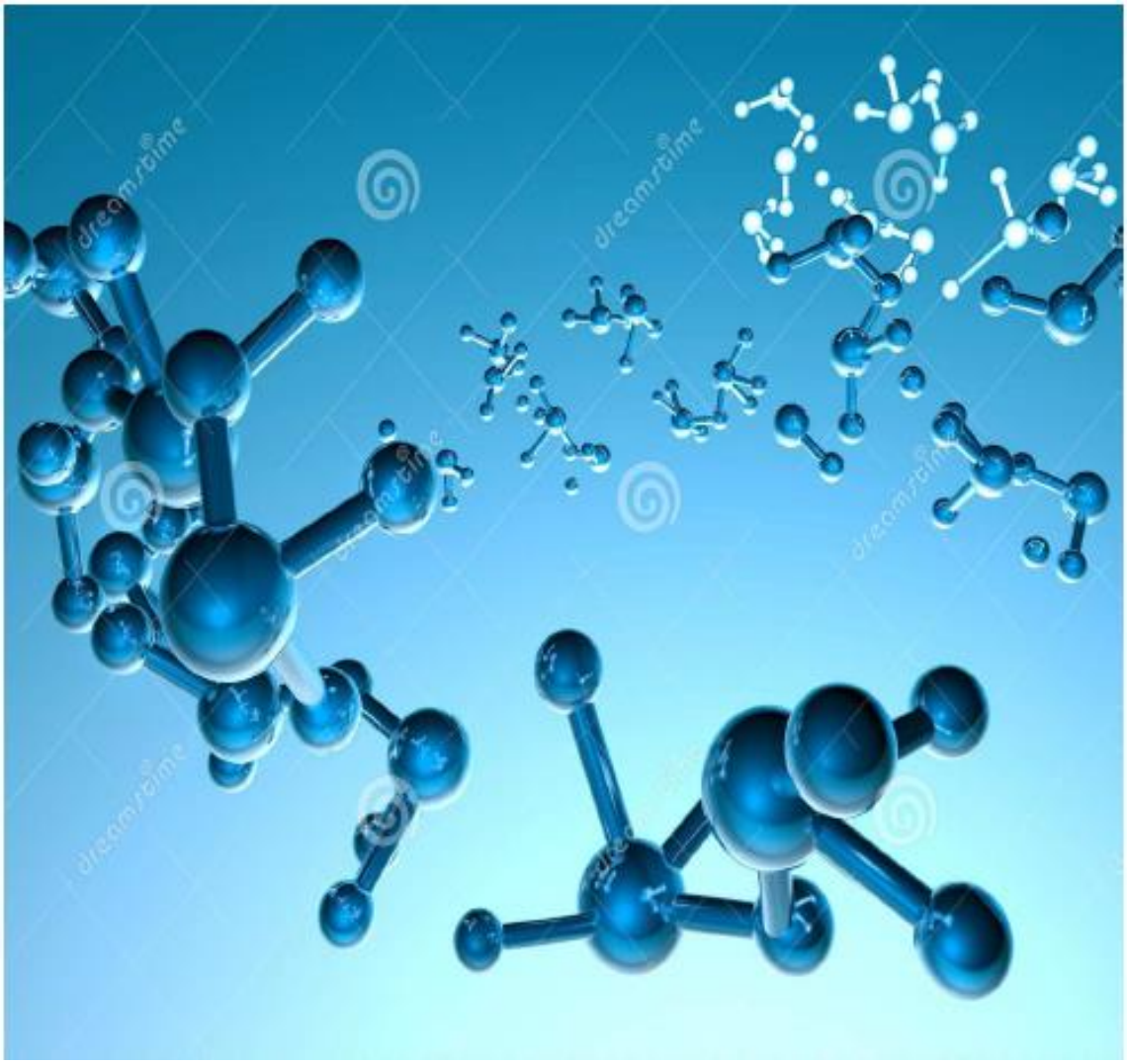
الكيمياء العضوية (2)

لطلاب كلية الصيدلة



الأستاذ الدكتور

فاروق قنديل

مقدمة

شهدت السنوات الأخيرة نمواً سريعاً وتطوراً هائلاً في علم الكيمياء الحيوية، اذا اتسعت وتعمقت طرق دراسة المركبات العضوية وتفاعلاتها، واستخدمت في ذلك اسس النظريات الالكترونية والطرق الفيزيائية الحديثة. ولم يعد اهتمام الكيميائي العضوي محصوراً بمعرفة نواتج التفاعلات، بل بكيفية تكون هذه النواتج وبالآليات التي تجري وفقها هذه التفاعلات، لأن ذلك يساعد على فهم الكثير من الظواهر الهامة في العلوم التطبيقية والحيوية.

إن هدف هذا الكتاب هو تزويد الطلاب الذين يدرسون الطب والعلوم الحيوية والصيدلة بمعرفة كافية، وعلى أسس حديثة، في الكيمياء العضوية تمكنهم من فهم العمليات الحيوية والظواهر الكيميائية خلال دراستهم للكيمياء الحيوية، وقد اختيرت مواضيع هذا الكتاب بعد الاطلاع على احدث المناهج التي وضعت نتيجة خبرة طويلة في تدريس مادة الكيمياء العضوية لطلاب كليات الطب و العلوم الحيوية و الصيدلة.

يبحث الفصلان الأولان من الكتاب في البنية الذرية والجزيئية وبعض المبادئ الأساسية التي تساعد على فهم الآليات البسيطة للتفاعلات العضوية كمفاهيم الكهرسلبية و الطنين والتأثرين التحريضي والترافقي و غيرها. أما الفصول التالية فقد جرى ترتيب مواضيعها على أساس تفاعلات الزمر الوظيفية، وبذلك درست المركبات الأليفاتية والعطرية الحاوية على نفس الزمرة الوظيفية مع بعضها في فصل واحد، حيث حقق هذه الاتجاه الحديث في دراسة الكيمياء العضوية نتائج مرضية واعتمد من قبل الكثير من المؤلفين. وقد تم في هذه الفصول التعريف بايجاز بأهم الآليات التي تجري وفقها التفاعلات العضوية كآليات التفاعلات الراديكالية والاستبدالين الالكتروفيلي والنوكليوفيلي واعادة ترتيب الجزيئة، انطلاقاً من أن ذلك سوف يسهل على الطالب فهم الكيمياء العضوية و تفاعلاتها.

وتتضمن الفصول الأخيرة من الكتاب مجموعات مختارة من المركبات العضوية الحاوية على أكثر من زمرة وظيفية واحدة، وتعريفاً بظاهرة التماكب الفراغي (الهندسي والضوئي).

وبصورة عامة فقد اختيرت المواضيع ذات الأهمية والعلاقة الوطيدة بالكيمياء الحيوية وتفاعلاتها، ولهذا تم التركيز على دراسة المركبات الاليفاتية أكثر من العطرية، وأغفلت كيمياء البترول والفحم الحجري. وقد درست بايجاز بعض المركبات كنترو ألكانات وأملاح أريل الديازونيوم بغية تكامل ابحاث الكتاب.

وإني أقدم هذا الجهد المتواضع آملاً أن يحقق الهدف الذي وضع من أجله، كما أرحب بكل ملاحظة تردني حوله.

المؤلف ا. د. فاروق قنديل

الفصل الأول

البنية الذرية و الجزيئية

تعتبر الكيمياء العضوية كيمياء مركبات الكربون وذلك لاشتراك الكربون في تشكيل جميع المركبات العضوية بالاضافة الى عناصر أخرى مثل الهدروجين والاكسجين والنتروجين والكبريت.

التوزيع الالكتروني لذرة الكربون:

تملك ذرة الكربون ستة الكترونات موزعة (في الحالة الاساسية) كالتالي:

$$1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P_x^1 \quad 2P_y^1$$

يختلف هذا التوزيع الالكتروني عن الحالة المثارة حيث ينتقل الكترون من مستوي الطاقة المنخفض 2S الى مستوى طاقي اعلى 2P وتقدر كمية الطاقة اللازمة لهذا الانتقال بحوالي 10 كيلو حريرة تحصل عليها من الطاقة المنتشرة من تشكل الروابط الكيميائية و يصبح التوزع الالكتروني في الحالة المثارة كما يلي:

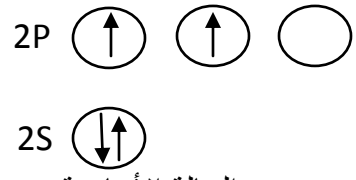
$$1S^2 \quad 2S^1 \quad 2P_x^1 \quad 2P_y^1 \quad 2P_z^1$$

حيث تمثل هذه الالكترونات العزباء تكافؤ عنصر الكربون وحيث أن عددها أربعة فإن تكافؤ الكربون هو رباعي في الحالة النشطة (وتشذ عن ذلك بعض الحالات).

التهجين:

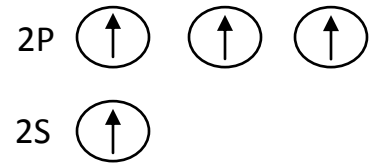
يعطي التهجين تفسيراً لطبيعة المدارات الذرية وكيفية اتحادها لتشكيل المدارات الجزيئية، وهي عبارة عن تداخل المدارات في الذرة الواحدة ذات المستويات الطاقية المتقاربة لينتج عن ذلك مدارات جديدة متساوية ومتماثلة في الشكل و الطاقة، تدعى كل مدار منها بالمدار الذري.

<u>تهجين وبنية جزيء المتان:</u>



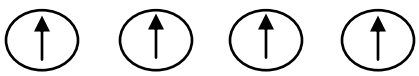
الحالة الأساسية

عند الاثارة فإن أحد الكترونات 2S في ذرة الكربون يقفز إلى المدار 2P الفارغ:



الحالة المثارة

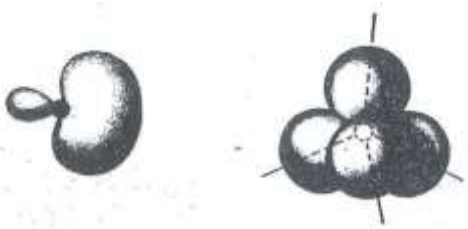
يحدث تهجين بين المدارات مدار واحد S وثلاث مدارات P معطياً أربع مدارات هجينة يرمز لها SP^3

الذرة المهيجة 

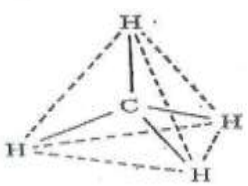
SP^3

ففي حالة جزيء المتان يفترض بأن ذرة كربون المتان اندمجت اربعة مدارات ذرية لتعطي اربعة مدارات هجينة متكافئة. يدعى هذا النمط من التهجين SP^3حيث يدل هذا الرمز على اندماج مدار واحد S مع ثلاثة مدارات P وذلك للحصول على اربع مدارات هجينة متكافئة تماماً .

تتوزع الالكترونات الأربعة لذرات الكربون على المدارات الهجينة المتكافئة SP^3ويتشكل جزيء المتان من تداخل اربعة مدارات ذرية هجينة متكافئة SP^3 تداخلاً رأسياً (رأس لرأس) مع المدار الذري 1S لكل ذرة هدروجين من الذرات الاربع لتتشكل أربعة مدارات جزيئية من النوع σوتكون الزوايا بين الروابط مساوية الى $109,5^o$.



(III) sp^3 — الدار



(VI) The structure of CH_4 (methane)
Dotted lines show the regular
tetrahedron defined by the H atoms

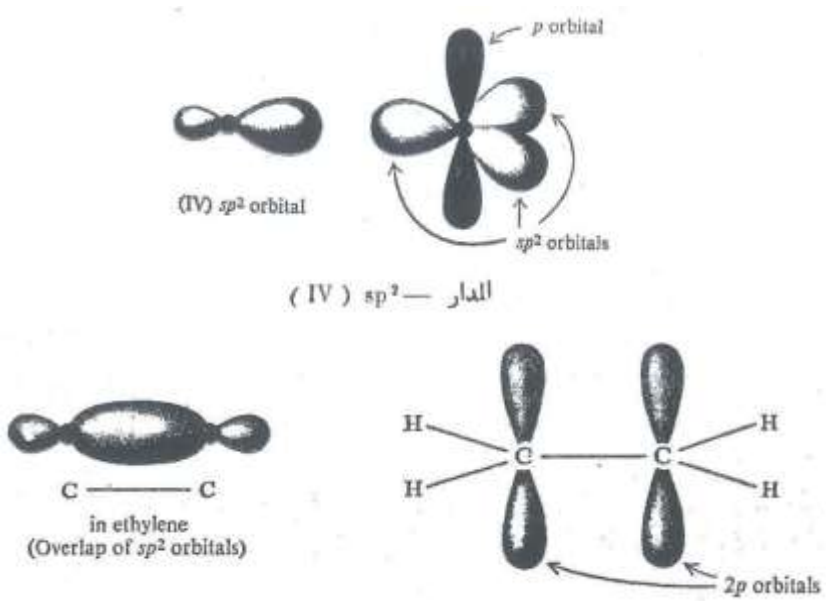
(VI) بنية جزيئة الميثان CH_4. وتبين
الخطوط المنقطة رباعي وجوه منتظم
تقع في رؤوسه ذرات الهيدروجين

التهجين SP^2 المثلثي: (في جزيء الايتلن $CH_2 = CH_2$):

في جزيء الايتلن يتحد مدار $2S$ ومدارين $2P_x$ و$2P_y$ بينما يبقى المدار $2P_z$ نقياً على حاله دون تهجين فاننا نحصل على ثلاثة مدارات هجينة من النمط SP^2 حيث تقع جميعها في مستوي واحد والزاوية بين محاورها الثلاثة 120^o .

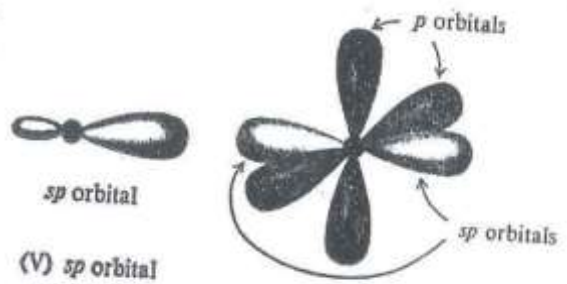
هذا النمط من التهجين يوصف الروابط الثنائية كالاتيلِن C_2H_4 حيث يتشكل هذا الجزيء وفق مايلي:

في كل ذرة كربون يندمج المدارات $2P_x$ و$2P_y$ مع المدار $2S$ فنحصل على ثلاثة مدارات هجينة من النمط SP^2 بينما يبقى المدار $2P_z$ نقياً ومعامداً لمستوي المدارات الهجينة. فلكي يتشكل جزيء الايتلِن يتم تداخل مدار هجين من ذرة الكربون الأولى مع مدار هجين من ذرة كربون ثانية مما يتيح تشكل رابطة من النمط σبين ذرتي الكربون $(C-C)$، أما المدارات الأخرى SP^2 في كل ذرة فيرتبط كل منها بذرة هيدروجين (حيث تتشكل رابطة σمن تداخل مدار S لذرة هدروجين ومدار SP^2 للكربون) وفي الوقت نفسه يتداخل المداران P_z مع بعضهما وتحصل تغطية جانبية ينتج عنها الرابطة π.



التهجين SP- الخطي (جزيء الاستيلين $HC \equiv CH$):

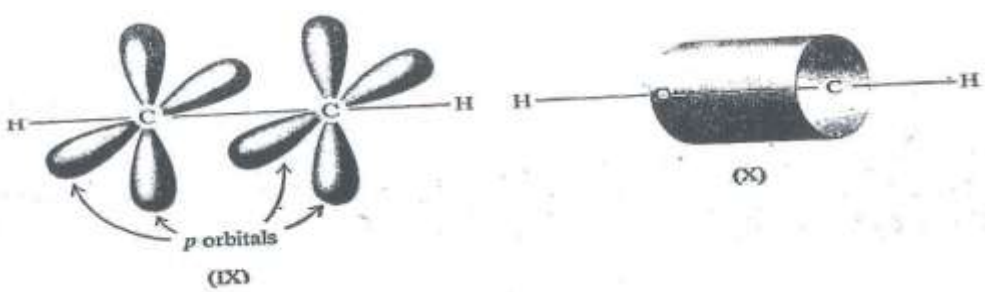
في جزيء الاستيلن يتحد مدار 2S ومدار واحد $2P_x$ بينما يبقى المداران $2P_z$ و$2P_y$ على حالهما دون تهجين فيتشكل مداران هجينان من النمط SP كما في الشكل:



المدار sp– (V)

تأتي أهمية هذا النمط من التهجين في تفسير الروابط الثلاثية كما في الاستيلين C_2H_2 حيث يتشكل الجزيء كما يلي:

يندمج المدار $2P_x$ مع المدار 2S في كل ذرة من ذرتي الكربون فنحصل على مدارين هجينين من النمط SP بينما يبقى المداران $2P_z$ و$2P_y$ نقيين ومتعامدين وفي الوقت نفسه يشكلان زاوية قائمة مع محور الجزيء. يتم تداخل مدار هجين من SP من ذرة الكربون الاولى مع مدار هجين SP من الذرة الثانية مما يؤدي الى تشكل رابطة σبين الذرتين $(C-C)$ أما المدار الاخر SP في كل ذرة من الكربون فيرتبط بذرة هدروجين حيث تتشكل الروابط σنتيجة تداخل مدار S العائد لذرة الهدروجين مع مدار SP للكربون. يترافق ذلك مع التداخل الجانبي للمدارين P_zوP_y في ذرة الكربون الاولى مع المدارين P_zوP_y في ذرة الكربون الثانية بالترتيب نفسه فينتج عن هذا التداخل الجانبي رابطتان πكما في الشكل:



الفصل الثالث

التفاعلات والكواشف

الازاحة الالكترونية – التأثير التحريضي – التأثير الطنيني

لقد درس الكيميائي العضوي العلاقة البينوية بين المواد الداخلة في التفاعل والناتجة عنه. أما الآلية التي يجري وفقها التفاعل فلم تتطور إلا حديثاً. وقد أدت معرفة كيفية حدوث التفاعلات والعوامل التي تؤثر في سيرها إلى تقدم هام في علم الكيمياء.

إن الكيمياء العضوية تدرس غالباً الجزيئات ذات الروابط المشتركة (التشاركية). تتضمن التفاعلات العضوية انزياحات الإلكترونات الرابطية وانفصام الروابط التشاركية وتشكيل روابط جديدة ولفهم أسباب جريان التفاعل وفق طريق معين يجب دراسة العوامل التي تؤثر في توزيع الالكترونات في الروابط التشاركية وقدرتها على تشكيل روابط جديدة.

1- الكهرسلبية Electronigativity:

تعد كهرسلبية عنصر ما مقياساً لقدرة ذرة منه على إكتساب الكترون لتكوين أنيون كما في التفاعل الآتي: $A + e^- \rightarrow A^-$. وبصورة عامة تزداد الكهرسلبية من يسار الجدول الدوري إلى يمينه وتتناقص كلما نزلنا إلى أسفله. ولذلك فإن أكثر العناصر كهرسلبية توجد في الزاوية اليمينية العليا من الجدول الدوري (F،O،Cl)، أما العناصر الأقل كهرسلبية (أي الأكثر كهرجابية فتوجد في الزاوية اليسرى السفلية (Rb،Cs،Ba)).

وفيما يلي الكهرسلبية النسبية لبعض العناصر:

$$F > O > Cl, N > Br > I, S, C > P, H > B > Mg > Li > Na$$

2- التأثير التحريضي Inductive Effect:

ليس من الضروري أن تكون مشاركة الالكترونات في الرابطة التشاركية متساوية. ففي جزيئة متناظرة A-A (مثل H_2 و Cl_2 و $HO-OH$) يكون التوزع الالكتروني في حالة غياب التأثير الخارجي متناظراً وتكون المشاركة متساوية. أما في جزيء غير متناظر A-X حيث A وX ذرتان مختلفتان (مثل HF و ICl) فتكون النواتان متميزتين عن بعضهما، ويمكن أن تختلفا كثيراً في كهرسلبيتهما. وفي شروط كهذه يكون توزع الإلكترونات غير متساوية. وتكون الكثافة الالكترونية أكبر بالقرب من العنصر الأكثر كهرسلبية.

- قد يؤدي الانزياح الإلكتروني إلى حالة حدية تتكون فيها الايونات ولكنه يسبب في كثير من الحالات استقطاباً ضئيلاً للرابطة يرمز له.

$$A \longrightarrow X$$

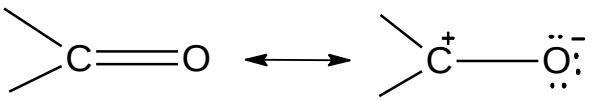
- يعرف انتقال الاستقطاب إلى الروابط المجاورة بالتأثير التحريضي *Inductive effect*.

- بما أن الكترونات الرابطة (σ)متموضعة*localised*فان التأثير التحريضي يتخامد بسرعة كبيرة على طول سلسلة الذرات المرتبطة ببعضها بروابط أحادية.

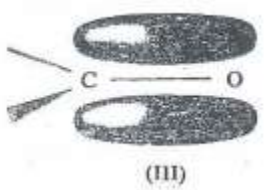
3- التأثير الميزوميري أو الترافقي *Mesomeric or Conjugative Effect*:

- ان السحب الالكترونية الممتدة للرابطة الثنائية π يمكن أن تستقطب لمسافات كبيرة جداً.

- يمكن التعبير عن التأثير الميزوميري في زمرة الكربونيل إما بطريقة الطنين.



- أو بطريقة المدار الجزيئي الذي يكون فيه التوزع الالكتروني غير متناظر.

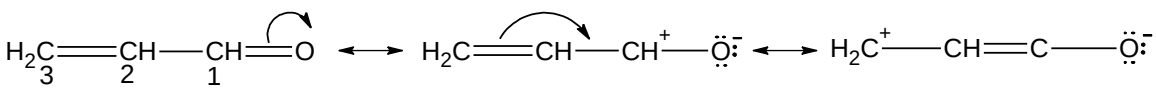


(III)

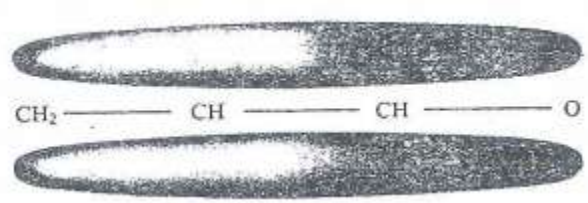
- يختلف الاستقطاب في الروابط πعنه في الروابط σليس بكبير فحسب بل بمدى انتشاره.

- اذا احتوت جملة مترافقة على ذرة كهرسلبية تحدث انزياحات الكترونية على طول السلسلة باتجاه الذرة الكهرسلبية.

مثال 1: الترافق في الأكرولين



ويمكن تمثيل الجملة المترافقة للأكرولين وفق نظرية المدارات الجزيئية بالتظليل كما يلي:



4- انفصام وتكوين الروابط التشاركية:

- تفيد معرفة انفصام الروابط التشاركية أو تكوينها في فهم آليات التفاعلات العضوية.

- يمكن أن تنفصم الرابطة التشاركية بين ذرتين بإحدى ثلاثة طرائق:

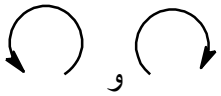
1- الانفصام المتجانس homlylic fissim وفيه تحتفظ كل من الذرتين بأحد الكتروني الرابطة، ولا تحمل أي شحنة كهربائية وتعرف باسم الراديكال الحر free radical.

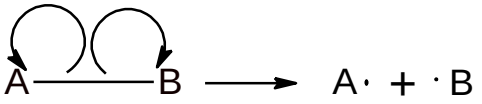
$$A\text{——}B \longrightarrow A\cdot + \cdot B$$

2- الانفصام غير المتجانس Heterolylic fission، وفيه تحتفظ احدى الذرتين بكلا الالكترونين الرابطيين. إذا كانت A أكثر كهرسلبية فتحمل الشحنة السالبة وB الشحنة الموجبة وبالعكس.

$$A\text{——}B \longrightarrow A\overset{\cdot\cdot}{:}^{-} + B^{+}$$

$$A\text{——}B \longrightarrow A^{+} + B\overset{\cdot\cdot}{:}^{-}$$

- من المناسب تمثيل آليات التفاعلات تخطيطياً باستعمال الرموز التي تشير إلى اتجاه انزياح الإلكترونات والرمزان المستعملان هما  و .



حيث يشير رأس السهم إلى مصير الالكترونات أم بدايته إلى مصدر الالكترونات.

5- أنواع الكواشف في التفاعلات العضوية:

تصنف الكواشف reagents إلى ثلاث مجموعات:

1- الراديكالات الحرة free radicals وهي أنواع (دقائق) species تحمل عدداً فردياً من الالكترونات وهي فعالة جداً تهاجم الجزيئات ذات الكثافة الالكترونية العالية (مثل ذرة الهيدروجين $H^{\bullet}$ و ذرة الكلور $Cl^{\bullet}$).

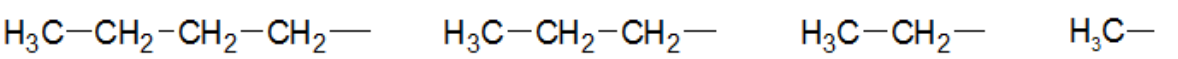
2- الكواشف النوكليوفيليةnucleophlilic reagents وهي دقائق (أنواع) تحمل زوجاً الكترونياً وحيداً ($\ddot{N}H_3$ و$H_2\ddot{O}$) كما يمكن أن تحمل شحنة سالبة ($H—\ddot{O}:^-$)، وهي تهاجم الجزيئات في المواضع ذات الكثافة الالكترونية المنخفضة أو الحاملة لشحنات موجبة.

3- الكواشف الالكتروفيلية electrophilic reagents وهي دقائق (أنواع) تحمل شحنة موجبة وتهاجم الجزيئات في المواضع ذات الكثافة الالكترونية العالية. ومن هذه الالكتروفيلات نذكر(NO_2^+ وSO_3H^+ وCl^+ وBr^+ وCH_3^+ و$COCH_3^+$).

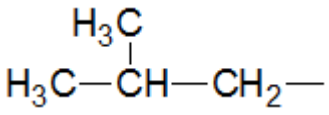
6- الدقائق (الأنواع) البينية في التفاعلات Intermediate Species:

يمكن افتراض تكون دقائق بينية فعالة خلال سير التفاعل وتكون فعالة جداً وذات حياة قصيرة جداً.

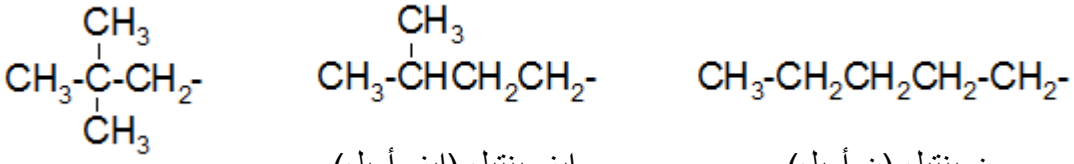
الزمر الألكيلية الأولية:



متيل — إتيل — ن-بروبيل — ن-بوتيل

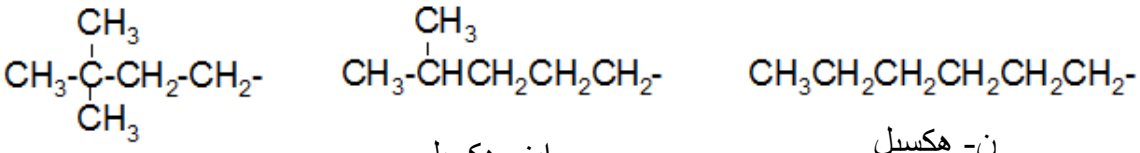


إيزوبوتيل

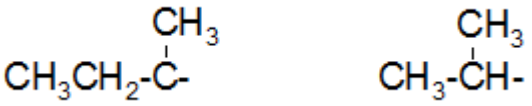


ن-بنتيل (ن-أميل) — ايزوبنتيل (ايزوأميل) — نيوبنتيل

- **الزمر الألكيلية الثانوية:**

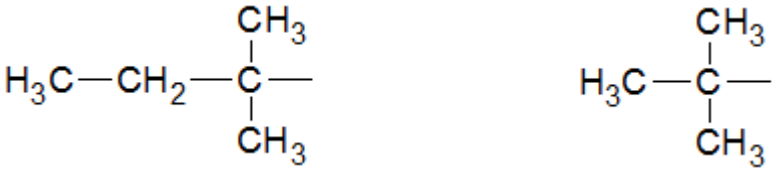


ن- هكسيل — ايزوهكسيل — نيوهكسيل



ايزوبروبيل — ثانوي-بوتيل

- **الزمر الألكيلية الثالثية:**



ثالثي-بنتيل (ثالثي-أميل)

- **زمر الكنيلية:**

ڤينيل — اللّيل

الفصل الأول

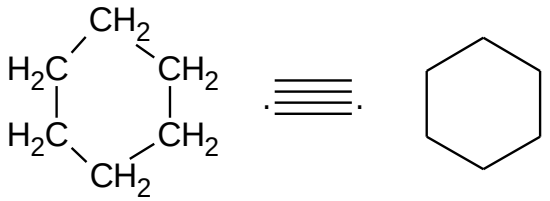
الحلقانات (الالكانات الحلقية)

تعد الحلقانات (السيكلانات) فحوماً هيدروجينية مشبعة صيغتها العامة C_nH_{2n} وهي متصاوغة مع الألكِنات C_nH_{2n}.

البنية الفراغية للحلقانات:

1- بنية حلقي الهكسان:

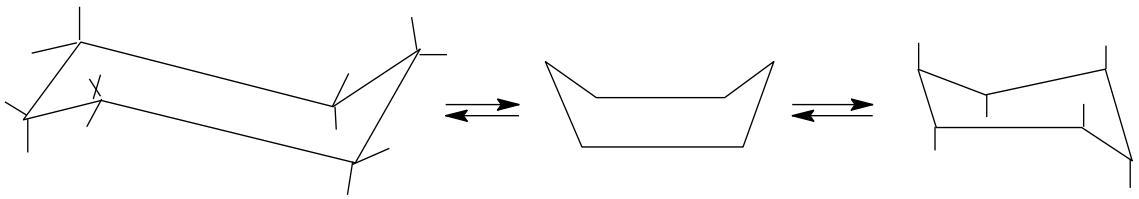
تتشكّل من المركبات المفتوحة السلسلة بعد إغنائها ومن ثم ارتباط ذرتي الكربون الموجودتين في طرفي السلسلة.



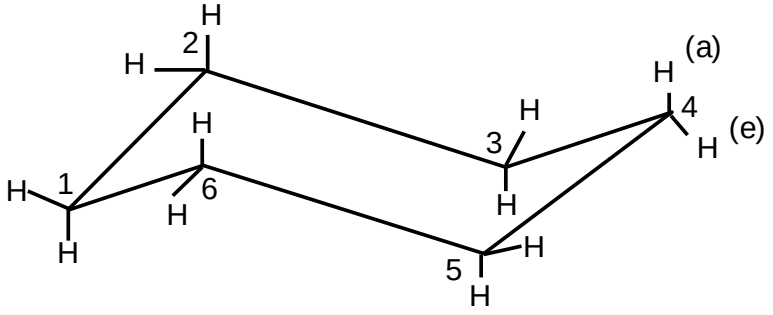
الصيغة الحقيقية لحلقي الهكسان ليست مستوية كما يبدو من الشكل، فلو كانت مستوية لوجب أن تكون الزوايا بين ذرات الكربون 120^0 درجة، أي أنّها تختلف بمقدار 11 درجة عن زوايا رباعي الوجوه والتي تساوي 109^0 درجة، ممّا يجعل حلقي الهكسان عديم الثبات، وهذا مخالف للواقع. فحلقي الهكسان ثابت ثباتاً كبيراً، لذلك يأخذ أشكالاً فراغيّة غير مستوية يحافظ فيها على الزوايا الرابطيّة وقيمتها 109^0 درجة. يتواجد حلقي الهكسان بتشكيلين (الكرسي والقارب):

تشكيل القارب تشكيل الكرسي

لا يمكن فصل كل من التشكلين عن الآخر، ولكن تبيّن أن تشكيل الكرسي أكثر ثباتاً وتكون نسبته عند التوازن 99%، بينما تبلغ نسبة القارب 1%، ويعود عدم ثباته إلى التدافع بين ذرات الهيدروجين المختلفة التي لها الاتجاه نفسه في الفراغ



تقسم ذرات الهيدروجين في حلقي الهكسان إلى محورية واستوائيّة. يوجد إلى أعلى مستوي الحلقة وفي أسفله ستة هيدروجينات تكون عمودية على المستوي، تدعى بالهيدروجينات المحورية axial. ثلاثة منها متجهة إلى أعلى مستوي الحلقة عند ذرات كربون متناوبة وثلاثة هيدروجينات محورية متجهة إلى أسفل مستوي الحلقة عند ذرات كربون متناوبة.

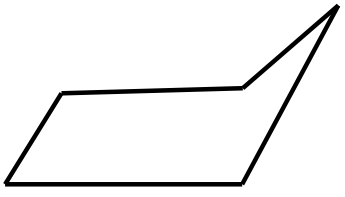


أمّا ذرات الهيدروجين الستة الباقية فتقع فيما يمكن تسميته بالمستوي الاستوائي للحلقة وهي تشع من ذرات كربون الحلقة إلى خارجها وتدعى بالهيدروجينات الاستوائية equatorial، تبرز ثلاثة من الهيدروجينات الاستوائية المرتبطة بذرات الكربون 1 و 3 و 5 قليلاً فوق مستوي الحلقة، أمّا الهيدروجينات الثلاثة الأخرى عند ذرات 2 و 4 و 6 فتبرز قليلاً إلى أسفل مستوى الحلقة.

أمّا إذا استبدل جذر الميتيل بذرة هيدروجين فيدخل المتيل إلى الموضع الاستوائي نظراً لتباعد المسافة بينه وبين الهيدروجينات المجاورة وبالتالي قلة التدافع.

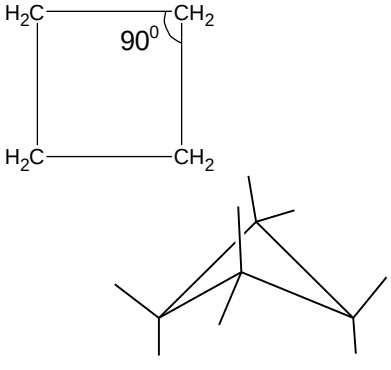
حلقي البنتان:

يتكوّن حلقي البنتان من حلقة خماسية وقيمة الزوايا بين ذرتي كربون متجاورتين 108^0 درجات، وبالتالي يمكن توقّع أنْ تكون له بنية مستوية وثابتة لقربها من زوايا رباعي الوجوه وهي 109^0 درجة، إلّا أن التجارب أثبتت وجود التواء بحيث تقع إحدى ذرات الكربون خارج مستوي الحلقة.



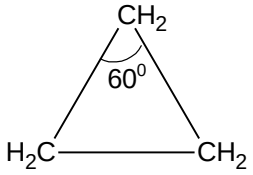
حلقي البوتان:

إنّ تكوين حلقة رباعيّة مستوية يحتم أن تكون قيمة الزوايا بين ذرات الكربون 90^0 درجة، أي أنّها أقل بـ 19.5^0 درجة عن القيمة الطبيعية وهي زوايا رباعي الوجوه109^0، ممّا ينشأ عنه بعض التوتر داخل الحلقة، ممّا يؤدي بدوره إلى انحنائها.



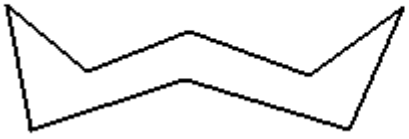
حلقي البروبان:

تقع ذرات الكربون الثلاث في حلقي البروبان في مستوى واحد وتبلغ قيمة الزوايا فيما بينها 60 درجة وهذا ما يؤدي إلى توتر كبير داخل الحلقة، ومن ثم عدم ثباتها.



توجد مركبات حلقية تحوي أكثر من ست ذرات كربون فيها حلقي الأوكتان وحلقي الديكان.

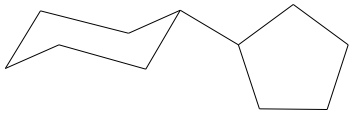
حلقي الديكان



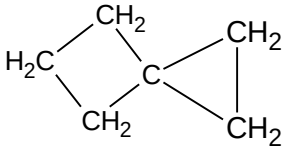
حلقي الاوكتان

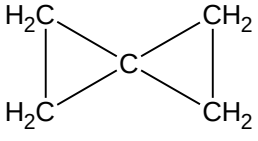
المركبات متعددة الحلقات:

تختلف هذه المركبات عن بعضها بطريقة التحام الحلقات ببعضها، فمركب حلقي بنتيل حلقي الهكسان ترتبط فيه الحلقتان بواسطة رابطة بسيطة.

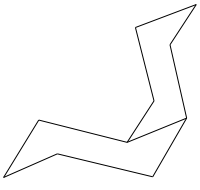


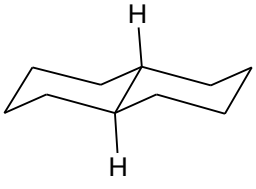
وهناك مركبات ترتبط فيها الحلقتان بذرة كربون مشتركة:

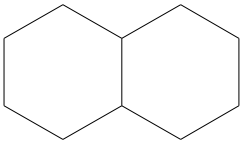




وتوجد مركبات تحوي فيها الحلقتان ذرتي كربون مشتركتين نذكر منها مركب الديكالين







مقرون (سيس) الديكالين

مفروق (ترانس) الديكالين

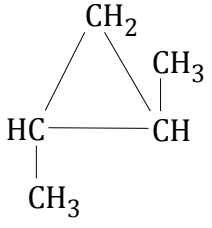
يوجد الديكالين بشكلين متصاوغين: مقرون تكون فيه ذرتا الهيدروجين الموجودتان على الكربونين المشتركين إلى جهة واحدة من المستوي الوسطي للحلقتين، ومفروق تتجه فيه ذرتا الهيدروجين إلى جهتين مختلفتين، وهذا الأخير أكثرها ثباتاً.

التصاوغ الفراغي في الألكانات الحلقية:

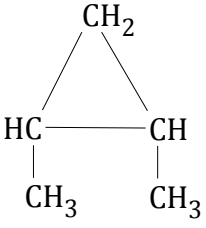
يُعرّف التصاوغ الفراغي بأنّه تصاوغ مركبات لها الصيغة المفصلة نفسها، إلّا أنّها تختلف فيما بينها باختلاف توضع الزمر في الفراغ. وقد لاحظنا وجود هذا النوع من التصاوغ في تشكيلي الكرسي والقارب في حلقي الهكسان حيث يصعب فصلهما عن بعضهما. وهناك نوع آخر من التصاوغ الفراغي في الالكانات الحلقية متعددّة التبادل، حيث يمكن فصل كل مركب فيها على حدة، ويسمى التصاوغ الهندسي.

التصاوغ الهندسي:

نذكر كمثال عليه مركب ثنائي ميتيل-2،1- حلقي البروبان الذي يوجد بشكلين متصاوغين، يكون جذرا الميتيل في أحدهما متوضعين في جهة واحدة من مستوي الحلقة الثلاثية وهو المصاوغ المقرون، أو في جهتين مختلفتين وهو المصاوغ المفروق.



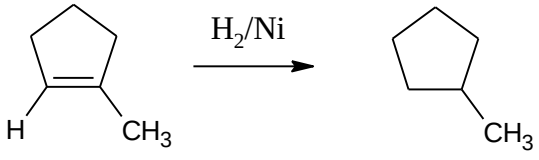
مفروق-2،1- ثنائي متيل حلقي البروبان



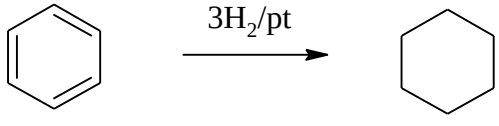
مقرون-2،1- ثنائي متيل حلقي البروبان

طرائق تحضير الحلقات:

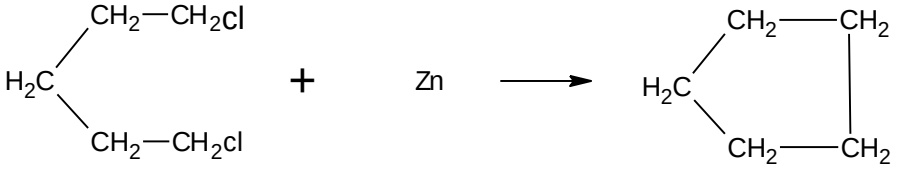
1- إرجاع الحلقات غير المشبعة بوجود حفاز:



2- هدرجة الفحوم الهيدروجينية العطرية بوجود حفاز:

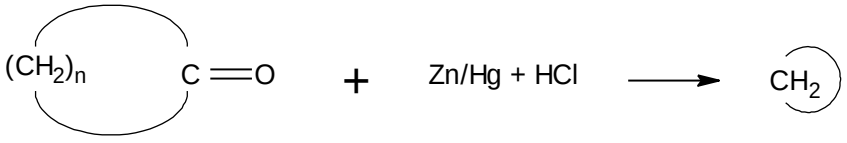


3- تحلّق المشتقات ثنائية الهالوجين المفتوحة باستخدام Zn:



حلقي البنتان

4- إرجاع الكيتونات باستخدام ملغمة التوتياء وحمض كلور الماء، ويعرف هذا التفاعل بارجاع كليمنسن:



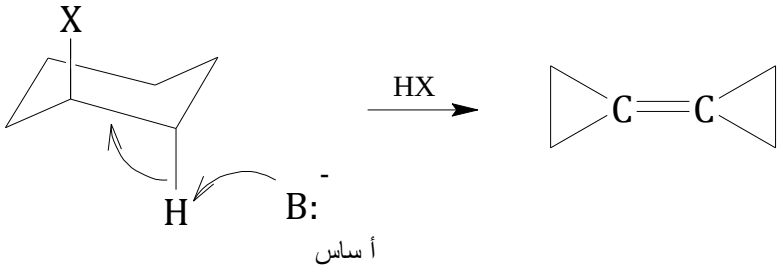
حيث يستمر الإرجاع حتى الحصول على الفحم الهيدروجيني المشبع.

