



جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

المرحلة الثالثة

الكيمياء العضوية

الفصل التاسع

المركبات الحلقية غير المتجانسة

HETEROCYCLIC COMPOUNDS

الاستاذ الدكتور

فوزي حميد جمعة

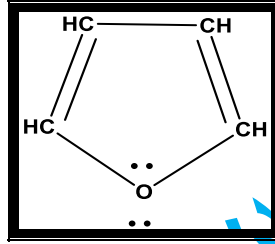
Email: fawzi.99883@tu.edu.iq

المركبات الحلقية غير المتجانسة

HETEROCYCLIC COMPOUNDS

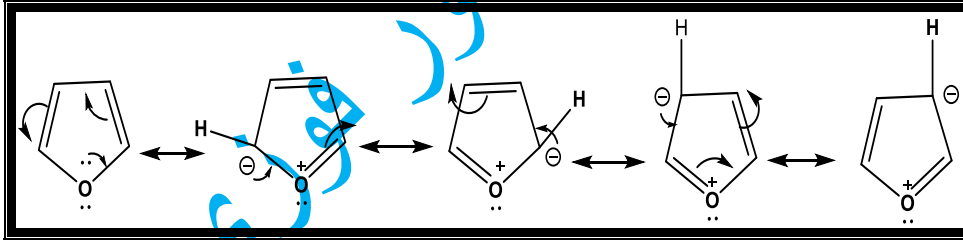
الفيوران Furan

يعد الفيوران ايثر حلقي $bp=32^{\circ}$ له صفات أروماتية يتألف من اربعة ذرات كاربون وذرة اوكسجين واحدة وكل ذرة كاربون تمتلك اوربيتال Pz به الكترون واحد وتمتلك ذرة الأوكسجين زوج الكتروني حر في الأوربيتال Pz لتتكون غيمة الكترونية ناتجة من الكترونات π الستة اللاموضعية فوق وتحت مستوى الحلقة وينتج عنها صفة اروماتية وشكل مستوي (sp^2).



الصيغ الريزوناتية للفيوران Furan

يمتلك الفيوران الصيغ الرنينية الاتية والتي تبين مشاركة الزوج الالكتروني لذرة الأوكسجين في حالة الرنين وكما موضح في الصيغ الرنينية الاتية:



يمتلك الفيوران أربع صيغ رنينية ويعد أكثر فعالية من البنزين لأن ذرة الأوكسجين واهبة للإلكترونات تشبه الفينول في سلوكها .

الفيوران أقل أروماتية من البايروول والثايوفين

بسبب السالبية الكهربائية العالية لذرة الأوكسجين مقارنة بالذرات الأخرى أي ان الأوكسجين أشد مقاومة لوهب زوج الكتروناته حيث تعتمد الخاصية الأروماتية على الإلكترونين اللذين تهبهما الذرة غير المتجانسة الى نظام باي (π) وبذلك تقل الصفة الأروماتية فيه مقارنة بالبايروول والثايوفين.

وتترتب السالبية الكهربائية للذرات غير المتجانسة حسب الترتيب الاتي:

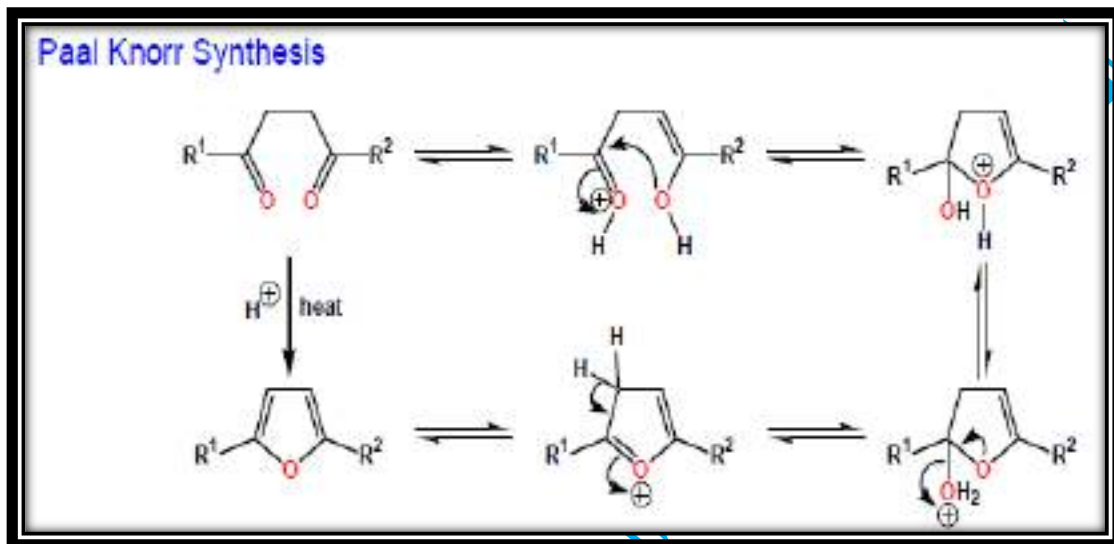


التسمية Nomenclature

الفصل التاسع الأستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة
 عند تسمية الفيوران يتم ترقيم الذرات الخمسة ابتداءً من الذرة المغايرة
 (الوكسجين) بحيث تأخذ المعوضات اصغر الارقام .

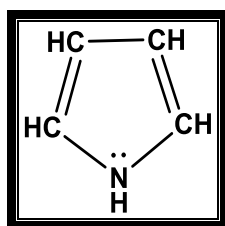
تحضير الفيوران Synthesis of furane

يمكن تحضير الفيوران بعدة طرائق ومن اهمها طريقة بال-كنور Paal Knorr والتي تتضمن تفاعل 4,1- ثنائي كيتون في وسط حامضي وكما موضح في الميكانيكية الاتية:



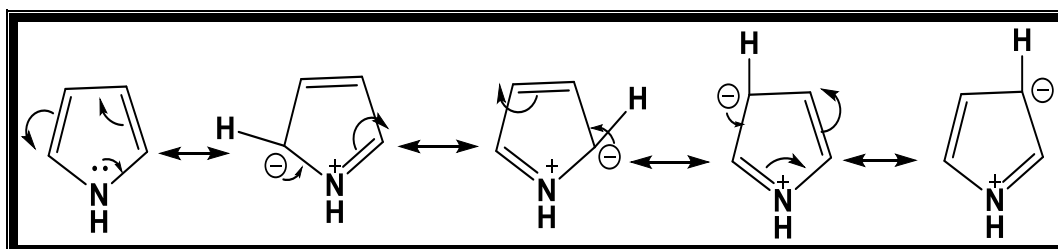
البايروول Pyrrole

يوجد في مخلفات الفحم (القيير) Coal tar ويمكن الحصول عليه بالتقطير التجزيئي للقيير ، يتألف من أربعة ذرات كاربون وذرة نايتروجين واحدة، تبلغ درجة غليان البايروول Pyrrole bp=130c° .



