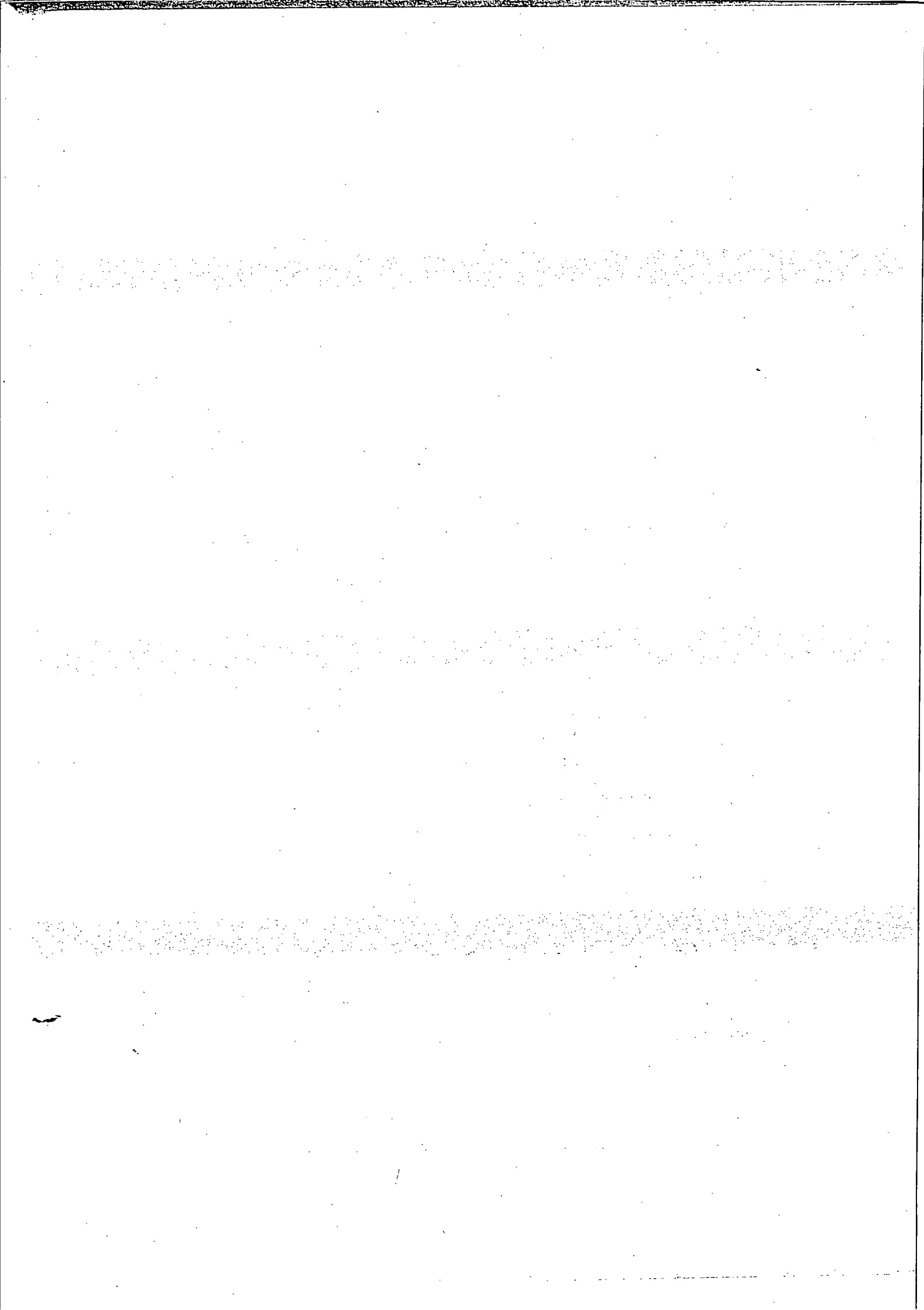
س ٤ - مبتدئاً بالبنزين أو التولوين ومستخدمًا أي كاشف عضوي أو غير عضوي، وضح خطوات تحضير ما يلي:

- |                              |   |    |
|------------------------------|---|----|
| m-bromonitrobenzene          | - | ا  |
| m-bromobenzoic acid          | - | ب  |
| p-bromobenzoic acid          | - | ج  |
| p-chlorobenzylchloride       | - | د  |
| p-chloroaniline              | - | هـ |
| m-iodotoluene                | - | و  |
| p-bromobenzene sulfonic acid | - | ز  |

س ٥ - استخدم كواشف غير عضوية وأي مركب عضوي به ذرة كربون واحدة لتحضير كل من:

- |                       |    |                       |   |   |
|-----------------------|----|-----------------------|---|---|
| p-chlorotoluene       | من | p-methylbenzylalcohol | - | ا |
| p-dibromonitrobenzene | من | p-dibromobenzene      | - | ب |

س ٦ - ما هي مسببات النشاط المنخفض للهاليدات الأروماتية تجاه تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي؟



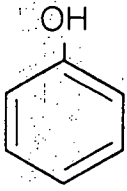


## الفصل الرابع

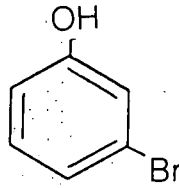
### الفينولات

#### التركيب والتسمية

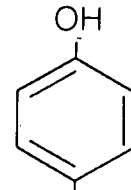
الفينولات هي مركبات أروماتية تحتوي على مجموعة هيدروكسيل متصلة مباشرة بحلقة البنزين وتأخذ الصيغة العامة  $ArOH$  حيث  $Ar$  عبارة عن مجموعة أربيلية، وتتم تسمية الفينولات كمشتقات لأبسط مركبات العائلة وهو الفينول كما يلي:



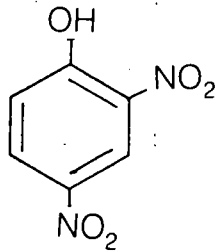
phenol



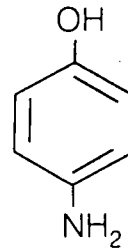
m-bromophenol



p-t-butylphenol

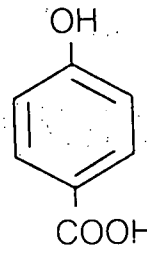


2,4-dinitrophenol

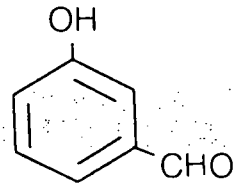


p-aminophenol

وقد تعطي الفينولات تسمية مختلفة تبعاً لنوع المجموعة المتصلة بالحلقة الأروماتية لتصبح مركبات هيدروكسي hydroxy compounds . فعلى سبيل المثال إذا اتصلت بالحلقة الأروماتية مجموعة الدهيد أو حمض فإن التسمية تتم كما يلي:

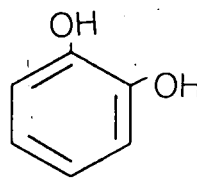


p-hydroxybenzoic acid

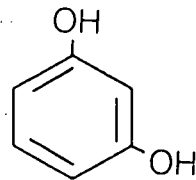


m-hydroxybenzaldehyde

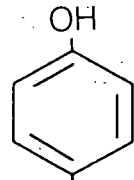
أو قد تأخذ أسماء شائعة أخرى مثل كريسول وهيدروكوينون وريزورسينول... الخ.



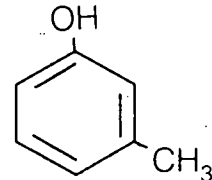
catechol



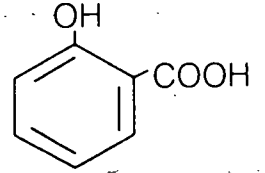
resorcinol



hydroquinone



m-cresol



salicylic acid

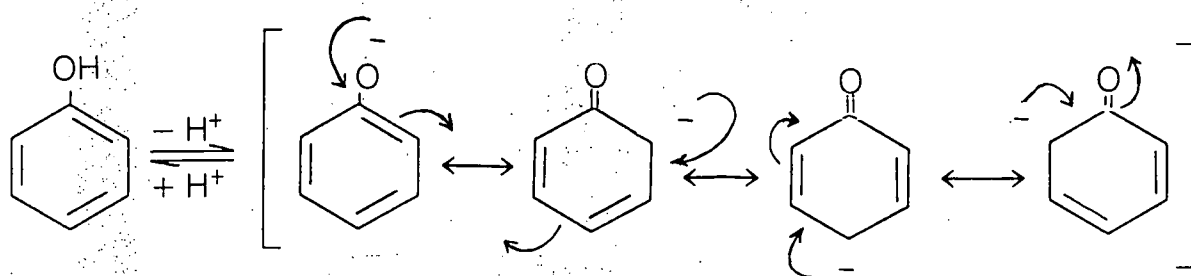
### الخواص الفيزيائية للفينولات

تتميز الفينولات بأن لها رائحة مميزة، وهي مواد بلورية صلبة في درجة الحرارة العادية، وذات درجات غليان عالية، وذلك بسبب وجود الروابط الهيدروجينية بين جزيئاتها، كما أنها تذوب بنسبة قليلة في الماء، (يذوب الفينول بنسبة ٣, ٩ جرام لكل مائة مل ماء) وتذوب بسهولة في الكحولات والإثيرات. وهي تتأكسد بسهولة، لذلك فإن معظمها تتلون نتيجة لتعرضها للهواء والضوء. والفينولات ذات أهمية كبيرة حيث تستعمل كمواد مطهرة ومضادة للعدوى وكمبيد للجراثيم، وفي تحضير الصبغات والأدوية (كالأسبرين) والمواد البلاستيكية (باكيليت)، كما يحضر من الفينول مادة من أقوى المتفجرات (هي حمض البكريك).

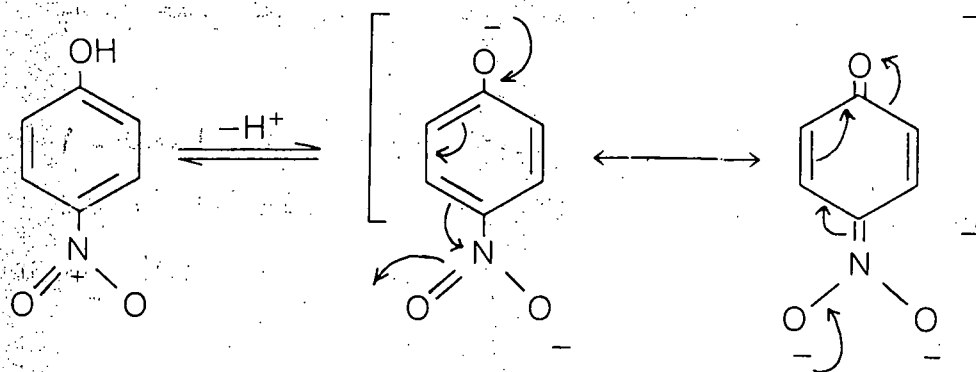
### حموضة الفينولات

الفينولات مركبات لها صفات حمضية أكثر من الكحولات بكثير إلا أنها أقل حموضة من الحموض الكربوكسيلية (ثابت تأين الحموض الكربوكسيلية  $k_a$  لها تقارب

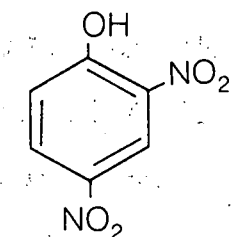
١٠-٥) وتعزى حموضة الفينولات إلى استقرار أيون الفينوكسيد بسبب التآرجح (الرنين) في جزيء الفينول. وتعمل المجموعات الساحبة للإلكترونات عند وجودها على الحلقة الأروماتية في موضع أورثو أو بارا على زيادة استقرار أيون الفينوكسيد وتزيد نتيجة لذلك حموضة الفينول، فعلى سبيل المثال نجد أن حموضة ثنائي نيتروفينول تقارب حموضة حمض الخل، بينما حموضة ثلاثي نيتروفينول (حمض البكريك) تفوق حموضة حمض الخل بكثير.



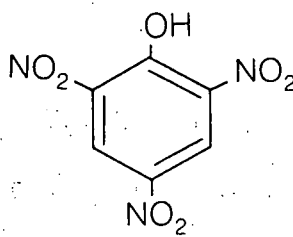
$K_a = 10.00$   
 $(K_a = 1 \times 10^{-10})$



$pK_a = 7.15$

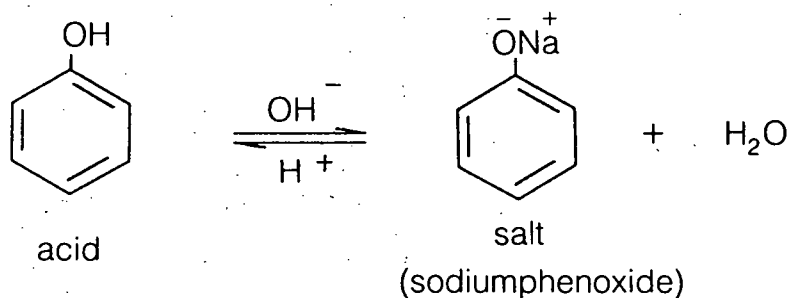


$pK_a = 4.09$



$pK_a = 0.25$   
 picric acid

أما المجموعات المعطية للإلكترونات مثل مجموعة الميثيل فهي تساعد على التقليل من حموضة الفينولات. ونظرًا لوجود الصفات الحمضية للفينولات فإنها تتفاعل مع القواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم لتعطي ملح الحمض الذي يذوب في الماء، وعند معاملة هذا الملح بمحلول حمض معدني فإنه يتحول إلى الفينول نفسه.



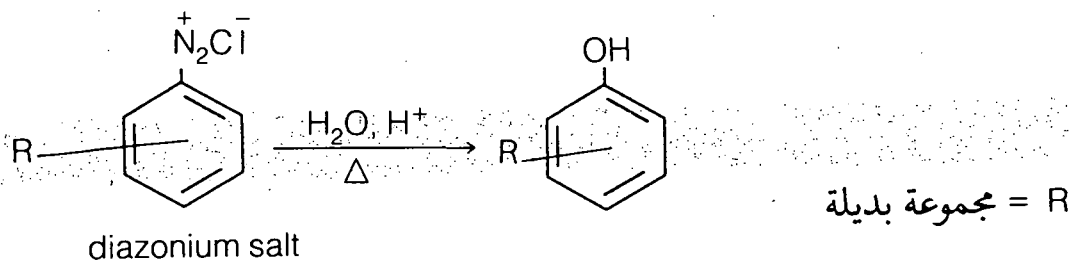
### طرق تحضير الفينولات

#### الطرق المخبرية لتحضير الفينولات

يمكن تحضير الفينولات في المختبر بإحدى الطريقتين التاليتين:

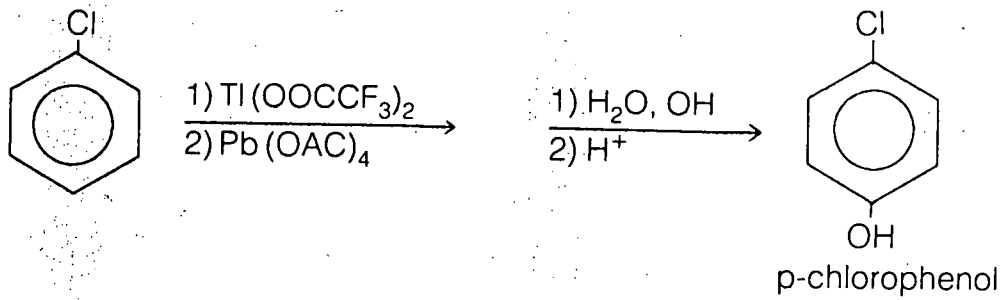
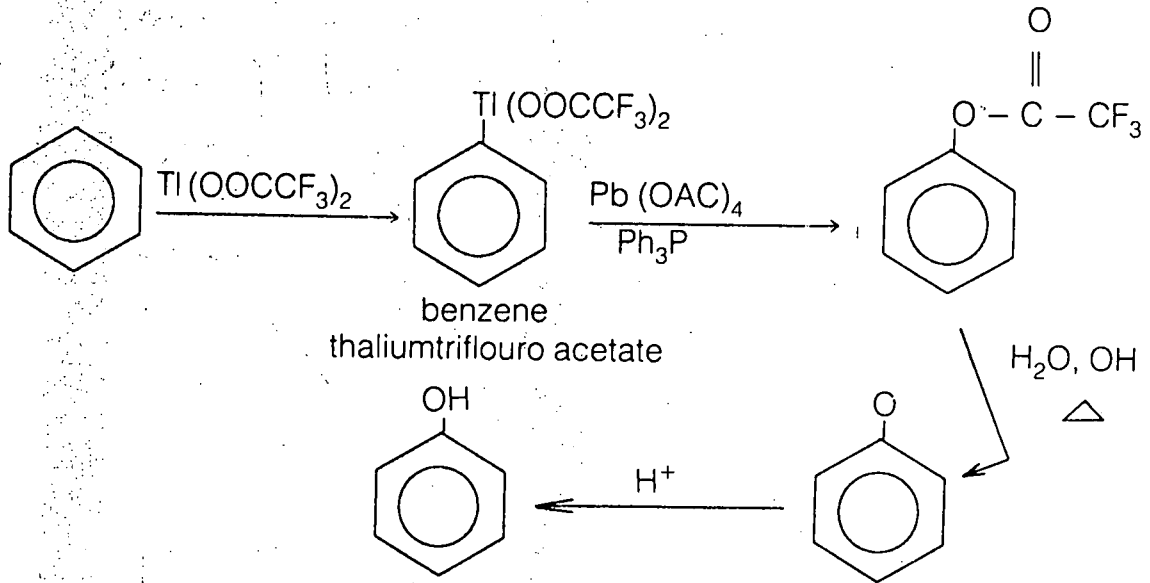
#### ١ - التحليل المائي لأملح الديازونيوم

تعتبر هذه الطريقة من أفضل الطرق المخبرية لتحضير الفينولات، ويجري ذلك بتفاعل ملح الديازونيوم مع الماء مباشرة.



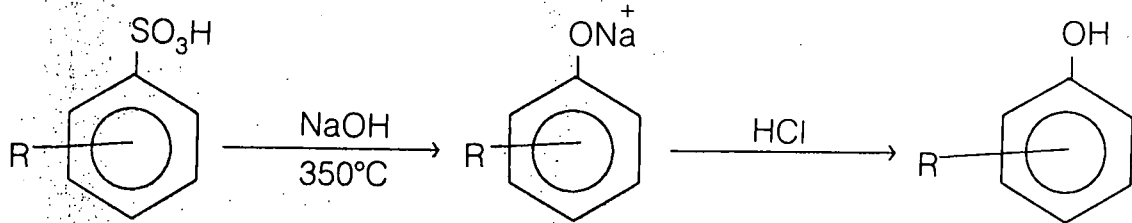
#### ٢ - أكسدة مركبات الثاليوم الأروماتية

يتم في هذه الطريقة أكسدة مركبات الثاليوم الأروماتية بواسطة رباعي أسيتات الرصاص  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  وجود ثلاثي فينيل الفوسفين triphenyl phosphine  $\text{Ph}_3\text{P}$  ليعطي مركب ثلاثي فلوريد الأسيتات الأروماتي الذي يتحلل مائيًا وينتج الفينول.

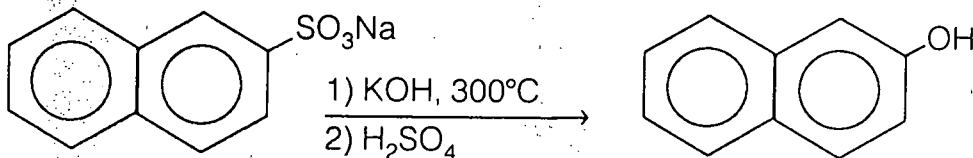


الطرق الصناعية لتحضير الفينولات

يتم تحضير الفينول عن طريق صهر حمض السلفون أو ملحه مع هيدروكسيد الصوديوم ليعطي الفينوكسيد الذي تتم معاملته بحمض معدني فينتج الفينول.



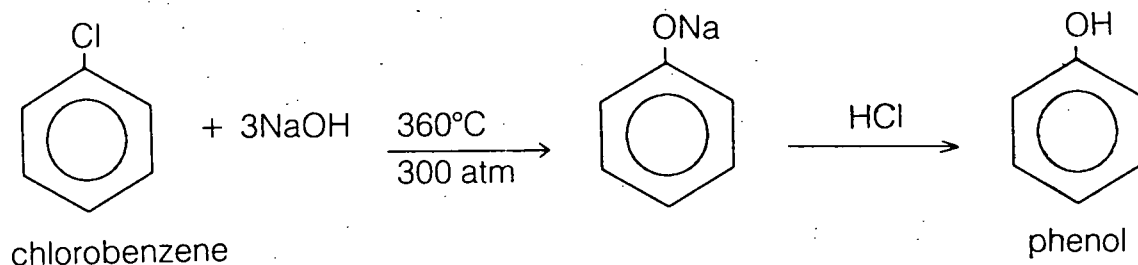
R = مجموعة الكيل نفط



وتعتبر طريقة صهر السلفونات مع القلويات من أقدم الطرق الصناعية لتحضير الفينولات، وقد استبدلت الآن بطرق أفضل نظراً للأهمية الكبيرة لتحضير مثل هذه المركبات في الصناعة مثل طريقة داو وطريقة كيومين.

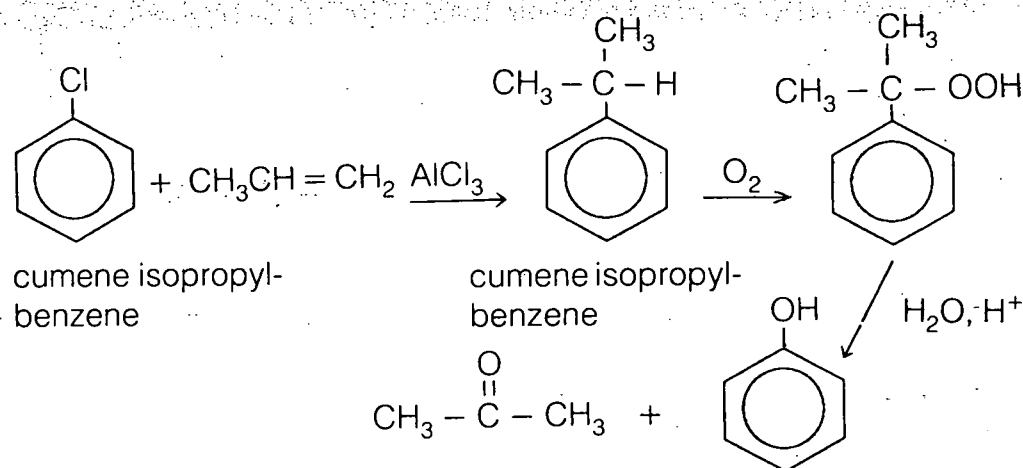
### ١- طريقة داو

وتتضمن هذه الطريقة تفاعل كلوريد البنزين مع هيدروكسيد الصوديوم تحت درجتي حرارة وضغط عاليتين.



### ب- طريقة كيومين

وتعتبر هذه الطريقة من أهم الطرق الصناعية وأكثرها استعمالاً لتصنيع الفينول ويحضر الكيومين عادة من البنزين والبروبيلين بواسطة ألكلة فريدل-كرافتزر. وعند أكسدة الكيومين بأكسجين الهواء الجوي فإنه يتحول إلى بيروكسيد الكيومين الذي يتفاعل مع حمض قوي لينتج الفينول مع الأستون. ويعتبر الأستون من المركبات ذات التطبيقات الصناعية أيضاً حيث يمكن استخدامه كمذيب، كما يدخل في تحضير مركبات كيميائية عديدة. وهذا مما يزيد من أهمية هذه الطريقة حيث نحصل على الأستون كناتج جانبي.



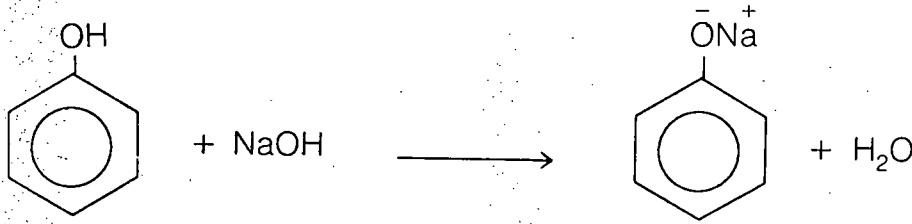
## تفاعلات الفينولات

تشمل تفاعلات الفينولات كلاً من تفاعلات كسر الرابطة بين الأكسجين والهيدروجين وتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية الأروماتية. أما استبدال مجموعة الهيدروكسيل فتحتاج إلى ظروف تفاعل قاسية، وسوف لا نتعرض لها في هذا الكتاب. وتتلخص أهم هذه التفاعلات فيما يلي:

## ١ - تفاعلات كسر الرابطة بين الهيدروجين والأكسجين

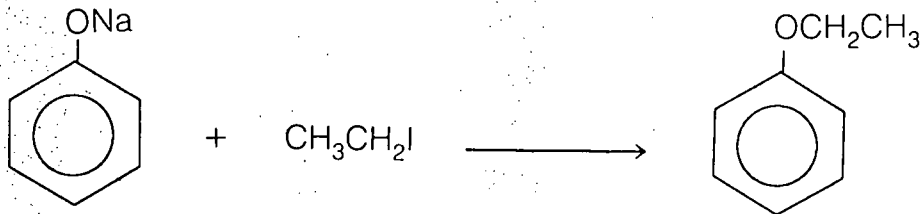
## ١ - تكوين الأملاح

يسلك الفينول مسلك الحمض الضعيف وذلك بتفاعله مع قاعدة قوية فيتكون ملح الحمض والماء.

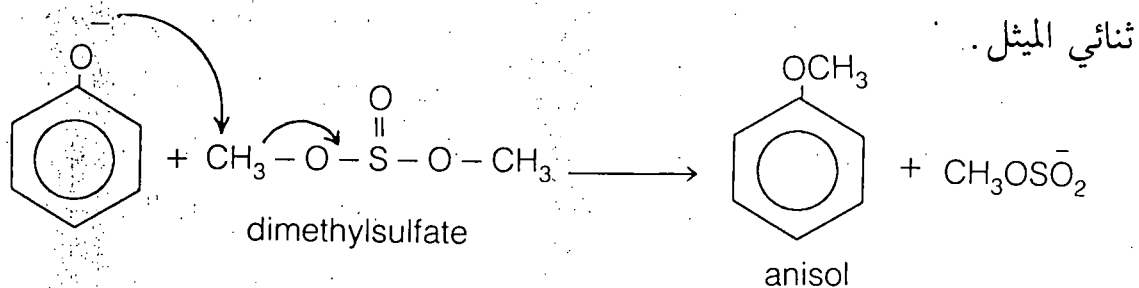


## ب - تكوين الإثيرات (طريقة وليامسون (Williamson synthesis))

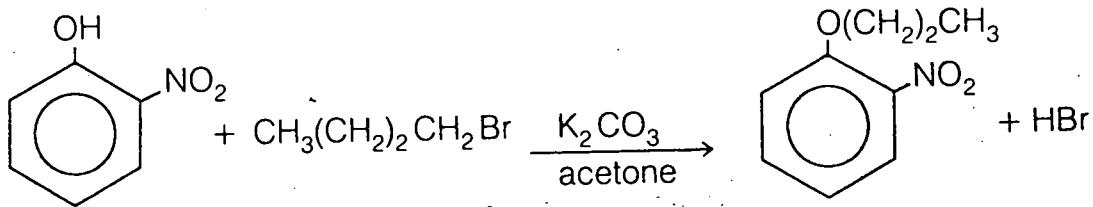
يتم تكوين الإثيرات من فينوكسيد الصوديوم وذلك عند تسخينها مع هاليد ألكيلي كما يتضح من المعادلة التالية:



ويمكن تكوين الإثيرات الميثيلية أيضاً بتفاعل أيون الفينوكسيد مع كبريتات ثنائي الميثيل.

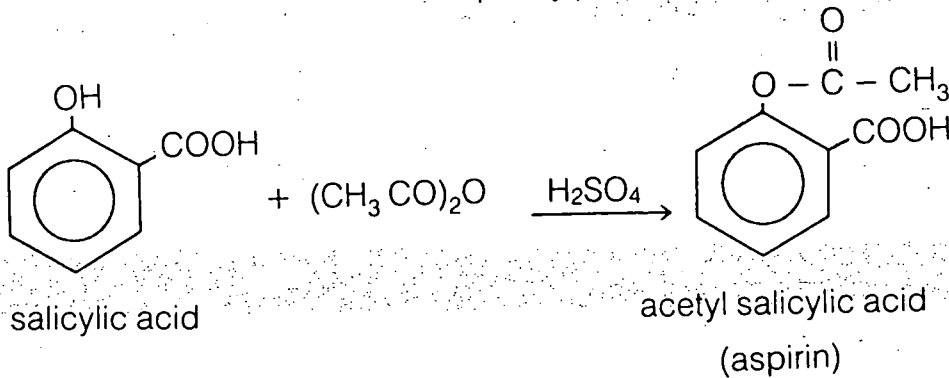
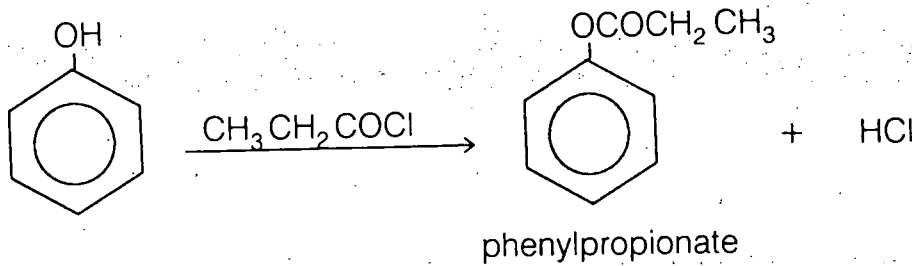


وعند وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة النيترو على حلقة البنزين فإن ذلك يساعد على تكوين الإيثرات من الفينول مباشرة ودون الحاجة لوجود قاعدة قوية.



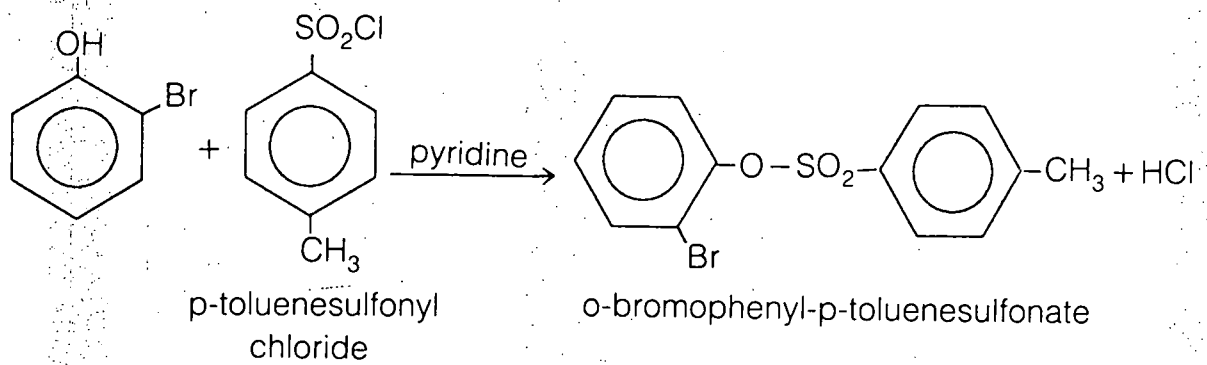
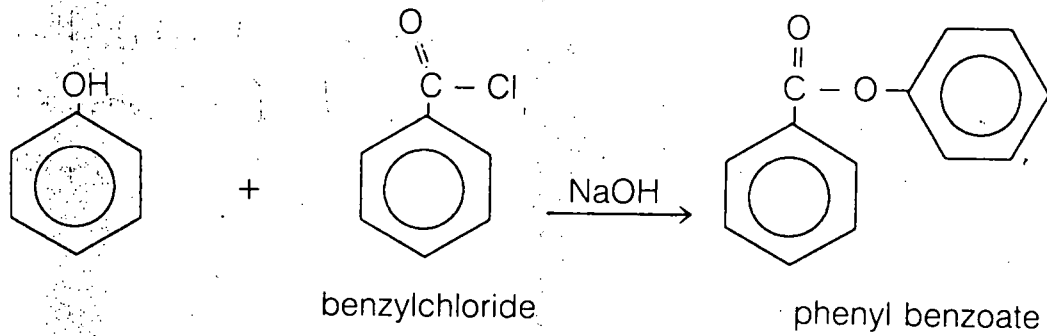
### ج- تكوين الإسترات

تتحول الفينولات إلى إسترات عند تفاعلها مع كلوريدات الحموض أو مع الحموض اللامائية في الوسط الحمضي.

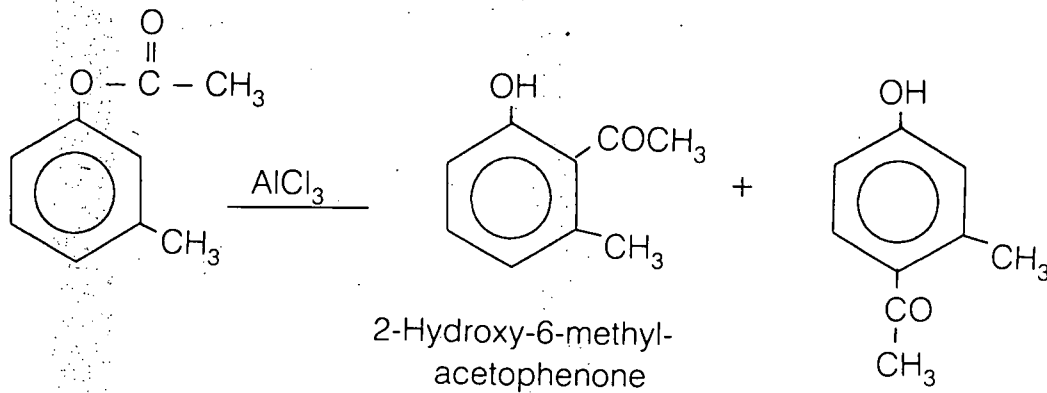


ونظراً لكون كلوريدات الحموض الأروماتية أقل فعالية من كلوريدات الحموض الأليفاتية تجاه تفاعلاتها مع الفينولات فإنه يضاف إلى مخلوط التفاعل قاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البيريدين وذلك للتخلص من كلوريد الهيدروجين الناتج (الذي يعمل على تحلل الأستر المتكون) كما يتضح من خلال تفاعل كلوريد البنزويل أو كلوريد السلفونيل مع الفينول.





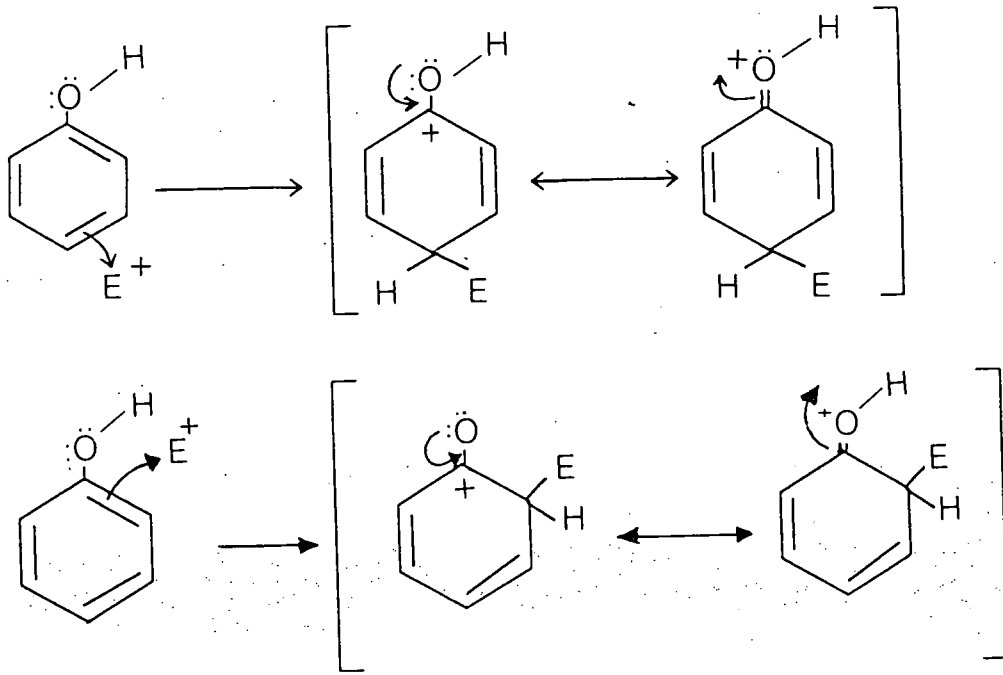
هذا وعند تسخين استرات الفينول في وجود كلوريد الألومنيوم فإن مجموعة الأسيل تتحول من أكسجين الفينول إلى موضع أورثو أو بارا على الحلقة الأروماتية لتعطي الكيتون ويعرف هذا التحول بتفاعل فرايزر. وتكون فيه حصة المتشابه بارا مرتفعة عندما يتم التفاعل عند درجات حرارة منخفضة (٦٠°م فأقل) وإذا زادت درجة الحرارة عن ٦٠°م فتكون فيه حصة أورثو مرتفعة.



## ٢ - تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية على الحلقة الأروماتية

تعتبر مجموعة الهيدروكسيل مجموعة منشطة لتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية على الحلقة الأروماتية وتوجه الالكتروفيلات نحو موضعي أورثو وبارا. ويرجع سبب

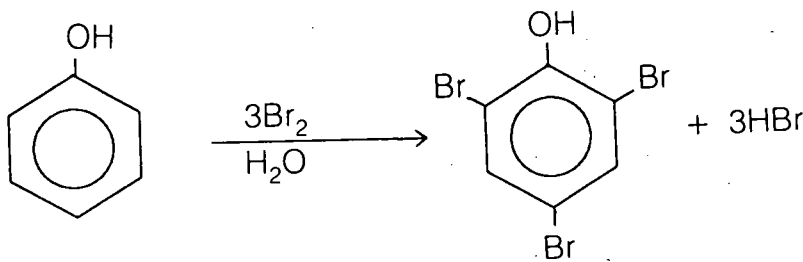
ذلك إلى ثبات أيون الكربونيوم الناتج من الهجوم على هذين الموقعين بسبب التأثير التآرجحي الناشئ عن الزوج الإلكتروني لذرة الأكسجين كما يتضح من التراكيب التالية:



ومن الأمثلة على هذه التفاعلات ما يلي:

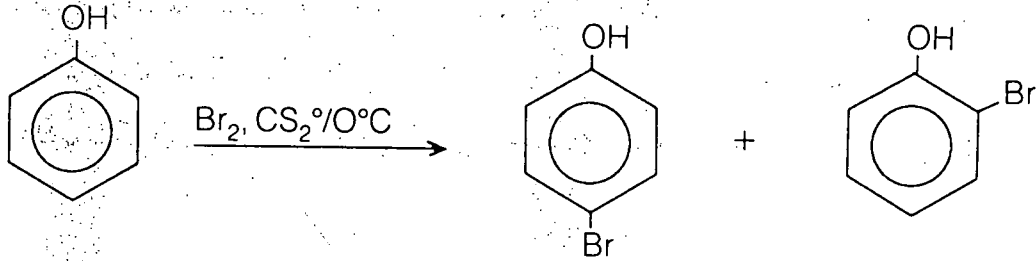
### ١- تفاعل الفينول مع الهالوجين

عند معالجة الفينول بمحلول البرومين في الماء فإنه يتم استبدال جميع ذرات الهيدروجين في مواضع أورثو وبارا للمركب الناتج.



أما إذا أجري التفاعل في مذيبات ذات قطبية ضعيفة (مثل الكلوروفورم أو رباعي كلوريد الكربون أو ثاني كبريتيد الكربون) فإن التفاعل يؤدي إلى الاستبدال في

موضع واحد فقط . حيث إن المذيب في هذه الحالة لا يساعد على تأين الفينول إلى أيون الفينوكسيد ويجعل الحلقة أقل فعالية تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية .

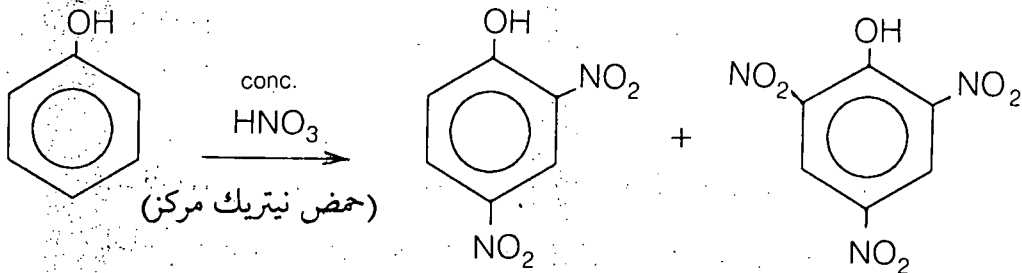
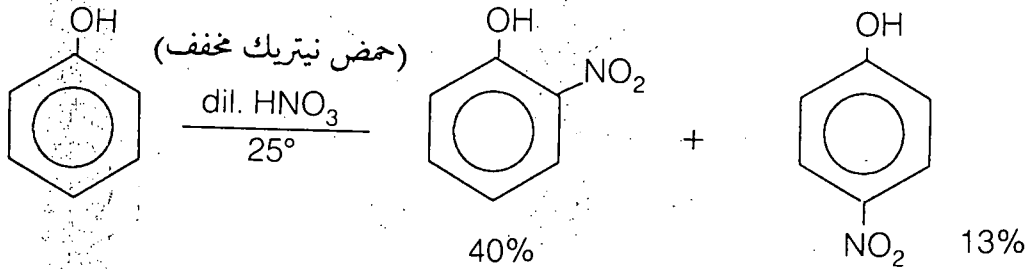


p-bromophenol

ناتج رئيس

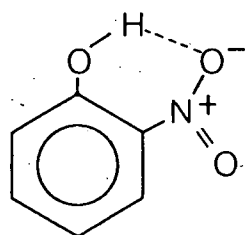
ب - تفاعل الفينول مع حمض النيتريك

يتفاعل الفينول مع حمض النيتريك المخفف عند درجات حرارة منخفضة ليعطي مخلوطاً من أورثو- نيتروفينول، وبارا- نيتروفينول ولكن عند إضافة حمض نيتريك مركز فإن الناتج عبارة عن مخلوط من ٢ و ٦ ثنائي نيتروفينول و ٢ ، ٤ ، ٦ ، ثلاثي نيتروفينول (حمض البكريك) .



هذا ويمكن فصل مركب أورثو عن بارا بسهولة عن طريق التقطير البخاري حيث يتقطر مركب أورثو فقط . ويعود السبب في ذلك إلى تكون رابطة هيدروجينية (في

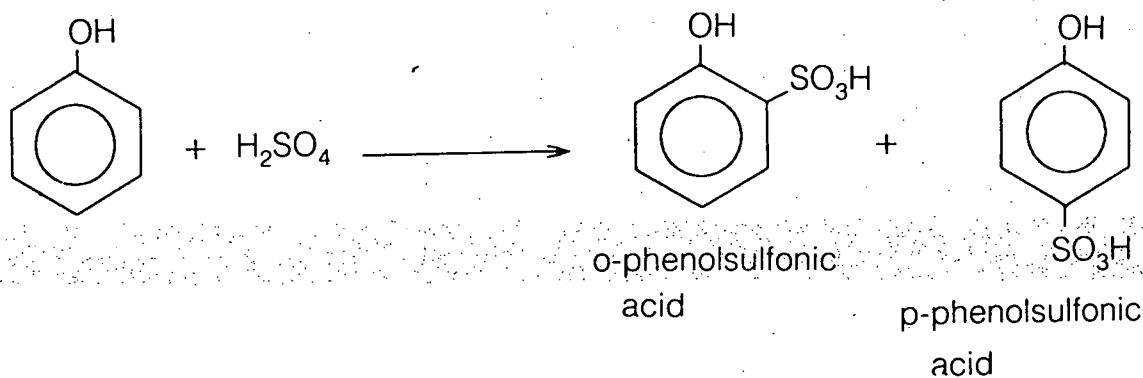
الجزئيء نفسه) intramolecular ، بين مجموعة النيترو ومجموعة الهيدروكسيل في موضع أورثو، تعمل على وجود ذلك الجزئيء في حالة منفردة لا تذوب في الماء (لعدم إمكانية تكون رابطة هيدروجينية مع جزيئات الماء) مما يسمح له بالتطاير بصورة أكبر من متشابهات الميتا والبارا التي تتميز بدرجات غليان مرتفعة وبقابلية للذوبان في الماء، وذلك لتكون رابطة هيدروجينية بين - جزيئيء intermolecular مع جزيئات الماء .



رابطة هيدروجينية في الجزئيء نفسه

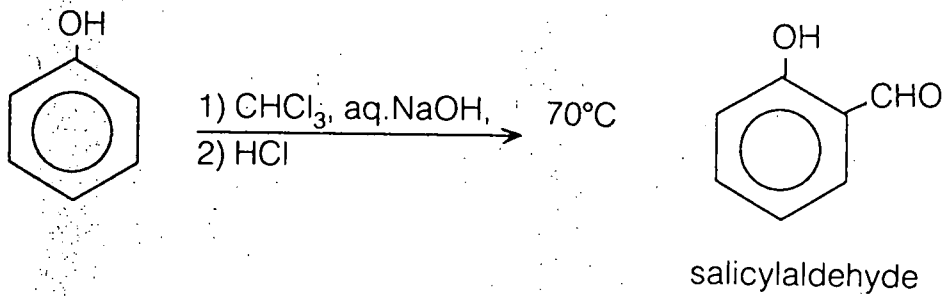
### ج- تفاعل الفينول مع حمض الكبريت

يتفاعل الفينول مع حمض الكبريت المركز ليعطي مخلوطاً من بارا فينول حمض السلفونيك وأورثو فينول حمض السلفونيك .

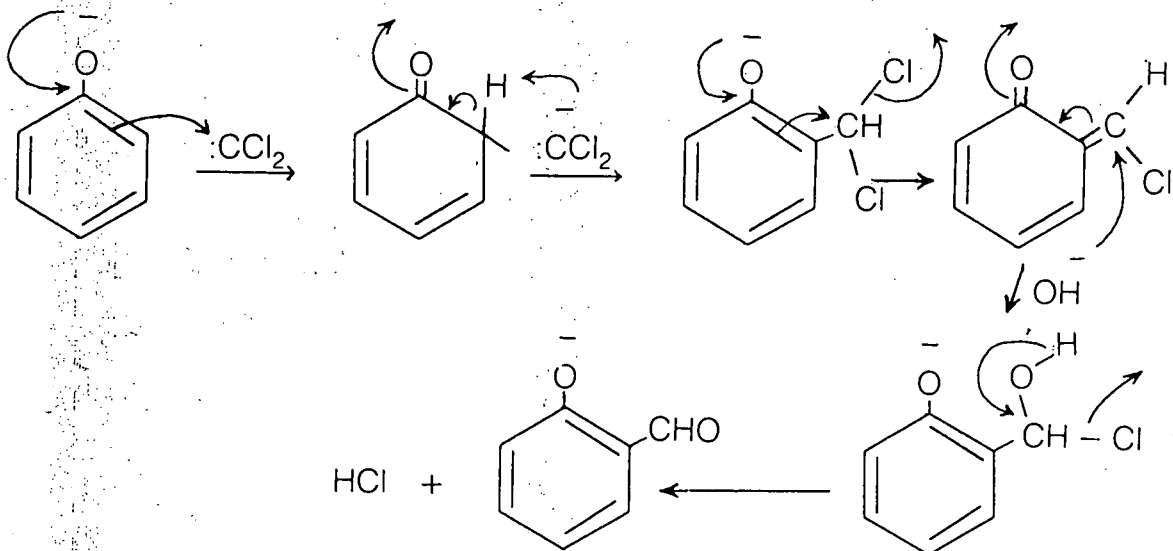
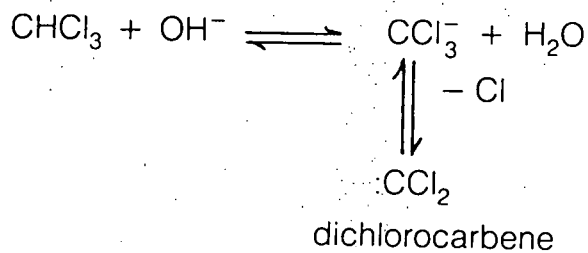


### د- تفاعل ريمر - تيمان Reimer-Temmann Reaction

يتفاعل الفينول مع الكلوروفورم في وجود محلول هيدروكسيد الصوديوم ليعطي ألدهيد فينولي في موضع أورثو بالنسبة لمجموعة OH - ويسمى هذا بتفاعل ريمر - تيمان .

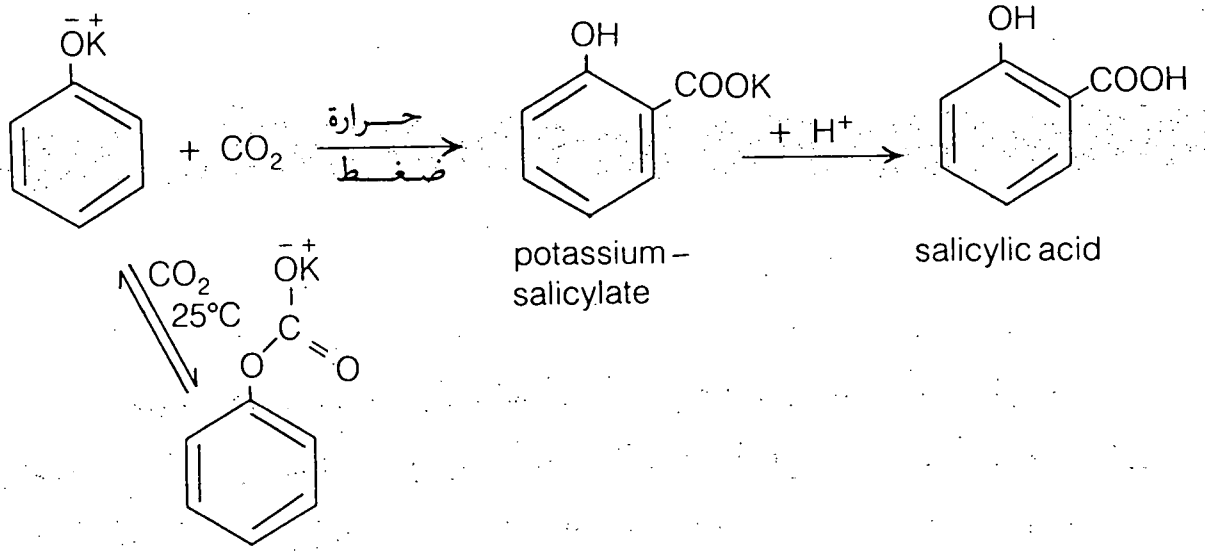


وعندما يكون موضع أورثو مشغولاً بمجموعة أخرى فإن الاستبدال يحدث في الموضع بارا. وتتضمن ميكانيكية التفاعل السابقة تفاعل استبدال اليكتروفيلي على حلقة الفينوكسيد. والإلكتروفيل في هذه الحالة هو ثاني كلوريد الكربون الذي يتكون بفعل القاعدة على الكلوروفورم.

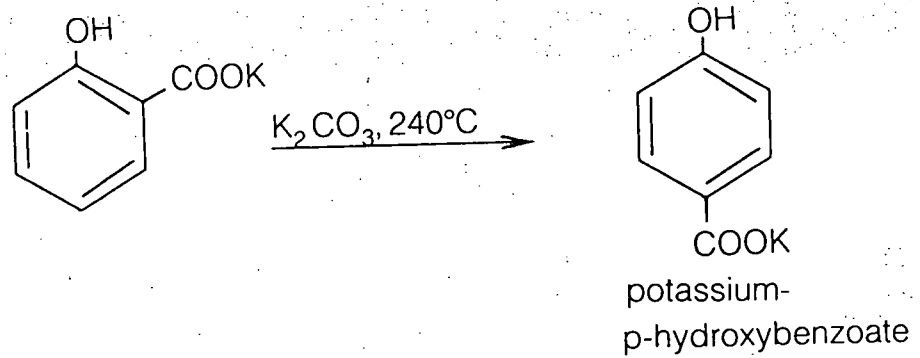


### هـ - تفاعل كولب Kolbe Reaction

عندما يعامل ملح الفينول مع غاز ثاني أكسيد الكربون في درجات حرارة وضغط مناسبين فإنه يتكون حمض فينولي كما يتضح من المعادلة التالية:

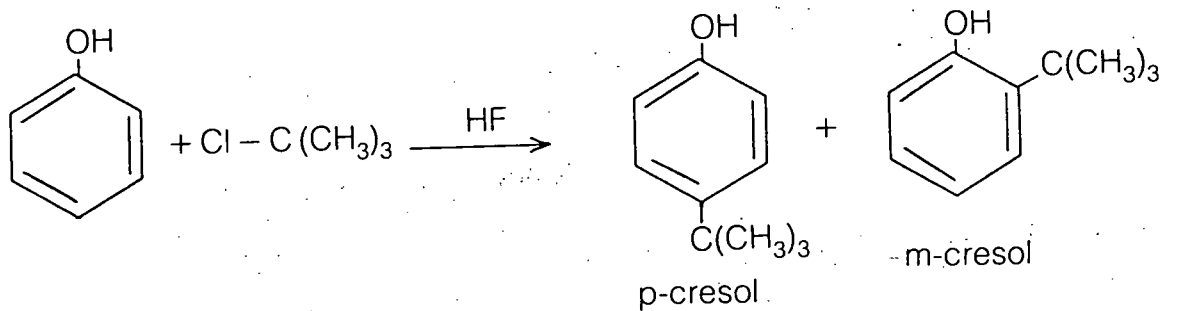


وعند استعمال درجات حرارة أعلى فإن مركب أورثو يحصل له إعادة ترتيب وينتج حمض بارا - هيدروكسي بنزويك .



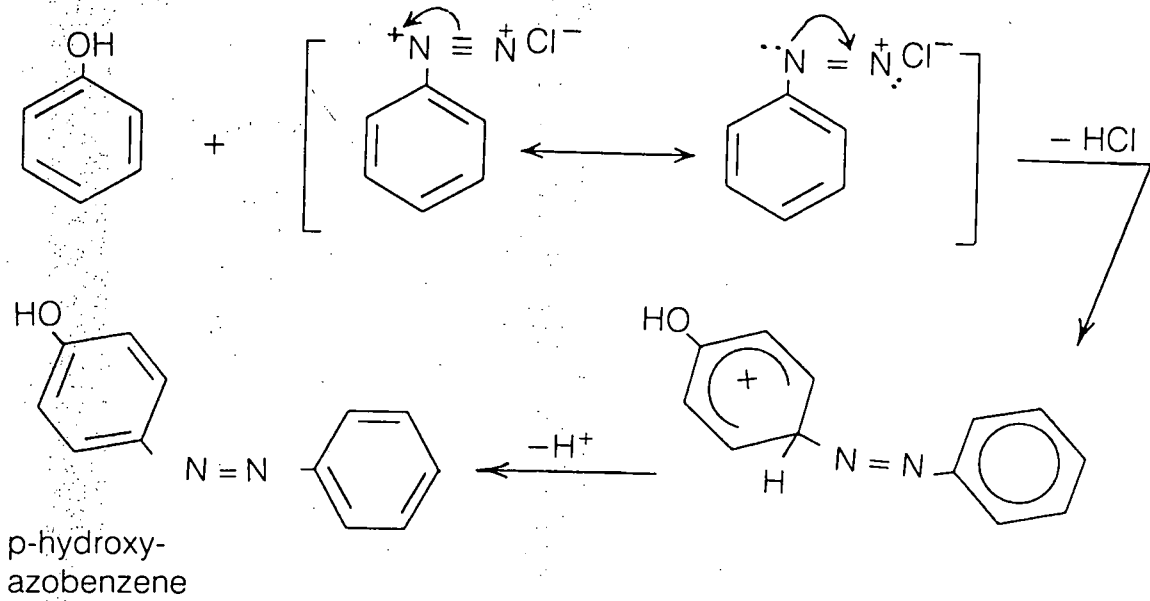
### و - ألكلة الفينولات

تتكون الكيلات الفينول نتيجة لتفاعل الفينول مع هاليد الألكيل في وجود فلوريد الهيدروجين كعامل مساعد وينتج مشتق ألكيلي في موضع بارا كنتاج رئيس .



### ز - تفاعل الفينولات مع أملاح الديازونيوم

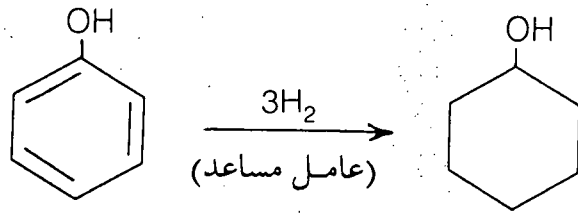
تتفاعل الفينولات مع أملاح الديازونيوم في الوسط القاعدي عن طريق الهجوم الإلكتروني على الحلقة الأروماتية بواسطة أيون الديازونيوم كما يتضح من المعادلات التالية:



(صبغة ذات لون أصفر)

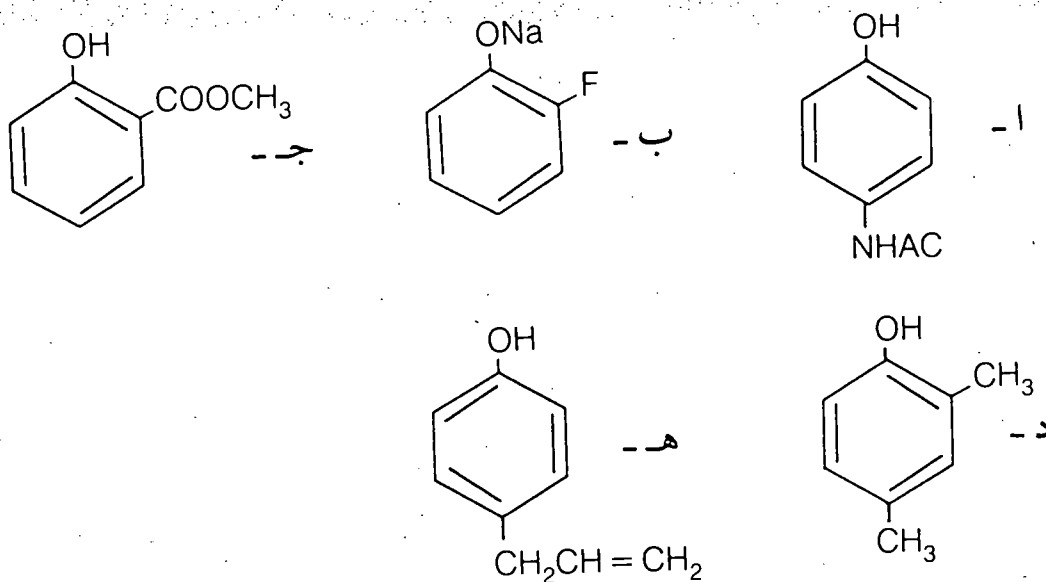
### ٣ - تفاعلات الأكسدة والاختزال

إن أكسدة الفينول بواسطة برمنجانات البوتاسيوم يؤدي إلى تحطيم الصفة الأروماتية كما أن اختزالها يؤدي أيضاً إلى تحطيم الصفة الأروماتية فعلى سبيل المثال يؤدي اختزال الفينول بوجود عامل حفز إلى تكوين الكحولات المشبعة المطابقة.

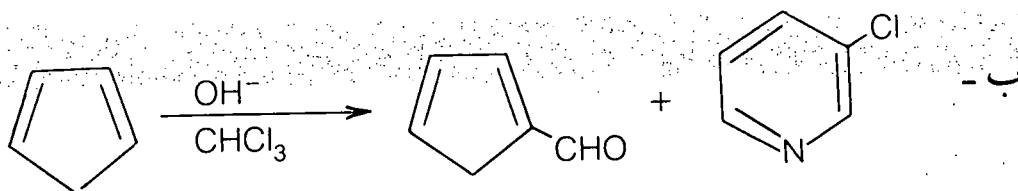
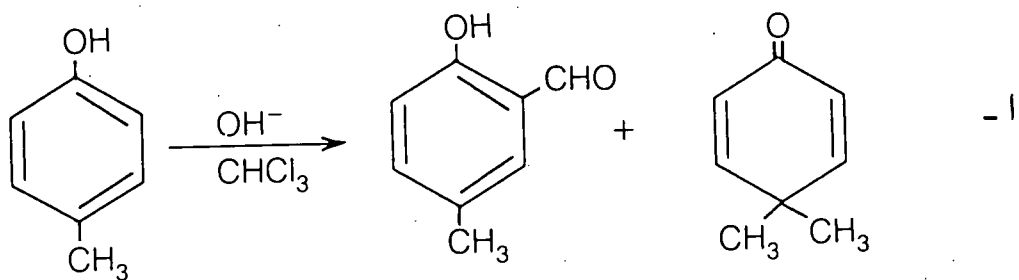


أسئلة

س ١ - أذكر أسماء المركبات التالية:



س ٢ - وضح ميكانية تكوين المنتجات من A إلى D في التفاعلات التالية:



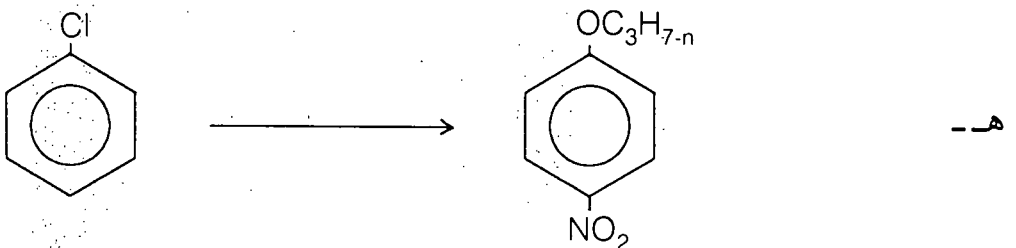
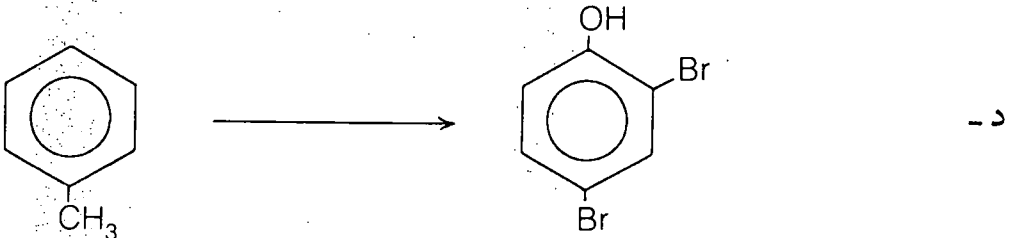
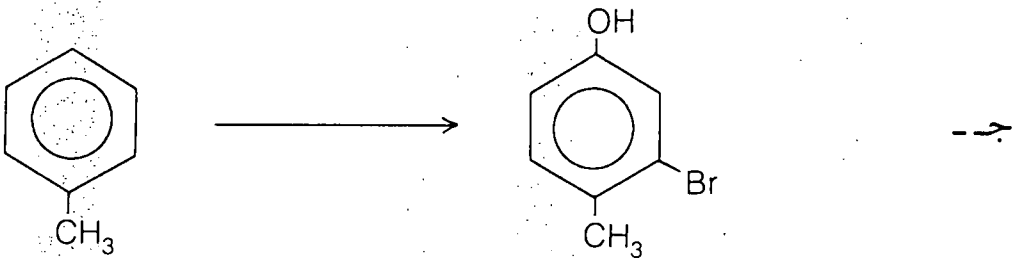
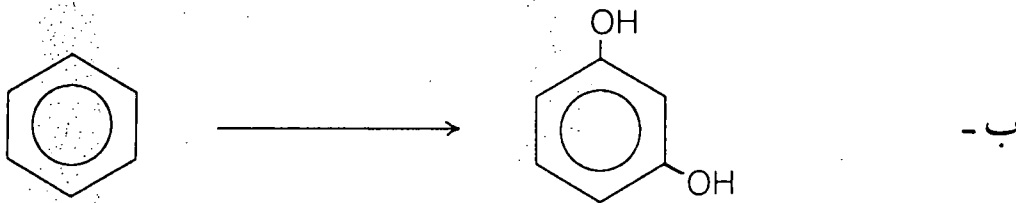
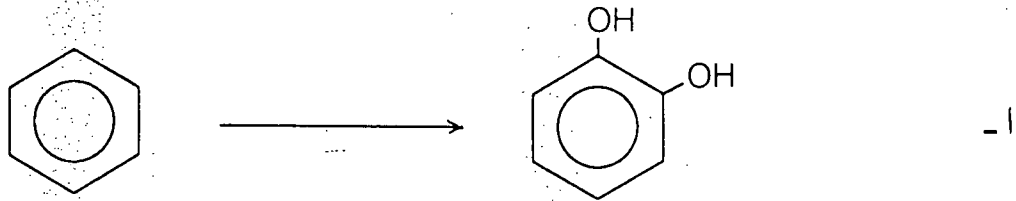
س ٣ - وضح ميكانية تحويل هيدروبيروكسيد الكيومين إلى الفينول باستخدام محلول حمضي.

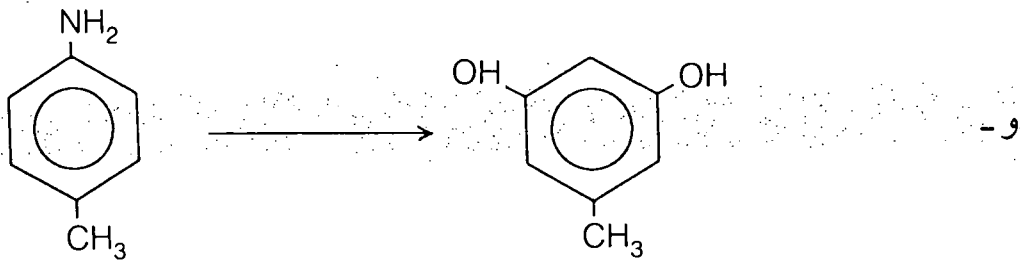


س ٤ - أشرح تأثير وجود البدل الساحبة للإلكترونات، وكذلك البدل المعطية للإلكترونات على حموضة الفينولات.

س ٥ - وضح لماذا يتطابق أورتو نيتروفينول، وكذلك أورتو هيدروكسي استوفينون وليس متشابه الباراكول لكل منهما؟

س ٦ - أكمل المعادلات التالية مستخدماً الكواشف غير العضوية أو العضوية المناسبة:





س ٧ - بين كيف يمكن تحضير الأسبرين (حمض اسيتيل سالسيليك acetyl salicylic acid ?

## الفصل الخامس

### الألدهيدات والكي-tonات الأروماتية

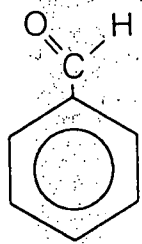
#### مقدمة

الألدهيدات والكي-tonات الأروماتية هي مركبات تحتوي على مجموعة كربونيل carbonyl group (-CO-) متصلة مباشرة بحلقة أروماتية واحدة على الأقل ، فعندما تتصل مجموعة الكربونيل هذه بحلقة أروماتية واحدة وذرة هيدروجين يكون المركب ألدهيد ، وعندما تتصل تلك المجموعة إما بحلقة أروماتية واحدة ومجموعة ألكيلية أو حلقتين أروماتيتين يكون المركب كي-ton . ونظراً لاحتواء تلك المركبات على مجموعة الكربونيل فهي تعرف غالباً بالمركبات الكربونيلية carbonyl compounds . وفي الواقع أن مجموعة الكربونيل هي التي تُحدّد خواص الألدهيدات والكي-tonات ، لذا نجد أن الألدهيدات والكي-tonات تتشابه في كثير من خواصها إلا أن الاختلاف في تركيبها أدى إلى التأثير على تلك الخواص . فمثلاً نجد أن الألدهيدات تتأكسد بسهولة أكثر من الكي-tonات كما أنها أكثر نشاطاً من الكي-tonات تجاه الإضافة النيكلوفيلية .

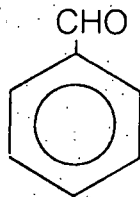
#### التسمية

يتم تسمية الألدهيدات الأروماتية كمشتقات لأبسط مركبات العائلة وهو

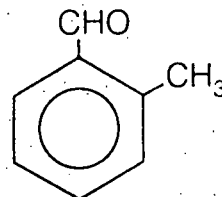
البنزالدهيد ويتخذ بعضها أسماء خاصة :



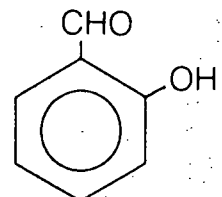
benzaldehyde



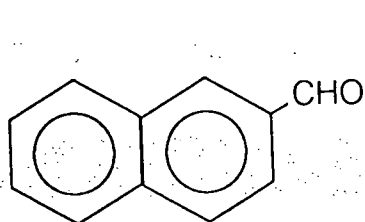
p-nitrobenzaldehyde



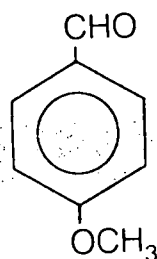
2-methylbenzaldehyde



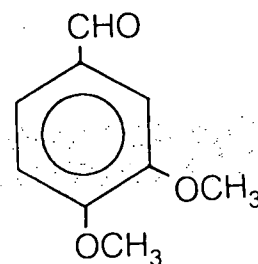
salicylaldehyde



2-naphthaldehyde

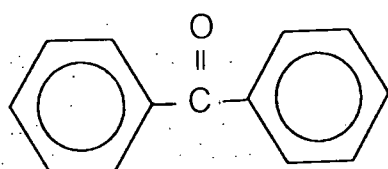


p-anisaldehyde

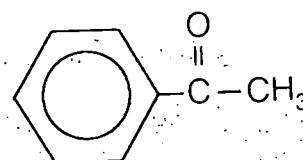


vanilin

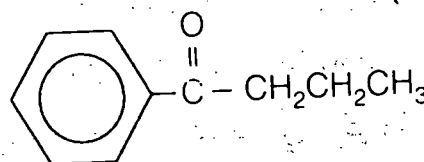
أما الكيتونات فتبدأ تسميتها بذكر اسم المجموعات الألكيلية أو الأريلية المتصلة بمجموعة الكربونيل، ثم يختم الاسم بكلمة كيتون. هذا وقد تأخذ أسماء شائعة. وأبسط المركبات الكيتونية الأروماتية هي الأستوفينون والبنزوفينون.



diphenyl ketone  
(benzophenone)



methylphenylketone  
(acetophenone)



propylphenylketone

### الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكيتونات

نظراً لكون مجموعة الكربونيل مجموعة قطبية، لذلك فإن درجات غليان الألدهيدات والكيتونات أعلى من الهيدروكربونات ذات الأوزان الجزيئية المماثلة. وحيث إن الألدهيدات والكيتونات لا تستطيع تكوين رابطة هيدروجينية بين جزيئاتها، لذا فإن درجات غليانها منخفضة نسبياً إذا ما قورنت بالحموض الكربوكسيلية أو الكحولات التي تماثلها في الوزن الجزيئي.

### تحضير الألدهيدات والكيتونات

هناك عدة طرق يمكن بواسطتها تحضير الألدهيدات والكيتونات الأروماتية.

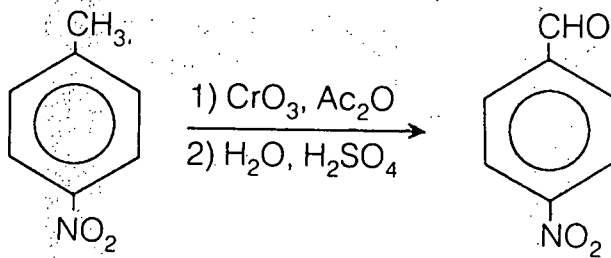
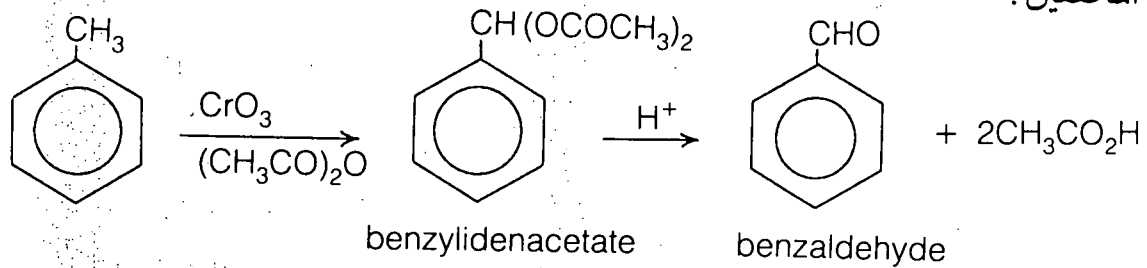
## تحضير الألدهيدات

يتم تحضير الألدهيدات بعدة طرق أهمها:

## ١ - من التولوين ومشتقاته

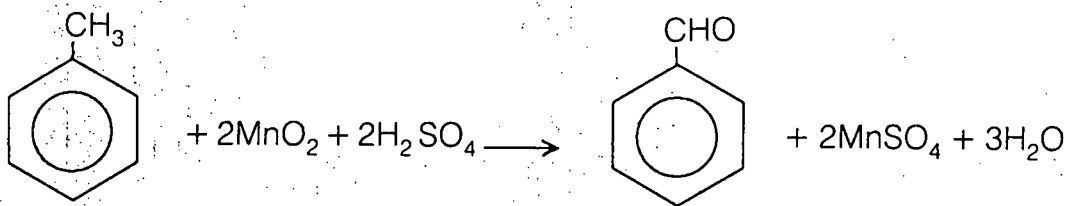
يحضر الألدهيد من التولوين على نطاق تجاري بإحدى الطرق التالية:

أ - الأكسدة المباشرة للتولوين: يتأكسد التولوين بواسطة ثالث أكسيد الكروم ( $CrO_3$ ) في وجود حمض الخل اللامائي الذي يعمل على اصطياد الألدهيدات المتكونة أثناء الأكسدة، وذلك بتحويلها إلى مشتقات غير قابلة للأكسدة (خلات البنزليدين) والتي تتحلل مائياً إلى البنزالدهيد بواسطة حمض الكبريت أو حمض الهيدروكلوريك المخفف.

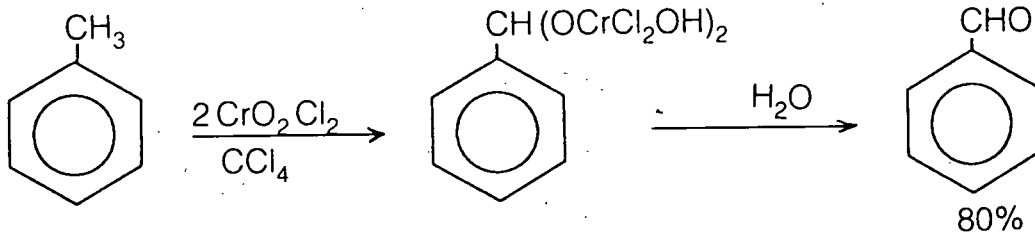


كما يمكن أكسدة التولوين إلى البنزالدهيد بواسطة ثاني أكسيد المنجنيز في وجود

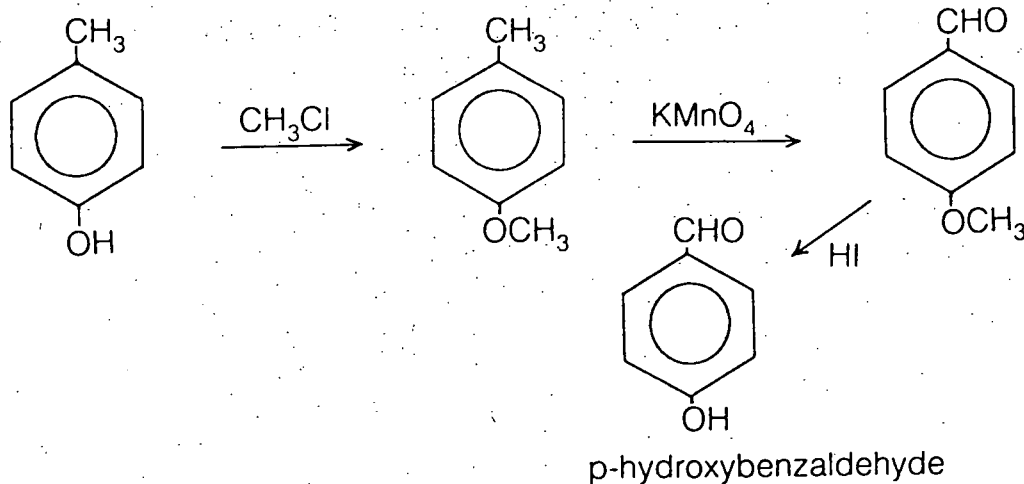
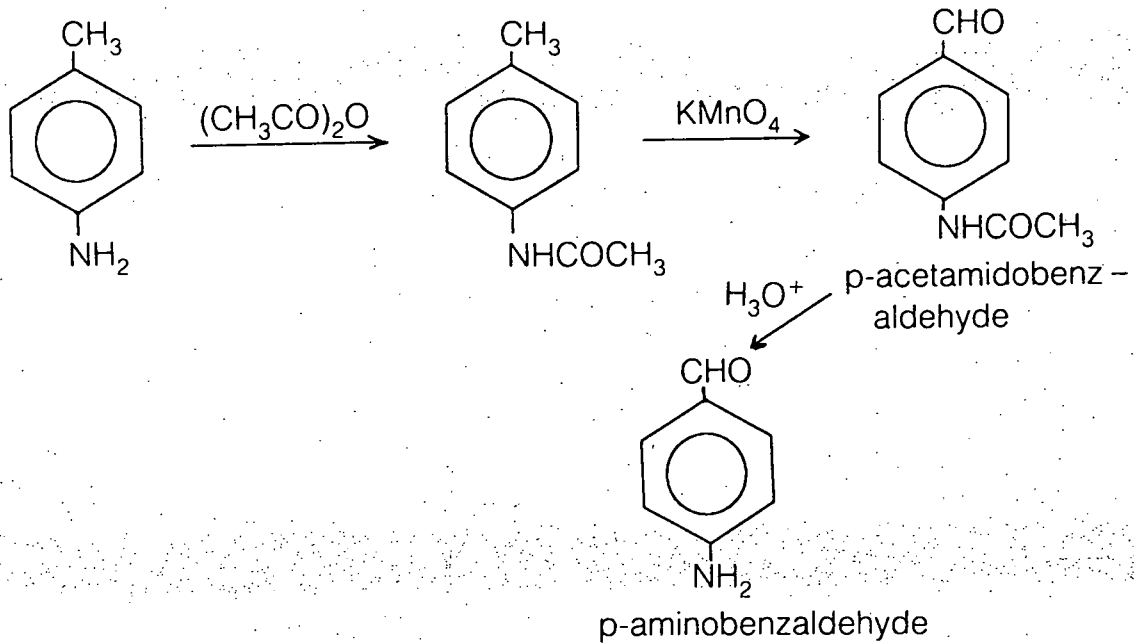
حمض الكبريت المركز (٦٥٪) عند درجة حرارة ٤٠°م.