علاقة الشكل الفراغي بالفعالية:

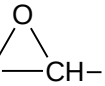
عند إجراء أي تفاعل يجب الأخذ بعين الاعتبار الشكل الفراغي للمركبات لكي يكون موافقاً للمستلزمات الفراغية لبعض أنواع التفاعلات. وسنعرض نوعين من التفاعلات:

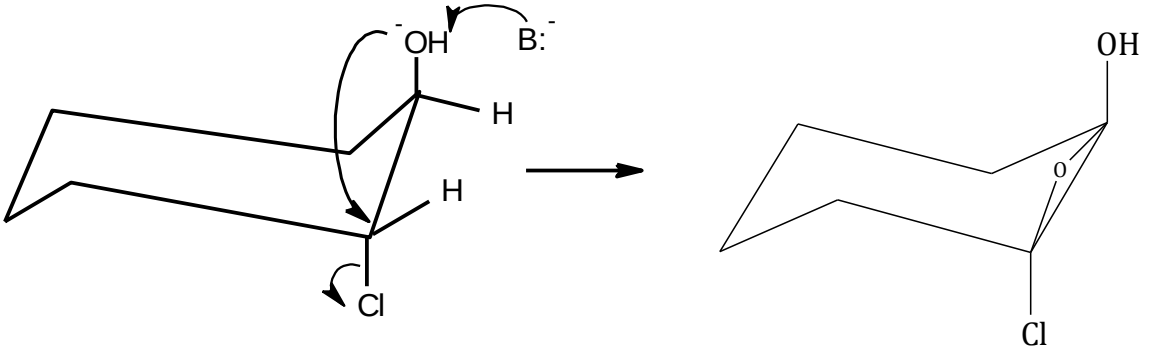
1- تفاعل الحذف المفروق:

يتم نزع حمض هالوجيني من مشتق هالوجيني حلقي بتأثير أساس قوي(B^-)، وهذا يتطلب أن يكون الهيدروجين والهالوجين في مستوٍ واحد وفي وضع متعاكس الاتجاه، وهذا يتحقق عندما يكون الهيدروجين والهالوجين مرتبطان بذرتي كربون متجاورتين وفي وضع محوري axial.



2- تفاعلات الاستبدال المحب للنواة:

إنّ الحصول على مركب إيبوكسيدي  بتأثير أساس قوي على غول هالوجيني يقتضي أن يكون كل من الهالوجين والهيدروكسيل في وضعية التوازي متعاكس الاتجاه وأن يقعا في مستوٍ واحد. وهذا يحدث في حالة 2 – كلورو حلقي الهكسانول، حيث أن المصاوغ المفروق وحده (وليس المقرون) يعطي الايبوكسيد.



الفصل الثاني

الستيروئيدات

STEROIDS

تشكّل الستيروئيدات مجموعة هامّة من المركبات الحيوية كهرمونات قشر الكظر والأغوال الستيروئيدية، كذلك تدخل في القسم اللاسكري من الغلوكوزيدات المقوية للقلب، وكل هذه المركبات تشترك في بنية هيكلها المكون من نواة السيكلوبنتانو بيرهيدرو فينانترين.

يعد الكولسترول أكثر الستيروئيدات انتشاراً في جسم الإنسان، تم عزله بشكل مركب صلب مبلور، بدءاً من الحصيات الصفراوية عام 1769 م، يؤدي توضعه في الشرايين إلى ما يعرف بتصلب الشرايين، وقد تم تحديد صيغته المفصلة بواسطة أشعة X عام 1933 م. وقد عرف حتى وقتنا الحاضر أكثر من 15000 ستيروئيد، أكثر من مئة منها تستعمل في الأغراض الطبية.

تسمية الستيروئيدات:

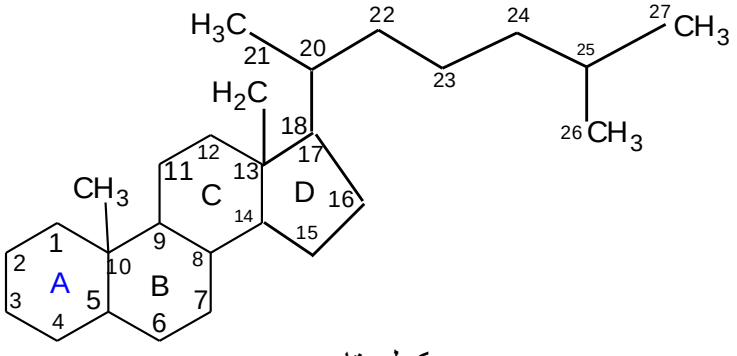
تؤدي التسمية النظامية للستيرويدات إلى أسماء طويلة جداً يصعب استيعابها. ولذلك تضمنت طريقة IUPAC في التسمية توصيات سميت الستيرويدات بموجبها كمشتقات للهياكل الستيرويدية الأساسية التي لها أسماء دارجة:

كوليستان Cholestane: اسم الهيكل الرئيس للستيروئيدات.

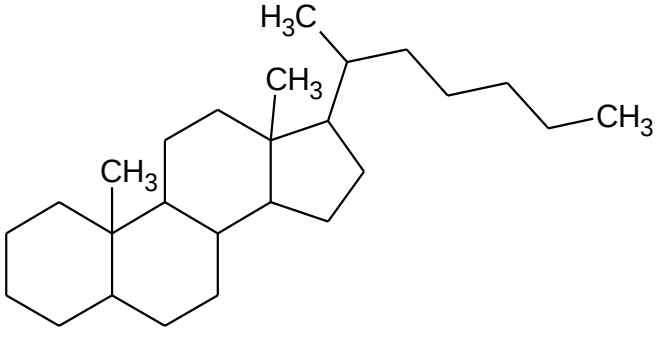
كولان Cholane: اسم الهيكل الرئيس للحموض الصفراوية.

برغنان : اسم هيكل هرمونات الغدة الكظرية.

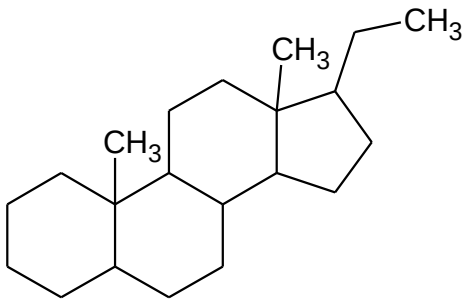
إيستران : اسم هيكل الاستروجينات.



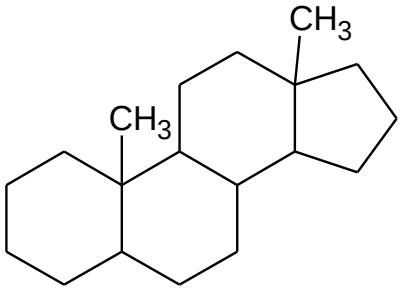
كوليستان



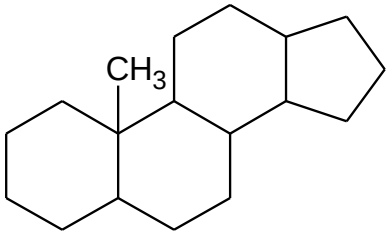
كولان



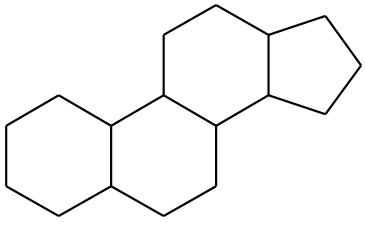
بريغنان



اندروستان



ايستران



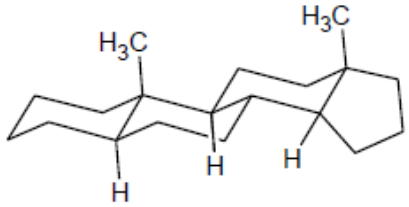
ستيران (غونان)

وهذه صيغ مسقطبة، تكون ذرة الهيدروجين أو زمرة الميتيل فيها عند C_{13} متوضعة فوق مستوي الورقة.

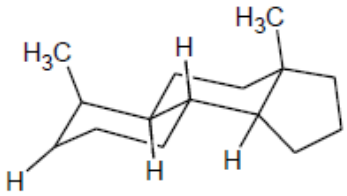
يُرمز عادة للحلقات بالأحرف A و B و C و D: أمّا تشكيل توضع المتبادلات فيرمز له بالرمز β (بيتا) إذا كان فوق المستوي الوسطي للحلقات، وبالرمز α (ألفا) إذا كان تحت المستوي. (الرمز إلى الأعلى أما الرمز إلى الأسفل).

إنّ الارتباط المفروق بين الحلقتين A و B يشار إليه بالرمز α، والارتباط المقرون بالرمز β، وذلك بافتراض أنّ جذر الميتيل في الموضع 13 (أو 19) يكون دوماً إلى الأعلى.

الشكل المفضّل للحلقات في الستيروئيدات هو تشكيل الكرسي وبالتالي فإنّ كل متبادل بين α أو β يمكن أن يكون محورياً (a) axial أو استوائياً (e) equatorial .



الارتباط المفروق (α)

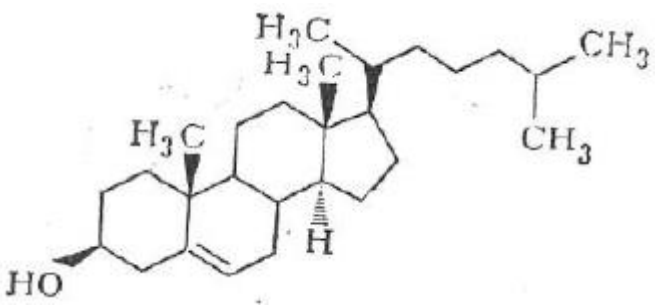


الارتباط المقرون (β)

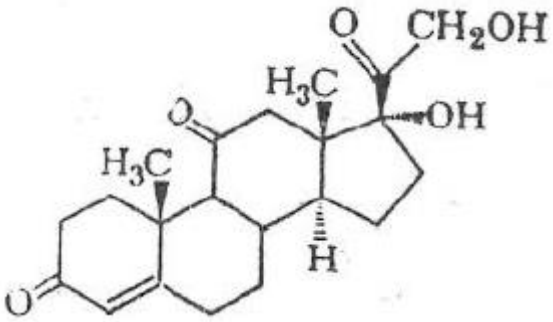
<u>علاقة البنية الفراغية بالفعالية الكيميائية:</u>

ترتبط الفعاليّة الكيميائية غالباً بتوضّع المتبادلات بالنسبة لبعضها.

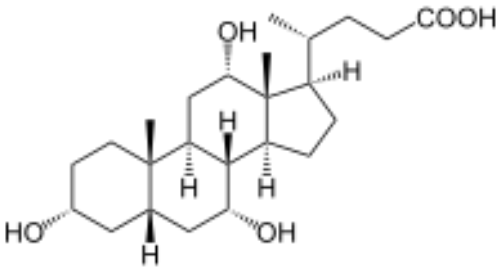
- الاستروجينات تحوي حلقة عطرية ووظيفة فينولية.
- الاندروجينات لا تحوي سلسلة جانبية في الموضع 17، وهي تحوي وظائف أكسجينية (غولية وكيتونية).
- ستيروئيدات قشر الكظر تحوي على رابطة ثنائية في الموضع 4 وتحوي وظائف أكسجينية. تُعد الوظيفة الأكسجينية في الموضع 11 من أهم خصائص هذه المجموعة.
- أمّا الأوزيدات المقويّة للقلب فتتميّز بارتباط مقرون بين الحلقتين B/A و C/D وبوظيفة غولية في الموضعين 3 و 1 وفيما يلي صيغ بعض هذه الستيروئيدات.



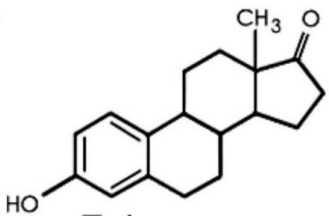
كوليسترول



كورتيزون



حمض الكوليك



الأستروجين

الفصل الثالث

الفحوم الهيدروجينية العطرية

Aromatic Hydrocarbons

- عند إجراء الصهر القلوي لبنزوءات الصوديوم بواسطة الكلس الصودي يتشكّل فحم هيدروجيني سائل صيغته C_6H_6

$$C_6H_5COO^- Na^+ + NaOH \xrightarrow{\Delta} C_6H_6 + Na_2CO_3$$

هذا السائل هو البنزن، وقد حضر لأول مرة بهذه الطريقة.

- كان البنزن يُحضّر من تقطير قطران الفحم الحجري ويحضر الآن من قطارة الهكسان الناتجة من تكرار البترول.
- يوجد البنزن في المركبات المعقدة المتكونة في الطبيعة، والتي تملك غالباً رائحة عطرية وهذا هو سبب تسميتها بالعطرية (أروماتيكية aromatic).
- يتفاعل البنزن مع البروم (أو الكلور بوجود حفاز كمسحوق الحديد أو الألمنيوم)، ويكون التفاعل استبدالاً:

$$C_6H_6 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5Br + HBr$$

- يتفاعل كذلك مع مزيج من حمضي الآزوت والكبريت المركزين معطياً نتروالبنزن

$$C_6H_6 + HNO_{3\ \text{المركز}} \xrightarrow{H_2SO_4\ \text{المركز}} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

- إذا رُجَّ البنزن مع الهيدروجين بوجود حفاز (مسحوق النيكل مثلاً) وتحت الضغط فإنه يضم ثلاث جزئيات من الهيدروجين مشكّلاً حلقي الهكسان:

$$C_6H_6 \quad + \quad 3H_2 \quad \longrightarrow \quad C_6H_{12}$$

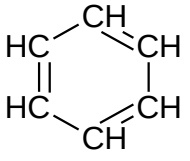
حلقي الهكسان

وبصورة مشابهة ينضم الكلور (أو البروم) تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية إلى البنزن.

$$C_6H_6 + 3\ Cl_2 \xrightarrow{\text{أشعة فوق بنفسجيّة}} C_6H_6Cl_6$$

سداسي كلورو حلقي الهكسان

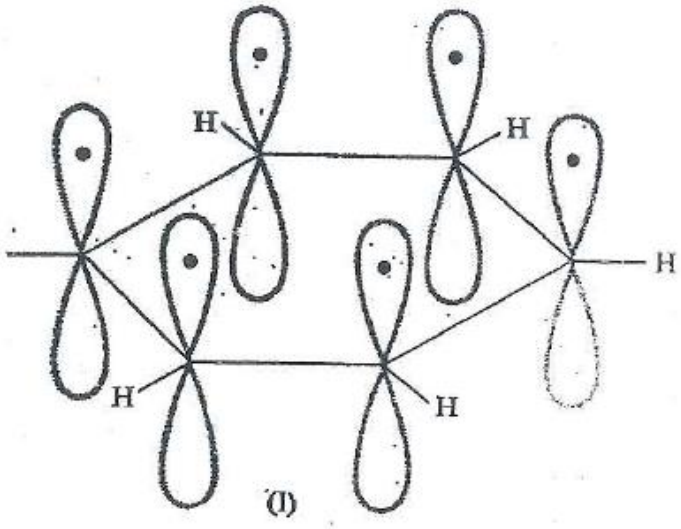
- تؤدي تفاعلات الانضمام إلى تصوّر صيغة البنزن على الشكل التالي:



- وقد حُضّر مركب واحد من أحادي بروم البنزن ممّا أكد البنية المتناظرة للبنزن، وهذا يدل على أن جميع ذرات الهيدروجين متناظرة.
- إنّ وجود الروابط الثنائية مرتبط بعدم الإشباع، غير أنّ البنزن لا يسلك سلوك المركبات غير المشبعة وتفاعله سلبي مع برمنجنات البوتاسيوم (اختبار باير في عدم الاشباع).
- إنّ التفاعلات المميّزة للبنزن هي تفاعلات الاستبدال وليست تفاعلات الإضافة (الضم).

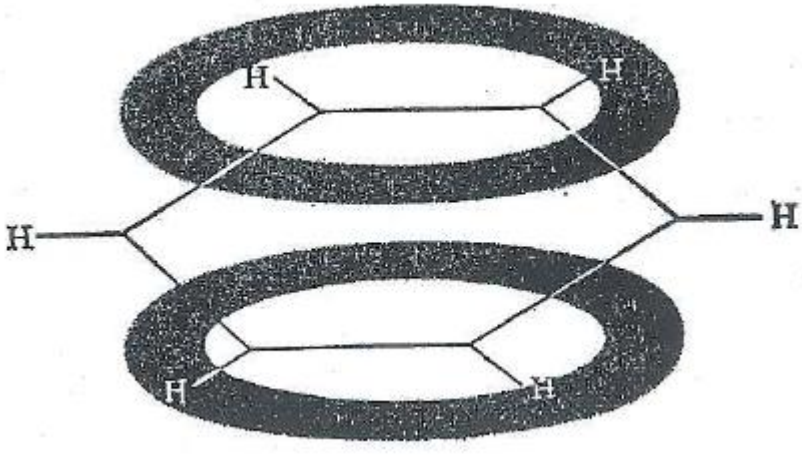
بنية البنزن وفق نظرية المدارات الجزئية:

- يتألف هيكل البنزن من ست ذرات كربونية وست ذرات هيدروجينية مرتّبة في مضلع سداسي منتظم ومرتبطة مع بعضها بروابط σ.
- إن هندسة التهجين SP^2 – تتطلب أن تكون الزوايا $C - \hat{C} - C$ يساوي 120^o درجة وهذا يتوافق مع متطلبات التناظر في المضلع السداسي المنتظم.
- يبقى عند كل ذرة كربون الكترون واحد في المدار P – دون تهجين، ويكون عمودياً على مستوي الحلقة.



(I)

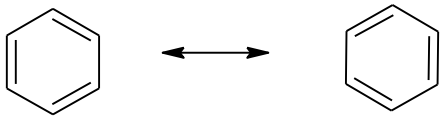
- تتفاعل المدارات π – الستة مع بعضها مشكلة ثلاثة مدارات π – ممتدة حول الحلقة.
- يتألف أبسطها من سحابتين الكترونيتين (electron clouds) تقع إحداهما فوق مستوي الحلقة والثانية في أسفله.



تتحرّك الالكترونات الستة في جميع هذه المدارات بحريّة حول ذرات الكربون الست. وتعزى الخواص الكيميائية المميزة للمركبات العطرية إلى وجود هذه المدارات الحلقية.

صيغ البنزن:

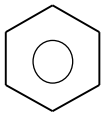
1- صيغتا كيكوليه:



الصيغتان ليستا في توازن لأن الروابط الثنائية فيهما ليست متموضعة بل في ترافق لانهائي. والصيغة الحقيقية هي هجين طنيني بين الصيغتين. ومع ذلك فهما مستخدمتان لأنّهما توضّحان أغلب خواص البنزن.

2- الصيغة وفق نظرية المدارات الجزئية:

اقتُرحت لتوضيح أن الروابط الثنائية في البنزن ليست متموضعة delocalised (أي ليس لها خواص الروابط الثنائية).



أكدت الدراسات الفيزيائية للبنزن الطبيعة الطنينية المتناظرة له. وأظهرت دراسة أطوال الروابط في البنزن بواسطة أشعة X أنّ أطوال جميع الروابط متساوية ويساوي كل منها 1.39 انغستروم (الانغستروم A^0 يساوي 10^{-10} من المتر)، بينما يساوي طول الرابطة الثنائية 1.34 انغسترم، أمّا الرابطة الأحادية فتساوي 1.54، أي أنّ أطوال الروابط في البنزن أقرب إلى أطوال الروابط الثنائية.

تعريف كلمة عطري Aromatic:

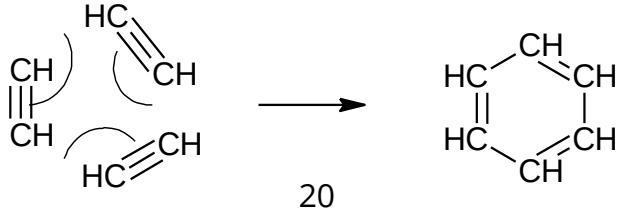
لا يزال المضلّع السداسي المنتظم الحاوي روابط ثنائية متناوبة مستعملاً كرمز للحلقة البنزنية، فهو يفسّر أغلب خواص البنزن والحلقات التي تنتمي إليه. اشتُقت كلمة عطري أصلاً من الرائحة الزكيّة لكثير من المركبات المتكوّنة في الطبيعة، كالبنزن ومشتقاته، والتي استخلصت من عدد من البلاسم والمواد الراتنجية ذات الروائح اللطيفة. غير أنّ لكلمة عطري الآن معنىً أكثر تقييداً يقوم على أساس البنية الكيميائيّة للمركبات العضويّة.

تحضير البنزن ووجوده في الطبيعة:

- كان البنزن يُحضّر بكميّات كبيرة من قطران الفحم الحجري مباشرة، وبطريقة غير مباشرة من البترول بتحطم الفحوم الهيدروجينية المشبعة العالية.
- يمكن تحضيره مخبرياً بنزع الزمرة الكربوكسيلية من بنزوءات الصوديوم، وذلك بتسخينها مع الكلس الصودي.

$$C_6H_6COO^-\ Na^+ \xrightarrow[CaO]{NaOH} C_6H_6 + Na_2CO_3$$

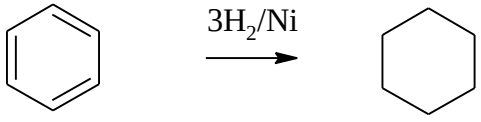
- كما يمكن تحضيره بمردود منخفض من تريمرة الاستيلن trimerisation بالتسخين الطويل عند درجة حرارة $400 - 500\ ^\circ C$.



تفاعلات البنزن:

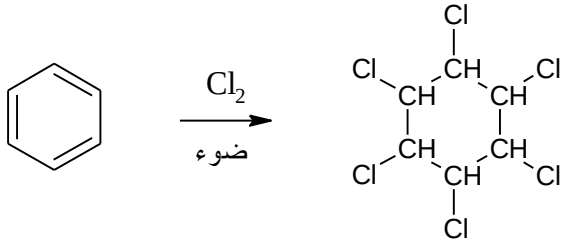
أ- التفاعلات المشابهة للألكانات:

1- الإرجاع الحفزي للبنزن يعطي حلقي الهكسان:



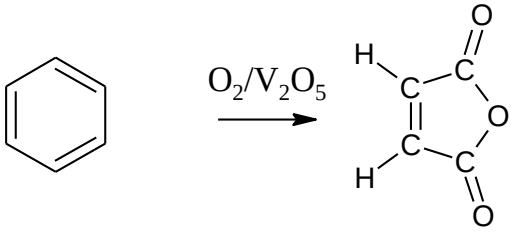
حلقي الهكسان

2- تؤدي إضافة (ضم) الكلور أو البروم في ضوء الشمس إلى مشتقّات سداسية الهالوجين، والتفاعل يشبه ظاهرّياً تفاعلات الألكنات:



تشير حاجة هذا التفاعل إلى الضوء إلى أنّ تفاعل الإضافة يمكن أن يتم بآلية جذرية (راديكالية).

3- تتم أكسدة البنزن بصعوبة كبيرة للغاية في غياب المواد الحفازة. فهو يتفاعل ببطء شديد مع محلول قلوي حار من برمنجنات البوتاسيوم، علماً بأن الألكنات تتفاعل معه فوراً وبالبرودة. أمّا الأكسدة الوساطية في الطور الغازي بوجود خماسي أكسيد الأوسميوم V_2O_5 فتؤدي إلى تحطيم الحلقة.



بلا ماء المالئيك

الهيدروكربونات العطرية Aromatic Hydrocrbons

تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي Electophilic Substition

1- النترجة Nitration : بواسطة مزيج من حمضي الأزوت والكبريت المركزين .

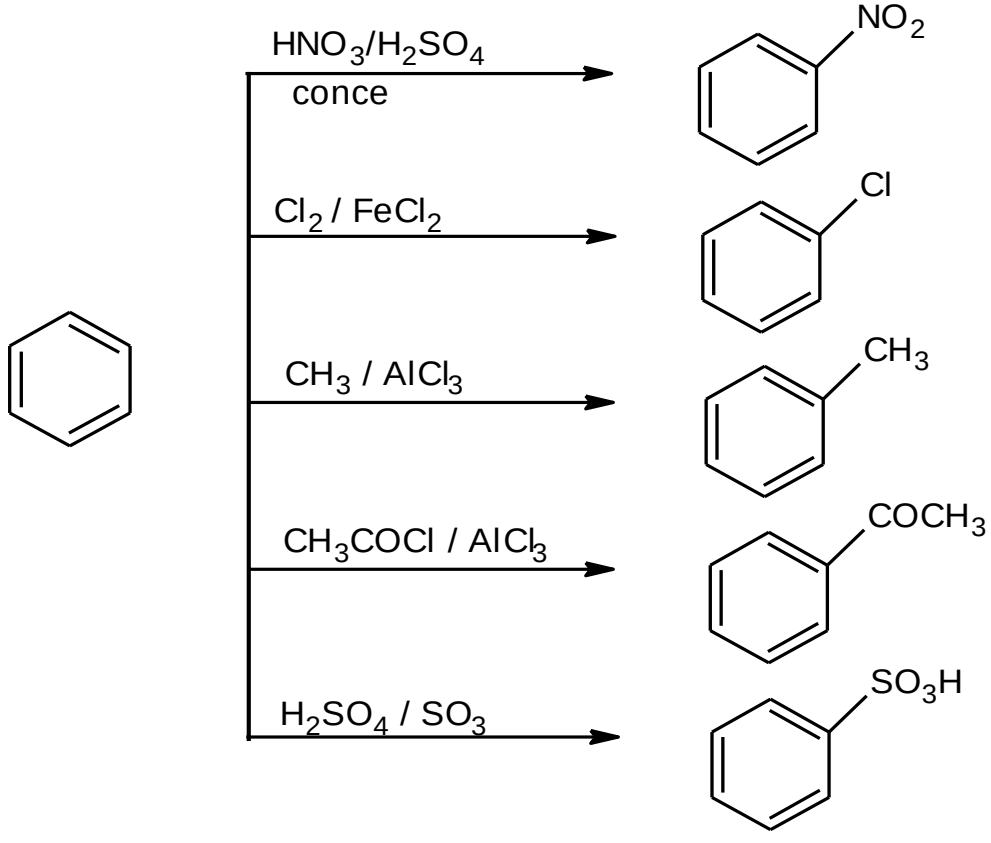
2- الهلجنة Halogenation : بالكلور أو البروم ووجود وسيط حامل للهالوجين Halogen carrier مثل $AlCl_3$ ، $FeCl_3$.

3- السلفنة Sulphonation: بواسطة H_2SO_4 المركز أو الاوليوم H_2SO_4/SO_3 .

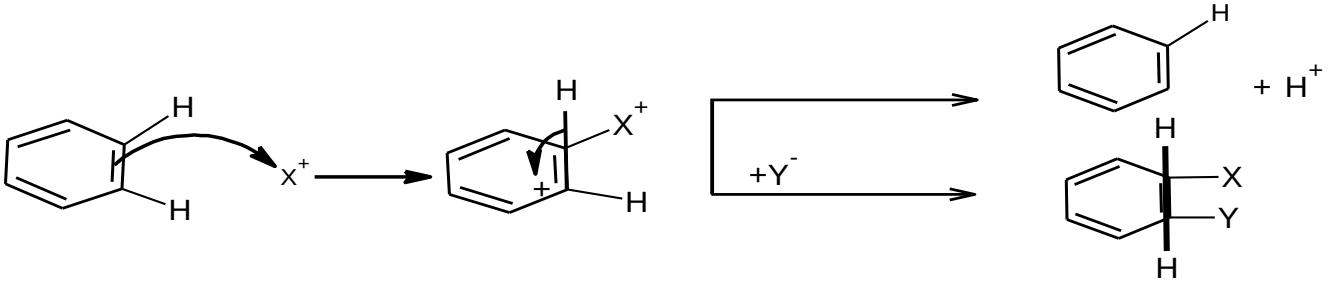
4- تفاعل فريدل كرافت Friedel-Crafts :

a- الألكلة alkylation : باستخدام هاليدات الالكيل بوجود $AlCl_3$ كوسيط .

b- الأسيلة acylation : باستخدام هاليدات الأسيل بوجود $AlCl_3$ كوسيط .



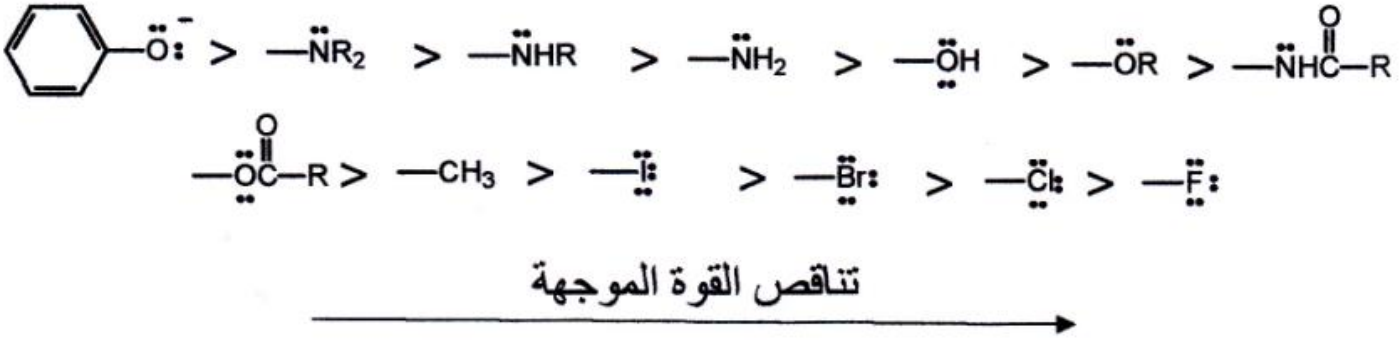
آلية الاستبدال الالكتروفيلي:



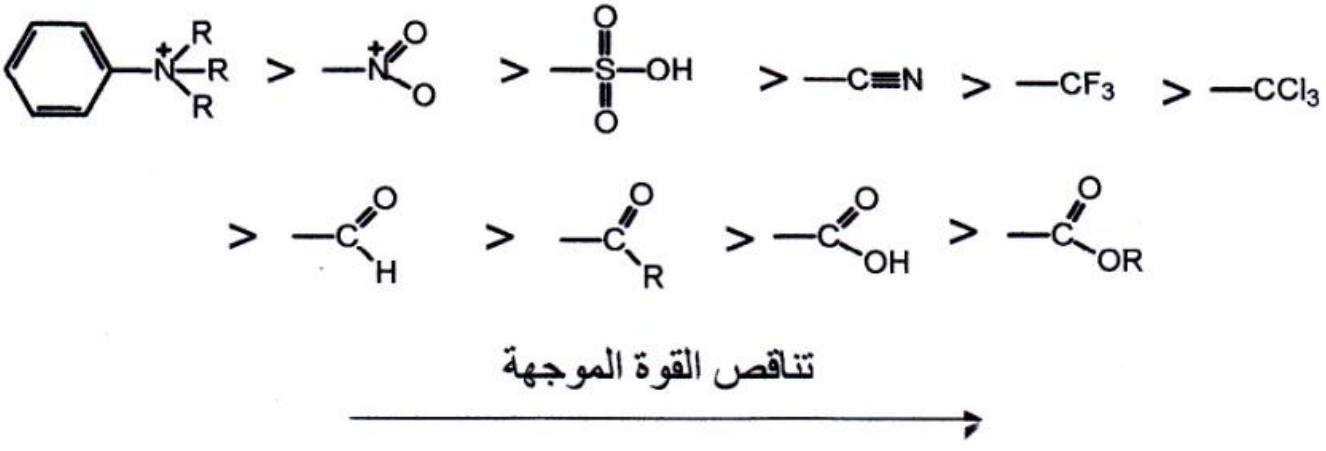
التأثير الموجه للمتبادلات في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي :

تصنف المتبادلات من حيث تأثيرها الموجه إلى مجموعتين :

1- المواجهات إلى الاورتو والبارا (الزمر المانحة للالكترونات): وهي تنشط الحلقة العطرية وتزيد الكثافة الالكترونية في موضعي الاورثو والبارا فتجعلهما هدفاً لهجوم الالكتروفيلات (E^+) :



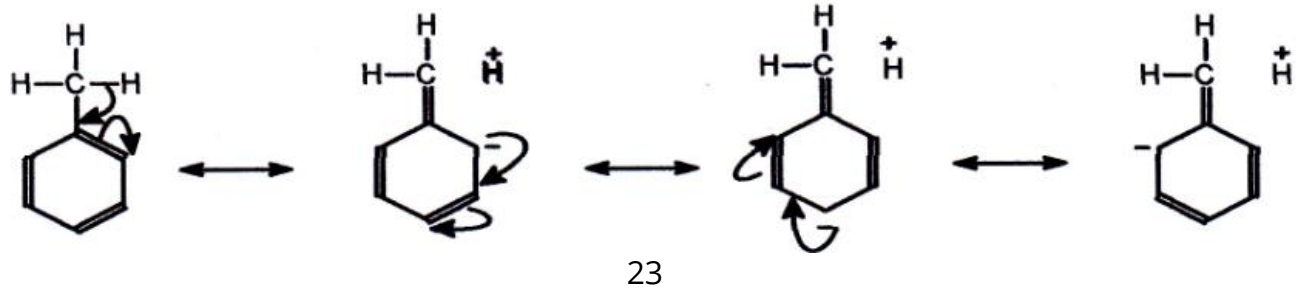
2- الموجهات إلى الميتا (الزمر الساحبة للالكترونات) : وهي تخمل الحلقة العطرية وتنقص الكثافة الالكترونية وبخاصة في موضعي الأورثو والبارا ، بينما تبقى الكثافة الالكتروفيلية في موضعي الميتا أكبر نسبياً مما يجعلها هدفا لهجوم الالكتروفيلات (E^+) :



ملاحظات :

1- تحتوي الموجهات إلى الأورثو والبارا (عدا الالكيلات) على زوج (أو أزواج) الكترونية حرة على الذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة البنزينية .

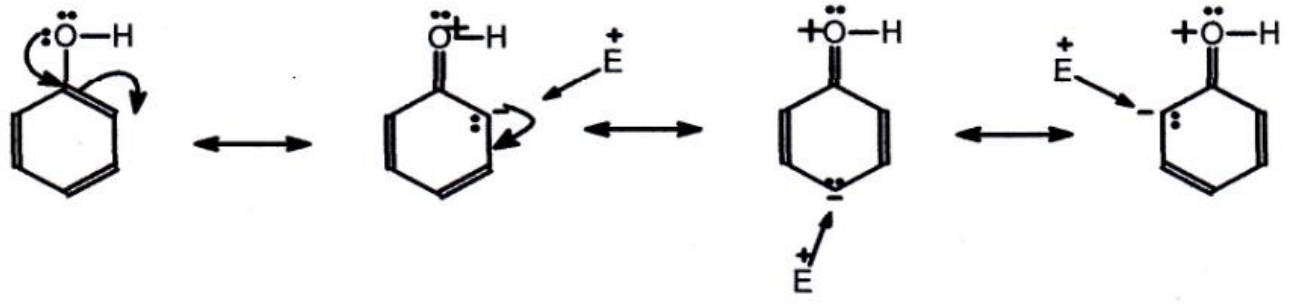
2- الزمر الالكيلية المرتبطة بالحلقة العطرية لا تحتوي على زوج الكتروني حر على ذرة الكربون المرتبطة بالحلقة وهي أقل كهروسلبية من ذرة كربون الحلقة البنزينية المرتبطة بها لأن تهجينها (SP^3)، بينما تهجين ذرة كربون الحلقة (SP^2) مما يجعل للزمر الالكيلية تأثيراً تحريضياً مانحاً للالكترونات باتجاه الحلقة ، كما يعزى تأثيرها المانح للالكترونات إلى فوق ترافق (hyperconjugation) ذرات الهيدروجين فيها .



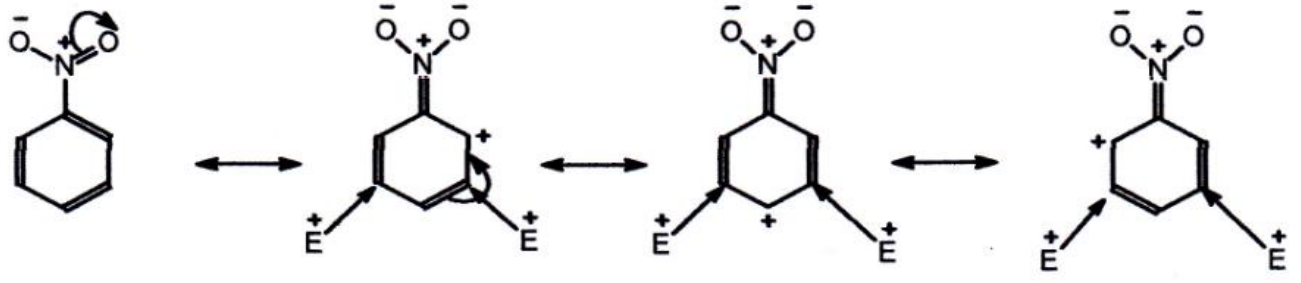
3- الموجهات إلى الميتا أكثر كهروسلبية من ذرة الكربون المجاورة، وهي لا تحتوي على أزواج الكترونية حرة على الذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة البنزينية، إلا أنّها جميعها تحتوي على رابطة مستقطبة (ثنائية أو ثلاثية) واحدة على الأقل عند الذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية.

4- أما الهالوجينات من الزمر المانحة لأحتوائها على الكترونات حرة في توجه إلى الأورثو والبارا بسبب تأثيرها الطنيني (الميزوميري) المانح (M+) ، الا انها تمتاز بتأثير أخر معاكس للأول في اتجاهه وهو التأثير التحريضي الساحب للالكترونات (I-) Inductive effect. والذي يفوق التأثير الطنيني (الميزوميري) من حيث القوم فتكون المحصلة العامة توجيهاً إلى الأورثو والبارا مع تخميل الحلقة لأن التأثير التحريضي ينقص قدرة الهالوجين على التخلي عن الكتروناته. وفيما يلي مثالان على ذلك:

1- التوجيه إلى الاورثو والبارا (الفينول):

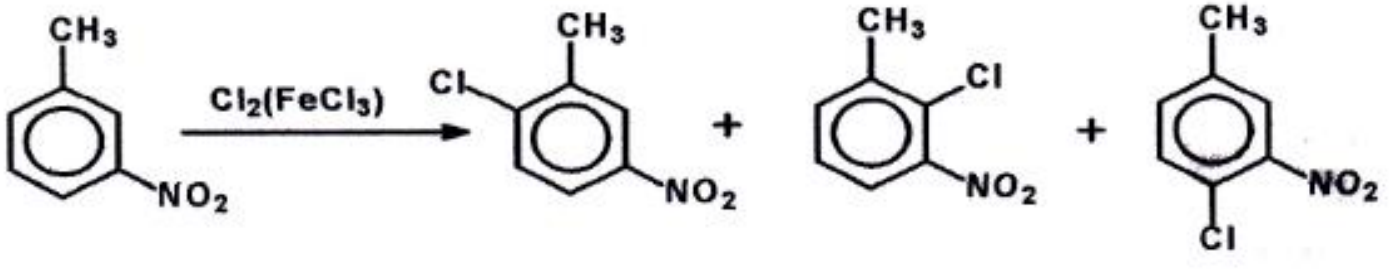


2- التوجيه إلى الميتا (نترو البنزن):



الاستبدال الالكتروفيلي في حالة احتواء الحلقة العطرية على متبادلين :

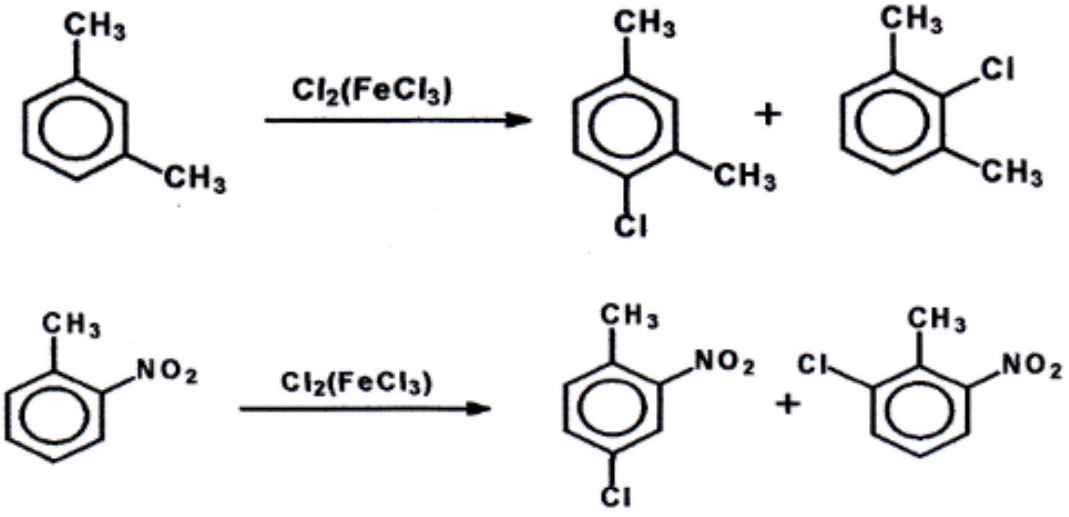
1- عند وجود متبادلين من المجموعتين المختلفتين، فإن متبادلات المجموعة الأولى (المانحة للالكترونات والموجهة إلى الاورثو والبارا) هي التي تحدد مكان دخول الالكتروفيل المهاجم وذلك لانها تنشط الحلقة البنزنية:



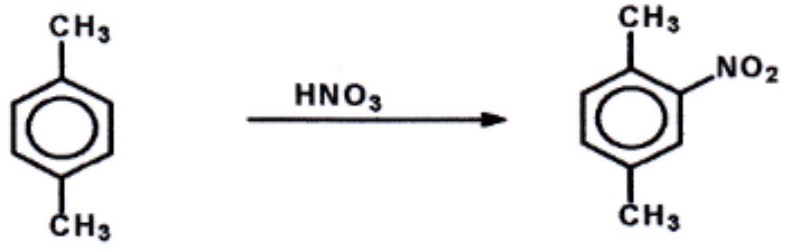
2- عند وجود متبادلين من النوع نفسه فان المتبادلين الأقوى هو الذي يحدد مكان دخول الالكتروفيل المهاجم إذا كان المتبادلان متقاربين في القوة فأننا نحصل على جميع المماكبات الممكنة .