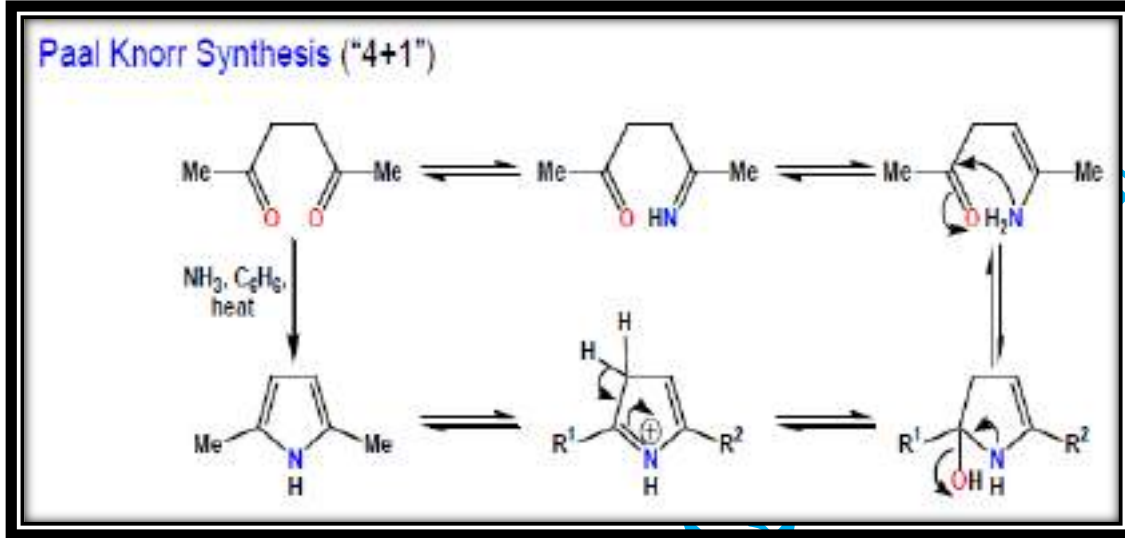
الصيغ الريزونانسية للبايروول Purrole

يمتلك البايروول الصيغ الرنينية الاتية والتي تبين مشاركة الزوج الالكتروني لذرة النايتروجين في حالة الرنين وكما موضح في الصيغ الرنينية الاتية:

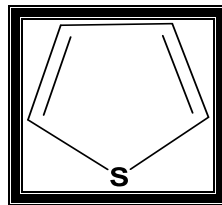


تحضير البايروول Synthesis of pyrrol

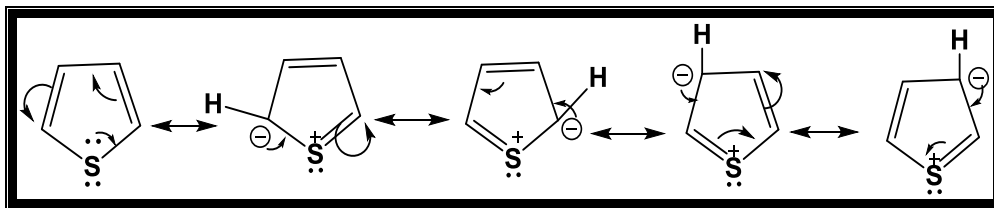
يمكن تحضير البايروول بعدة طرائق ومن اهمها طريقة **بال-كنور Paal Knorr** والتي تتضمن تفاعل **4,1-ثنائي كيتون مع الامونيا** في مذيب البنزين وكما موضح في الميكانيكية الاتية:

**الثيوفين Thiophene**

يوجد في مخلفات قطران الفحم ايضا **Coal tar** وباستعمال التقطير التجزيئي لهذه المخلفات يتم الحصول على الثيوفين (**b.p=84c⁰**) يتألف الثيوفين من أربعة ذرات كربون وذرة كبريت واحدة، وتمتلك كل ذرة كربون اوربيتال **p_z** به الكترون واحد كما تمتلك ذرة الكبريت زوج الكتروني حر في الأوربيتال **p_z** تشترك مع الإلكترونات الأربعة المنفردة لتتكون غيمة الكترونية (**6πe**) لاموضعية فوق وتحت مستوى الحلقة الخماسية وينتج عنها صفة أروماتية وشغل مستوى **SP²**.

**الصيغ الريزونانسية للثيوفين Thiophene**

يمتلك الثيوفين الصيغ الرنينية الاتية والتي تبين مشاركة الزوج الالكتروني لذرة الكبريت في حالة الرنين وكما موضح في الصيغ الرنينية الاتية:

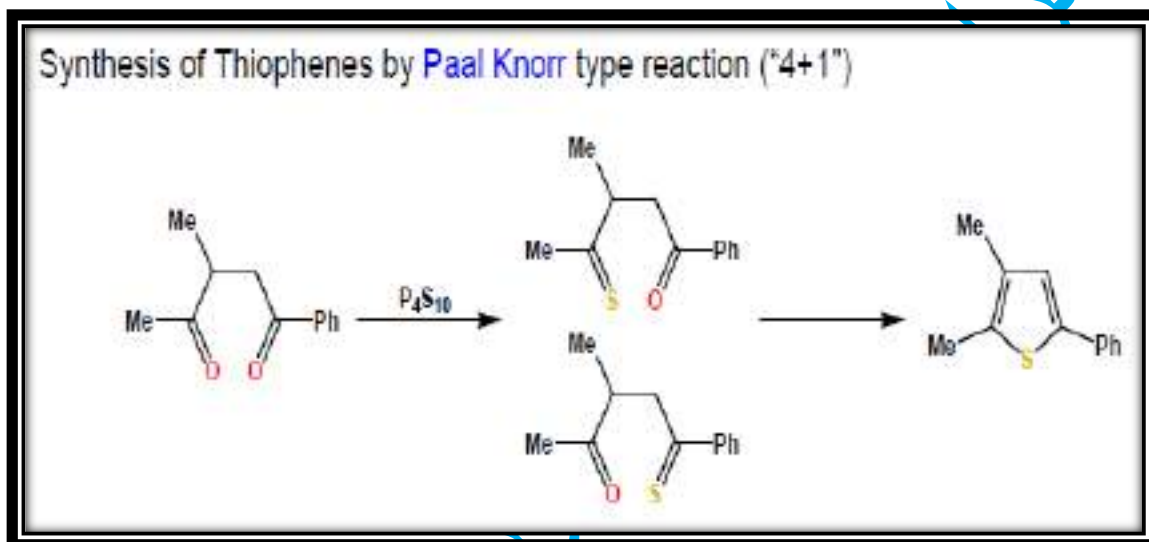


التسمية Nomenclature

ترقم الذرات الخمسة ابتداءً من الذرة المغايرة (S) بحيث تأخذ المعوضات أقل الأرقام ويمكن استعمال الحروف الإغريقية الفا ، بيتا .

تحضير الثايوفين Synthesis of thiophene

يمكن تحضير الثايوفين بعدة طرائق ومن أهمها طريقة بال-كنور Paal Knorr والتي تتضمن تفاعل 4,1- ثنائي كيتون مع P_4S_{10} ليعطي بس-4,1- ثايوكيتون في وسط حامضي وكما موضح في المعادلات الآتية:

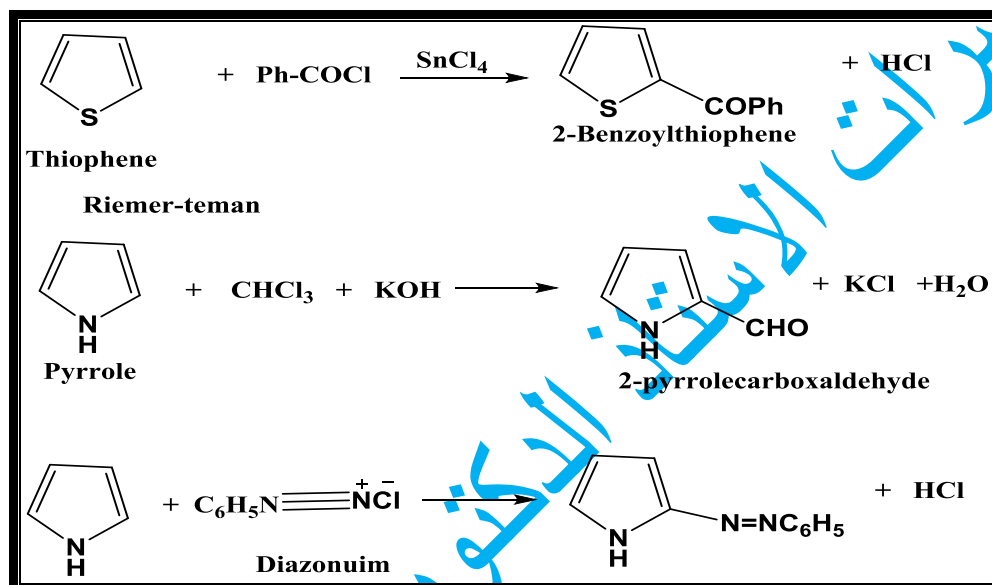
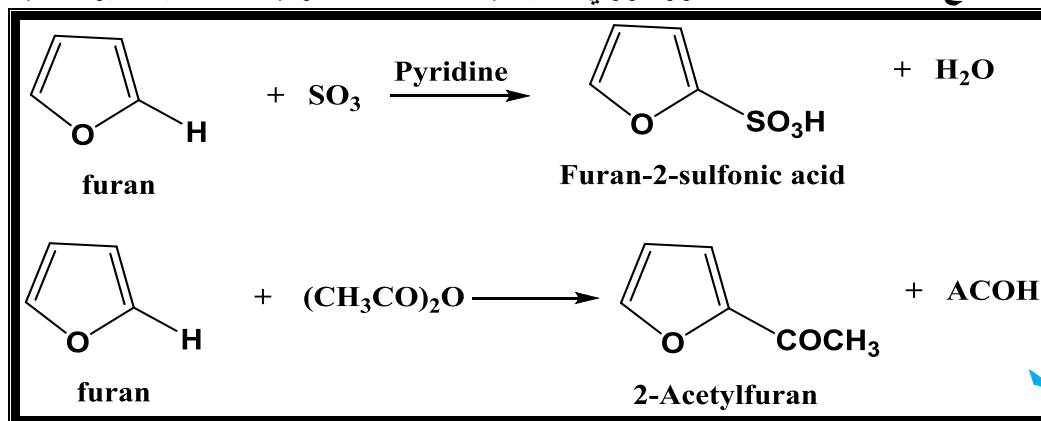