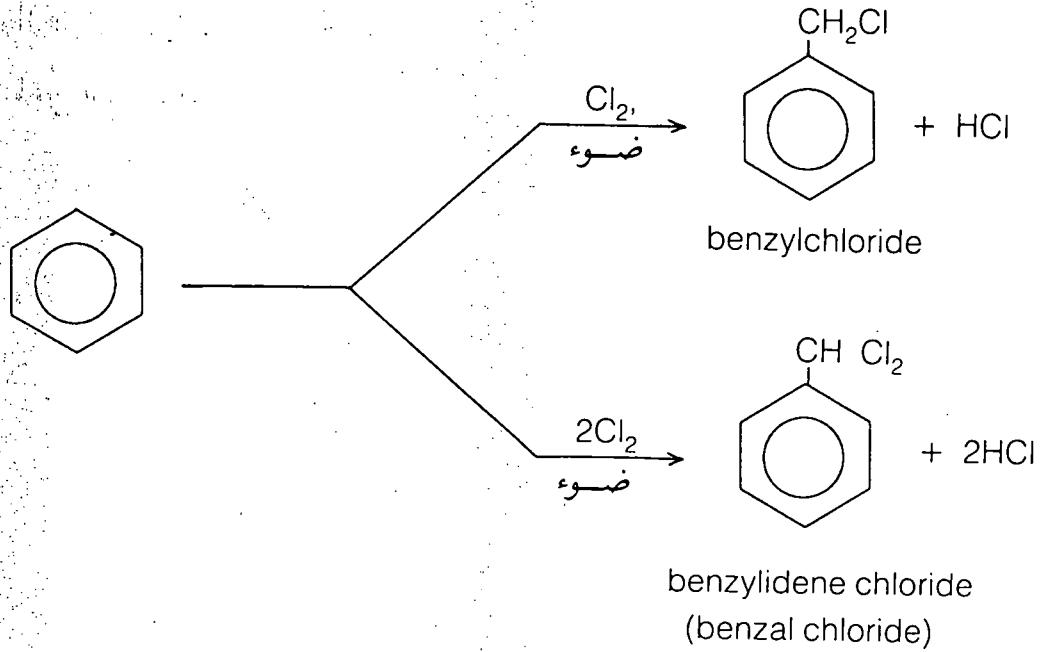
ويزداد الناتج إذا استخدمنا محلول كلوريد الكروميل ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) (كعامل مؤكسد) بدلاً من ثالث أكسيد الكروم (أو ثاني أكسيد المنجنين) ويعرف هذا التفاعل بتفاعل إيتارد Etard's reaction وعند وجود مجموعات قابلة للتأكسد متصلة بجزيء



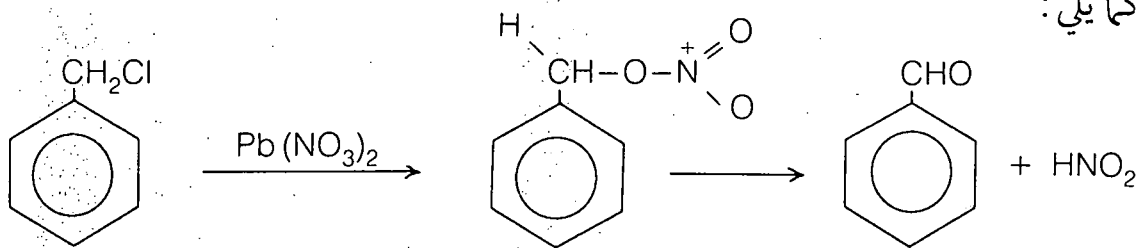
التولوين مثل مجموعة الأمين أو مجموعة الهيدروكسيل فإنه يجب حمايتها بمجموعات أخرى غير قابلة للتأكسد عند ظروف هذا التفاعل، قبل عملية الأكسدة كما يتضح من الأمثلة التالية:



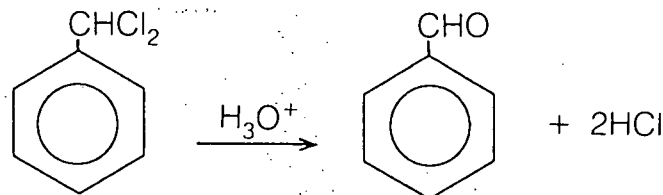
ب - الأكسدة غير المباشرة للتولوين: يمكن تحويل التولوين إلى كلوريد البنزائل أو كلوريد البنزليدين بواسطة الكلورة في وجود الضوء أو الحرارة المناسبة.



ويتحوّل كلوريد البنزائل الناتج إلى الألهيد عند أكسدته بواسطة نترات النحاس أو نترات الرصاص (مؤكسدات معتدلة) في وجود تيار من ثاني أكسيد الكربون كما يلي:

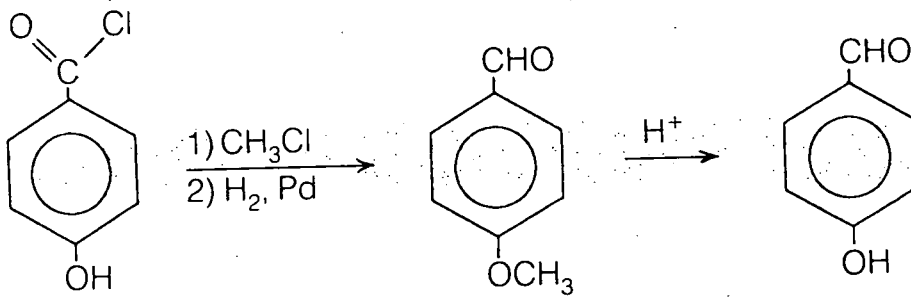
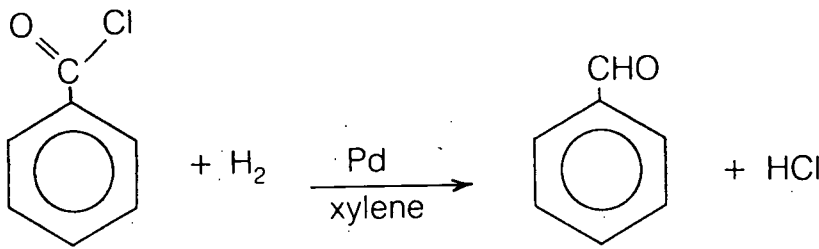


أما كلوريد البنزليدين فيتحلل مائياً في محلول حمضي معطياً البنزالدهيد كما يتضح من المعادلة التالية:

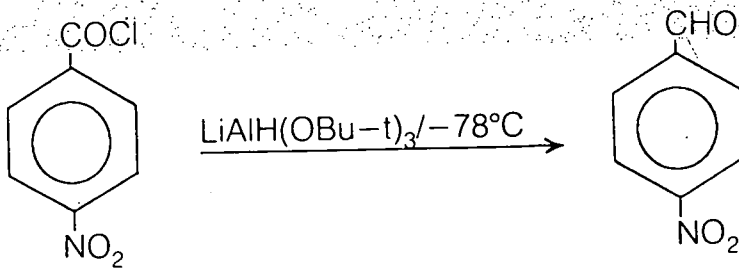


٢ - اختزال كلوريدات الحموض (تفاعل روزنموند Rosenmund Reaction)

يتم اختزال كلوريدات الحموض بإمرار غاز الهيدروجين في محلول مكون من كلوريد البنزويل benzoyl chloride والزايلين في وجود عامل حفاز كالبلاديوم pal-ladium كما يضاف إلى المخلوط السابق مادة مثبطة للعامل الحفاز تعمل على إيقاف التفاعل عند مرحلة الألدheid (مثل الكينولين والكبريت).



كما يمكن اختزال كلوريدات الحموض الأروماتية بواسطة  $\text{LiAlH}(\text{OBu-t})_3$  lithium tri-tert-butoxyaluminium hydride ولا يستخدم ليثيوم ألنيوم هيدريد  $\text{LiAlH}_4$  لاختزال تلك المركبات لأنه عامل مختزل قوي يعمل على اختزال الألدheid الناتج إلى كحول.

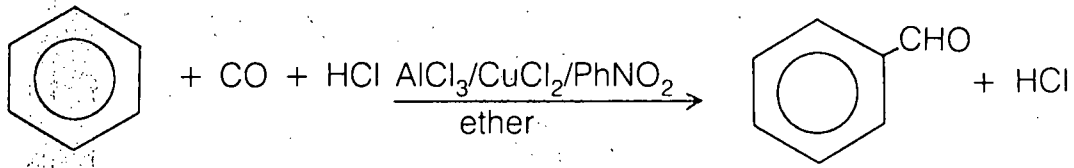


p-nitrobenzoyl -  
chloride

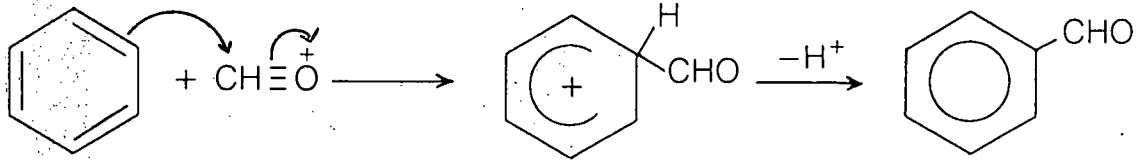
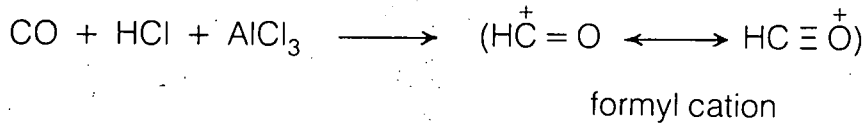


## ٣ - طريقة جاترمان - كوخ Gattermann-Koch Synthesis

ينتج البنزالدهيد عند تفاعل مخلوط من أول أكسيد الكربون وكلوريد الهيدروجين في محلول النيتروبنزين والإيثر المحتوى على البنزين ومادة حفازة (مكونه من كلوريد الألمنيوم وقليل من كلوريد النحاسون).



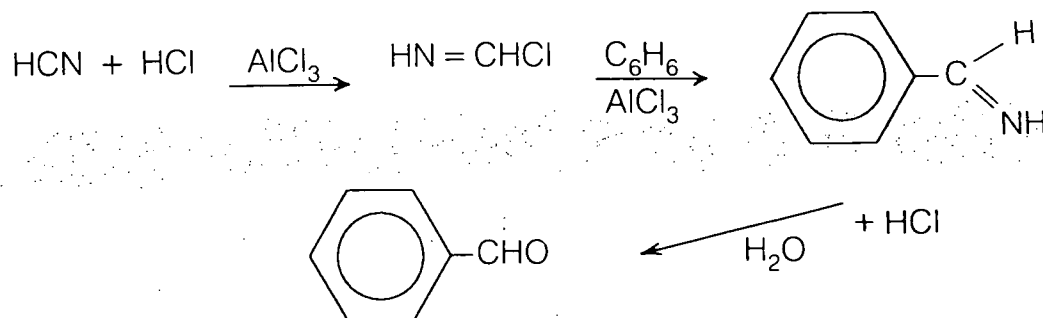
وميكانية هذا التفاعل قد تشمل تكوين كاتيون الفورميل.



وعند وجود مجموعة بديلة كمجموعة الميثيل على حلقة البنزين فإن مجموعة الألدheid تدخل في موضع بارا، ولا يمكن إجراء هذا التفاعل إذا احتوت حلقة البنزين على مجموعة هيدروكسيل أو إيثر أو مجموعة ساحبة للإلكترونات قوية مثل مجموعة النيترو.

## ٤ - طريقة جاترمان Gattermann Aldehyde Synthesis

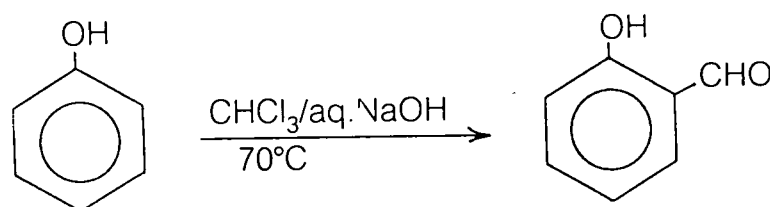
عند معالجة البنزين (أو الفينولات أو إيثراتها) بمخلوط من حمض سيانيد الهيدروجين وكلوريد الهيدروجين في وجود كلوريد الألمنيوم ثم تكسير المركب الناتج بالماء فإنه ينتج الألدheid، وفيما يلي إحدى ميكانيات هذا التفاعل.



ولا يستخدم هذا التفاعل لإدخال مجموعة الألدheid في مركبات النيتروبنزين نظراً لكون النيترو مجموعة ساحبة للإلكترونات تعمل على تقليل الكثافة الإلكترونية على حلقة البنزين.

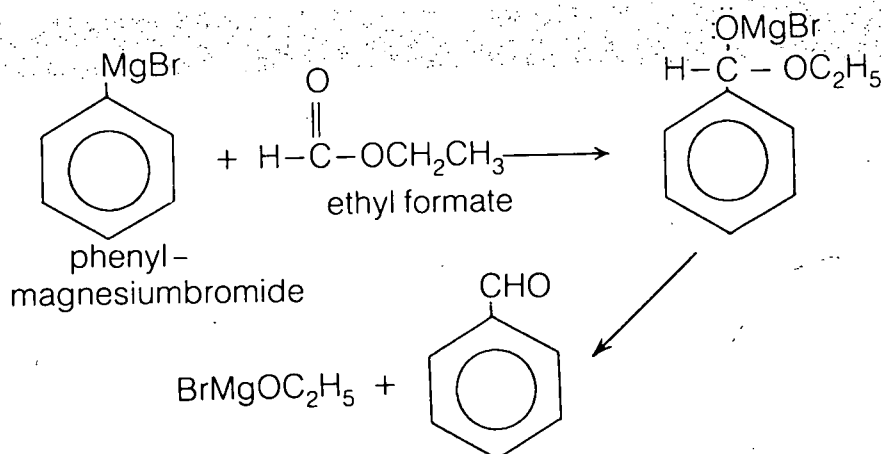
### ٥ - تفاعل ريمر - تيمان Reimer-Tieman Reaction

يتم في هذه الطريقة معاملة الفينول بالكلوروفورم في محلول قلوي وينتج الألدheid كما سبق ذكره في تفاعلات الفينول.



### ٦ - تفاعل جرينارد Grignard Reaction

في هذه الطريقة يتفاعل بروميد فينيل المغنسيوم مع فورمات الأيثيل وينتج البنزالدهيد.

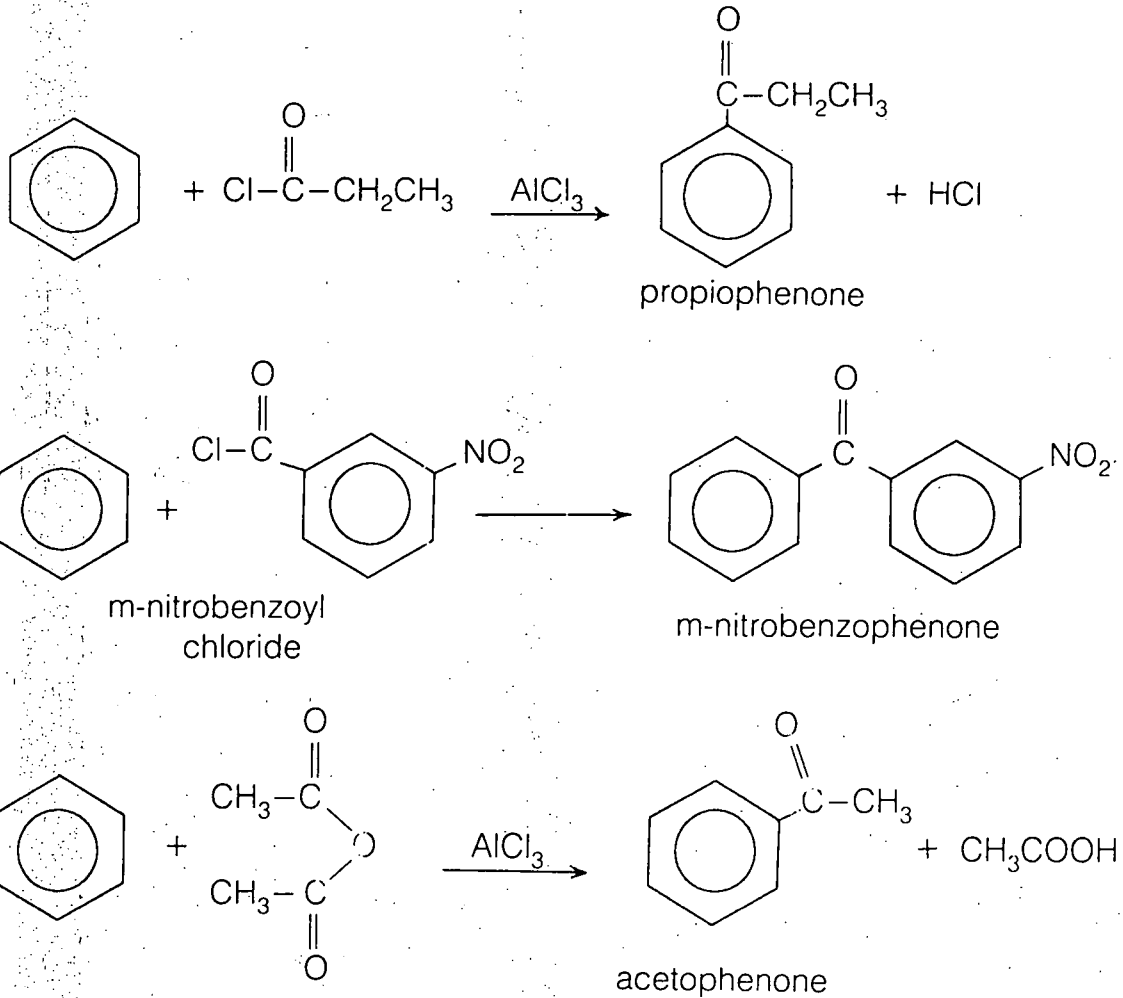


## تحضير الكيونات

يمكن تحضير الكيونات العطرية بعدة طرق من أهمها:

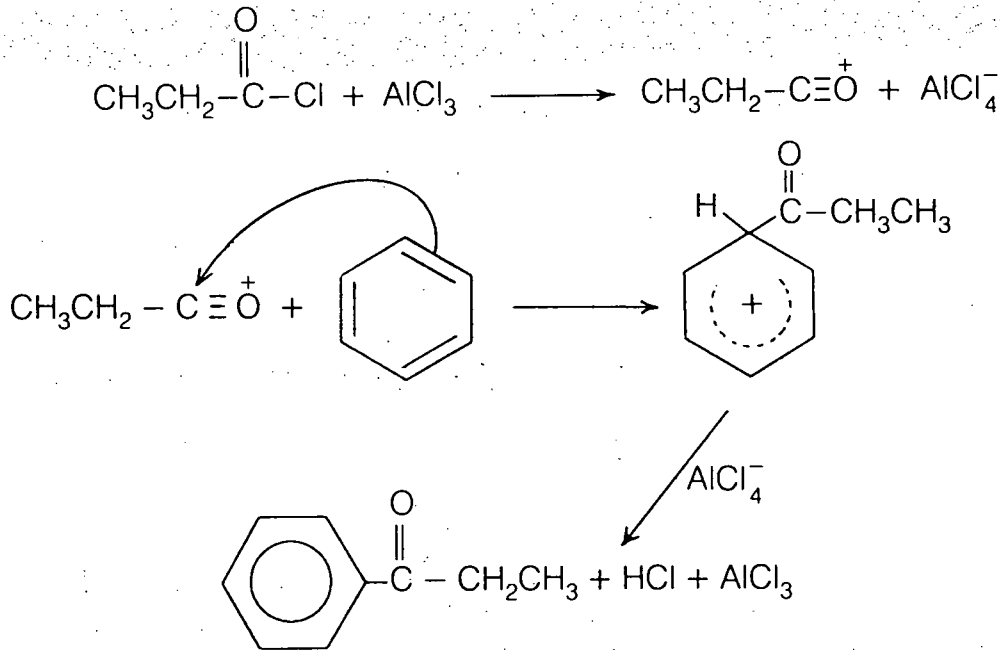
## ١ - أسيلة فريدل - كرافتز Friedel-Crafts Acylation

تسمى عملية ربط مجموعة الأسيل COR- بحلقة البنزين بالأسيلة acylation ويعتبر هذا التفاعل من التحورات modification المهمة في تفاعل فريدل - كرافتز ويتم فيه استخدام كلوريدات الحموض acid chloride بدلاً من هاليدات الألكيل alkyl halide ويستخدم أحد حموض لويس كعامل حفز، كما يتضح من التفاعلات التالية:



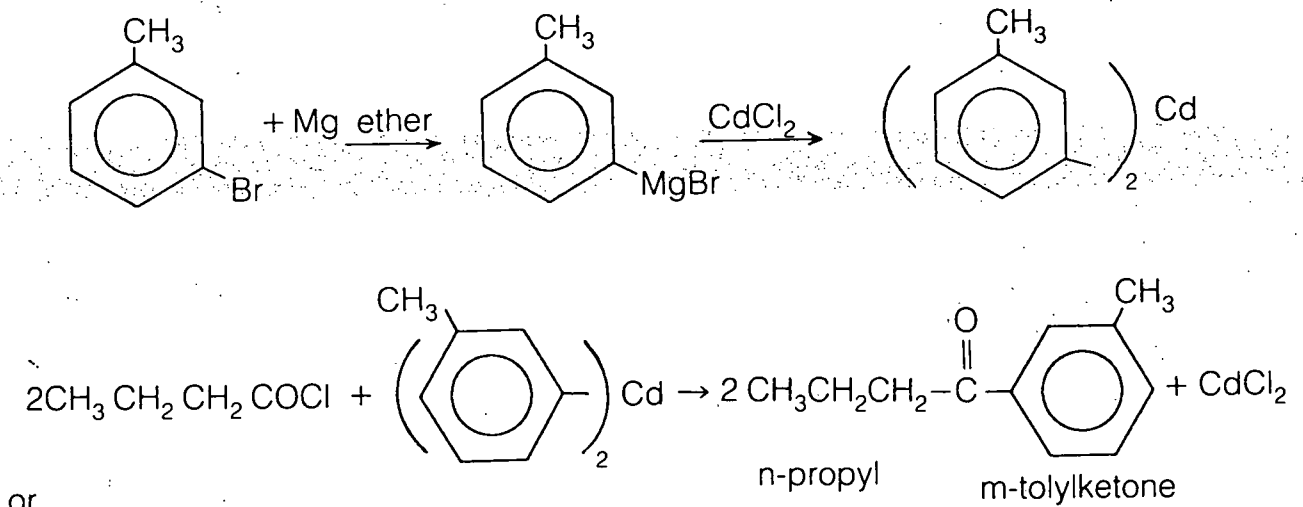
ونظراً لإمكانية تفاعل  $AlCl_3$  مع بعض من المجموعات المتصلة بحلقة البنزين فإن التفاعلات السابقة لا تتم إذا احتوت حلقة البنزين المعرضة للأسيلة على بدائل

مثل  $-NO_2$ ،  $-COOH$ ،  $-NH_2$  وغيرها. أما التفاعلات السابقة فتتضمن الخطوات التالية (انظر الفصل الأول).

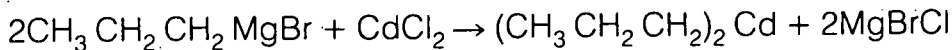


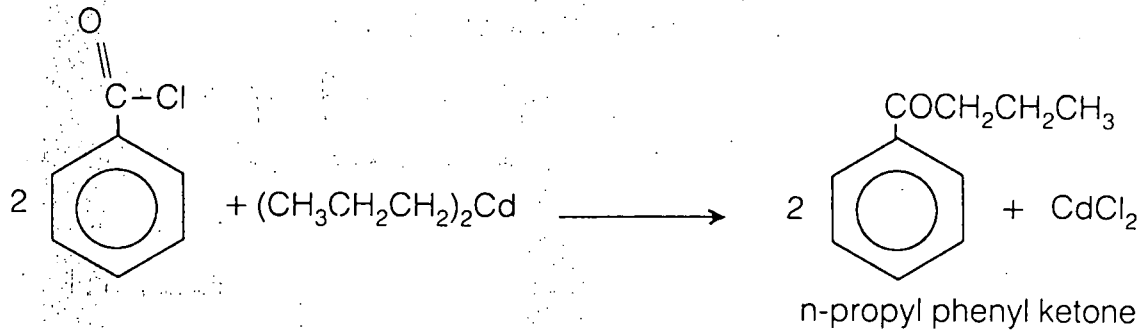
## ٢ - استخدام مركبات الكاديوم

يمكن الحصول على مركبات الكاديوم من تفاعل كاشف جرينارد مع كلوريد الكاديوم الجاف، يلي ذلك تكون الكيتون من تفاعل مركبات الكاديوم الناتجة مع كلوريدات الحموض.

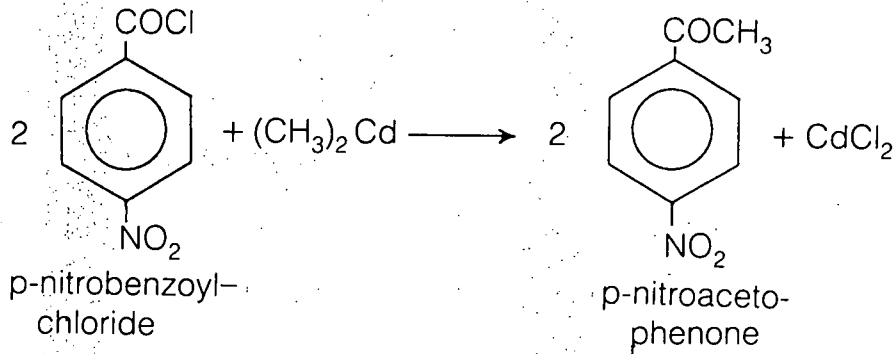


or



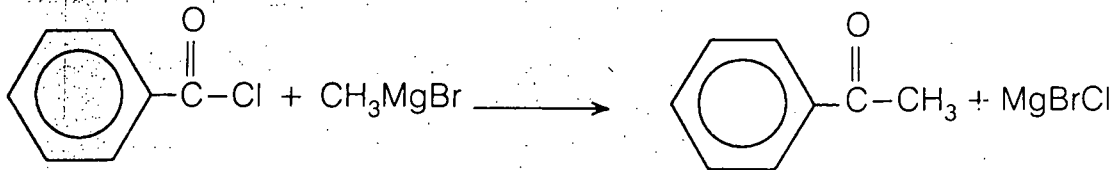


وكما يتضح من التفاعلات السابقة يجب أن تكون مركبات الكاديوم محتوية على مجموعة أرايل Ar أو مجموعة ألكيل أولي وما يزيد من أهمية هذه التفاعلات هو أن مركبات الكاديوم لا تتفاعل مع الكيونات الناتجة كما أنها لا تتفاعل مع المجموعات الجانبية مثل  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CO}$ ,  $\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$  كما يتضح من التفاعلات التالية:



### ٣ - استخدام كاشف جرينارد

يمكن تحضير الكيونات الأروماتية من تفاعل الحموض الكربوكسيلية أو كلوريداتها مع كاشف جرينارد ليعطي حصيلة تفاعل جيدة إلا أن التفاعل يجب أن يتم عند ظروف مناسبة لأن الكيوتون الناتج يتفاعل مع مركبات جرينارد.

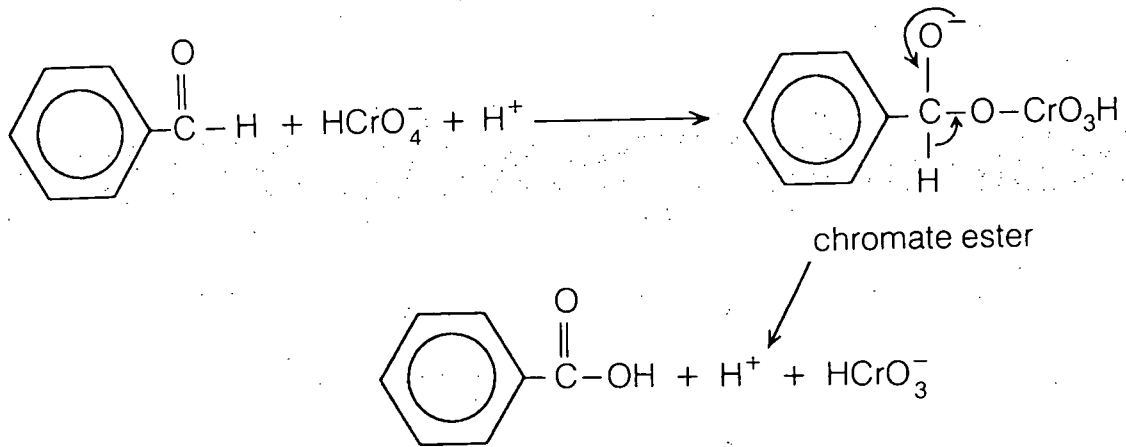


### تفاعلات الألدهيدات والكي-tonات

الألدهيدات والكي-tonات تتشابه في معظم تفاعلاتها بسبب وجود مجموعة الكربونيل -CO- التي تتحكم في سير هذه التفاعلات ومن هذه التفاعلات، ما يلي:

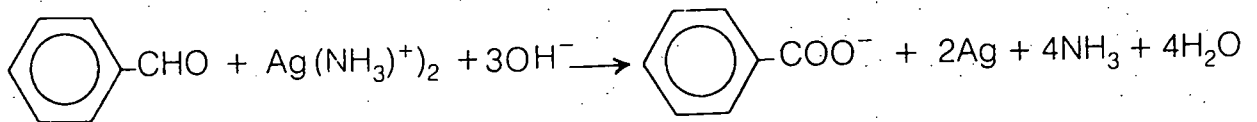
#### ١ - الأكسدة

تتميز الألدهيدات بأنها تتأكسد بسهولة بالعوامل المؤكسدة مثل برمنجنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم، وذلك لسهولة انتزاع ذرة الهيدروجين المتصلة بكربون مجموعة الكربونيل على شكل بروتون أو على شكل ذرة هيدروجين، كما يتضح من أكسدة البنزالدهيد بواسطة حمض الكروميك.

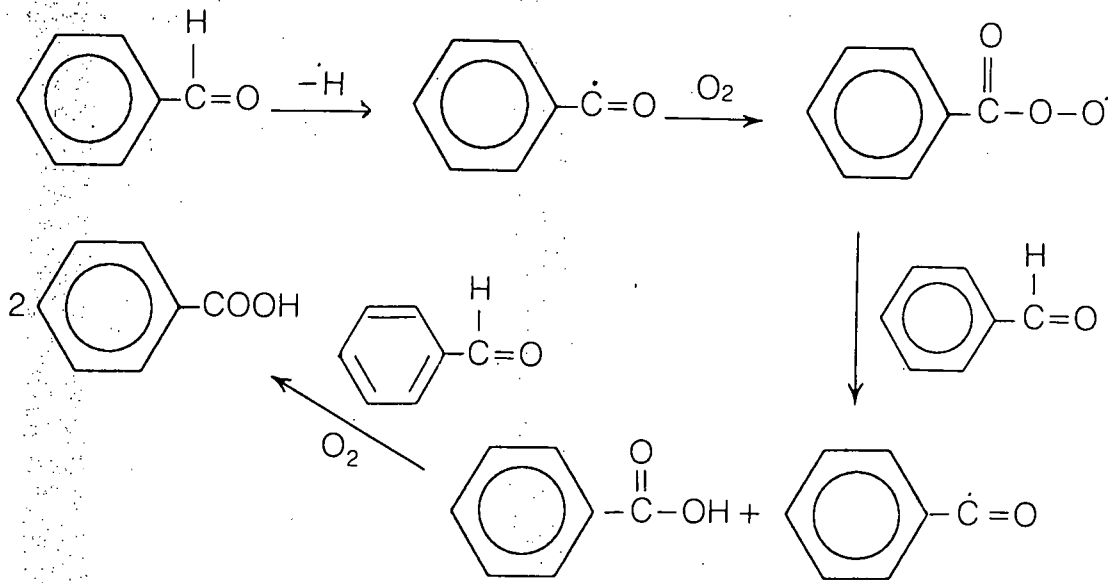


أما الكي-tonات فإنها لا تتأكسد بهذه السهولة، وذلك لصعوبة انتزاع مجموعة الأريل أو الألكيل في تلك المركبات، وكذلك بسبب أن المجموعة المحيطة تشكل عائقاً فراغياً لا يسمح بوصول المادة المؤكسدة إلى مركز التفاعل.

تتأكسد الألدهيدات كذلك بالعوامل المؤكسدة المعتدلة جداً، فمثلاً عند إضافة البنزالدهيد إلى المحلول النشاردي لنترات الفضة (كاشف تولن Tollen's reagent) فإنه يختزلها إلى الفضة ويتأكسد إلى حمض البنزويك.

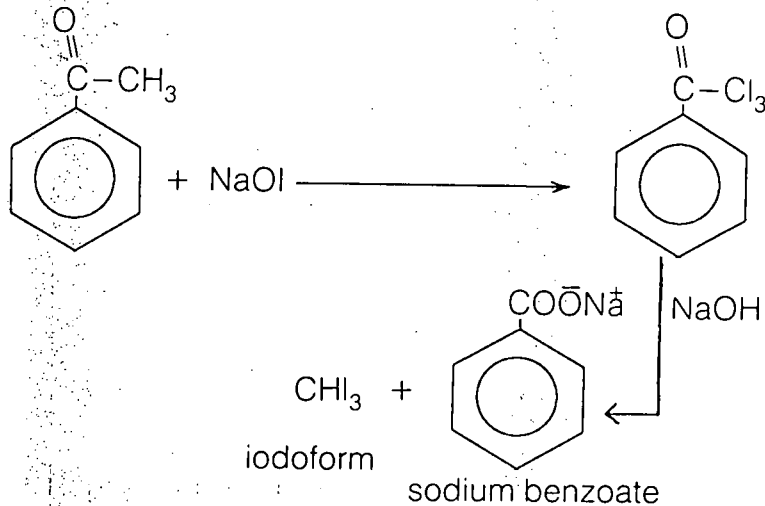


ويستخدم هذا الكاشف للتمييز بين الألدهيدات والكيونات نظراً لأن الأخيرة لا تتفاعل معه. كما يتأكسد البنزالدهيد تلقائياً عند تعرضه لأكسجين الجو مكوناً فوق أكسيد حمض البنزويك.



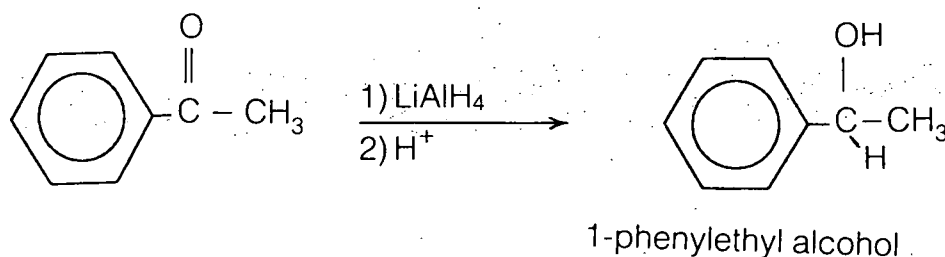
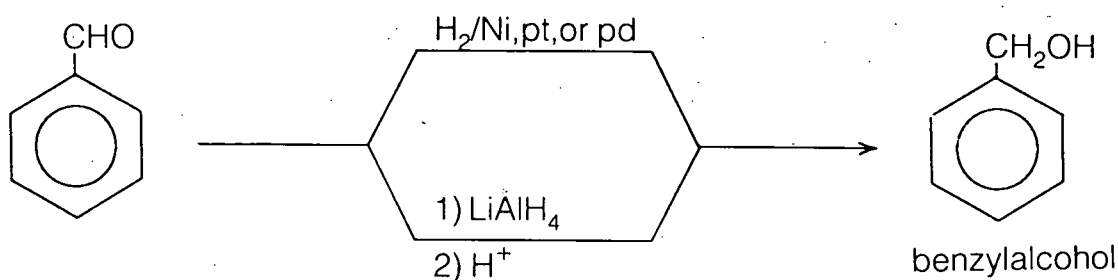
والأكسدة التلقائية للبنزالدهيد يحفزها وجود آثار ولو قليلة جداً من الفلزات الثقيلة.

هذا وتتأكسد الكيونات الأروماتية المحتوية على مجموعة ميثيل متصلة بمجموعة كربونيل إذا عوملت باليود وهيدروكسيد الصوديوم (هيبو أيوديت NaOI) لتعطي حمض أروماتي وراسب أصفر من الأيودوفورم، ويمكن أن تتضمن عملية الأكسدة الخطوات التالية:

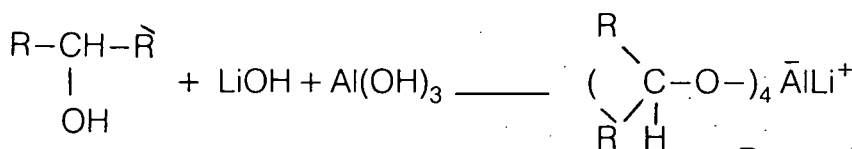
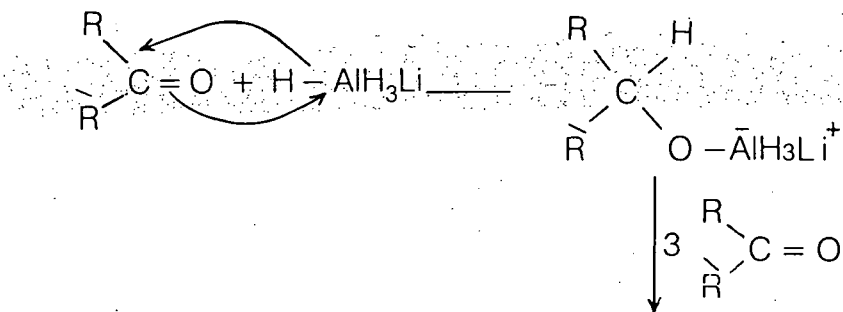


٢ - تفاعلات الاختزال

تختزل الألدهيدات إلى كحولات أولية وتختزل الكيتونات إلى كحولات ثانوية عند تعرضها للهدرجة بواسطة الهيدروجين والعوامل المساعدة أو باستخدام مواد كيميائية مختزلة مثل ليثيوم المنيوم هيدريد (LiAlH<sub>4</sub>) lithium aluminium hydride كما يتضح من المعادلات التالية:



وتتضمن ميكانيكية الاختزال باستخدام ليثيوم المنيوم هيدريد LiAlH<sub>4</sub> انتقال أيون الهيدريد من المعدن إلى كربون مجموعة الكربونيل، كما يتضح من المعادلات التالية:

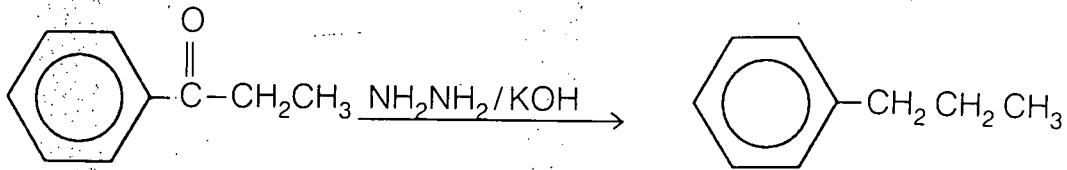
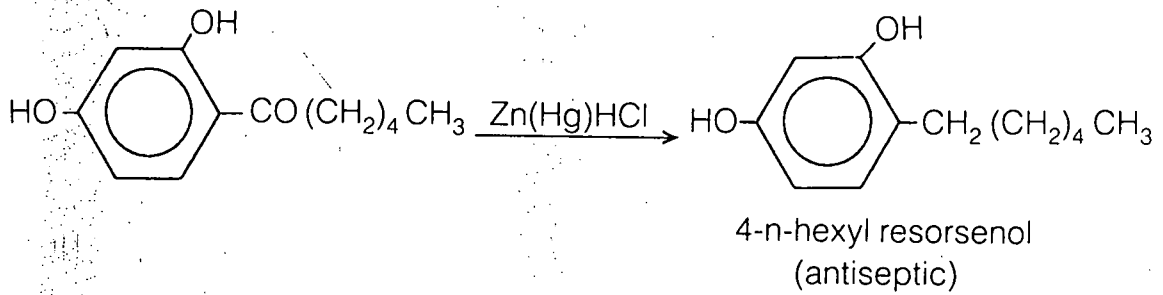


R = aryl group

R = H, alkyl, or aryl group



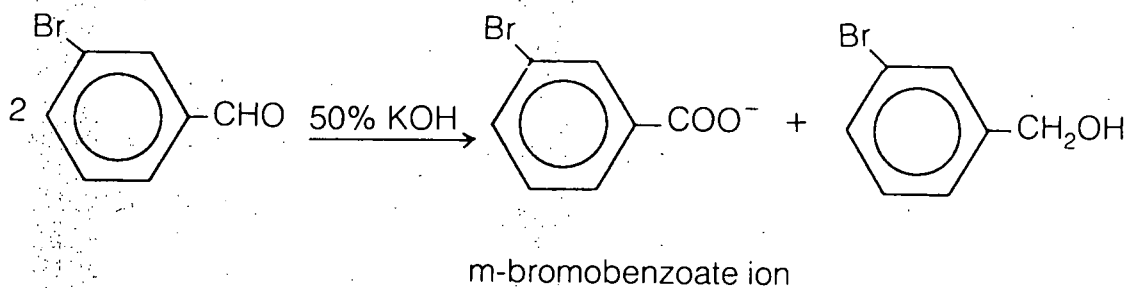
كما يمكن اختزال مجموعة الكربونيل في الألدهيدات أو الكيثونات إلى هيدروكربون إما بواسطة أملمغ الخارصين مع حمض الهيدروكلوريك المركز (اختزال كلمنسون Clemenson reduction) أو بواسطة الهيدرازين  $\text{NH}_2\text{-NH}_2$  وقاعدة قوية مثل هيدروكسيد البوتاسيوم KOH (اختزال وولف - كيشنر Wolf-Kishner reduction).



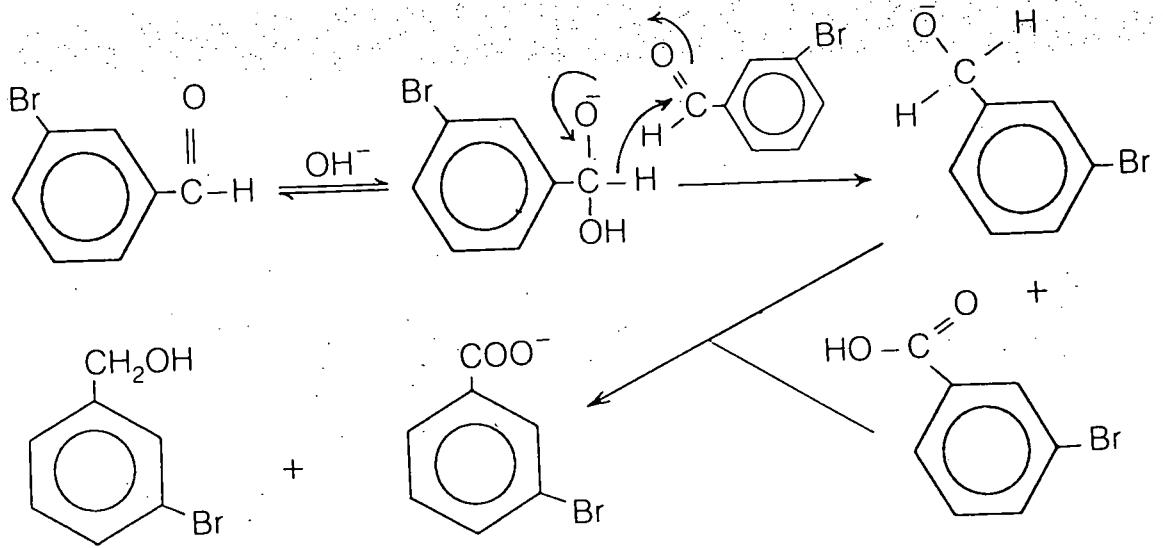
هذا ويفضل استخدام طريقة كلمنسون إذا كانت المركبات المراد اختزالها تتأثر بالوسط القاعدي أما إذا كانت تلك المركبات تتأثر بالوسط الحمضي فيفضل استخدام (طريقة وولف - كيشنر).

### ٣ - تفاعل كانيزارو Canizaro Reaction

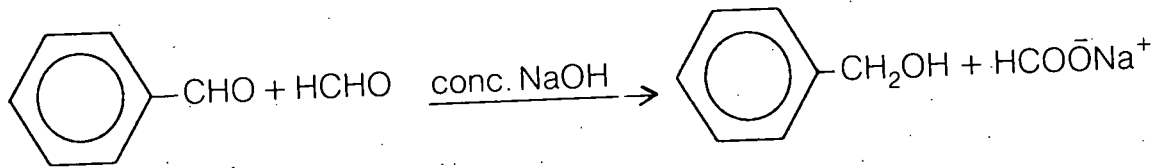
عند إضافة قاعدة مركزة إلى الألدهيدات الأروماتية فإنه يحصل لها أكسدة واختزال ذاتي إلى مخلوط من الحموض الكربوكسيلية والكحولات، كما يتضح من المعادلة التالية:



وتتلخص ميكانية التفاعل بالخطوات التالية:



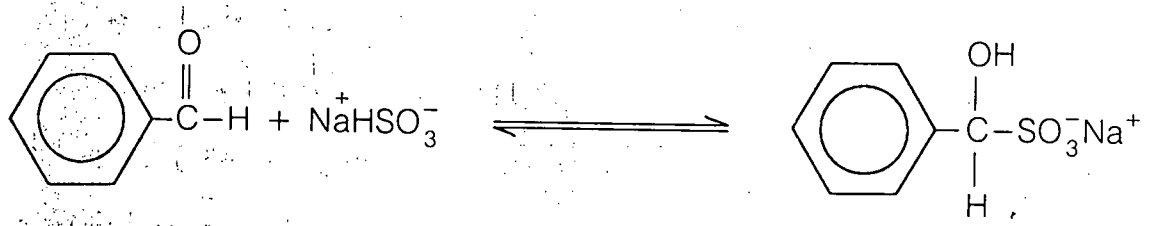
ويتم تفاعل كانيزارو أيضاً في الألدهيدات الأليفاتية التي تحتوي على ألفا-هيدروجين، وعند إضافة القاعدة إلى مخلوط من ألدهيد أروماتي والفورمالدهيد فإنه يحصل اختزال تام لمجموعة الكربونيل في الألدهيد الأروماتي وأكسدة للفورمالدهيد وهذا التفاعل يسمى تفاعل Crossed Canizaro.



#### ٤ - تفاعلات الإضافة

##### ١ - إضافة بيكبريتيت الصوديوم

عند إضافة بيكبريتيت الصوديوم إلى معظم الألدهيدات وبعض الكيتونات غير المعاقة فراغياً فإنه يتكوّن بيكبريتيت الألدهيد أو الكيتون، كما يتضح من تفاعل البنزالدهيد مع محلول من بيكبريتيت الصوديوم المركز حيث يتكون راسب متبلر من بنزالدهيد - بيكبريتيت الصوديوم.



sodium bisulfite

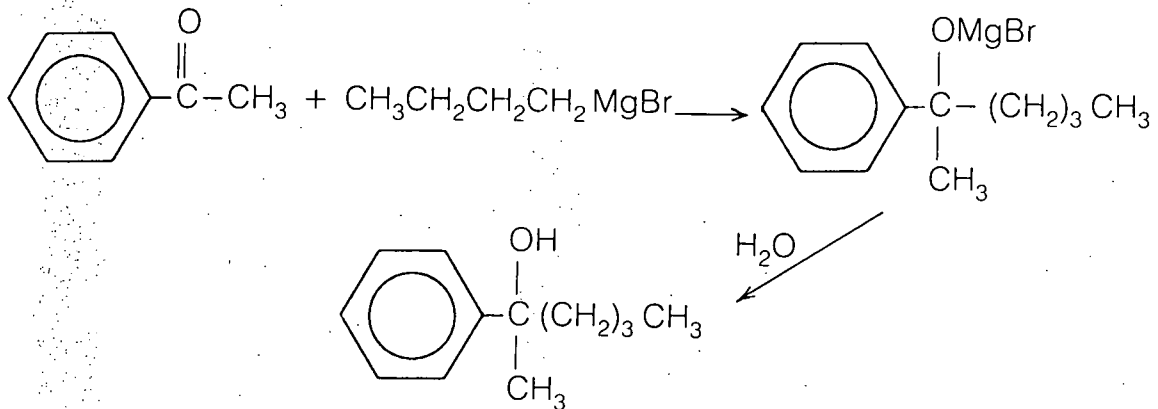
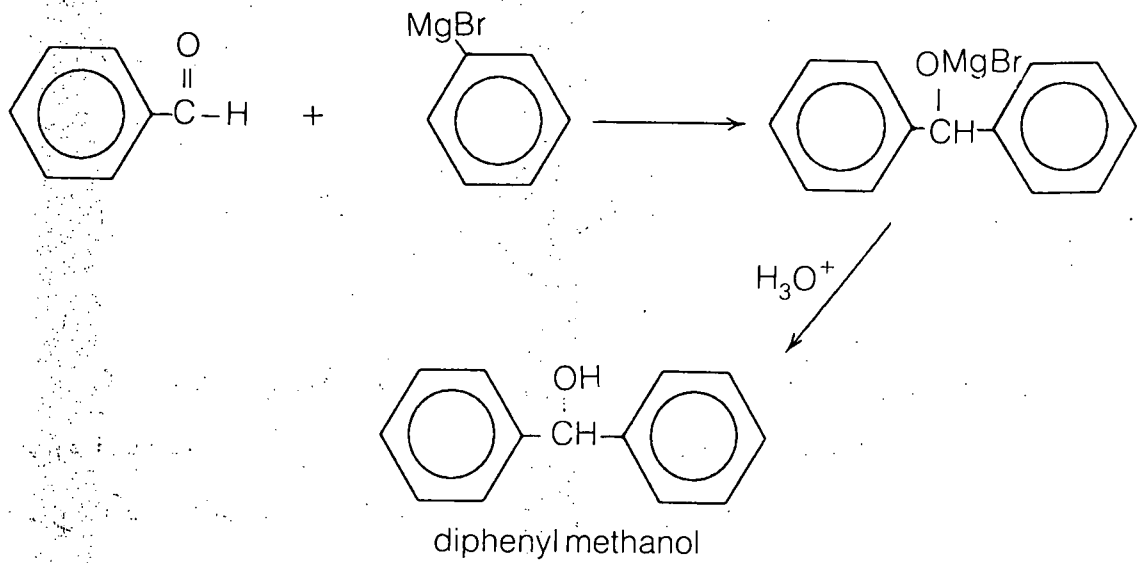
sodium-bisulfite benzaldehyde

وتستعمل هذه الطريقة عادة لفصل مركب الكربونيل من المركبات غير الكربونيلية ويمكن تحرير الألدheid أو الكيتون من ملحه بإضافة حمض أو قاعدة.

## ب - إضافة كواشف جرينارد

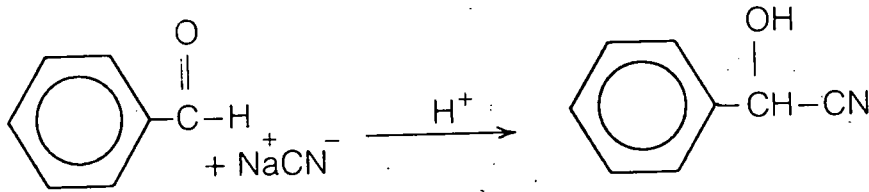
تعتبر هذه الطريقة من أهم الطرق لتحضير كحولات ذات أوزان جزيئية كبيرة

كما يتضح من الأمثلة التالية:



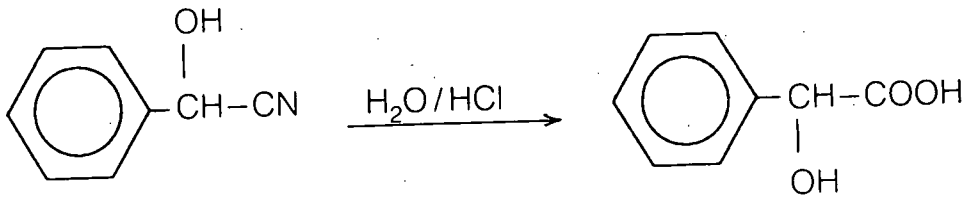
ج - إضافة السيانيد

تتفاعل مجموعة الكربونيل لكل من الألدهيدات والكيونات مع حمض سيانيد الهيدروجين (وهذا يمكن تحضيره من إضافة حمض معدني إلى سيانيد الصوديوم) لتعطي مركبات السيانوهيدرين.

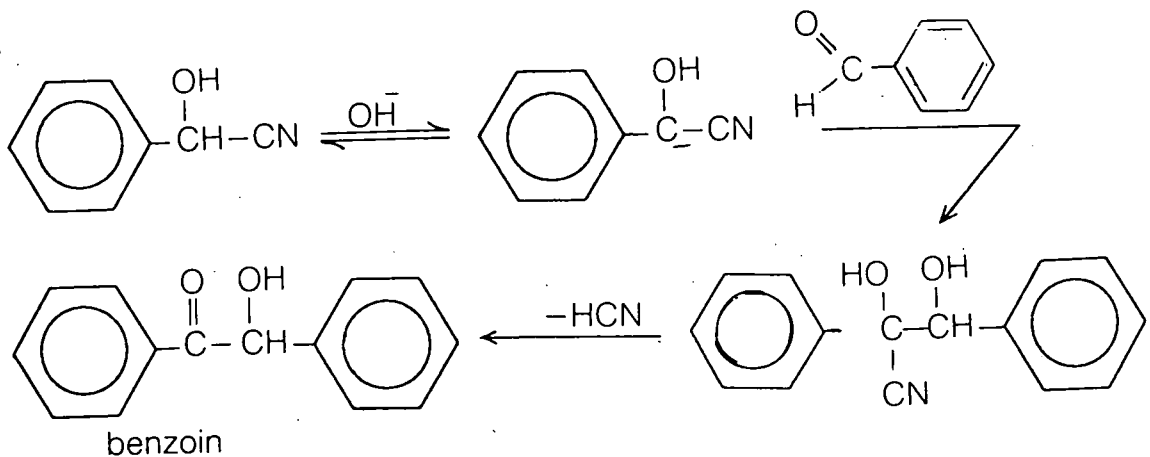


ومركب السيانوهيدرين له أهمية تحضيرية كبيرة وذلك لإمكانية استخدامه في تحضير الكثير من المركبات مثل:

١ - في الوسط الحمضي يمكن أن تتحلل مجموعة السيانيد إلى مجموعة الكربوكسيل المطابقة، وبذلك نحصل على حمض عضوي يحمل مجموعة هيدروكسيل على ذرة كربون ألفا.



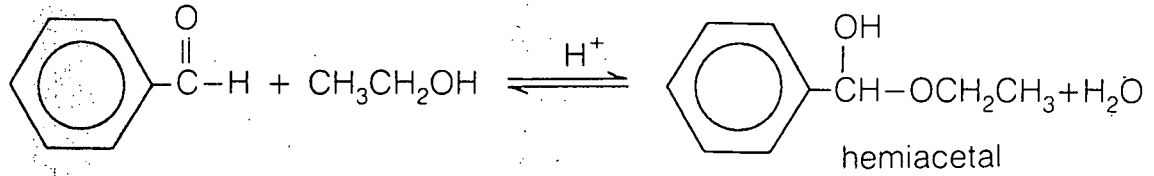
٢ - يمكن أن يفقد مركب السيانوهيدرين بروتون إذا كان الوسط قاعدي وذو حرارة مرتفعة، ويتكوّن أيون الكاربانيون carbanion وهذا الأيون يمكن أن يهاجم جزيء الألدريد آخر ويفقد HCN وهذا ما يسمى بتكاثف البنزوين وفق المعادلة التالية:



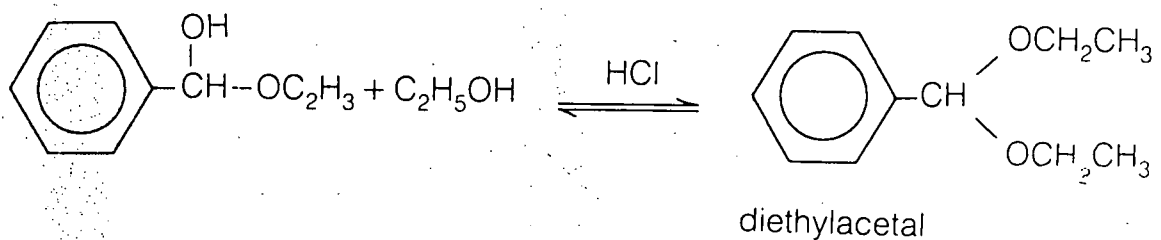
ومن المعروف أن مادة البنزوين لها أهمية تحضيرية كبيرة في مجال الكيمياء العضوية، كما أن هذه المادة يمكن تحضيرها من تفاعل سيانيد الصوديوم أو البوتاسيوم مع الألدheid بصورة مباشرة.

### د - إضافة الكحولات

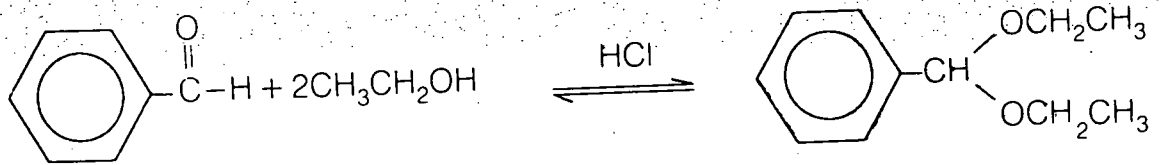
تتفاعل الكحولات مع الألدheids أو الكيثونات في وجود عامل مساعد من قاعدة أو حمض، وتكون نصف أسيتال hemiacetal أو نصف كيتال hemiketal إذا تفاعل جزئ واحد من الكحول مع الألدheid أو الكيتون على التوالي. أما إذا كان العامل المساعد عبارة عن حمض فإن جزئاً ثانياً من الكحول يمكن أن يتفاعل وينتج عن ذلك أسيتال acetal في حالة الألدheid أو كيتال ketal في حالة الكيتون. ويتم هذا بكل سهولة في حالة الالدهيدات أو الكيثونات الصغيرة. أما الألدheids الكبيرة مثل الألدheids الأروماتية فإن مثل هذا التفاعل يتم بصعوبة، وتكون الصعوبة أكبر بكثير في حالة التفاعل مع الكيثونات الأروماتية، وعلى أية حال فإن الكحول يمكن أن يتفاعل مع الألدheids الأروماتية وفق المعادلة التالية:



وكما يتضح من المعادلة فإن النصف أسيتال الناتج يكون في حالة اتزان مع الكحول والألدheid. ولا يمكن فصل مثل هذا المركب لأنه غير ثابت، أما عند استخدام الكحول الجاف كمذيب (أي يوجد بكمية زائدة) وفي وجود عامل مساعد من الحمض مثل غاز HCl فإن جزئاً آخر من الكحول يتفاعل مع النصف أسيتال الناتج، ويكون الالاسيتال وفق المعادلة:

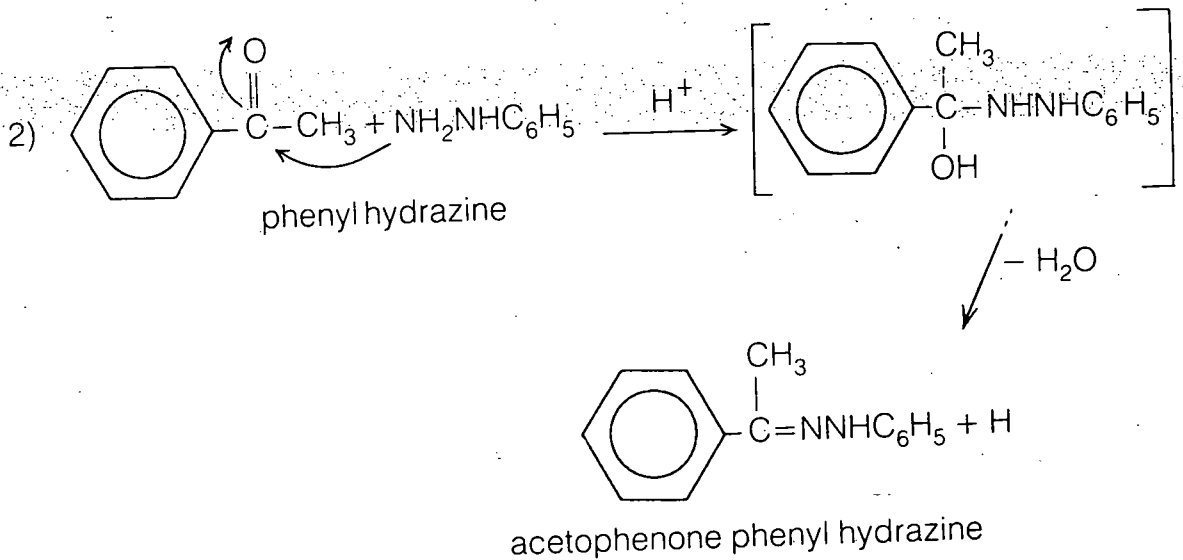
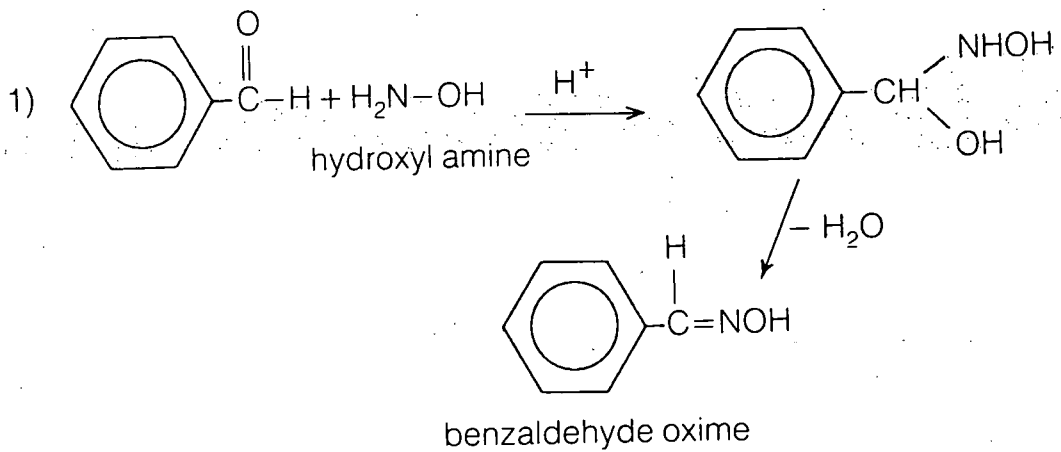


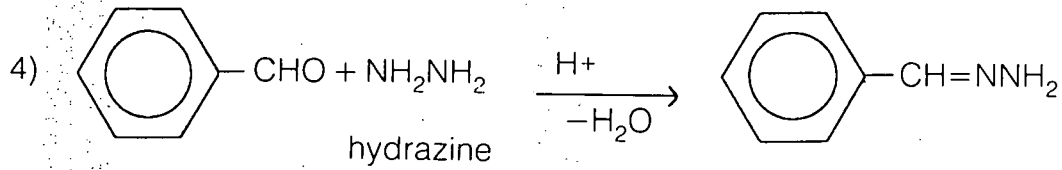
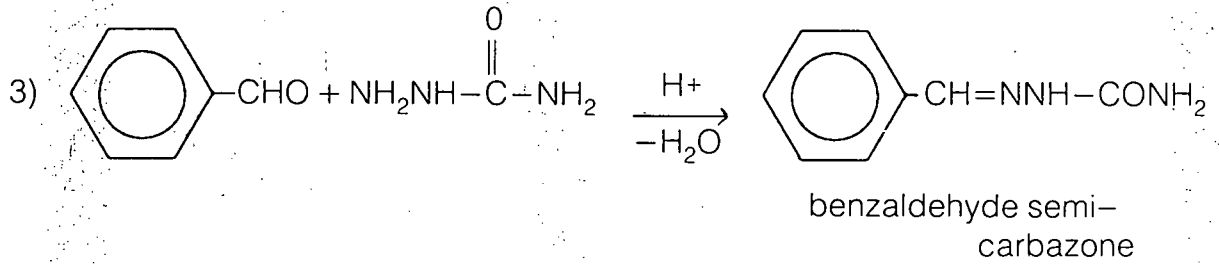
ويمكن أن تكتب معادلة التفاعل كما يلي:



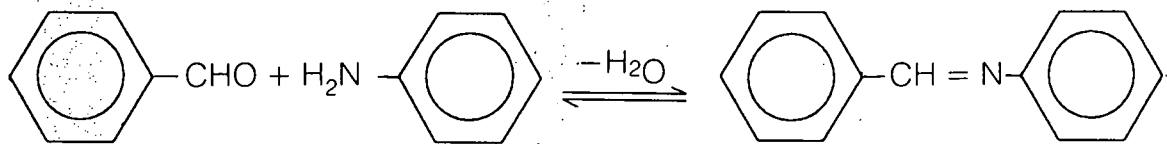
### ٥ - التفاعل مع مشتقات الأمونيا

تتفاعل مجموعة الكربونيل في كل من الألدهيدات أو الكيتونات الأروماتية بصورة مشابهة لما تقوم به نظيراتها الأليفاتية مع مركبات النتروجين القاعدية، مثل الأمونيا ومشتقاتها، وذلك في وجود الحمض كعامل مساعد، ومن أهم هذه التفاعلات:





هذا وإن نواتج تفاعل مشتقات الأمونيا مع مجاميع الكربونيل وهي الأوكسيم والفينيل هيدرازون والنصف كاربازون مواد متبلورة ذات درجات انصهار ثابتة. ولذلك فإنها تستخدم في التعرف على الألدهيدات أو الكيونات المطابقة. وتجدر الإشارة هنا إلى أن تفاعل الألدهيدات أو الكيونات مع الأمينات الأولية يعطي الإيمينات imines أو قواعد شيف Schiff base كما يتضح من المعادلات التالية:



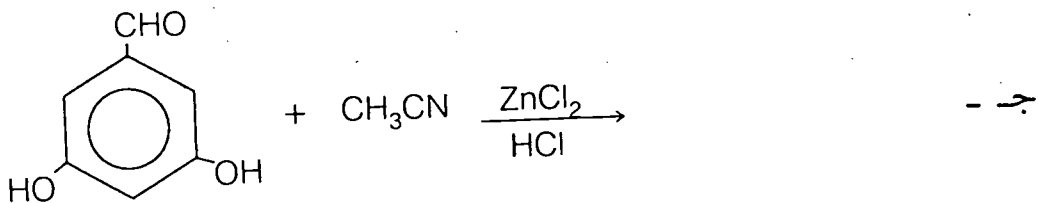
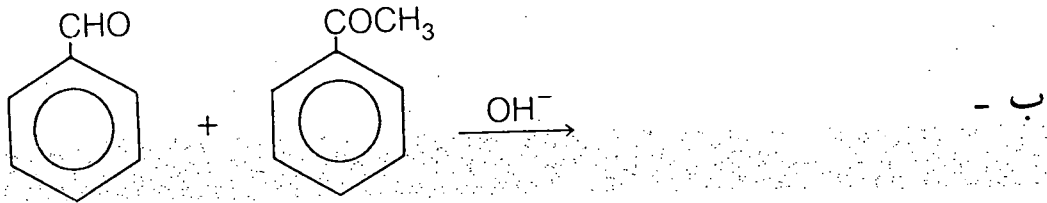
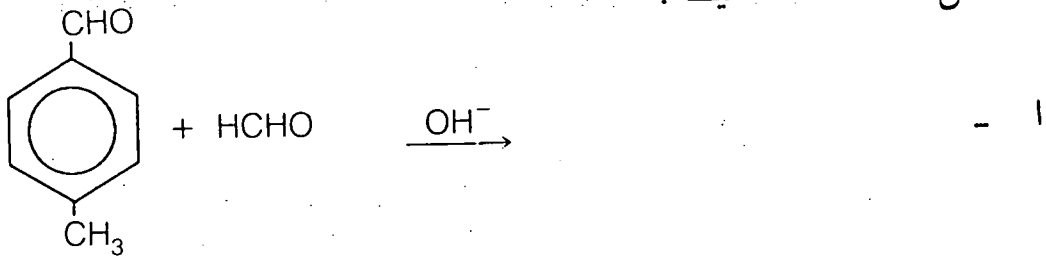
قاعدة شيف Schiff base

أسئلة

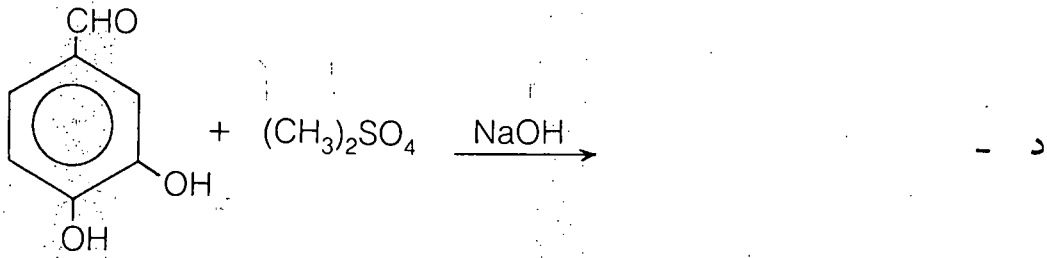
س ١ - أعط الصيغ التركيبية لما يلي:

- benzaldehyde. - أ
- acetophenone. - ب
- cinnamaldehyde. - ج
- benzophenone. - د
- benzylphenylketone. - هـ
- salicylaldehyde. - و
- m-tolualdehyde. - ز
- p-dihydroxybenzophenone - ح

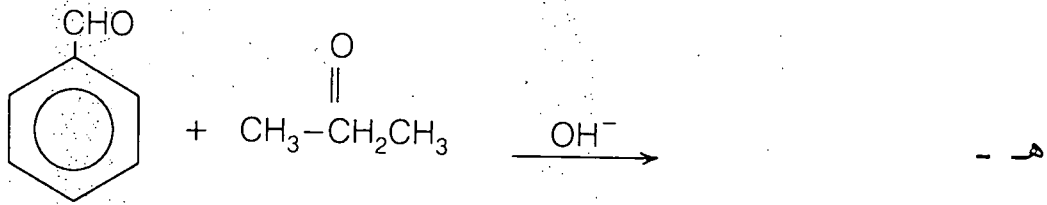
س ٢ - أكمل المعادلات التالية:





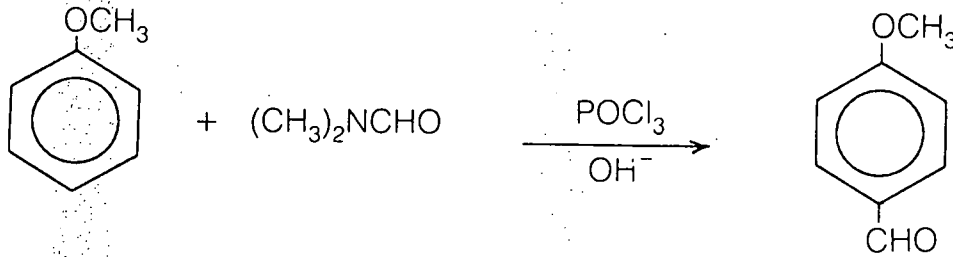


د -

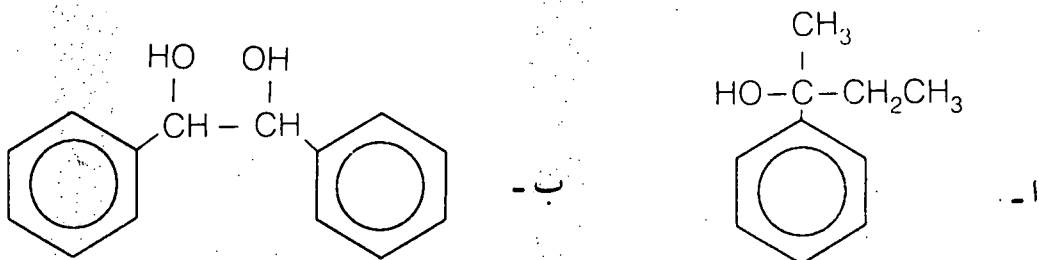


ه -

س ٣ - بين ميكانية التفاعل التالي:

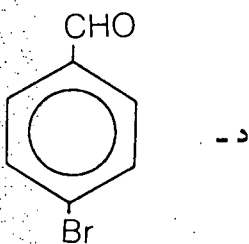


س ٤ - مبتدئاً بالبنزين أو التولوين أو البنزالدهيد ومستخدمًا الكواشف غير العضوية أو العضوية المناسبة، كيف يمكن تحضير ما يلي؟

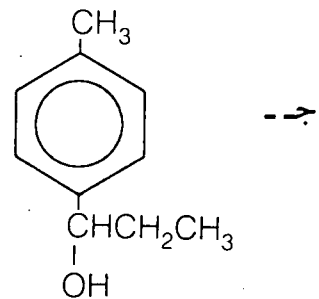


ب -

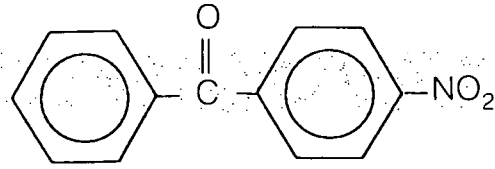
ا -



د -



ج -



## الفصل السادس

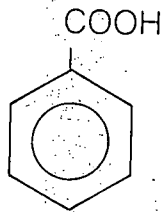
### الحموض الكربوكسيلية الأروماتية

#### مقدمة

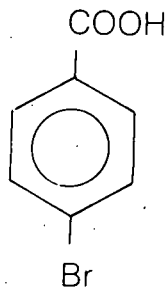
الحموض الأروماتية هي مركبات تحتوي على مجموعة كربوكسيل  $\text{COOH}$ -واحدة أو أكثر تتصل مباشرة بنواة البنزين. ولقد اعتبرت الحموض التي تكون فيها المجموعة الكربوكسيلية ضمن السلسلة الجانبية لنواة البنزين أيضاً حموضاً أروماتية. وسنقتصر في دراستنا هذه على الحموض الأروماتية التي ترتبط فيها مجموعة الكربوكسيل مباشرة بحلقة البنزين.

#### التسمية

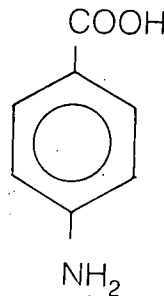
تتم تسمية بعض الحموض الأروماتية وكأنها مشتقة من الحمض الأساس (حمض البنزويك benzoic acid). أما إذا احتوت حموض البنزويك على مجموعة مثل أو مجموعات معينة أخرى، فإنها تعطي أسماء خاصة كحموض التولويك  $\text{toluic acid}$  والنافثويك  $\text{naphthoic acid}$  والأمثلة التالية توضح ذلك:



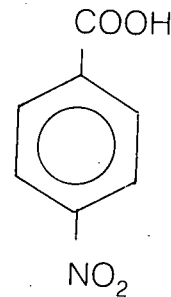
benzoic acid



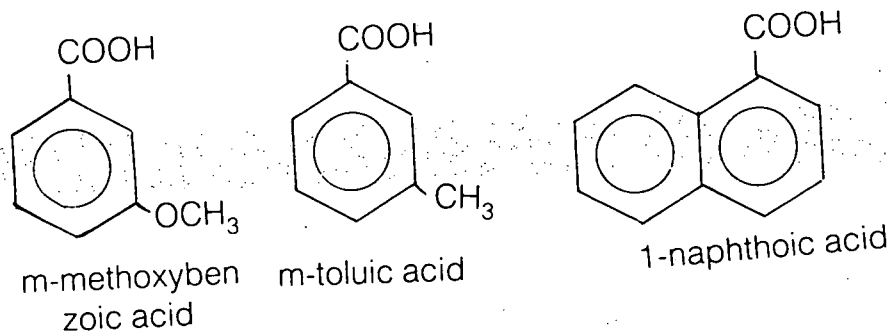
p-bromobenzoic acid



p-aminobenzoic acid

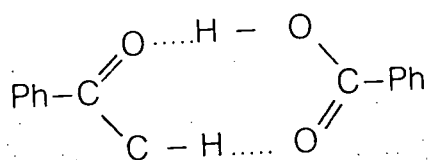


2-4-dinitrobenzoic acid

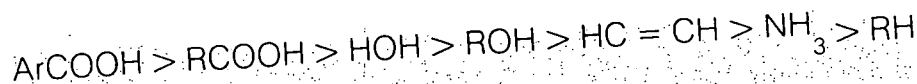


### الخواص الفيزيائية للحموض الأروماتية

تتميز الحموض الأروماتية بدرجات غليان عالية بسبب وجود الرابطة الهيدروجينية التي تربط بين جزيئاتها كما يتضح من الشكل التالي:



وهي شحيحة الذوبان في الماء لاحتوائها على عدد كبير من ذرات الكربون، وتذوب هذه المركبات في المذيبات العضوية الأقل قطبية كالإيثر والكحول والبنزين... الخ. وتتميز الحموض الأروماتية كذلك بأنها أكثر حموضة من الحموض الأليفاتية والمركبات العضوية الأخرى التي تحتوي على بروتون نشيط كما يتضح من الترتيب التالي:



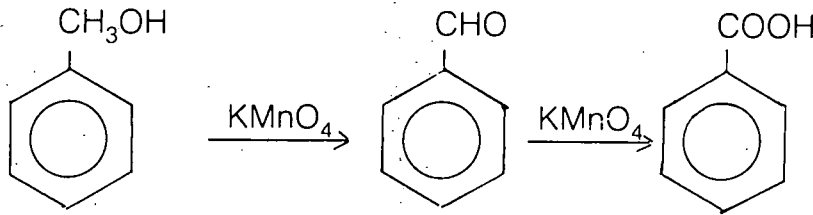
وعلى العموم فإن المجموعات البديلة الساحبة للإلكترونات تزيد من حموضة الحموض الأروماتية. ويكون هذا التأثير أقوى ما يمكن إذا وجدت هذه المجموعات في موضعي أورثو أو بارا، ويصبح أقل إذا وجدت في موضع ميتا. أما المجموعات المعطية للإلكترونات فإنها تقلل من حموضة هذه الحموض، ويكون تأثيرها أكبر ما يمكن عندما توجد في موضعي أورثو أو بارا، وأقل من ذلك عند وجودها في موضع ميتا.

## طرق تحضير الحموض الأروماتية

يمكن تحضير الحموض الأروماتية باستخدام إحدى الطرق التالية:

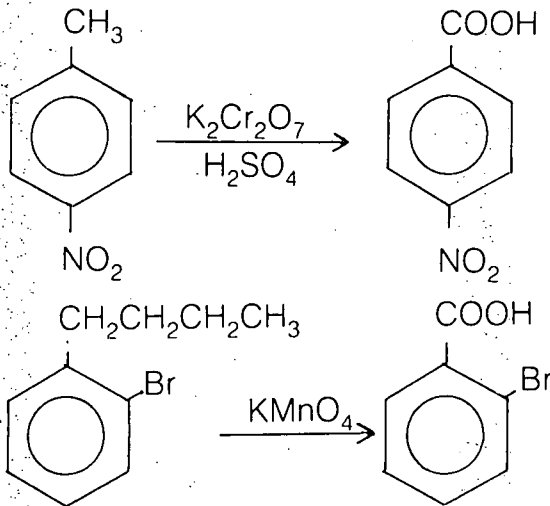
## ١ - أكسدة الكحولات أو الألدهيدات المطابقة

يمكن أكسدة الكحول البنزيلي أو البنزالدهيد إلى الحمض الأروماتي المطابق بواسطة برمنجنات البوتاسيوم  $KMnO_4$  في وسط حمضي أو قاعدي أو بواسطة ثالث أكسيد الكروم أو حمض النيتريك، كما يمكن استخدام أكسيد الفضة  $Ag_2O$  وبحذ عدم استخدام العوامل المؤكسدة القوية جدًا حيث يؤدي ذلك إلى نواتج جانبية.