ويمكن أن يكون التوجيه متوافقاً، وذلك عندما يوجد في الحلقة متبادلان يوجهان إلى الموضع نفسه. أو غير متوافق. وفيما يلي أمثلة على ذلك:

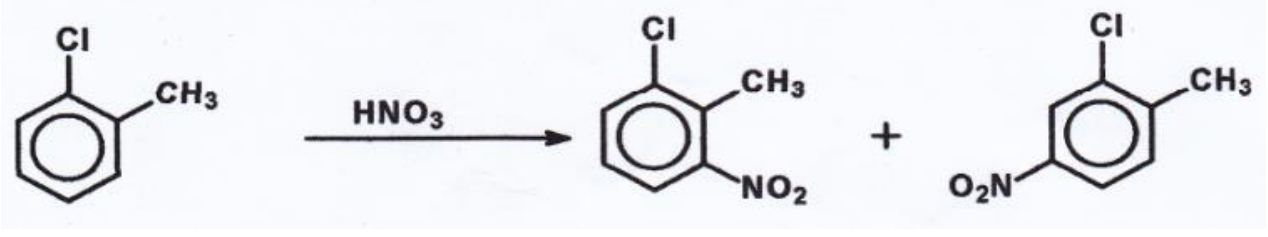
توجيه متوافق:



توجيه غير متوافق (زمر لها نفس القوة):



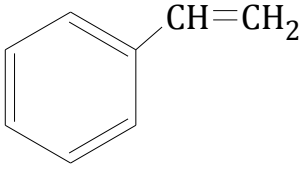
توجيه غير متوافق (زمر ليس لها نفس القوة):



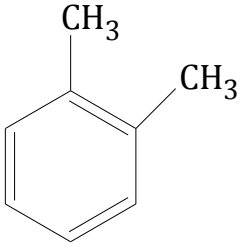
قرائن البنزن وتسمياتها:

- يعد البنزن الفرد الأول في السلسة القرينة التي ينتمي إليها. توجد تسميات دارجة لبعضها وأسماء نظامية لبعضها الآخر.
- تسمى الزمرة المشتقّة من البنزن بانتزاع أحد هيدروجيناته بالفنيل Phenyl ويرمز لها بـ $(-C_6H_5)$.

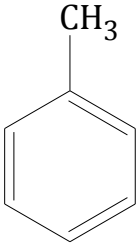
وفيما يلي بعض من مشتقات البنزن الفحمية الهيدروجينية مع أسمائها الدارجة ضمن الأقواس والتي ما تزال تحتفظ بها في طريقة التسمية الدولية IUPAC:



فينيل بنزن
(ستيرين)



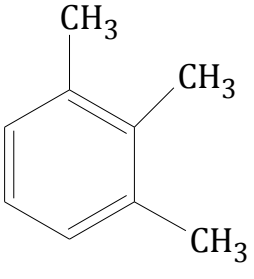
2،1- ثنائي ميتيل بنزن
(أورتو- كسيلين)



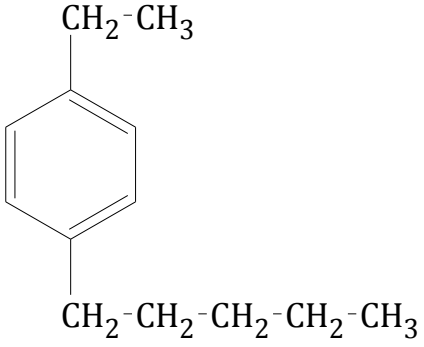
متيل بنزن
(تولوين)

التسمية وفق التسمية الدولية IUPAC:

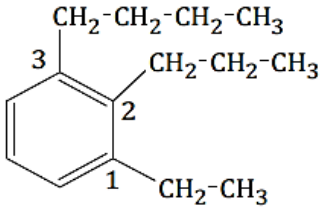
- يمكن تسميتها كمشتقات لأحد المركبات المذكورة أعلاه.
- إذا كان المتبادل الداخل مشابه للمتبادل الموجود أصلاً يسمى عندئذ كمشتق للبنزن.
- يميز مكان المتبادلات بالأرقام وفق قاعدة الأرقام الصفرية.
- إذا أخذ أحد المركبات المذكورة أعلاه كأساس للتسمية، فإن أصغر الأرقام تعطى للمتبادل الموجود أصلاً في هذه المركبات.
- يمكن في حالة وجود متبادلين استعمال سوابق أورتو – وميتا- وبارا – بدلاً من 2،1- و 3،1- و 4،1-



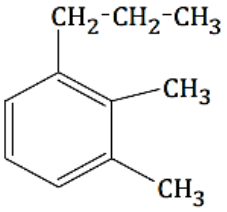
3،2،1- ثلاثي ميتيل بنزن
وليس (ميتيل كسيلين أو ثنائي ميتيل تولوين)



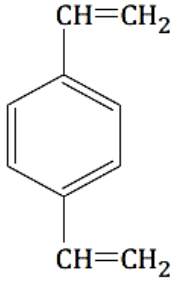
1- إيتيل -4- بنتيل بنزن
أو (بارا- إيتيل بنتيل بنزن)



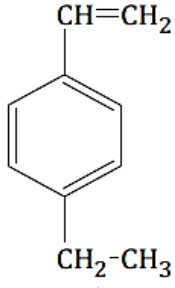
3- بوتيل -1- إتيل -2- بروبيل بنزن
(مرتّبة حسب الأبجديّة الإنكليزية)



1،2- ثنائي متيل -3- بروبيل بنزن
(3- بروبيل – أورتو – كسيلين)



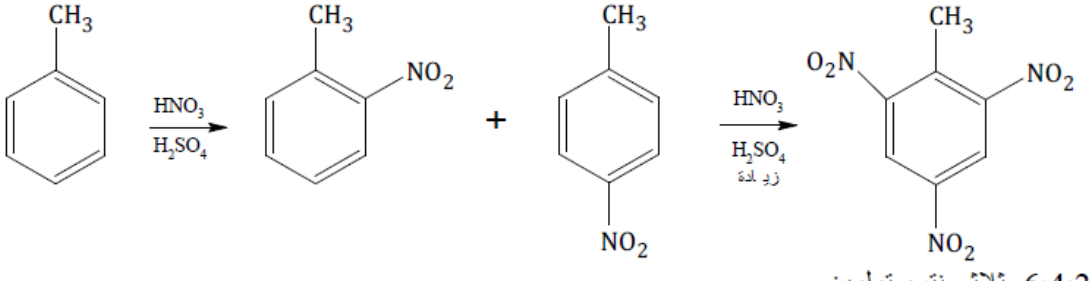
1،4- ثنائي ڤينيل Vinyl بنزن
وليس (بارا - ڤينيل ستيرين)



4- إيتيل ستيرين
(بارا – إتيل ستيرين)

تفاعلات المركبات العطرية – الأليفاتية:

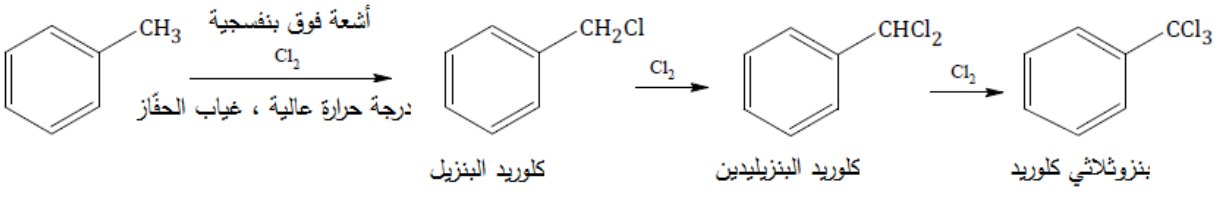
1- عند إجراء تفاعلي النترجة والسلفنة تكون الحلقة أكثر فعاليّة، بينما تكون السلسلة الجانبية، كقاعدة، غير فعّالة.



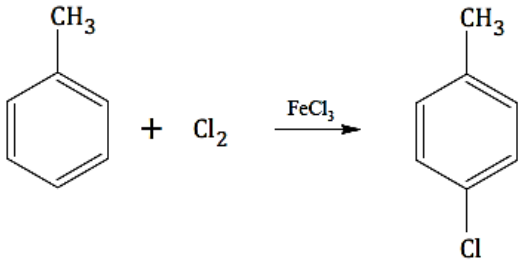
2،4،6- ثلاثي نترو تولوين
(TNT)

2- يمكن أن تحدث هلجنة التولوين إما في السلسلة الجانبية أو في الحالة حسب شروط التفاعل:

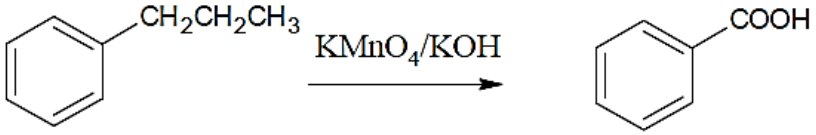
- يدخل الهالوجين إلى السلسلة الجانبية في درجات الحرارة العالية وبوجود الأشعة فوق البنفسجية وغياب الوسيط.



- إذا جرت الهلجنة في الظلام وفي درجة حرارة منخفضة وبوجود حفاز ($FeCl_3$) فإن الهالوجين يدخل إلى الحلقة البنزنية وفق تفاعل يشبه تفاعل فريدل – كرافت.



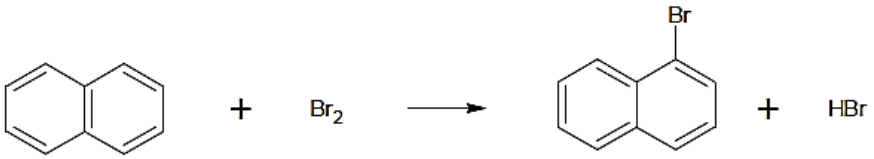
3- عند الأكسدة العنيفة للمشتق البنزيني الحاوي على سلسلة جانبية ببرمنجنات البوتاسيوم في وسط قلوي، تتحطّم السلسلة حتى تصل إلى ذرة الكربون المرتبطة مباشرة بالحلقة معطية الحمض الكربوكسيلي.



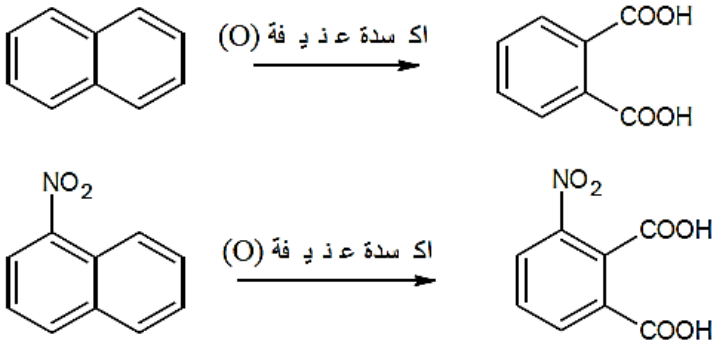
الفحوم الهيدروجينية العطرية المتكاثفة عديدة الخواتم (الحلقات):

- يعد النفتالين المكوّن الرئيس للقطارة المستخلصة من قطران الفحم الحجري الخام، وله استخدامات كثيرة في الصناعة الكيميائية وخاصة في صناعة الأصبغة.

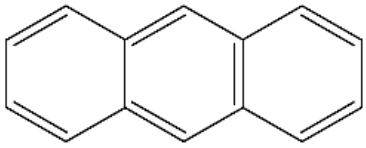
- يخضع النفتالين كالبنزن لتفاعلات الاستبدال التي تطغى على تفاعلات الانضمام، فهو يقوم باصطناع وورتر وتفاعل فريدل – كرافت، والتفاعلات العطرية النموذجية.
- وفي كثير من التفاعلات يكون النفتالين والحلقات المتكافئة الأخرى أكثر فعالية من البنزن.
- يتم الهجوم الالكتروفيلي في معظم تفاعلات النفتالين في الموضع (ألفا) أو (1)



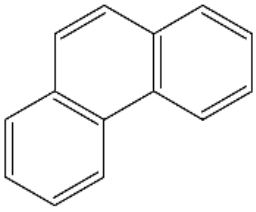
- إذا احتوى النفتالين في إحدى حلقتيه على زمرة مخملة كالنترو، فإن الحلقة الأخرى تصبح أكثر فعالية.
- يتصرف النفتالين عند الأكسدة وكأن إحدى حلقتيه أكثر حساسية من الأخرى.



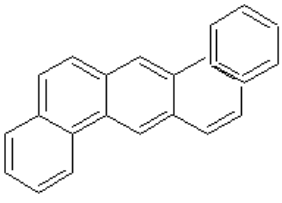
- تبدي الفحوم الهيدروجينية العطرية المتكافئة عديدة الحلقات خواصاً كيميائية مشابهة للنفتالين. لن نتعرض لدراستها وسنكتفي بذكر صيغها كالانتراسين والاسينافتين والفينانترين و 6،5،2،1- ثنائي بنزانتراسين.



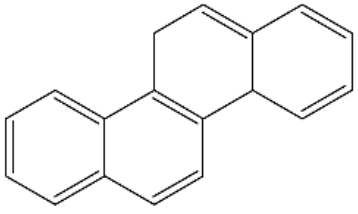
انتراسين



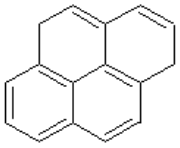
فينانترين



ثنائي بنز انتراسين



كريزين



البيرين

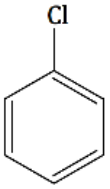
وقد وجد أن بعض هذه المواد كثنائي بنزانتراسين يسبب بعض أنواع سرطان الجلد التي شاعت بين العمال المشتغلين بقطران الفحم الحجري، أما الكريزين فيتشكل من عوادم السيارات.

الفصل الرابع

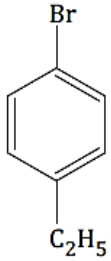
المركبات الهالوجينية العطرية

أ- هاليدات الأريل:

هاليدات الأريل مركبات عطرية تحتوي على متبادل هالوجيني مرتبط بالحلقة العطرية مباشرة.



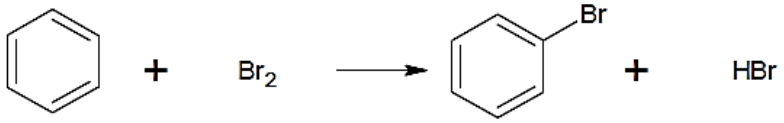
كلور البنزن



4- بروم إيتيل البنزن

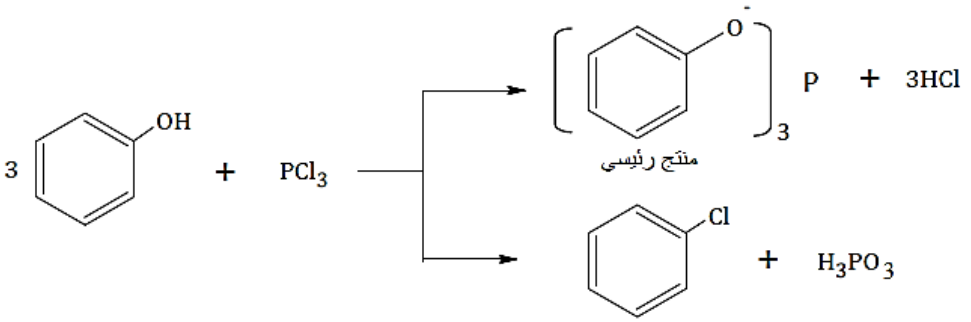
تحضير هاليدات الأريل:

- يمكن تحضيرها بهلجنة الفحوم الهيدروجينية الأم في درجة حرارة الغرفة وبوجود حفازات ($FeBr_3$) مثلاً:



- ويمكن تحضيرها بتفاعل المركبات الهيدروكسيلية الموافقة (الفينولات) مع هاليدات الفوسفور. يؤدي التفاعل إلى تكوين كميات قليلة من هاليدات الأريل.

بينما تكون النواتج الرئيسية من استرات الفوسفات والفوسيت.

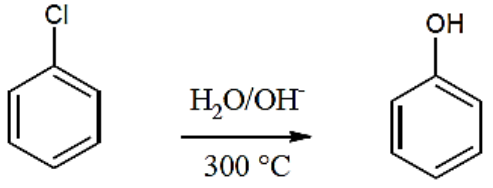


خواص هاليدات الألكيل الفيزيائية:

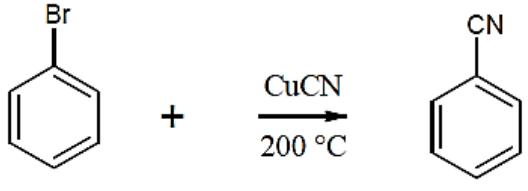
هاليدات الألكيل سوائل معتدلة أو مواد صلبة كثافتها أكبر من (1)، وهي عديمة الانحلال في الماء، ولكنها تذوب بسرعة في كثير من المحلات العضوية.

تفاعلات هاليدات الأريل:

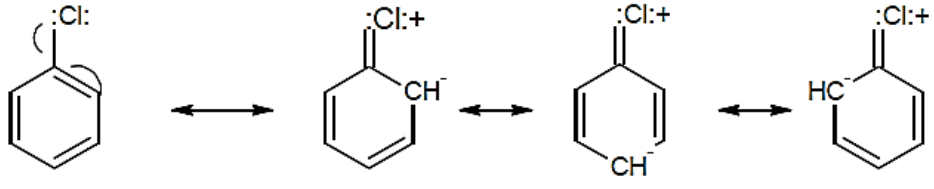
- هاليدات الألكيل خاملة تجاه النوكليوفيلات مثل هاليدات الفينيل CH2=CH–CL
- كلور البنزن لا يتحلمه إلا في محلول قلوي مائي وفي شروط قاسية (300 °C) وتحت الضغط.



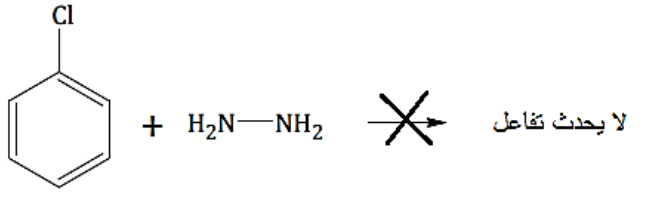
- لا تحل زمرة السيانو محل ذرة الهالوجين فوراً. بروم البنزن (وليس كلور البنزن) يتفاعل مع سيانيد النحاسي في الدرجة 200 °C.

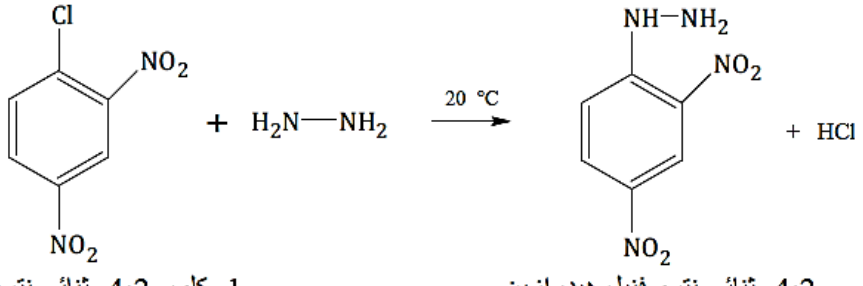


- يفسر خمول كلور البنزن إلى وجود عدد من الصيغ الطنينية له. مما يترك عليه شحنة موجبة تعيق تأنيه وخضوعه للاستبدال النوكليوفيلي (يشبه كلوريد الفينيل $(CH_2 = CH - Cl$



- تزداد فعالية هاليدات الأريل تجاه النوكليوفيلات عند ارتباط الحلقة بزمرة ساحبة للالكترونات (مثل زمر النترو).



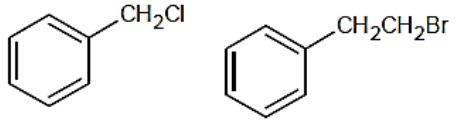


1- كلور-2،4- ثنائي نترو البنزن

2،4- ثنائي نترو فنيل هيدرازين

ب- المركبات المستبدلة في السلسلة الجانبية:

- تسلك الهالوجينات المرتبطة بالسلسة الجانبية في مركبات البنزن الألكيلية سلوك هاليدات الألكيل نذكر منها:



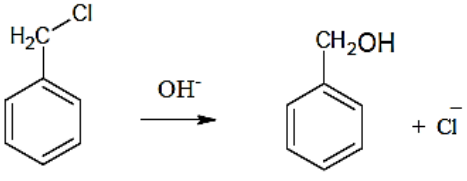
(chloromethyl)benzene (2-bromoethyl)benzene

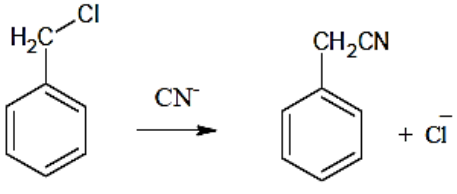
كلوريد البنزيل 1- برومو -2- فنيل الإيتان

1- يمكن تحضير المشتقات الهالوجينية المستبدلة في السلسلة الجانبية بطرائق مشابهة لتحضير هاليدات الألكيل، وذلك بتسخينها مع الهالوجين بدون حفازات.

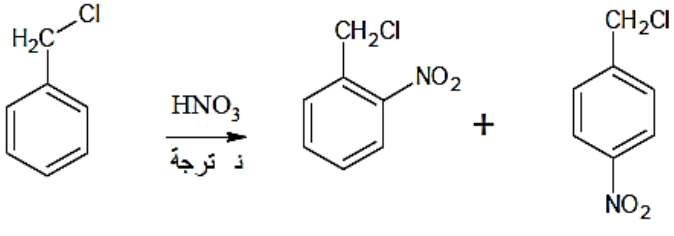
$$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow[\Delta]{Cl_2} C_6H_5-CH_2Cl + HCl \xrightarrow[\Delta]{Cl_2} C_6H_5-CHCl_2 + HCl \xrightarrow[\Delta]{Cl_2} C_6H_5-CCl_3 + HCl$$

- تتفاعل هذه المشتقات الهالوجينية بسرعة مع النوكليوفيلات (NH_3 , OH^- , CN^-) مثل هاليدات الألكيل، وهي تخضع أيضاً للاستبدال الالكتروفيلي في الحلقة العطرية في مواضع الأورتو والبارا.
- استبدال نكليوفيلي:





- يشبه كلوريد البنزيل في فعاليته كلوريد الأليل $CH_2 = CH - CH_2 - Cl$ حيث ترتبط ذرة الكلور في كلوريد البنزيل بذرة الكربون المرتبطة بدورها بالحلقة العطرية. ويمكن أن يكون لهاليدات البنزيل تأثير مسيل للدموع.
- تستجيب هاليدات البنزيل كذلك لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي في الحلقة العطرية.

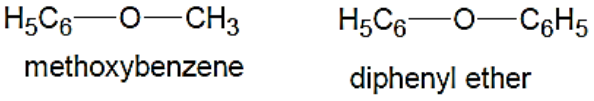


الإيترات العطرية:

تقسم الإيترات العطرية إلى صنفين:

1- الايترات الالكيلية _ العطرية ويمكن اعتبارها مشتقة من الفينول وغول ما .

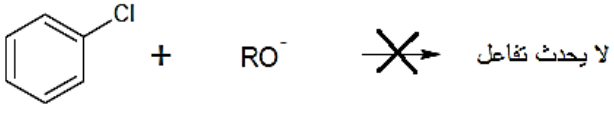
2- الايترات ثنائية الأريل ويمكن اعتبارها مشتقة من جزئين من الفينول.



methoxybenzene — ميتوكسي بنزن

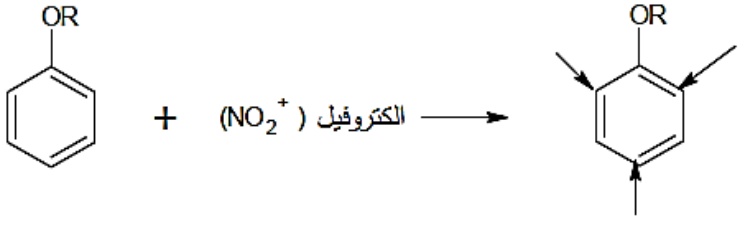
diphenyl ether — ثنائي فنيل إيتر

- يمكن تحضيرها من تفاعل إيون الفينوكسيد مع هاليد الألكيل (تفاعل ويلمس) ولا يمكن تحضيرها من إيون الألكوكسيد السالب مع هاليد الأريل لأن هاليد الأريل خامل.



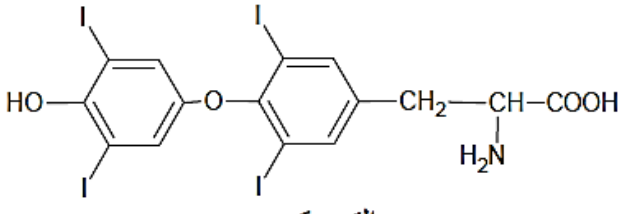
تفاعلاتها:

1- الاستبدال الالكتروفيلي وتتم في الحلقة العطرية في موضعي الأورتو والبارا بالنسبة لزمرة الألكوكسيد (RO^-)



2- الاتيرات ثنائية الأريل مركبات خاملة ومن الصعب تحطيم الاتيرية فيها.

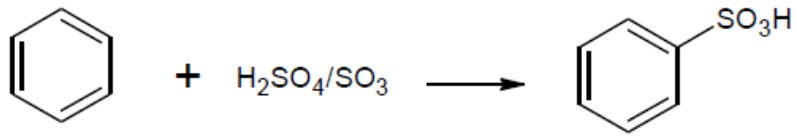
يعد التيروكسين هرمون الغدة الدرقية المتكونة طبيعياً في الكائنات الحية مثالاً على الاتيرات ثنائية الأريل.



التيروكسين

تحضير الحموض السلفونية:

- يمكن تحضير الحموض السلفونيّة العطرية مثل حمض بنزن سلفونيك $C_6H_5SO_3H$ بالسلفنة المباشرة الهدروجينيّة العطرية:

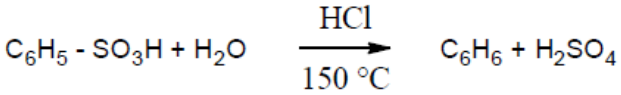


حمض بنزن سلفونيك

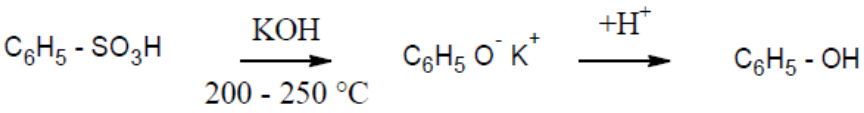
تفاعلات الحموض السلفونية

أ- إبدال زمرة السلفون بزمر أخرى:

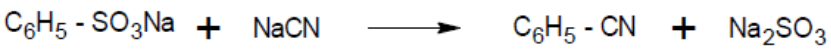
1- إبدالها بذرة هيدروجين بتسخينها HCl مع عند الدرجة 150 – 200 °C (التفاعل هو نزع زمرة السلفون)



2- إبدالها بزمرة هيدروكسيلية بصهرها مع القلويات حيث يتشكل الفينول



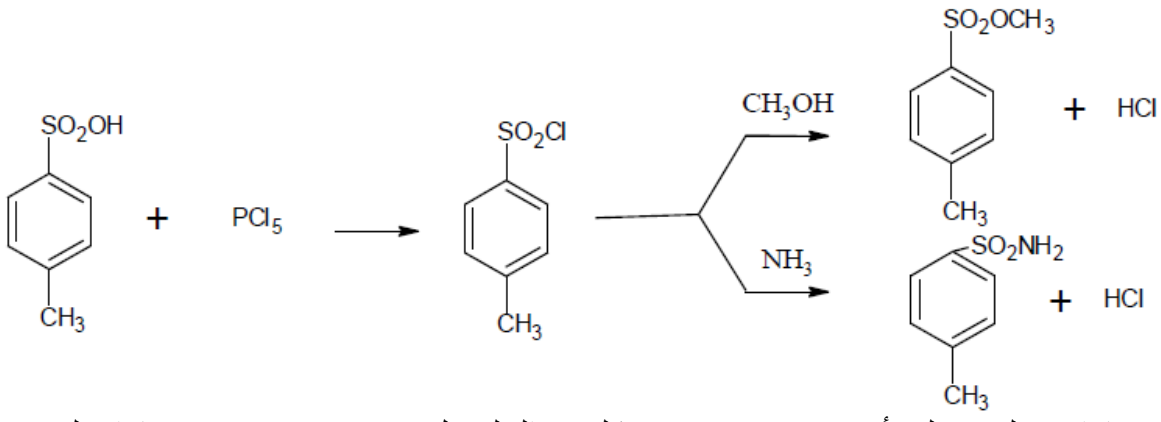
3- إبدالها بزمرة سيان بصهر الملح الصوديومي للحمض السلفوني مع سيانيد الصوديوم فيتشكل سيانيد الفنيل (بنزونتريل)



ب- تكوين السلفوكلوريدات والسلفونياميدات والكلوروأميدات:

تُعد الحموض السلفونية حموضاً قوية جداً يمكن مقارنتها بالحموض المعدنية $(PK_a, C_6H_5SO_3H = 0.7)$ وهي تتفاعل مع PCl_5 معطية كلوريدات السلفونيل القادرة على التفاعل مع الأغوال والأمينات مشكلة الاسترات والأميدات، تتشابه كلوريدات السلفونيل مع كلوريدات الحموض الكربوكسيلية.

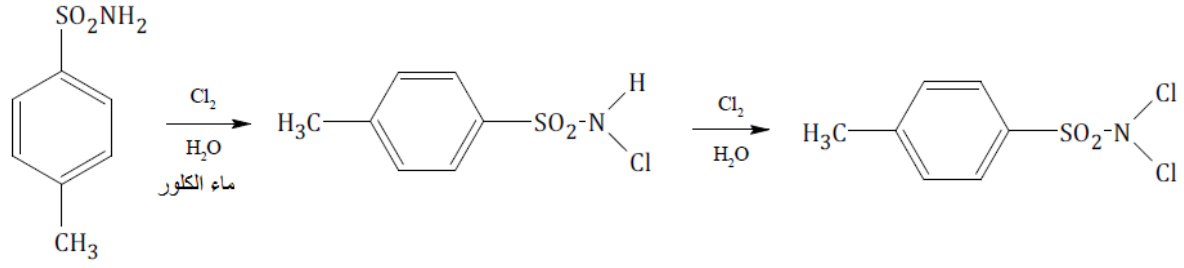
تؤدي معالجة بارا تولين كلوريد السلفونيل مع الغول المتيلي إلى بارا – تولوين سلفونات المتيل ومع النشادر إلى بارا – تولوين سلفونأميد.



حمض بارا تولوين سلفونيل　　كلوريد السلفونيل　　بارا – تولوين سلفونأميد

يمكن حلمهة جميع هذه المشتقات إلى الحموض السلفونية الأم.

- اكتسبت أميدات الحموض السلفونية البسيطة وأميداتها المستبدلة أهمية كبيرة في الطب، فعند معالجتها بماء الكلور تتكون مركبات يطلق عليها كلور أمينات التي تستعمل كمواد مطهرة.

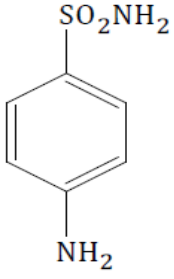


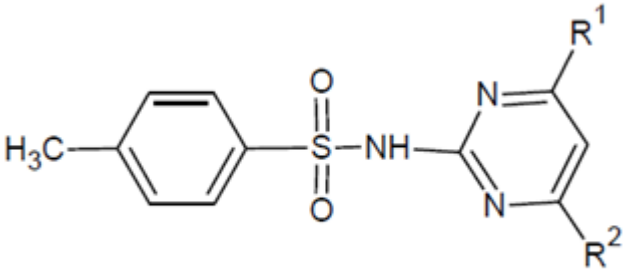
كلور أمين -T ثنائي كلور أمين - T

(يرمز الحرف T إلى الحرف الأول من التولوين)

- يُرجع سبب فعالية هذه المركبات كمطهرات إلى تحملها البطيء عند تلامسها مع الماء وتكوينها HOCL (حمض تحت الكلوري) الفعال كمطهر .

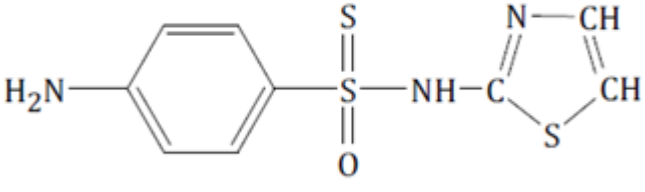
أدوية السلفون أميدات عبارة عن مركبات مشتقة من أميد 4- أمينو بنزن حمض السلفونيك $H_2N-C_6H_4SO_2NH_2$





$R' = R'' = H$ سلفاديازين

$R' = H\ ,\ R'' = CH_3$ سلفا ميرازين



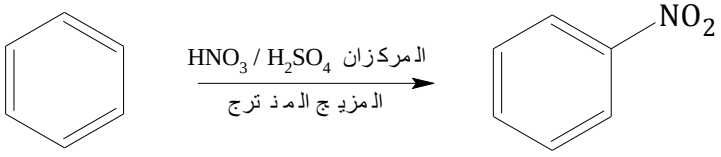
سلفا تيازول

الفصل السادس

المركبات العضوية النتروجينية العطرية

مركبات نترو العطرية:

تحضيرها: تحضر بنترجة المركبات العطرية مباشرة وفق آلية الاستبدال الالكتروفيلي.



تكون هذه المركبات إما سائلة درجات غليانها مرتفعة أو مواد صلبة درجات غليانها منخفضة، وتكون غالباً بلون أصفر.

تفاعلاتها:

أ- يمكن إرجاعها بسهولة وتتوقف النواتج على طبيعة الوسط المرجع:

1- إرجاعها: في وسط حمضي يؤدي إلى تحويل مركب النترو إلى الأمين الأولي الموافق.

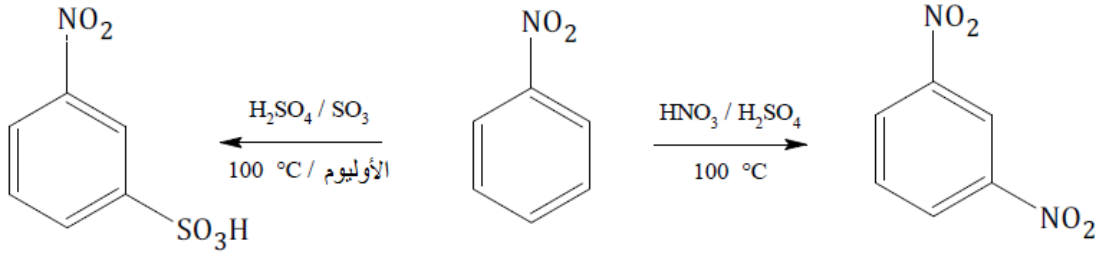
$$C_6H_5NO_2 + 6(H) \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

من المحتمل أن يتم هذا الإرجاع على عدة مراحل تبدأ بتكوين نتروزوبنزن يليها تشكل فنيل هيدروكسيل أمين كمركبات بينية لا يمكن فصلها وتنتهي بتكوين الأنيلين.

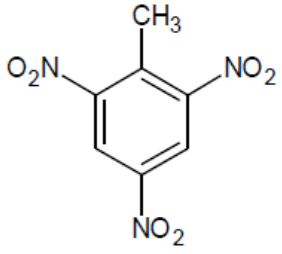
$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{2(H)} \underset{\text{نتروزو البنزن}}{C_6H_5NO} \xrightarrow{2(H)} \underset{\text{فنيل هدروكسيل امين}}{C_6H_5NHOH} \xrightarrow{2(H)} \underset{\text{أنيلين}}{C_6H_5NH_2}$$

2- إرجاعها في وسط معتدل (مسحوق التوتياء ومحلول كلوريد الأمونيوم): فإن الإرجاع يقف عند مرحلة تكوين فنيل هيدروكسيل أمين.

ب- تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي: تتم بصعوبة أكثر مما هي في البنزن ويحصل الاستبدال في موضع الميتا بالنسبة لزمرة النترو.



يُحضّر بتأثير مزيج من حمض الآزوت والكبريت المركزين على التولوين، وتعود سهولة دخول ثلاث زمر نترو إلى وجود زمرة المتيل المانحة للالكترونات والتي تزيد الكثافة الالكترونية في الحلقة البنزينية في موضعي الأورتو وموضع البارا. يستعمل هذا المركب كمادة شديدة الانفجار (TNT).

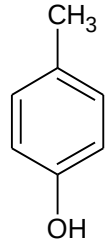


6,4,2 - ثلاثي نتروالتولوين TNT

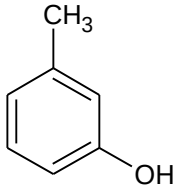
الفصل السابع
الفنولات

يطلق اسم الفنولات على المركبات التي تحتوي على هدروكسيل متصل بذرة كربون حلقة البنزن، وأبسط الفنولات المشتق الهدروكسيلي للبنزن الذي يدعى (حمض الكربوليك).

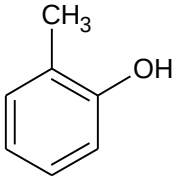
التسمية: نضع العبارة هدروكسي قبل اسم الفحم الهيدروجيني الموافق



4- هيدروكسي التولوين (p- كريزول)



3- هيدروكسي التولوين (m- كريزول)



2- هيدروكسي التولوين (O- كريزول)

طرائق التحضير:

1- يصهر الملح الصوديومي لحمض بنزن السلفونيك مع الصود الكاوي:

$$ArSO_3H + NaOH \xrightarrow{\text{صهر قلوي}} ArOH$$

2- من ديازة الأمينات العطرية ثم تحويلها إلى الوظيفة الفنولية:

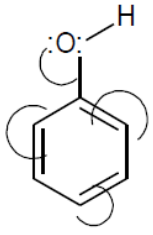
$$Ar - NH_2 + HONO \xrightarrow{HCl} ArOH + 2H_2O$$

الخصائص الفيزيائية:

تملك الفنولات بنية بلورية، كما تملك رائحة مميزة، ضعيفة الانحلال في الماء، وجيدة الانحلال في المائية للقلويات، كما في الأغوال. تشكّل الفنولات فيما بينها جسوراً هيدروجينية، لذا فهي تملك درجات غليان مرتفعة.

الخصائص الكيميائية:

إنّ وجود زمرة الهدروكسيل مرتبطة مباشرة بكربون الحلقة العطرية البنزينية، وبما أنّ زمرة الهدروكسيل تملك زوجين اثنين من الالكترونات الحرة، فتكون في حالة ترافق مع الكترونات الحلقة البنزينية، فهي ذات تأثير تحضيري سالب I – تملك تأثيراً ميزوميونياً موجباً M+ إلا أن التأثير الميزوميري الموجب أشد من التأثير التحضيري السالب، ينتج عن ذلك أن مجموعة الهدروكسيل زمرة مانحة للالكترونات، وتنشط الحلقة العطرية بشكل كبير.



الخصائص العائدة لزمرة الهدروكسيل:

1- الحموضة:

يتصرف الفنول في محاليله المائية كحمض ضعيف إلا أنه أشد حموضة من الأغوال ولكنه أضعف بكثير من الحموض الكربوكسيلية، وحتى أضعف من حمض الكربون.

$$ArOH \rightleftharpoons ArO^- + H^+$$

$$K_a = \frac{[ArO^-][H^+]}{[ArOH]}$$

حيث أنّ: pK_a للفنول 10

$$Ar - OH + Na \longrightarrow Ar - ONa + \frac{1}{2}H_2$$

$$Ar - OH + NaOH \rightarrow ArONa + H_2O$$

أسترة الفنولات:

تصعب أسترة الفنولات بالحموض العضوية.

$$Ar - OH + RCOOH \rightleftarrows RCOOAr + H_2O$$

عملياً يفضل على الحموض كلوريداتها أو بلاماءاتها.

$$ArONa + Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OAr + NaCl$$

تحضير إثيرات الفنول:

يمكن بلمهة الفنولات ما بين جزئية حيث تتشكل الأثيرات بحضور حفاز

$$2Ar - OH \xrightarrow[400]{ThO_2} Ar - O - Ar + H_2O$$

بينما تُحضر الأثيرات المختلطة من الشكل $RO - Ar$ بإجراء التفاعل المشتق الهالوجيني وفينولات المعادن القلوية.

$$ArONa + RX \longrightarrow R - O - Ar + NaX$$

خصائص الزمرة الوظيفية OH:

يمكن إزاحة زمرة الهدروكسيل لكن بصعوبة:

الإزاحة بهالوجين:

يؤدي استخدام هاليدات الفسفور الثلاثي والخماسي إلى استبدال الهالوجين بزمرة الهدروكسيل:

$$Ar-OH+PCl_5 \longrightarrow Ar-Cl+POCl_3+HCl$$

الإزاحة بمجموعة NH_3 تفاعل (Bucherer)

$$Ar-OH+NH_3 \xrightarrow{\Delta} Ar-NH_2+H_2O$$

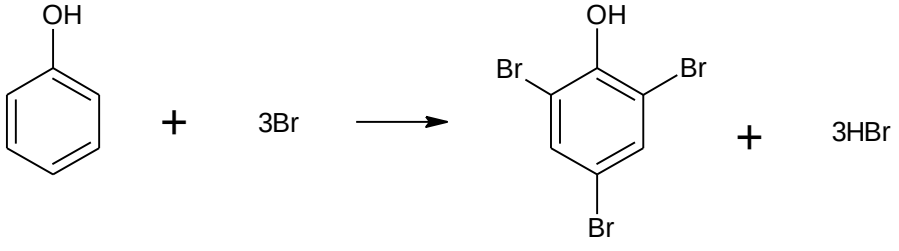
الإزاحة بهدروجين بوجود الزنك (مسحوق)

$$Ar-OH+Zn \longrightarrow Ar-H+ZnO$$

خصائص النواة:

1- تفاعل الهلجنة:

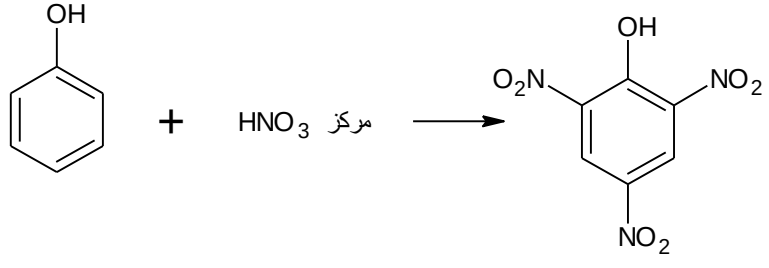
عند معالجة الفنول بماء البروم وبدون محفز يحصل تفاعل استبدال حيث يتشكل 2،4،6- ثلاثي بروم الفنول على شكل راسب غير منحل بالماء.