تفاعلات التعويض الألكتروفيلية (الفعالية والتوجيه)

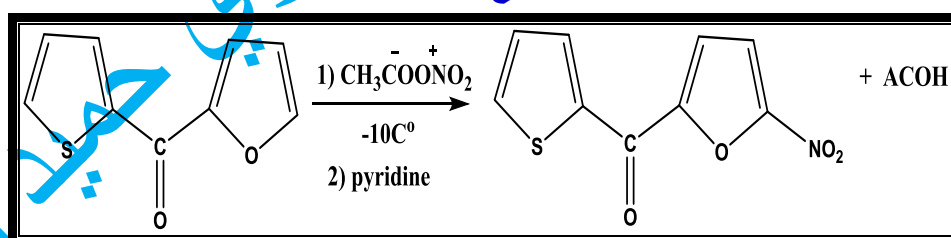
Electrophilic Substitution Reactions(Reactivity and Orientation)

أن الحلقات الثلاثة (الفيوران والبايرونل والثايوفين) هي مركبات أروماتية لذا فهي تعاني نفس تفاعلات المركبات الأروماتية مثل ، تفاعلات النيترة **Nitration** والهجنة **Halogenation** ، والسلفنة **Sulfonation** ، وأسيلة فريدل كرافت **Friedel-Craft acylation**.

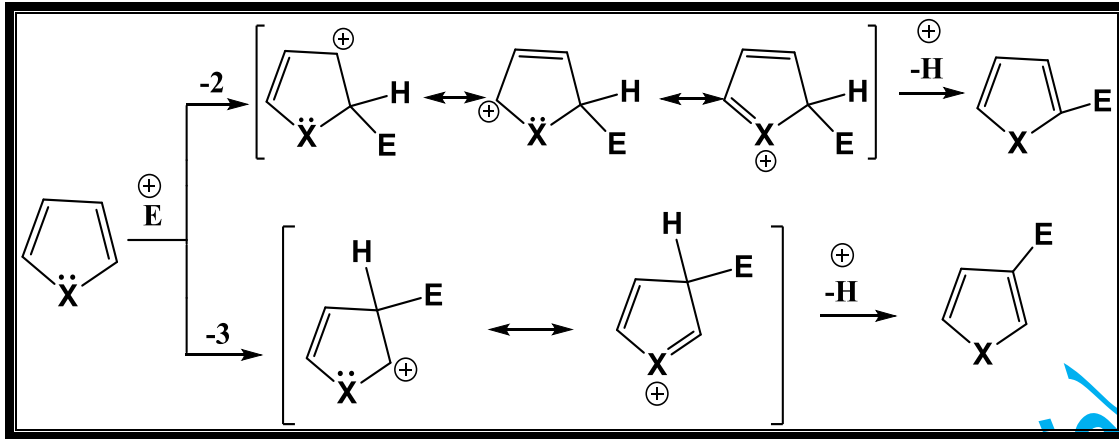
ان هذه المركبات أكثر فعالية من البنزين ومشتقاته كالأمينات والفينولات فهي تعاني أيضا من تفاعل رايمر- تيمان و النتزة وتفاعل الأزودواج مع املاح الديازونيوم **Diazonium salts coupling** ويحصل التعويض دائما عند الموقع 2 .



ومن بين الأنظمة الثلاثة يكون الفيوران أكثر فعالية قليلاً من البايروول اما الثايوفين اقلها فعالية . فمثلاً يهاجم ايون النيترونيوم حلقة الفيوران وليس حلقة الثايوفين بسبب فعالية الفيوران مقارنة مع الثايوفين.



يحدث التعويض الالكتروفيلي (الكاشف الباحث عن الألكترونات) في الموقع 2 لأن الحالة الانتقالية للهجوم في موقع 2 ذات طاقة تنشيط أوطأ مقارنة بالموقع 3 اضافة الى ان عدد الاشكال الواهبة في حالة الموقع 2 تكون ثلاثة اما في حالة الموقع 3 فتكون اثنان فقط.

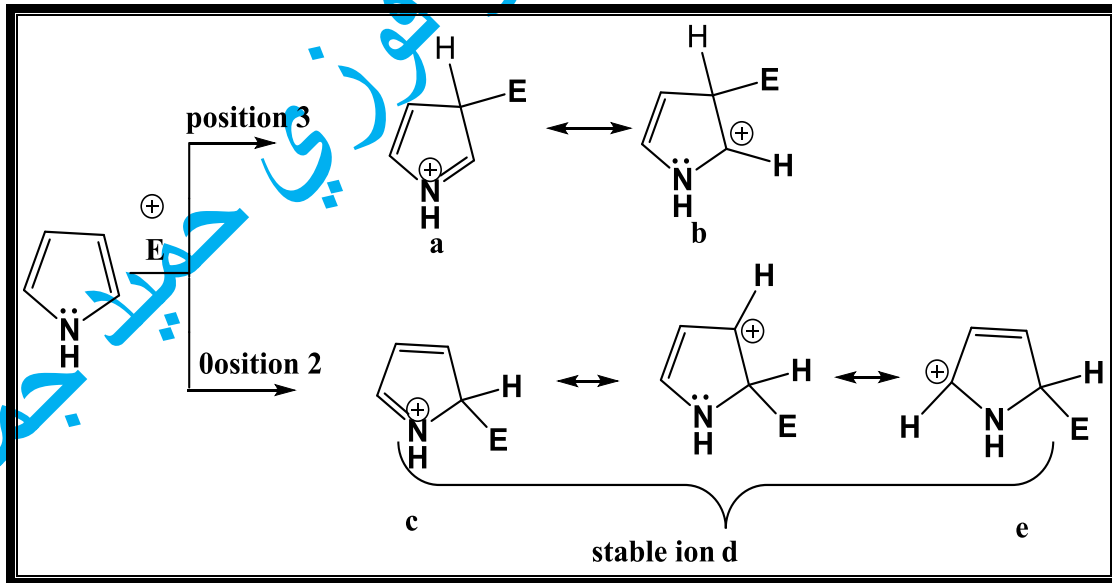


البايرول أكثر فعالية من البنزين

بسبب احتواء البايرول على ذرة نايتروجين غير متجانسة وامتلاكها لزوج الكتروني غير مشارك مما يعطي للحلقة فعالية أكثر تجاه تفاعلات التعويض الألكتروفيلى .