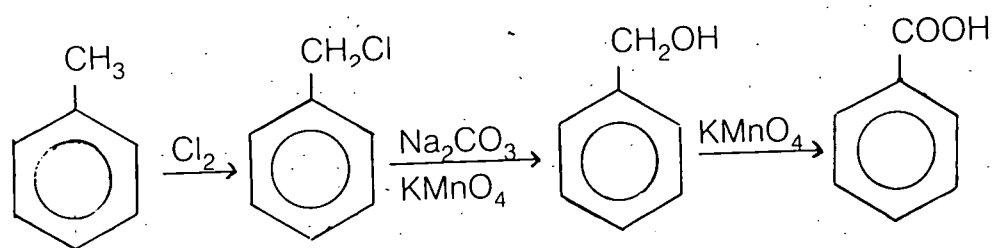


## ٢ - أكسدة ألكيلات البنزين

تم أكسدة ألكيل البنزين إلى الحمض الكربوكسيلي باستخدام ثنائي الكرومات dichromate وحمض الكبريت، أو باستخدام محلول قلوي من برمنجنات البوتاسيوم، كما يستخدم حمض النيتريك المخفف في حمض الخل الثلجي. وتتأكسد السلاسل الجانبية على ذرة الكربون ألفا سواء كانت قصيرة أو طويلة مستقيمة أو متفرعة، كما يتضح من خلال التفاعلات التالية:

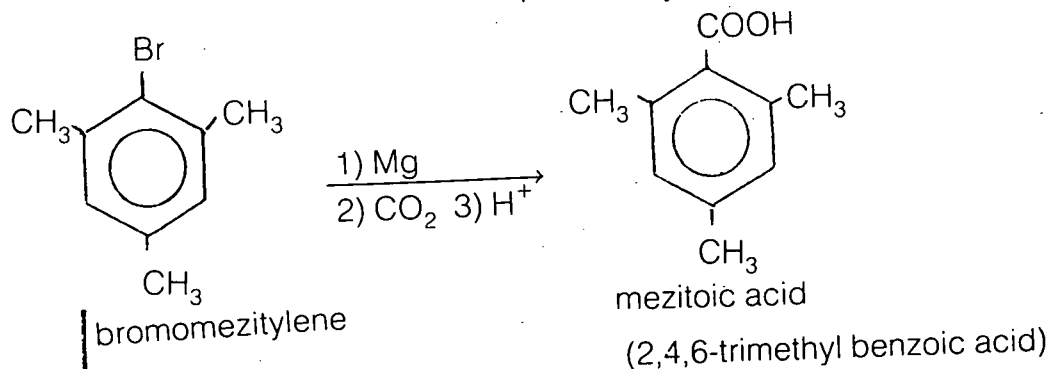
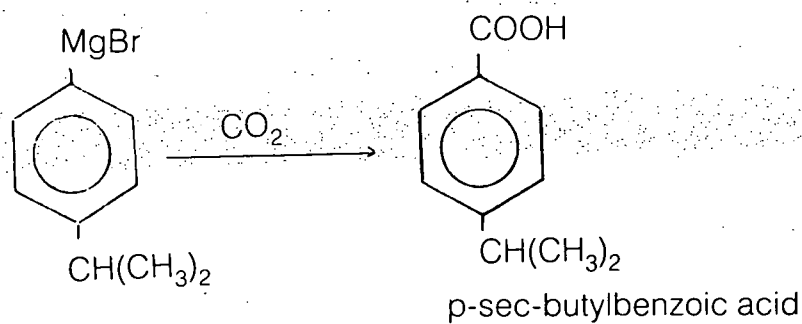
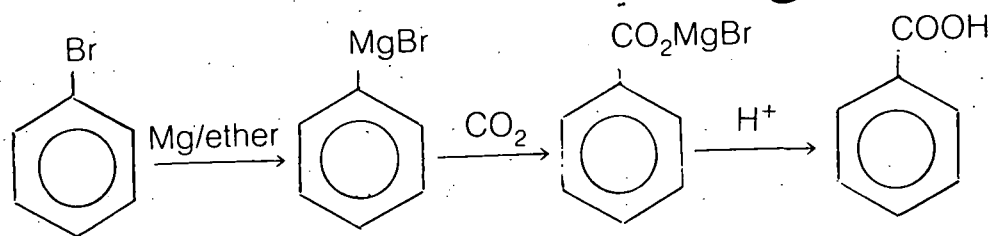


وفي بعض الأحيان يفضل أن تتم عملية الأكسدة بعد هليجنة السلسلة الجانبية حيث إن المركب الناتج يتحلل في وسط التفاعل إلى الكحول المطابق والذي تتم أكسدته بصورة أسهل من أكسدة السلسلة الجانبية، كما يتضح ذلك من المعادلة التالية:



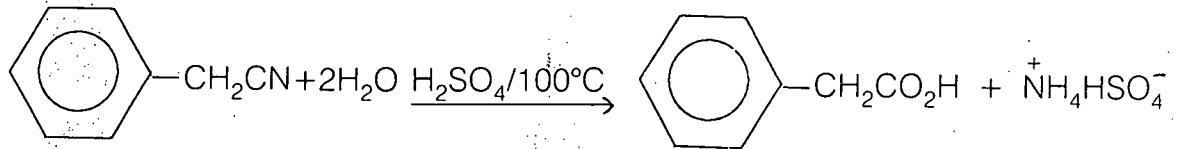
### ٣ - استخدام كاشف جرينارد

يحضر كاشف جرينارد من تفاعل هاليدات البنزين مثل البروموبنزين مع المغنسيوم في وسط من الإيثر الجاف. بعد ذلك يمكن تحضير الحمض الأروماتي من تفاعل هذا الكاشف مع ثاني أكسيد الكربون، ومن ثم معاملة الناتج بالماء أو حمض الهيدروكلوريك كما يتضح ذلك مما يلي:

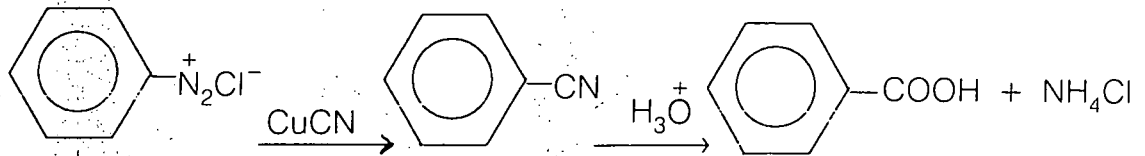


## ٤ - التحلل المائي لمركبات النيترايل

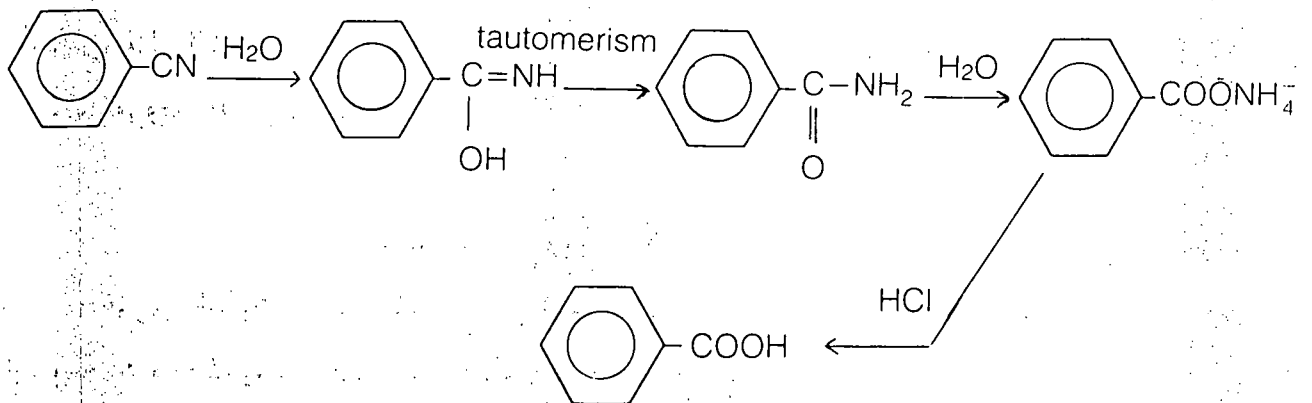
مركبات النيترايل هي عبارة عن مركبات تحوي المجموعة الفعالة  $-CN$  وهذه المركبات يمكن أن تتحلل لتعطي مول واحد من الحمض الكربوكسيلي ومول واحد من الأمونيا. وهذا التفاعل يتم بصورة بطيئة جداً في الوسط المتعادل إلا أن التفاعل يمكن أن يتم بصورة سريعة جداً في الوسط الحمضي أو القاعدي، كما يتضح ذلك من المثال التالي:



وعلى العموم فإن البنزونيتريل يمكن أن تحضر من تفاعل ملح الديازونيوم مع سيانيد النحاس cuprous cyanide، وهذه يمكن أن تتحلل في الوسط الحمضي، وعند درجة حرارة مرتفعة إلى الحمض المطابق، كما يتضح ذلك في المثال التالي:

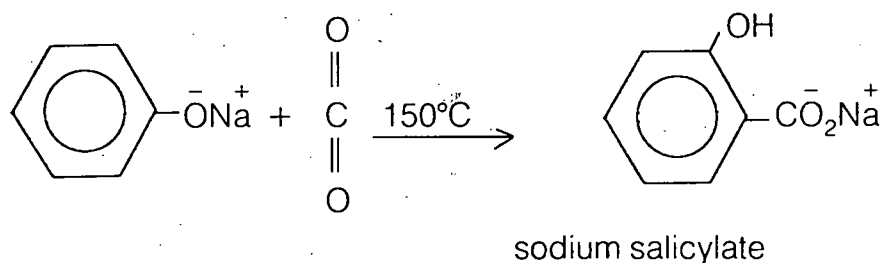


ويمكن تلخيص ميكانية هذا التفاعل كما يلي:



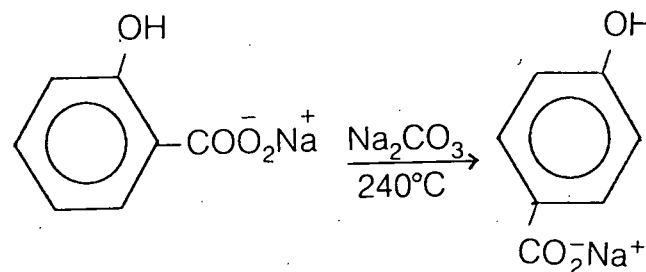
## ٥ - تفاعل كولب Kolbe reaction

تفاعل أيون الفينول مع ثاني أكسيد الكربون يعرف بتفاعل كولب. ونتائج التفاعل يعتمد بصورة رئيسة على ظروف التفاعل خصوصاً درجة الحرارة فعلى سبيل المثال عند درجة الحرارة المنخفضة نسبياً يتفاعل الكاربانيون لفينولات الصوديوم مع ثاني أكسيد الكربون ويعطي سلسلات الصوديوم، وعلى العموم فإن مثل هذا التفاعل عكسي، كما يتضح ذلك من المعادلة:



أما عند درجة الحرارة العالية فإن الناتج السابق يمكن أن يتحول إلى المتماثل

بارا.



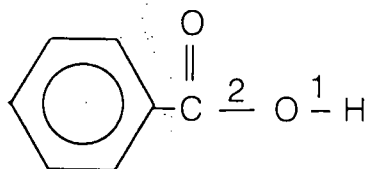
ويمكن الحصول على الحمض في كلا الناتجين السابقين بمعاملتها بالحمض المعدني مثل HCl أو H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ومن جهة أخرى فإن تفاصيل ميكانية هذا التفاعل ليست معروفة على وجه التحديد.

## تفاعلات الحموض الأروماتية

تحتوي مجموعة الكربوكسيل على مجموعة الكربونيل التي تتأثر خواصها بوجود مجموعة الهيدروكسيل المتصلة بها، لذلك فإن مجموعة الكربوكسيل لها خواص مجموعة الكربونيل، وكذلك خواص مجموعة الهيدروكسيل أي أن هناك نوعين من التفاعلات



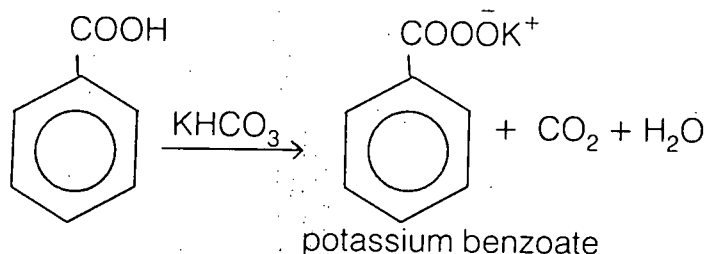
الأول يشمل انشطار الرابطة بين الأكسجين والهيدروجين، والثاني بين أكسجين مجموعة الهيدروكسيل وذرة الكربون.



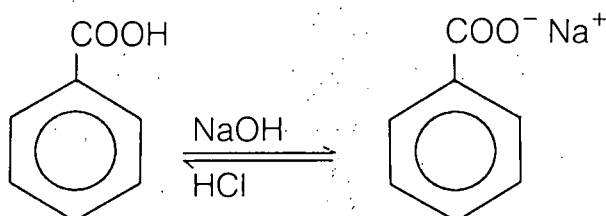
الأول يمثل تفاعلات تكوين الأملاح والثاني يمثل تفاعلات تكوين مشتقات الحموض والتي سوف نتعرض لها فيما يلي.

### ١ - تكوين أملاح الحموض الأروماتية

تتفاعل الحموض الأروماتية مع القواعد لتكوّن أملاحًا فلزية، وهذا يجعل هذه المركبات أكثر ذوبانية في الماء حيث إنها تصبح قلوّية بين أيونات موجبة (الفلز) وأيونات سالبة تساعد على عملية الحل الأيوني ion solvation.



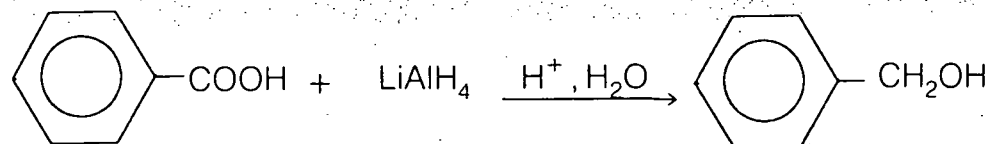
وعلى العموم فإنّ معاملة هذه الأملاح بالحموض المعدنية يعيد الحمض الكربوكسيلي إلى وضعه السابق مرة أخرى.



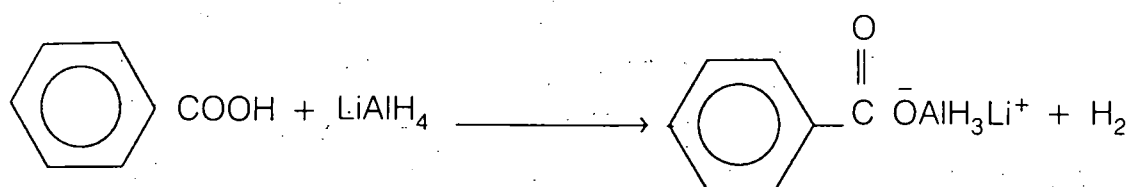
### ٢ - اختزال الحموض الأروماتية

إن اختزال الحموض الكربوكسيلية يتم بصعوبة باستخدام الهدرجة في وجود عامل مساعد أو بواسطة الصوديوم في الكحول. إلا أنه يمكن اختزالها بكل سهولة إلى

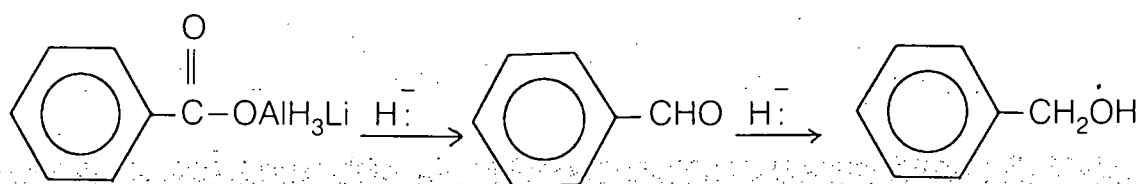
الكحول المطابق بواسطة ليثيوم ألومنيوم هيدريد  $\text{LiAlH}_4$  كما يتضح ذلك من المعادلات الآتية:



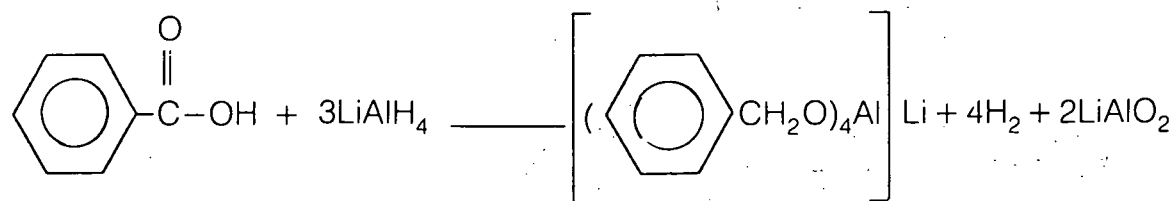
ويمكن كتابة ميكانية التفاعل كما يلي:  
يتفاعل  $\text{LiAlH}_4$  مع مجموعة الكربوكسيل ويكون ملحاً معقداً، ويتحرر الهيدروجين.

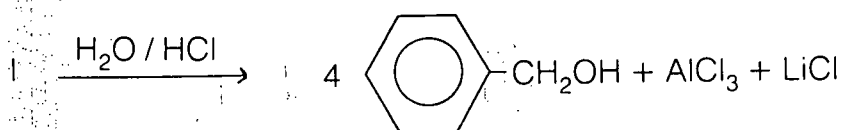


يلي ذلك انتقال أيون الهيدريد من الألومنيوم إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل، وهذا يؤدي إلى اختزال ملح الحمض إلى الألدريد، وهذا بدوره يختزل بواسطة أيون هيدريد آخر إلى الكحول المطابق بصورة سريعة كما يتضح ذلك من المعادلة التالية:



وعلى العموم فإنه لا توجد معلومات كافية عن المركبات الوسيطة الناتجة خلال هذا التفاعل، إلا أنه يمكن تلخيص ذلك كما يلي:



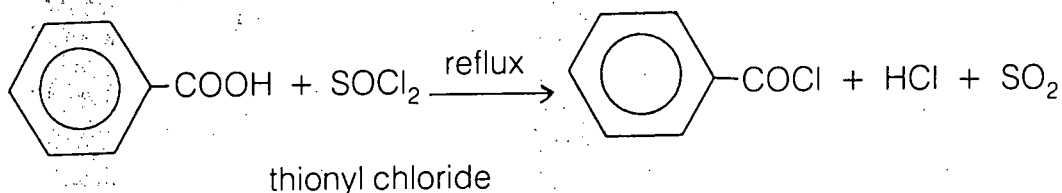


## ٣- تكوين مشتقات الحموض الأروماتية

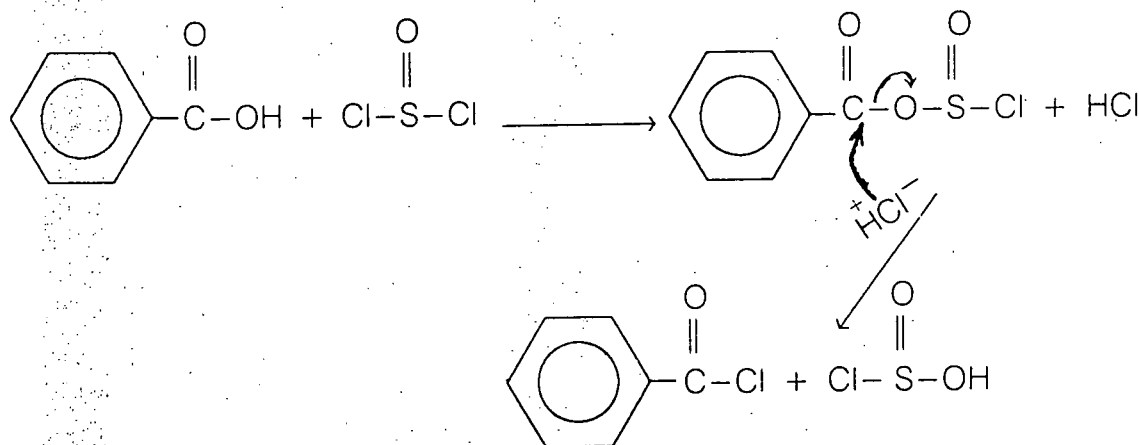
تقوم الحموض الكربوكسيلية سواءً كانت أروماتية أو أليفاتية بمجموعة من التفاعلات يتم خلالها استبدال مجموعة  $\text{OH}^-$  بمجموعة أخرى، كما يتضح ذلك من الأمثلة التالية:

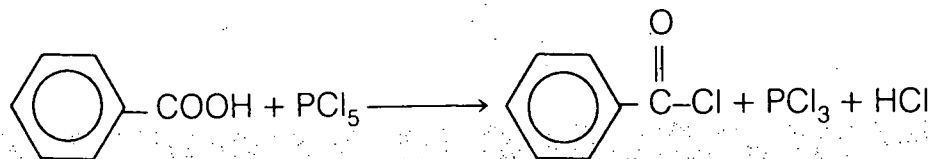
## ١- تكوين كلوريدات الحموض

يتم تحضير هذه المركبات باستخدام كلوريد الثيونيل أو ثلاثي كلوريد الفسفور أو خماسي كلوريد الفسفور ومن الأمثلة على ذلك:



وميكانية هذا التفاعل تتم كما يلي:

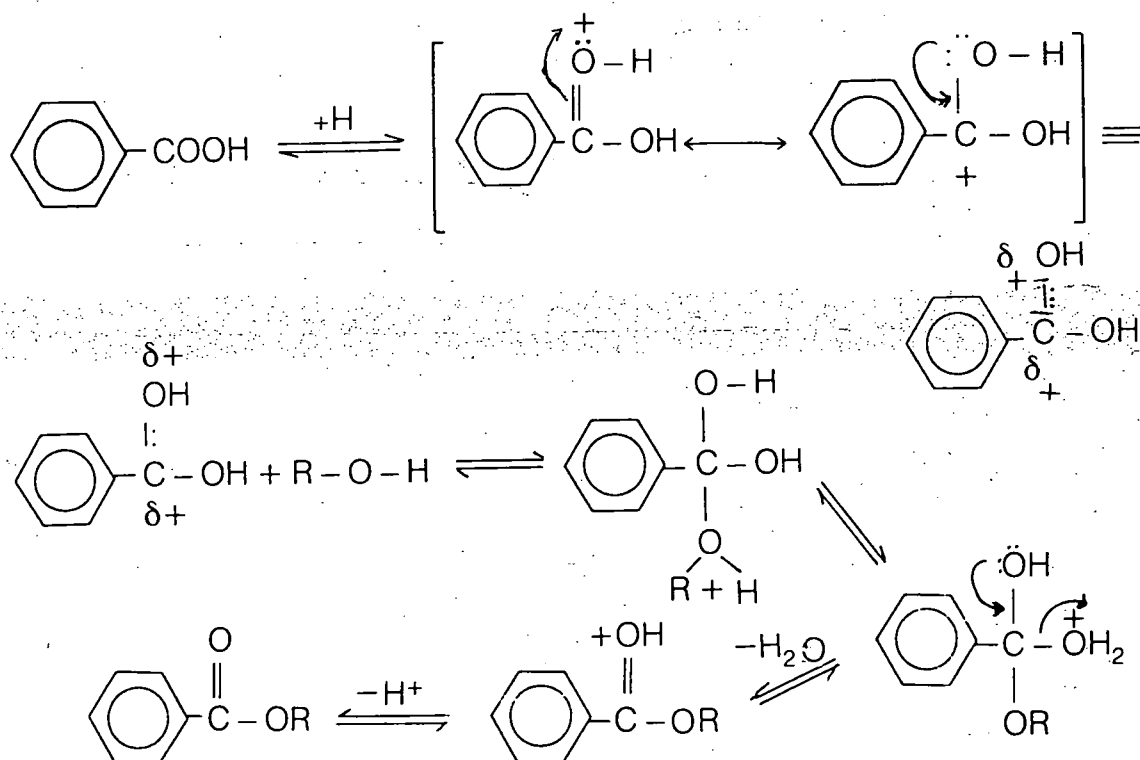




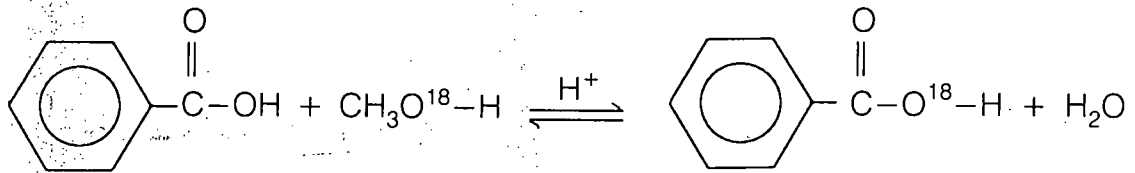
وعلى العموم فإنه يفضل استخدام  $\text{SOCl}_2$  وذلك لأن  $\text{SO}_2$  و  $\text{Cl}$  عبارة عن غازين يسهل التخلص منها. أما النواتج الجانبية الناتجة عن استخدام كلوريدات الفسفور فهي سوائل يتم التخلص منها بصعوبة عن طريق التقطير التجزيئي.

### ب - تكوين الاسترات

يتم تكوين الاستر نتيجة لتفاعل الكحول مع الحمض الكربوكسيلي سواء كان أروماتياً أو أليفاتياً في وجود عامل مساعد من حمض. وفي هذا التفاعل ينضم البروتون إلى أكسجين مجموعة الكربونيل في الحمض فيساعد على زيادة استقطاب هذه المجموعة ويُسهّل عليه هجوم الكحول كعامل نيكلوفيلي على تلك المجموعة ثم يتم فقدان جزيء ماء، وكذلك بروتون الحمض المساعد، وينتج الاستر كما يتضح من المعادلات التالية:



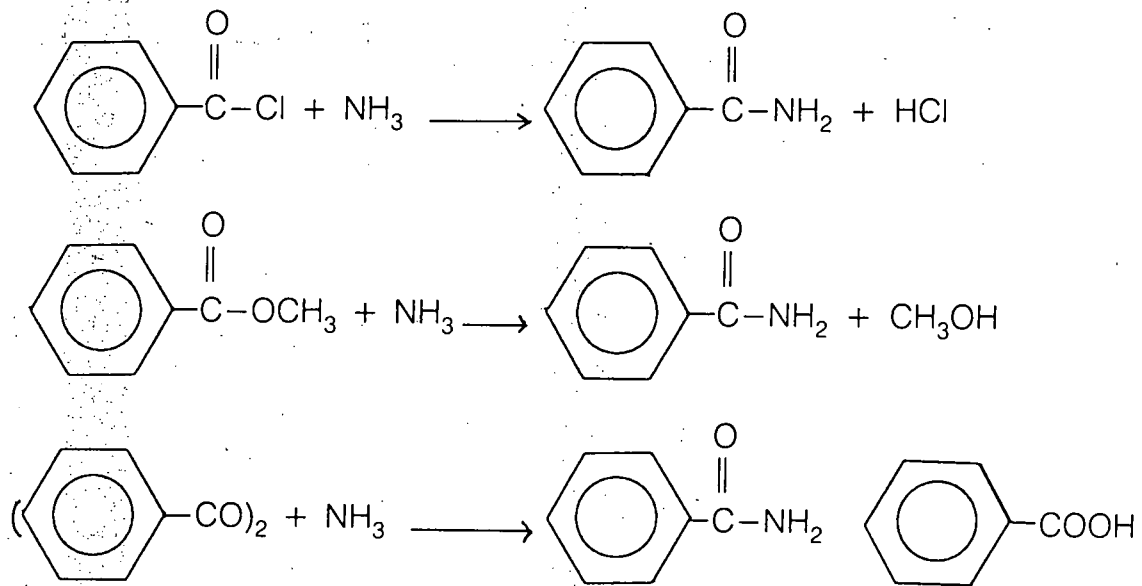
وبلاحظ أن هذه التفاعلات تفاعلات عكسية، وتكون غالباً في حالة اتزان أي أنها عبارة عن عملية عكسية لتفاعلات التميؤ في الوسط الحمضي. وقد تم التأكد من أن الرابطة بين الهيدروجين والأكسجين هي التي تنكسر في الكحول، وأن الرابطة بين مجموعة الهيدروكسيل والكربون هي التي تنكسر في الحمض، وذلك عن طريق استخدام الميثانول الذي يحتوي على الأكسجين (١٨) مع حمض البنزويك العادي، حيث ظهر أن الاستر المتكوّن يحتوي على الأكسجين (١٨). أما الماء الناتج فإنه لا يحتوي على الأكسجين (١٨) كما تبين المعادلة التالية:



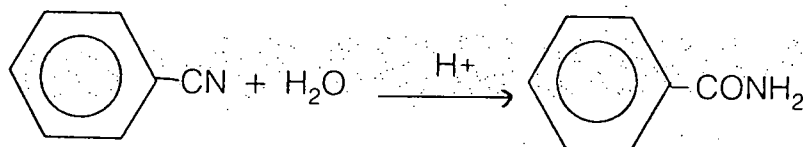
### ج- تكوين الأميدات

الأميدات عبارة عن حموض استبدلت فيها مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة الأمين  $\text{-NH}_2$  وأهم الطرق المستخدمة لتحضير مثل هذه المركبات هي:

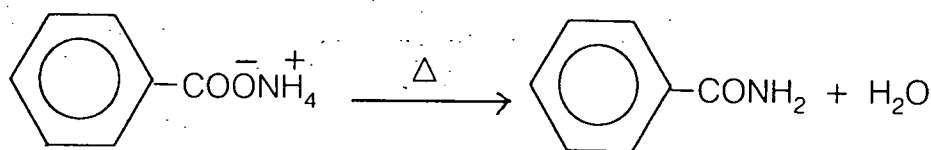
١ - تفاعل الأمونيا مع كلوريدات أو استرات أو الحموض اللامائية.



٢ - عن طريق تحلل نيتريلات البنزين .

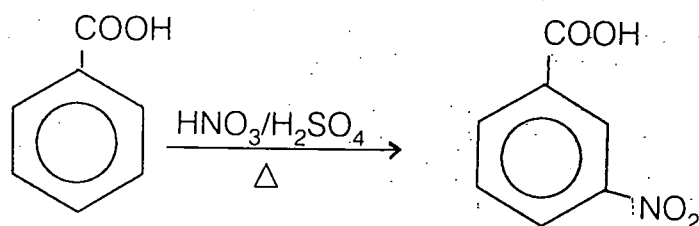
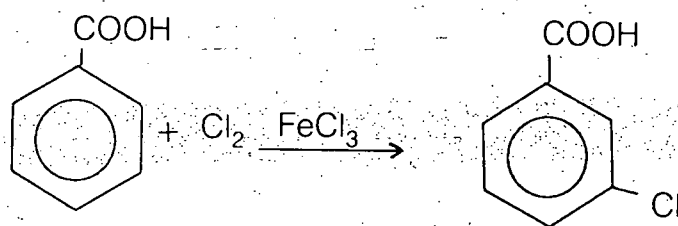


٣ - عن طريق تسخين الأملاح النشادرية للحموض الأروماتية .



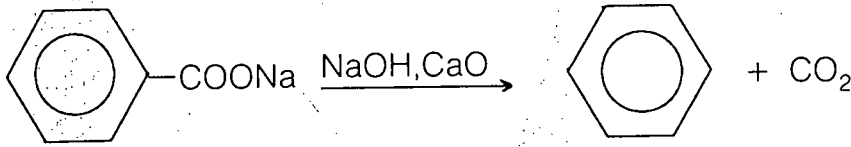
٤ - تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية على الحلقة الأروماتية

تعتبر مجموعة الكربوكسيل مجموعة ساحبة للإلكترونات، لذلك فهي تقلل من الكثافة الإلكترونية على الحلقة الأروماتية، ويكون هذا التأثير أكثر ما يمكن في موضعي أورثو وبارا وذلك لأنها في وضع متبادل يسمح بعملية التآرجح المباشرة مع مجموعة الكربوكسيل وعليه فإنه في مثل هذه المركبات تكون الكثافة الإلكترونية في موضع ميتا أعلى منها في موضع أورثو وبارا، وعليه فإن تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية تفضل موضع ميتا، وهذا يعني أن مجموعة الكربوكسيل مجموعة موجهة إلى موضع ميتا كما توضح ذلك الأمثلة التالية:

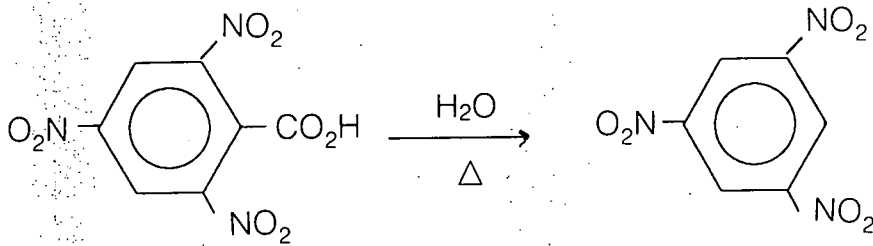


٥ - نزع مجموعة الكربوكسيل

سهولة نزع ثاني أكسيد الكربون من مجموعة الكربوكسيل تختلف حسب طبيعة الحمض فعلى سبيل المثال بعض الحموض تحتاج إلى تسخين أملاحها الصوديومية في وجود جير الصودا soda lime إلا أن هذه الطريقة غير مفيدة من الناحية التحضيرية.



أما بعض الحموض الكربوكسيلية فإنها تفقد ثاني أكسيد الكربون بالتسخين فقط.



ونزع مجموعة الكربوكسيل تكون أسهل ما يمكن بواسطة التسخين إذا كانت ذرة الكربون ألفا تحمل مجموعة ساحبة للإلكترونات. كما أنه يمكن نزع مجموعة الكربوكسيل بطريقة كولب، وتتضمن تحلل ملح الحمض الصوديومي أو البوتاسيومي بواسطة التيار الكهربائي، وتسمى Kolbe electrolysis والميكانيكية تتم عبر الشقوق الحرة. ومن جهة أخرى يمكن إجراء عملية نزع ثاني أكسيد الكربون بطريقة هاندس ديكر Handsdiecker electrolysis وفي هذه الحالة يعامل ملح الفضة للحمض بواسطة البروم أو الكلور في رابع كلوريد الكربون، وهذه الطريقة مفيدة للحصول على هاليدات الألكيل.

## قوة الحموض الأروماتية

تتأثر قوة حمض البنزويك (قوة تأينه  $pka = 4,17$ ) بوجود البدائل المختلفة. فملاحظة الجدول التالي:

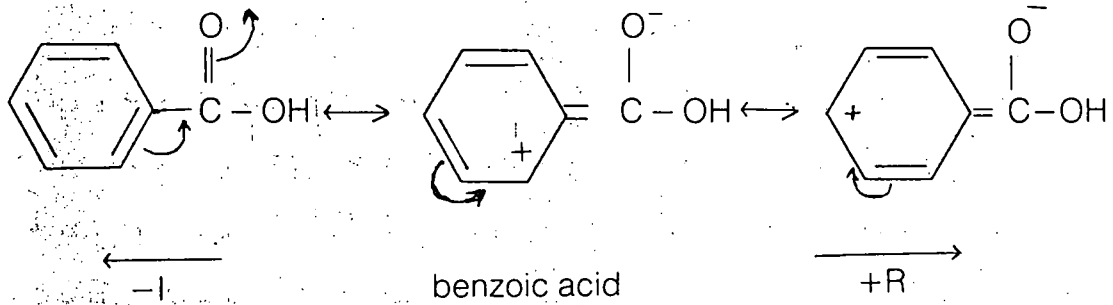
جدول يبين تأثير البدائل على قوة تأين حمض البنزويك

قوة التأين			المستبدلات على حمض البنزويك
	٤,١٧		بدون
بارا	ميتا	أورثو	—
٤,٣٧	٤,٢٧	٣,٩١	CH <sub>3</sub>
٣,٤٣	٣,٤٩	٢,١٧	NO <sub>2</sub>
٤,١٤	٣,٨٧	٣,٢٧	F
٣,٩٨	٣,٨٣	٢,٩٤	Cl
٤,٤٧	٤,٠٩	٤,٠٩	OCH <sub>3</sub>
٤,٥٨	٤,٠٨	٢,٩٨	OH
٤,٩٢	٤,٧٩	٤,٩٨	NH <sub>2</sub>
			2,4,6,-tri-NO <sub>2</sub>

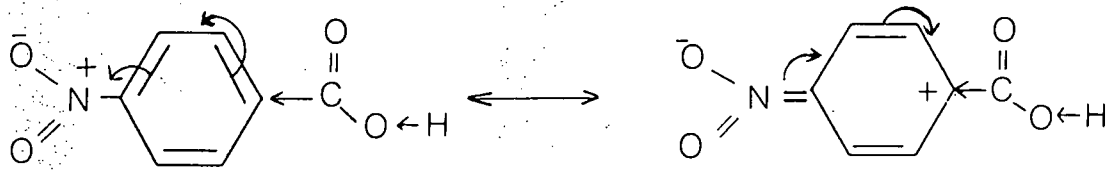
٠,٦٥

نجد أن وجود مجموعة الميثيل على الحلقة الأروماتية في موضع ميتا أو بارا يعمل على التقليل من حموضة حموض البنزويك، ويمكن تفسير ذلك إذا أخذنا في الاعتبار أن مجموعة الميثيل لها فعل تحريضي موجب  $+I$  inductive effect يضاف إلى تأثير التآرجح  $+R$  resonance effect الناتج بين مجموعة الكربوكسيل مع الحلقة والذي يتجه من الحلقة إلى المجموعة الكربوكسيلية. وهذان الفعلان  $+I$ ,  $+R$  يصادان الفعل التحريضي السالب  $-I$  لحلقة البنزين، كما يتبين من الأشكال التالية:

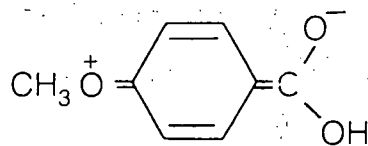




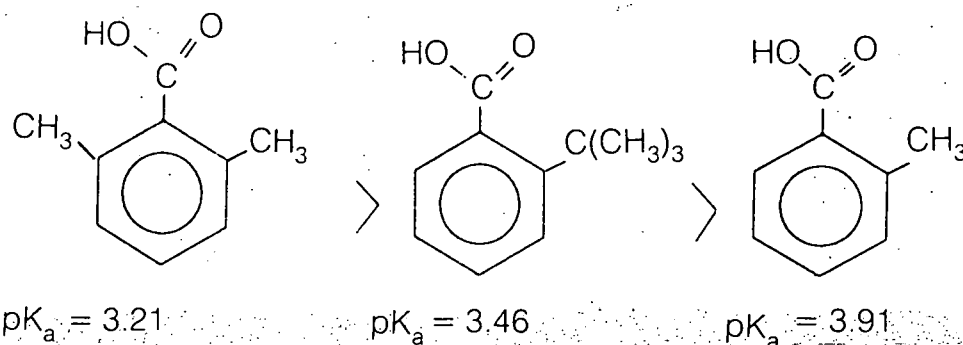
هذا وعند وجود أية مجموعة أخرى على حلقة البنزين لها القدرة على خفض كثافة الإلكترونات على ذرة الكربون التي تتصل بها مجموعة الكربوكسيل فإنها تزيد من قوة الحمض ، وذلك لأنها تعمل على سحب جزء من كثافة إلكترونات ذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل . وبالتالي تسهل انفصال البروتون . ويصبح هذا التأثير أكبر ما يمكن عند وجود مجموعة ساحبة للإلكترونات مثل وجود مجموعة النيترو والتي يكون فعلها التحريضي سالبًا (-I) ويلاحظ من الجدول أن الفعل التحريضي السالب لمجموعة النيترو يكون أكبر عندما تكون المجموعة في الموضع أورثو أو بارا p- عنه في الموضع ميتا m- . وذلك لأنه في موضعي أورثو وبارا تدخل تلك المجموعة أيضًا في عملية التآرجح كما يتضح من الصيغ التآرجحية التالية :



أما وجود المجاميع المعطية للإلكترونات فإنه يُقلل من حموضة الحموض مثال ذلك وجود مجموعة الميثوكسي في موضع بارا ، حيث نجد أن هناك نقصًا في حموضة الحمض لأن مجموعة الميثوكسي تدخل في عملية التآرجح مما يدعم الكثافة الإلكترونية على ذرة أكسجين مجموعة OH في الحمض ، وهذا يقلل من قدرة الهيدروجين على الانفصال على شكل بروتون .

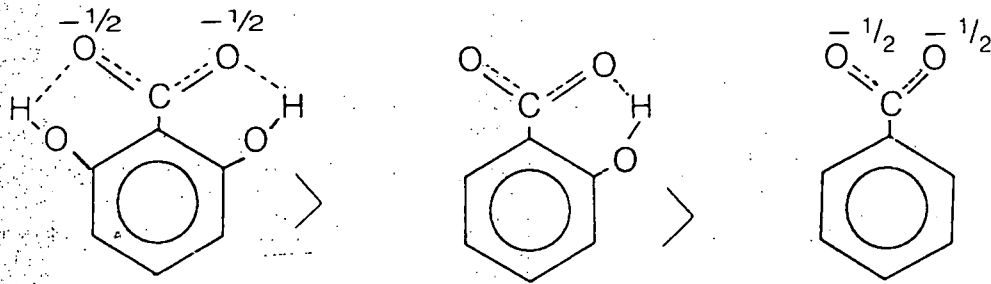


أما عند وجود تلك المجموعة في الموضع ميتا فإنّ الفعل التحريضي السالب I- هو الذي يلعب دوراً في زيادة الحموضة مثله في ذلك مثل وجود الهالوجين (مثل الكلور) كمجموعة بديلة على الحلقة في موضع ميتا أو بارا حيث إنّ ذلك يزيد من حموضة الحمض والسبب في ذلك تأثير التآرجح +R يكون صغيراً، وبذلك يتحكم الفعل التحريضي السالب I- في حموضة تلك الحموض. وعند الرجوع إلى دراسة تأثير المجاميع البديلة الموجودة في الموضع أورثو فيلاحظ من الجدول أنّ جميع حموض البنزويك المحتوية على مجموعات بديلة في الموضع أورثو أقوى حموضاً من حمض البنزويك، وقد يعود السبب في ذلك إلى التأثير الفراغي steric effect إذ أنّ المجموعة البديلة التي تكون في موضع أورثو تحاول أن تعيق أو تمنع من أن تكون المجموعة الكربوكسيلية (الحمضية) وحلقة البنزين في مستوى واحد coplanar (كما يتضح من الهجين التآرجحي resonance hybrid لحمض البنزويك) وينتج عن ذلك تقليل التآرجح أو إعاقته، ومن ثمّ تحمل ذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل شحنة موجبة كبيرة، وبالتالي تزداد قوة الحمض. يمكن تلخيص ما تقدّم بأن الحموضة تزداد قوتها كلما زاد التأثير الفراغي الذي يعوق عملية التآرجح، كما يتضح من ترتيب حموض البنزويك التالية:

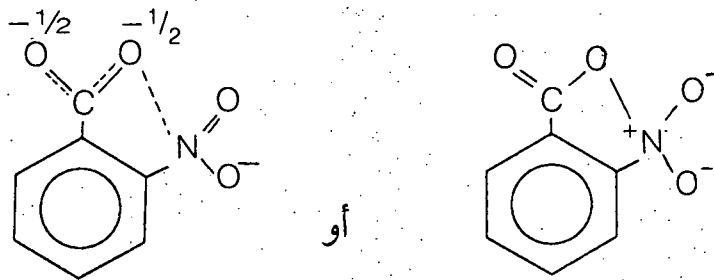


عند الرجوع إلى مجموعة الميثوكسي الواقعة في موضع أورثو نجد أنّ تأثير التآرجح بالعائق الفراغي قد جعل حموضة هذا الحمض مساوية لحموضة الحمض الذي توجد فيه مجموعة الميثوكسي في موضع نيتا، وعند مقارنة مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة الميثوكسي نجد أنّ وجود مجموعة الهيدروكسيل في موضع أورثو جعل حموضة الحمض تزداد بصورة أكبر منها عندما تكون المجموعة في موضع ميتا أو بارا. ويعود السبب في ذلك بصورة رئيسة إلى تكوين الرابطة الهيدروجينية hydrogen bonding (ذلك لأنه

بإمكان ذرة الهيدروجين التابعة لمجموعة الهيدروكسيل تكوين رابطة هيدروجينية بينها وبين المجموعة الحمضية مما يضعف قوة جذب أكسجين مجموعة الكربوكسيل) بخلاف مجموعة الميثيل في الميثوكسي التي لا يمكنها أن تكون تلك الرابطة. وهكذا عندما تكون هناك مجموعتا هيدروكسيل فإن تأثيرهما على قوة الحموضة أكبر بتكوين رابطة هيدروجين مع الحمض مما يضعف قوة جذب الأكسجين ويسهل انفصال البروتون بصورة أكبر.



وبالطريقة نفسها يمكن تفسير سبب ازدياد حموضة الأورثونيترو حمض البنزويك من مشابهة الميتا والبارا.



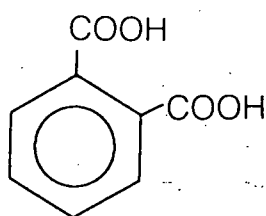
ومن الجدير بالذكر أن حمض البنزويك أقل حموضة من حمض الفورميك (حمض النمل formic acid الذي قوة تأينه ٣,٧٥ وذلك يعود إلى أن تأثير التآرجح يتغلب على الفعل التحريضي السالب I- ويتسبب ذلك في إعاقه زوج الإلكترونات الحرة الموجودة على ذرة الأكسجين لمجموعة الهيدروكسيل من أن تدخل في عملية تآرجح مع مجموعة الكربونيل  $CO_2$  - مما يقلل من فرص تكون شحنة جزئية موجبة على ذرة الأكسجين، ويجعل انفصال البروتون أصعب منه في حالة حمض النمل. وما يجدر ذكره كذلك أن

حمض البنزويك أكثر حموضة من حمض الخَلّ . acetic acid وذلك لأن مجموع تأثير التآرجح + I والفعل التحريضي السالب I- لحمض البنزويك أقل من تأثير الفعل التحريضي الموجب I+ لمجموعة الميثيل ، ومما سبق ذكره يمكن ترتيب الحموض الآتفة الذكر إلى ما يلي :

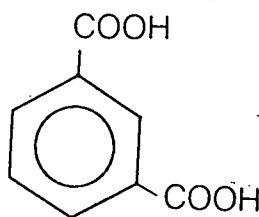


### الحموض الأروماتية ثنائية الكربوكسيل

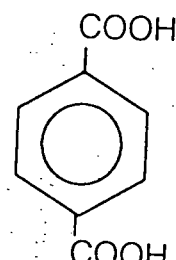
هي عبارة عن حموض تحمل فيها حلقة البنزين مجموعتي كربوكسيل ، ومثل هذه الحموض توجد على شكل ثلاثة متشابهات حسب وضع مجموعتي الكربوكسيل على الحلقة فإما أن توجد في وضع أورثو أو وضع بارا أو وضع ميتا بالنسبة لبعضها البعض ، ولكل منها اسم شائع تتميز به . ومن أهم أمثلتها حمض الفثاليك الذي يُعتبر أهم تلك المركبات من الناحية الكيميائية ، وتوجد فيه مجموعتا الكربوكسيل متجاورتين .



phthalic acid

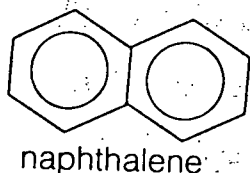


isophthalic acid

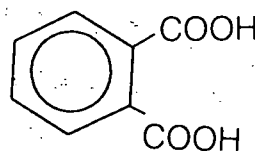
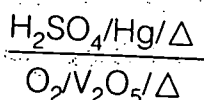


terephthalic acid

ويمكن تحضير حمض الفثاليك بأكسدة النفتالين بواسطة حمض الكبريت المدخن وفي وجود الزئبق أو ملح من أملاحه كعامل مساعد وعند درجة حرارة ٢٠٠ - ٣٠٠°م أو بواسطة الأكسدة الهوائية بوجود خامس أكسيد الفاناديوم vanadium pentoxide كعامل مساعد عند درجة حرارة ٤٠٠ - ٥٠٠°م .

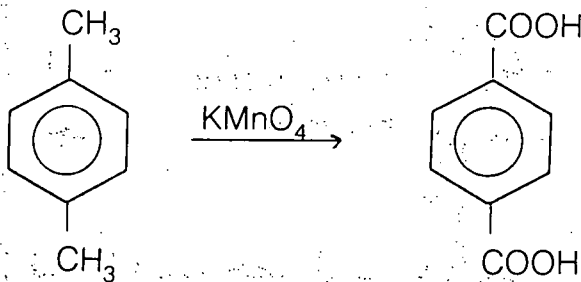
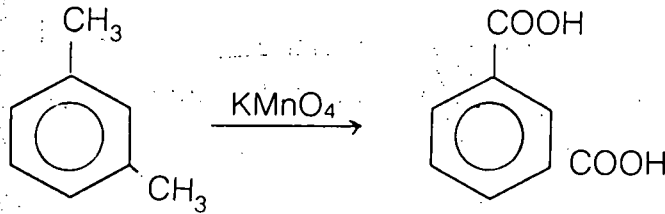
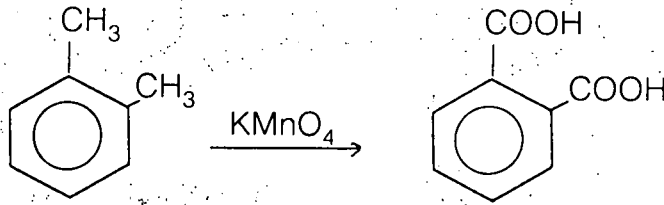


naphthalene



COOH

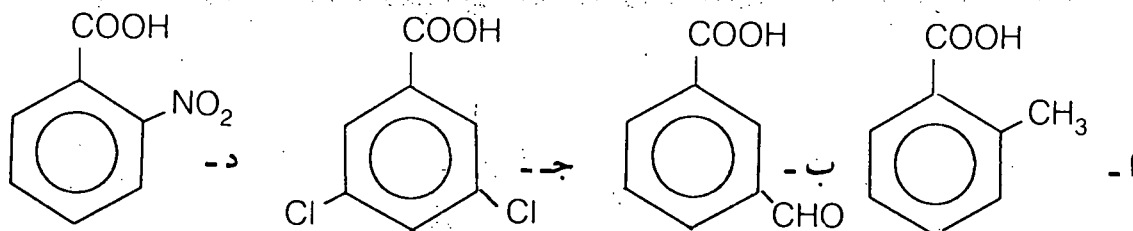
كما يمكن تحضير أي نوع من الحموض السابقة بأكسدة أحد مشتقات البنزين المحتوية على سلسلتين جانبيتين فقط تقعان في الموضعين أورثو أو ميتا أو بارا بالنسبة لبعضهما، كما يتضح من أكسدة أورثو زايلين - ميتا زايلين - أو بارا زايلين .



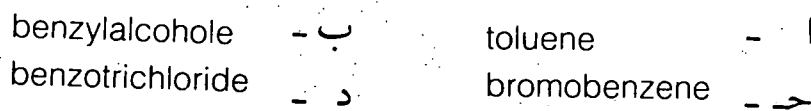
هذا وتدخل الحموض الكربوكسيلية في إنتاج صناعات عديدة كصناعة الأدوية مثل الأسبرين acetyl salicylic acid وكذلك صناعة ألياف البولي استرات poly ethylene terephthalate .

أسئلة

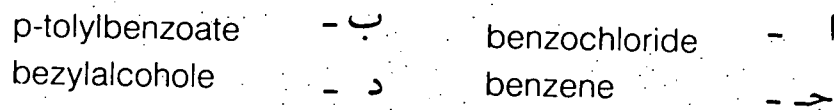
س ١ - كيف تُسمى الحموض الكربوكسيلية الأروماتية التالية؟



س ٢ - اكتب المعادلات التي تتضمن تحضير حمض البنزويك من المركبات التالية:



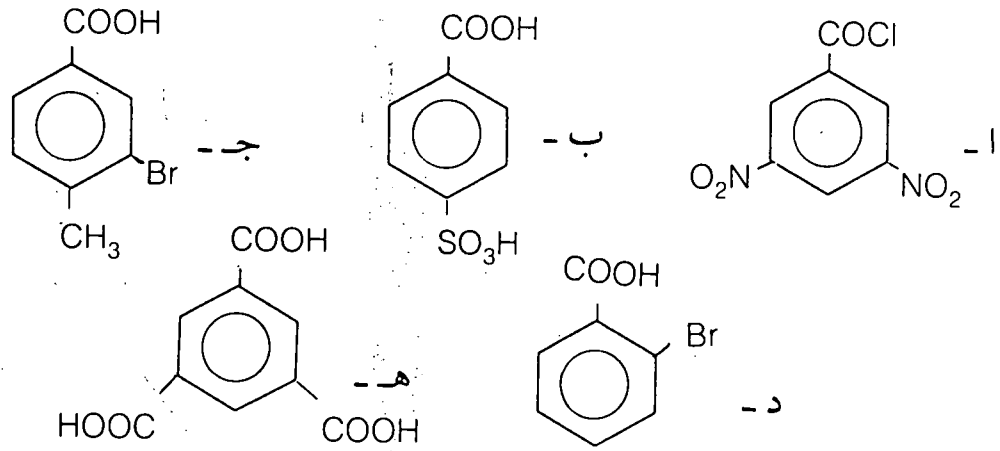
س ٣ - اكتب المعادلات التي توضح خطوات تحويل حمض البنزويك إلى المركبات التالية:



س ٤ - فسر لماذا يعتبر حمض أورثو- هيدروكسي بنزويك أكثر حموضة من حمض بارا- هيدروكسي؟

س ٥ - اشرح تأثير مجموعة الفينيل على الحموض إذا كانت قوة حمض البنزويك  $3,7 \times 10^{-4}$  وقوة حمض النمل (الفورميك)  $1,7 \times 10^{-4}$ .

س ٦ - بين جميع خطوات تحضير كل من المركبات التالية في المعمل مستخدماً البنزين أو التولوين أو الكحولات المحتوية على أربع ذرات كربون أو أقل أو أي كواشف غير عضوية مناسبة.

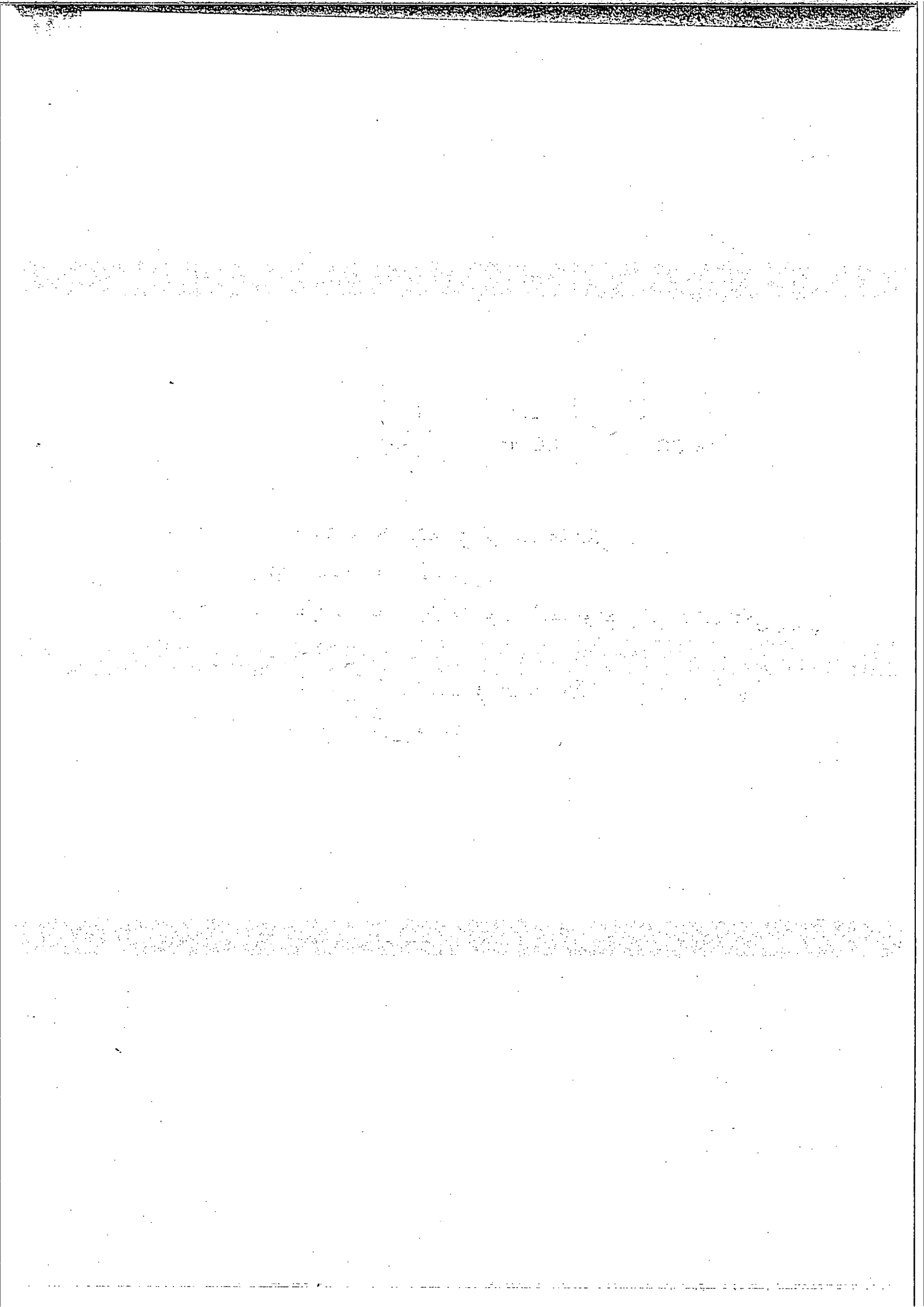


س ٧ - اذكر التفاعلات الكيميائية التي تميز مجموعة الكربوكسيل.

س ٨ - بين كيف يمكن تحضير الأسبرين؟

س ٩ - اكتب خطوات التفاعل بين جليكول الإيثلين وحمض التيرفثالات لتكوين بولي إيثلين ترفثالات.

س ١٠ - رتب الحموض الكربوكسيلية في السؤال الأول ترتيباً تصاعدياً طبقاً لقوتها الحمضية مع التعليل المناسب.



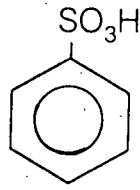


## الفصل السابع

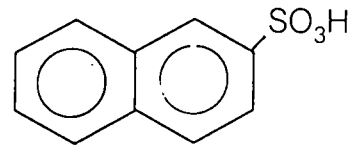
### حموض السلفونيك الأروماتية

#### مقدمة

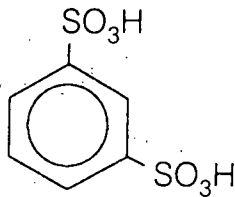
حموض السلفونيك الأروماتية هي مركبات تحمل الحلقة الأروماتية فيها مجموعة سلفونيك  $-SO_3$  واحدة أو أكثر تتصل بها مباشرة، ومن الأمثلة على هذا النوع من المركبات ما يلي:



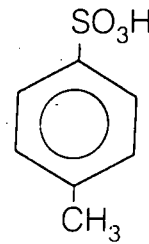
benzene sulfonic acid



2-naphthalene sulfonic acid



benzene m-disulfonic acid



p-toluene sulfonic acid

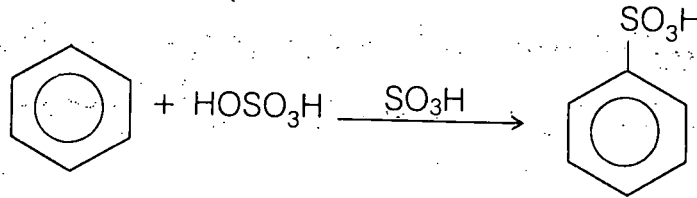
#### الخواص الفيزيائية

حموض البنزين سلفونيك هي مواد متبلره صلبة قابلة للميعان deliquescent solid تذوب في الماء بسهولة تامة مكونة محاليل حمضية قوية (تشبه في قوتها حمض الكبريت). تُكوّن هذه الحموض مع الفلزات أملاحاً سهلة الذوبان في الماء مثل بنزول سلفونات الباريوم  $(C_6H_5SO_3)_2Ba$  barium benzene sulfonate.

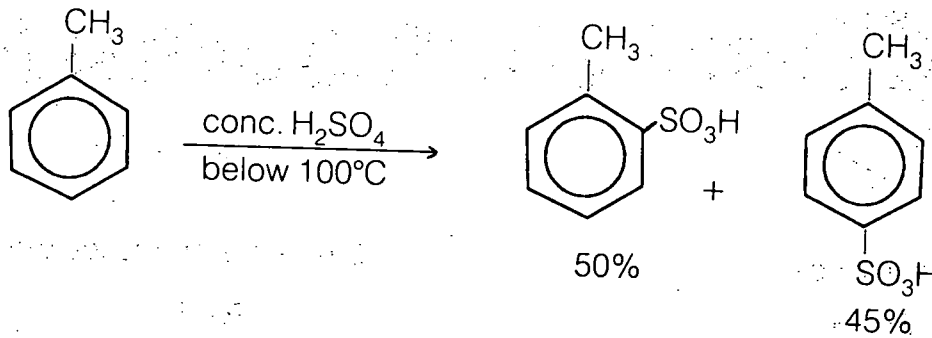
طرق تحضير حموض السلفونيك

تحضر حموض السلفون الأروماتية بواسطة السلفنة المباشرة direct sulfonation للحلقة الأروماتية، وذلك بتفاعلها مع حمض الكبريت المركز أو ثالث أكسيد الكبريت في حمض الكبريت. وتختلف ظروف التفاعل حسب نوع الحلقة والمجاميع البديلة التي تحملها، كما يتضح ذلك من المعادلات الآتية:

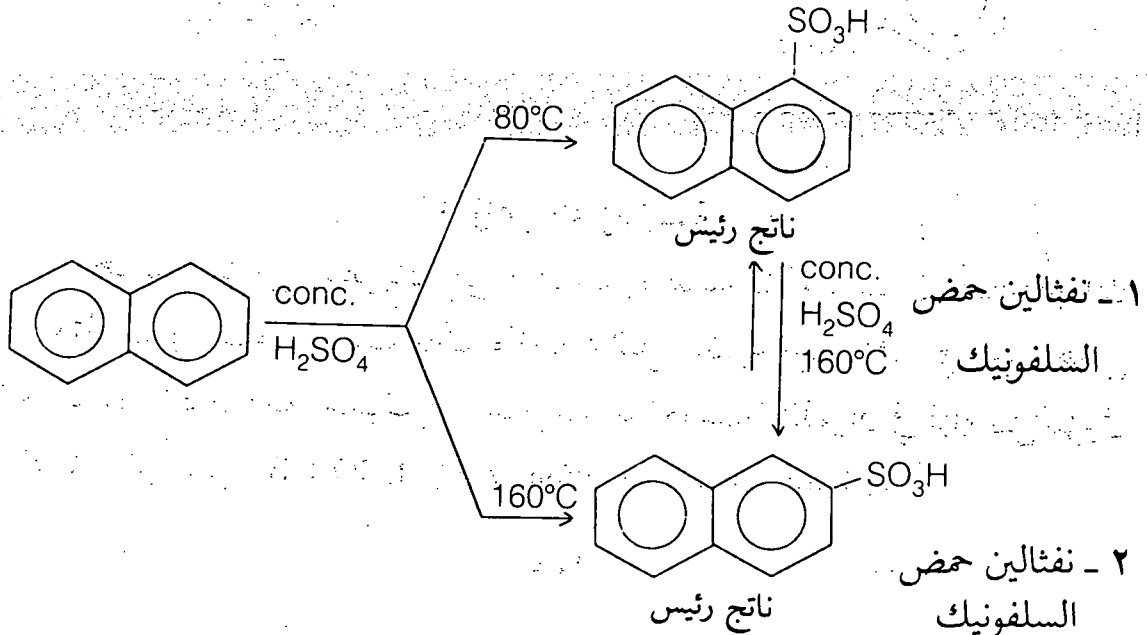
١ - سلفنة البنزين



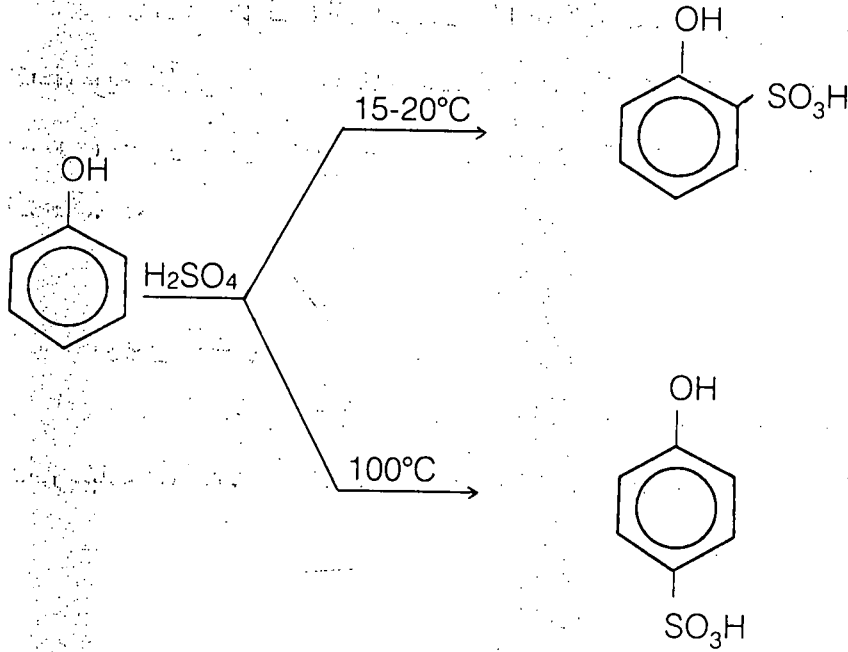
٢ - سلفنة التولوين



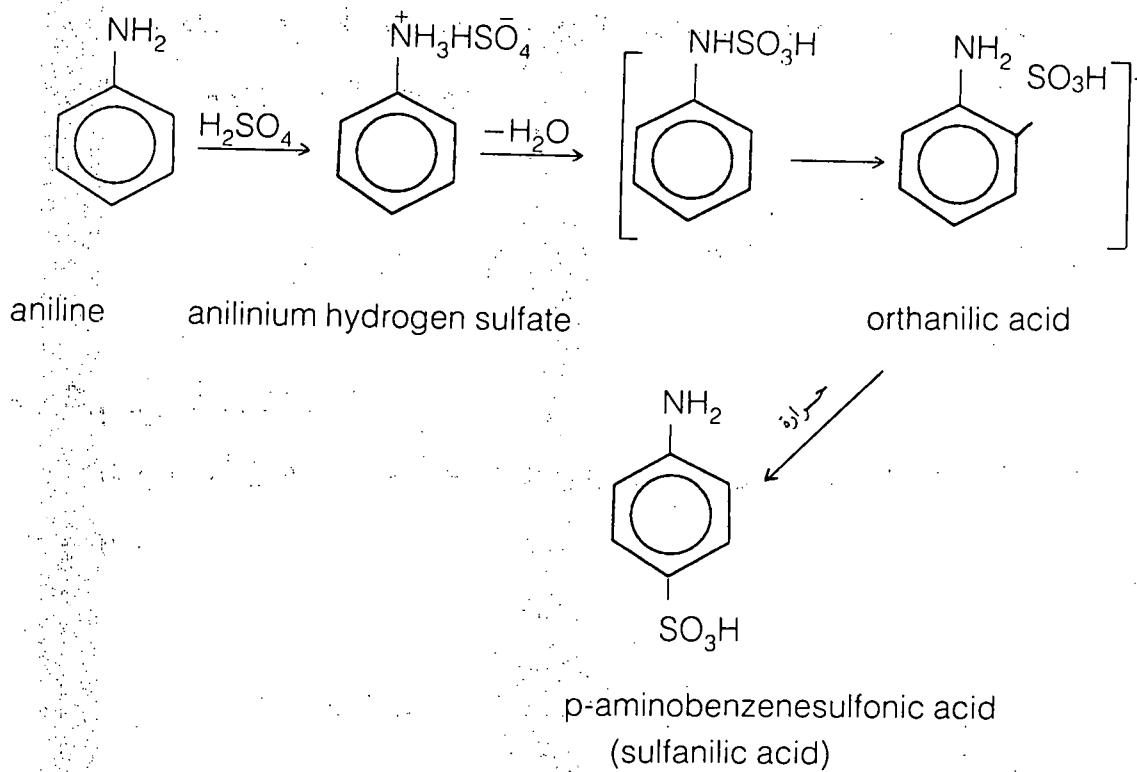
٣ - سلفنة النفثالين



٤ - سلفنة الفينول



٥ - سلفنة الأنيلين

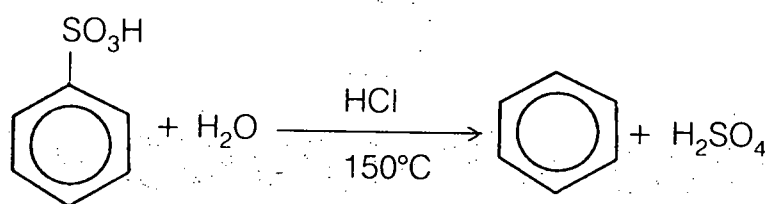


## تفاعلات حموض السلفونيك

تستعمل حموض السلفونيك الأروماتية كمواد أولية في تحضير كثير من المركبات العضوية الأروماتية، وذلك لسهولة استبدال مجموعة السلفونيك في هذه الحموض بشقوق أخرى، كما يتضح من تفاعلات الاستبدال التالية والتي تعتبر مهمة من الناحية التحضيرية.

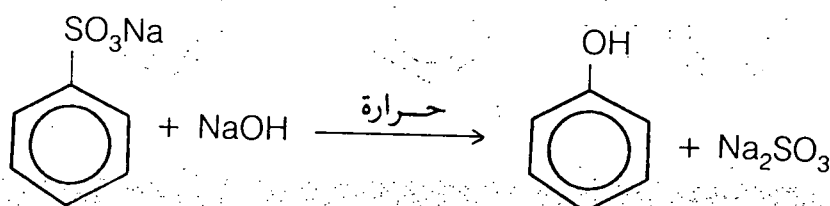
## ١ - تكوين البنزين

عند تسخين حمض بنزين سلفونيك مع حمض الهيدروكلوريك أو حمض الكبريتيك المخفف وتحت درجة حرارة عالية وضغط فإنه ينتج البنزين.



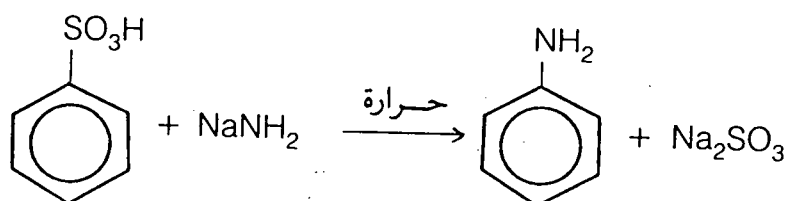
## ٢ - تكوين الفينولات

ويتم ذلك عن طريق صهر الملح الصوديومي لحمض بنزين سلفونيك مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم.



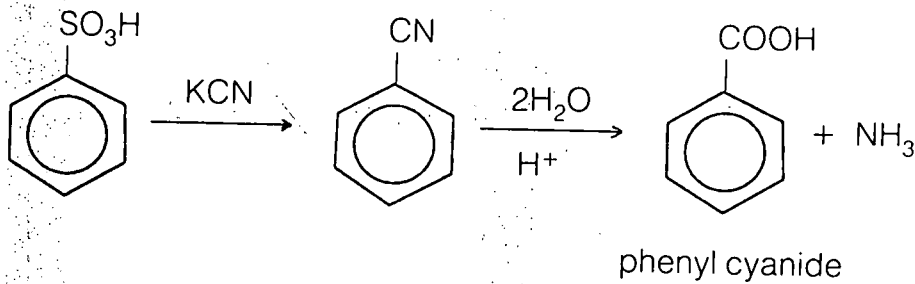
## ٣ - تكوين الأمينات

ينتج الأنيلين عند صهر الملح الصوديومي لحمض بنزين سلفونيك مع أميدات الصوديوم.



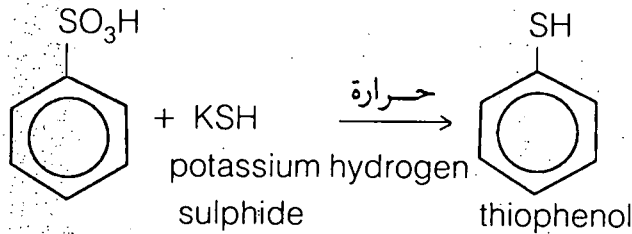
## ٤ - تكوين حمض البنزويك

عند صهر الملح البوتاسيومي لحمض السلفونيك مع سيانيد البوتاسيوم فإنه ينتج سيانيد الفينيل الذي يتحوّل إلى حمض البنزويك بواسطة التحلل المائي لمجموعة السيانيد في وسط حمضي، وتعتبر هذه الطريقة إحدى طرق تحضير حمض البنزويك.

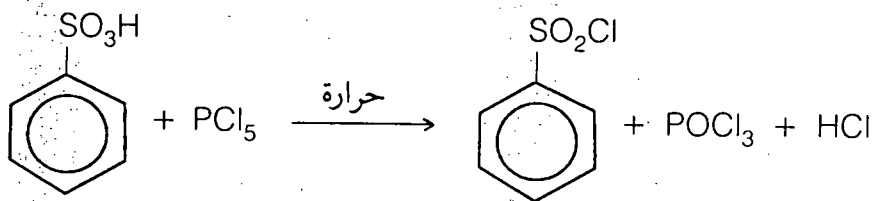


## ٥ - تكوين الثيوفينولات

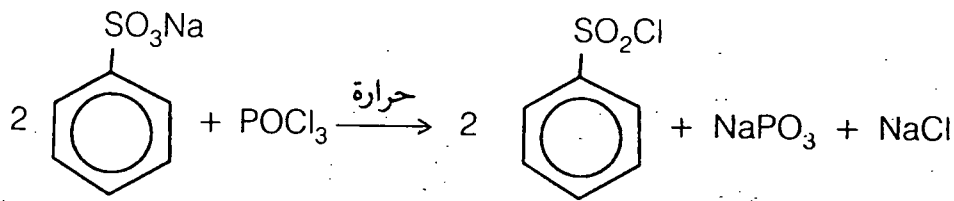
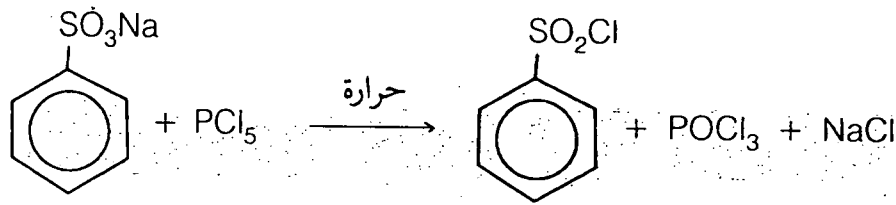
يتكون الثيوفينول (فينيل مركبتان) من جراء تفاعل الملح الصوديومي لحمض بنزويل السلفونيك مع كبريتيد البوتاسيوم الحمض KSH.



هذا ويمكن لحموض السلفونيك أن تكوّن مشتقات أخرى مشابهة لمشتقات الحموض الكربوكسيلية كالأملح والأسترات وكلوريدات الحموض والأميدات... الخ. فمثلاً يتكوّن كلوريد الحمض نتيجة لتفاعل حمض السلفونيك أو ملحه الصوديومي مع خامس كلوريد الفوسفور أو مع ثالث كلوريد الفوسفور أو أوكسي كلوريد الفسفور، كما يتضح ذلك من التفاعلات التالية:

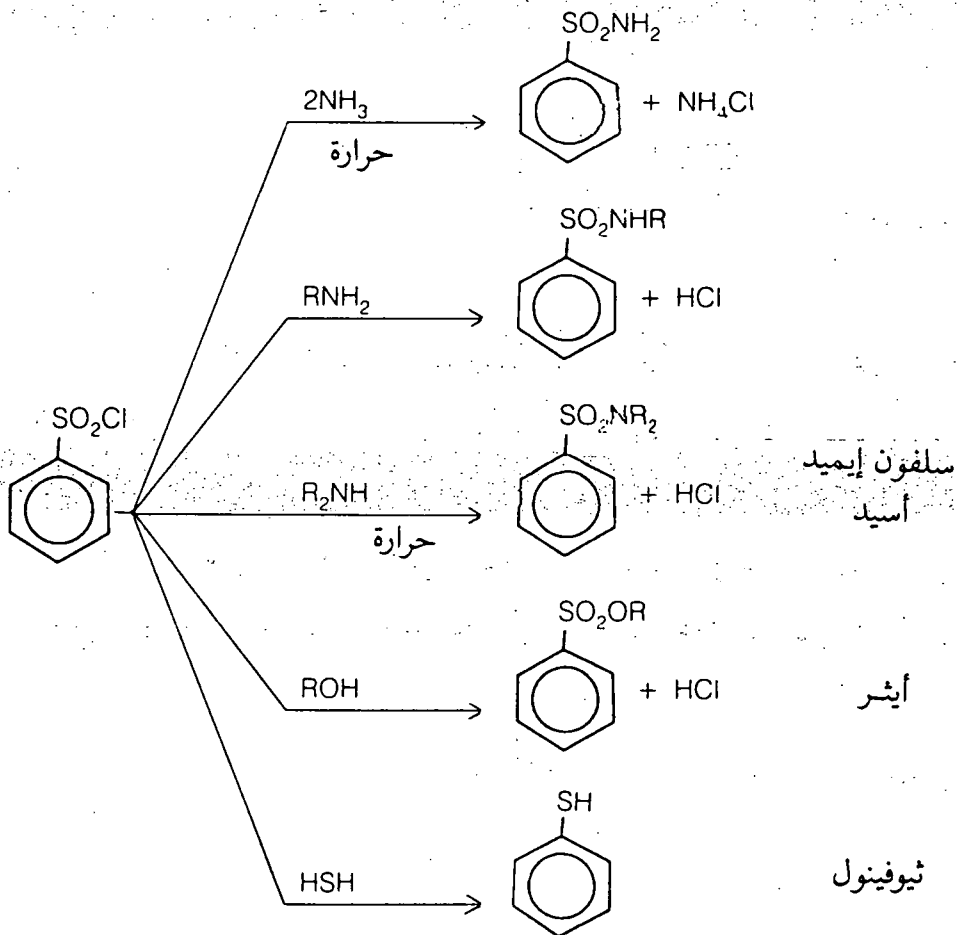


benzene sulphonyl chloride (75-80%)



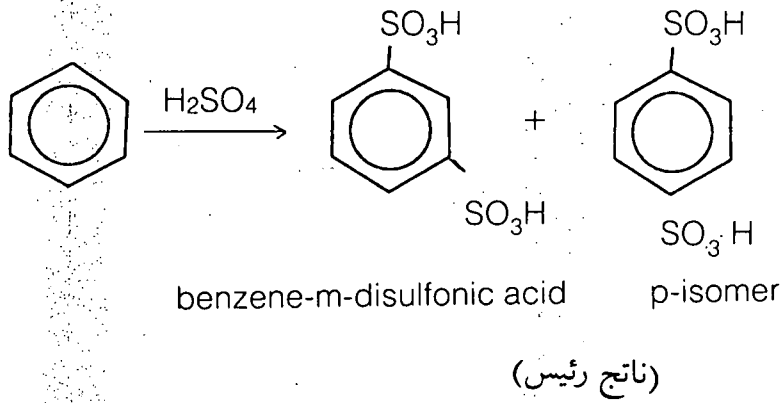
(74 - 87%)

وهذا المركب ثابت، ويمكن استخدامه في تحضير كثير من المركبات الأروماتية الأخرى كما هو مبين في المعادلات التالية:



### الحموض الأروماتية ثنائية مجموعة السلفونيك

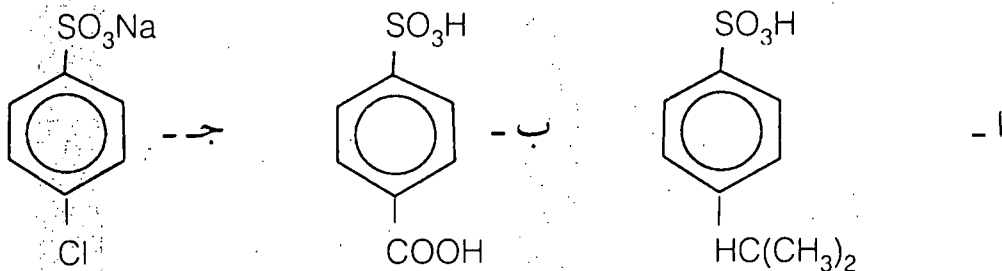
تحتوي هذه الحموض على مجموعتي سلفونيك تتصلان بحلقة البنزين أو أي حلقة أروماتية أخرى، ويتم تحضير هذا النوع من المركبات بتسخين البنزين مع كمية زائدة من حمض الكبريت المدخن عند درجة حرارة ٢٠٠°م ويتكوّن مركبان متماثلان تقع مجموعة السلفونيك الأخرى في أحدهما في موضع ميتا كنتاج رئيس، وتقع في المركب الآخر في موضع بارا.

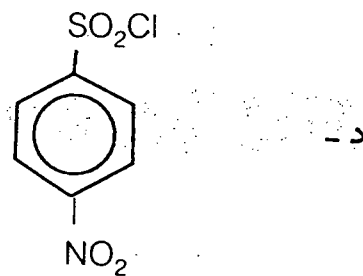
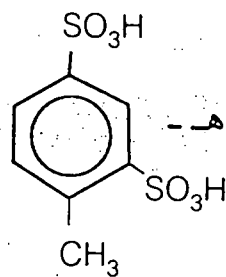


هذا وعند استخدام عامل مساعد (مثل كبريتات الزئبق  $mercuric\ sulphate$ ) فإنه يمكن زيادة كمية الناتج من المتماثل بارا.