2،4،6- ثلاثي بروم الفنول

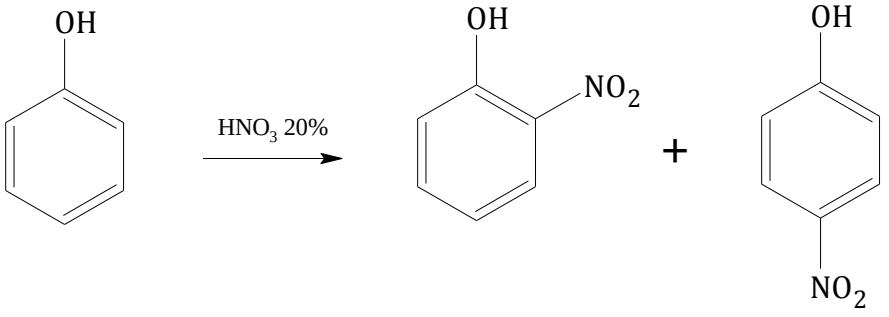
2- تفاعل النترجة:

يجري تفاعل النترجة دون الحاجة لاستخدام مزيج سلفونتريك الذي يستخدم عادة في نترجة البنزن نظراً للفعل المنشط لزمرة الهدروكسيل، إذ يكفي استخدام حمض الآزوت المركز للحصول على 2،4،6- ثلاثي نترو الفنول المعروف بحمض البيكريك



حمض البيكريك

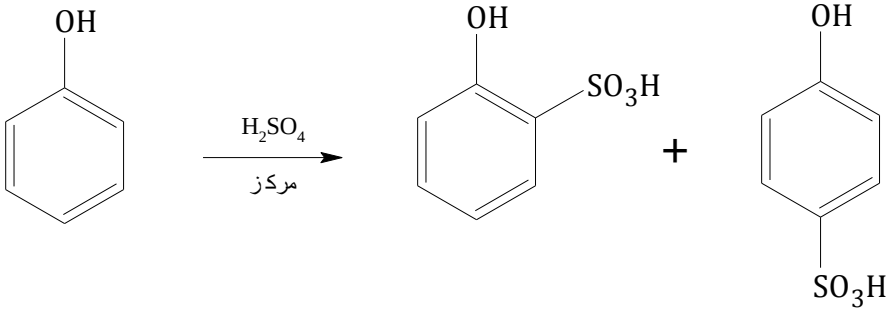
أما عند استخدام حمض آزوت 20%:



2- نترو الفنول 4- نترو الفنول

3- تفاعل السلفنة:

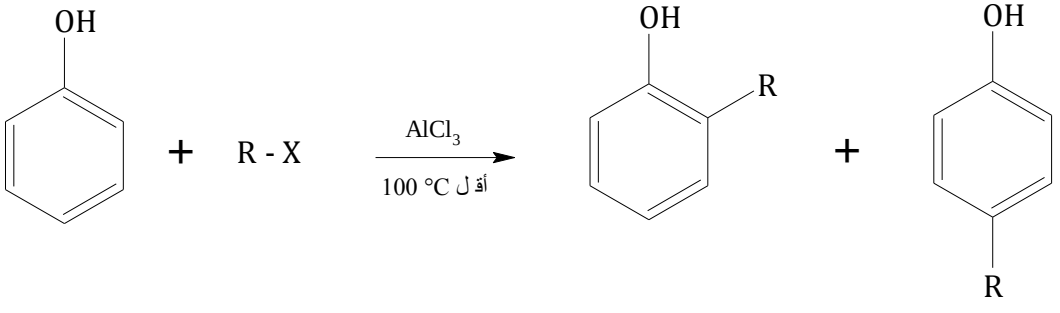
يجري تفاعل السلفنة بشكل سلس، حيث تتشكل حموض السلفونيك للفنول.



حمض O- فنول سلفونيك حمض p- فنول سلفونيك

4- تفاعل فريدل – كرافت الألكلة:

يتم تفاعل الألكلة فريدل كرافت بحضور حموض لويس ($AlCl_3$) والمشتقات الهالوجينية حيث مزيج من الكبلات الفنول



يجري التفاعل في درجة حرارة أقل من 100 °C.

الفنولات متعددة الوظائف

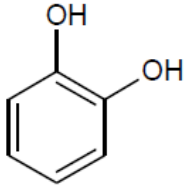
ثنائي هدروكسي البنزن

تعد الفنولات ثنائية الهدروكسيل أبسط الفنولات ثنائية الهدروكسيل، ويطلق عليها اسم ثنائي هدروكسي البنزن $C_6H_4(OH)_2$

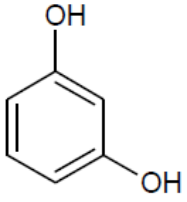
والمتصاوغات الثلاثة هي: o- ثنائي هدروكسي البنزن (كاتيكول)

m- ثنائي هدروكسي البنزن (ريزورسينول)

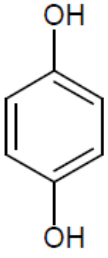
p- ثنائي هدروكسي البنزن (هدروكينون)



كاتيكول



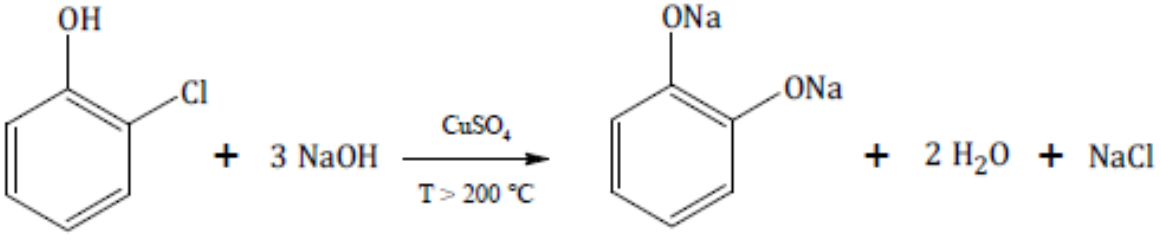
ريزورسينول



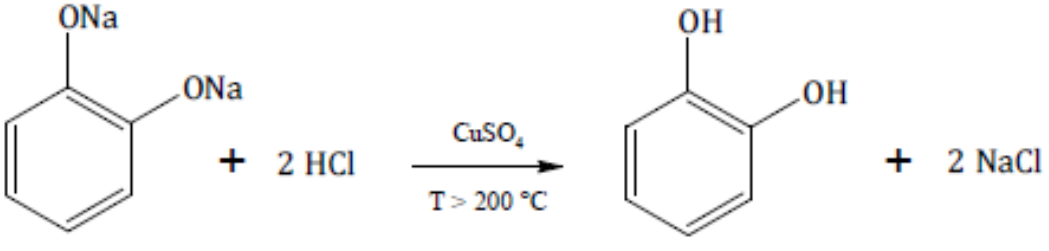
هدرو بنزو كينون

طرائق التحضير:

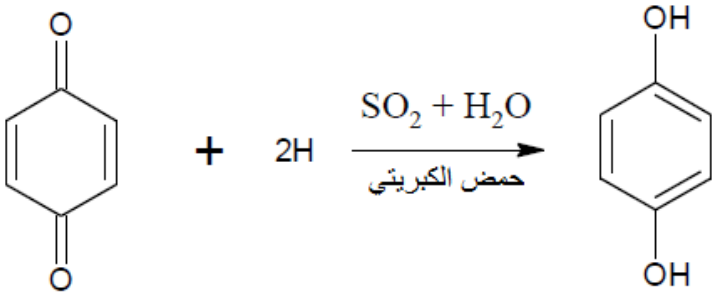
1- انطلاقاً من O- كلور الفينول- تؤدي حلمهة أورتو كلور الفنول عند درجة الحرارة 200 °C ضمن أوتوكلاف بحضور الصود الممدد وحضور محفز من $CuSO_4$ إلى تشكل الكاتيكول.



تحت تأثير الحموض المعدنية يتفكك الملح معطياً الكاتيكول:



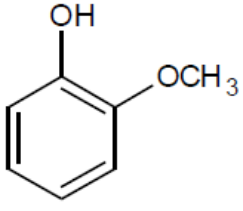
3- يُحضّر بارا هدروكينون من إرجاع البنزوكينون:



الفنولات ثنائية الهدروكسيل مركبات بلورية تعطي مع كلوريد الحديد ألواناً زاهية، حيث يعطي الكاتيكول لوناً أخضراً، ويعطي الريزورسينول لوناً بنفسجياً، بينما يظهر لون أخضر مسمر مع بارا هيدروكينون.

تتأكسد الفنولات ثنائية الهدروكسيل بسهولة بأكسجين الهواء في المحاليل القلوية.

يطلق اسم الجواياكول على إتير الكاتيكول أحادي – المتيل. هذا المركب يوجد بكثرة في قطران خشب الزان.



جواياكول

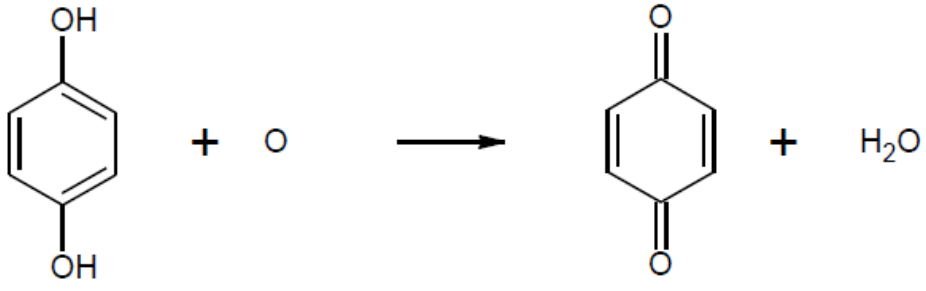
الخصائص الكيميائية:

أ- تفاعلات الزمر الهدروكسيلية:

- الأكسدة: يتأكسد كاتيكول بأكسدة الفضة Ag_2O معطياً O- كينون:

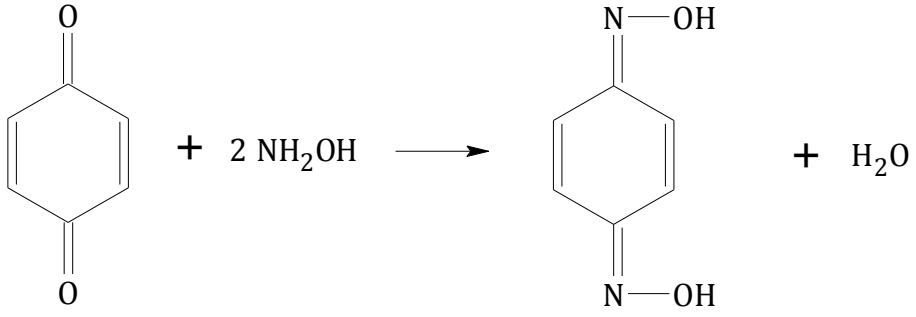
كاتيكول

- تتشكّل بلورات صفراء ذهبيّة عند أكسدة P- هدرو بنزو كينون:



هدرو بنزو كينون

يتضح من الصيغة السابقة أن p– البنزوكينون عبارة عن ثنائي كيتون، واختفاء العطرية من المركب والدليل على ذلك تفاعل ضم (إضافة) أربع ذرات من البروم، كذلك يتفاعل الكينون مع الهدروكسيلامين معطياً ثنائي أوكسيم.



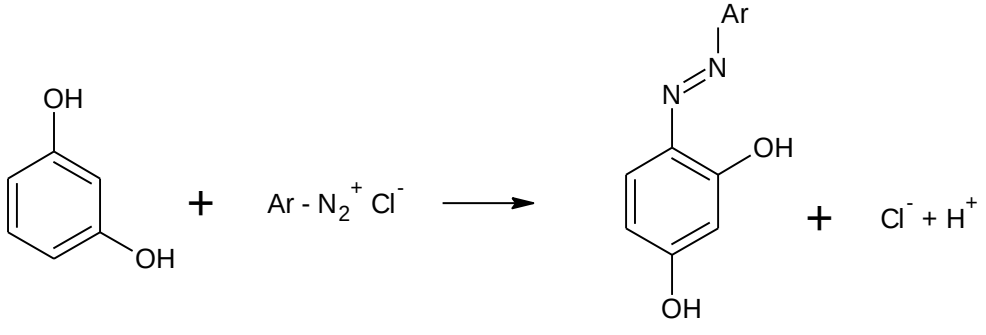
ثنائي أوكسيم الكينون

تفاعلات النواة:

تفاعلات التبادل الالكتروفيلية:

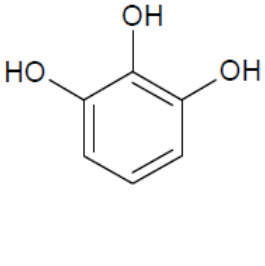
الواضح أن المتصاوغ ميتا هو الأكثر فعالية. حيث أن التنشيط المضاعف للزمرتين OH سيؤدي إلى زيادة فعالية المواقع 6,4,2 أكثر من الموقع 5، لذا فإن تفاعل التبادل الالكتروفيلي سيحدث عند 4 أو 6 (المتكافئين) والأقل إعاقة فراغياً.

تفاعل الديازونيوم:

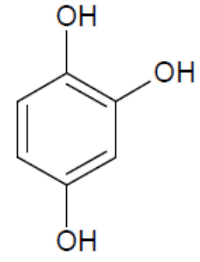


الفنولات ثلاثية الهدروكسيل

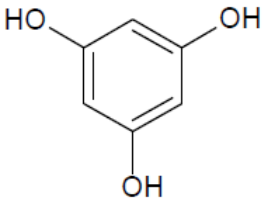
ويعرف منها ثلاثة متصاوغات:



بيروغالول

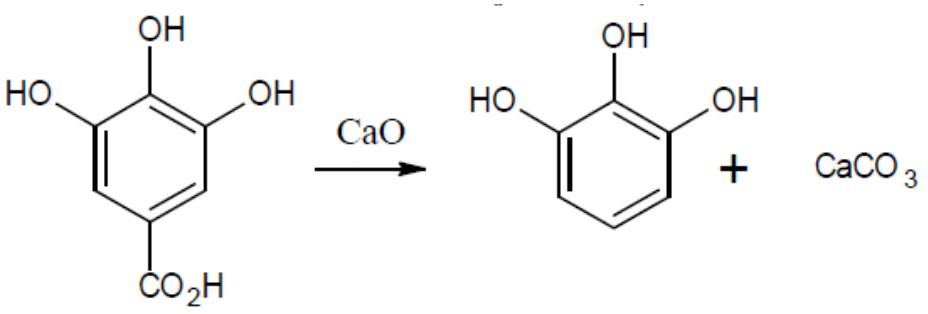


هدروكسي هدروكينون



فلورغلوسينول

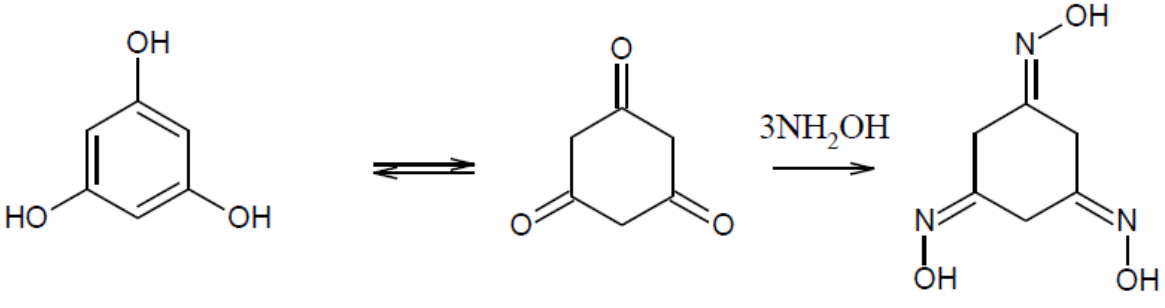
البيروغالول: يُحضّر بتسخين حمض الغاليك الذي يفقد جزيئي CO_2 وذلك بحضور الكلس الحي CaO:



غاليك أسيد　　بيروغالول

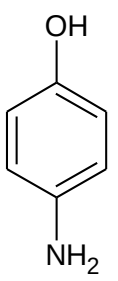
الخصائص الكيميائية:

يتصادف البيروغالول والفلورغلوسينول على شكل بلورات حلولة في الماء. يتميّز البيروغالول بقدرة إرجاعية واضحة تجاه الكواشف المؤكسدة (نترات الفضة النشادرية، كاشف فهلنغ) تمتص محاليلها القلوية بشكل كمي الأكسجين وتتلون بلون أسود. يمكن أن يتفاعل فلورغليسينول على شكل متصاوغين كفنول ثلاثي الهدروكسيل وثلاثي كيتون.

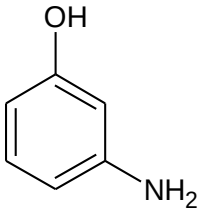


ثلاثي أوكسيم

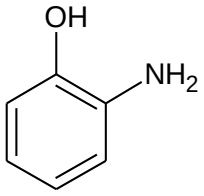
مشتقات امينو الفنول



p– أمينو الفنول

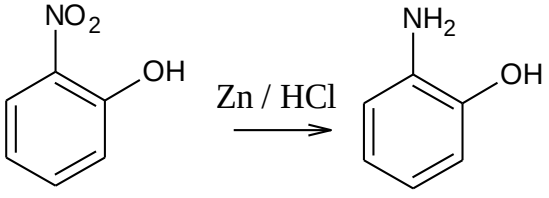


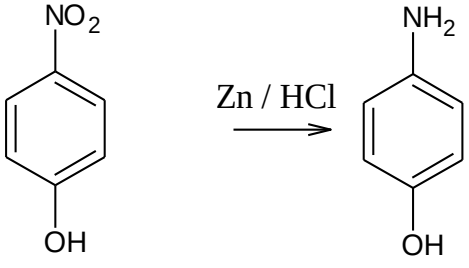
m– أمينو الفنول



o– أمينو الفنول

يحضر المتصاوغان اورتو وبارا أمينو الفينول بإرجاع نترو الفنول الموافق:

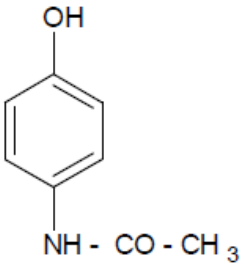




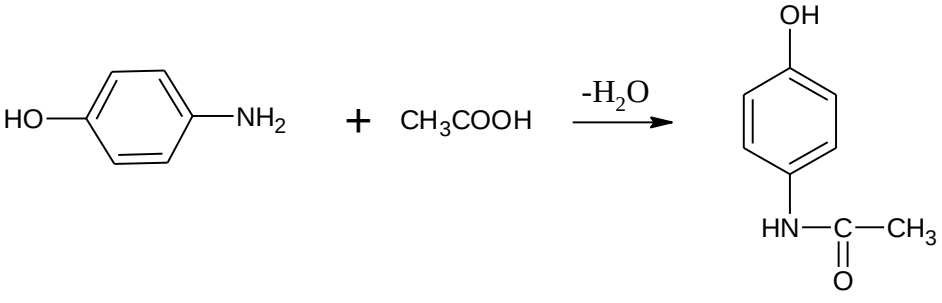
الخصائص الكيميائية:

تعد مركبات امينو الفينول حموضاً وأسساً ضعيفة، فمن جهة تعطي الفنات ومن جهة أخرى تعطي أملاح الأمين.

تتمتع مشتقات امينو الفنول بأهمية بيولوجية



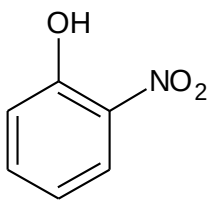
بارا سيتامول



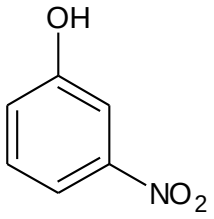
أسيت أنيليد

مشتقات نترو الفنول

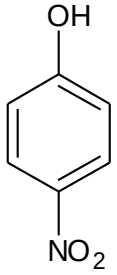
المتصاوغات الثلاثة هي:



o– نتروفنول



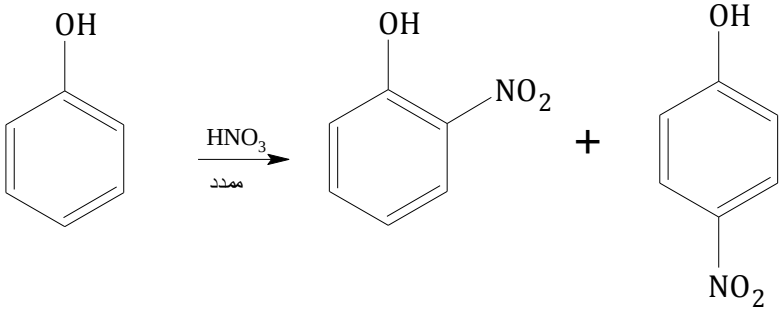
m– نترو فنول



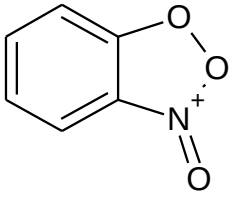
p– نترو فنول

طرائق التحضير:

تعد زمرة الهدروكسيل زمرة شديدة التنشيط للحلقة البنزنية وتوجه الموقعين o و p حيث تؤدي نترجة الفنول بحمض آزوت ممدد إلى الحصول على المتصاوغين أورتو وبارا بنسبة $\frac{2}{3}$ ولتجنب أكسدة الحلقة يُجرى التفاعل في درجة حرارة المخبر $(20\ ℃ - 25\ ℃)$.

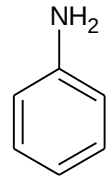


يُفصل هذان المتماكبان (المتصاوغان) عن بعضهما بالتقطير ببخار الماء حيث يجرف المتصاوغ أورتو بسهولة من المزيج التفاعلي نظراً لتشكيل جسر هيدروجيني ضمن جزيئي.

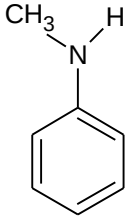


الفصل الثامن
الأمينات العطرية

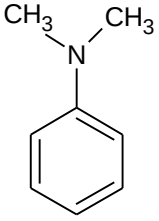
يُعد فينيل الأمين أو أمينو البنزن أبسط الأمينات العطرية ويدعى بالأنيلين:



أنيلين
أمين أولي

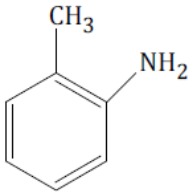


N- متيل أنيلين
أمين ثانوي

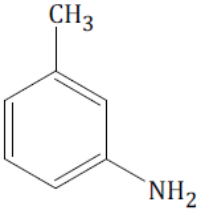


N،*N*- ثنائي متيل أنيلين
أمين ثالثي

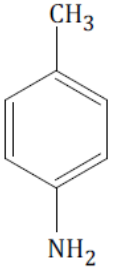
ومن مشتقات الأنيلين التوليدينات الثلاث:



أورتو توليدين

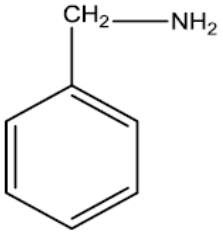


ميتا توليدين



بارا توليدين

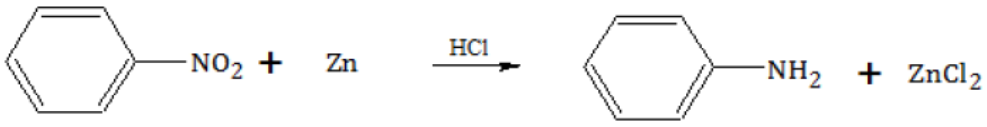
ويطلق اسم بنزيل الأمين على المتصاوغ الرابع الذي يحتوي على مجموعة أمينو في السلسلة الجانبية:



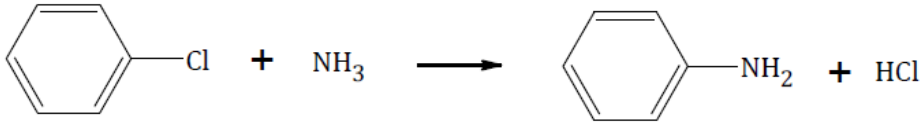
بنزيل - الأمين

طرائق التحضير :

1– بإرجاع مركب نترو البنزن كيميائياً باستخدام الزنك وحمض كلور الماء:

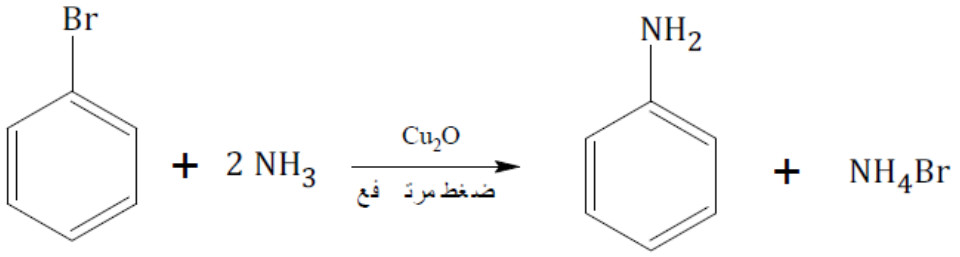


من الصعب الحصول على الأمينات العطرية باستبدال زمرة أمينوبذرة كلور في كلورو البنزن حيث يتطلب الأمر تسخين النشادر وكلورو البنزن تحت ضغط مرتفع.

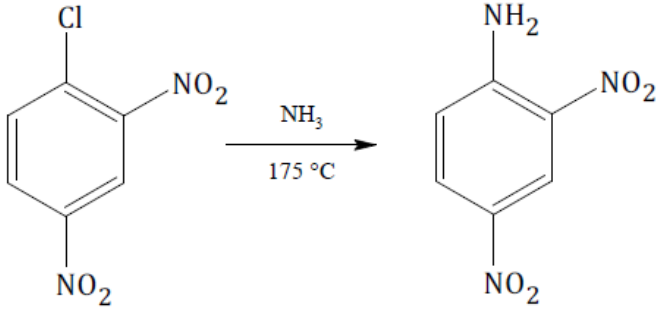


طرائق التحضير:

تتصف الأمينات العطرية بخصائص أساسية ضعيفة فلا يلون عند درجات حرارة مرتفعة وبحضور أملاح النحاس حيث تتشكل الأمينات:

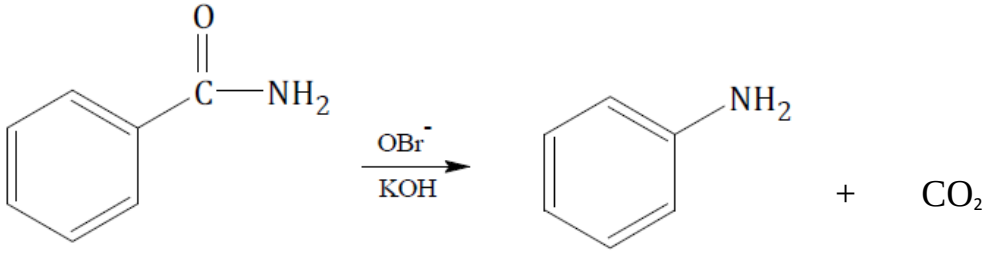


لكن وجود مجموعات ساحبات للالكترونات مثل مجموعة النترو مرتبطة بالحلقة العطرية في الموقعين أورتو وبارا بالنسبة للهالوجين تزيد من نشاط الهاليدات العطرية تجاه تفاعل التبادل النكليوفيلي على الحلقة العطرية وبالتالي الحصول على الأمين الموافق عند التسخين مع النشادر.



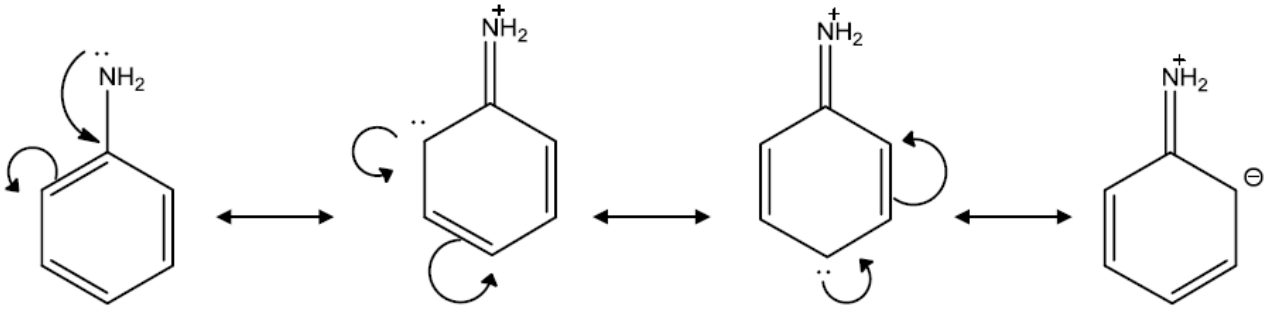
تفاعل خسف هوفمان:

يتفاعل الأميد مع هيبو بروميت OBr^- ليتحول إلى أمين مع نقصان ذرة كربون واحدة عن عدد ذرات الكربون في المركب الأصلي :



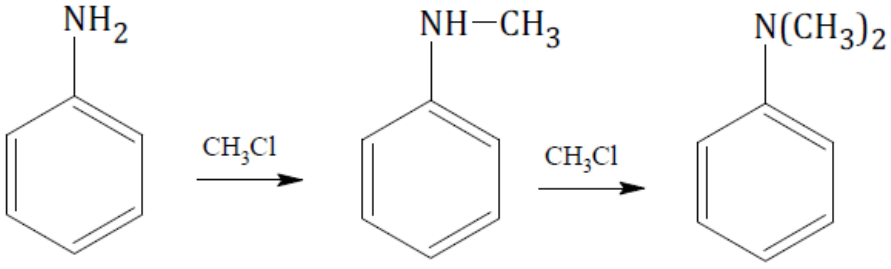
الخصائص الكيميائية :

تتصف الأمينات العطرية بخصائص أساسية ضعيفة فهي لا تلون ورقة عباد الشمس في محاليلها المائية باللون الأزرق وذلك نتيجة دخول الزوج الالكتروني الحر الموجود على النتروجين في الأشكال الطنينية مع الكترونات π في الحلقة العطرية.



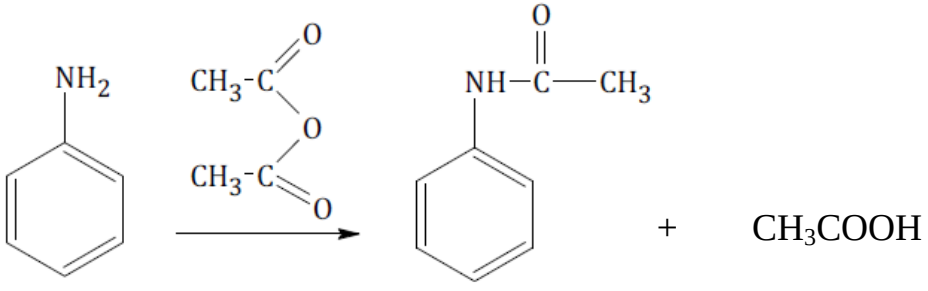
- **التفاعل مع هاليدات الألكيل :**

تتفاعل الأمينات الأولية مع هاليدات الألكيل معطية أمينات ثانوية والتي تتفاعل بدورها مع هاليدات الألكيل لتعطي أمينات ثالثية:



- **التفاعل مع كلوريدات الحموض أو بلا ماء الحموض:**

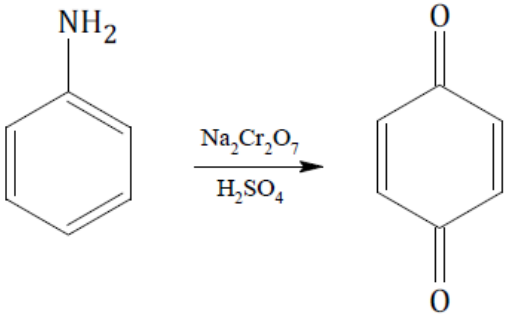
تتفاعل الأمينات العطرية مع بلا ماء الخل معطية الأميدات الموافقة



أست أنيليد

أكسدة الأمينات العطرية :

يتأكسد الأنيلين بواسطة ثنائي كرومات الصوديوم بحضور حمض الكبريت معطياً البنزوكينون.

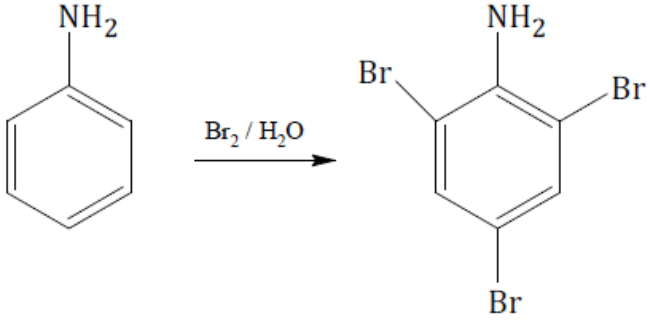


p- بنزوكينون

الاستبدال الالكتروفيلي في الأمينات العطرية :

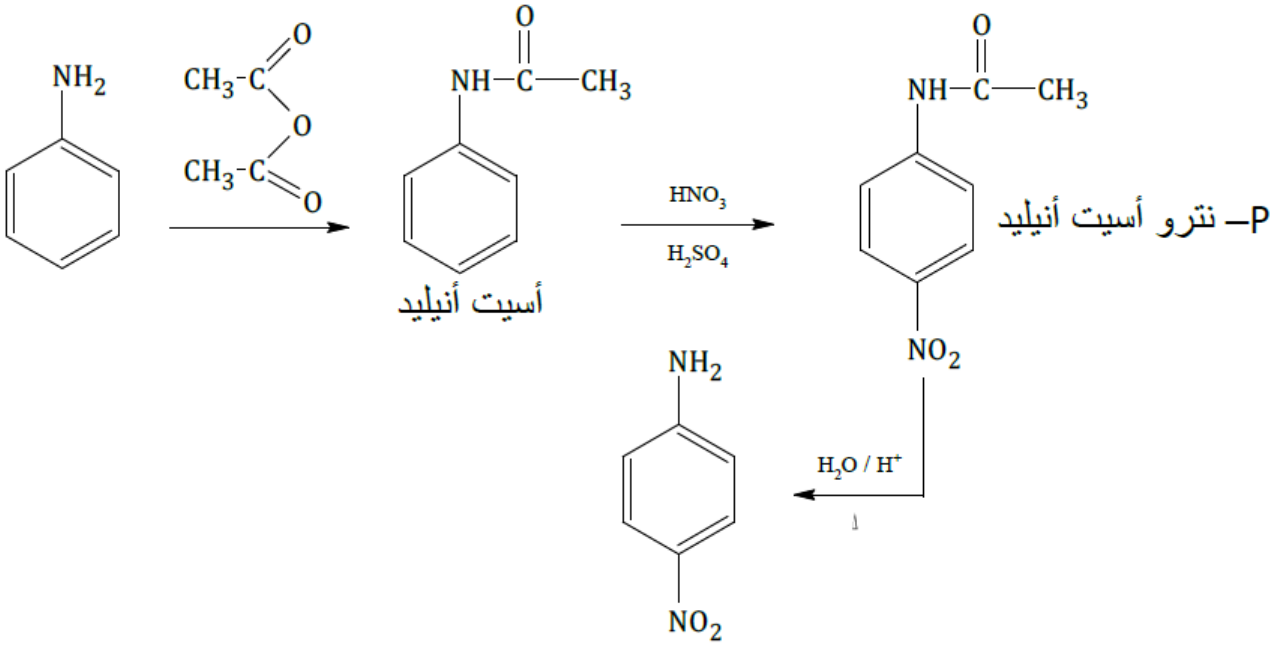
أ) هلجنة الأمينات العطرية:

مجموعة الأمينو منشطة للحلقة العطرية فالأنيلين يتفاعل بسهولة مع البروم دون وسيط ليعطي ثلاثي بروموأنيلين:



ب) نترجة الأمينات العطرية:

يمكن إدخال زمرة نترو إلى الحلقة العطرية للأمينات إلا أنه يفضل تحويلها إلى أميدات حيث أن حمض الآزوت مؤكسداً:



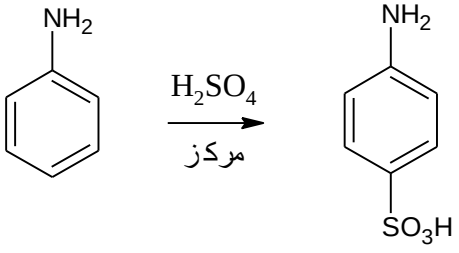
أسيت أنيليد

P– نترو أسيت أنيليد

بارا نترو أنيلين

جـ) سلفنة الأمينات العطرية:

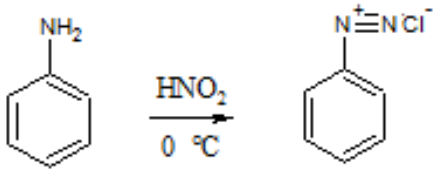
تجري سلفنة الأنيلين بتسخينه عند درجة حرارة مرتفعة نسبياً مع حمض الكبريت المركز حيث يعطي كمنتج رئيس P- حمض سلفانيليك:



حمض السلفانيليك

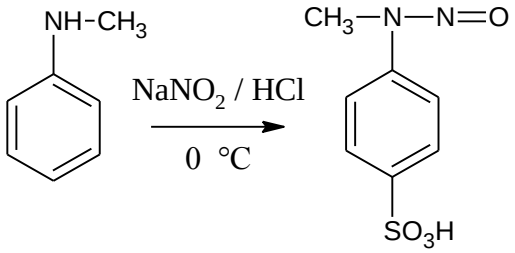
التفاعل مع حمض الآزوتي:

تتفاعل الأمينات العطرية الأولية مع حمض الآزوتي لتعطي أملاح الديازونيوم والتي تملك أهمية كبيرة في الاصطناع العضوي:

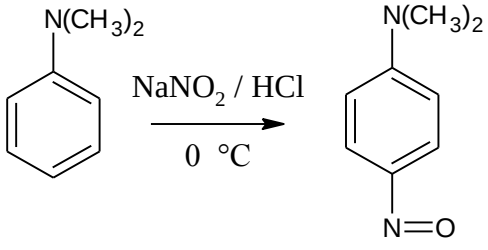


ملح ديازونيوم

حمض الآزوتي مركب غير مستقر لذلك فإنه يحضر عند إجراء التفاعل بمعالجة نتريت الصوديوم بحمض كلور الماء. بينما تعطي الأمينات العطرية الثانوية مع حمض الآزوتي نتروزو ألكيل أنيلين.



أمّا الأمينات العطرية الثالثية فتعطي تفاعل تبادل الكتروفيلي على الحلقة العطرية لينتج بارا نتروزو الأمين العطري.



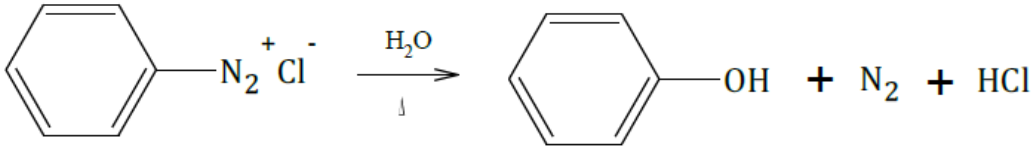
P- نتروزو –*N*،*N*- ثنائي متيل الأنيلين *N*،*N*- ثنائي متيل الأنيلين

أملاح الديازونيوم :

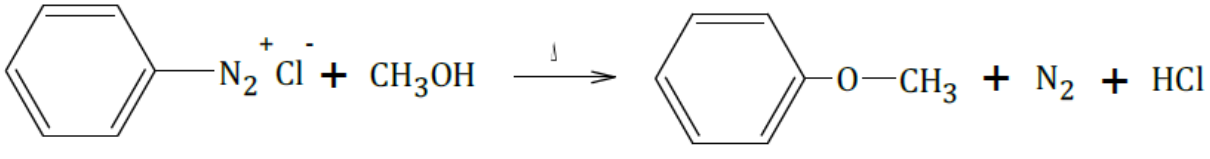
أملاح الديازونيوم غير ثابتة، وفي الحالة الجافة تصبح عرضة للانفجار، وهي سهلة الانحلال ويمكن بواسطة أملاح الديازونيوم تحضير عدد كبير من المركبات، وتجري بعض تفاعلات مركبات الديازو مع انطلاق غاز النتروجين.

تفاعلات مركبات الديازو التي تترافق مع انطلاق النتروجين:

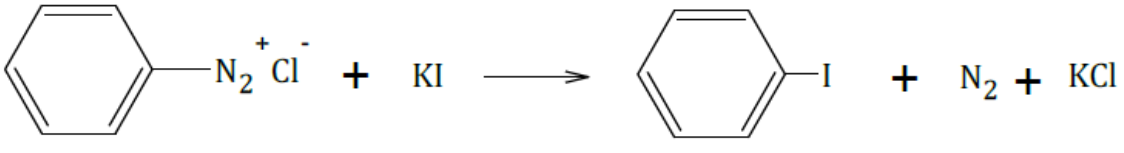
1– يؤدي تسخين المحاليل المائية لأملاح الديازونيوم إلى انفصال N_2 وتتشكّل الفنولات :



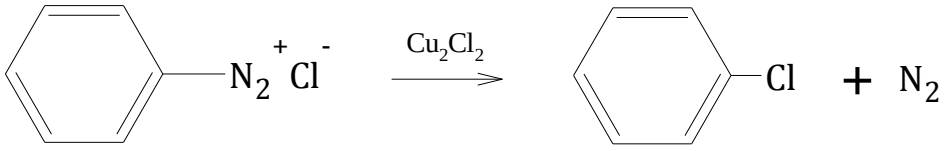
2- عند تسخين مركبات الديازو مع الأغوال تتشكل الإيترات:



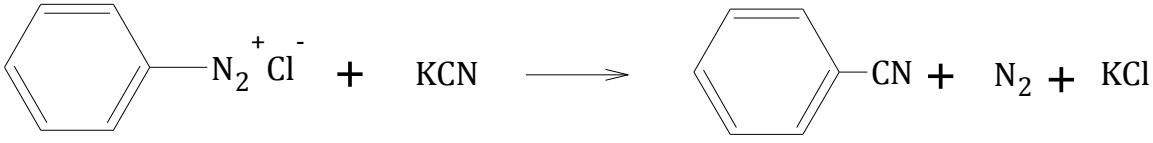
3- يؤدي تسخين محاليل مركبات الديازو مع يوديد البوتاسيوم إلى إدخال اليود في الحلقة العطرية:



4– عند تسخين محاليل كلوريد الديازونيوم بحضور هاليد النحاسي (أو مسحوق النحاس) ينطلق النتروجين ويحل الهالوجين محل مجموعة الديازو .