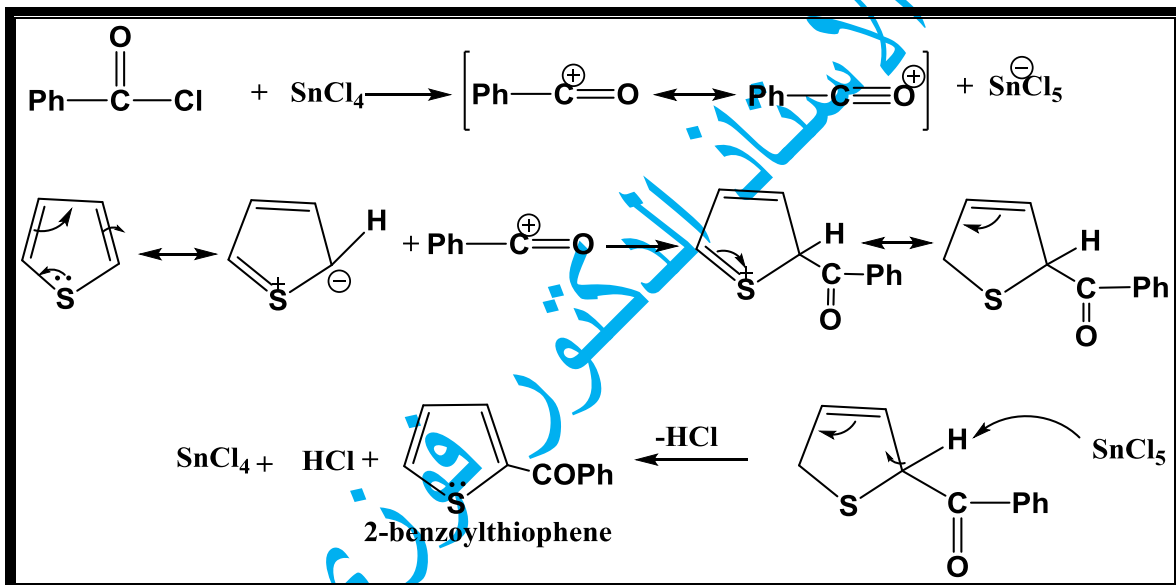
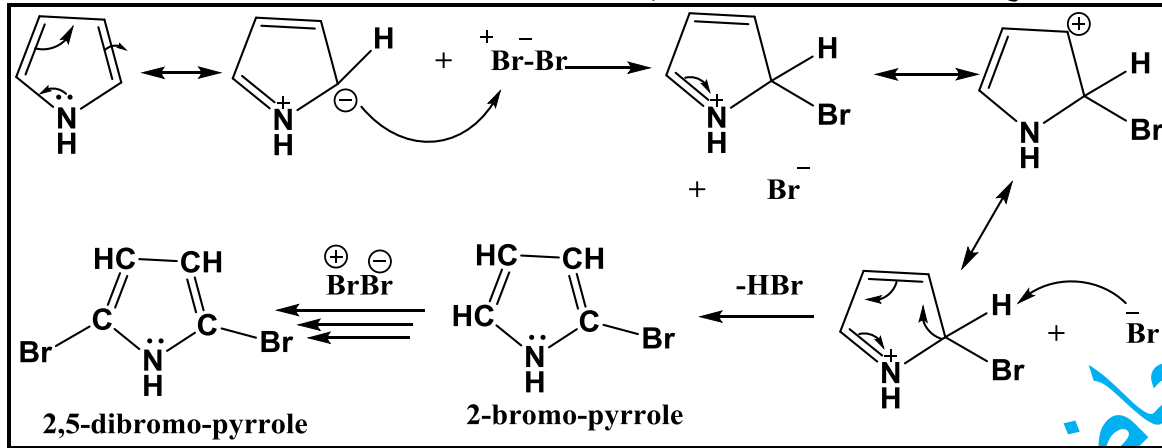
يحصل التعويض الألكتروفيلى في البايرول في الموقع 2.

في الموقع -2 يكون الوسطى الكاربونيوم هو أكثر استقراراً ويعطي ثلاث صيغ رنينية مستقرة (c,d,e) اما الموقع -3 يعطي الوسطى الكاربونيوم صيغتين رنينية فقط (a,b) يكون الهجين (e) مستقر جداً باللاموضعية لأن الشحنة الموجبة عند الموقع -2 والهجوم على الموقع -2 الأسرع لأن ثلاث ذرات في الحلقة تحمل شحنة موجبة (فصل شحنة أكثر) وطاقة التنشيط أقل لذا فالوسطى والناتج يكون مستقر. وكما موضح في التركيب الرنينية الآتية:



1- Pyrrole + Br₂

أكمل التفاعلات الآتية

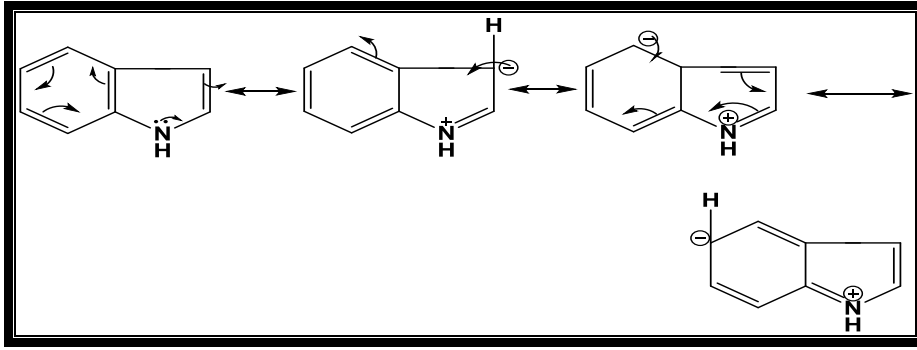


الأندول Indole

هو التحام حلقة بنزين مع حلقة بايرول في الموقعين 2- , 3- لتكوين نظام حلقي غير متجانس التركيب أروماتي 10π مستوي . يوجد في قطران الفحم Coal-tar وفي أزهار البرتقال b.p = 254C° .

الأشكال الرنينية للأندول

يمتلك الأندول الصيغ الرنينية الآتية والتي تبين مشاركة الزوج الإلكتروني لذرة النايتروجين في حالة الرنين وكما موضح في الصيغ الرنينية الآتية:

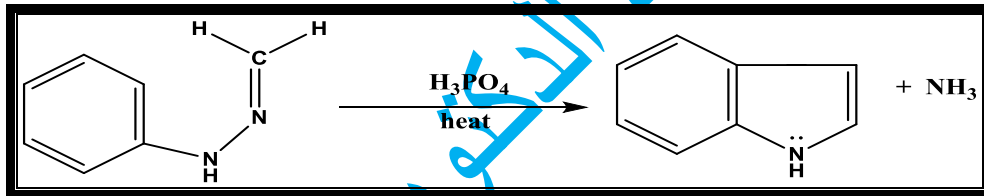


يعتمد ثبات هذه الحلقات غير المتجانسة على زوج الإلكترونات التي يمكن أن تهبة ذرة النتروجين الى نظام باي (π) لتكوين الأندول الأروماتي ويعد الأندول قاعدة ضعيفة جداً بسبب مساهمة الزوج الإلكتروني في رنين الحلقة وكما موضح اعلاه .