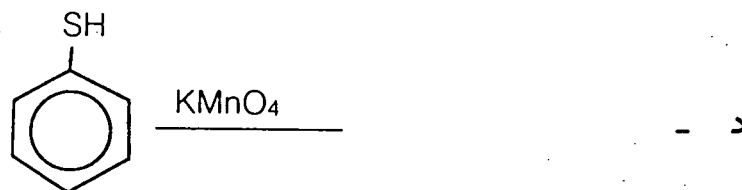
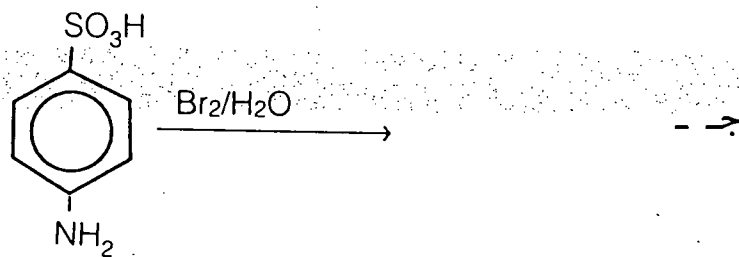
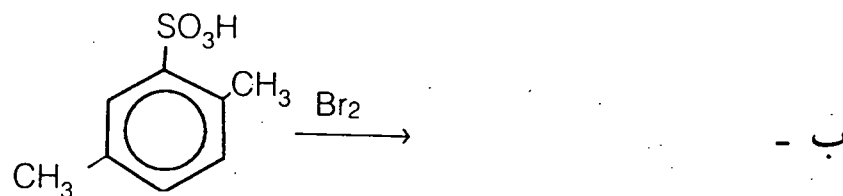
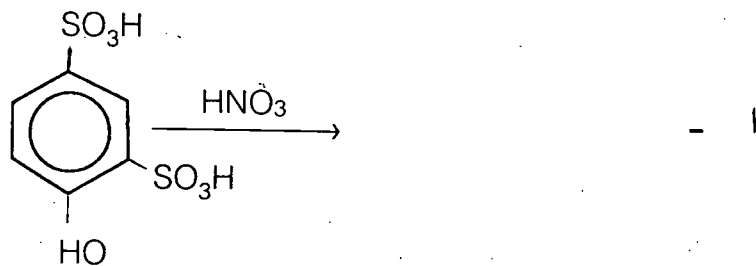
### أسئلة

س ١ - اذكر أسماء المركبات التالية:



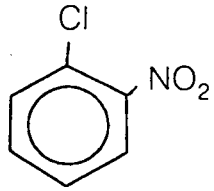


س ٢ - أكمل المعادلات التالية:

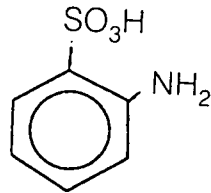




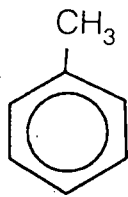
س ٣ - كيف يمكن أن تحضر؟



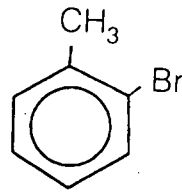
من



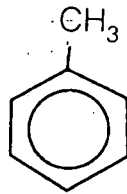
- ا



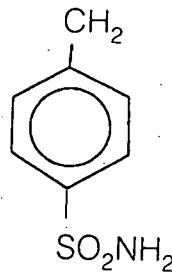
من



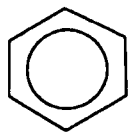
- ب



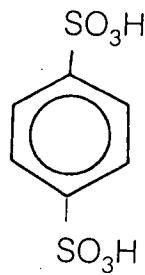
من



- ج



من



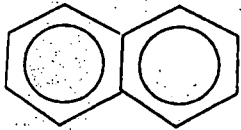
- د

## الفصل الثامن

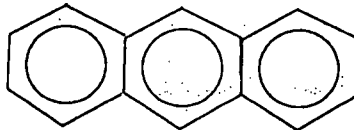
### المركبات الأروماتية عديدة الحلقات

#### مقدمة

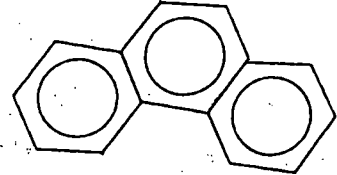
تنقسم المركبات الأروماتية عديدة الحلقات إلى مجموعتين المجموعة الأولى تتكون مركباتها من حلقتين عطريتين أو أكثر متصلة ببعضها عن طريق زوج من ذرات الكربون في موضع أورثو مثل النفثالين والإنتراسين والفينثرين... وغيرها أما المجموعة الثانية فتكون فيها الحلقات الأروماتية منفصلة، ومن أمثلة هذه المركبات ثنائي الفينيل، وثنائي فينيل ميثان... الخ.



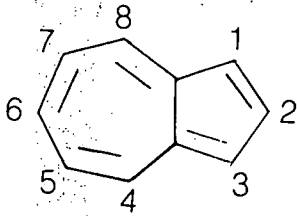
naphthalene



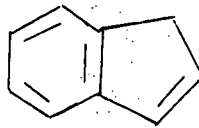
anthracene



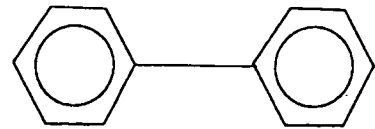
phenanthrene



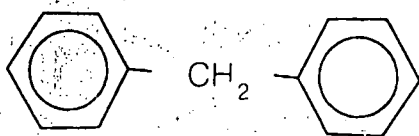
azulene



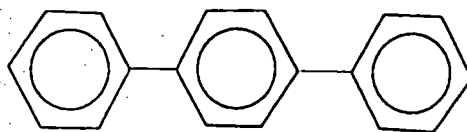
indene



biphenyl



diphenyl methane

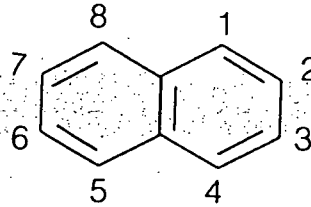


p-terphenyl  
(1,4-diphenyl benzene)

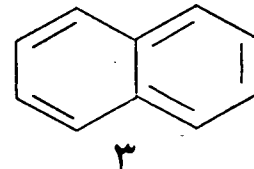
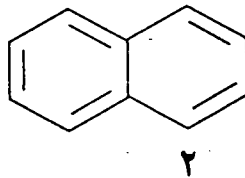
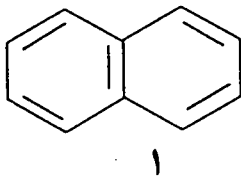
وستتطرق في هذا الكتاب لدراسة كل من النفثالين والأنثراسين والفينثرين وسنركز بصورة أكبر على دراسة كيمياء أهم هذه المركبات وأبسطها وهو النفثالين naphthalene والذي يعتبر مادة أروماتية تمتاز بدرجة كبيرة من الثبات. ونظراً لوجود حلقتي البنزين في هذا المركب، فمن المتوقع أن تكون طاقة التآرجح له resonance energy (RE) تقارب ضعف طاقة التآرجح للبنزين والبالغة ٣٦ كيلو سعر (أي  $72 = 36 \times 2$  كيلو سعر) ولكن الملاحظ أن طاقة التآرجح للنفثالين تبلغ ٦١ كيلو سعر فقط لذلك فالنفثالين يعتبر في هذه الحالة أقل عطرية من البنزين أو بمعنى آخر أكثر فعالية من البنزين تجاه التفاعلات الكيميائية.

### الخواص الفيزيائية للنفثالين وتركيبه الكيميائي

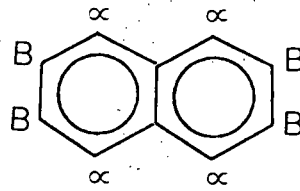
النفثالين مادة متبلره عديمة اللون تنصهر عند  $80^\circ\text{C}$  وهي سريعة التطاير، ولها رائحة مميزة وتستخدم كمادة مبيدة للحشرات insecticide وتستخدم كذلك في تحضير حمض الفثاليك اللامائي phthalic anhydride وفي تحضير كثير من الأصباغ وغيرها. ويتكوّن النفثالين كما أسلفنا من حلقتين مُتصلتين ببعضها بذرتي كربون في موضع أورثو ويعكس البنزين فإن أشعة اكس قد أظهرت أن أطوال جميع الروابط الثنائية بين ذرة الكربون رقم (١) وذرة الكربون رقم (٢) ( $C_1 - C_2$ ) تبلغ (٣٦٥، ١ انجستروم). وتعتبر أقصر من الرابطة الثنائية بين ذرة الكربون رقم (٢) وذرة الكربون رقم (٣) البالغ طولها (٤٠٤، ١ انجستروم).



ويمكن التأكد من ذلك من خلال النظر إلى الهجين التآرجحي resonance hybrid وبالأخص الثلاثة الأشكال (١، ٢، ٣) التي يتميز بها النفثالين.

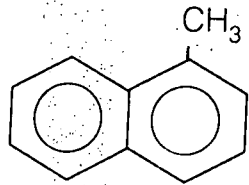


فبملاحظة أن الرابطة ( $C_1 - C_2$ ) تمتلك خصائص الرابطة الثنائية في شكلين من الأشكال (١، ٢) وتمتلك خصائص الرابطة الأحادية في شكل واحد فقط (٣). بينما تمتلك الرابطة ( $C_2 - C_3$ ) خصائص الرابطة الأحادية في شكلين (١، ٢) وتمتلك خصائص الرابطة الثنائية في شكل واحد فقط (٣). هذا ومن الممكن رسم شكل واحد مشترك يوضح الهجين التآرجحي للنفتالين كما يلي:

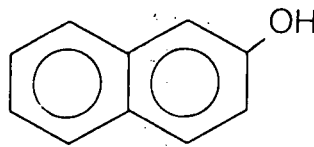


### تسمية مشتقات النفتالين

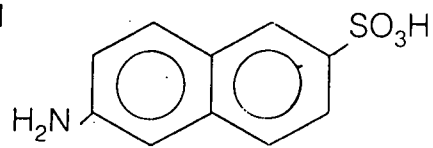
كما يتضح من الشكل السابق للنفتالين فإن المواضع ١، ٤، ٥، ٨ متشابهة وتأخذ البادئة ألفا  $\alpha$  كما أن المواضع ٢، ٣، ٦، ٧ متشابهة أيضاً، وتأخذ البادئة بيتا  $\beta$  لذلك فإنه عند تسمية مشتقات النفتالين فإما أن تستخدم الأرقام أو كل من البادئة ألفا  $\alpha$  وبيتا  $\beta$  للدلالة على موقع البديل الموجود على الحلقة، ويفضل استخدام الأرقام في كثير من المركبات، كما يتضح من الأمثلة التالية:



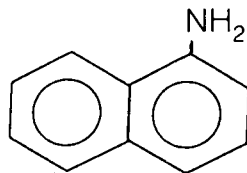
1-methyl naphthalene  
 $\alpha$ -methyl naphthalene



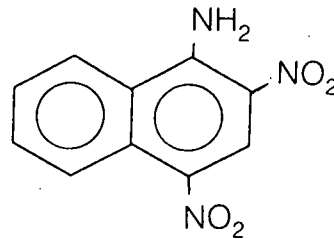
2-naphthol



6-amino-2-naphthalene  
sulfonic acid



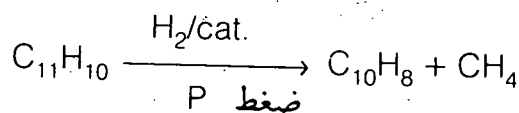
1-naphthylamine



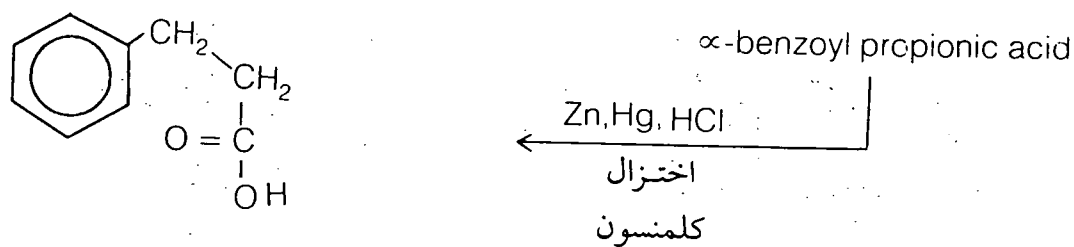
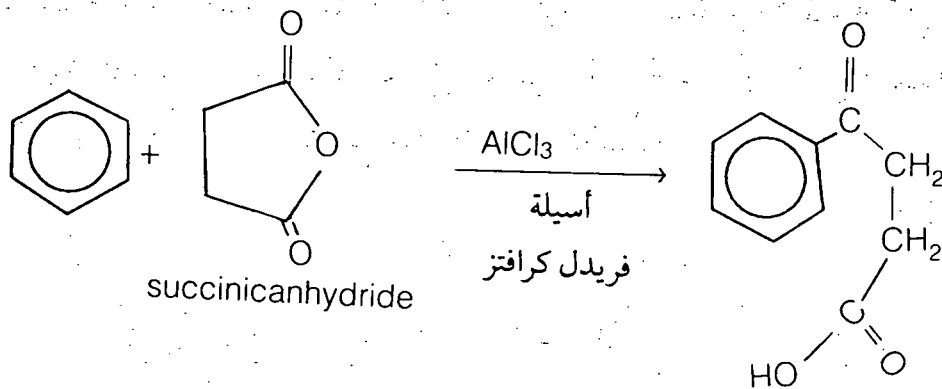
2,4-dinitro-1-naphthylamine

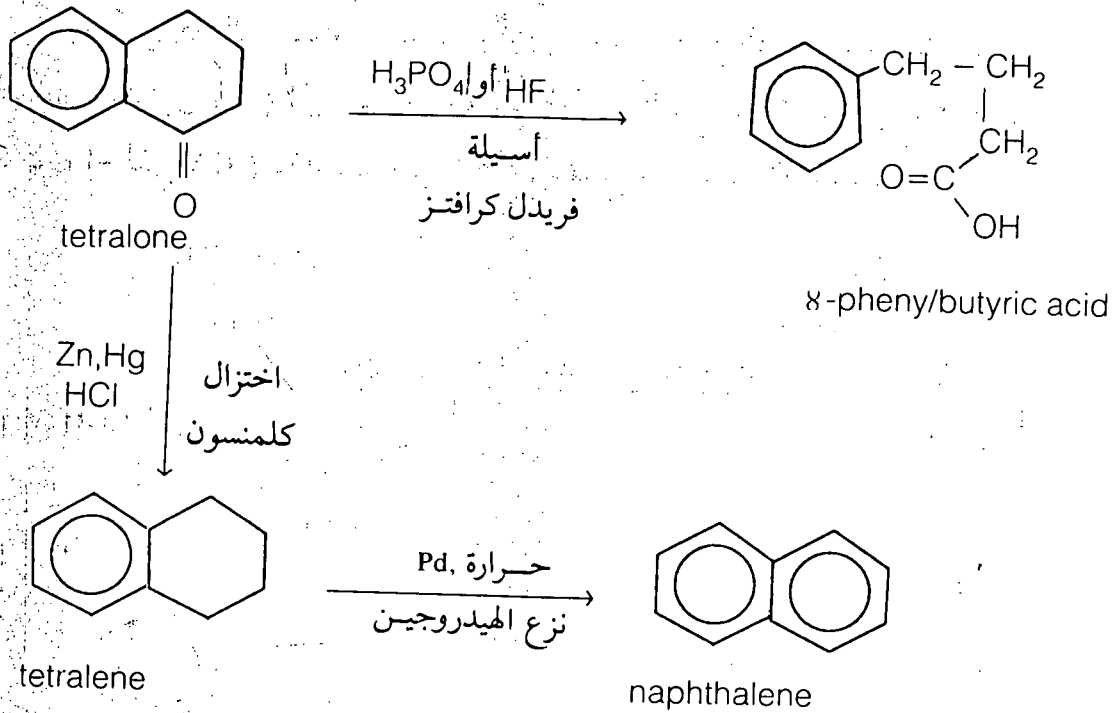
### تحضير النفثالين ومشتقاته

يتم الحصول على مركبات النفثالين تجاريًا من محتويات قارّ الفحم (coal-tar) وتبلغ نسبته ٩٪ كما يمكن الحصول عليه أيضًا من البترول، وذلك بتمرير أجزاء من البترول على عامل مساعد كالنحاس ومسخن عند درجة حرارة ٦٨٠°م، وتحت الضغط الجوي العادي ويرافق النفثالين في هذه العملية ميثيل النفثالين الذي يحول إلى نفثالين عن طريق تسخينه مع الهيدروجين تحت ضغط وبوجود أكسيد معدني كعامل مساعد وتسمى هذه العملية نزع الألكيل de alkylation .

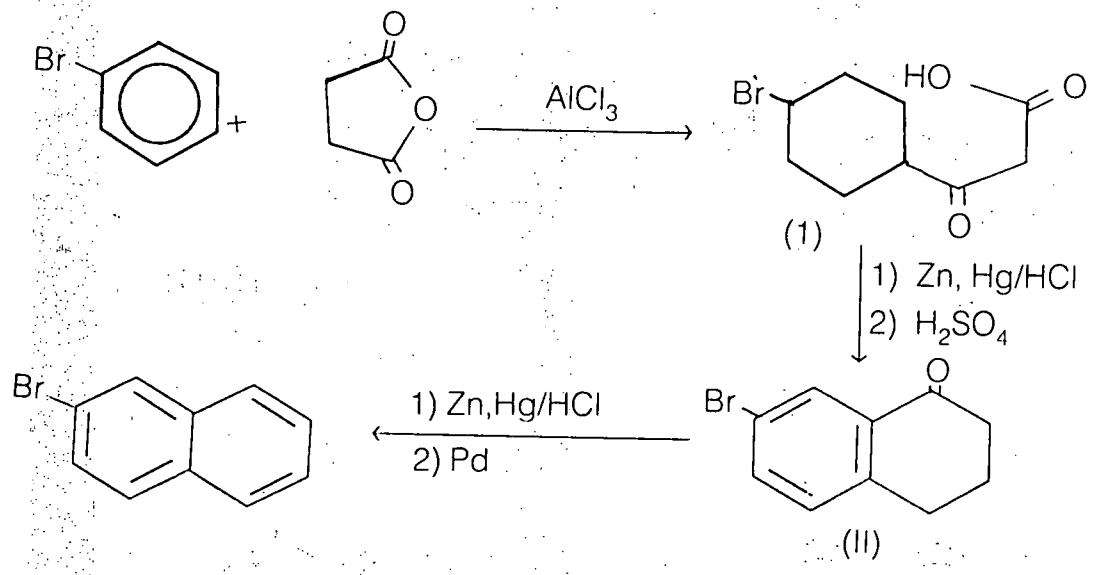


ومن الطرق التي يتم فيها تحضير النفثالين أو أحد مشتقاته مخبريًا هي طريقة هاورث Hawarth synthesis وتتضمن هذه الطريقة الخطوات التالية:

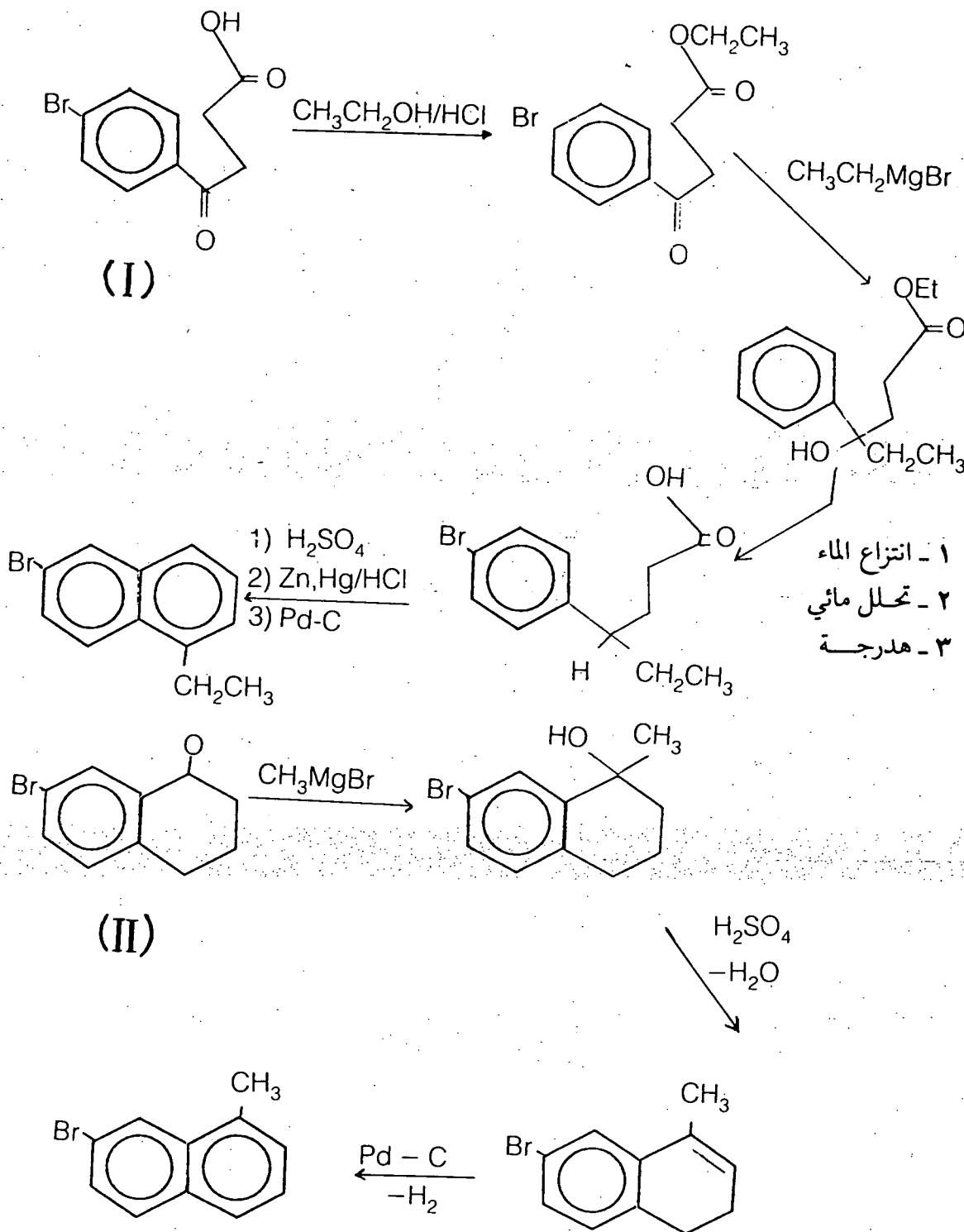




وعند تحويل طريقة هاورث لتحضير النفتالين فإنه يمكن تحضير عدد كبير من مشتقات النفتالين فمثلاً عند استخدام بنزين يحتوي على بدائل الكيلية أو مجموعة ميثوكسي أو ذرة هالوجين فإن تفاعل فريدل كرافتس يكون في موضع بارا بشكل رئيس.



ويمكن إدخال مجموعة ألكيلية أو أروماتية في موضع ألفا  $\alpha$  ويتم ذلك إما بتحويل الحمض الكيتوني (I) إلى استر ثم معاملة الاستر الناتج بكاشف جرينارد أو بمعاملة ألكيتون الحلقي (II) بكاشف جرينارد كما يتضح من المعادلات التالية:

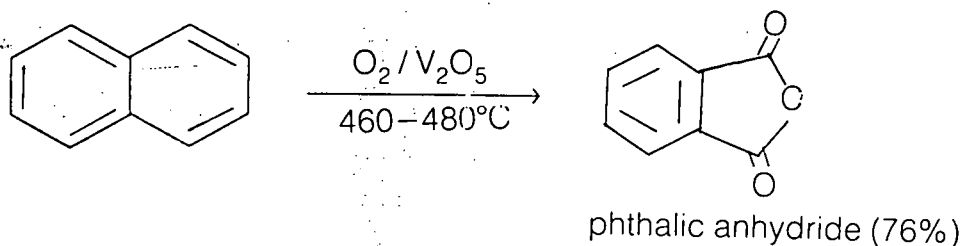


## تفاعلات النفثالين

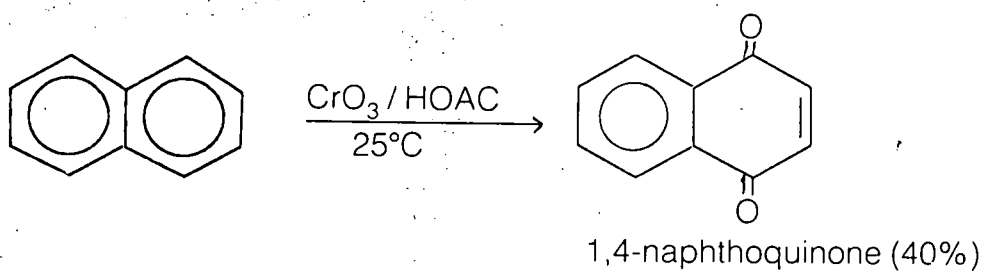
يشبه النفثالين البنزين في تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية، كما أنه يُعتبر أسهل من البنزين في تفاعلات الأكسدة والاختزال خاصة في إحدى الحلقتين العطريتين.

## ١ - أكسدة النفثالين

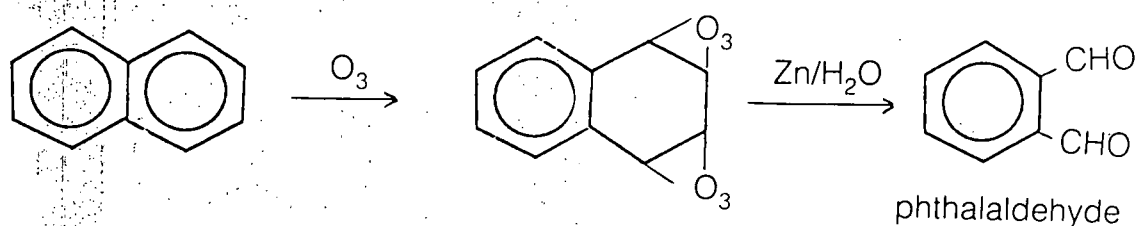
يتأكسد النفثالين بسهولة إلى حمض النفثاليك اللامائي naphthalic anhydride ويتم ذلك بواسطة أكسجين الهواء في وجود عامل مساعد مثل خامس أكسيد الفاناديوم vanadium pentoxide أو بواسطة حمض الكبريت المركز وكبريتات الزئبق-mercuric sulphate.



كما يمكن أكسدة النفثالين إلى ١، ٤ نفثوكوينون 1,4-naphthoquinone بواسطة عامل مؤكسد معتدل مثل ثالث أكسيد الكروم.

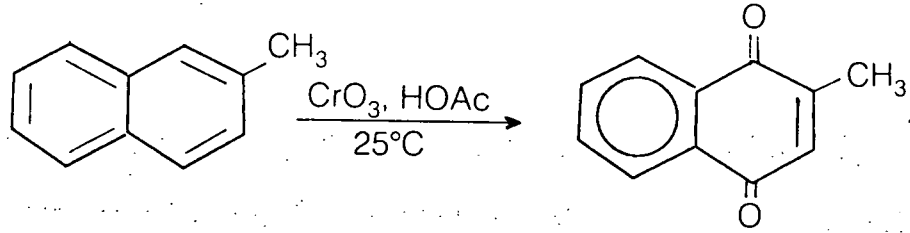


ويؤثر الأوزون على النفثالين ويتشكل ثنائي الأزونيد diozonide الذي يتحول إلى الفثال ألدهيد بواسطة الماء والزنك.



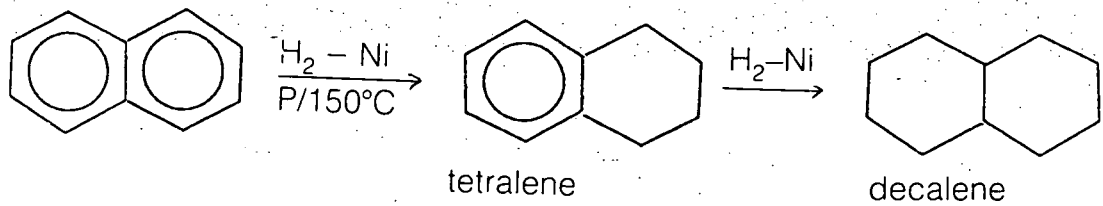


هذا ولا يمكن أكسدة مجموعة الميثايل الجانبية للحصول على حموض كربوكسيلية للنفتالين، وذلك لسهولة أكسدة إحدى الحلقتين العطريتين، وميلها لتكوين الكوينونات.

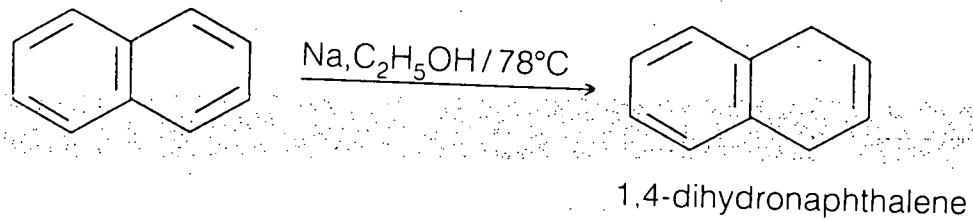


## ٢ - اختزال النفتالين

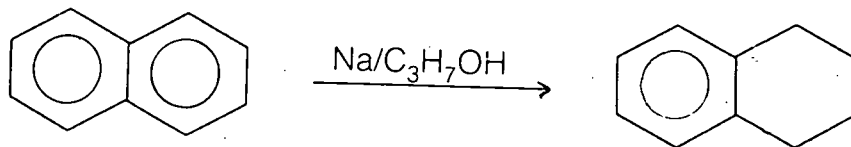
يختزل النفتالين بواسطة الهيدروجين، وفي وجود عامل مساعد إلى التترالين، وعندما تكون ظروف التفاعل أكثر قساوة فإن حلقة البنزين المتبقية تُصبح عُرضة للاختزال ويتحوّل المركب السابق إلى ديكالين.



كما يمكن اختزال النفتالين إلى ١، ٤ ثنائي الهيدرونفتالين بواسطة الصوديوم والايثانول.



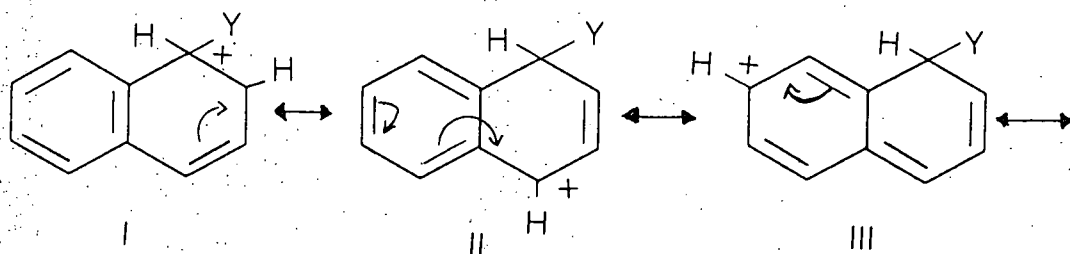
وعندما تتم عملية الاختزال بوجود مذيب ذي درجة غليان أعلى فإن النفتالين يتم اختزاله بصورة أكبر إلى تترالين.



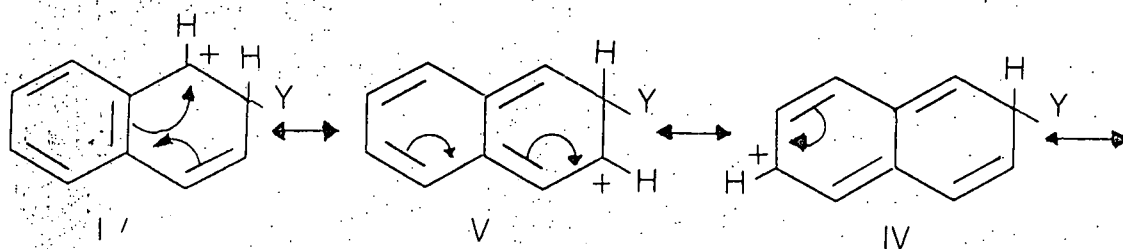
## ٣ - تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية

إن من أهم الخصائص التي يتصف بها النفثالين كمركب أروماتي هي خاصية تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية التي تتضمن اتصال الكاشف الإلكتروفيلي بالحلقة المحتوية على مصدر غني بالإلكترونات  $\pi$  ويتشكل نتيجة لهذا الاتصال أيون الكربونيوم carbonium ion كحالة وسطية intermediate وللحفاظ على الخاصية الأروماتية فإن أيون الكربونيوم يفقد بروتون. ويكون اتصال المجموعة البديلة في معظم هذه التفاعلات في موضع ألفا  $\alpha$  ويعود السبب في اختيار هذا الموضع إلى أن خطوة التحكم في التفاعل controing step ترجع إلى اتصال الكاشف الإلكتروفيلي بالحلقة الأروماتية بطريقة يكون فيها أيون الكربونيوم الوسطي the intermediate carbonium ion أكثر ثباتاً. فمثلاً عندما تهاجم المجموعة الإلكتروفيلية مركب النفثالين فإن أيون الكربونيوم المتكون يمكن توضيحه بالأشكال التآرجحية من (I) إلى (VI).

\* عندما يتم الهجوم في موضع ألفا



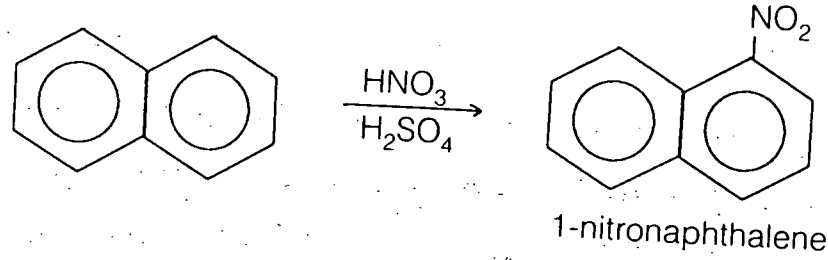
\* عندما يتم الهجوم في موضع بيتا



ويلاحظ أن أكثر هذه الأشكال ثباتاً هي I, II, IV حيث يحتفظ فيها أيون الكربونيوم المتكون بحلقة أروماتية (حلقة البنزين). أو بمعنى آخر فإن الاتصال في موضع ألفا يعطي تراكيب تآرجحية تحتوي على حلقات أروماتية بكمية أكبر منه في حالة الاتصال في موضع بيتا أي أن موضع ألفا أغنى كثافة إلكترونية. ومن هذا المنطلق نجد أن موضع ألفا هو المفضل. ومن الأمثلة على تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية هذه ما يلي:

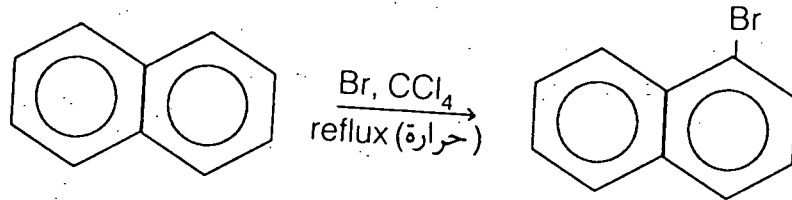
١- النيترة

في هذا التفاعل يشترك أيون النيترونيوم  $\text{nitroniom ion}$  كعامل إلكتروفيلي يقوم بمهاجمة الحلقة في موضع ألفا.

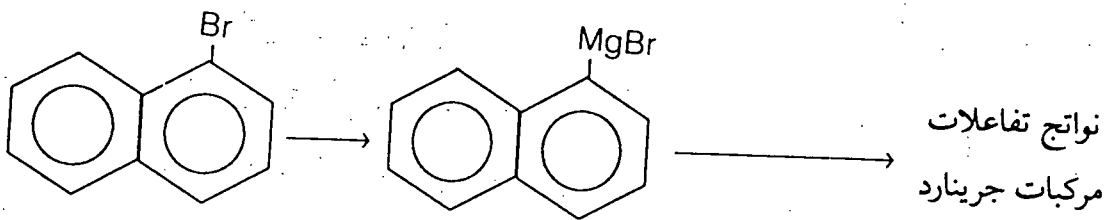


ب- الهلجنة

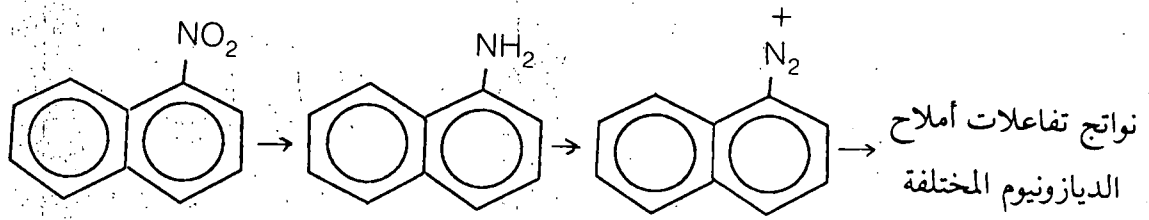
تحدث هلجنة النفتالين في موضع ألفا بسهولة تامة دون الحاجة لوجود عامل مساعد (كحموض لويس) فمثلاً عند برومة bromination النفتالين في محلول رابع كلوريد الكربون فإنه يتكوّن ألفا برومونفتالين.



إن إدخال الهالوجينات أو مجموعة النيترو يفتح الطريق واسعاً لتحضير عدد كبير من مشتقات النفتالين تقع فيها المجموعات البديلة في موضع ألفا. فمثلاً يمكن تحضير عدد من مركبات ١- برومونفتالين مثل مركب جرينارد، كما يتضح من المعادلات التالية:

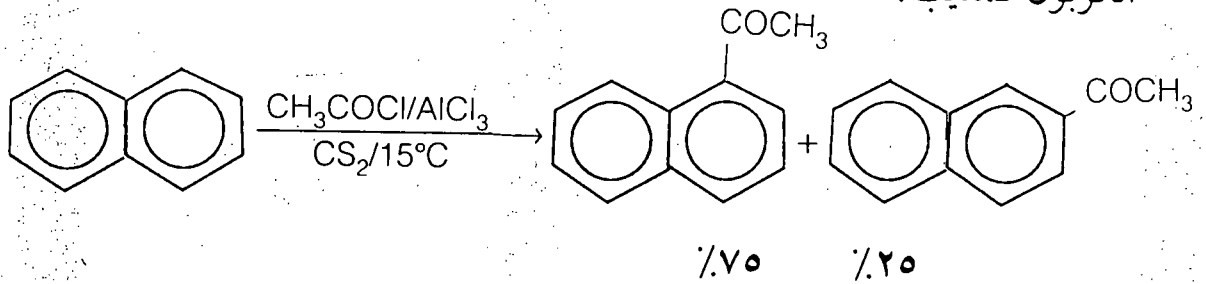


كما يمكن تحضير ملح الديازونيوم من مركب ١- نيترونفتالين.

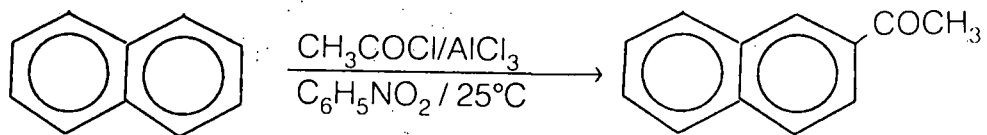


## ج - الأسيلة

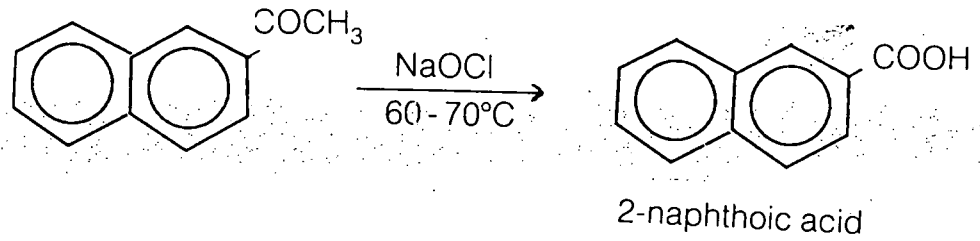
يمكن أن تتم أسيلة النفتالين باستخدام كلوريدات الحموض ووجود عامل مساعد مثل حمض لويس حيث نحصل على ناتج استبدال في موضعي ١ و ٢ وتكون نسبة الاستبدال في موضع ١ هي الناتج الرئيس، وذلك عند استخدام ثاني كبريتيد الكربون كمذيب.



أما عند استخدام النيتروبنزين كمذيب فإننا نحصل على ناتج استبدال واحد في موضع ٢.

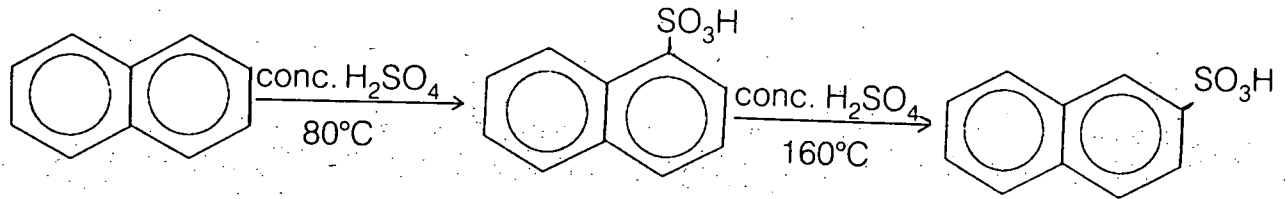


ويعود السبب في كون موضع بيتا هو المفضل هو أن النيتروبنزين يكون معقدًا مع كلوريد الحمض acid chloride وكلوريد الألمنيوم مما يجعل العامل الفراغي يلعب دورًا في هذا التفاعل فبسبب حجم هذا المعقد نجد أن توجيه التفاعل ناحية بيتا هو المفضل، ويمكن استغلال هذا النوع من التفاعلات للحصول على مشتقات أخرى للنفتالين في موضع بيتا فمثلاً عند معاملة ٢ - اسيتونفتالين بهيوهاليت الصوديوم فإنه يعطي بيتا - حمض النفتويك. وتعتبر هذه الطريقة أفضل الطرق لتحضير هذا الحمض.

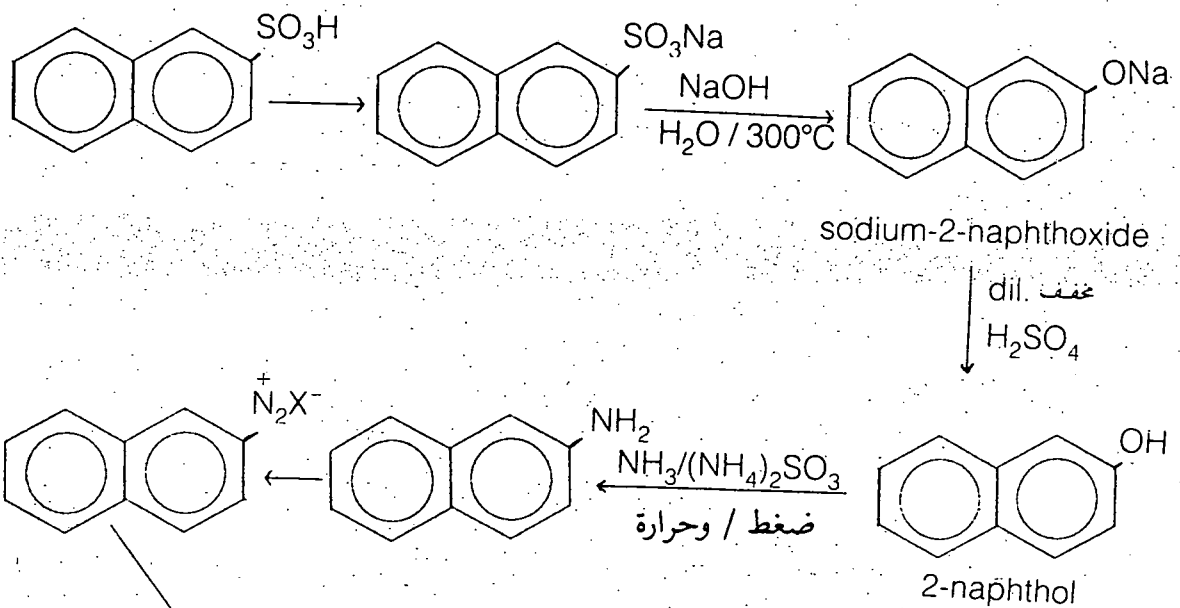


د - سلفنة النفتالين

عند معاملة النفتالين بحمض الكبريت المركز عند درجة حرارة ٨٠°م فإن الناتج الرئيس هو حمض السلفونيك في موضع ألفا، وعندما يجري التفاعل عند درجة حرارة أعلى فإن الناتج الرئيس هو ميتا حمض السلفونيك.



وتبرز أهمية السلفنة في كيمياء النفتالين في كونها تمهد الطريق لتحضير عدد كبير من المشتقات الأخرى للنفتالين في موضع بيتا كما يتضح من المعادلات التالية:



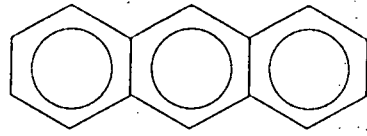
نواتج تفاعلات أملاح الديازونيوم المختلفة

## هـ - ألكلة النفتالين

تفاعلات الألكلة المباشرة للنفتالين قليلة، ولا تستخدم عملياً، وذلك بسبب قوة فعالية النفتالين تجاه هذه التفاعلات مما ينتج عنه وجود تفاعلات جانبية تقلل من المحصول الناتج إلا أنه يمكن الحصول على ألكيلات النفتالين بطرق غير مباشرة وذلك من خلال تحضير هاورث كما سبق لنا ذكره.

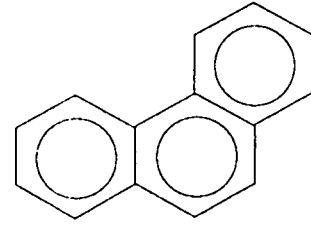
## الانتراسين والفتنثرين

يعتبر هذان المركبان متشابهين فيما بينهما ismers إلا أنها يختلفان عن بعضهما من حيث الثباتية الترموديناميكية حيث إن الأنتراسين أقل استقراراً من الفتنثرين بحوالي ٦ كيلو سعر/للجزء ولهما الصيغ التالية:



anthracene

$$\Delta H_f = + 55.2 \text{ kcal./mol}$$



phenanthrene

$$\Delta H_f = 49.5 \text{ kcal/mole}$$

وطاقة التآرجح المحسوبة هي ٨٤ ك سعر/ للجزء في حالة الأنتراسين و ٩١ ك سعر/ للجزء للفتنثرين، وهذه تساوي طاقة تآرجح حلقتي بنزين تقريباً أي أن الحلقة الثالثة لم تساهم بشيء يُذكر، وهذا ما سوف ينعكس من خلال دراسة فعالية هذه المركبات.

ويعتبر هذان المركبان من المركبات الأروماتية، وذلك لما يتصفان به من صفات تجعل خواصها وتفاعلاتها تشبه تلك التي للنفتالين والبنزين ومن أهم تلك الصفات:

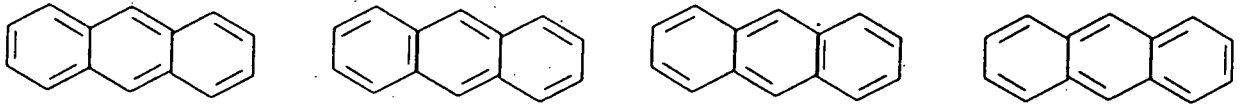
١ - طاقة طنين الانتراسين تبلغ ٨٤ ك سعر/ للجزء والفتنثرين تبلغ ٩١ ك

سعر/ للجزء.

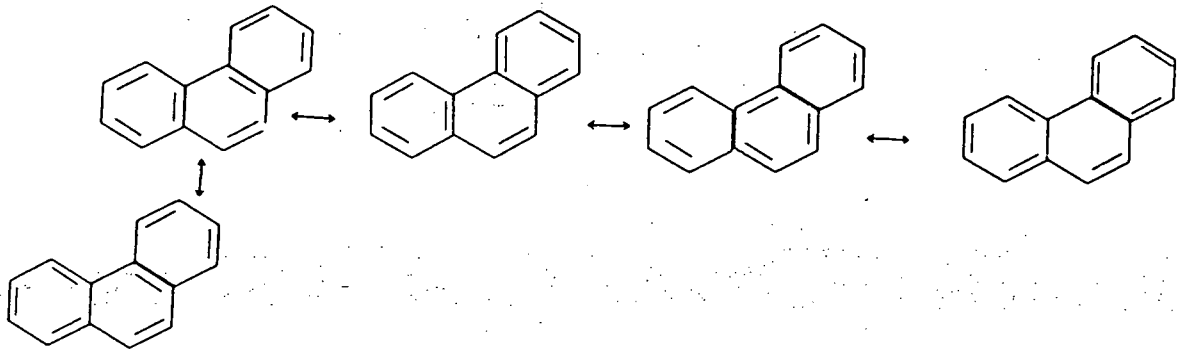
٢ - يوجد في كل من الأنثراسين والفنثرين ١٤ إلكترون في وضع لا موضعية

(أى أنها تشكل سحابة إلكترونية) delocalization .

٣ - يملك الأنثراسين أربع صيغ تأرجحية يمكن تمثيلها كما يلي :



٤ - يملك الفنثرين خمس صيغ تأرجحية يمكن تمثيلها كما يلي :

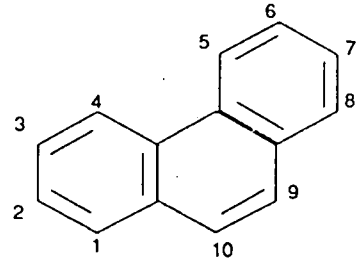
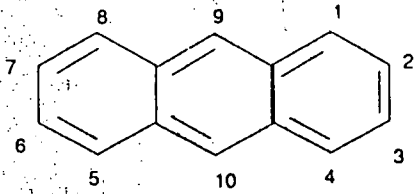


### الخواص الفيزيائية

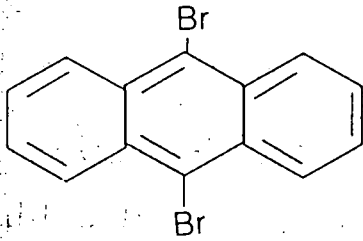
يوجد هذان المركبان في قَطْران الفحم أو البترول، ولكن تحضير عينات نقية تحتاج إلى كثير من الجهد. وعلى العموم فإن الأنثراسين النقي عبارة عن مادة صلبة بلورية له درجة انصهار تبلغ ٢١٦°م، كما أنه يعطي ألواناً فلورنسية جميلة إلا أن هذه الألوان تتأثر بوجود شوائب. أما الفنثرين فإن له بلورات عديمة اللون تنصهر عند ١٠١°م، ولا يعطي اللون الفلورنسي الذي يعطيه الإنثراسين.

### تسمية مشتقات الأنثراسين والفنثرين

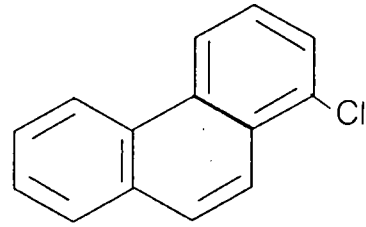
تم تسمية مشتقات كل من الأنثراسين والفنثرين عن طريق ترقيم حلقة كل منهما بحيث لا ترقم مواضع التحام الحلقات.



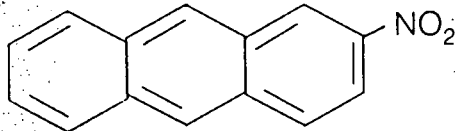
ومن الأمثلة على ذلك :



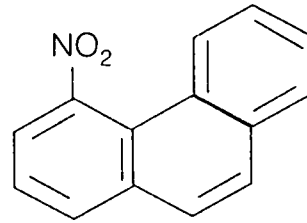
9-10-dibromoanthracene



8-chlorophenanthrene



2-nitroanthracene



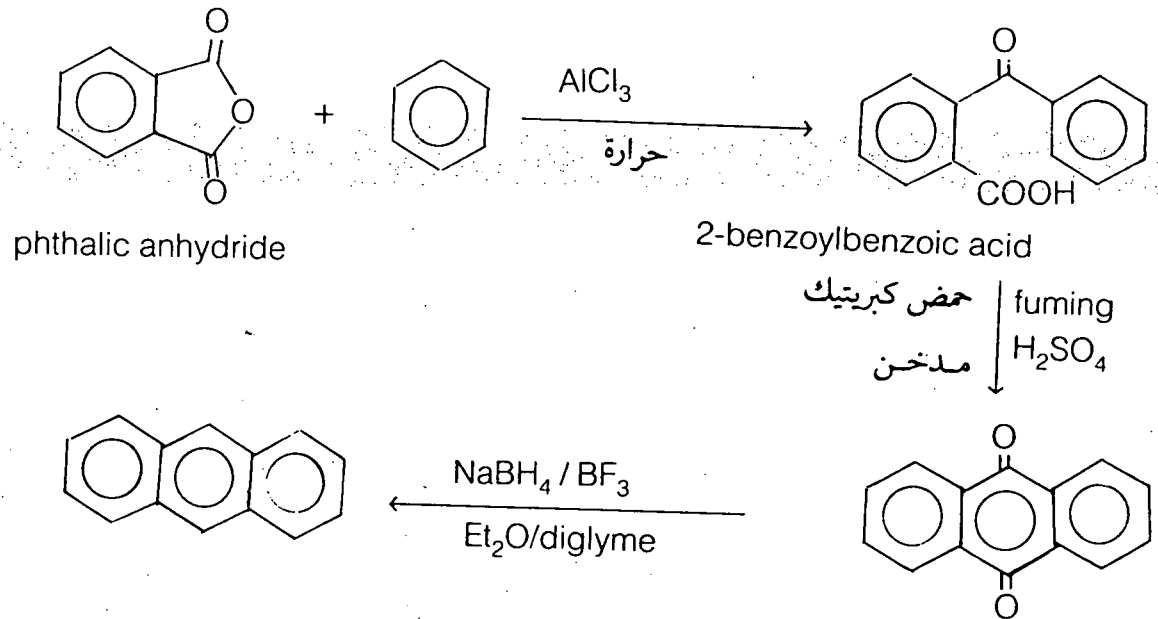
4-nitrophenanthrene

وهكذا.

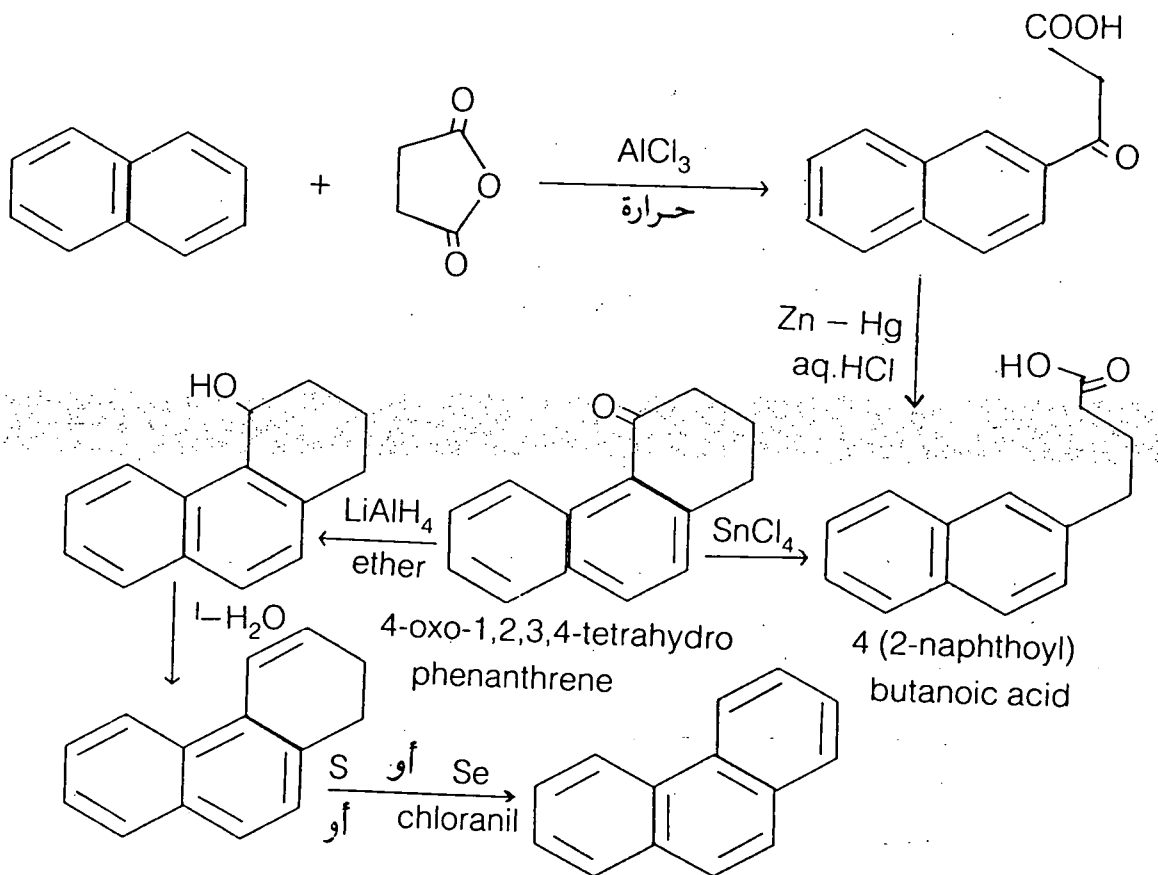
طرق تحضير الأنثراسين والفينانثرين

يمكن أن يحضر هذان المركبان من مركبات أبسط منهما. فالأنثراسين والكثير من مشتقاته يمكن الحصول عليها من حمض الفثاليك اللامائي والبنزين في وجود عامل مساعد مثل حمض لويس، حيث يتم الحصول على حمض بنزاويل بنزويك، وهذا يتحول إلى الأنثراكوينون في وجود حمض الكبريتيك المركز وحرارة. وباختزال الأنثراكوينون يتم الحصول على الأنثراسين، ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلات الآتية:





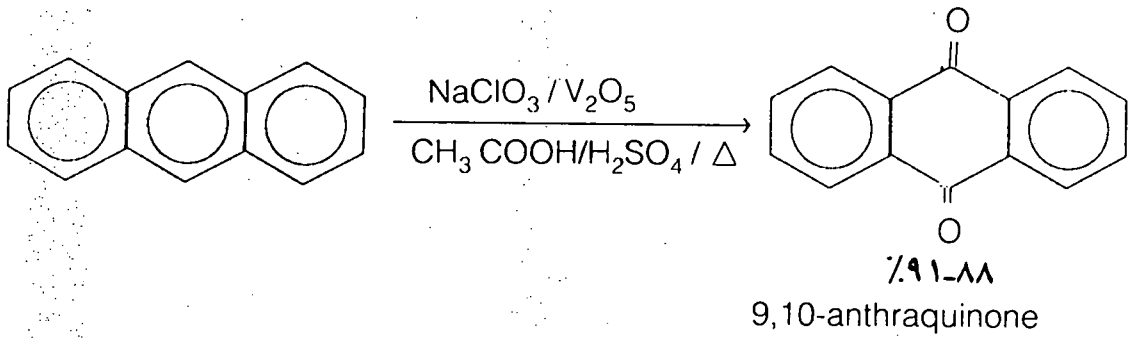
أما الفنترين فإنه يمكن تحضيره من النفثالين وحمض السكسينيك اللامائي في وجود عامل مساعد من حمض لويس، ثم يتبع ذلك عدة خطوات يمكن تمثيلها فيما يلي:



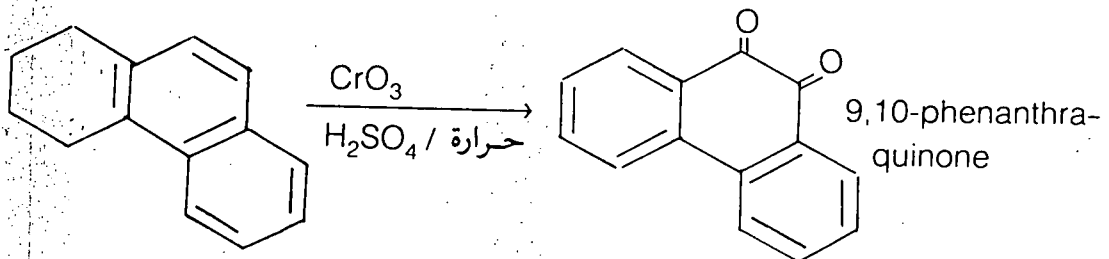
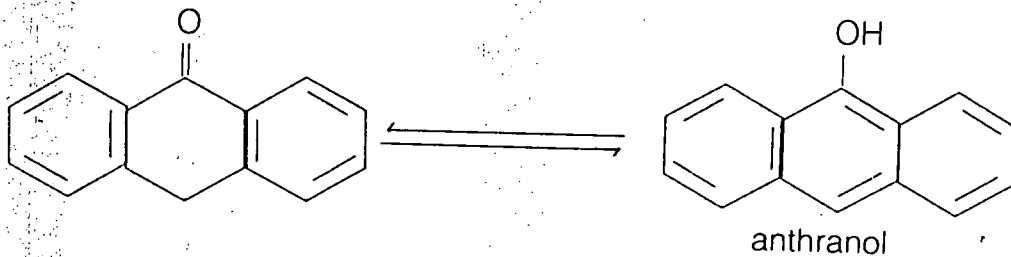
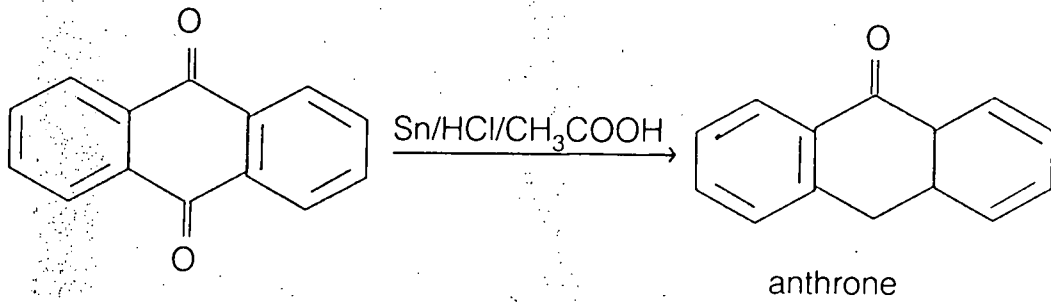
## التفاعلات الكيميائية

## ١ - الأكسدة

يمكن أكسدة الأنثراسين والفنثرين بكل سهولة إلى الكوينونات المطابقة:



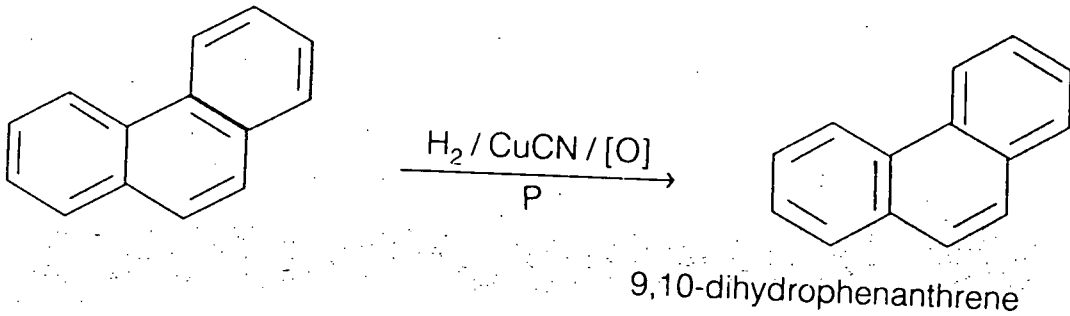
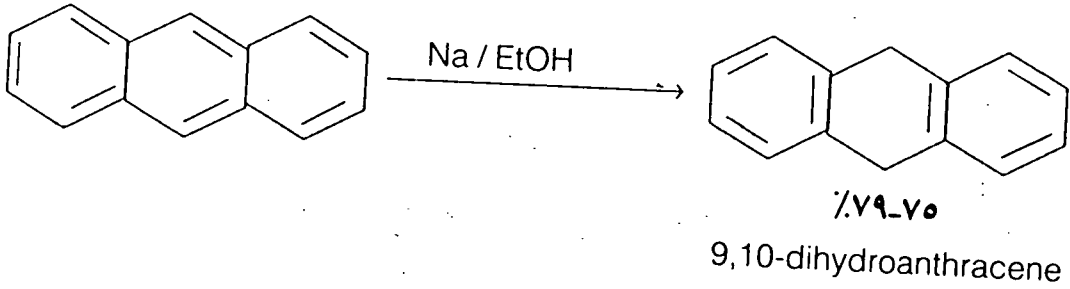
ويمكن أن يختزل جزئى الأنثراكوينون إلى الأنثرون، والأخير يمكن أن يوجد على صيغة الكيتون وهو الأكثر استقراراً أو صيغة الكحول وهو الأقل استقراراً، كما توضح الصيغ الآتية:



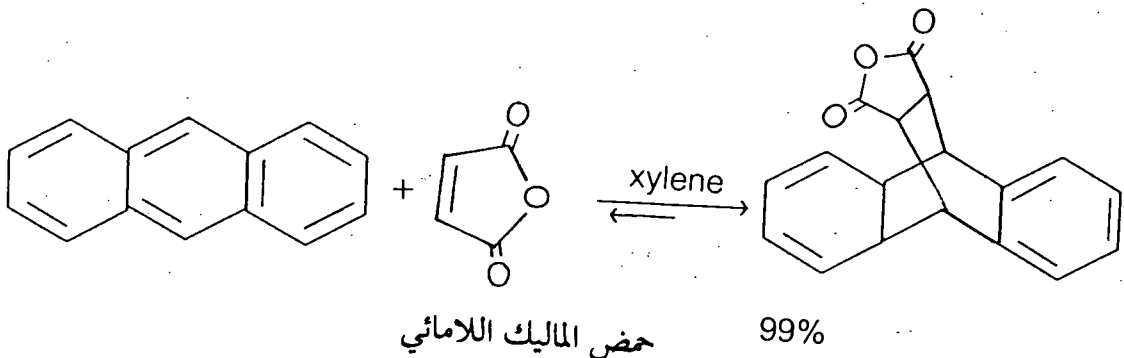
٢ - الاختزال

يمكن اختزال كل من الأنثراسين والفنثرين بكل سهولة كما توضح المعادلات

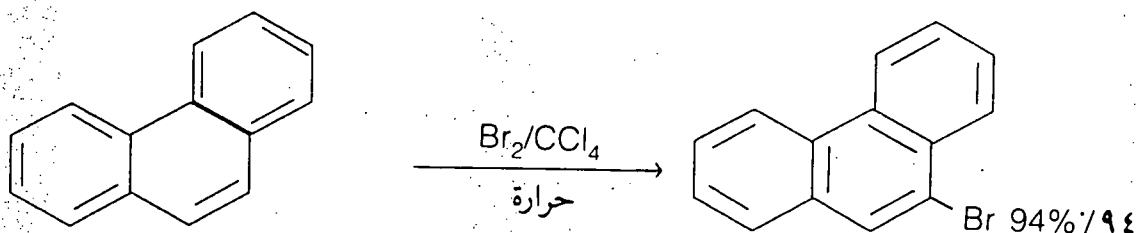
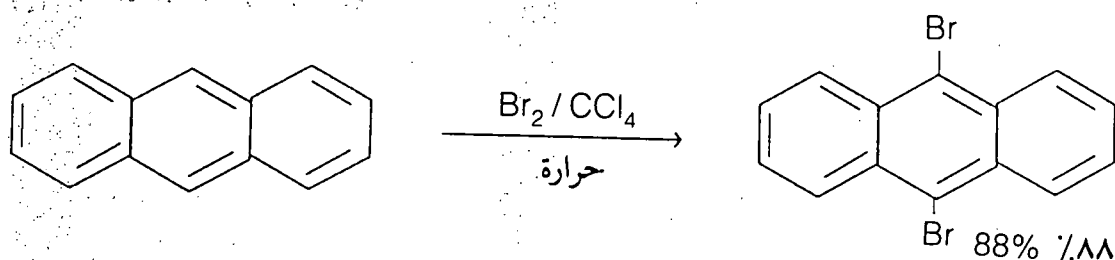
الآتية:



وعلى العموم فإن تفاعلات كل من الأكسدة والاختزال وكذلك التفاعلات الأخرى تشير إلى أن كلاً من موضعي ٩ و ١٠ في الأنثراسين والفنثرين هما أنشط المواقع، وذلك بسبب ضعف مشاركة حلقة البنزين الثالثة في عملية التآرجح ومن الأمثلة التي توضح هذه الفعالية الشديدة تفاعل دييلز- ألدريث يقوم الأنثراسين بهذا التفاعل وكأنه داين فهو يتفاعل مع حمض المالك اللامائي، ويكون التفاعل في اتزان لصالح الناتج كما يتضح من المعادلة التالية:



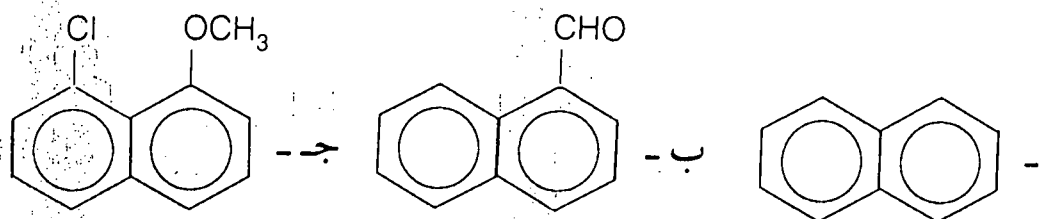
ويقوم كل من الأنثراسين والفنثرين بتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروني وهذا يدل على أنهما مركبان عطريان إلا أن هذه الطريقة ليست مفيدة من الناحية التحضيرية وذلك لأن نشاط هاتين الحلقتين يجعل عملية الاستبدال تتم في أكثر من موضع مما ينتج عنه خليط من النواتج عديدة البدل. ومن الأمثلة على تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروني تفاعلات اهلجنة حيث يمكن أن يتفاعل البروم مع الأنثراسين أو الفنثرين بكل سهولة في موضع (٩) إلا أنه أحياناً يعطي استبدالاً في موضعي ٩ و ١٠.

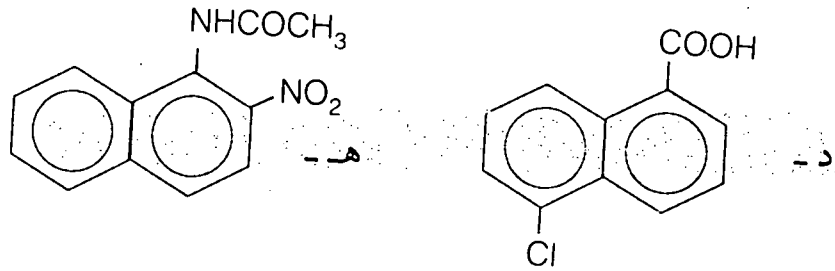


كما أن عملية الإضافة يمكن أن تتم بدلاً من عملية الاستبدال وذلك إلى الرابطة في موضعي ٩ و ١٠ والناتج في هذه الحالة يمكن أن ينزع منه هاليد الهيدروجين حيث يتم الحصول على ناتج استبدال أروماتي.

### أسئلة

س ١ - اذكر أسماء المركبات التالية:



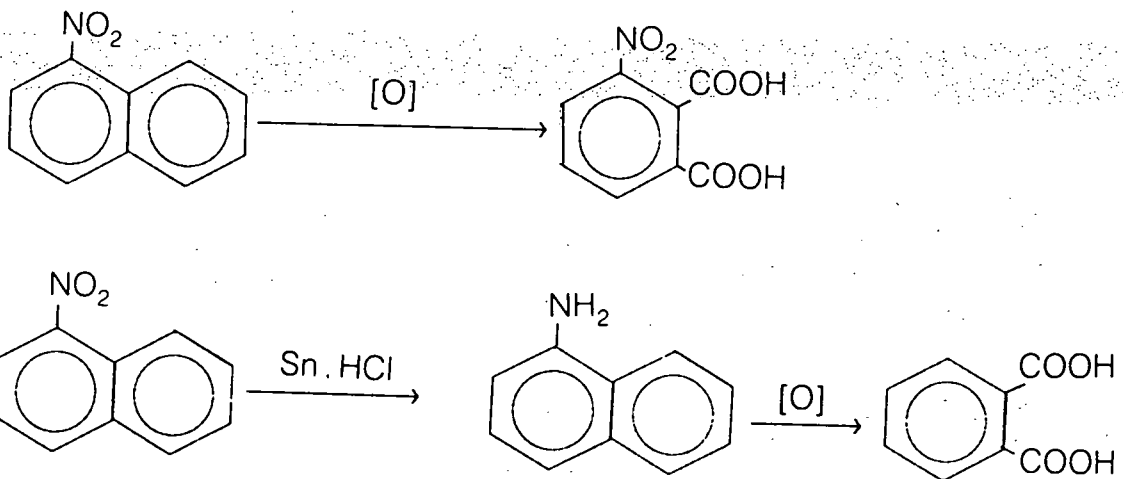


س ٢ - وضح عدد المشكلات لكل من أحادي برومو نفتالين وثنائي برومو نفتالين.

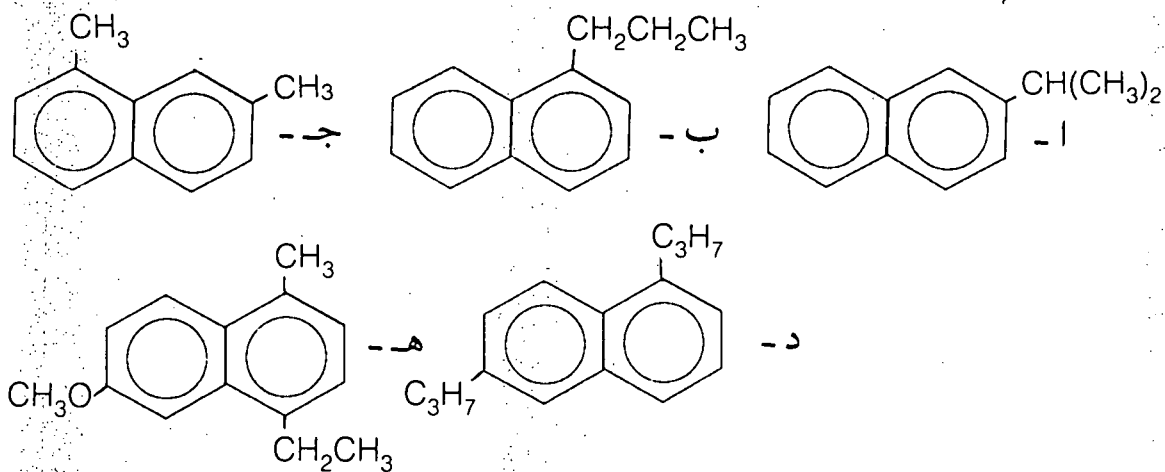
س ٣ - كيف تحضر من النفثالين ومن أي كواشف أخرى مناسبة كل مما يلي؟

- |                               |   |    |
|-------------------------------|---|----|
| α-naphthylamine               | - | أ  |
| β-naphthylamine               | - | ب  |
| α-naphthoicacid               | - | ج  |
| β-naphthoicacid               | - | د  |
| 1-bromo, 2-methoxynaphthalene | - | هـ |
| 1, 3-diaminonaphthalene       | - | و  |
| 1, 4-diaminonaphthalene       | - | ز  |

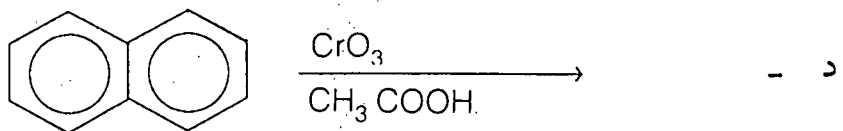
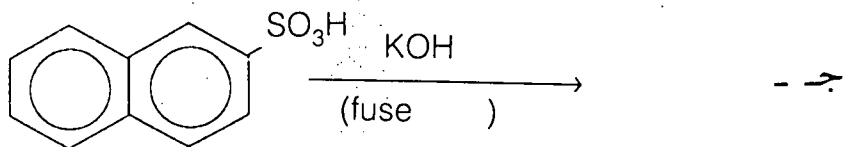
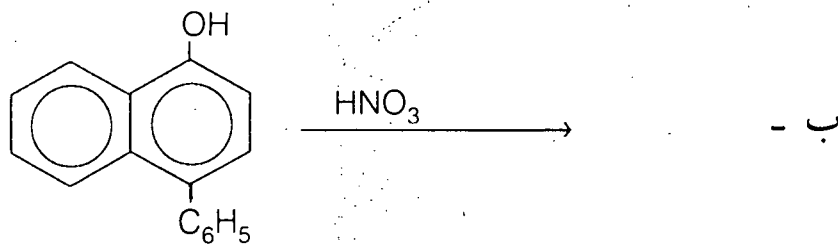
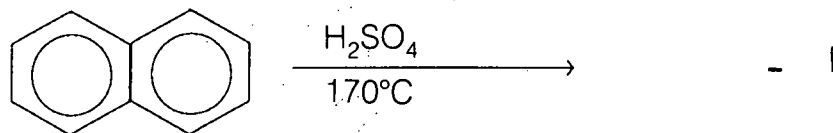
س ٤ - كيف يستدل بالتفاعلات التالية على إثبات التركيب الكامل للنفتالين؟

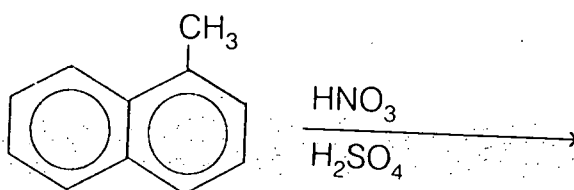


س ٥ - استخدم طريقة هوارث لتحضير مشتقات النفثالين التالية من البنزين، ومن أي كواشف غير عضوية أو أليفاتية مناسبة؟

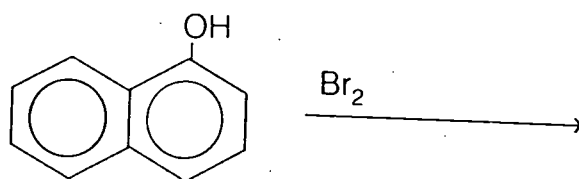


س ٦ - أكمل المعادلات التالية:





هـ -



و -

س ٧ - أذكر أسماء متشابهات كل من الأنثراسين والفينثرين لمشتق أحادي الكلور.

س ٨ - استخدم طريقة هاروث مبتدءًا بمشتقات البنزين أو النفتالين مع حمض الفثاليك اللامائي phthalic anhydride أو حمض السكسينيك اللامائي succinic anhydride لتحضير ما يلي:

- |                                |   |    |
|--------------------------------|---|----|
| 9 - ethyl anthracene           | - | ا  |
| 1, 4-dimethyl anthracene       | - | ب  |
| 2-methyl-9-ethyl anthracene    | - | ج  |
| 9-nitro anthracene             | - | د  |
| 9-methyl phenanthrene          | - | هـ |
| 4-ethyl phenanthrene           | - | و  |
| 4, 9-dimethyl phenanthrene     | - | ز  |
| 1, 4, 9-trimethyl phenanthrene | - | ح  |

س ٩ - يتفاعل الأنثراسين بسهولة مع حمض المالك اللامائي maleic anhydride ليعطي المركب A صيغته الجزيئية  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$  وعند حلمأة المركب A فإنه يعطي المركب B الذي صيغته الجزيئية  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$  والمطلوب:

- ١ - نوع التفاعل الذي يتضمن المركب A .  
ب - ما هو الاحتمال المتوقع للتركيب البنائي لكل من A و B .

س ١٠ - ما هو المركب الأروماتي الناتج من تفاعل فريدل - كرافتس بين البنزين وحمض الفثاليك اللامائي phthalic anhydride وضح خطوات التفاعل بالتفصيل .

س ١١ - ارسم جميع أشكال التآرجح (الطنين) للحالات الوسيطة intermediate الناتجة من اتصال الأنثراسين بأيون البروين .



## الباب الثاني

### المركبات الحلقية الأروماتية غير المتجانسة

□ تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة

□ الحلقات الخماسية ذات ذرة واحدة

غير متجانسة

□ الحلقات السداسية ذات ذرة واحدة

غير متجانسة

□ الحلقات الخماسية والسداسية ذات

ذرتين غير متجانستين

□ الحلقات غير المتجانسة عديدة الحلقات

### تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة

#### مقدمة

سبق وأن صنفنا المركبات الأروماتية إلى مركبات أروماتية متجانسة ومركبات أروماتية غير متجانسة.

وقد قمنا في الفصول السابقة بدراسة المركبات الأروماتية المتجانسة بالتفصيل أما المركبات الأروماتية غير المتجانسة فهي التي سوف نتعرض لها بشيء من الدراسة والتمحيص، وذلك لما لهذه المركبات من أهمية كبيرة من الناحية الحيوية والصناعية لكونها موجودة في كثير من المنتجات الطبيعية، سواء كانت ذات أصل حيواني أو نباتي. فعلى سبيل المثال لا الحصر نجد أن معظم السكريات ومشتقاتها يدخل في تركيبها حلقات غير متجانسة خماسية أو سداسية تحتوي على الأكسجين كذرة غير متجانسة.