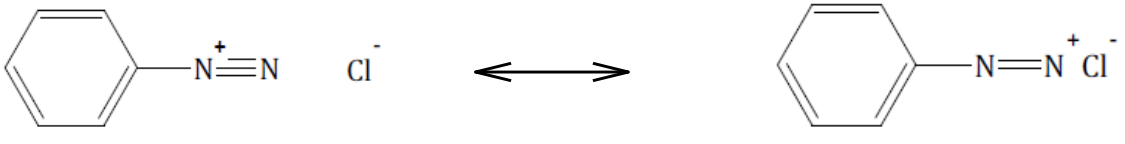


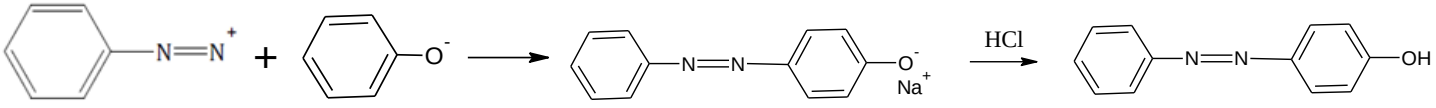
5– تتفاعل أملاح الديازونيوم على شكل محلول مع سيانيد البوتاسيوم وينتج عن ذلك البنزو نتريل .



تفاعلات الازدواج Coupling :

تتفاعل أملاح الديازونيوم مع الفنولات والأمينات العطرية في وسط قلوي عن طريق تفاعل تبادل الكتروفيلي في الحلقة العطرية. تدعى المركبات الناتجة مركبات آزو حيث تحتفظ هذه الأملاح بذرتي نتروجين ويدعى هذا النوع من التفاعلات بالازدواج. تحدث تفاعلات الازدواج مع الحلقات العطرية التي تحتوي زمر مانحة للالكترونات مثل مجموعة - OH و NH_2– أو NHR– أو 'NRR– هذا يدل على أن هذا التفاعل " الازدواج " تفاعل تبادل الكتروفيلي حيث يكون كاتيون الديازونيوم هو العميل الالكتروفيلي ويحدث التفاعل في الموقع بارا بالنسبة لزمرة OH أو NH_2 فإذا كان الموضع بارا مشغولاً فإن التفاعل يتم في الموقع أورتو.



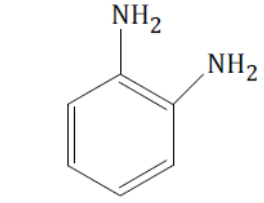


يمكن إجراء التفاعل بين أملاح الديازونيوم والأمينات العطرية أو الفنولات في وسط قلوي أو وسط حمضي ضعيف. ويُجرى التفاعل بحضور هيدروكسيد الصوديوم أو خلات الصوديوم. حيث يعادل هيدروكسيد الصوديوم حمض كلور الماء المتشكل أثناء التفاعل .

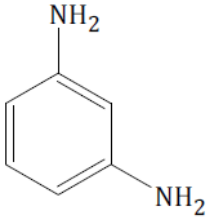
تستخدم أصبغة آزو لصباغة الألياف وتستعمل بعضها لصباغة الجلود. وفي صناعة الطلاء والطباعة. ويستخدم برتقالي الميتيل في الكيمياء التحليلية.

ثنائيات الأمين العطرية

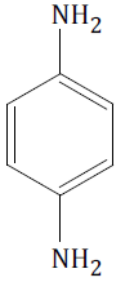
فينلين ثنائيات الأمين :



O– فينلين ثنائي الأمين



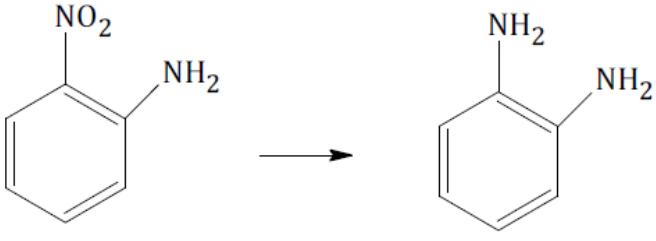
m– فينلين ثنائي الأمين



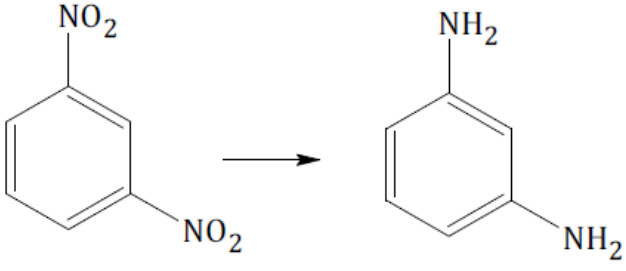
P– فينلين ثنائي الأمين

طرائق التحضير:

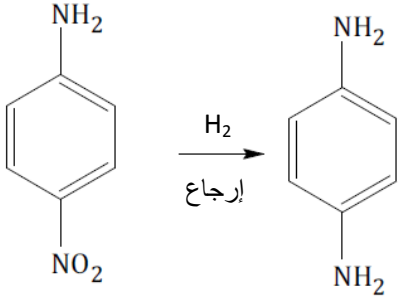
يُحضّر O- فينيلين ثنائي الأمين بإرجاع O- نترو الأنيلين:



يُحضّر m- فينيلين ثنائي الأمين بإرجاع m- ثنائي نترو البنزن:



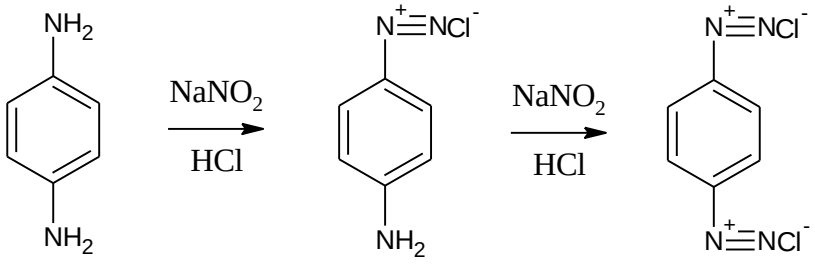
أمّا P- فينيلين ثنائي الأمين من بارا نترو الأنيلين:



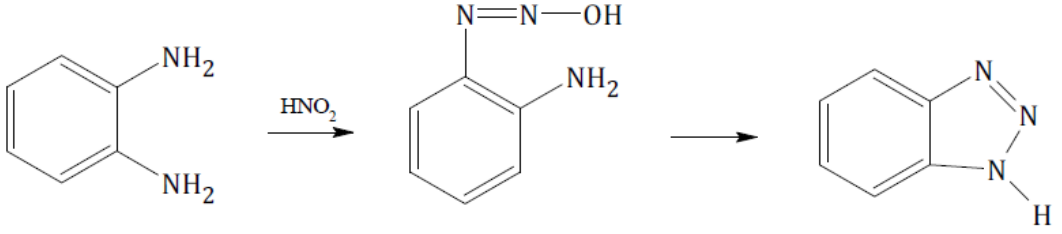
وهي عبارة عن مركبات صلبة غير منحلة في الماء، ضعيفة القلوية وتبدي الخصائص التالية :

1– الديأزة:

يستطيع P– فينلين ثنائي الأمين أن يعطي تفاعل ديأزة على مرحلتين:

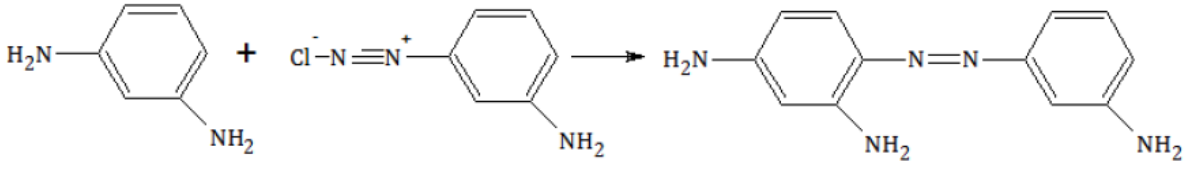


عند معالجة O- فينلين ثنائي الامين بحمض الآزوتي يحدث تحلّق معطياً بنزو تري آزول:



بنزوتريازول

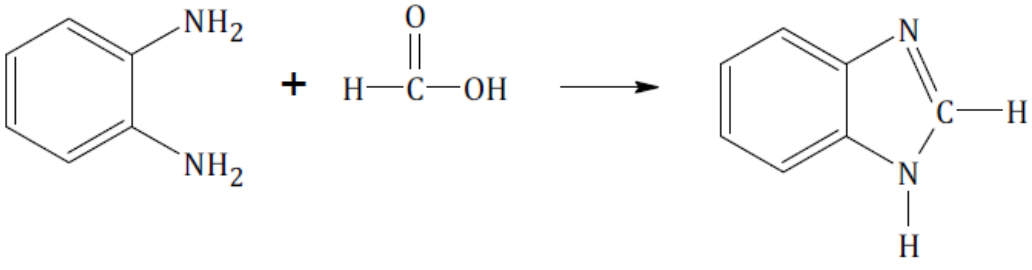
يعاني ميتا فينيلن ثنائي الأمين ديأزة أحادية ثم يتكاثف هذا الجزيء مع جزيء آخر من الأمين:



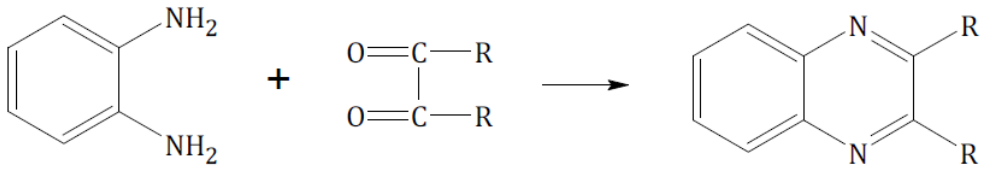
ويستمر التفاعل بوجود زيادة من حمض الآزوتي .

تفاعلات التحلق:

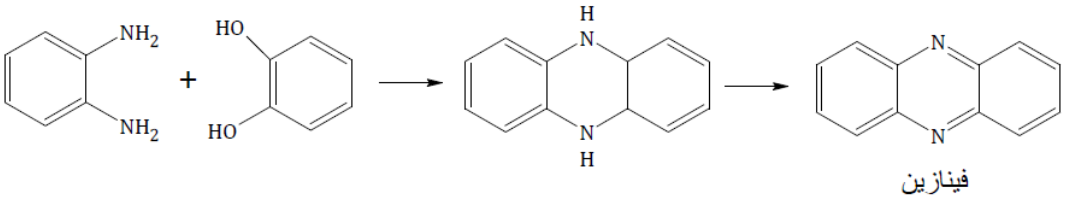
يعطي O– فينلين ثنائي الأمين العديد من منتجات التحلق :



بنز إيميدازول

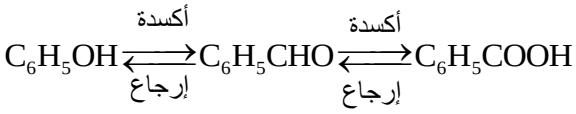


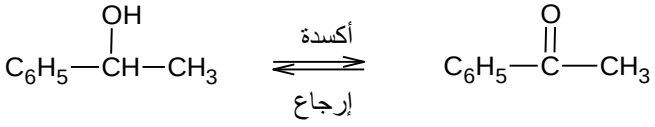
كينوكسالين



فينازين

معادلات الأكسدة والإرجاع:

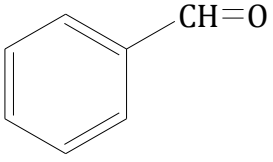




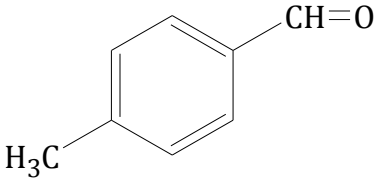
الفصل التاسع
الألدهيدات والكيتونات العطرية
Aromatic Aldehydes and Ketones

الألدهيدات العطرية

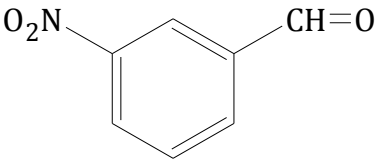
- مركبات ترتبط فيها الزمرة الالدهيدية $CHO-$ مباشرة بالحلقة العطرية:



بنز ألدهيد



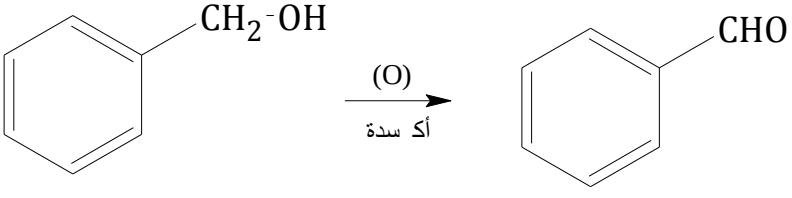
4- متيل بنز ألدهيد



3- نترو بنز ألدهيد

تحضيرها:

- بأكسدة الأغوال الأولية العطرية:



- بحلمهة المركبات ثنائية الهالوجين التوأمية (gem-ثنائي كلورو):

$$C_6H_5 - CHCl_2 \xrightarrow[\text{حلمهة}]{H_2O} C_6H_5CHO + HCl$$

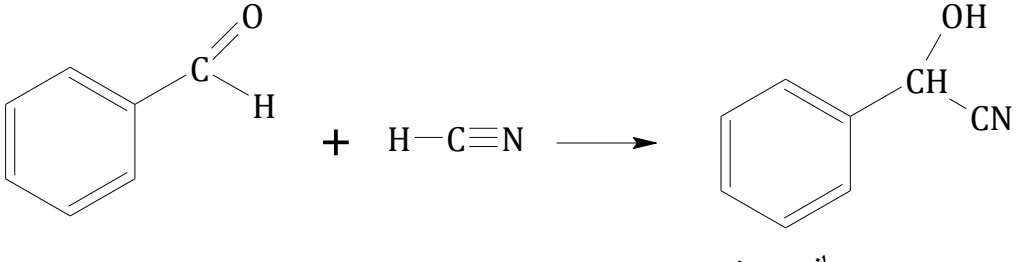
خواصها الفيزيائية:

الألدهيدات العطرية إما سوائل معتدلة أو مواد صلبة رديئة الذوبان في الماء، درجات غليانها أعلى من درجات غليان الألدهيدات الألفاتية البسيطة.

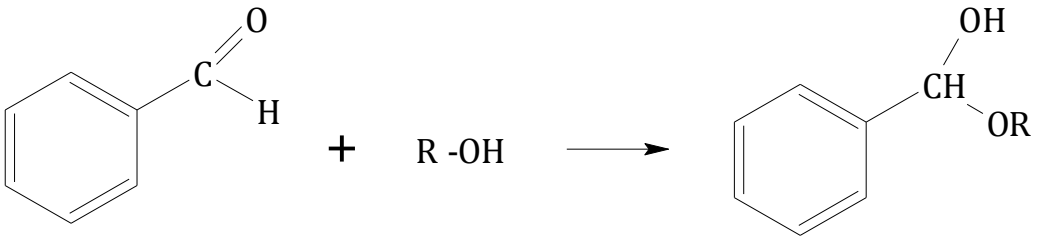
خواصها الكيميائية:

إنّ فعالية زمرة الكربونيل في الألدهيدات العطرية أقل من فعاليتها في الألدهيدات الألفاتية . تقوم الألدهيدات العطرية بمعظم تفاعلات الإضافة والتكاثف، وفيما يلي بعض التفاعلات:

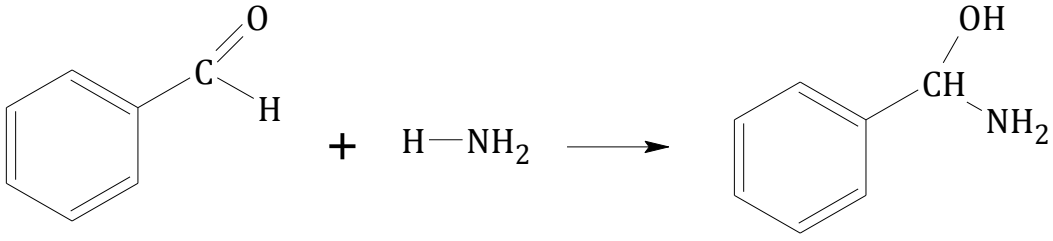
تفاعلات الإضافة:



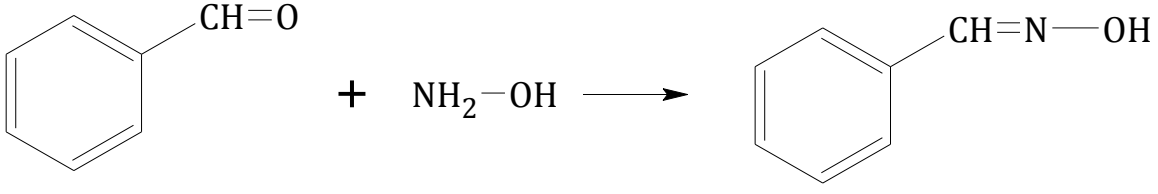
سيانهيدرين



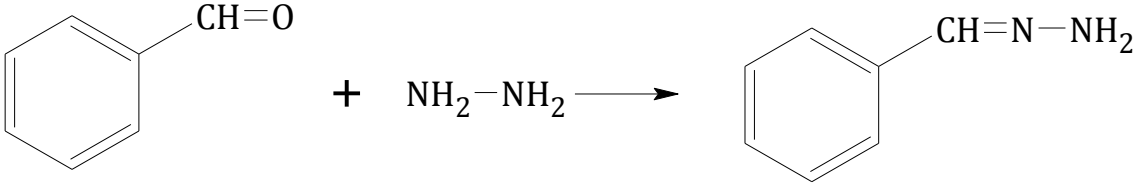
هيمي أسيتال



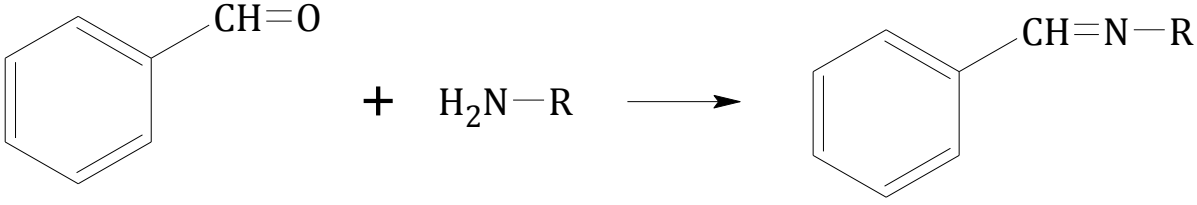
تفاعلات التكاثف:



هيدروكسيل أمين أوكسيم (الألدهيد)



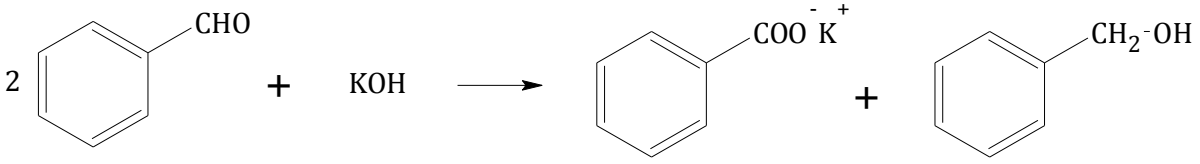
الهيدرازين هيدرازون (الألدهيد)



أمين أولي إيمين (أساس شيف)

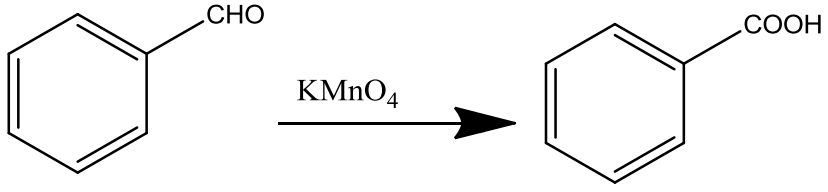
تفاعل كاينزارو:

- لا تحوي الألدهيدات العطرية على هيدروجينات فعالة (α) مرتبطة بذرة الكربون المجاورة للزمرة الكربونية، ولهذا فهي لا تكون متصاوغات إينولية. وهي تقوم في أوساط قلوية قوية بتفاعل كاينزارو حيث يتأكسد جزيء على حساب الآخر، وهكذا يعطي التفاعل جزئياً من الحمض الكربوكسيلي وجزئياً من الغول الأولي:



أكسدتها:

- تتأكسد الألدهيدات العطرية إلى الحموض الكربوكسيلية الموافقة بواسطة المؤكسدات القوية كحمض الآزوت الممد وبرمنغنات البوتاسيوم:



- لا ترجع دوماً محلول فهلنغ أو نترات الفضة النشادرية.

إرجاعها:

يجري إرجاع الألدهيدات العطرية بصورة اعتيادية معطية إما الأغوال أو الفحوم الهيدروجينية الموافقة، وذلك حسب العامل المرجع المستعمل، فعند استعمال هيدريد الليثيوم والألمنيوم $LiAAlH_4$ تتكون الأغوال الموافقة:

$$C_6H_5CHO \xrightarrow{LiAlH_4} C_6H_5CH_2OH$$

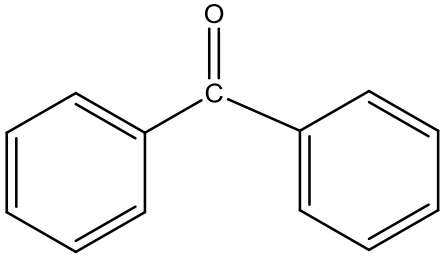
- أمّا إذا استعملت ملغمة الزنك مع حمض كلور الماء كعامل مرجع أدى ذلك إلى تكوين الفحم الهيدروجيني الموافق(إرجاع كليمنسن):

$$C_6H_5CHO \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} C_6H_5CH_3$$

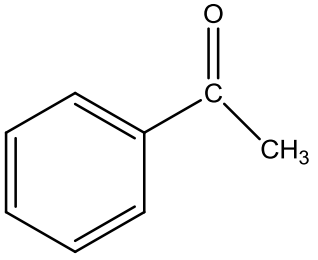
- أما تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي في الحلقة العطرية فتجري في الموضع ميتا بالنسبة للزمرة الألدهيدية

الكيتونات العطرية:

هي مركبات تحتوي على زمرة كربونيل مرتبطة بجذرين أحدهما على الأقل عطري:



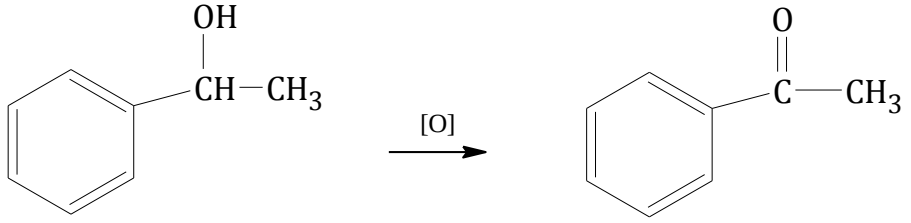
ثنائي فينل كيتون (بنزوفينون)



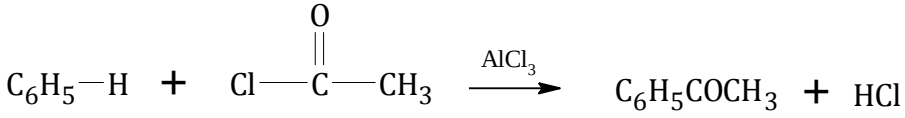
ميتل فينل كيتون (أسيتوفينون)

تحضيرها:

- بأكسدة الأغوال الثانوية الموافقة:

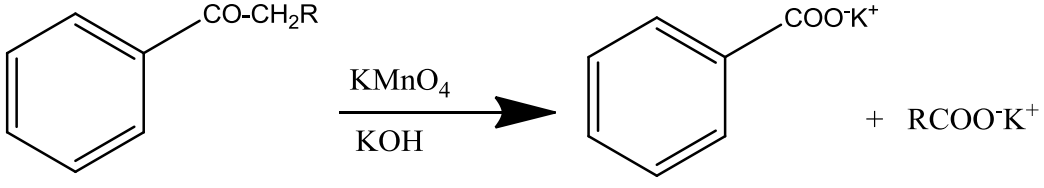


بتفاعل الأسيلة (الأستلة مثلاً) لفريدل-كرافت: وذلك بمعالجة الفحم الهيدروجيني العطري بكلوريد الأسيل (كلوريد الأستيل مثلاً) بوجود حفاز ثلاثي كلوريد الألمنيوم ($AlCl_3$)

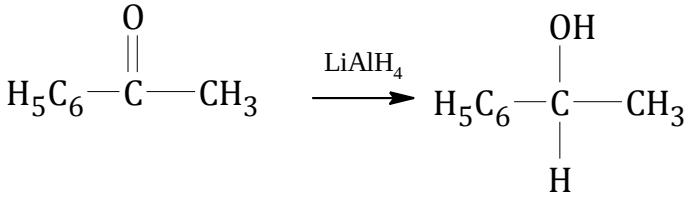


تفاعلاتها:

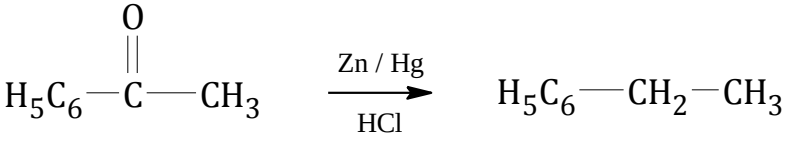
- تفاعلات الإضافة والتكاثف: وتسلك فيها الكيتونات الألكيلية - الأريلية سلوك المركبات الكربونيلية الألفاتية.
- تظهر التوازنات التوتوميرية: في الكيتونات التي تحتوي على ذرات هيدروجين في الموضع α بالنسبة للزمرة الكربونيلية (الهيدروجينات الفعالة).
- تفاعلات الأكسدة : تجري بصعوبة معطية الحموض الكربوكسيلة



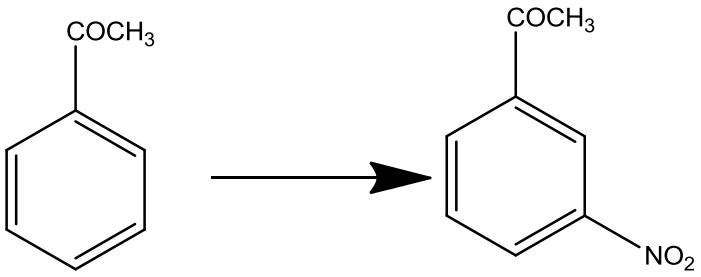
- تفاعلات الإرجاع: تؤدي إلى تكوين الأغوال الثانوية أو الفحوم الهيدروجينية الموافقة وذلك حسب طبيعة العامل المرجع .
- إرجاعها ب $LiAlH_4$:



- إرجاعها بملغمة الزنك مع HCl إلى الفحم الهيدروجيني الموافق:



- تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي : وتتم في الموضع – ميتا بالنسبة للزمرة الكربونيلية لأن زمرة الأسيل ساحبة للالكترونات.



- أما الكيتونات ثنائية الأريل فعلى الرغم أنها أقل فعالية من الكيتونات ثنائية الألكيل فأنها تقوم بتفاعلات الزمرة الكربونيلية المتوقعة.

الفصل الحادي عشر

المركبات الكربونيلية متعددة الوظائف

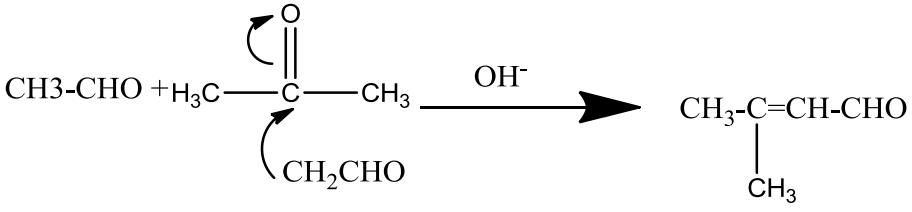
الألدهيدات والكيتونات غير المشبعة:

تحوي هذه المركبات وظيفة كربونيلية ورابطة مضاعفة في آن واحد.

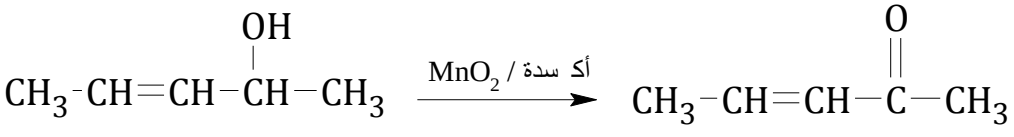
تحضيرها:

1- بالتكاثف الألدولي أو الكيتوني:

$$CH_3CHO + CH_3CHO \xrightarrow[\text{أساس}]{OH^-} CH_3 - CH = CH - CHO$$



2- بأكسدة الأغوال الاتيلينية:

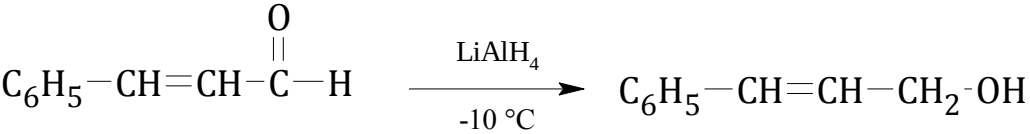


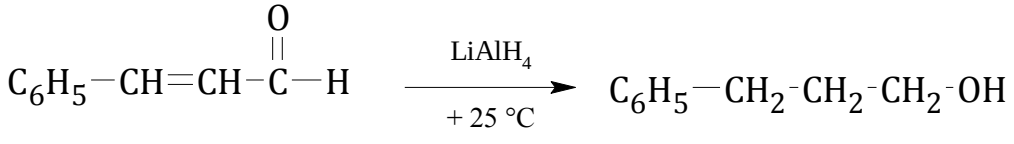
الخواص الفيزيائية:

- مركبات صلبة أوسائلة لها رائحة عطرية مميزة كما في ألدهيد القرفة.

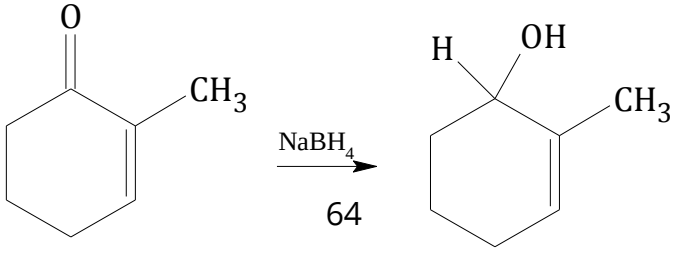
الخواص الكيميائية:

1- تفاعلات الارجاع: يمكن إرجاع الوظيفة الكربونيلية وحدها أو كلتا الوظيفيتين بـ $LiAlH_4$ حسب شروط التفاعل:

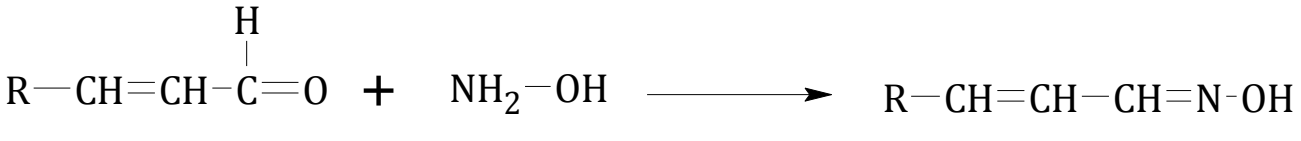




2- ارجاع زمرة الكربونيل لوحدها: باستعمال بورو هيدريد الصوديوم:



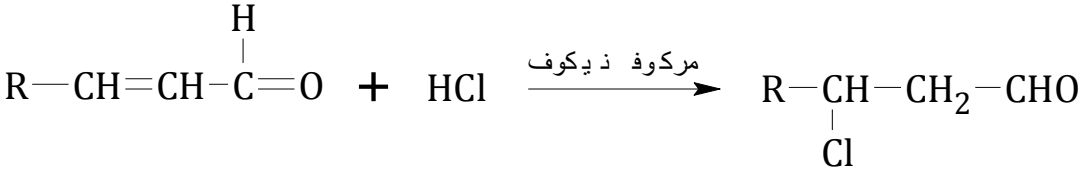
3- تفاعلات الزمرة الكربونيلية:



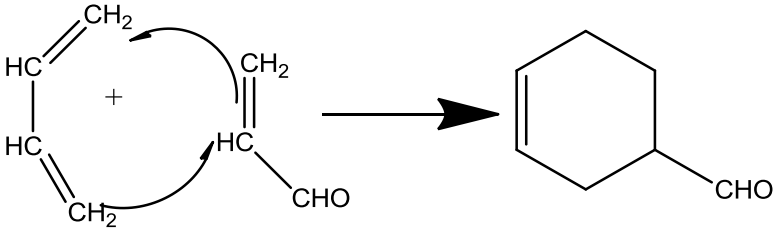
أوكسيم

إيمين (أساس شيف)

4- تفاعلات الرابطة المضاعفة:



5- التفاعلات الناتجة عن اجتماع الوظيفيتين معاً (تفاعل ديلز-ألدر):



ثنائيات الكربونيل

آ- ثنائيات الكربونيل ألفا

الغليوكسال

يعطي الغليوكسال $OHC-CHO$ في وسط قلوي (تفاعل كانيزارو) لعدم احتوائه على ذرات هيدروجين فعالة α مؤدياً إلى حمض غليكوليك، حيث تتأكسد إحدى الزمرتين الألدهيديتين وتُرجع الأخرى.

$$OHC-CHO \xrightarrow{OH^-} HOH_2C-COOH$$

البنزيل $C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$

- **تحضيره:** بأكسدة البزوئين:

$$\underset{\text{بنزوئين}}{C_6H_5-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5} \xrightarrow[\text{المركز}]{HNO_3} C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

- أهم تفاعلات البنزيل إعادة الترتيب البنزيلية في وسط قلوي:

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow{OH^-} C_6H_5-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}-COOH$$

ب- ثنائيات الكربونيل بيتا

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5$$

- **تحضيرها:** يمكن تحضير الكثير من ثنائيات الكربونيل بيتا بتكاثف كلايزن وأبسط مثال على ذلك التكاثف الذاتي لأسيتات الإتيل مع بعضها:

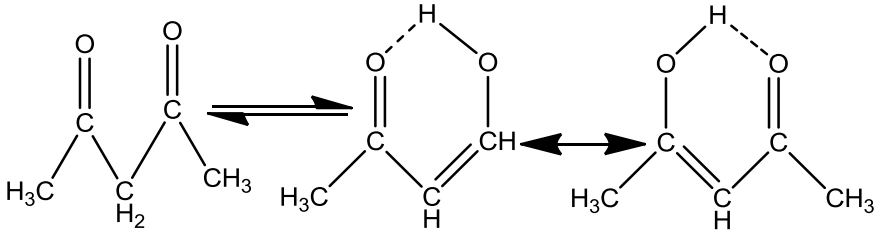
$$2\ CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5 \xrightarrow{OH^-} 2\ CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5$$

- ويشبه هذا التفاعل من حيث آليته التكاثف الألدولي.

الخواص الكيميائية

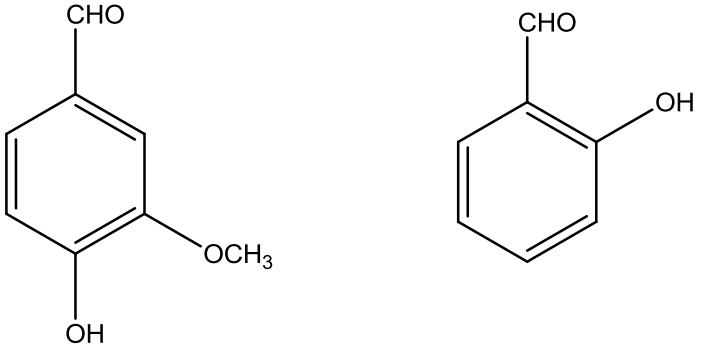
- **التصاوغ النزوحي** الكيتوني- الإينولي:

إنّ الإينول الناتج عن ثنائيات الكيتون بيتا ثابت بسبب تكون الرابطة الهيدروجينية ، ويمكن إبدال الهيدروجين بين الزمرتين بألكيل بسهولة حيث يمتاز هذا الهيدروجين بزلوقية كبيرة، حيث أنّ الإيون السالب المتشكل بعد انطلاق البروتون ثابت بفعل الطنين:



الألدهيدات الفينولية:

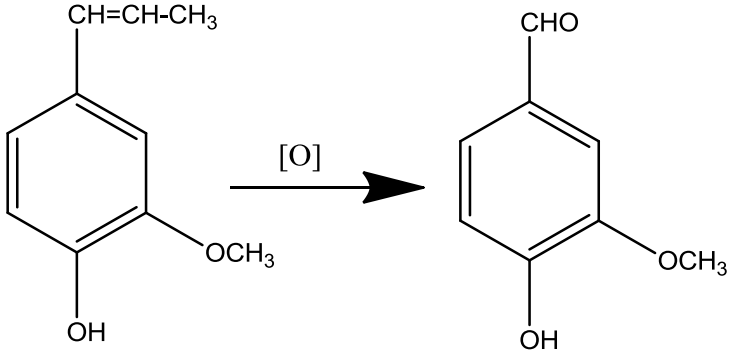
توجد بعض الألدهيدات الفينولية في الطبيعة مثل ألدهيد الصفصاف (ساليسيل ألدهيد) والفانيلين:



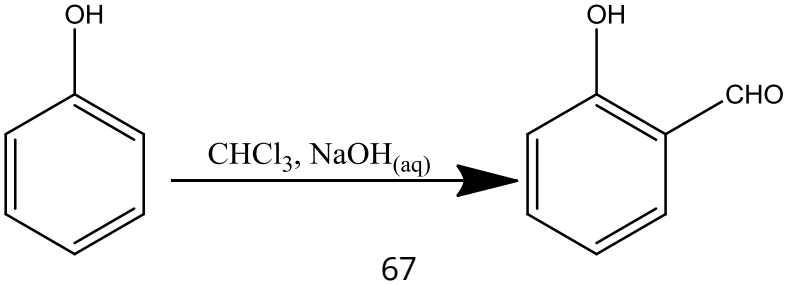
ألدهيد الصفصاف بارا- فانيلين

تحضيرها:

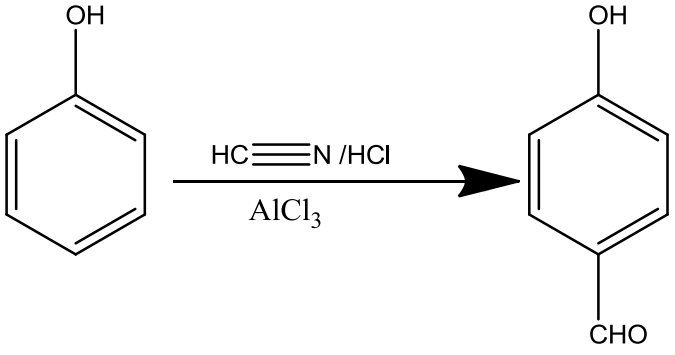
1- بأكسدة الفينولات: التي تحمل سلسلة كربونية غير مشبعة، وبهذه الطريقة يمكن تحضير بارا الفانيلين بدءً من إيزوجينول:



2- تفاعل رايمر- تيمان: يؤدي تسخين الفينول مع الكلوروفورم ومحلول هيدروكسيد الصوديوم إلى إدخال الوظيفة الألدهيدية في الموضعين اورتو وبارا بالنسبة للزمرة الفينولية.

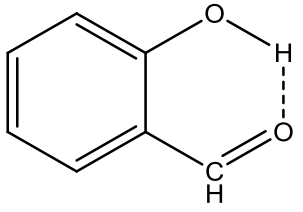


3- تفاعل غاتيرمان: يمكن إدخال الزمرة الألدهيدية إلى الفينول بتأثير حمض سيان الماء وحمض كلور الماء بوجود أحد حموض لويس ($AlCl_3$مثلاً):

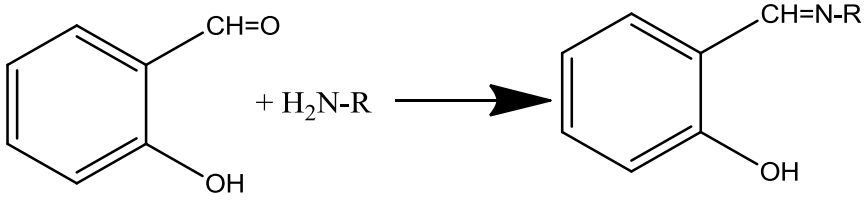


الخاصيات الكيميائية

1- يتميز ألدهيد الصفصاف (ساليسيل ألدهيد) بوجود رابطة هيدروجينية داخل الجزيئ تسمح بجرفه ببخار الماء

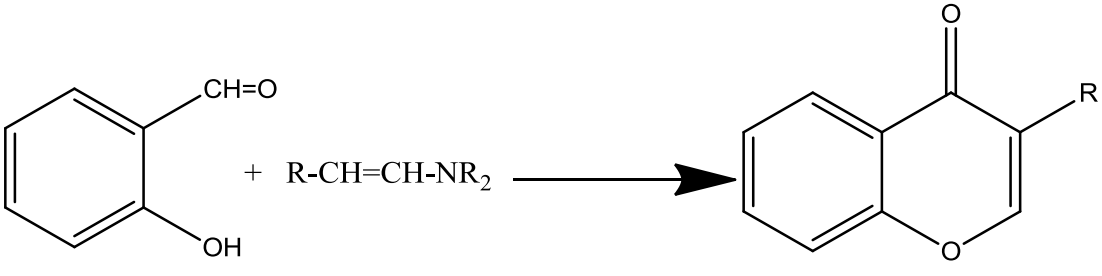


2- يتفاعل ألدهيد الصفصاف مع الأمين الأولي معطياً إيمين (أساس شيف)



أساس شيف (إيمين)

3- يتفاعل ألدهيد الصفصاف مع الاينامين معطياً نواة الكرومون الهامة في الصناعة الدوائية.