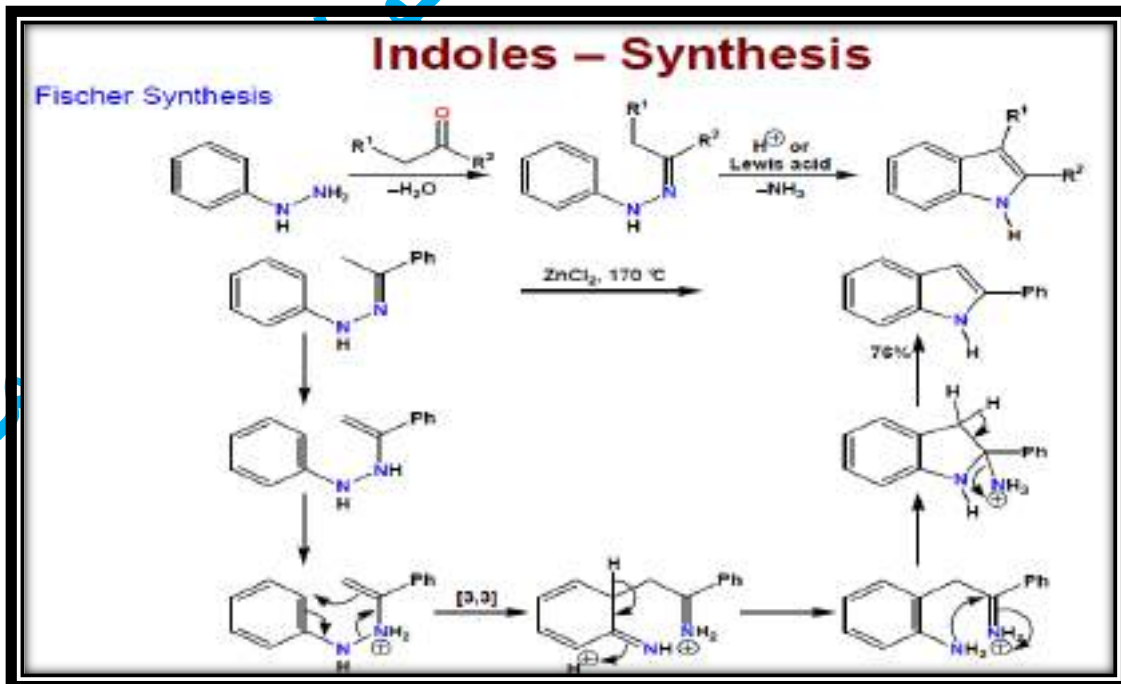
طرائق تحضير الأندول

1- طريقة فيشر لتحضير الأندول The Fischer Indole Synthesis

يحضر الأندول بطريقة فيشر من خلال تفاعل من فنييل هيدرازين مع الألديهيد أو الكيتون بوجود عامل مساعد مثل حامض الفسفوريك ، ويتضمن التفاعل ترتيباً Rearrangement مع فقدان جزيئة أمونيا.

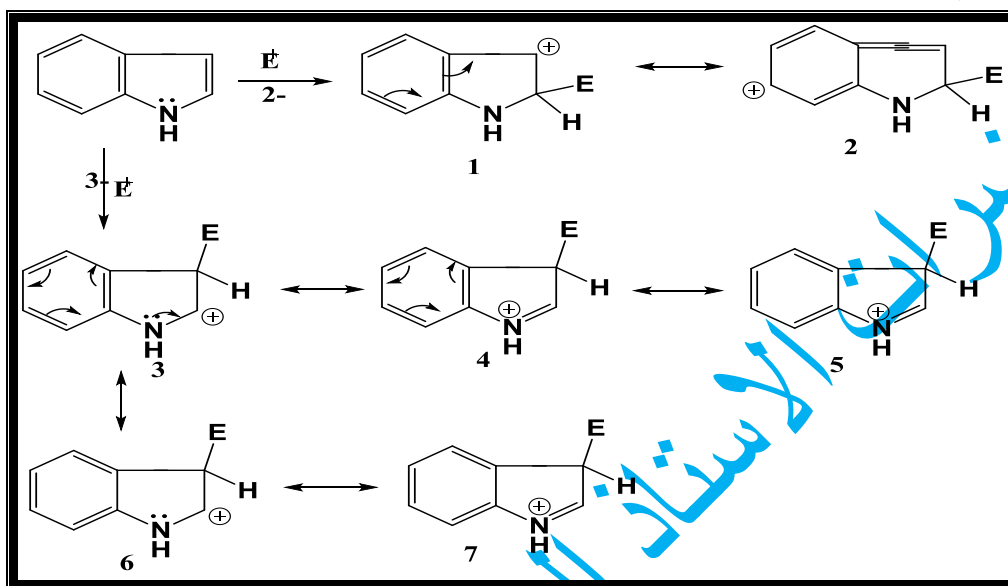


يسلك التفاعل الميكانيكية الآتية:

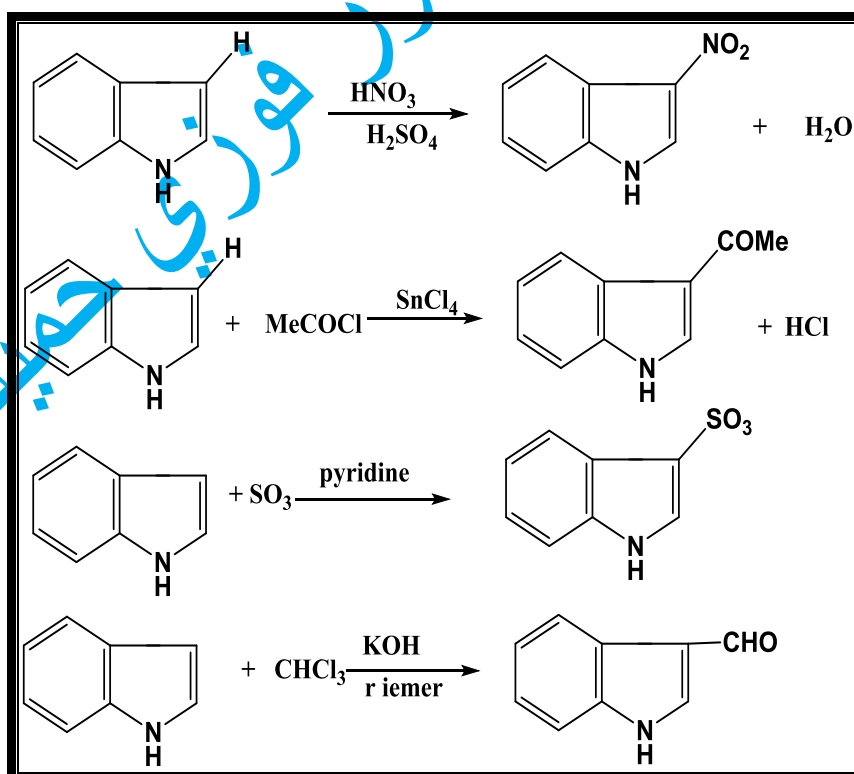


الفعالية والتوجيه

الفصل التاسع الأستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة
 المركبات الحلقية غير المتجانسة
 الفعالية تشبه البايرون والتوجيه يكون في الموقع 3 وليس الموقع 2 وذلك بسبب عدد
 الاشكال الواهبة في حالة الموقع 3 يبلغ ثلاث اشكال واهبة محتفظة بالتركيب
 الاروماتي للحلقة السداسية الاروماتية اما في حالة الموقع 2 فيبلغ شكل واحد فقط
 مما يقلل من فعالية موقع 2 تجاه التعويض الالكتروفيلي ويرجح الموقع 3 وكما
 موضح في الاشكال الواهبة الاتية:



ولذلك يعاني الاندول تفاعل تعويض الكتروفيلي خاصة عند الموقع 3 وكما موضح في
 التفاعلات الاتية:

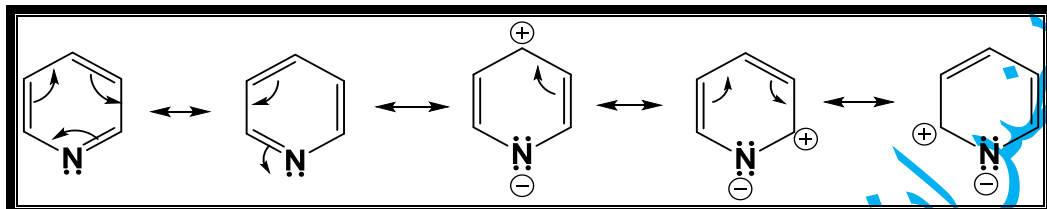


البريدين Pyridine

الفصل التاسع الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة
المركبات الحلقية غير المتجانسة
مركب حلقي غير متجانس التركيب ، يحتوي على ذرة نيتروجين واحدة وخمس
ذرات كاربون تهجين sp^2 (أروماتي) سداسي التركيب ، مستوي يعاني تعويض
الكثروفيلي له صيغ كيكول 2,1 .