ومن الأمثلة الأخرى نجد أن فيتامين ب<sub>12</sub> يحتوي على حلقات غير متجانسة، الذرة غير المتجانسة فيها هي ذرة النيتروجين. هذا بالإضافة إلى القلويدات والمضادات الحيوية مثل البنسلين. ومن جهة أخرى فإن كثيراً من المركبات الحلقية غير المتجانسة يمكن تحضيره بطرق معملية حيث إن المركبات الحلقية غير المتجانسة تستخدم في صناعة العقاقير الطبية والأصبغ عديدات الأجزاء. هذا من ناحية، ومن ناحية أخرى فإن المركبات الحلقية غير المتجانسة تمثل المجموعة الفعالة في كثير من الإنزيمات والإنزيمات المساعدة co-enzymes وتعزى الوراثة إلى ارتباط ست حلقات أو أكثر من الحلقات غير المتجانسة بالسلاسل الطويلة للحموض النووية مثل RNA و DNA.

ومن أهم الذرات التي تدخل في تركيب الغالبية العظمى من هذه المركبات - بالإضافة إلى الكربون والهيدروجين - الأكسجين أو النيتروجين أو الكبريت بصورة رئيسة وبصورة أقل شيوعاً كل من الزئبق، الفسفور، الزرنيخ والرصاص، ومن خلال الدراسة سوف نتعرض إلى الكثير من الصيغ التي تمثل مثل هذه المركبات.

وأصغر المركبات الحلقية غير المتجانسة تحتوي على ثلاث ذرات ثم تزداد في الحجم بزيادة عدد الذرات المكونة لها. كما أن هذه المركبات قد تحوى ذرة واحدة أو ذرتين أو ثلاث ذرات غير متجانسة قد تكون من نوع واحد أو من أنواع مختلفة، بالإضافة إلى أن هذه المركبات قد تكون مشبعة أو غير مشبعة.

وعلى العموم فسوف نركز في دراستنا هنا على المركبات غير المشبعة ذات الصفة الأروماتية وخصوصاً تلك التي تتكوّن من حلقة خماسية أو سداسية، وتحتوي على ذرة أو ذرتين غير متجانسة. وسوف نتعرض للمركبات المشبعة أو المشبعة جزئياً بصورة عامة خلال هذه الدراسة.

### تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة

#### Nomenclature of Heterocyclic Compounds

على الرغم من أن كثيراً من المركبات الحلقية غير المتجانسة تعرف بأسمائها الشائعة، فإن كثرة هذه المركبات ادى إلى وجوب إيجاد نظام عالمي مُتعارف عليه لتسمية مثل هذه المركبات. وهذا ما قام به الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC حيث وضع نظاماً سهلاً يمكن من خلاله تسمية المركبات الحلقية الأحادية والمركبات الحلقية عديدة الحلقات غير المتجانسة والتي يوجد بها ذرة أو أكثر غير متجانسة.

#### ١ - أحادية الحلقة

عند تسمية مثل هذه المركبات أخذ بعين الاعتبار الأمور التالية:

### ١- حجم الحلقة

حجم الحلقة ويمثله عدد الذرات المكونة لها أو عدد أضلاعها، وقد وضع رمز يدل على كل حلقة. فالحلقات التي تحتوي على ٣، ٤، ٥، ٦، ٧، ٨، ٩، ١٠ ذرات يرمز لها بالرموز التالية على التوالي ec, on, oc, ep, in, ol, et, ir انظر جدول (١-١):

### ب - نوع الذرات غير المتجانسة

للذرة أو الذرات غير المتجانسة رمز يدل عليها يوضع في مقدمة الاسم ليندل على نوعها وعددها، مثال ذلك oxa أو thia أو aza تدل على وجود الأكسجين أو الكبريت أو النتروجين على التوالي. أما إذا وجدت أكثر من ذرة غير متجانسة فإن مقدمة الاسم يجب أن تشير إلى ذلك فالرموز dioxo أو dithia أو diaza يدل على وجود ذرتين من الأكسجين أو ذرتين من الكبريت أو ذرتين من النتروجين على التوالي. وإذا كانت الذرات غير المتجانسة من نوعين مختلفين فإن مقدمة الاسم تكون مكونة من رمز كلتا الذرتين، ولكن يشترط أن يأتي المقطع الذي يدل على الأكسجين قبل الذي يدل على الكبريت، وهذا يأتي قبل الذي يدل على النتروجين.

### ج - درجة التشبع

يوجد مقطع يوضع في آخر الاسم يدل على الحالة القسوى من عدم التشبع، ومقطع آخر يدل على الحالة القسوى من التشبع وهذه المقاطع وضعت طبقاً لحجم الحلقة، كما هو مبين في جدول (١-٨). ومن ذلك الجدول نجد أن المركبات قد قسمت إلى قسَمين تلك التي تحتوي على النتروجين حيث إن لها مقاطع خاصة تدل على حالة التشبع من عدمه تختلف عن تلك المقاطع التي تمثل المركبات التي تحتوي على الأكسجين أو الكبريت.

أما إذا كان المركب مشبعاً جزئياً فإننا نضع مقطع في مقدمة الاسم يدل على عدد ذرات الهيدروجين المستعملة في تشبعه مثل tetrahydro ، trihydro ، dihydro وغيرها.

## د- ترقيم المركب الحلقى غير المتجانس

يبدأ الترقيم من الذرة غير المتجانسة ، وإذا وجدت أكثر من ذرة غير متجانسة أو وجدت مجموعة أو مجموعات بديلة على الحلقة نفسها، فإن اتجاه الترقيم يجب أن يتم بحيث تأخذ هذه الذرات أو المجموعات أصغر عدد ممكن (شكل ١). وإذا كانت الذرات غير المتجانسة ليست من نوع واحد فإن الترقيم يبدأ من الأكسجين ثم الكبريت ثم النتروجين.

جدول ١. يوضح بعض المقاطع المستعملة في تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة.


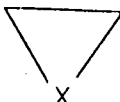
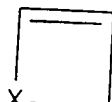


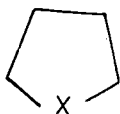
عدد الذرات في الحلقة	رمز يدل على حجم الحلقة	مقاطع تدل على الحالة القصوى من عدم التشبع	مقاطع تدل على الحالة القصوى من التشبع	في وجود الذرات الأخرى	في وجود الذرات الأخرى	في وجود الذرات الأخرى	في وجود الذرات الأخرى
٣	-ir-	-irine	-irene	-iridine	-irane		
٤	-et-	-ete	-ete	-etidine	-etane		
٥	-ol-	-ole	-ole	-olidine	-olane		
٦	-in-	-ine	-in		-ane		
٧	-ep-	-epine	-epin		-epane		
٨	-oc-	-ocine	-ocin		-ocane		
٩	-on-	-onine	-onin		-onane		
١٠	-ec-	-ecine	-ecin		-ecane		

١- يعبر عن الدرجة القصوى من التشبع بالمقطع pehydro

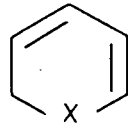
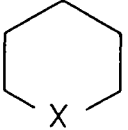
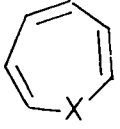
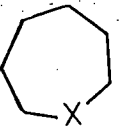
ومن الأمثلة التي توضح طريقة تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة:

أولاً: جدول ٢. يوضح أسماء بعض المركبات التي تكون مشبعة بصورة كاملة أو لديها الحد الأقصى من عدم التشبع.

جدول ٢. يبين تركيب وأسماء بعض المركبات غير المتجانسة والتي تحتوي على ذرة نتروجين أو أكسجين أو كبريت.

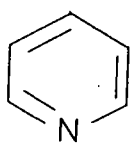
X = S	X = NH	X = O	تركيب الحلقة
thiirene	azirine	oxirene	
thiirane	aziridine	oxirane (ethylene oxide)	
thiete	*ب	oxete	
thietane	azetidine	oxetane (trimethylene oxide)	
thiole (thiophene)	azole (pyrrole)	oxole (furane)	
thiolane (tetrahydrothiole)	azolidine (pyrrolidine)	oxalane (tetrahydrofurane)	

تابع جدول ٢.

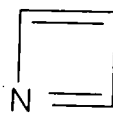
X =	X = NH	X = O	تركيب الحلقة
thiain	*ب	2-H-oxine 2-H-oxine ( $\alpha$ -pyrane)	
thiane	perhydrazine	oxane (tetrahydrooxine)	
thiaepin	azepine	oxepine	
thiaepane (perhydrothiaepin)	perhydroazepine	oxepane (perhydrooxepine)	

ثانياً: في حالة تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة المشبعة جزئياً فإننا نضع مقطع في مقدمة الاسم يدل على عدد ذرات الهيدروجين المستعملة في تشبعه كما هو موضح في جدول ٣.

\*ب: نجد في حالة وجود ذرة النتروجين في الحلقة الرباعية أو السداسية في حالتها القصوى من عدم التشبع يعني وجود رابطتين مضاعفتين في الحلقة الرباعية وثلاث روابط مضاعفة في الحلقة السداسية إحدى هذه الروابط تربط النتروجين بذرة الكربون المجاورة، وفي مثل هذا الوضع لا تحمل ذرة النتروجين أى ذرة هيدروجين. وهذان المركبان لهما الصيغ التالية:

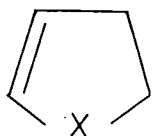
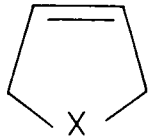
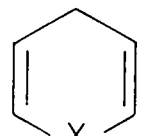
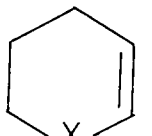


azine



azete

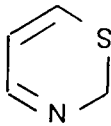
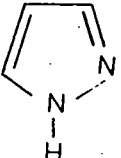
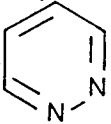
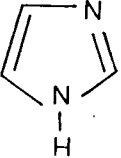
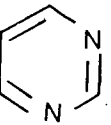
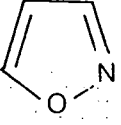
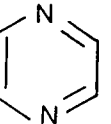
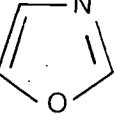
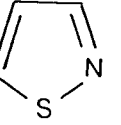
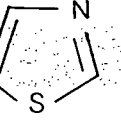
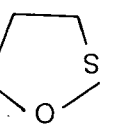
جدول ٣ . يوضح طريقة تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة المشعبة جزئياً (الذرة غير المتجانسة قد تكون أكسيجين أو نروجين أو كبريت).

X = S	X = NH	X = O	تركيب الحلقة
2,3-dihydrothiole (2,3-dihydrothiophene)	2,3-dihydrazole (2,3-dihydropyrrole)	2,3-dihydroxole (2,3-dihydrofuran)	
2,5-dihydrothiole (2,5-dihydrothiophene)	2,5-dihydrazole (2,5-dihydropyrrole)	2,5-dihydroxole (2,5-dihydrofuran)	
4,5-thioine	1,4-dihydrazine (1,4-dihydropyridine)	4-H-oxine ( $\gamma$ -pyrane)	
1,2,3,4-tetrahy-thian	1,2,3,4-tetrahydroa-dropyridine)	2,3,4-trihydroxine 2,3,4-trihydropyrane)	

ثالثاً: في حالة المركبات الحلقية التي تحتوي على أكثر من ذرة غير متجانسة من نوع واحد أو من نوعين مختلفين، فإن جدول ٤ يوضح بعض المركبات وأسماؤها.



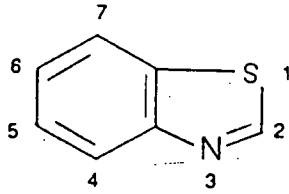
جدول ٤: يبين تركيب وأسماء بعض المركبات التي تحتوي على ذرتين غير متجانستين.

اسم المركب	تركيب الحلقة	C	اسم المركب	تركيب الحلقة	C
2H-1,3-thiazine		٨	1,2-diazole (pyrazole)		١
1,2-diazine (pyridiazine)		٩	1,3-diazole (imidazole)		٢
1,3-diazine (pyrimidine)		١٠	1,2-oxazole (isoxazole)		٢
1,4-diazine (pyrazine)		١١	1,3-oxazole (oxazole)		٤
			1,2-thiazole (isothiazole)		٥
			1,3-thiazole (thiazole)		٦
			1,2-oxothialane		٧

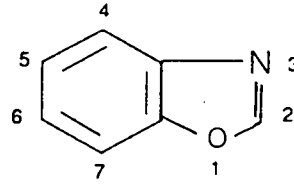
## ٢ - عديدة الحلقات

لتسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة عديدة الحلقات قواعد خاصة تختلف عن تلك المتبعة في تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة أحادية الحلقة.

أ - فعندما يوجد مركب مكون من حلقتين أو أكثر فإن المركب يُسمى باعتباره مشتقًا للحلقة التي تحمل الذرة غير المتجانسة أما اسم الحلقة الأخرى المرتبطة بها فيوضع كمقطع في بداية اسم المركب ككل مثال ذلك:



benzo-1,3-thiazole

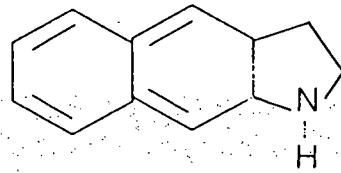


benzo-1,3-oxazole

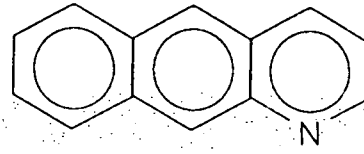
ب - عندما توجد ذرتان من النوع نفسه أو ذرتان من نوعين مختلفين في الحلقة فإننا عند تسمية تلك الحلقة نتبع الطريقة نفسها التي ذكرناها سابقاً عند تسمية المركبات الأحادية الحلقة.

ج - عند ترقيم تلك الحلقات يبدأ الترقيم من ذرة الأكسجين، ثم الكبريت، ثم النتروجين وإذا وجدت أكثر من ذرة في الحلقة فإن اتجاه الترقيم يجب أن يسير بحيث تأخذ الذرة غير المتجانسة الأخرى أصغر عدد ممكن، وكذلك المجاميع البديلة - إن وجدت - كما هو واضح من المثال السابق.

د - إذا وجد في المركب أكثر من حلقتين فإن الاسم البسيط الذي يضم أكبر عدد من تلك الحلقات والتي تكون من بينها الحلقة غير المتجانسة هو الذي يؤخذ على أساس أنه المركب الأم مثال ذلك:

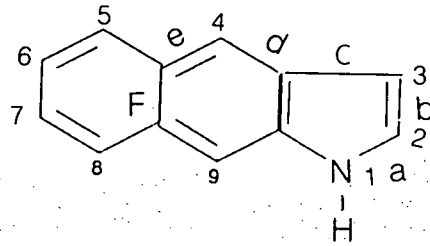


benzoindole



benzoquinoline

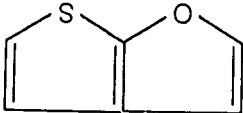
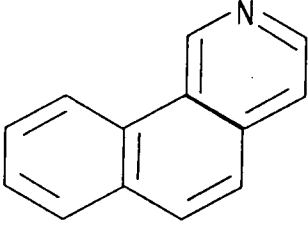
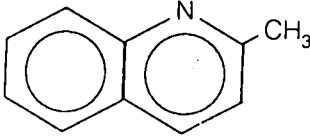
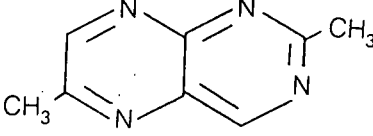
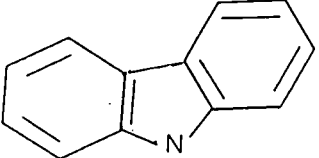
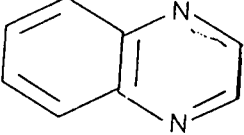
إلا أن التسمية بهذه الطريقة غير كافية وذلك لأن الاسم benzoindole لا يدل على صيغة واحدة من صيغ benzoindole ولذلك فإنه يجب علينا أن نعين موضع التحام الحلقة البنزينية بحلقة الأندول. وعليه فإن العادة جرت بأن ترقم أضلاع الحلقة بواسطة الحروف a, b, c, d. . وهكذا ابتداء من الضلع بين الذرتين ١، ٢ كما يتضح من المثال التالي:



وبذلك يُصبح اسم المركب هو benzo (f) indole ، وعلى العموم فإن جدول ٥ يوضح بعض المركبات غير المتجانسة عديدة الحلقات وأسمائها.

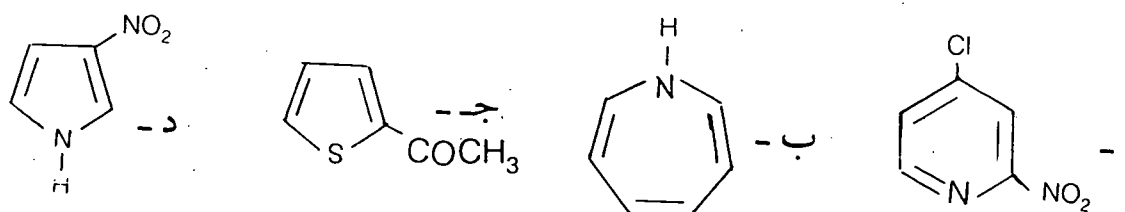
جدول ٥. يبين بعض المركبات غير المتجانسة عديدة الحلقات وأسمائها.

الاسم المشتق (الشائع)	تركيب المركب
benzopyrrole (Indole)	
benzo-1,3-diazole	

الاسم المشتق (الشائع)	تركيب المركب
thiene [2,3-b] furan	
benzo (f) isoquinoline	
2-methylquinoline	
2,6-dimethylpteridine	
carbazole	
quinoxaline	

أسئلة

س ١ - ضع اسماً نظامياً لكل من المركبات الآتية مستخدماً النظام الدولي لتسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة، واذكر الاسم الشائع إن وجد؟



س ٢ - ارسم الشكل التركيبي لكل من المركبات الآتية:

١ - ٢ - كلوربيرول 2-chloropyrrole

ب - ١ , ٢ , ٣ - ثلاثي أزول 1, 2, 3-triazole

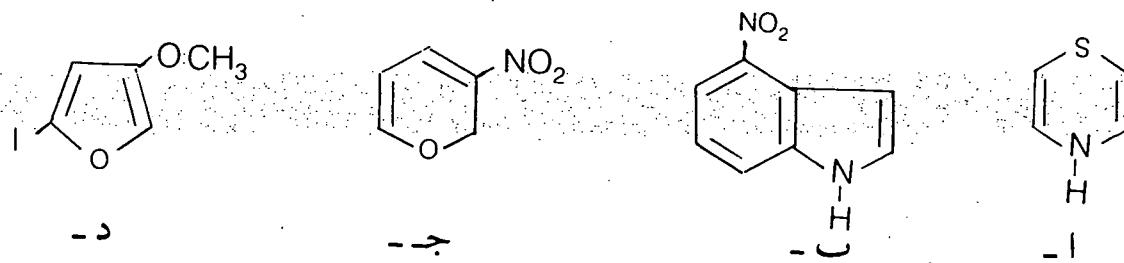
ج - ٢ - برومو - ٦ - ميثوكسي بيريدين 2-chloro-6-methoxypyridine

د - ١ , ٢ - ثيازول 1, 2-thiazole

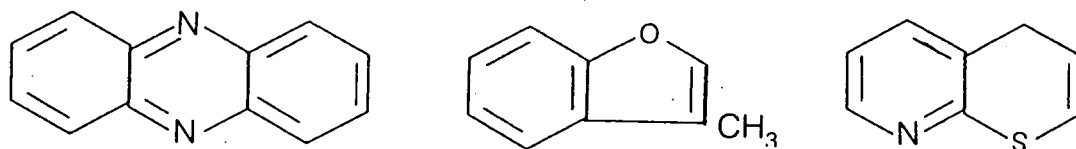
هـ - ١ , ٤ - ثنائي ازين 1,4-diazine

س ٣ - ما هي أوجه الاختلاف بين تسمية المركبات أحادية الحلقة التي تحتوي على ذرة واحدة غير متجانسة، وتلك التي تحتوي على ذرتين غير متجانستين سواء كانت من نوع واحد أو كانتا مختلفتين؟

س ٤ - اذكر أسماء المركبات الآتية:



س ٥ - وضح بالتفصيل كيف يمكنك وضع اسم نظامي لكل من المركبات الآتية؟

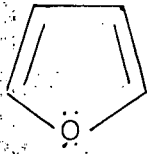


## الفصل العاشر

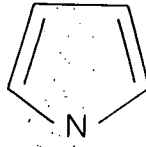
### الحلقات الخماسية ذات ذرة غير متجانسة

#### مقدمة

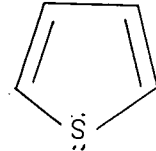
أهم هذه المركبات والتي سوف نتعرض لها بشيء من التفصيل هو الفيوران والبيرول والثيوفين. وهذه المركبات تشبه مركب البنتادايين الحلقي إلا أن مجموعة  $-CH_2-$  قد استبدلت بذرة غير متجانسة هي الأكسجين أو النتروجين أو الكبريت على التوالي. وهذه المركبات تتصف بالصفة الأروماتية على عكس البنتادايين. وهذه المركبات الصيغ العامة التالية:



furan



pyrrole



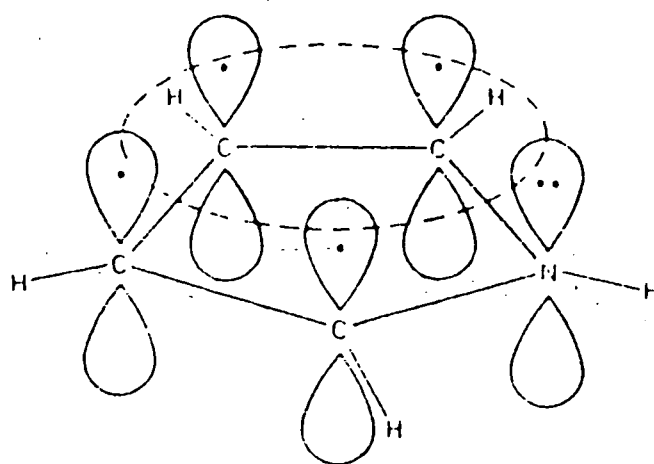
thiophene

ومن هذه الصيغ يتضح أن كل مركب يملك ست إلكترونات. ويظهر أن هناك تشابهاً كبيراً بين هذه المركبات، وهناك اختلافات كثيرة أيضاً. ولكي تتضح الصورة فإنه يجب أن ندرس تركيب هذه المركبات.

#### الصفة الأروماتية والتركيب Structure and Aromaticity

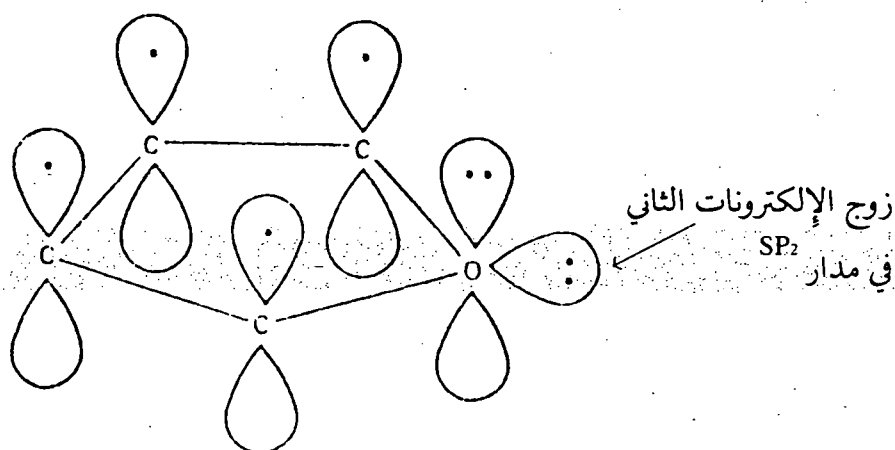
إن البيروول من حيث التركيب عبارة عن حلقة خماسية مستوية فيها تهجين كل من ذرات الكربون، وكذلك النتروجين عبارة عن  $SP^2$  وهذا يعني أن كل ذرة من ذرات الحلقة ترتبط بالذرة المجاورة لها في الحلقة برابطة سيجما  $\sigma$ .  $SP^2-SP^2$  وكل منها يرتبط بذرة هيدروجين برابطة سيجما  $\sigma$   $SP^2-S$  والمدار  $2 P_x$  المتبقي على كل ذرة يتداخل مع نظيره على

الذرة الأخرى لتكوين نظام باي  $\pi$ -system . وهذا المركب يُحَقِّق قاعدة هيكل  $(4n+2)$  والشكل (٦) يمثل تركيب البيرول .



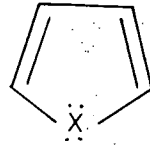
شكل ٦ . تركيب البيرول

أما تركيب الفيوران والثيوفين فهو مشابه لذلك الذي للبيرول إلا أن زوج الإلكترونات الحر الثاني على الذرة غير المتجانسة يشغل مدار  $SP^2$  الذي يقع في وضع متعامد مع السحابة الإلكترونية للحلقة، كما يتضح من الشكل (٧) :



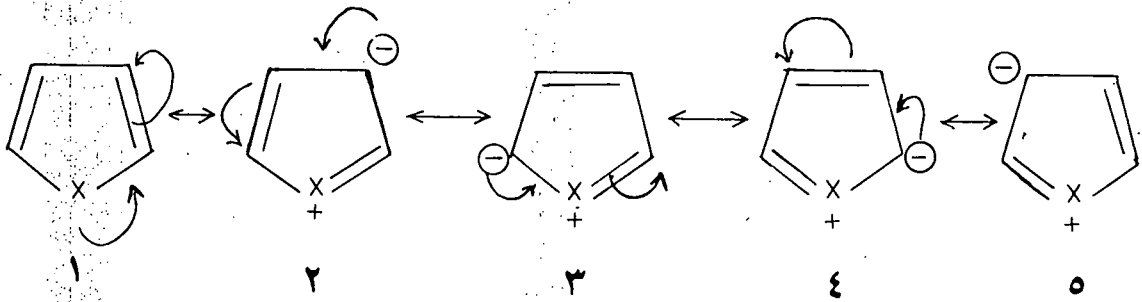
شكل ٧ . تركيب الفيوران

لكي يسهل شرح الصفة الأروماتية لهذه المركبات فإنه يمكن أن نكتب لها صيغة موحدة كالتالي :

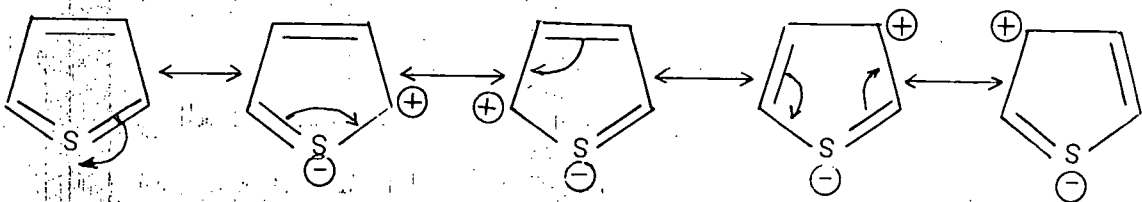


حيث  $X = \text{NH}$  أو  $\text{O}$  أو  $\text{S}$

يعتبر كل من البيرول والفيوران والثيوفين مركبات أروماتية بسبب أن كل مركب يملك ست إلكترونات متنقلة (لا موضعية) delocalized ومصدر هذه الإلكترونات كما سبق وأوضحنا آتى من أن كل ذرة كربون من ذرات الكربون الأربع لها تهجين من نوع  $sp^2$  وهذا يعني أن كلاً منها لديها مدار P يحوي إلكترونًا واحدًا. كما أن الذرة غير المتجانسة لديها إلكترونان حران يمكن أن تشارك بهما في تكون سحابة باى  $\pi$ -cloud. وحيث إن مدارات P في ذرات الكربون متشابهة من حيث الشكل والطاقة ومتوازية فإنها يمكن أن تتداخل مع بعضها البعض، وكذلك مع مدارات P في الذرة غير المتجانسة، وبذلك لا تستقر هذه الإلكترونات على ذرة واحدة، بل تبقى في حالة دوران مستمر على جميع ذرات الكربون والذرة غير المتجانسة مما يكسب هذه المركبات الصفة الأروماتية ويجعل لها عددًا من الصيغ التآرجحية المتشابهة والتي يمكن تمثيلها فيما يلي:



إلا أنه عندما تكون ذرة الكبريت هي الذرة غير المتجانسة أى في حالة الثيوفين فإنه بالإضافة إلى الصيغ التآرجحية السابقة يمكن له أن يقوم بنوع آخر من التآرجح ناتج عن استخدام ذرة الكبريت لمدارات 3d الفارغة كمدارات تكافؤ، وذلك لأن الفرق في الطاقة بين هذه المدارات ومدارات 3P صغير ويمكن تمثيل هذه الصيغ التآرجحية فيما يلي





وهذه الصيغ تكسب الثيوفين مزيداً من الاستقرار لا يتوافر لدى كل من البيرول والفيوران. وبذلك يتضح أن المركبات الثلاثة الفيوران والبيرول والثيوفين مركبات أروماتية إلا أن هذه الصفة تختلف من مركب إلى آخر تبعاً للسالبية الكهربية للذرة غير المتجانسة وإمكانية التآرجح التي يستطيع كل مركب أن يقوم بها. فإذا نظرنا إلى جدول (٦) نجد أن السالبية الكهربية للأكسجين أكبر من السالبية الكهربية للنيتروجين وهذه أكبر سالبية كهربية من الكبريت، وهذا يعني أن الأكسجين أكبر قدرة على بالكتروناته الحرة من النتروجين، والنتروجين أكبر قدرة على التمسك بالكتروناته الحرة من الكبريت، وهذا ينعكس على تكوين الصفة الأروماتية لكل منها. فكلما كان زوج الإلكترونات الحرة للذرة غير المتجانسة طليقاً كانت مشاركته في تكوين الصفة الأروماتية أكبر. وبمعنى آخر فإن كثافة السحابة الإلكترونية وبالتالي الصفة الأروماتية لهذه المركبات تتناسب تناسباً عكسياً مع السالبية الكهربية للذرة غير المتجانسة.

جدول ٦ - يبين كهروسالبية بعض العناصر

العنصر	الكهروسالبية
O	٣,٥
N	٣,٠
S	٢,٥

من ذلك كله نستطيع أن نستنتج أنه يمكن ترتيب هذه المركبات حسب خصيتها الأروماتية وطاقاتها التآرجحية كالتالي:

الخاصية الأروماتية  $\text{thiophene} > \text{pyrrole} > \text{furan}$

طاقة التآرجح  $٢٣ \text{ ك سعر} / \text{للجزيء} > ٢٤ \text{ ك سعر} / \text{للجزيء} > ٣٠ \text{ ك سعر} / \text{للجزيء}$  على التوالي.

وعلى العموم فقد تم التأكد من الصفات الأروماتية لهذه المركبات من دراسة الخواص الفيزيائية لها مثل قياس أطوال الروابط والعزم القطبي وطاقات التآرجح لهذه

المركبات ومشتقاتها المشبعة . والجدير بالذكر أنه قد تم التعرض للتأرجح ، وسوف نتعرض هنا لدراسة كل من أطوال الروابط والعزم القطبي .

### ١ - أطوال الروابط

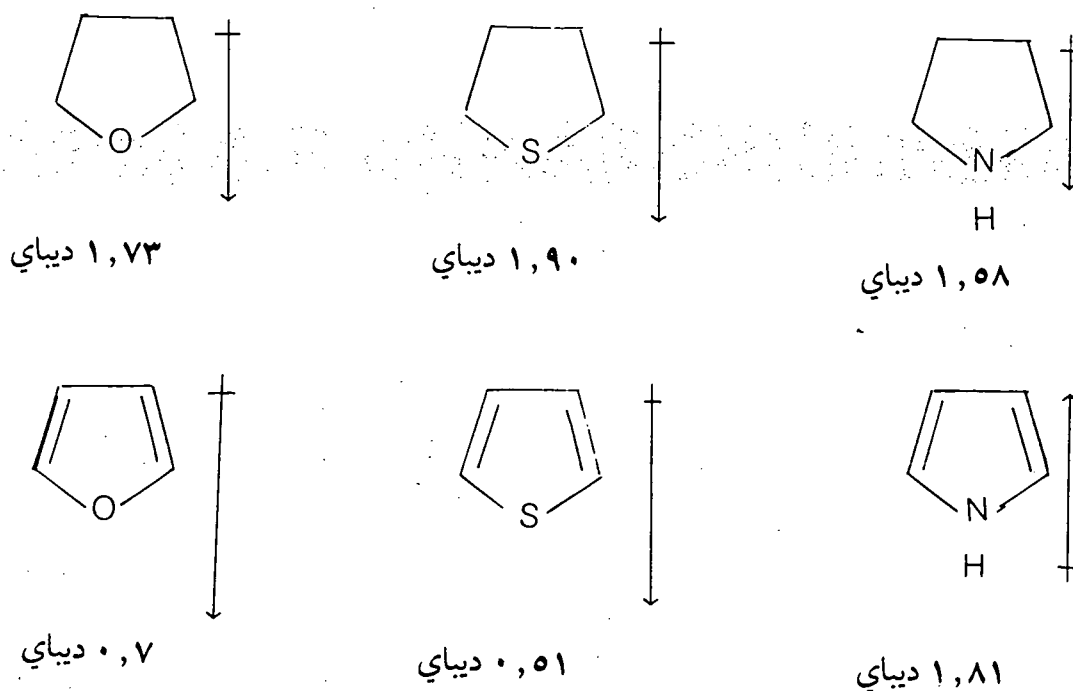
لقد أثبتت القياسات المختلفة أن أطوال الروابط في كل من الفيوران والبيرول والثيوفين هي وسط بين أطوال الروابط الأحادية والمزدوجة سواء بين ذرات الكربون، أو ذات الكربون والذرة غير المتجانسة، وهذا يشير إلى أنها مركبات أروماتية . ويبين جدول (٧) أطوال الروابط لكل من الفيوران والبيرول والثيوفين، وكذلك مشتقاتها المشبعة

جدول ٧ . يبين أطوال الروابط في المركبات غير المتجانسة خماسية الحلقة

أطوال الروابط بالانجستروم			اسم المركب
$C_3-C_4$	$C_2-C_3$	$C_2-X$	
١,٤٣	١,٣٦	١,٣٦	الفيوران
١,٥٤	١,٥٤	١,٤٣	التتراهيدروفيوران
١,٤٧	١,٣٧	١,٣٨	البيرول
١,٥٤	١,٥٤	١,٤٧	تتراهيدروبيرول
١,٤٢	١,٣٧	١,٧١	الثيوفين
١,٥٤	١,٥٤	١,٨٢	التتراهيدروثيوفين

### ٢ - العزم القطبي

تعتبر ثوابت العزم القطبي من الدلائل المهمة على وجود الصيغ التأرجحية وخصوصاً تلك التي تحمل شحنات منفصلة (انظر الصيغ التأرجحية ٢، ٣، ٤، ٥) ويمكن توضيح هذه الثوابت على النحو التالي، ويعبر عن تلك الثوابت بالديباي deby .



وقد أظهرت دراسة العزم القطبي للبيروول الذي يحمل مجاميع بديلة أن اتجاهه في البيروول هو عكس اتجاهه في التتراهيدروبيروول. كما أثبتت دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي NMR أن الذرة غير المتجانسة هي الطرف السالب للقطب في كل من الفيوران والثيوفين. وبما أن العزم القطبي لهذين المركبين أصغر من ذلك الذي لمشتقاتها المشبعة. . tetrahydro فإن الصيغ الأروماتية التي تحمل شحنات منفصلة (صيغ ٢، ٣، ٤، ٥) لا بد وأن يكون تأثيرها معاكساً للتأثير الحث inductive effect للذرة غير المتجانسة.

وبعد هذه الدراسة عن الصفة الأروماتية والتركيب يمكن أن نقوم بدراسة مختصرة تتضمن طرق التحضير والخواص الفيزيائية والكيميائية وأهم التفاعلات وملخصاً عن المنتجات الطبيعية ذات العلاقة بكل حلقة من الحلقات التي تشمل الفيوران والبيروول والثيوفين.

### أولاً : الفيوران Furan

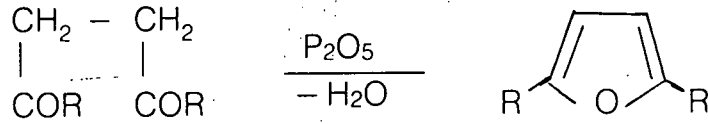
اكتشف الفيوران ومشتقاته في القرن الثامن عشر، وهو يوجد في قِطْران الخشب. وهو سائل عديم اللون يَغلي عند ٣١ - ٣٦ م° وتشته رائحته رائحة الكلورفورم، وهو

شحيح الذوبان في الماء إلا أنه يمتزج مع أغلب المذيبات العضوية. ومن أهم خواصه أنه مركب أروماتي يقوم بكثير من التفاعلات التي تقوم بها المركبات الأروماتية.

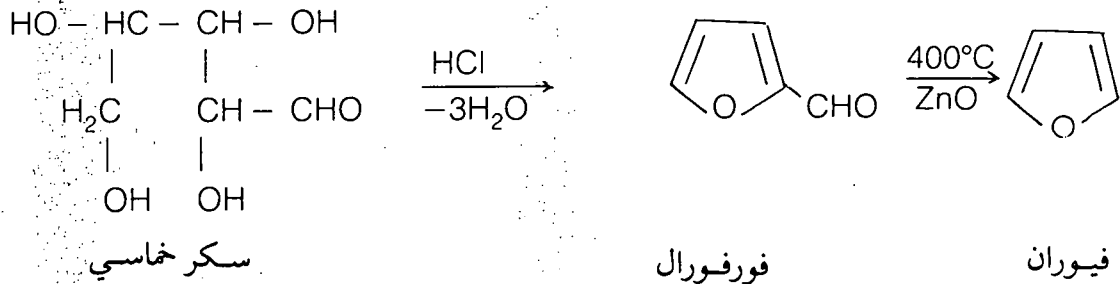
### طرق تحضير الفيروانات Furan Preparations

من أهم الطرق المتبعة في تحضير الفيوران ما يلي:

١ - نزع الماء من المركبات التي تحتوي على ١, ٤- ثنائي مجموعة الكربونيل سواء كانت مجموعة الكربونيل ثنائي كيتون أو ثنائي ألدهيد أو ثنائي إستر أو خليطاً منهما وذلك بواسطة عامل نازع للماء مثل خامس أكسيد الفسفور.



٢ - يمكن تحضير الفيوران من معاملة نخالة الذرة أو الأرز بحمض كلوريد الهيدروجين (HCl) مع التسخين حيث يتم نزع الماء من السكر الخماسي الذي تحتوي عليه النخالة، ونحصل على فورفورال والذي يمكن تحويله إلى الفيوران عن طريق نزع مجموعة الألدهيد منه بواسطة الحرارة العالية، ووجود عام مساعد مثل أكسيد الزنك.

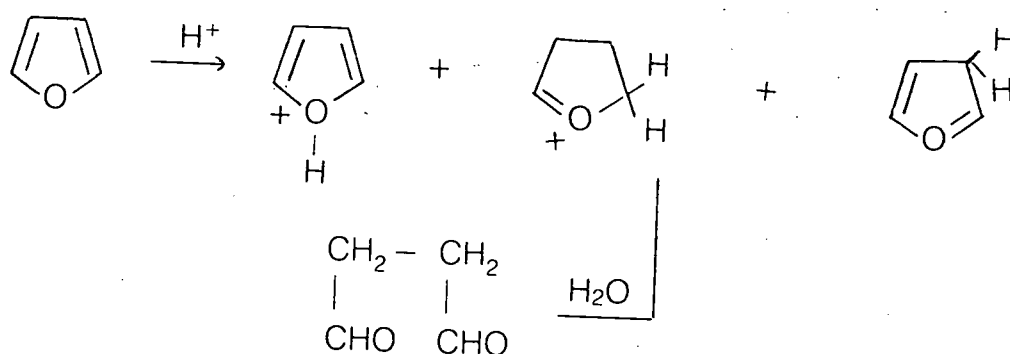


### الخواص الكيميائية

يقوم الفيوران بمجموعة من التفاعلات الكيميائية تحت ظروف مختلفة يمكن أن نذكر منها.

### ١ - تأثير الحموض

حلقة الفيوران تفتح بسهولة إذا تعرضت لوسط حمضي مركز، وهذا يشبه التحلل المائي في وسط حمض للإينول إيثر. ويتم ذلك من خلال تفاعل بروتون الحمض مع حلقة الفيوران حيث ينضم البروتون إلى زوج الإلكترونات الحر على ذرة الأكسجين أو يضاف إلى موضع ٢ أو ٣ كما يتبين من المعادلة التالية:

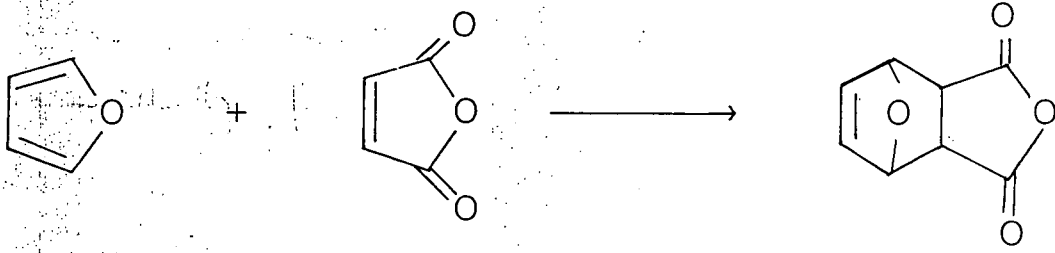


ومن ذلك يتضح أنه إذا انضم البروتون إلى موضع ٢ فإنه في الوسط المائي يتم انفتاح الحلقة إلى مركب ١, ٤- مجموعة الكربونيل كما هو واضح من المعادلة السابقة. وعلى أية حال فإن حموض لويس تؤدي إلى النتيجة نفسها.

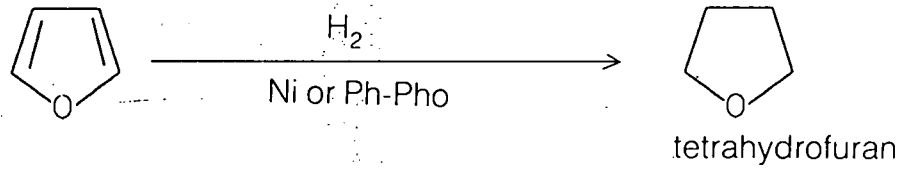
أما إذا تعرض الفيوران إلى حمض مخفف لمدة طويلة فإن ذلك يؤدي إلى تبلمره والحصول على جزيء ثلاثي الوحدة trimer.

### ٢ - تفاعلات الإضافة

١- تفاعل ديلز - الدر Diels-Alder Reaction : حيث إن ذرة الأكسجين ذات كهروسالبية عالية. وبالتالي تجعل الصفة الأروماتية للفيوران قليلة. وذلك بسبب شح مشاركة الزوج الحر في الأكسجين في تكوين تلك الصفة. فإن الفيوران يتصرف وكأنه ١, ٣- داين 1,3-diene وعليه فإنه يمكن أن يقوم بتفاعل ديلز - أدر بكل سهولة على العكس من البيروول والثيوفين.



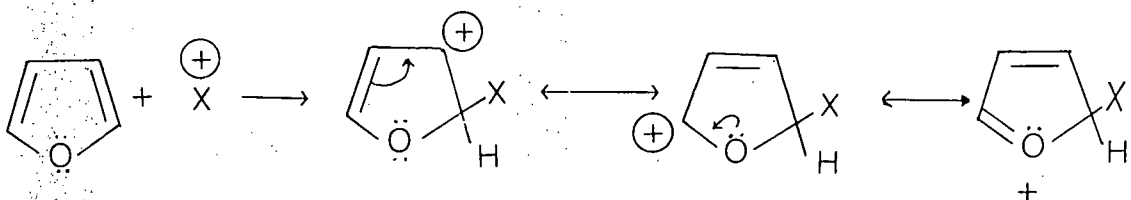
ب- الاختزال : يمكن اختزال حلقة الفيوران بواسطة الهيدروجين ووجود عامل مساعد إلى التتراهيدرو فيوران والذي له أهمية كبيرة حيث يستعمل كمذيب لكثير من التفاعلات الكيميائية ويرمز له بالرمز THF .



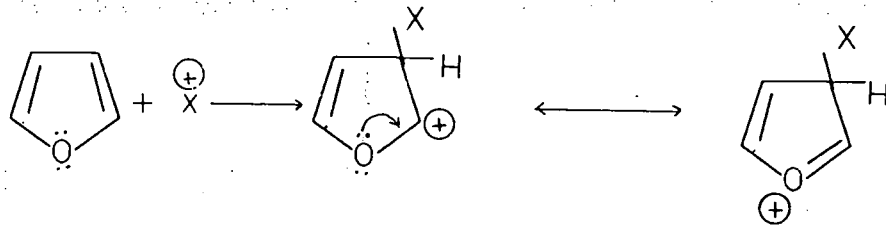
### ٣ - تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية Electrophilic Substitution

من مراجعة الصيغ التآرجحية للفيوران نجد أن الكثافة الإلكترونية تكون أعلى ما يمكن عند موضعي ٢ و ٥ ، وأقل ما يمكن عند موضعي ٣ و ٤ ، ولذلك فإن تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية تفضل موضعي ٢ و ٥ على موضعي ٣ و ٤ ويدعم هذا القول أن أيون الكربونيوم الناشيء عن الهجوم الإلكتروفيلي يملك ثلاث صيغ تآرجحية إذا تم الهجوم عند موضعي ٢ أو ٥ وصيغتين تآرجحيتين إذا تم الهجوم عند موضعي ٣ أو ٤ كما يتبين مع الصيغ التالية .

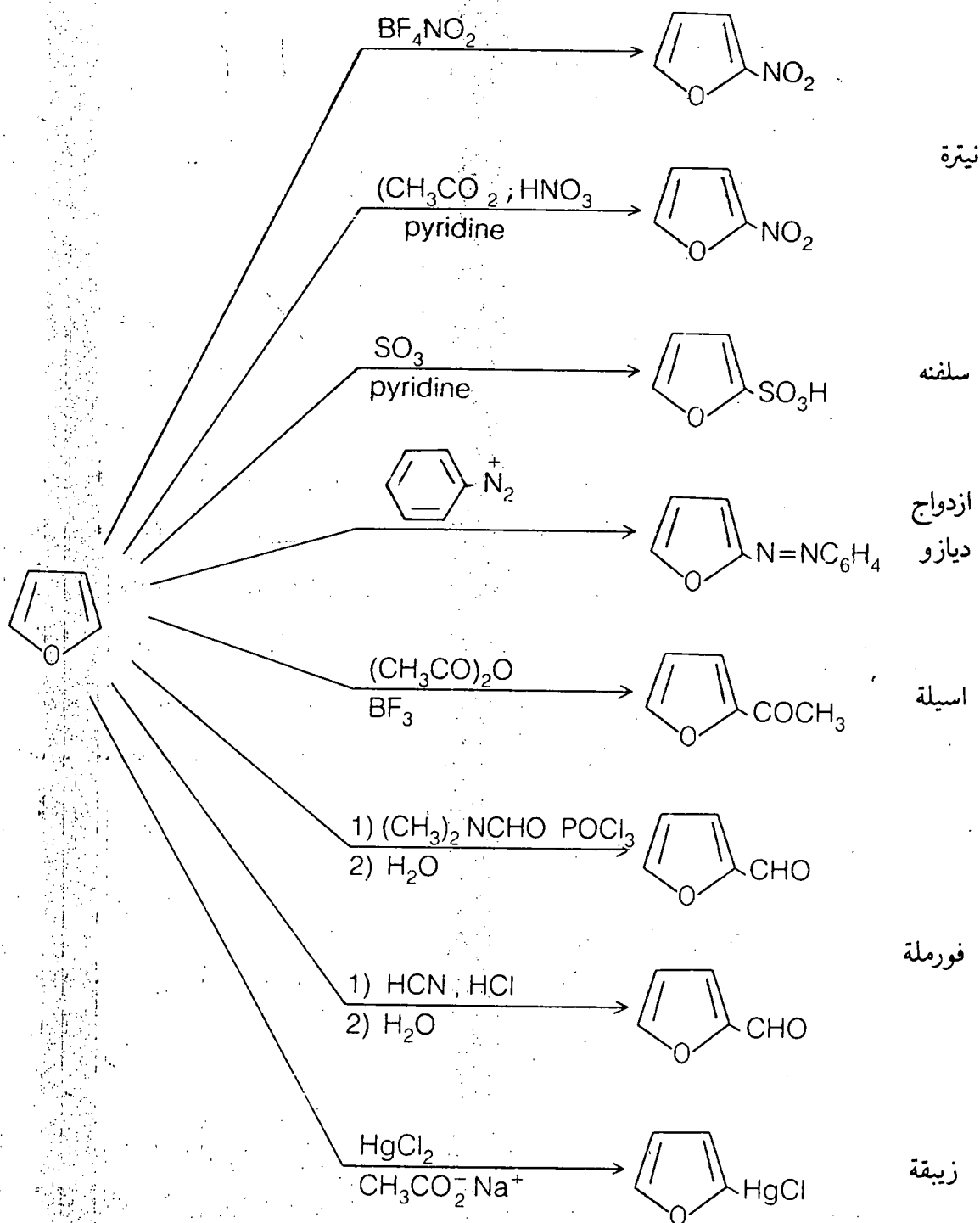
أ - إذا تمت عملية الاستبدال الإلكتروفيلية عند موضعي ٢ أو ٥ فإن الحالة المتوسطة تأخذ الصيغ التآرجحية التالية :



ب - إذا تمت عملية الاستبدال الإلكتروفيلية عند موضعي ٣ أو ٤ فإن الحالة المتوسطة تملك الصيغ التآرجحية التالية:

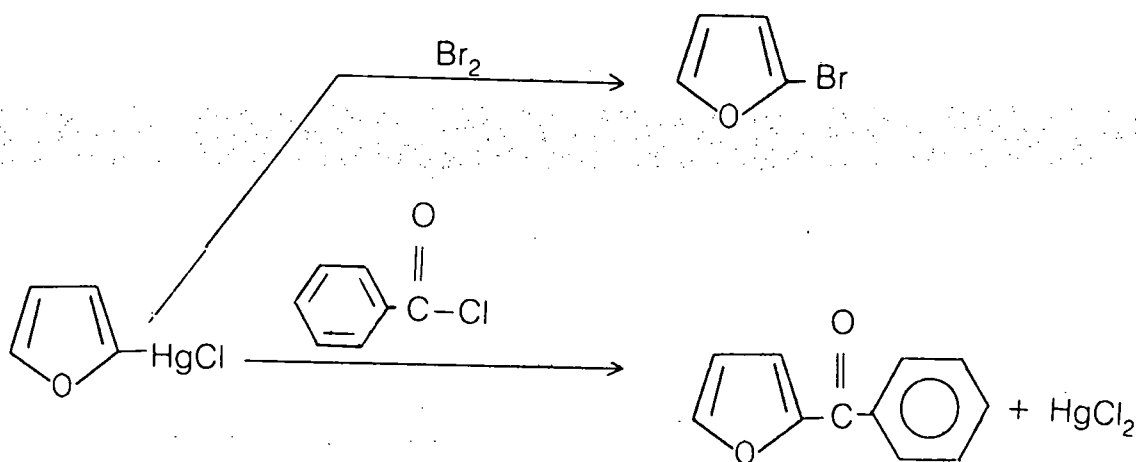


وعلى أية حال فإن أهم تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية التي تتم مع الفيوران هي النيترة والسلفنة، الأسيلة، والهلجنة والفيوران ذو فعالية شديدة تجاه الكثير من هذه التفاعلات، ولذلك فإنه يحتاج إلى ظروف هادئة، ويمكن أن نلخص تلك التفاعلات فيما يلي:



ومن المركب الناتج الأخير يمكن أن نحصل على عدد من المشتقات الأخرى للفيوران، والتي لا يمكن الحصول عليها بطريقة مباشرة. فعلى سبيل المثال يمكن أن نحصل على مشتق هالوجيني أو أن نقوم بعملية أسيلة أو غيرها من التفاعلات التي لا تتم بصورة مباشرة على حلقة الفيوران كما يلي:



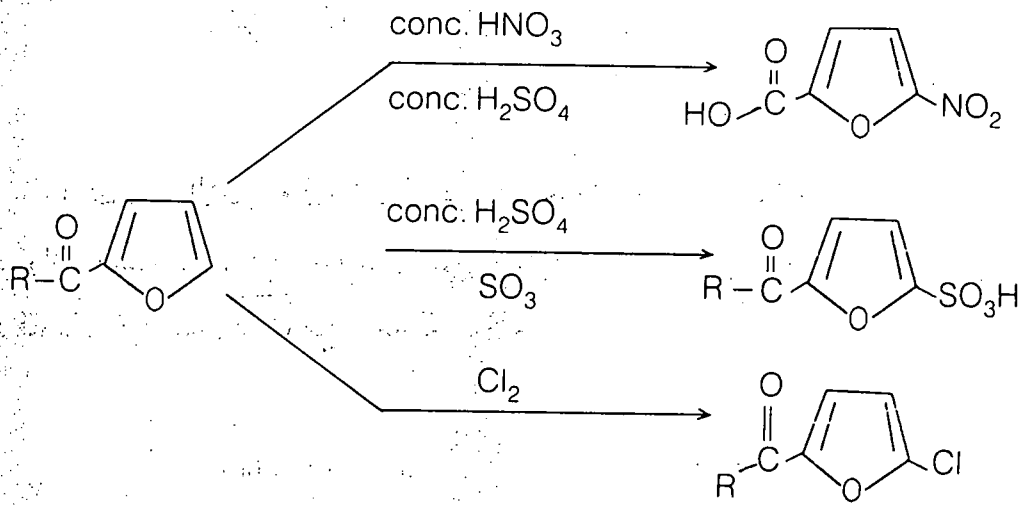


ويمكن ملاحظة أن ظروف تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية قد روعي فيها أن تكون هادئة ولا تستعمل فيها الظروف نفسها المطبقة في حالة البنزين. فعلى سبيل المثال إن النيترة والسلفنة لا تتم إلا في غياب الحموض المركزة والمستعملة في مثل هذه التفاعلات وذلك أن حلقة الفيوران إما أن تفتح أو تتبلر في وجود الحموض المركزة. كما يمكن استنتاج أن استعمال كواشف معتدلة الفعالية ووفائها بالغرض يدل على أن حلقة الفيوران فعالية شديدة تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية بالمقارنة مع البنزين في تفاعلاته المشابهة.

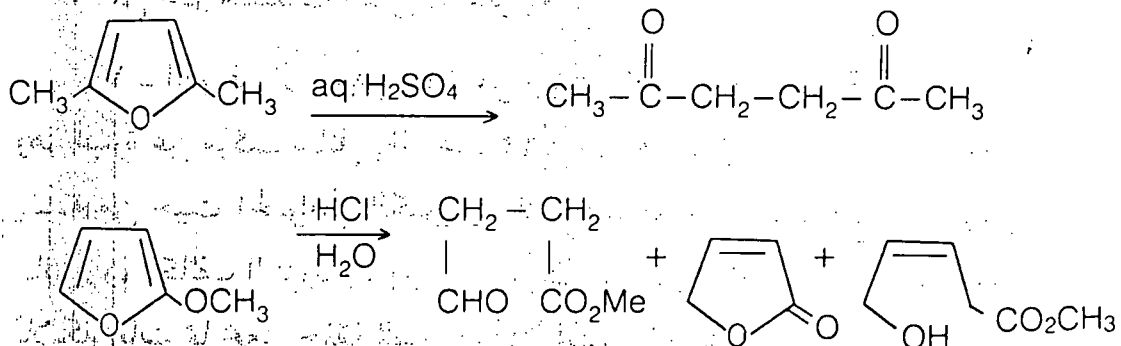
هذا بالنسبة لحلقة الفيوران التي لا تحمل مجاميع بديلة، أما إذا كانت حلقة الفيوران تحمل مجاميع بديلة فإن ذلك يؤثر على تفاعلاتها بطريقتين حسب نوع المجموعة البديلة.

١ - المجاميع الساحبة للإلكترونات: بصفة عامة فإن وجود المجموعات الساحبة للإلكترونات كمجموعات بديلة على الفيوران مثل مجموعات النترو والهالوجين والأسيل والسيانيد وغيرها يزيد من ثباته، وذلك بسبب أن تلك المجاميع تقوم بسحب الإلكترونات من الحلقة مما يجعل الحلقة تضغط على ذرة الأكسجين بسحب زوجها الإلكتروني الحر لتعوض النقص الحاصل. وهذا يعني مشاركة أكبر من قبل الأكسجين في تكوين الصفة الأروماتية للفيوران أي أن حركة التآرجح تصبح أفضل مما كانت عليه

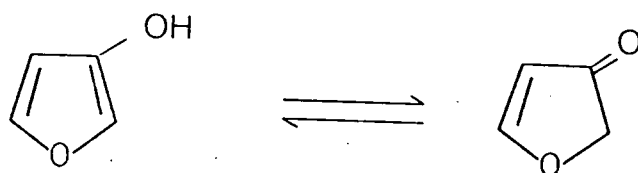
وهذا يجعل الحلقة أكثر استقراراً وأكثر صفة أروماتية وبالتالي أكثر مقاومة للحموض .  
 وخير مثال على ذلك أن نيترة أو سلفنة أو هلجنة مشتق الفيوران الذي يحمل مجموعة  
 ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة النترو أو الهالوجين ، وكذلك مجموعة الكربونيل يمكن  
 أن تتم تحت ظروف مماثلة لتلك التي تتم فيها هذه التفاعلات مع البنزين . كما يتبين ذلك  
 من المعادلات الآتية :



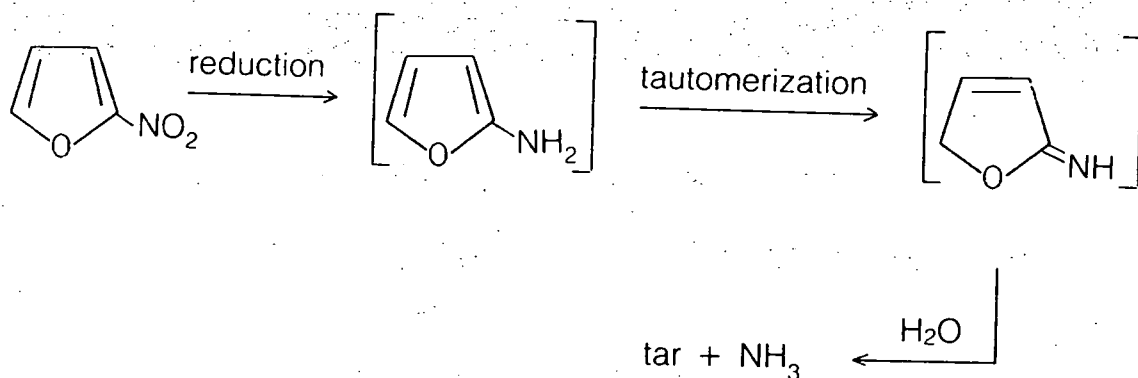
ب - المجاميع المعطية للإلكترونات : لقد أثبتت التفاعلات الإلكتروفيلية المختلفة التي أجريت على حلقة الفيوران التي تحمل مجاميع معطية للإلكترونات مثل المجموعات الألكيلية والأمينية والهيدروكسيلية وغيرها من المجاميع المعطية للإلكترونات أن هذه المجاميع تقلل من استقرار الحلقة بسبب زيادة الكثافة الإلكترونية عليها ، وبالتالي زيادة قاعدية ذرة الأكسجين ، وهذا يقلل من عملية التآرجح مما يزيد من حساسية حلقة الفيوران تجاه الحموض والكواشف الإلكتروفيلية الأخرى ، ومن الأمثلة على ذلك التفاعلات التالية :



ومن ناحية أخرى فإن المجموعات المعطية للإلكترونات التي تحمل هيدروجيناً نشيظاً مثل مجموعة الهيدروكسيد أو الأمين لا يمكن أن توجد على حلقة الفيوران إلا تحت ظروف خاصة، وذلك لأن عملية النزوح البروتوني tautomerization تحدث بكل سهولة مما يجعل المركب يتحول إلى مشتق كربونيلي في حالة مجموعة الهيدروكسيد ومثال ذلك:



أما مجموعة الأمين فإن ما يدلّ على ما يحدث عند وجودها هو اختزال مركب ٢- نتروفيوران حيث لا يمكن الحصول على مشتق ٢- أمينوفيوران بل نحصل على نشادر ومواد قارية، كما يتبين ذلك من المعادلة التالية:

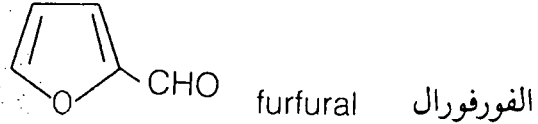


### مشتقات الفيوران

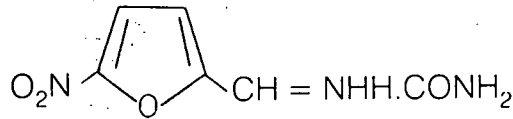
من أهم مشتقات الفيوران المعروفة:

١ - الفورفورال: وهو عبارة عن فيوران يحتوي على مجموعة ألدهيد في موضع ٢- وهو عبارة عن مركب سائل يغلي عند ١٦٢°م، وقد سبق التعرض لطريقة تحضيره، وهو يشبه من حيث الخواص الكيميائية البنزالدهيد حيث يستطيع أن يقوم بتفاعلات كانيزارو، تكاثف البنزوين، بيركن، كليزن. وذلك أن مجموعة الألدهيد مجموعة ساحبة للإلكترونات مما يجعل حلقة الفيوران أكثر استقراراً وأكثر أروماتية.

والجدير بالذكر إن لهذا المركب أهمية صناعية، حيث يستعمل في صناعة الأصباغ والبلاستيك وكمذيب في صناعة المطاط ومعامل تكرير البترول.

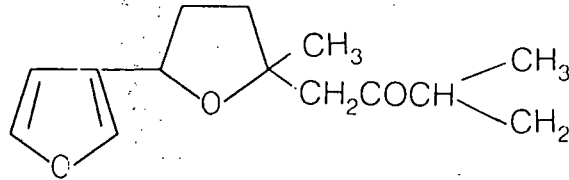


٢ - من المركبات التي توجد في الطبيعة وذات العلاقة بالفوران ٥- نيتروفورفورال نصف كاربازون 5-nitrofurfural semicarbazone والذي يستعمل كمضاد للبكتيريا.



5-nitrofurfural semicarbazone

ويشبه هذا المركب في خواصه الحيوية مركب furacin والذي له الشكل التالي :



ثانياً : البيروول Pyrrole

يوجد البيروول وبعض مشتقاته بكميات قليلة في زيت العظام، وكذلك قطران الفحم بالإضافة إلى الكثير من النباتات والحيوانات المنتشرة في الطبيعة مثل وجوده في كلوروفل النبات هيموجلوبين الدم، ولذلك فإن للبيروول ومشتقاته أهمية حيوية كبيرة.

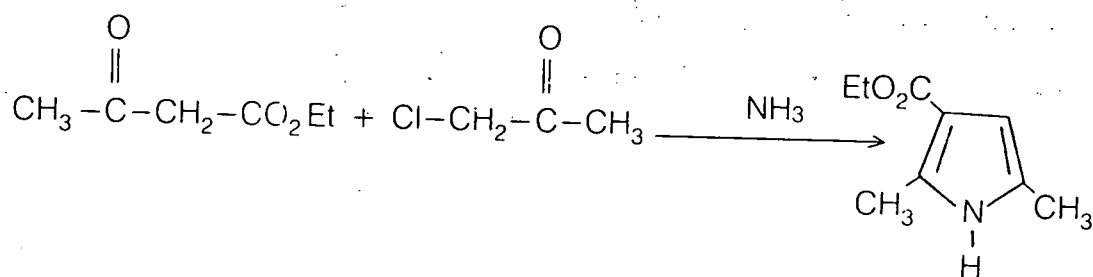
والبيروول مادة عديمة اللون تغلي عند درجة حرارة ١٢٩°م، وله رائحة تشبه رائحة الكلوروفورم، وله قابلية الامتزاج مع أغلب المذيبات العضوية، ويذوب بنسبة قليلة في الماء. هذا بالإضافة إلى أن للبيروول صفات حامضية وقاعدية ضعيفة وقد سبق وأن شرحنا صفاته الأروماتية بالتفصيل.

### طرق تحضير البيروول Pyrrrole Preparation

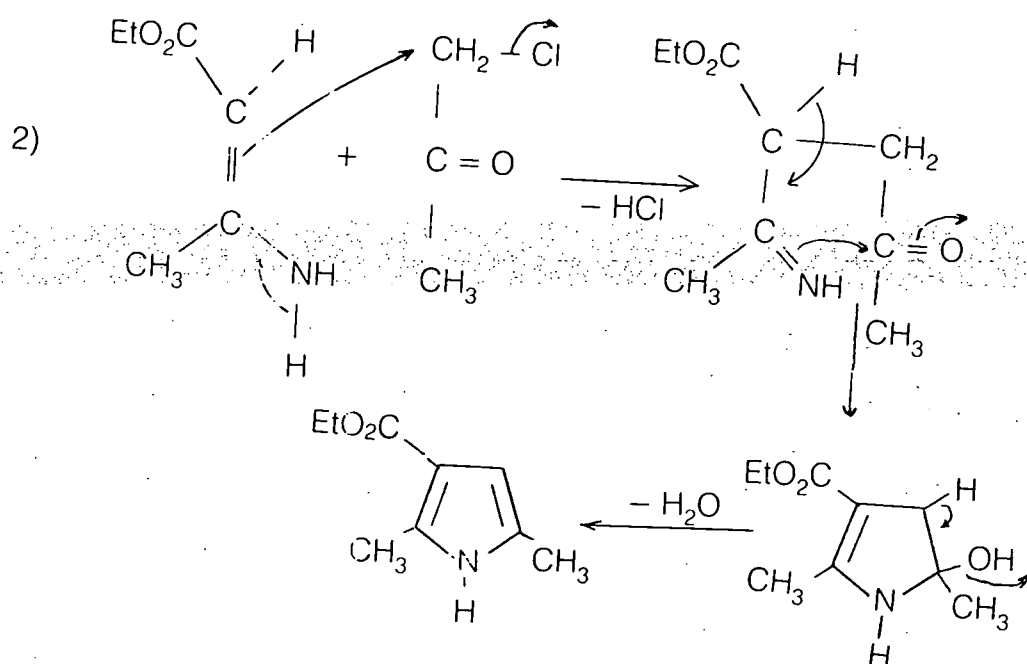
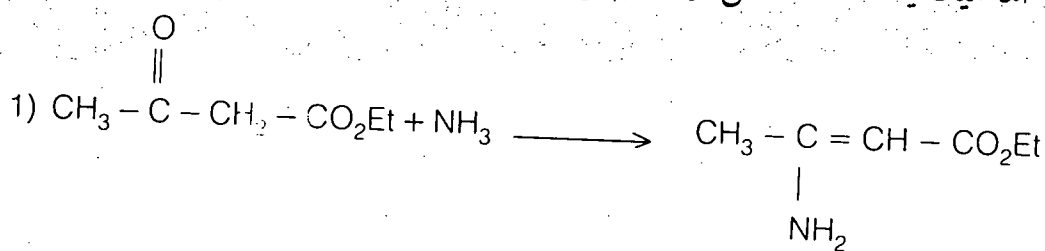
هناك عدة طرق تستخدم لتحضير البيروول ومشتقاته نذكر منها:

#### ١ - طريقة هانتز

هذه الطريقة تعتمد على تكاثف بيتاكتيوأستر والأمونيا أو أي أمين أولي في وجود كلورواستون كما يتضح ذلك من المعادلة التالية:



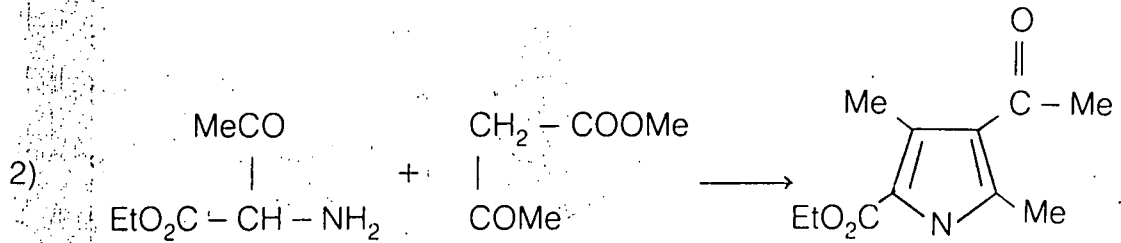
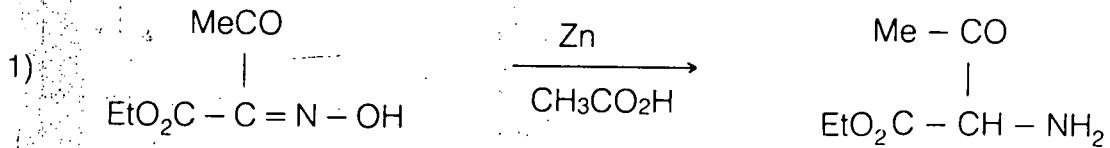
أما ميكانية هذا التفاعل فإنه يمكن تلخيصها بالخطوات التالية:



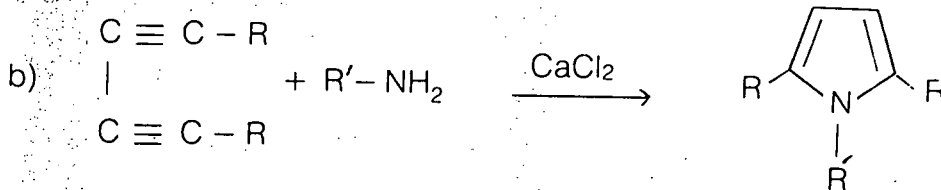
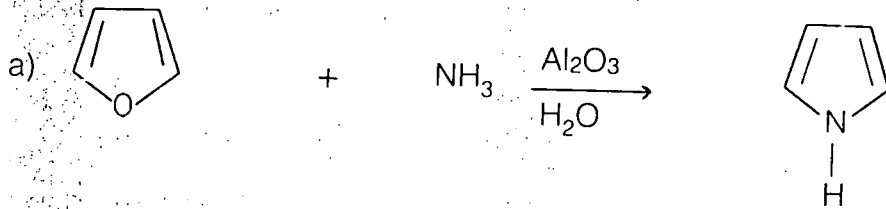
ويتكون بالإضافة إلى البيروول كمية قليلة جداً من الفيوران مما يجد من استخدام هذه الطريقة.

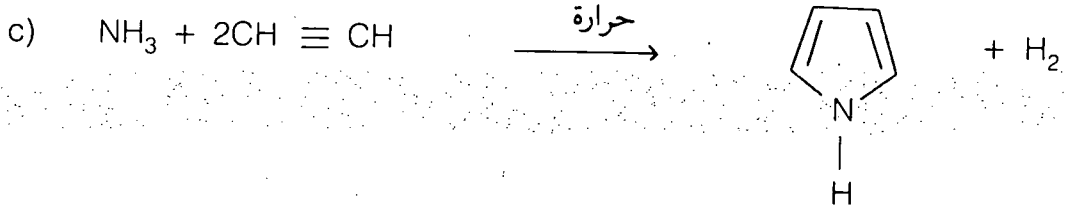
### ٢ - طريقة نور Knorr Method

هذه من أهم الطرق المستخدمة في تحضير البيروولات وتعتمد على تكاثف ألفا - أمينوكيتون مع كيتون لديه مجموعة ميثلين نشطة وفي وجود حمض الخل. ويحضر المركب الأول وهو ألفا - أمينوكيتون في موضع التفاعل وذلك عن طريق اختزال الأوكسيم المطابق بواسطة الخارصين. وذلك لمنع تكاثف ألفا - أمينوكيتون مع نفسه.



### ٣ - من الطرق الأخرى المستخدمة في تحضير البيروول



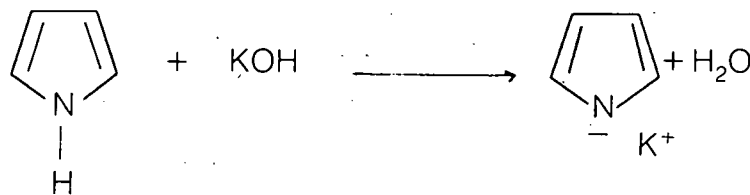


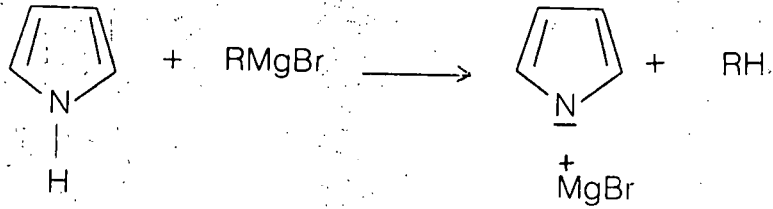
## الخواص الكيميائية

سبق وأن تعرضنا لصفات البيروول الأروماتية بالتفصيل، وذكرنا أنه نتيجة لهذه الصفات فإن البيروول يقوم بعدد كبير من التفاعلات أهمها تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية بالإضافة إلى تفاعلات الإضافة وغيرها.

والبيروول له خواص قاعدية وحامضية ضعيفة. فالبيروول يعتبر قاعدة ضعيفة جداً وذلك بسبب اشتراك زوج الإلكترونات الحرّ على ذرة النيتروجين في تكوين الصفة الأروماتية للبيروول مما يجعلها مشغولة عن استقبال بروتونات الحموض. ولذلك فإن البيروول في الوسط الحمضي المخفف يقوم بضم البروتونات إلى موضعي ٢ أو ٣ وهذا الكاتيون الناتج أكثر ثباتاً من ضم البروتون إلى ذرة النيتروجين في البيروول. أما في الوسط الحمضي المركز فإن البيروول يحصل له بلمرة. أما تفاعلات دييلز-ألدرف فإن البيروول نفسه لا يقوم بها، وذلك لخواصه الأروماتية، ولكنه بدلاً من ذلك يقوم بتفاعلات إضافة من نوع تفاعل مايكل Michael addition reaction. ويستثنى من ذلك البيروول الذي يحمل مجاميع بديلة تؤهله لكي يكون داين ممتازاً لتفاعل دييلز-ألدرف مثل المجاميع المعطية للإلكترونات. وكذلك عندما توجد مجموعة ساحبه للإلكترونات مرتبطة بذرة النيتروجين.

أما من حيث صفاته الحامضية الضعيفة فإن هذا يتضح عند معالجته بواسطة هيدروكسيد المعادن القلوية أو بواسطة مركب جرينارد حيث نحصل على الأملاح أو المركبات العضوية المعدنية المطابقة كما يتضح من المعادلات الآتية:

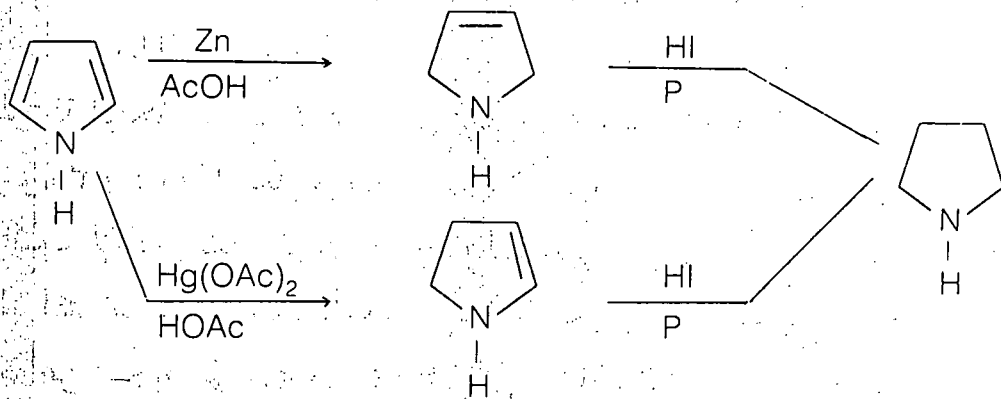




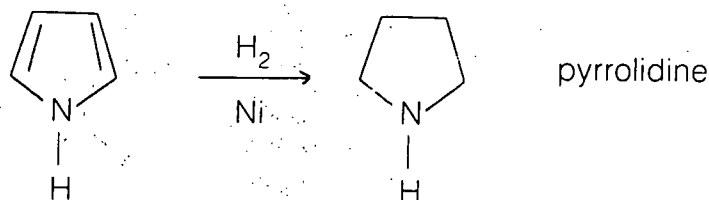
ومن أهم التفاعلات التي يقوم بها البيروول:

### ١ - تفاعلات الإضافة Addition Reaction

يمكن أن يضاف الهيدروجين للبيروول وبذلك يتم اختزاله بصورة جزئية إلى ٢, ٥ - ثنائي هيدروبيروول 2,5-dihydropyrrole وذلك باستخدام الحارصين في وسط من حمض الخل أو بواسطة خلاات الزئبق في وسط من حمض الخل إلى ٤, ٥ - ثنائي هيدروبيروول كما يلي والمركبان السابقان يمكن اختزالهما إلى البيروولدين بواسطة يوديد الهيدروجين بوجود الفسفور الأحمر.

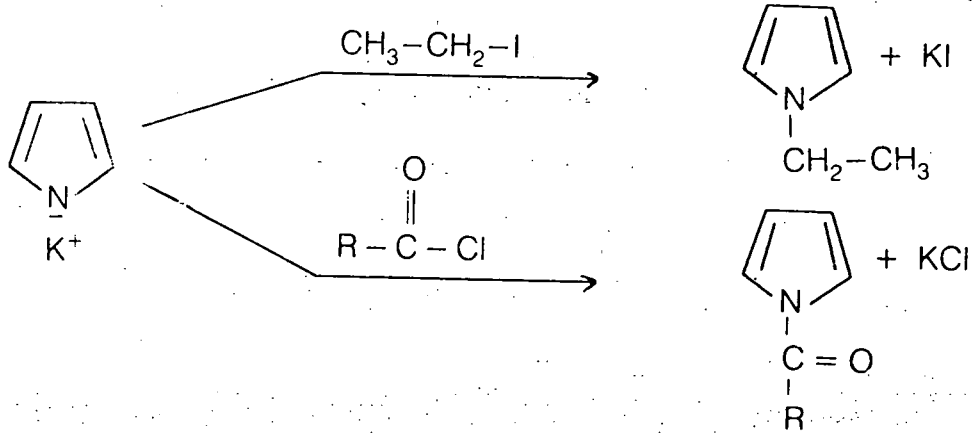


ومن جهة أخرى يمكن اختزال البيروول مباشرة إلى البيروولدين بواسطة الهيدروجين في وجود النيكل.





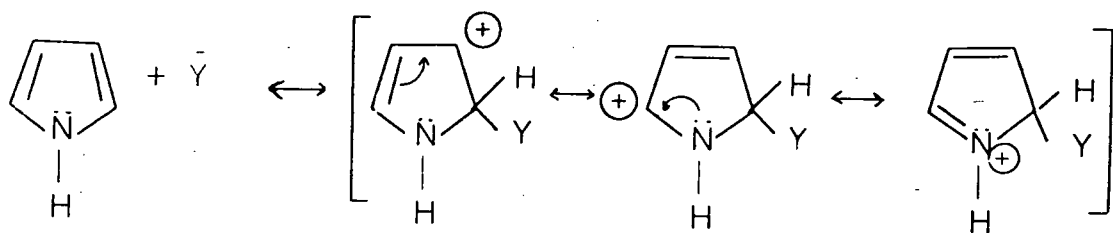
أما أملاح البيروول والتي تتكون نتيجة تفاعل البيروول كحمض مع المعادن النشيطة أو هيدروكسيداتهما فإنها يمكن أن تقوم بالتفاعل مع هاليدات الإثيل أو كلوريدات الحموض اللامائية لتعطي استبدالاً على ذرة النروجين عند درجة الحرارة المنخفضة. أما عند درجة الحرارة العالية فإن الاستبدال يتم عند موضع ٢- وذلك ينتج عن تحول موضعي.



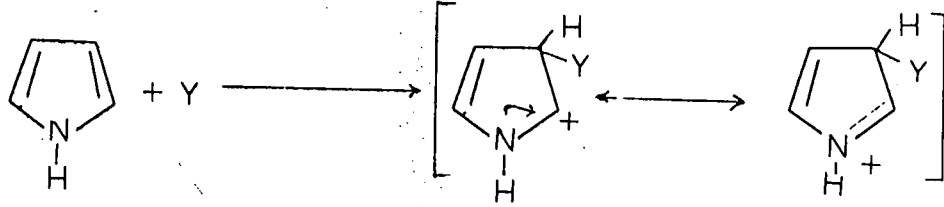
## ٢ - تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية Electrophilic Substitution Reaction

لورجعنا إلى الصيغ التآرجحية للبيروول والتي درسناها في بداية هذا الفصل لوجدنا أن الكثافة الإلكترونية تتمركز على ذرتي الكربون ٢ و ٥، وتكون أقل ما يمكن على ذرتي الكربون ٣ و ٤ وهذا يجعل موضعي ٢ و ٥ أكثر عرضة وأكثر أفضلية للهجوم بواسطة الكواشف الإلكتروفيلية. كما أن الهجوم الإلكتروفيلي على موضعي ٢ و ٥ يؤدي إلى حالة وسطية أكثر استقراراً، وذلك لأنها تملك ثلاثة صيغ تآرجحية بالمقارنة مع الحالة الوسطية الناتجة عن الهجوم على موضعي ٣ و ٤ والتي لا تملك إلا صيغتين تآرجحيتين كما يتبين ذلك مما يلي:

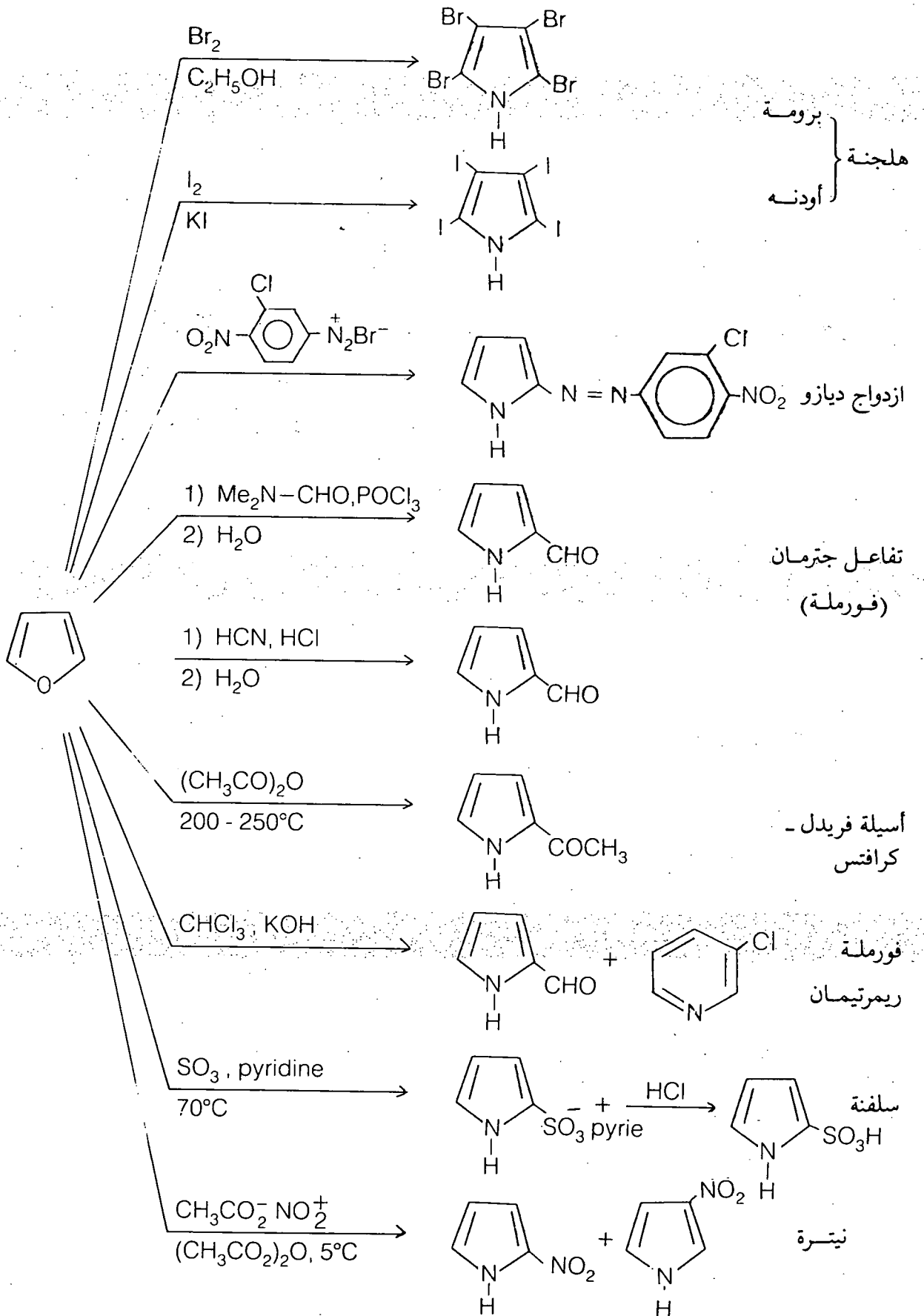
١ - عندما يتم الهجوم الإلكتروفيلي على ذرة كربون ٢ أو ٥ نحصل على الصيغ التآرجحية التالية للحالة الوسطية.



ب - عندما يتم الهجوم الإلكتروفيلي على ذرتي الكربون ٣ أو ٤ نحصل على الصيغ التآرجحية التالية للحالة الوسطية.



ومن ذلك كله نستنتج أن تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية تتم عند موضعي ٢-٥. فإذا كانا مشغولين يتم الاستبدال عند موضعي ٣ أو ٤ ويمكن بصفة عامة تلخيص تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية على البيرول بالشكل التالي:

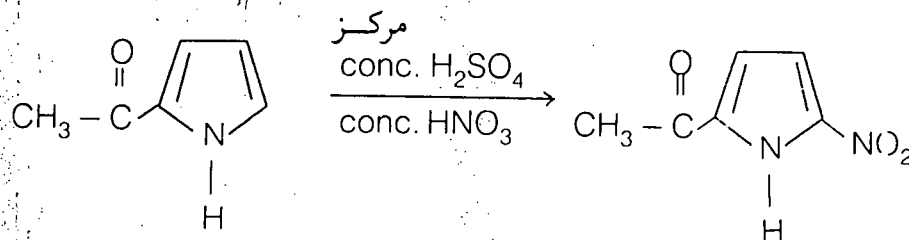


ويلاحظ من التفاعلات السابقة أن حلقة البيروول نشيطة بصورة كبيرة جداً فهي تقوم بتفاعلات الهلجنة ويتم الاستبدال على ذرات الكربون الأربع كما أنها تستطيع أن تقوم بتفاعلات السلفنة والنيترية تحت ظروف هادئة لأن فعاليتها العالية تجعلها لا تتحمل الظروف التي تتم بها سلفنة ونيترية البنزين. فهي إما أن تتبلمر أو تنفتح تحت تلك الظروف. وهذا بالنسبة لحلقة البيروول التي لا تحمل مجاميع بديلة.

أما إذا كانت الحلقة تحمل مجاميع بديلة فإن ذلك يؤثر على تفاعلاتها حسب نوع المجموعة أو المجموعات البديلة، فيما إذا كانت معطية للإلكترونات أو ساحبة لها.

فإذا كانت الحلقة تحمل مجاميع معطية للإلكترونات فإن هذا يزيد من كثافة السحابة الإلكترونية عليها، وبالتالي يزيد من نشاط حلقة البيروول مما يجعلها أكثر حساسية اتجاه التفاعلات الإلكتروفيلية إلى درجة يصعب معها التحكم في إنجاز التفاعل.

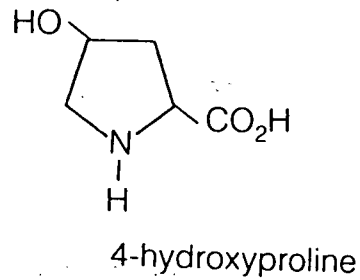
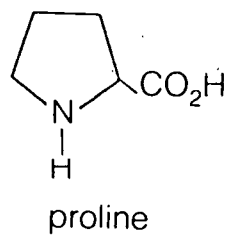
أما إذا كانت المجموعة أو المجموعات البديلة ساحبة للإلكترونات فإن هذا يزيد من الصفة الأروماتية للحلقة. وبالتالي يزيد من استقرار حلقة البيروول مما يجعلها أقل حساسية وأكثر ثباتاً ولذلك فإنه يمكن أن تجري كثير من تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية مثل النيترية والسلفنة عند ظروف قاسية شبيهة لتلك التي تستخدم لمثل هذه التفاعلات مع حلقة البنزين ومن ذلك المثال التالي:



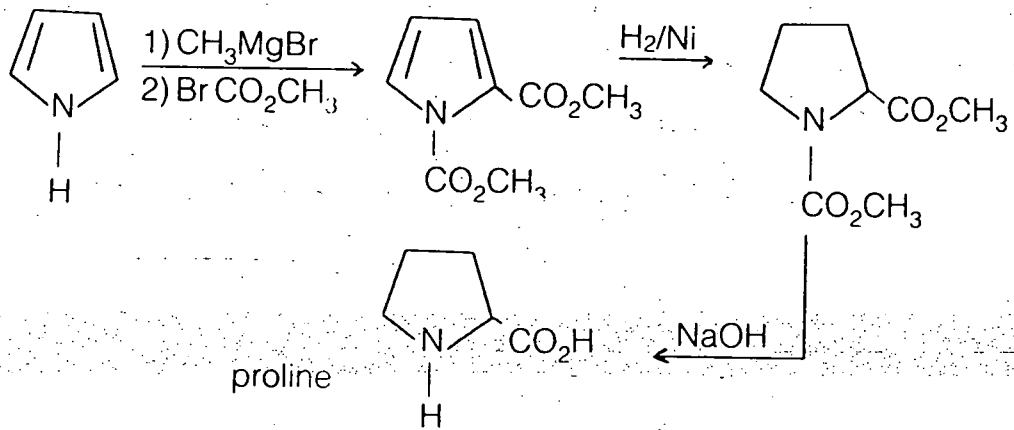
#### المنتجات الطبيعية ذات العلاقة بالبيروول Natural Products Related to Pyrrole

لا يوجد البيروول في الطبيعة ولكنه يوجد في دخان التبغ. أما البيروولدين pyr-rolidine نفسه فإنه يوجد في خضار الجزر. ومن أهم مشتقات البيروول الواسعة الانتشار

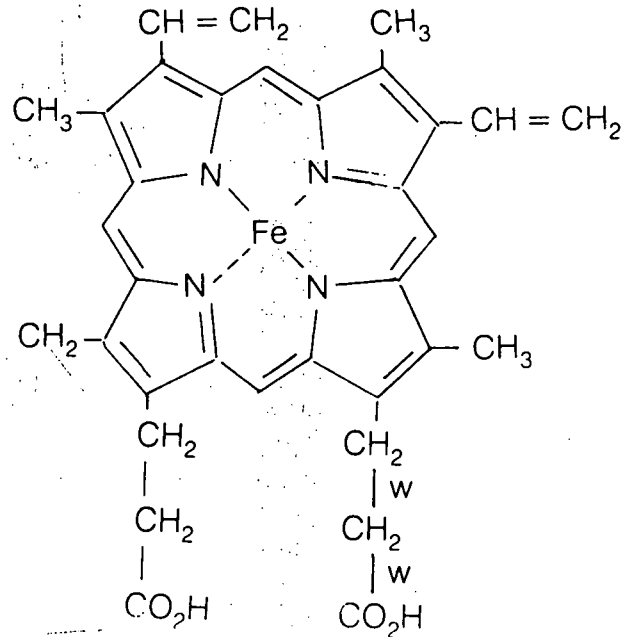
البرولين proline و ٤- هيدوكسي برولين 4-hydroxyproline وهما يعتبران من الحموض الأمينية.



ويمكن تحضير مركب البرولين proline بالطريقة التالية :



أما عندما تتكاثف حلقات البيروول مع الفورمالدهيد فإنها تعطي مركبات كبيرة تسمى بالبورفيرينات porphyrins وأبسط هذه المركبات البورفين porphin حيث يتكون من أربع حلقات بيروول مربوطة مع بعضها البعض بوصلات ميثين . ومركبات البورفين ذات درجة ثبات عالية . ومن الأمثلة على هذه المركبات مركب protoporphyrin IX .



protoporphyrin IX

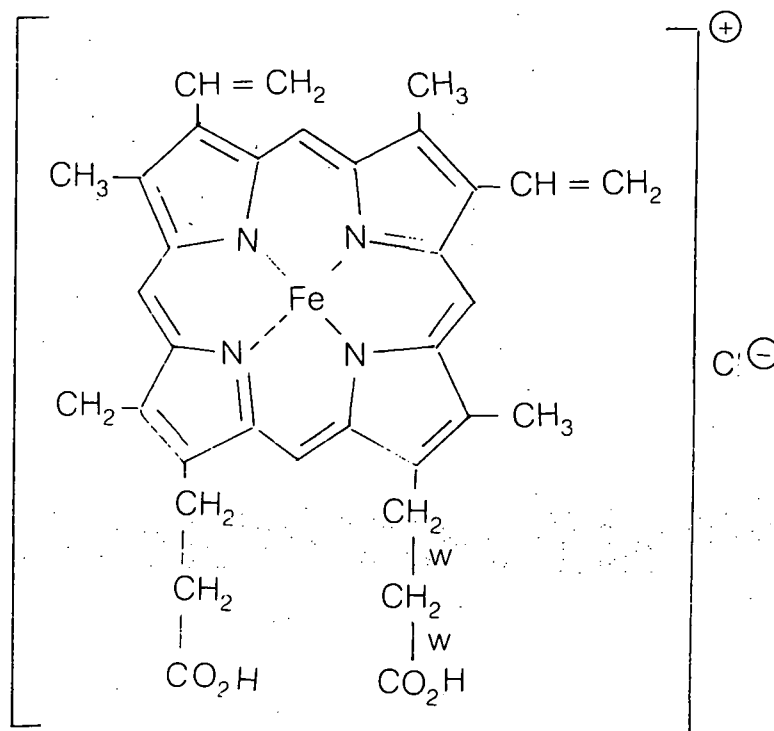
ومن المركبات ذات العلاقة بالبيروكس ومن مشتقات البورفيرين ولها أهمية حيوية:

### ١ - الهيموجلوبين Haemoglobin

وهو المادة الملونة للدم. ويعتبر الهيموجلوبين بروتين ذو روابط متبادلة مكونة من الهيم haem وجزء البورفيرين porphyrin يحتوي على ذرة حديدوز وبروتين الجلوبيين. وذرة الحديد تحمل محل ذرات الهيدروجين في البيروتوفورين، ويمكن أكسدة ذرة الحديدوز في الهيم إلى الحديديك بكل سهولة وينتج عن ذلك مركب الهيمين haemin (شكل ٨). أما إزالة الحديد من هذا المركب فإنه يعطي المركب السابق الذكر protoporphyrin.

أما فوائد الهيموجلوبين فهي معروفة ومن ذلك أن الهيموجلوبين يوجد في كريات الدم الحمراء حيث إن مهمته هي حمل الأكسجين من الرئتين إلى أنسجة الجسم، وحمل ثاني أكسيد الكربون من أنسجة الجسم إلى الرئتين.

ويكتب تركيب الهيمين عادة موضحاً فيه ذرة الحديد متصلة بذرتي نيتروجين برابطتين تساهميتين وبذرتي نيتروجين أخريين برابطتين تناسقيتين، وقد يتقاسم الحديد تكافؤاته بالتساوي على جميع ذرات النتروجين بتأثير التآرجح الإلكتروني.



hemin [11]

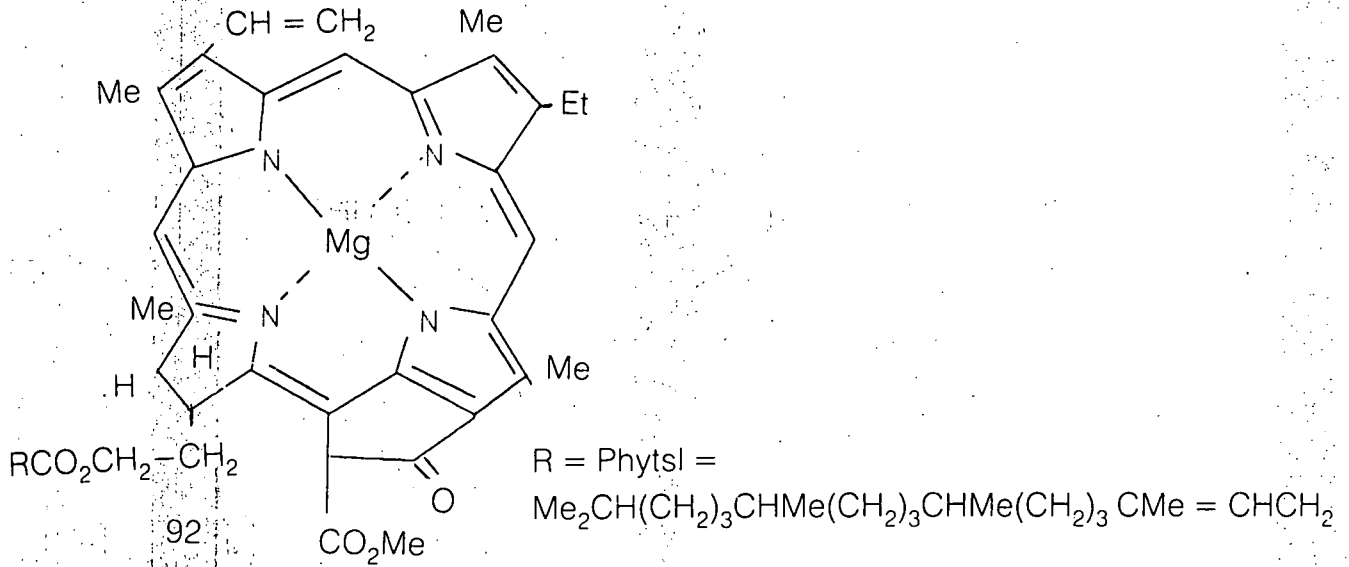
شكل ٨ . يمثل تركيب الهيمين hemin

## ٢ - الكلوروفيل Chlorophyl

أطلق هذا الاسم أساساً على الأجزاء الخضراء من النبات . والكلوروفيل له أهمية كبيرة في عملية التمثيل الضوئي . وعلى أية حال فقد أثبتت الدراسات أن الكلوروفيل عبارة عن خليط معروف منها ثمانية على الأقل في الوقت الحاضر . ومن جهة أخرى وجد ولستاتر Willstatter أن الكلوروفيل يتكون من بورفورين معدني يحتوي على ذرة مغنيسيوم وهو نوعان كلوروفيل (١) ولونه أخضر يميل إلى الأزرق ويُعطي لوناً أصفر في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم في الكحول الميثيلي وصيغته الجزيئية هي  $C_{55}H_{72}N_4O_6Mg$  ويمكن

تمثيل الصيغة التفصيلية له بالشكل (٩). أما الشكل التركيبي للكلوروفيل (ب) فيختلف عن تلك التي للكلوروفيل (ا) في أن إحدى مجموعة المثيل في موضع (٣) قد أكسدت إلى مجموعة ألدهيدية، وبذلك فإن الصيغة الجزئية له هي  $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$  ولونه أخضر يميل إلى الأصفر. ومنتشر هذان النوعان من الكلوروفيل في النباتات الراقية بنسبة (١٣ : ٢ ب). وتزيد نسبة كلوروفيل (ا) في بعض الطحالب على ذلك كما أن بعض الطحالب تحتوي على كلوروفيل (ج) وكلوروفيل (د).

وعلى العموم فإنه يمكن فصل أنواع الكلوروفيل عن بعضها بواسطة المذيبات العضوية. فعلى سبيل المثال نجد أن كلوروفيل (ب) لا يذوب في إيثر البترول بينما يذوب كلوروفيل (ا) وبذلك يمكن استخلاص كلوروفيل (ا).



شكل ٩. يمثل كلوروفيل (ا) chlorophyll (A)

هذا وقد تمكن العالم R.B. Woodward ومساعدوه من تحضيره في المعمل في عام

١٩٦٠م.

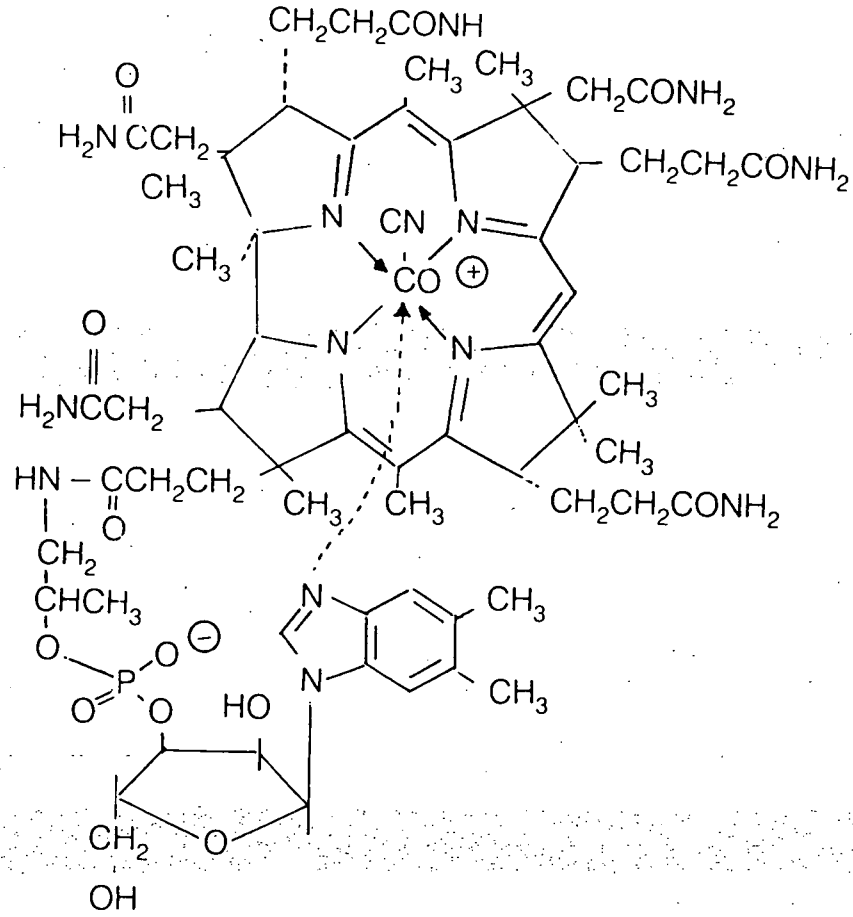
### ٣ - فيتامين ب<sub>١٢</sub> Vitamin B<sub>12</sub>

هذا المركب له أهمية حيوية كبيرة وهو عبارة عن cyanocobalamin وقد تم التحقق



من تركيبه عام ١٩٥٣م بواسطة الأشعة السينية والدراسات الكيميائية. ويحتوي هذا الفيتامين على حلقة بورفيرين porphyrin مختزلة ومتصلة بينزماذيول benzimidazole ورايبوفورانوزايد ribofuranoside كما هو مبين في الشكل ١٠.

وهذا الفيتامين يقي من الأنيميا الخبيثة التي تحدث عند عدم القدرة على تكوين كرات الدم الحمراء وهذا الفيتامين يوجد في كثير من الأطعمة.

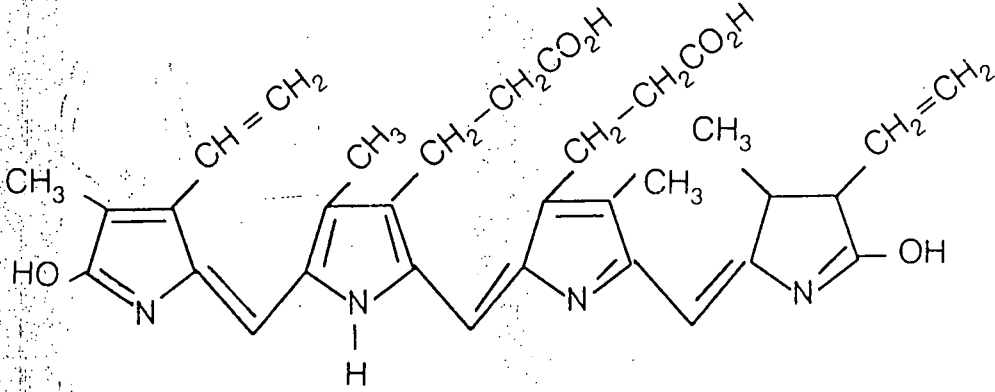


شكل ١٠. يمثل تركيب فيتامين ب<sub>١٢</sub> Vitamin B<sub>١٢</sub>

ويعتبر فيتامين ب<sub>١٢</sub> مرافق إنزيمي مهم coenzyme لعدد كبير من المتغيرات الحيوية.

## ٤ - البلفردين Biliverdin

هذا عبارة عن مادة تفرز من الكبد وتخزن في المرارة، وتعتبر من أصباغ الصفراء bile pigments . وتتكوّن هذه المادة كما هو الحال في أغلب البورفيرينات porphyrines من أربع حلقات بيروول متّصلة مع بعضها البعض من خلال مجموعة ميثين إلا أنها تتكوّن على شكل سلسلة، وليس على شكل حلقي كما هو الحال في المركبات السابقة. وللبلفردين الصيغة التركيبية التالية:



بلفردين

## ثالثاً: الثيوفين Thiophene

الثيوفين مركب خماسي الحلقة تكون الذرة غير المتجانسة فيه هي الكبريت. يوجد في قطران الفحم وأول من اكتشفه العالم الألماني فيكتور بير كمادة مصاحبة للبنزين عند تقطيره قطران الفحم.

والثيوفين سائل عديم اللون يغلي عند ٨٤°م، وهي قريبة جداً من درجة غليان البنزين ٨٠°م وله رائحة تشبه رائحة البنزين، وهو يمتزج مع أغلب المذيبات العضوية إلا أنه لا يمتزج بالماء.

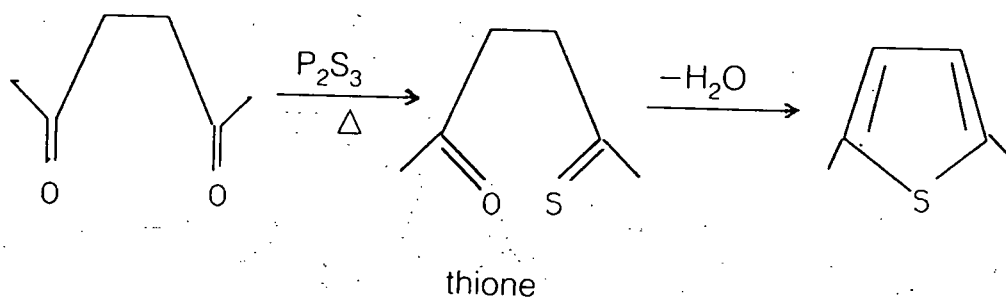
وقد سبق وأن تعرضنا لصفاته الأروماتية، وأوضحنا أن أطوال روابطه هي وسط بين أطوال الروابط الأحادية والثنائية.

### Preparations of Thiophenes طرق تحضير الثيوفينات

يمكن تحضير الثيوفين بعدة طرق نذكر منها:

#### ١ - طريقة بال - نور Paal - Knorr Synthesis

وفي هذه الطريقة يستخدم ١, ٤ ثنائي مجموعة الكربونيل حيث يسخن مع مادة نازعة للماء مثل ثالث كبريتيد الفسفور كما يتضح من المعادلة التالية:



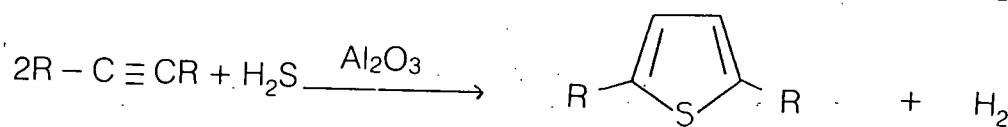
وفي هذا التفاعل يعتقد أنه تتكون مادة متوسطة عبارة عن thione تفقد جزيء ماء ليتكوّن الثيوفين أو أحد مشتقاته.

#### ٢ - الطريقة الصناعية

يمكن تحضير الثيوفين من تفاعل الكبريت مع البيوتان عند درجة حرارة عالية ولمدة قصيرة حيث نحصل على ناتج ممتاز تصل نقاوته إلى ٩٩٪.



٣ - تحضير الثيوفين من تفاعل كبريتيد الهيدروجين مع الإستلين: أو مشتقاته في وجود عامل مساعد مثل ثالث أكسيد الألمنيوم.



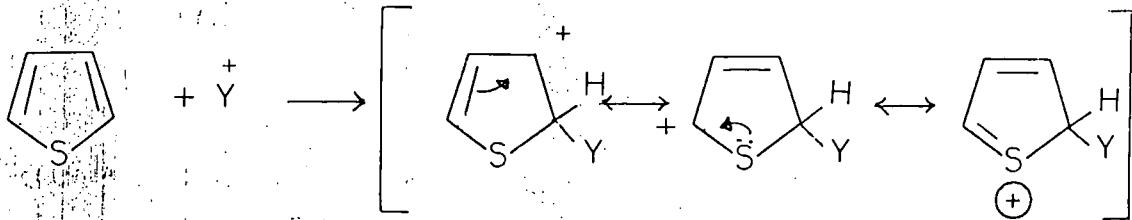
حيث  $H = R$  ، Alkyl ، Acetyl أو غيرهما.

### الخواص الكيميائية Chemical Properties

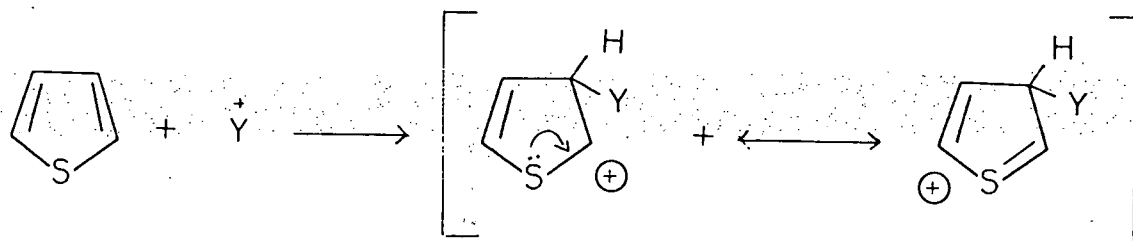
الثيوفين وكما سبق أن تعرضنا له بالتفصيل مركب عطري على درجة كبيرة من الاستقرار وهو يشبه البنزين في كثير من تفاعلاته إلا أنه أكثر نشاطاً وأقل استقراراً. والثيوفين يندر أن يتصرف وكأنه ١، ٣-دايين  $H_3PO_4$  وهو ثابت في الحموض المخففة. أما في الحموض المعدنية المركزة مثل  $H_2SO_4$  فإن حلقة الثيوفين تفتح. أما في حمض  $H_2SO_4$  أو حموض لويس القوية فإنه يتبلمر ولذلك فإن حموض لويس يندر استعمالها كعوامل مساعدة في تفاعلات الثيوفين.

وعلى العموم فإن الصيغ التآرجحية التي سبق شرحها تُشير إلى تمركز الكثافة الإلكترونية على ذرتي الكربون ٢ و ٥ بصورة رئيسة، وبصورة أقل على ذرتي الكربون ٣ و ٤ ومن ذلك فإنه من المتوقع أن تفضل الكواشف الإلكترونية مهاجمة موضعي ٢ و ٥ على موضعي ٣ و ٤، كما أن هناك سبباً آخر يجعل هذا التفضيل وارداً ومحتملاً وهو أن الهجوم على موضعي ٢ و ٥ ينتج عنه حالة متوسطة لها ثلاث صيغ تآرجحية بينما الهجوم على موضعي ٣ و ٤ يؤدي إلى حالة متوسطة لها صيغتان تآرجحيتان فقط. وهذا موضح بالصيغ التآرجحية التالية:

١ - عندما يتم الهجوم الإلكتروني على ذرة الكربون ٢ أو ٥ نحصل على الصيغ التآرجحية التالية للحالة الوسطية:

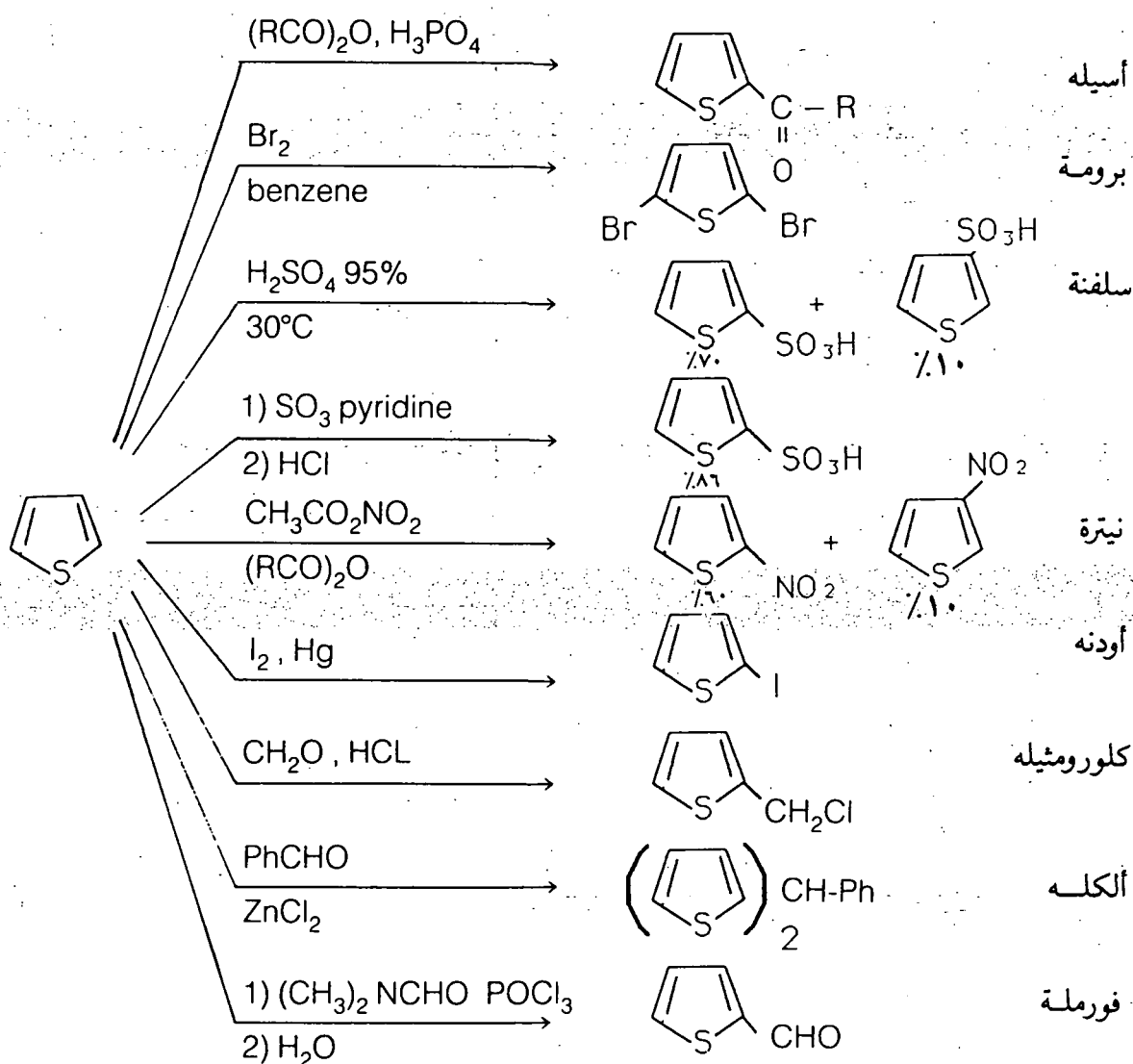


٢ - عندما يتم الهجوم الإلكتروني على ذرة الكربون ٣ أو ٤ نحصل على الصيغ التآرجحية التالية للحالة الوسطية:



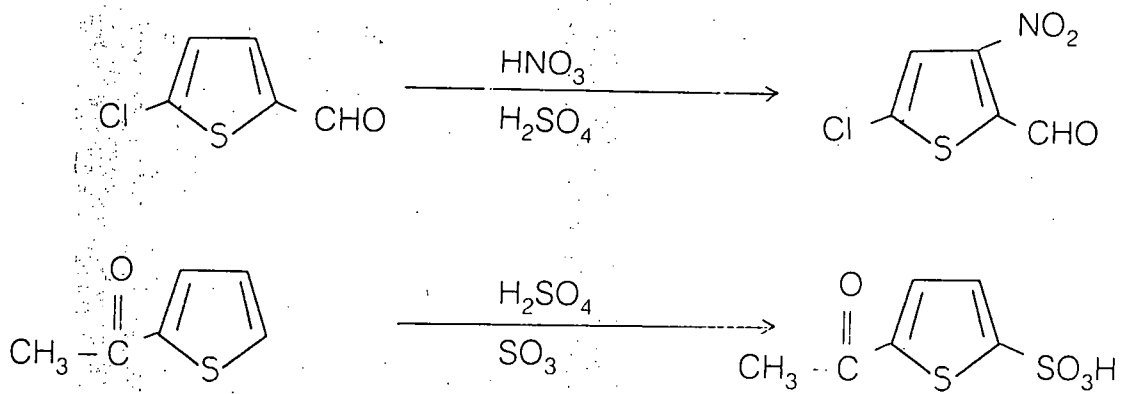
ومن هذا يتم التأكد من أن تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية تفضل موضعي ٢ و ٥ وفي حالة انشغال ٢ يتم الاستبدال في موضع ٥ أما إذا كان مشغولاً أيضاً يتم الاستبدال في موضع ٣ أو ٤ وهكذا.

والثيوفين يقوم بعدد كبير من تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية تحت ظروف هادئة يمكن تلخيصها فيما يلي:



ومن التفاعلات السابقة نستنتج أن حلقة الثيوفين نشيطة جدًا إلا أنها أكثر استقراراً من كل من البيروول والفيوران وأكثر تحملاً لظروف التفاعل منها إلا أنه يُجَبَد استعمال ظروف هادئة في كل الحالات، فعلى سبيل المثال لا يمكن سلفنة أو نيترة حلقة الثيوفين تحت الظروف نفسها التي تتم بها تلك التفاعلات مع حلقة البنزين وذلك بسبب أن الحموض المركزة سوف تؤدي إلى بلمرة أو انفتاح حلقة الثيوفين مما حدا بنا إلى استخدام ظروف أسهل مثل استخدام خليط من حمض النتريك في الحمض اللامائي وذلك حتى نحصل على  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NO}_2$ . وكذلك في حالة السلفنة استخدم ثالث أكسيد الكبريت مع البريدين، وذلك لتلطيف ظروف التفاعل مما يجعلنا نحصل على نسبة أفضل.

وبالطبع فإن ما ذكر ينطبق على حلقة الثيوفين. أما عند التحدث عن حلقة الثيوفين التي تحمل مجاميع بديلة فإن خواصها تختلف، وذلك تبعاً لطبيعة المجموعة البديلة. فإذا كانت حلقة الثيوفين تحمل مجاميع ساحبة للإلكترونات فإن هذا يزيد من الخاصية الأروماتية للحلقة، وبالتالي يزيد من ثباتها مما يجعلها تتحمل ظروف التفاعل القاسية مثل الحموض المركزة كما في حالة السلفنة والنيترة.



أما إذا كانت الحلقة تحمل مجاميع معطية للإلكترونات فإن هذا يزيد من كثافة السحابة الإلكترونية، وبالتالي يقلل من الاستعانة بزواج الإلكترونات الحرة على ذرة الكبريت في تكوين الصفة الأروماتية مما يجعل الإلكترونات أكثر استقراراً، وهذا يقلل

من الصفة الأروماتية للحلقة ، وبالتالي يجعلها أقل استقراراً وأكثر نشاطاً ، وهذا بطبيعة الحال يجعل حلقة الثيوفين شديدة الحساسية تجاه الحموض المركزة وتفاعلات الاستبدال الإلكترونية بصفة عامة إلا أن تلك المشتقات تكون أكثر استقراراً من مثيلاتها لمركبات البيرول والفيوران .

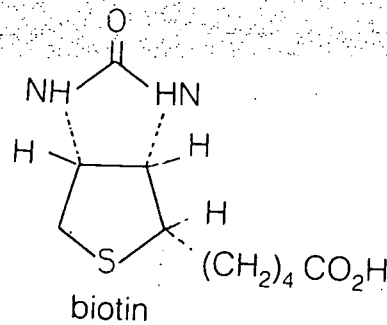
### المنتجات الطبيعية ذات العلاقة بالثيوفين

يوجد الثيوفين في قطران الفحم إلا أن الثيوفين والتتراهيدوثيوفين لا يوجدان حريين في الطبيعة لكن مشتقاتها يمكن أن توجد ومن أهم تلك المشتقات :

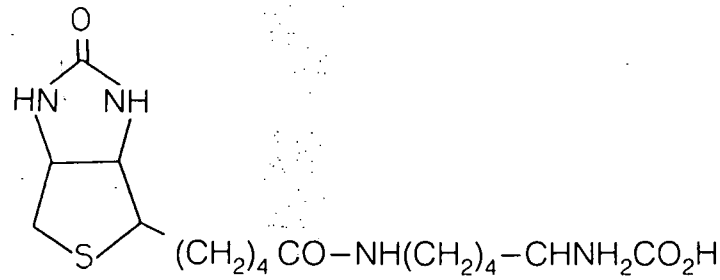
#### ١ - البيوتن Biotin

وهو عبارة عن مشتق من التتراهيدوثيوفين وهو من أهم مشتقات الثيوفين التي تم الحصول عليها من مصدر طبيعي حتى الآن . وتأتي أهميته من كونه من عوامل نمو الخميرة . ومن أهم مصادره صفار البيض . وكذلك يوجد في الكبد . ويوجد في البيوتن ثلاث ذرات كربون غير متماثلة ، ولذلك فإن له ثماني مماكبات ضوئية ، واحد منها فقط له فعالية حيوية هو biotin (+) .

كما أن لهذا المركب أهمية أخرى تتمثل في أنه يعمل كإنزيم مساعد co-enzyme في عملية إدخال مجموعة الكربوكسيل وإزالتها . كما أنه يستخدم في تحضير الحموض الدهنية طويلة السلسلة . والشكل التالي يمثل تركيب البيوتن :



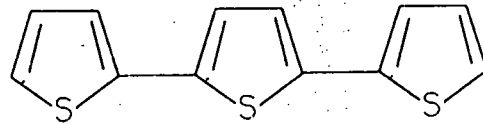
ومن مشتقاته المهمة والتي تقوم بالفعالية نفسها تقريباً مركب البيوسايتن biocytin والذي له التركيب التالي :



biocytin

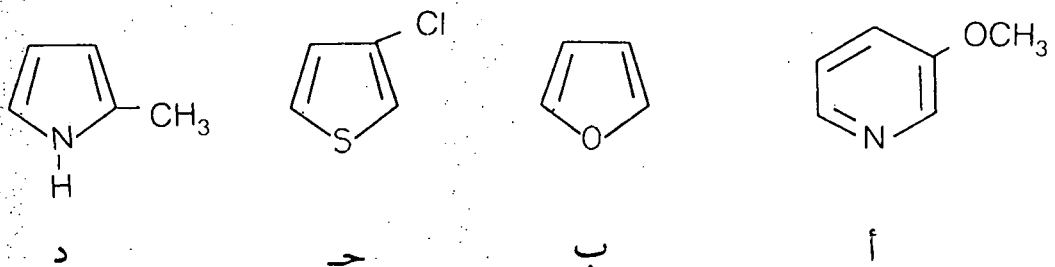
٢ - مركب ألفا - ألفا - تيرثينيل  $\alpha, \alpha$ -Terthienyl

يوجد في الطبيعة حيث تم عزله من نبات الميرجولد الهندي Indian marigold والذي له الصيغة التالية :

 $\alpha, \alpha$ -terthienyl

## أسئلة

س ١ - كل من المركبات الآتية له صفة أروماتية إلا أنها تتباين هذه الخاصية من مركب إلى آخر. صنف هذه المركبات حسب خاصيتها الأروماتية :

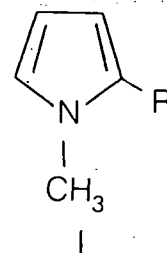
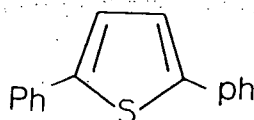
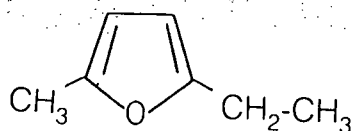


س ٢ - قارن بين الثيوفين والبيرول من حيث :

- أ - طاقة التآرجح والصيغ التآرجحية.
- ب - الاستقرار النسبي.
- ج - التهجين والخاصية الأروماتية.



س ٣ - كيف يمكنك تحضير كل من المركبات الآتية مبتدئاً من مركبات غير حلقية؟



س ٤ - للثيوفين كشف مميز، ماهو، واكتب معادلة تمثل هذا التفاعل؟

س ٥ - إذا وضع كل مركب من المركبات الآتية في وسط حمضي فماذا تتوقع أن يحدث له؟

ا - ٥ - ميثوكسي ثيوفين 5-methoxythiophene

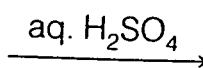
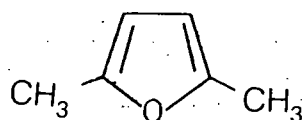
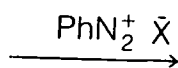
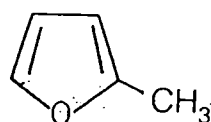
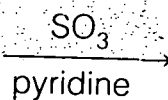
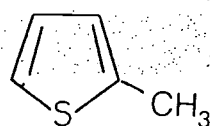
ب - ٢ - نيتروثيوفين 2-nitrothiophene

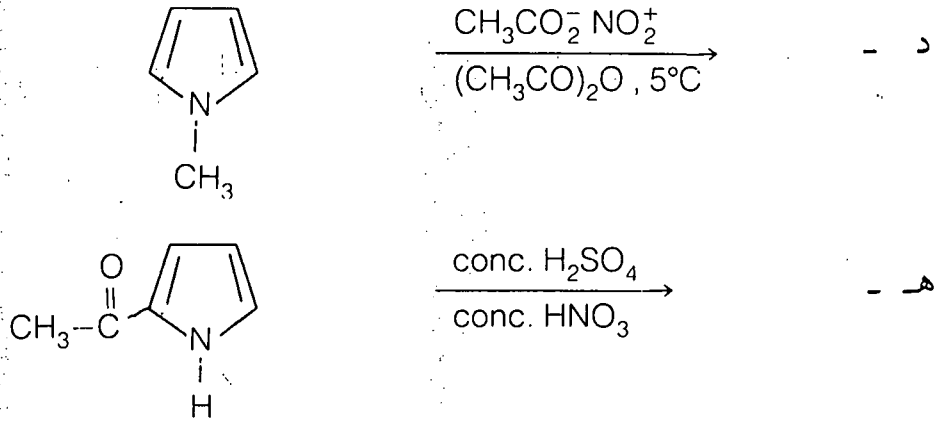
ج - ٥, ٢ - ثنائي كلوروثيوفين 2,5-dichlorothiophene

س ٦ - أي من المركبات الآتية يستطيع أن يقوم بتفاعل دييلز-ألدر بسهولة أكثر ولماذا؟

١ - الثيوفين . ٢ - البيرول . ٣ - الفيوران .

س ٧ - أكمل المعادلات الآتية :





س ٨ - باستخدام مركب واحد فقط وكواشف مختلفة كيف يمكنك تحضير كل من الثيوفين والبيروول والفيوران كل على حدة مبتدئاً بذلك المركب في كل حالة على حدة؟

س ٩ - إلى أي من المركبات التي تمت دراستها ينتمي كل من المركبات الآتية:

- ١ - الكلوروفيل .
  - ٢ - الهيمين .
  - ٣ - البيوتين .
  - ٤ - الفيوراسن .
- وما أهمية كل مركب من هذه المركبات؟

## الفصل الحادي عشر

### الحلقات السداسية ذات ذرة واحدة غير متجانسة

#### مقدمة

هي عبارة عن مركبات تشبه البنزين إلا أن مجموعة CH فيه قد استبدلت بذرة غير متجانسة مثل الأكسجين أو الكبريت أو النيتروجين. وأهم هذه المركبات البريديينات، والبيرينات وبما أن هذا الكتاب يعني بالمركبات الأروماتية بصور رئيسة. فإننا سوف نتعرض إلى البريديينات بشيء من التفصيل.

#### البريدين ومشتقاته Pyridine and It's Derivatives

البريدين عبارة عن حلقة سداسية غير متجانسة تحتوي على ذرة واحدة من النيتروجين ويوجد البريدين في زيت العظام وقطران الفحم كما أنه يوجد في كثير من المصادر الطبيعية، وهو ذو أهمية كبيرة حيث يدخل في تركيب كثير من الأدوية والأصباغ، كما أنه يدخل في تركيب فيتامين ب<sub>6</sub> (B<sub>6</sub>).

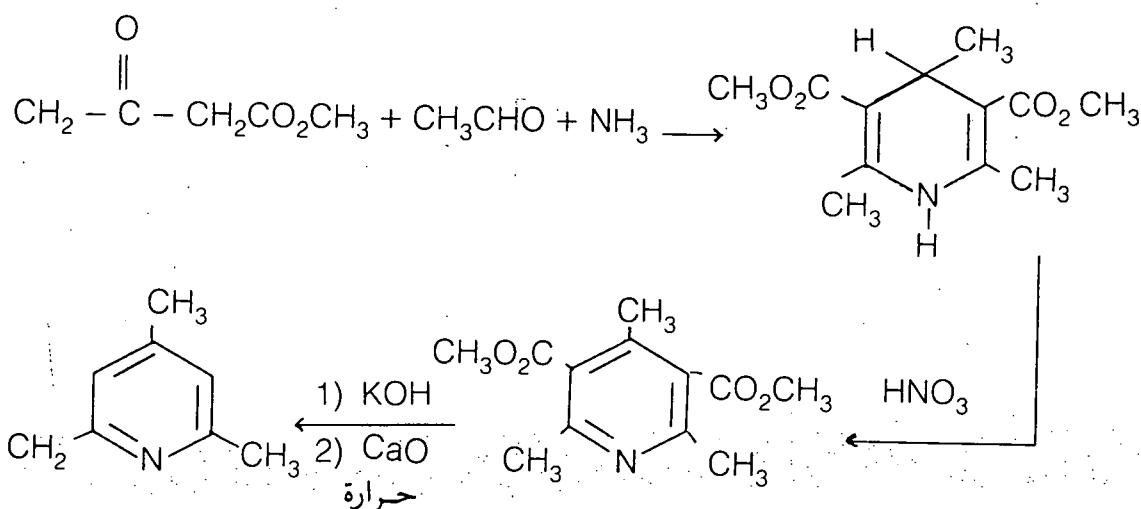
والبريدين سائل عديم اللون له القدرة على امتصاص الماء، يغلي عند 115°م وله رائحة كريهة مميزة وهو يذوب في أغلب المذيبات العضوية، ولذلك يستعمل كمذيب لكثير من التفاعلات الكيميائية.

#### طرق التحضير

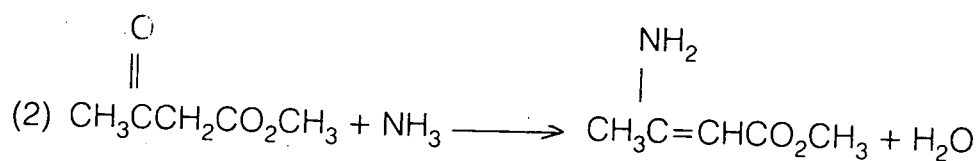
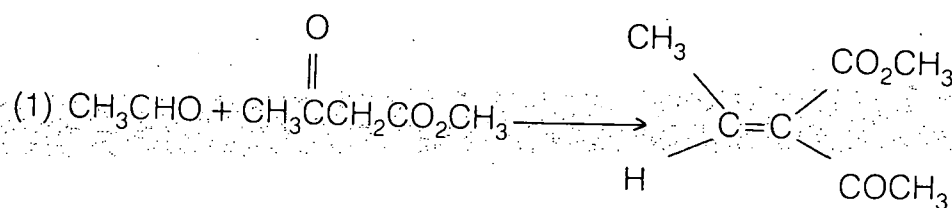
يحضر البريدين ومعظم مشتقاته الإلكيلية من تقطير قطران العظام، ومن أهم طرق تحضير البريدين:

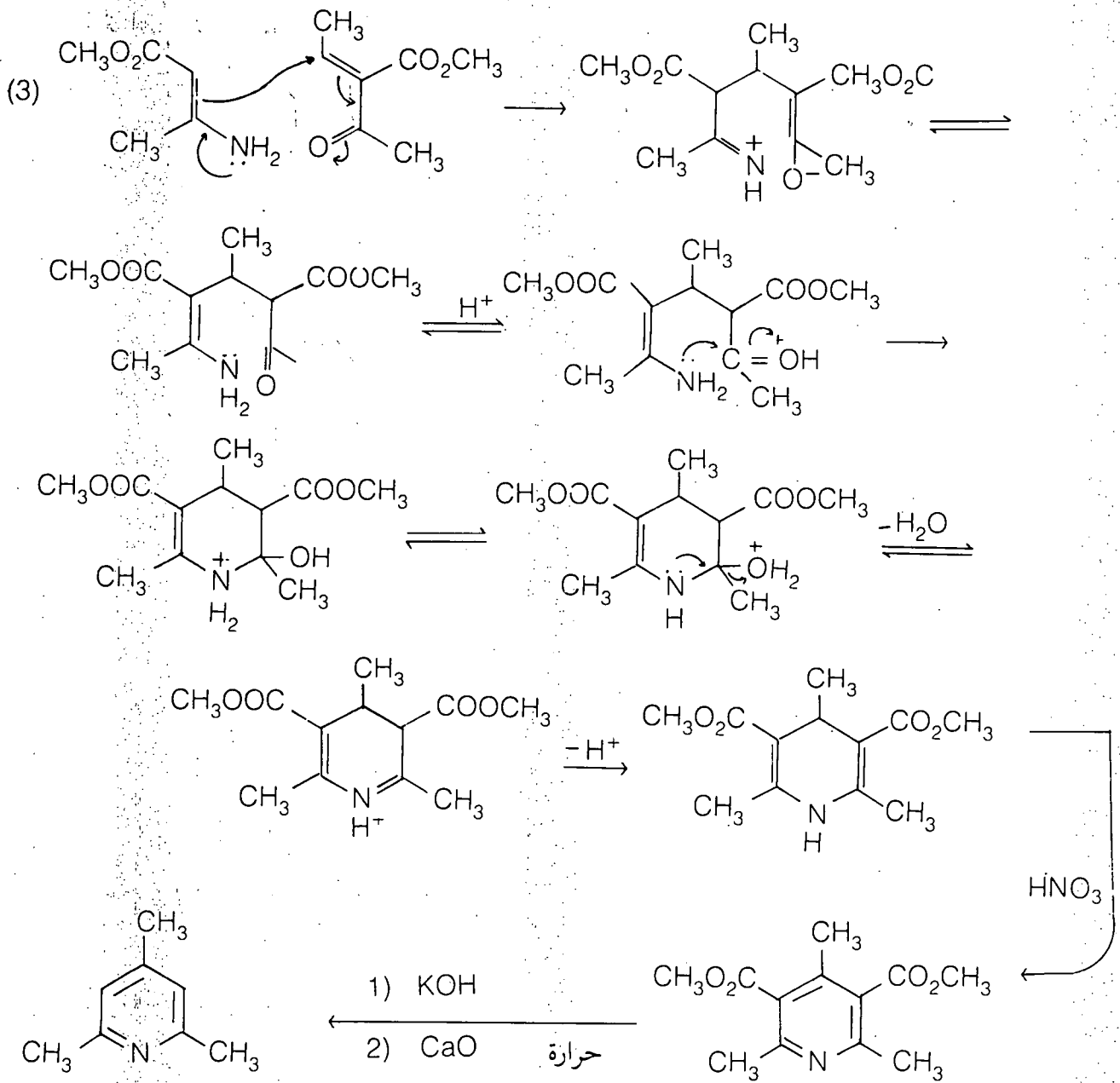
### ١ - طريقة هانتزش Hantzsch Pyridine Synthesis

وتتم هذه الطريقة عن طريق تكاثف بيتا - كيتواستر مع الألدهيد والأمونيا حيث ينتج مركب ١, ٤ - ثنائي هيدروبيريدين والذي يمكن أكسدته إلى المركب المطلوب باستخدام حمض النتريك كما يلي:

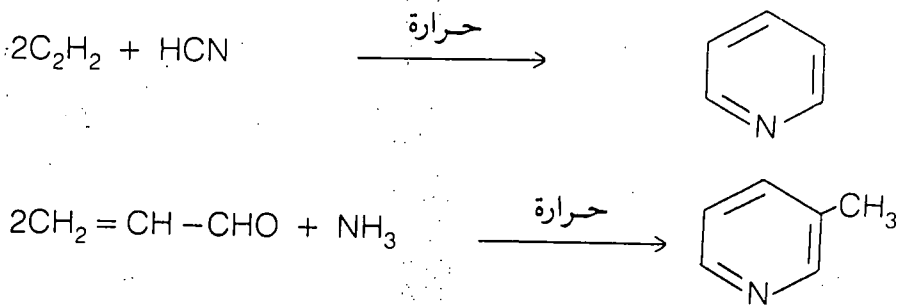


ويمكن تلخيص ميكانية تفاعل هانتزش فيما يلي:



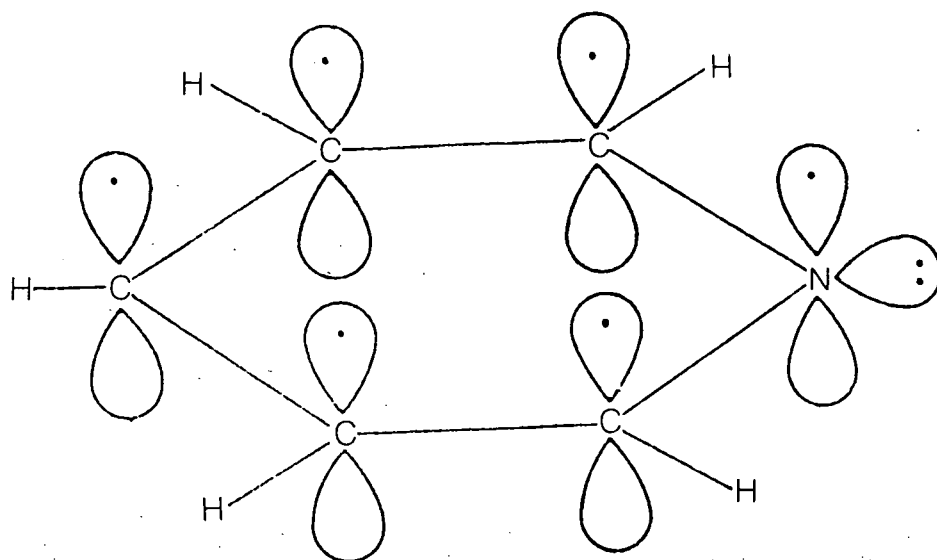


٢ - يمكن تحضير البيريدين عن طريق تسخين خليط من الأسيتلين وسيانيد الهيدروجين أو تسخين خليط من الأمونيا مع الألدهيدات أو الكيتونات غير المشبعة كما يلي:



## Aromatic Properties الخواص الأروماتية

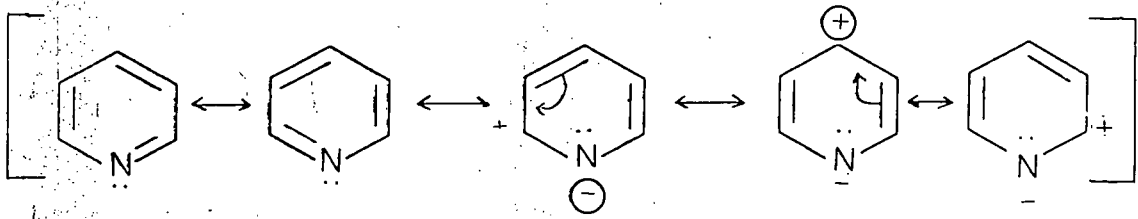
زوج الإلكترونات الحرّ على ذرة نيتروجين البريدين يوجد في مدار  $sp^2$  الذي يكون متعامداً على مستوى السحابة الإلكترونية للحلقة كما هو مبين في شكل (١١).



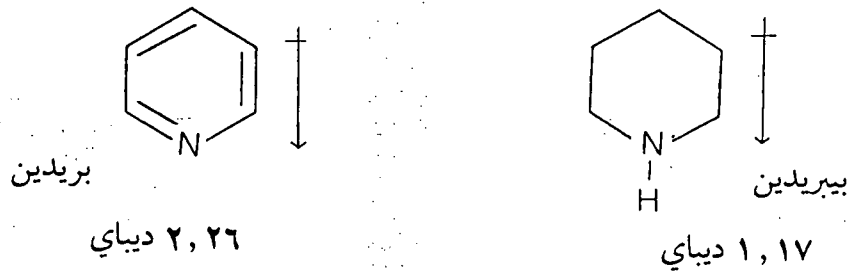
شكل ١١. يمثل المدارات، وتركيب البريدين

وبما أن مدار  $sp^2$  أكثر سالبية كهربية من مدار  $p$  أو  $sp^3$  في الأمينات الأليفاتية فسوف يجعل زوج الإلكترونات الحر أقل حرية، وهذا يعني انخفاض الخواص القاعدية لنتروجين البريدين ولذلك فإن  $pK_b = 5, 2$  كما أن هذا الزوج لا يشارك في تكوين الخاصة الأروماتية للبريدين على عكس الحال في البيروول.

ومن ناحية أخرى يوجد للبريدين عدد من الصيغ التآرجحية اثنتان منها عبارة عن تراكيب كيكل وكل واحدة من الصيغ الثلاث الأخرى عبارة عن أيون مزدوج فيه الشحنة السالبة على ذرة النتروجين. كما أن للبريدين طاقة تآرجحية تقدر بحوالي ٣٢ ك سعر/للجزيء، وهي قريبة من تلك التي للبنزين. وبصفة عامة يمكن تمثيل الصيغ التآرجحية للبريدين كما يلي:

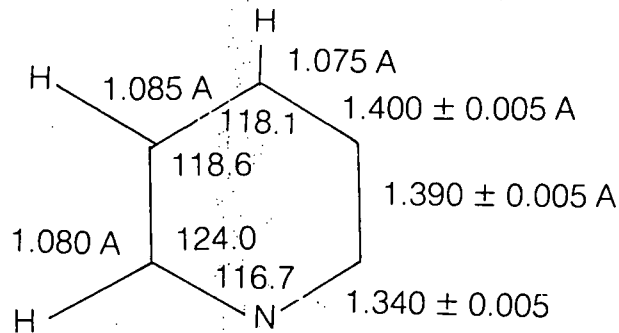


ويمكن التأكد من وجود الشحنة السالبة على ذرة النتروجين من حجم واتجاه العزم القطبي في كل من البريدين والبيبريدين حيث إنه في الأول أكبر بكثير منه في الثاني كما يتضح ذلك من الشكل التالي:



وكما هو واضح من الصيغ التآرجحية وكذلك العزم القطبي نجد أن حلقة البريدين فقيرة بالإلكترونات وذلك بسبب السالبة الكهربائية العالية لذرة النتروجين، وهذا هو الذي يجعل حلقة البريدين غير نشيطة تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية ونشيطة تجاه تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية.

كما أثبتت الدراسات المختلفة أن أطوال الروابط في البريدين هي وسط بين أطوال الروابط الأحادية والثنائية كما هو موضح في أبعاد البريدين التالية:



Dimensions of pyridine

أبعاد البريدين

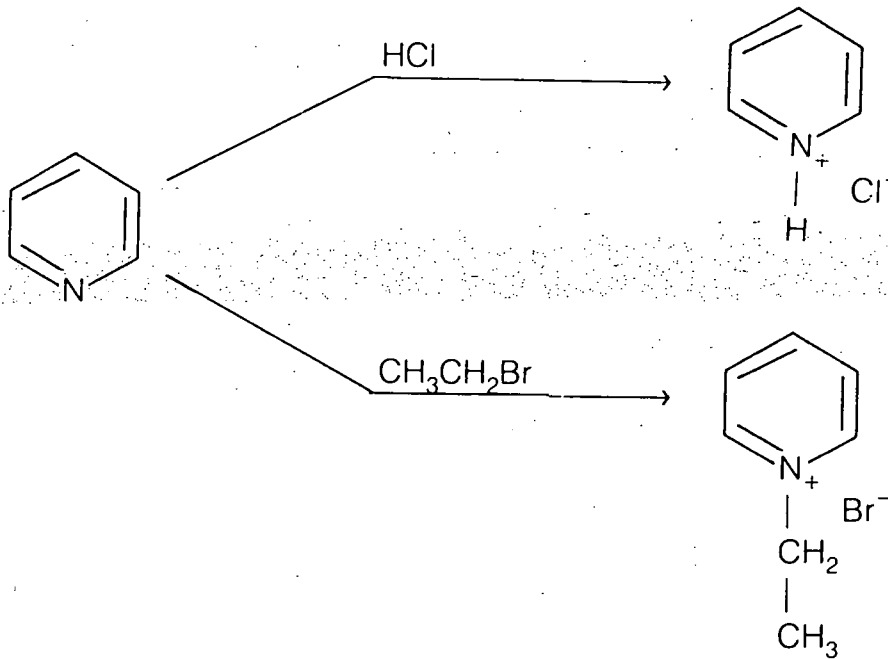
من ذلك كله نستنتج أن البريدين مركب أروماتي على درجة كبيرة من الثبات إلا أنه أقل ثباتاً من البنزين.

### الخواص الكيميائية

من الدراسة السابقة تبين لنا أن البريدين مركب أروماتي على درجة كبيرة من الثبات وهو يشبه البنزين إلى حد كبير إلا أنه أقل استقراراً منه. كما أن للبريدين خواص قاعدية ضعيفة، ولذلك فإنه يستطيع أن يكون أملاحاً مع الحموض المعدنية القوية قابلة للذوبان في الماء، وهذا لا يؤثر على صفاته الأروماتية، ومن أهم التفاعلات التي يستطيع البريدين القيام بها:

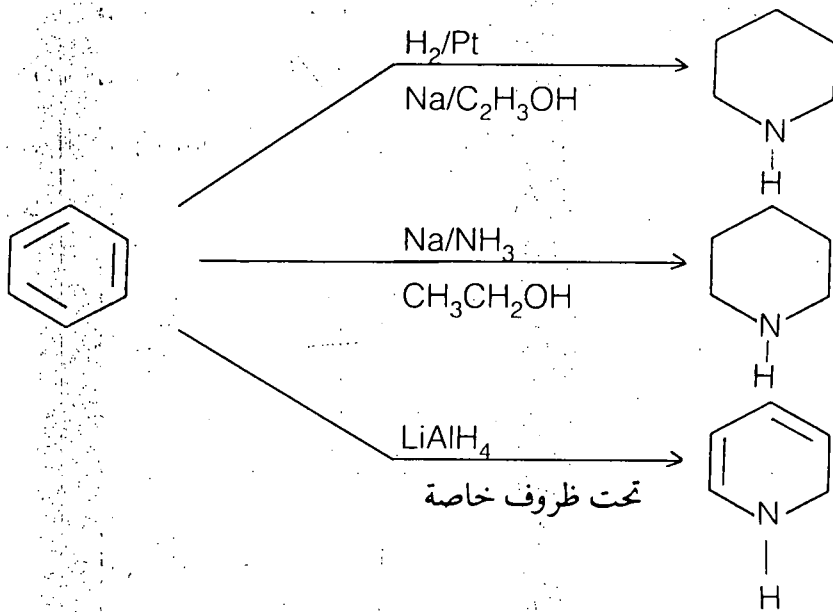
### ١ - تفاعلات الإضافة

بسبب وجود زوج الإلكترونات الحرّ على ذرّة نروجين البريدين، فإنه يتفاعل كقاعدة ضعيفة مع الحموض القوية، ويكون أملاحاً، كما أنه يتفاعل كنيكلوفيل مع هاليدات الألكيل ويكون أملاحاً رباعية ثابتة يمكن فصلها.



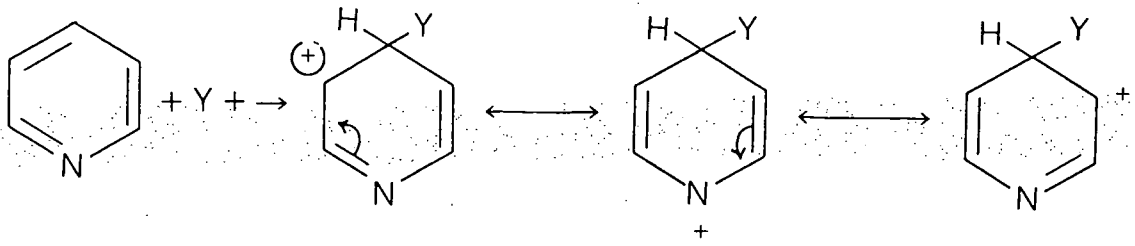


ومن ناحية أخرى يمكن اختزال النيريدين كلياً إلى البييريدين بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل النيكل أو بواسطة الصوديوم في الكحول كما أنه يمكن أن يختزل بصورة جزئية بواسطة الصوديوم في محلول النشار أو بواسطة  $\text{LiAlH}_4$ .

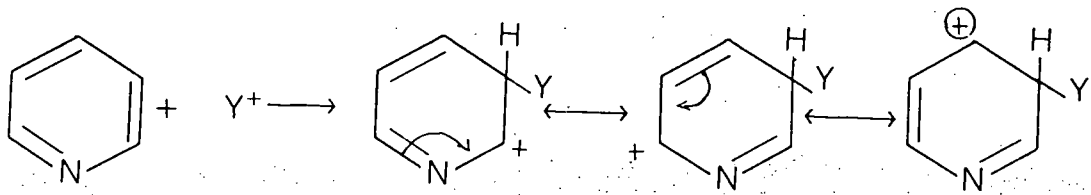


## ٢ - تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية

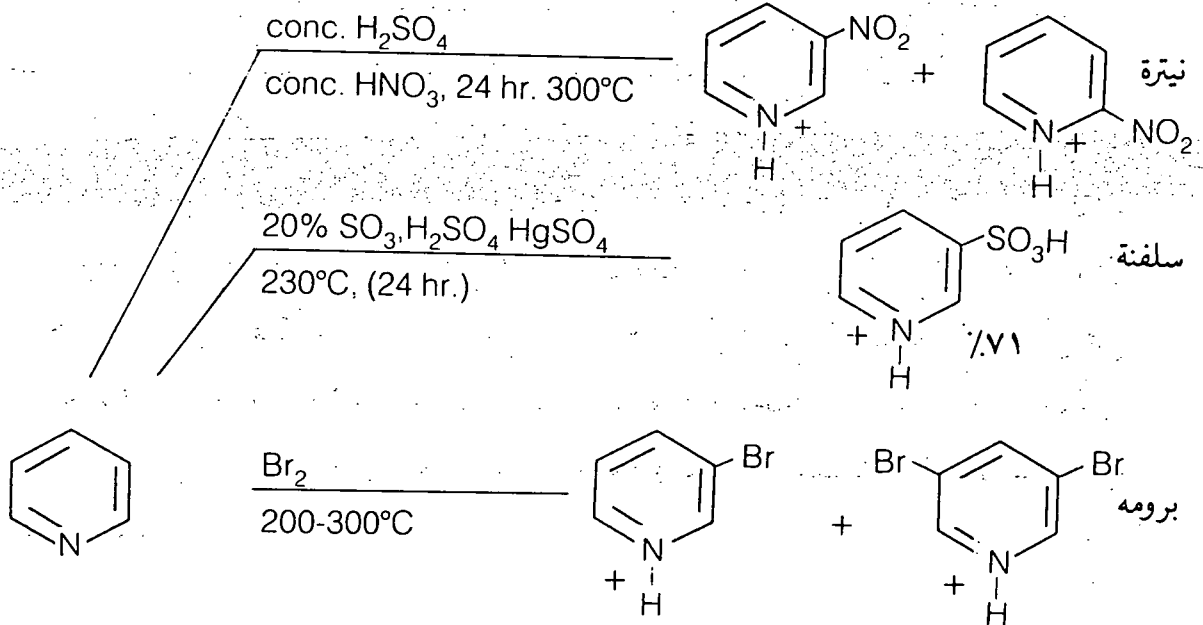
من الصيغ التآرجحية السابقة الذكر ص ١٨٦، يتضح لنا أن الكثافة الألكترونية متمركزة على ذرتي الكربون ٣ و ٥، وذلك لأنها ليست في وضع متبادل مع ذرة النتروجين ذات السالبية الكهربائية العالية. ولذلك نجد أن تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية تفضل هذين الموضعين على بقية المواضع. أما مواضع ٢ و ٤ و ٦ فإن الكثافة الإلكترونية فيها تكون أقل ما يمكن مما يجعلها مفضلة من قبل تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية. وبصفة عامة فإنه عند حدوث هجوم بواسطة كاشف إلكتروفيلي على موضع (٢) أو (٤) أو (٦) نجد أن للحالة الوسطية الناتجة ثلاث صيغ تآرجحية في أحدها تحمل ذرة النتروجين شحنة موجبة وهذا وضع غير مفضل على الإطلاق كما يتضح ذلك من:



أما عندما يتم الهجوم الإلكتروني على موضع ٣ أو ٥ فإن للحالة الوسطية الناتجة ثلاث صيغ تأرجحية لا تحمل ذرة النتروجين في أي منها شحنة موجبة مما يجعل هذه الصيغ التأرجحية أكثر ثباتاً من تلك التي تنتج عن الهجوم على ٢ أو ٤ أو ٦ كما يتضح ذلك مما يلي:

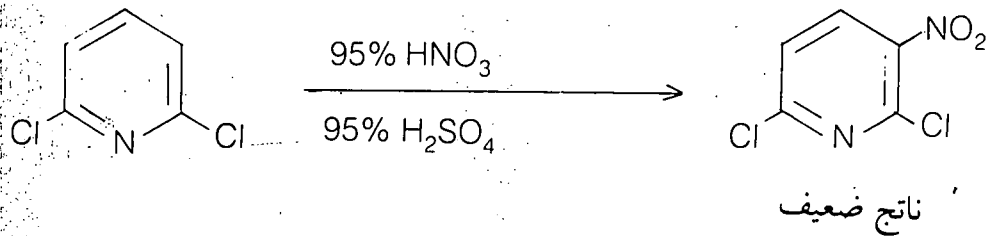


من ذلك كله نستنتج أن تفاعلات الاستبدال الإلكتروني تتم على موضعي ٣ و ٥ فإذا كانا مشغولين فإن الاستبدال يتم على ٢ ثم ٤ ثم ٦. ويمكن تلخيص تفاعلات الاستبدال الإلكتروني فيما يلي:

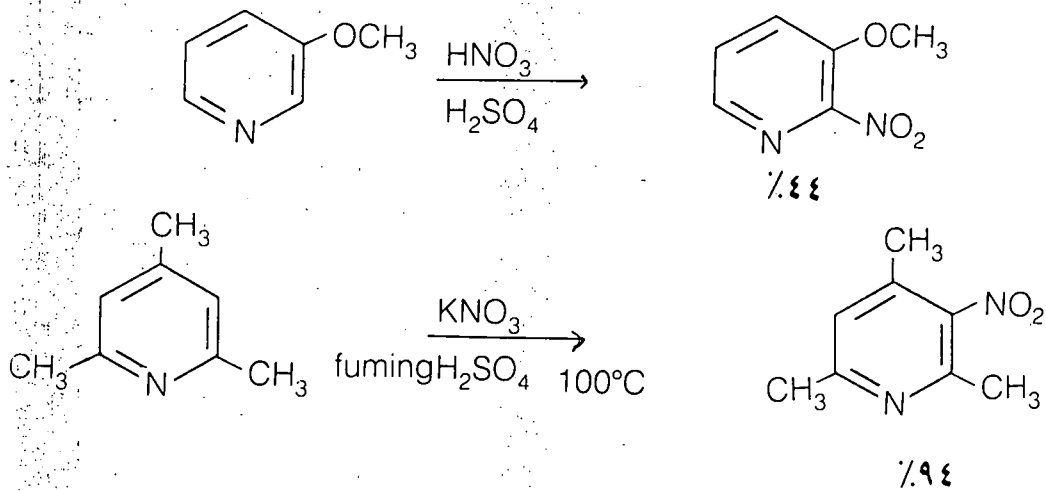


من التفاعلات السابقة نرى أن البريدين غير نشط تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروليفية والسبب كما سبق وذكرنا أن الحلقة فقيرة بالإلكترونات ولذلك فإن هذه التفاعلات تحتاج إلى ظروف قاسية حتى يمكن إتمامها. هذا مع البريدين نفسه أما إذا كان البريدين يحمل مجاميع بديلة فإن ذلك يؤثر على فعالية البريدين حسب طبيعة المجموعة البديلة.

فالمجموعات الساحبة للإلكترونات تثبط من فعالية البريدين بصورة كبيرة تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروليفية مثال ذلك:



أما المجموعات المعطية للإلكترونات فإنها تزيد من نشاط الحلقة تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروليفية وتجعل ظروف التفاعل سهلة وميسرة مثال ذلك:

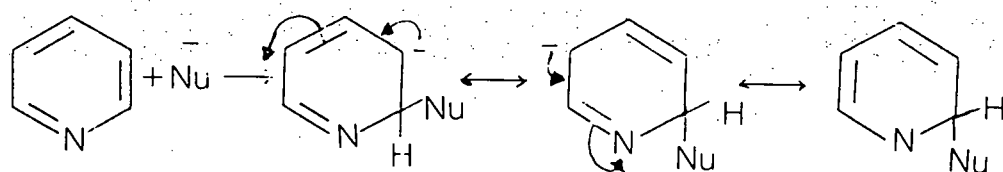


### ٣ - تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية Nucleophilic Substitution Reactions

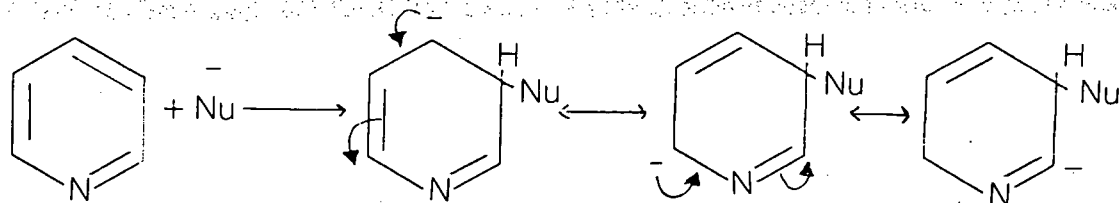
نظراً لوجود ذرة النتروجين ذات السالبة الكهربائية العالية في حلقة البريدين فإن هذا يجعل الكثافة الإلكترونية تتمركز على تلك الذرة مما يجعل الحلقة فقيرة بالإلكترونات

وهذا ما يجعلها نشيطة تجاه تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية، وحيث إن ذرة النتروجين توجد في وضع مجاور أو متبادل مع ذرات الكربون ٢، ٤، ٦ فإن هذا يجعل الشحنة الموجبة متمركزة على تلك الذرات مما يجعل الهجوم النيكلوفيلي يفضل هذه المواضع وبما يشجع ويزيد من أفضلية هذه المواضع. إن الحالة المتوسطة الناتجة عن الهجوم على هذه المواضع تكون أكثر استقراراً من تلك الناتجة عن الهجوم على مواضع ٣ أو ٥ كما يتضح من الاعتبارات التالية:

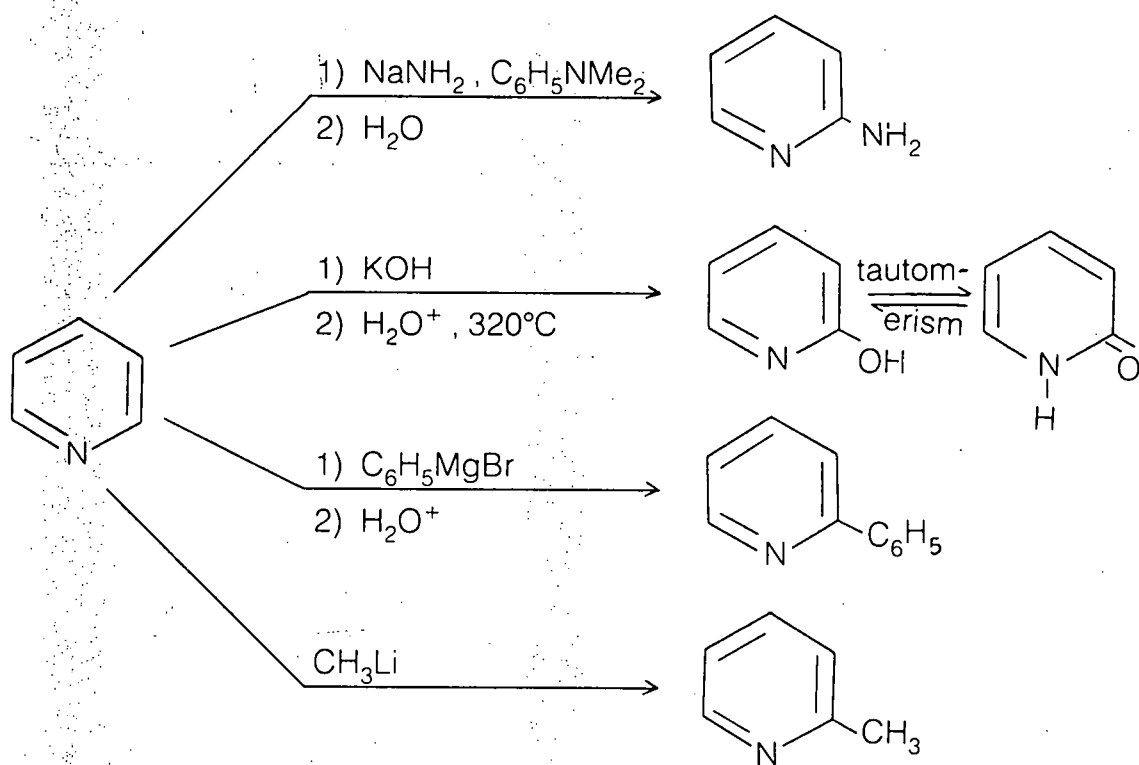
أ - عندما يتم الاستبدال النيكلوفيلي في مواضع ٢ أو ٤ أو ٦ فإن للحالة الوسطية ثلاث صيغ تأرجحية في واحدة منها توجد الشحنة السالبة على ذرة النتروجين. أو على الذرات التي تكون غنية بالإلكترونات أي في وضع غير متبادل مع النتروجين، وهذا يجعل هذه التراكيب أكثر ثباتاً من تلك التي تنتج من الهجوم على مواضع ٣ أو ٥.



ب - عندما يتم الاستبدال النيكلوفيلي في مواضع ٣ أو ٥ فإن للحالة الوسطية ثلاث صيغ تأرجحية تكون الشحنة السالبة متمركزة على ذرات الكربون التي تعتبر فقيرة بالإلكترونات، كما يتضح ذلك من الشكل التالي. وهذا يجعل هذه الصيغ أقل استقراراً من تلك التي تنتج من الهجوم النيكلوفيلي على مواضع ٢ أو ٤ أو ٦ ومن جهة أخرى



فإن جميع التراكيب التأرجحية السابقة أكثر ثباتاً من تلك المطابقة لها عند هجوم العامل النيكلوفيلي على حلقة البنزين. وعلى العموم فإن أهم تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية للبيردين يمكن تلخيصها فيما يلي:



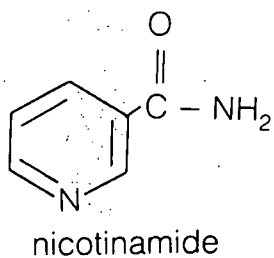
ومن الطبيعي أن وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات سوف يُساعد على سرعة تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية أما وجود المجموعات المعطية للإلكترونات فإنه سوف يثبط تلك التفاعلات.

المنتجات الطبيعية ذات العلاقة بالبريدين

لا يوجد البريدين حرًا في الطبيعة إلا أنه يوجد على شكل ملح في الفلفل الأسود كما أن عددًا كبيرًا من مشتقاته يوجد في المملكة النباتية.

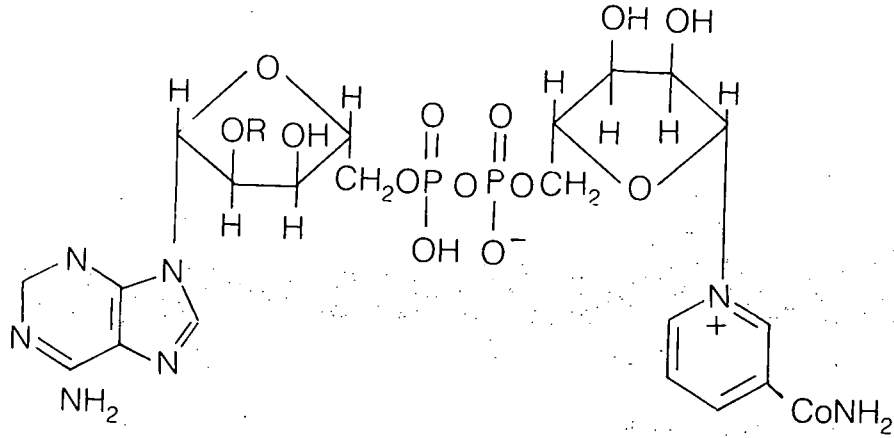
### ١- النيكوتين أميد Nicotinamide

هذا المركب من أكثر مشتقات البريدين انتشارًا، وهو مهم حيث إنه يشكل جزءًا مهمًا من الإنزيمات المرافقة coenzymes وهو مادة مهمة للإنسان يخزن في الكبد والزائد منه يخرج مع البول.



٢ - نيكوتين أميدادين داينكلوتايد Nicotinamide Adenine Dinucleotide

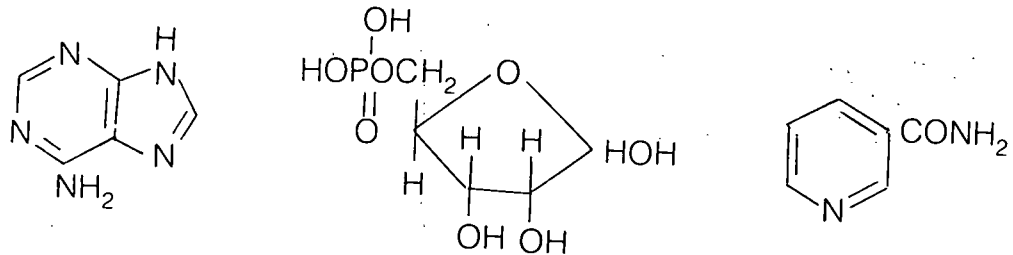
يطلق على هذا المركب اختصاراً اسم NAD ومشتقه الفوسفاتي يسمى NADP ومشتقات، هذا المركب منتشرة في الطبيعة بصورة واسعة، وهي تدخل في عملية الأكسدة والاختزال في كثير من الكائنات الحية والشكل التركيبي لـ NAD قد تمت معرفته بشكل واضح من الدراسة التشطيرية للمركب، وهو يأخذ الشكل التالي:



عندما تكون  $H = R$  فإن المركب يسمى NAD

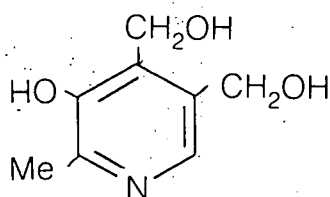
وعندما تكون  $PO_3H_2 = R$  فإن المركب يسمى NADP

وهذا المركب يتحلل في الوسط الحمضي ويعطي النواتج التالية:

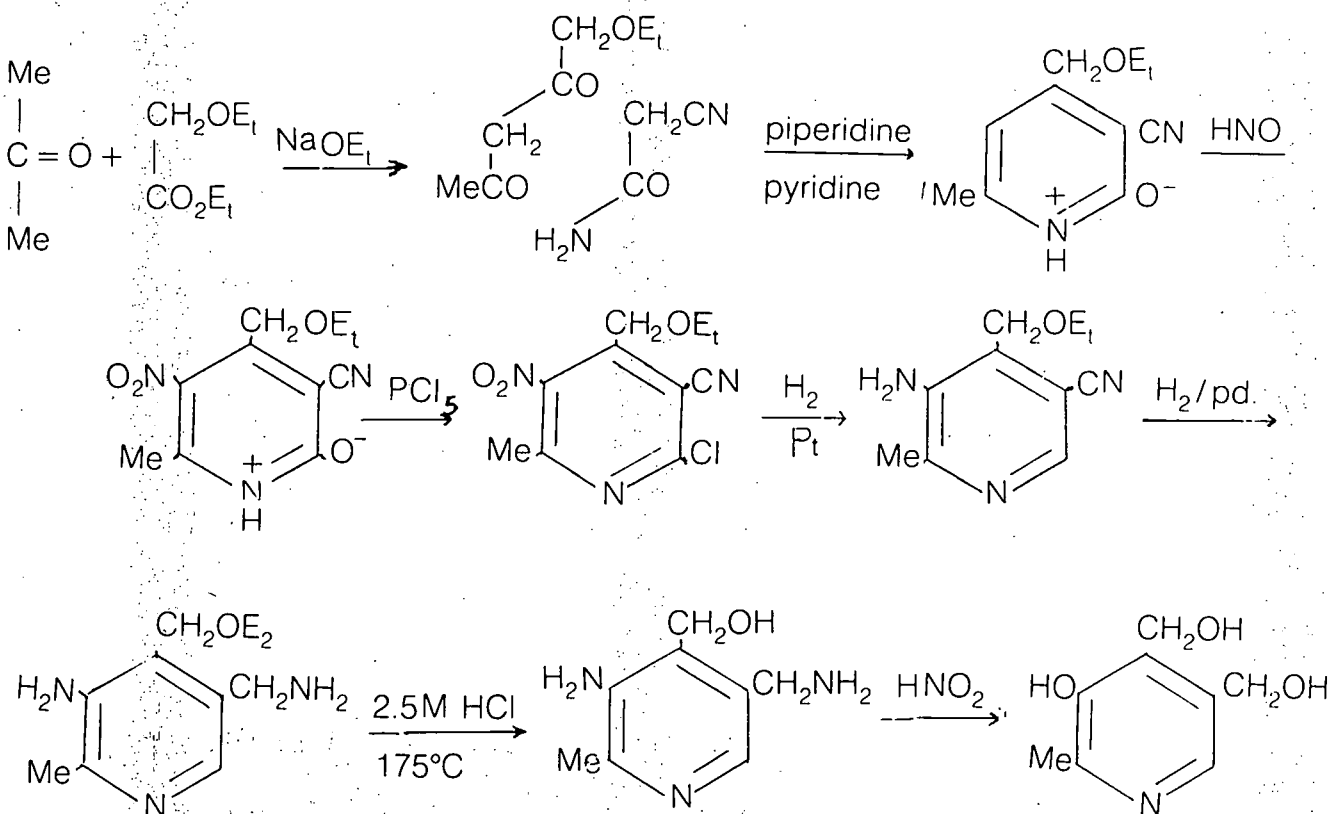


## ٣ - بيردوكسين Pyridoxine

البيردوكسين أو فيتامين ب<sub>٦</sub> (B<sub>٦</sub>) وهو مادة مهمة جدًا من الناحية الحيوية، وقد أوضحت الدراسات الكيميائية شكله التركيبي الموضح أدناه:



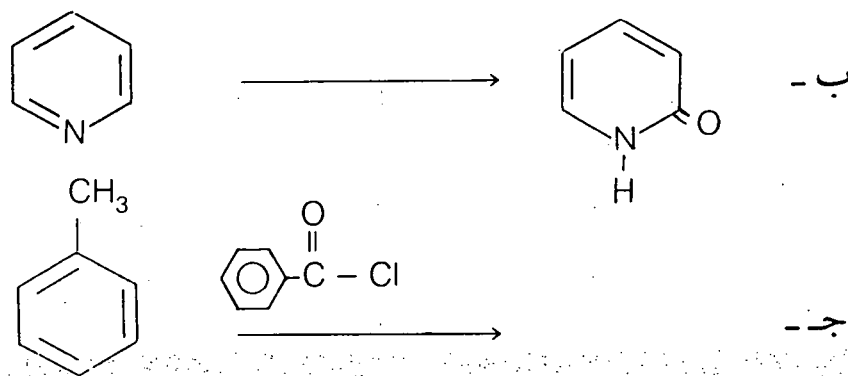
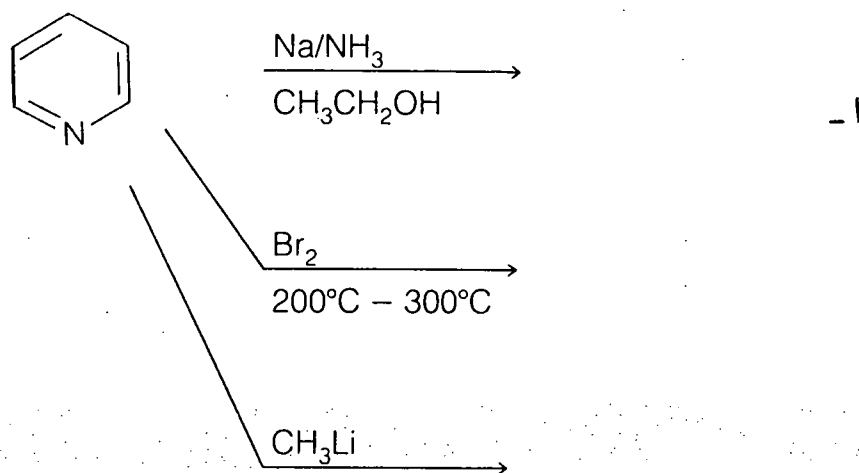
ويمكن تلخيص طريقة تحضير البيردوكسين بالمعادلات الآتية:



أسئلة

س ١ - ما هو دور النيتروجين في كل من البريدين والبيرول من حيث الإسهام في تكوين الصفة الأروماتية والتأثير على تفاعلات الاستبدال الإلكتروليفية والنيكلوفيلية في كل منها.

س ٢ - أكمل المعادلات الآتية:



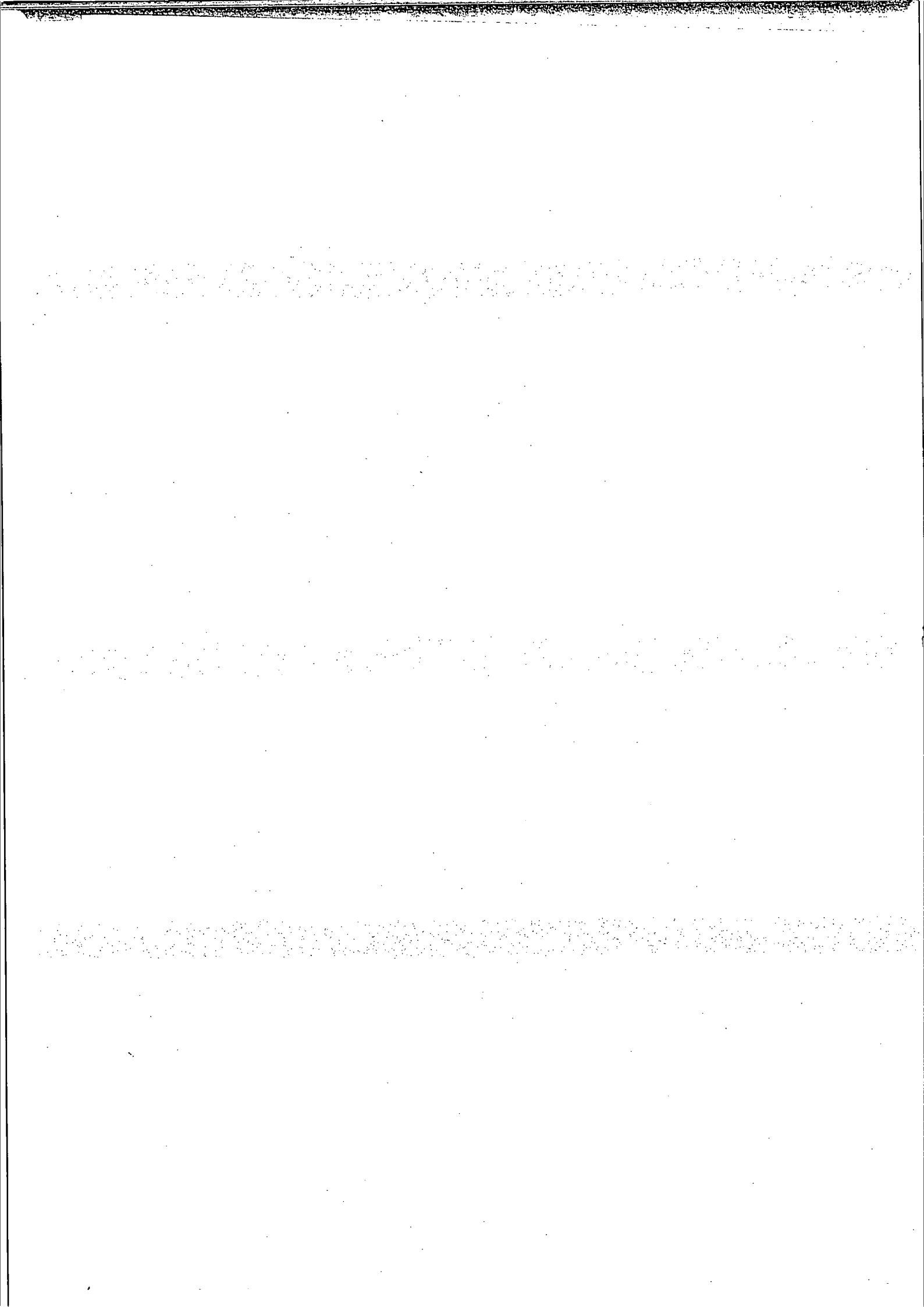
س ٣ - لماذا تفضل تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية موضع ٤ في البريدين بينما تفضل تفاعلات الاستبدال الإلكتروليفي موضع ٣؟ وضح ذلك مستخدماً الصيغ التآرجحية.

س ٤ - ما هي أهمية فيتامين ب١؟ واذكر طريقة تحضيره.

س ٥ - ما هي أهمية مركب النيكوتين أميد؟ واكتب صيغته التركيبية.



- س ٦ - إذا وجدت مجموعة ساحبة للإلكترونات على حلقة البريدين فما هو تأثير ذلك على تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية والنيكلوفيلية للبريدين .
- س ٧ - قارن بين البنزين والبريدين من حيث :
- ١ - أطوال الروابط .
  - ٢ - الأروماتية .
  - ٣ - تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية .



## الفصل الثاني عشر

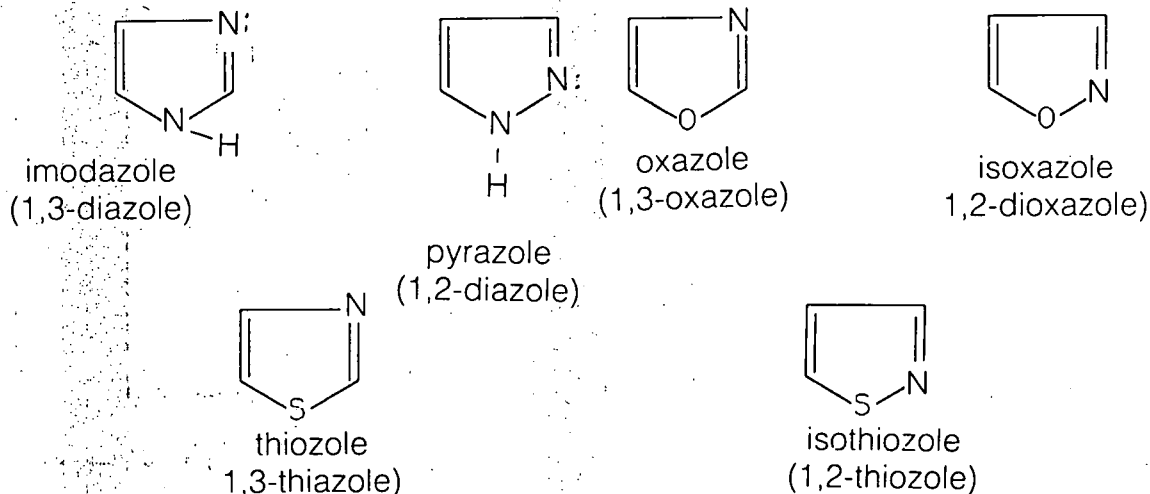
### الحلقات الخماسية والسداسية ذات ذرتين غير متجانستين

#### مقدمة

هناك عدد كبير من الحلقات الخماسية والسداسية غير المتجانسة تحتوي على ذرتين غير متجانستين أو أكثر. ومصدر أهمية هذه المركبات أنها توجد في كثير من المنتجات الطبيعية، وفي بعض الأدوية المحضرة، وكذلك الأصباغ. وأهم هذه المركبات والتي تصادفنا كثيراً المركبات الأساسية التالية:

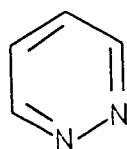
#### ١ - الحلقات الخماسية

وتسمى مثل هذه المركبات بالأزولات وهي مركبات حلقة خماسية الأضلاع ولها صفات أروماتية وتحتوي على ذرتين مخالفتين غير ذرات الكربون قد تكونان متشابهين أو غير متشابهين. وهذه الذرات غير المتجانسة قد تكون النتروجين أو الأكسجين أو الكبريت أو اثنتين من أي منها. وهي قد توجد في وضع متجاور أو في وضع متبادل، وعلى العموم فإن الصيغ التالية تمثل بعضاً منها. وهذه المركبات أكثر مقاومة للحموض عند درجة حرارة الغرفة من مثيلاتها أحادية الذرة غير المتجانسة، ويعزى ذلك إلى وجود الذرة غير المتجانسة الأخرى.

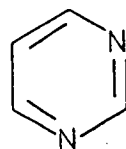


## ٢ - الحلقات السداسية

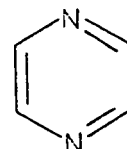
ومن أهم هذه المركبات البيرادوزين والبريميدين والبرازين والتي لها الصيغ التالية



pyridazine  
(1,2-diazine)



pyrimidine  
(1,3-diazine)



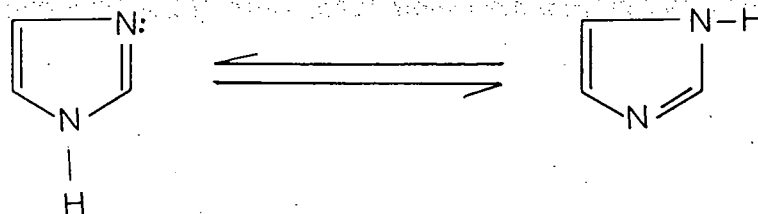
pyrazine  
(1,4-diazine)

وجميع هذه المركبات تتصف بالصفة الأروماتية ويمكن فهم خواصها بصفة عامة من دراسة خواص مثيلاتها من الحلقات أحادية الذرة غير المتجانسة مثل البريدين وغيره.

## الحلقات الخماسية ذات ذرتين غير متجانستين

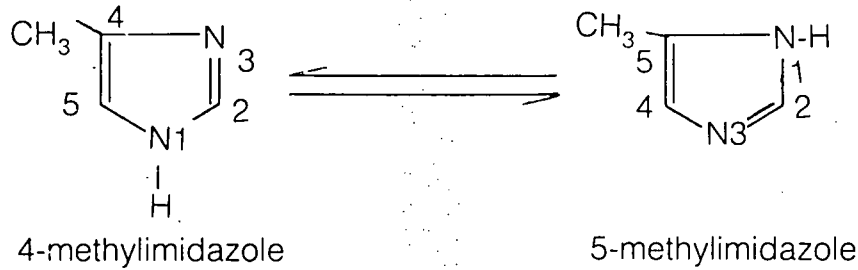
## ١ - البيرازول والأميدازول Pyrazole and Imidazole

البيرازول والأميدازول عبارة عن مركبان صلبان بلوريان ينصهر الأول عند  $70^{\circ}\text{C}$ . والثاني عند  $90^{\circ}\text{C}$ ، وهذان المركبان يذوبان في الماء، ولكن لا يذوبان في إيثر البترول، وهما عبارة عن مركبات توتوميرية لأن ذرة الهيدروجين يمكن أن تتصل بأي من ذرتي النيتروجين، وعليه فإن إحدى ذرتي النيتروجين تشبه تلك التي في البريدين والأخرى التي تحمل الهيدروجين تشبه تلك التي توجد في البيروك كما يتبين ذلك من الاتزان التالي:

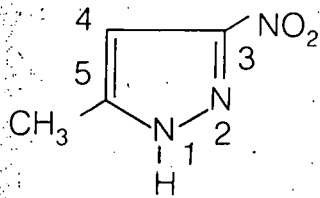


وتختلف درجة غليان الأميدازول ( $256^{\circ}\text{C}$ ) عن درجة غليان البيرازول ( $187^{\circ}\text{C}$ ) بسبب أن الأول يتجمع أكثر من عشرين جزيئاً بواسطة الرابطة الهيدروجينية بينما الثاني

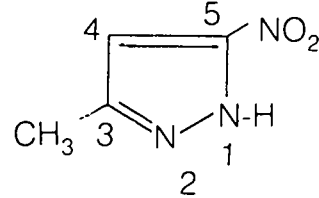
لا يتجمع إلا جزئان فقط. ومن الملاحظ أن مشتقات هذه المركبات تعاني من صعوبة التسمية فإذا كان لدينا المركب التالي فيمكن أن يرقم كما يلي:



والحقيقة إن الاسم الصحيح للمركب السابق ليس ٤- مثل أميدازول ولا ٥- مثل أميدازول بل هو ٤ (٥) مثل أميدازول 4 (5)-methylimidazole وهذه القاعدة تنطبق على البيرازول كما يتضح من المثال التالي، حيث إن أيًّا من الإسمين التاليين لا يمثل اسم المركب بكل دقة.



5-methyl-3-nitropyrazole



3-methyl-5-nitropyrazole

والحقيقة أن التسمية الصحيحة هي 3 (5)-methyl-5 (3) nitropyrazole ومن المعروف إن البيرازول والأميدازول عبارة عن قواعد ضعيفة مع العلم أن الأميدازول أقوى قاعدية من البيرازول ومن البيريدين. وبالإضافة إلى الخواص القاعدية لهذين المركبين فإن لهما خواص حمضية حتى إن الأميدازول أقوى حمضية من البيروكس، وأكثر ثباتاً منه في المحاليل الحمضية. وذلك بسبب التأثير التحريضي الناتج عن ذرة النيتروجين المشابهة لتروجين البيريدين. ومما يدل على صفتها الحمضية إنها يتفاعلان مع هيدروكسيد البوتاسيوم ويكونا أملاحاً ثابتة لها القدرة على التآرجح.

أما الخواص الأروماتية للأميدازول والبيرازول فيعكسها مقاومة هذه الحلقات لتفاعلات الأكسدة والإضافة وسهولة تفاعلات الاستبدال مع العوامل الإلكتروليتية.

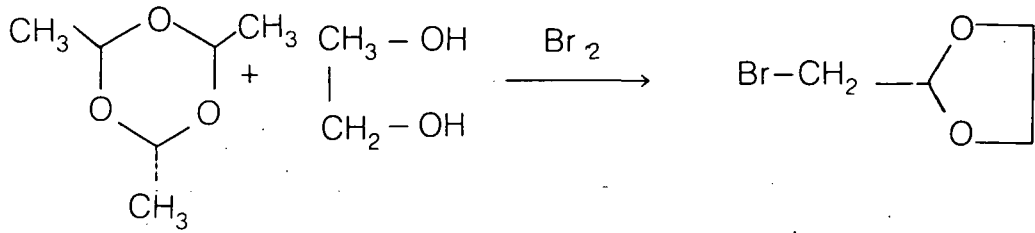
وتفاعلات الاستبدال تفضل موضع (٤) في كلا المركبين. كما أن لكل منهما تراكيب تأرجحية تساعد على ثباته.

ومن ناحية أخرى يمكن القول إلى حد ما: إن الخواص الكيميائية للأميدازول والبيرازول عبارة عن خليط من خواص كل من البيردين والبيروول. وعليه فإن هذه المركبات تقوم بتكوين أملاح مع الحموض القوية، كما هي الحال في البيردين وتتفاعل مع القواعد مثل KOH كما هي الحال في البيروول.

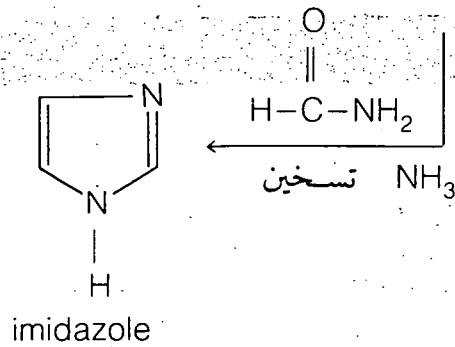
### طرق تحضير البيرازول والأميدازول

من أهم الطرق المستخدمة في تحضير الأميدازول:

١- يمكن أن يحضر هذا المركب من البارالدهيد حيث إنه يتفاعل مع البروم في وجود إيثيلين جليكول ويتحول إلى استيتال حلقي من بروموستالدهيد وهذا عند تسخينه مع الفورماميد في وجود الأمونيا يتحول إلى أميدازول.

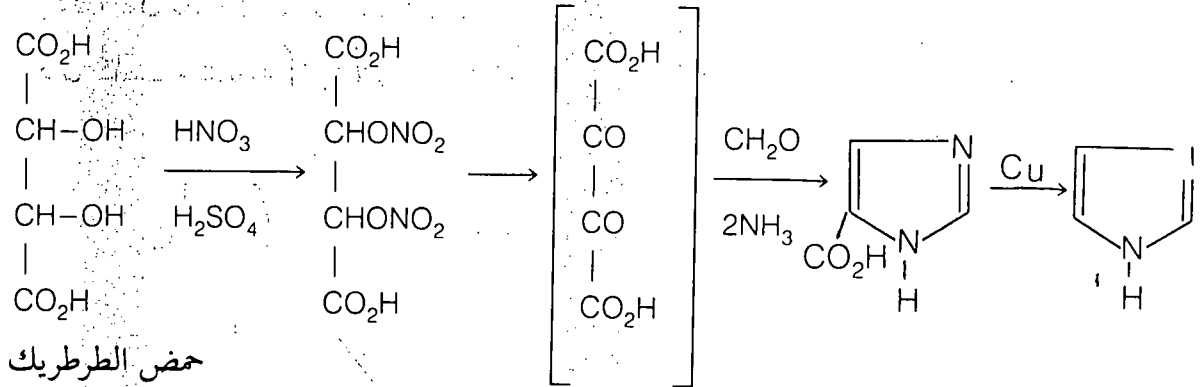


paraldehyde

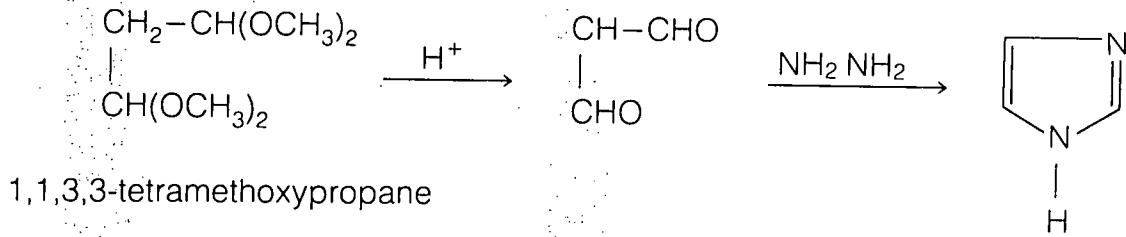


imidazole

ومن الطرق الأخرى لتحضير الأميدازول الطريقة التالية التي تتم عن طريق نيترة حمض الطرطريك ثم يلي ذلك معاملة الناتج بالفورمالدهيد والأمونيا.

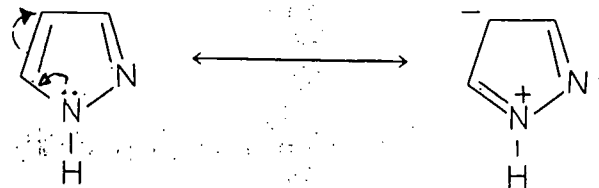


ب - أما البيرازول فيمكن أن يحضر بسهولة من مادة متوافرة تجارياً هي ثنائي الدهيد malondialdehyde وهذا بدوره يتفاعل مع الهيدرازين ويعطي البيرازول.



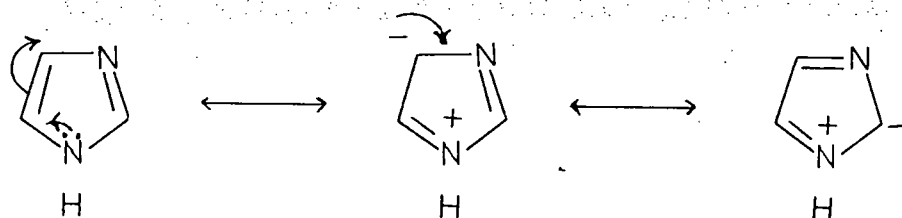
### تفاعلات الاستبدال الإلكترونية

يقوم كل من البيرازول والأميدازول بعدد كبير من تفاعلات الاستبدال الإلكترونية إلا أنها أقل نشاطاً من البيرون تجاه هذه التفاعلات، والسبب في ذلك يعزى إلى وجود الذرة غير المتجانسة الثانية. وعلى العموم فإن تفاعلات الاستبدال الإلكترونية في البيرازول تتم على ذرة الكربون رقم (٤)، وذلك لتتمركز الكثافة الإلكترونية عليها وهذا ناتج عن أن هذا المركب لا يملك إلا صيغتين تأرجحيتين فقط.

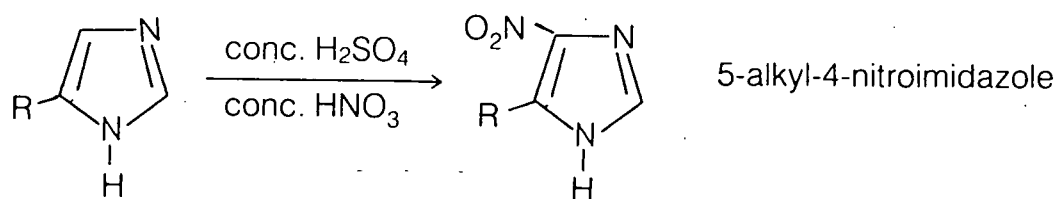
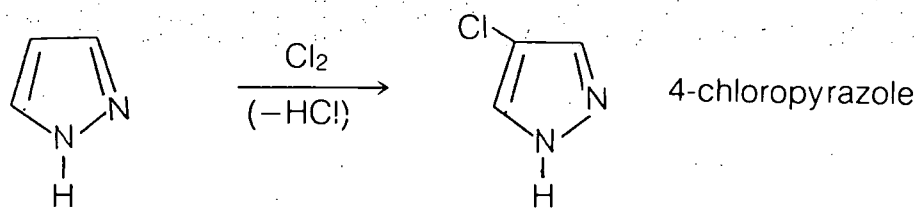
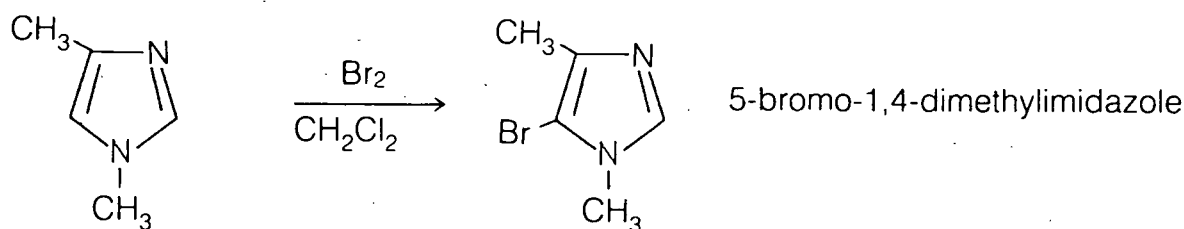


أما في الأميدازول فإن الكثافة الإلكترونية تكون أكبر ما يمكن على ذرة الكربون رقم (٤)، وأقل منها على ذرة الكربون رقم (٢). وهذا المركب له ثلاث صيغ تأرجحية.

وعليه فإن تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية يمكن أن تتم على ذرة الكربون رقم (٤).  
فإن كانت مشغولة فإنها تتم على ذرة الكربون رقم (٢) أو رقم (٥).



والأمثلة التالية تبين مثل هذه التفاعلات.



والمركب الأخير ذو أهمية تحضيرية حيث يمكن أن تختزل مجموعة النتر إلى مجموعة أمينية، وهذه تتفاعل مع حمض النتروزو حيث نحصل على ملح الديازونيوم الذي يمكن أن يحضر منه عدة مركبات.

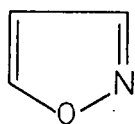
## ٢ - الأيزوأوكسازول والأوكسازول Isoxazole and Oxazole

هذان المركبان عبارة عن حلقة خماسية تحتوي على ذرتين غير متجانستين هما الأكسجين والنيتروجين فالأيزوأوكسازول عبارة عن: 1,2-oxazole والأوكسازول عبارة

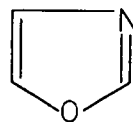


عن : 1,3-oxazole المركب الأول معروف منذ بداية القرن العشرين . أما الثاني فلم يحضر إلا حديثاً . وكلاهما مركب سائل وله رائحة تشبه رائحة البريديين ، ولم يحظ هذان المركبان باهتمام كبير إلا في السنوات الأخيرة .

وهذان المركبان لهما صفات قاعدية ضعيفة ، وهما أضعف قاعدية من البيريدين ، والسبب في ذلك وجود ذرة الأكسجين ذات الكهروسالبية العالية ، ولكل منهما تراكيب تأرجحية تساعد على ثباتها .



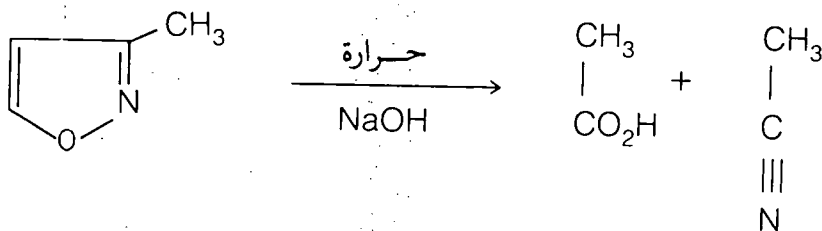
isoxazole  
1,2-oxazole



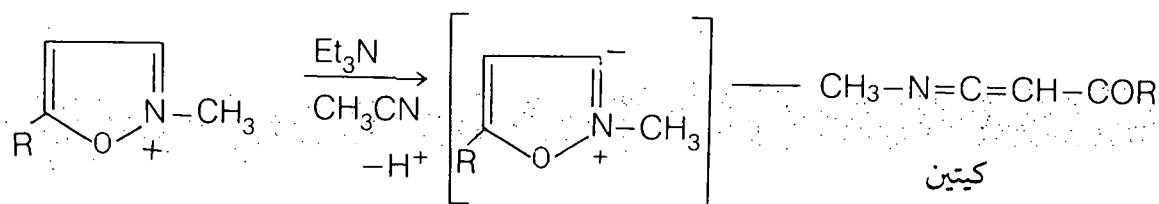
oxazole  
1,3-oxazole

وكل من الأيزوأوكسازول والأوكسازول أكثر ثباتاً من الفيوران تجاه الحموض المركزة عند درجة الحرارة العادية . أما عند درجة الحرارة العالية فإنها تنفتح . كما أن كلاً من هذين المركبين له القدرة على تكوين أملاح رباعية quaternary salt مع عوامل الألكلة .

أما في الوسط القاعدي فإن الأوكسازول ثابت . أما الأيزوأوكسازول فإنه يفتح بكل سهولة ، وسهولة الانفتاح تعتمد على المجاميع البديلة . كما تبين المعادلة :



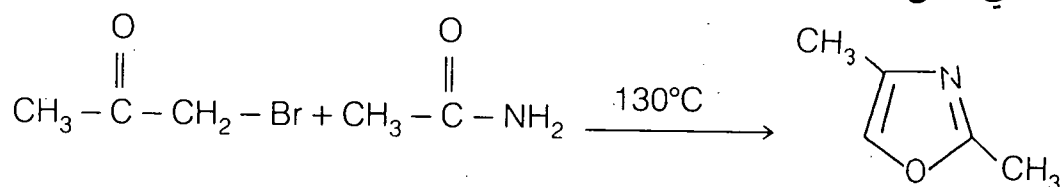
وتستطيع هذه المركبات تكوين أملاح رباعية يمكن أن تتفاعل بدورها مع القواعد وتعطي (كيتين أميد) وهذا يمكن أن يستخدم في تحضير كثير من المركبات مثل البيبتيدات والحموض الأمينية .



### طرق تحضير الأوكسازول والايزوأوكسازول

١- الأوكسازول: يمكن تحضير هذا المركب من تفاعل ألفا - هالوجين كيتون

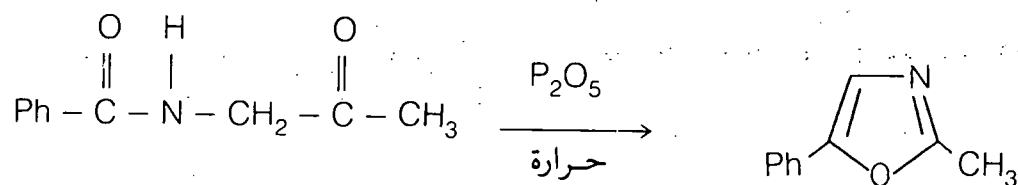
مثل برومواسيتون مع أميد الحمض مثل الاستاميد حيث ينتج في الحالة ٢, ٤- ثنائي ميثل أوكسازول.



2,4-dimethyloxazole

كما أنه يمكن أن يحضر عن طريق انتزاع الماء من مركبات ١, ٤ ثنائي مجموعة

الكربونيل.

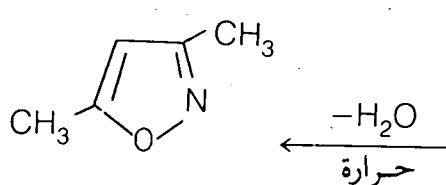
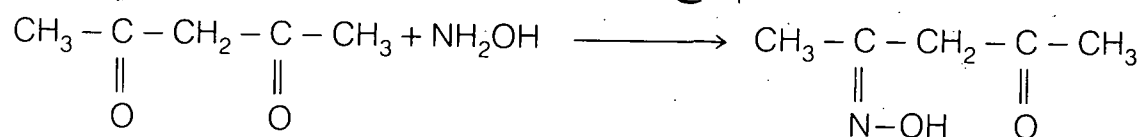


5-methyl-2-phenyloxazole

ب- الايزوأوكسازول: يمكن تحضير هذا المركب من تفاعل هيدروكسيل أمين

مع مركب ١, ٣- ثنائي مجموعة الكربونيل بحيث يعطي أحادي أوكسيم مركب ١, ٣-

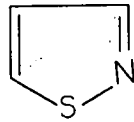
مجموعة الكربونيل، وهذا يتم نزع جزيء ماء منه عن طريق التسخين كما يلي:



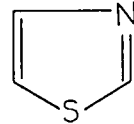
## ٣ - الايزوثيازول والثيازول Isothiazole and Thiazole

يتكوّن هذان المركبان من حلقة - خماسية ذات ذرتين غير متجانستين هما الكبريت والنيتروجين فالايثوثيازول هو 1,2-thiazole أما الثيازول فهو 1,3-thiazole .

ويعتبر الثيازول مركباً ذو أهمية بيولوجية كبيرة، وذلك أن البنسلين وفيتامين ب<sub>١</sub> ومركب السلفاثيازول من أهم مشتقاته . أما الأيزوثيازول فإن الاهتمام به لم يكن كبيراً إلى زمن قريب، وعلى العموم فإن كلاً من هذين المركبين عبارة عن قاعدة ضعيفة ذات رائحة ودرجة غليان تُشبه تلك التي للبريدين .

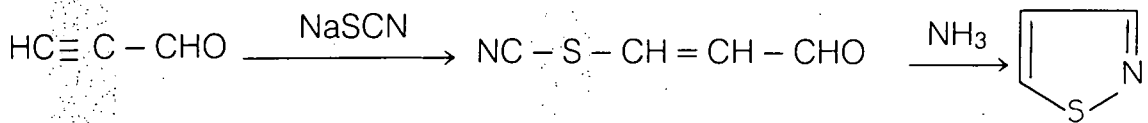


isothiazole  
1,2-thiazole

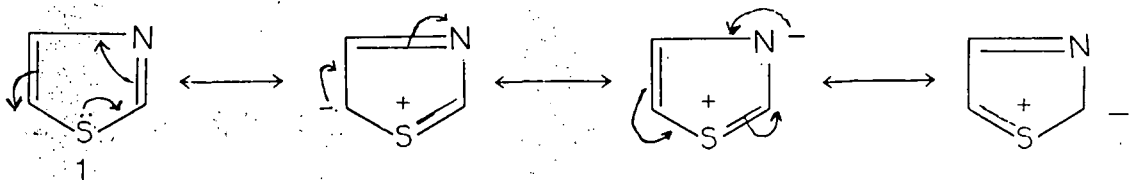


thiazole  
1,3-thiazole

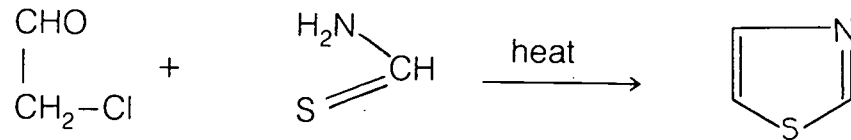
ويمكن القول إلى حدّ ما أن خواصهما الكيميائية هي خليط من خواص البريدين والثيوفين . فالايثوثيازول يمكن تحضيره من البروبينال propynal وأيزو ثيوسانيد الصوديوم NaSCN في وجود النشادر وعامل مساعد .



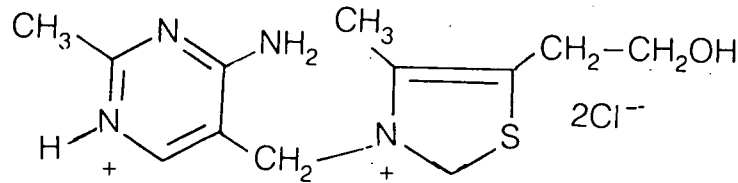
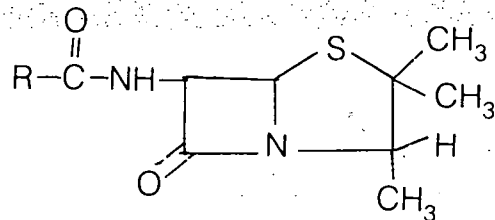
أما الثيازول فهو قاعدة أضعف من البريدين له القدرة على تكوين أملاح مع الحموض القوية، كما أنه يكون أملاحاً رباعية مع هاليدات الألكيل، وهذه تتحلل في الوسط القاعدي decomposed وهذا المركب له أشكال تأرجحية تساعد على استقراره يمكن توضيحها فيما يلي :



والصيغة الأولى (I) هي التي تمثل الثيازول بصورة رئيسة. وتتم تفاعلات الاستبدال الإكتروفيلية في الموضع رقم (٥)، وعندما يكون مشغولاً فإن عملية الاستبدال تتم في الموضع رقم (٤). أما تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية فإنها تحدث في الموضع رقم (٢). فإذا كان مشغولاً فتتم في الموضع رقم (٥). وهذا المركب مقاوم بصفة عامة لعمليات الهدرجة والأكسدة، وأهم الطرق المستخدمة في تحضير الثيازول هي طريقة هانتزش Hantzsch method والتي تتضمن تسخين ألفا- هالوجين ألدهيد أو كيتون مع الثيامد.



وكما سبق وأشرنا إلى أن من أهم مشتقات الثيازول البنسلين وفيتامين ب<sub>١</sub> التي لها الصيغ التالية:

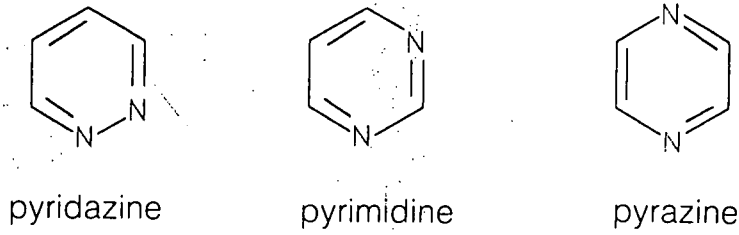
فيتامين ب<sub>١</sub> thiomine

البنسلين pencilline

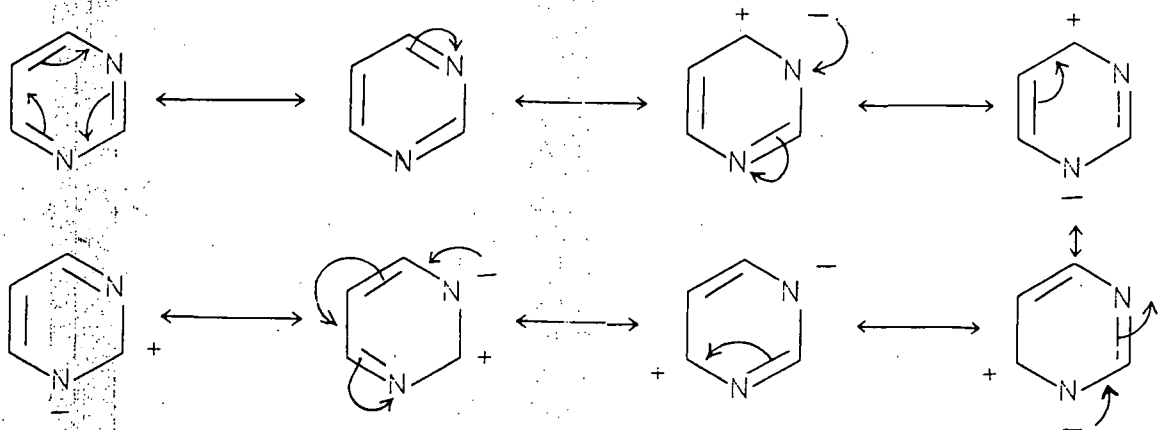
وللبنسلين أنواع مختلفة تختلف باختلاف مجموعة R.

## الحلقات السداسية ذات ذرتين غير متجانستين

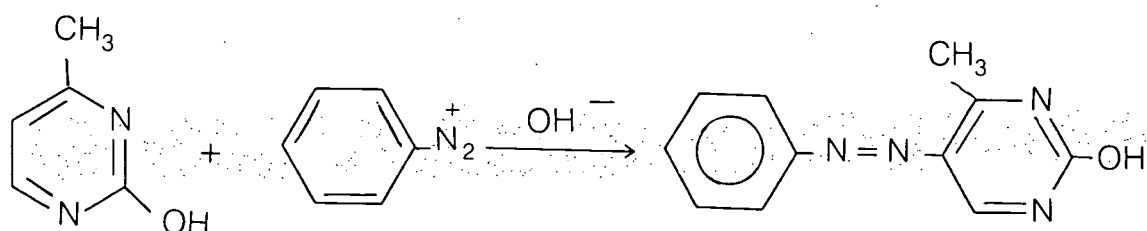
هذه عبارة عن مركبات ذات حلقات سداسية تحتوي على ذرتين غير متجانستين أهمها تلك التي تحتوي على ذرتي نيتروجين وهي البيرادازين pyridazine والبيراميدين pyrimidine والبيرازين pyrazine .



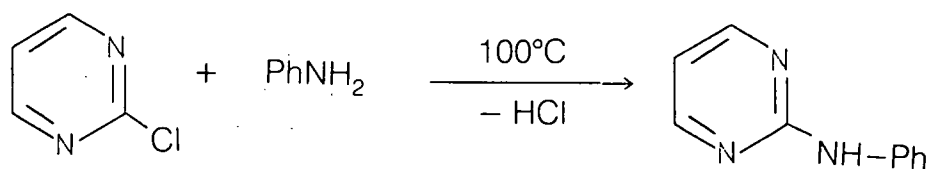
وأهم هذه المركبات البيراميدين وهو مركب ينصهر عند درجة ٢٢,٥ م° ويغلي عند ١٢٤ م°. هذا المركب له علاقة بالبريدين من حيث التركيب، وعليه فإنه يشبه البريدين في كثير من خواصه إلا أن الخواص المميزة للبريدين تكون أكثر وضوحاً في البريميدين. وذلك بسبب وجود ذرتين ذاتي كهروسالبية عالية في وضع ١,٣ - بالنسبة لبعضهما البعض، ولذلك فإن البريميدين أكثر استقطاباً من البريدين، ولكنه أقل قاعدية منه كما أنه أقل نشاطاً تجاه العوامل الإلكتروفيلية. وهذه الخواص يمكن أن نتوقعها من الأشكال التآرجحية المشاركة في تكوين البراميدين.



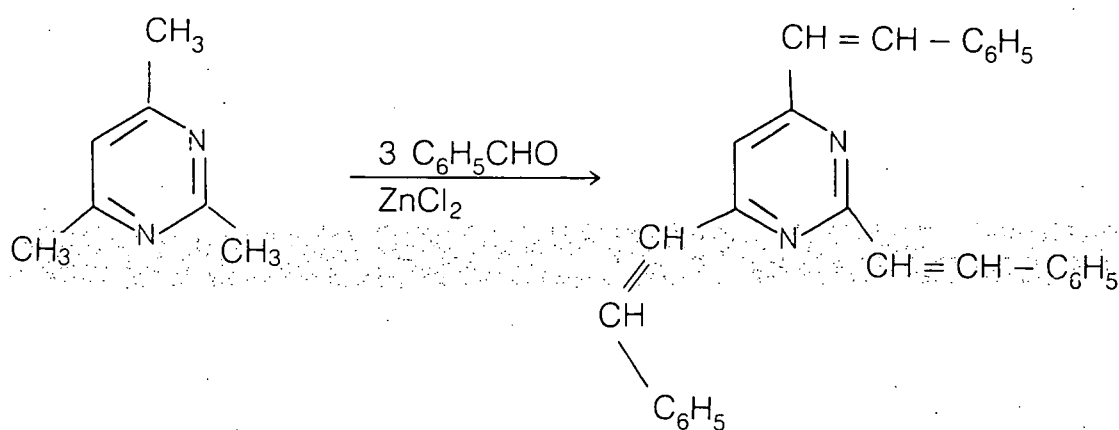
وفي الحقيقة فإن هذه الحلقة غير نشيطة إلى درجة أن تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية لا تتم عليها إلا إذا وجدت مجموعتان معطيتان للإلكترونات عليها. وفي هذه الحالة فإن الاستبدال يتم على موضع رقم (٥) كما يتضح من المثال التالي:



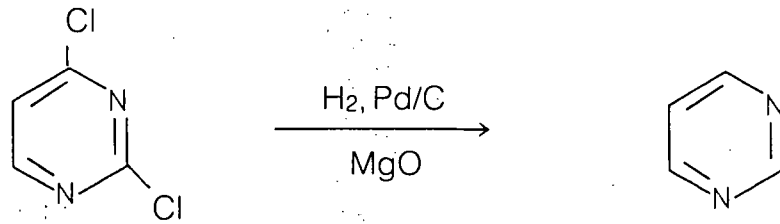
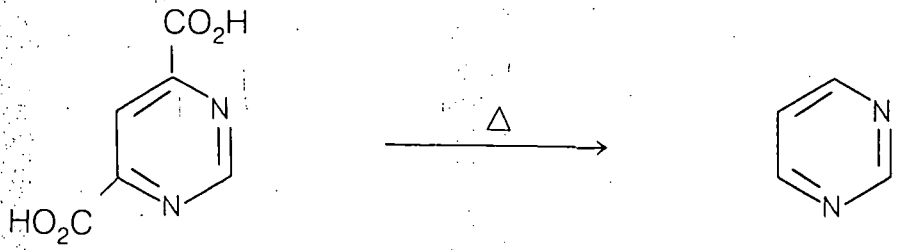
أما تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية فإنه من المتوقع أن تكون أسهل مع البيراميدين منه في البريدين إلا أن التفاعلات المعروفة قليلة وإذا تمت فإنها تكون في مواضع ٢ و ٤ و ٦ ويتم إحلالها بسرعة، وذلك للعجز الإلكتروني في هذه المواضع.



وتعتبر ذرة هيدروجين مجموعة المثل البديلة في مواضع ٢ و ٤ و ٦ حامضية وذلك يرجع إلى سحب الإلكترونات بواسطة ذرات النيتروجين، وعليه فإن البيراميدين يمكن أن يتكاثف مع الألدهيدات كما تبين المعادلة:



ويمكن أن يحضر البيراميدين من إزالة مجموعتي الكربوكسيل من بيراميدين - ٤, ٦ - ثنائي حمض الكربوكسيل أو عن طريق إزالة الكلور من ٢ و ٤ - ثنائي كلوروبيراميدين. كما هو واضح من المعادلات التالية:

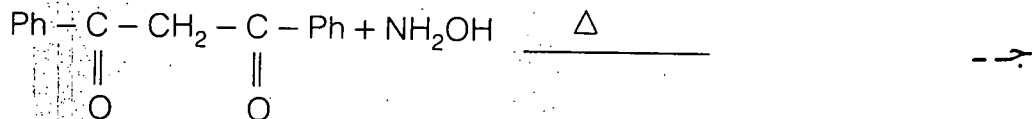
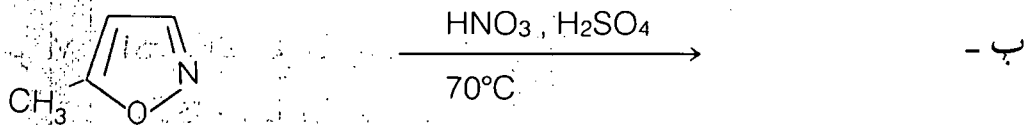
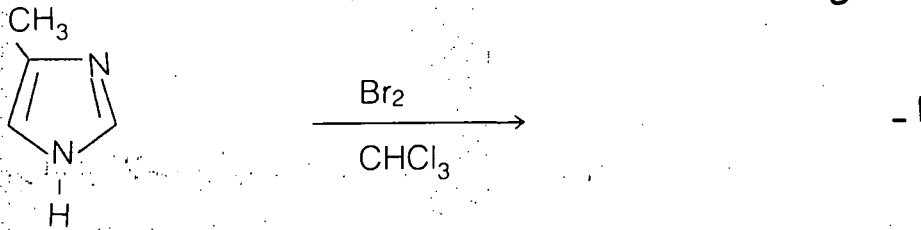


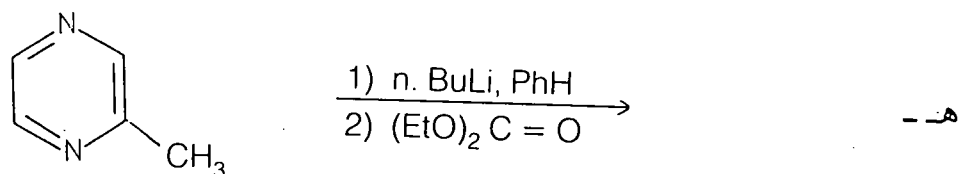
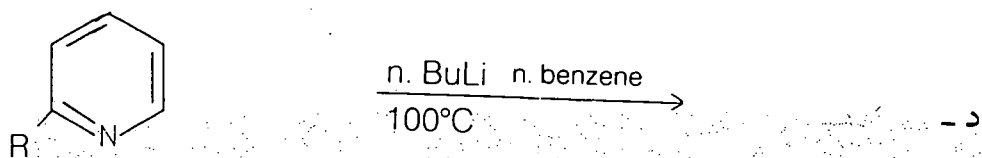
## أسئلة

س ١ - ما هو تأثير وجود ذرتين غير ذرة الكربون في حلقة واحدة مثل الأמידازول أو الثيازول على فعالية تلك الحلقة؟

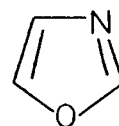
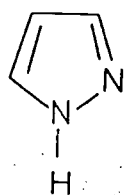
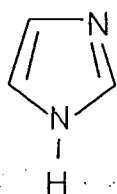
س ٢ - أين يمكن أن تتم تفاعلات الاستبدال الألكتروليفية في حلقة البيرازول، وكيف يمكنك تحضير مثل هذا المركب من مركبات مفتوحة الحلقة؟

س ٣ - أكمل المعادلات الآتية:

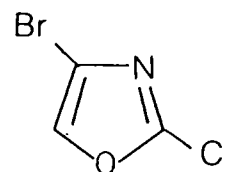
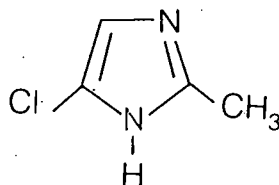
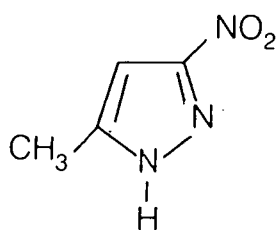




س ٤ - أي المركبات الآتية لها درجة غليان أعلى من الآخر ولماذا؟



س ٥ - أذكر اسم كل مركب من المركبات الآتية:



س ٦ - اذكر ثلاث مركبات ذات أهمية حيوية وتحتوي على حلقة غير متجانسة بها أكثر من ذرة غير متجانسة.

س ٧ - اكتب الصيغ التآرجحية للبريميدين وما هو تأثيرها على تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية والنيكلوفيلية.

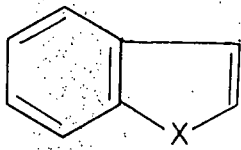


## الفصل الثالث عشر

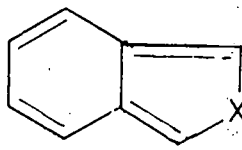
### الحلقات غير المتجانسة عديدة الحلقات

#### مقدمة

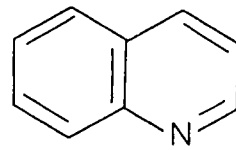
يمكن للمركبات الحلقية غير المتجانسة مثل البيروول والثيوفين والفيوران، وكذلك البريديين أن تتكاثف مع حلقة البنزين لتكون مركبات حلقة غير متجانسة عديدة الحلقات، وأهم هذه المركبات هي :



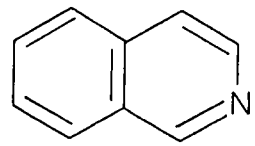
X = NH indole



isoindole



quinoline



isoquinoline

X = O benzofuran

isobenzofuran

X = S benzothiophene isobenzothiophene

وفي هذا الفصل سوف نقوم بدراسة بعض من هذه المركبات .

#### أولاً : الاندولات Indoles

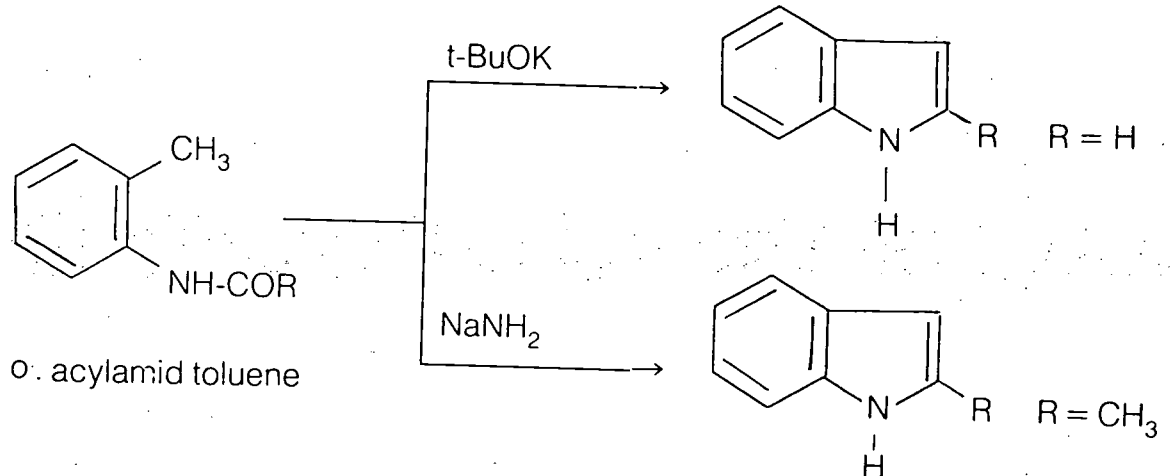
عبارة عن مركبات متكاثفة تنتج عن التحام حلقة البنزين مع حلقة البيروول الخماسية أو مشتقاته وأبسط أنواعها البنزوبيروول benzopyrrole ويسمى أيضاً الاندول indole ويوجد هذا المركب في قطران الفحم، وكذلك بعض المنتجات الطبيعية مثل صبغة الانديجو indigo والتربتوفان الذي يوجد في البروتينات وبنسبة قليلة في عطور الياسمين .

## طرق تحضير الأندولات

هناك عدة طرق لتحضير الأندول ومشتقاته أهمها:

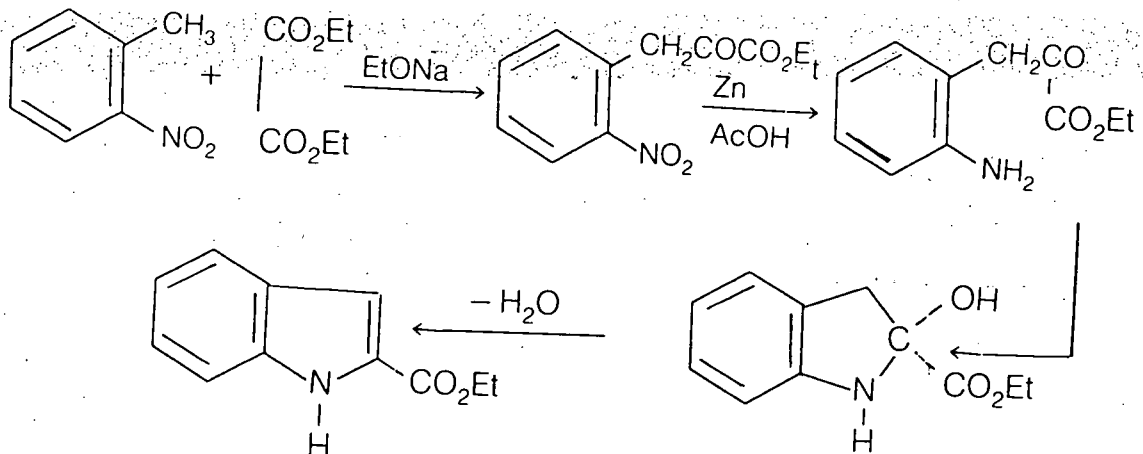
### ١ - طريقة مدلنج Madelung Synthesis

تعتمد هذه الطريقة على تحلق مركب أورثوأسيتاميد التلوين *o*.acylamid toluene في وجود قاعدة قوية مثل تحضير الأندول من أورثو - فورمامد التلوين *o*.formamid toluene وكذلك تحضير ٢- مثل الأندول من أورثو أسيتاميد التلوين.



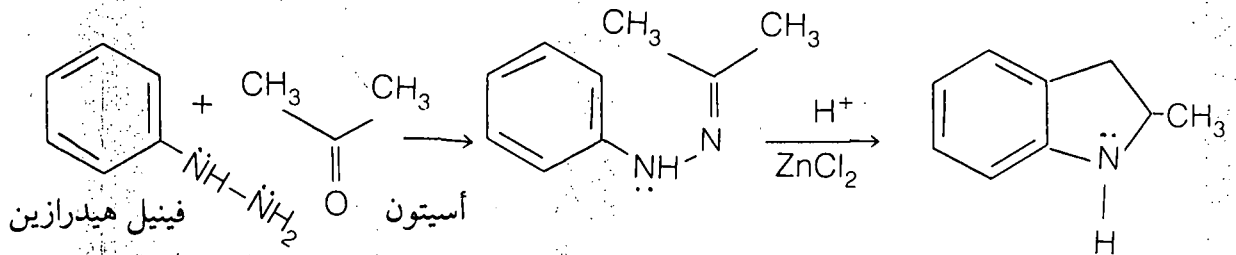
### ٢ - طريقة ريسرت Reissert Synthesis

وهذه طريقة جيدة لتحضير الأندول ومشتقاته، ويتم بتسخين أورثو- نيتروتلوين أو أحد مشتقاته مع أوكسالات الإثيل ethyl oxalate.



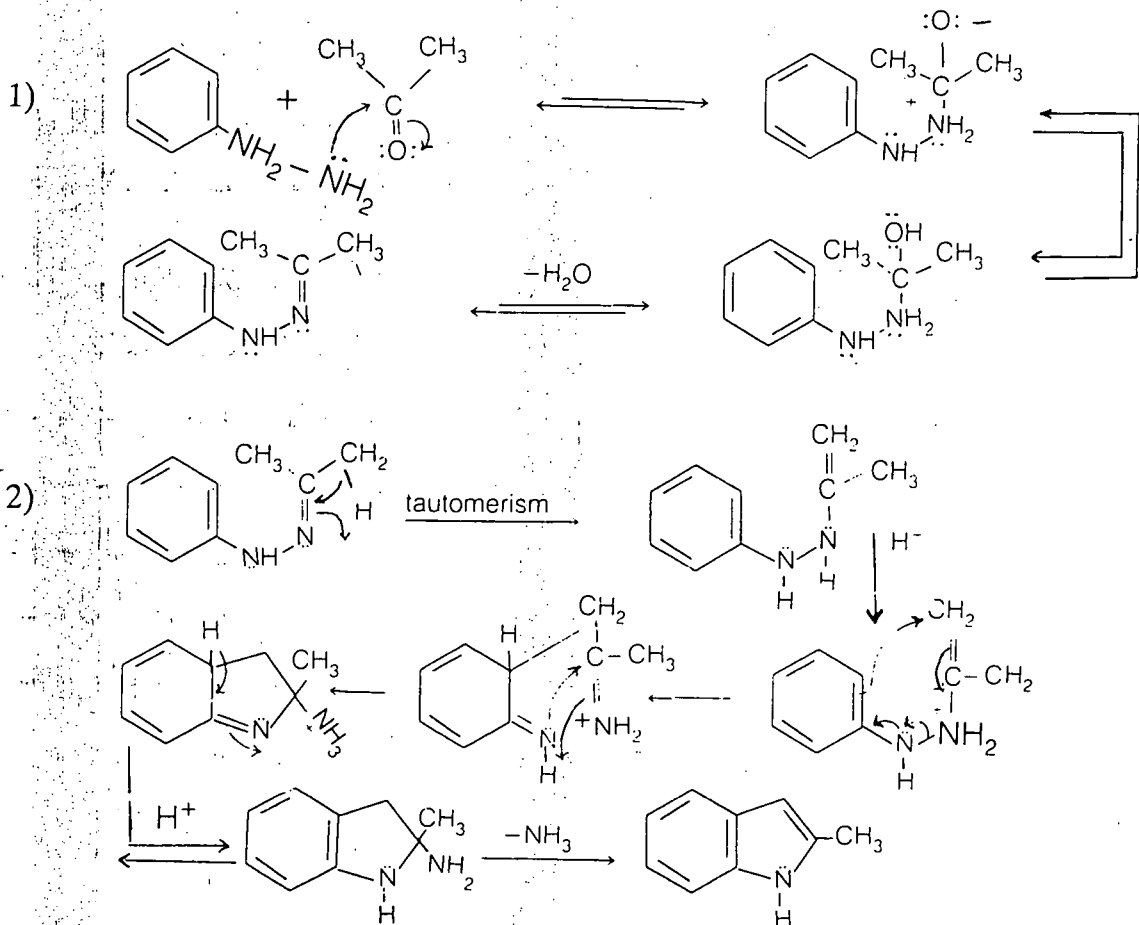
## ٣ - طريقة فيشر

وتعتمد هذه الطريقة على تسخين فينيل هيدرازون للألدهيدات أو الكيتونات المناسبة في وجود عامل حفز مناسب مثل حمض الكبريتيك أو الفوسفوريك أو أحد حموض لويس مثل كلوريد الزنك اللامائي أو ثالث فلوريد البورون بالإضافة إلى عدد من الحموض الأخرى التي يمكن استعمالها كعوامل مساعدة.



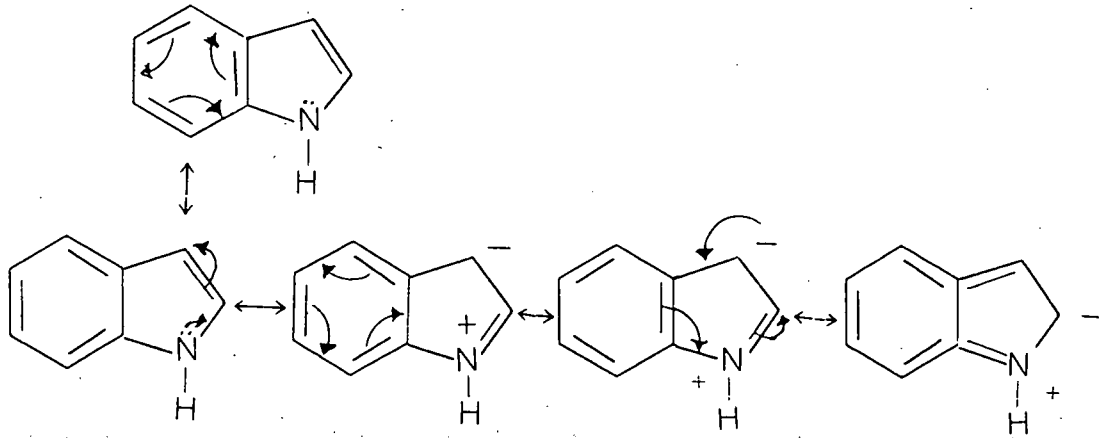
٢ - ميثيل أندول

يمكن أن تلخص ميكانيكية التفاعل السابق بالخطوات الآتية:



## الخواص الفيزيائية Physical Properties

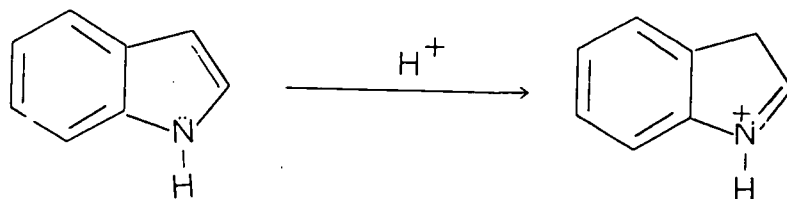
الإندول مركب س صلب ذو بلورات عديمة اللون ينصهر عند  $52^{\circ}\text{C}$  وهو مركب أروماتي له طاقة تآرجحية تقدر بحوالي ٤٨ ك سعر/ للجزيء أي أنه أكثر ثباتاً من البيرول بما يعادل الضعف، وهذا يدل على أن حلقة البنزين تأثيراً كبيراً على صفاته الأروماتية. أما التراكيب التآرجحية للأندول فهي:



ومن هذه التراكيب التآرجحية نستنتج أن تكاثف حلقة البنزين مع حلقة البيرول أدى إلى تغير المواضع الفعالة في حلقة البيرول تجاه العوامل الإلكتروفيلية حيث أصبح موضع ٣- أكثر فعالية من موضع ٢-.

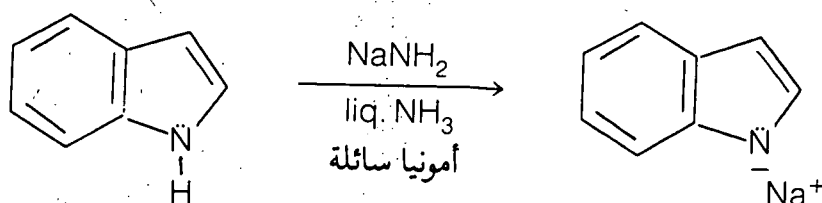
## الخواص الكيميائية

يشبه الأندول البيرول في كثير من الخواص إلا أن وجود حلقة البنزين كما سبق وذكرنا يجعل العوامل الإلكتروفيلية تفضل الموضع ٣- على الموضع ٢- إلا إذا كان موضع ٣- مشغولاً، فإن موضع ٢- يكون مفضلاً. أما إذا كان موضع ٢- مشغولاً أيضاً فإن الاستبدال الإلكتروفيلي يتم على حلقة البنزين في موضع ٦- والأندول كما هو الحال في البيرول له صفة قاعدية ضعيفة جداً، ولذلك يمكن أن يستقبل بروتون في الوسط الحمضي المخفف ويكون الكاتيون التالي:



وهذا الكاتيون بدوره يمكن أن يهاجم جزيء أندول آخر ويكون أندول ثنائي indoledimer وكذلك أندول ثلاثي indoletrimer .

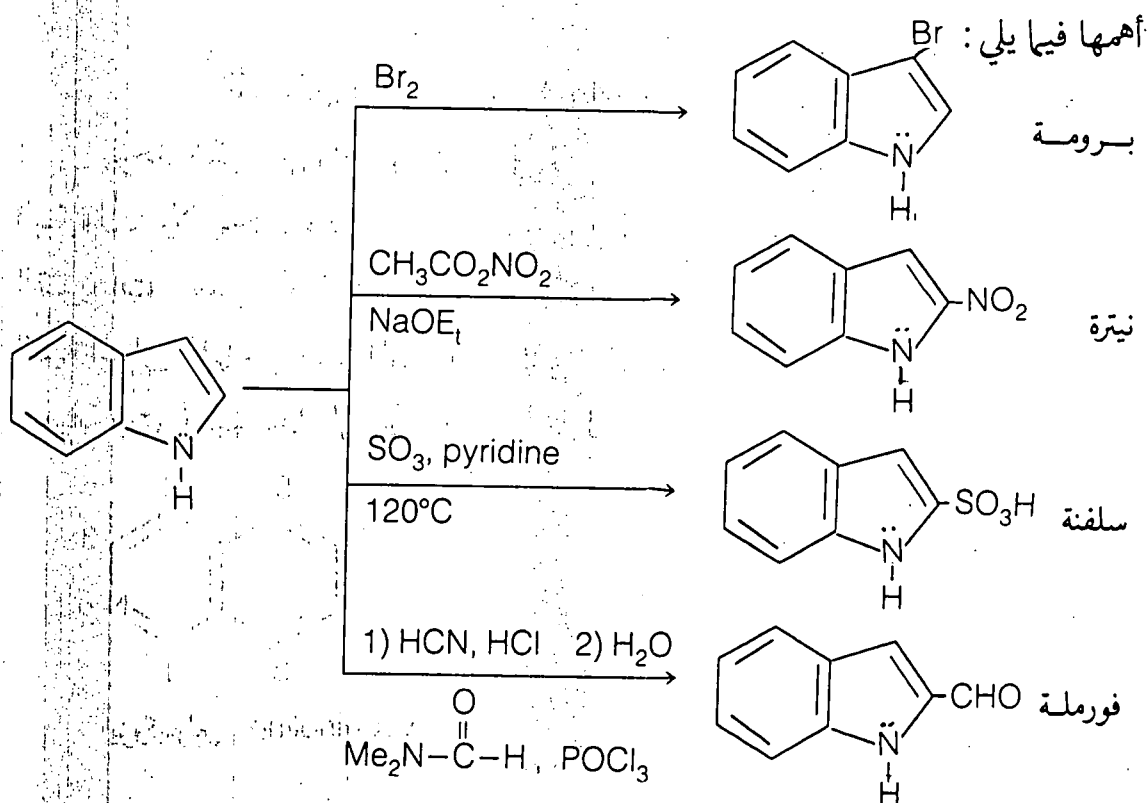
أما خواص الأندول الحامضية فتتضح من تفاعله مع القواعد القوية والمعادن القلوية فعند درجة حرارة ١٢٠-١٢٥°م، يمكن أن يتفاعل الصوديوم أو البوتاسيوم مع الأندول، ويتصاعد الهيدروجين كما أنه يمكن أن يحضر ملح الصوديوم كما يلي :



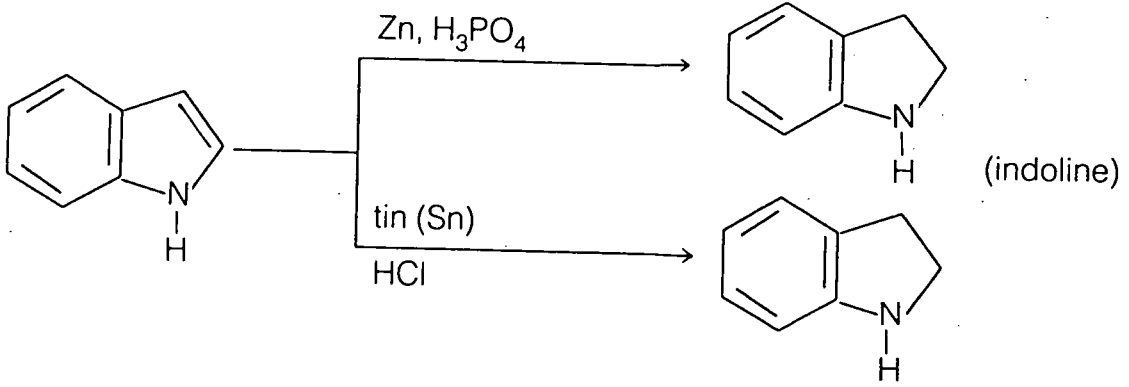
وهذه الأملاح يمكن أن يُستفاد منها لتحضير الكثير من مشتقات الأندول . ومن جهة أخرى يمكن أن يتفاعل الأندول مع مركب جرينارد حيث يتصرف الأندول كمصدر للهيدروجين النشط .

### تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية

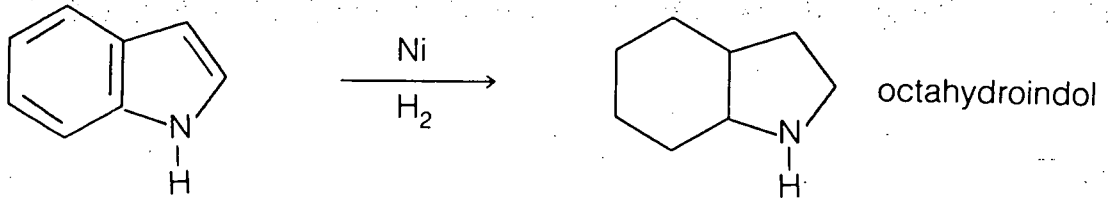
يقوم الأندول بعدد من تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية يمكن أن نلخص



والأندول يستطيع أن يقوم بتفاعلات ريمر - تيمان ومانيش Mannich كما أنه يمكن أن يختزل الأندول باستخدام الخارصين أو القصدير وفي وجود حمض إلى الأندولين.

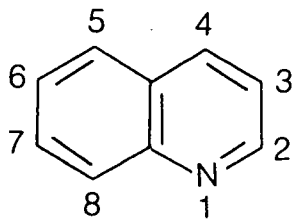


أما عند استخدام النيكل والهيدروجين فإن الناتج عبارة عن أوكتاهايديرواندول.

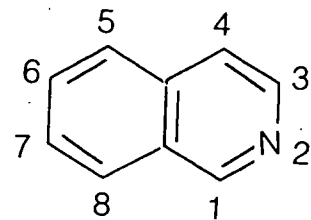


### الكينولين والايزوكينولين Quinoline and Isoquinoline

يوجد الكينولين والأيزوكينولين في قطران الفحم كما أنه يمكن أن يتم عزلها من البترول، ولا يوجد هذان المركبان حريين في الطبيعة، ولكن يوجدان في بعض القلويدات. ومن ناحية التركيب فإن الكينولين والأيزوكينولين بنزوبريديئات تتشابه البنية المدارية لهما مع البنية المدارية للنفتالين والبريدين. ولكلا المركبين صفات قاعدية ضعيفة ويتم ترقيم كلا المركبين بالطريقة التالية:



كينولين quinoline



ايزوكينولين isoquinoline

والكينولين سائل عديم اللون يغلي عند  $238^{\circ}\text{C}$  وله صفات البريدين من حيث التركيب فهو مركب أروماتي. أما الإيزوكينولين فهو مركب صلب ينصهر عند  $260.5^{\circ}\text{C}$  ويغلي عند  $243^{\circ}\text{C}$  وهو مركب أروماتي أيضاً مثله مثل الكينولين يذوب في أغلب المذيبات العضوية إلا أنه أقل منه ذوباناً في الماء.

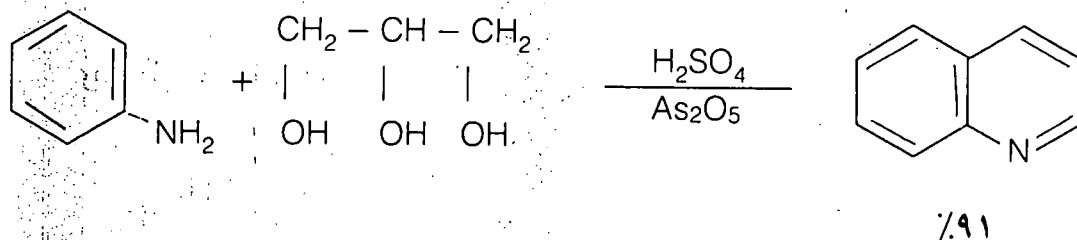
### طرق تحضير الكينولين والإيزوكينولين

#### أولاً : طرق تحضير الكينولين

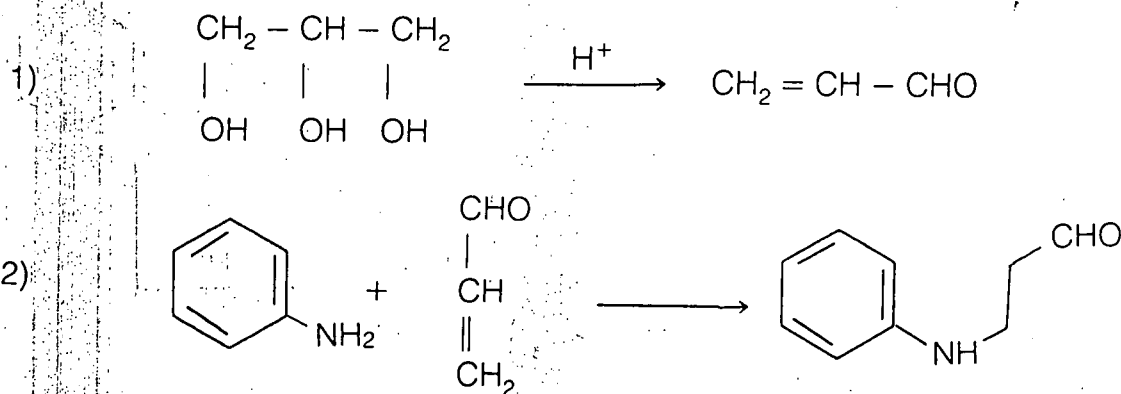
هناك عدة طرق تستخدم لتحضير الكينولين أهمها:

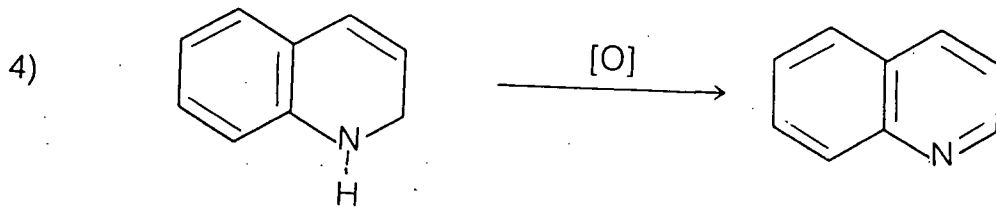
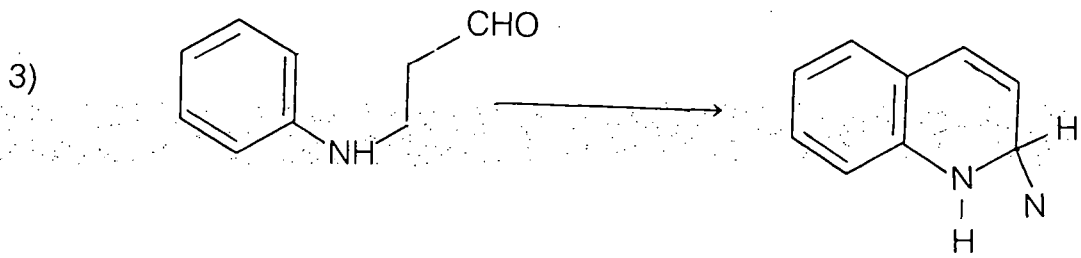
#### ١ - طريقة سكراب Skraup Synthesis

يتم في هذه الطريقة تسخين التفاعل بين الأنيلين والجلسرول في وجود حمض الكبريتيك بالإضافة إلى وجود عامل مؤكسد مثل  $\text{As}_2\text{O}_5$  أو أملاح الحديد كما يلي:



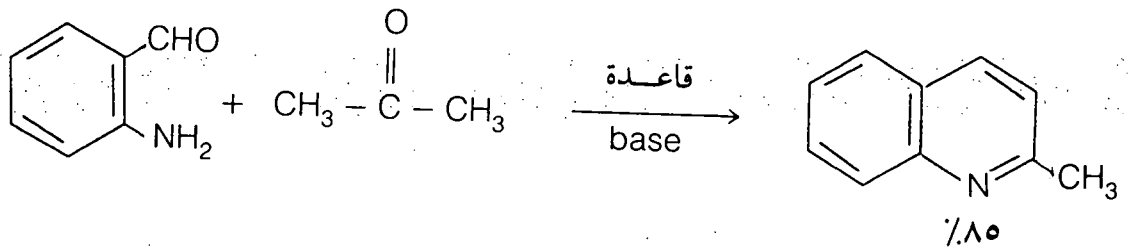
أما ميكانيكية هذا التفاعل فإنها تتم بنزع الماء من الجلسرول حيث يتحول إلى الإكرولين وهذا بدوره ينضم إلى الأنيلين حسب الخطوات التالية:



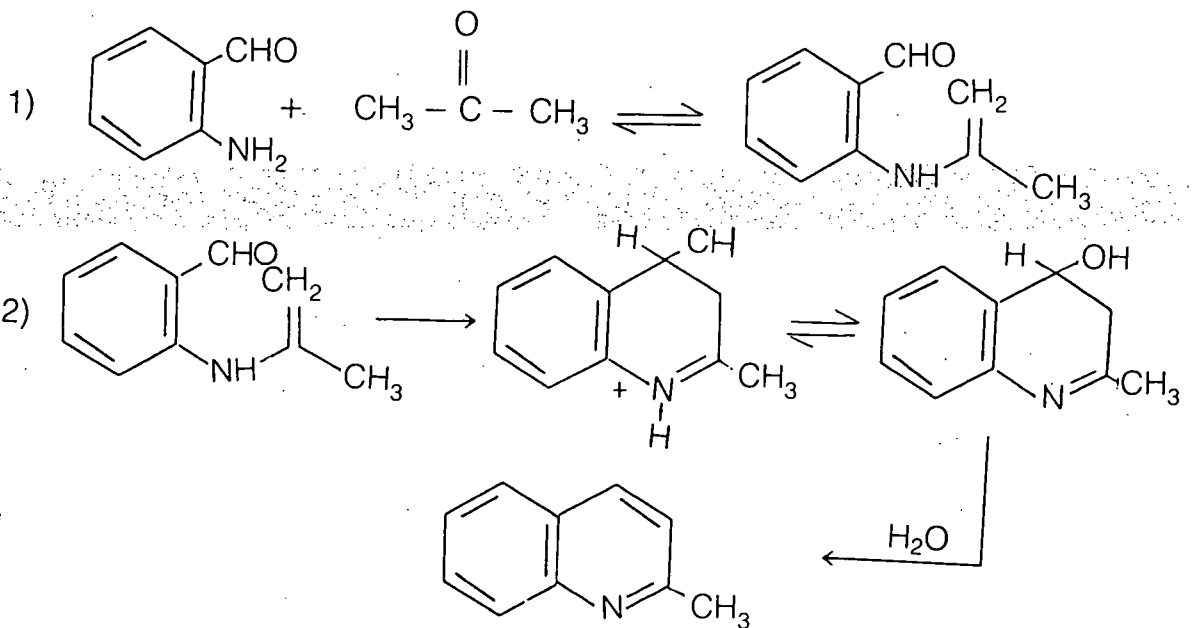


٢ - طريقة فريدلاندر Friedlander's Synthesis

ويتم في هذه الطريقة تكاثف الكيتون مع أرثو-أمينو بنزالدهيد كما يلي:



وميكانية هذا التفاعل تتم كما يلي:



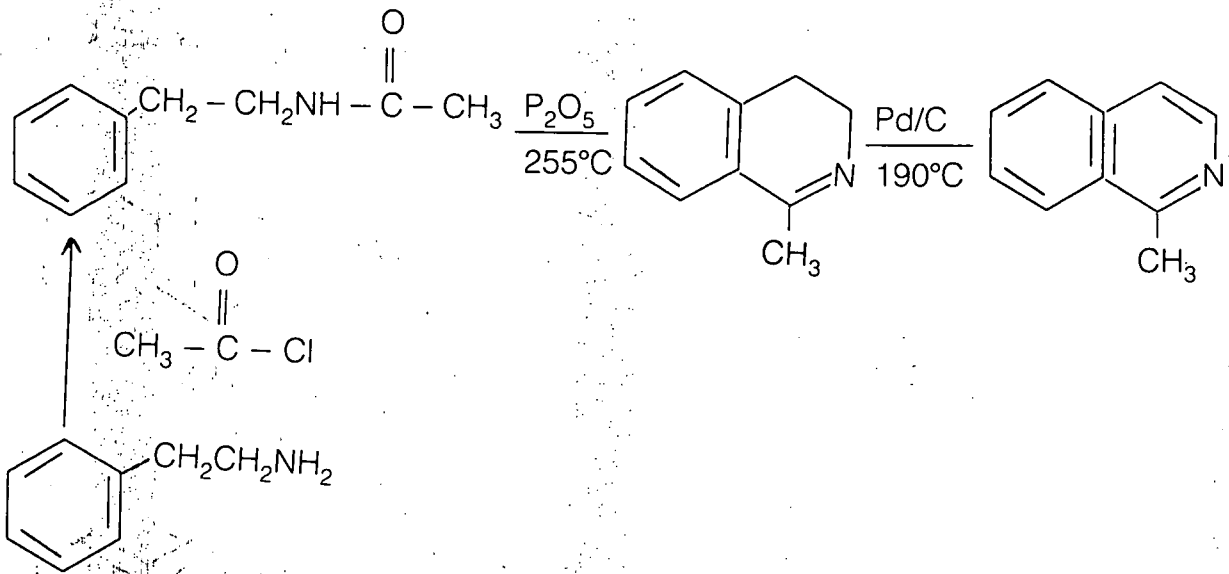


وهاتان الطريقتان يمكن استعمالهما بصورة واسعة لتحضير الكينولينات ومشتقاتها.

ثانياً : طرق تحضير الايزوكينولين  
من أهم طرق تحضير الإيزوكينولات :

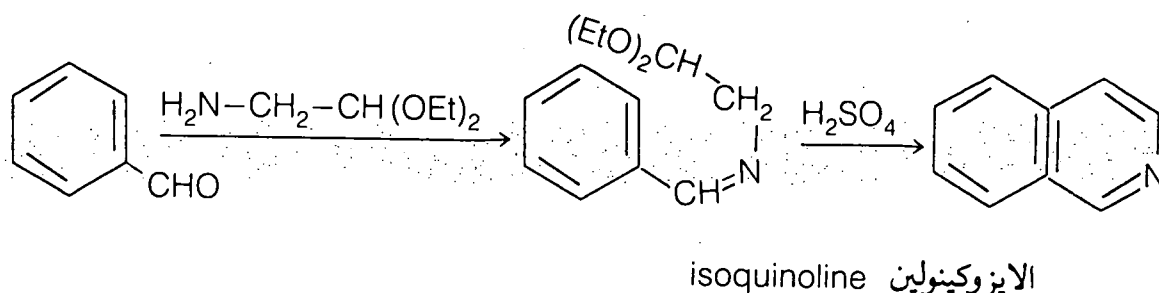
### ١ - طريقة بيشلر - نابير السكي Bischler-Napieralski Synthesis

وتعتمد هذه الطريقة على تفاعل الشق الأسيلي ل- بيتا - فينيل إيثيل أمين مع مادة نازعة للماء مثل خامس أكسيد الفسفور عند درجة حرارة عالية حيث ينتج مركب الهيدروأيزوكينولين والذي يتحول إلى الأيزوكينولين بعملية نزع الهيدروجين بواسطة البلاديوم عند درجة حرارة عالية.



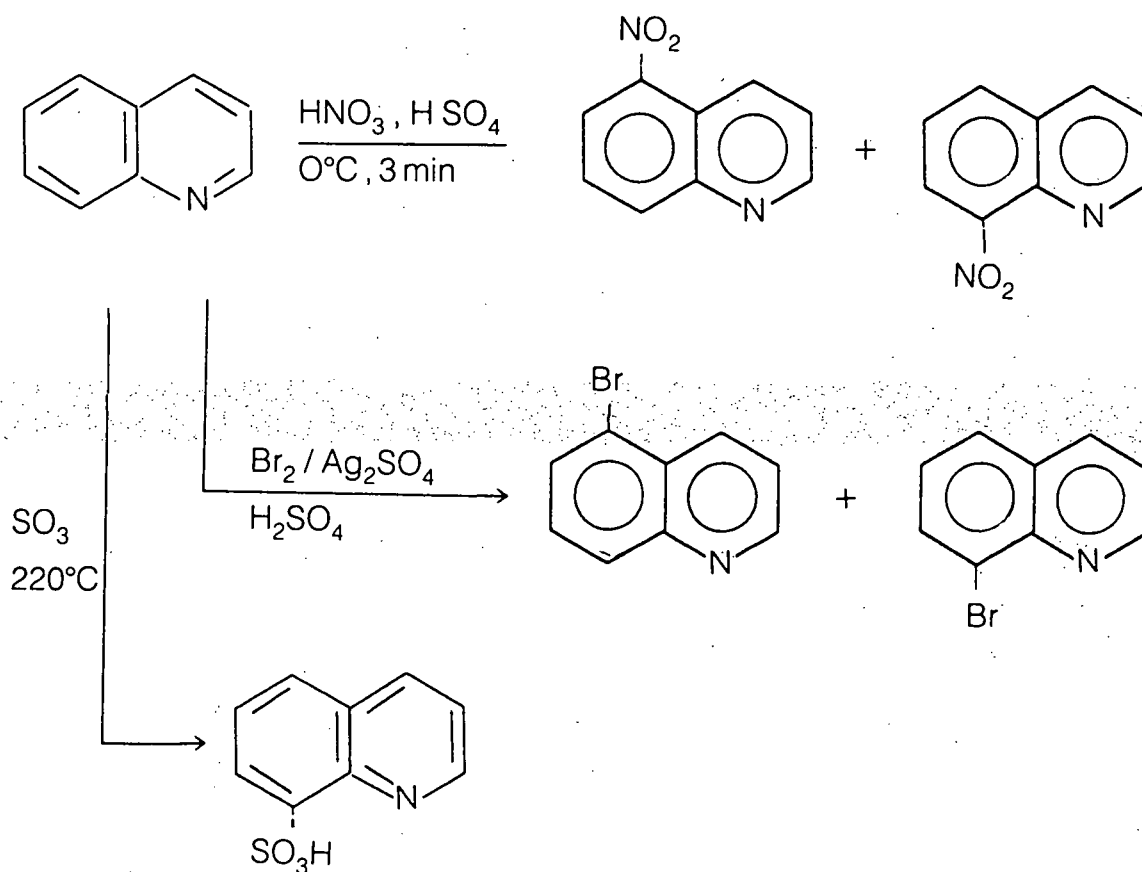
### ٢ - طريقة بوميران - فريتش Pomerane-Fritsch Synthesis

في هذه الطريقة يحول الألدheid الأروماتي إلى قاعدة شيف Schiff's bases بواسطة تفاعله مع الأمينواسيتال. يلي ذلك عملية تحلق بوجود عامل مساعد مثل حمض الكبريتيك ويصبح الناتج أفضل ما يمكن عندما تحمل الحلقة الأروماتية بدائل معطية للإلكترونات.

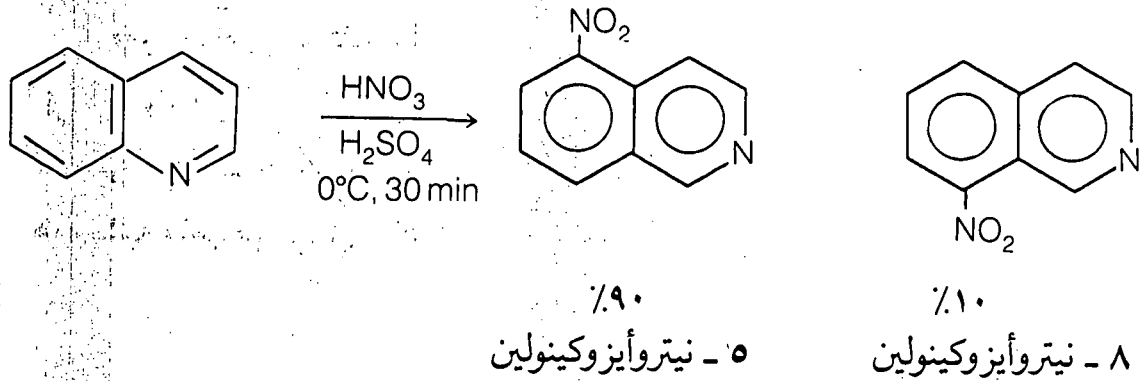


### الخواص الكيميائية Chemical Properties

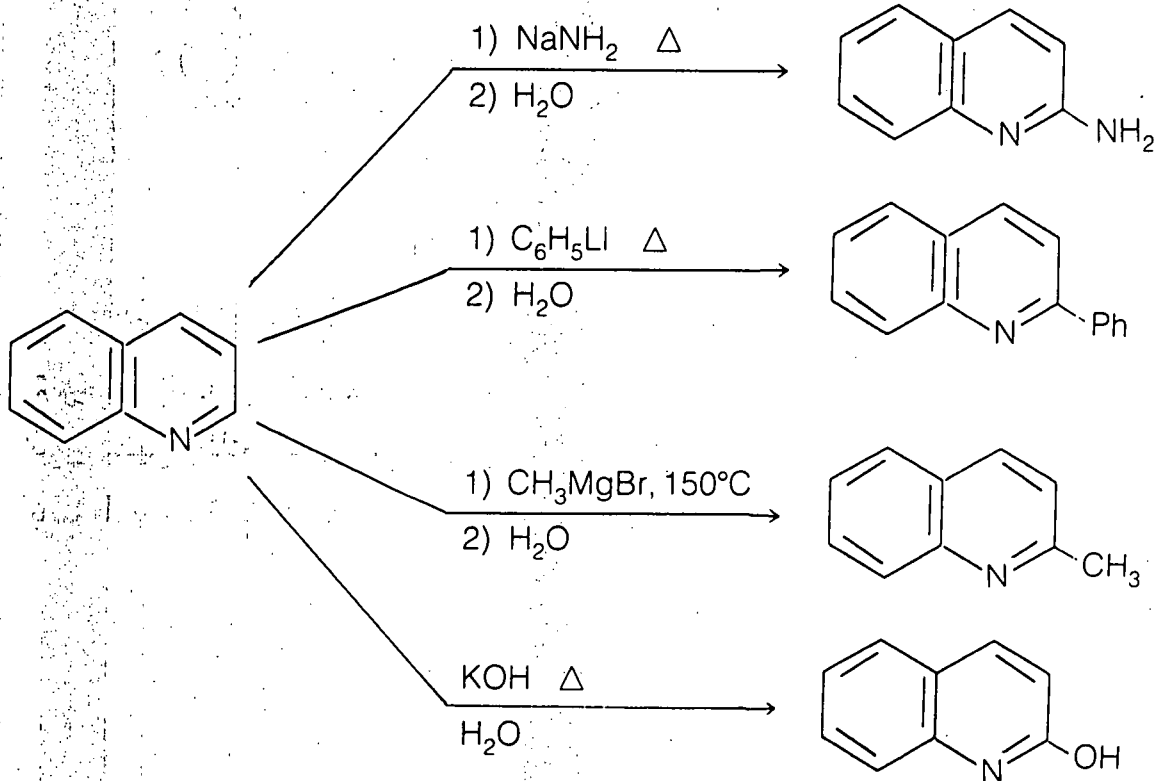
يتشابه الكينولين والأيزوكينولين في خواصهما إلى أبعد الحدود فكل منهما مركب أروماتي يشبه في خواصه خليطاً من خواص البريديين والنفثالين وتأثير ذرة النيتروجين في كلا المركبين يقتصر على حلقتها، وبذلك فإن تلك الحلقة تملك خواص البريديين مع بعض التغير الناتج عن وجود حلقة بنزين ملاصقة لها. وهذان المركبان أكثر فعالية من البريديين تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية مثل النيترة والسلفنة والهجوم بصورة عامة يتم عند ذرتي الكربون ٥، ٨ كما يتضح ذلك من:



أما بالنسبة للأيزوكينولين فإن الناتج الرئيس يكون عند ذرة الكربون (٥) والأقل عند ذرة الكربون (٨).

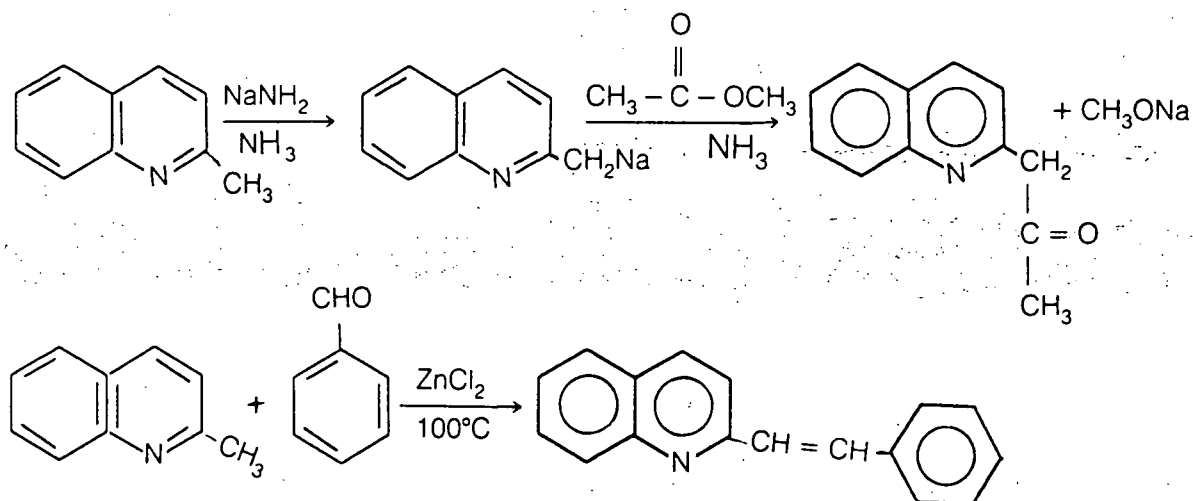


ومن جهة أخرى فإن كلاً من الكينولين والأيزوكينولين يخضع لتفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية. فعندما تتم تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية مع الكينولين فإنها تفضل موضع (٢) وفي بعض الأحيان تتم عند موضع (٤) أي كما هو الحال في البريدين.



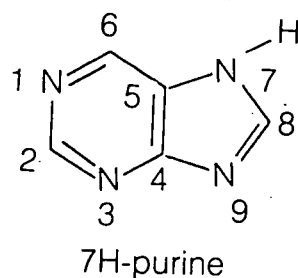
وتتم التفاعلات السابقة نفسها على الأيزوكينولين إلا أن العامل النيكلوفيلي يفضل موضع (١) في عمليات الاستبدال.

ومن خواص المشتقات الألكيلية لكل من الكينولين والأيزوكينولين خصوصاً تلك التي في موضعي ٢ و ٤ أن يكون لذرة الهيدروجين في المجموعة الألكيلية خواص حامضية، ولذلك فإنه يمكن تحضير كثير من المركبات عن طريق استغلال هذه الخاصية وهذا يشبه ما هو موجود في حالة البريدين. ويمكن توضيح ذلك من الأمثلة التالية:

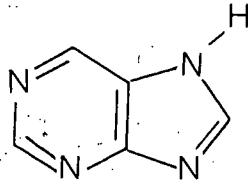


### حلقة البيورين ومشتقاتها

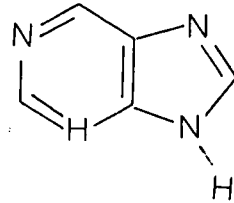
هذا المركب يتألف من حلقتين غير متجانستين تحتوي كل منهما على ذرتي نيتروجين إحدى الحلقتين خماسية تمثل الاميدازول والثانية حلقة سداسية تمثل البيريميدين واللتين سبق شرحهما. ومركب البيورين يأخذ الشكل التالي الذي يوضح أيضاً طريقة ترقيم الحلقة:



وبسبب عملية النزوح البروتوني في مثل هذه المركبات فإن هناك أربع صيغ محتملة إلا أن السائد منها اثنتان هما:



7H-purine



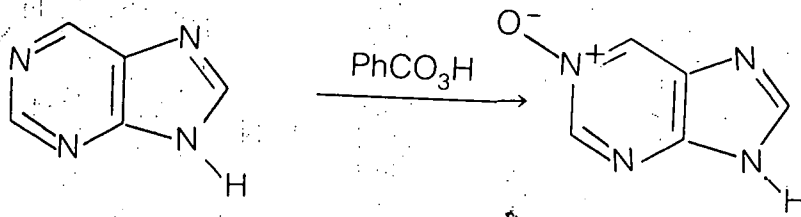
9H-purine

وهذا المركب عبارة عن قاعدة ضعيفة ( $pK_b = 2.5$ ) وهو غير مقاوم للحموض حيث يتفكك إذا سخن في وجود حمض الكبريتيك المخفف.

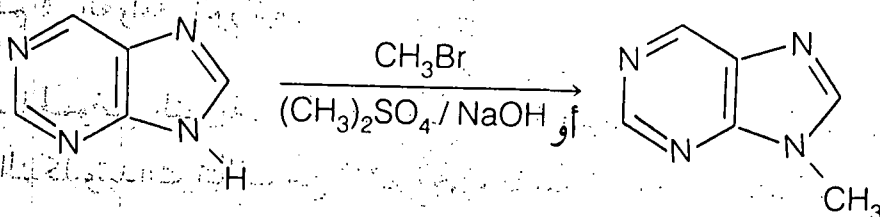
### تفاعلات البيورين

من أهم تفاعلات البيورين ما يلي:

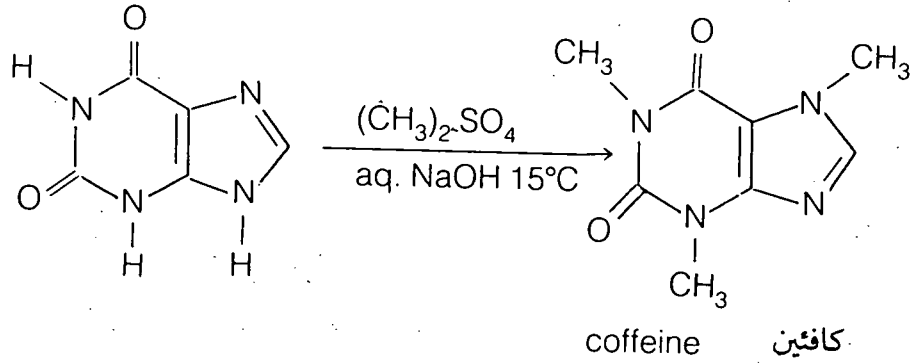
١ - يمكن أكسدة هذا المركب بواسطة فوق أكسيد حمض البنزويك حيث تتم الأكسدة على ذرة النتروجين لتعطي N-oxide كما يتضح من المعادلة التالية:



٢ - الألكلة: يمكن أن تتم ألكلة حلقة البيورين بواسطة بروميد الميثيل أو ثنائي ميثيل الكبريتات وهي من عوامل الألكلة المعروفة في وجود قاعدة.



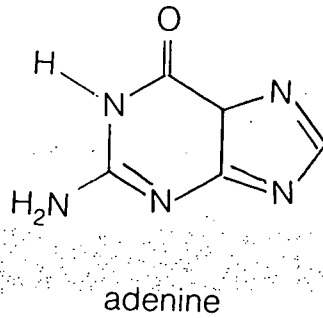
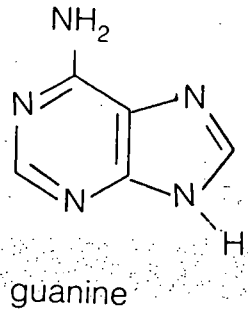
وعلى العموم فإن عملية ألكلة حلقة البيورين تصبح أسهل عندما تكون ذرتا كربون رقم ٢ و ٦ عبارة عن مجاميع كربونيل حيث إن عملية الألكلة في هذه الحالة تعطي الكافئين.



٣ - حلقة البيورين تتسم بثباتها تجاه القواعد القوية بعكس مشتقاتها الألكيلية ومن جهة أخرى فإنها تقاوم تفاعلات الإختزال.

### مشتقات البيورين

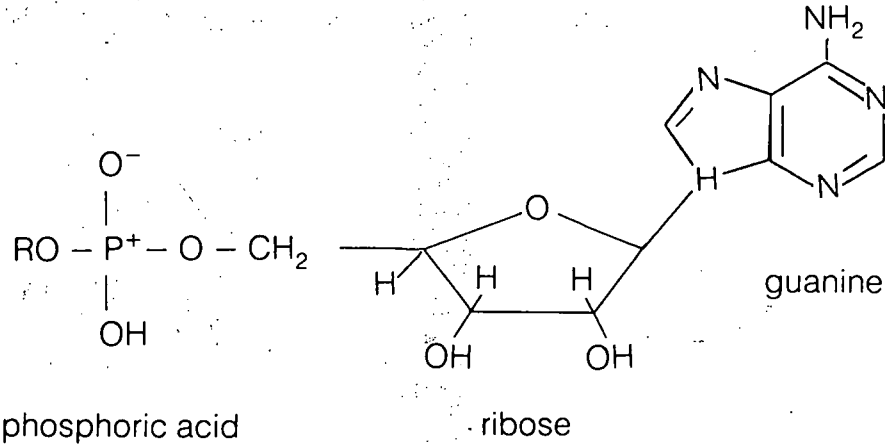
١ - ومن أهم مشتقات البيورين مركبات الجوانين guanine والأدينين adenine والتي لها الصيغ التالية:



وهذه المركبات ذات أهمية حيوية حيث إنها تدخل في تركيب الحموض النووية مثل DNA و RNA. ومن المعروف أن هذه الحموض ذات أهمية كبيرة فهي المسؤولة عن التحكم في العوامل الوراثية.

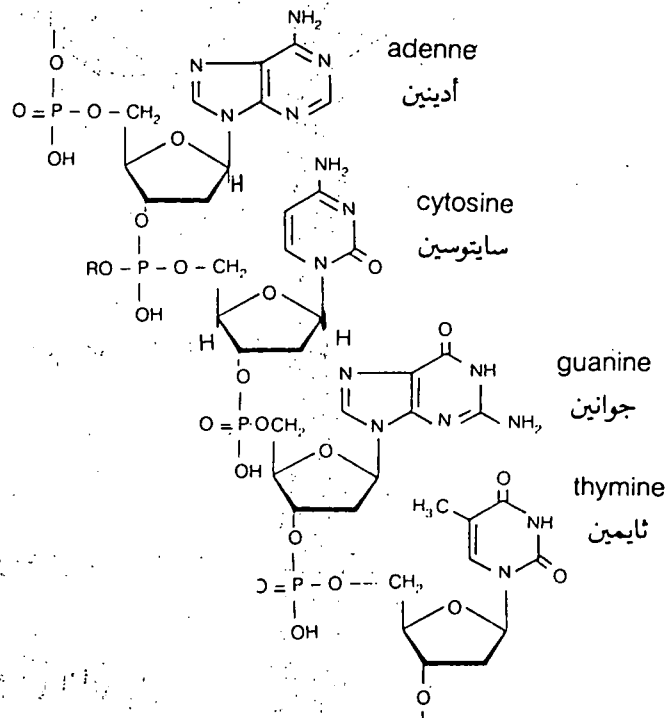
٢ - الحموض النووية: هذه مركبات عديدة النيكليوتيدات nucleotides وكل وحدة من النيكليوتيدات تتألف من ثلاثة أجزاء قاعدة نيتروجينية حلقية ووحدة سكر

وحمض الفسفوريك مرتبطة مع بعضها البعض ، ويمكن تمثيل وحدة النيكليوتيد بالشكل التالي :



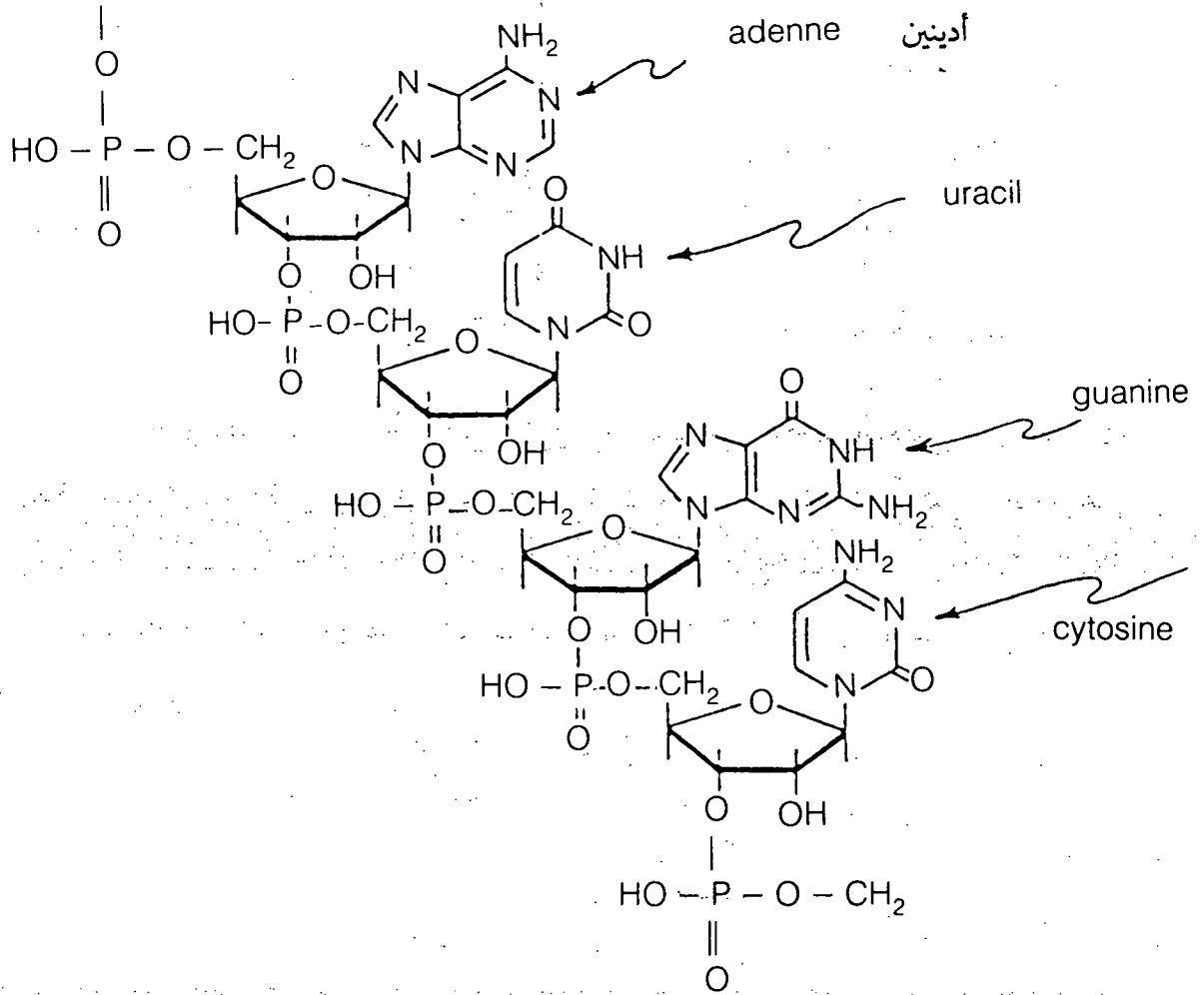
ومما يجدر ذكره هنا أن الحموض النووية تختلف عن بعضها البعض كلما اختلفت وحدة السكر الموجودة في النيكليوتيد . فإذا كانت وحدة السكر دي أوكسي رايبوز هي الموجودة في النيكليوتيد فإن الحمض النووي يسمى الحمض النووي أوكسي رايبوز deoxyribonucleic acid ويختصر بالأحرف التالية DNA والذي يمكن تمثيل صيغته

التركيبية كما يلي :



جزء من سلسلة deoxyribonucleic

أما إذا كانت وحدة السكر الموجودة في النيكليوتيد هي الرايبوز فإن الحمض النووي يسمى الحمض النووي الرايبوزي ribonucleic acid ويختصر بالأحرف التالية RNA وهذا يمكن أن تمثل صيغته التركيبية بالشكل التالي:

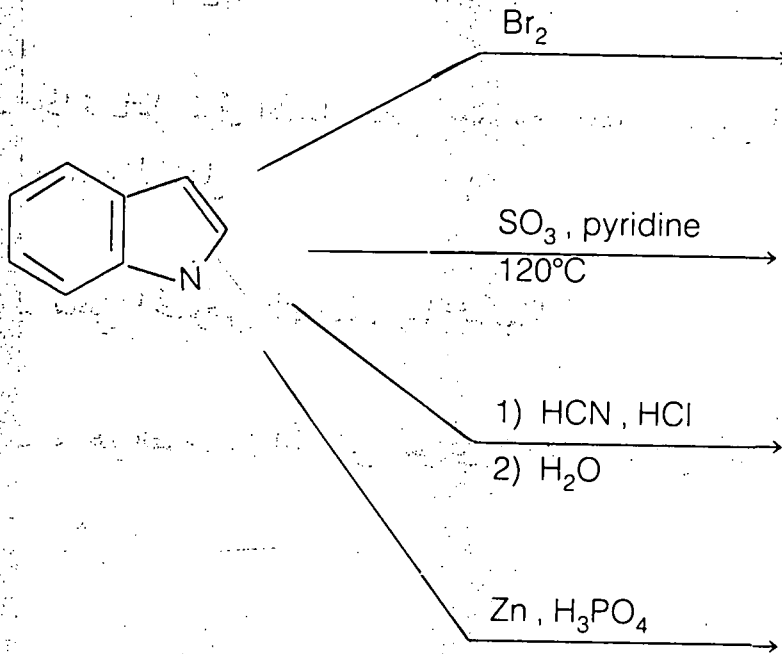


### أسئلة

- س ١ - اشرح طريقة فيشر Fisher لتحضير الأندول مبيناً ميكانيكية التفاعل.
- س ٢ - أيهما أكثر ثباتاً الأندول أم البيروول وما السبب، وقارن بينهما من حيث الحامضية والقاعدية؟



س ٣ - أكمل المعادلات الآتية:

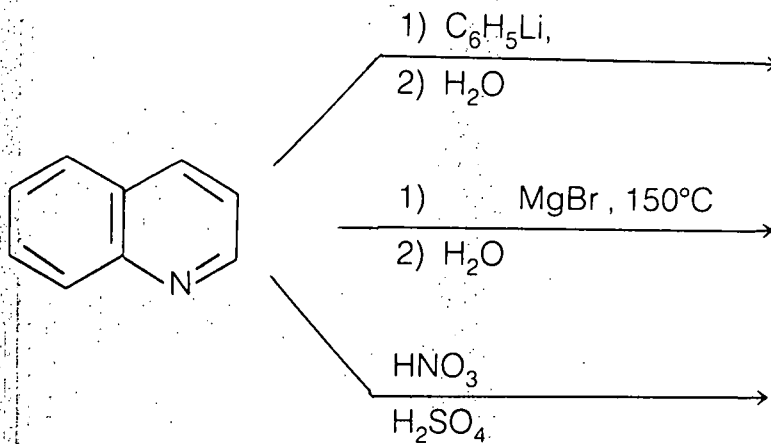


س ٤ - ما هي أهم الخواص الفيزيائية للكينولين؟ واكتب طريقة سكراب لتحضيره مع ذكر ميكانية التفاعل.

س ٥ - ما هو تأثير وجود حلقة البنزين في الكينولين على تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية والإلكتروفيلية التي يمكن أن تتم على حلقة البريدين المتكافئة؟

س ٦ - كيف يمكنك تحضير الأيزوكينولين من مشتقات البنزين؟

س ٧ - أكمل المعادلات الآتية:



س ٨ - ارسم حلقة البيورين واذكر الاسم النظامي لتلك الحلقة عندما تحمل مجموعة  $\text{NO}_2$  في موضع ٧ ومجموعة  $\text{CH}_3$  في موضع ٢ .

س ٩ - إذا تفاعل فوق أكسيد حمض الخلّ مع حلقة البيورين فما هو الناتج . اكتب معادلة التفاعل .

س ١٠ - ماهي الحموض النووية؟ وما أهميتها؟

س ١١ - ما هو الفرق بين الحمض النووي DNA والحمض النووي RNA؟

## المراجع

### أولاً : المراجع العربية

جراهام سولو مونز، ت. الكيمياء العضوية. ترجمة عادل جراز. (الطبعة الثانية، دار جون وايلي وأولاده، نيويورك، ١٩٨٠م).  
الحازمي، حسن والحسن، محمد. الكيمياء العضوية. (مكتبة الخريجي، الرياض، ١٤٠٦هـ).

الشويبان، سالم؛ النجار، إبراهيم واللحيدان، حمد. ميكانيكية التفاعلات العضوية. (عمادة شؤون المكتبات، جامعة الملك سعود، ١٤٠٧هـ).  
اللحيدان، حمد؛ الحسن، محمد والذياب، سالم. المركبات الحلقية غير المتجانسة والحيوية. عمادة شؤون المكتبات، جامعة الملك سعود، الرياض ١٤١٠هـ).

### ثانياً : الأجنبية

- Acheson, R.M. *An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds*, (Third Edition, A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1976).
- Finar, I. L. *Organic Chemistry*, Vol. I (Sixth Edition, Longman, London and New York, 1973).
- Handrickson, J.B., Gram, D.J. and Hammond, G.S. *Organic Chemistry* (Third Edition, McGraw-Hill, Kogakusha Ltd., 1970).
- Joule, J.A. and Smith, G.F. *Heterocyclic Chemistry* (Second Edition, Van Nostrand Reinhold Co., London, 1980).
- Morrison, R.T. and Boyd, R.N. *Organic Chemistry* (Fourth Edition, Allyn and Bacon Inc., USA, 1983).

- Newkome, G.R. and Paudler, W.W. *Contemporary Heterocyclic Chemistry Syntheses Reactions and Applications*. (John Wiley & Sons Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1982).
- Quilico, A., Speroni, G., Behr, L.C. and Mckee, R.L. *Five and Six-membered Compounds with Nitrogen and Oxygen*. (Interscience, John Wiley & Sons Inc., New York, London, 1962).
- Roberts, J. and Caserio, M. *Basic Principles of Organic Chemistry*, (W.A. Benjamin Inc., USA, 1977).
- Streitwieser, A. Jr. and Heathcock, C. *Introduction to Organic Chemistry*. (Second Edition, MacMillan Publishing Co. Inc., USA, 1981).
- The Royal Society of Chemistry. *Heterocyclic Chemistry*. Vol. I. A Review of the Literature Abstracted between July 1978 and June 1979, (Burlington House, London W1V 0BN 1980).
- Wingrove, A.S. and Caret, R.L. *Organic Chemistry*. (Third Edition, Harper and Row, 1981).
- Young, D.W. *Heterocyclic Chemistry*. (Longman, London and New York, 1975).
- Zimmerman, H. and Zimmerman, I. *Elements of Organic Chemistry*. (Benziger Bruce and Glencoe Inc., USA, 1977).

## ثبت المصطلحات

A

Acetal	أستيتال
Acetaldehyde	أستيتالدهيد
Acetamide	أستيتاميد
Acetanilide	أستيتانيليد
Acetic acid	حمض الخل (حمض الخليك)
Acetic anhydride	بلاماء حمض الخل
Acidic	حمضي
Acidity	حمضية
Acids	حموض
Acylation	أسيلة
Addition	إضافة
Alcohol	كحول
Aliphatic	أليفاتي
Alkalid	قلوي (قاعددي)
Alkaloids	قلويدات (أشباه القلويات)
Alkylation	ألكلة

Aniline	أنيلين
Ammonia	أمونيا (نشادر)
Amine	أمين
Amino acid	حمض أميني
Anion	أنيون
Aqueous	مائي
Aromatic	أروماتي (عطري)
Asymmetric carbon atom	ذرة كربون غير متماثلة
Atom	ذرة

**B**

Base	قاعدة
Basicity	قاعدية
Benzene sulphonic acid	حمض بنزين سلفونيك
Boiling point	درجة الغليان
Bond	رابطة
Bromination	برومة
Bromine	بروم

**C**

Carbon	كربون (فحم)
Carbonium ion	أيون كربونيوم (كاتيون الكربون)
Carbonyl group	مجموعة كربونيل
Catalyst	عامل مساعد (حفاز)

Chlorination	كلورة
Chlorine	كلور
Charge	شحنة
Cis	سيس
Coal tar	قطران الفحم الحجري
Compound	مركب
Concentration	تركيز
Conformation	هيئة
Conjugated	مقترن، متبادل
Crystallization	بلورة
Cyclic	حلقي

## D

Dehydration	انتزاع الماء
Dehydrogenation	انتزاع الهيدروجين
Delocalized	لا موضعية
Derivative	مشتق
Di-	ثنائي -
Diazotisation	دستزة (تكوين مركب ديازونيوم)
Double bond	رابطة ثنائية (مضاعفة)

## E

Electron	إلكترون
Electronegativity	السالبية الكهربائية
Electrophile	الكتروفيل (محب للإلكترون)
Electrophilic	الكتروفيلي

Elimination	انتزاع
Endothermic	ماص للحرارة
Enol	إينول
Equation	معادلة
Equilibrium	اتزان
Esterification	أسترة
Exothermic	طارد للحرارة

**F**

Formaldehyde	فورمالدهيد
Formula	صيغة
Free radical	شق حر (جذر حر)
Functional group	مجموعة فعالة (وظيفية)
Furan	فيوران

**G**

Glyceraldehyde	جليسرالدهيد
Glycerol	جليسرول
Grignard reagent	كاشف جرينارد

**H**

Halogen	هالوجين
Halogenation	هلجنة
Heat ( $\Delta$ )	حرارة ( $\Delta$ )
Hemiacetal	هيمي أسيتال (نصف أسيتال)



Heterocyclic	حلقي غير متجانس
Hybrid	هجين
Hydration	إضافة الماء
Hydride	هيدريد
Hydrogenation	هدرجة (إضافة الهيدروجين)
Hydrogen bond	رابطة هيدروجينية
Hydrolysis	تحلل مائي (تميؤ)
Hydroxyl group	مجموعة هيدروكسيل

## I

Indole	إندول
Inductive effect	تأثير تحريضي (حاث، إيجائي)
Iodine	يود
Ion	أيون
Iso-	أيزو
Isomer	متشابه (متماكب، متشكل)
Isomerism	التشابه (التماكب، التشكل)

## K

Ketal	كيتال
Ketone	كيتون

## L

Leaving group	مجموعة مزاحة (مغادرة)
---------------	-----------------------

Lithium

ليثيوم

Lithium aluminium hydride

هيدريد الليثيوم والألمنيوم

## M

Mechanism

ميكانيكية (ميكانيكية)

Melting point

درجة الانصهار

Meta-

ميتا-

Metal

فلز (معدن)

Molecule

جزيء

Morphine

مورفين

## N

Neutral

متعادل

Nitration

نيترة (نترتة)

Nitric acid

حمض النيتريك

Nitrotolnene

نيتروتولوين

Nitrous acid

حمض النتروز

Nomenclature

تسمية

Non-polar

غير قطبي

Nucleophile

نيوكليوفيل (محب للنواة)

Nucleophilic

نيوكليوفيلي

## O

Oil	زيت
Olefin	أولوفين (ألكين)
Orbital	مدار
Organic	عضوي
Ortho-	أرثو-
Oxidation	أكسدة
Oxonium ion	أيون الأوكسونيوم

## P

Para-	بارا-
Periodic table	الجدول الدوري
Phenol	فينول
Phenyl hydrazine	فيل هيدرازين
Piperidine	بيريدين
Polar	قطبي
Polymer	بوليمر (متعدد الجزئيات)
Polymerization	بلمرة
Primary	أولي
Product	نتاج
Proton	بروتون
Protonated	مبرتن (حامل للبروتون)
Pyran	بايران
Pyridine	بيريدين

Pyrrole

بيروول

Pyrrolidine

بيرووليدين

**Q**

Quaternary

رباعي

Quinoline

كينولين

**R**

Radical

جذر (شق)

Reaction

تفاعل

Reagent

كاشف

Reduction

اختزال

Rearrangement

إعادة ترتيب

Replacement

إحلال (استبدال)

Resonance

تأرجح (طينين)

**S**

Saturated

مشبع

Saponification

تصبن

Secondary

ثانوي

Slow

بطيء

Solubility

ذوبانية

Solution	محلول
Steam	بخار
Stereoisomer	متشابهات (متماكبات) فراغية
Structure	تركيب
Substituent	بديل
Substitution	إحلال (إستبدال)
Sulfonation	سلفنة
Sulphonyl group	مجموعة سلفونيل
Sulphur	كبريت
Sulphuric acid	حمض الكبريتيك
Synthesis	تحضير
Systematic names	الأسماء النظامية
Steric hindrance	إعاقة فراغية

**T**

Tautomerism	نزوح بروتوني
Tertiary	ثالثي
Tetra-	رباعي -
Thiophene	ثيوفين
Toluene	تولوئين
Trans-	ترانس
Tri-	ثلاثي
Tribromoaniline	ثلاثي بروموأنيلين

U

Unsaturated

غير مشبع

V

Valency

تكافؤ

Vitamin

فيتامين

W

Wax

شمع

X

Xylene

زايلين

Y

Yield

حصيلة

Z

Zinc

زنك (خارصين)

## كشاف الموضوعات

أسبرين ١٠٠  
أستنانليد ٥٦  
أستيو - بارا - تولويديد ٧١  
أستيو فينون ١١٢، ١١٩  
أستيو فينون فينيل هيدرازين ١٣٠  
أسيلة حلقة البنزين ٢٦  
أسيلة فريدل - كرافتز ٢٦، ٢٢٦  
أسيل كلورايد ٢٧  
أشكال كيكولي ٤  
أصباغ الصفراء ٢٣٣  
إعادة ترتيب البنزين ٦٧  
اقتراع كيكولي لترتيب جزئي البنزين ٤  
أكرولين ٢٧٩  
أكسدة الأمينات العطرية ٥٨  
أكسدة النفثالين ١٧٣  
الاستبدال الأروماتي الإلكتروني ١٧  
الاستبدال الإلكتروني في الأمينات  
العطرية ٥٨



أثيل أمين ٤٦  
أثيل بنزين ٣، ٣١  
أثيل سيكلوهكسان ٣٠  
أحلال نيوكليوفيلي ٨٥، ٨٦  
اختزال كلمنسن ٢٨  
اختزال مركبات النيترو ٥٠  
أدنين ٢٨٦  
أريل ثاليوم ثلاثي فلورواسيتات ٨٠  
أزابن ١٩٨  
أزيرين ١٩٧  
أزو بنزين ٦٦  
أزوكسي بنزين ٦٦  
أزول ١٩٧  
أزولين ١٦٧  
أزيت ١٩٨  
أسيت أميدوبنز الدهيد ١١٤

- الإلدهيدات والكتينونات الأروماتية ١١١  
الأمينات الأروماتية ٤٥  
الأندولات ٢٧٣  
الفا - الفا - تيرثيناييل ٢٣٩  
الكتروفيلات ١٧  
الكللة حلقة البنزين ٢٢  
الكللة حلقة البيورين ٢٨٦ ، ٢٨٥  
أحلا الديازونيوم ٦١ ، ٢٦٤  
أملاح الأمونيوم الرباعية ٤٧  
أميدازول ٢٦٠ ، ٢٦٢ ، ٢٧١ ، ٢٨٤  
٦- أمينو- ٢- نفتالين حمض السلفونيل ١٦٩  
انتزاع البروتون بواسطة النيوكلوفيل ١٩ ،  
٢٠ ، ٢٢  
أنثرا حمض أنيليك ٤٧ ، ٥٠  
انتراسين ١٦٧ ، ١٧٩  
إنثراكينون ١٨٣  
إنثرانول ١٨٣  
أنثرون ١٨٣  
أندول ١١ ، ٢٧٣ ، ٢٧٦  
أندولين ٢٧٨  
أندين ١٦٧  
أنيزول ١٤  
أنيس الدهيد ١١٢  
أنيلين ٤٥ ، ٢٧٩  
أنيلينيوم ٤٧  
أنيلينيوم هيدروجين سلفات ٦١  
أورثو- أسيتاميد التلوين ٢٧٤  
أورثو- أمينو ألدهيد ٢٨٠  
أورثو- أمينو حمض البنزويك ٥٩  
أورثو- نيتروانيزول ٣١  
أورثو- تولويدين ٤٦  
أورثو- حمض التولويك ١٥  
أورثو- داي كلوروبنزين ١٥  
أورثو- فورماميد التلوين ٢٧٤  
أورثو- زايلين ١٥  
أورثو- كلوروتولوين ٧٨  
أورثو- ميثيل حمض البنزويك ١٥  
أورثو- نيترو ايثيل بنزين ٣١  
أورثو- نيترو تولوين ٧٠ ، ٢٧٤  
أورثو- كلوروفينول ١٥  
أورثو- هيدروكسي حمض البنزويك ١٤٠  
أوكتاهيدرواندرول ٢٧٨  
أوكسلات الأثيل ٢٧٤  
٤- أوكسو- ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤- رباعي  
هيدروفينانترين ١٨٢  
أولفين ٥  
أيزو اندول ٢٧٣  
أيزو بروبييل بنزين ١٣  
أيزو بنزو ثيوفين ٢٧٣  
أيزو بنزو فيوران ٢٧٣  
أيزو بيوتلين ٢٥  
أيزو ثيازول ٢٦٧ ، ٢٠٠ ، ٢٥٩



بارا - برومونيترينزين ٣٩  
 بارا - بروموفينول ١٠٣  
 بارا - تولويدين ٧١، ٨٩  
 بارا - تولوين حمض السلفونيك ١٥٧  
 بارا - تولوين سلفونيك كلورايد ١٠١  
 بارا - ثنائي - بيوتيل حمض البنزويك ١٣٨  
 بارا - فلورو ايودو بنزين ١٥  
 بارا - فينول حمض السلفونيك ١٠٤  
 بارا - كريسول ١٠٦  
 بارا - كلورو تولوين ٢٩  
 بارا - نيترو اسيتانيليد ٥٩، ٦٠  
 بارا - نيترو اسيتوفينون ١٢١  
 بارا - نيترو اثيلين ٦٠  
 بارا - نيترو حمض البنزويك ٤٥، ٥٠  
 بارا - نيترو بنزالدهيد ٧٤، ١١١  
 بارا - هيدروكسي ازوبنزين ٦٤، ١٠٧  
 بارا - هيدروكسي انيلين ٤٧  
 بارا - هيدروكسي بنزالدهيد ١١٤  
 باريوم بنزين سلفونيت ١٥٧  
 بروبنال ٢٦٧  
 ن - بروبييل أمين ٥١  
 بروبييل بنزين ٩  
 بروبييل فينيل كيتون ١١٢، ١٢١  
 بروبيو فينون ١١٩  
 بروبيونيل كلورايد ٢٨  
 بروتو بورفرين ٢٢٨، ٢٢٩

أيزو ثيوسيانيد الصوديوم ٢٦٧  
 ايزوكسازول ٢٠٠، ٥٩، ٢٦٤، ٢٦٦  
 ايزوكينولين ٢٧٣، ٢٧٨، ٢٨١، ٢٨٢، ٢٨٣  
 أيودو بنزين ١٣  
 أيودو فورم ١٢٣  
 أيون الأسيليوم ٢٧  
 أيون الدياتونيوم ٦٢، ٦٣  
 أيون الكاربانيون ٨٦  
 أيون الكربونيوم ٢٣، ٢٤، ٢١٣  
 أيون الفينوكسيد ٩٥  
 أيون النيترونيوم ١٩  
 أيون هيپوبرومايت (OBr<sup>-</sup>) ٥١

## ب

بارا - استاميدو بنزالدهيد ١١٤  
 بارا - أمينو بنزالدهيد ١١٤  
 بارا - أمينونزين حمض السلفون ١٥٩  
 بارا - أمينو فينول ٤٧، ٩٣  
 بارا - انيسالدهيد ١١٢  
 بارا - أيودوتولوين ٧٧  
 بارا - برومو اسيتانيليد ٥٩  
 بارا - برومو انيلين ٥٩  
 بارا - نيتروبنزويل كلورايد ١١٦، ١٢١  
 بارا - أمينو حمض البنزويك ٤٧، ٥٠، ١٣٥  
 بارا - برومو حمض البنزويك ١٣٥

- برولين ٢٢٨  
 برومو بنزين ١٣ ، ٢٠  
 ٥ - برومو - ١ ، ٤ - ثنائي ميثيل اميدوزول ٢٦٤  
 ١ - بروموفثالين ١٧٦  
 برومو نيترو بنزين ٣٩  
 بلاماء حمض فثاليك ١٨٢  
 بلاماء حمض النيتروز ٦٢  
 بلفردين ٢٣٣  
 بنزالدهيد ٣ ، ١١١  
 بنزالدهيد اوكسيم ١٣٠ ، ٢١٨  
 بنزالدهيد بسلفات الصوديوم ١٢٧  
 بنزالدهيد نصف كارbazون ١٣١  
 بنزال كلورايد ١٤ ، ١١٥  
 بنزاميد ازول ٢٣٢  
 بنزاييل الكحول ١٣٨  
 بنزاليدين اسيتات ١١٣  
 بنزاييل امين ٤٩  
 بنزاييل ثنائي ميثيل امين ٤٩  
 بنزاييل كلورايد ١٤  
 بنسلين ١٩٣ ، ٢٦٧ ، ٢٦٨  
 بنزو اندول ٢٠١  
 بنزوئيت الصوديوم ١٤١  
 بنزو بيرول ٢٧٣ ، ٢٠٢  
 بنزو - ٣٠١ - ثيازول ٢٠١  
 بنزو ثيوفين ٢٧٣  
 بنزو - ٣٠١ - ديازول ٢٠٢  
 بنزو (ف) ايزوكينولين ٢٠٣  
 بنزو فينون ١١٢  
 بنزو فيوران ٢٧٣  
 بنزو كينولين ٢٠٢  
 بنزو نيترايل ١٣٩  
 بنزويل كلورايد ١١٩  
 بنزيدين (٤ و ٤ - ثنائي امينوباي فينيل) ٦٧  
 بنزين ٣ ، ٢١٦ ، ٢٤٣  
 بنزين ثاليوم ثلاثي فلورو اسيتات ٩٧  
 بنزين ثنائي ازونيوم كلورايد ٦٢  
 بنزين سلفون اميد ٥٦  
 بنزين كلوريد السلفونيك ٥٦  
 بنزين - ميتا - ثنائي حمض السلفونيك ١٦٣  
 بوتاسيوم اثيل زنثيت ٦٨ ، ٦٩  
 بوتاسيوم - بارا - هيدروكسي بنزوئيت ١٠٦  
 بوتاسيوم بنزوئيت ١٤١  
 بورفرينات ٢٢٨ ، ٢٣٣  
 بورفين ٢٢٨  
 بيريدين ٣ ، ٢٤٧  
 بيتا - فينيل اثيل امين ٢٨١  
 بنزيل امين ٤٩  
 بيرازول ٢٠٠ ، ٢٦٠ ، ٢٦٣  
 بيرازين ٢٠٠ ، ٢٦٠ ، ٢٦٩  
 بيردازين ٢٦٠ ، ٢٦٩  
 بيرميدين (١-٣- ديازين) ٢٠٠ ، ٢٦٩  
 ٢٧٠

- بيروكسين (فيتامين ب٦) ٢٤٣، ٢٥٥، ٢٥٦
- بيرول ٩، ١١، ٢٠٥، ٢٠٧، ٢٠٨، ٢٢٣، ٢١٩
- بيرولدين ١٩٧، ٢٢٣، ٢٢٨
- بيريدين ٣، ٢٣٧، ٢٤٣، ٢٤٦، ٢٤٧، ٢٥١، ٢٦٧، ٢٧٨
- بيريميدين ٢٨٤
- بيوتين ٢٣٨، ٢٤١
- ٥٧- بيورين ٢٨٤
- بيوساين ٢٣٨
- تيرحمض الفثاليك ١٥٢
- تربتوفانس ٢٧٣
- تركيب البيرول ٢٠٦
- تركيب البيوتين ٢٣٨
- تركيب الفيوران ٢٠٦
- تركيب الهيمين ٢٣٠
- تطبيقات على استخدامات أملاح الديازونيوم ٧٠
- تفاعلات الحموض الأروماتية ١٤٠
- تفاعلات الازدواج ٦٤
- تفاعلات الاستبدال ٦٧
- تفاعلات الاستبدال الأروماتية النيكروفيلية ٨٥، ٨٦
- تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية للإندول ٢٧٧
- تفاعلات الاستبدال الأروماتية الإلكتروفيلية ١٧
- تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية للبيرول ٢٢٥
- تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية للثيوفين ٢٣٦
- تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية للبيردين ٢٥٢، ٢٥٣
- تفاعلات الاستبدال النيكروفيلية للبيردين ٢٥٢، ٢٥٣
- تفاعلات الاستبدال النيكروفيلية مع الكينولين ٢٨٣
- التأرجح في حلقة البنزين ٥
- تترالون ١٧١
- تترالين ١٧١
- ١، ١، ٣، ٣- تتراميثوكسي بروبان ٢٦٣
- تتراهيدروبيرول ٢٠٩
- تتراهيدروثيوفين ٢٠٩، ٢٣٨
- تتراهيدروفيوران ١٩٧، ٢٠٩، ٢١٣
- تحضير هاورث ١٧٠
- التحلل المائي لمركبات النتريل ١٣٩
- التحليل الإلكتروليتي لكولب ١٤٧
- التحليل الإلكتروليتي لها ندى ديكر ١٤٧

- ٢٤٨ ، ٢٢٣ ، ٢١٢ ، ٩ - تفاعلات الإضافة
- ٥٣ - تفاعلات الأمينات
- ٦١ - تفاعلات الأمينات مع حمض النيتروز
- ٢٨ - تفاعلات الكيالات البنزين
- ١٧٣ - تفاعلات النفتالين
- ٢٧٨ - تفاعلات مانخ
- ١٢٥ - تفاعل تقاطع كانيزارو
- ٢٢٢ ، ١١٨ - تفاعل جرينتارد
- ٢٤٠ ، ٢٢٢ ، ٢١٢ - تفاعل ديلز - الدر
- ١١٦ - تفاعل روزنمنند
- ٢٧٨ ، ١١٨ ، ١٠٤ - تفاعل ريمر - تيمان
- ٧٩ ، ٦٨ - تفاعل ساندماير
- ٦٧ - تفاعل شيمان
- ١١٩ ، ٢٦ ، ٢٢ - تفاعل فريدل - كرافتس
- ٢٠٨ ، ١٢٥ - تفاعل كانيزارو
- ١٠٦ - تفاعل كولب
- ٥٦ - تفاعل هنس - برغ
- ٢١٨ - تكائف البنزوثين
- ٢٩ - تولوثين
- ٢١ ، ٢٠ ، ١٩ - توليد الالكتروفيل
- ٥٥ (K<sub>B</sub>) - ثابت القاعدية
- ١٩٧ - ثاي ايرين
- ٢٠٣ [٢-٣-ب] فيوران
- ٥٩ ، ٤ ، ٢ - ثلاثي بروموانيلين
- ٧٢ ، ٢ ، ١ - ثلاثي بروموبنزين
- ١٦ ، ٤ ، ٢ - ثلاثي بروموفينول
- ٧٢ ، ٤ ، ٣ - ثلاثي برومونيتروبنزين
- ٨٧ - ثلاثي نيتروفينول
- ٧٦ ، ٢ ، ١ - ثلاثي كلورو بنزين
- ٤٥ - ثلاثي ميثيل أمين
- ٢ ، ٤ ، ٦ - ثلاثي ميثيل حمض البنزويك (الميزوتيك) ١٣٨
- ٢ ، ٤ ، ٦ - ثلاثي نيتروتولوين (ت . ن . ت) ١٦
- ٤٥ - ثنائي ميثيل أمين
- ٦٧ - ثنائي أوزنيوم فلوروبوريت
- ١٨١ ، ٩ ، ١٠ - ثنائي بروموانثراسين
- ٧٢ ، ٢ ، ٦ - ثنائي برومو - نيتروانيلين
- ١٦٧ ، ٤ ، ١ - ثنائي فينيل بنزين
- ١١٢ - ثنائي فينيل كيتون
- ١٦٧ - ثنائي فينيل ميثان
- ٢٧٠ ، ٢ ، ٤ - ثنائي كلورو براميدين
- ٥ - ثنائي كلورو بنزين
- ٢٦٦ ، ٢ ، ٤ - ثنائي ميثيل أوكسازول
- ٤٥ - ن . ن - ثنائي ميثيل انيلين
- ٤٧ - ثنائي ميثيل إيثيل أمونيوم بروميد
- ٩٩ - ثنائي ميثيل سلفات
- ٩٣ ، ٢ ، ٤ - ثنائي نيترو فينول
- ١٨٤ ، ٩ ، ١٠ - ثنائي هيدرو انثراسين

حمض البنزويك ١٣  
 حمض الفثاليك ١٥٢  
 حمض النيتروز ٦١ ، ٢٦٤  
 حمض ٢- أمينو- ٣، ٥- ثنائي كلوروبنزويك ٥٩  
 حمض أمينوخلليك ٤٩  
 حمض ٦- أمينو- ٢- نفثالين سلفونيك ١٦٩  
 حمض انثرانيليك ٤٧  
 حمض بارا- امينوبنزويك ٥٠ ، ١٣٥  
 حمض أورثانيليك ١٥٩  
 حمض أورثو- أمينو بنزويك ٤٧ ، ٥٩  
 حمض أورثو- ايودوبنزويك ٨٠  
 حمض أورثو- تولونيك ١٥  
 حمض أورثو- كلوروبنزويك ٧٧  
 حمض أورثو- نيتروبنزويك ٤٠  
 حمض أورثو- هيدروكسي بنزويك ٩٤  
 حمض ايزوفثاليك ١٥٢  
 حمض بارا- أمينو بنزين سلفونيك ١٥٩  
 حمض بارا- بروموبنزويك ١٣٥  
 حمض بارا- تولوين سلفونيك ١٥٢  
 حمض بارا- هيدروكسي بنزويك ٩٤  
 حمض بارا- نيتروبنزويك ٤٠  
 حمض بنزويل بنزويك ١٨٢  
 حمض  $\alpha$ - بنزويل بروبيونيك ١٧٠  
 حمض بنزين سلفونيك ١٤ ، ١٥٧  
 حمض بنزين ميتا- ثنائي  
 سلفونيك ١٥٧

٢ ، ٥ - ثنائي هيدرو بيروك ٢٢٣  
 ٤ ، ٥ - ثنائي هيدرو بيروك ٢٢٣  
 ١ ، ٤ - ثنائي هيدرو بيريدين ٢٤٤  
 ٩ ، ١٠ - ثنائي هيدرو فينانثرين ١٨٤  
 ١ ، ٤ - ثنائي هيدرو نفثالين ١٧٤  
 ١ ، ٢ - ثيازول (إيزو ثيازول) ٢٠٤ ،  
 ٢٥٥ ، ٢٦٧  
 ١ ، ٣ - ثيازول (ثيازول) ٢٠٠ ،  
 ٢٥٩ ، ٢٦٧  
 ثيامين (فيتامين ب) ٢٦٧ ، ٢٦٨  
 ثيوفينول ١٦١  
 ثيوفين ٢٠٥ ، ٢٠٦ ، ٢٠٨ ، ٢٣٣ ، ٢٦٧  
 ثيون ٢٣٤



جزء البنزين ٣

جزء البورفيرين ٢٢٩

جلايسين (أمينو حمض الخلل) ٤٩

جلسرول ٢٧٩

جوانين ٢٨٦ ، ٢٨٧



حمض استايل ساليسيليك ١٠٠

حمض البكريك ٨٧ ، ١٠٣

## د

داي أوكسي رايبوز (DNA) ٢٨٧

١، ٢- ديازول ٢٥٩، ٢٠٠

١، ٣- ديازول ٢٥٩، ٢٠٠

١، ٢- ديازين ٢٠٠

١، ٤- ديازين ٢٠٠

ديكالين ١٧٤

## ج

رايبوفورانوزايد ٢٣٤

١، ١، ٣، ٣- رباعي ميثكسي بروبان ٢٦٣

رباعي هيدروبيرول ٢٠٩

رباعي هيدروثيوفين ٢٣٨

رباعي هيدروفوران ١٩٧، ٢٠٩، ٢١٣

ريسورسينول ٩٤

## ج

زايلين ١٥

زنثات الإثيل ٦٩، ٧٣

## س

سالسيل الدهيد ١١١

ساليسيلات الصوديوم ١٤٠

ستايرين ١٣

حمض ترا فتاليك ١٥٢

حمض ٢، ٤، ٦- ثلاثي ميثيل بنزويك

(ميزيتويك) ١٣٨

حمض ٢، ٤- ثنائي نيتروبنزويك ١٣٥

حمض ساليسيليك ٩٤، ١٠٠

حمض ٧- فينيل بيوتريك ١٧١

حمض كلوريد السلفونيك ١٦١

حمض أورثو تولديك ١٥

حمض ميتا- بروموبنزويك ١٥

حمض ميتا- تولويك ١٣٦

حمض ميتا نيتروبنزويك ٤٠

حمض ميتا- ميثوكسي بنزويك ١٣٦

حمض ميزيتويك (٢، ٤، ٦- ثلاثي ميثيل

بنزويك) ١٣٨

حمض ٢- نفتالين سلفونيك ١٥٧

حمض ١- نفتويك ١٣٦

الحمض النووي الرايبوزي RNA ٢٨٨، ٢٩٠

الحموض الأروماتية ثنائية الكربوكسيل ١٥٢،

١٥٣

حموض السلفونيك الأروماتية ١٥٧

الحموض الكربوكسيلية الأروماتية ١٣٥

الحموض النووية ١٩٣، ٢٨٦، ٢٩٠

## ف

الخواص الفيزيائية للأمنيات ٤٧

الخواص الكيميائية للأندول ٢٧٦

**ط**

- طاقة التارجح (الطنين) ٧، ٩، ٢٠٨، ٢٣٩  
 طاقة التارجح للبتزين ٩  
 طرق تحضير الأمينات ٤٨  
 طرق تحضير الثيوفينات ٢٣٤  
 طريقة بال - نور ٢٣٤  
 طريقة بوميران - فريتش ٢٨١  
 طريقة بشلر - نابير السكي ٢٨١  
 طريقة تحضير البيروول ٢٢٠  
 طريقة جاترمان ١١٧  
 طريقة جاترمان - كوخ ١١٧  
 طريقة داو ٩٨  
 طريقة ريسرت ٢٧٤  
 طريقة سكراب ٢٧٩، ٢٨٩  
 طريقة فريدلاندر ٢٨٠  
 طريقة فيشر ٢٧٥، ٢٨٨  
 طريقة مندنج ٢٧٤  
 طريقة نور ٢٢١  
 طريقة وليامسون ٩٩  
 طريقة هانتزش ٢٢٠، ٢٤٤، ٢٦٨  
 طريقة هانتزش للبيريدين ٢٤٤  
 طريقة هاورث ١٧٠  
 طريقة كيومين ٩٨

**ع**

العزم القطبي ٢٠٩، ٢٤٧

- سلفنة الأمينات العطرية ٦١  
 سلفنة حلقة البنزين ٢١  
 السلفنة المباشرة ٢١  
 سيانوكوبال أمين ٢٣١  
 سيانيد الفينيل ١٦١  
 سيانيد النحاسوز ٦٩  
 سيكلو أوكتاترائين ١٢  
 سيكلوبنتادايثين ١٢  
 سيكلوهكساترائين ٨  
 سيكلوهكسادايثين ٨  
 سيكلوهكسين ٨  
 سيكلوبروبيناييل كابتون ١٢

**ش**

الشكل التركيب ل NAD ٢٥٤

**ص**

- صبغة الانديجو ٢٧٣  
 صبغة بسمارك براون (R) ٦٥  
 صوديوم فينو أوكسيد ٩٦  
 صوديوم - ٢ - نفثواوكسيد ١٧٨  
 الصيغة التركيبية ل DNA ٢٨٧  
 الصيغة التركيبية ل RNA ٢٨٨

ك

- كاتيكول ٩٤  
 كاتيون سيكلوبيوتينيل الثنائي ١٢  
 كاشف جرينارد ١١٨ ، ١٢١ ، ١٢٧  
 كاربازول ٢٠٣  
 كاربانيسون ١٢٨  
 كافئين ٢٨٦  
 كلوروبنزين ٥ ، ٢٠  
 ٤- كلوروبير أزل ٢٦٤  
 ٣- كلورو- ٥- فلورونيتروبنزين ١٦  
 كلوروفيل ٢٣٠ ، ٢٤١  
 كلوروفيل (ا) ٢٣٠ ، ٢٣١  
 كلوروفيل (ب) ٢٣١  
 ٨- كلوروفينانثرين ١٨١  
 كلوريد الأسيل ٢٧  
 كلوريد الألمنيوم ٢٣ ، ٢٧  
 كلوريد الأنيلينيوم ٤٧  
 كلوريد الثيونيل ١٤٣  
 الكواشف النيكولوفيلية ٨٥ ، ٨٦  
 كيومين (ايزوبروبيل بنزين) ١٣  
 كيتين أميد ٢٦٥ ، ٢٦٦  
 كينوكساليين ٢٠٣  
 كينوليسن ٢٧٣ ، ٢٧٨ ، ٢٨٢ ، ٢٨٣

م

مالون داي الدهيند ٢٦٣

ف

- فانيلين ١١٢  
 الفعل التحريضي السالب ٣٣  
 فلوروبنزين ٦٩  
 فورفورال ٢١١ ، ٢١٨  
 فورملة ريمر- تيمان ٢٢٦  
 فيتامين ب<sub>١٢</sub> ، ١٩٣ ، ٢٣١ ، ٢٣٢  
 ٩ ، ١٠- فينا نثراكينون ١٨٣  
 فينانثرين ١١  
 فينواكسيد الصوديوم ٩٦  
 فينول ٦٩  
 فينيل استلين ١٤  
 نورمات الإيثل ١١٨  
 ٢- فينيل ايثانول ١٤  
 ٣- فينيل بروبين ٩  
 ن- فينيل بنزين سلفون أميد ٥٦  
 ٢- فينيل بيوتين ١٤  
 فينيل هيدرازين ٢٧٥  
 فيوراسين ٢١٩ ، ٢٤١  
 فيوران ٢٠٥ ، ٢٠٦ ، ٢٠٧ ، ٢٠٨ ،  
 ٢٠٩ ، ٢١٠

ق

قاعدة شيف ١٣١ ، ٢٨١  
 قاعدة هوكل ١٠



- ميثا - نيتروبنزويل كلورايد ١١٩
- ميثا - نيتروزون - ن، ن - داي
- ميثيل إنيلين ٤٦
- ميثا - هيدروكسي بنزالدهيد ٩٤
- ن - ميثيل - ن - إيثيل أنيلين ٤٦
- ميثيل أمونيوم كلورايد ٤٨
- ٤ (٥) ميثيل أميدازول ٢٦١
- ميثيل أمين ٤٨
- ٢ - ميثيل أندول ٢٧٤، ٢٧٥
- ن - ميثيل أنيلين ٤٥
- ميثيل بنزويث ١٤٥
- ٥ - ميثيل - ٢ - فينيل أوكسازول ٢٦٦
- ٢ - ميثيل كينولين ٢٠٣
- ١ - ميثيل نفتالين ١٦٩
- ٣ (٥) - ميثيل - ٥ (٣) نيتروبيرازول ٢٦١
- ن**
- نفتالين ٣، ١١، ٢٧٨، ٢٨٢
- ٢ - نفتوأوكسيد الصوديوم ١٧٨
- ١، ٤ - نفتوكينون ١٧٣
- ٢ - نفتول ١٧٨
- ١ - نفتيل أمين ١٦٩، ١٧٧
- نيترة الأمينات العطرية ٦٠
- نيترة البيروكس ٢٢٤، ٢٢٧
- نيترة حلقة البنزين ١٨
- ٤ - نيترو - ٣ - استياميدو بنزالدهيد ٧٤

- المثيل البرتقالي ٦٥
- المجاميع الاستبدالية ٣٢
- المجاميع الساحبة للالكترونات ٣٢، ٣٣، ٢٣٧، ٢١٦
- المجاميع المعطية للالكترونات ٣٢، ٣٣، ٢١٧
- مركب اليود الأروماتي ٦٩
- ملح الديازونيوم ٦٩، ٢٦٤
- المنتجات الطبيعية ذات العلاقة بالبريدن ٢٥٣
- المنتجات الطبيعية ذات العلاقة بالبيروكس ٢٢٨
- المنتجات الطبيعية ذات العلاقة بالثيونين ٢٣٨
- ميثا - استياميدونز الدهيد ٧٤
- ميثا - امينوبنزالدهيد ٧٤
- ميثا - بروموانيلين ٥١، ٧٣
- ميثا - بروموتولوثين ٧١
- ميثا - بروموتيوفينول ٧٣
- ميثا - برومومحض البنزويك ١٥
- ميثا - بروموفينول ٧٢
- ميثا - ثنائي نيتروبنزين ١٥، ٣٢
- ميثا - كريسول ١٠٦
- ميثا - نيتروبنزوفينون ١١٩
- ميثا - برومونيترو بنزين ٣٩، ٧٢
- ميثا - كلورو إيثل بنزين ١٥
- ميثا - نيتروتولوثين ١٥
- ميثا - نيترومحض البنزويك ٤٠