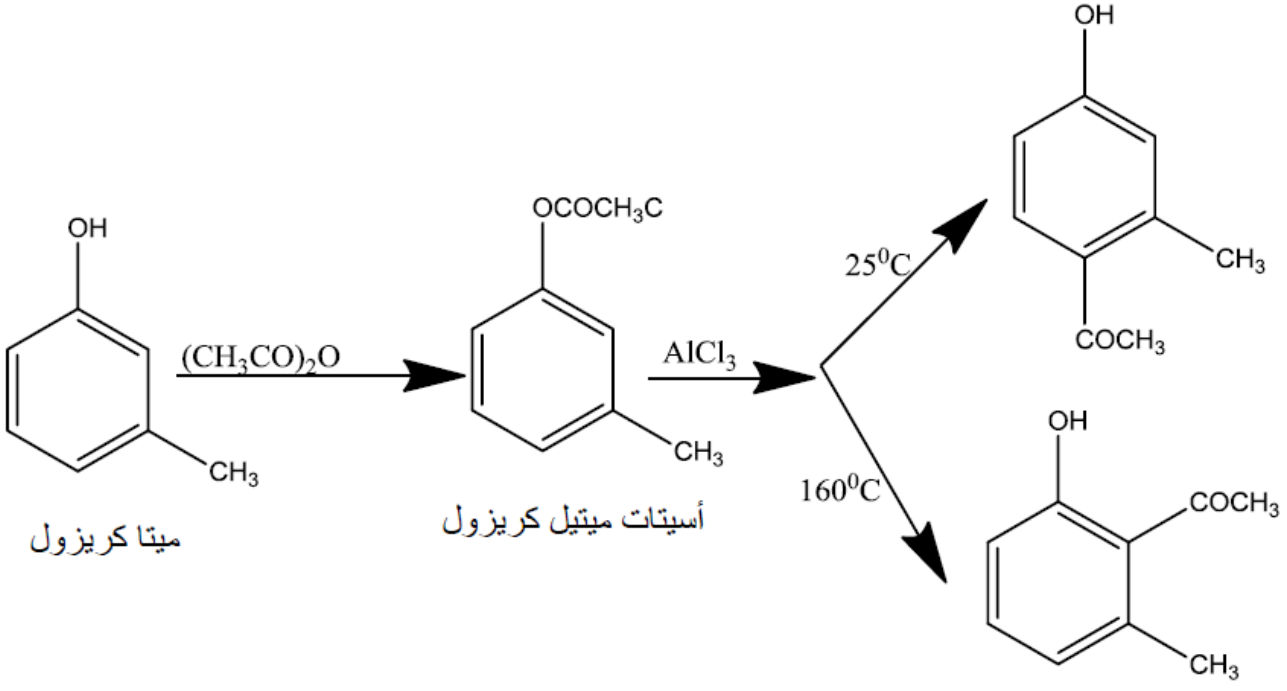


الكرومون

الكيتونات الفينولية:

تحضيرها:

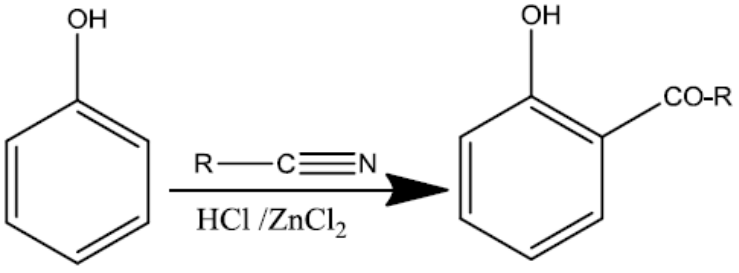
1- يمكن تحضير الكيتونات الفينولية بإعادة ترتيب فريس، تعاني استرات الفينول في الوسط الحمضي إعادة ترتيب فريس.



ميتا كريزول

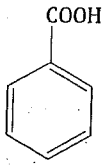
أسيتات ميتيل كريزول

2- تفاعل غايترمان – غوش يتم بتفاعل الفنول مع النتريلات $R-C\equiv N$ وحمض كلور الماء بوجود أحد حموض لويس:

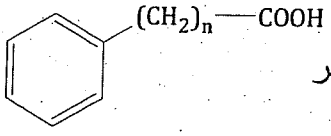


الفصل العاشر
الحموض الكربوكسيلية العطريّة

1- حمض البنزوئيك:

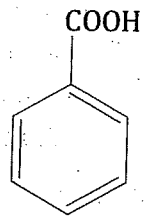


يُصادف حمض البنزوئيك في بعض الراتنجات، حيث يكون ارتباط زمرة الهيدروكسيل بالحلقة العطريّة مباشرة، حيث يكون ارتباط زمرة الكربوكسيل غير مباشر

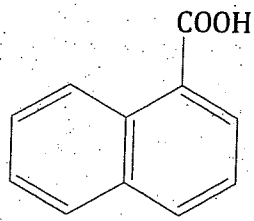


إلّا أنّ الحموض الكربوكسيليّة من النمط الأوّل هي الأكثر أهميّة.

التسمية:



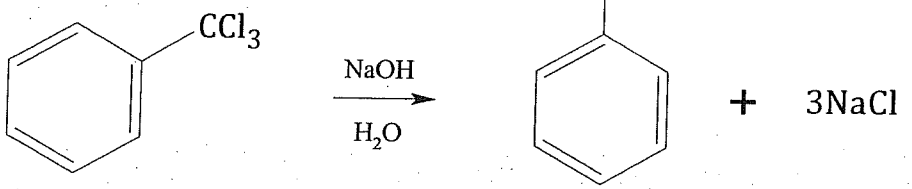
حمض البنزوئيك



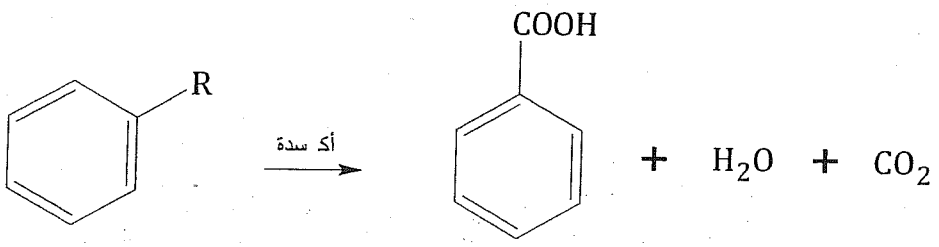
نفتالين -1- كربوكسيليك

طرائق التحضير:

نحصل على حمض البنزوئيك صناعيّاً من التولوين، حيث تتم كلورة التولوين باستبدال ثلاث ذرات كلور بذرات الهيدروجين في زمرة المتيل فنحصل على فنيل ثلاثي كلورو المتان، وبحلمهة المنتج في وسط قلوي مائي نحصل على حمض البنزوئيك.

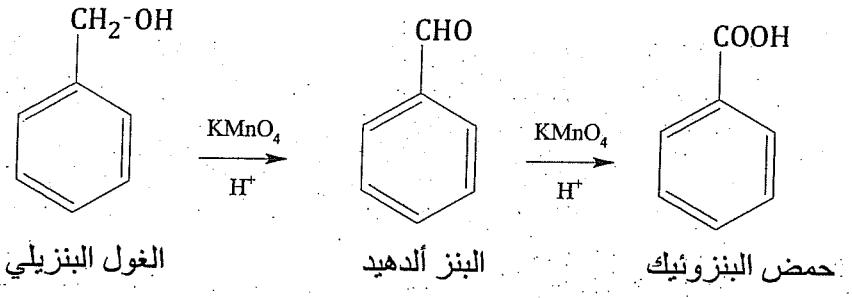


كما يمكن تحضير حمض البنزوئيك بأكسدة الفحوم الهيدروجينيّة العطريّة التي تحتوي على سلسلة جانبيّة:



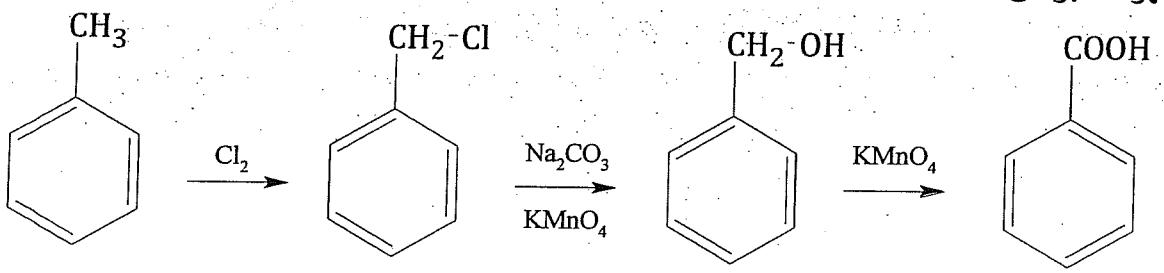
بأكسدة الأغوال والألدهيدات العطريّة:

يمكن أكسدة الغول البنزيلي أو البنز ألدهيد للحصول على الحمض العطري الموافق باستخدام فوق المنغنات $KMnO_4$ في حمض الكبريت.



الغول البنزيلي — البنز ألدهيد — حمض البنزوئيك

ويُفضّل أحياناً أن تجري عمليّة الأكسدة بعد هلجنة السلسلة الجانبيّة حيث يتشكّل أثناء تحضير الغول البنزيلي الذي يجري أكسدته بسهولة أكبر من أكسدة السلسلة الجانبيّة.

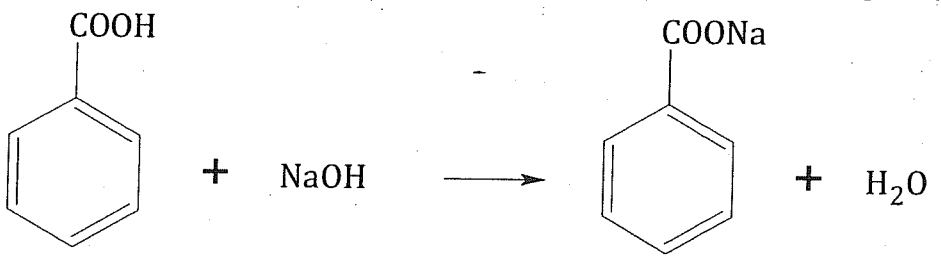


الخصائص الفيزيائيّة:

حمض البنزوئيك يوجد على شكل بلورات تنصهر عند الدرجة 122 °C ويتسامى بسهولة معطياً بلّورات بيضاء. وحمض البنزوئيك ضعيف الانحلال بالماء البارد، ولكن بتسخين الماء تزداد قابليّة الانحلال، يُعد حمض البنزوئيك أشد حموضة من حمض الخل.

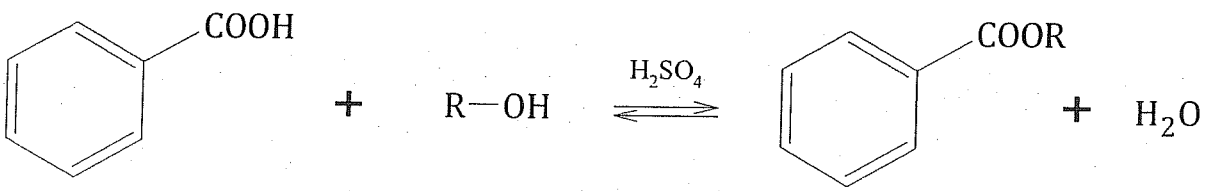
الخصائص الكيميائيّة:

يتفاعل حمض البنزوئيك مع الصود الكاوي مشكّلاً بنزوات الصوديوم سهلة الانحلال في الماء لهذا ينحل حمض البنزوئيك في المحاليل القلويّة:



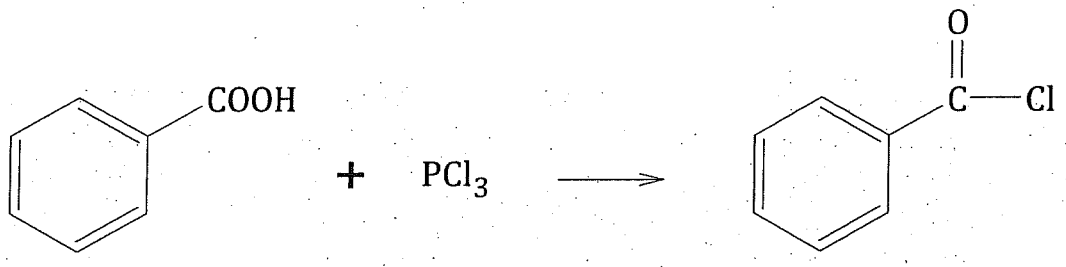
تشكّل الأستر:

يتفاعل حمض البنزوئيك مع الأغوال معطياً أسترات بحضور حمض الكبريت المركّز:



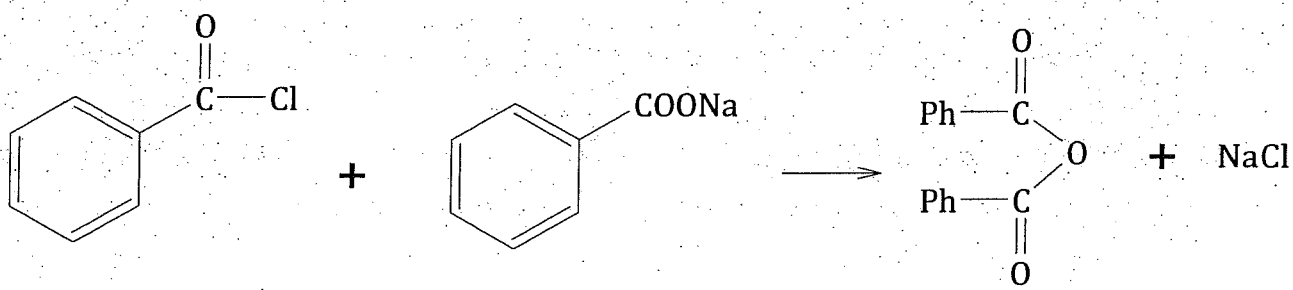
تشكّل كلوريد البنزوئيل:

عند معالجة حمض البنزوئيك بـ PCl_3 نحصل على كلوريد البنزوئيل:

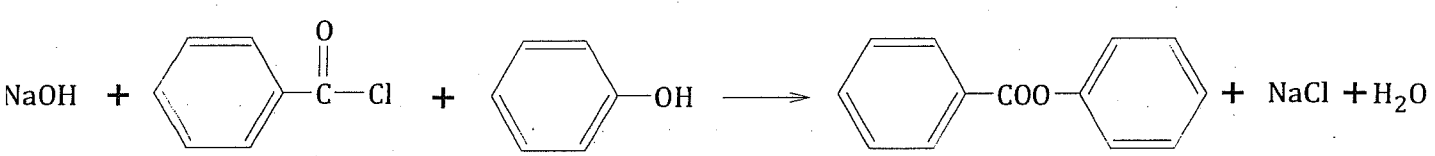


تشكّل بلا ماء البنزوئيك:

وعند معالجة كلوريد البنزوئيل ببنزوات الصوديوم نحصل على بلا ماء البنزوئيك:

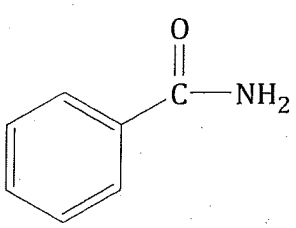


يدخل كلوريد البنزوئيل بسهولة في التفاعلات الخاصّة بكلوريدات الحموض إلّا أنّه أقل فعاليّة من كلوريد الأستيل. ويُستخدم كلوريد البنزوئيل في إدخال مجموعة البنزوئيل في جزيئات الأمينات والفنولات والأغوال، فعند معالجة كلوريد البنزوئيل مع محلول قلوي للفنول تتشكّل بسهولة بنزوات الفنيل.

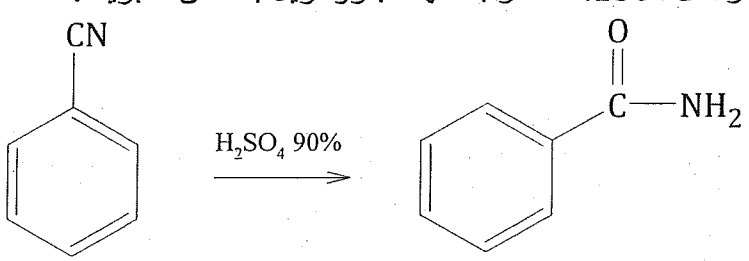


يُستخدم حمض البنزوئيك على أنّه مادة حافظة.

2- البنز أميد:

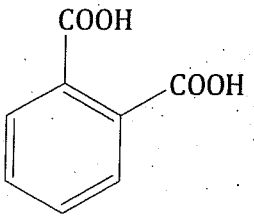


مادة بلوريّة، درجة انصهارها 130 °C. تُحضّر بحلمهة البنزونتريل بحمض الكبريت:



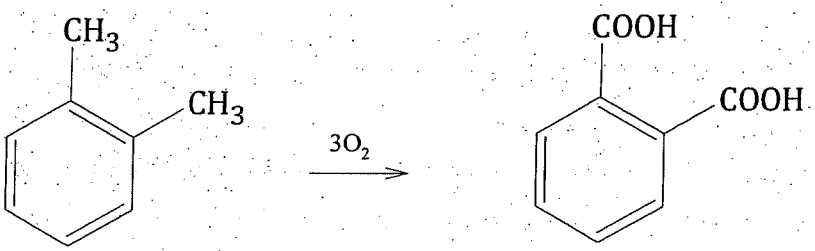
الحموض ثنائيّة الكربوكسيل العطريّة

هناك ثلاثة حموض ثنائيّة معروفة مشتقّة من البنزن:

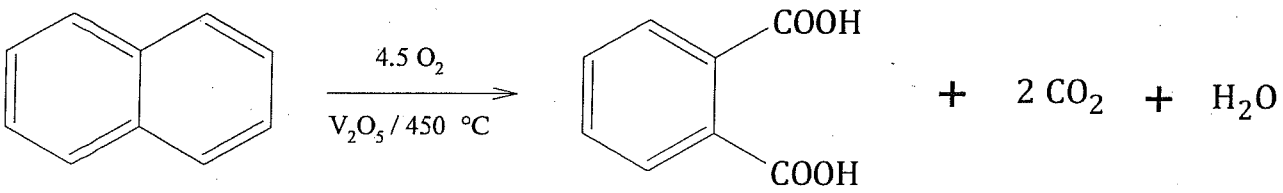


حمض الفتاليك أو حمض O- فتاليك

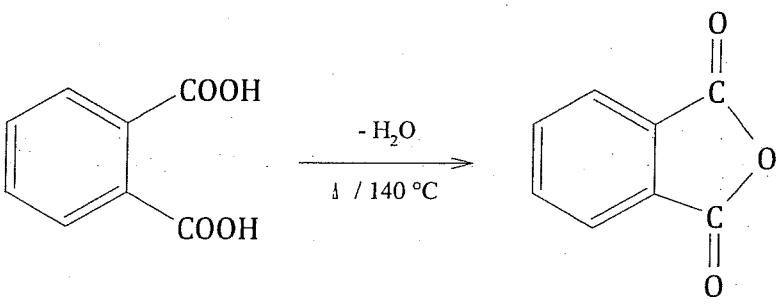
يُحضّر من أكسدة أورتو كزيلين:



تؤدي أكسدة النفتالين بالهواء بحضور V_2O_5 وعند الدرجة 450 °C إلى تشكّل حمض الفتاليك:

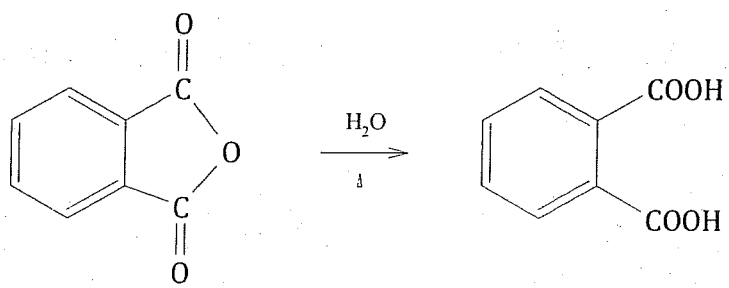


عند تسخين حمض الفتاليك فإنّه يتبلمه معطياً بلا ماء الفتاليك، ممّا يميّزه عن المتماكبن ميتا وبارا:

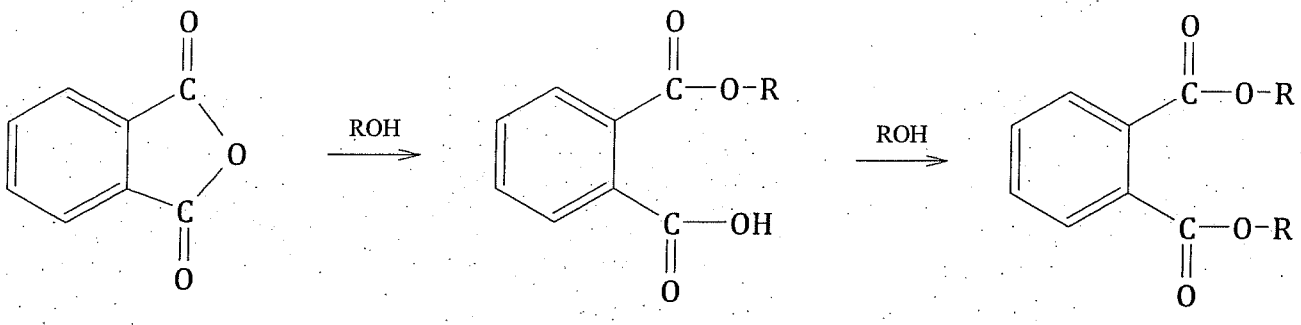


الخصائص الكيميائيّة لبلا ماء الحمض:

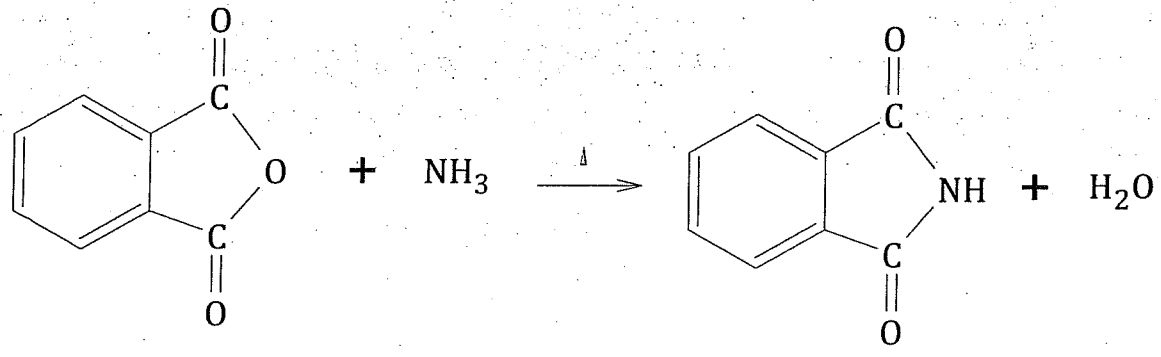
فالماء يعطي عند التسخين إلى درجة الغليان:



بينما تعطي الأغوال أسترات أحاديّة وثنائيّة بحضور زيادة من الغول:



ويتفاعل بلا ماء الفتاليك على الساخن مع النشادر حيث يجري تفاعل تبادل يتبعه تفاعل بلمهة معطياً فتاليميد:

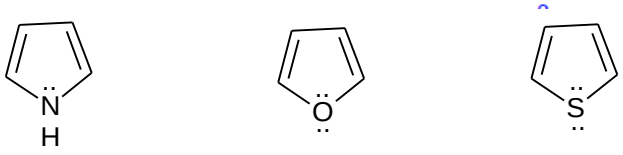


الفصل الحادي عشر
الحلقات غير المتجانسة العطرية

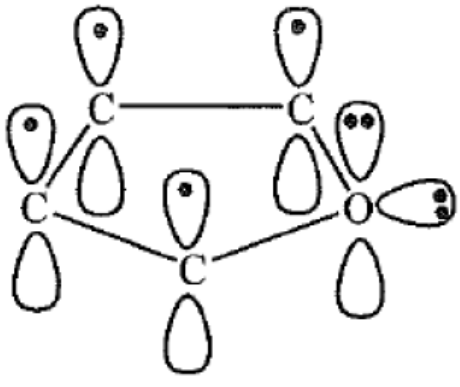
الحلقات غير المتجانسة الخماسية العطرية

البيرول والفوران والتيوفن:

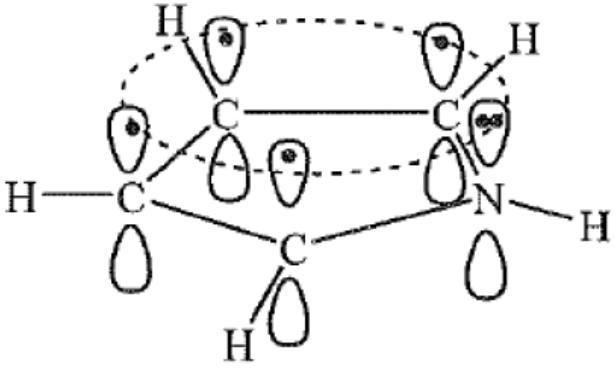
وهي حلقات غير متجانسة خماسية، تحتوي كل منها على ثلاثة أزواج من الإلكترونات π اثنان من هذه الأزواج يشكلان رابطتينπأما الزوج الثالث فهو زوج إلكتروني على الذرة غير المتجانسة. يحوي كل من الفوران والتيوفين زوجاً الكترونياً ثانياً لا يشارك في السحابة الالكترونية π هذا الزوج الالكتروني يشغل المدار SP^2 وهو يقع في مستوى الحلقة. أما الزوج الالكتروني الذي يشكل السداسية الالكترونية 6πe فهو عمودي على مستوى الحلقة، ويعد البيرول والفوران والتيوفن مركبات عطرية لأنها مستوية، وكل ذرة كربون في الحلقة تملك مداراً P، كما تملك السحابة الالكترونيةπ ثلاثة أزواج من الالكتروناتπ



البيرول الفوران التيوفين



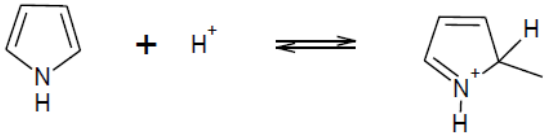
البنية المدارية الالكترونية للفوران



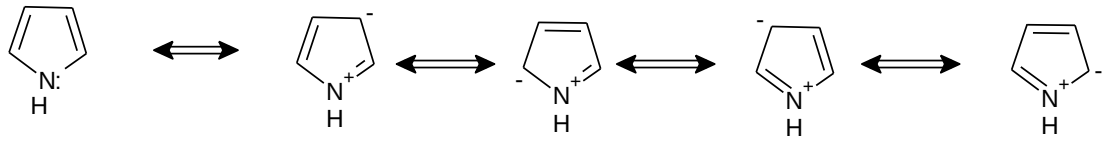
البنية المدارية الالكترونية للبيرول

تُرقم الحلقات غير المتجانسة الخماسية العطرية بدءً من الذرة غير المتجانسة التي تأخذ الرقم (1)، أما الموقع المجاور فيأخذ الرقم (2) أو α، أما الموقع ما بعد المجاور فيأخذ الرقم (3) أو β

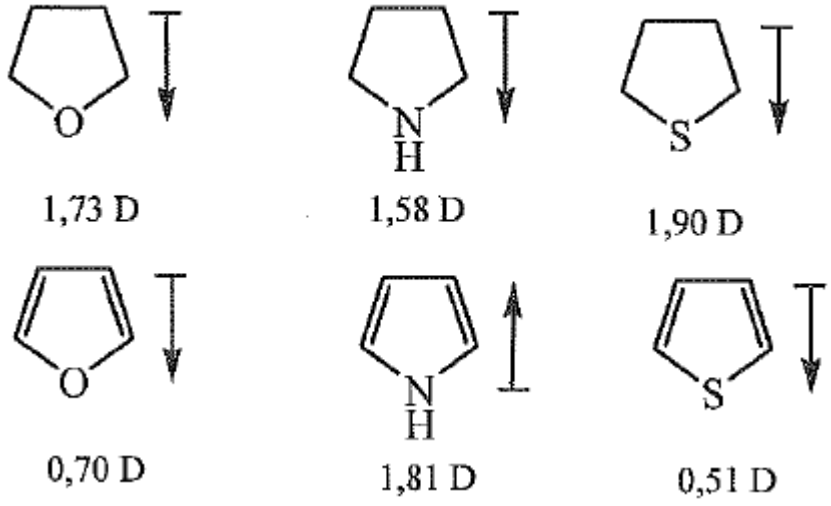
البيرول أساس ضعيف جداً، لأن الزوج الالكتروني الحر عند ذرة الآزوت يشارك في السحابة الالكترونية 6πe. مما يضعف من قدرته على الارتباط ببروتون، تبلغ قيمة PK_a للحمض المرافق له 0.4 إن قيمة PK_a هذه توافق الحمض المرافق الذي تحدث فيه البرتنة. وغالباً ما يتم ذلك عند ذرات كربون الحلقة أكثر ما تحدث عند ذرة الآزوت.



يمكن التعبير الخاصية العطرية لهذه الحلقات بالصيغ الطنينية التي تُظهر بأنّ الزوج الالكتروني عند الذرة غير المتجانسة يُشارك بعدم التموضع حول ذرات الحلقة.



ويمكن التأكد من عدم انزياح زوج الالكترونات بعيداً عن الذرة غير المتجانسة من مقارنة عزوم استقطاب هذه المركبات الحلقية غير المتجانسة العطرية مع أقرانها غير العطرية.



في المركبات المشبعة تكون الذرة غير المتجانسة عند النهاية السالبة لعزوم الاستقطاب، بينما في الحلقات غير المتجانسة العطرية يتعاكس عزم الاستقطاب π مع عزم الاستقطاب ó، وفي النتيجة نجد عزم الاستقطاب لكل من الفوران والتيوفين يتناقص، أما في البيرول فإن العزم π يكون أكبر من العزم ó ويكون اتجاه عزم الاستقطاب الصافي معاكساً لاتجاه عزم الاستقطاب في قرينه المشبع.

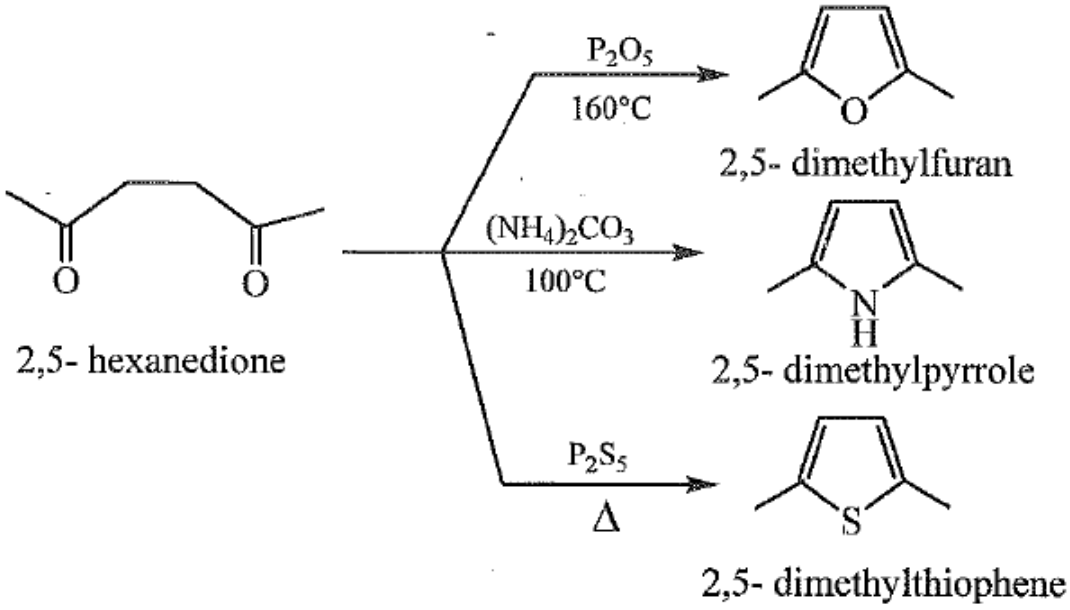
يمكن حساب طاقات الطنين للفوران والبيرول والتيوفين من تعيين حرارة احتراق هذه المركبات. وقد وجد أن طاقات ثبات هذه المركبات مرتفعة وإن كانت أقل بصورة محسوسة مما هي عليه في البنزن، و يتضمن الجدول الآتي طاقات الطنين لهذه المركبات:

المركب	طاقة الطنين (K cal/mol)
البنزن	36
التيوفن	28,7
البيرول	21,2
الفوران	15,8

واستناداً إلى هذا الجدول يمكن ترتيب الخاصية العطرية لهذه المركبات على النحو التالي:

البنزن> التيوفين>البيرول>الفوران

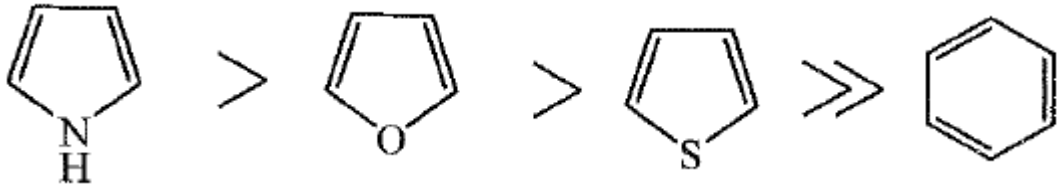
اصطناع الفورانات والبيرولات وفق اصطناع بال – كنور:



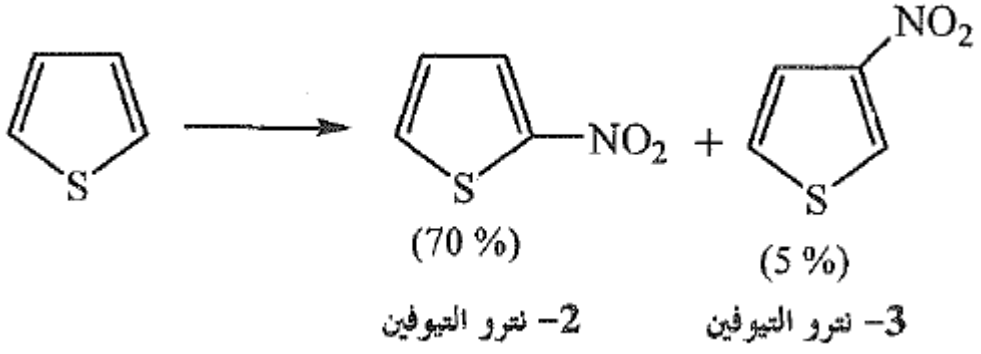
ووفق هذا الاصطناع يسخن مركب 4,1– ثنائي الكربونيل مع كاشف نازع للماء مثل P_2O_5أو مع الأمونيا أو مع سلفيد لا عضوي فينتج الفوران أو البيرول أو التيوفين على الترتيب.

تفاعلاتها:

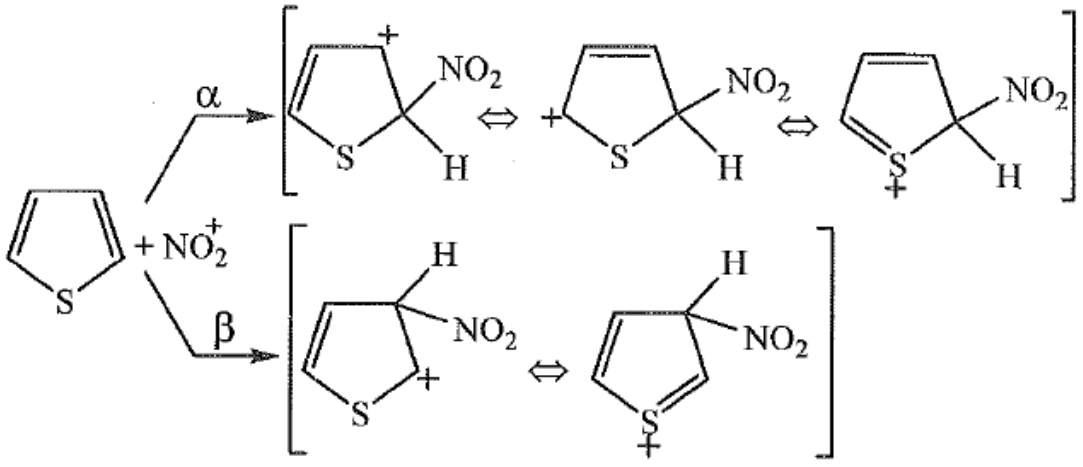
يخضع البيرول والتيوفين والفوران لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي، وجميع هذه الحلقات غير المتجانسة أكثر فعالية من البنزن، وترتب من حيث فعاليتها كما يلي:



يمكن تعليل الفعالية الأعلى للبيرول استناداً إلى الدراسات الحركية التي تدل على أن درجة الفعالية تتحدد بقدرة الذرة غير المتجانسة على منح الكتروناتها أكثر مما تتحدد بدرجة العطرية. وبناء على ذلك فإن فعالية هذه الحلقات تجاه الالكتروفيلات تتبع الترتيب المشار إليه أعلاه، ويحدث الاستبدال بصورة رئيسية في الموقع α(أو) 2



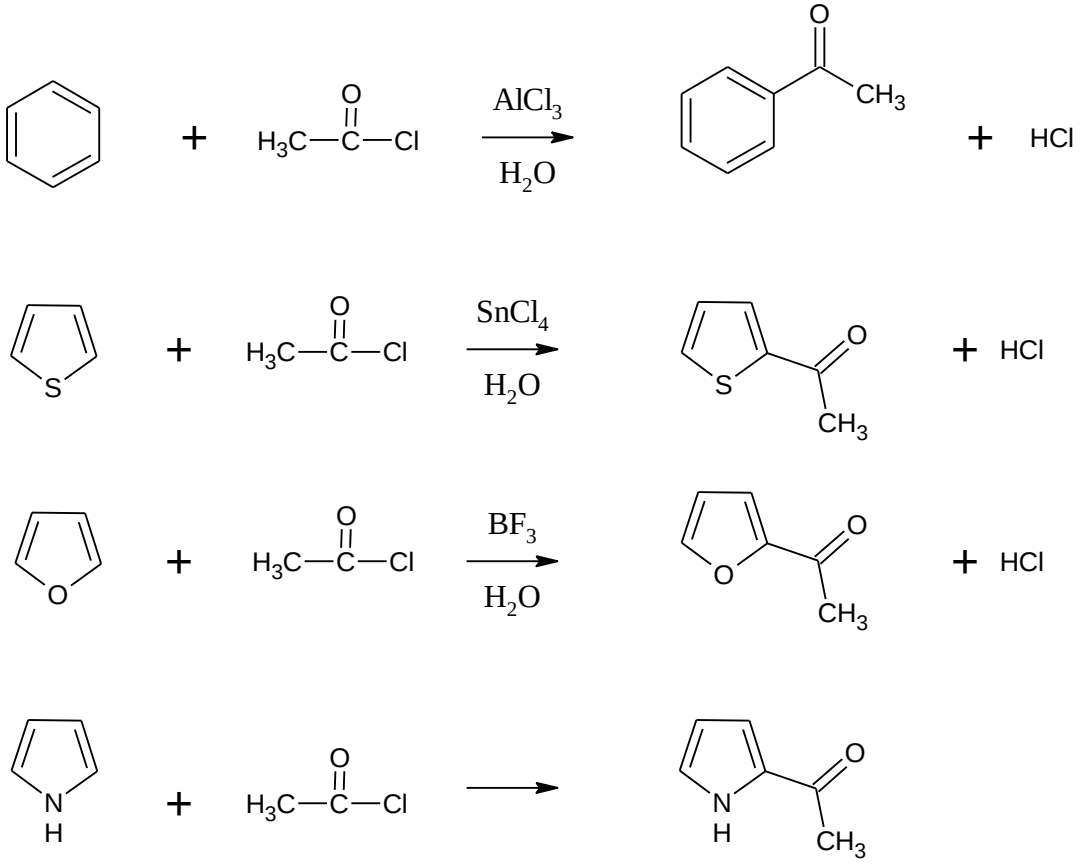
ويمكن فهم اتجاه الاستبدال هذا استناداً إلى آلية الاستبدال الالكتروفيلي العطري. تتحدد نسبة المتصاوغين α/β من مقارنة الطاقتين النسبيتين للحالتين الانتقاليتين المؤديتين إلى كلا المتصاوغين، ويمكن توضيح ذلك بالآلية الآتية:



إنّ أكثر البنى أهمية من بين البنى المذكورة، البنيتان اللتان تحويان شحنة موجبة على ذرة الكبريت، وفيها تكون جميع البنى حاوية ثمانية إلكترونية، وبما أن الوسطية المتكونة في حالة الاستبدال في الموضع α تملك ثلاث صيغ طنينية، في حين أن الوسطية المتكونة في حالة الاستبدال في الموقع β تملك صيغتين طنينيتين، فمن المتوقع أن تكون الوسطية المتكونة في الحالة الأولى أكثر ثباتاً، ولذلك يكون الاستبدال في الموضع α منفصلاً عنه في الموضع β

وفيما يلي تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي في هذه الحلقات:

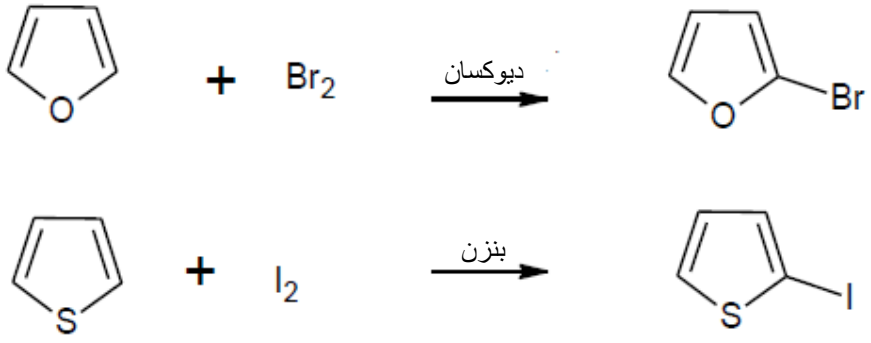
1- الأسْتلة:



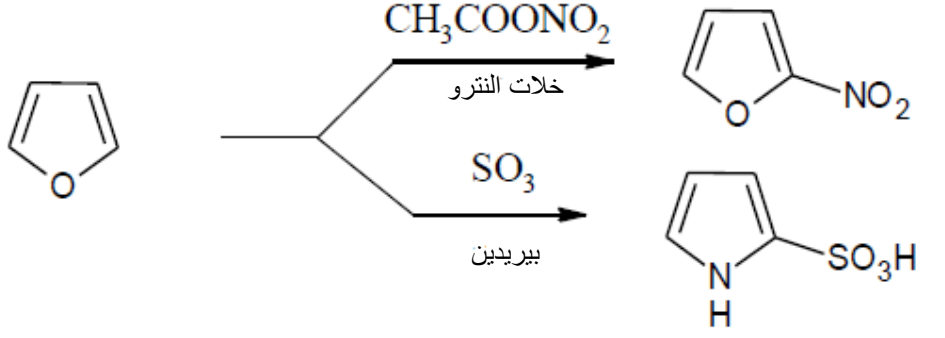
تظهر الفعاليات النسبية للحلقات غير المتجانسة الخماسية العطرية من خلال حمض لويس المستعملة في تفاعل الأسئلة وفق فريدل – كرافتس.

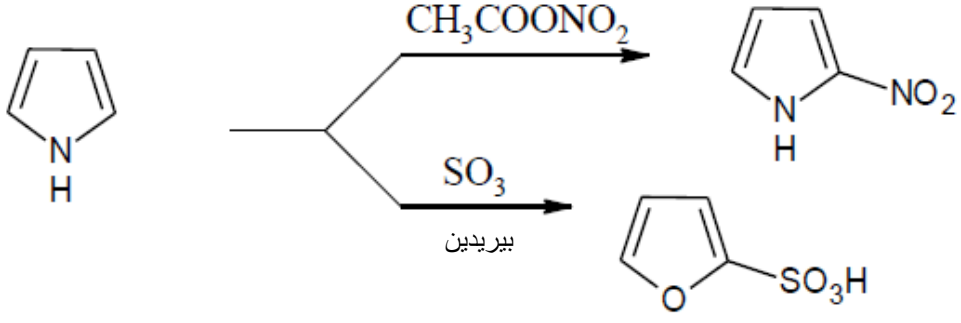
فالبنزن يتطلب حمض لويس قوي هو $AlCl_3$ ويتطلب التيوفين الأكثر فعالية من البنزن حمض لويس أضعف هو $SnCl_4$ أما الفوران الأكثر فعالية من البنزن والتيوفين فيستعمل حمض لويس الأكثر ضعفاً وهو BF_3 وأما أستلة البيرول وهو الأكثر فعالية من البنزن والتيوفين والفوران فلا تحتاج لأي حفاز كما أنها تتم باستخدام بلا ماء حمض الخل عوضاً عن كلوريد الأستيل CH_3COCl الكاشف المؤستل الأقوى.

2- الهلجنة:

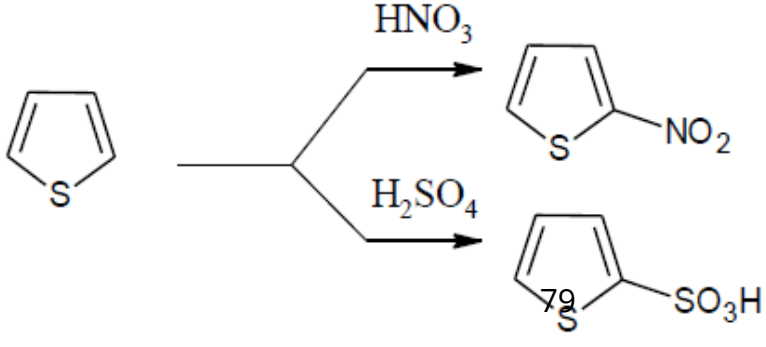


3- السلفنة والنترجة: وتتم باستخدام عوامل نترجة وسلفنة لطيفة مع الفوران والبيرول.



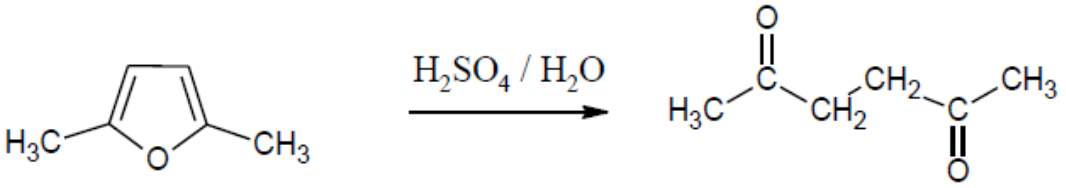


أما في حالة التيوفين الأقل فعالية فتحتاج النترجة والسلفنة إلى عوامل منترجة ومسلفنة أقوى

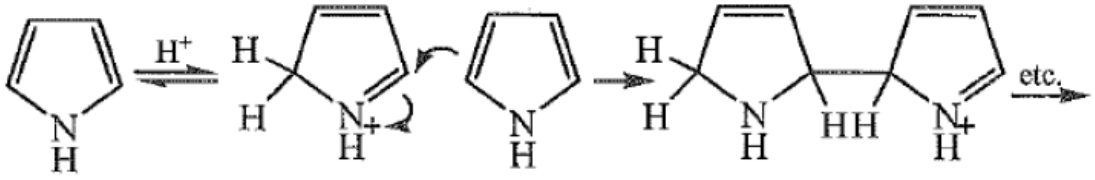


4- تفاعل الحلمهة في أوساط مائية:

من التفاعلات المميزة للفورانات فتح الحلقة في محاليل حمضية: وهو تفاعل معاكس لاصطناع بال – كنور :



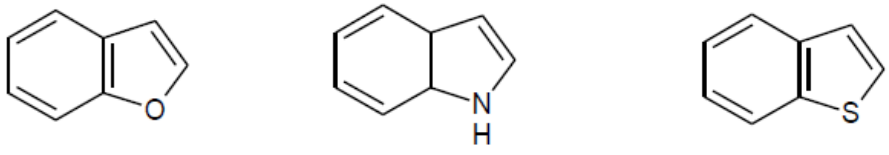
أما البيرولات فتتبلمر حتى في محاليل حمضية ممدة وفق الآلية الآتية:



وأما التيوفينات فهي أكثر ثباتاً ولا تخضع لتفاعل الحلمهة.

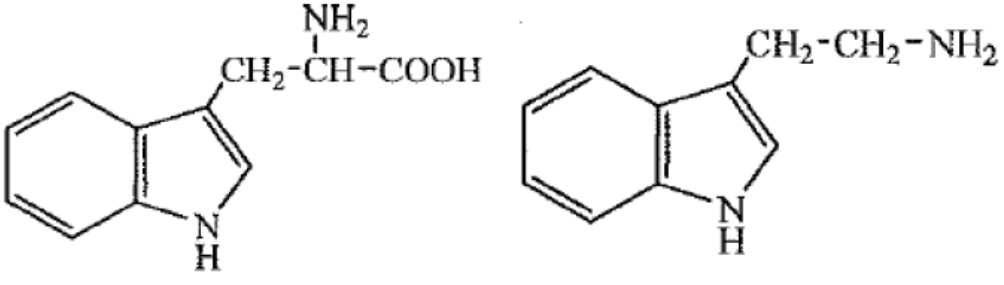
الإندول والبنزوفوران والبنزوتيوفين:

هذه الحلقات غير المتجانسة تتشكل من تكاثف الحلقات غير المتجانسة العطرية مع حلقة البنزن. وتعد هذه الحلقات عطرية لأنها حلقية ومستوية. ترقم هذه الحلقات بدء من الذرة غير المتجانسة الذي يعطيها أصغر رقم ممكن.



بنزوفوران الإندول بنزوتيوفين

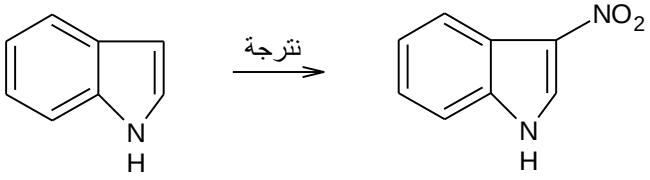
تعد الإندولات أكثر هذه الجمل الأربع أهمية، إذ أن الكثير من المنتجات الطبيعية تملك بنى إندولية:



tryptophan trypatmine

تريبتوفان تريبتامين

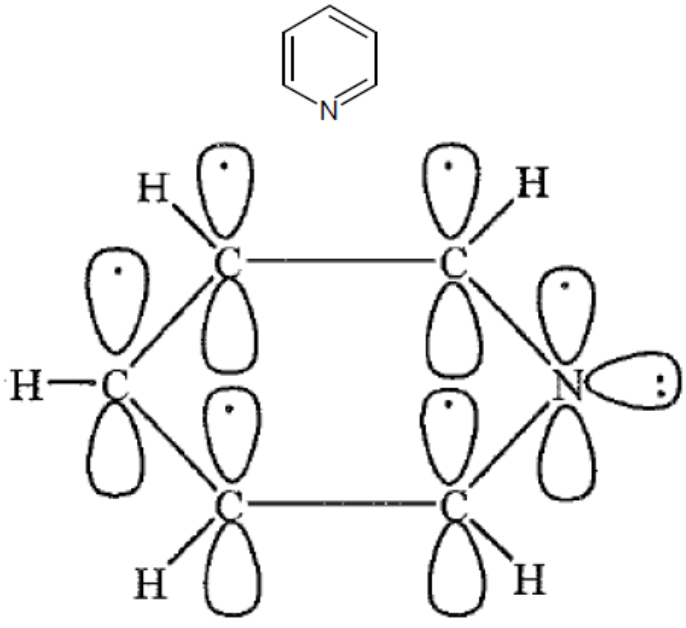
من وجهة النظر الكيميائية تقوم الحلقة البنزنية في هذه الحلقات على زيادة ثباتها وعلى زيادة ثباتها وعلى تغيير التوجيه المفضل للاستبدال الالكتروفيلي في الايندول من الموقع C_2 إلى الموضع C_3



الحلقات غير المتجانسة السداسية العطرية

البيريدين:

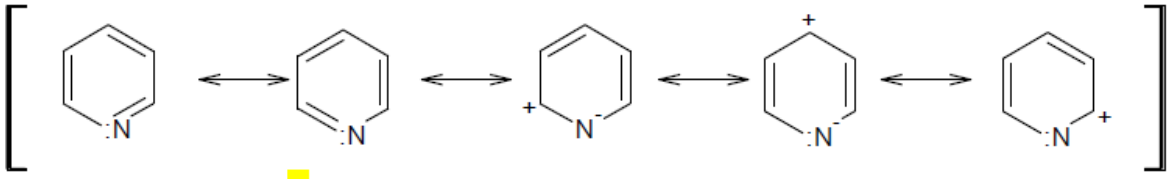
يعد البيريدين قريناً للبنزن حلّت فيه ذرة الآزوت محل إحدى زمر الحلقة CH، ويشغل الزوج الالكتروني الحر عند ذرة الآزوت مداداً هجيناً SP^2 عمودياً على الجملة الالكتروفيلية π في الحلقة.



البنية المدارية للبيريدين

تبلغ قيمة PK_a للبيريدين 5,2 وتبلغ قيمة طاقة الطنين له 33 Kcal/mole بينما تبلغ في البنزن 36 Kcal/mole

يتضح الثبات الطنيني في البيريدين من صيغتي كيكوليه المتكافئين والصيغ الثلاث المزدوجة الشحنة والتي تكون الشحنة السالبة فيها على ذرة الآزوت.



تظهر الصيغ الطنينية أن الهجوم الالكتروفيلي على البيريدين يتم في الموضعين β (3 و 5)، بينما تكون المواضع (2 و 4 و 6) α و β و γ هدفاً للهجوم النكليوفيلي لأنّها تحمل شحنة موجبة.

إن ما يؤكد وجود الشحنة السالبة الفائضة عند ذرة الآزوت في البيريدين هو وجود عزم ثنائي القطب الذي يفوق في قيمته عزم ثنائي القطب لقرينه غير العطري البيبيريدين، ويكون اتجاه العزم في π في اتجاه العزم σ بحيث تكون محصلة العزمين جمعيّة.

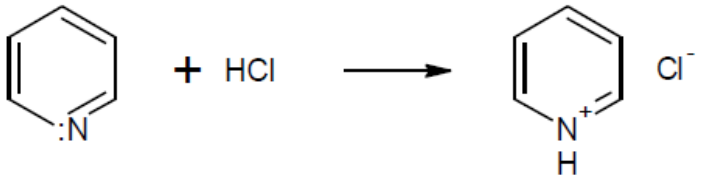
2,26 D 1,17 D

وتبيّن الصيغة الطنينية للبيريدين وعزم ثنائية القطب فيه أن الحلقة ذات نقص الكتروني، وينعكس هذا على تفاعلات البيريدين.

تفاعلات البيريدين:

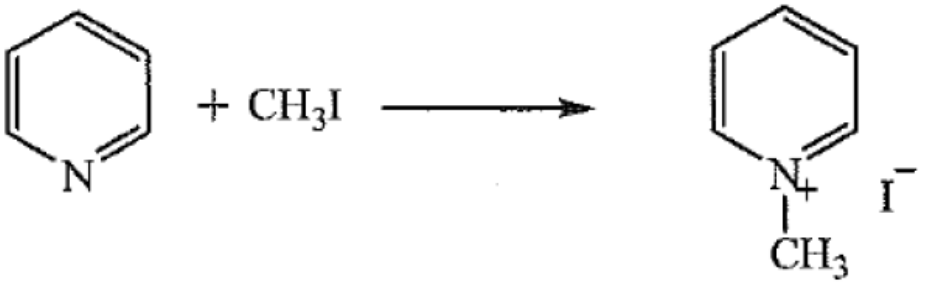
يمتاز الزوج الالكتروني الحر عند الآزوت بخواص أساسية ونوكليوفيلية، إلا أن هذه الخواص تضعف نتيجة للتهجين SP_2

1- خاصته الأساسية: تشكيل الأملاح



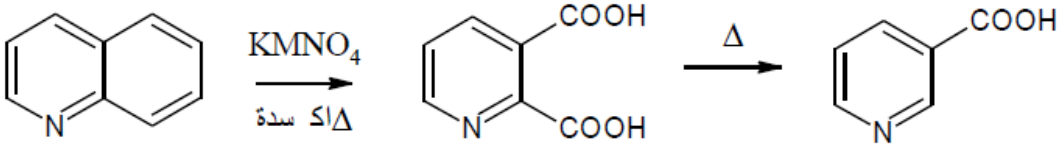
كلوريد البيريدينيوم

2- خاصته النيوكليوفيلية: يتألكل الآزوت بهاليدات الألكيل مؤدياً إلى تكوين أملاح N- ألكيل البيريدينيوم:



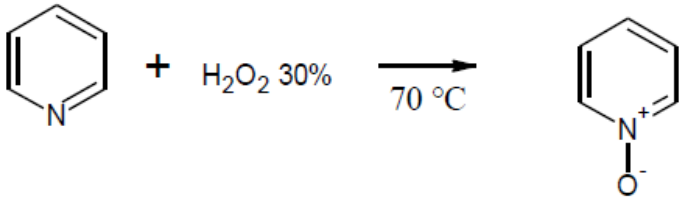
يوديد N- متيل البيريدينيوم

3- مقاومة الأكسدة: البيريدين مقاوم للأكسدة كما يظهر في المثال الآتي ويبدو فيه أن الحلقة البنزنية هي التي تتأكسد



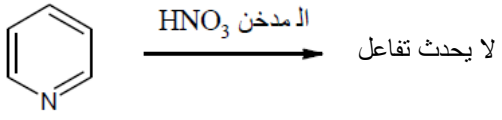
الكينولين — حمض كينوليئيك — حمض النيكوتينيك

إلا أنه يمكن أكسدة البيريدين بالماء الأكسجيني H_2O_2 30% وبوجود CH_3COOH عند الدرجة $70\ C^0$ حيث يتشكل N- أكسيد البيريدين:

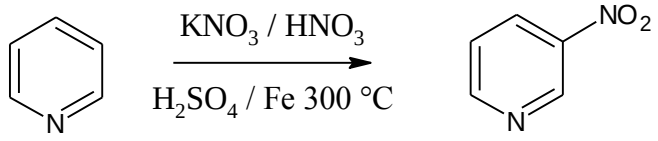


N-أكسيد البيريدين

4- الاستبدال الالكتروفيلي: البيريدين مقاوم لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي لأن حلقته فقيرة الكترونياً بسبب السحب الالكتروني لذرة الآزوت، فعند إجراء التفاعل في شروط حمضية فإن الآزوت يتبرتن أولاً ولا يحدث التفاعل

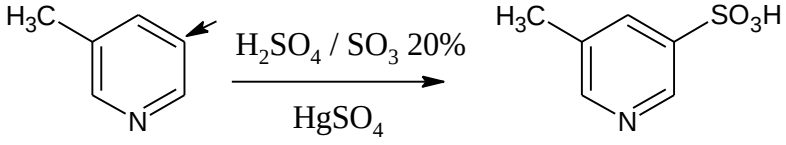


ويمكن تحقيق تفاعل الاستبدال الالكتروفيلي في شروط قاسية فقط كما في المثال الآتي.

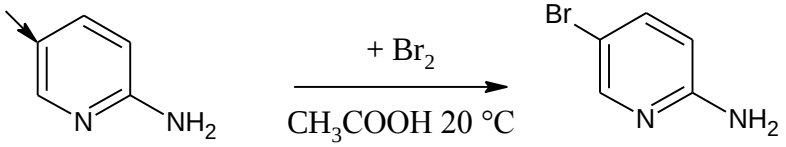


3- نترو البنزن

تنشط الزمرة الالكيلية والأمينية المانحتين للالكترونات تفاعلات الاستبدال الالكتوفيلي، ففي ألكيل البيريدين يسود التأثير الموجه لآزوت الحلقة دون الاهتمام بوجود زمرة الألكيل ويجري الهجوم على الموضعين 3 أو 5

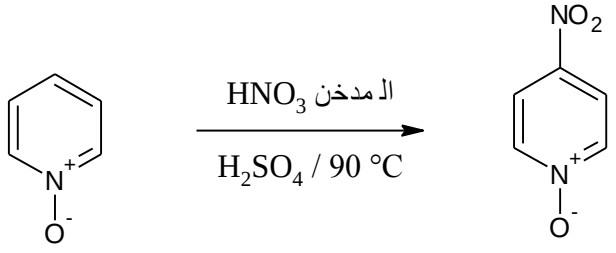


أما الزمرة الأمينية فإنها تتحكم في موقع الاستبدال الثاني (الموضع أورتو أو بارا بالنسبة إلى زمرة الأمينو)

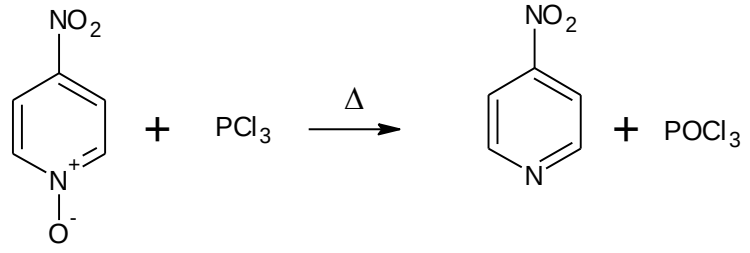


5- برومو -2- أمينو البيريدين

يستجيب N– أكسيد البيريدين لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي بصورة أسرع من البيريدين نفسه، ويجري هذا الاستبدال غالباً في الموضع 4 لأن انزياح الشحنة السالبة عند الأكسجين باتجاه ذرة الآزوت يزيد من الكثافة الالكترونية وخاصة في المواقع 2 و 4 و 6 مما يؤدي إلى تنشيط الاستبدال الالكتروفيلي ويجعله أسرع مما هو في البيريدين نفسه



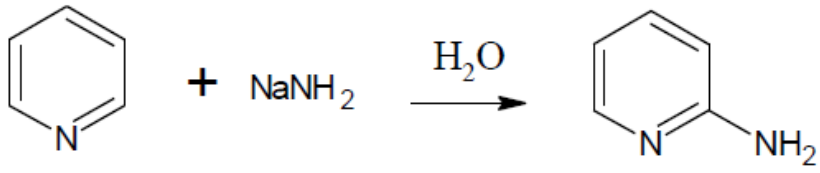
ويستعمل N–أكسيد البيريدين لاصطناع مشتقات البيريدين بتحويل البيريدين إلى N–أكسيد الذي يخضع للاستبدال الالكتروفيلي لاصطناع المشتق المطلوب ثم يزاح الأكسجين ب PCl_3



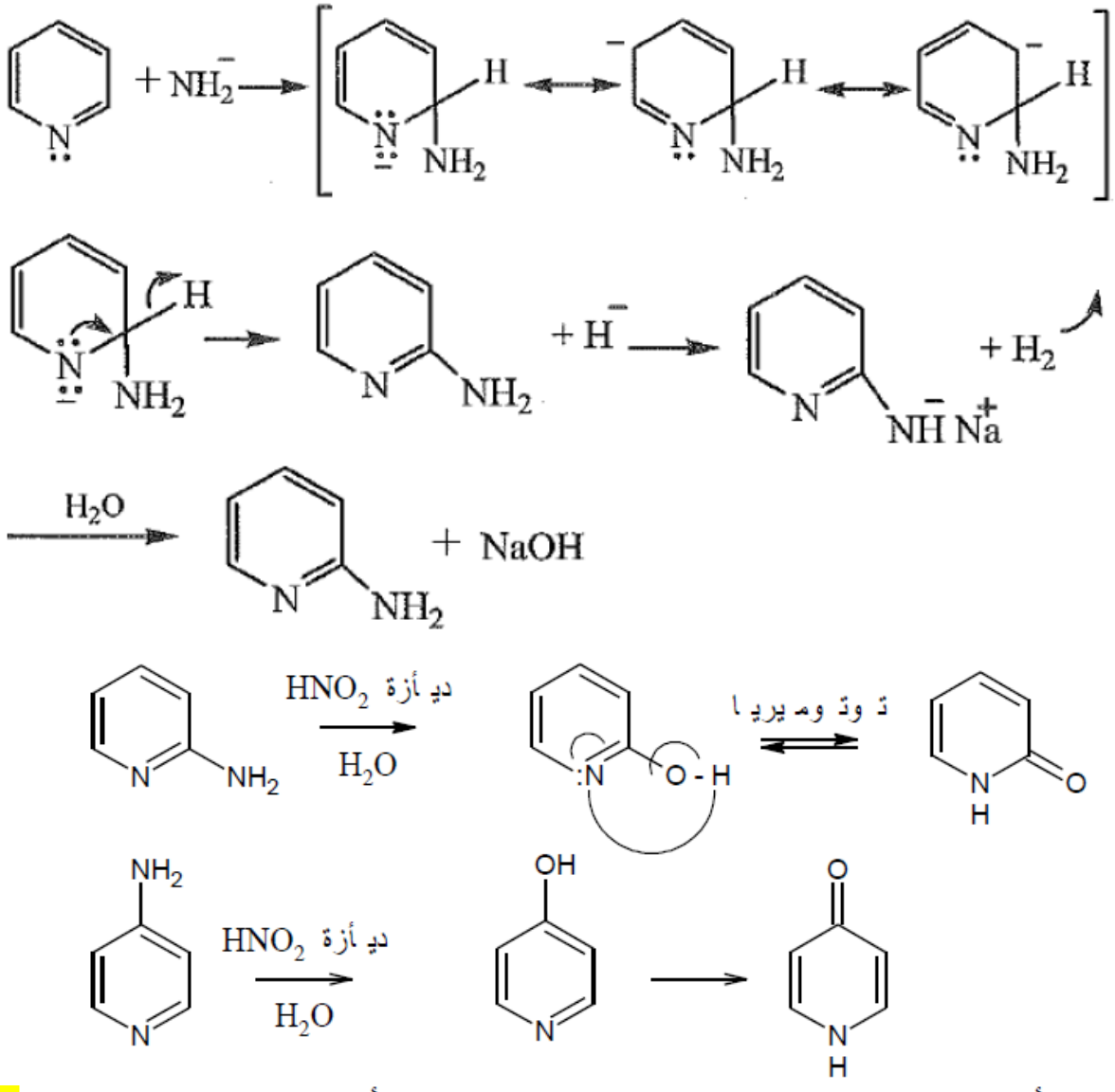
الاستبدال النوكليوفيلي:

يتضح النقص الالكتروني في حلقة البيريدين من استجابتها لتفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي والمثال الذي يوضح هذه الخاصية هو اصطناع أمينو البيريدينات بمعالجة البيريدين بأميد معدن قلوي($NaNH_2$) ويطلق على هذا التفاعل تفاعل (تشي تشي بابن)، ويحدث الهجوم النوكليوفيلي في البيريدين عند الموضعينC_2وC_3 إلا إذا كانا مشغولين فيحدث عند C_4

وفيما يلي آلية هذا التفاعل:



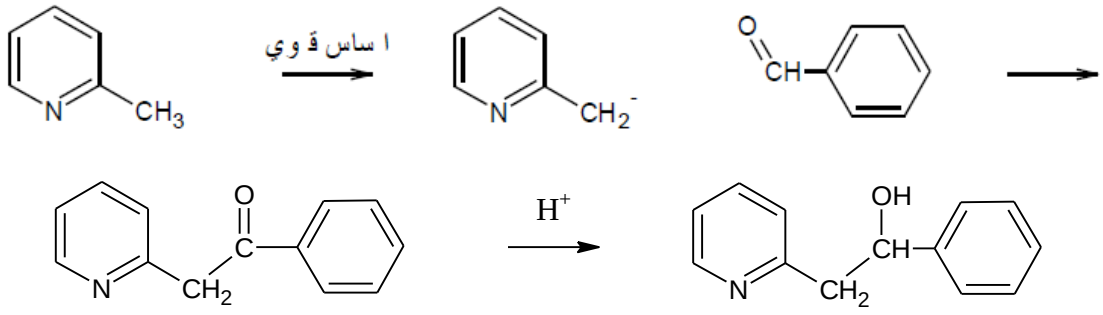
وفيما يلي الية هذا التفاعل :



تؤدي ديأزة 4,2 أمينو البيريدين إلى 2و4 هيدروكسي البيريدين الذي يمكنه أن يوجد على شكل كيتوني مثل α بيريدون أو غاما بيريدون.

وهناك ملاحظة جديرة بالاهتمام وهي أن الزمرة الميتيلية في الفا او غاما البيكولين (2 أو 4 ميتيل البيريدين) تمتاز بحموضة عالية يمكن مقارنتها بحموضة الكيتونات الميتيلية ولذلك فهي قادرة على التفاعلات التي تجري بوجود وساطة أساسية

تُعزى الحموضة العالية في هذين الموضعين الفا وغاما إلى لا تموضع الشحنة السالبة في الأنيون الوسطي على ذرات الحلقة ولا سيما على ذرة الآزوت، وهكذا يمكن لـ 2- متيل البيريدين أن يتكاثف مع البنز ألدهيد معطياً الغول الموافق (يشبه التكاثف الألدولي).



الكينولين والآيزوكينولين:

الكينولين والآيزوكينولين يعرفان بالبنزوبيريدينات لأنهما يملكان كلاً من حلقة البنزن والبيريدين، وهما مركبان عطريان تتشابه البنية المدارية لكلا المركبين مع البنية المدارية لكل من البيريدين والنفتالين.

يدخل الهيكل الكينولي والهيكل الآيزوكينوليني في بنية الكثير من الألكاليديدات (أشباه القلويدات) الواسعة الانتشار في المملكة النباتية، وتتشابه قيم pka لهما مع قيمة pkaللبيريدين والتي تساوي (5,2) قيم pka لهذه المركبات هي قيم الحموض المرافقة لها

كينولين ايزو كينولين

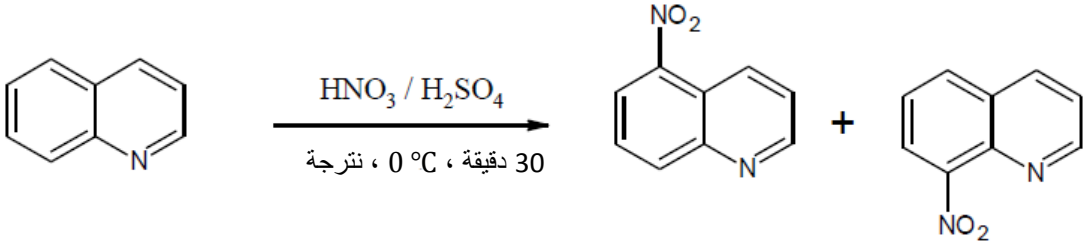
238 C^{0}243c^0

Pka=4.8 pka=5.4

وترقم ذرات الحلقتين فيهما كما في النفتالين.

تفاعلاتها:

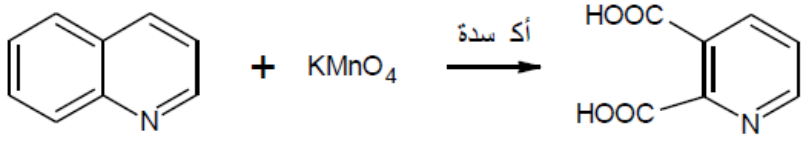
الكينولين والآيزوكينولين مركبات أكثر فعالية من البيريدين في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي، ففي التفاعلات التي تجري في محاليل حمضية قوية يحدث الهجوم الالكتروفيلي عند الحلقة العطرية في الموضعين C5وC8



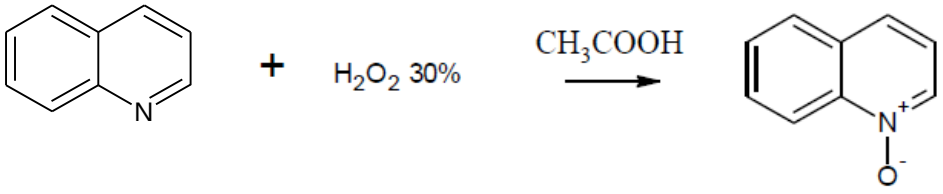
8-نترو كينولين

وتحدث النترجة في الآيزوكينولين أيضاً في الموضعين 5 و 8.

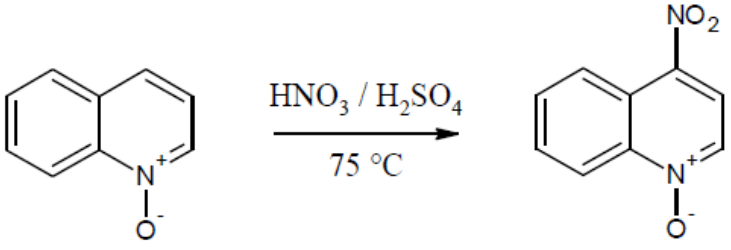
الأكسدة: الكينولين مقاوم للأكسدة إلا أنه يتأكسد بمؤكسد قوي مثل فوق منغنات البوتاسيوم معطياً حمض ثنائي الكربوكسيل حيث تتأكسد الحلقة البنزنية لأنها أكثر فعالية من الحلقة البيريدينية



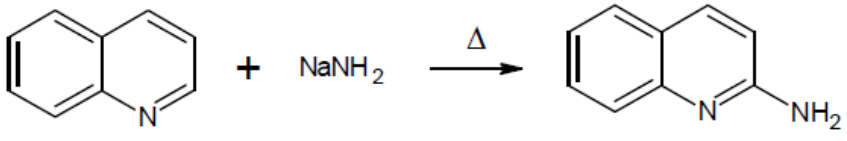
إلا أنه يمكن أكسدة الكينولين كما في البيريدين بالماء الأكسجيني H_2O_2 30% وبوجود CH_3COOH فيتشكل N– أكسيد الكينولين



وكما في N– أكسيد البيريدين فإن N– أكسيد الكينولين يتنترج بصورة رئيسية في الموضع C_4

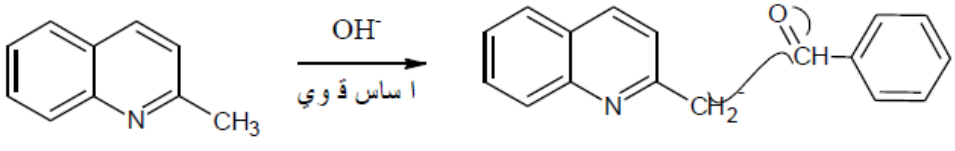


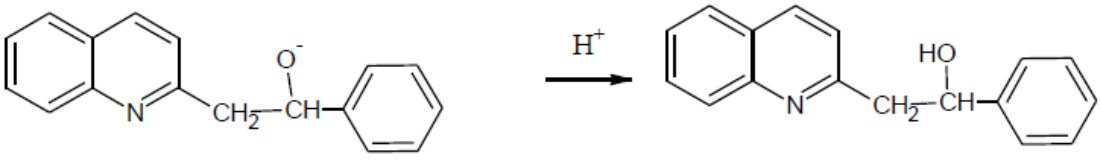
الاستبدال النوكليوفيلي (تفاعل تشي تشي بابن):



تكاثف 2 – 4– ميتيل الكينولين مع الألدهيدات:

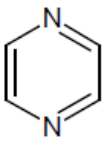
يحتوي 2– ميتيل الكينولين و 4– ميتيل كينولين وكذلك 1 و 4– ميتيل آيزو كينولين على هيدروجينات ألفا فعالة ذات خواص حمضية تمكنها من الدخول في تفاعلات مع الألدهيدات التي تجري بتحفيز أساسي.





الديازنيات:

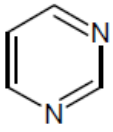
توجد ثلاثة أنواع رئيسة من الديازينات



بيرازين

$118C^0$

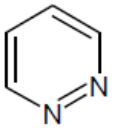
pka=2.3



بيريميدين

$134C^0$

pka=1.3

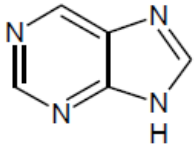


بيرايدازين

$208C^0$

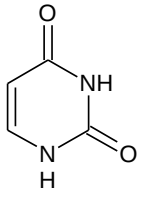
Pka=0.7

بالإضافة لهذه الديازينات الثلاثة يوجد مركب آخر هو تترا آزا ثنائي الحلقة، وهو مركب ذو أهمية حيوية

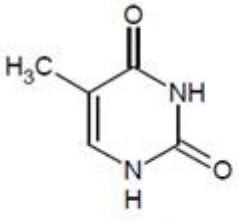


البيورين

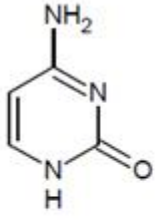
تتكون هذه الجمل الحلقية لا سيما البيريميدين في المنتجات الطبيعية، وتعود أهمية البيريميدينات مثل السيتوزين والتيمين واليوراسيل إلى أنها تدخل في بنية الحموض النووية شأنها في ذلك شأن مشتقات البيورين مثل الأدينين والغوانين



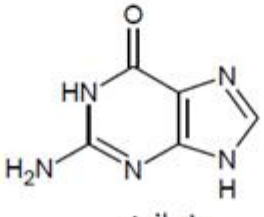
يوراسيل



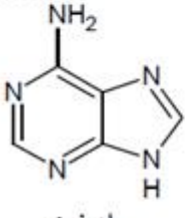
تيمين



ستيوزين

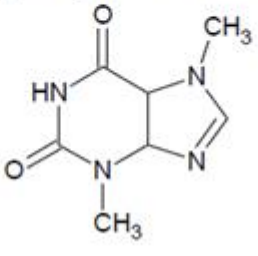


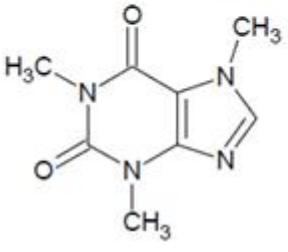
غوانين



ادينين

تتكون نواة البيورين في مركبات مثل الكافيين (في الشاي والبن) والتيوبرمين في حبوب الكاكاو





الفصل الخامس عشر

الملونات

تعتمد معرفتنا للعالم الذي نعيش فيه على حواسنا وتعتبر حاسة البصر أكثرها تطوراً و تعقيداً .

يمتلك الضوء طبيعة مزدوجة جسيمية (فوتونات) وموجبة (كهرومغناطيسية) والتفاعل بين الضوء والمواد الأخرى من جهة ، ومع العين التي هي حاسة البصر ان الضوء المرئي للعين للبشرية للاطوال الموجبة التي تتراوح بين 380 نانومتر الى 780 نانومتر أما ما هو ادنى أو اعلى فيتكون من أشعة فوق بنفسجية وتحت حمراء لا تدركها العين البشرية .

عند سقوط الضوء على جسم فإن الضوء الوارد اما أن يمتص أو يتشتت أو ينعكس على السطح الخارجي للحوار وينتج عم ذلك تحديد اللون إذا امتص الجسم جميع الضوء الوارد الية لبدا لنا أسود اللون ، أما إذا عكس الجسم كامب الاشعة ولم يمتص منها شيئاً بدا هذا الجسم ابيض اللون ، كما هو الحال في بلورات الثلج والوردة الحمراء تبدو حمراء ذلك أنها تمتص كامل الطبق عدا الأحمر والزهرة الصفراء تمتص الازرق وبتداخل الأحمر والأخضر المتيقين يظهر اللون الأصفر .

عندما تتلقى العين الضوء تقوم الخلايا البصرية بترجمة هذا الضوء الذي تلقته وترسل على اشارات الى الدماغ الذي يقوم بدوره بترجمة هذه الاشارات الى اللون الذي تفرقه .

الاصباغ هيا مواد كيميائية ملونة بلون ثابت وتستطيع أن تلون غيرها بحدث يثبت اللون على الجسم الأخر ولا يزول بالغسيل أو بالاحتكام ، هناك فرق بين الاصباغ والمواد الملونة حيث يوجد الكثير من المواد الملونة ولكن لونها لا يثبت على مادة أخرى فلا تعد من الاصباغ . من الناحية الكيميائية فقط وضع العالم ديث نظرية الكروموفور والتي نفترض أن المركب لكي يكون من الصبغات لابد أن تحتوي جزيئنه على مجموعات خاص اطلق عليها كروموفورات واكسو كرومات . يقصد بالكروموفورات حاكلات اللون وهي عبارة عن مجموعات من الذرات عند وجودها في مركب تسبب تلون المركب وتتميز هذه المجموعات بعدم الاشباع لاحتوائها على روابط مضاعفة وثنائية كزمر النترو والنتروزو والأزو والكربونيل .

نترو	$-NO_2$	كربونيل	$>C=O$
نتروزو	$-N=O$		
آزو	$-N=N-$	إيتيلينية	$>C=C<$

تُعتبر الرابطة المزدوجة كروموفور ضعيفة ولكنها بالغة الأهمية ، تنشر الألوان في كثير من الهدروكربونات غير المشبعة التي تحتوي على اكثر من رابطة مزدوجة المترافقة مثل الكاروتين ولونه برتقالي والليكوبين لونه أحمر برتقالي وكلمت زادت السلسلة الكربونية طولاً كلما اقترب لين الامتصاص من المنطقة الحمراء ذات الاطوال الموجبة الطويلة .

والحلقات العطرية التي تحوي أكثر من حلقة مندمجة تعد من الكروموفورات ، اما الاكسوكرومات فيطلق عليها مقويات اللون فهي تعمل على تعميق اللون ونقل طيف الامتصاص الى اتجاه القسم الأحمر من الطيف (الى منطقة الأطوال الموجبة الاطوال) من هذه المجموعات زمرة الأمينو $-NH_2$ والهيدروكسيل بالإضافة الى مجموعات أخرى تساعد على انحلال الاصبغة في الماء كزمرة السلفو والكربوكسيل .

الملونات الطبيعة والصنعية :

في الأزمنة القديمة كانت الملونات تستخلص من النباتات والحيوانات ومن بعض الفلزات. فمن جذور نبات الفوة استخلص الأليزارين الذي كان يستخدم منذ القدم كصبغة حمراء ، وتم الحصول على النيلة الزرقاء من نبات النيلة ، وعلى الكارمين الأحمر من الحشرات التي تعيش على بعض أصناف الصبار . واستخلص الارجوان القديم المشهور ، والذي كان يستخدم لصباغة أردية القياصرة والملابس الثمينة ، من بعض الاصداف على شواطئ البحر الأبيض المتوسط . يغرز هذا الحيوان مادة عديمة اللون تتأكسد بفعل الصود والاكسجين وتتحول إلى صباغ ، في عام 1856 تمكن بركن من تحضير أول مادة ملونة صنيعة (الموف) في إنكلترا ، وقد اكتشف هذه المادة صدفة عند اكسدة الانيلين النقي .

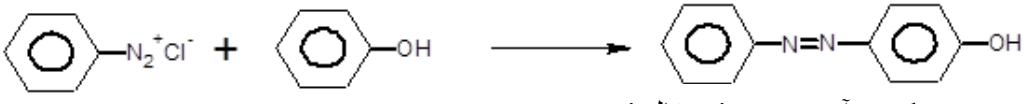
وقد تم تحضير عدة ألاف من الملونات ذات تراكيب مختلفة ولقد أعطيت لهذه المركبات تسميات تجارية نظراً لصعوبة تسميتها بالطرق المنتجة .

يستخدم في الوقت الحاضر نظامات لتصنيف الملواف الصنعية

1- التصنيف الكيميائي للاصباغ : مفيد لدراسة كيمياء الاصبغة

2- التصنيف الصناعي : مفيد لمعرفة مجالات وطرق استخدام الاصبغة وستقتصر في بحثنا على دراسة التصنيف الكيميائي فقط .

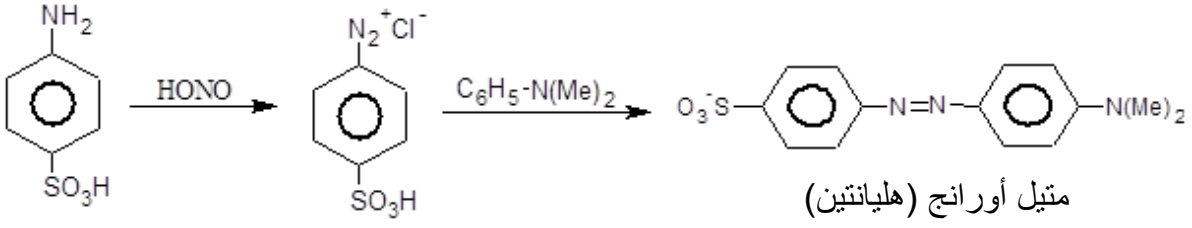
ملونات الأزو : وتشكل الملونات الأكثر أهمية وتنتج عن تفاعل الازدواج :



4- هيدروكسي آزو بنزن (برتقالي)

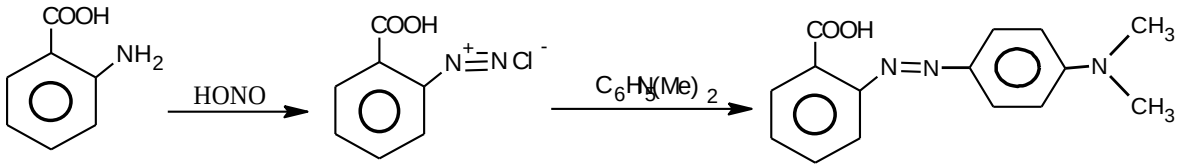
4-N- متيل أمينو آزو بنزن (أصفر)

جميع مركبات الأزو ملونة، والكثير منها تستخدم كمشعرات في المعايرة (حمض – أساس)



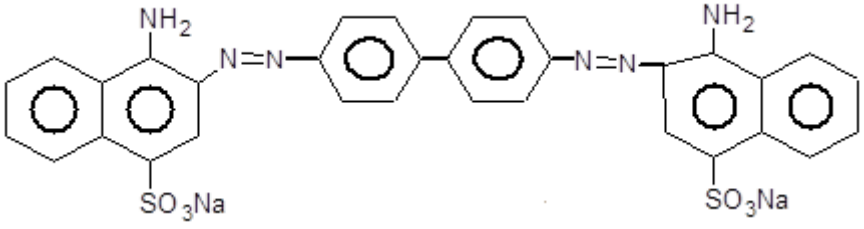
متيل أورانج (هليانتين)

ومن المشعرات المعروفة والمستخدمة في الكيمياء التحليلية (أحمر المتيل)



أحمر المتيل

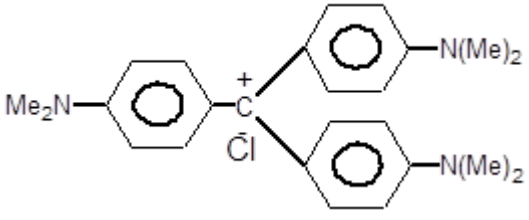
ومن المواد الملونة المعروفة أحمر الكونغو :



أحمر الكونغو

ملونات ثلاثي متيل المتان :

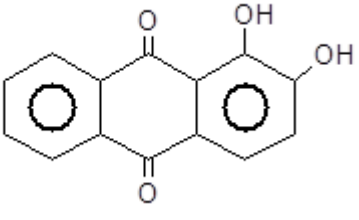
تشتق هذه الملونات من شرسبة ثلاثي فنيل المتيل ، تحتوي هذه الملونات على مجموعات أمين أو هيدروكسيل من استقرار وثبات كاثيون في المركب . تتميز هذه المركبات بالوان زاهية الا أنها تتأثر بالضوء وتفقد ثباتها .



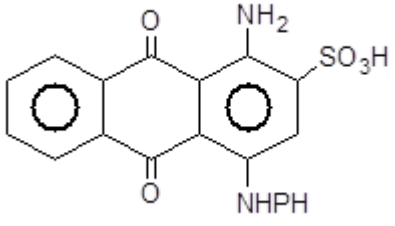
البنفسجي المتبلور

الملونات الكينونية :

لقد عرف الاليزارين منذ زمن بعيد ولكن لم تتضح ببنية الا في آواخر القرن التاسع عشر عندما كشف غرابي وليبرمان وجود حلقات كينونية في هذا الملون .



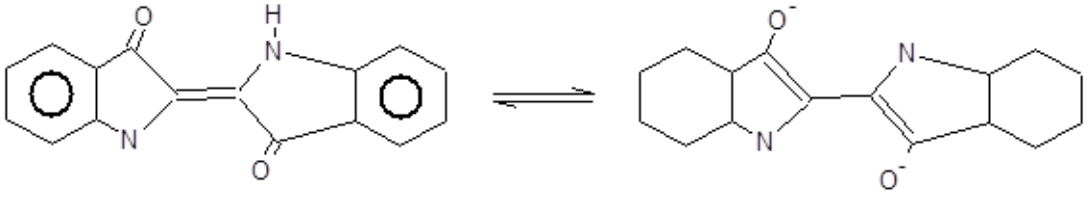
الأليرازين



الأليرازين سافيرول A
لصنع الصوف باللون الأزرق

ملونات انديكو (النيلة)

عرفت النيلة الزقاء من القدم ، حيث كانت تستخلص من نبات النيلة . وكانت تنتج في بلاد المشرق وافريقيا وكانت تصدر الى أوروبا سعى الكيميائيون لمعرفة بنية النيلة واستطاع باير اماطة اللثام عن بنية النيلة ، وهي عبارة عن مركب أزرق غير ذواب عرفه القدماء وإذا ترك معلق الأنديغو مع مواد أخرى فانه يتخمر خلال عدة أيام . ويتشكل مركب حلول عديم اللون هو ليوكو . تغمر المواد المراد صبغها في هذا المحلول ثم تعرض الى الهواء لاعادة اكسدة ليوكو للحصول على المركب الأصلي . أما صناعياً فان ارجاع الانديغو يتم باستخدام كبريتيت الصوديوم الحامضية ولأكسدته يستخدم مؤكسد قبل بربورات الصوديوم .

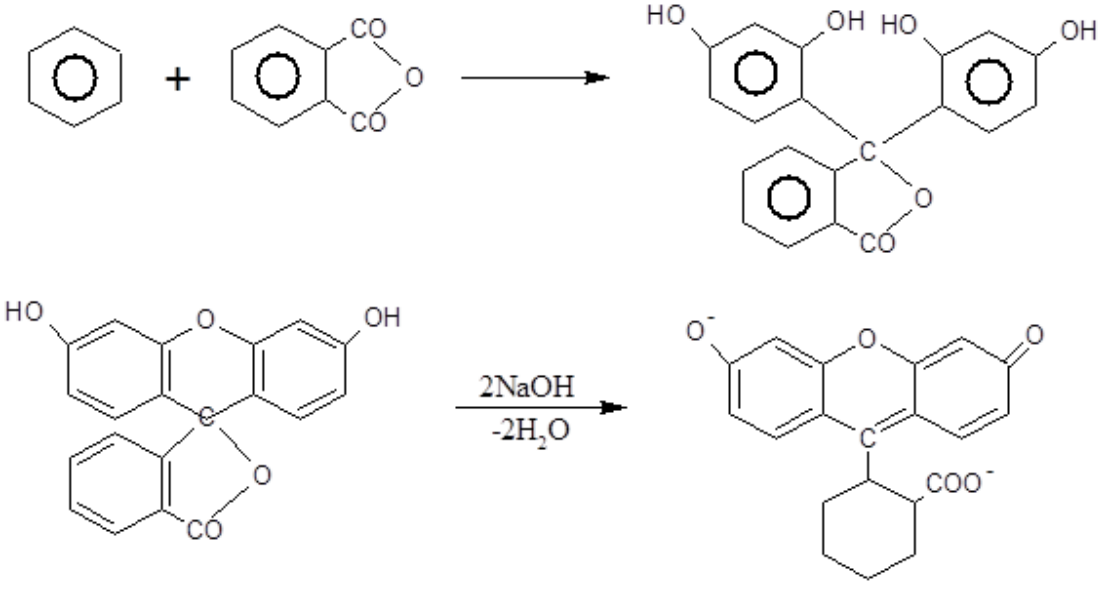


إنديغو ليوكو

الملونات التي تحتوي على حلقة غير متجانسة:

كما هو الحال مع الفلوروسئين

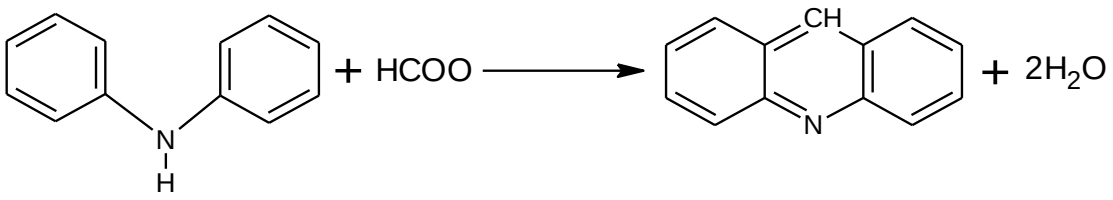
يحضر الفلوروسئين بتسخين الريزوسينول مع بلاماء حمض الفتاليك بحضور حمض الكبريت المركز فيتشكل مركب وسطي هو ثلاثي فنيل المتان المستبدل



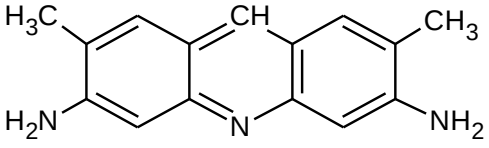
فلوروسئين متألق بلور أخضر مصفر

الملونات الاكريدينية :

يدخل الاكريدين في البنية الأساس في هذا النوع من الملونات ، يستخلص من قطران الفحم الحجري ويحضر صناعياً من تفاعل ثنائي فنيل أمين مع حمض النمل بحضور كلوريد الزنك .

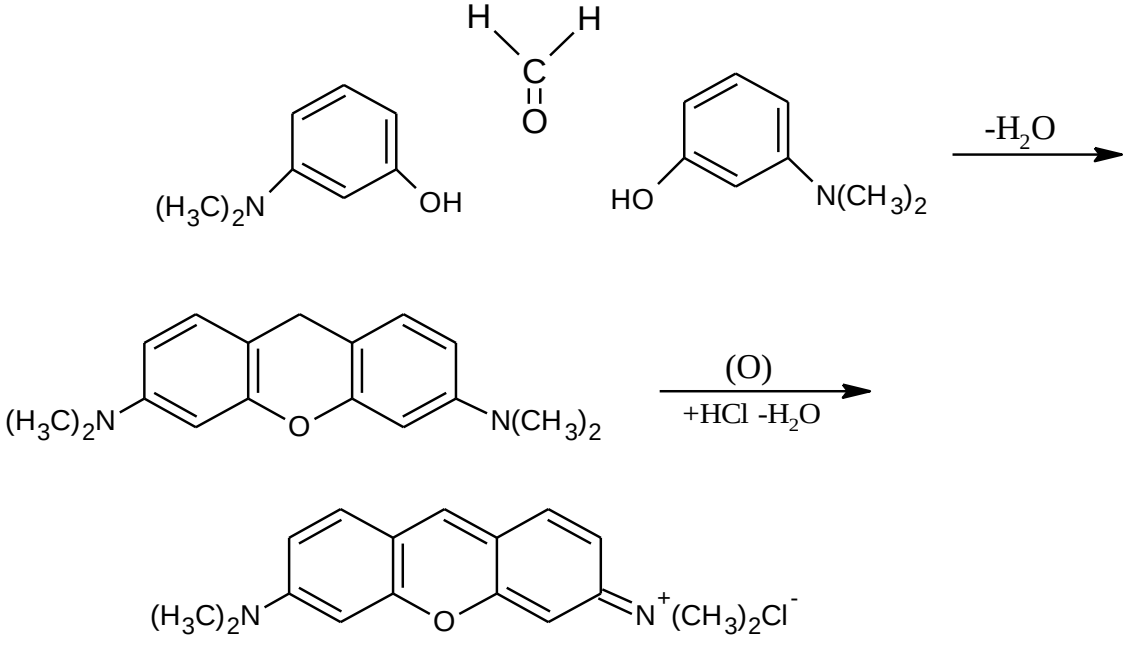


برتقالي الاكريدين :



الملونات الكزانتية :

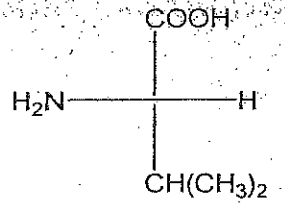
- **البيرونين** :يتشكل من تكاثف ميتا-دي متيل أمينو الفنول مع المتانال يتبع ذلك نزع جزيء ماء ويتشكل ايتر حلقي تحت تأثير حمض الكبريت ويتأكسد المركب في وسط حمضي الى ملح يعرف صباغ البيرونين .



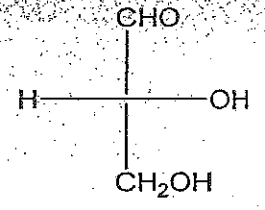
١٨- التماكب الضوئي:

١. التشكيل النسبي D,L :

إذا وقعت الزمرة OH في السكريات أو الزمرة NH_2 في الحموض الأمينية على يمين السلسلة الكربونية فالتشكيل هو D أما إذا وقعت على يسارها فالتشكيل هو L



L- فالين (حمض أميني)



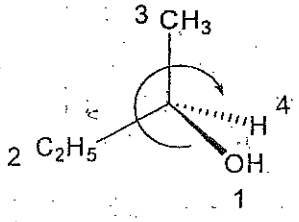
D- غليسر ألدهيد

٢. التشكيل المطلق R , S :

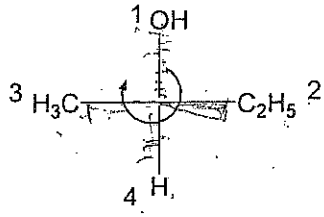
ترتب الزمر المرتبطة بذرة الكربون اللا متناظرة (أي المرتبطة بأربع ذرات أو متبادلات مختلفة) حسب تناقص العدد الذري للذرات المرتبطة مباشرة بذرة الكربون غير المتناظرة على أن يأخذ أعلى الأعداد الذرية الرقم ١ والمتبادل الأقل من حيث العدد الذري يأخذ الرقم ٤ ويكون متجهاً إلى الخلف.فإذا كان هذا الترتيب باتجاه دوران عقارب الساعة يرمز للتشكيل R أما إذا كان عكس اتجاه عقارب الساعة فالتشكيل S.
(هذه القاعدة هي القاعدة النظامية).

مثال:

الدوران باتجاه عقارب الساعة والتشكيل R.

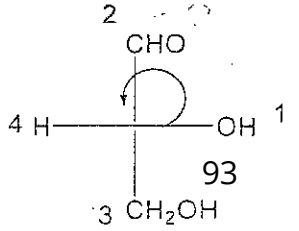


ويمكن لتحاشي الصيغ الفراغية استعمال مساقط فيشر المستوية،حيث اصطلح فيشر أن الروابط الشاقولية تكون متجهة نحو الخلف أما الروابط الأفقية فتكون متجهة إلى الأمام.



التشكيل هو R

القاعدة العكسية: إذا كان المتبادل الأدنى من حيث الأفضلية أفقياً(أمام المستوي) فإن التشكيل يكون معاكساً للتشكيل المعين وفق اتجاه عقارب الساعة أو عكسه.



التشكيل ليس S بل هو R.

الفصل الرابع عشر

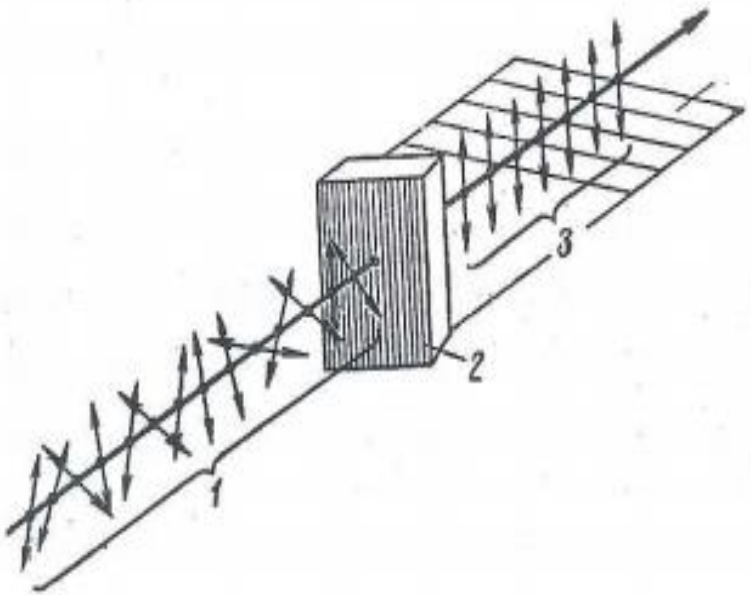
التصاوغ الفراغي

التصاوغ الضوئي Optical Isomerism:

الضوء المستقطب وخواصه Polarised:

يتألف الضوء العادي من حزمة من الأشعة. تعد الحزمة الضوئية موجة كهرطيسية تهتز في جميع الإتجاهات في مستوٍ معامد لمحور انتشارها عندما يمر شعاع الضوء العادي من موشور نيكول فإنه يخرج من الناحية الأخرى مستقطباً، أي أن الاهتزازات ستحدث في مستوٍ واحد يسمى مستوي الاستقطاب Plane of Polarisation وتحضر موشورات نيكول من بلورات الفلسبار الايسلندي بنشرها وفق طريقة معينة ثم لصقها بالبلسم الكندي.

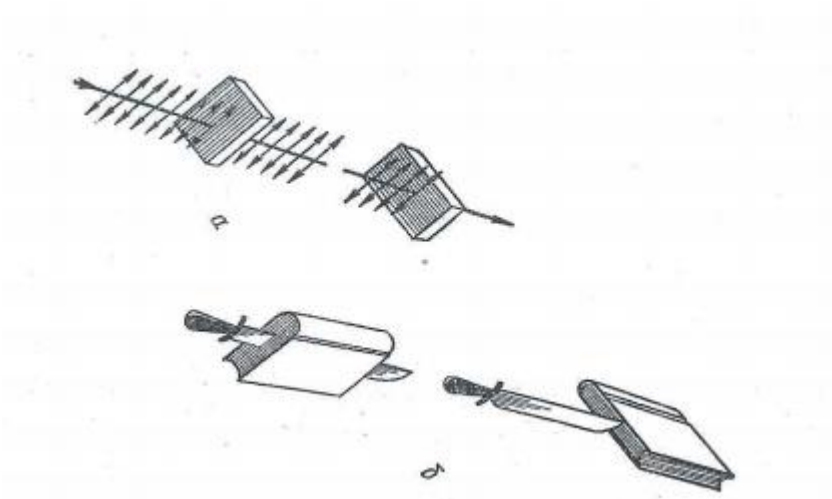
فاذا وجه الشعاع المستقطب إلى موشور نيكول آخر فإن الضوء يمر من خلاله في الحالة التي يكون فيها اتجاه المستوي الذي يحدث فيه الاهتزازات متطابقاً مع محاور البلورات المكونة لموشور نيكول الثاني.



1 ـ الضوء العادي 2 ـ موشور نيكول 3 ـ الضوء المستقطب

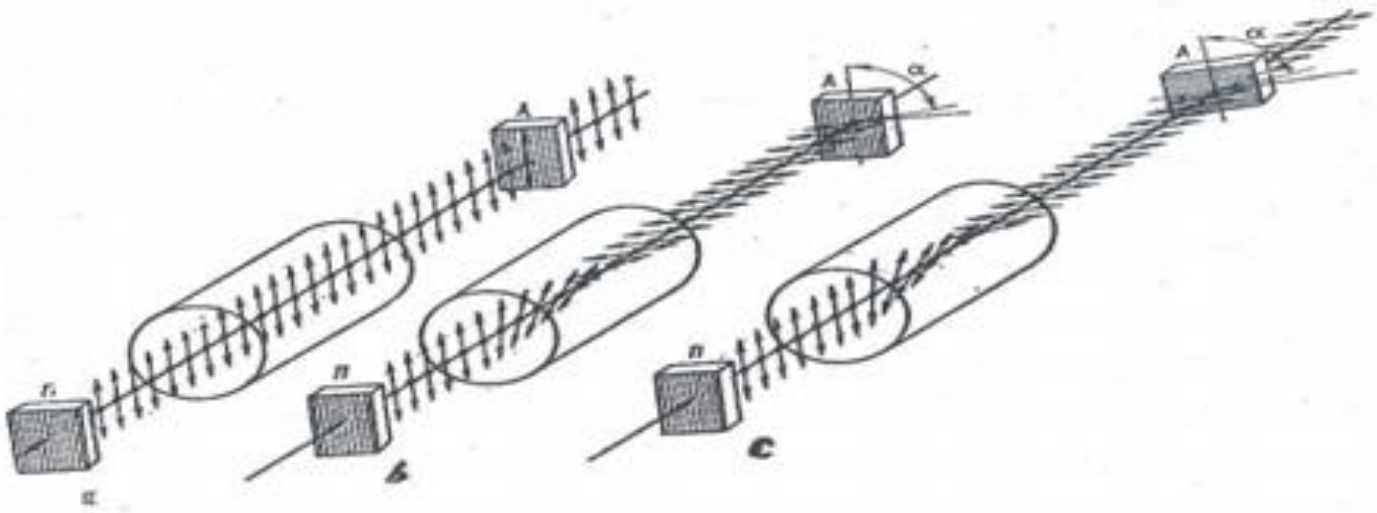
اذا أعطى موشور نيكول الثاني وضعاً مناسباً بحيث يمر الشعاع المستقطب من خلاله كاملاً، فإن هذ الشعاع لا يمر أبداً عند تدوير هذا الموشور بزاوية 90°. يسمى الموشور الأول المقطب أما الموشور الثاني فيسمى بالمحلل.

يمكن مقارنة موشور نيكول والضوء المستقطب بكتاب وسكين. فالسكين تستطيع المرور من خلال كتاب مغلق في الحالة التي يكون فيها نصل السكين واقعاً في نفس مستوي صفحات الكتاب. فاذا أدير الكتاب بزاوية 90° فان السكين لا تتمكن من المرور. وهكذا يمكن بمساعدة موشورات نيكول تحديد المستوي الذي تحدث فيه اهتزازات الضوء المستقطب.



تتصف بعض المركبات العضوية بقدرتها على تدوير مستوي الاستقطاب بزاوية محددة. عندما يمر الضوء المستقطب من خلالها، تدعى هذه المركبات بالمركبات الفعالة ضوئياً، كما يطلق على هذه الظاهرة اسم الفعالية الضوئية *Optical activity*.

يتألف مقياس الاستقطاب من منبع ضوئي أحادي اللون ومن موشوري نيكول يشكل أحداهما المقطب الثابت الذي يحول الضوء العادي إلى ضوء مستقطب.



مخطط تحديد الفعالية الضوئية

a ـ مادة غير فعالة ضوئياً ؛ b ـ مادة فعالة ضوئياً ، ويمكن للضوء المستقطب أن يمر فقط في الحالة التي يدور فيها المحلل بزاوية مساوية للزاوية التي دارها مستوي استقطاب الضوء بفعل المادة المدروسة ؛ P ـ المقطب ؛ A ـ المحلل .

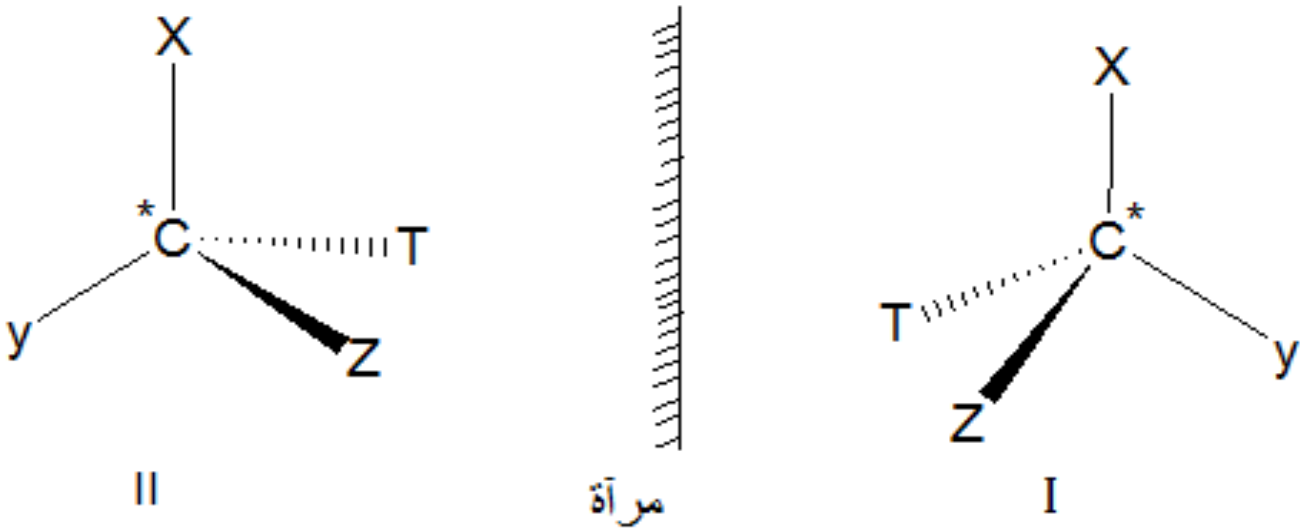
ويقوم موشور نيكول الثاني بدور المحلل. يوضع بين هذين الموشورين أنبوب اسطواني الشكل توضع فيه المادة المراد دراستها، ويخترقه الضوء المستقطب بعد مروره من خلال موشور نيكول الأول. تقاس بعد ذلك زاوية الدوران αوذلك بادارة موشور نيكول المحلل. بزاوية مقدارها (α) إلى اليمين أي باتجاه عقارب الساعة (ديكسترو Dextro).

أو إلى اليسار عكس اتجاه عقارب الساعة حتى يظهر الضوء من جديد (ليفو Levo).

اذا مزج محلولا المتخايلين اليميني واليساري بتراكيز متساوية يصبح المزيج عندئذ غير فعال ضوئياً ويطلق عليه إسم المزيج الراسيمي *racemic mixture*.

1- ذرة الكربون اللامتناظرة:

هي ذرة كربون تهجينها من النمط SP^3، وترتبط مع أربعة متبادلات مختلفة $Z \neq Y \neq X \neq T$، وتبدو في الفراغ وفق التشكيلين التاليين غير القابلين للانطباق أحدهما على خيال الآخر في المرآة. يطلق عليهما إسم متخايلان *enantiomers* أو يدويان أي أن اليد اليسرى خيال لليمنى في المرآة ولا تنطبق عليها. وكلمة اليدوية مشتقة من الكلمة اليونانية *chiralily* أي عدم الانطباق.



II I

يملك كل من التشكيلين I وII الصيغة المجملة نفسها والترسيمة المستوية نفسها، وبالتالي الخصائص الفيزيائية والكيميائية نفسها.

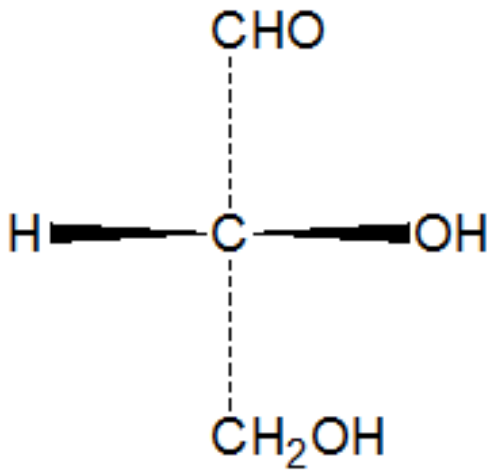
الاختلاف الوحيد بينهما هو أن أحد التشكيلين يحرف مستوي الاستقطاب نحو اليمين وبزاوية مقدارها (α) ويدعى يميني التدوير (+ أو d)، أما الآخر فيحرفه نحو اليسار بزاوية مقدارها $(-\alpha)$ ويدعى يساري التدوير (- أو L).

2- مسافط فيشر والتشكيل النسبي (D وL):

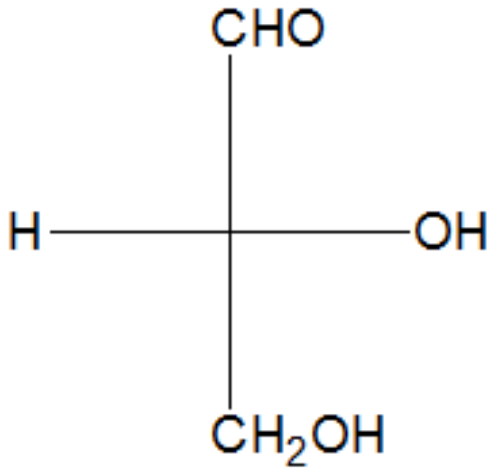
لتحاشي الصيغ الفراغية المجسمة اقترحت مسافط فيشر المستوية، بحيث تكون الروابط الشاقولية متجهة للخلف، أما الروابط الأفقية فتكون متجهة إلى الأمام.

مثال 1: 2،3-ثنائي هيدروكسي البروبانال (غليسرألدهيد)

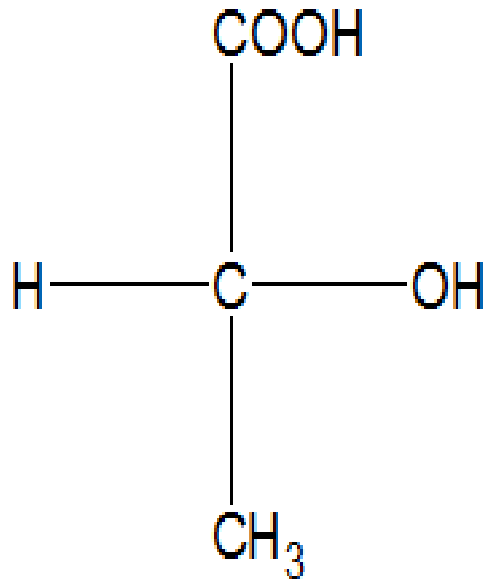
الزمرة الوظيفية CHO تحمل الرقم 1، بينما تحمل ذرة الكربون 2، زمرة هيدروكسيل وذرة هيدروجين تُرسمان باتجاه الناظر، بينما ترسم زمرة $-CH_2OH$ بعيداً عن الناظر.



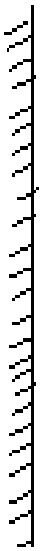
ويصبح إسقاط فيشر:



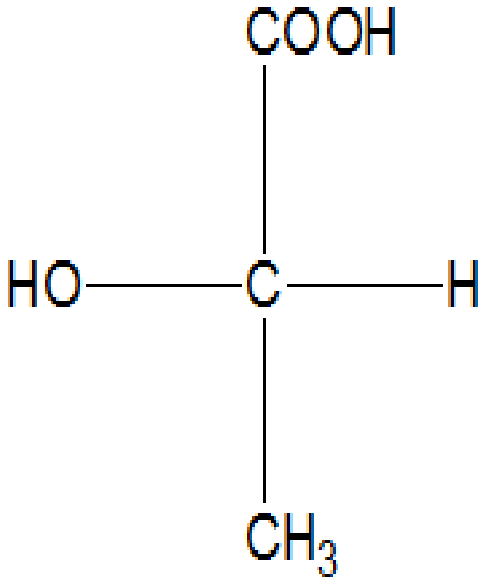
مثال 2: حمض اللاكتيك (اللبن)



التشكيل D (يميني)



مرآة



التشكيل L (يساري)

3- المزيج الراسيمي:

ينتج عن امتزاج المتصاوغين الضوئين *D* و*L* في مزيج بنسب متساوية وهو محلول غير فعال ضوئياً، ويدعى بالمزيج الراسيمي *racemic mixture*.

4- قانون فانتهوف:

عندما يكون في الجزيء أكثر من ذرة كربون لامتناظرة فالعدد المحتمل للمتصاوغات الفراغية يزداد وفقاً لذلك، فاذا كانت كل ذرة من ذرات الكربون اللامتناظرة مرتبطة بمتبادلات مختلفة فقانون فانت هوف يعطي عدد المتصاوغات بالعلاقة (2^n) حيث تمثل n عدد ذرات الكربون اللامتناظرة. فمثلاً في حالة وجود ذرتين لامتناظرتين يعطينا تطبيق قانون فانتهوف عدد المتصاوغات:

$n^2 = 2^2 = 4$ وكمثال ذلك نأخذ المركب الآتي: 2،3،4- ثلاثي هيدروكسي البوتانال.

التشكيل المطلق (كاهن-اينغولد-بيرلوغ):

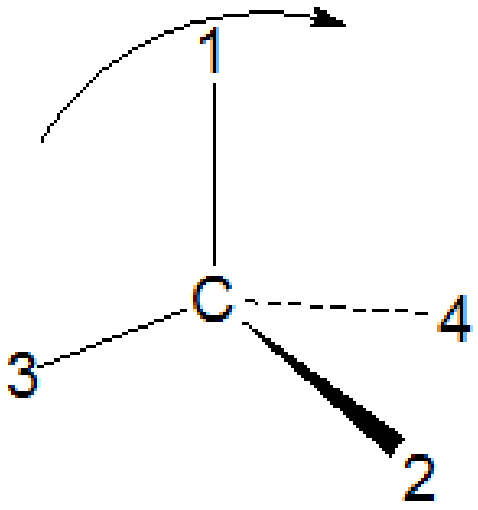
إن تمثيل التشاكيل النسبية حسب فيشر تمثيل سهل ومريح، إلا أنه لا يكّون تسمية، مما دعا إلى صياغة تسمية للتشاكيل المطلقة يمكن اعتمادها في تسمية تشكيل أي متصاوغ فراغي دون الرجوع إلى التشكيل النسبي وفق فيشر. وقد اقترح التشكيل المطلق absolute configuration كاهن واينغولد وبيرلوغ وسمي التشكيل المطلق باسمائهم.

5- قاعدة التعاقب (الأفضلية) Priority Rule:

تصنف المتبادلات المرتبطة بذرة كربون مركزية نمط تهجينها SP^3 (رباعي وجوه) ومرتبطة بأربعة متبادلات كما يلي:

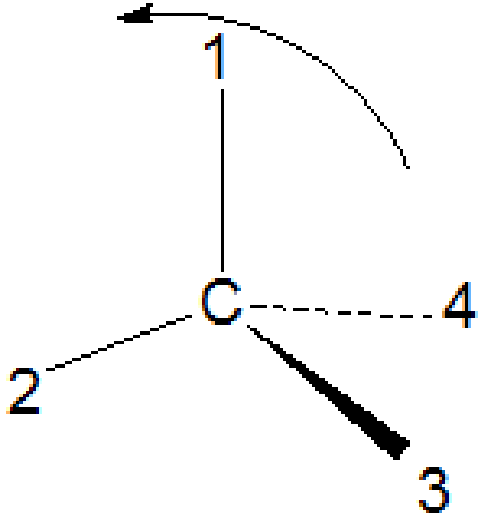
تدعى الذرات المرتبطة مباشرة بالذرة المركزية بالنسق الأول (السوية الأولى) والذرات التي تلي هذه الذرات وتقع خلفها مباشرة بذرات النسق الثاني (السوية الثانية) وهكذا ....

فاذا ارتبطت ذرة الكربون بأربع زمر مختلفة (1) و (2) و(3) و(4)، واذا حددنا ترتيباً اصطلاحياً لأسبقية (أفضلية) priority الزمر 1 و 2 و3 و4 بالنسبة لبعضها، فيمكن عندها تعيين تشكيلي المركب عند الذرة غير المتناظرة بمرافقة رباعي الوجوه من الجانب المقابل للزمرة الأولى من حيث الأفضلية أي (4) عندئذ نرى الزمر الثلاث الأخرى مرتبة في اسبقيتها إما باتجاه عقارب الساعة أو بعكسه. يرمز إلى هذين التشكيلين بالزمر R(من الكلمة اللاتينية Rectus) أو بالرمز S (من الكلمة Sinister).



ترتيب الأفضلية باتجاه
عقارب الساعة

R



ترتيب الأفضلية باتجاه
عكس عقارب الساعة

S

وفيما يلي قواعد اختيار الأفضلية:

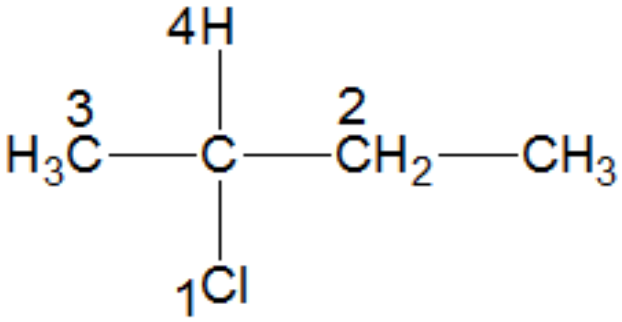
1- وقد اصطلح أن تكون الزمرة أكثر أفضلية إذا كانت الذرة الموجودة فيها والمرتبطة مباشرة مع مركز عدم التناظر ذات عدد ذري أعلى. وعليه يُعد الهيدروجين دوماً أدنى الزمر أو الذرات أفضلية.

وهكذا ترتب الزمر التالية حسب تناقص أفضليتها وفقاً لتناقص أعدادها الذرية كما يلي:

$$I > Br > Cl > SH > F > OH > NH_2 > CH_3$$

2- إذا كانت الذرة الأولى في المتبادلين (المرتبطة مباشرة بذرة الكربون المركزية) متطابقة عندها ننظر إلى ذرات النسق الثاني (السوية الثانية) من أجل تعيين الأفضلية.

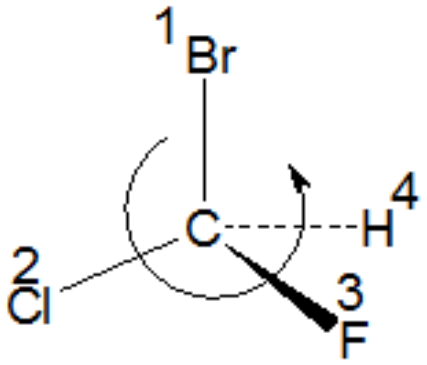
مثال 1:



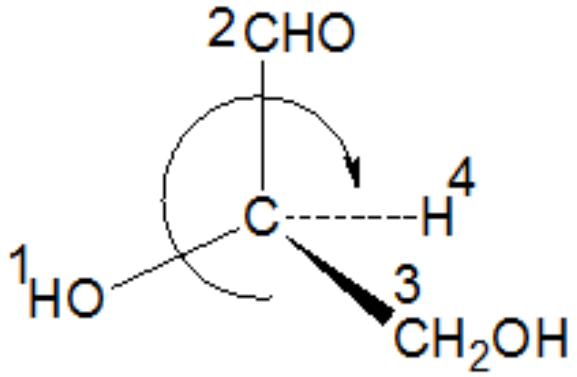
Cl يأخذ الرقم (1) والهيدروجين يأخذ الرقم (4)

أما الرقم (2) والرقم (3) فهما CH_3 وCH_3CH_2، وان الذرة الأولى متماثلة وهي (C) ولذلك ننتقل

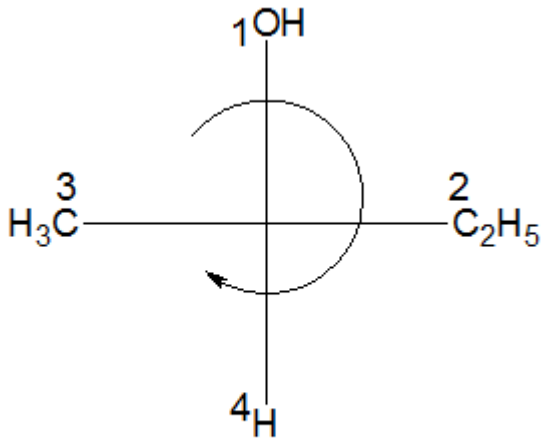
مثال 2: أكتب التشكيل المطلق S للمركب CBrClFH:



مثال 3: اكتب التشكيل المطلق R لغليسرألدهيد:

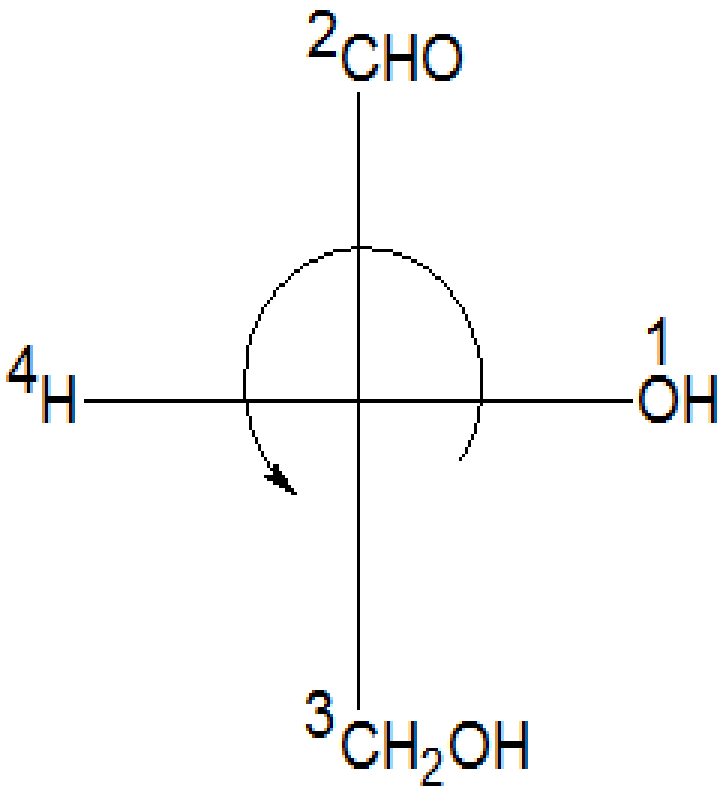


يمكن لتحاشي الصيغ الفراغية استعمال مساقط فيشر المستوية حيث اصطلح فيشر أن تكون الروابط العامودية (الشاقولية) متجهة نحو خلف مستوي الورقة أما الروابط الأفقية فتكون متجهة إلى أمام المستوي.



التشكيل هو R

القاعدة العكسية: إذا كان المتبادل الأدنى من حيث الأفضلية افقياً (أمام المستوي)، فان التشكيل يكون معاكساً للتشكيل المعين وفق اتجاه عقارب الساعة أو عكسه.



التشكيل ليس S بل هو R