أكتب الصيغ الريزونانسية للبردين

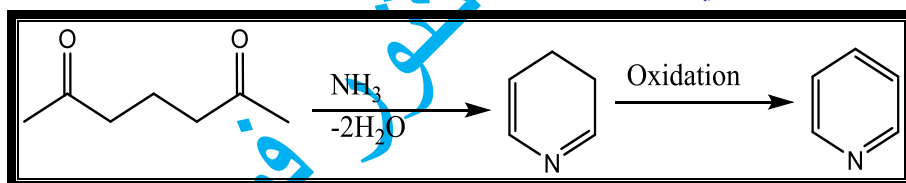
يمتلك البردين الصيغ الرنينية الآتية والتي تبين عدم مشاركة الزوج الإلكتروني لذرة
لنايتروجين في حالة الرنين وكما موضح في الصيغ الرنينية الآتية:



Synthesis of pyridine compounds طرائق تحضير البردين

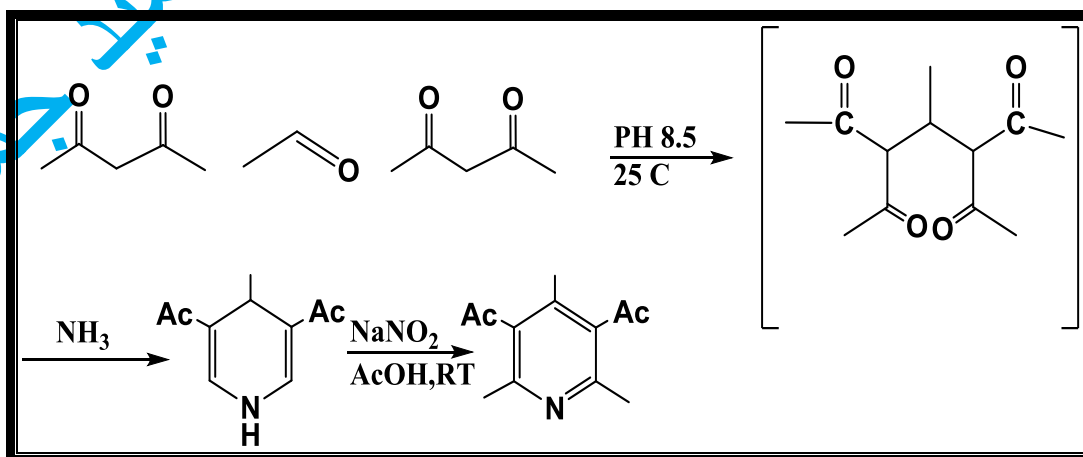
يمكن تحضير البردين بعدة أهمها:

- 1- تفاعل مركبات 5,1- ثنائي الكاربونيل مع الامونيا
تتفاعل مركبات 5.1- ثنائي الكاربونيل مع الامونيا لتعطي احدى مشتقات ثنائي
هايدرو بردين غير الثابتة والتي تتحول الى البردين المشتق عند فقدانها جزيئة
هيدروجين وكما يلي:



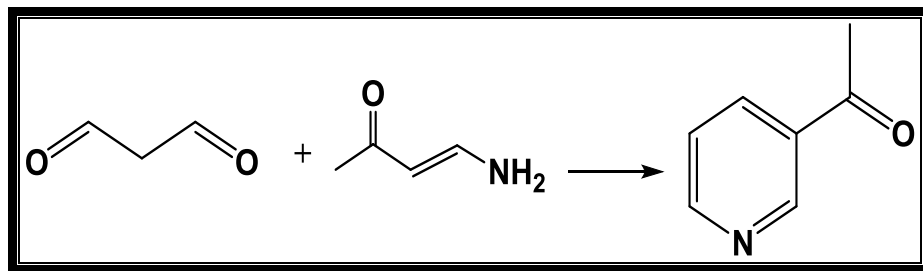
- 2- تفاعل مركبات 3,1- ثنائي الكاربونيل مع الالديهيد والامونيا (طريقة هانتزش).

تستخدم هذه الطريقة في تحضير معوضات البردين المتناظرة من خلال تفاعل
جزيئين من 3,1- ثنائي كاربونيل مع الالديهيد والامونيا وكما يلي:



- 3- تفاعل مركبات 3,1- ثنائي الكاربونيل واينامينو الكاربونيل

الفصل التاسع الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة
 المركبات الحلقية غير المتجانسة
 تعتبر هذه الطريقة مهمة جداً لأنها تستخدم في تحضير مركبات البريديين غير المتناظرة.



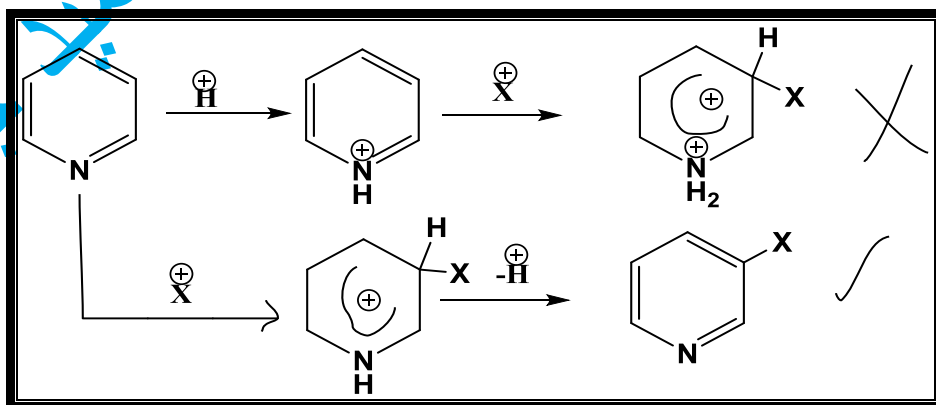
Chemical properties الخواص الكيميائية

- 1- يعتبر قاعدة ضعيفة
- 2- مركب اروماتي
- 3- يعاني من تفاعلات التعويض الالكتروفيلية على الكربون والنايتروجين؟
- 4- يعاني من تفاعلات التعويض النيوكليوفيلي على الكربون .

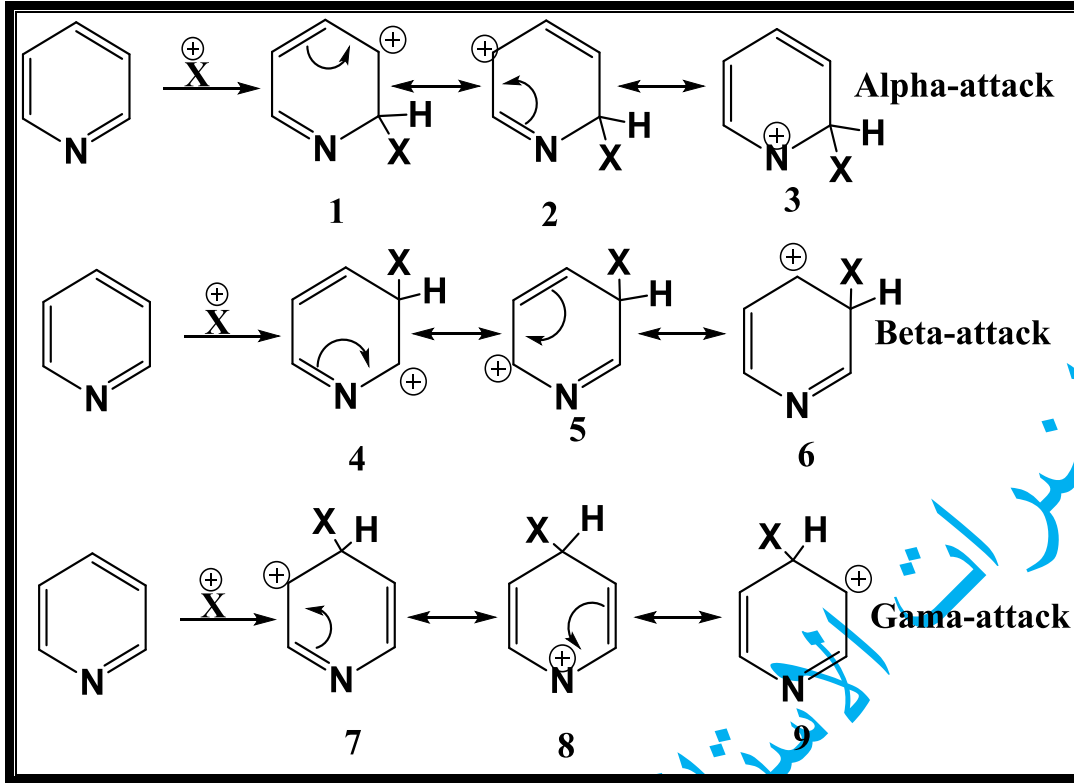
التعويض الالكتروفيلي على الكربون

Electrophilic substitution at carbon

ان تفاعلات التعويض الالكتروفيلي على الكربون اكثر صعوبة عند مقارنتها مع مثيلاتها التي تحدث على الناييتروجين لان الناييتروجين اعلى سالبية من الكربون فيتنافس مع الكربون للحصول على الكاشف الالكتروفيلي فيؤدي الى تكوين املاح البريدينيوم لذلك يكاد يكون هجوم الكاشف الالكتروفيلي على الكربون بطيئاً او معدوماً.



يكون هجوم الكاشف الالكتروفيلي على الموقع بيتا



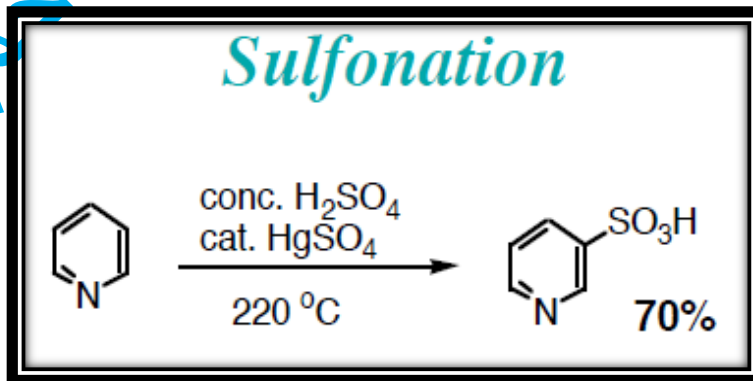
يلاحظ من الاشكال أعلاه بان الهجوم على الموقعين **الفا و كاما** يكونان غير ثابتين لان ذرة النايتروجين فقدت الثماني المستقر فاصبح لها ست الكترونات ولذلك تكون الاشكال (3,8) غير مقبولة لعدم ثباتها وبذلك يكون هجوم الكاشف الالكتروفيلي على الموقع بيتا لأنه يعطي اشكال واهبة اكثر استقراراً.

وفيما يلي بعض تفاعلات البردين:

1- السلفنة

يعاني البردين من تفاعل السلفنة على الموقع 3 بادخال مجموعة السلفون وكما

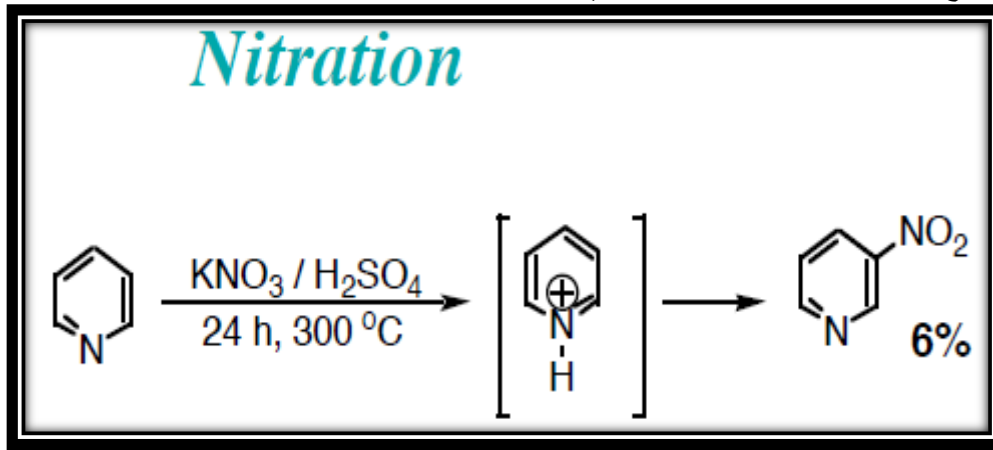
نوضح في التفاعل الاتي:



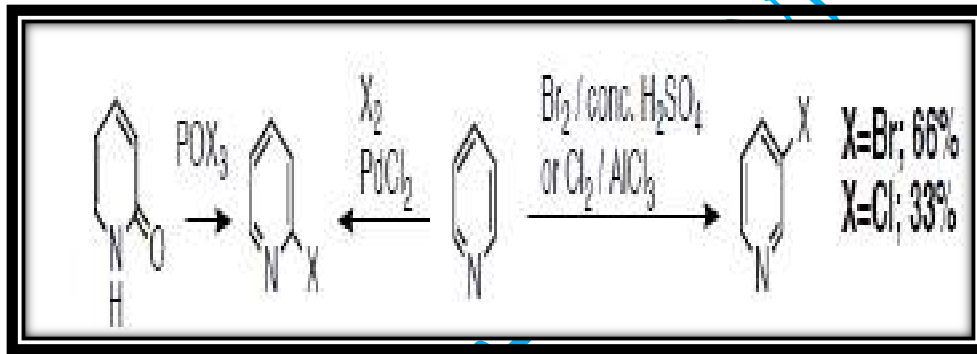
2- النيترة

يعاني البردين من تفاعل النيترة على الموقع 3 بادخال مجموعة النايترو وكما

نوضح في التفاعل الاتي:

**3-الهجنة**

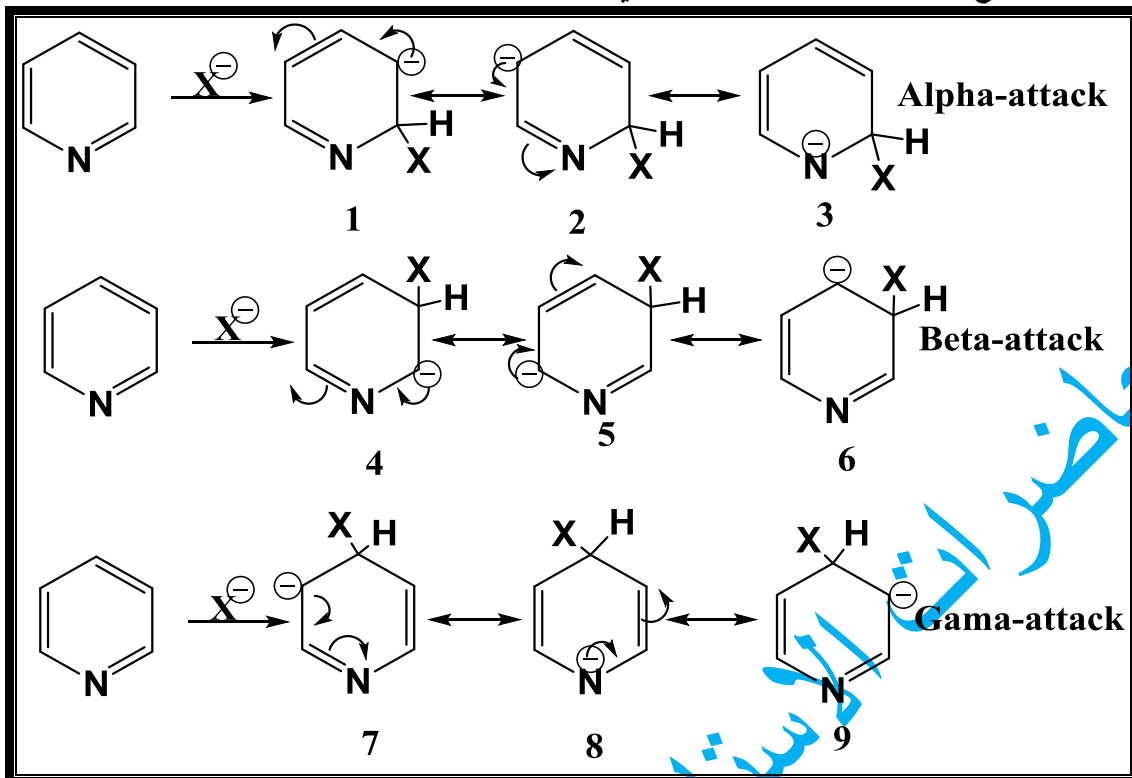
يعاني البردين من تفاعل الهجنة على الموقع 3 بادخال مجموعة الهالوجين وكما نوضح في التفاعل الاتي:

**التعويض النيوكليوفيلي على الكربون****Nucleophilic substitution at carbon**

يدخل البردين تفاعلات التعويض النيوكليوفيلي بينما لا يدخل البنزين هذه التفاعلات الا بوجود مجموعة ساحبة للإلكترونات في الموقعين اورثو وبارا او كليهما وذلك لوجود ذرة النايتروجين في البردين التي تعمل على سحب الكثافة الالكترونية من الحلقة من خلال التأثير الرنيني بنفس تأثير المجاميع الساحبة للإلكترونات في حلقة البنزين وبذلك يدخل البردين تفاعلات التعويض النيوكليوفيلي بصورة افضل من البنزين. واهم هذه التفاعلات :

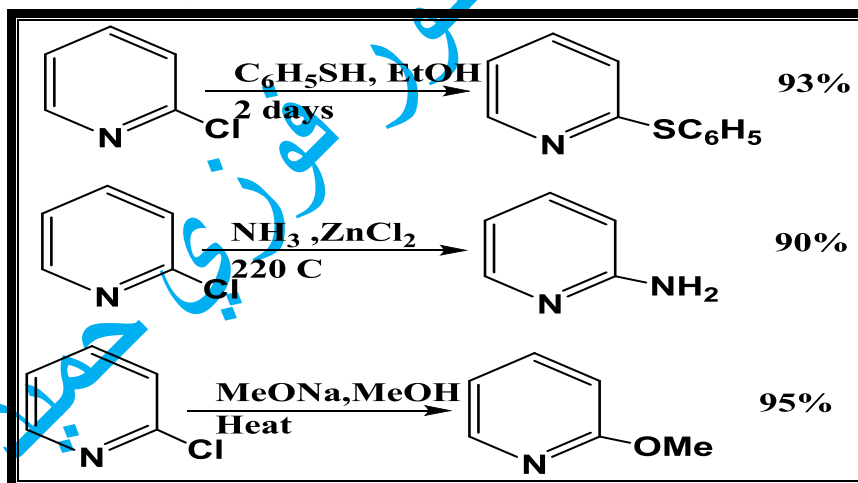
1- التعويض النيوكليوفيلي بازاحة الهيدريد.

يتوضح لدينا من خلال دراسة الاشكال الرنينية لحلقة البردين بأفضلية المواقع الفا وكما على الموقع بيتا في هذا النوع من التفاعلات وذلك لزيادة الثبات النسبي لانيون النايتروجين (ذرة النايتروجين تحمل شحنة سالبة 3,8) بواسطة التأثير الرنيني للمواقع الفا وكما مقارنة مع الموقع بيتا وكما يلي:



2- التعويض النيوكليوفيلي بازاحة الهاليد

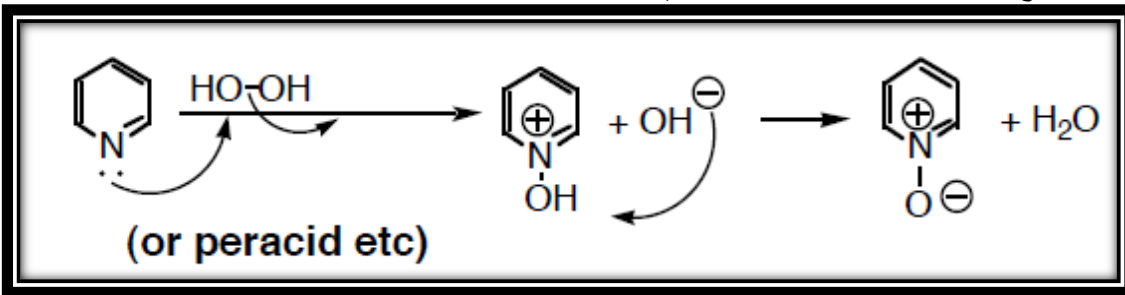
تستبدل الهالوجينات المعوضة على حلقة البردين وخاصة عند الموقع الفا وكما بالمجموعة النيوكليوفيلية مكونة معوضات البردين وكما يلي:



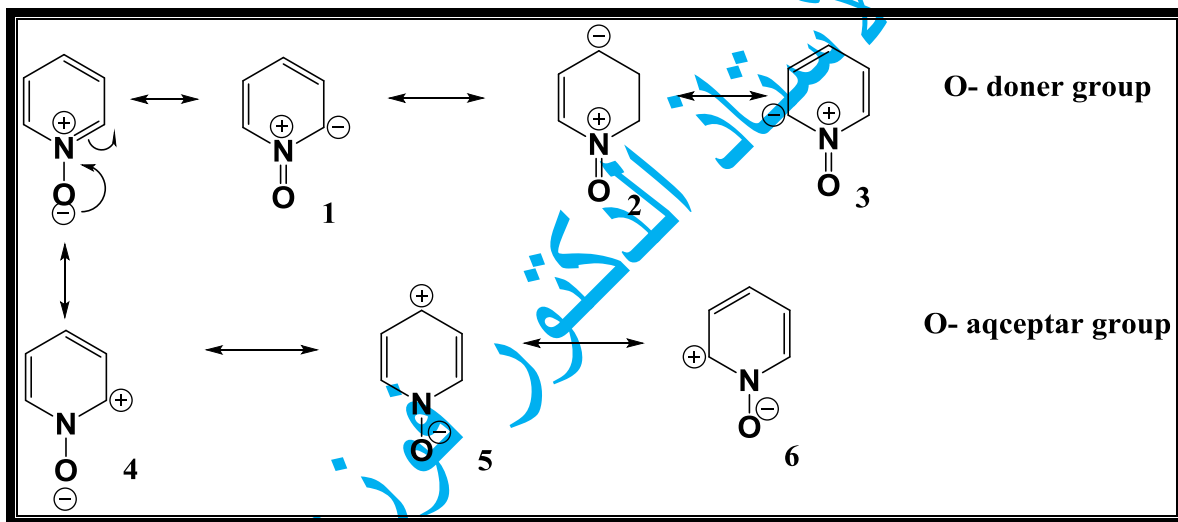
N - أكسيد البردين Pyridine -N- Oxide

تحضير N- أكسيد البردين:

يمكن ان يحضر من خلال تفاعل البردين مع البيروكسيدات او الحوامض الفوقية وكما موضح في التفاعل الاتي:



تمتاز مركبات **N-أوكسيد البردين** بسهولة تفاعلها مع الكواشف الالكتروفيلية والنيوكليوفيلية على حد سواء وهذا يعود الى ذرة الاوكسجين الموجودة في الحلقة فهي تسلك كمجموعة ساحبة للالكترونات مما يزيد من قابلية تفاعلها مع الكواشف النيوكليوفيلية ، إضافة الى ذلك يمكن ان تستقطب الجزيئة لتسلك مجموعة الاوكسيد كمجموعة دافعة للالكترونات مما يزيد من قابلية تفاعلها مع الكواشف الالكتروفيلية وكما يلي:



لاحظ التفاعلات الاتية:

