



الكيمياء العضوية (3)
(الجزء النظري)



السنة: الثالثة

القسم: الكيمياء

اختصاص: كيمياء تطبيقية



منشورات جامعة دمشق

كلية العلوم

الكيمياء العضوية (3)

(الجزء النظري)

الدكتور

عدنان ديب

أستاذ مساعد في قسم الكيمياء

الدكتور

أحمد عبده الحمصي

أستاذ في قسم الكيمياء

الدكتور

محمد حسان الكردي

أستاذ في قسم الكيمياء

2013 - 2014 م

1434 - 1435 هـ

جامعة دمشق



الفهرس

5	الفهرس
23	مقدمة

الفصل الأول: الفحوم الهيدروجنية العطرية متعددة النوى

25	1-1- الحلقات البنزنية المتحدة برؤوسها
25	1-1-1- ثنائي الفنيل
25	1-1-1-1- طرائق التحضير
26	1-1-1-2- الخصائص الكيميائية
26	1-1-1-3- الكيرالية والمشتقات ثنائية الفنيل
27	1-1-2- ثنائي فنيل المتان وثلاثي فنيل المتان
27	1-1-2-1- طرائق التحضير
28	1-1-2-2- فعالية السلسلة الكربونية CH_2 أو CH
30	1-1-3- ثنائي فنيل الإثيلين
31	1-2- الفحوم الهيدروجنية متعددة النوى المتكاثفة
31	1-2-1- النفثالين
31	1-1-2-1- التسمية
31	1-2-2-1- طرائق التحضير
32	1-2-3- البنية والفعالية
34	1-2-4- الخصائص الفيزيائية
34	1-2-5- الخصائص الكيميائية
37	1-2-2-1- الإنتراسين

37	 التسمية 1-2-2-1
37	 التحضير 2-2-2-1
38	 البنية الإلكترونية والفعالية 3-2-2-1
38	 الخصائص الفيزيائية 4-2-2-1
38	 الخصائص الكيميائية 5-2-2-1
40	 الفئانترين 3-2-1
40	 الخصائص الفيزيائية 1-3-2-1
40	 الخصائص الكيميائية 2-3-2-1
41	 التحضير 3-3-2-1
42	 أسئلة وتمارين

الفصل الثاني: الإستروئيدات

45	 تعريف 1-2
45	 البنية والتسمية 2-2
46	 الامثالات 3-2
49	 الكيمياء الفراغية والفعالية 4-2
49	 الأسترة 1-4-2
49	 البلمهة 2-4-2
50	 الإرجاع 3-4-2
50	 البنية والفعالية الحيوية 5-2
51	 أمثلة عن الإستروئيدات المفيدة حيويًا 6-2
51	 الحموض الصفراوية 1-6-2
51	 الهرمونات الإستروئيدية 2-6-2
54	 أسئلة وتمارين

الفصل الثالث: التربينات

- 57 1-3- تعريف
- 57 2-3- التربينات غير الحلقية
- 58 3-3- التربينات أحادية الحلقة
- 58 1-3-3- المتول
- 59 2-3-3- الترين
- 60 3-3-3- اليوكالبيتول
- 61 4-3- التربينات ثنائية الحلقة
- 62 1-4-3- مجموعة البينان (البينن)
- 62 1-1-4-3- التماكب
- 62 2-1-4-3- الخصائص الفيزيائية
- 62 3-1-4-3- الخصائص الكيميائية
- 64 2-4-3- مجموعة البينان (البينن)
- 64 1-2-4-3- البورن والكامفين
- 66 2-2-4-3- البورنيول وإيزو البورنيول
- 66 3-2-4-3- الكافور
- 69 أسئلة وتمارين

الفصل الرابع: الديينات

- 73 1-4- التصنيف
- 73 2-4- التسمية
- 73 3-4- الألائات
- 73 1-3-4- التحضير

74	 2-3-4 الخصائص الكيميائية
74	 4-4 الديينات المترافقة
74	 1-4-4 الاصطناع
75	 2-4-4 الخصائص الكيميائية
75	 1-2-4-4 تفاعلات الضم -1،4
76	 2-2-4-4 الاصطناع الدييني
77	 3-2-4-4 خصائص CH_2 في حلقي البنتادين
78	 5-4 البلورة
78	 1-5-4 البوتادين-1،3 والإيزوبرن
82	 2-5-4 الكلوروبرن
83	 3-5-4 تصنيف البلورة حسب طبيعة المراكز الفعالة
83	 1-3-5-4 البلورة الجذرية
84	 2-3-5-4 البلورة الأيونية
86	 أسئلة وتمارين

الفصل الخامس: البوليلولات

89	 1-5 التعريف
89	 2-5 التسمية
90	 3-5 الغليكولات أو الديولات
90	 1-3-5 طرائق التحضير
90	 1-1-3-5 هدرلة إيبوكسي الإتان
90	 2-1-3-5 حلمهة المشتقات ثنائية البروم بـ K_2CO_3
90	 3-1-3-5 تفاعل كلور هدرين مع أساس ضعيف
90	 4-1-3-5 طرائق خاصة لاصطناع α -جليكول

91	5-1-3-5- طرائق خاصة لاصطناع β - غليكول
91	5-3-2- الخصائص الكيميائية
91	5-1-2-3- الإتان ديول- 1،2
93	5-2-2-3- تشكّل الأسيتالات
94	5-3-2-3- بلمهة الغليكولات
94	5-4-2-3- بلمهة الغليكولات إلى إثيرات
95	5-5-2-3- إعادة الترتيب البناكولي
98	5-4-4- الإيبوكسيدات
98	5-1-4- تعريف
98	5-2-4- التحضير
98	5-1-2-4- بأكسدة الألكينات
99	5-2-2-4- طريقة أخرى
99	5-3-4- الخصائص الكيميائية
99	5-1-3-4- فتح حلقة الأوكسيران بواسطة حمضية
101	5-2-3-4- فتح حلقة الأوكسيران بالمتانول بواسطة حمضية
101	5-3-3-4- فتح حلقة الأوكسيران بواسطة نكليوفيل
102	5-4-3-4- المخطط العام لتفاعل الأوكسيران
104	5-5- الغليسول (البروبان تريول - 1،2،3)
104	5-1-5- الاصطناع
104	5-2-5- الخصائص الكيميائية
104	5-1-2-5- التفاعل مع الصوديوم
104	5-2-2-5- تأثير الحموض
106	5-3-2-5- البلمهة

- 106 4-2-5-5 الأوكسدة
- 107 6-5-6 البنثا إريتريتول
- 108 أسئلة وتمارين ...

الفصل السادس: البولي فنولات

- 111 1-6-1 ثنائي هيدروكسي البنزن
- 111 1-1-6 طرائق التحضير
- 111 1-1-1-6 تفاعلات التبادل النكليوفيلي
- 112 2-1-1-6 تفاعلات تترافق بتبدل مواضع الزمر الوظيفية
- 113 3-1-1-6 تفاعلات خاصة بالهيدروكينون
- 113 2-1-6 الفعالية
- 113 3-1-6 الخصائص الكيميائية
- 113 1-3-1-6 تفاعلات الزمر الهيدروكسيلية
- 114 2-3-1-6 تفاعلات النواة
- 115 2-6-2 الفنولات ثلاثية الهيدروكسيل
- 115 1-2-6 طرائق التحضير
- 115 1-1-2-6 بيروغالول
- 115 2-1-2-6 فلوروغلوسينول
- 115 2-2-6 الخصائص الكيميائية
- 116 3-6-3 أمينو الفنول
- 116 1-3-6 طرائق التحضير
- 117 2-3-6 الخصائص الكيميائية
- 118 3-3-6 الاستعمال
- 118 4-6-4 مشتقات الفنول الغولية

118	 1-4-6 طرائق التحضير
119	 2-4-6 الخصائص الكيميائية
120	 5-6 نثرو الفنول
120	 1-5-6 طرائق التحضير
120	 1-1-5-6 أورثو وبارا نثرو الفنول
120	 2-1-5-6 ميتا نثرو الفنول
121	 3-1-5-6 المشتقات متعددة نثرو الفنول
122	 2-5-6 الخصائص الكيميائية
123	 أسئلة وتمارين

الفصل السابع: المركبات ثنائية الكربونيل

127	 1-7 ثنائيات الألدهيد والكيون
127	 1-1-7 طرائق التحضير
130	 2-1-7 التوازن إنول-كيون
130	 3-1-7 الخصائص الكيميائية
133	 2-7 ثنائي كربونيل β
133	 1-2-7 تعريف
133	 2-2-7 طرائق التحضير
134	 3-2-7 ألدهيدات β -كربونيل
134	 4-2-7 أستيل الأسيتون
134	 1-4-2-7 التحضير
135	 2-4-2-7 إنولة β -ثنائي الكيون
136	 أسئلة وتمارين

الفصل الثامن: الألدهيدات والكيثونات الهيدروكسيلية

- 139 1-8- الألدهيدات والكيثونات الغولية
- 142 2-8- الألدهيدات الفنولية
- 142 1-2-8- التسمية
- 143 2-2-8- طرائق التحضير
- 143 1-2-2-8- الأكسدة المدبرة لبروبينل الفنول
- 143 2-2-2-8- تفاعل روزنموند
- 143 3-2-2-8- تفاعل غاترمان
- 143 4-2-2-8- طريقة ريمر-تايمان
- 144 3-8- الكيثونات الفنولية
- 144 1-3-8- تفاعل فريدل كرافت
- 144 2-3-8- إعادة ترتيب فريس
- 145 3-3-8- طريقة كوخ

الفصل التاسع: الكيثونات

- 147 1-9- تعريف
- 147 2-9- التسمية
- 147 3-9- الحالة الطبيعية
- 148 4-9- مجموعة النافتوكينون
- 148 5-9- مجموعة الأنتراكينون
- 149 6-9- طرائق التحضير
- 149 1-6-9- أكسدة ثنائي الفنول
- 149 2-6-9- أكسدة المشتقات الأمينية العطرية

149	 أكسدة الأنيلين 3-6-9
150	 أكسدة الفحوم الهيدروجينية العطرية 4-6-9
150	 أكسدة الأنتراسين 5-6-9
150	 طريقة خاصة 6-6-9
151	 الخصائص الكيميائية 7-9
151	 تفاعل الزمر الكيتونية 1-7-9
151	 ضم البروم 2-7-9
152	 ضم هالوجن الهيدروجين 3-7-9
152	 تكاثف الكينونات 4-7-9
152	 تفاعلات إرجاع الكينونات 5-7-9
152	 فعل الحمض HCl بوجود القصدير 6-7-9
153	 أسئلة وتمارين

الفصل العاشر: تفاعلات التكاثف الكربونية

155	 1-10 تفاعل الألدلة (التكاثف الألدولي)
155	 1-1-10 آلية تفاعل الألدلة
156	 2-1-10 نزع جزيء ماء من المنتج الألدولي
157	 2-10 التكاثف الألدولي المختلط
158	 3-10 تكاثف كلايسن
159	 4-10 تفاعل الألدلة ضمن الجزيئية
160	 5-10 تكاثف كلايسن المتصالب
161	 6-10 تفاعل ديكمان
161	 7-10 تفاعل تحلق روبنسون
164	 أسئلة وتمارين

الفصل الحادي عشر: المركبات الكربونيلية غير المشبعة

167	1-11- الألكهيدات والكتونات- β,α غير المشبعة
167	1-1-11- التسمية
167	2-1-11- طرائق التحضير
169	3-1-11- الخصائص الكيميائية
173	2-11- الكيتين
173	1-2-11- التسمية
174	2-2-11- طرائق التحضير
174	3-2-11- الخصائص الكيميائية

الفصل الثاني عشر: الوظيفة الكربوكسيلية + وظائف أخرى

177	1-12- الحموض ثنائية الكربوكسيل
177	1-1-12- التسمية
178	2-1-12- طرائق التحضير مخبرياً
179	3-1-12- الخصائص الكيميائية
181	2-12- الحموض الكربوكسيلية- α - إيتيلينية
181	1-2-12- التسمية
182	2-2-12- طرائق التحضير
183	3-2-12- الخصائص الفيزيائية
183	4-2-12- الخصائص الكيميائية
183	1-4-2-12- الحموضة
183	2-4-2-12- هجرة الرابطة المزدوجة
183	3-4-2-12- تفاعلات الضم إلى الرابطة المزدوجة

184	 تشكل اللاكتون 4-4-2-12
184	 الحموض ثنائية الكربوكسيل العطرية 3-12
184	 طرائق التحضير 1-3-12
185	 الخصائص الكيميائية لعلاماء الحموض 2-3-12
188	 الحموض الهيدروكسيلية 4-12
188	 تعريف 1-4-12
188	 التسمية 2-4-12
189	 طرائق التحضير 3-4-12
190	 الخصائص الكيميائية 4-4-12
190	 الحموض- α - غولية 1-4-4-12
190	 تشكل اللاكتيد 2-4-4-12
190	 الحموض- β - غولية 3-4-4-12
190	 تشكل اللاكتونات 4-4-4-12
192	 الحموض الكيتونية 5-12
192	 تعريف 1-5-12
192	 التسمية 2-5-12
193	 الحموض- α - كيتونية 3-5-12
193	 طريقة التحضير 1-3-5-12
193	 الخصائص الكيميائية 2-3-5-12
193	 الحموض- β - كيتونية 4-5-12
193	 طريقة التحضير 1-4-5-12
194	 الخصائص الكيميائية 2-4-5-12
196	 الاستعمال 3-4-5-12

الفصل الثالث عشر: الحموض الأمينية

- 201 1-13- التسمية
- 203 2-13- طرائق التحضير
- 203 1-2-13- معالجة الحموض α - هالوجن بالنشادر
- 204 2-2-13- تفاعل الألدهيد أو الكيتون مع سيان الهيدروجين
- 205 3-2-13- طريقة إستر المألونيك
- 206 3-13- تفاعلات الحموض الأمينية
- 206 1-3-13- تفاعلات خاصة بزمرة الكربوكسيل
- 206 2-3-13- تفاعلات خاصة بزمرة أمينو
- 207 3-3-13- تفاعلات تشارك فيها الزمرتان معاً
- 208 أسئلة وتمارين

الفصل الرابع عشر: ثنائيات الأمين

- 211 1-14- ثنائيات الأمين الألفاتية
- 211 1-1-14- التسمية
- 212 2-1-14- المشتقات التوأمية
- 213 3-1-14- (α - ثنائيات الأمين)
- 214 4-1-14- ثنائيات الأمين β و γ و δ
- 215 5-1-14- سداسي متيلن ثنائي أمين
- 215 6-1-14- البولي أميد
- 216 2-14- ثنائيات الأمين العطرية
- 216 1-2-14- طرائق التحضير
- 218 2-2-14- الخصائص الكيميائية

الفصل الخامس عشر: مشتقات حمض الكربون

- 223 1-15- أوكسي كلور الكربون (الفوسجن)
- 224 2-15- حمض كلور الكربون وإستراته
- 225 3-15- حمض الكرباميك
- 225 4-15- اليورتينات
- 226 5-15- البولة (الكرباميد)
- 226 1-5-15- طرائق التحضير
- 227 2-5-15- الخصائص الكيميائية
- 227 1-2-5-15- الهدرلة
- 227 2-2-5-15- الأكسدة
- 228 6-15- اليوريدات
- 228 1-6-15- اليوريدات ذات السلسلة المفتوحة
- 228 2-6-15- اليوريدات الحلقية
- 229 7-15- السمي كاربازيد
- 230 8-15- التبيوريا
- 231 9-15- الغوانيديين
- 228 10-15- السيانونوجن
- 232 11-15- حمض سيان الهيدروجن
- 232 12-15- حمض السيانيك
- 233 13-15- هاليدات السيانونوجن
- 234 14-15- السياناتاميد
- 234 15-15- حمض تيوسيانيك

235 أسئلة وتمارين

الفصل السادس عشر: الملونات

- 237 1-16 تعريف
- 237 2-16 التسميات
- 238 3-16 حالة خاصة لظاهرة عامة
- 238 4-16 الزمر الكروموفورية
- 239 5-16 الزمر أوكسو كرومية
- 240 6-16 الانحلالية والقدرة التلوينية
- 240 7-16 نetro الفنول
- 241 8-16 الملونات الأمينية من ثلاثي فيل المتان
- 241 1-8-16 البنية
- 243 2-8-16 التحضير
- 244 3-8-16 الخصائص الكيميائية
- 244 1-3-8-16 الهدوجة
- 244 2-3-8-16 تأثير الأسس
- 244 9-16 ملونات الآزو
- 244 1-9-16 التسمية
- 245 2-9-16 تحضير أصبغة الآزو
- 246 10-16 الفتالينات

الفصل السابع عشر: المركبات المعدنية العضوية

- 249 1-17 تعريف
- 249 2-17 تحضير الكواشف المعدنية العضوية

250	17-3- المركبات المعدنية العضوية كأسس
251	17-4- المركبات المعدنية العضوية كنيكلوفيلات
252	17-5- حماية الزمر الوظيفية
254	17-6- أملاح الفسفين والفسفونيوم
256	17-7- إسترات الفسفات والفسفونات
262	17-8- مركبات السيليكون العضوية
263	17-8-1- تحضير مركبات السيليكون
264	17-8-2- تفاعلات المركبات العضوية السيليكونية

الفصل الثامن عشر: المركبات الحلقية غير المتجانسة

269	18-1- التسمية
273	18-2- البنية
274	18-3- الفعالية
274	18-3-1- الحلقات غير المتجانسة غير العطرية
274	18-3-2- الحلقات غير المتجانسة العطرية
274	18-4- الحلقات الخماسية غير المتجانسة
274	18-4-1- الطرائق العامة للتخلق
274	18-4-1-1- تحلق γ - غليكول
275	18-4-1-2- تحلق γ - ثنائي الكيتون (تفاعل بال- كنور) ...
276	18-4-2- فعالية الجمل العطرية
277	18-4-3- مجموعة الفوران
277	18-4-3-1- الفوران
280	18-4-3-2- الفورفورال
282	18-4-3-3- رباعي هيدرو فوران

284	 4-4-18 التيوفن
284	 1-4-4-18 التسمية
284	 2-4-4-18 طرائق التحضير
285	 3-4-4-18 خصائص الذرة المغايرة
286	 4-4-4-18 خصائص النواة
287	 5-4-18 البيروول
287	 1-5-4-18 التسمية
287	 2-5-4-18 وجوده في الطبيعة
287	 3-5-4-18 التحضير
288	 4-5-4-18 الخصائص الفيزيائية
288	 5-5-4-18 الخصائص الكيميائية
290	 6-4-18 الإندول
290	 1-6-4-18 التسمية
290	 2-6-4-18 طرائق التحضير
291	 3-6-4-18 الخصائص الفيزيائية
291	 4-6-4-18 الخصائص الكيميائية
292	 5-18 الحلقات السداسية غير المتجانسة
292	 1-5-18 البيران ومشتقاته
292	 1-1-5-18 تعريف
293	 2-1-5-18 دي هيدروبيران
293	 3-1-5-18 البيرانون-4
294	 2-5-18 البيريدين
294	 1-2-5-18 التسمية

294	 طرائق التحضير 18-5-2-2
295	 البنية 18-5-2-3
295	 الفعالية 18-5-2-4
296	 الخصائص الكيميائية 18-5-2-5
298	 النيكوتين 18-5-3
299	 البيبريدين 18-5-4
299	 الكينولين 18-5-5
300	 طرائق التحضير 18-5-5-1
301	 الخصائص الفيزيائية 18-5-5-2
302	 الخصائص الكيميائية 18-5-5-3
303	 إيزوكينولين 18-5-6
303	 وجوده في الطبيعة 18-6-1
304	 طرائق التحضير 18-6-2
304	 الخصائص الكيميائية 18-6-3
306	18-6-6 الحلقات غير المتجانسة التي تحوي أكثر من ذرة غير متجانسة
306	 الحلقات الخماسية 18-6-1
306	 الديأزول 18-6-1-1
309	 الأوكسازول وإيزوالأوكسازول 18-6-1-2
311	 التيازول وإيزوالتيازول 18-6-1-3
312	 الحلقات السداسية 18-6-2
312	 مجموعة الديازينات 18-6-2-1
312	 طرائق التحضير 18-6-2-2
313	 الخصائص الكيميائية 18-6-2-3

314	 7-18- الأسس الآزوتية
315	 1-7-18- البيريميدينات والبورينات
317	 2-7-18- حمض اليوريك (حمض البول)
317	 3-7-18- الكافئين
318	 4-7-18- التيوبرومين
318	 5-7-18- التيوفللين
319	 أسئلة وتمارين
325	 دليل المصطلحات العلمية
345	 المراجع العلمية

مقدمة

الكيمياء العضوية هي جزء من الكيمياء التي تتعامل مع مركبات الكربون. ويُعدُّها طلاب الكيمياء العضوية مادةً صعبةً، فهي تتطلب ساعاتٍ طويلةً من الدراسة، كما أنَّها تتطلب من الطالب تحصيل كميةٍ كبيرةٍ من المعارف، وعليه أن يستوعب مفاهيمها كي يُحسن التعامل مع الإشكالات التي يواجهها في المستقبل من خلال حياته المهنية.

تتقدم الكيمياء العضوية تقدماً سريعاً وتصبح في كلِّ يومٍ أشدَّ تعقيداً، ويصبح من المستحيل أن يُحصِّل الإنسان جميع المعارف في الكيمياء العضوية، لذا كان لابدَّ من وضع كتابٍ يحمل الكثير من المعارف مع المحافظة على كونه كتاباً جامعياً وليس مرجعاً.

يستهدف هذا الكتاب تقديم الكيمياء العضوية (الوظائف المعقدة) بشكلٍ بعيدٍ عن التعقيد يساعد في رفع سوية الطالب العلمية وجعله مستعداً للولوج في عالم العمل الصناعي والبحث العلمي بعد التخرج.

لقد اعتمدنا الدقة في اختيار مواضيع الكتاب التي تغطي أصناف التفاعلات العضوية بالإضافة إلى الوضوح والإيجاز دون إسهاب. مع المحافظة على حجم الكتاب (كتاب دراسي) عن طريق سرد المواضيع بشكلٍ معتدل، كما هي الحال في الزمر ثنائية الوظيفة مثل الديولات والديينات وثنائيات الكربونيل وثنائيات الكربوكسيل وثنائيات الأمين والمركبات الحلقية غير المتجانسة ومشتقات حمض الكربون والملونات

العضوية ومركّبات الفوسفور والسيليكون العضوية. هذه المواضيع التي نعتقد أنّها ذات فائدة كبيرة للطالب.

ونُقدّم هذا الكتاب إسهاماً منّا في إثراء المكتبة العربية بمزيد من الكتب العلمية في مجال الكيمياء العضوية المعاصرة.

المؤلّفون

الفصل الأول

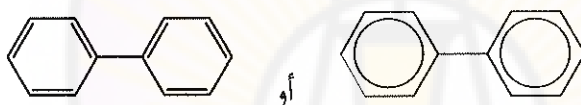
الفحوم الهيدروجنية العطرية متعددة النوى

توجد الفحوم الهيدروجنية العطرية متعددة النوى على شكلين، الأول تتحد فيه الحلقات البنزنية برؤوسها، والثاني تلتحم فيه الحلقات بأضلاع مشتركة تُدعى متعدّدات النوى المتكاثفة.

1-1- الحلقات البنزنية المتحدة برؤوسها

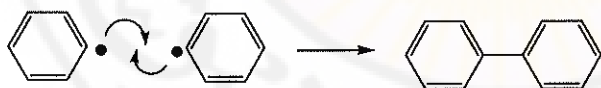
1-1-1- ثنائي الفينيل

هي مركّبات تحتوي بنيتها على أكثر من حلقة بنزنية وتكون على الشكل التالي:

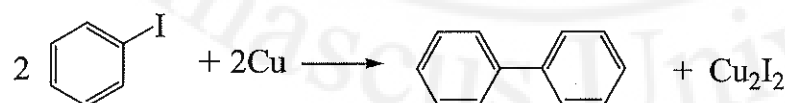
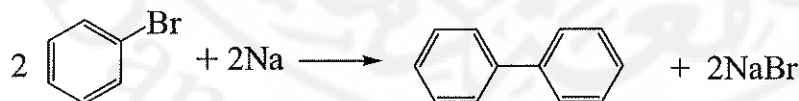


1-1-1-1 طرائق التحضير

- يتشكّل ثنائي الفينيل بصورة عامّة من تضاعف جذر الفينيل، بتسخين البنزن على مُحفّز في الدرجة 1000°C :

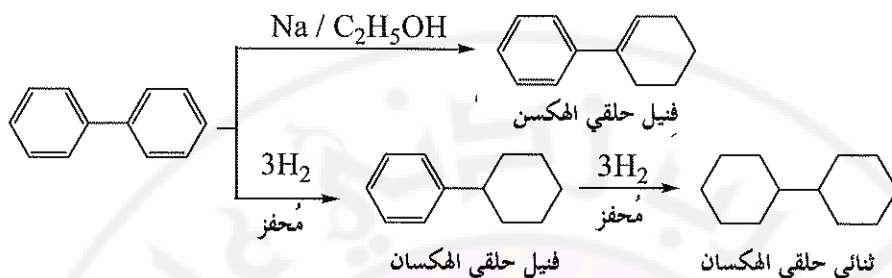


- كما يُحضّر من تكاثف هالوجين البنزن وفق فتيغ وتولنز:

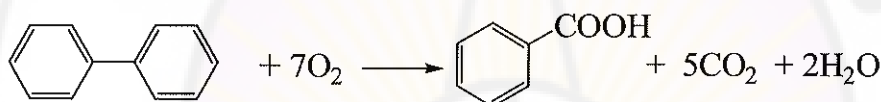


1-1-1-2- الخصائص الكيميائية

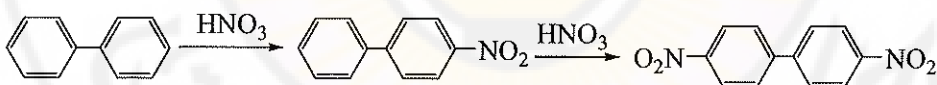
أ) الدرجة: تؤدي هدرجة ثنائي الفينيل بوجود الإيثانول والصوديوم إلى تشكيل فينيل حلقي الهكسن، بينما تؤدي هدرجة الحفزية إلى إشباع تدريجي لحلقة أو حلقتين:



ب) الأكسدة: تذكر أكسدة ثنائي الفينيل بأكسدة السلسلة الجانبية للبنزن بـ
KMnO₄ أو CrO₃ وتؤدي إلى تشكيل حمض البنزويك:



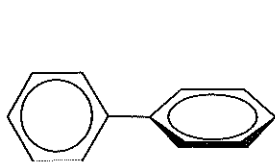
ت) تفاعلات التبادل الإلكتروفيلية: يتم فيها الاستبدال بذرة هيدروجين زمرة أخرى، ويمكن التحكم بالتفاعل بحيث يجري التبادل على حلقة واحدة أو أن يجري على حلقتين:



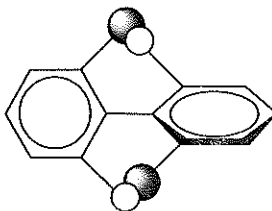
يدخل التبادل في الموضعين أورتو وبارا انطلاقاً من الرابطة بين الحلقتين، وتدعى (2، 2' و 4، 4')، والموضع بارا هو الأكثر تفضيلاً (الأقل إعاقة).

1-1-1-3- الكيرالية ومشتقات ثنائي الفينيل

يسمح للدوران الحر لإحدى الحلقتين حول الرابطة σ بين حلقتي ثنائي الفينيل، إلا أن وجود متبادلات ضخمة في المواضع أورتو يُعيق حرية الدوران هذه، وفي حال وجود متبادلات مختلفة يؤدي إلى عدم تناظر جزيئي:

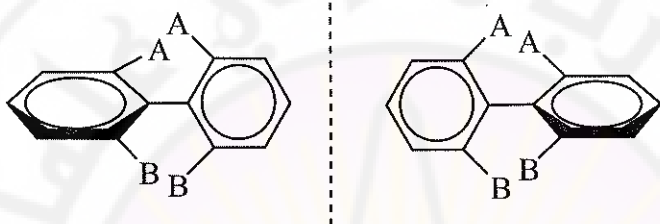


دوران حر

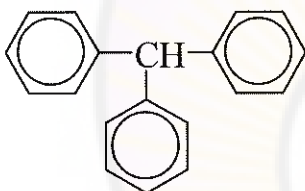


دوران ممنوع

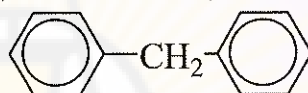
وهناك العديد من المماكبات الضوئية التي تتشكل عند استبدال $\text{-COOH} = \text{A}$ و $\text{(NO}_2 = \text{B)}$:



1-1-2- ثنائي فنييل المتان وثلاثي فنييل المتان



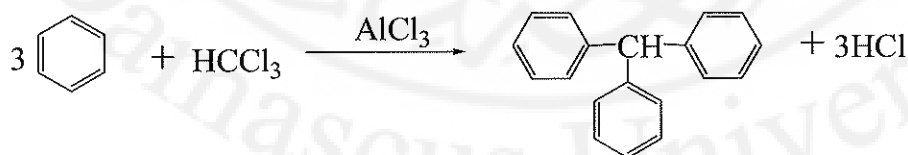
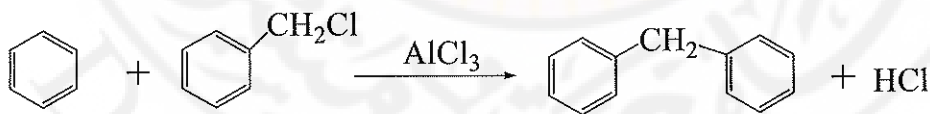
ثلاثي فنييل المتان



ثنائي فنييل المتان

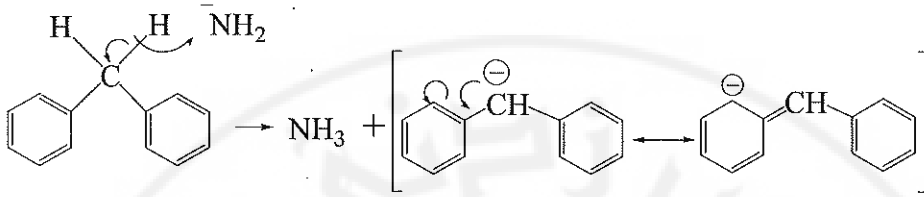
1-1-2- طرائق التحضير

يُمكن الحصول على هذين المركبين بتفاعل فريدل-كرافت:

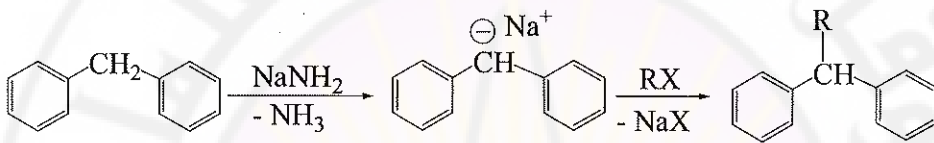


1-2-2-2-1- فعالية السلسلة الكربونية CH أو CH₂

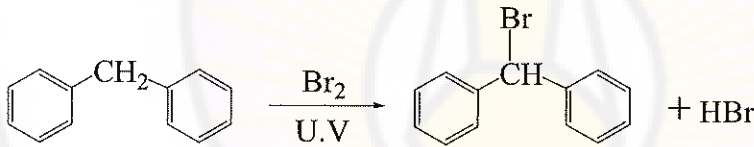
تُبدى ذرتا الهيدروجين في المتيلين زلوقية واضحةً فوجود أساس قوي (أميد الصوديوم أو البوتاسيوم) يجري حذف بروتون وتشكل كربأنيون مستقر طينياً:



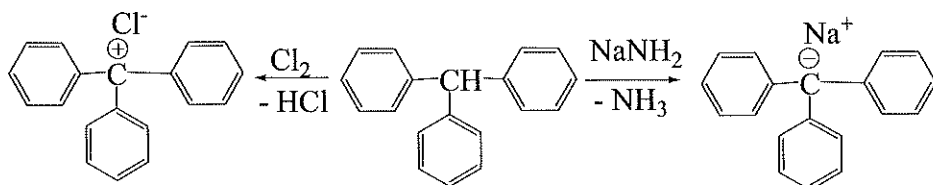
فيمكن للكربأنيون أن يتفاعل مع كواشف مختلفة (عملاء الألكلة):



وكما في التولوين حيث يمكن الاستبدال بالهيدروجين هالوجين، يمكن هنا الاستبدال بوجود الأشعة فوق البنفسجية (U.V):



يتميز الهيدروجين CH في ثلاثي فينيل المتان بزلوقية أكبر من هيدروجين CH₂ في ثنائي فينيل المتان، حيث إن تعديل الاستقطاب المرافق لرحيل البروتون يتموضع في ثلاث حلقات، ويصبح شكل كربأنيون أو الكربانيوم أو الجذر أمراً سهلاً، ويرتبط استقرارها النسبي وتلونها بالتأثير الميزوميري الناشئ. حيث يتلون أنيون ثلاثي فينيل المتيل أو التريثيل بلون أحمر تحت تأثير NaNH₂.
أما تشكّل الكاتيون الموافق لهلجنة المركّب بالكلور فيجعل المركّب يتلون بالأصفر:

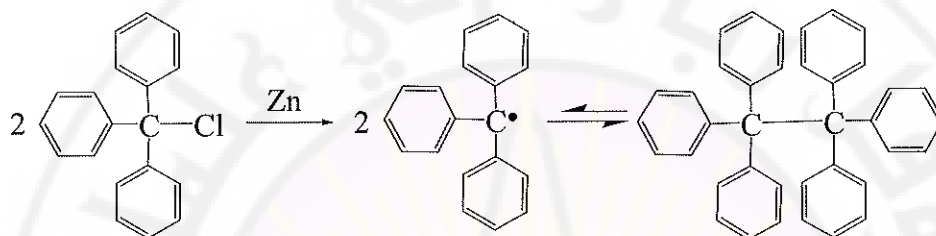


كلوريد التريتيل (trityl Chloride)

تريتيل الصوديوم

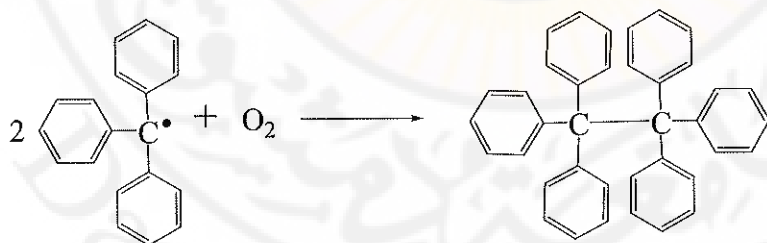
يتمتع جذر ثلاثي فينيل المتيل بلون أصفر يظهر عند معالجة التريتيل بمعدن مثل

الزنك:



كلوريد التريتيل (trityl Chloride)

يتميز هذا الجذر باستقرار كبير نظراً للأشكال الميزوميرية العديدة التي يأخذها، فهو يُعدُّ من بين الجذور الأكثر استقراراً. إلا أنَّ هذا الاستقرار نسبي، ففي محلول ممدد (أقل من 1%)، يستقر توازن فينيل الإتان تريتيل عند حوالي 40 % جذر حر. يؤدي تبخير المحلول إلى تفاعل تام يعطي سداسي فينيل الإتان، بينما يؤدي تماس الجذر بالهواء إلى تثبيت الأوكسجين وتشكل بيروكسيد متبلور.

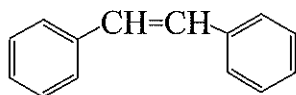


سداسي فينيل الإتان

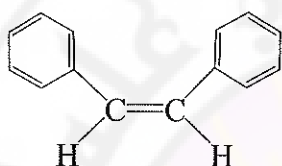
ويُعدُّ ثنائي الفينيل مركباً وسطياً في الاصطناع حيث يُحضَّر منه العديد من الجزيئات الفعالة بيولوجياً. بينما ليست هناك أهمية عملية له إلا في مجال الملونات.

1-1-3- ثنائي فينيل الإثيلين

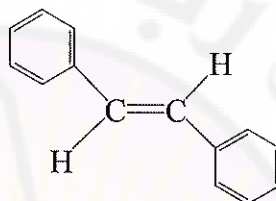
أ) الصيغة:



ب) التماكب: يوجد مآكبان لثنائي فينيل الأثيلين، أحدهما يعطي التشكيل E (مفروق)، والآخر يعطي التشكيل Z (مقرون)، إنَّ الشكل trans المفروق هو الأكثر استقراراً، وغالباً ما يُدعى ستيلين، بينما يُدعى الشكل cis المقرون إيزوستيلين.

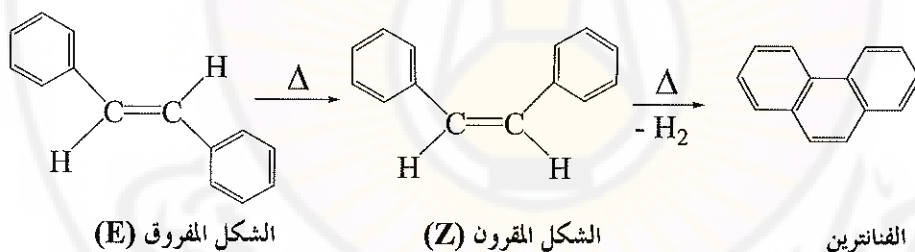


الشكل المقرون الأقل استقراراً (إيزوستيلين)

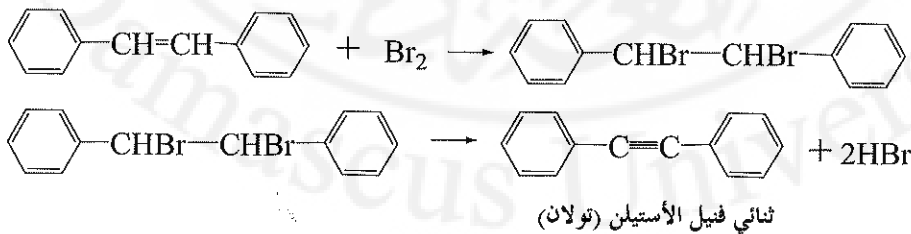


الشكل المفروق الأكثر استقراراً (ستيلين)

ت) الخصائص: يفقد الستيلين عدداً من ذرات الهيدروجين عند تسخينه معطياً الفنانترين بعد أن يتحول إلى الشكل Z:



يثبت جزيء الستيلين جزيء بروم، ويمكن للمشتق ثنائي البروم المتشكل أن يفقد هيدروجين الهالوجين معطياً ثنائي فينيل الأسثيلين أو تولان (tolane):

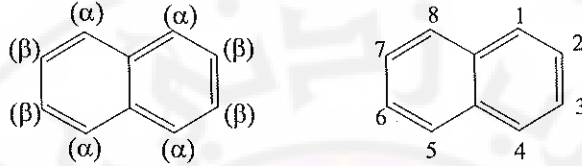


ثنائي فينيل الأسثيلين (تولان)

1-2- الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى المتكاثفة

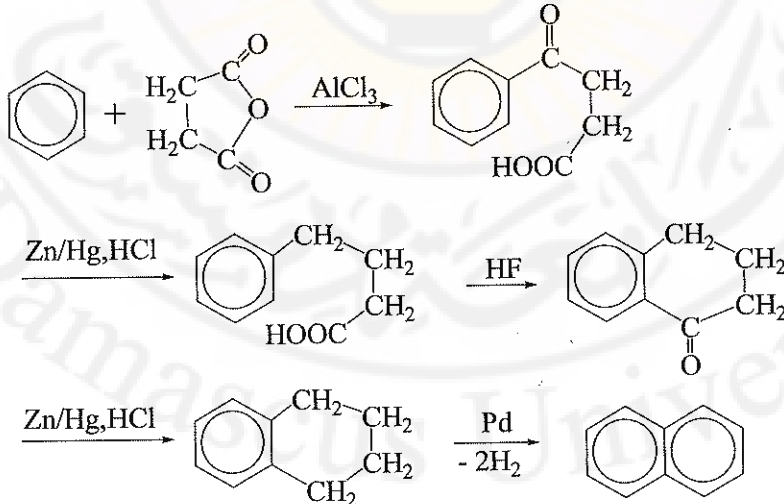
1-2-1- النفتالين

1-1-2-1- التسمية: يرمز عادةً إلى المواقع: 1, 4, 5, 8 بالحرف α ، بينما يرمز إلى المواقع: 2, 3, 6, 7 بالحرف β .

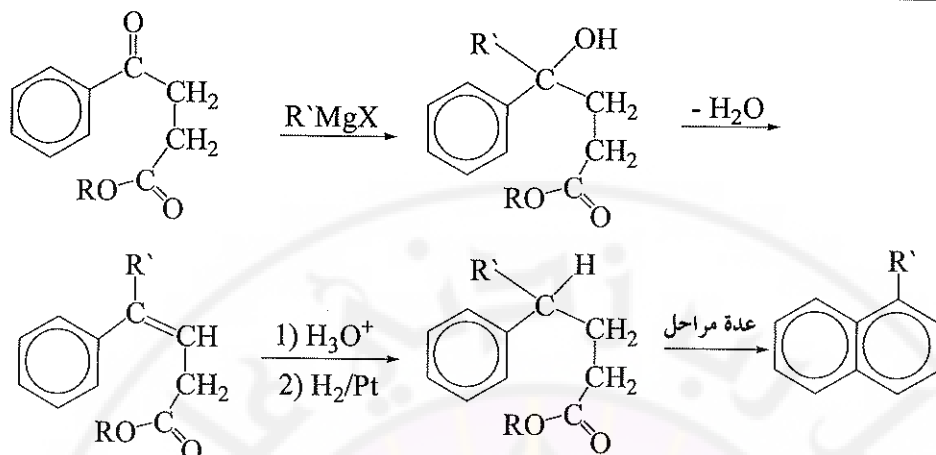


1-2-1-2- طرائق التحضير: يحتوي زيت الغار 10% تقريباً من النفتالين، ولا يزال هو المصدر الفعلي الأكثر استخداماً. عند إجراء التقطير التجزيئي في درجة غليان مرتفعة 190–220 °C يُستحصل زيت النفتالين الثاني، الذي يعطي بالتبريد طبقة بلورية غير نقية من النفتالين، تُغسل هذه البلورات بمحلول حمضي لإزالة الأسس البريدينية الثقيلة ثم تُغسل مرة أخرى بمحلول قلوي لإزالة الفينولات وتنقى أخيراً بالتصعيد. ويُحضّر النفتالين مخبرياً:

– اصطناع هيوارت للنفتالين بالتحلق:

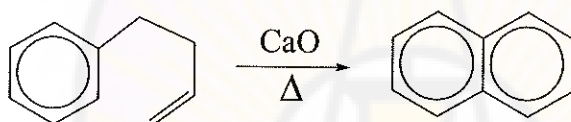


- تفاعل غرينيار مع إستر الحمض الكيتوني:



كما يمكن أن يُحضَّر بتفاعل تحلق يُتبع بنزع هيدروجين من 4- فنييل البوتن-1،

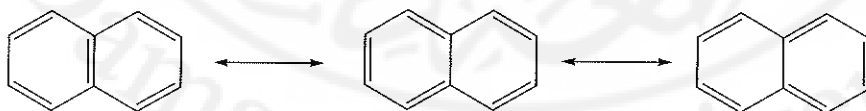
وذلك بالتسخين بحضور الكلس الحي:



1-2-3- البنية والفعالية

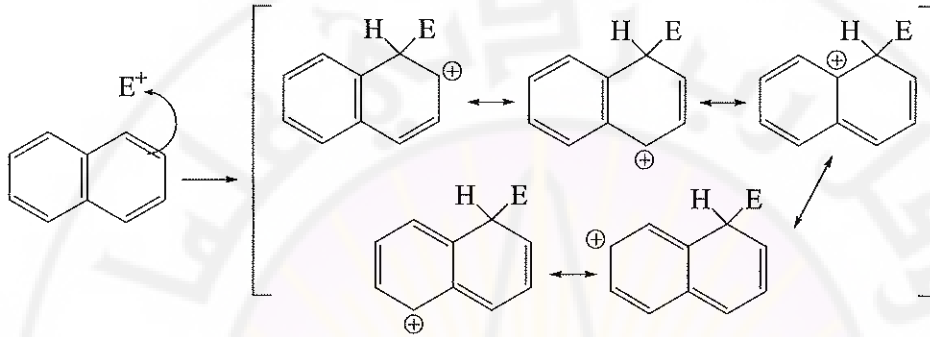
أ) توزع الإلكترونات في وضعية الراحة: جزيء النفثالين ذو بنية مستوية، وتوزع الإلكترونات العشرة في النواتين، بحيث يؤدي عدم تموضع الإلكترونات إلى تشكّل صيغ طنينية كثيرة جداً، تمنح المركّب خصائص عطرية واضحة [طاقة الطنين للجزيء من مرتبة: 70 K.cal].

وبتقريب مناسب تُمثل البنية الإلكترونية للنفثالين بصيغ كيكوليه الثلاث التالية:

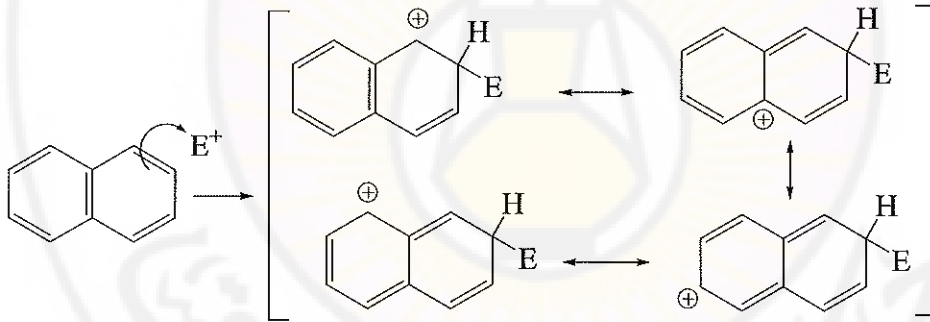


ب) توزيع الإلكترونات في الحالة الانتقالية S_E : إن الكثافة الإلكترونية المرتفعة في القمم α يجعلها أكثر حساسية تجاه الهجوم الإلكتروفيلي، ويساعد على ذلك كثرة الصيغ الطينية التي تدعم استقرار المركبات الوسيطة خلال سير التفاعل.

وينشأ عن ارتباط الإلكتروفيل بالقمة α أو مركب β وسطي يمثل بعدد من الصيغ الطينية المختلفة وفق التالي:



هجوم في α : مركب وسطي (خمس صيغ حدية) (intermédiaire)



هجوم في β : مركب وسطي (أربع صيغ حدية) (intermédiaire)

كما أن الحالة الانتقالية α - تستفيد من عدم تموضع إلكتروني مرتفع، حيث تكون الطاقة الداخلية أقل ارتفاعاً لذا فهي تتشكل بسهولة أكبر من المركب الوسيط β .

ت) الفعالية: تتوزع الإلكترونات في جزيء النفثالين بشكل متناظر، ولكن بشكل متجانس، فالكربون α يملك كثافة إلكترونية أعلى، وتعاين من هجوم إلكتروفيلي

بسهولة كبيرة، ويُفسر ذلك:

بأن تفاعلات التبادل الإلكتروفيلى فى النفتالين هى أكثر سهولةً من تفاعلات التبادل الإلكتروفيلى فى البنزن.

إن حقيقة أن بعض تفاعلات (الأكسدة والهدرجة) تؤثر فى إحدى نواتى المركب، وتُفسرُ بإمكانية انتقال الإلكترونات: حيث تزيد إحدى النواتين كثافتها الإلكترونية، بينما تخسر الأخرى جزءاً من عطريتها.

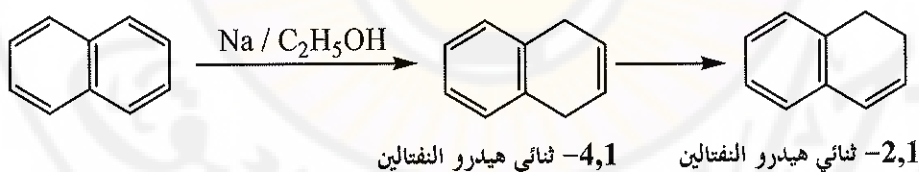
1-2-1-4 الخصائص الفيزيائية

النفتالين عبارة عن مادة صلبة بلورية ذو رائحة مميزة وغير حلول فى الماء، يتصعد بالتسخين ودرجة انصهاره 80°C، وله استعمالات عديدة، ويمتاز بفعالية جيدة.

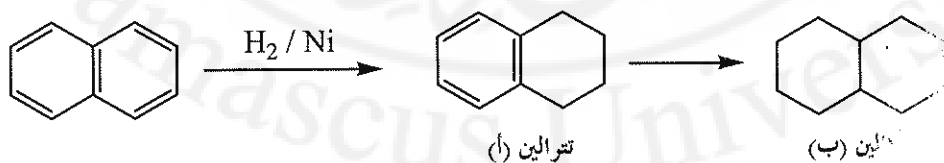
1-2-1-5 الخصائص الكيميائية

أولاً- تفاعلات عدم الإشباع

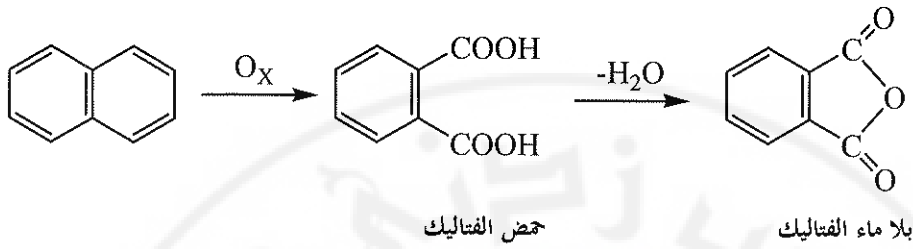
(أ) الهدرجة: يُؤدى تفاعل النفتالين مع الهيدروجين المتشكل من تفاعل معدن الصوديوم مع الإثانول إلى تشكّل ثنائى هيدرونفتالين، وهذا التفاعل يشابه تفاعل إرجاع الديينات المترافقة:



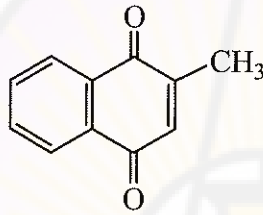
بينما تُؤدى الهدرجة الحفزية (وفقاً لدرجات الحرارة والضغط) إلى تشكّل تراهيدرونفتالين (تترالين) (أ)، أو ديكاهيدرونفتالين (الديكالين) (ب):



ب) الأكسدة: تؤثر المؤكسدات القوية (KMnO_4 في أوساط حمضية أو HNO_3 ممدد أو الأوكسجين على الساخن بحضور V_2O_5)، وتؤدي إلى انفتاح إحدى الحلقتين مع تشكُّل حمض الفتاليك الذي يبلمه إلى بلا مائه:



تؤدي الأكسدة اللطيفة بـ CrO_3 في وسط من حمض الخل إلى تشكُّل نفتوكينون-1، 4 ومشتقه المتيلي هو الفيتامين K_3 :



فيتامين K_3

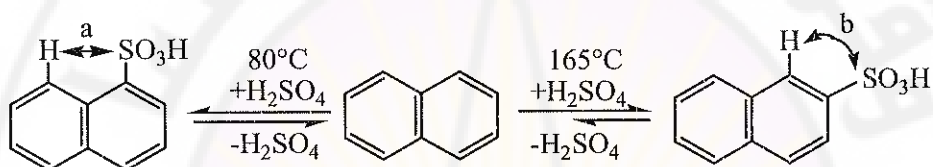
ثانياً- تفاعلات التبادل الإلكتروفيلى

يُعدُّ إدخال متبادل واحد على النفتالين أكثر سهولةً من التفاعل مع البنزن، ولا يتطلب إبدال هيدروجين بكلور أو بروم في حلقة النفتالين وجود مُحفز كما هي الحال في البنزن، ويُؤدي التفاعل إلى تشكُّل المماكب α .

تسمح السلفنة وفقاً لدرجات الحرارة وطبيعة وسيط السلفنة بالحصول على α أو β - حمض نفتالين السلفونيك، ففي درجة حرارة لا تتجاوز (80°C) وباستخدام حمض الكبريت اللامائي يتشكُّل حمض α - نفتالين السلفونيك، بينما يؤدي التسخين إلى الدرجة 165°C مع حمض كبريت (94 %) للحصول بشكل حصري على

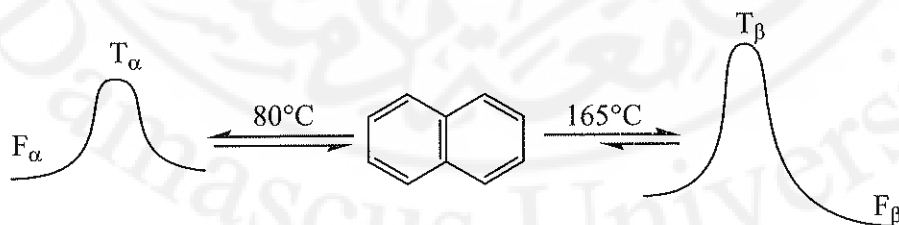
الماكب β . ولهذا التفاعل أهمية تطبيقية، حيث يتم الحصول على المشتقات المستبدلة في β للنفتالين.

تُفسر هذه الانتقائية وفق شروط العملية بسهولة تشكل المركبات الوسيطة والمنتج النهائي. ففي درجات حرارة أقل أو تساوي 80°C يتشكل الماكب- α فقط، حيث إن الطاقة المطلوبة غير كافية للوصول إلى المركب الوسيطي- β ، فتفاعلات التبادل S_E تتوجه نحو الماكب- α (تحكم حركي). بينما يكون الماكب- α أقل استقراراً من الماكب- β ، حيث يكون التدافع بين H و SO_3H المجاورة في β (b) أقل منه في حالة الماكب- α (a):



إن عكسية السلفنة والحصول على النفتالين من جديد تصبح أكثر سهولة إذا ما جرت السلفنة بوجود كمية ضئيلة من الماء ($94\% \text{H}_2\text{SO}_4$)، فإذا كانت درجات الحرارة مرتفعة بما يكفي 165°C تصبح الطاقة كافية للتحويل إلى المنتج- β الذي هو أكثر ثباتاً، وسيكون تشكل المركب أقل عرضة للتفاعل العكوس، وستنزع حالة التوازن بشكل تام نحو اليمين (تحكم ترموديناميكي).

يُظهر المخطط التالي الفرق بين الإمكانيتين كتابع لطاقة كل من المركبين الوسيطين T والحالة النهائية F:

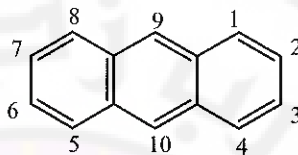
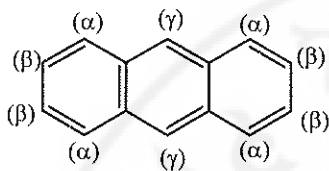


1-2-2- الإنتراسين

1-2-2-1- التسمية: تُدعى القمم: $(1, 4, 5, 8)$ بالقمم α .

وتُدعى القمم: $(2, 3, 6, 7)$ بالقمم β -.

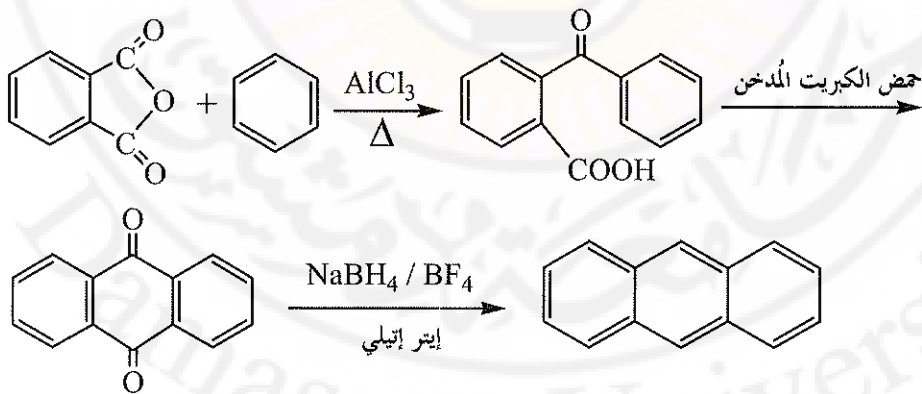
بينما تُدعى كلٌّ من القمتين $(9, 10)$ بالقمم γ .



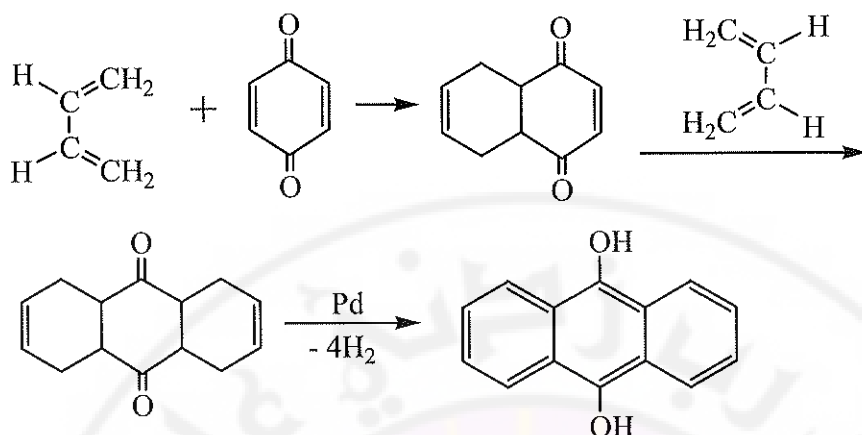
1-2-2-2- التحضير: يحضر بالاستخلاص انطلاقاً من (زيت الإنتراسين)

المستخلص من زيت القطران. ويحضر كيميائياً بطريقتين:

أ) الأولى: انطلاقاً من بلاماء الفثاليك والبنزن بوجود حمض لويس، حيث يتشكل في مرحلة أولى حمض بنزويل البنزويك، وتحت تأثير حمض الكبريت المركز والحرارة تحصل التحولات التالية:



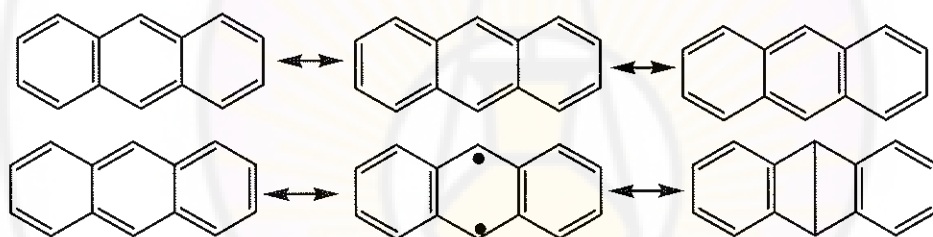
ب) الثانية: انطلاقاً من بارا بنزوكينون واليوتادين-1,3 بتفاعل ديلز-إلدر:



10,9-ثنائي هيدروكسي الإنتراسين

1-2-2-3- البنية الإلكترونية والفعالية

يُعطى توزيع 7 أزواج من الإلكترونات π في ثلاث نوى عشرات الصيغ الحدية:



تعود الفعالية الخاصة للقيمة 9 والقيمة 10 للكثافة الإلكترونية المرتفعة على هاتين القمتين وتظهر من الصيغ الأخيرة.

1-2-2-4- الخصائص الفيزيائية: عبارة عن مادة بلورية درجة انصهارها 217°C

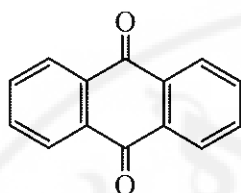
عديمة اللون، تتوضع الحلقات الثلاث في مستوى واحد.

1-2-2-5- الخصائص الكيميائية

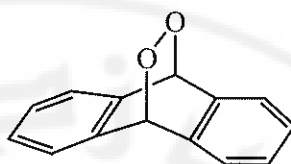
أ) تفاعلات التبادل الإلكتروني: تجري على الحلقتين الخارجيتين، حيث تعطي السلفنة حموض α و β إنتراسين السلفونيك.

ب) فعالية القمة 9 والقمة 10:

- الأكسدة: يتحول الإنتراسين ضمن محلول CS_2 إلى فوتوكسيد الإنتراسين، بينما تعطي الأكسدة بـ CrO_3 الإنتراكينون:

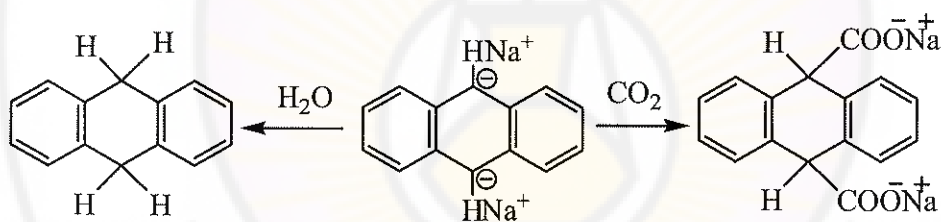


الإنتراكينون

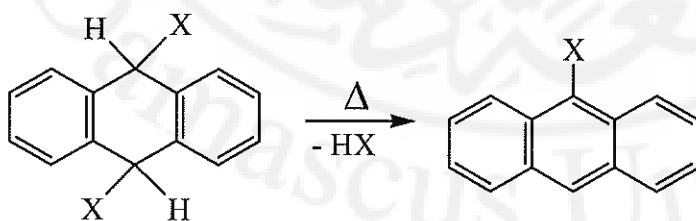


فوتوكسيد الإنتراسين

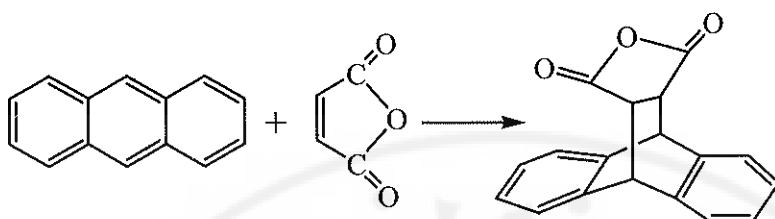
- فعل المعادن القلوية: يستطيع جزئ الإنتراسين تثبيت ذرتي صوديوم، يمكن للمشتق المتشكل ضم $2CO_2$ معطياً حمضاً ثنائياً، أو أن يعالج بمائح بروتونات كالماء مثلاً ليشكّل ميزو ثنائي هيدروإنتراسين:



- تأثير الهالوجينات: تنضم الهالوجينات إلى القمتين 9 و 10 إلا أن تسخين المنتج يؤدي إلى فقدان حمض HX معطياً 9-هالوجين الإنتراسين:

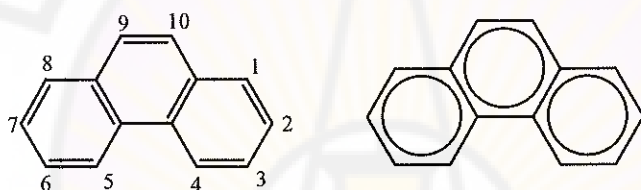


- تأثير بلاماء الحموض: يتفاعل الإنتراسين مع بلاماء المالفيك وفق تفاعل ديلز-إلدر:



1-2-3- الفينانترين

يُستخلص الفينانترين من قطران الفحم الحجري ومن قطران البترول، له الصيغة التالية:

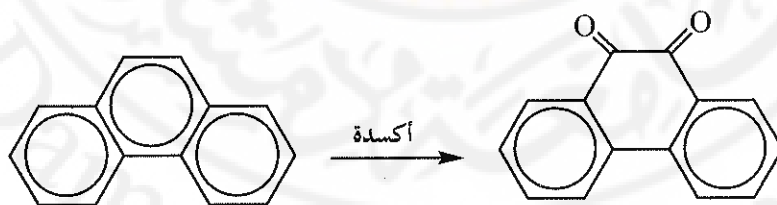


1-3-2-1- الخصائص الفيزيائية

مركبٌ بلوريٌّ عديم اللون درجة انصهاره حوالي 100 °C.

1-2-3-2- الخصائص الكيميائية

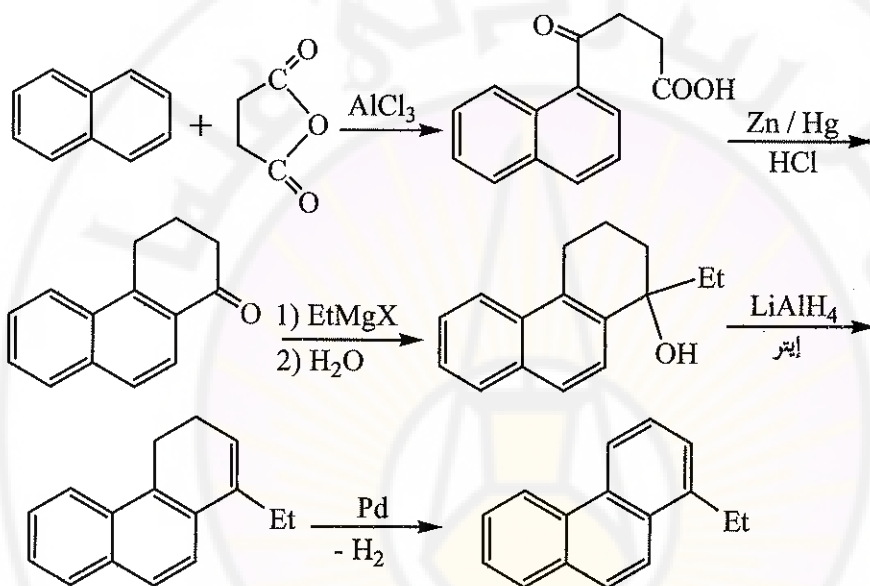
أ) الأكسدة: يُمكن أكسدة الفينانترين بسهولةٍ إلى الكينونات الموافقة:



ب) الإرجاع: يُرجع الفئانترين بكل سهولة. وتدلّ التفاعلات أنّ الموضعين 9 و 10 هما الأكثر فعالية. تجري عملية الضمّ في الموقعين 9 و 10 ثمّ يتبع ذلك عملية حذف HX ويكون الناتج تفاعل استبدال إلكتروفيلي.

1-2-3- التحضير

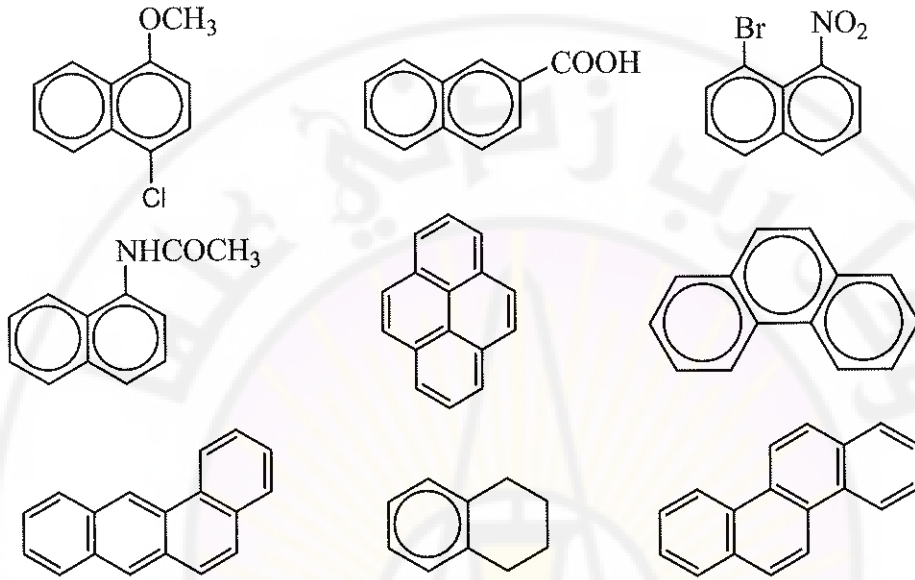
يُحضّر الفئانترين من النفثالين وبناماء السكسينيك بوجود حموض لويس:



=====

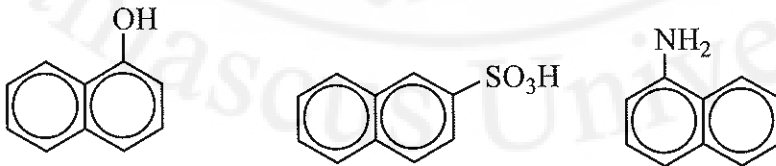
أسئلة وتمارين

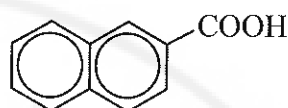
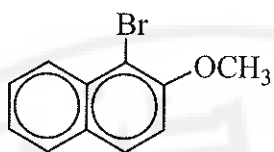
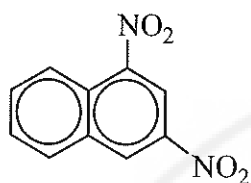
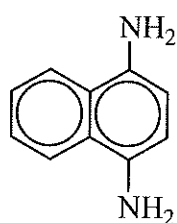
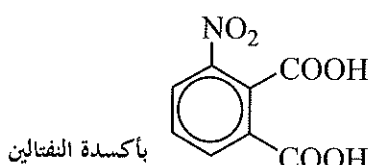
س1-1- سمِّ المركبات التالية:



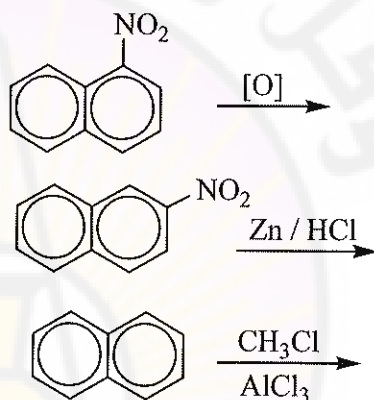
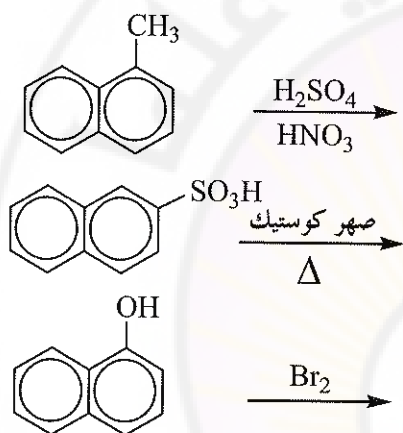
س1-2- اكتب صيغ المركبات التالية:

- 1- نثرو نفتالين
 - 2- بروم - 2- متوكسي نفتالين
 - 1، 3- ثنائي أمينو نفتالين
 - 1، 4- ثنائي نثرو نفتالين
 - 1، 4- ثنائي هيدرو نفتالين
 - 9- بروم الأنتراسين
 - 2- ميثيل فنانترين
 - الفلورين
- س1-3- كيف تُحضَّرُ كلاً من المركبات التالية انطلاقاً من النفطالين ومن أيِّ كواشف أخرى:

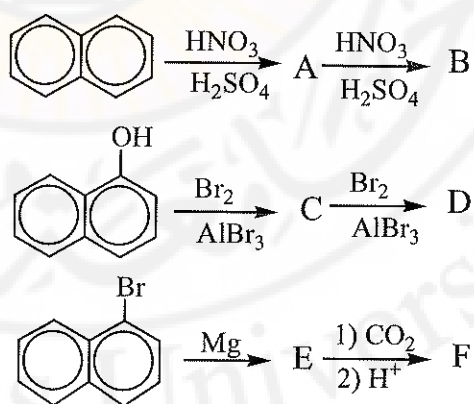
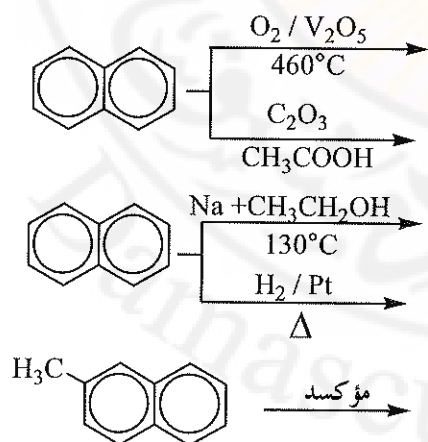




س1-4- أتمم المعادلات التالية بكتابة المنتجات:

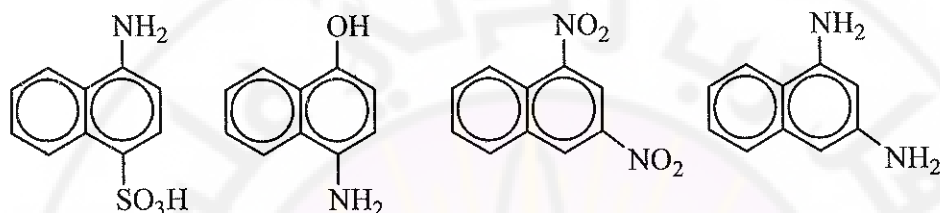


س1-5- أكمل المعادلات التالية:

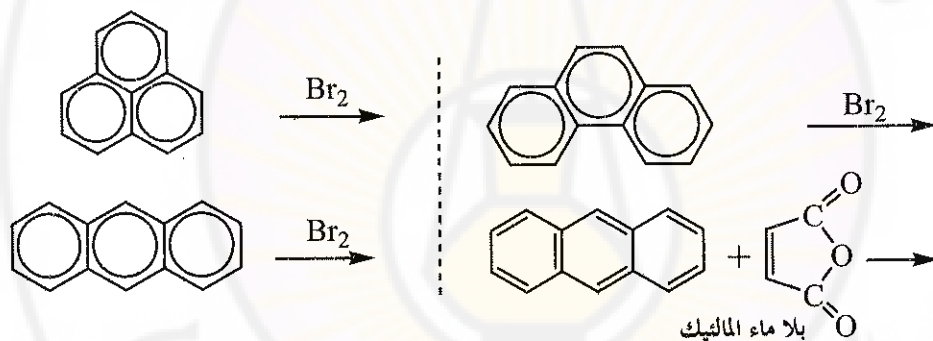


س1-6- بين المنتجات التي تتشكل من تفاعل $\text{Ph N}_2^+ \text{Cl}^-$ مع كل من المركبات التالية:

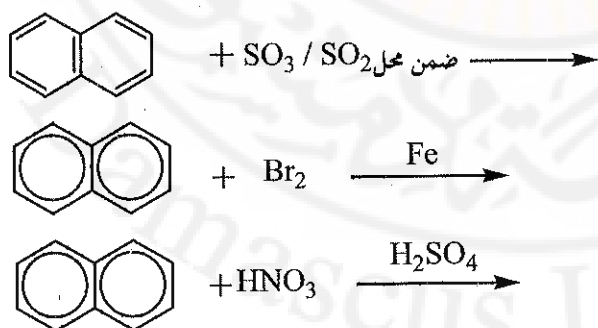
س1-7- كيف تُحضّر المركبات التالية انطلاقاً من النفثالين ومن أيّ كواشف أخرى تراها ضرورية:



س1-8- أتمم المعادلات التالية:



س1-9- اكتب آلية كل من التفاعلات التالية:



الفصل الثاني

الإستروئيدات

Steroids

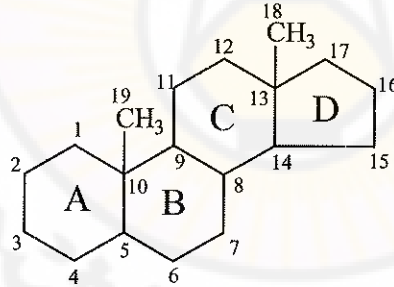
2-1- تعريف

تحتوي المواد الدسمة التي يُحصل عليها من النباتات والحيوانات على مجموعة مهمة من المواد التي تُدعى بالإستروئيدات، والتي هي منظومات بيولوجية شديدة الفعالية عندما يتناولها كائنٌ حي.

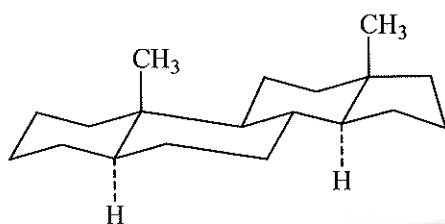
من بين هذه المركبات الهامة الهرمونات الذكورية والأنثوية، وهرمونات ادرنوكورتيكال والقيتامين D والحموض الصفراوية وبعض السموم القلبية.

2-2- البنية والتسمية

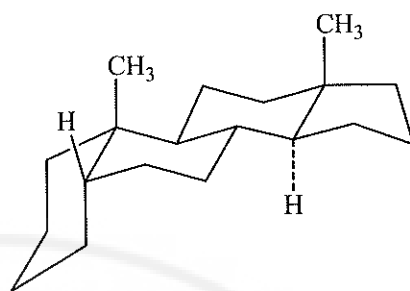
تُشتق الإستروئيدات من حلقي بنتانوبيريهيدروفنانترين الذي يمتلك الشكل التالي:



تُرقم ذرات الكربون كما هو موضح في الشكل، ويُشار إلى الحلقات الأربعة بالأحرف A و B و C و D. تكون الحلقتان A و B في معظم الإستروئيدات في حالة ترانس (مفروق)، وكذلك C و D، إلا أنه يمكن أن تكون ترانس أو سيس (مقرون) وتسمح هذه الحالة بالحصول على مجموعتين من الإستروئيدات ثلاثية الأبعاد:



سلسلة 5 β ستروئيد
جميع الحلقات ترانس

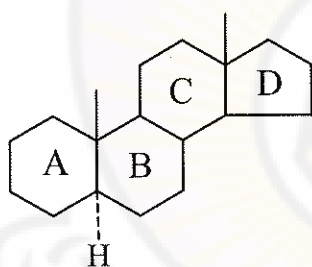


سلسلة 5 α ستروئيد
A و B سيس

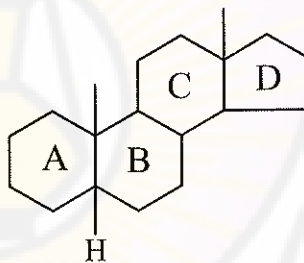
تُعطى زمرة التمثيل المرتبطين بالكربون 10 والكربون 13 الأرقام 18 و 19.

2-3- الامتثالات

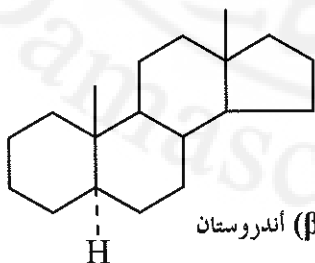
تُدعى ذرات الهيدروجين التي تقع أسفل مستوي الحلقة الذرات α والتي تقع فوق مستوي الحلقة تُعرف بـ β . ففي الحالة الأولى تُرسم الرابطة على شكل خطٍ منقط، وفي الحالة الثانية تُرسم على شكل خطٍ مستمرٍ غامقٍ:



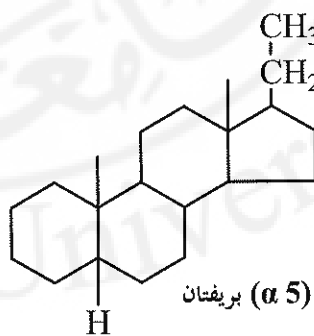
التصاق B/A ترانس
يدعى 5 β إستروئيد



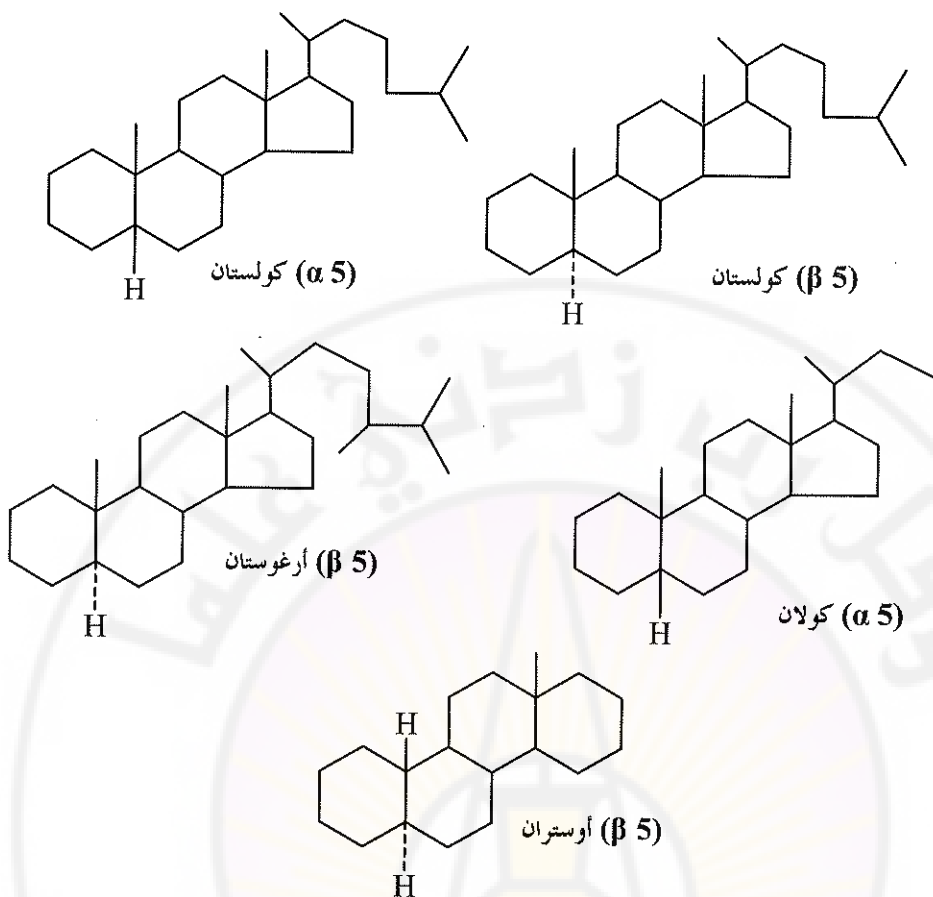
التصاق B/A سيس
يدعى 5 α إستروئيد



5 β أندروستان



5 α بريفتان



يُشار إلى طبيعة المتبادلات بسابقة أو لاحقة كالعادة:

سابقة: هيدروكسي للغول.

أو كسو للكيتون.

هالوجينو للهالوجين.

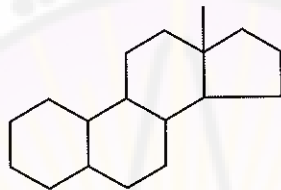
لاحقة: إن للرابطة المزدوجة.

أول للغول.

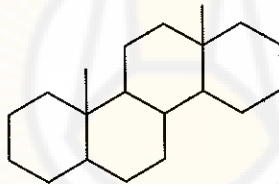
أون للكيتون.

يُصادف في كثير من الأحيان وجود وظائف أوكسجينية كالأغوال والكيونات
في المواقع 3 و 11 و 17 وروابط مزدوجة بين ذرات الكربون 4-5 أو 5-6.
يُشار إلى موضع التبادلات برقم الكربون الحامل للمبادل وإلى التشكيل
بالحرفين α و β ، ويُمكن للحلقات أن تكون عطرية (الحلقة A) كما في
الاستروجينات.

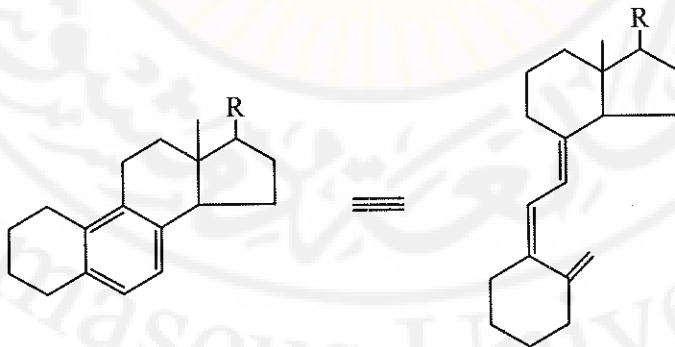
تُدعى المركبات التي ينقص منها جذر الميتل بـ نور-إستروئيد، مع ذكر الرقم
الذي نقص، مثل نور-19 إستروئيد:



تملك بعض الإستروئيدات حلقة D سداسية الأضلاع، تُدعى D - هومو
إستروئيد:



يُشار إلى انفتاح إحدى حلقات الجزئ بالسابقة سيكو (Se'co):



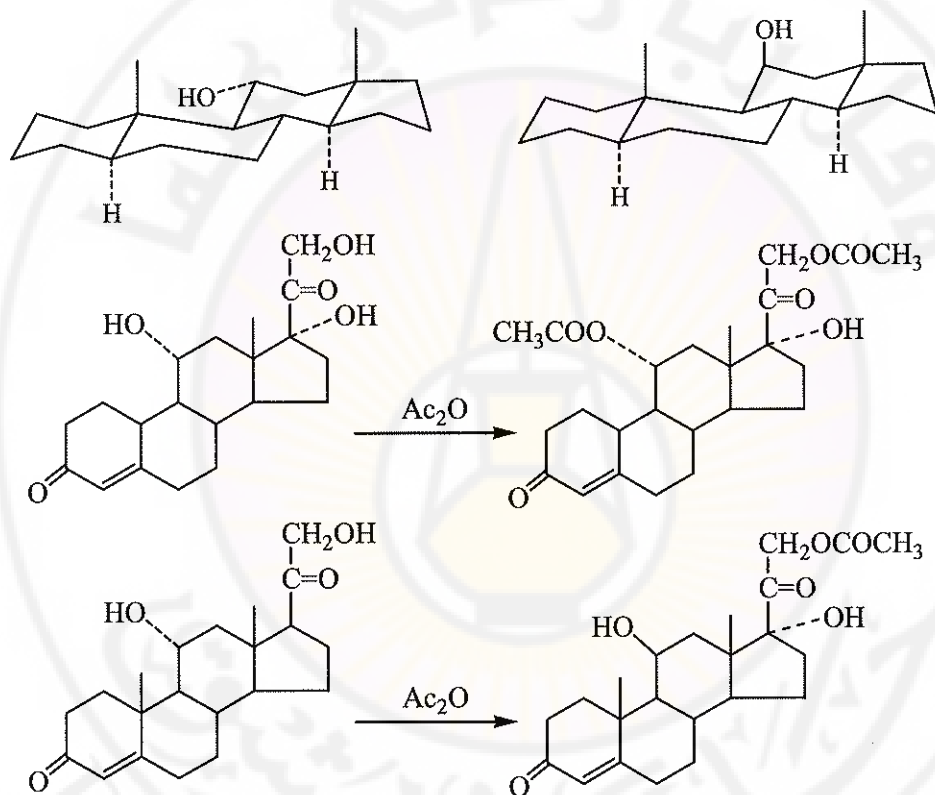
يُدعى العديد من الإستروئيدات بأسماء شائعة.

2-4-الكيمياء الفراغية والفعالية

ترتبط الفعالية بالتأثير الموجه كما يظهر من الأمثلة الثلاثة الآتية:

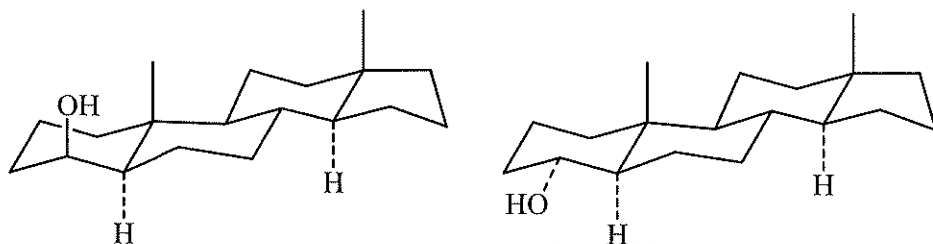
2-4-1- الأسترة

في تفاعلات الأسترة يتفاعل الهيدروكسيل - 11 α (استوائي) بشكلٍ سريع، بينما الهيدروكسيل - 11 β (محوري) خاملاً بالنظر للإعاقة الفراغية لجذري الميثيل المحمولين على ذرات الكربون 10 و 13:



2-4-2- البلمهة

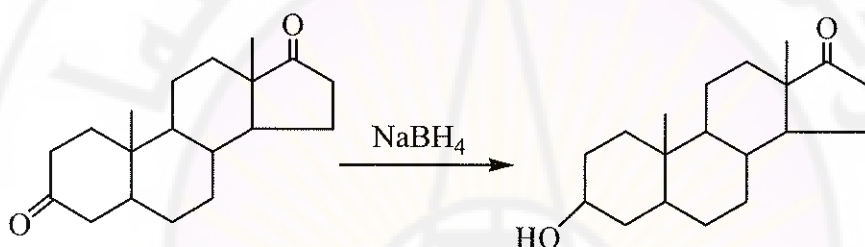
يمكن بلمهة α -5 إستروئيد الذي يحمل زمرة هيدروكسيل في 4 β (محوري) بسهولة بفعل حمضٍ قويٍّ وفقاً لقاعدة زايترسف، ذلك أن المتبادلين المراد حذفهما ينبغي أن يكونا في مستويٍّ واحدٍ، وفي وضعية مضاد.



بينما لا يتفاعل الهيدروكسيل - 4 α الاستوائي.

2-4-3- الإرجاع

إن وجود المثل 18 يعمل على إضعاف فعالية الزمرة الوظيفية المجاورة بسبب الإعاقة الفراغية. مثال ذلك إرجاع زمرة الكيتون في 3 دون زمرة الكيتون في 17:



2-5- البنية والفعالية الحيوية

من الممكن ربط بعض الخصائص البيولوجية بالبنية الكيميائية:

حيث تمتلك الإستروجينات نواة A عطرية وهيدروكسيل فنولي في الموضع 3. بينما الإندروجينات الطبيعية لا تملك سلسلة جانبية في 17 وتملك وظائف أو كسجينية في 3 و 17. وتملك البروجستاتيف وظيفة أو كسجينية في 3 و 20 ورابطة مزدوجة في 4. وتملك الكورتيكوسترويدات رابطة مزدوجة على الأغلب في 4 ووظيفة أو كسجينية في 4 مميزة لهذه المجموعة.

بينما تتميز هتروزيدات كارديوكونيك (كاردينوليد) بتشكيل cis مقرون بين الحلقات A/B و C/D و بزمرة وظيفية غولية في 3 و 14، وفي الكربون 17 توجد مجموعة لاكتون غير مشبع.

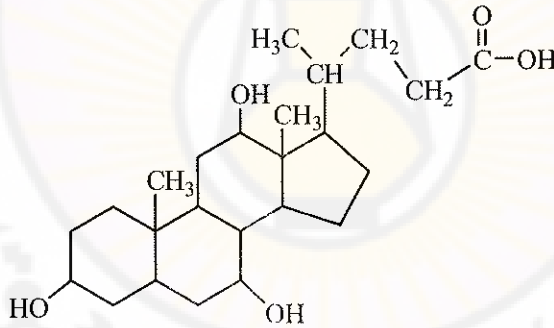
2-6- أمثلة عن الإستروئيدات المفيدة حيويًا

الكوليسترول كلمة مشتقة من اليونانية Chole وتعني صفراء وستريوس تعني صلب. يُصادف الكوليسترول بشكل جزئي على شكل إسترات في الكائنات الحية وبشكل خاص في الأعصاب والمخ، والكوليسترول مادة بلورية درجة انصهاره مرتفعة تصل إلى 150°C، وهو عبارة عن غول ثانوي.

الأرغوسيتول عبارة عن إستروئيد يستخلص من الخميرة وعند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية تفتح إحدى الحلقات السداسية في الجزيء وتشكل مادة شبيهة بالفيتامين D تُسمى تجاريًا (كالسيغول) درجة انصهارها 115°C.

2-6-1- الحموض الصفراوية

وجميع هذه الحموض عبارة عن مشتقات هيدروكسيلية لحمض الكولانيك (حمض الكوليك):



حيث تملك الحموض الصفراوية القدرة على استحلاب المواد الدسمة أثناء عملية الهضم.

2-6-2- الهرمونات الإستروئيدية

تفرز هذه الهرمونات من الغدد الجنسية وقشرة غدة الكظر، وتقوم بدور هام في الأجسام الحية حيث تنظم عمليات الأيض والنمو والتناسل والهرم.

الهرمونات الجنسية:

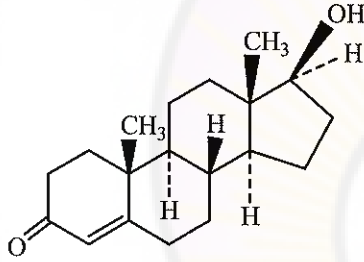
تفرز الغدد الجنسية ما يعرف بالهرمونات الجنسية، وهي مسؤولة عن ظهور الصفات الذكورية والأنثوية.

- من الهرمونات الجنسية للأنثى الإسترون والبروجستيرون.

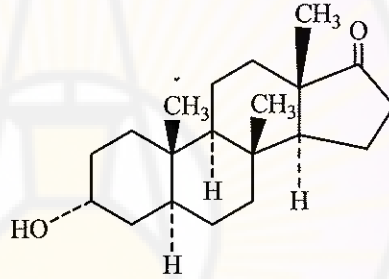
- ومن الهرمونات الجنسية للذكر التستوستيرون.

الهرمونات الكورتيكويدية:

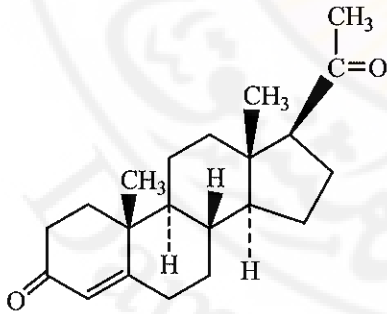
تُستعمل هذه الهرمونات لمعالجة الخلل في الغدتين الكظريتين، كما تُستخدم في معالجة أمراض الربو والروماتيزم وغيرها. ومن أهم هذه الهرمونات الكورتيزون والهيدروكورتيزون.



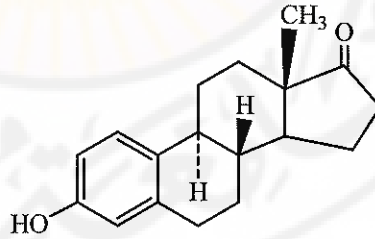
تستوستيرون



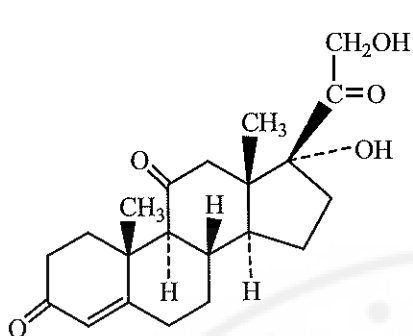
إندروستيرون



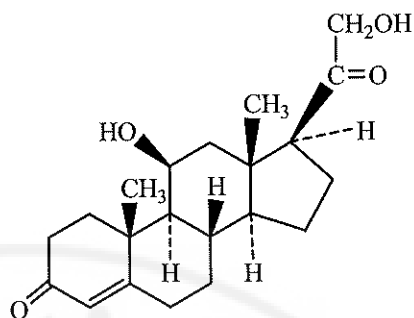
بروجستيرون



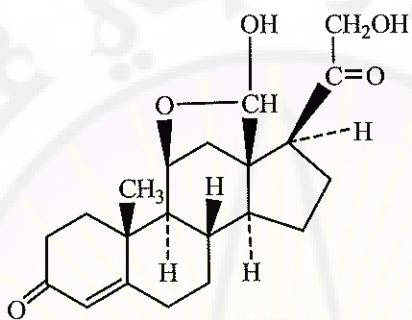
إسترون



كورتيزون



كورتيزون

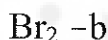


الدوسترون

=====

أسئلة وتمارين

س2-1- اكتب الصيغ البنوية للمنتجات المتشكلة من تفاعل الكوليسترول مع:

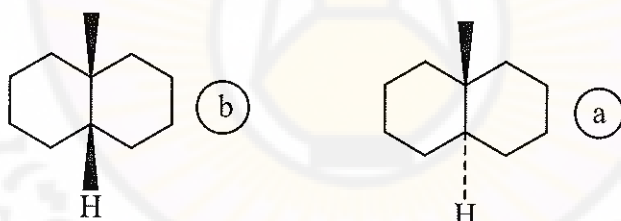


س2-2- قارن بين الصيغتين البنويتين للتستوستيرون (الهرمون الذكري) والبروجستيرون (الهرمون الأنثوي) مبيناً نقاط التشابه ونقاط التباين.

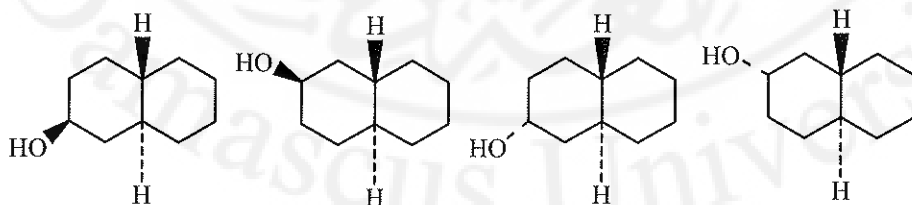
س2-3- تفحص الصيغة البنوية لحمض الكوليك، وبين كيفية تأثير هذا الحمض في استحلاب المواد الدسمة وتأثير ذلك في عملية الهضم.

س2-4- انطلاقاً من الصيغة البنوية للكورتيزول (هيدروكورتيزون). ارسم الشكل الفراغي لهذا الجزيء وبين تشاكيل الحلقات الخماسية والسداسية.

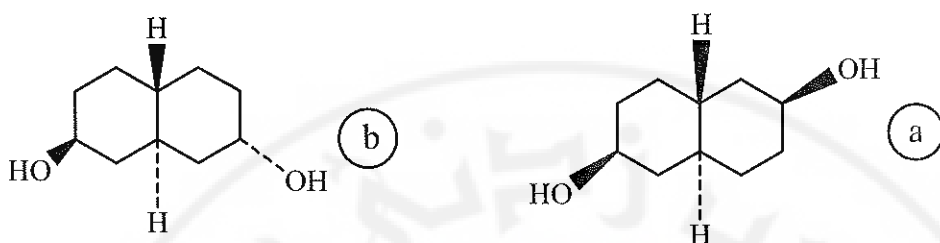
س2-5- اكتب الصيغ ثلاثية الأبعاد لكل من مشتقات الديكالين:



س2-6- اكتب الصيغ ثلاثية الأبعاد لكل من المشتقات الغولية التالية وبين ما هي الوضعية التي تشغلها (استوائي أو محوري):



س2-7- تتأكسد الزمر الهيدروكسيلية المحورية في الأغوال بسرعة أكبر من الزمر الهيدروكسيلية الاستوائية باستخدام أكاسيد الكروم، بين أيّاً من المركبين التاليين يتأكسد بسرعة أكبر:



س2-8- اكتب صيغ المنتجات التي تحصل عليها نتيجة معالجة الكولستيرول بالكواشف التالية:

a- كلور الأسيتيل.

b- H_2 / Pd .

c- حمض الشمع + H^+ .

d- ① $THF.BH_3$ و ② H_2O_2 و OH^- .

س2-9- ارسم الصيغة ثلاثية الأبعاد للمركب المعروف إندروستيرون.

س2-10- ارسم الصيغ الفراغية لكل من المركبات التالية:

a- كولستان.

b- $3-\alpha$ كولستانول.

c- نور تينودورن.

س2-11- أي المركبين التاليين هو الأكثر استقراراً:

a- $3-\alpha$ كولستانول.

b- $3-\beta$ كولستانول.

س2-12- كيف تفصل مزيجاً مكوناً من إسترايول وتستوستيرون؟

س2-13- اكتب صيغ الإستروئيدات التالية:

a- 5- كولستين - α 3 - أول.

b- 1- كولستين - 3 - أون.

c- 4، 6- كولستادين - β 3 - أول.

d- 3 β - أسيتوكسي 6 α ، 7 β - ثنائي بروم كولستان.

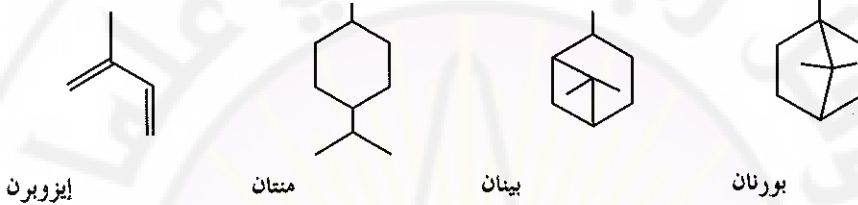
=====

الفصل الثالث

الترينات

3-1- تعريف

الترينات عبارة عن فحوم هيدروجينية ذات منشأ نباتي تحتوي على رابطة إيتيلينية واحدة أو أكثر، وقد تكون على شكل مفتوح أو حلقي وصيغتها المرحلة $(C_5H_8)_n$ وتشير إلى قرابتها للإيزوبرن.



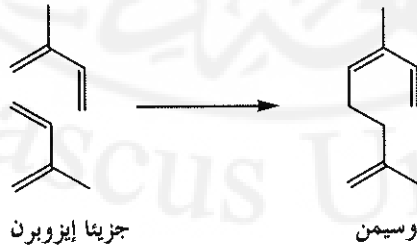
توجد هذه الزيوت العطرية في النبات والأزهار والأوراق والساق والجذر. وهي ذات رائحة طيبة، مثل زيت البرتقال والليمون وغيرهما.

تقسم الترينات إلى ثلاث مجموعات:

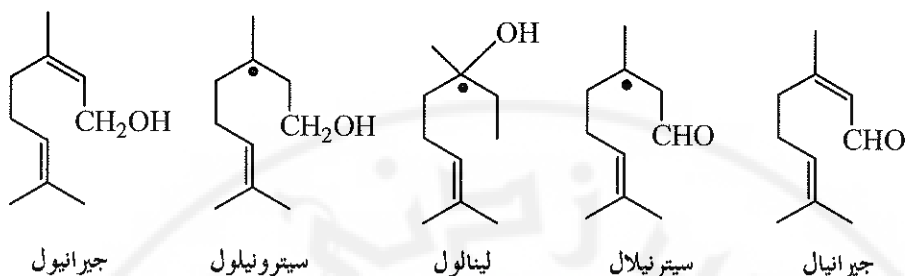
- ترينات غير حلقة تحتوي على ثلاث روابط مزدوجة.
- ترينات أحادية الحلقة وتحتوي على رابطتين مزدوجتين.
- ترينات ثنائية الحلقة وتحتوي على رابطة مزدوجة واحدة.

3-2- الترينات غير الحلقية

تشكل انطلاقاً من جزيئي إيزوبرن مثل الأوسيمن (الزيت العطري للحبق):

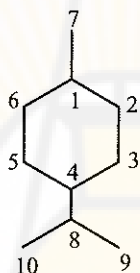


وهي تُصادف في الزيوت النباتية على شكل أغوال وألدهيدات مشتقة من التربينات وغالباً ما تملك فعالية ضوئية:



3-3- التربينات أحادية الحلقة

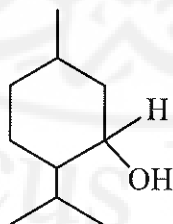
تختلف عن بعضها بالبنية الحلقية المشتقة من بارا-المنتان أو 1-ميتيل-4-إيزوبروبيل حلقي الهكسان:



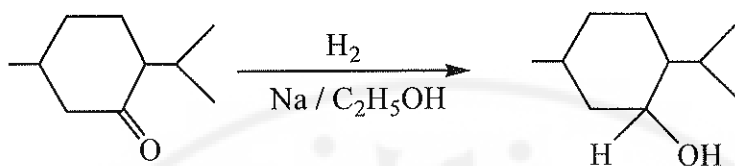
المنتان عبارة عن سائل يغلي في الدرجة 170°C ولا يوجد بشكلٍ حرٍّ إنما غوله المُسمَّى بالمنتول فإنه يشكل المكون الأساسي لزيت النعناع.

3-3-1- المنتول

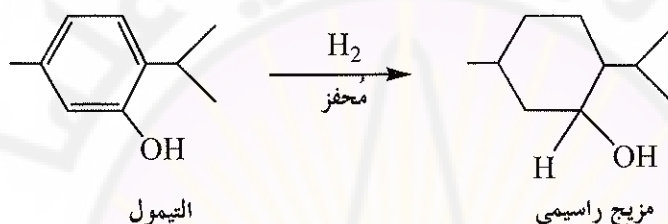
وله الصيغة التالية:



التحضير: يحتوي الزيت العطري للمنتان على 40-80 % من المنتول. يمكن الحصول عليه بتقطير المنتون، والمنتون هو الكيتون الموافق للمنتول يوجد في بعض الزيوت العطرية للمنت ويارجاعه يتشكل المنتول، وفق التفاعل التالي:



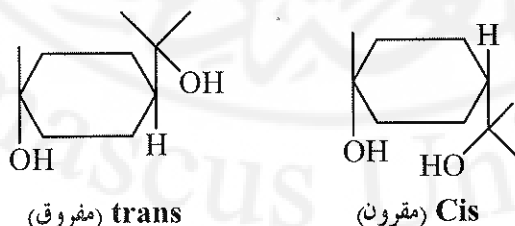
كما يمكن تحضيره بإرجاع التيمول، والتيمول عبارة عن مركب فنولي موجود في أوراق الزعتر، وفق التفاعل التالي:



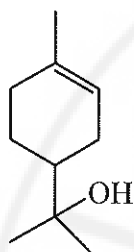
المنتول جسم بلوري ينصهر في الدرجة 43°C ويغلي في الدرجة 210°C ، يملك رائحة زكية هي رائحة النعناع، ويستخدم في صناعة العطور وبشكل خاص في معجون الأسنان والشامبو، ويتصف بكونه مادة مطهرة. والمنتول غير حلو بالماء ولكن ينحل بالمحلات العضوية. ويمكن للزمرة الغولية الثانوية أن تؤستر أو تؤكسد إلى كيتون.

3-2-3- التربين

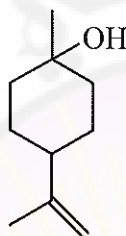
يطلق على الغول ثنائي الهيدروكسيل المشتق من المنتان اسم التربين Terpene (بارا منتان ديول - 1، 8)، وله الصيغة cis (مقرون) أو trans (مفروق) التاليتين:



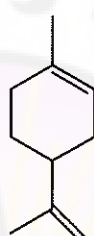
الترين المقرون مركب بلوري على شكل هيدرات أحادية ضعيف الانحلال بالماء البارد، ويملك هذا الجزيء مستوي تناظر فهو غير فعال ضوئياً. عند إضافة حمض الكبريت إلى الترين يحدث انتزاع لجزيء ماء ويتشكل غول أحادي الهيدروكسيل يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة. والمنتجات هي: α - ترينول و β - ترينول وجزيء ثنائي الإثيل يُعرف (بالليمونن) ومركب إيتري يُدعى يوكالبيتول.



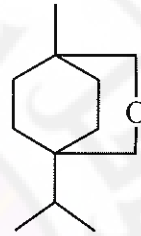
β - ترينول



α - ترينول



الليمونن



يوكالبيتول

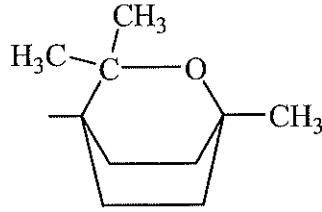
α - ترينول مادة بلورية درجة انصهارها 38°C ودرجة غليانها 218°C ، تملك رائحة زكية، والمركب يملك ذرة كربون لا متناظرة واحدة.

يعطي نزع جزيء ماء من α - ترينول الليمونن والتربينولن. ويشكل الليمونن اليميني جوهر الزيت العطري لقشرة النارج، كما يدخل بشكل أساسي في تركيب البرغموت والليمون.

يملك جزيء الليمونن رابطتين مزدوجتين فهو مركب غير مُشبع وقادر على ضم جزيئين من البروم، أو جزيئين من هالوجن الهيدروجن.

3-3-3 اليوكالبيتول

وهو عبارة عن إيتري داخلي من الشكل المقرون حيث تكون الحلقة السداسية مغلقة على شكل امتثال القارب:

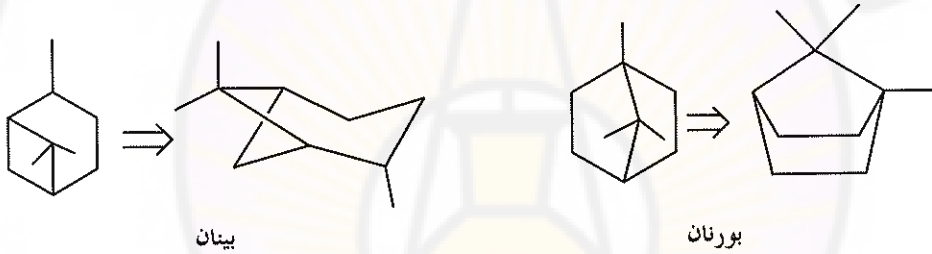


يوكاليتول

واليوكاليتول سائلٌ عديمُ اللون غير مُنحلٍّ في الماء. ويُحضَّرُ حصراً بالاستخلاص من زيت اليوكاليتوس.
الاستعمال: دواءٌ مُطَهِّرٌ للمجري التنفسية.

3-4- التربينات ثنائية الحلقة

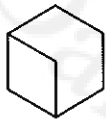
يُمكن اشتقاق معظم التربينات ثنائية الحلقة من المتان بإغلاق الحلقة. ومن أهم هذه المركبات البورنان والبينان:



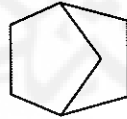
بينان

بورنان

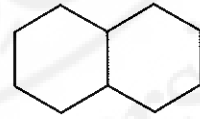
وهي أسماء كُرِّست بالاستخدام. يُشار إلى المشتقات ثنائية الحلقة والتي تتشارك بعدد من ذرات الكربون يُرمز لها بالعدد الكلي مسبوقة بكلمة ثنائي حلقي ابتداءً بالحلقة الأكبر. فالبينان يُسمَّى ثنائي حلقي [1.1.3] الهبتان، والبورنان ثنائي حلقي [1.2.2] الهبتان، والديكالين ثنائي حلقي [0.4.4] الديكان:



ثنائي حلقي [1.1.3] الهبتان



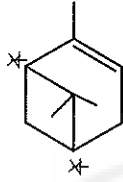
ثنائي حلقي [1.2.2] الهبتان



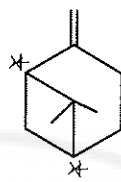
ثنائي حلقي [0.4.4] الديكان

3-4-1- مجموعة البينان (البينين)

3-4-1-1- التماكب: يُعرف منها مماكبان α - بينين و β - بينين

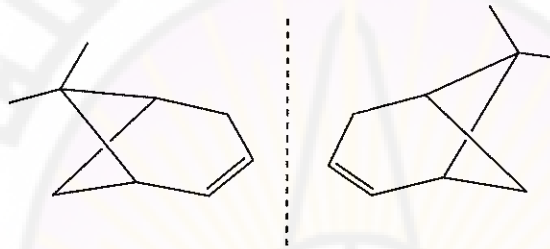


β - بينين



α - بينين

يملك كل واحد من هذه المماكبات ذرتي كربون لا متناظرتين، وهناك متخايلان وشكل راسيمي:



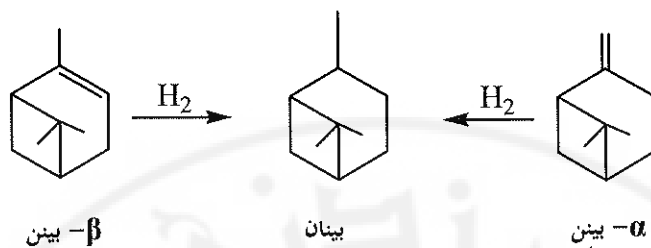
مماكبان ضوئياً لـ β - البينين

يُشكّل α - البينين المكون الرئيسي لزيت التربينتين، وهو عبارة عن سائل درجة غليانه 155°C ، لذلك فإن هذه المركبات تُحصّر حصرياً من زيت التربينتين بالجرف ببخار الماء، حيث يتم الحصول على $(\alpha + \beta)$ - البينين، ويجري الفصل بينهما بالتقطير، إلا أن العملية دقيقة، لأن درجة غليان α - البينين 155°C ودرجة غليان β - البينين 162°C .

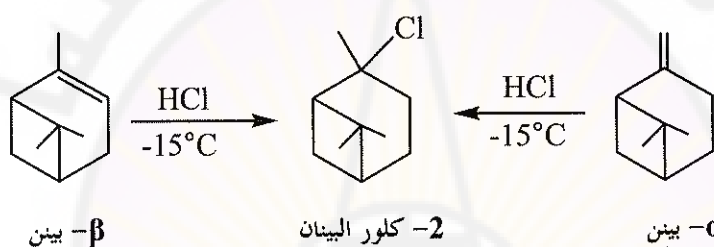
3-4-1-2- الخصائص الفيزيائية: سوائل عديمة اللون، تملك رائحة خاصة، غير منحلّة في الماء لكنها منحلّة في جميع المحلات العضوية.

3-4-1-3- الخصائص الكيميائية: تعود فعالية هذه المركبات إلى وجود رابطة إيثيلينية، لكن نظراً لتوتر حلقة الكربون الرباعية تتم إعادة ترتيبها وتشكّل حلقة خماسية أو حتى تشكّل مشتقات حلقي الهكسان.

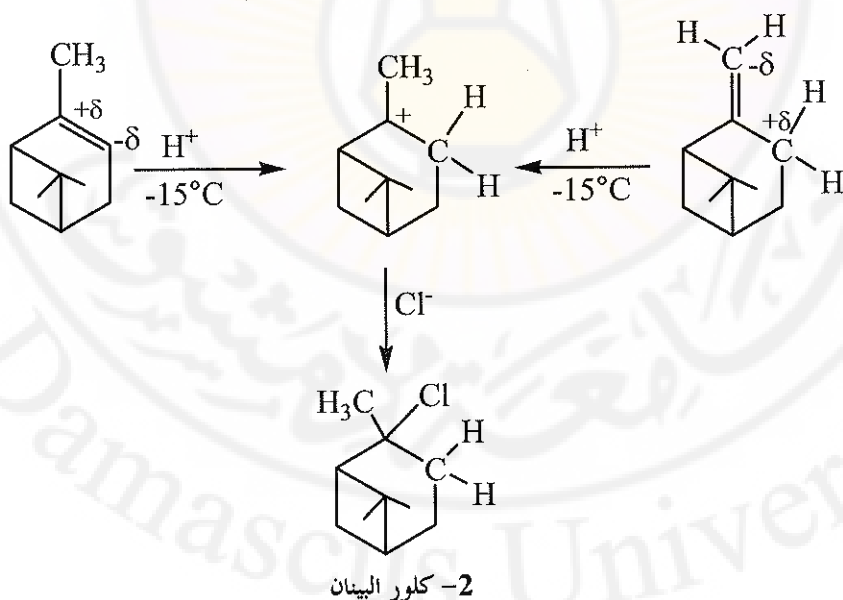
أ) الهدرجة الحفزية: تُؤدّي هدرجة α -البينين و β -البينين إلى تشكّل البينان ثنائي الحلقة وفق التالي:



ب) ضم HCl اللامائي: عند درجة حرارة منخفضة $-15^\circ C$ في محلول إيثري، يضمّ كلا من α -البينين و β -البينين HCl الجاف مع تشكّل 2-كلور البينان:

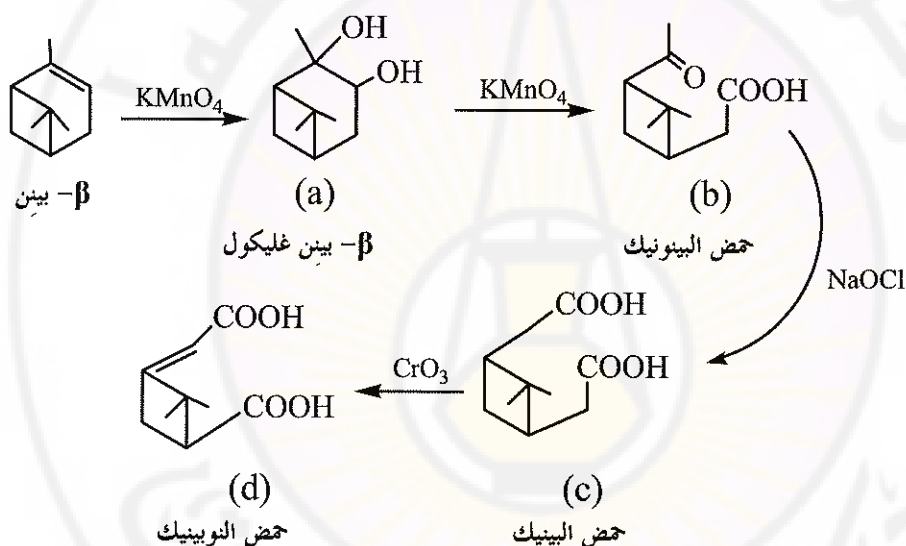


يجري تفاعل الضمّ وفقاً لقاعدة ماركوفنيكوف، ويتمّ وفق المخطط التالي:



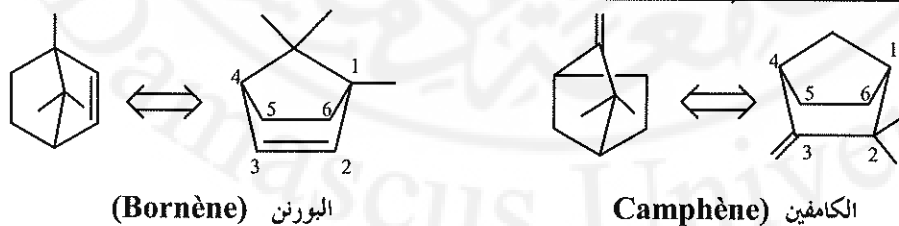
ت) الأكسدة: تتأكسد البينينات تلقائياً في الهواء مشكلةً بوليمراً صلباً. وللمؤكسيدات فعلٌ معقّد:

- فوق المنغناات الممددة تؤكسد α -البيين إلى غليكول (a).
- وعندما تكون فوق المنغناات عالية التركيز فإنّها تفصم الرابطة المزدوجة مع تشكّل حمض البينونيك (b).
- يؤكسد هيبوكلوريت الصوديوم الزمرة ($-\text{CO}-\text{CH}_3$) لحمض البينونيك معطياً حمض البينيك (c).
- بينما يؤدي CrO_3 إلى تشكّل حمض النوبينيك (d).



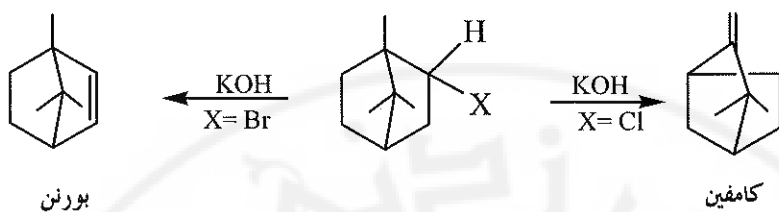
3-4-2- مجموعة البورنان

3-4-2-1- البورن والكامفين

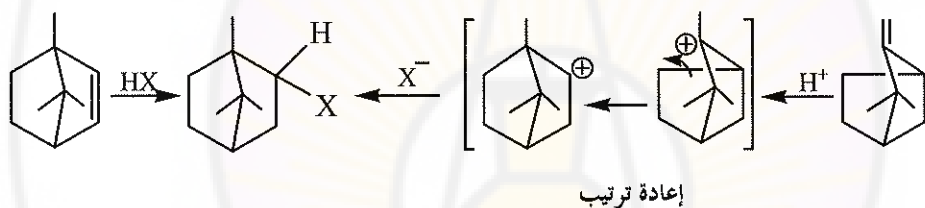


يُدعى الكامفين بـ (2،2-ثنائي ميثيل-3-ميتيل نوربورنان).

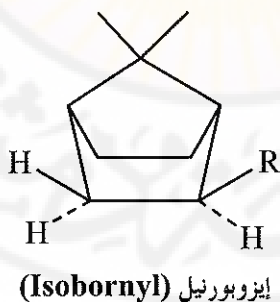
- الكامفين: هو المركب الوحيد المعروف بالحالة الطبيعية، فهو موجود في بعض الزيوت النباتية العطرية "كامفر بورنيو"، ويُشتق المركب من نزع هالوجن الهيدروجين من هالوجن البورنيل، وهو منتج ضم HX إلى البينين:



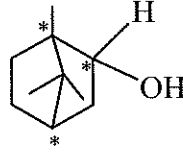
- والخاصية الأهم هي ضم الحموض: كلا المركبين يضمن HCl الجاف ويُؤديان إلى كلور إيزوبورنيل، بينما تعطي الحموض الكربوكسيلية إسترات إيزوبورنيول. ملاحظة ①: إن تفاعل الحموض مع البورنيل تفاعل ضم بسيط، يُلاحظ في حالة الكامفين حدوث إعادة ترتيب عند تشكّل شاردة الكربونيوم:



ملاحظة ②: تتميز المشتقات إيزو (كلور إيزوبورنيل، إيزوبورنيول) باتخاذ المتبادل R الوضعية الاستوائية:

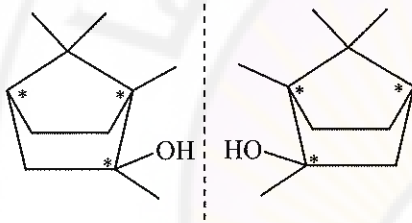


3-4-2-2- البورنيول وإيزوالبورنيول

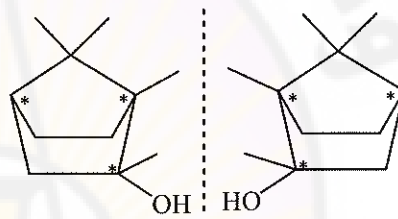


بورنانك (bornane)

التماكب: في المركب (2- هيدروكسي بورنان) ثلاث ذرات لامتناظرة، وينبغي أن يملك ($2^3=8$) ثماني تماكبات، إلا أنه عملياً يُشكّل كلاً من الكربون 1 و4 جسراً ويشكّل مركزاً يدوياً وحيداً، مما يُخفّض عدد المماكبات إلى أربعة مقابلين. اثنان منها بورنيول واثنان إيزو بورنيول:



إيزوبورنيول (isobornéols)



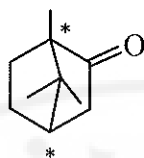
بورنيول (bornéols)

وجوده بالحالة الطبيعية: توجد البورنيولات فقط في الحالة الحرة في الطبيعة في كافور بورنيو. ويتمّ تحضيره بتثبيت حمض عضويّ على الكامفين مما يؤدي إلى تشكّل إسترات، والتي تحرر بالتصين إيزو بورنيول الذي يترافق مع كمية ضئيلة من البورنيول. الخصائص: يُعطي البورنيول وإيزو بورنيول بالبلهمة الكامفين، بينما تؤدي الأكسدة إلى تشكّل الكافور.

3-2-3- الكافور

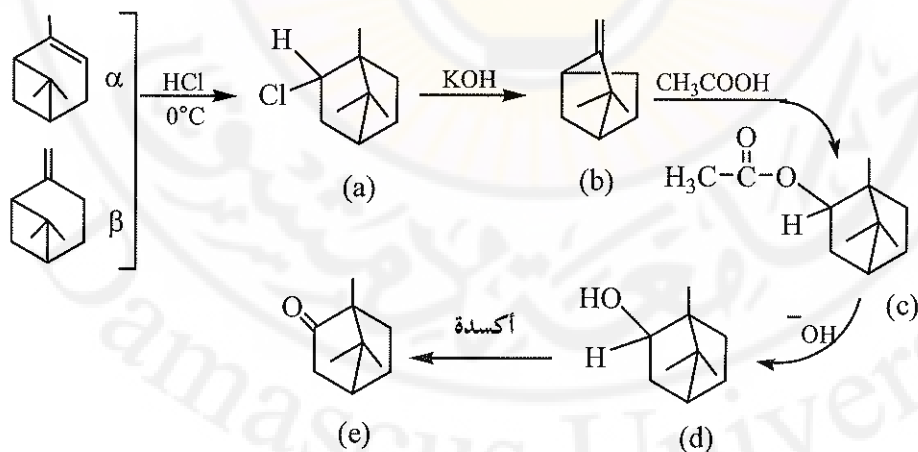
يُسمّ الكافور بأهمية كبيرة، ويُحضّر بتقطير خشب الكافور بالجرف ببخار الماء. الكافور جسم بلوريّ موشوريّ يتميز برائحة قوية. درجة انصهاره 175°C غليانه 208°C ، وهو يتسامى في الدرجات العادية. ويمتلك الكافور الطبيعي

فعاليةً ضوئيةً ويدير مستوي الاستقطاب نحو اليمين، وكما يبدو من صيغته فإن الكافور عبارة عن كيتون، ويحتوي على ذرتي كربون لا متناظرتين إلا أنه يُعطي متماكين اثنين فقط:



أ) التحضير: تقوم الطريقة المستخدمة حالياً للتحضير على الاصطناع الجزئي انطلاقاً من البينين. حيث يعالج كل من البينين α و β بكلوريد الهيدروجين الجاف في الدرجة صفر مئوية مما يؤدي إلى تشكل 2-كلور البورنان (a)، ثم يعالج بعدئذ بالبوتاس حيث يفقد المركب جزيء HCl ويعاني من إعادة ترتيب معطياً الكامفين (b). يضم الكامفين جزيء حمض نخل ويؤدي إلى تشكل أسيتات إيزوبورنيل (c) عبر إعادة ترتيب، ثم يُصبن الإستر الناتج مُؤدياً إلى إيزوبورنيول (d) والذي يعطي بالأكسدة الكافور (e).

العمليل المؤكسد هو: (حمض الكروم أو حمض الآزوت)، حيث ينتج عن الأكسدة مزيج راسمي من الكافور غير فعالٍ ضوئياً.

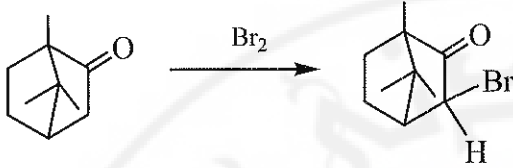


ب) تفاعل زمرة الكربونيل: - تشكّل الأوكسيم وفينيل الهيدرازون.

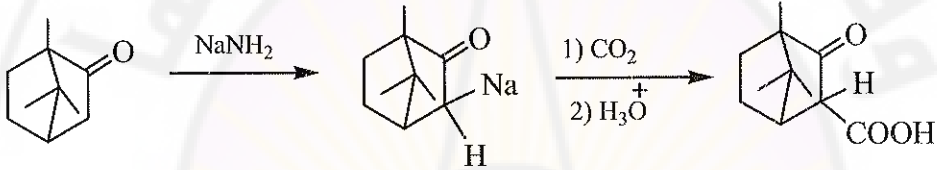
- تشكّل غول ثانوي بالإرجاع.

ت) تفاعلات زمرة المتيلن المجاورة للزمرة الكيتونية:

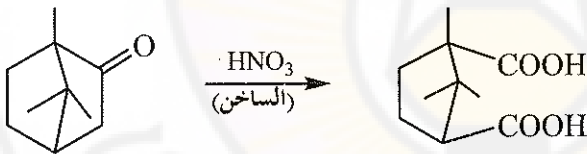
1) تفاعل ضمّ البروم:



2) تشكّل مشتق معدنيّ مع أميد الصوديوم:



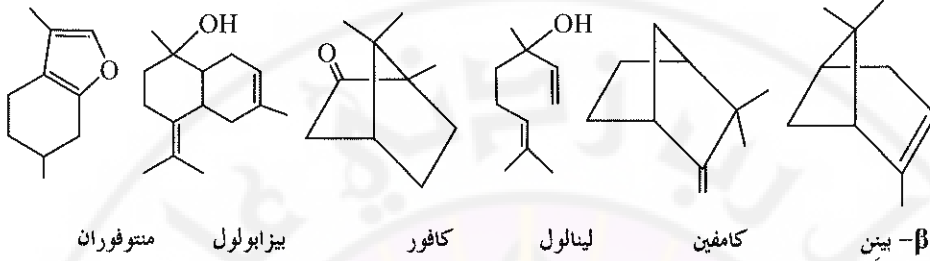
3) الأكسدة بحمض الآزوت الساخن: وتؤدي إلى تشكّل حمض الكامفوريك:



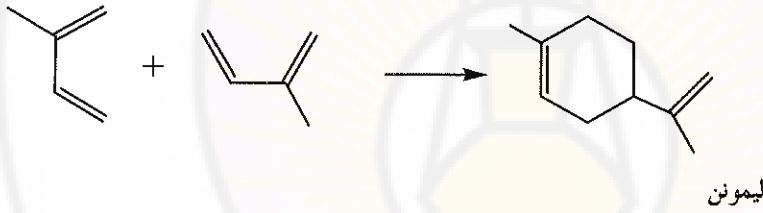
=====

أسئلة وتمارين

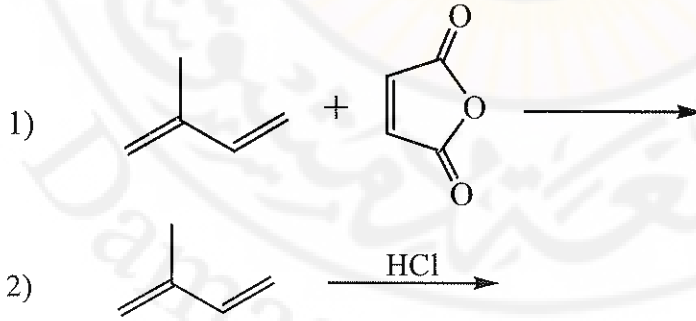
س3-1- حدد وحدات الإيزوبرن في المركبات التالية:

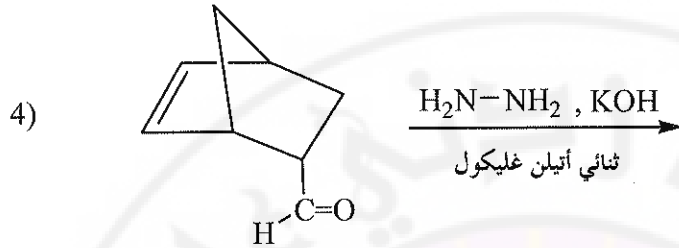
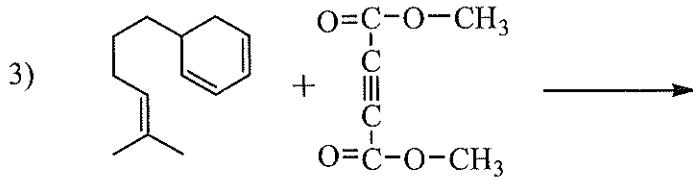


س3-2- يعاني الإيزوبرن من تفاعل ديلز-ألدر مع نفسه ليعطي مركباً غير فعالٍ ضوئياً يُعرف أحياناً دي بنتن، إلا أنه تمَّ كشف تركيبه على أنه مزيجٌ راسيميٌّ لتربناتٍ طبيعية، اكتب معادلة التفاعل وحدد هوية التربن.

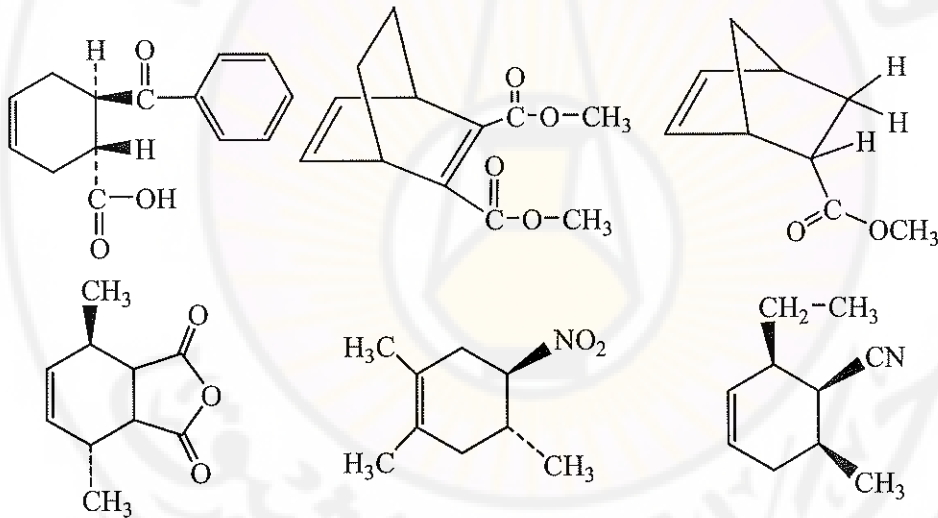


س3-3- أتمم التفاعلات التالية:





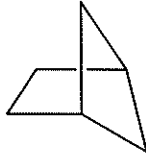
س3-4- تُحضّر المركّبات التالية بتفاعل ديلز- ألدز. اكتب معادلة التفاعل مبيّناً الديين والدينوفيل الذي استخدم في كلّ حالة:



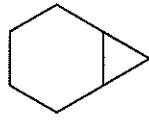
س3-5- اكتب صيغ كلّ من المركّبات التالية:

- ثنائي حلقي [0.2.3] الهبتان.
- ثنائي حلقي [1.1.3] الهبتان.
- ثنائي حلقي [1.2.3] الأوكتان.

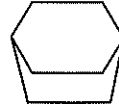
س3-6- سمّ المركّبات التالية:



(a)



(b)

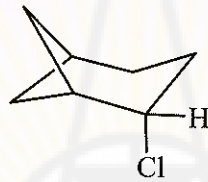


(c)

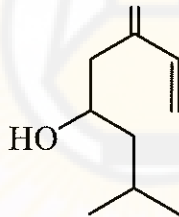
س3-7- ما هي المركبات التي تحصل عليها من جراء حذف من النمط E_2 من كلور الألكيل:

a- مقرون 1- كلور-2- متيل حلقي الهكسان.

-b



س3-8- لديك المركّب التالي:



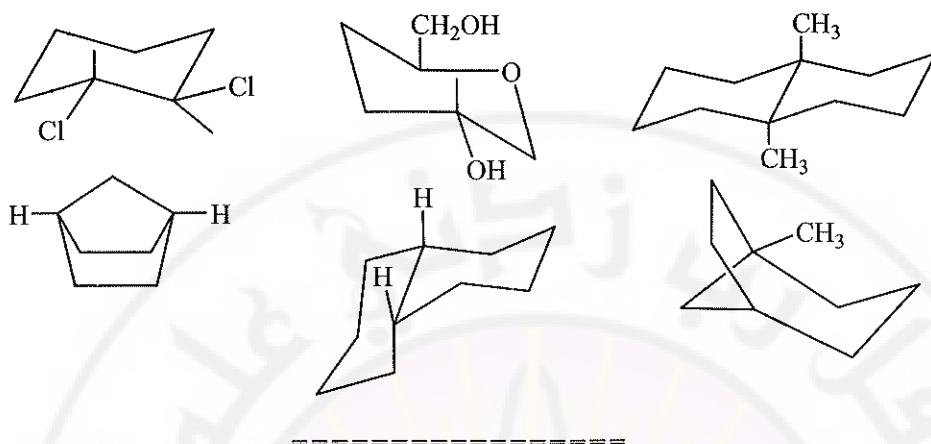
ما هي المنتجات التي تحصل عليها عند معالجة المركّب مع:

a- Br_2 في CCl_4 .

b- زيادة من HBr غازي.

c- محلول فوق منغنات البوتاسيوم ساخن.

س3-9- بين فيما إذا كانت المتبادلات في المركبات التالية بوضعية المقرون أو المفروق:



الفصل الرابع

الديينات

1-4- التصنيف

وهي على ثلاثة أنماط:

a- ثنائي إيتيلين متجاورة: >C=C=C< الألكينات

b- ثنائي إيتيلين مترافق: >C=CH-CH=C<

c- ثنائي إيتيلين معزول: $\text{>C=CH-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=C<}$ حيث: $n \geq 1$

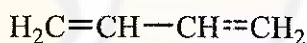
وحيث تكون $n > 1$ فإن هذه المركبات تبدي خصائص الإيتيلين العادية.

2-4- التسمية

تتم بالاستبدال النهاية (ن) في الألكان بالنهاية (دين)، وترقم الروابط بحيث تكون أرقام الروابط المزدوجة أقل ما يمكن:



حلقي البنتادين



البوتادين-3,1

أما الألكينات فتعد مشتقة من الألكن:

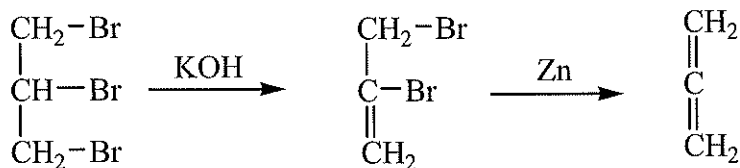


متيل الألكن

3-4- الألكينات

1-3-4- التحضير

تُحضّر هذه المركبات على الأغلب عن طريق تفاعلات الحذف، فيستحصل الألكن انطلاقاً من ثلاثي بروم البروبان:



4-3-2- الخصائص الكيميائية

المرور من الألكين إلى الأستيلين سهل جداً، حيث يكون هذان الشكلان في حالة

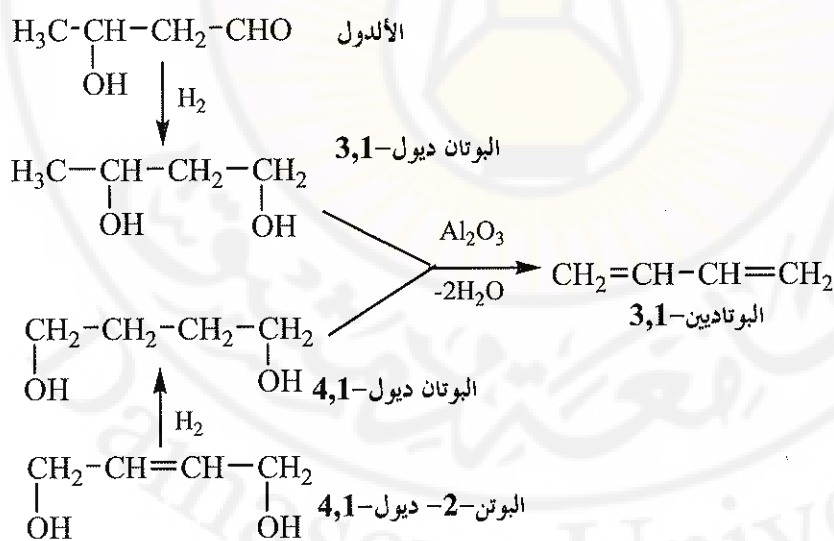
توازن:



4-4- الديينات المترافقة

4-4-1- الاصطناع

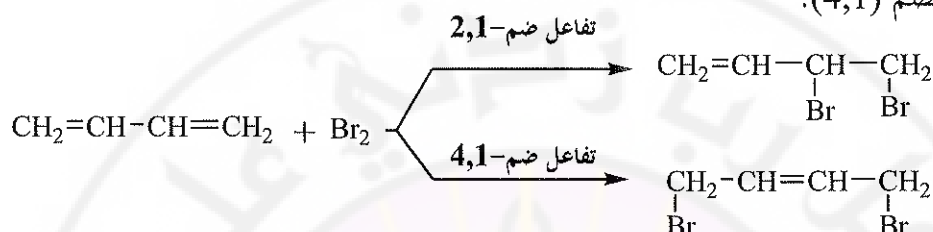
وذلك بحذف الماء من الغليكولات عن طريق المعالجة بالألومين Al_2O_3 ، إما من (البوتان ديول - 1،3) الذي يتم الحصول عليه بدرجة الألدول، أو من (البوتان ديول - 1،4) الذي يتم الحصول عليه من هدرجة البوتن-2- ديول-1،4، وفق التفاعلات التالية:



4-4-2- الخصائص الكيميائية

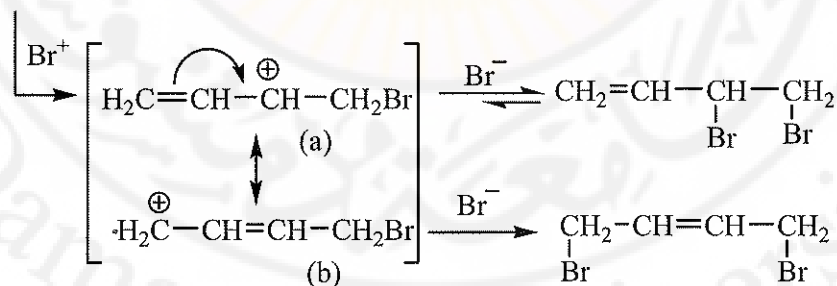
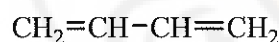
4,1-2-4-1 تفاعلات الضم

يضم البوتاديين بسهولة جزئ بروم، ويجري التفاعل بطريقة الضم الإلكتروني إلى الروابط المزدوجة، ضم (2,1) كما هو متوقع، إلا أن هناك تفاعلاً مرافقاً هو الضم (4,1):



إن نسبة كل من هذين المتماكين تتغير وفقاً لشروط التفاعل، إلا أن المشتق-4,1 هو المنتج المسيطر.

يؤدي ضم Br^+ إلى تشكّل كاربوكاتيون على هيئة شكلين طنينيين حيث يكون الشكل a أكثر استقراراً (طاقة داخلية أقل) أما الشكل b فأقل استقراراً (طاقة داخلية أكبر)، ثم يتم تثبيت Br^- ، مما يؤدي إلى إمكانية تشكّل مركبين هما 2,1-ثنائي بروم وهو الأقل استقراراً (هناك تدافع بين ذرتي البروم)، والآخر هو 4,1-ثنائي بروم الأكثر استقراراً:



يتطلب تشكّل المنتج (2,1) طاقة تنشيط أقل وأكثر سهولة ويُلاحظ في درجات الحرارة المنخفضة (تحكم حركي)، بينما يوافق الضم (4,1) طاقة تنشيط

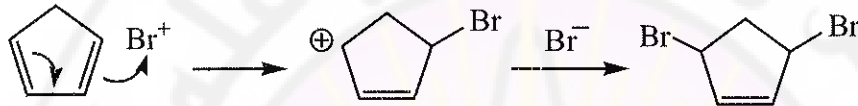
أكثر ارتفاعاً لكنه يُؤدّي إلى مركّب أكثر استقراراً. فهو مُفضل في درجات الحرارة المرتفعة (تحكم ترموديناميكي).

يتفاعل حلقي البنتادين وفق المعادلة التالية:



هذا التفاعل مرتبط باستقطاب الجملة المترافقة عندما يحدث الهجوم

الإلكتروفيلي عن طريق Br^+ وفق الآلية التالية:



4-4-2- الاصطناع الدييني

هناك بعض التفاعلات التي تحدث دون ظهور أيونات أو جذور حرة، عن

طريق حدوث إعادة ترتيب للمدارات، وقد حددت آليتها من قبل وود ورد Wood

ward وهوفمان Hoffmann. تجري هذه التفاعلات إماً بالفعل الحراري أو الفعل

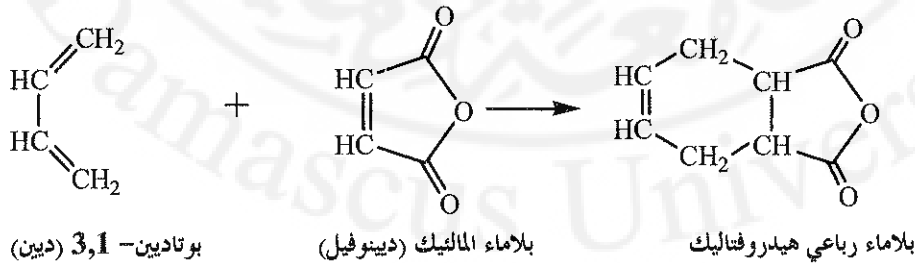
الكيميائي- ضوئي. وفيما يلي مثال واحد بسيط جداً عن ضمّ حلقي حراري:

اصطناع ديلز- ألد

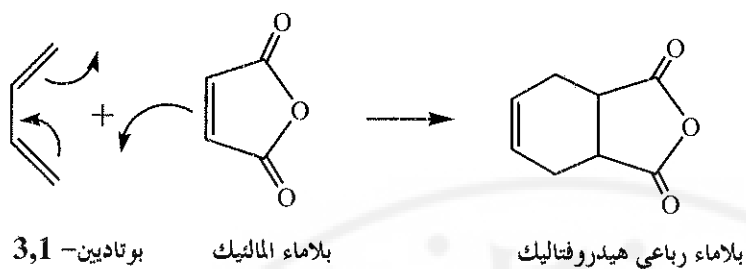
تتفاعل الديينات المترافقة مع بعض الجزيئات التي تملك أيضاً رابطة مزدوجة

منشطة عن طريق زمر ساحبة للإلكترونات وتُدعى دينوفيل، وهكذا فإن البوتادين-

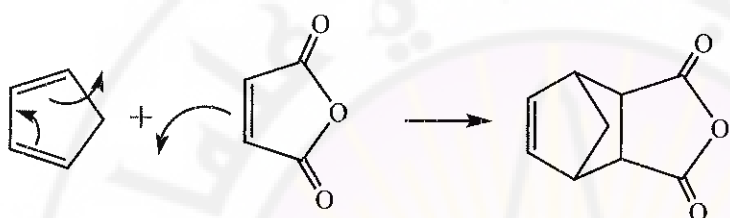
3,1 يتكاثف مع بلاماء المالكين ويتشكّل بلاماء رباعي هيدروفتاليك:



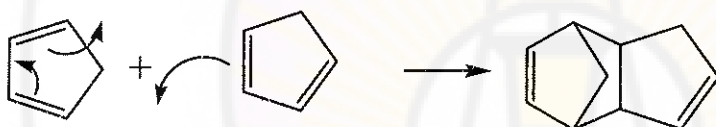
ويُمكن فهم آلية التكاثر من الانتقال المتواقت للإلكترونات π :



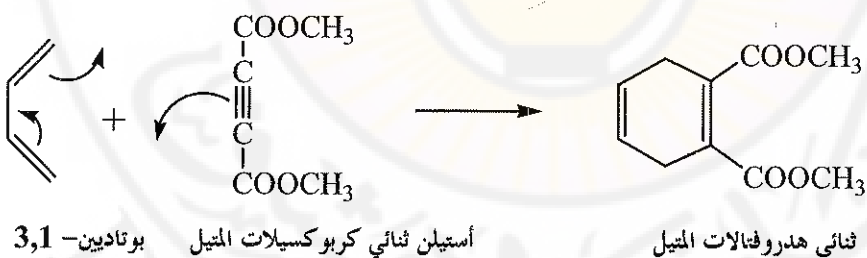
ويتفاعل حلقي البنتادين وفق الآلية ذاتها:



وتحدث ديمرة حلقي البنتادين مع نفسه:



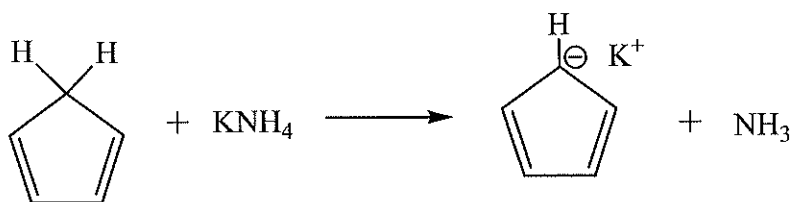
كذلك الحال مع أستيلين ثنائي كربوكسيلات المثيل:



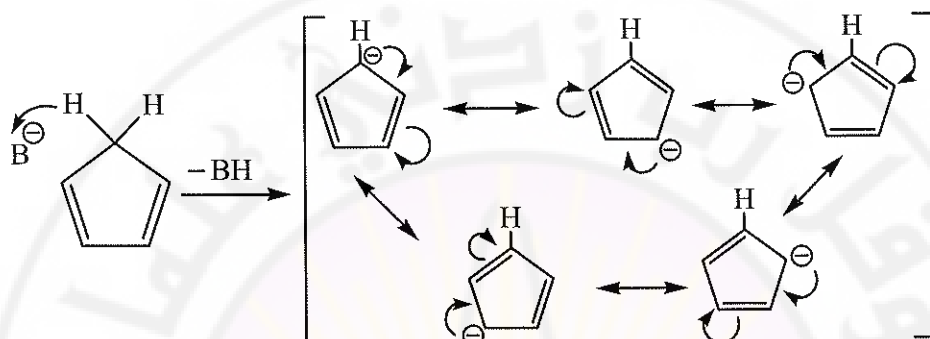
3-2-4-4- خصائص CH_2 في حلقي البنتادين

تظهر الخصائص العطرية لأنيون حلقي بنتادينيد البوتاسيوم عند إبدال معدن

البوتاسيوم بهيدروجين المثيل في حلقي البنتادين:

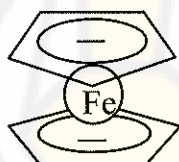


في الواقع فإن الأنيون المتشكل من رحيل بروتون يستقر بالميزوميرية:



يبدى هذا الأنيون خصائص عطرية ويُشكل مركبات مستقرة مع المعادن كما

في الفيروسن:



فيروسن

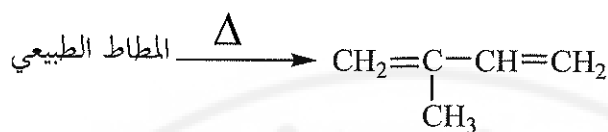
يبدى هذا المركب خصائص تذكر بالنزن حيث إن الفاعلية تظهر على مستوى الحلقتين الكربونيتين، وتفقد ذرة الحديد سلوكها الكيميائي المعتاد.

4-5- البلمرة

4-5-1- البوتادين-3,1 والإيزوبرن

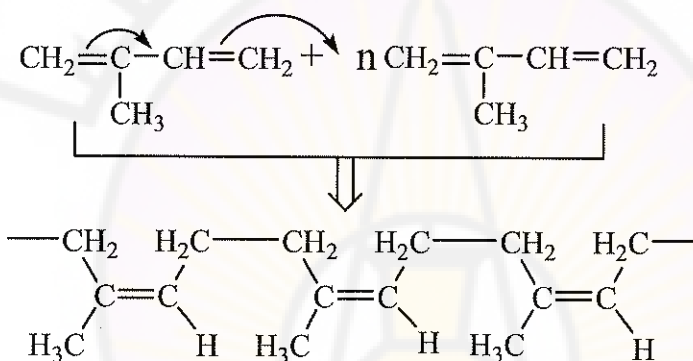
من الخصائص المميزة للبوتادين-3,1 ومشتقاته مثل الإيزوبرن هي قدرة هذه المركبات على الدخول في تفاعلات بلمرة تحت شروط محددة.

يُشكّل الإيزوبرن (2- متيل البوتاديين-3,1) الوحدة الأساسية في العديد من المركّبات الطبيعية، فعند تسخين المطاط الطبيعي بمعزل عن الهواء، يحدث تفكك حراري يُؤدّي إلى منتج رئيسي هو الإيزوبرن:



الإيزوبرن (2-مethyl البوتاديين-3,1)

يتألف المطاط الطبيعي من بوليمر، الوحدة الأساسية فيه هي الإيزوبرن، حيث تتحد الوحدات فيما بينها بطريقة ضم- 4,1 معطية البوليمر:



((جزء من جزيء المطاط الطبيعي))

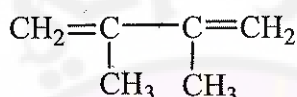
يُحصل على المطاط الطبيعي (الكاوتشوك) من النسغ الحليبية على شكل مستحلب في وسط حمضي (حمض الخل)، تتخثر كتلة منفصلة عن السائل، يُشكّل الكاوتشوك على شكل رقائق ويجفف بالتدخين.

ينحلُّ هذا المنتج الطبيعي في البنزن وثنائي كبريت الكربون (CS_2) وغيرهما من المحلات العضوية، يغدو لزجاً عند التسخين، ويصبح هشاً بالتبريد عند درجات حرارة منخفضة.

لتحسين الخصائص الكيميائية والميكانيكية لهذا المنتج الطبيعي يمزج مع الكبريت، وكذلك تُضاف بعض المواد المائلة ومواد لتسريع الطهي على الساخن. حيث تتشكّل

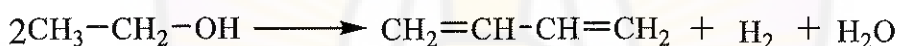
روابط كيميائية بين الكبريت والكربون نتيجة عملية الطهي على الساخن. ويمكن إجراء عملية الطهي على البارد لتحضير الأقمشة المطاطية، وفي هذه الحالة تعالج المنتجات بمحلول الكبريت في ثنائي كبريت الكربون.

جرت محاولات كثيرة لتحضير المطاط الطبيعي (الكاوتشوك)، فقد استخدمت أقران الإيزوبرن، مثل 3,2- ثنائي متيل البوتاديين-3,1، إلا أن المنتجات لم تكن مرضية كالمطاط.



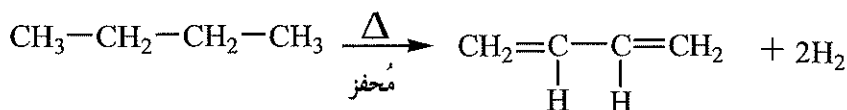
3,2- ثنائي متيل البوتاديين-3,1

إلا أن العالم لبيديف وضع طريقة للحصول على الكاوتشوك الطبيعي وذلك من ثنائي الفينيل، حيث مرر أبخرة الغول الإيطالي عند درجات حرارة مرتفعة 450°C بحضور مُحفز فحصل على منتج يشابه المطاط:

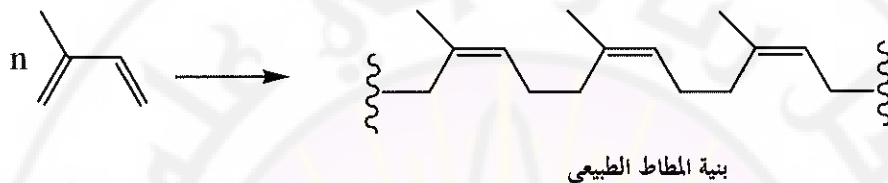


جرت بلمرة البوتاديين-3,1 بعد التنقية والتخلص من المنتجات الثانوية بحضور عنصر الصوديوم، فحصل على كتلة تشابه المطاط الطبيعي.

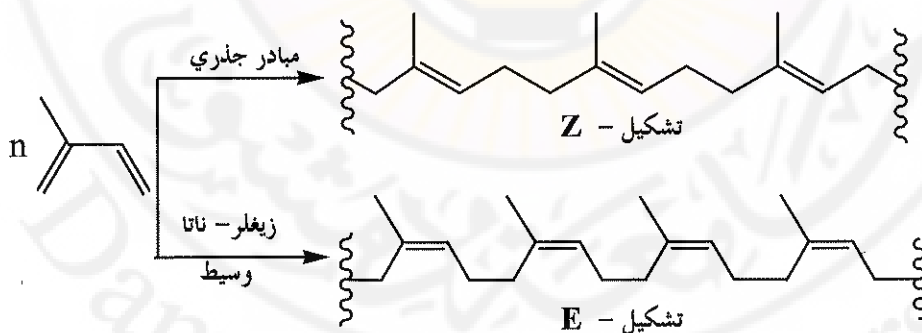
يُفضل في الوقت الحاضر الانطلاق من البوتان الناتج من صناعة البترول، إذ إنه عند تمرير البوتان عند درجة حرارة 550°C فوق مُحفز من مزيج من أكاسيد الكروم والألمنيوم يحدث تفاعل نزع جزئي هيدروجين واحد، وعند إعادة الكرة إنما في درجات حرارة أعلى مع استخدام مُحفزات خاصة يتم انتزاع جزئي هيدروجين آخر، ويتم الحصول على البوتاديين-3,1، إلا أنه يمكن إجراء تفاعل نزع جزئي هيدروجين من البوتان بعملية واحدة باستخدام مُحفزات خاصة:



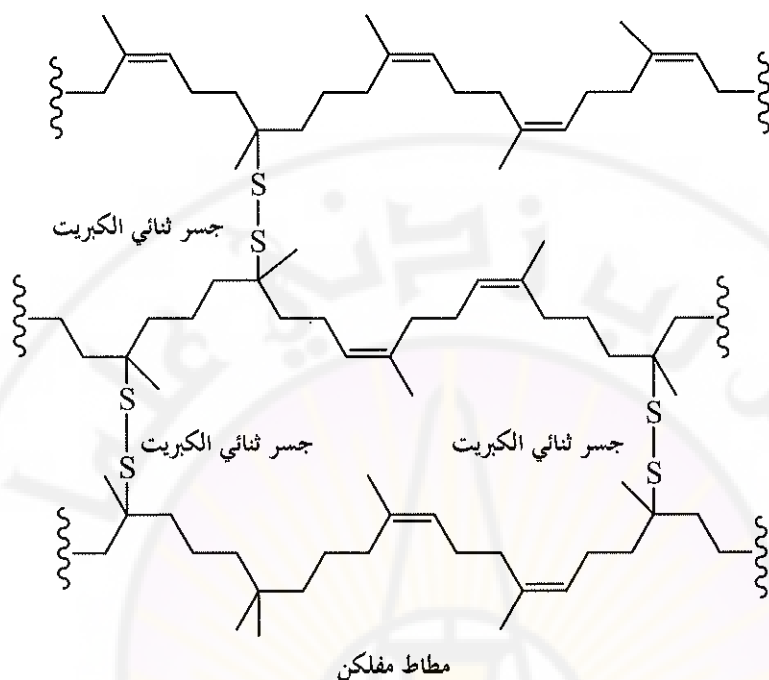
يمكن القول بأن المطاط الطبيعي يتألف من عدد هائل من وحدات الإيزوبرن، حيث يكون تشاكيل الروابط المزدوجة من النمط Z، ذلك أن المطاط الطبيعي عبارة عن فحم هيدروجيني غير منحل بالماء، لهذا يُستخدم في الملابس المضادة للبلل. ويسبب التشكيل Z للروابط المزدوجة امتطاط البوليمر وتقلصه مما يجعله مادة لينة.



تؤدي بلمرة الإيزوبرن تحت شروط جذرية إلى تشكّل مماكبات فراغية للمطاط الطبيعي الذي يُدعى غوتا- برشا، حيث تملك الرابطة المزدوجة التشكيل E. وغوتا- برشا مطاط طبيعي على شكل بوليمر وهو يختلف عن التشكيل Z المتماكب الفراغي. إن بلمرة الإيزوبرن باستخدام المحفز زيغلر- ناتا يعطي مطاطاً مماثلاً للمطاط الطبيعي، حيث تملك جميع الروابط المزدوجة التشكيل Z:



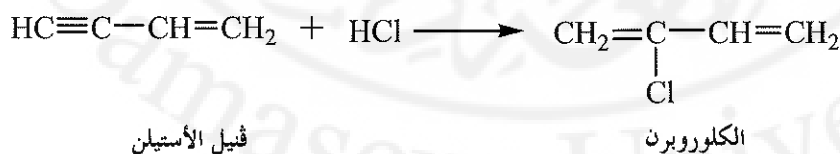
عملية الفلكنة: يُقصد بها مزج المطاط الطبيعي بالكبريت وبعملية تصنيع على الساخن تتشكّل روابط عرضية بين سلاسل البوليمرات معطيةً بنيةً شبكية:



4-5-2- الكلوروبرن

الكلوروبرن سائل عديم اللون، درجة غليانه $^{\circ}\text{C}60$ يتّصف هذا المركّب بأنّه يتبلر تلقائياً بشكلٍ سريعٍ مُشكلاً مادةً شبيهةً بالكاوتشوك. - يُحضّر الكلوروبرن كما يلي:

يتضاعف الأستيلين بحضور بعض أملاح النحاس ليعطي فنيل الأستيلين، ثمّ يجري ضمُّ HCl إلى المركّب المذكور، فنحصل على الكلوروبرن:



يتبلر المنتج معطياً كتلةً مشابهةً للمطاط الطبيعي.

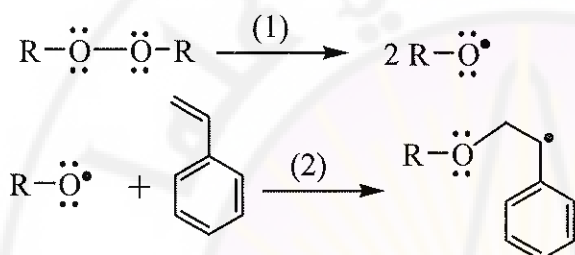
4-5-3- تصنيف البلمرة حسب طبيعة المراكز الفعالة

هناك البلمرة الجذرية، وهناك البلمرة الأيونية التي تقسم إلى قسمين: بلمرة كاتيونية وبلمرة أنيونية.

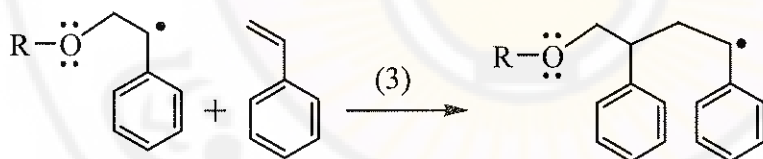
4-5-3-1- البلمرة الجذرية

وتتميز بثلاث مراحل: المبادرة ونمو السلسلة وانتهاء السلسلة.

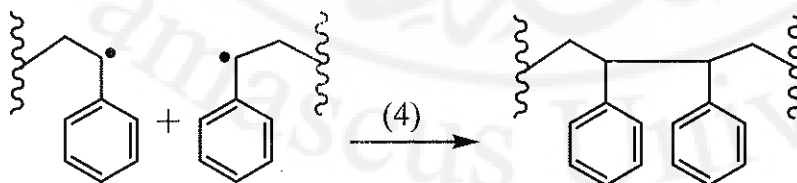
(أ) المبادرة: عند تسخين بعض المركبات فإنها تتفكك معطية جذوراً حرة:



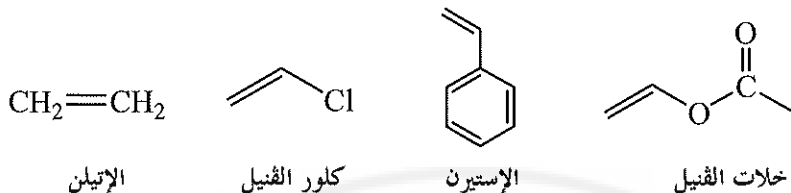
(ب) نمو السلسلة: في هذه المرحلة ينضم الجذر الحر المتشكل خلال عملية المبادرة إلى جزيء ألكن جديد، ويُشكّل رابطة جديدة C-C بالإضافة إلى تشكيل جذر حر آخر على طرف السلسلة:



(ت) انتهاء السلسلة: وتحدث عملية الانتهاء عند التقاء جذرين مشكلين رابطة مستقرة، وهذا يعني انتهاء عملية البلمرة:



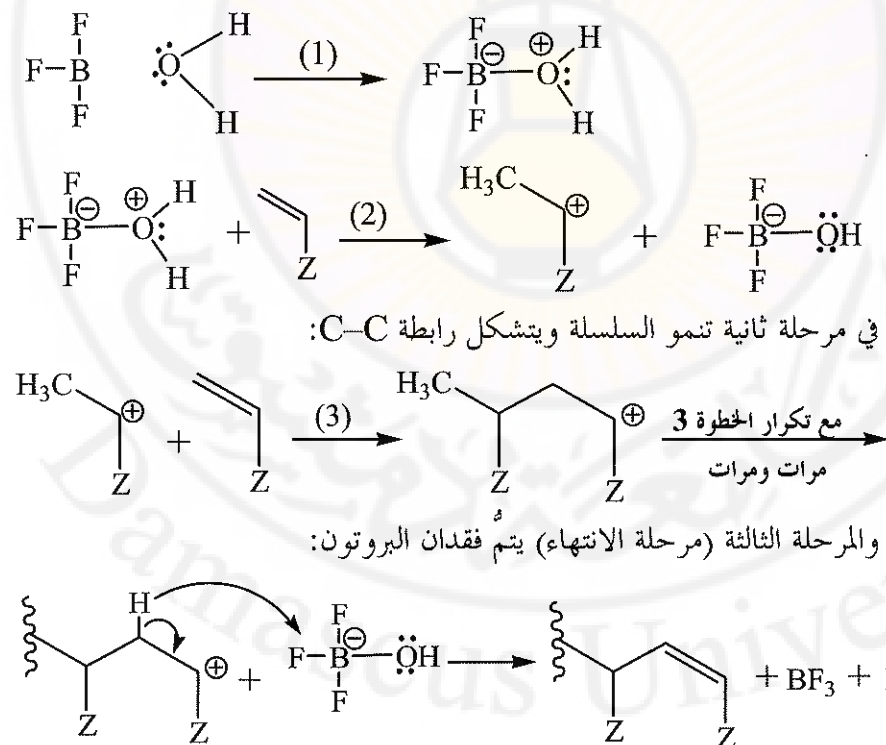
أحاديّات الحد المستخدمة في البلمرة الجذرية:



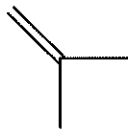
4-3-2- البلمرة الأيونية

يمكن أن يحدث نمو السلسلة البوليمرية بطريقة كاتيونية أو بطريقة أنيونية عن طريق مركّبات وسطية.

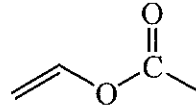
أ) البلمرة الكاتيونية: تُعدُّ البلمرة الكاتيونية مثلاً عن تفاعل الضمّ الإلكتروني إلى الألكن وتتضمن تشكُّل كربونيوم، ويحدث التفاعل مع أحاديّات الحدّ من نوع ألكن يملك متبادلاً قادراً على تثبيت كاتيون المركب الوسطي أي زمرة مانحة للإلكترونات، وفي هذه الحالة يتشكُّل معقّد لحموض لويس من BF_3 و H_2O :



أحاديات الحد المستخدمة في البلمرة الكاتيونية:



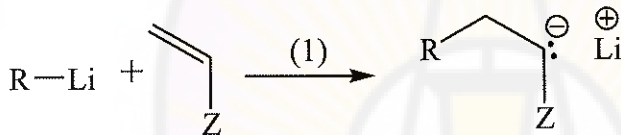
2- متيل البروبين



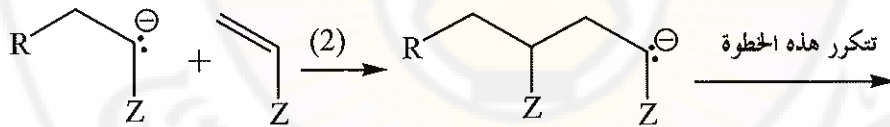
خلات الفيل

ب) البلمرة الأنيونية: لا تتفاعل الألكينات مباشرة مع الأنيونات والنكليوفيلات، لهذا فإن البلمرة الأنيونية لا تحدث إلا مع المونومرات التي تملك زمرة ساحبة للإلكترونات مثل $(-COR)$ و $(-COOR)$ و $(-CN)$ ، هذه الزمر قادرة على جعل المركب الوسطي السالب مستقرًا، والمبادرات المستخدمة هي نكليوفيلات قوية مثل المركبات العضوية الليثومية:

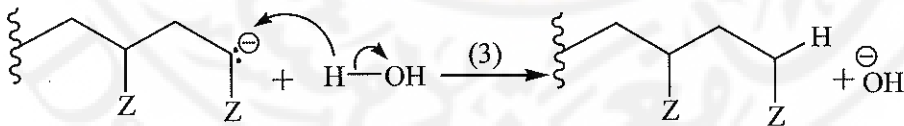
- المبادرة:



- نمو السلسلة:



- الانتهاء:



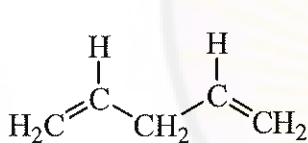
=====

أسئلة وتمارين

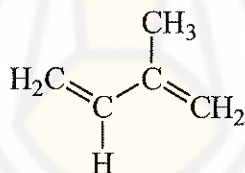
س4-1- اكتب صيغ الفحوم الهيدروجينية التالية:

- a- البنزين-1-إين-3
b- الهكساديين-2-4
c- 6,6- ثنائي متيل الهبتين-2-إين-4
d- 6,6- ثنائي متيل الهبتين-1-إين-3
e- الهكسا تري- إين- 1,3,5
f- الهكسا دي- إين- 2,4
g- الأوكتا تري-إين-2,4,6
h- الهكساديين-1,3-إين-5
i- حلقي البنتادين
j- حلقي الهكساديين-1,3
k- حلقي الهكساديين-1,4
l- متيلن حلقي البنتان
m- متيلن حلقي الهكسان
n- إيتيليدن حلقي الهكسان

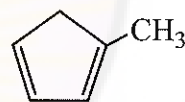
س4-2- سمّ المركّبات التالية حسب قواعد الاتحاد الدولي للكيمياء:



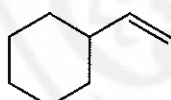
(c)



(b)



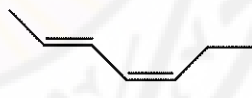
(a)



(f)



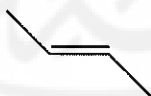
(e)



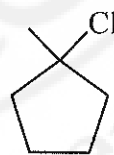
(d)



(i)

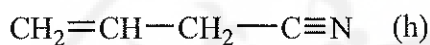
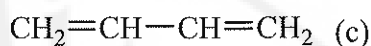
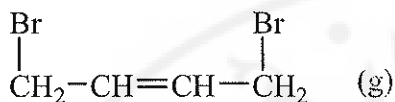
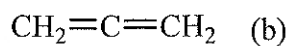
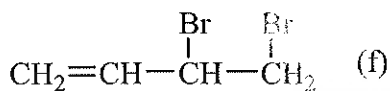
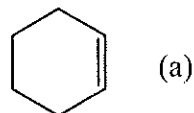
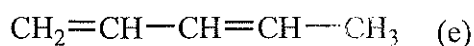


(h)

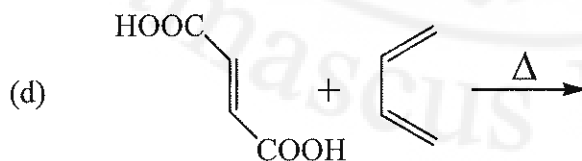
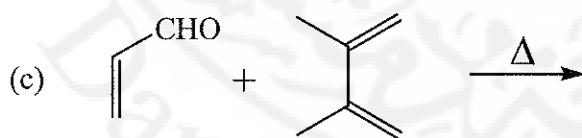
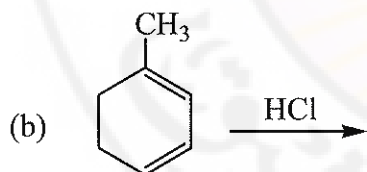
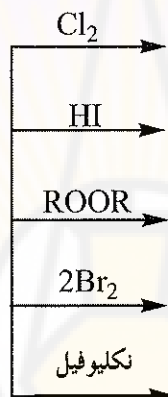


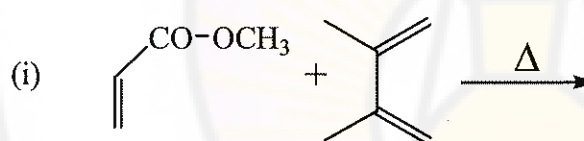
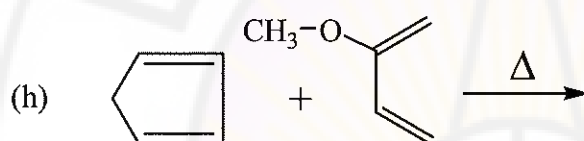
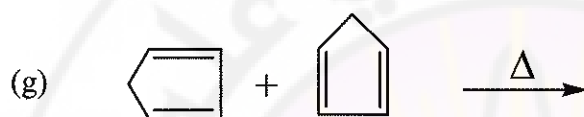
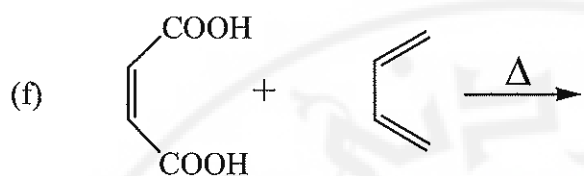
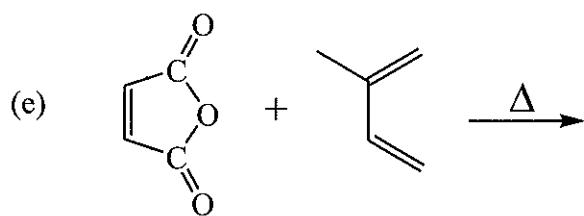
(g)

س4-3- كيف تُحضّرُ كلاً من المركّبات التالية:



س4-4- أكمل التفاعلات التالية:





=====

الفصل الخامس

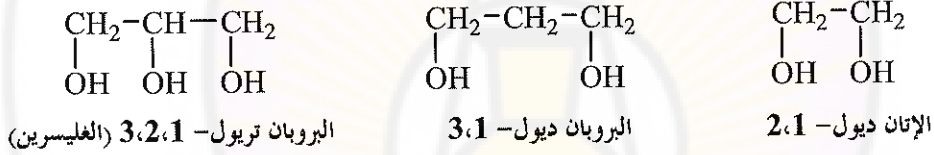
البوليولات

5-1- التعريف

البوليولات هي مركبات تملك زمري هيدروكسيل أو أكثر، وتتضمن أغوالاً أوليةً وثانويةً وثالثيةً.

5-2- التسمية

يتبع اسم الفحم الهيدروجيني الموافق للسلسلة باللاحقة (ديول) من أجل زمري هيدروكسيل، وتريول من أجل ثلاث زمر هيدروكسيل... إلخ. ويُشار بأرقامٍ إلى مواضع الزمر الهيدروكسيلية:

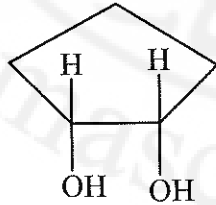


يمكن تسمية المركبات التي تملك زمري هيدروكسيل متجاورتين بإضافة اللاحقة غليكول إلى الفحم الهيدروجيني الإيتليني.

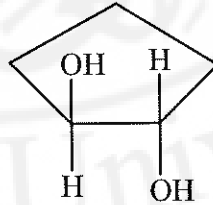
الإتان ديول - 2,1 يُسمى: الإيتيلن غليكول.

البروبان ديول - 2,1 يُسمى: البروبيلن غليكول.

أما بالنسبة للمركبات الحلقية فينبغي الاهتمام بالبنية الفراغية:



مقرون حلقي البنتان ديول - 2,1

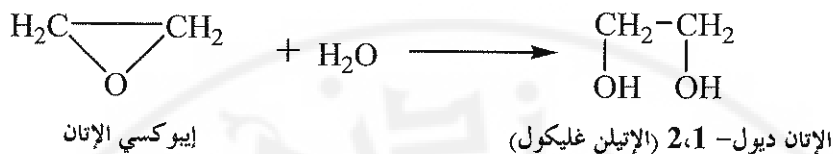


مفروق حلقي البنتان ديول - 2,1

3-5- الغليكولات أو الديولات

1-3-5- طرائق التحضير

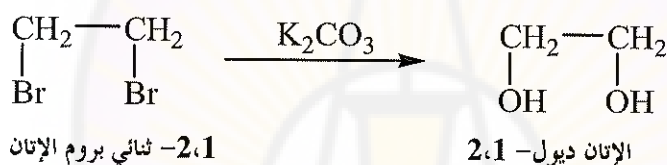
1-1-3-5- هدرلة إيبوكسي الإتان



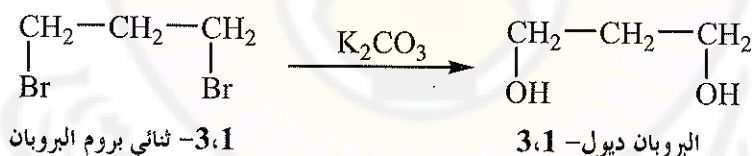
يتمُّ التفاعل في وسط حمضي عند الدرجة 60°C، أو مع الماء في الدرجة 200°C تحت تطبيق ضغط.

2-1-3-5- حلمة المشتقات ثنائية البروم بـ K_2CO_3

تُعطي حلمة 2،1- ثنائي بروم الإتان بـ K_2CO_3 الإتان ديول- 2،1:



أما 3،1- ثنائي بروم البروبان فيعطي البروبان ديول- 3،1:

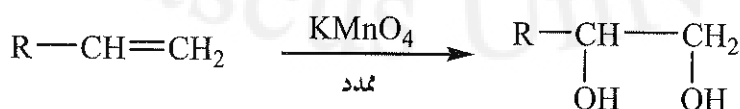


3-1-3-5- تفاعل كلور هيدرين مع أساس ضعيف

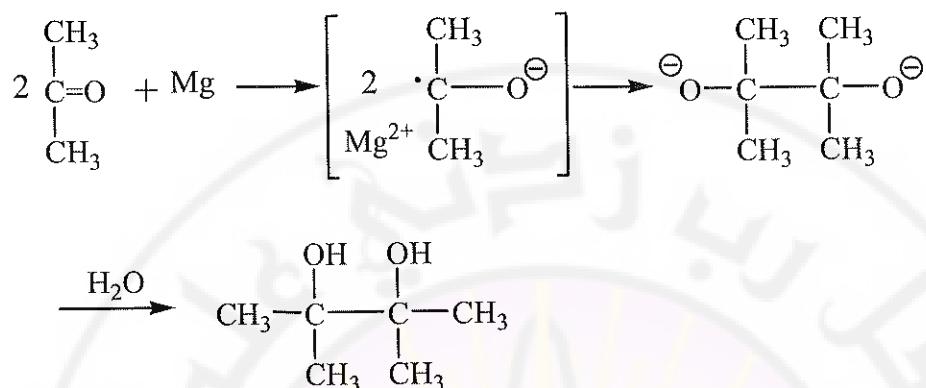


4-1-3-5- طرائق خاصة لاصطناع α - غليكول

- بأكسدة الألكينات بفوق منغنات البوتاسيوم الممدد:

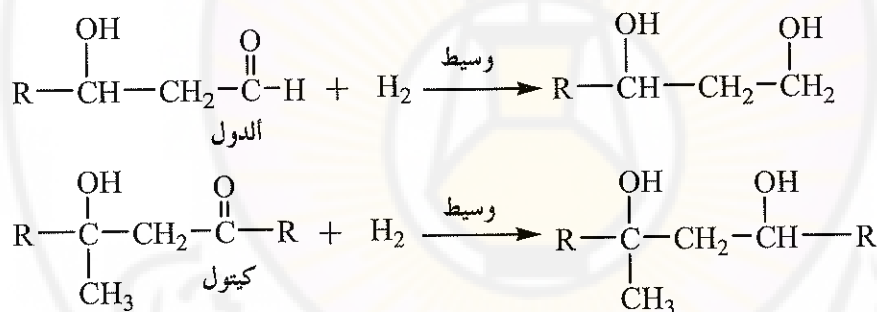


- بالإرجاع التضاعفي للكيتونات ببعض المعادن، يتم الحصول على α -جليكول ثالثي، إنَّ العميل المرجع المستخدم هو عنصرٌ كهربائي مثل المغنيزيوم Mg، يحدث التفاعل بانتقال إلكترون من المعدن إلى الكيتون فيتشكّل أنيون جذري:



5-1-3-5- طريقة خاصة لاصطناع β -جليكول

بإرجاع الألدول أو الكيتول:



5-2-3- الخصائص الكيميائية

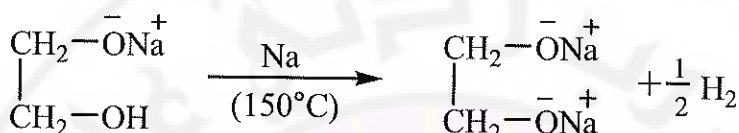
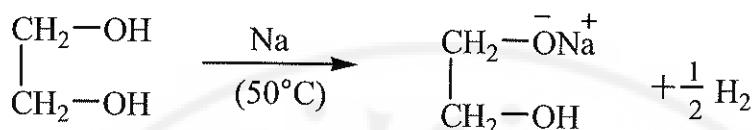
5-1-2-3- الإتان ديول-1،2

يُعدُّ الإتان ديول-1،2 مركباً يحمل زميرتين هيدروكسيليتين أوليتين، فهو يسلك سلوك الأغوال الأحادية، إلّا أنَّه تحت الشروط القاسية يتصرف بشكل متباين.

أ) تفاعلات الإثان ديول-1،2 المتباينة:

1- فهو يتفاعل مع عنصر الصوديوم ليعطي أحادي ألكوكسيد، وعند رفع

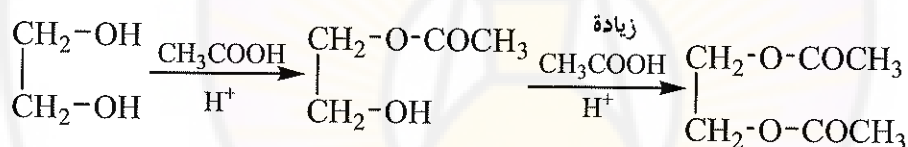
درجة الحرارة يعطي ثنائي ألكوكسيد:



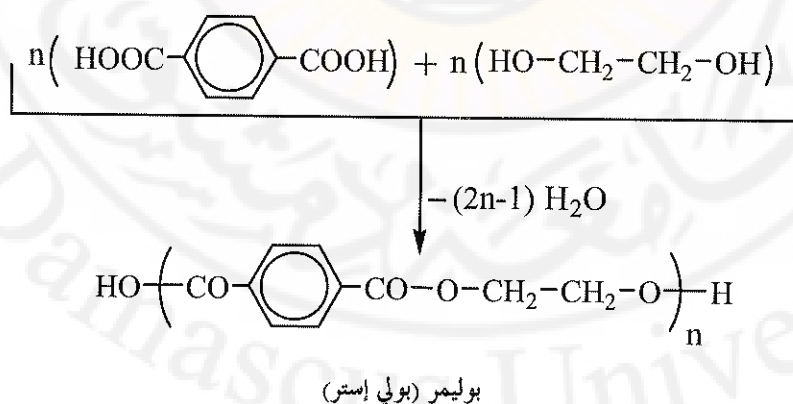
2- ويتفاعل مع هاليدات الفسفور:



3- ويتفاعل مع الحموض الكربوكسيلية الأحادية ليعطي الإسترات:

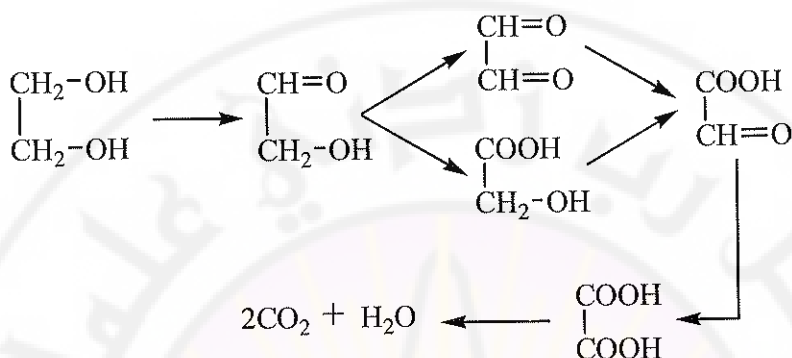


وعندما يُفاعل مع حمض ثنائي الأساس يتشكل متماثر (بوليمر):



ب) تفاعلات الأكسدة:

عند الأكسدة بحمض الآزوت تتأكسد كلتا زمرتي الهيدروكسيل الأوليتين معطيةً في البدء ألدهيد ومن ثم زمرتين كربوكسيليتين. ثم لا يلبث حمض الإثنان ديويثيك أن يتأكسد ليعطي ثنائي أكسيد الكربون والماء:

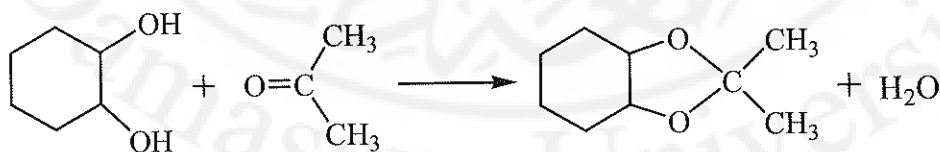


ت) استعمالات الإثنان ديول-1،2:

- 1- في اصطناع ألياف التريلين (الداكرون).
- 2- كمادة مانعة للتجمد في مشعاع السيارات (Radiator)، وكمانع تشكّل الجليد على أجنحة الطائرات.

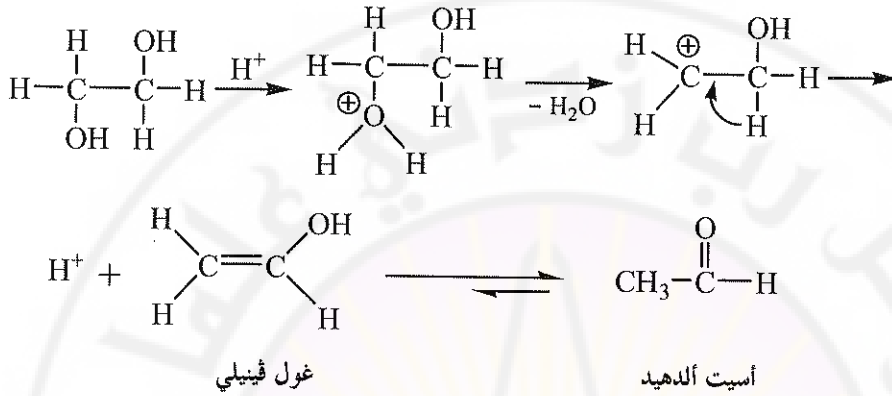
5-2-2-3- تشكيل الأستينات

تتكاثر زمرة الكربونيل مع α -جليكول معطيةً أستيتال حلقياً أو ديوكسولان، يمكن حلمته في وسط حمضي، وهكذا فإن تفاعل البروبانول مع α -ثنائي هيدروكسي حلقى الهكسان يُعطي أستيتال. يسمح هذا التفاعل بتقييد زمرتي OH بشكل مؤقت:

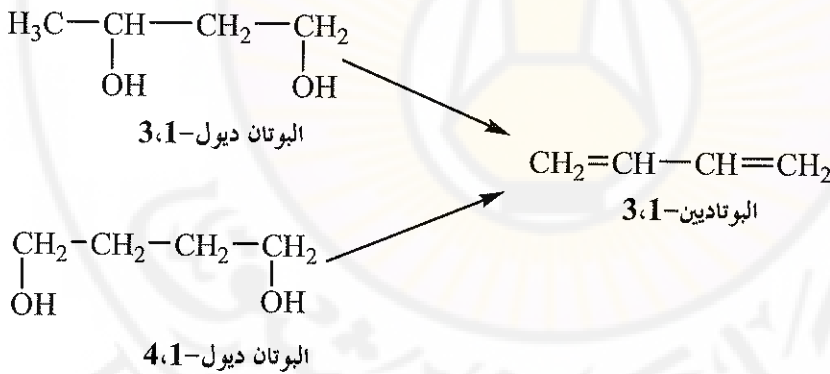


5-3-2-3- بلمهة الغليكولات

عند حذف جزئي ماء من جزئي الإيتلين غليكول (α - غليكول) بفعل التسخين بوسط حمضي معدني في شروط مناسبة، يُعطي غول فينيلي غير مستقر لا يلبث أن يخضع لإعادة ترتيب معطياً أسيت ألدهيد:

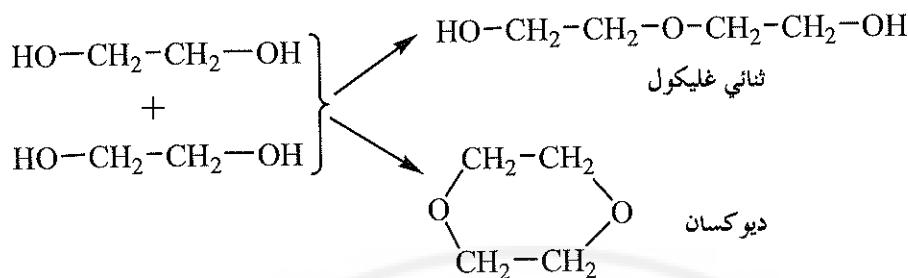


بينما تتبلمهة β - غليكولات و γ - غليكولات معطيةً ديينات، حيث يُعطي كلٌّ من البوتان ديول-1،3 والبوتان ديول-1،4 البوتاديين-1،3:

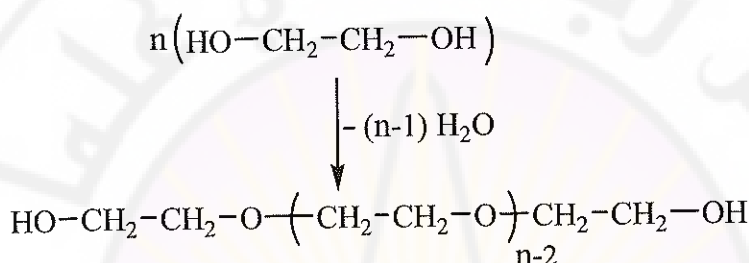


5-3-2-4- بلمهة الغليكولات إلى إثيرات

تؤدي البلمهة بين اثنين أو أكثر من جزيئات الإيتلين غليكول إلى روابط من نوع إثير- أكسيد معطيةً تشكيلةً من المركبات المهمة:



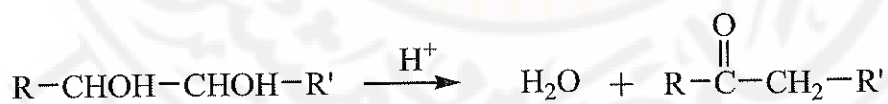
ويمكن ضمن شروطٍ محددةٍ تحضير بولي أكسيد الإثيلين، والذي يُدعى بولي إثيلين غليكول (Carbowax):



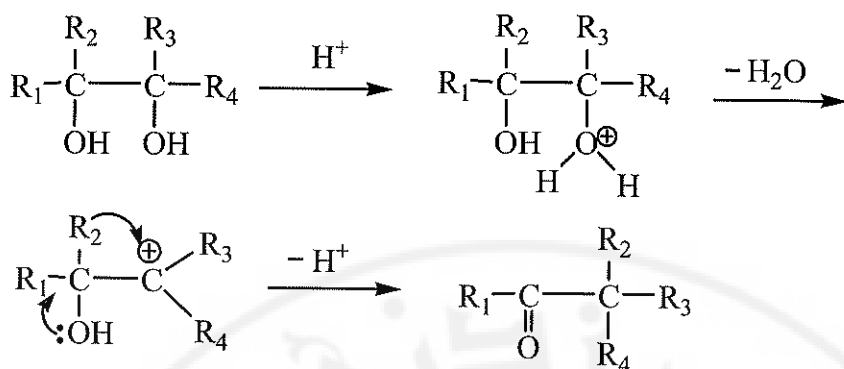
متعددات الإيثرات- أكاسيد هذه عبارة عن مركّباتٍ صلبةٍ أو سائلةٍ حلولةٍ في الماء تستخدم كمحلاتٍ في الصناعة الدوائية من أجل تحضير المراهم والتحاميل.

5-2-3-5- إعادة الترتيب البنكولي

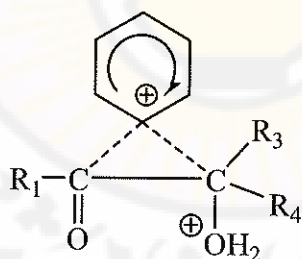
تؤدي محاولة نزع جزيء ماء من α - غليكول إلى تشكّل مركّبات كربونيلية. فمع الغليكولات الثانوية والتي تملك زمر هيدروكسيل ثانوية يبقى الهيكل الكربوني على حاله:



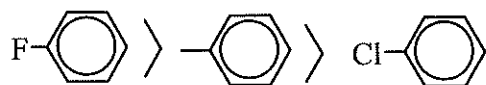
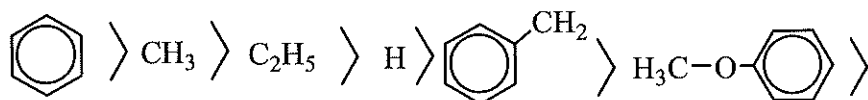
بينما مع الغليكولات الثالثية والتي تتبله بسهولةٍ مميزةٍ، وبشكلٍ خاصٍ عند استعمال وسيط بلمهة كحمض الكبريت الذي يعدّ عامل برتنه للهيدروكسيل، يؤدي إلى حذف جزيء ماء معطياً شاردة كربونيوم، يعاني هذا الكاتيون من رحيل زمرة R، وهذا ما يعرف بإعادة الترتيب البنكولي:



تُظهر الدراسة الفراغية أنَّ الجذر R_2 يُهاجر مع الاحتفاظ بالتشكيل على الأغلب. ويعاني الكربون المستقبل في بعض الحالات من تفاعل رسمزة، وهنا يدلُّ ذلك على الوجود الحقيقي لشاردة كربونيوم (مركب وسطي) الذي أمكن عزله بواسطة نكليوفيل قوي، مما يدعونا إلى القول بأنَّ التفاعل من النمط S_N1 ، إلاَّ أنَّه يُلاحظ في أغلب الحالات انقلاب في التشكيل مما يذكر بتفاعل من النمط S_N2 ، ينبغي إذاً توقع فعلٍ مُوازٍ، حيث إنَّ هجرة R_2 ورحيل H_2O يكون متوافقاً، لذا فأنَّه يُقبل بوجود أيون كربونيوم غير تقليدي، وتصادف هذه الحالة بشكلٍ خاصٍّ عندما تكون $ph=R_2$ حيث يعمل الفعل المُوازٍ على تسريع التفاعل:

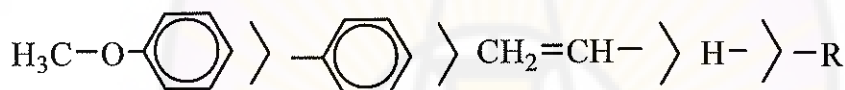


إلاَّ أنَّ هناك بعض الصعوبات، منها معرفة الهيدروكسيل الأكثر نكليوفوجية، حيث بينت الدراسة أنَّه في حالة $R_1=R_2$ و $R_3=R_4$ يمكن ترتيب الزمر R التي تعمل على تسريع رحيل OH ، وتعمل على زيادة استقرار الكربونيوم المتشكِّل، ويقصد بها الزمر المانحة للإلكترونات، وقد نتج عن ذلك الترتيب التالية:

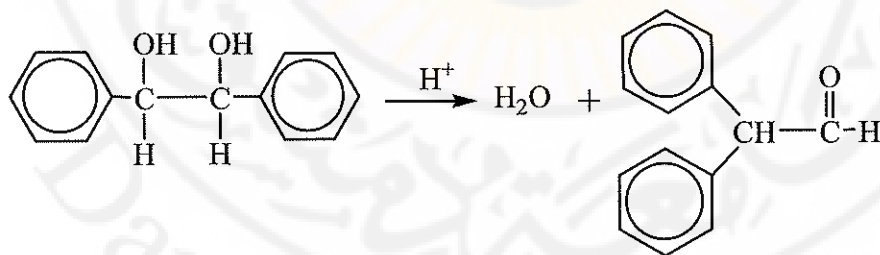


وبالتالي لمعرفة الزمر المغادرة يقارن بين $R_1=R_3$ و $R_2=R_4$ عندما يجري التفاعل بدون مؤازرة، ويكون الزمرة الأصغر هي التي يرحل بسهولة أكبر، ويُعبّر عن المغادرة بسلسلة معاكسة لتلك التي يُعبّر عن الفعل التآزري، ولا يلاحظ ذلك إلاّ مع الزمر الأليفائية: $\text{H} > \text{R}$.

أمّا في حالة الزمر العطرية، فيلاحظ أنّ الفعل التآزري هو المسيطر، ويكون الزمرة الراحلة هي الأكثر منحاً، فالزمر العطرية أكثر فعالية من الأليفائية، ويُلاحظ أنّ يريبب الزمر قريب من التسلسل السابق في الفعل التآزري:



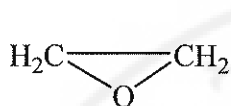
من الواضح أنّ الشيء الأكثر جلاءً هو سيطرة الزمر الأريلية (العطرية) على الهيدروجين، ويظهر ذلك بوضوح مع الغليكولات الثابوية، (إعادة يريبب هيدروبنزويك):



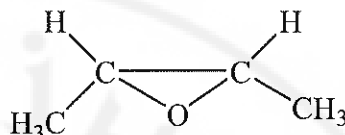
5-4- الإيبوكسيدات

5-4-1- تعريف

يُعدُّ الإيبوكسيدات أو الأكسيرايات إيترات داخلية ويحضر من الألكينات بضمّ ذرة أو كسجين ضمن مستوي الرابطة π ، لذا يُدعى بأكاسيد الألكين.



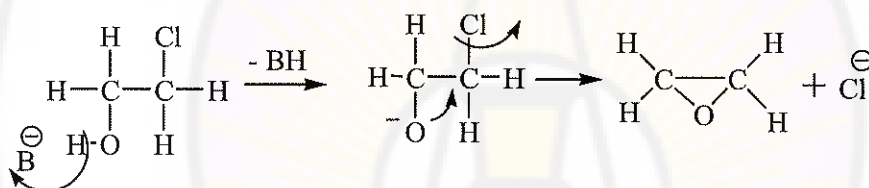
أكسيد الإثيلين (الأكسيران)



أكسيد البوتن-2 (2,3-ثنائي ميثيل الأكسيران)

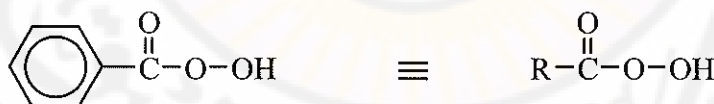
5-4-2- التحضير

يتم بنزع هالوجن الهيدروجين من الأغوال المهلجنة، فمع الأسس القوية (البوياس) يؤدّي بزع جزيء من HX إلى يشكّل الأكسيران:



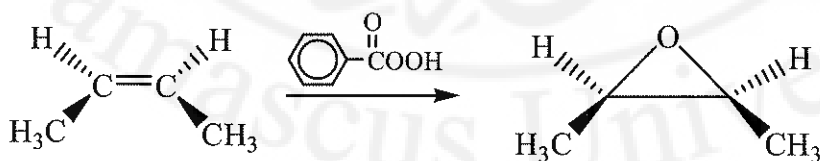
5-4-2-1- باكسدة الألكينات

يُستخدم لذلك فوق الأكاسيد:

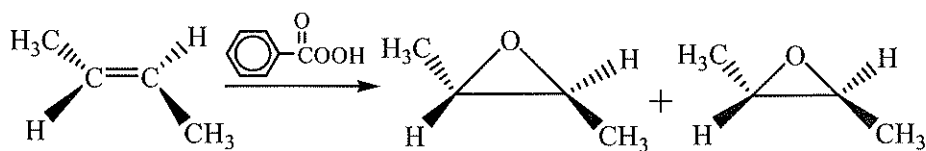


يؤكسد فوق الأكاسيد الألكينات معطية إيتراً حلقياً (حلقة ثلاثية) يُعرف

الإيبوكسيد:



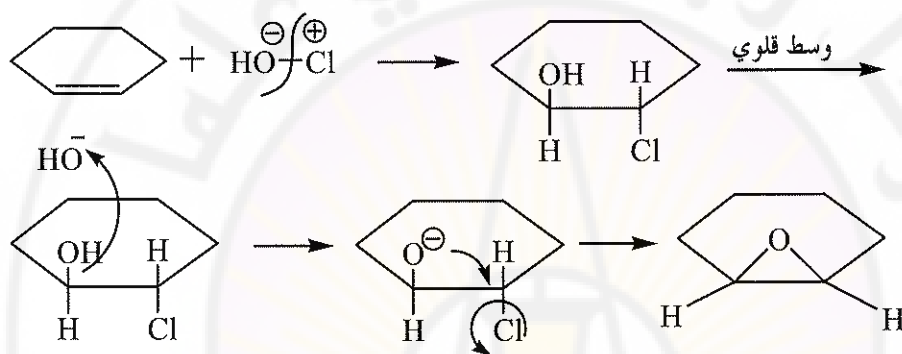
شكل ميزو (مقرون 2,3-ثنائي ميثيل أكسيران)



مزيج راسيمي (مفروق 2,3-ثنائي متيل أكسيران)

5-4-2-2- طريقة أخرى

بتفاعل كلور هيدرين الغليكول مع إيبيلات الصوديوم مما يؤدي إلى يشكّل أكسيد الإيبيلن (أكسيران):



تفاعل وفق الآلية S_N2 وهذا التفاعل أسرع من التفاعلات العادية بـ 5000 مرة

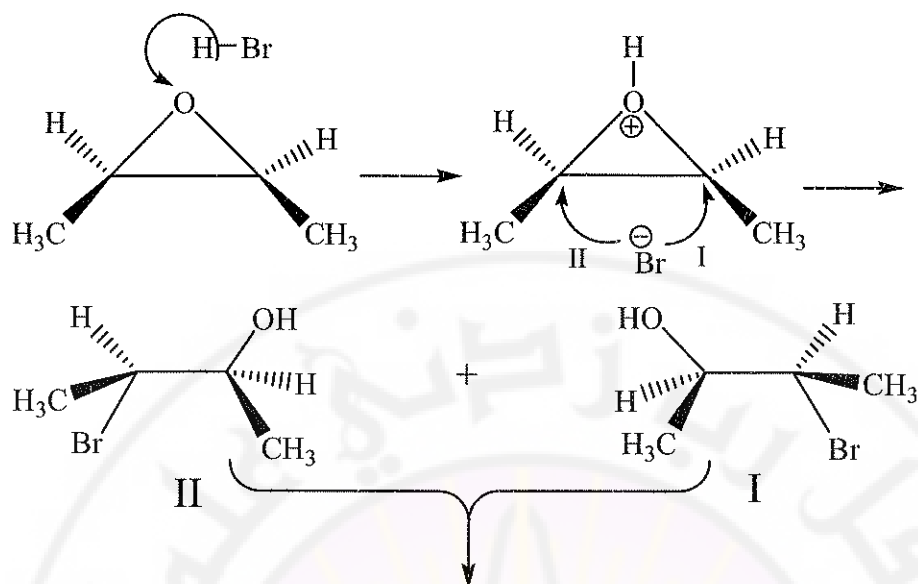
أكسيد حلقي الهكسن

5-4-3- الخصائص الكيميائية

الأكسيران عبارة عن حلقة ثلاثية، يعاني من يويرٍ شديدٍ مما يمنحها فعاليةً كبيرةً، فهي يفتح بسهولةٍ ويضمُّ الكثير من الكواشف.

5-4-3-1- فتح حلقة الأكسيران بواسطة حمضية

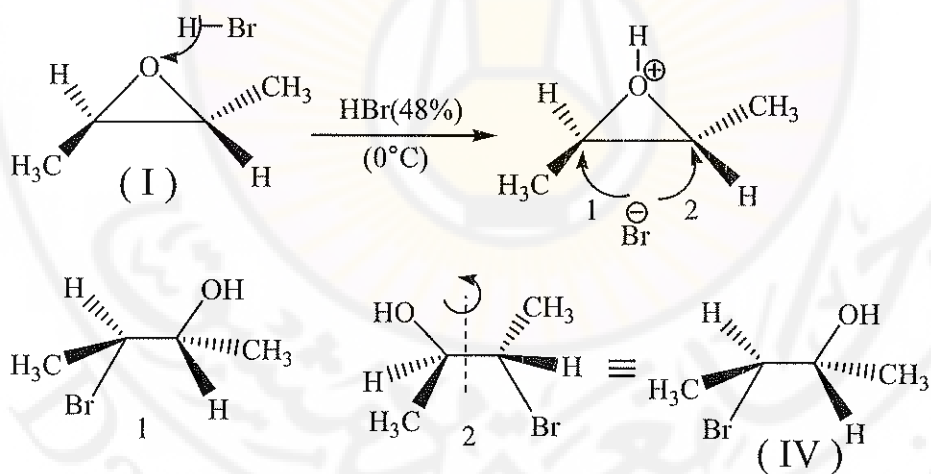
يتمتع الإيبوكسيدات بأهميةٍ صناعيةٍ كبيرةٍ، فمع الحموض من النمط HX كحمض بروم الماء يتم فتح الحلقة وفق الآلية التالية:



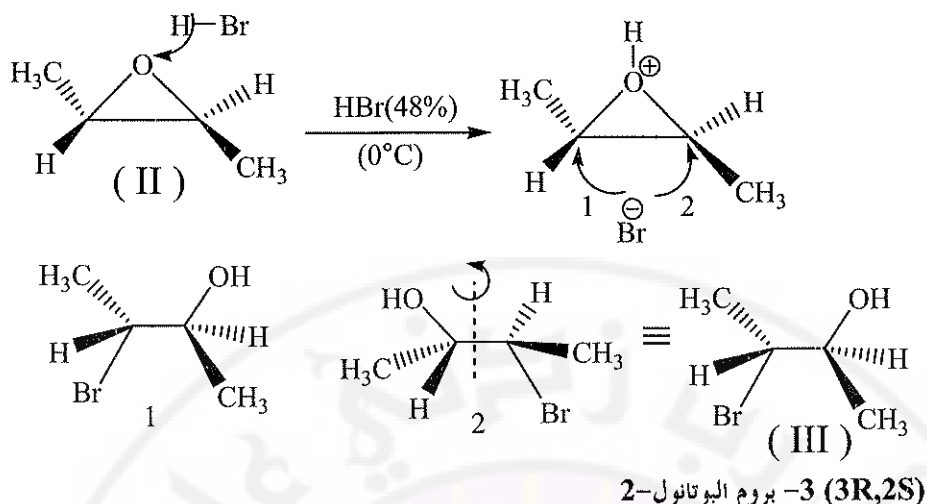
(II) فعال ضوئياً
 2- بروم البوتانول-3 (3S,2S)

(I) فعال ضوئياً
 2- بروم البوتانول-3 (3R,2R)

(II+I) = مزيج راسيمي
 غير فعال ضوئياً

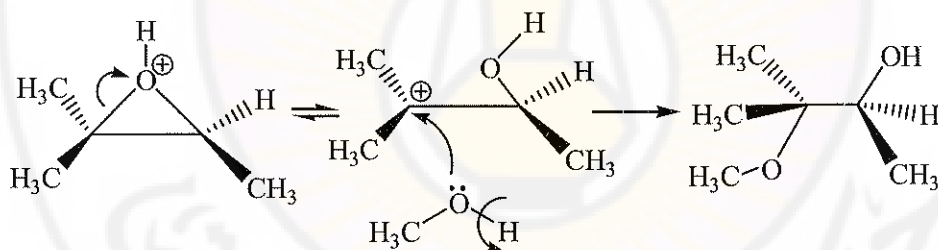


2- بروم البوتانول-3 (3S,2R)

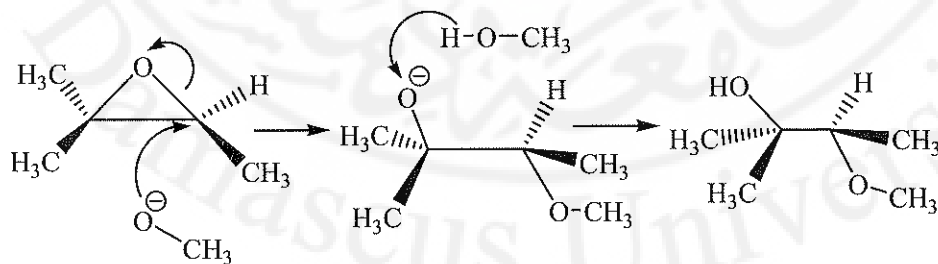


العلاقة بين الأكييران (I) والأكييران (II) علاقة تخايل، وكذلك العلاقة بين
[2-بروم البوتانول-3 (3R,2S)] (III) و [2-بروم البوتانول-3 (3S,2R)] (IV) علاقة تخايل.

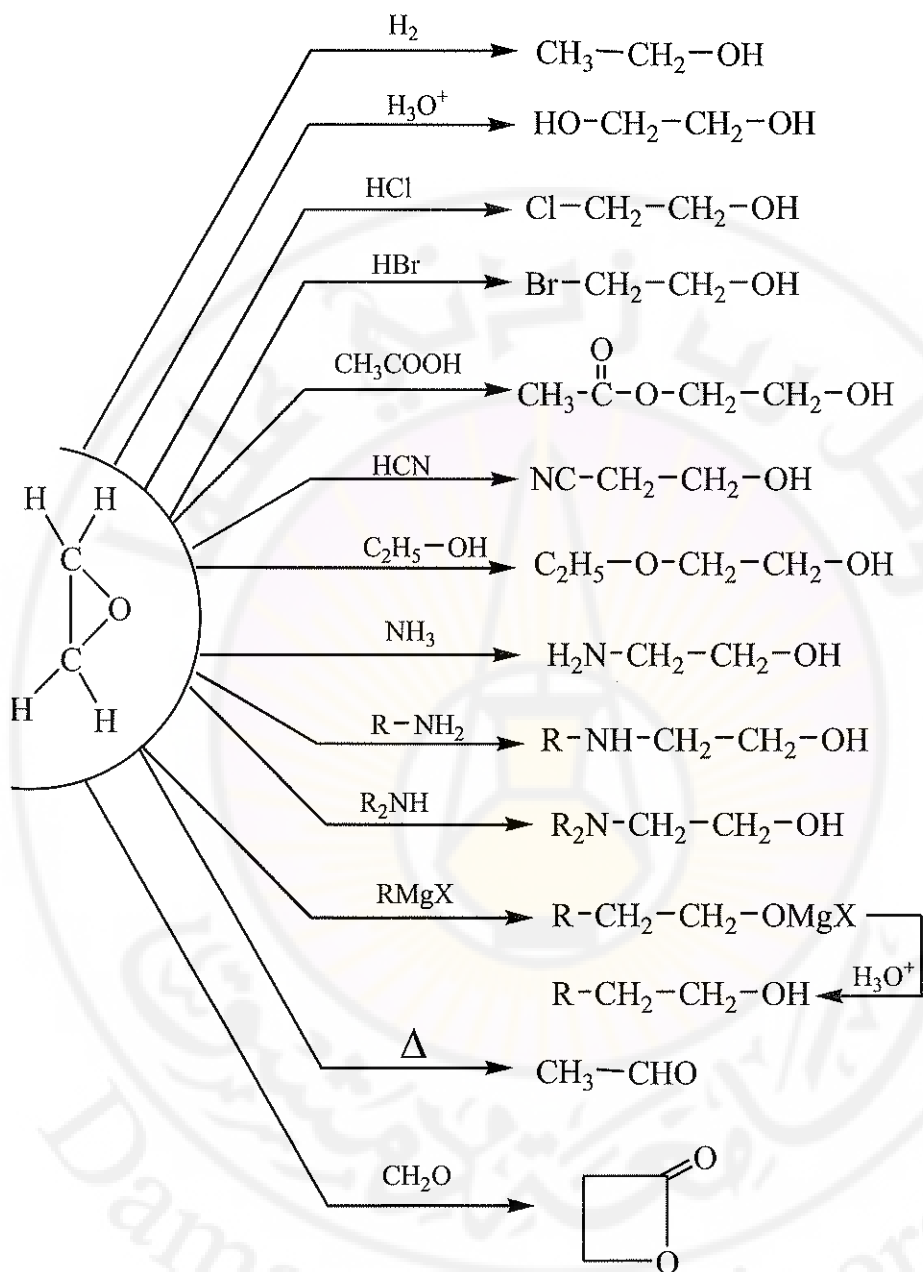
5-4-3-2 فتح حلقة الأكييران بالمتانول بواسطة حمضية



5-4-3-3 فتح حلقة الأكييران بواسطة نكليوفيل

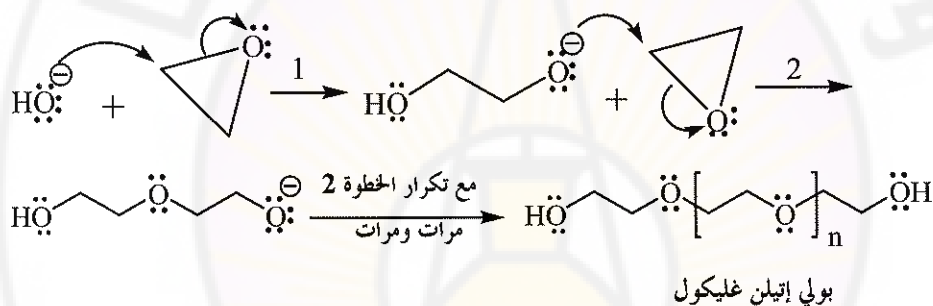


5-4-4- المخطط العام لتفاعلات الألكسيران

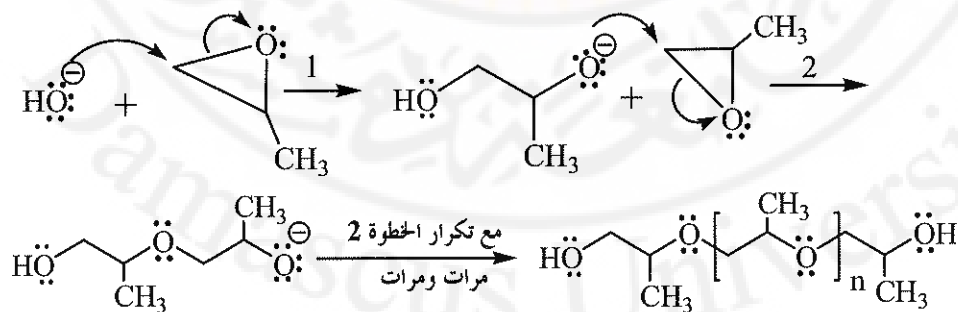


يُمكن استخدام الإيوكسيدات كمواد أولية لاصطناع بولي إثير، يفتح حلقة الإيوكسيد الثلاثية المتوفرة بفعل هجوم بكليوفيلي مثل HO^- و RO^- لتعطي ألكوكسيد الذي يعمل على افتتاح حلقة إيوكسيدية أخرى لتشكّل سلسلة بوليمر، في هذه الطريقة يتشكّل رابطة جديدة (C-O) في حلقات السلسلة البوليمرية.

على سبيل المثال فإنّ افتتاح حلقة الأكسيران بواسطة الأيون HO^- يُعطي ألكوكسيد بكليوفيلي، الذي يعمل على إطالة السلسلة بالتفاعل مع المزيد من موبيرات الإيوكسيد، هذه العملية يعطي بولي إيثيلن غليكول (PEG)، يستخدم هذا البوليمر في مواد التجميل من كريمات ولوسيونات. هذا العدد الكبير من الروابط (C-O) يجعل هذا البوليمر شديد الانحلال في الماء.



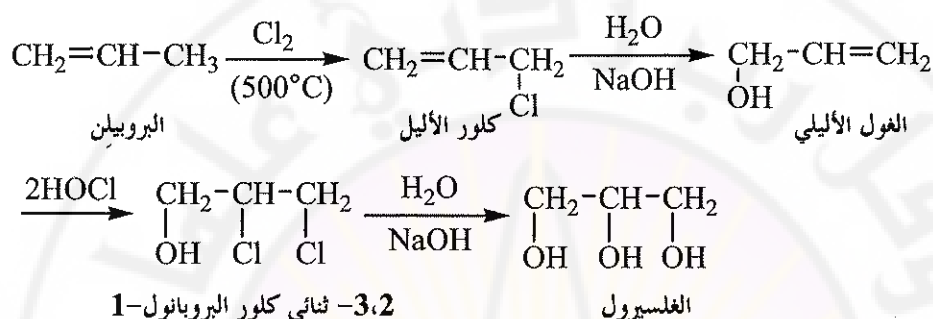
يتبع افتتاح الحلقة الإيوكسيدية وفق شروط أيونية آلية من النمط $\text{S}_{\text{N}}2$ ، وهكذا فإنّ افتتاح الحلقة الإيوكسيدية غير المتناظرة يحدث عند الطرف الأقل استبدالاً:



5-5- الغليسيرول (البروبان تريول-1،2،3)

5-5-1- الاصطناع

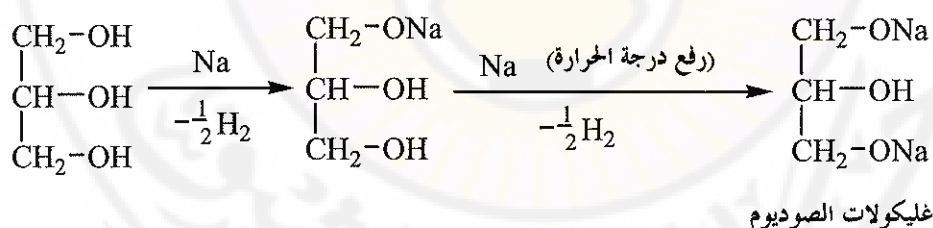
يُعالج البروبيلين الناتج من التكسير الحراري للبتترول بغاز الكلور فيعطي كلور الأليل الذي يُعطي بالحلقة الغول الأليلي، ثم يعالج بـ HOCl فيتشكّل 3،2- ثنائي كلور البروبانول-1 الذي يحلّله إلى غليسرين:



5-5-2- الخصائص الكيميائية

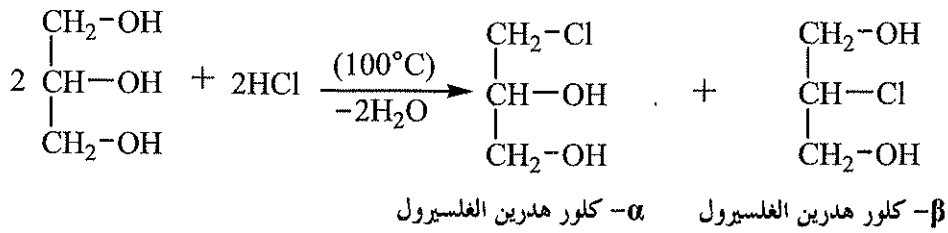
5-5-2-1- التفاعل مع الصوديوم

يتمُّ التفاعل في درجة حرارة الغرفة ويحدث استبدال أحادي وثنائي:

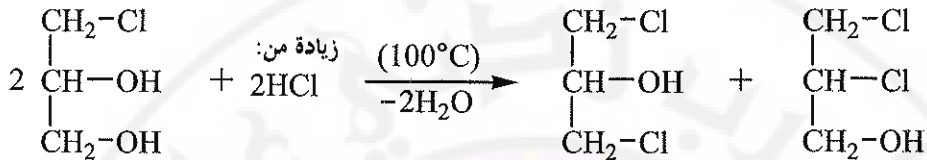


5-5-2-2- تأثير الحموض

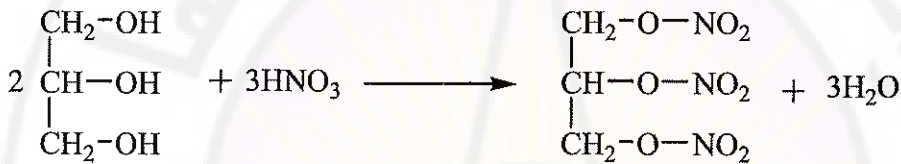
أ) حمض كلور الماء: يحدث التفاعل في الدرجة أعلى من 100°C ونحصل على مشتقٍّ أحاديٍّ أو ثنائي الكلور:



وفي حال وجود زيادة من HCl:

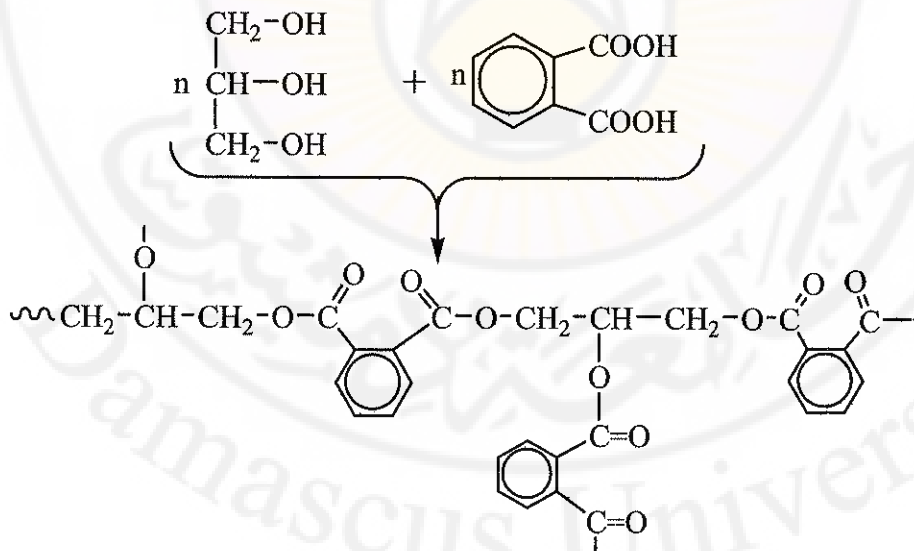


(ب) حمض الآزوت: يُعطي الغليسرول تحت تأثير حمض الآزوت ثلاثي نيترو الغليسرين:



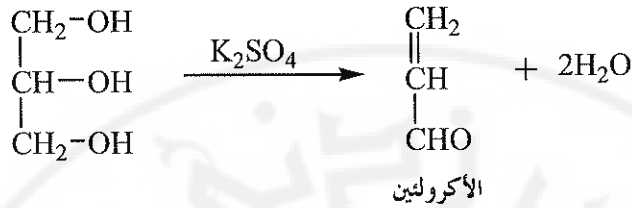
(ت) الحموض الكربوكسيلية المتعددة: يُعطي الغليسرول مع الحموض متعددة الزمر

الكربوكسيلية جزيئات ضخمة بوليمرية (يُستخدم في الورايش والدهان):



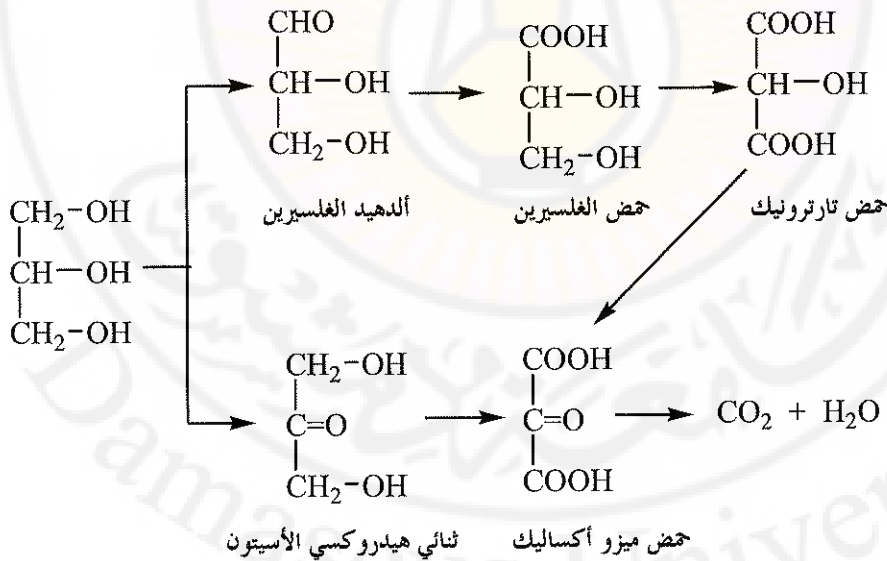
5-2-3- البلمهة

يُؤدّي تسخين الغليسيرول بحضور كبريتات البوياسيوم إلى الحصول على الأكرولين ذي الرائحة الكريهة المميزة:

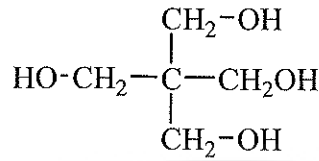


5-2-4- الأكسدة

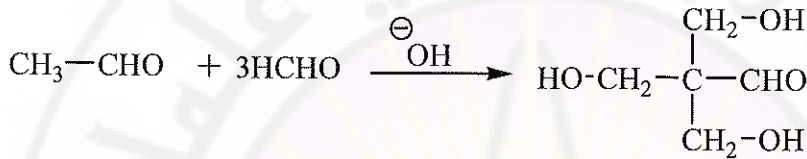
يُؤدّي وجود ثلاث زمر هيدروكسيلية ضمن هذا الجزيء إلى سهولة أكسديده، فتؤدّي إضافة مسحوق من برمنغنات البوياسيوم فوق الغليسيرول اللامائي إلى حدوث يفاعل أكسدة شديد، بينما يسمح الأكسدة بـ (ماء البروم أو حمض الآزوت الممدد) بالحصول على العديد من المشتقات المختلفة:



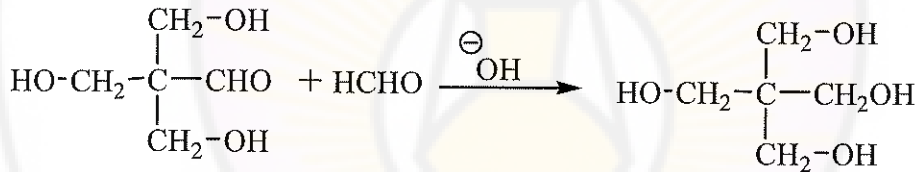
5-6- البنتا إريتريتول (تترول)



يُحضَّرُ البنتا إريتريتول أو ما يعرف بـ 2،2-ثنائي هيدروكسي ميثيل البروبان ديول-1،3 ابتداءً من الإيبال. معالجته بزيادة من الفورم ألدهيد في وسط قلوي (هيدروكسيد الكالسيوم):



حيث يتكاثف ثلاث جزيئات من الفورم ألدهيد مع الأسيت ألدهيد، ثم يعاني المركب الناتج من يفاعل كايزارو مختلط مع جزيء إضافي من الفورم ألدهيد:



يُستخدم هذا المركب في صناعة البلاستيك وصناعة البولييمرات والبولي إسترات (الألكيدات).

=====

أسئلة وتمارين

س5-1- اكتب صيغ المركبات التالية:

بروبيلن غليكول. 3-(R)-3-متيل الهكسين-5-أول-3.

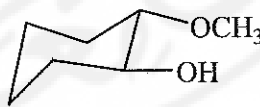
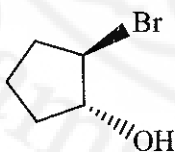
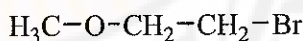
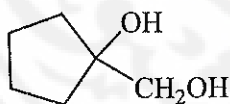
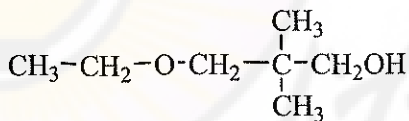
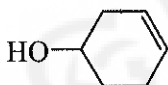
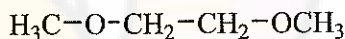
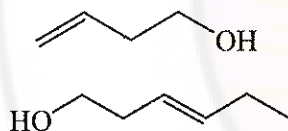
2-متيل-2-بروبيل البروبان ديول-3،1. 3-(S)-3-متيل الهبتن-1-أول-3.

3-كلور البروبان ديول-2،1. 5،5-(R)-5-ثنائي متيل الهبتانول-3.

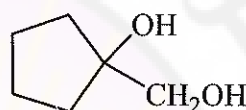
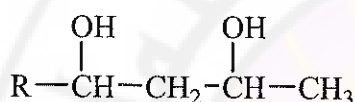
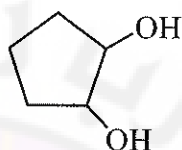
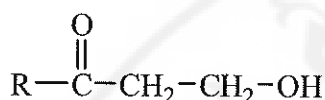
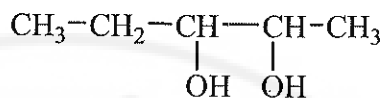
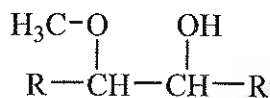
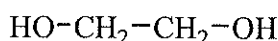
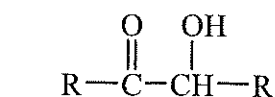
3-إثيل-3-متيل البنتان ديول-4،2. 1-(E)-1-متوكسي-2-بروموكسي الإين.

2،2-ثنائي متيل الهكسان ديول-4،1. 4،1-(4R,3S)-4-متيل-3-الهكسانول.

س5-2- سمِّ المركبات التالية حسب IUPAC:



س5-3- ما هي بوايج أكسدة كل من المركبات التالية مع HIO_4 :



س5-4- اكتب يفاعل البويابول-1 مع كل من الكواشف التالية:

Δ مع HBr -e

Na -a

SOCl_2 مع برديدن. -f

PBr_3 -b

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. -g

HIO_4 -c

HCl , ZnCl_2 -h

حمض الكبريت مع Δ . -d

س5-5- اكتب يفاعل الهكسابول-2 مع كل من المركبات التالية:

حمض الكبريت مع Δ . -e

Na -a

HCl , ZnCl_2 -f

NaOH -b

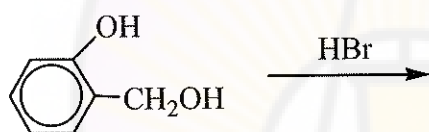
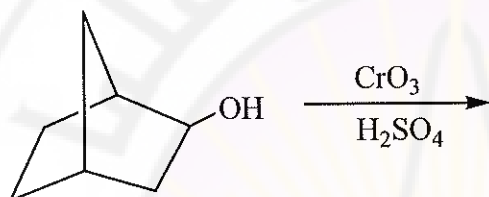
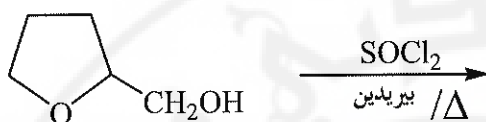
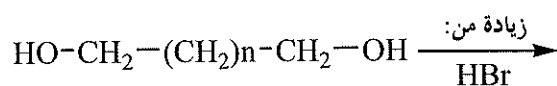
HBr -g

PBr_3 -c

H_3O^+ , CrO_3 -h

SOCl_2 مع برديدن. -d

س5-6- أتمم التفاعلات التالية:



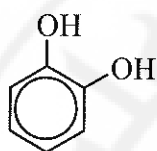
=====

الفصل السادس

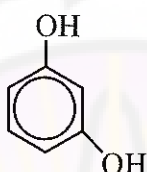
البولي فنولات

6-1- ثنائي هيدروكسي البنزن

هناك ثلاث مماكبات هي: أورثو (o) - ميتا (m) - بارا (p):



بيروكاتيكول



ريزورسينول

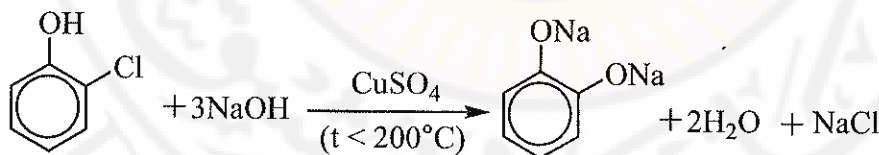


هيدروكينون

6-1-1- طرق التحضير

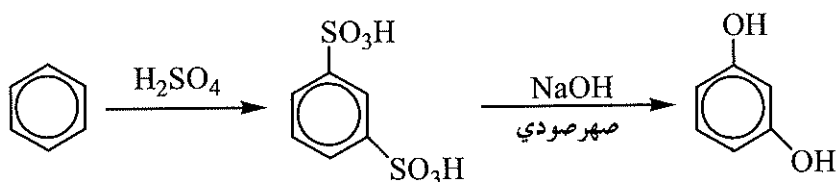
6-1-1-1- تفاعلات التبادل النكليوفيلي

أ) انطلاقاً من o-كلور الفينول: تُؤدّي حلمهة أورثو كلور الفينول عند درجة حرارة أعلى من 200°C في أوتوكلاف بحضور الصود الممدد وحضور وسيط من CuSO_4 إلى تشكيل ملح الكاتيكول:



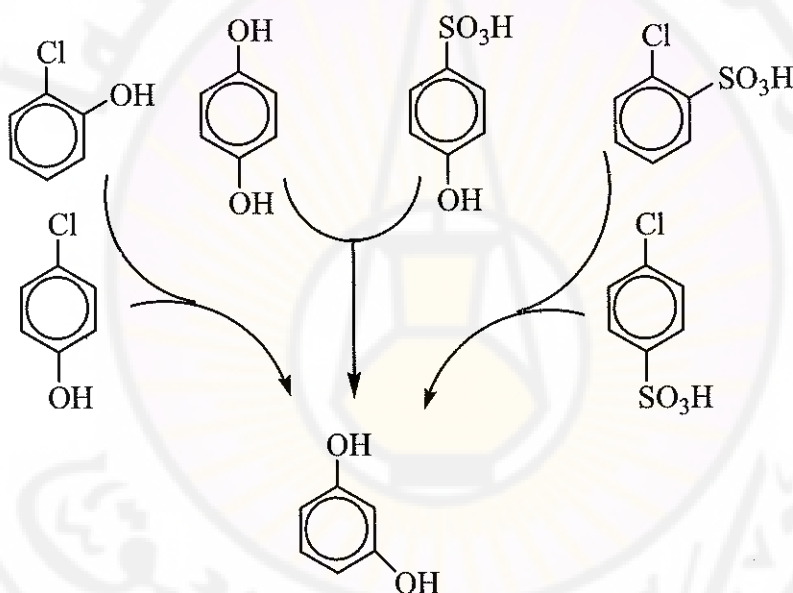
يتفكك الملح الناتج تحت تأثير الحموض المعدنية معطياً الكاتيكول.

ب) انطلاقاً من حمض ميتا ثنائي سلفون البنزن (حمض بنزن ثنائي سلفونيك-3،1): يُمكن تحضير الريزورسينول وفق التفاعل التالي:

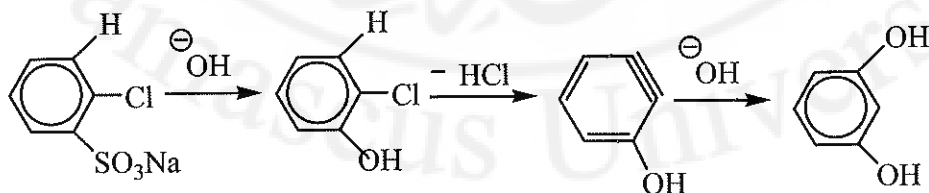


6-1-1-2- تفاعلات تترافق بتبادل مواضع الزمر الوظيفية

عند تسخين بعض المركبات إلى الدرجة 300°C مثل أورثو كلور الفينول وبارا كلور الفينول فإنها تتحول في وسط قلوي إلى ريزورسينول، كذلك تلاحظ الظاهرة ذاتها عند الصهر الصودي لحموض البنزن السلفونية، وكذلك o و p كلور بنزن السلفونيك التي تؤدي إلى الريزورسينول، وفق المخطط التالي:

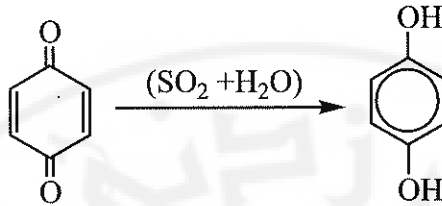


في هذا التفاعل تتدخل الآلية المعروفة EA، حيث يتشكل المركب الوسيط البنزين، ثم يتم تثبيت OH^- ليعطي بشكل تفضيلي الماكب ميتا:

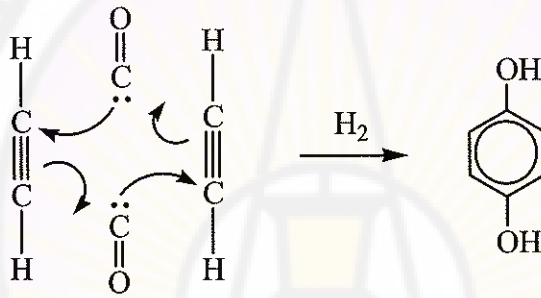


6-1-1-3- تفاعلات خاصة بالهيدروكينون

أ) هدرجة بارا- بنزوكينون: تُؤدّي هدرجة بارا- بنزوكينون بحمض الكبريتي إلى تشكّل الهيدروكينون:



ب) تكاثف الأستيلين: يتكاثف الأستيلين بحضور كلٍّ من أحادي أكسيد الكربون والهيدروجين ومُحفّزٍ مناسبٍ، ونحصل على الهيدروكينون:



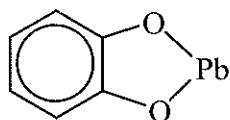
6-1-2- الفعّالية

يعمل وجود زمري هيدروكسيل في الفنول إلى حساسيةٍ كبيرةٍ لهذا المركّب اتجاه المؤكسدات وبشكلٍ خاصٍّ المماكان أورتو وبارا، اللذان يتحولان إلى كينون، وتُعطي أكسدة الريزورسينول مركّبات معقّدة.

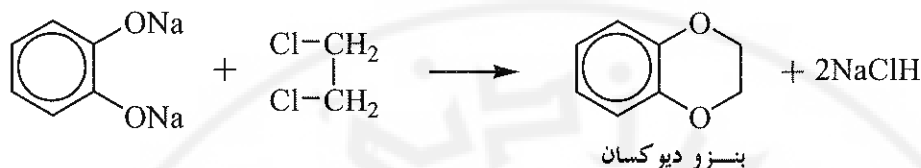
6-1-3- الخصائص الكيميائية

6-1-3-1- تفاعلات الزمر الهيدروكسيلية

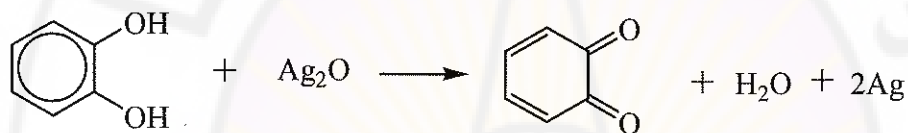
أ) الحموضة: تتشكّل الفئات الأحادية القلوية والفئات الثنائية القلوية بشكلٍ عاديٍّ، بينما يُعطي البيروكاتيكول أملاح الرصاص غير المنحلّة، مما يجعل مهمة فصلها عمليةً ممكنةً:



يسمح المشتق ثنائي الصوديوم للبيريوكاتيكون ببعض تفاعلات التحلق، ويشكل بنزو ديوكسان مع 1،2-ثنائي كلور الإيثان:



(ب) تأثير المؤكسدات: يعد البيريوكاتيكون والهيدروكينون أكثر تآثراً من اليزورسينول، وهما يتأكسدان بأكسيد الفضة Ag_2O مع تشكيل أورثو وبارا بنزوكينون:

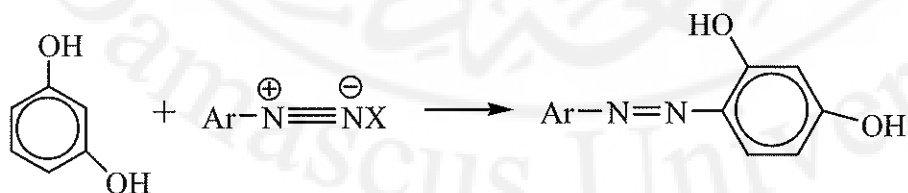


يُثبت الهيدروكينون أو كسجين الهواء ويُستخدم كمضاد للتأكسد وللوقاية من الأكسدة الذاتية لبعض المواد.

6-1-3-2- تفاعلات النواة

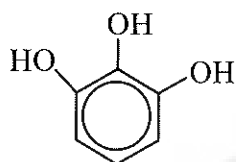
تدخل النواة في تفاعلات التبادل الإلكتروني، حيث إن المتماكبات ميتا هو الأكثر فعالية وهو الذي سيدرس، حيث إن التنشيط المضاعف لـ OH سيؤدي إلى زيادة فعالية المواضع 2 و4 و6 أكثر من الرأس 5 المخمل. لذا فإن تفاعل التبادل الإلكتروني سيحدث في الموضعين 4 أو 6 (المتكافئين) والأقل إعاقة فراغية.

يجري التفاعل التالي مع ملح الديازونيوم في الموضع 4:

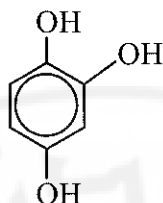


2-6- الفينولات ثلاثية الهيدروكسيل

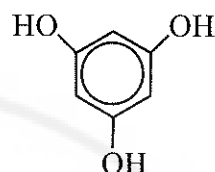
وتُعرف منها ثلاثة مماكبات:



بيروغالول



هيدروكسي هيدروكينون

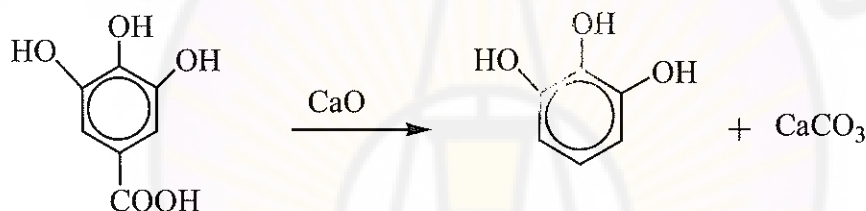


فلوروغلوسينول

1-2-6- طرائق التحضير

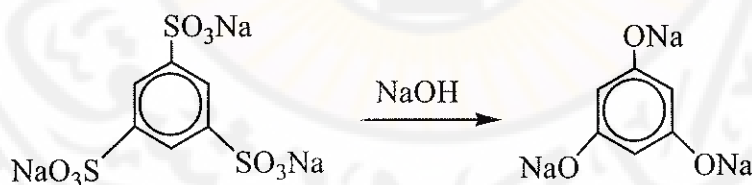
1-1-2-6- بيروغالول

يُحضّر بنزع الكربوكسيل بتسخين حمض الغاليك بحضور الكلس الحي:



2-1-2-6- فلوروغلوسينول

ينتج من الصهر الصودي بـ NaOH ثلاثي سلفونات الصوديوم:

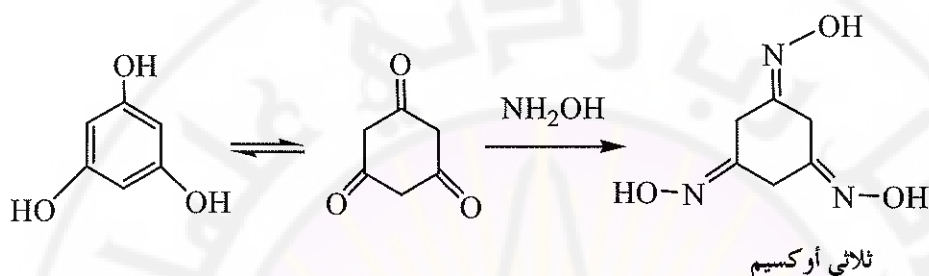


2-2-6- الخصائص الكيميائية

يُصادف البيروغالول والفلوروغلوسينول على شكل مركّبات بلورية حلولة في الماء. ويتميز البيروغالول بقدرة إرجاعية واضحة اتجاه الكواشف المؤكسدة مثل نترات

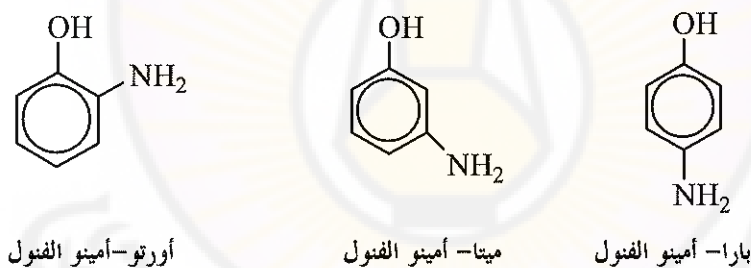
الفضة النشادرية (كاشف تولنز)، وتمتص محاليلها القلوية بشكلٍ كميٍّ الأوكسجين، وتتلون بلون أسود وتُستخدم في معايرة الأوكسجين.

تقل فعالية الفلوروغلوسينول بشكلٍ كبيرٍ عن فعالية البيروغالول كمرجع، ويتصرف في بعض التفاعلات كثنائي كيتون أي الشكل التوتوميري للشكل ثلاثي هيدروكسي، وذلك على النحو التالي:



3-6- أمينو الفنول

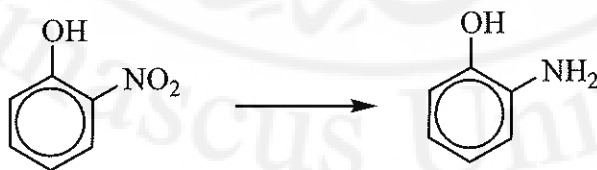
وهناك ثلاثة مشتقات لأمينو الفنول:

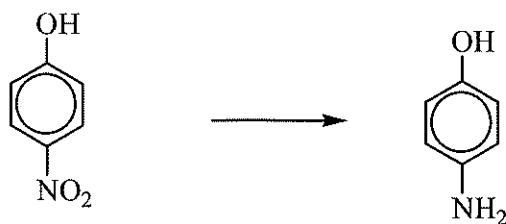


6-3-1 طرائق التحضير

يتمُّ الحصول على المشتق أورتو أو بارا-أمينو الفنول بإرجاع نيترو الفنول

الموافق:



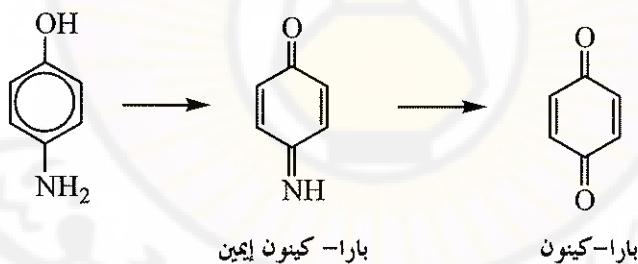


يُحضَّرُ ميتا-أمينو الفنول بفعل NH_3 على الريزورسنول ضمن أوتوغلاف في درجة حرارة 200°C ، تفاعل (Bücherer):

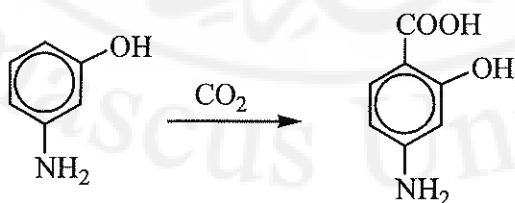


6-3-2- الخصائص الكيميائية

تُعدُّ هذه المركبات أسساً وحموضاً ضعيفةً، فهي تُعطي الفئات وأملاح الأمين.
- الأكسدة: يتأكسد المشتق أورثو ويعطي كينوناً غير مستقرٍ. أما عند تأكسد المشتق بارا-أمينو الفنول فيتشكّل الكينون:

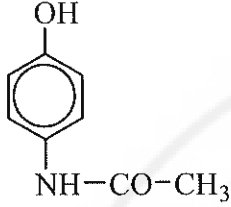


- تشكّل زمرة الكربوكسيل: تُؤدّي معالجة ميتا-أمينو الفنول بـ CO_2 إلى تشكّل حمض بارا-أمينو الساليسيليك:

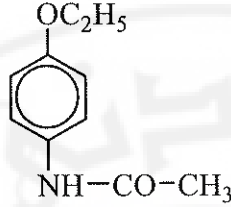


6-3-3- الاستعمال

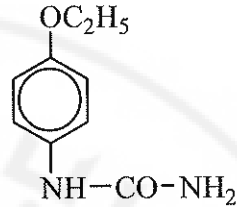
تتمتع مشتقات أمينو الفنول بأهمية بيولوجية، حيث إن بارا سيتامول والفناستين عبارة عن أدوية معروفة للجميع:



بارا-سيتامول



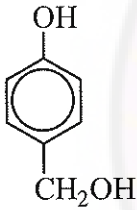
الفناستين



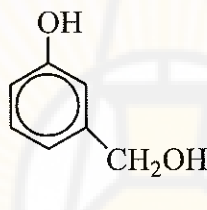
دولسين

6-4- مشتقات الفنول الغولية

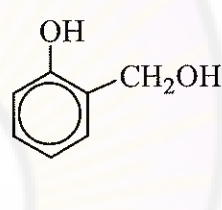
ومنها الغول الساليسيلى، وله ثلاثة مماكبات:



بارا-الغول الساليسيلى



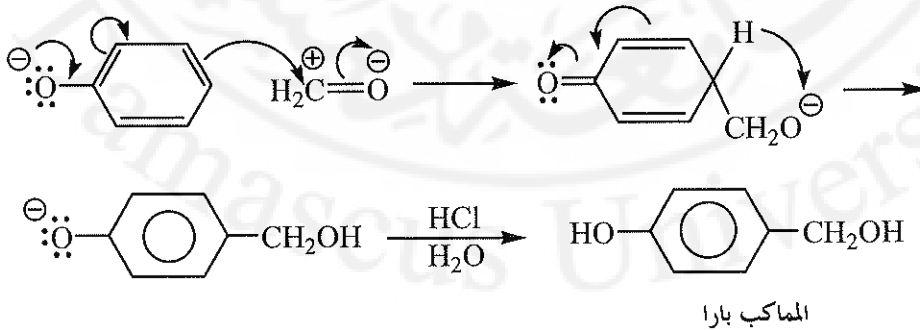
ميتا-الغول الساليسيلى



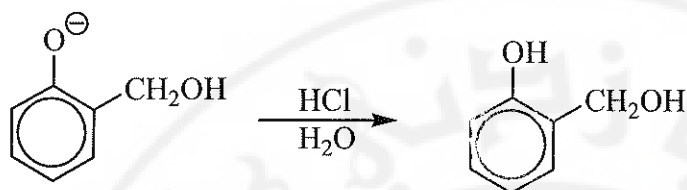
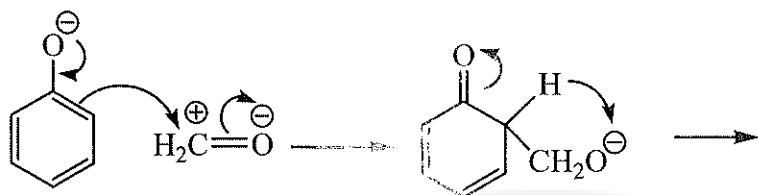
اورتو-الغول الساليسيلى

6-4-1- طرائق التحضير

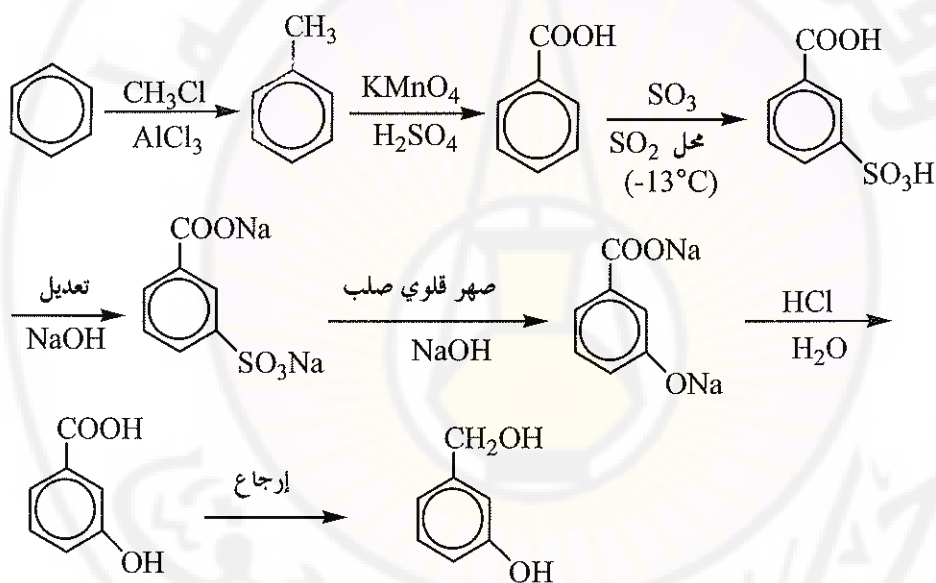
تتضمن طريقة الاصطناع الرئيسة تأثير ألدهيد النمل (الفورم ألدهيد) على الفنول في وسط قلوي، فيتم تحضير الماكب بارا وفق الآلية التالية:



وفي الوقت نفسه يتم الحصول على الماكب أورتو:



أما للحصول على الماكب ميتا فنتبع الخطوات التالية:



6-4-2- الخصائص الكيميائية

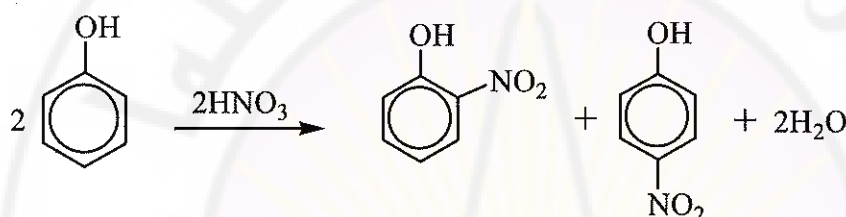
زمرة الهيدروكسيل الغولية عبارة عن غول أولي، بينما زمرة الهيدروكسيل المرتبطة بالحلقة العطرية تسلك سلوك الفنول. يدخل الماكبان أورتو وبارا في اصطناع راتنجات صناعية هامة تُدعى الباكليت، والتفاعل عبارة عن تكاثف متعدد.

5-6- نetro الفنول

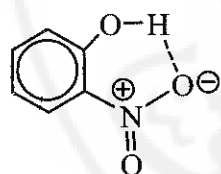
1-5-6 طرائق التحضير

1-1-5-6 أورto وبارا نetro الفنول

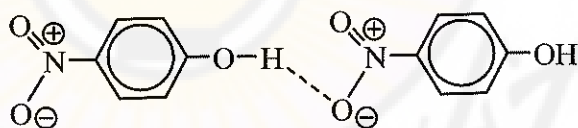
تُعدُّ زمرة الهيدروكسيل زمرةً منشطةً وتوجه إلى الموقعين أورto وبارا. تُؤدِّي نترجة الفنول إلى تشكُّل مزيج من متماكين أورto وبارا بنسبة (2/3)، ولتجنب أكسدة الحلقة يُجرى التفاعل في الدرجة 20-25°C مع حمض آزوت ممدد (20%):



يُفصل هذان الماكبان عن بعضهما بالجرف ببخار الماء، حيث يجري جرف الماكب أورto بصورة سهلة بالنظر إلى تشكُّل جسر هيدروجيني ضمن الجزيء، بينما يشكُّل الماكب بارا جسوراً هيدروجية مع جزيء آخر.



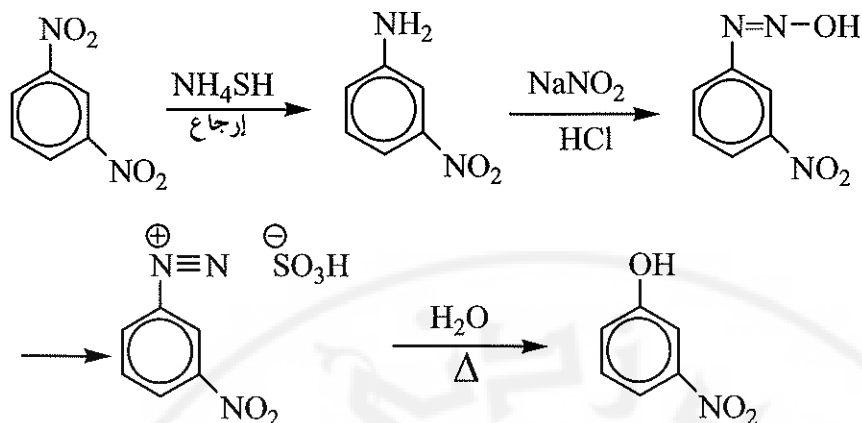
الماكب أورto



الماكب بارا

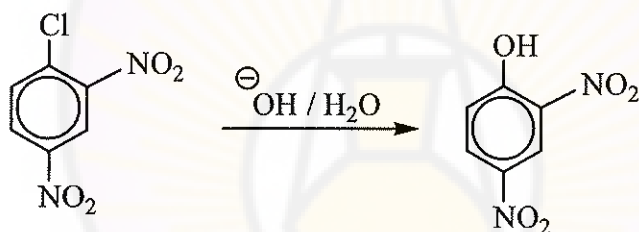
2-1-5-6 ميتا نetro الفنول

لا يمكن نترجة الفنول في الموقع ميتا بشكل مباشر. إنما يمكن الانطلاق من ثنائي نetro البنزن الذي يُرجع جزئياً إلى ميتا- نetro الإنيلين، ثمَّ يحول إلى نetro الفنول بتفاعل الديأزة ثم تفكيك الملح المتشكل:

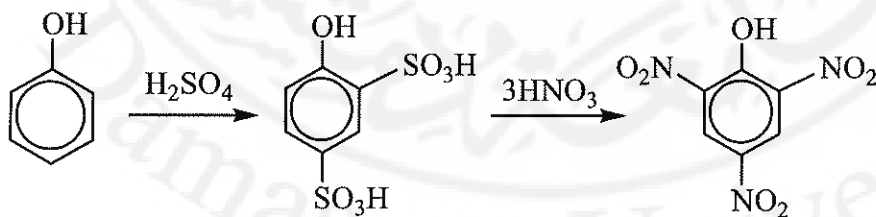


6-5-1-3- المشتقات متعددة نترو الفنول

لا تُستخدم النترجة المباشرة (المردود سيء ويخشى من الانفجار)، لذا يلجأ إلى الطريقة التالية: يُحضّر في مرحلة أولى ثنائي نترو كلور البنزن، ثم يُزاح الكلور بوسط قلوي كمرحلة ثانية:

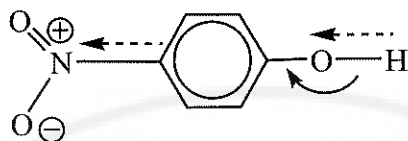


ويجري تحضير 2,4,6- ثلاثي نترو الفنول (حمض البيكريك) انطلاقاً من حمض فنول ثنائي السلفو، حيث يجري استبدال زمرة SO_3H بزمرة NO_2 ، يلي ذلك تثبيت زمرة ثالثة من NO_2 :

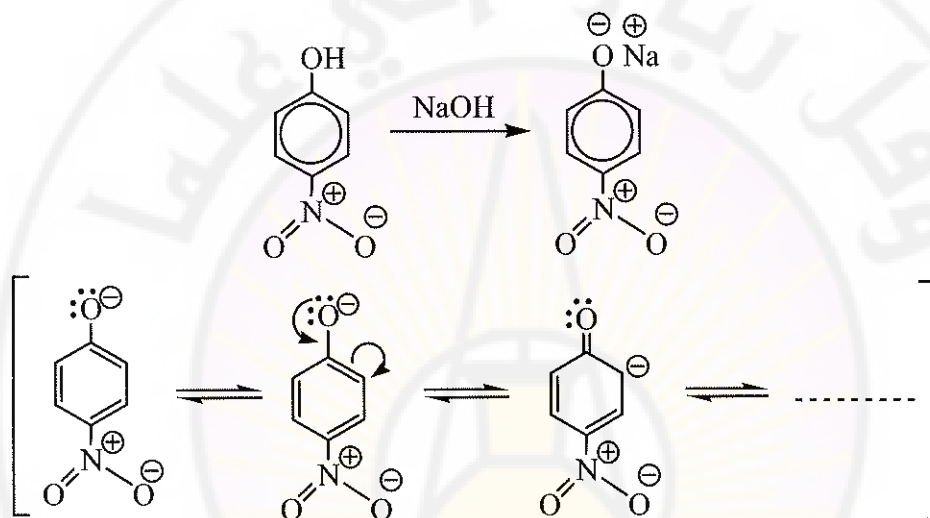


6-5-2- الخصائص الكيميائية

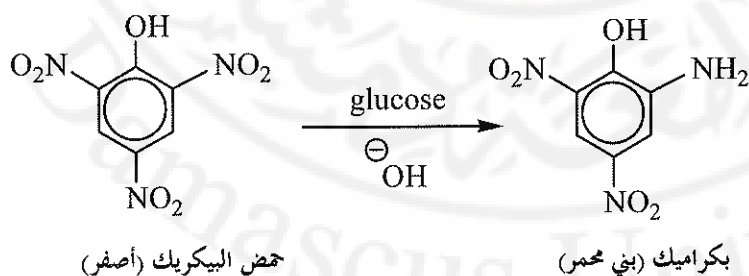
تُعدُّ زمرة النترو ساحة مما يجعلها تسهل انفصال الرابطة O-H:



كذلك فإنَّ الأنيون المتشكِّل يستقر بالفعل الميزوميري لزمرة النترو:



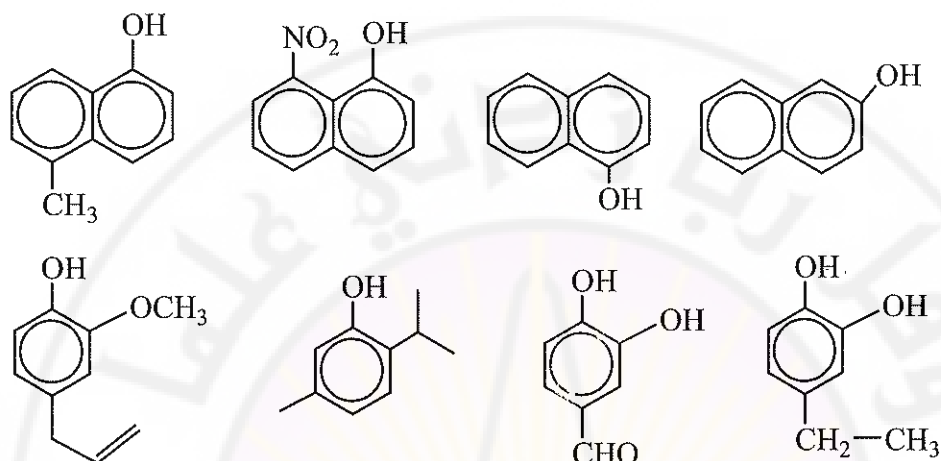
- إرجاع حمض البيكريك: ترجع بعض المرجعات اللطيفة مثل Na_2S على البارد والغلوكوز على الساخن حمض البيكريك الأصفر إلى حمض بكراميك البني المحمر (معايرة الغلوكوز في بعض المحاليل الحيوية):



=====

أسئلة وتمارين

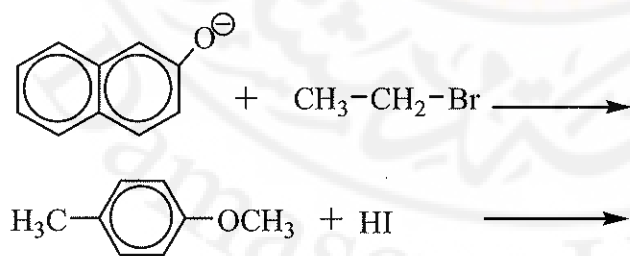
س6-1- سمِّ المركَّبات التالية:

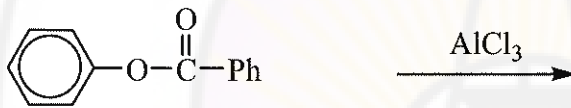
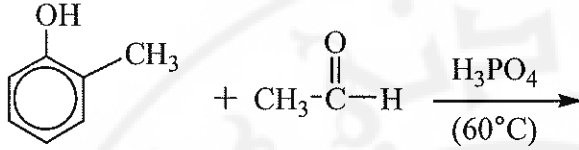
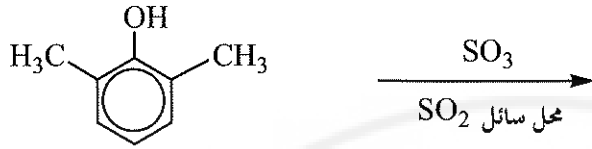


س6-2- اكتب صيغ المركَّبات التالية:

4- هكسيل ريزورسينول
 الفلوروغلوسينول
 o- كريسول
 الأورسين
 البيروغالول
 p- ثالثي بوتيل كاتيكول
 ثيو كول
 جوايكول

س6-3- أتمم التفاعلات التالية:





س6-4- كيف تنجز التحولات التالية:

α - نفتيل أمين $\leftarrow \alpha$ - النفтол

β - نفтол $\leftarrow \beta$ - نفتيل أمين

س6-5- اكتب صيغ المركبات التالية:

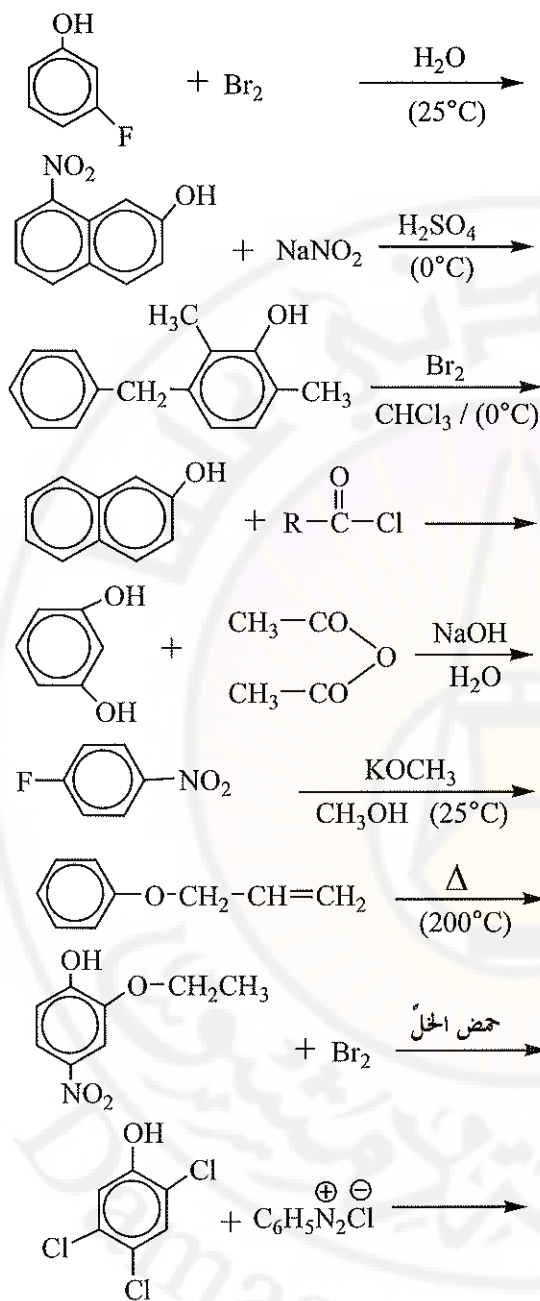
p- بروم الفنول. 4- مтил-2- نثرو الفنول.

1- نثروزو- نفтол-2. 4- ثالثي بوتيل-2- مтил فنول.

p- هيدروكسي أسيتوفنون. 1- فنيل آزو نفтол-2.

4- هيدروكسي- 3،5- ثنائي مтил بنزن سلفونيك.

س6-6- أتمم التفاعلات التالية:

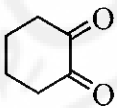




الفصل السابع

المركبات ثنائية الكربونيل

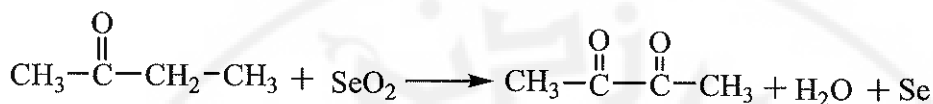
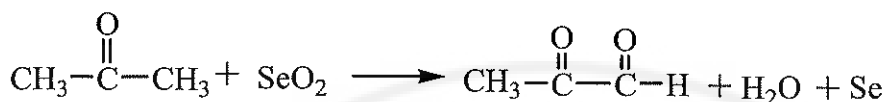
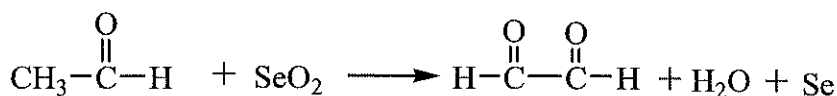
7-1- ثنائيات الألدهيدات والكي-tonات

الاسم حسب جنيف	الاسم الشائع	صيغة المركب
الإتان ديال	غليوكسال	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
البروبان ديال	ثنائي ألدheid المألون	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
البوتان ديال	ثنائي ألدheid السوكسين	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
البوتان ديون-2،3	ثنائي مثيل غليوكسال أو ثنائي أستيل	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
البنتان ديون-2،4	أستيل الأسيتون	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
الهكسان ديون-2،5	أستونيل الأسيتون	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
-	البنزيل	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$
حلقي الهكسان ديون-1،2	-	

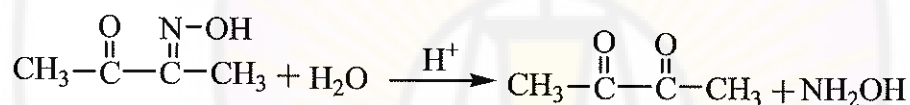
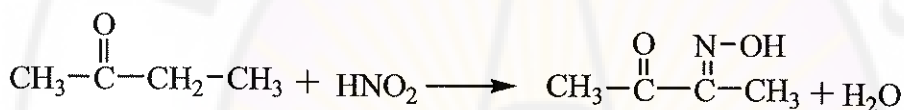
7-1-1- طرائق التحضير

يُمكن لزمرة المثيل-α بالنسبة لزمرة الكربونيل في الألدهيدات والكي-tonات بسبب فعاليتها، أن تتحول إلى زمرة كربونيل أخرى بطريقتين:

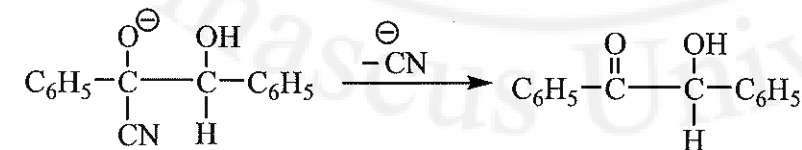
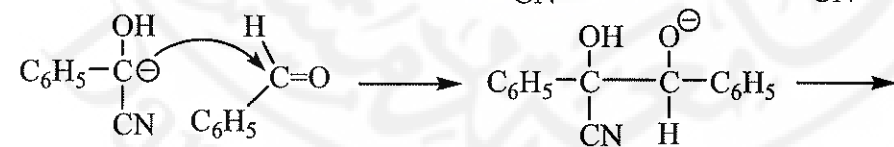
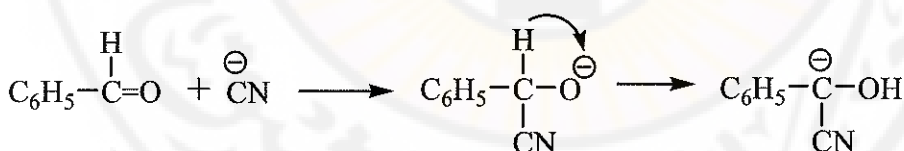
أ) الأكسدة بنثائي أكسيد السيلينيوم SeO_2 :



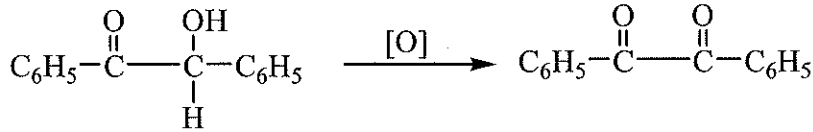
ب) بفعل حمض الآزوتي HNO_2 على الكيتونات: حيث يجري الحصول على إيزو تتروزو الكيتون الذي يُعدُّ أو كسيم لمركبات α -ثنائي كربونيل، وتُعطي حلمة هذا المنتج α -ثنائي كيتون:



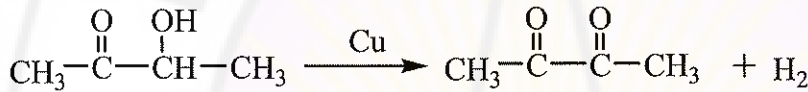
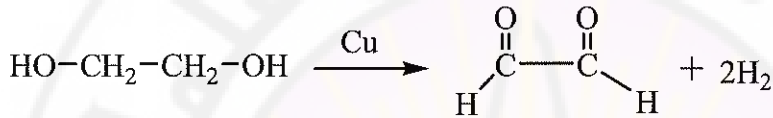
ويُحضَّر البنزِيل من معالجة البنزألدهيد بمركَّب سيانيد البوتاسيوم في المتانول حيث يتشكل البنزوئين وفق الآلية التالية:



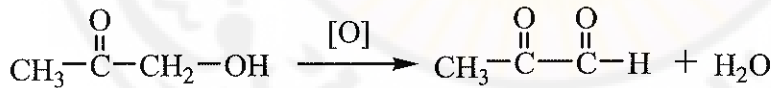
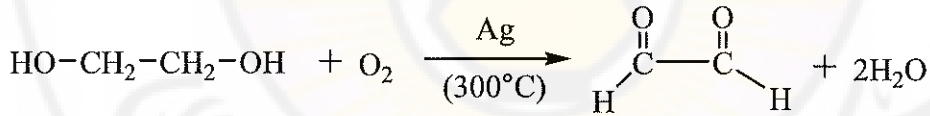
وبأكسدة البنزوين نحصل على البنزيل:



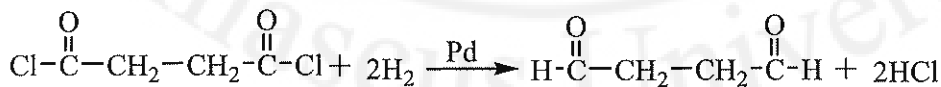
كذلك يُمكن أن يُصنع α -ثنائي كربونيل باستخدام الطرق التقليدية في الأكسدة أو بنزع الهيدروجين بالطرق الواسطة من الأغوال الأولية أو الثانوية، وحيث α -الجليكول أو α -هيدروكسي الكربونيل هي مركبات متوفرة عادةً، فإن هذه الطريقة هي الأكثر مناسبة لاصطناع مركبات α -ثنائي الكربونيل:



كما يُحضّر الغليوكسال بأكسدة الإثيلين غليكول بـ O_2 بحضور وسيط من الفضة:



- تحضير γ -ثنائي كربونيل: يُحضّر γ -ثنائي ألدهيد بإرجاع ثنائي كلور الحمض ثنائي الكربوكسيل وفق طريقة روزنموند بالهيدروجين ووسيط البالاديوم:

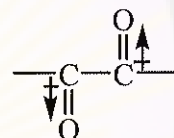
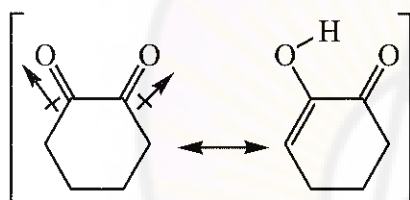


7-1-2- التوازن إنول-كيتون (التوتوميريا الكيتو-إنولية)

إن المحتوى الإنولي الموجود في حالة التوازن صغير جداً في الألدهيدات والكيتونات البسيطة، إلا أن هذا المحتوى يميل للازدياد في وسط حمضي أو قلوي.

يتضح من المقارنة بين ثنائي كيتون مفتوح (ثنائي أستيل) وثنائي كيتون حلقي (حلقي هكسان-ديون-1،2)، أن ثنائي الكيتون الحلقي يملك محتوى من الإنول أعلى من ثنائي الكيتون الإلفاي. ويعود ذلك إلى أن حلقي ديون هو الأكثر تفضيلاً لسببين:

يعود السبب الأول إلى امتثال كل من المركبين، ففي ثنائي الأستيل تتوجه زمرة الكربونيل بحيث يكون التدافع بينهما أصغرياً، بينما في حالة الديون الحلقي تقع زمرة الكربونيل في الجهة نفسها، ويكون التناظر بينهما شديداً، مما يجعل التوازن يتزاح لجهة تشكّل الإنول:

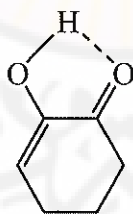


التناظر الشديد

الديون الحلقي: [الشكل الإنولي]

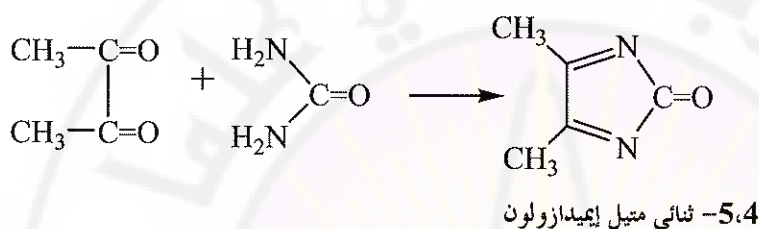
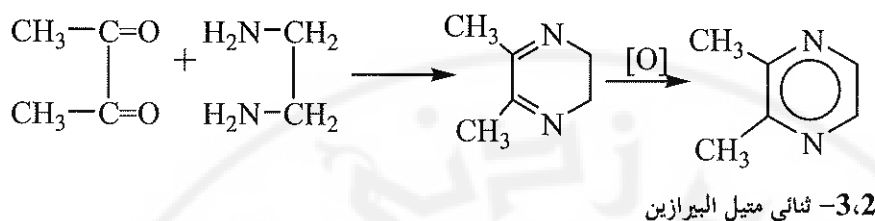
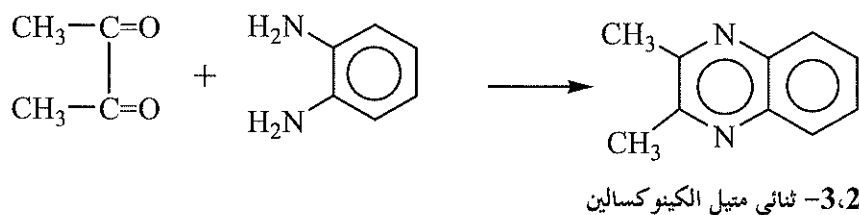
ثنائي أستيل: تدافع أصغري

أما السبب الثاني يعود إلى تشكّل جسر هيدروجيني داخلي بين OH وأكسجين زمرة الكربونيل الأخرى.

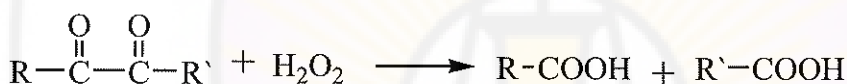


3- الخصائص الكيميائية

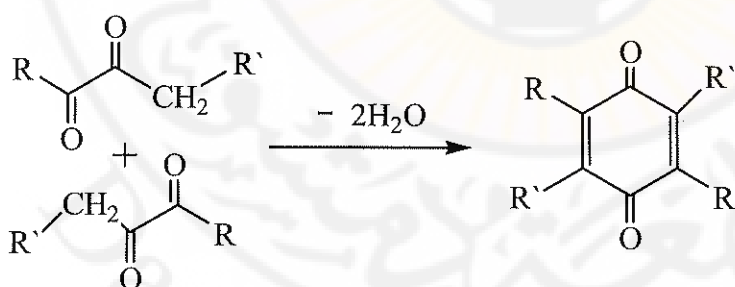
1-3- تتفاعل المركبات ثنائية الكيتون مع المركبات ثنائية زمرة الأمينو:



7-1-3-2- كما يقود الماء الأوكسجيني إلى انفصام الرابطة بين ذرتي الكربونيل:



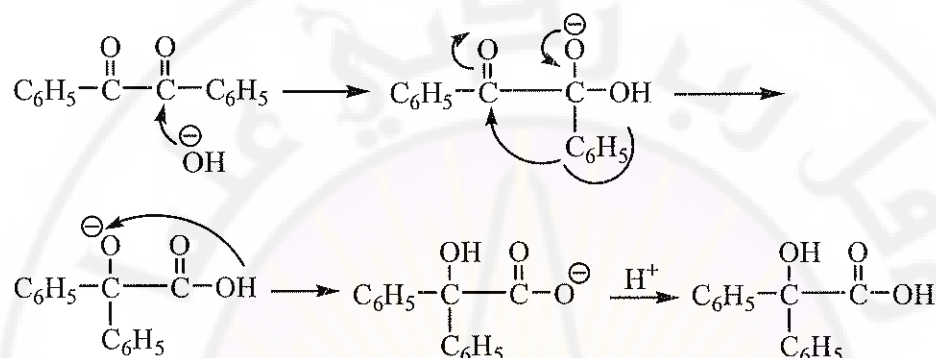
7-1-3-3- ويمكن أن يحدث تفاعل تخلق بين جزيئين من ثنائي الكيتون معطياً كينوناً:



7-1-3-4- إعادة ترتيب بنزيل حمض البنزليك: عند تسخين البنزيل في وسط قلوي يؤدي إلى تشكّل الحمض البنزيلي:



تتضمن الآلية هجوم نكليوفيلي من أنيون OH^- على زمرة الكربونيل يؤدي إلى تشكيل مركب ضم، ثم تحدث إعادة ترتيب حيث تهاجر زمرة الفينيل هجرة من النمط 2-1، ويتشكل ملح يتحول إلى حمض البنزيليك بإضافة حمض معدي:

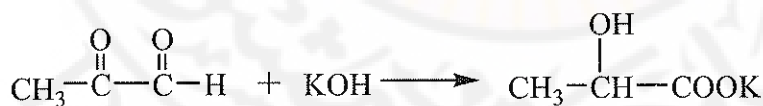


ويُدعى التفاعل أعلاه إعادة الترتيب الحمض-بنزلية.

5-3-1-7- عند معالجة الغليوكسال بقلوي يحدث تفاعل كانيزارو ضمن الجزئي ويؤدي إلى تشكيل حمض الغليكوليك:



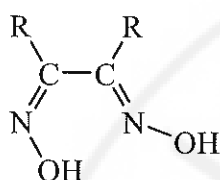
أما مع مثيل الغليوكسال في وسط قلوي، فيحدث التفاعل التالي:



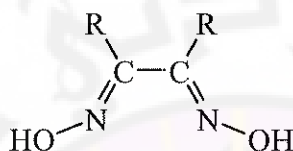
يقدم بنزيل ألكيل الغليوكسال فائدة خاصة، حيث أن وجود حلقة بنزنية في الموضع β بالنسبة لزمرة كيتونية يجلب إمكانية إنشاء جملة كبيرة من الروابط المزدوجة المترافقة، حيث يظهر ذلك من التوازن إنول-كيتون:



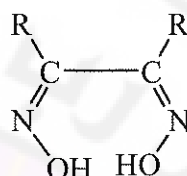
تبقى الخصائص الكيميائية لهذه المركبات وكأنها زمرة كربونيل بسيطة، والتفاعل النمطي يمكن أن يحدث مرةً أو مرتين، فمع الهيدروكسيل أمين يُعطي عدة مماكبات فراغية:



Amphi (أمفي)



anti (مضاد)

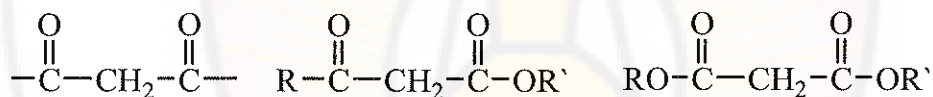


syn (مساير)

7-2- ثنائي كربونيل β

7-2-1- تعريف

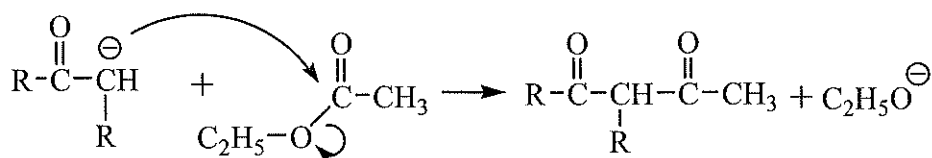
هي المركبات التي تملك زمري كربونيل يفصل بينها مجموعة متيلين -CH₂-:



وتُدعى جميعها مركبات β- ثنائيات الكربونيل. هذه المركبات هامة في الاصطناع العضوي، وسيتمُّ التعرض لبعض هذه الاصطناعات وبعض التفاعلات الهامة. يتصف هيدروجن المتيلين الواقع بين زمري الكربونيل بصفة حمضية ضعيفة، يمكن الاستفادة منها في اصطناع بعض المركبات.

7-2-2- طرائق التحضير

إنَّ الطريقة الأكثر أهميةً هي تكاثف كلايسن، تتضمن هذه الطريقة معالجة إستر وكيتون وحذف غول في وسط أساسي باستخدام أميد الصوديوم حيث يُشكّل الكيتون أيون الإنولات الذي يهاجم زمرة كربونيل الإستر مع رحيل أيون ألكوكسي:

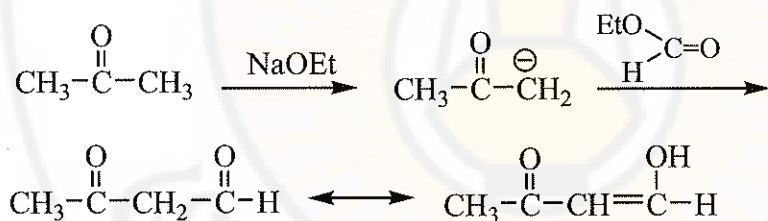


هناك طريقة أخرى تقوم على معالجة هالوجن الأسيل بالكيل أستيليد الصوديوم:

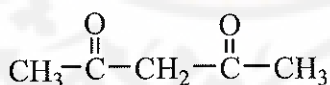


7-2-3- ألدهيدات β- كربونيل

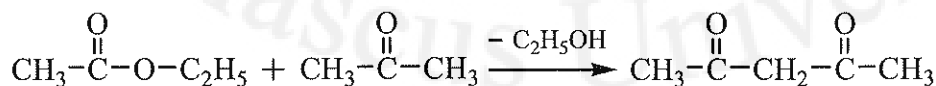
يملك كل من ألدheid المالونيك: (OHC-CH₂-CHO) والألدheid β- كيتونيك: (R-CO-CH₂-CHO)، ميلاً للتحويل إلى إنولات بشكل واضح، وهي تملك الصيغة التالية: (R-CO-CH=CH-OH)، وتُحضّر بتكاثف كلايسن بين الأسيتون وفورميات الإثيل:



7-2-4- أستيل الأسيتون



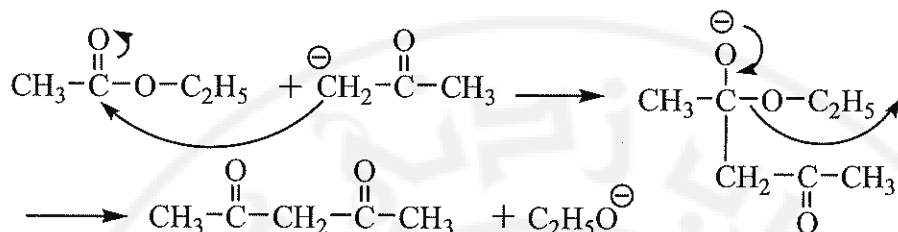
7-2-4-1 التحضير: يُحضّر أستيل الأسيتون بتكاثف كلايسن لخلاطات الإثيل والأسيتون في وسط قلوي:



ويتم التفاعل بنزع إيتيلات الصوديوم لبروتون α من الأسيتون:



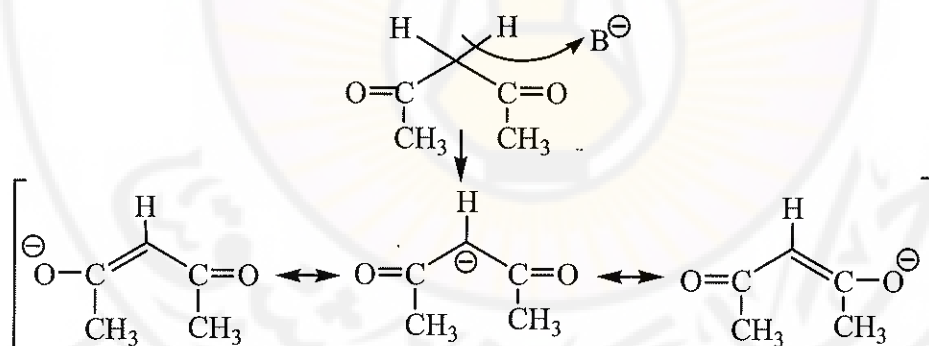
حيث يقوم الأنيون المتشكل بمحوم نكليوفيلي على كربونيل الإستر:



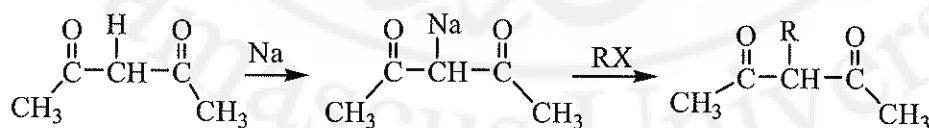
7-2-4-2-إنولة β -ثنائي الكيتون: حيث تكون نسبة الإنول إلى الكيتون (80:20):



يحتوي أستيل الأسيتون على هيدروجين زلوق حيث تقع زمرة الميثيلين بين زمري كربونيل، لذا فإن الأسس القوية قادرة على انتزاع بروتون وتشكيل أيون مستقر بالطين:

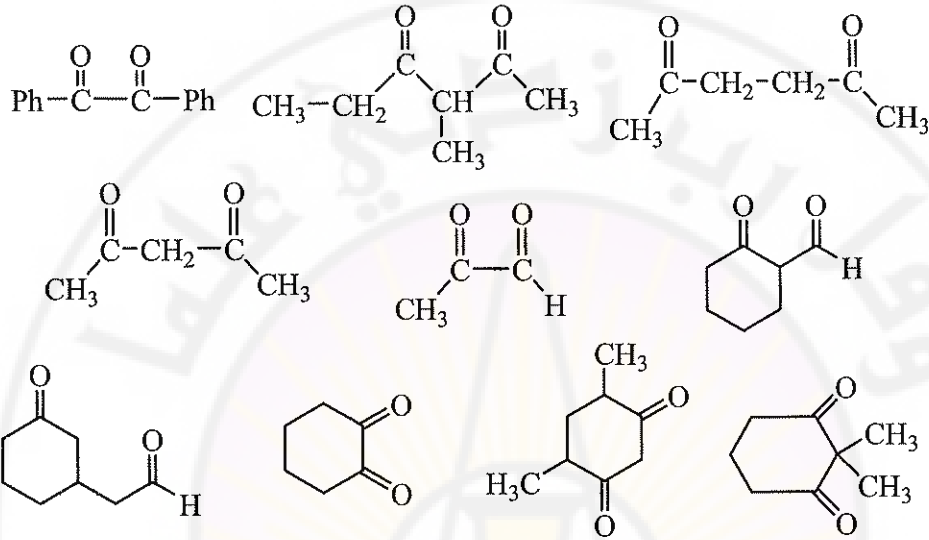


يُستفاد من هذه الخاصية من أجل تفاعل ألكلة أستيل الأسيتون:



أسئلة وتمارين

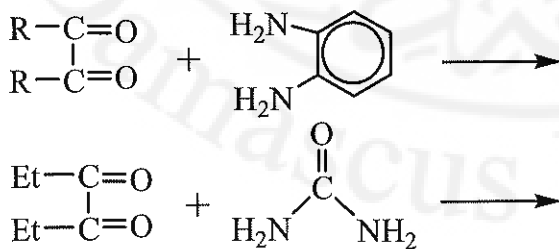
س7-1- سمِّ المركَّبات التالية:

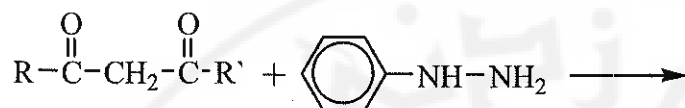
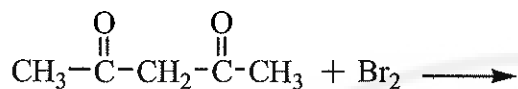
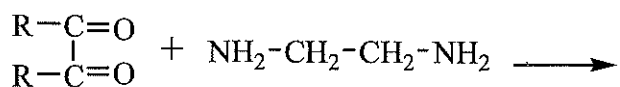


س7-2- اكتب صيغ المركَّبات التالية:

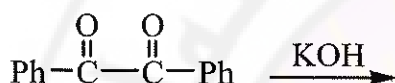
- | | |
|--------------------------------|---------------------------------|
| ثنائي ألدهيد السوكسين. | ثنائي ألدهيد المألون. |
| α -أكسو بروبيون ألدهيد. | β -أكسو بروبيون ألدهيد. |
| ألدهيد البيروفيك. | 1،2،4- ثلاثي كربألدهيد البوتان. |
| β -أكسو بوتير ألدهيد. | 3- فورميل إيتيل الهبتان ديال. |

س7-3- أتمم التفاعلات التالية:

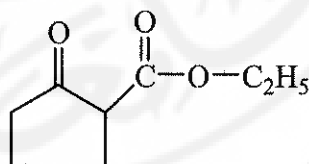
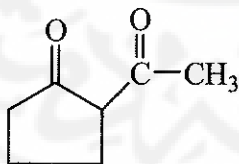
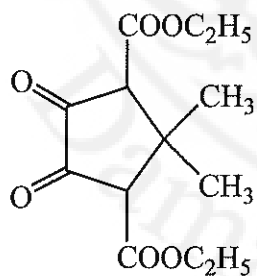
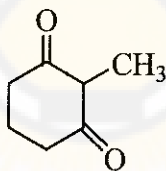
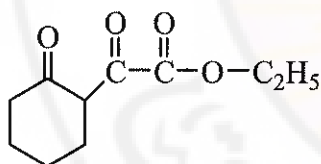
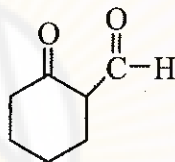
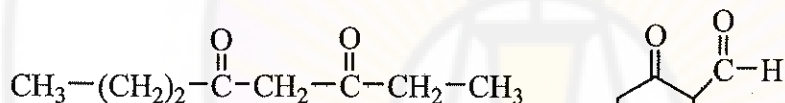




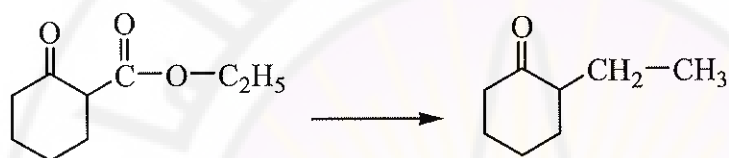
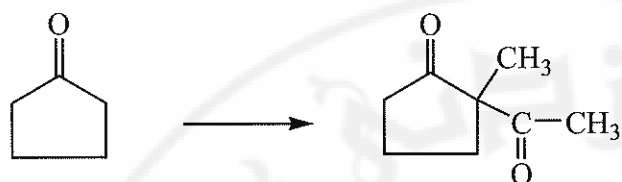
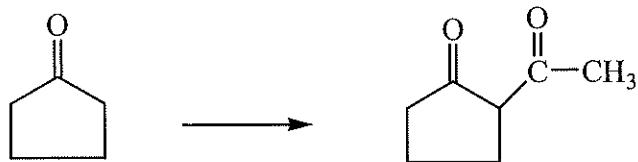
س7-4- اكتب آلية للتفاعل التالي:



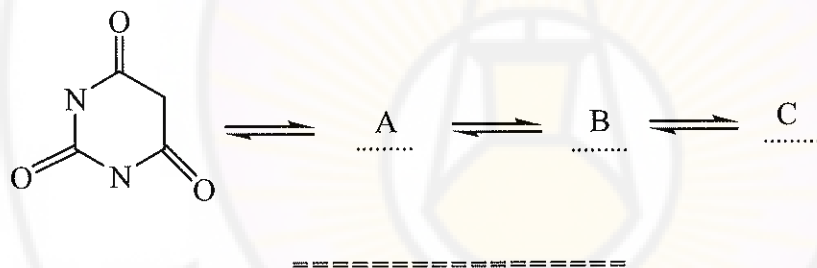
س7-5- بين كيف يمكن أن يُحضَّر كلُّ من المركَّبات التالية:



س7-6- بين كيف يُمكن إجراء التحولات التالية:



س7-7- اكتب الأشكال التوتوميرية للمركب التالي:



الفصل الثامن

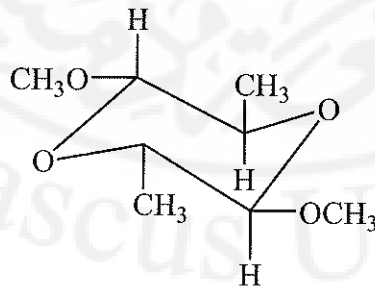
الألدهيدات والكيونات الهيدروكسيلية

1-8- الألدهيدات والكيونات الغولية

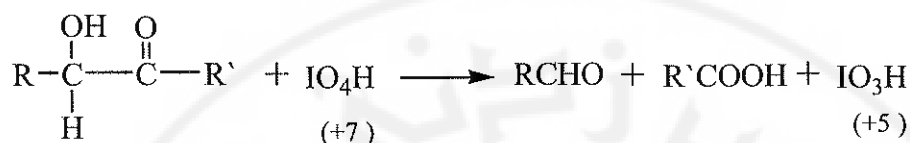
تُصادف الألدهيدات والكيونات التي تملك زمرة هيدروكسيلية في الموضع α على شكل بلورات (حتى السلسلة الألفاتية)، تنتج هذه الخاصية عن ميل هذه المركبات للبلورة وتشكيل ثنائيات الحد (Dimers) بشكلٍ خاص، حتى إنه يمكن تقطير الحدود الأولى منها (تحتوي عدد قليل من ذرات الكربون) دون أن تتفكك، بينما تتبلور المونومرات حديثة التقطير ببطء شديد.

تُتصف هذه الديمرات ببنية خماسية الأضلاع أو سداسية الأضلاع، حيث تُشكل الوظيفة الغولية في الجزئي الأول نصف أسيتال (همي أسيتال) مع زمرة الكربونيل في الجزئي الآخر.

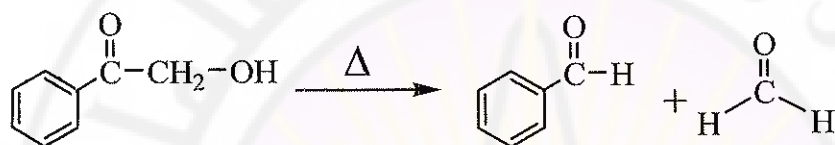
تستقر هذه المركبات الحلقية عند تفاعل زمرة الهيدروكسيل المتشكلة مع المتانول على سبيل المثال، حيث يحصل الجزئي على بنية أسيتال، حيث تستبدل زمرة ميتوكسي بزمرة الهيدروكسيل الهيمي أسيتالي مع حذف جزئي ماء، ويُحرض حدوث التفاعل وجود حمض معدني.



تظهر كلٌّ من الزمرتين الألدهيديّة والغوليّة بتفاعلاتها وخصائصها التقليديّة، إلّا أنّ التداخل بينهما يُعطي خصائص جديدة، وهكذا فقد لوحظ حدوث انفصام للرابطة مشابه لذلك الذي يحصل مع الغليكولات، حيث إنّ الأكسدة الفعالة بمحّض فوق اليود تُعطي ألدهيد وحمضاً:

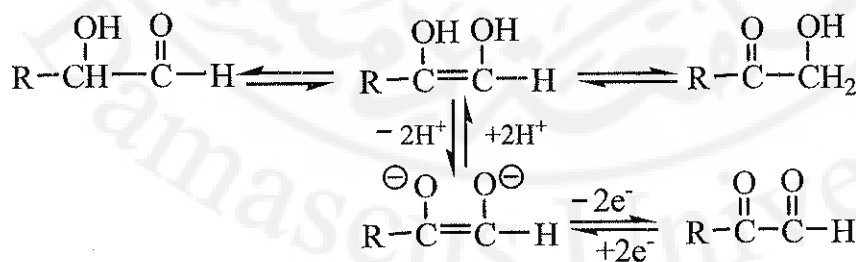


يُحصل انفصامٌ مماثلٌ عند تسخين المركب التالي:



تتميز هذه المركبات بحدوث تفاعلات ذات أهمية كبيرة، وهي حدوث الأكسدة حتى مع المؤكسدات اللطيفة، يقصد بذلك الزمرة الغولية المجاورة لزمرة الكربونيل التي تصبح حساسة لمجاورتها زمرة الكربونيل. فالألدهيدات الغولية وكذلك الكيتونات الغولية تُرجع لمحلول فهلنغ ونترات الفضة النشادرية.

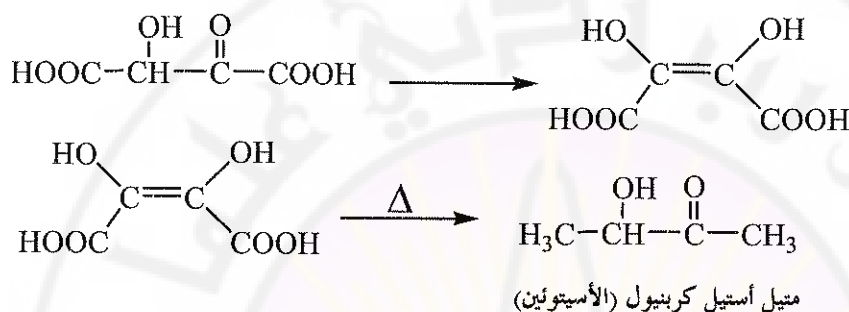
تظهر هذه السهولة في الأكسدة في الأوساط الأساسية (على علاقة بالإنزولة)، حيث يتشكّل إندايول (enediol) أي أولفين غني بالإلكترونات ويملك قدرة إرجاعية. هذا الإندايول هو المسؤول عن الأكسدة الإرجاعية والتماكب بين α -هيدروكسي الألدهيدات و α -هيدروكسي الكيتونات:



تُوضَّحُ هذه الظاهرة إمكانية أكسدة هيدروكسي الألدهيدات وهيدروكسي الكيتونات تحت تأثير فنييل الهيدرازين.

أمثلة:

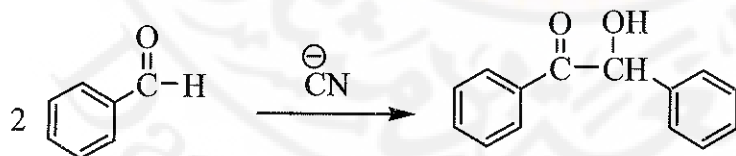
يُحضَّرُ ألدهيد الغليكوليك انطلاقاً من حمض الطرطريك، حيث إنَّ أكسدته تؤدي إلى تشكيل ألدهيد الغليكوليك بالإضافة إلى ثنائي أكسيد الكربون:



يتشكّل هذا المركّب بيولوجياً من تكاثف جزئين من الأسيت ألدهيد. أمّا طريقة التحضير الأساسية لهذا المركّب فهي من متيل إيتيل الكيتون بالأكسدة بحمض الآزوتي، فيتشكل مونو أكسيم تُعطي حلمته ثنائي كيتون، وبالحدرجة يُعطي أسيتونين، ويمكن تعميم هذه التسمية على أسيلونين على α - كيتول من النمط:



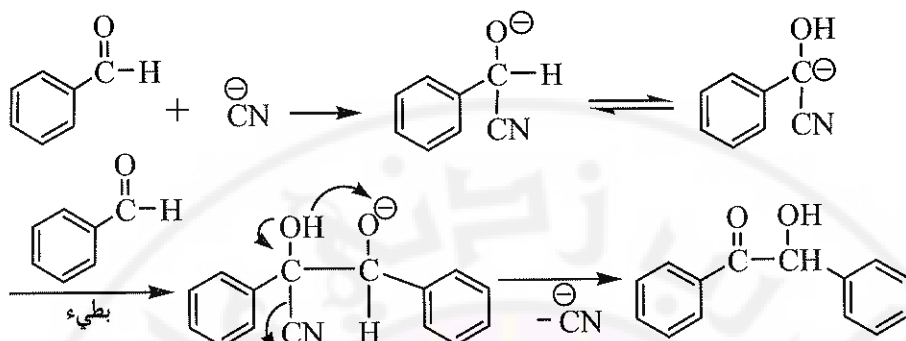
يُعدُّ البنزوين $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CHOH}-\text{R}$ أحد المشتقات المماثلة، ويُحضَّرُ بصورةٍ عامةٍ من تكاثف الألدهيدات العطرية بوجود السيانييد الأساسي:



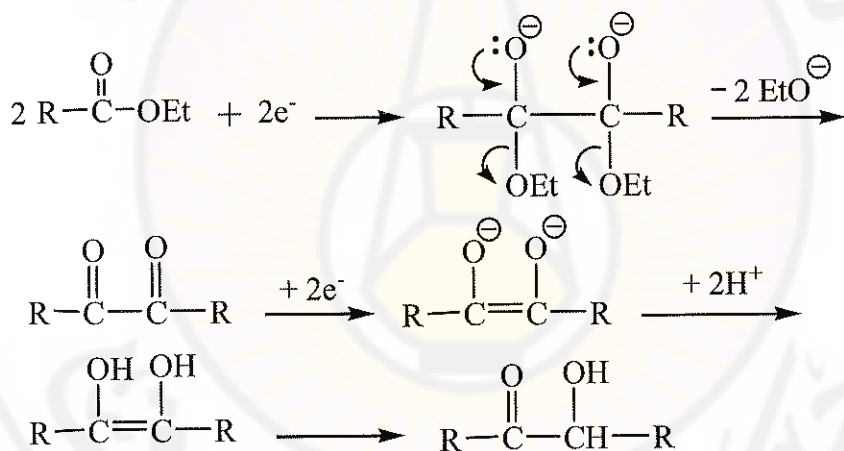
ويجري التفاعل وفق الآلية التالية:

يرتبط أيون السيانييد مع زمرة الكربونيل، وبسبب القدرة الساحبة لهذه الزمرة تجعل البروتون الألدهيدي غير مستقرٍ وتدفعه للرحيل إلى الأوكسجين، ينضمُّ أيون

الكربأنيون الحديد إلى كربونيل ألدهيد آخر، ويسمح انزياح البروتون برحيل زمرة النتريل:

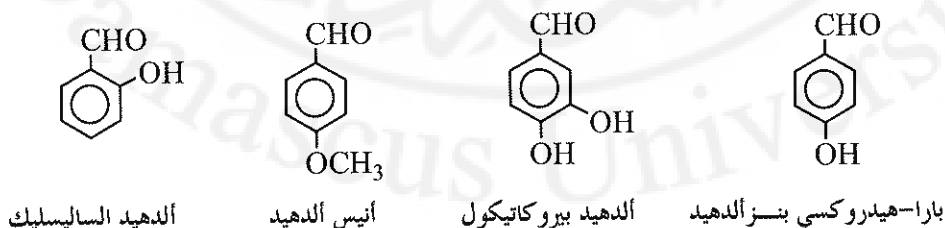


هناك طرائق عديدة تُمكن من الحصول على المركبات الكربونيلية الغولية، إلا أن هناك طريقة عامة تتضمن الإرجاع بمعدن الصوديوم لجزيئي إستر:



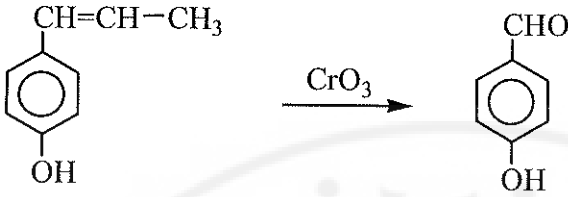
8-2- الألدهيدات الفنولية

8-2-1- التسمية: حيث إن التسميات المستخدمة هي الأسماء الشائعة:



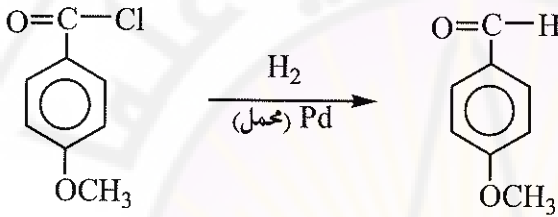
8-2-2- طرائق التحضير

8-2-2-1 الأكسدة المدبرة لبروبينل الفنول:



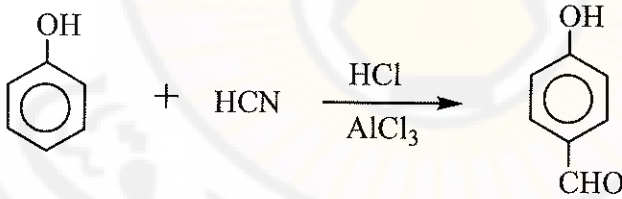
8-2-2-2 تفاعل روزنموند: بإرجاع كلوريد الحمض بالهيدروجين بوجود حفّاز

(البالاديوم المرسب على كبريتات الباريوم):



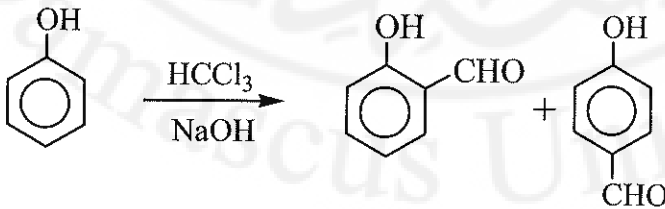
8-2-2-3 تفاعل غاترمان: يجري بفعل سيان الهيدروجين وكلور الهيدروجين

اللامائي وبحضور حمض لويس (AlCl₃). يسمح هذا التفاعل بتثبيت زمرة (-CHO) على الحلقة الفنولية:

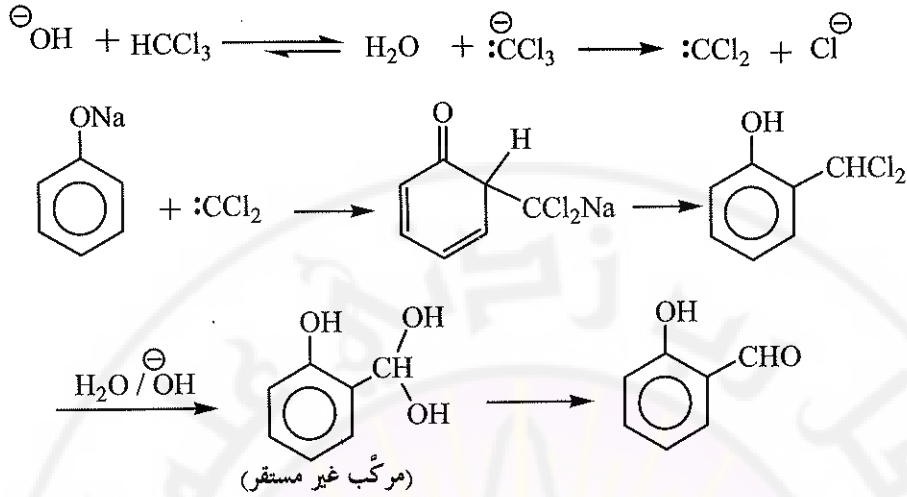


8-2-2-4 طريقة ريمر-تايمان: يُؤدّي تسخين الكلوروفورم مع الصود والفينول إلى

إدخال زمرة (-CHO) في الموضعين أورتو وبارا بالنسبة لزمرة (-OH):



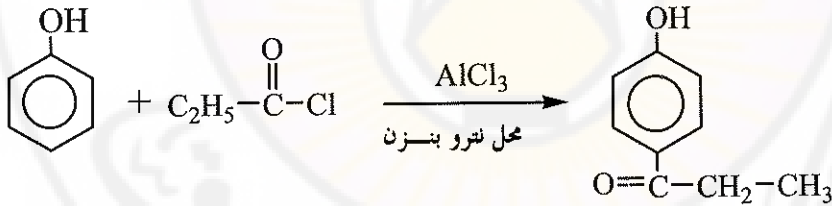
ويجري التفاعل وفق الآلية الآتية:



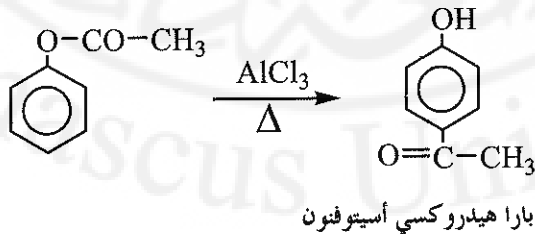
3-8- الكيتونات الفنولية

يتم تحضير الكيتونات الفنولية بعدة طرائق:

3-8-1- تفاعل فريدل كرافت: يجري هذا التفاعل تحت تأثير كلوريد الحموض أو بلاماء الحموض على الفينول بحضور AlCl_3 :

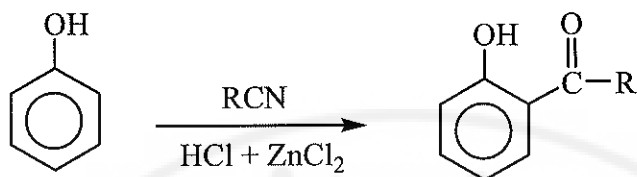


3-8-2- إعادة ترتيب فريس: بتسخين خلاات الفينيل بحضور AlCl_3 يحصل نوع من إعادة الترتيب:

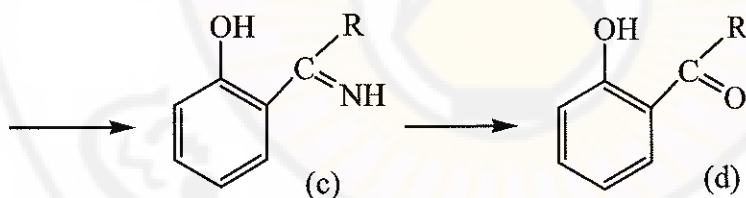
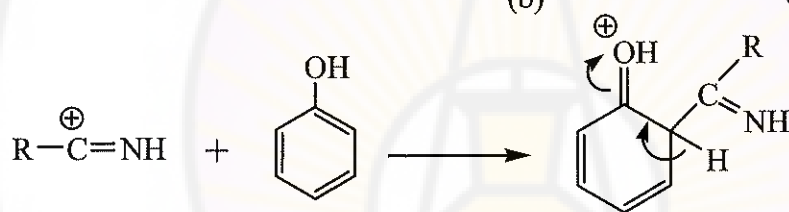
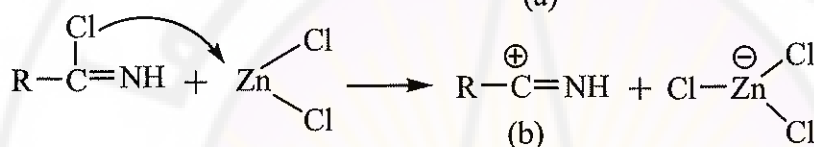
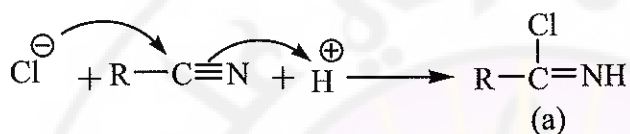


8-3-3- طريقة كوخ (Hoesh): وهي مشابهة لطريقة غاترمان، حيث يسخن

النتريل مع الفنول بحضور كلوريد الهيدروجين وحمض لويس $ZnCl_2$:



ويجري التفاعل وفق الآلية الآتية:



حيث يتشكل إيمين مكلور (a) يتحول بدوره إلى أيون إيمينيوم (b)، ويتأثر

$ZnCl_2$ يجري تفاعل إلكتروفيلي (c)، ثم تجري عملية حلمهة ويتشكل فنول كيتوني

(d).

=====

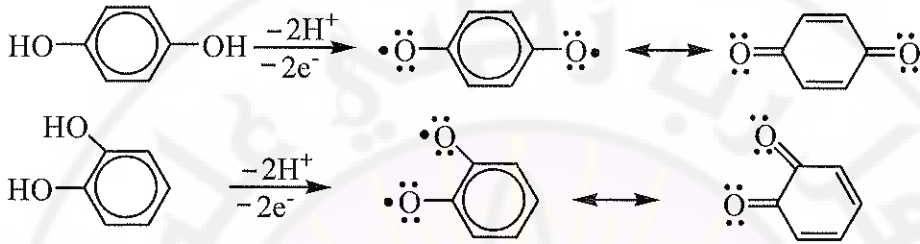


الفصل التاسع

الكينونات

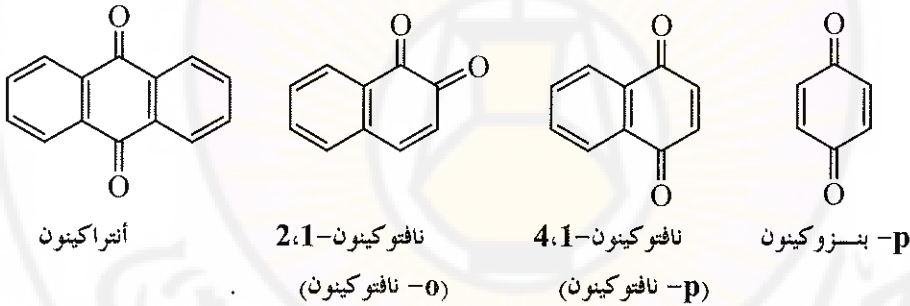
9-1- تعريف

تنتج الكينونات عن أكسدة أورتو وبارا الفنول:



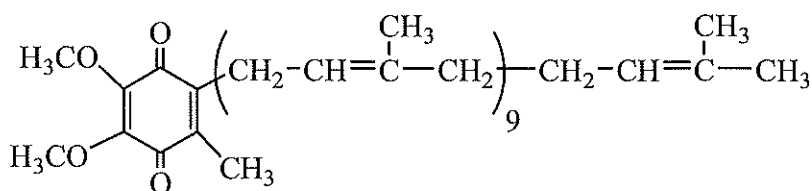
9-2- التسمية

يؤخذ اسم الفحم الهيدروجيني ثم يتبع بعبارة كينون، مثل:



9-3- الحالة الطبيعية

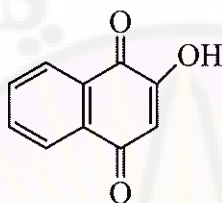
تُستخدم بعض الحشرات نظام دفاعي يقوم على قذف سُم غني بـ p- بنزو كينون أو مشتقاته الألكيلية، هذه الكينونات قد تخزن على شكل هيدروكينول، وتؤكسد جملة (H_2O_2 - أنزيم) لحظة قذف السُم. تُدعى كواُنزيم (Q) مجموعة بنزو كينون المستبدلة، وتؤدي هذه المركبات دوراً فعالاً في عملية الفسفرة المؤكسدة:



(Q10) كوانترين

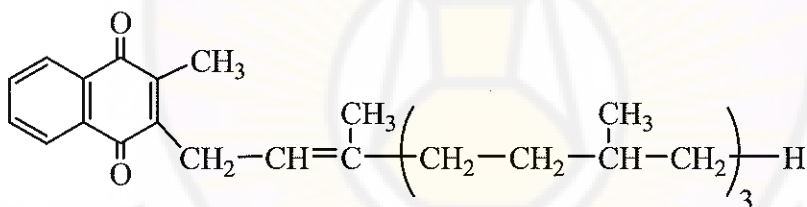
9-4- مجموعة النافتو كينون

- اللاوسون وهو صبغة صفراء في الحنة:



اللاوسون

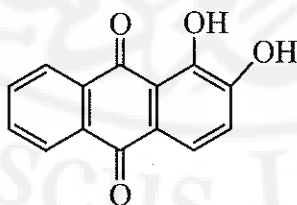
- فيتامين K هو عبارة عن نافتو كينون مستبدل:



فيتامين K

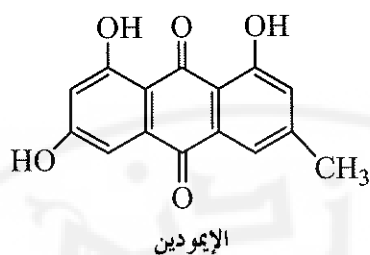
9-5- مجموعة الأنثراكينون

- الأليزارين: من أوائل الملونات التي تم عزلها:



الأليزارين

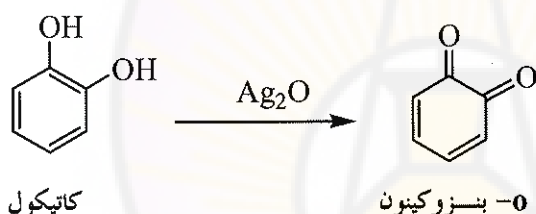
- الإيمودين: تحتوي بعض النباتات على أنثراكينون المتضمن عدة زمير من الهيدروكسيل، ومنها الإيمودين الذي يملك فعلاً مطهراً:



9-6- طرائق التحضير

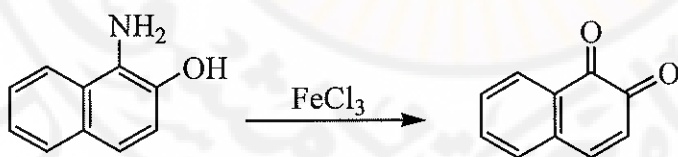
9-6-1- أكسدة ثنائي الفنول

تُوصَل أكسدة ثنائي الفينولات أورتو وبارا إلى الكينونات الموافقة، وضمن هذه الشروط يُعطي الكاتيكول o- بنزوكينون:



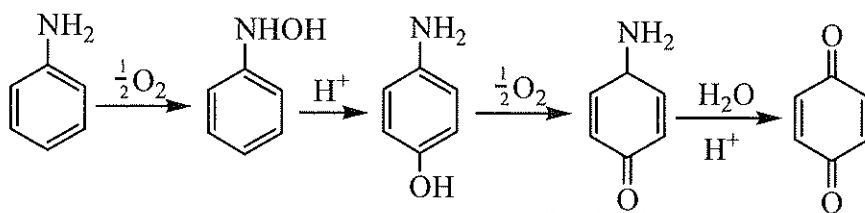
9-6-2- أكسدة المشتقات الأمينية العطرية

يؤدي أكسدة 1- أمينو النفтол-2 بكلور الحديد إلى تشكّل النفثوكينون-1،2:



9-6-3- أكسدة الأنيلين

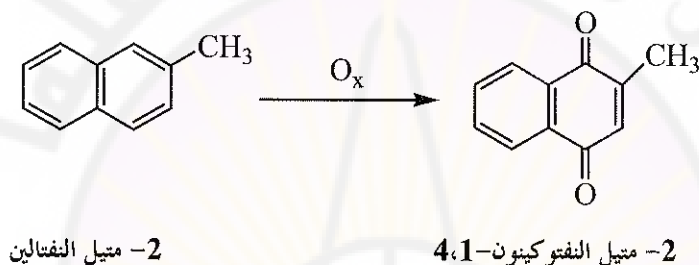
يُحضّر p- البنزوكينون بأكسدة الأنيلين بـ (ثاني كرومات البوتاسيوم في وسطٍ من حمض الكبريت):



9-6-4-أكسدة الفحوم الهيدروجينية العطرية

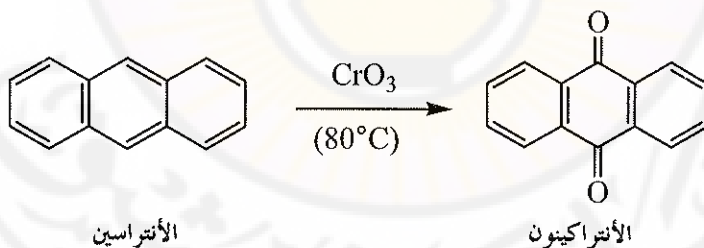
لا تطبق هذه الطريقة على أكسدة البنزن، إلا أنها تطبق على أكسدة النفثالين

والأنتراسين:



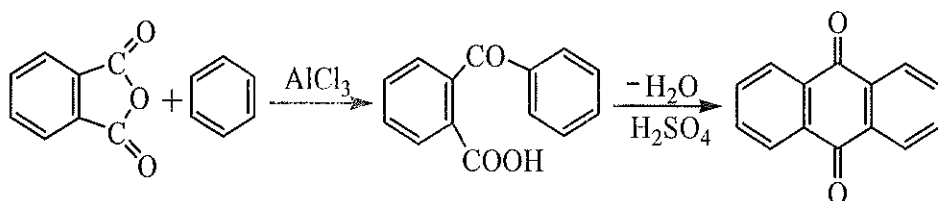
9-6-5-أكسد الأنتراسين

تقود أكسدة الأنتراسين إلى الأنتراكينون:



9-6-6-طريقة خاصة

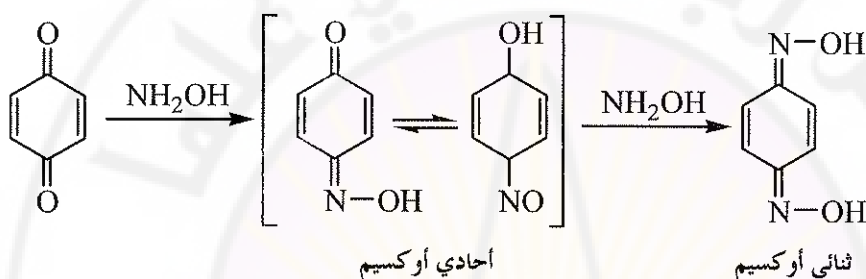
يُحضّر الأنتراكينون بتفاعل فريدل كرافت بين البنزن وبنزلاء الفتاليك، ومن ثمّ يتحلّق حمض 0- بنزويل البنزويك الناتج عن طريق البلمهة ويُعطى الأنتراكينون:



7-9- الخصائص الكيميائية

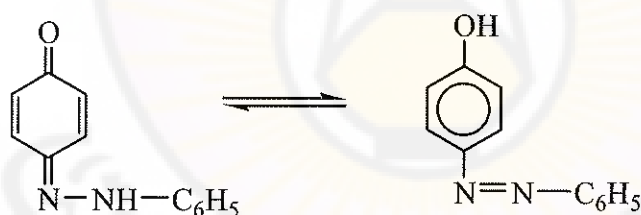
9-7-1- تفاعل الزمر الكيتونية

تُعطي الكينونات مع الهيدروكسيل أمين أحادي وثنائي أو كسيم:



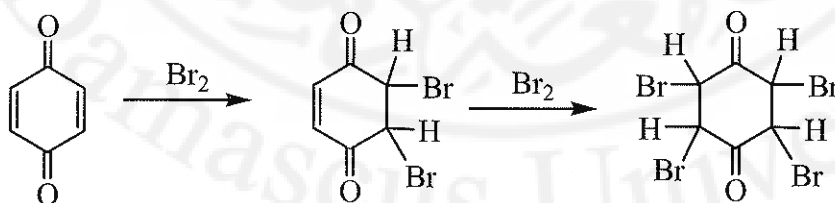
كذلك يُعطي أحادي فنييل هيدرازون لـ بارا- كينون الشكل التوتوميري p-

هيدروكسي آزو البنزن:

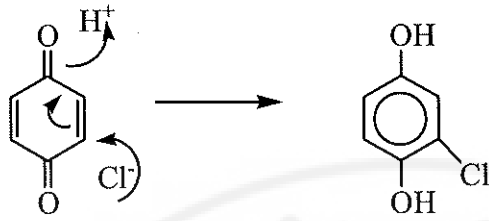


9-7-2- ضم البروم

يُمكن لـ p- بنزوكينون أن يضم جزيئاً أو جزيئين من البروم:

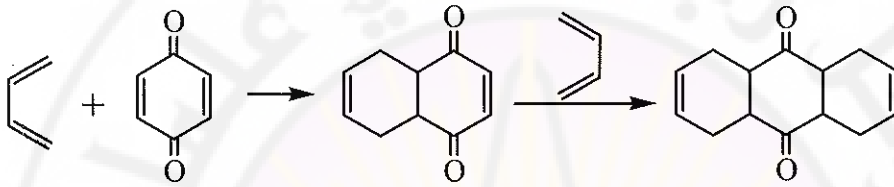


9-7-3- ضم هالوجين الهيدروجين



9-7-4- تكاثف الكينونات

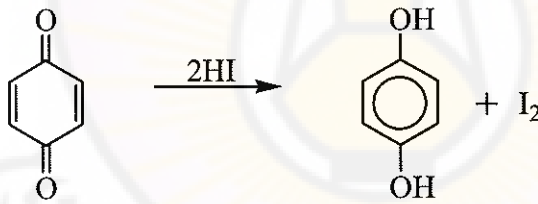
تكاثف الكينونات مع الديينات المترافقة معطيةً ديلز- ألدز:



9-7-5- تفاعلات إرجاع الكينونات

هناك العديد من الكواشف القادرة على إرجاع البنزوكينون إلى

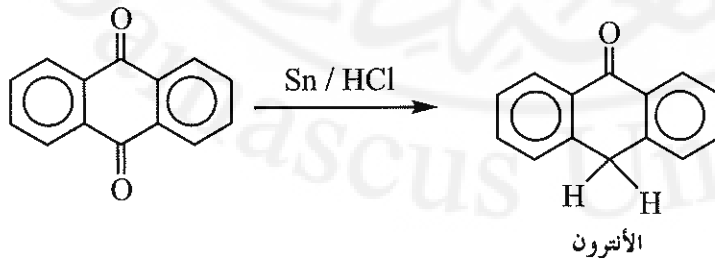
هيدروكينون، مثل SO_2 و HI :



9-7-6- فعل الحمض HCl بوجود القصدير

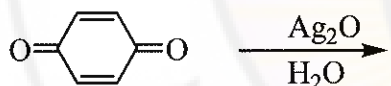
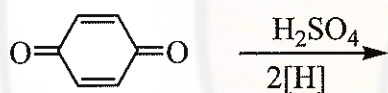
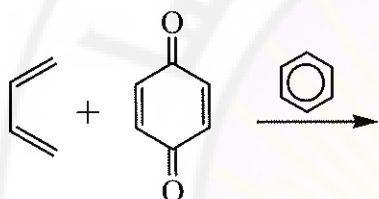
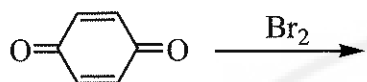
يُمكن للأنتراكينون تحت شروط محددة (فعل الحمض HCl على القصدير) أن

يُعطى كيتوناً هو الأنترون:

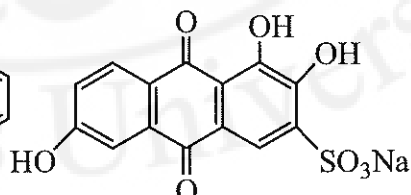
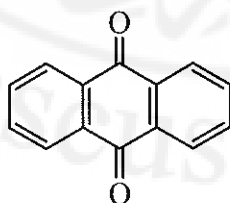
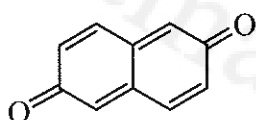
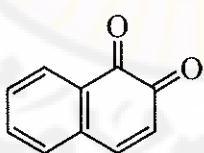
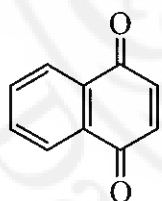


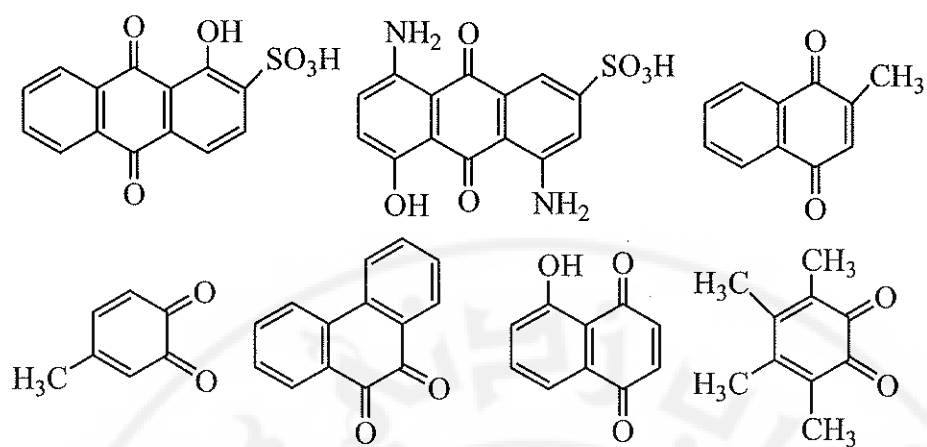
أسئلة وتمارين

س9-1 - أتمم التفاعلات التالية:



س9-2 - سمِّ المركبات التالية:





الفصل العاشر

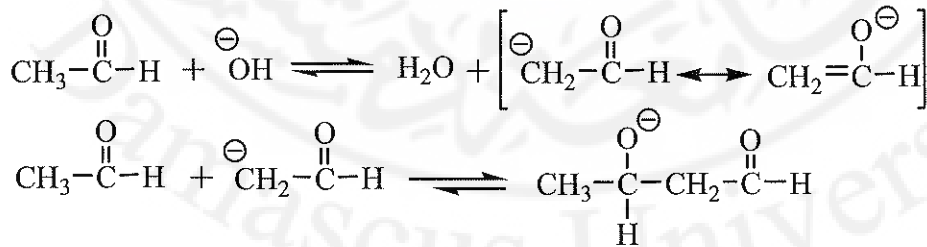
تفاعلات التكاثف الكربونية

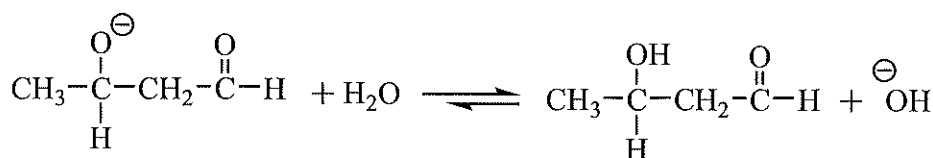
10-1- تفاعل الألدلة (التكاثف الألدولي)

يُوجد العديد من تفاعلات التكاثف التي تتضمن ألدهيدات أو كيتونات، جميع هذه التفاعلات تملك مرحلةً مشتركةً في سلسلة التفاعلات، ويُقصد بذلك تشكُّل أنيون إينولات، ثمَّ يتبع ذلك هجوم نكليوفيلي للأنيون على زمرة الكربونيل لجزيءٍ آخر. من أشهر هذه التفاعلات التكاثف الألدولي بين ألدهيد وألدهيد والكتولي بين كيتون وكيتون يمتلك هيدروجن- α بحضور أساس.

10-1-1 آلية التكاثف الألدولي

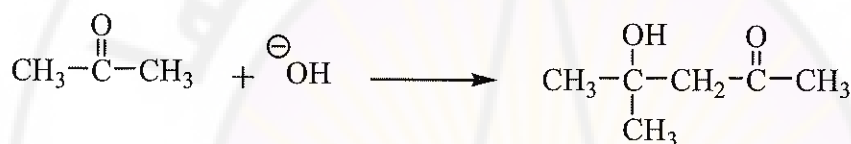
يتفاعل الأسيت ألدهيد في وسط قلويٍّ من هيدروكسيد الصوديوم معطياً المركَّب 3-هيدروكسي البوتانال، ويُعدُّ هذا التفاعل نموذجاً عن التكاثف الألدولي. يقوم الأساس بانتزاع هيدروجن- α من عددٍ من الألدهيدات ليعطي أنيوناً سالِباً (الإنولات) الذي يُهاجم بدوره زمرة كربونيل لجزيءٍ آخر من الأسيت ألدهيد معطياً ألدولاً (جزيء يمتلك زمرة ألدهيدية وزمرة غولية)، ويُدعى 3-هيدروكسي البوتانال، ويجري التفاعل وفق الآلية التالية:





3- هيدروكسي البويانال

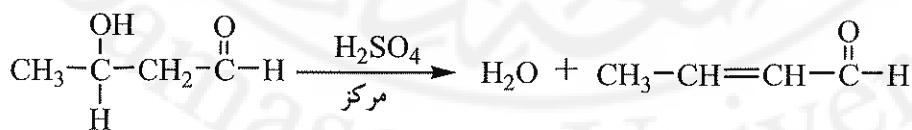
هذا التفاعل عكوس والوسيط الأساس OH^- يتشكّل من جديد في نهاية التفاعل، والمركّب الذي يُحصل عليه يُصنّف على أنّه β - هيدروكسي ألدهيد، حيث تقع زمرة الهيدروكسيل على بعد ذرتي كربون من زمرة الكربونيل، تعاني الكيتونات القصيرة من تفاعل تكاثف يُعطي β - هيدروكسي كيتون، على سبيل المثال يحدث تفاعل تكاثف كيتولي للأسييتون معطياً 4- هيدروكسي-4- مethyl البنتانون-2:



4- هيدروكسي-4- مethyl البنتانون-2

10-1-2- نزع جزيء ماء من المنتج الألدولي

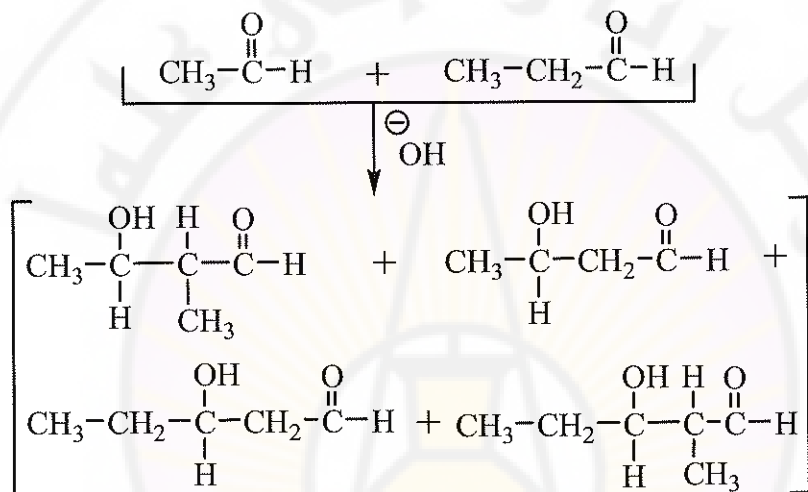
يُعدّ تفاعل التكاثف الألدولي وسيلة مفيدة جداً في تحضير مركّبات تملك سلسلة كربونية أطول من المركّب الأصلي، تتميز هذه المركّبات الألدولية بسهولة فقدائها لجزيء ماء، معطية في وسط حمضي ألدهيد غير مُشبع من النمط- β, α أو كيتوناً غير مُشبع من النمط- β, α ، حيث تتوضع الرابطة المزدوجة بين الكربون- α والكربون- β وليس بين الكربون- β والكربون- γ ، يُفسر ذلك أنّ وجود الرابطة الإثيلية في الموضع- β, α يُعطي جملة مترافقة مع زمرة الكربونيل (مستقرة طينياً):



ألدهيد الكروتون

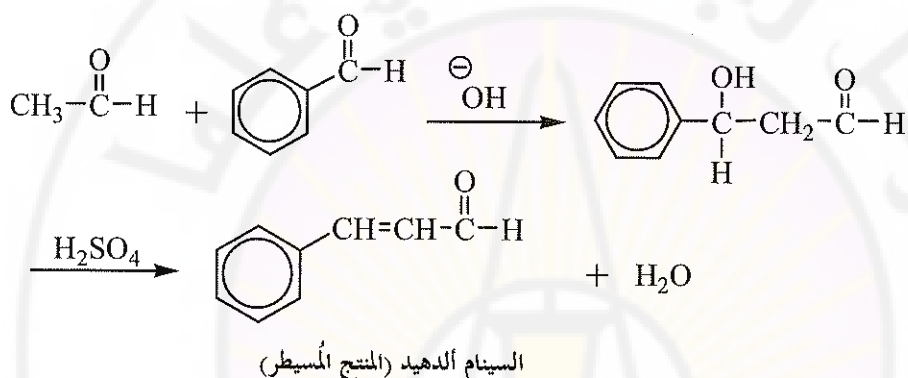
10-2- التكاثف الألدولي المختلط

تتفاعل الألدهيدات المختلفة (على أن يملك أحدها هيدروجين- α على الأقل) بحضور أساس، ويُدعى التفاعل بالتكاثف الألدولي المختلط. فإذا كان كلٌّ من المركَّبين المستخدمَين يملك ذرة هيدروجين- α فإنَّنا سنحصل على خليط من أربع منتجات تكاثف تتشكَّل من حذف هيدروجين- α من جزئيء والاتحاد مع جزئيء آخر أو جزئيء مماثل للأصلي:



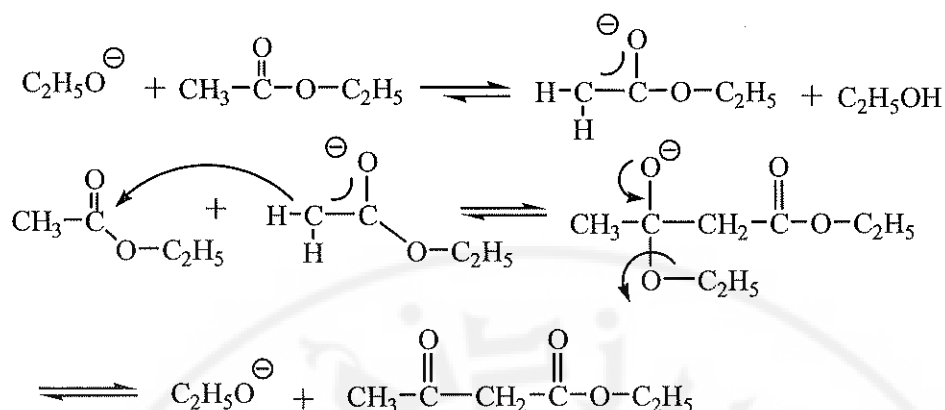
من جهةٍ ثانيةٍ إذا كان أحد المركَّبات المستخدمة لا يملك ذرة هيدروجين- α فهو لا يُعطى أيون إنولات، ولا يقوم بهجوم نكليوفيلي على زمرة كربونيل إلاَّ أنَّه يُمكن استخدامه كمستقبل للكربأنيون (أيون الإنولات) المتشكَّل من مركَّب كربونيلي آخر يملك ذرة هيدروجين- α بحضور أساس. ويتشكَّل، عند إجراء التكاثف الألدولي المختلط، مركَّبٌ مُسيطرٌ ناتجٌ عن ضمِّ أيون الإنولات إلى زمرة كربونيل المركَّب الذي لا يملك ذرة هيدروجين- α . على سبيل المثال: يتفاعل البنزالدهيد مع الأسيت ألدهيد معطياً السينام ألدهيد بضمِّ أيون الإنولات المشتق من الأسيت ألدهيد إلى كربونيل البنزالدهيد، حيث إنَّ البنزالدهيد لا يملك ذرة هيدروجين- α وليس

بمقدوره التكاثف مع جزئي آخر من البنزالدهيد، أما الأسيت ألدهيد فبالرغم من امتلاكه لذرة هيدروجين- α ويمكن أن يتكاثف مع نفسه فإنه يتفاعل بشكل رئيسي مع البنزالدهيد مشكلاً السينام ألدهيد، السبب في ذلك يرجع إلى استخدام كمية زائدة من البنزالدهيد بالنسبة للأسيت ألدهيد، فعندما تشكل أنيون الإنولات من الأسيت ألدهيد، سيحصل نوع من التنافس بين البنزالدهيد والأسيت ألدهيد على أنيون الكربأنيون، إلا أن الأنيون سيتحد بالمركب الأكثر وجوداً في الوسط التفاعلي أي البنزالدهيد، ويؤدي هذا إلى تشكل السينام ألدهيد كمنتج مهيمن:



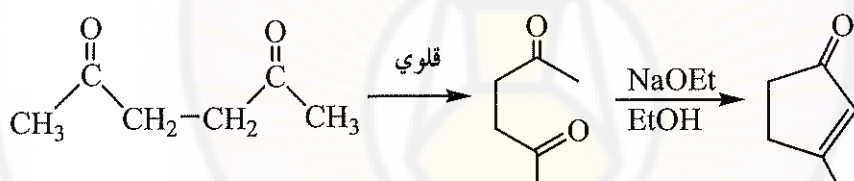
10-3- تكاثف كلايسن

تتمتع ذرة الهيدروجين- α في الإسترات كما في خلات الإثيل بحموضة ضعيفة، إلا أن الأسس القوية مثل إتوكسيد الصوديوم قادرة على انتزاع ذرة هيدروجين- α معطية كربأنيون مستقر بالطنين، يتصف الكربأنيون بأنه نكليوفيل قوي قادر على مهاجمة كربونيل جزئي آخر من الإستر والمنتج النهائي هو β -كيتو إستر، وفي هذه الحالة ينتج أسيتو أستات، يدعى هذا التفاعل بتفاعل تكاثف كلايسن، حيث يظهر نوع من التشابه بين هذا التفاعل والتكاثف الألدولي، إلا في مرحلة الضم الابتدائي، حيث يتبع ذلك تفاعل حذف. ويمكن عد التفاعل تفاعل تبادل نكليوفيلي:



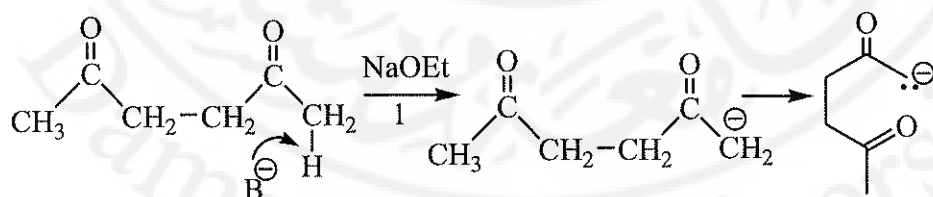
10-4- تفاعلات الألدلة ضمن الجزئية

يُمكن استعمال تفاعل الألدلة في المركبات ثنائية الكربونيل لتشكيل حلقات خماسية أو سداسية، حيث تُعدُّ الإنولات المتشكَّلة من إحدى زمري الكربونيل نكليوفيلاً، بينما يعمل الكربونيل الآخر كمستقبل، فعند معالجة الهكسان ديون-2،5 بأساسٍ قويٍّ تتشكَّلُ حلقةٌ خماسيةٌ:



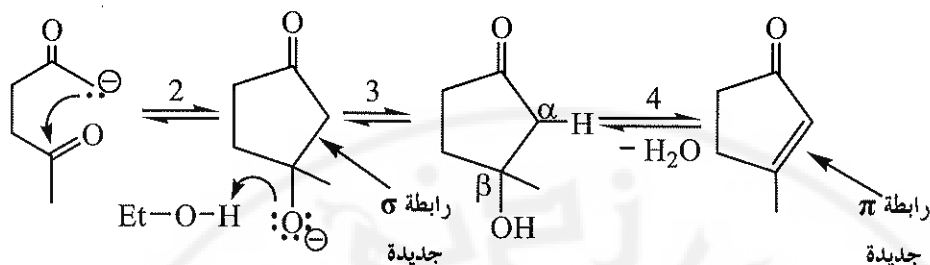
- آلية التفاعل: وتتضمن خطوتين:

1- الخطوة الأولى: تشكُّل أيون الإنولات:

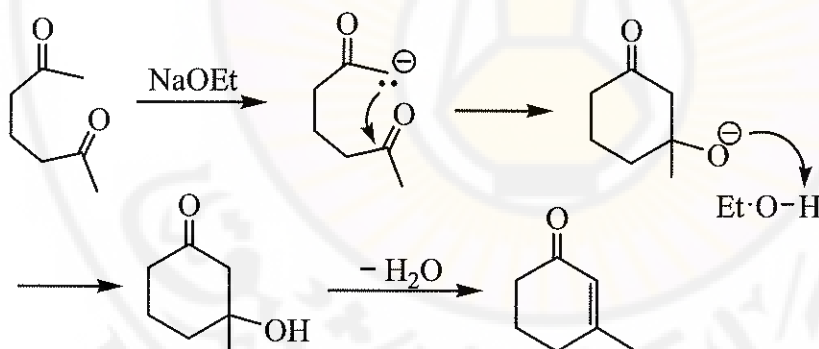
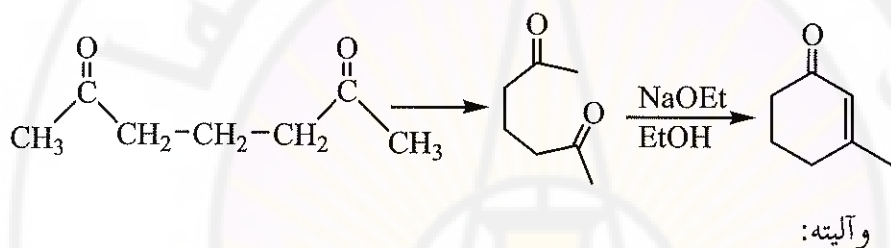


حيث يُؤدِّي نزع بروتون إلى تشكُّل نكليوفيل الإنولات.

2- الخطوة الثانية: يُهاجم نكليوفيل الإنولات زمرة الكربونيل الأخرى في الجزيء ذاته مشكلاً رابطةً جديدةً من نوع σ (C-C):

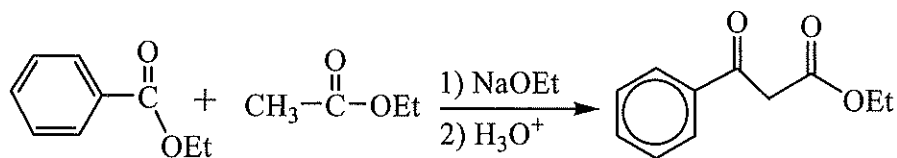


وبشكلٍ مماثلٍ تتشكّل حلقةٌ سداسيةٌ من تفاعل التكاثف الألدولي ضمن الجزيئي في المركّبات ثنائية الكربونيل:



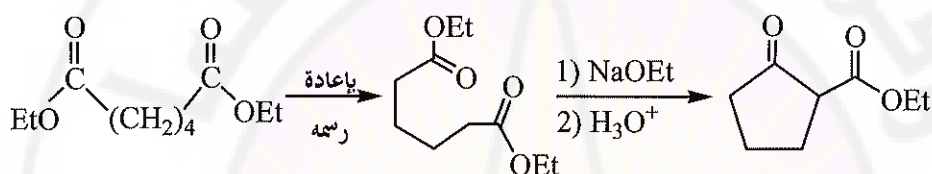
10-5- تكاثف كلايسن المتصالب

عندما يتمُّ تكاثف كلايسن بين مركّبات كربونيلية مختلفة يُدعى التفاعل تفاعل كلايسن المتصالب:

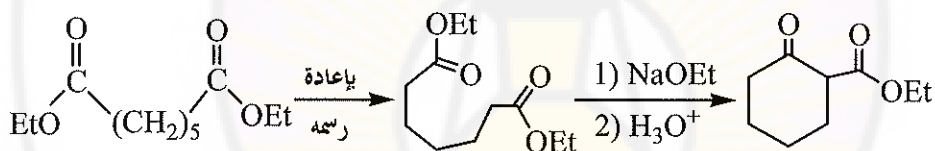


10-6- تفاعل ديكمان

وَتُعَدُّ تفاعل كلاتسن ضمن جزئتي لثنائي إستر من خمس أو ست ذرات كربون، تقوم أحد طرفي ثنائي الإستر بتكوين إنول هو عبارة عن نكليوفيل، بينما تشكل كربونيل الطرف الآخر الإلكتروليفيل، فيحصل تفاعل كلاتسن ضمن جزئتي تُدعى تفاعل ديكمان:

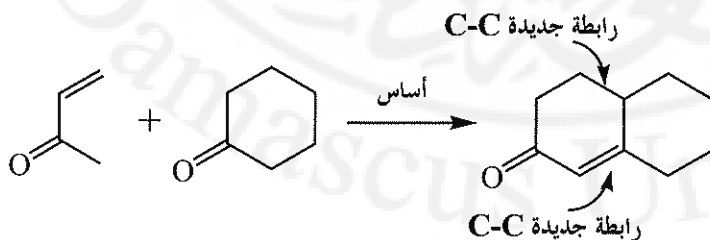


بينما مع المركب (1،7- ثنائي إستر) يحصل تفاعل ديكمان التالي:

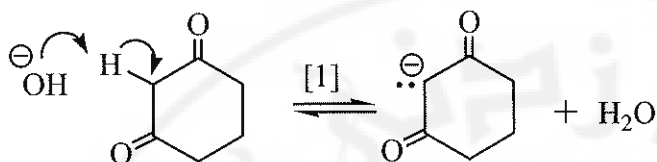


10-7- تفاعل تحلق روبنسون

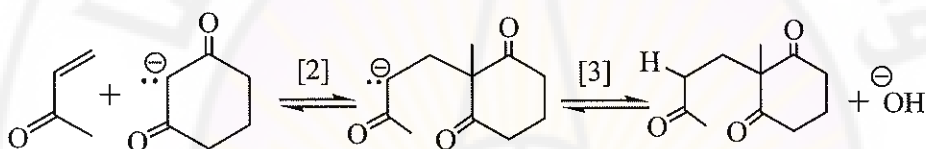
تؤدي تفاعل تشكل حلقة من تفاعل ميكائيل مع تفاعل الألدلة ضمن جزئية، وتتضمن التفاعل تشكل أتون الإنولات، ومن ذلك تشكل رابطة كربون-كربون. المادتان الأوليتان في تحلق روبنسون مركب كربونيل غير مُشبع من النمط- β,α وإنولات:



إن آلية تفاعل تحلق روبنسون تتألف من تفاعل ضم ميكائيل إلى مركب كربونيلي غير مشبع من النمط- β,α تُعطي مركباً 1،5- ثنائي كربونيل، تتبع ذلك تفاعل ألدلة ضمن جزئية حيث تتشكل حلقة سداسية. تتم في المرحلة الأولى نزع بروتون حمضي أساس، تقع البروتون بين زمري كربونيل، مع تشكل إنولات:



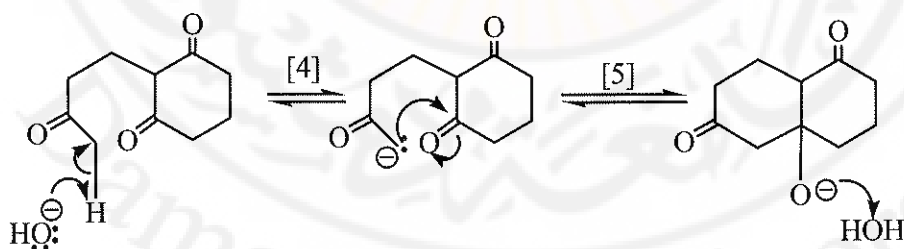
وفي المرحلة الثانية يجري ضم الإنولات إلى الرابطة الإيتيلينية في الموقع- β,α بالنسبة لزمرة كربونيل المركب الآخر:

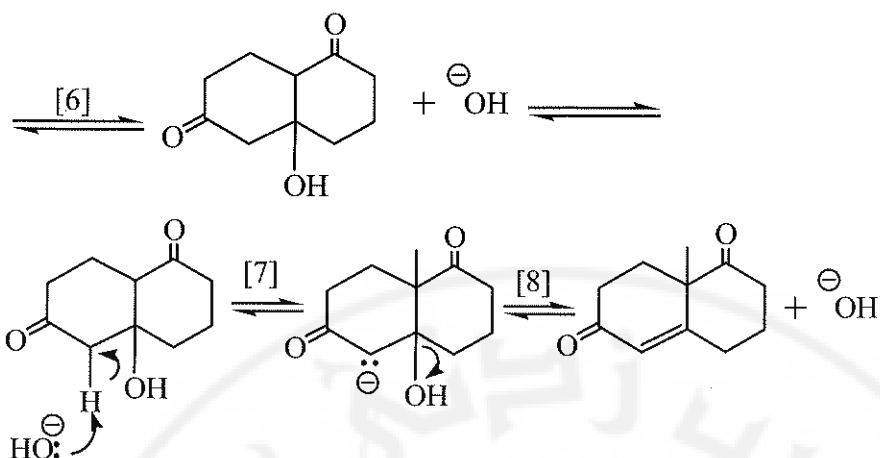


هجوم نكليوفيلي على الكربون β

في المرحلة السابقة تظهر من الشكل ثلاث خطوات من ضم ميكائيل، حيث تتشكل الرابطة (C-C) معطية مركباً (1،5- ثنائي كربونيل).

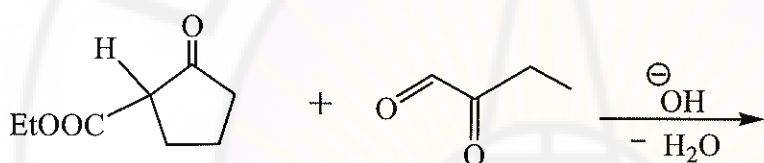
في المرحلة الثالثة تظهر آلية تفاعل ألدلة ضمن الجزئية متبوعة بتفاعل بلمهة على الحلقة:





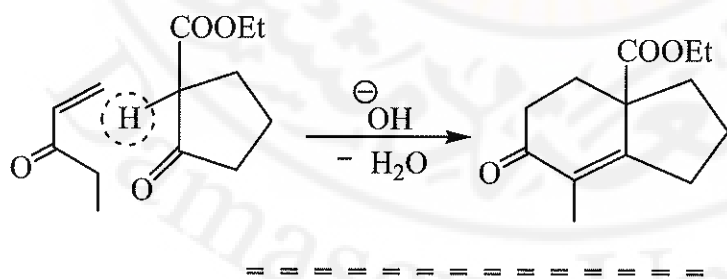
- مثال آخر على تفاعل تحلق روبنسون:

المواد الابتدائية هي التالية:



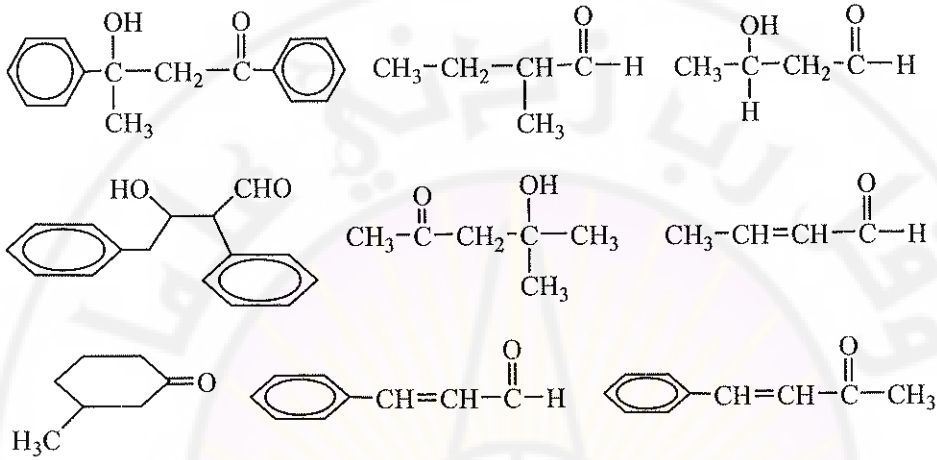
لإنجاز هذا التفاعل:

- 1- يُوضع المركب الكربونيلي الذي يحتوي على الرابطة الإيتيلية على يسار الصفحة.
- 2- يُحدد الهيدروجين الأكثر حموضة، ثم يُنزع بفعل أساس قوي، ويُوضع بجانبه المركب الأول.
- 3- ترسم الروابط الجديدة فتتشكل حلقة سداسية، وفق التالي:

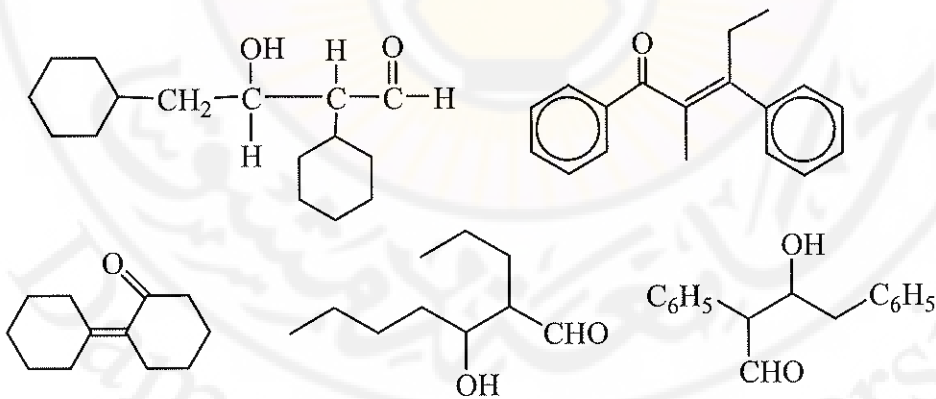


أسئلة وتمارين

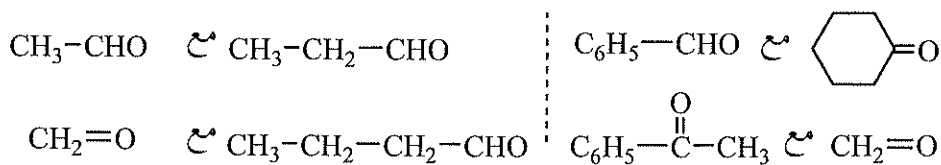
س10-1- سمِّ المركَّبات التالية:



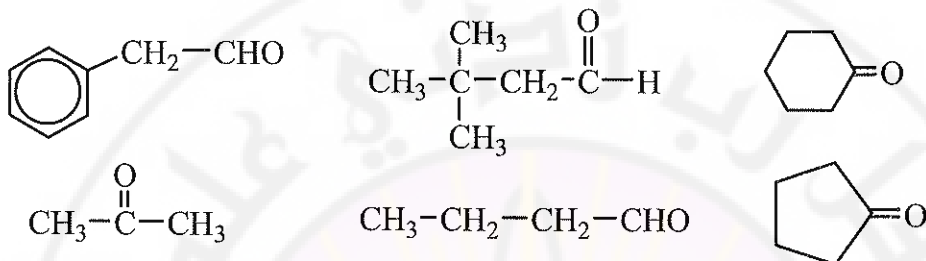
س10-2- ما هي المواد الأولية الضرورية لتحضير كلٍّ من هذه المركَّبات بتفاعل الألدلة:



س10-3- اكتب صيغ المنتجات المتشكلة من تفاعل الألدلة المتصالبة:

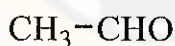


س10-4- اكتب صيغ المنتجات المتشكلة من تفاعل الألدلة:

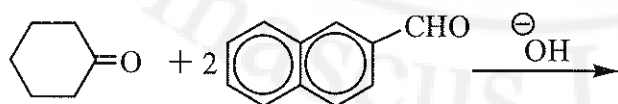
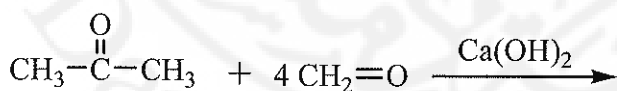


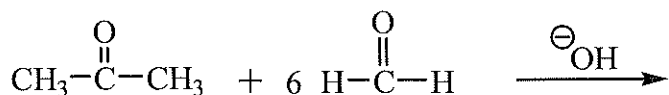
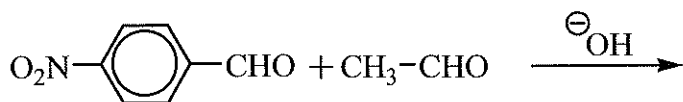
س10-5- اكتب صيغ المركبات التالية:

- 3- هيدروكسي البوتانال.
 - 4- هيدروكسي-4-مethyl البنتانول.
 - 4- هيدروكسي البوتانول-2.
 - 2- إيثيل-3-أكسو هكسانوات الإثيل.
 - 2- ميثيل-3-أكسو-3-فيل بروبانات المثيل.
- س10-6- اكتب تفاعل الألدلة مع تكرار التكاثف مرتين، ثم حذف جزئي ماء في كل مرة لمركب الأسيت ألدهيد مع نفسه:

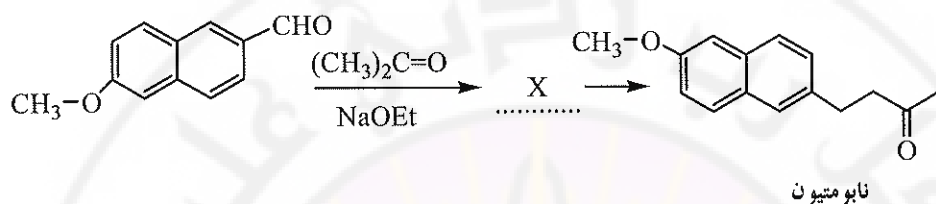


س10-7- اكتب صيغ المنتجات المتشكلة في تفاعل الألدلة المتصالبة مع تكرار التكاثف إذا لزم ذلك:

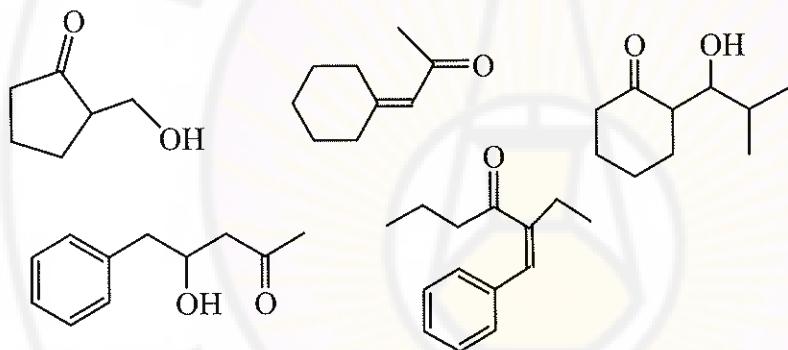




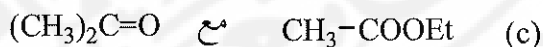
س 10-8- حدد طبيعة المنتج X في اصطناع المركب الدوائي المعروف (نابومتيون) المسكن للآلام:



س 10-9- ما هي المركبات الأولية الضرورية لتحضير المركبات التالية بتفاعل الألدلة:



س 10-10- ما هي منتجات تكاثف ثلاثين في كل من الأزواج التالية:



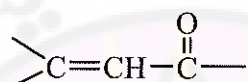
=====

الفصل الحادي عشر

المركبات الكربونية غير المشبعة

1-11- الألدهيدات والكيونات- α, β غير المشبعة

هي مركبات تحتوي على زمرة كربونيل وزمرة إيتينية في الموقع- α, β :



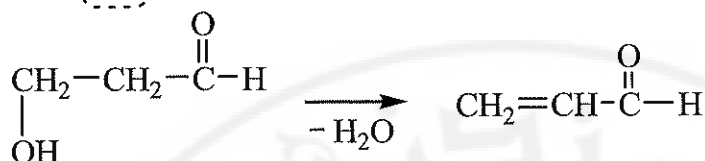
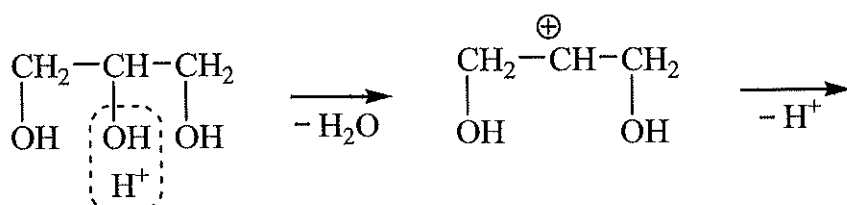
1-1-11- التسمية

تُدعى هذه المركبات بأسماء شائعة:

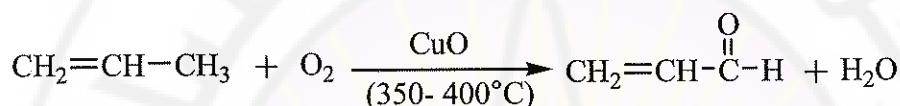
أكرولين	$\begin{array}{c} H \\ \\ >C=CH-C(=O)-H \\ \\ H \end{array}$	البرونال
ألدريد الكروتون	$CH_3-CH=CH-C(=O)-H$	البوتن-2- أل
ألدريد السينام	$C_6H_5-CH=CH-C(=O)-H$	3- فنيال البرونال
شالكون	$C_6H_5-CH=CH-C(=O)-C_6H_5$	

1-1-2- طرائق التحضير

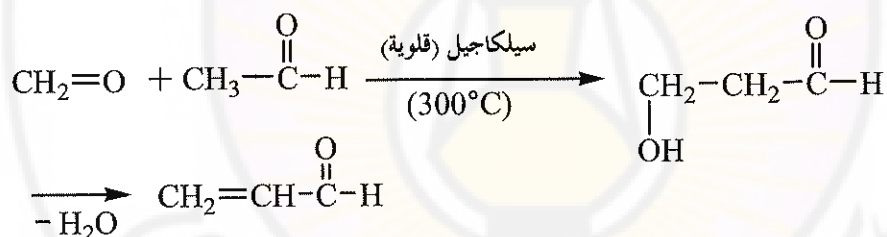
الطريقة الأكثر شيوعاً في تحضير الأكرولين هي نزع جزيء الماء من الغليسول، والتي تُنجز بتسخين الغليسول حتى الدرجة 200°C- بوجود كبريتات الصوديوم الحامضية:



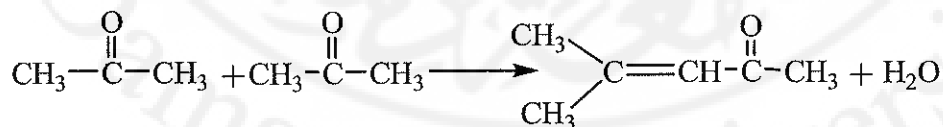
طرائق أخرى تقوم على أكسدة البروبيلين بـ O_2 وبحضور وسيطٍ من CuO عند درجات حرارة مرتفعة $350-400^\circ\text{C}$:



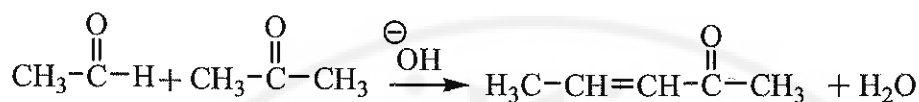
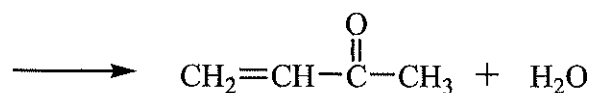
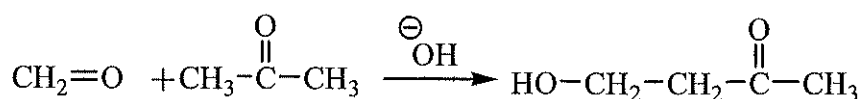
أو بالتكاثف الألدولي للفورم ألدهيد مع الأسيت ألدهيد على السيلكاجيل (القلوية) مع التسخين إلى 300°C :



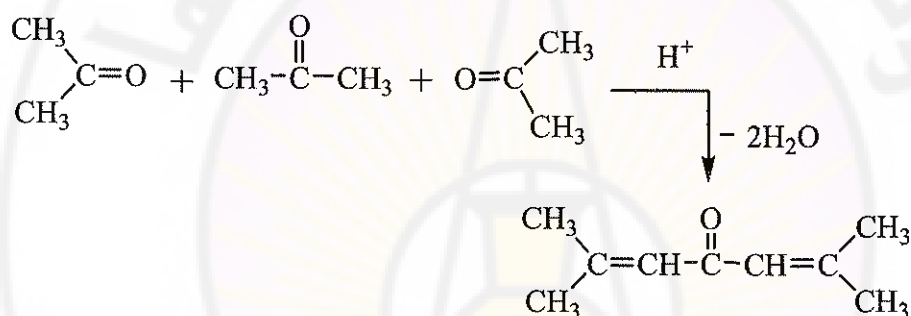
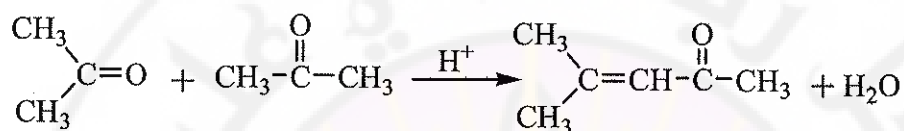
كما تُحضّر أقران الأكرولين من التكاثف الألدولي أو الكيتولي:



أو بإجراء تكاثف مختلط بين ألدهيد وكيتون بحضور وسيط قلوي:



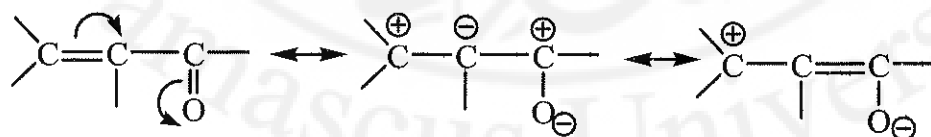
عند إجراء الكتيلة يستحسن استخدام حمض الكبريت:



فورون

3-1-11- الخصائص الكيميائية

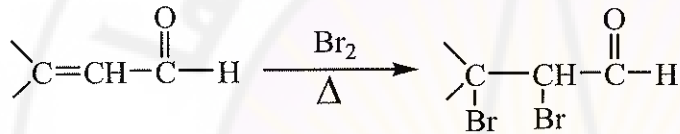
تُبدى الألدهيدات والكي-tonات غير المشبعة خصائص الرابطة المزدوجة، بالإضافة إلى خصائص زمرة الكربونيل، إلا أن الترافق بين الرابطة المزدوجة وزمرة الكربونيل يكسبها بعض التفاعلات الخاصة:



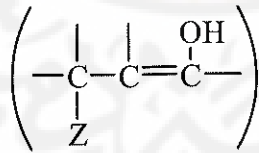
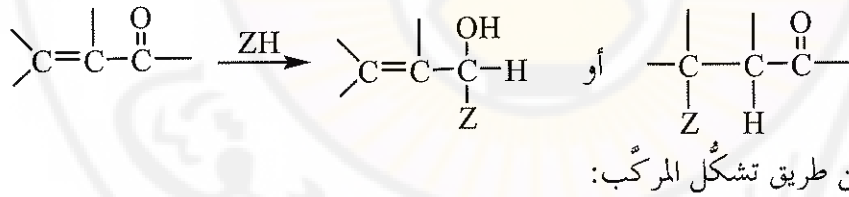
كما هي الحال في تفاعلات الضمّ حيث بالإمكان ضمّ الماء والغول والأمين...،
وفق التفاعل التالي:



يُعرف هذا النوع من تفاعلات الضمّ بتفاعلات الضمّ النكليوفيلي إلى مركّبات إيتيلنية مترافقة، وذلك عندما يكون هناك ترافقٌ بين زمرةٍ كربونيلية وزمرةٍ إيتيلنية، حيث تتصرف وكأنّها كيانٌ واحدٌ. إنّ تفاعلات الضمّ الإلكتروليفية إلى هذه المركّبات بطيئةٌ جداً بحيث لا تتمُّ إلاّ في درجات حرارةٍ مرتفعةٍ وببطءٍ شديدٍ، كضمّ البروم:

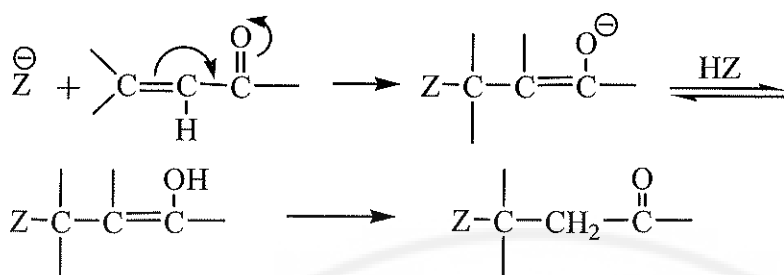


على النقيض من ذلك فإنّ الضمّ النكليوفيلي يكون أكثر سهولةً مع هذه المركّبات، فالنكليوفيل Z يهاجم الجُملة الكربونيلية-β,α غير المشبعة، فإمّا أن يرتبط مع زمرة الكربونيل، أو ينضمّ إلى الرابطة المزدوجة المترافقة:

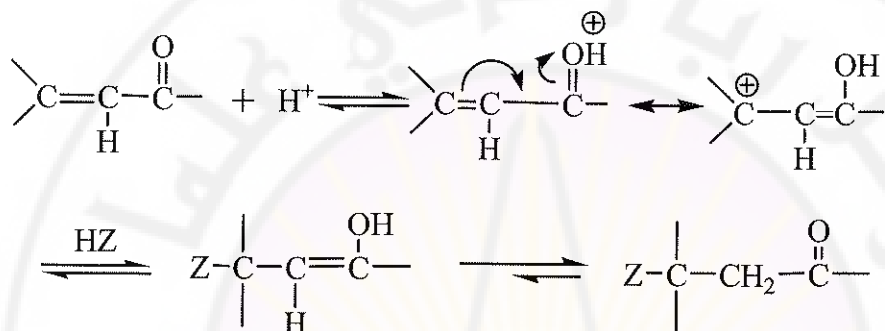


- ضمّ HZ في وسطٍ أساسيٍّ:

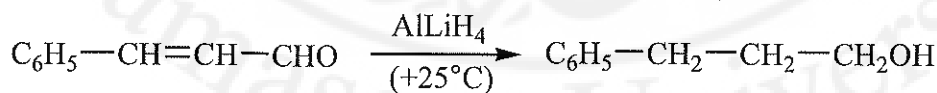
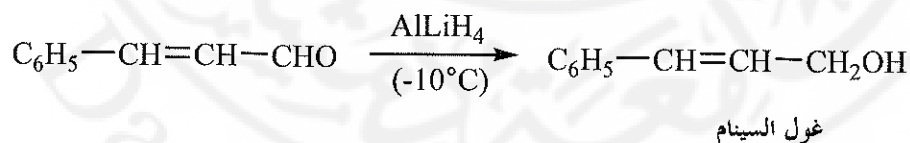




- ضم HZ في وسط حمضي:

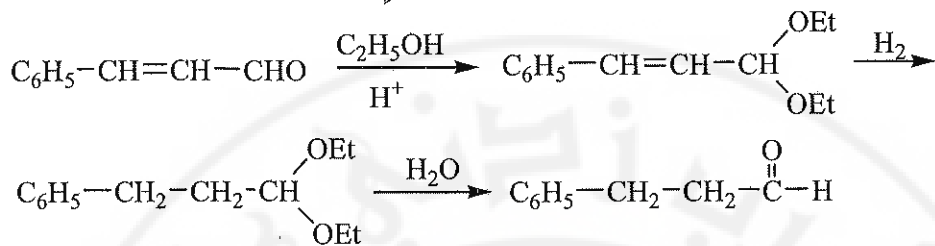


- الإرجاع: يسمح هيدريد الليثيوم والألمنيوم بإرجاع زمرة الكربونيل أو الزمرتين معاً وفق شروط التفاعل:



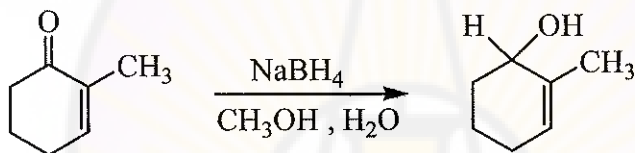
3- فنييل البرونانول-1

يمكن حماية زمرة الكربونيل عند الرغبة بإرجاع الزمر الإيتيلينية دون المساس بزمرة الكربونيل، بتحويل الكربونيل إلى أسيثال وذلك بمعالجة المركب الذي يحوي الزمرة الألدهيدية والرابطة المزدوجة بالغول في وسط حمضي:

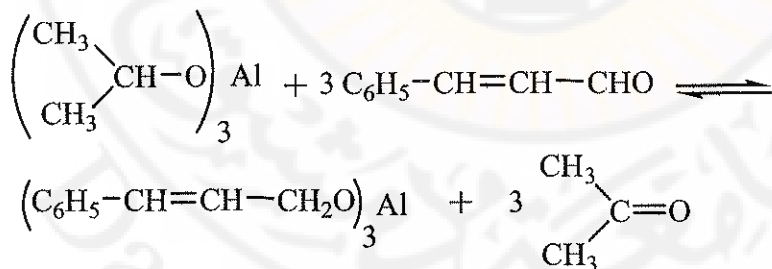


3- فنيال البرونال

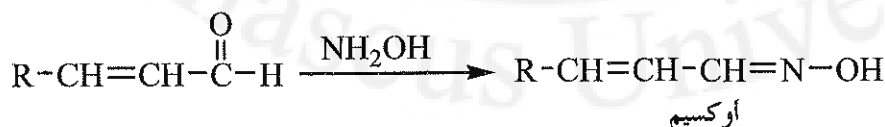
بالإمكان إرجاع زمرة الكربونيل بشكل إنتقائي باستخدام:
أ) إما هيدريد البور والصوديوم الذي لا يؤثر في الرابطة المزدوجة:

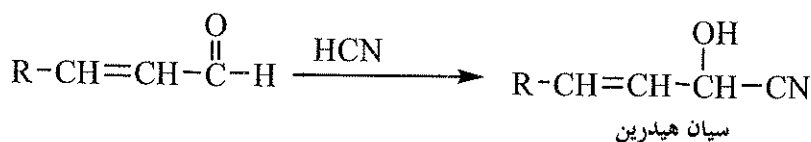


ب) أو إيزوبروبيلات الألمنيوم (طريقة مرفاين برونديروف- فيلري)، حيث ينشأ توازن أكسدة وإرجاع مع أكسدة الغول إيزوبروبيلي إلى بروبانون وإرجاع الألدريد إلى غول (الذي يوجد على شكل غولات الألمنيوم):



- تفاعلات زمرة الكربونيل:



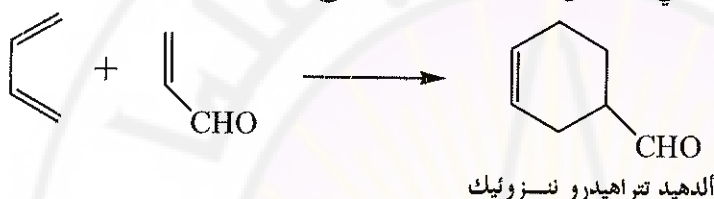


- تفاعلات الرابطة المزدوجة: تضم الرابطة المزدوجة الهالوجينات وهالوجين

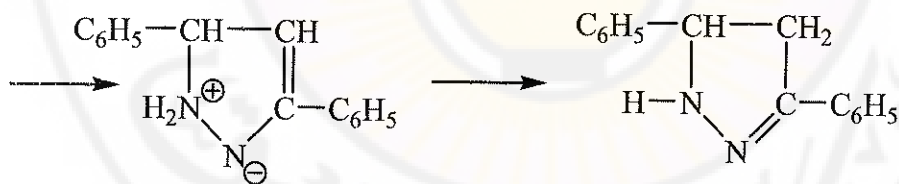
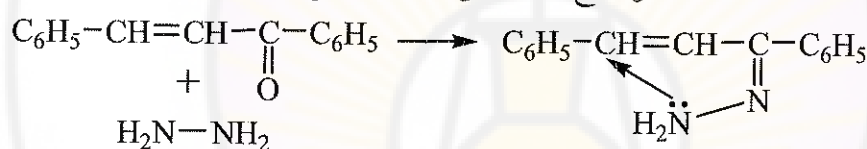
الهيدروجين:



- الاصطناع الدييني: يتفاعل ألدهيد الأكرولين مع البوتادين-1،3:



عند تكاثف الشالكون مع الهيدرازين يحدث تفاعل تحلق:



5,3-ثنائي فليل نيرازولين

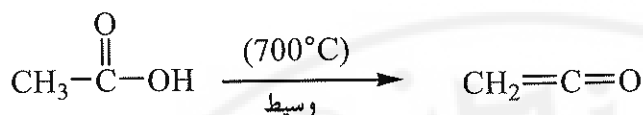
11-2-الكيتين

11-2-1-تعريف

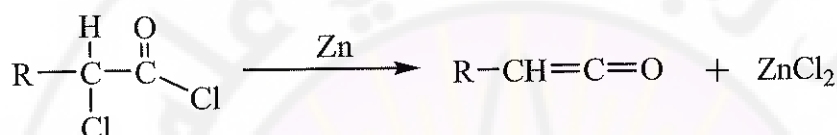
يحتوي الكيتين زمرة كربونيل مرتبطة برابطة مزدوجة ويملك هذا المركب فعالية خاصة.

11-2-2- طرائق التحضير

يتم الحصول على الحد الأول الذي هو الكيتين بنزع جزيء ماء من حمض الخل بمحضور وسيط من أملاح الألمنيوم عند الدرجة C700:-

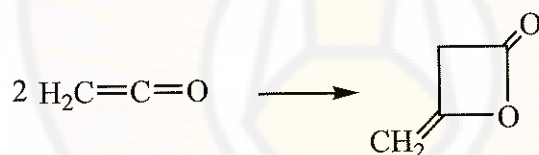


أما الأقران الأخرى فتحضر بنزع ذرتي هالوجن بفعل الزنك:

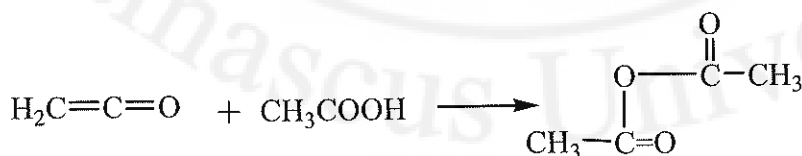
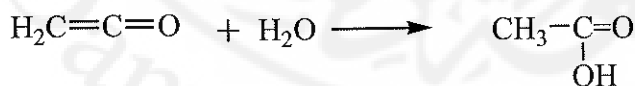
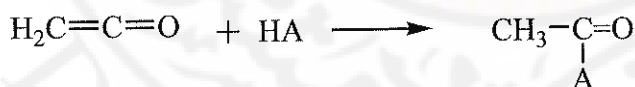


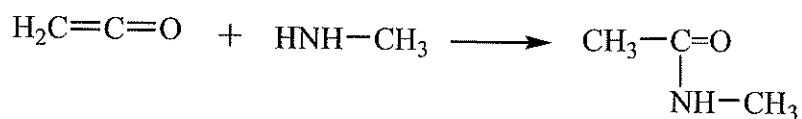
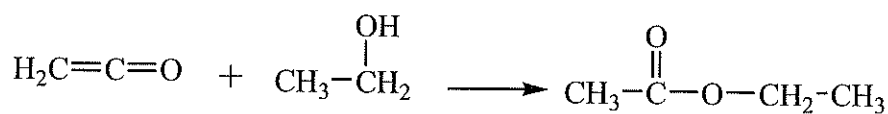
11-2-3- الخصائص الكيميائية

تتصف هذه المركبات بأنها طيارة، غير ثابتة، تميل للبلورة وتتحول إلى ديمر يملك فعالية كبيرة:



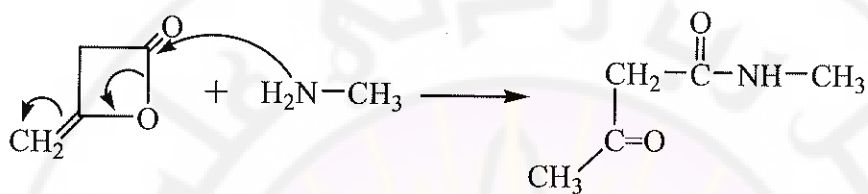
يُعد الكيتين وسيط أستلة، حيث يضم الكثير من المركبات التي من النمط HA إلى الرابطة المزدوجة:





بمقدور ديمر الكيتين إدخال مجموعة أسيتو أستيل على المركبات التي هي من

النمط HA:



=====



الفصل الثاني عشر

الوظيفة الكربوكسيلية + وظائف أخرى

12-1- الحموض ثنائية الكربوكسيل

12-1-1- التسمية

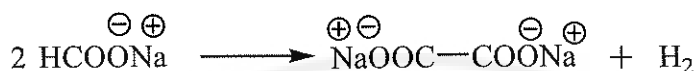
تُعرَّفُ الحموض الكربوكسيلية الثنائية بأسمائها الشائعة، بالإضافة إلى طريقة IUPAC التي تقوم على إضافة النهاية دي أويك في نهاية اسم الحمض:

الاسم الشائع	الصيغة	الاسم بطريقة IUPAC
حمض الأكساليك	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	حمض الإتان ديويك
حمض المالونيك	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	حمض البروبان ديويك
حمض السوكسينيك	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	حمض البوتان ديويك
حمض المالكريك	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	حمض البوتن-2- ديويك المقرون
حمض الأديبيك	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	حمض الهكسان ديويك
حمض هيدروكسي مالونيك	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	حمض 2-هيدروكسي البروبان ديويك
حمض الطرطريك	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	حمض 2،3- ثنائي هيدروكسي البوتان ديويك
حمض هيدروكسي السوكسينيك	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	حمض 2-هيدروكسي البوتان ديويك

12-1-2- طرائق التحضير مخبرياً

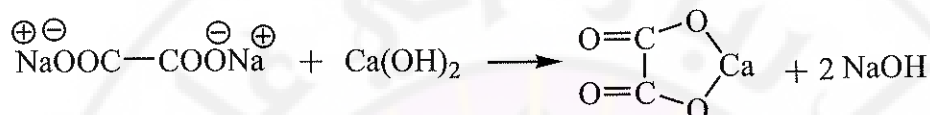
1- حمض الأكساليك (حمض الحماض): يُحضّر حمض الإتان ديويك بتسخين

متانوات الصوديوم حتى الدرجة 400°C، فنحصل على إتان ديوات ثنائية الصوديوم:

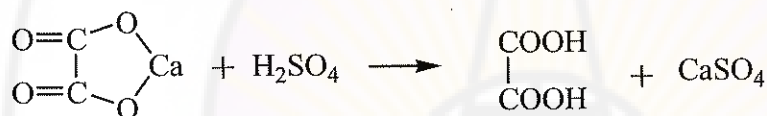


إتان ديوات ثنائية الصوديوم

يُعالج الناتج بهيدروكسيد الكالسيوم للحصول على أكسالات الكالسيوم:

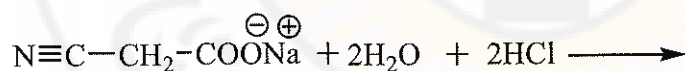


ثم يُعالج المركب الناتج بكمية مكافئة من حمض الكبريت الممدد، فيتحرر الحمض الثنائي:



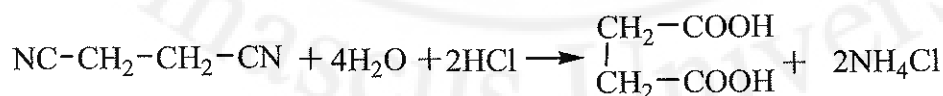
2- حمض بروبان ديويك: يُحضّر بمعالجة سيانيد الصوديوم بأملاح الصوديوم

لحمض كلور الإتانويك، ثم يتبع ذلك تفاعل حلمهة التريل المتشكل:



3- حمض البوتان ديويك: ويُحضّر بتفاعل 1،2- ثنائي بروم الإتان وسيانيد

الصوديوم:

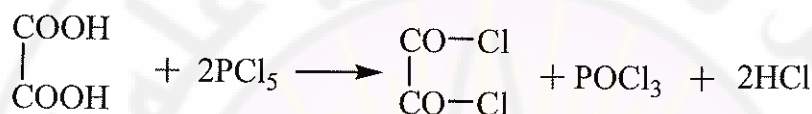


12-1-3- الخصائص الكيميائية

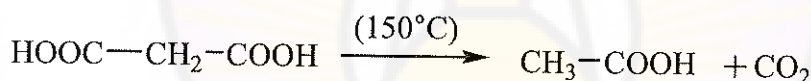
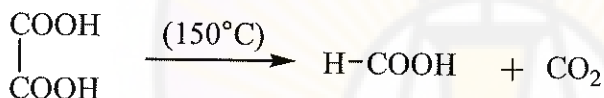
تسلك الحموض ثنائية الكربوكسيل سلوك الحموض الأحادية، فهي تتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم معطية أملاحاً:



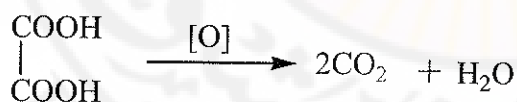
وتتشكّل مع خماسي كلور الفسفور كلوريدات الحموض الكربوكسيلية:



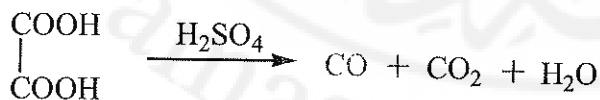
إلا أنّ ثنائيات الحموض تتمتع بتفاعلات مميزة، حيث يؤدي تسخين حمض الأكساليك أو المالتيك إلى فقدان جزئي CO_2 :



- يتّصف حمض الأكساليك بخصائص إرجاعية، فيتأكسد بسرعة مع KMnO_4 إلى CO_2 و H_2O ، وفق التفاعل التالي:

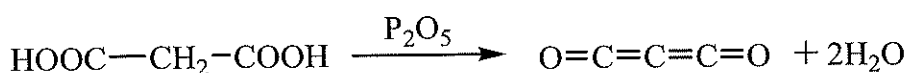


كما يُعطي مع حمض الكبريت التفاعل الآتي:

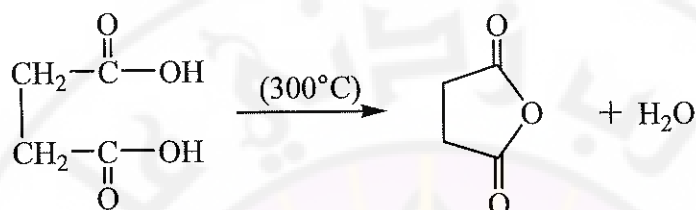


- عند تجريد حمض البروبان ديويك من مائه يتشكّل ثلاثي كربون ثنائي

أكسيد:

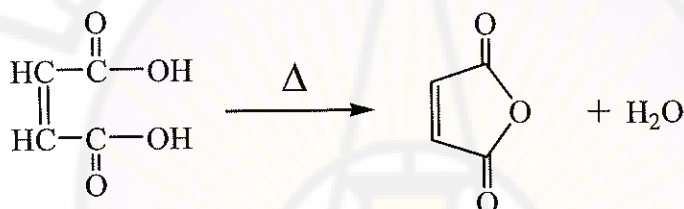


- بلا ماء الحموض ثنائية الكربوكسيل: يُؤدّي تسخين الحموض ثنائية الكربوكسيل التي تحمل عدداً مناسباً من ذرات الكربون إلى تشكُّل حلقات خماسية أو سداسية من بلا ماء الحموض:



حمض السوكسينيك

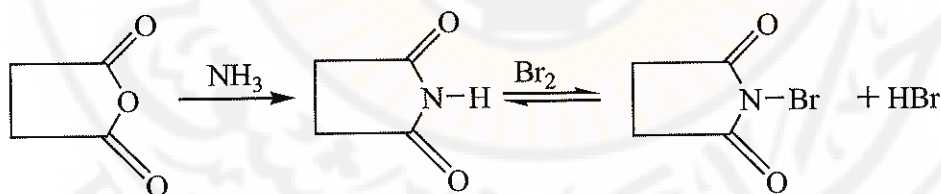
بلا ماء السوكسينيك



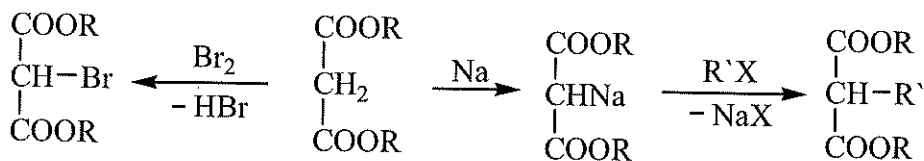
حمض المالكيك

بلا ماء المالكيك

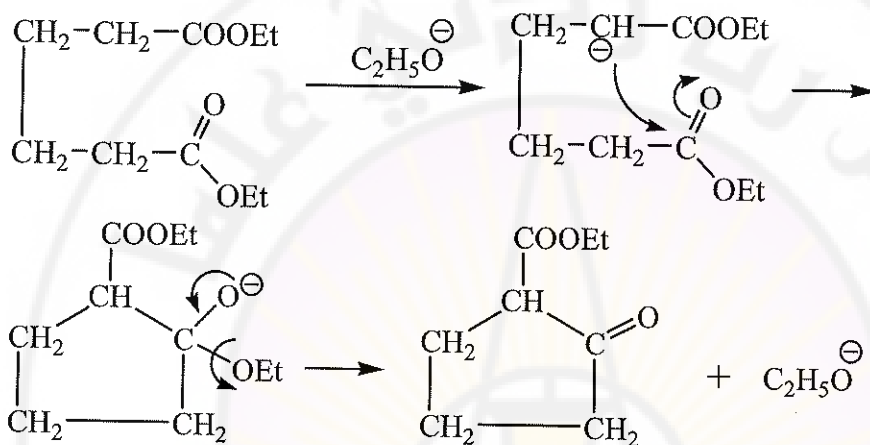
وعند معالجة بلا ماء السوكسينيك بالنشادر، فإنه يُعطي سوكسينيميد الذي يُستعمل لتحضير N-بروم السوكسينيميد (وسيط بروم):



- ألكلة حمض المالكيك: تقع زمرة المتيلين بين زمرتي كربوكسيل، مما يمنح ذرتي الهيدروجين خصائص حمضية واضحة، بحيث يمكن أن يحلّ محلّها ذرة بروم أو ذرة صوديوم (حيث يجري التفاعل بشرط أن يكون الحمض على شكل إستر لتجنب حدوث فقدان زمرة CO_2):



- تكاثف ديكمان: تعاني الإسترات في وسط قلوي تفاعلاً من نط كلايسن عبر تكاثف ضمن جزئي يدعى تكاثف ديكمان، يسمح هذا التفاعل بالحصول بسهولة على كيتون حلقي خماسي أو سداسي:

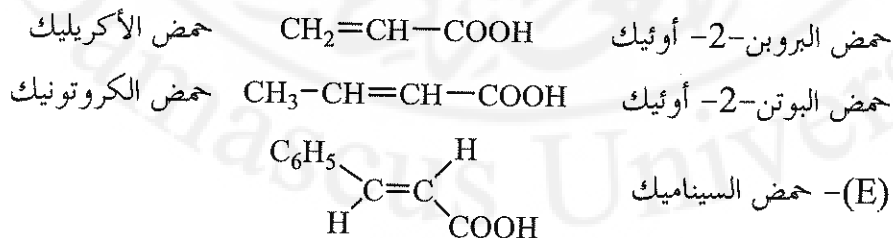


12-2- الحموض الكربوكسيلية - β,α - إيتيلينية

تحتوي جزيئاتها على رابطة مزدوجة إيتيلينية بالموقع - β,α - بالنسبة لزمرة الكربوكسيل.

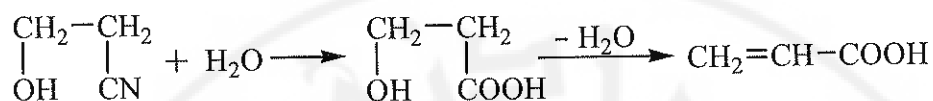
12-2-1- التسمية

يُشار لها بالاسم حمض متبوع بالفحم الإيتيليني الذي يملك عدد ذرات الكربون نفسه وبالإضافة أوئيك (oic):

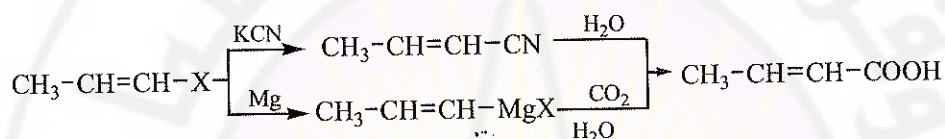


12-2-2- طرائق التحضير

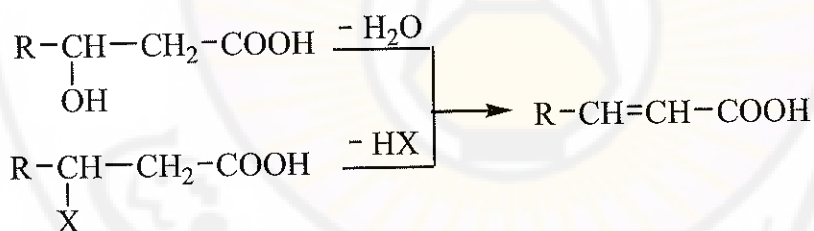
يُحضَّر حمض الأكريليك بالحلقة الحمضية لسيان هيدرين الإثيلين ثم نزع الماء من منتج الحلقة، ويُحضَّر سيان الهيدرين بدوره من أكسيد الإثيلين وسيان الهيدروجين:



كما تُحضَّر الحموض الكربوكسيلية الإثيلينية من المشتقات الهالوجينية الإثيلينية عن طريق المركبات العضوية المعدنية والنتريلات:



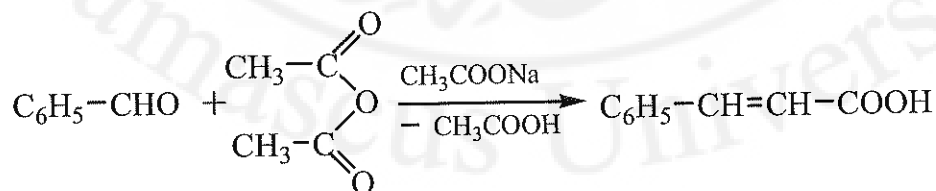
كما تُحضَّر بتشكيل رابطة مزدوجة من حمض غولي أو هالوجيني- تعطي الحموض الكربوكسيلية الغولية أو الهالوجينية- باللمهة أو بنزع هالوجين الهيدروجين حمضاً إثيلينياً:



طرائق أخرى:

يُحضَّر حمض السيناميك بتفاعل بركن (Perkin) بين البنزالدهيد وبلا ماء

الخل:



12-2-3- الخصائص الفيزيائية

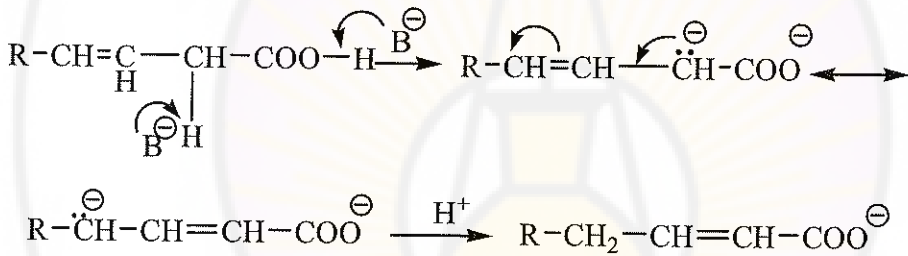
الأقران الأعلى من C₄ تعطي مماكبات trans - cis أو E/Z، حيث إن الماكبات trans يُظهر درجات انصهار وجليان أعلى وهو أكثر استقراراً.

12-2-4- الخصائص الكيميائية

تُبدى هذه المركبات خصائص الزمرتين الوظيفيتين الإيتيلينية والكربوكسيلية بالإضافة إلى خاصيات مميزة:

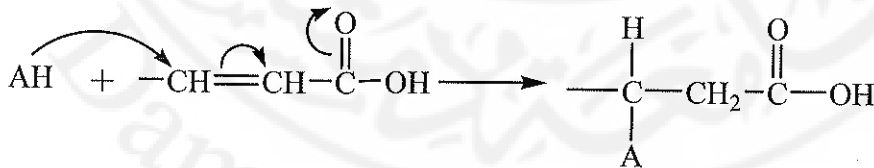
12-2-4-1- الحموضة: إن وجود زمرة إيتيلينية في الموضع β, α بالنسبة لزمرة الكربوكسيل يزيد من الحموضة.

12-2-4-2- هجرة الرابطة المزدوجة: تصبح هذه المركبات في المحاليل القلوية القوية والحمضية β, α - إيتيلينية بعد أن كانت γ, β :



12-2-4-3- تفاعلات الضم إلى الرابطة المزدوجة:

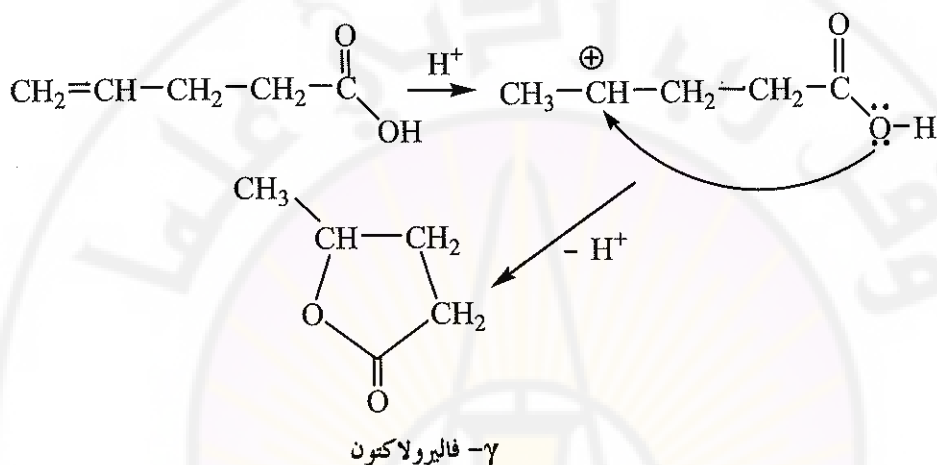
الفعل الساحب لزمرة الكربوكسيل في الموضع β, α يجعل تفاعلات الضم الإلكتروليفية صعبة. إنما يسمح بتفاعلات الضم النكليوفيلية:



يُستخدم هذا النمط من التفاعلات بشكل خاص مع حمض الأكريليك ومشتقاته (الإسترات والنتريلات وغيرها) الذي يسمح بضم العديد من النكليوفيلات (الماء

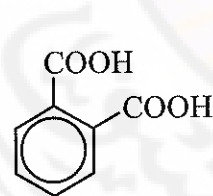
والأغوال والأمينات)، ($\text{RNH}_2, \text{ROH}, \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}$) (تفاعل ميكايل Michael)،
يُمكن بسهولة بلمرة المشتقات الأكريلية التي تُعطي مواد بلاستيكية مختلفة.

12-4-2-4- تشكّل اللاكتون: تُشكّل الحموض غير المشبعة - γ ، δ وكذلك غير المشبعة - δ ، ϵ لآكتونات في وسط حمضي من حمض الكبريت، بترتنة الرابطة المزدوجة والتعلق:

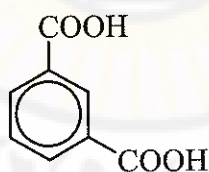


12-3-3- الحموض ثنائية الكربوكسيل العطرية

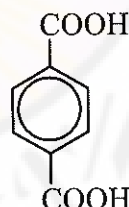
هناك ثلاثة حموض ثنائية الكربوكسيل معروفة مشتقة من البنزن:



حمض الفثاليك



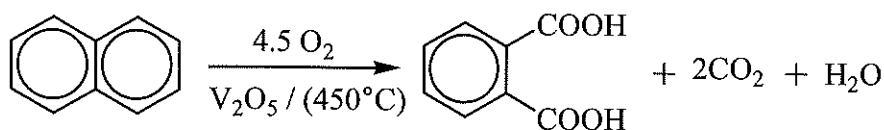
حمض إيزوفثاليك



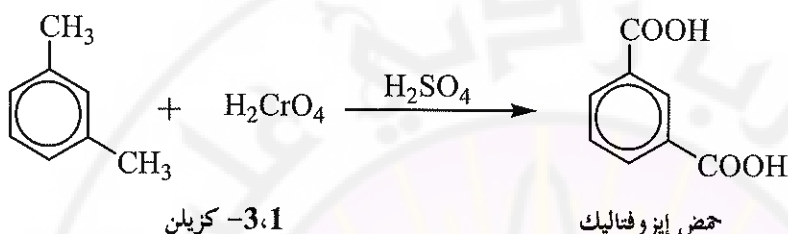
حمض ترفتاليك

12-3-1- طرائق التحضير

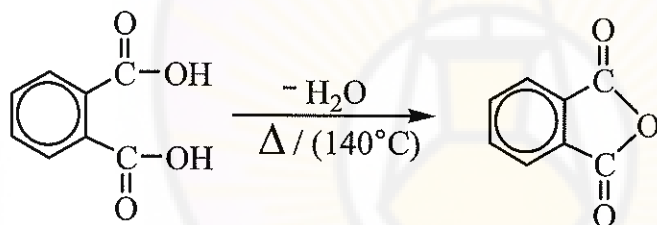
تؤدي أكسدة النفتالين بالهواء بحضور V_2O_5 وعند الدرجة 450°C إلى تشكّل حمض الفثاليك:



كما تُؤدِّي أكسدة السلاسل الجانبية لمشتقات البنزن (ضروب الكزيلن) بالمؤكسدات القوية في وسطٍ من حمض الكبريت إلى تشكُّل (1،2 أو 1،3 أو 1،4) ثنائي كربوكسيل البنزن:

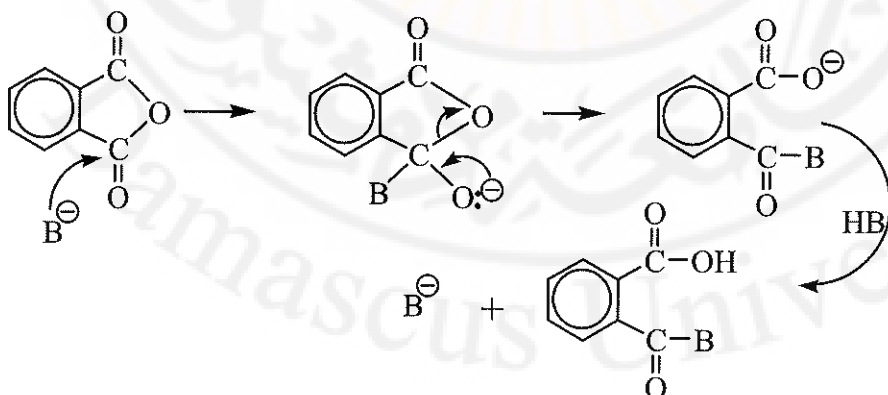


عند تسخين حمض الفتاليك فإنه يتبلمه معطياً بلاماء فتاليك، مما يميزه من المماكين ميتا وبارا:

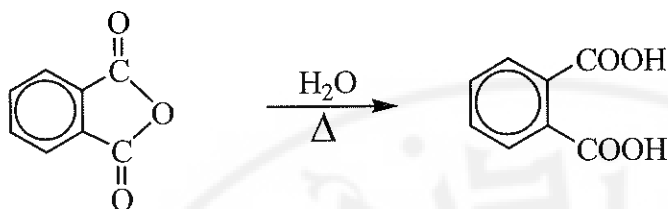


12-3-2- الخصائص الكيميائية لبلاماء الحمض

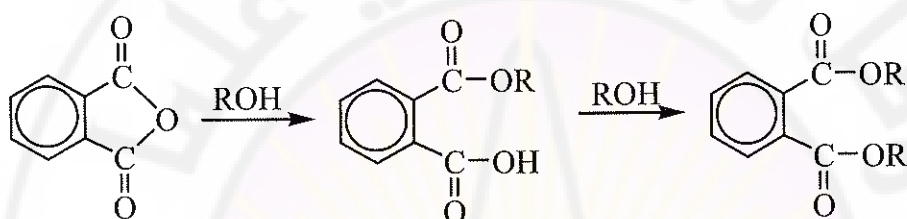
(أ) هجوم الكواشف النكليوفيلية على زمرة الكربونيل:



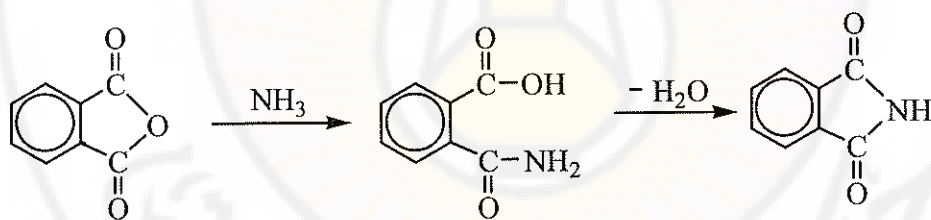
حيث إن B يمكن أن تكون: NH-R , OR , OH
فالماء يُعطي عند التسخين إلى درجة الغليان:



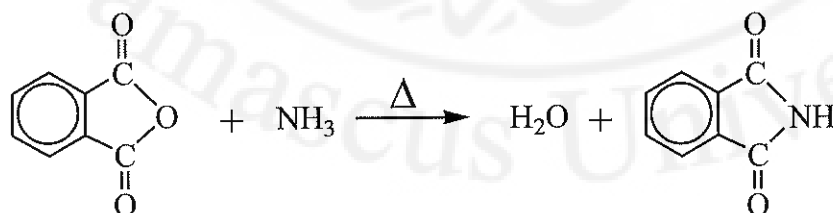
بينما تُعطي الأغوال إسترات أحادية وثنائية بحضور زيادة من الغول:



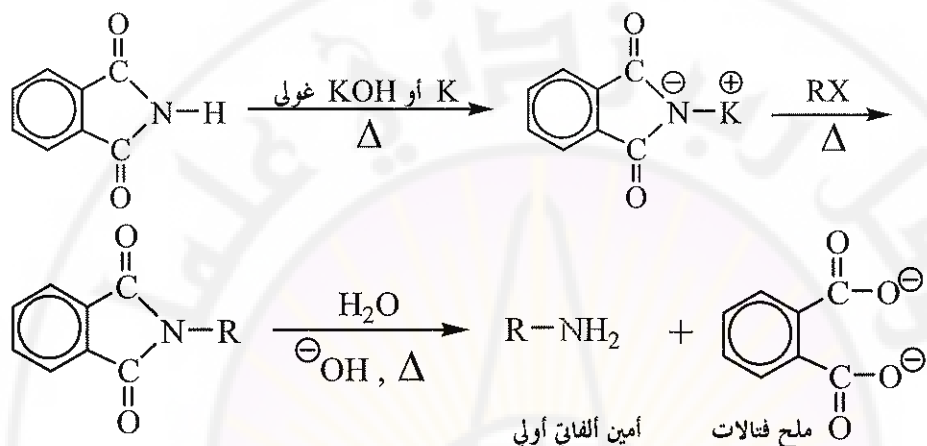
ويتفاعل بلاماء الفثاليك على الساخن مع النشادر حيث يجري تفاعلٌ تبادليٌّ
يتبعه تفاعلٌ بلمهةٌ معطياً فتاليميد:



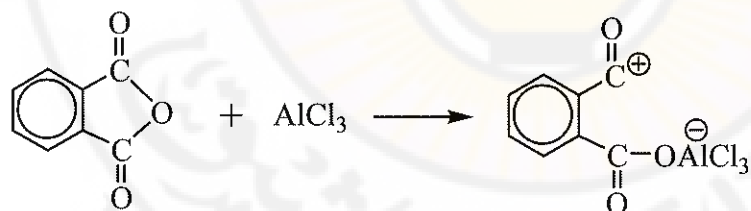
يملك الفتاليميد هيدروجن زلوقاً قابلاً للاستبدال بمعدنٍ وثمَّ ألكلة المركَّب.
يُستفاد من هذه الخاصية في الاصطناع العضوي للأمينات الأولية الألفاتية (طريقة غابرييل):



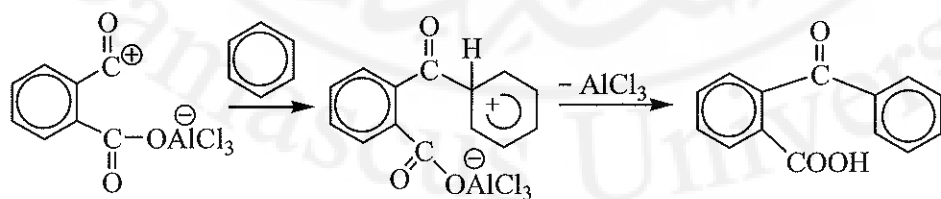
يُلاحظ وجود هيدروجين مرتبط بالآزوت، هذا الآزوت يقع بين زميرتين
ساحبتين (زمرتي أسيل)، لذا فإن الهيدروجين المرتبط بالآزوت يملك خصائص حمضية،
فيمكن تحويله بسهولة إلى ملح بوتاسيوم بالمعالجة بأساس غولي مثل KOH أو بالمعالجة
بالبوتاسيوم المعدني، ثم يعالج الملح بهالوجن ألكيل ويتشكّل N-إميد مستبدل، الذي
يُمكن أن يتحلّمه يُعطي أمين ألفائي أولي:



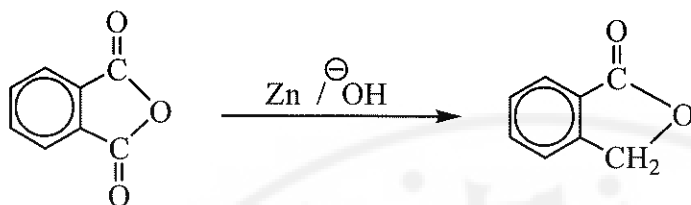
ب) السلوك الإلكتروني لبلاماء الحمض: يمكن لبلاماء الفتاليك أن يسلك
سلوك إلكتروفيل بحضور بعض الحفّازات الحمضية، حيث يتشكّل أيون كربونيوم قادر
على إحداث استبدال إلكتروفيلي على الحلقة العطرية، كما في الأمثلة التالية:



يهاجم أيون الكربونيوم حلقة البنزن يُعطي حمض -O- بنزوييل البنزويك:



ت) تفاعل الإرجاع الجزئي: تُؤدّي ذلك إلى تشكّل لاكتون فتاليد بفعل Zn بحضور الصود:



12-4-4- الحموض الهيدروكسيلية

12-4-1- تعريف

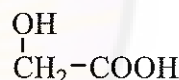
هي مركّبات تملك زمرة كربوكسيلية وزمرة هيدروكسيلية تقع في المواقع α أو β أو γ أو δ .

12-4-2- التسمية

وفق هذه الطريقة نضيف السابقة هيدروكسي إلى الحمض الكربوكسيلي، حيث تأخذ الزمرة الكربوكسيلية الرقم 1، بالإضافة إلى أن هناك أسماء شائعة:

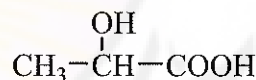
حمض هيدروكسي الخل
(حمض الغليكوليك)

حمض هيدروكسي الإتانويك



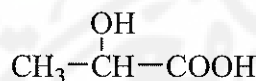
حمض اللبن

حمض-2- هيدروكسي البربانويك

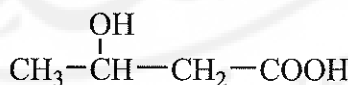


ويُشار في كثيرٍ من الأحيان إلى موقع زمرة الهيدروكسيل بالنسبة لزمرة الكربوكسيل بأحرف يونانية:

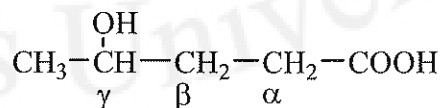
حمض α - هيدروكسي البروبيونيك



حمض β - هيدروكسي البوتيريك

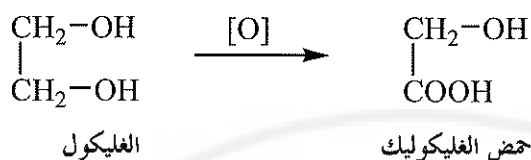


حمض γ - هيدروكسي الفاليريك

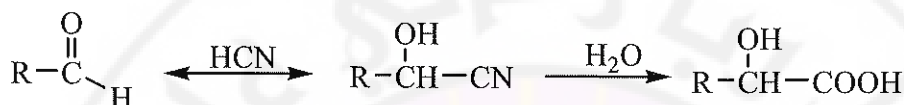


12-4-3- طرق التحضير

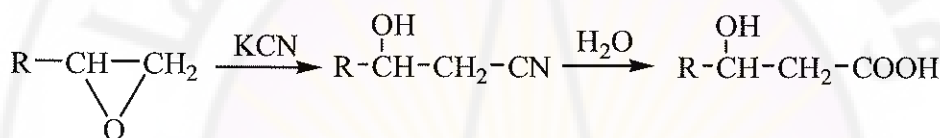
أ) الأكسدة النوعية للغليكول:



ب) حلقة نتريلات α -هيدروكسي:



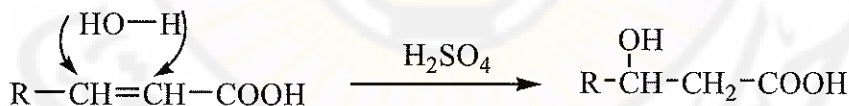
ت) من الإيبوكسيدات: يعطي β -هيدروكسي:



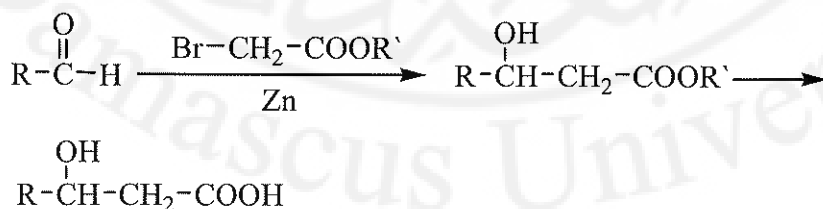
ث) انطلاقاً من α -هالوجن الحموض:



ج) بإمالة الحموض الإيتيلينية: يعطي β -هيدروكسي:



ح) تفاعل ريفورماتسكي: يؤدي هذا التفاعل إلى تحويل الكربونيل إلى إستر هيدروكسيلي، يتحلل إلى حمض غولي:

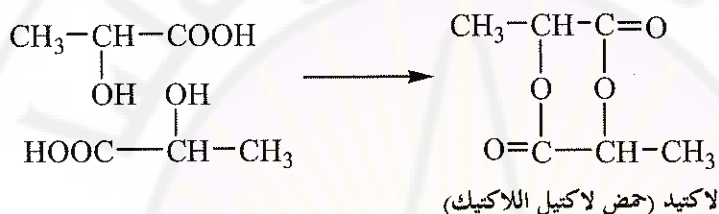


12-4-4- الخصائص الكيميائية

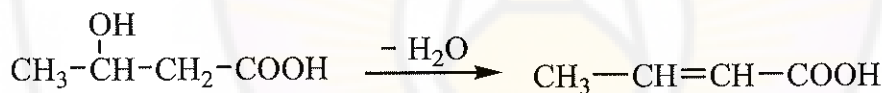
تُبدى الحموض الهيدروكسيلية خصائص كلٍّ من الوظيفتين، وتتنوع الوظائف بحسب الموقع النسبي للزمرتين.

12-4-4-1- الحموض- α - غولية: تُعدُّ زمرة الهيدروكسيل زمرةً ساحبةً، فإذا وقعت في الموقع α من الكربوكسيل أدى إلى زيادة في حموضة الكربوكسيل.

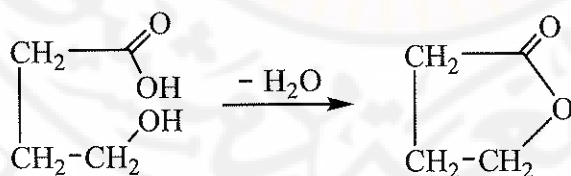
12-4-4-2- تشكل اللاكتيد: تُؤدِّي الأسترة المضاعفة بين جزيئين α إلى إستر حلقي وفق التفاعل التالي:



12-4-4-3- الحموض- β - غولية: تتميز الحموض β - الهيدروكسيلية بأنها تفقد جزيء ماء بسهولة معطية حمضاً إيتيليني:



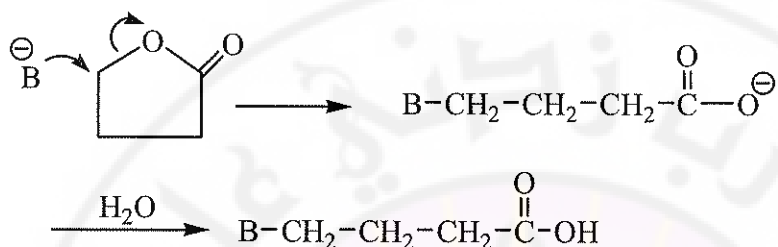
12-4-4-4- تشكل اللاكتونات: يمكن للحموض γ - هيدروكسيلية و δ - هيدروكسيلية أن تعاني أسترة ضمن جزيئية معطية لاکتون:



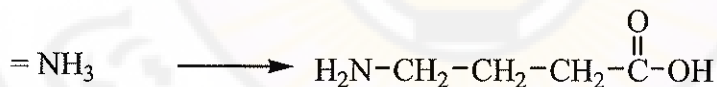
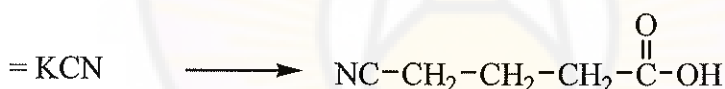
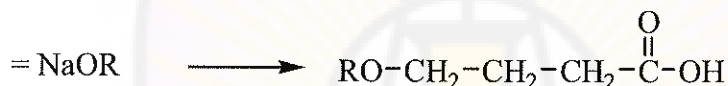
يُعدُّ تشكل الحلقة الخماسية الأكثر سهولةً، إلا أنه يُمكن مشاهدة حلقات أكبر تحوي عدداً أكبر من ذرات الكربون.

تُعدُّ اللاكتونات مركّبات مستقرة وقابلة للتقطير، إلا أنَّ الحلقة تفتح في الأوساط القلوية أو الحمضية أو عند الإرجاع:

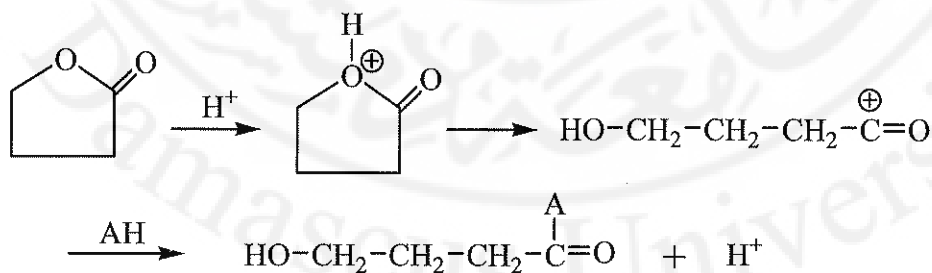
- في الوسط القلوي: يُهاجم النكليوفيل الكربون α بالنسبة للجسر الأوكسجيني وفق المخطط التالي:

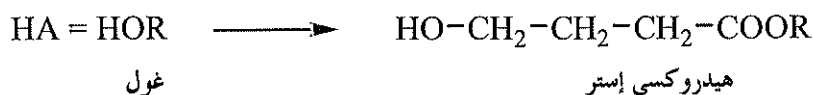


حيث يمكن الحصول على عدد من المشتقات في الموقع γ :

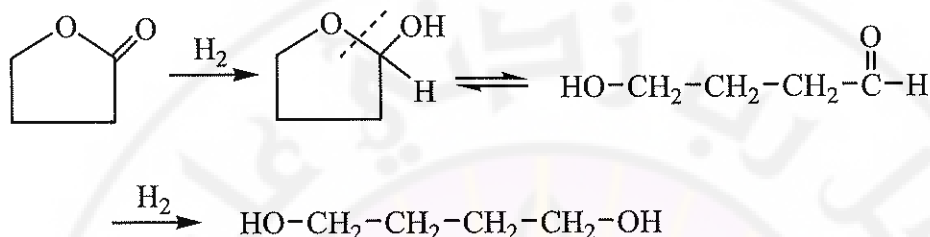


- أمّا في الوسط الحمضي: فتتشكّل المشتقات التالية:



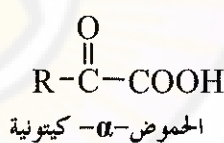


- الإرجاع: يُؤدِّي إلى تشكُّل ألدهيد غولي ثمَّ غليكول:



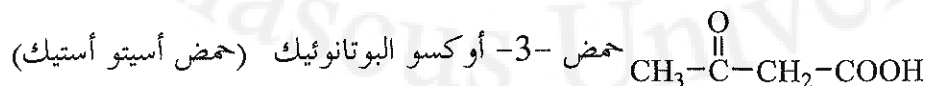
12-5-1 تعريف

يملك الحمض الكيتوني مجموعة كربونيل بالإضافة إلى مجموعة الكربوكسيل، ولتحديد موقع زمرة الكيتون تُستخدم الأحرف اليونانية، فهناك الحموض α -كيتونية والحموض β -كيتونية:



12-5-2- التسمية

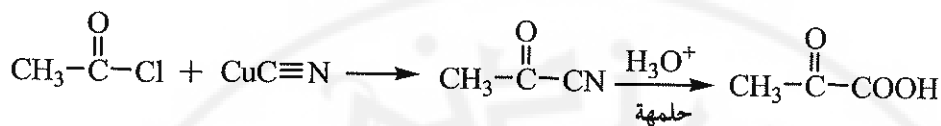
يُشار إلى هذه الحموض بالعبارة أوكسو (OXO) متبوعةً باسم الحمض الموافق، بالإضافة وجود أسماء شائعة:



12-5-3-α-حموض - كيتونية

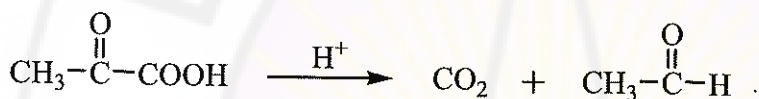
أبسط الأحماض - α - كيتونية حمض البيروفيك.

12-5-3-1 طريقة التحضير: يُمكن أن يُحضَّر بفعل كلوريد الحمض على سيانيد النحاس ثم يُتبع بحلمهة:

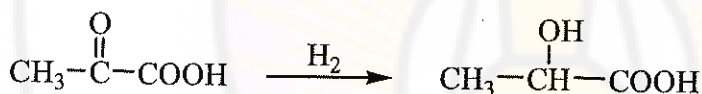


12-5-3-2 الخصائص الكيميائية:

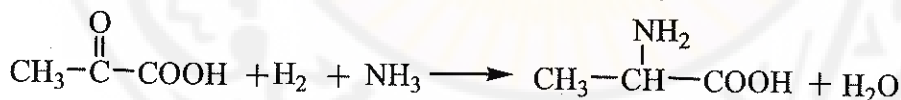
- يفاعل نزع الكربوكسيل: يفقد الحموض -α- كيتونية جزيء CO₂ في الوسط الحمضي ويُعطي الألدهيد الموافق:



- الإرجاع: يُرجع حمض البيروفيك بسهولة إلى حمض اللاكتيك:

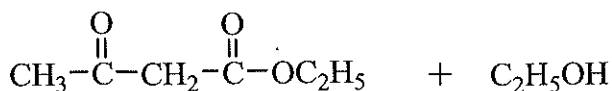
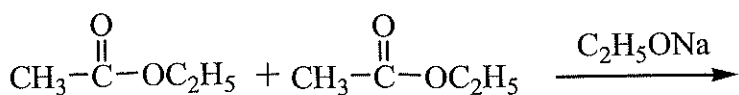


- تأثير الهيدروجن والنشادر: عند معالجة الحموض -α- كيتونية بالهيدروجن والنشادر يتحول إلى حمض أميني:



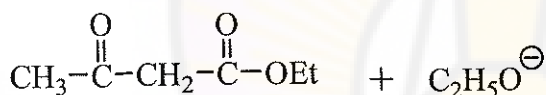
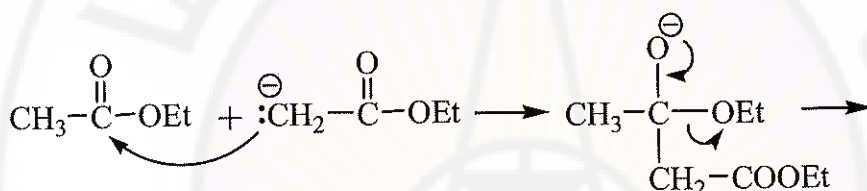
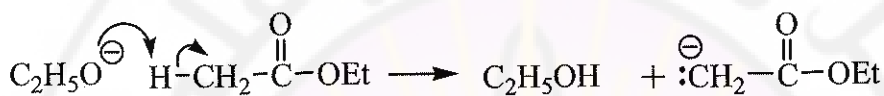
12-5-4-β-حموض - كيتونية

12-5-4-1 طريقة التحضير: يُحضَّر هذه المركبات بتفاعل كلايسن، يحدث التفاعل بحضور إيتلات الصوديوم وجزيئين من الإستر (خلات الإثيل):

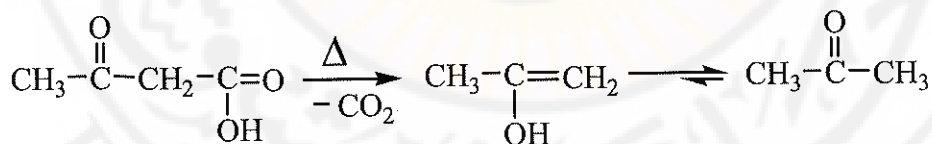


أسيتل أسيتات الإثيل

وفيما يلي آلية التفاعل: ينتزع إيوكسيد الصوديوم برويون من الموضع α - في الإستر، حيث يتشكل أيون كربأنيون الذي يقوم بهجوم نكليوفيلي على كربونيل الجزء الآخر من الإستر:



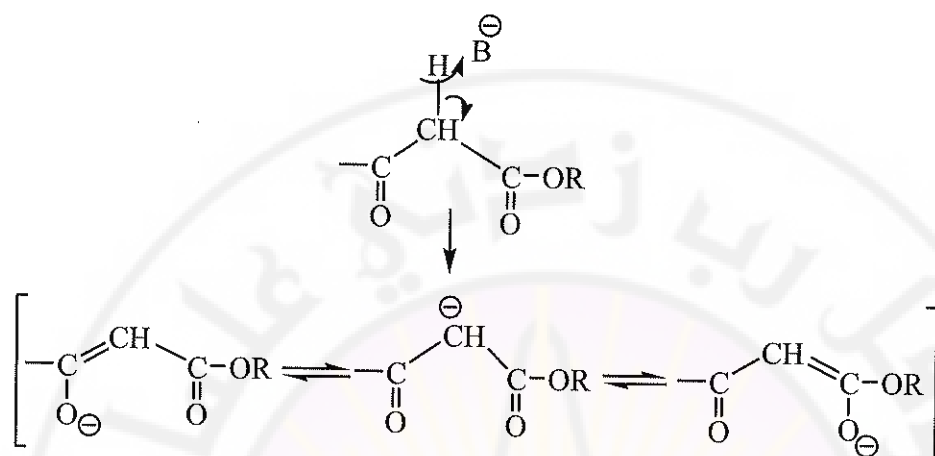
12-4-5-2- الخصائص الكيميائية: حمض أستو أسيتك غير مستقر يتفك بسهولة بالتسخين اللطيف ويفقد جزيء CO_2 ويعطي الأستون:



يبين بالأبحاث أن أستو أسيتات الإثيل عبارة عن مزيج من الشكل الكيتوني والشكل الإنولي، وهما في حالة يوازن:

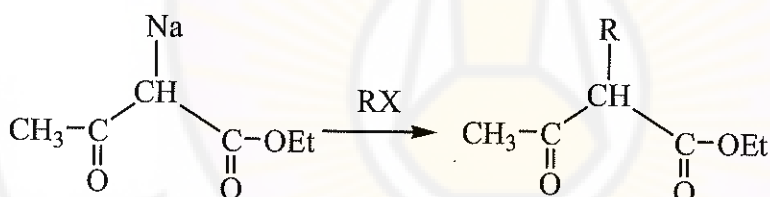


يُتَصَف الهيدروجين في مجموعة الميثيلين $(-\text{CH}_2-)$ بخصائص حمضية ضعيفة نظراً لوجود زميرين صاحبتين، مما يجعل الأسس قادرةً على انتزاع بروتون ويشكيل أيون كربأنيون مستقر بالميزوميرية:

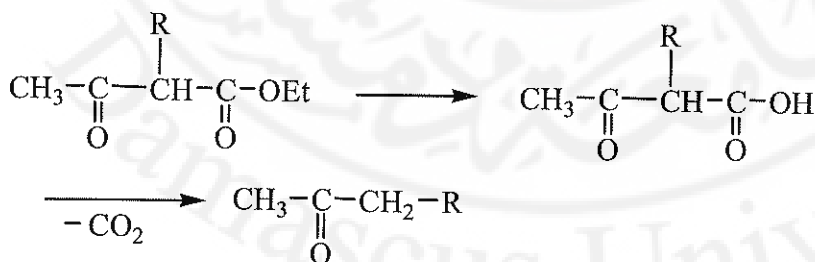


مما يسمح بالكلية المشتقات الصوديومية والحصول على أقران الإسترات β -

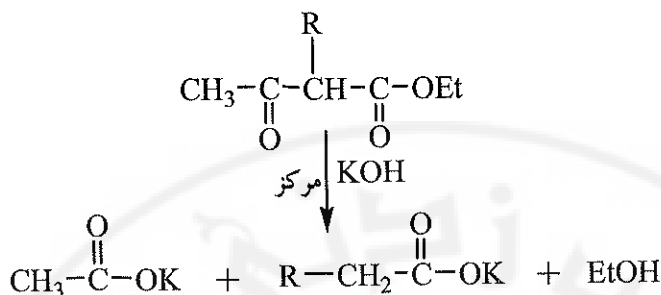
كيتونية:



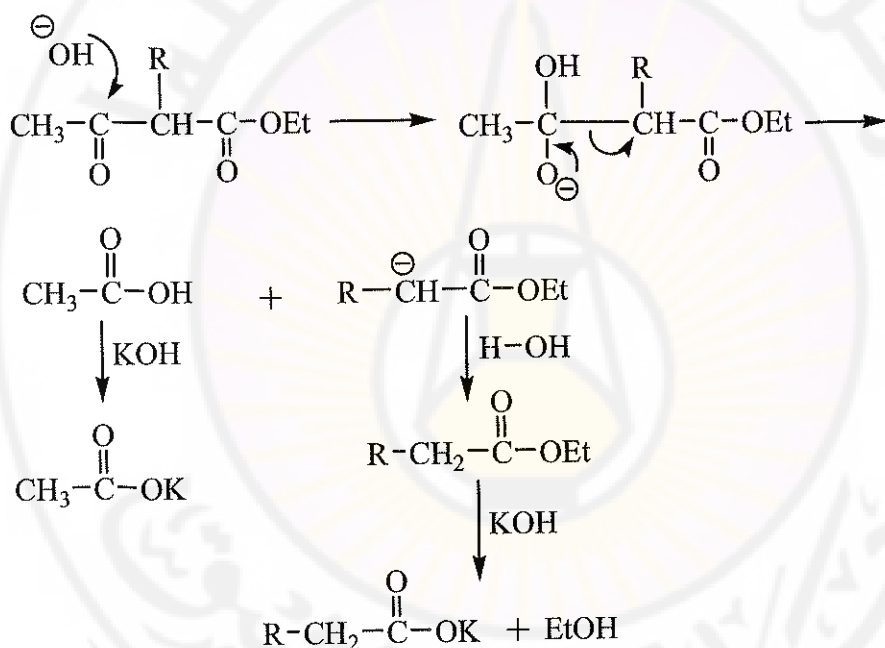
ما يحدث في وسط قلوي ممدد أو حمضي ممدد، فقدان جزيء CO_2 من الحمض الحر ويشكل الكيتون:



أما في وسط قلوي مركز يتفكك الحمض مما يؤدي إلى يشكل جزيئين حمضيين
(على شكل أملاح):



وذلك وفقاً للآلية التالية:

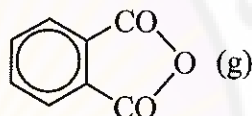
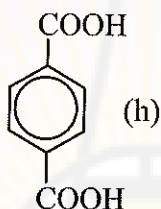
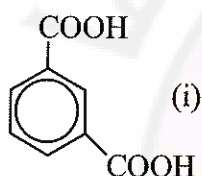
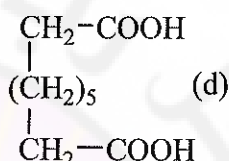
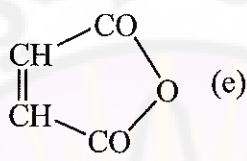
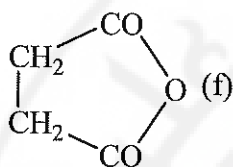
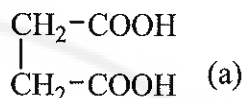
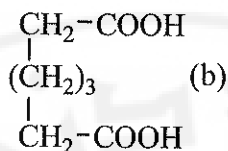
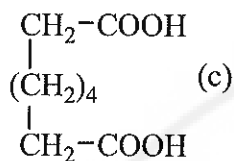


12-3-4-5-الاستعمال: الإسترات -β- كيتونية عبارة عن مركبات وسطية في الاصطناع العضوي، يُستخدم لتحضير متيل الكيتونات من النمط (CH₃-CO-R)، وكذلك في اصطناع الحلقات غير المتجانسة.

=====

أسئلة وتمارين

س12-1- سمِّ المركبات التالية:



س12-2- اكتب صيغ المركبات التالية:

-c حمض السوبريك

-b حمض السيبيك

-a حمض بنتان دي أويك

-f حمض السوكسينيك

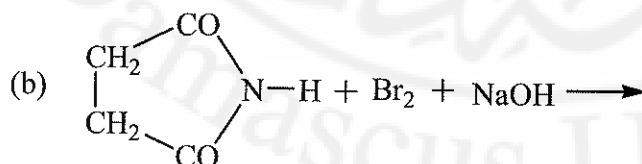
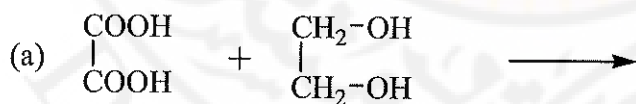
-e حمض اليميليك

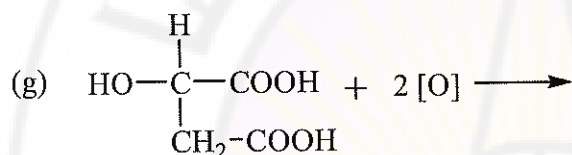
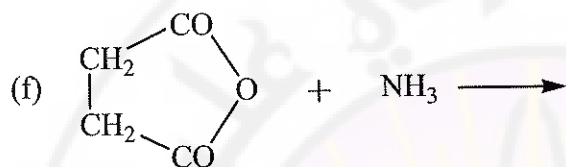
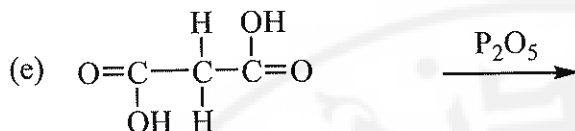
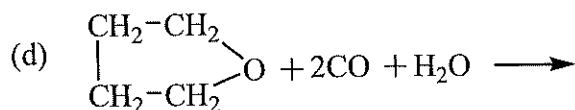
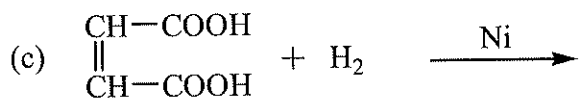
-d حمض هكسان دي أويك

-h أدبيات الكالسيوم

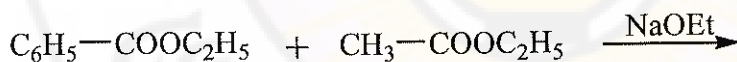
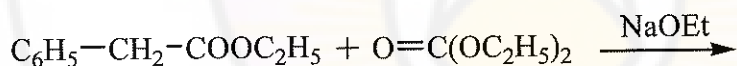
-g حمض الآزلايك

س12-3- أتمم التفاعلات التالية:





س12-4- اكتب صيغ المنتجات التي تحصل عليها نتيجة يفاعل إيوكسيد الصوديوم مع الإسترات التالية:



س12-5- اكتب يفاعل تحلق ديكمان نتيجة يفاعل:



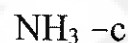
س12-6- اكتب صيغة اللاكتون الذي يتشكل نتيجة يسخين كل من المركبين:

- حمض - γ - هيدروكسي البويريك.

- حمض - δ - هيدروكسي فاليريك.

س12-7- عند يسخين حمض اللبن فإنه يُعطي إستر ثنائي حلقي، اكتب الصيغ البنوية لهذه المتماكبات وبيّن فيما إذا كانت فعالةً ضوئياً.

س12-8- اكتب الصيغ البنوية للمنتجات المتشكّلة نتيجة يفاعل δ - ثالبرولاكتون مع:



=====



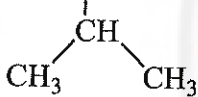
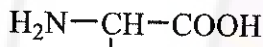
الفصل الثالث عشر

الحموض الأمينية

13-1- التسمية

يتضمن الحموض الأمينية ذرة كربون يربط بها وظيفة كربوكسيلية ووظيفة أمينية وجذر R، وأكثر هذه الحموض انتشاراً الحموض الأمينية من نوع α ، وكلها من الصف L- الحمض الأميني، ويُصنّف الحموض الأمينية اعتماداً على السلسلة الجانبية R في عدة مجموعات:

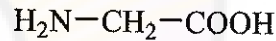
- الحموض الأمينية اللاقطبية (الهيدروفوبية):



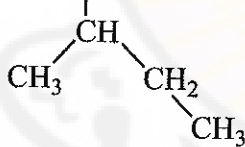
فالين



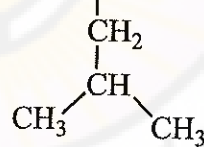
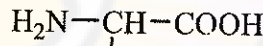
آلانين



غلين

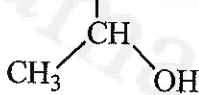


إيزولوسين

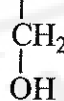


لوسين

- حموض أمينية تحتوي زمراً هيدروكسيلية:

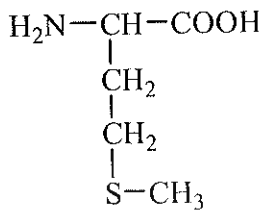


ثريونين

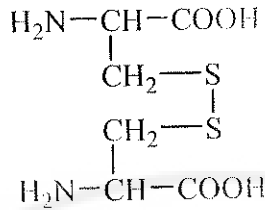


سيرين

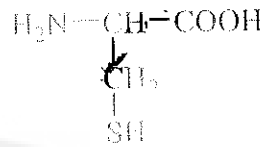
- حموض أمينية تحتوي على الكبريت:



ميثيونين

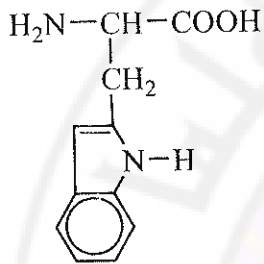


سستين

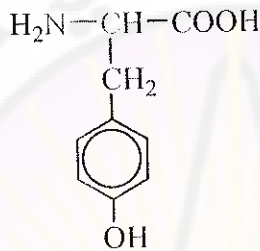


سيميستيئين

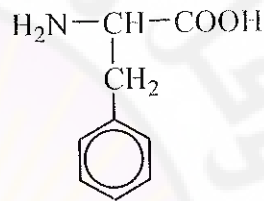
- الحموض الأمينية التي تحتوي على حلقة عطرية:



تريبتوفان

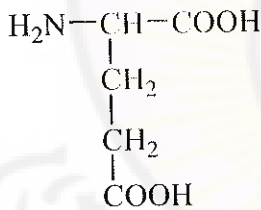


تيروزين

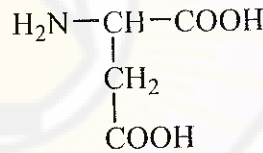


فيل ألانين

- حموض أمينية حمضية: تحتوي زمرةين $-\text{COOH}$ وزمرة $-\text{NH}_2$.

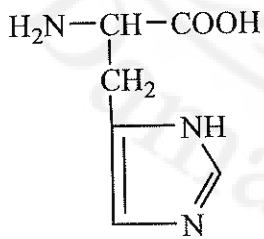


حمض غلوتاميك

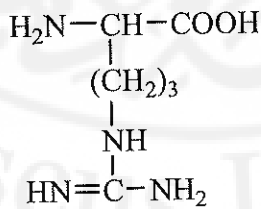


حمض إيسارتيك

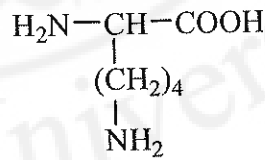
- حموض أمينية أساسية: تحتوي زمرة $-\text{COOH}$ وزمرةين $-\text{NH}_2$.



هستيدين

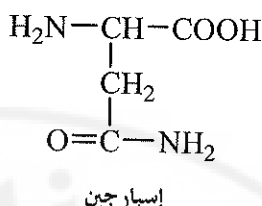
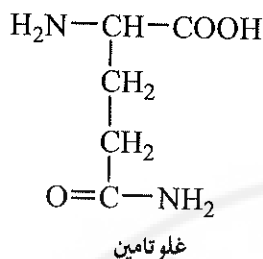


أرجينين

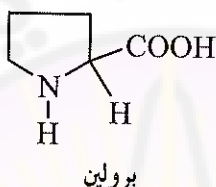


ليسين

- حموض أمينية أميدية:



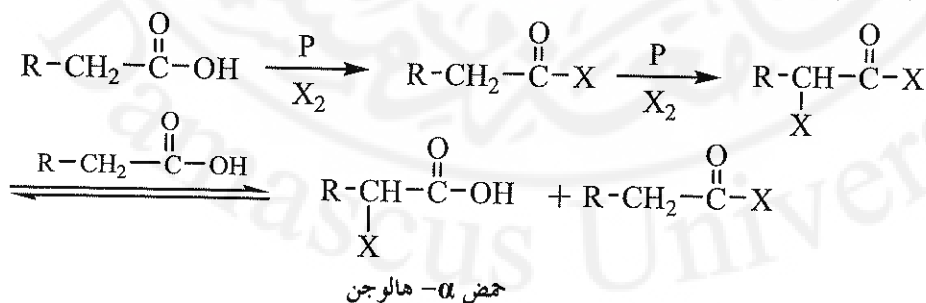
- حمض أمينو ثانوي (إمينية):



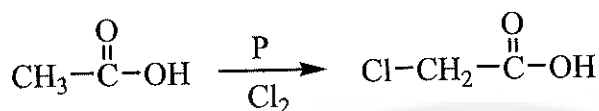
13-2- طرائق التحضير

13-2-1- معالجة الحموض α - هالوجن بالنشادر

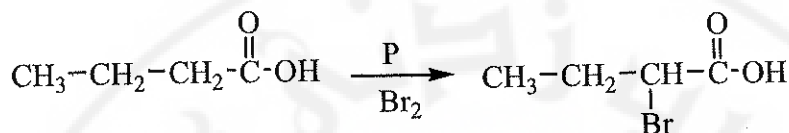
أولاً- تحضير الحموض α - هالوجن: تُحضّر الحموض α - هالوجن من الحموض الكربوكسيلية بطريقة: هل - فولهارد - زلينسكي (Zelinsky-Volhard-Hell)، حيث يمكن بهذه الطريقة استبدال هالوجن بالهيدروجين α - بالنسبة لزمرة الكربوكسيل بسهولة، كما أنّ تأثير زمرة الكربوكسيل المجاورة والتي تُعدّ زمرةً ساحبة للإلكترونات بالفعل التحريضي، الذي يجعل الهيدروجين α حساساً تجاه تفاعلات الإزاحة بواسطة هالوجن وذلك بوجود الفسفور:



يُعرف هذا التفاعل باسم (Hell-Volhard-Zelinsky)، (هل - فولهارد - زلنسكي)، وهذه بعض الأمثلة عليه:

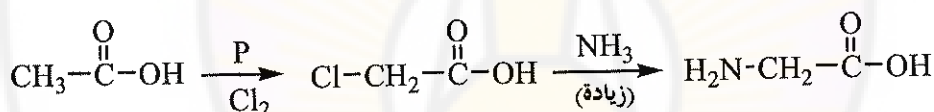
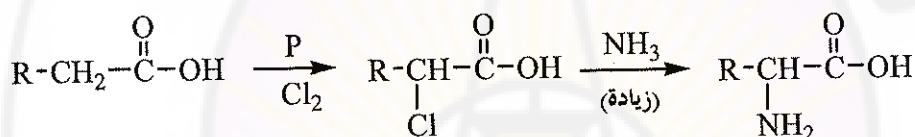


حمض كلور الأسيتك



حمض α -بروم البوتريك

ثانياً - أمينة الحموض α - هالوجن: تُعطي معالجة الحموض الكربوكسيلية α - هالوجن بالنشادر الحموض α - أمينو بمردود جيد:



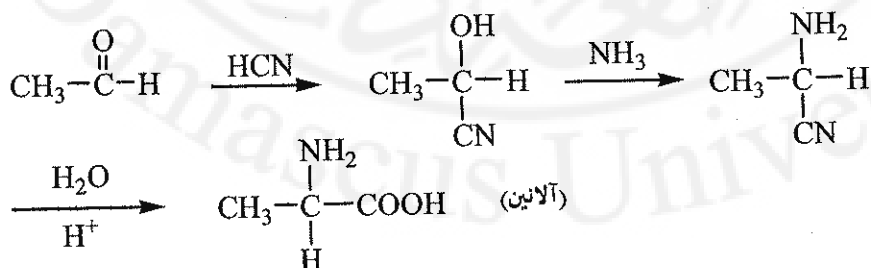
حمض الخل

حمض كلور الأسيتك

غلين

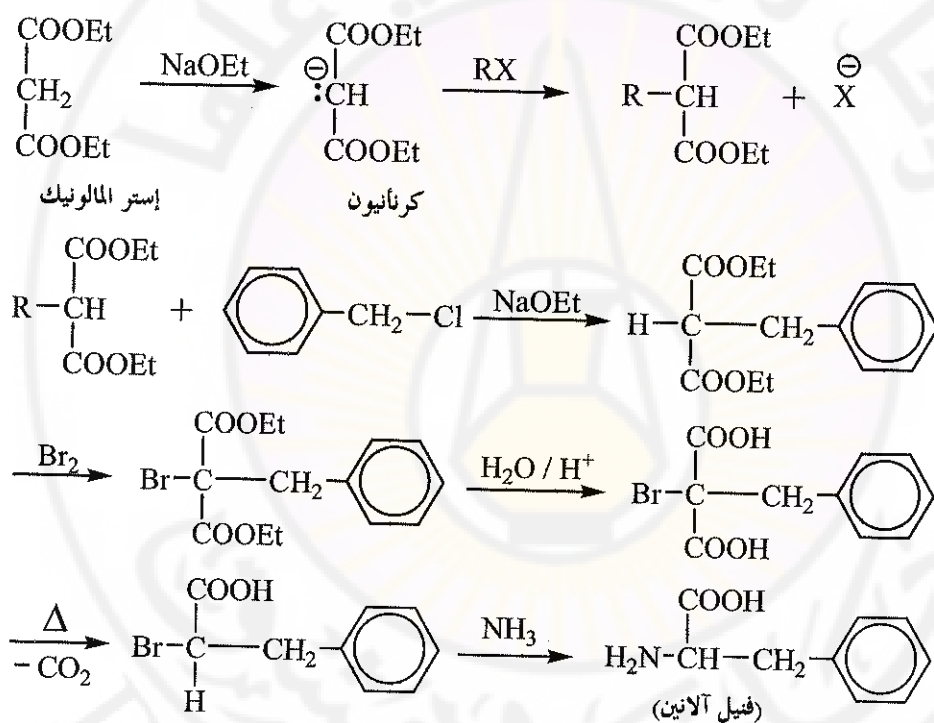
13-2-2- تفاعل الألدهيد أو الكيتون مع سيان الهيدروجين

يمكن تحويل الألدهيد أو الكيتون إلى سيان هيدرين بضم سيان الهيدروجين إلى زمرة الكربونيل، ثم يعالج السيانو هيدرين بالنشادر ويحول إلى أمينو نتريل، وأخيراً يُعطي بالحملة الحموض α - أمينو:

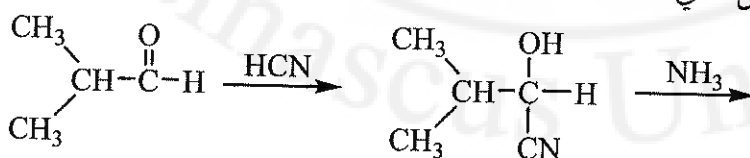


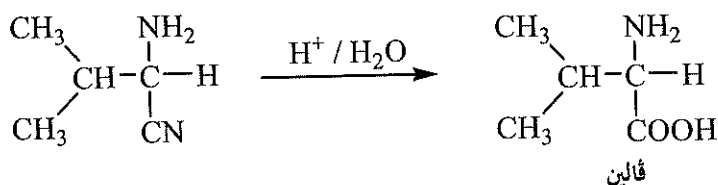
13-2-3- طريقة إستر المألونيك

يتضمن هذه الطريقة اصطناع الحموض α -الأمينية التي يقوم على يفاعل هالوجن الألكيل مع إستر المألونيك، حيث إن هيدروجن المتيلن ($-\text{CH}_2-$) لزمرة الإستر المألوني تتصف بخصائص حمضية، ويمكن أن تُزاح بحضور الأسس مثل إتوكسيد الصوديوم لتشكيل كربأنيون، يمكن أن يدخل في تبادل نكليوفيلي مع هاليد الألكيل مزيجاً مع الهالوجن الذي على شكل أنيون ليشكل إستر مألونيك مستبدل الذي يحول بدوره إلى حمض α -أمينو:



مثال: كيف تُحضّر الفالين انطلاقاً من 2-متيل البروبنال؟
يُحضّر وفق التفاعل التالي:



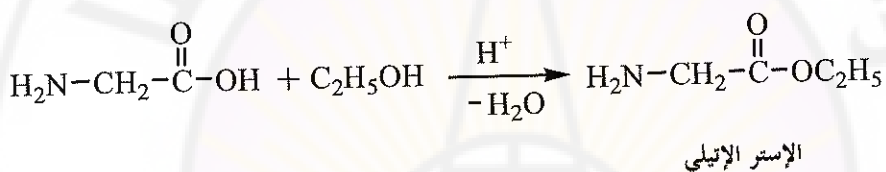


13-3- تفاعلات الحموض الأمينية

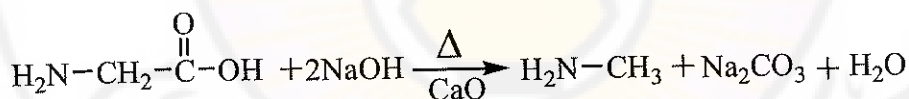
تقوم الحموض الأمينية بالتفاعلات المميزة لكل من زمري الكربوكسيل والأمينو.

13-3-1- تفاعلات خاصة بزمرة الكربوكسيل

a- التفاعل مع الأغوال: تتفاعل زمرة الكربوكسيل في الحمض الأميني مع الأغوال مشكلة إسترات:

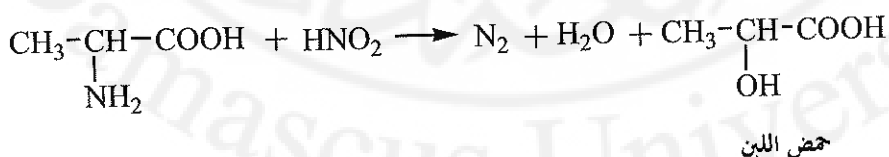


b- تفاعل نزع الكربوكسيل: وذلك بتسخين الحمض الأميني مع الكلس الصودي (CaO محلول بـ NaOH):

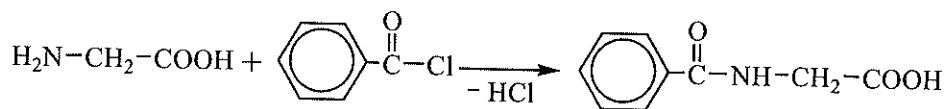


13-3-2- تفاعلات خاصة بزمرة الأمينو

a- التفاعل مع حمض الآزوتي: تتفاعل زمرة الأمينو مع حمض الآزوتي معطية غاز النتروجين (الآزوت):



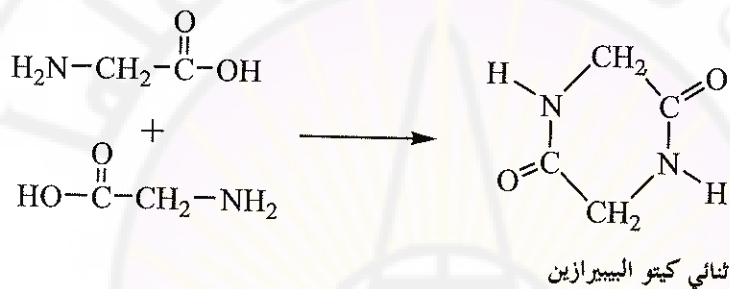
b- التفاعل مع كلور الأسيل: تتفاعل زمرة الأمينو في الحمض الأميني مع كلور الأسيل معطية أميداً:



حمض الهيوريك (بنزويل غلسين)

13-3-3- تفاعلات تشارك فيها الزمرتان معاً

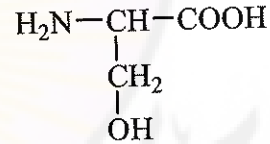
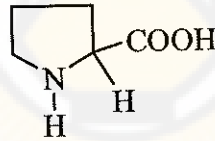
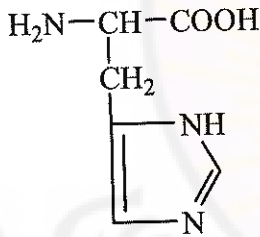
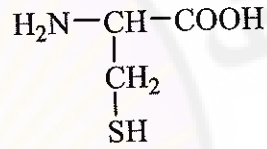
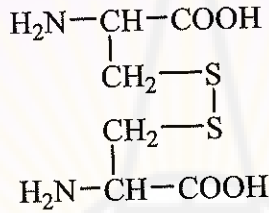
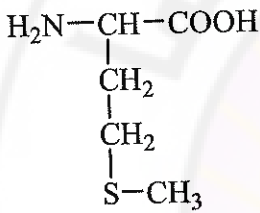
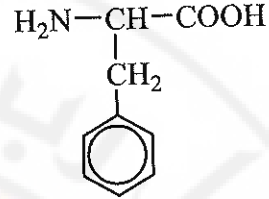
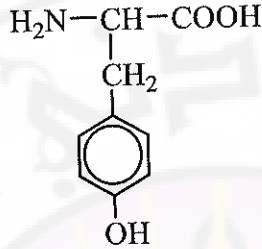
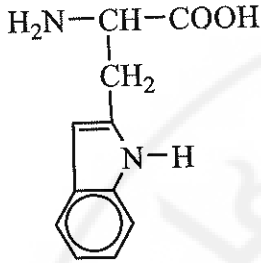
عند تسخين الغلسين يتشكل المركب الحلقي ثنائي كيتو البيرازين:



=====

أسئلة وتمارين

س 13-1 - سمِّ المركبات التالية:



س 13-2 - اكتب صيغ المركبات التالية:

حمض α -أمينو- β -مethyl فاليريك

حمض α -أمينو إيزوفاليريك

حمض P-هيدروكسي فينيل آلانين

حمض α -أمينو إيزوكايروثيك

حمض α -أمينو سوكسينيك

حمض α -أمينو- β -هيدروكسي بروبيوثيك

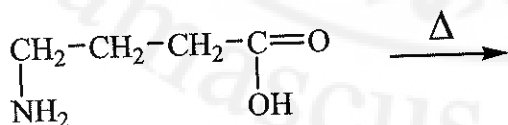
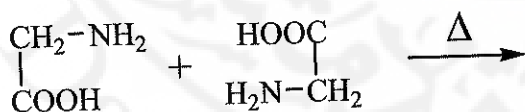
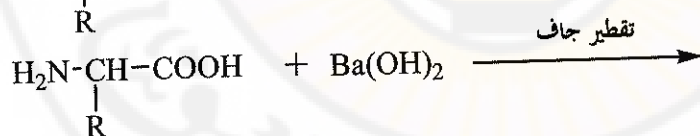
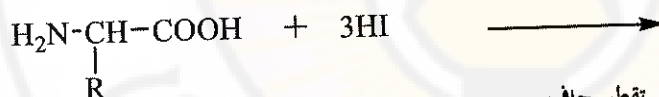
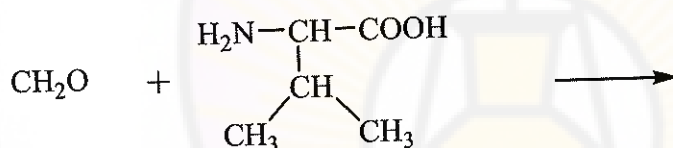
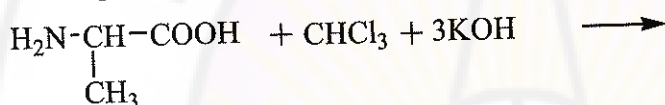
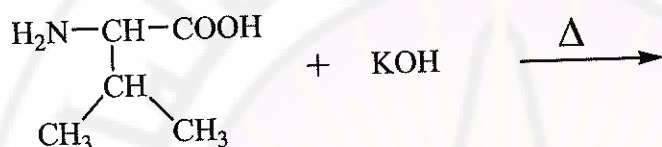
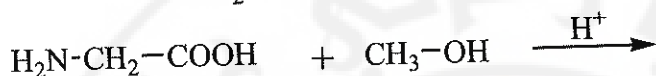
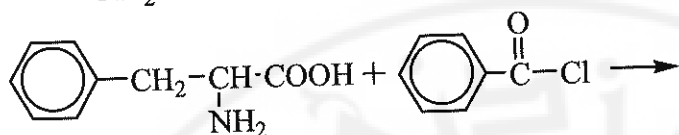
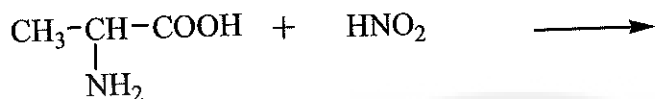
حمض α -أمينو غلوتاريك

حمض α -أمينو- β -3-إندول بروبيوثيك

س 13-3 - اكتب طريقة تحضير فينيل آلانين انطلاقاً من إستر المالونيك.

س 13-4- اكتب طريقة تحضير آلانين انطلاقاً من الأسيت ألدهيد.

س 13-5- أكمل التفاعلات التالية:



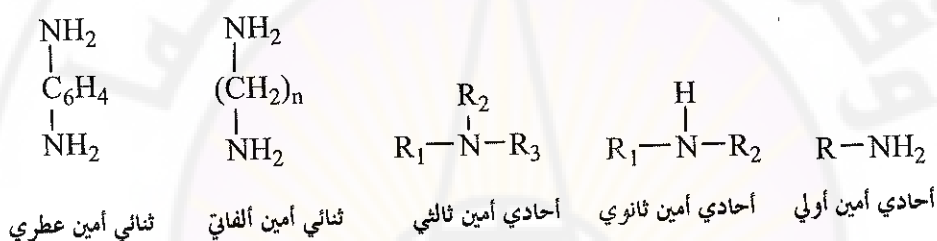
=====



الفصل الرابع عشر

ثنائيات الأمين

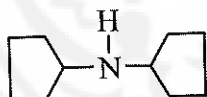
تقسم الأمينات الأحادية (البسيطة) إلى أمينات أولية وأمينات ثانوية وأمينات ثالثة وأملاح الأمونيوم الرباعية، أما الأمينات الثنائية فتقسم إلى ثنائيات الأمين الألفاتية وثنائيات الأمين العطرية.



1-14- ثنائيات الأمين الألفاتية

1-1-14- التسمية

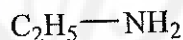
حسب (IUPAC) تُدعى الأمينات البسيطة في هذا النمط بإضافة كلمة أمين إلى اسم جذر الفحم الهيدروجيني:



ثنائي حلقي بنسيل أمين

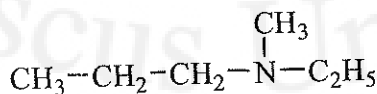


ثنائي إيثيل أمين



إيثيل أمين

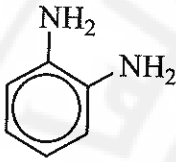
أو تجري التسمية بإضافة البادئة أمينو إلى اسم الفحم الهيدروجيني مع وضع رقم يحدد موضعها، ويُعدُّ الجذر الأطول هو الأساس.



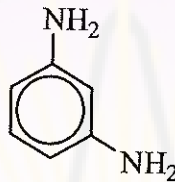
N-متيل-N-إيثيل أمينو البروبان

أما بالنسبة للمركبات ثنائية الأمين:

- 1،6- ثنائي أمينو الهكسان: $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ سداسي متيلن ثنائي أمين
 1،5- ثنائي أمينو البننتان: $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$ كادافرين خماسي متيلن ثنائي أمين
 1،4- ثنائي أمينو البوتان: $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ رباعي متيلن ثنائي أمين
 أو: 1،4- ثنائي أمينو البوتان أو البوتريسين
 إيثيلن ثنائي الأمين: $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$



o - فنييل ثنائي الأمين



m - فنييل ثنائي الأمين

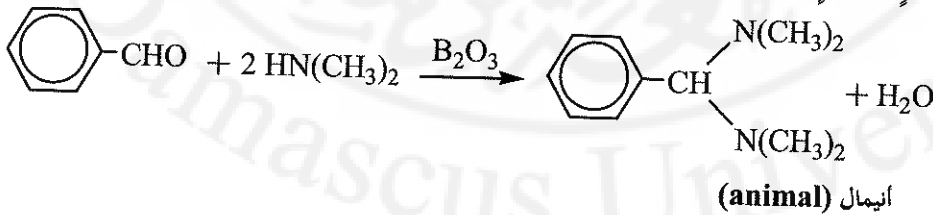


p - فنييل ثنائي الأمين

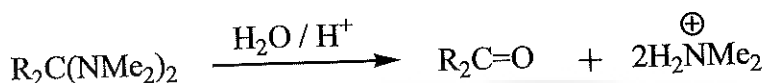
تمتلك هذه المركبات سمةً أساسيةً وتتميز بانحلالها في الأوساط الحمضية، كما تتميز بتحلقتها، وتحظى الأقران التي تمتلك ست ذرات كربون أو أكثر بين زمريّ أمين $(-\text{NH}_2)$ بأهميةٍ صناعيةٍ كبيرةٍ.

14-1-2- المشتقات التوأمية

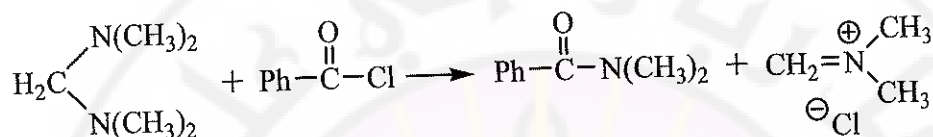
تكون المشتقات التوأمية غير قابلة للعزل إلا إذا كانت الزمرتان على شكل أمينات ثلثية. ويتم الحصول عليها بفعل الأمين الثانوي على ألدهيد أو كيتون بحضور مادة مبلهمة:



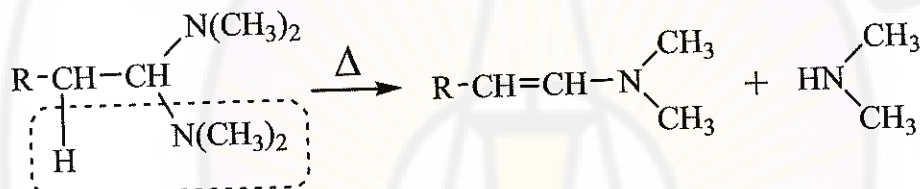
تُدعى هذه المركبات أنيمال، وهي مستقرة في الوسط القلوي وتحلله في الوسط المائي الحمضي معطية أملاح الأمونيوم:



يؤدي فعل كلوريد الحموض الكربوكسيلية في وسط لا مائي إلى تشكّل أملاح إيمونيوم:

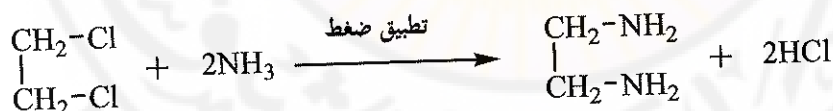


تتفكك الأمينات التوأمية (الأقران العليا) بالحرارة وتشكّل إنامين *énamine*:

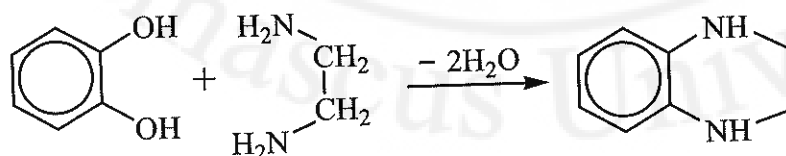


14-3-1-α - ثنائيات الأمين

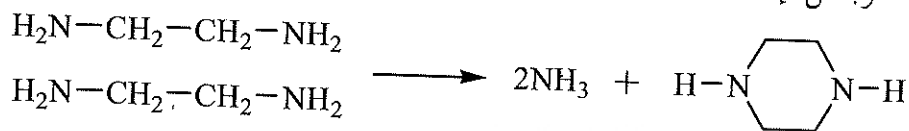
-- ثنائيات الأمين والمركب النمطي الإيتلين ثنائي الأمين يُحضّر بفعل النشادر وتحت الضغط على ثنائي كلور الإيتلين:



تتفاعل -- ثنائيات الأمين مع الغليكولات لتشكّل مركبات حلقيّة، فمع البيروكاتيكول تُعطي رباعي هيدروكينوكسالين:



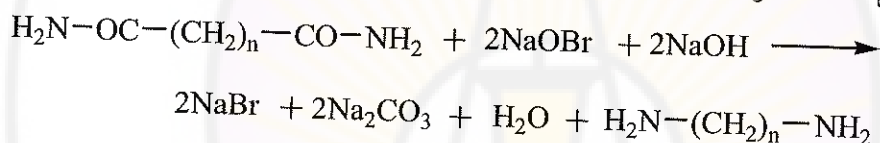
وبالمثل فإنَّ حذف النشادر بين جزئين من -- ثنائي أمين يُعطي بيرازين:



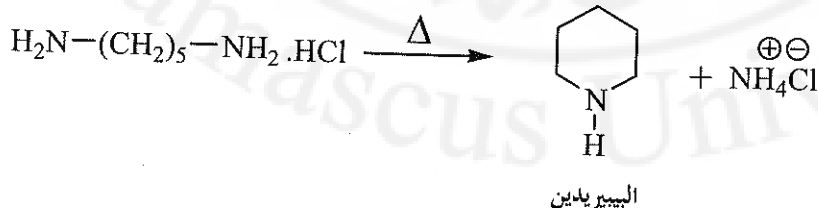
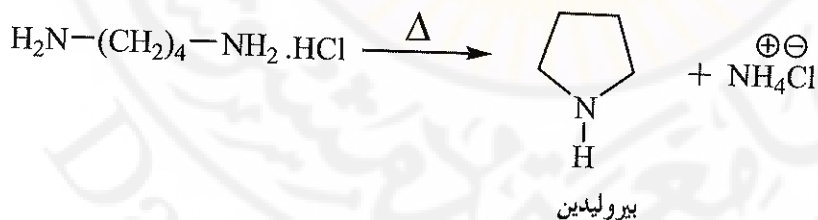
ببيرازين (piperazine)

14-1-4 ثنائيات الأمين (β و γ و δ)

ثنائيات الأمين التي تتألف من أربع أو خمس زمر (-CH₂-) قد عُزلت منذ زمنٍ طويلٍ من الجيف، وهي عبارة عن مركّباتٍ أساسيةٍ تنتج عن نزع الكربوكسيل من الحموض الأمينية المتشكّلة من تفسخ المواد البروتينية والتي ندعوها البوتريسين من الكادافرين H₂N-(CH₂)₄-NH₂ والكادافرين H₂N-(CH₂)₅-NH₂، ويمكن أن تُحضّر بتفاعل خسف هوفمان لثنائيات الأמיד الموافقة:

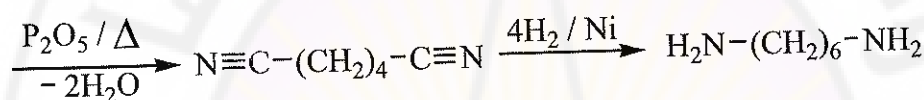
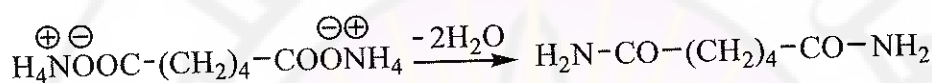
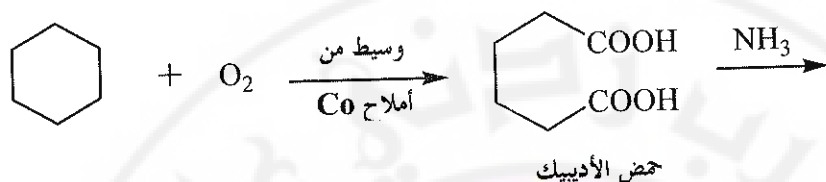


إنَّ السمة المميزة لهذه المركّبات هي التحلق ضمن الجزئي بحذف (نزع) النشادر، حيث يتشكّل البيروليدين (pyrrolidine) والبيبيريدين (piperidine)، حيث يتمُّ التفاعل عملياً بتسخين هيدروكلوريد ثنائي الأمين:

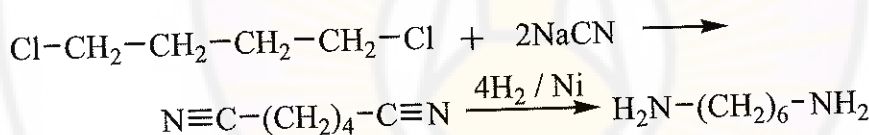


14-1-5- سداسي متيلن ثنائي الأمين

يُحضَّرُ انطلاقاً من حمض الأديبيك، وهو حمض ثنائي خطيٍّ يحوي ست ذرات كربون، والذي يتمُّ الحصول عليه بالأكسدة المفككة لخليقي الهكسان، والانتقال من الحمض إلى ثنائي نتريل الهكسان:

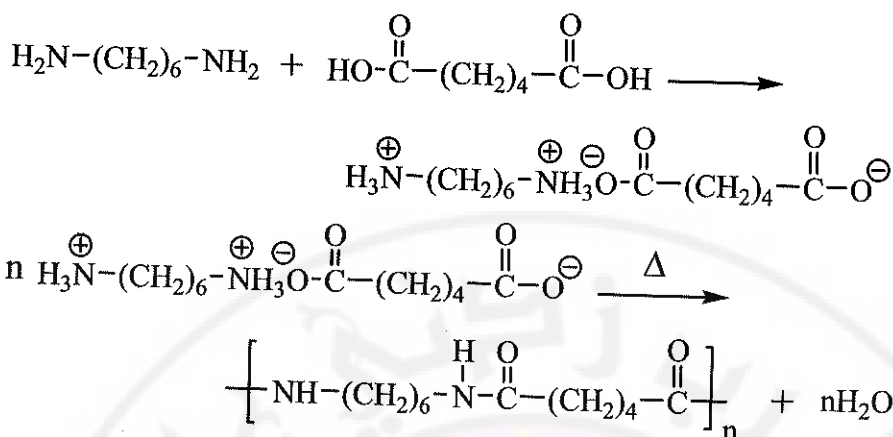


كما يمكن تحضير ثنائي نتريل الهكسان بتفاعلٍ من النمط $\text{S}_{\text{N}}2$ بفعل سيانيد الصوديوم على 1،4-ثنائي كلور البوتان:



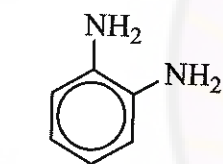
14-1-6- بولي الأמיד

إنَّ اصطناع النايلون 66 هو مثال عن تحضير بولي أميد بتسخين أملاح الأمونيوم، حيث يُمزج حمض الهكسان ديويك (حمض الأديبيك) مع سداسي متيلن ثنائي الأمين (1،6-ثنائي أمينو الهكسان) للحصول على أملاح الأمونيوم 1،6-الهكسان ديوات ثنائي الأمونيوم، ثمَّ يُعزل هذا الملح ويُسخَّن بعدها للحصول على البولي أميد:

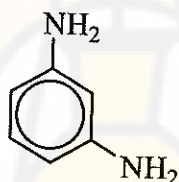


إن بنية النايلون مشابهة نوعاً ما لبنية الحرير، فالحرير عبارة عن بروتين والبروتين عبارة عن بولي أميد طبيعي.

14-2- ثنائيات الأمين العطرية



o- فنييل ثنائي الأمين



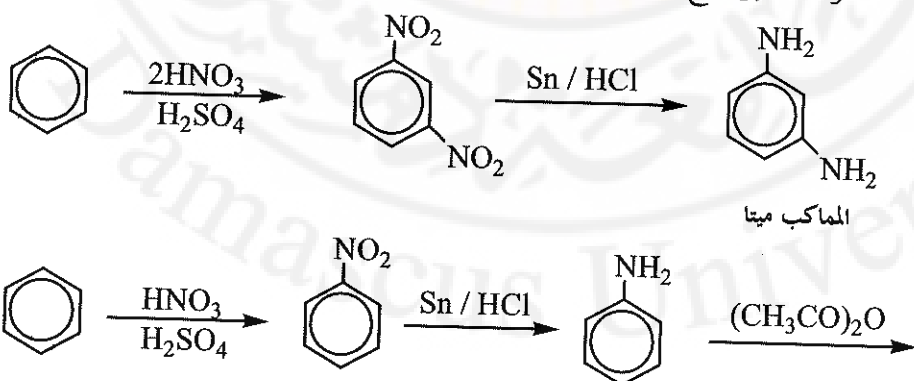
m- فنييل ثنائي الأمين

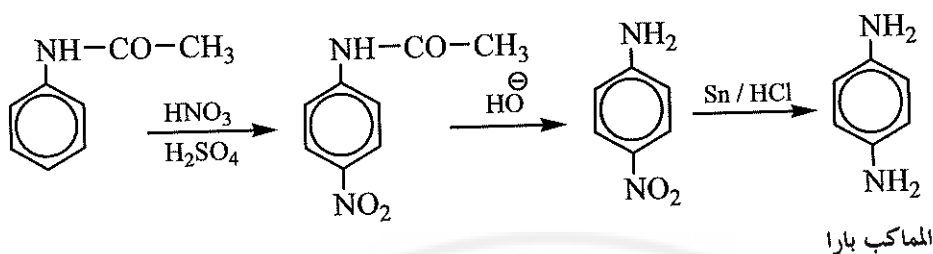


p- فنييل ثنائي الأمين

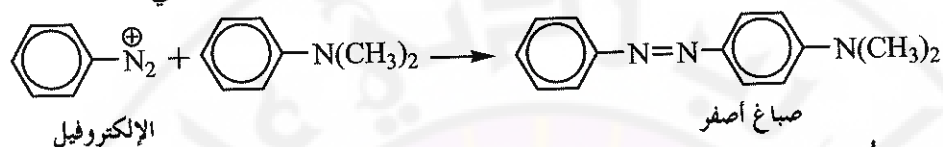
14-2-1 طرق التحضير

- وذلك بإرجاع زمر النترو:

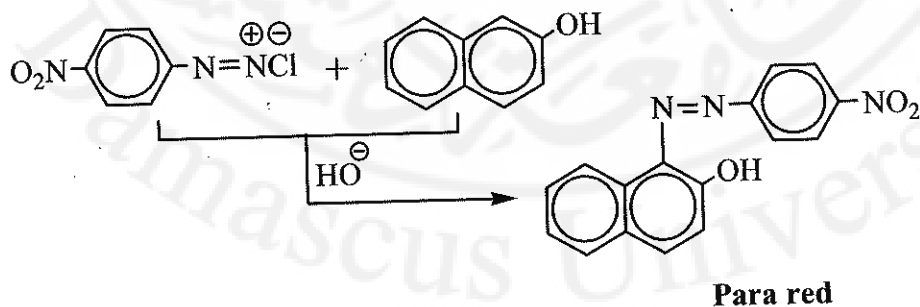
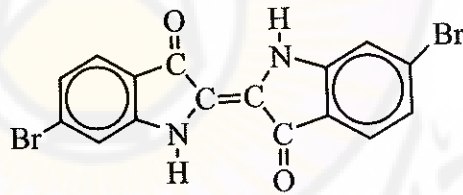
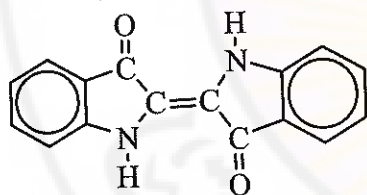
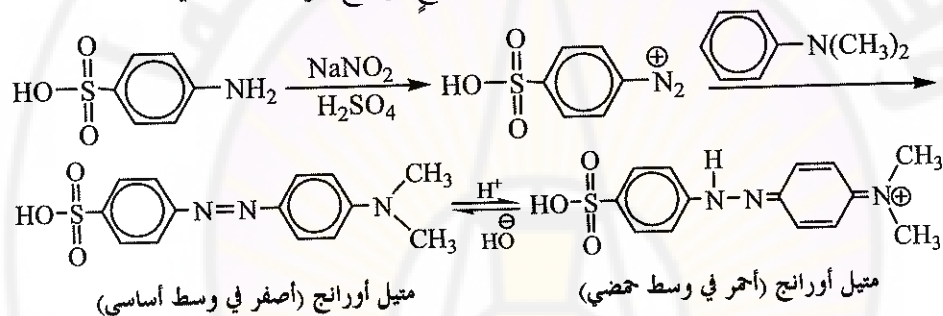




- تفاعلات الإزدواج: وهي عبارة عن تفاعلات تبادل إلكتروفيلي:

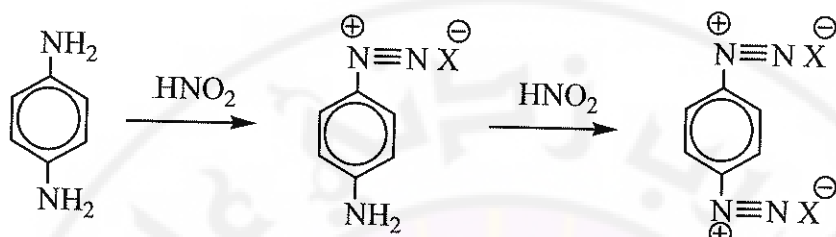


يُدعى أصفر الزبدة، وهو عبارة عن صباغ يُوضع للزبدة الصناعية.



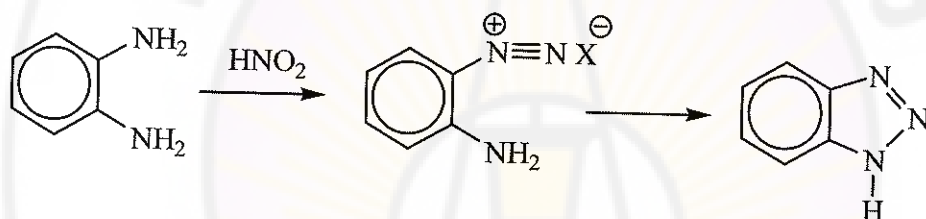
14-2-2- الخصائص الكيميائية

- الديأزة: يُمكن ديأزة كل وظيفة على حدة أو كلتا الوظيفتين معاً في بارافينيل ثنائي الأمين:



تؤدي ديأزة أورثو فينيل ثنائي الأمين إلى مونو آزويك الذي يتحلل معطياً

بنزوتريازول:



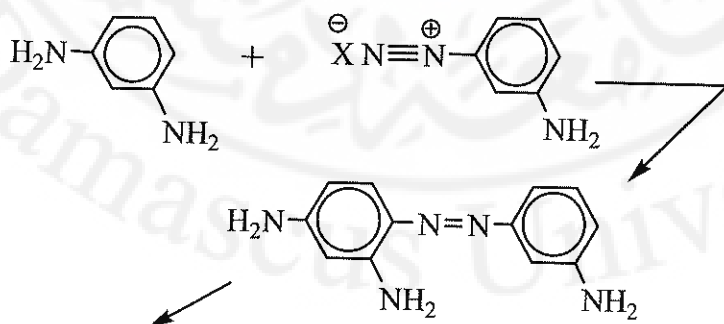
بنزوتريازول

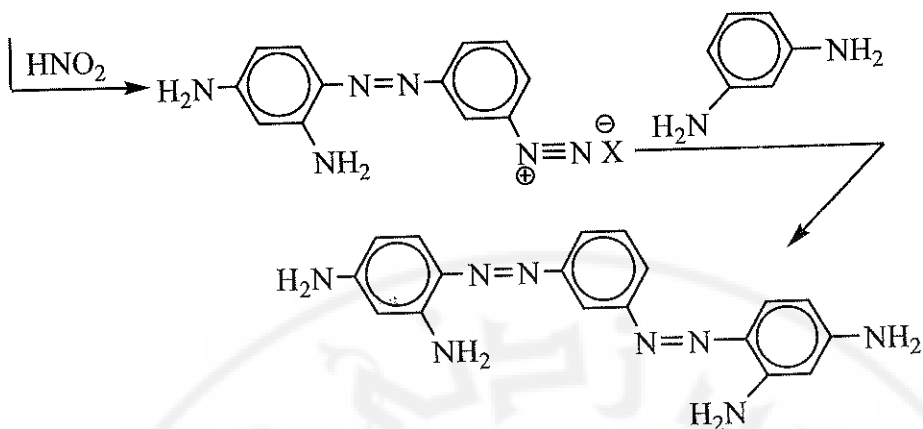
(أ) يعاني ميتا فينيل ثنائي الأمين ديأزة أحادية ثم يتكاثف هذا الجزيء مع جزيء

آخر من الأمين.

(ب) ويستمر التفاعل ويؤدي إلى تشكّل مادة ملونة تدعى (Bismarck Brown).

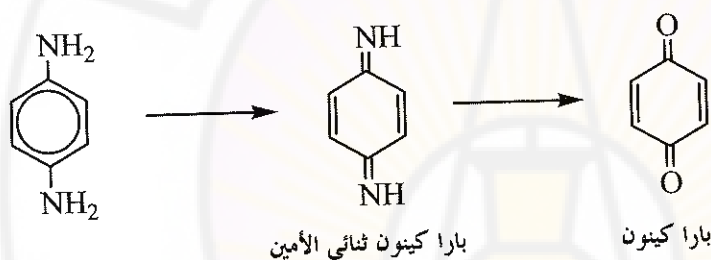
(ت) وهو تفاعل حساس يُستخدم للكشف عن النترت.



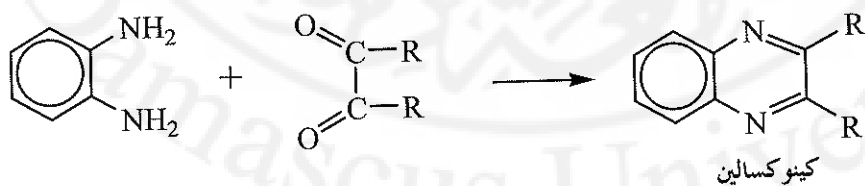
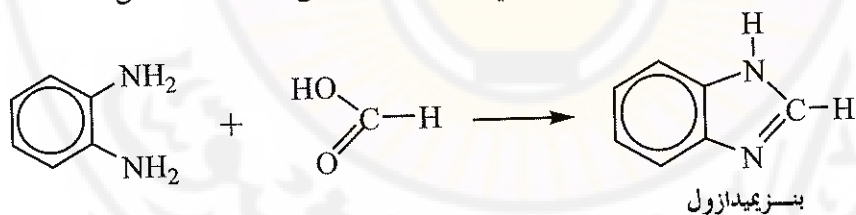


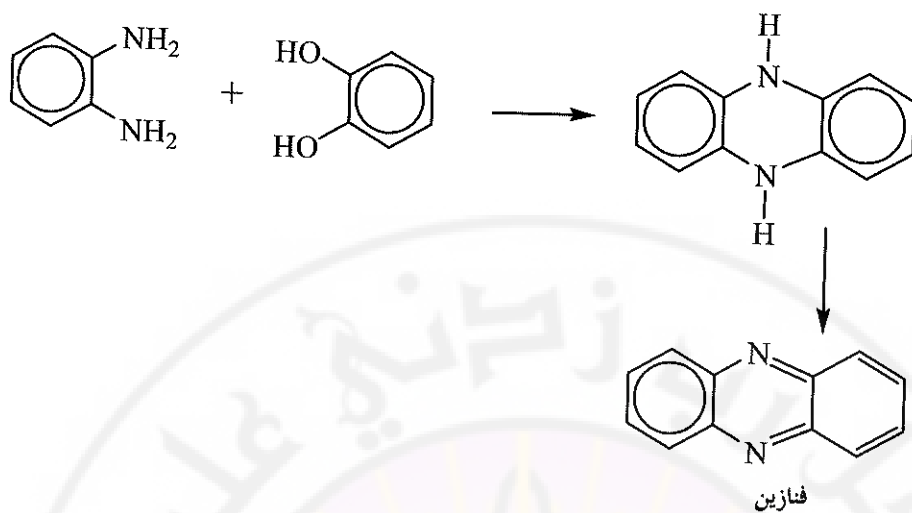
أسمه بسمارك (Bismarck Brown)

- الأكسدة: يعاني المماكب أورثو وبشكلٍ خاص المماكب بارا من الأكسدة بسهولةٍ معطياً كينون:



- التحلق: يُعطي أورثو فنييل ثنائي الأمين العديد من منتجات التحلق:

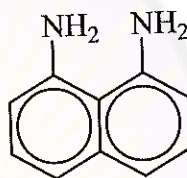
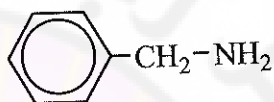
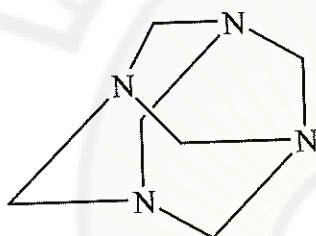
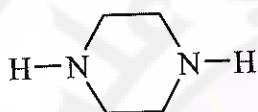
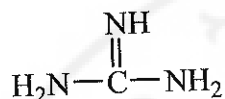
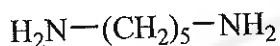




=====

أسئلة وتمارين

س14-1- سمِّ المركَّبات التالية:



س14-2- اكتب صيغ المركَّبات التالية:

1- أمينو أنتراكينون

4- أمينو آزو بنزن

4- أمينو الغول البنزيلي

حمض-4- أمينو السيناميك

4- أمينو ثنائي فيل الأمين

حمض-5- أمينو باربيتوريك

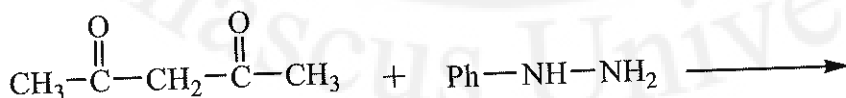
2- أمينو بنزالدهيد

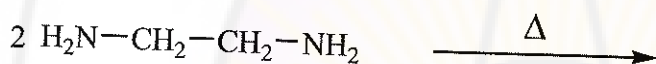
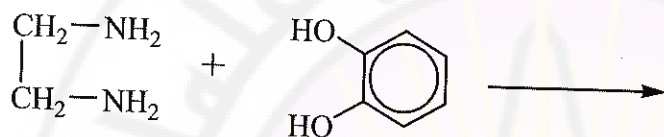
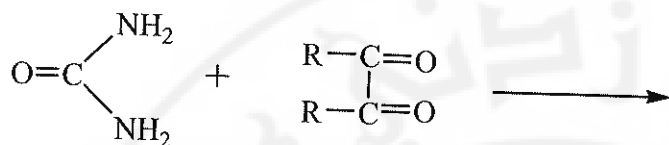
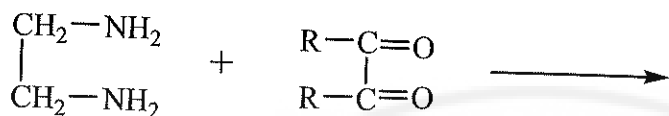
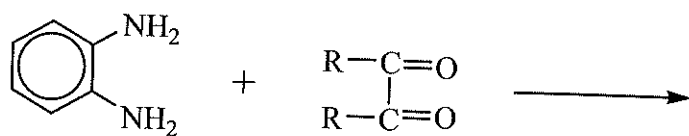
حمض-2- أمينو بنزن سلفونيك

حمض-2- أمينو البنزويك

متيل-p- فنييل ثنائي الأمين

س14-3- أكمل التفاعلات التالية:



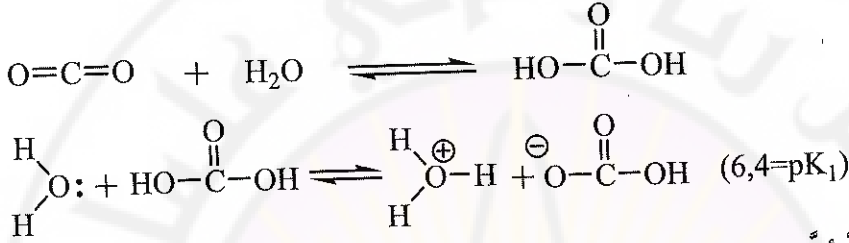


=====

الفصل الخامس عشر

مشتقات حمض الكربون

تنحل CO_2 في الماء معطياً حمض الكربون وفق المعادلة التالية:

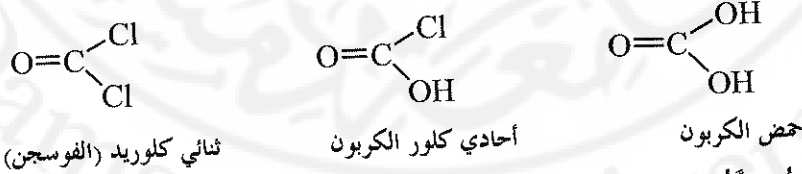


إلا أن هذا التوازن تتزاح نحو اليسار حيث إن نسبة ثنائي أكسيد الكربون المتفاعل مع الماء ضئيلة جداً، إن حمض الكربون حمض ثنائي الوظيفة وضعيف الحموضة ($6,4=\text{pK}_1$).

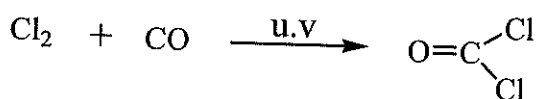
هناك العتدت من المركبات التي تُعدُّ مشتقةً من حمض الكربون، وسندرس بالتفصيل أهم هذه المشتقات.

15-1- أوكسي كلور الكربون (الفوسجن)

تُعدُّ حمض الكربون حمضاً ثنائي الأساس فهو تُعطي نوعين من الكلوريدات، أحادي كلور الكربون وثنائي كلوريد المعروف بالفوسجن:



تُحضّر الفوسجن من تفاعل أحادي أكسيد الكربون مع الكلور بوجود الضوء (حصل عليه همفري دتفي لأول مرة عام 1811):



أما اصطناعه مخبرياً فيتم وفق التفاعل التالي:



وهو غازٌ عديم اللون درجة غليانه $8,2^\circ\text{C}$ ، ذو رائحةٍ خانقةٍ وهو سام جداً وتأثيره في الرئتين يؤدي إلى الموت، لذلك أُستعمل في الحرب العالمية الأولى، وبالرغم من ذلك له استعمالات صناعية.

15-2- حمض كلور الكربون وإستراته

يُعد حمض كلور الكربون مشتقاً من حمض الكربون، حيث يجري استبدال ذرة كلور بزمرة $-\text{OH}$ ، لا يوجد هذا المركب بشكلٍ حرٍّ، وتُحضّر إستراته بتفاعل الفوسجن مع الأغوال.

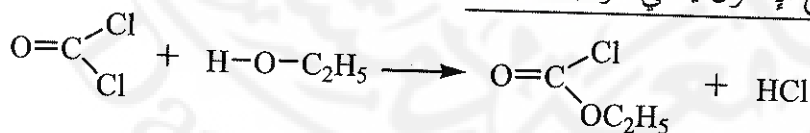
فمع المتانول يجري التفاعل التالي:



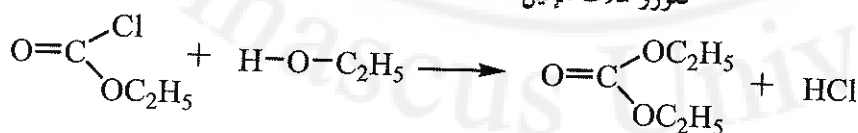
كلورو غملات المتيل

كلور غملات المتيل: يملك رائحةً نفاذةً تشبه رائحة الفوسجن وأبخراته مسيلةٌ للدموع.

أما مع الإتانول يُعطي المركبات التالية:



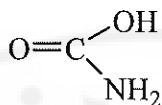
كلورو غملات الإثيل



كربونات ثنائية الإثيل

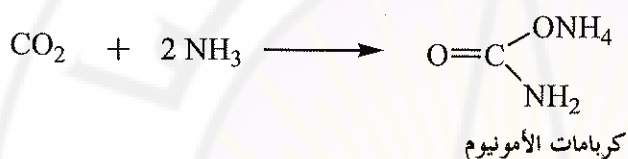
تتمتع إسترات حمض الكربون برائحةٍ مميزةٍ، وهي تحت الشروط العادية عبارة عن سوائل غير منحلة في الماء.

15-3- حمض الكرباميك

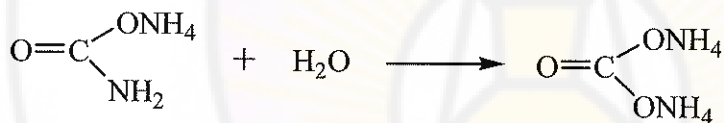


حمض الكرباميك

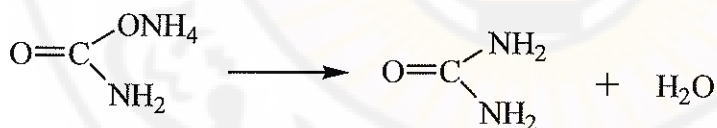
لا يُصادف بالشكل الحرّ، إنّما يحصل على كربامات الأمونيوم من تفاعل ثنائي أكسيد الكربون مع النشادر:



وعند معالجة المنتج بالماء يتحول إلى كربونات الأمونيوم:



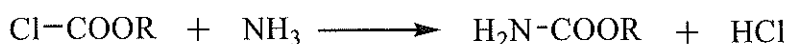
ويُحصل على البولة بانتزاع جزيء ماء من كربامات الأمونيوم:



15-4- اليورتانات

يُطلق اسم يورتان على جميع إسترات حمض الكارباميك، فيقال كربامات المثيل وكربامات الإثيل.

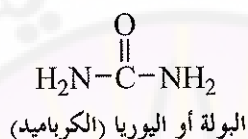
تُحضّر اليورتانات من تفاعل الفوسجن مع الغول فيتشكّل إستر حمض كلور الكربون، والذي يُعطي المنتج المطلوب عند معالجته بالنشادر:



تمتلك هذه المركبات تأثيراً منوماً ومسكناً للألم.

15-5- البولة (الكرباميد)

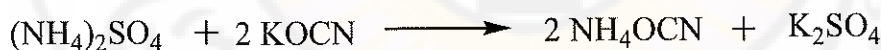
وتُدعى كذلك اليوريا، وهي أُميد ثنائي يتميز بجميع خواص الأميدات، وهي معتدلة الذوبان في الماء والغول، وهي من أهم منتجات استقلاب المواد الغذائية الحاوية على الآزوت، وقد عزلها روبل عام 1773 من بول الإنسان، ولها الصيغة التالية:



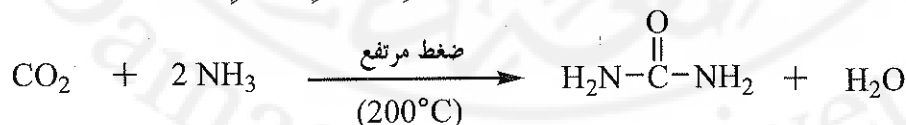
توجد بكميات لا بأس بها في بول الإنسان والحيوان وتصل إلى (2%)، ويفرز الإنسان في اليوم حوالي (25 g).

15-5-1- طرائق التحضير

- من تفاعل النشادر مع كربونات الإثيل، أو بالتفاعل مع الفوسجن، وفي عام 1828 حضر فوهرل البولة بإضافة النشادر إلى محلول سيانات البوتاسيوم بالتبخير حتى الجفاف، حيث تتحول سيانات الأمونيوم إلى البولة:



- من تفاعل CO_2 مع النشادر تحت ضغطٍ وحرارةٍ مرتفعة:



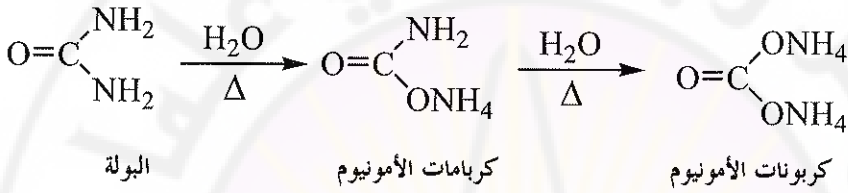
تُستخدم البولة في الزراعة (كسماد)، كما تُستخدم في تصنيع راتنجات اليوريا الدهيد التي تُستخدم بدورها كمادة لاصقة.

15-5-2- الخصائص الكيميائية

15-5-2-1- الهدرلة

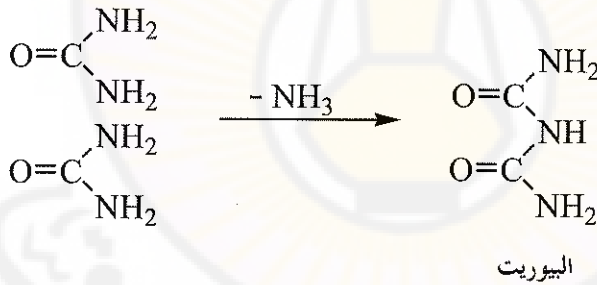
كما في الأميدات فإن البولة تنميه على الساخن في وسط حمضي أو قلوي مع تشكل كربامات أو كربونات الأمونيوم.

كربامات الأمونيوم (مادة بيضاء متبلورة ويمكن اصطناعها بمعالجة الأمونيا مع غاز ثنائي أكسيد الكربون). وهي سهلة الذوبان في الماء، تتحلله في درجات الحرارة العالية متحوّلة إلى كربونات الأمونيوم.



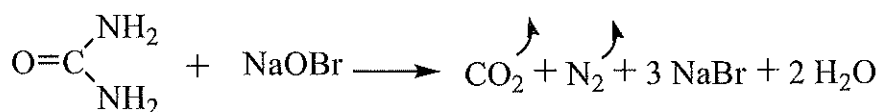
عند تسخين جزيئين من البولة فإنهما تفقدان جزيئاً من النشادر وتشكّل

البوريت:

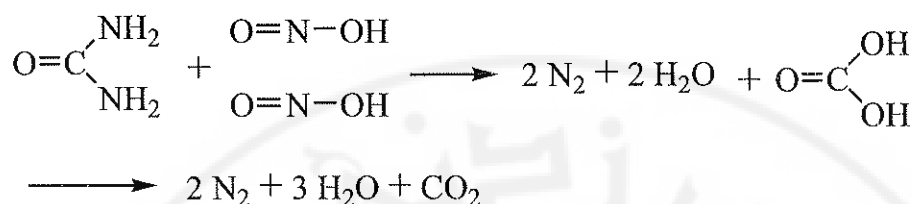


15-5-2-2- الأكسدة

تتم الأكسدة بتحت بروميت الصوديوم NaOBr، ويؤدي هذا التفاعل إلى خسف في جزيء اليوريا، ويسمح قياس الآزوت المنطلق من معايرة البولة في الكيمياء السريرية:



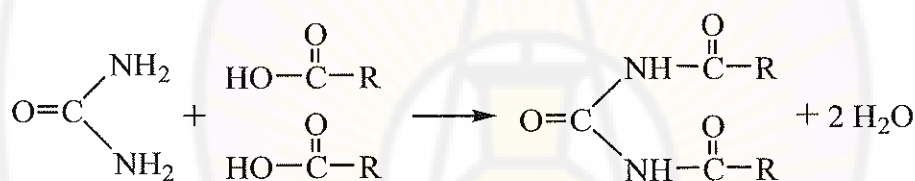
تتفاعل البولة مع حمض الآزوتي معطية الآزوت وحمض الكربون:



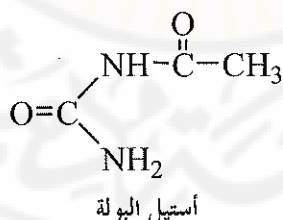
15-6- اليوريدات

15-6-1- اليوريدات ذات السلاسل المفتوحة

تتفاعل البولة مع الحموض الكربوكسيلية وكلوريدات الحموض وبلاماء الحموض لتعطي اليورتيدات:



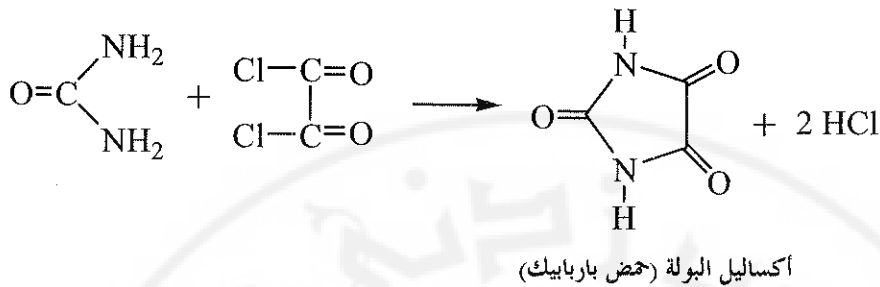
كما تؤدي تفاعل البولة مع كل من كلور الأسيتيل وبلاماء الحموض وإسترات الحموض، إلى تشكّل ما تعرف بـ (أستيل البولة)، حيث تحلّ زمرة الأسيتيل محلّ ذرة هيدروجين في مجموعة الأمينو وتتشكّل أستيل البولة:



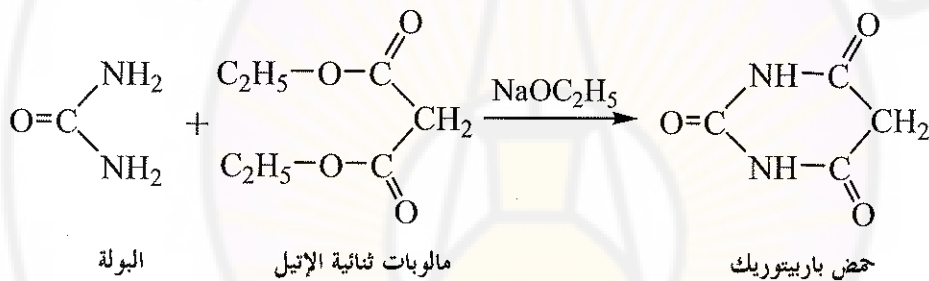
15-6-2- اليوريدات الحلقية

هناك نوعان من اليورتيدات الحلقية: الحلقات الخماسية والحلقات السداسية.

أولاً- الحلقات الخماسية: عند تفاعل البولة مع كلوريد الأكساليين تتشكل أكساليين البولة (حمض باربانيك)، وهو عبارة عن حلقة خماسية:

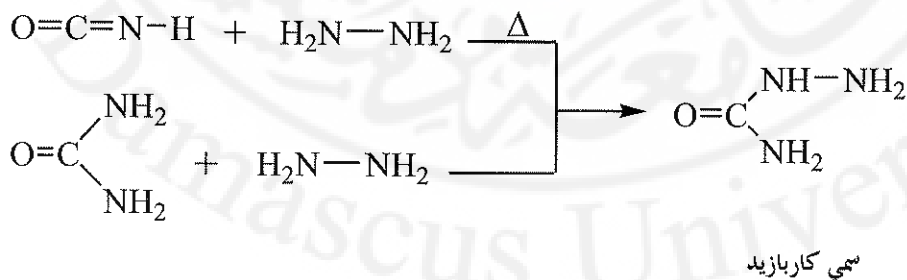


ثانياً- الحلقات السداسية: عند تكاثف البولة مع المالونات ثنائي الإثيل وبحضور إيتوكسيد الصوديوم تتشكل حمض الباربيتوريك، وهو عبارة عن حلقة سداسية، وتعد الباربيتورات مواد منومة:

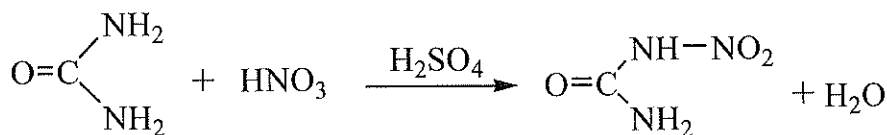


15-7- سمي كاربازيد

وهي مادة متبلورة درجة إنصهارها 96°C، ويمكن الحصول عليها من معالجة حمض إيتروزسيانيك أو البولة بهيدرات الهيدرازتن:



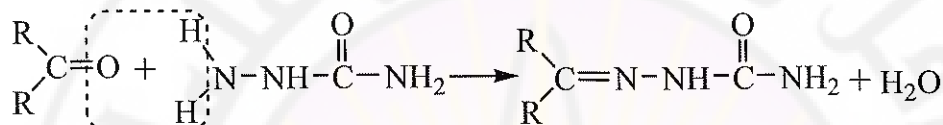
أو عند إضافة حمض الآزوت وحمض الكبريت المركزين يتشكّل نetro البولة:



وبإرجاع نetro البولة يتشكّل سمي كاربازيد:

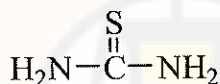


يتفاعل السمي كاربازيد مع الألدهيدات والكيئونات معطياً سمي كاربازونات:



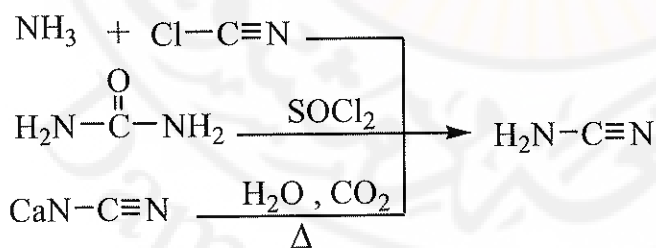
سمي كاربازونات

15-8- الثيوبوريا



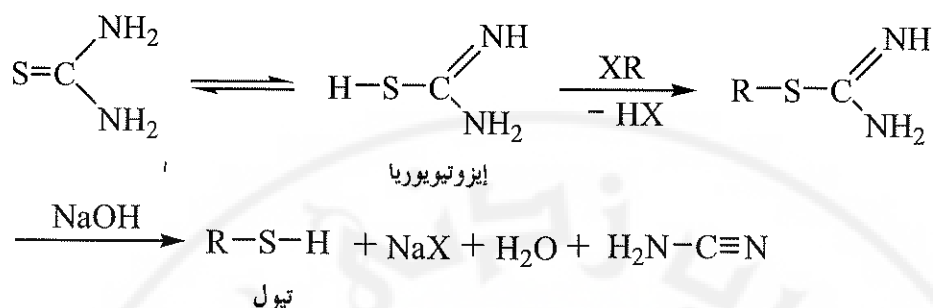
(الثيوبوريا (تيو البولة)

يُحضّر الثيوبوريا باستبدال ذرة كبريت بذرة أوكسجين في حمض الكربون ومشتقاته، ويمكن تحضيره بضمّ H_2S إلى سيان أميد، حيث إنّ السيّان أميد يُمكن تحضيره بعدة طرائق:



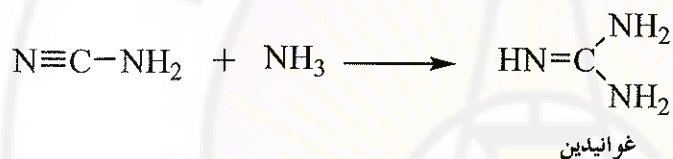
ويمكن ألكلة ثيو البولة فتتشكل أملاح إيزوتيوروونيوم التي تتحلله معطية

التيولات:

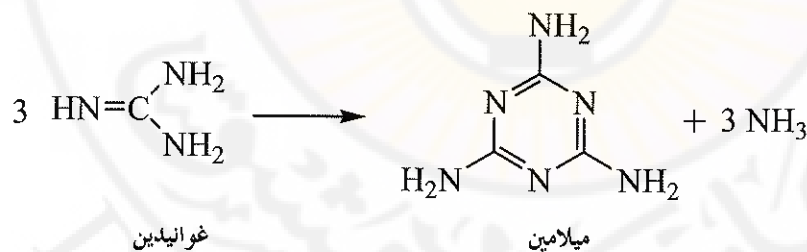


15-9- الغوانيديين

الإيمين الموافق للبولة هو الغوانيديين، ويُحضّر بفعل NH_3 على السياناميد:



وهو عبارة عن أساس يمكن أن يتكاثف مع نفسه مع فقدان للنشادر، حيث تتكاثف ثلاث جزيئات من الغوانيديين معطية مركباً حلقياً هو الميلامين:



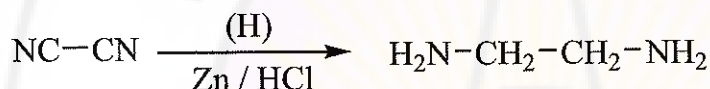
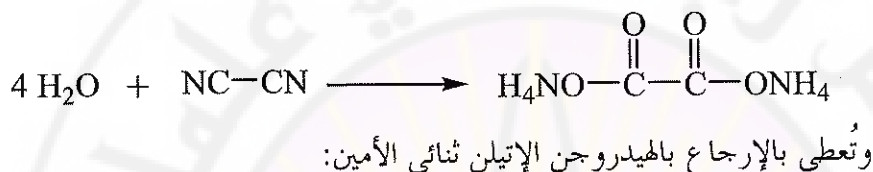
يتفاعل الميلامين بسهولة عن طريق الزمر الأمينية مع الفورم ألدهيد مشكلاً جزيئات ضخمة ثلاثية الأبعاد، لها استخدامات كبيرة في الصناعة.

15-10- السيابوجن

السيانوجن (NC-CN) غازٌ سامٌ قام بتحضيره لأول مرة الكيميائي غي لوساك في عام 1815 من سيانيد الزئبق:



درجة انصهار السيانوجن -34°C ودرجة غليانه -25°C، وعند معالجته بالماء تعطي أكسالات الأمونيوم:



15-11- حمض سيان الهيدروجن

تُحضّر حمض سيان الهيدروجن HCN من تأثير الحموض المعدنية على سيانيد الصوديوم. ومن حيث بنيته لقد تبين أن هذا المركب في محاليله توجد على شكلين:



وحمض سيان الهيدروجن غازٌ سامٌ جداً، وهو يُستخدم في الاصطناع العضوي.

15-12- حمض السيانيك

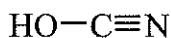
وله الصيغة التالية:



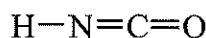
حمض السيانيك

وتعد حمض السيانيك حمضاً نشطاً في درجات الحرارة المنخفضة، وتكون على

شكل سائل، وأظهرت الدراسات أنه توجد على شكلين:

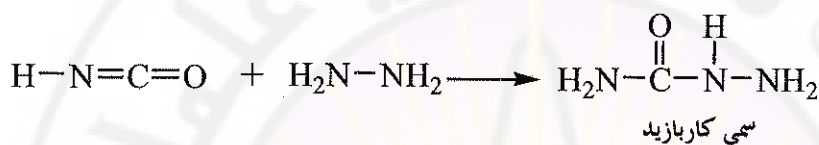
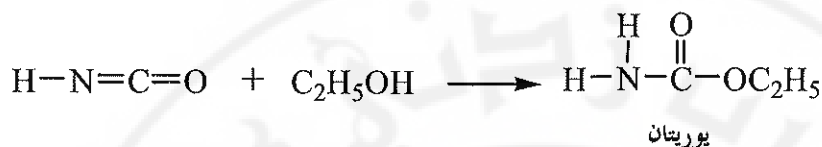


حمض سيانيك



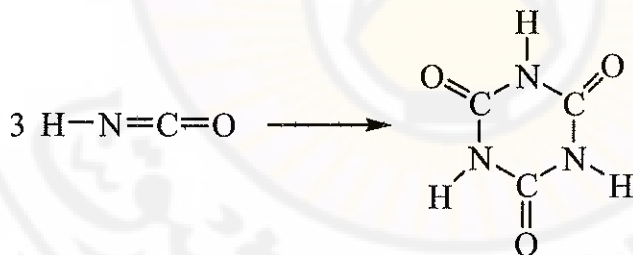
حمض إيزوسيانيك

علماء بأن حمض إيزوسيانيك سائل أبيض سترع التطاير تتحول بدرجة حرارة أقل من الصفر إلى حمض السيانيك. وتُلاحظ بأن الشكل إيزو أكثر تفضيلاً، وهذا تفسر تفاعلات الضم على الرابطة المزدوجة $\text{N}=\text{C}$ وفق التفاعلين التاليين:



تعدّ السمي كاربازيد كاشفاً هاماً في المختبر للتعرف على الألدهيدات والكيونات.

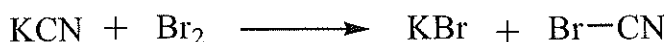
- بلمرة حمض السيانيك: يمكن في درجات حرارة أعلى من الصفر أن يحدث نوع من البلمرة الثلاثية، تؤدي إلى تشكيل حمض السيانورتك:



حمض السيابوريك

15-13- هاليدات السيابوجن

وهي مركبات سامة جداً وتنبغي الحذر عن استخدامها. تُحضّر بروميد السيابوجن بإضافة البروم إلى محلول سيانيد البوتاسيوم في درجات حرارة منخفضة:



بروم السيانوجن

يتفاعل بروميد السيانوجن مع النشادر ونحصل على السياناميد وفق التفاعل

التالي:



سياناميد

14-15- السياناميد

يُحضّر السياناميد $\text{NH}_2\text{-CN}$ من معالجة كلوريد السيانوجن بالنشادر بوجود

الإيثير (محل):

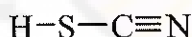


والسياناميد عبارة عن بلورات عديمة اللون، تنصهر في الدرجة 42°C ، ويتم فيها إبدال ذرة الهيدروجين بمعدن بسهولة.

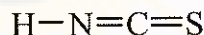
15-15- حمض تيوسيانيك

يُحضّر حمض تيوسيانيك بفعل سيانيد البوتاسيوم على الكبريت على الساخن.

وحمض تيوسيانيك مركّب سائل وله صيغتان:



حمض التيوسيانيك



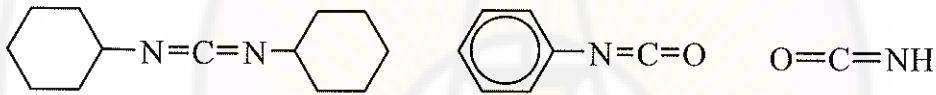
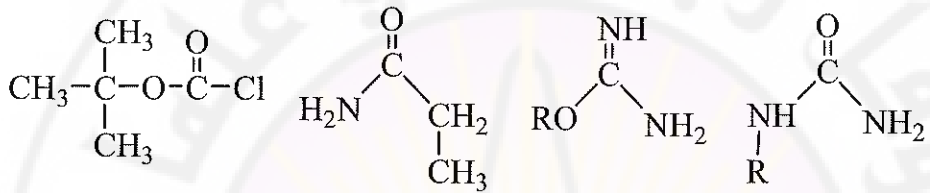
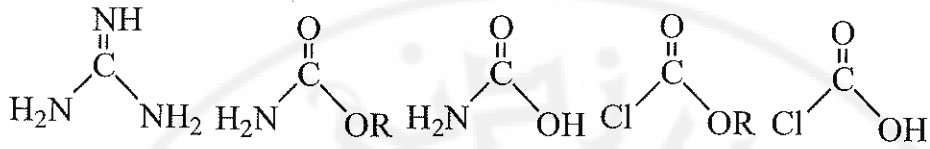
حمض إيزوتيوسيانيك

تُعطي إسترات حمض التيوسيانيك رائحة البصل.

=====

أسئلة وتمارين

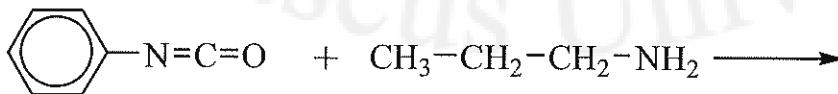
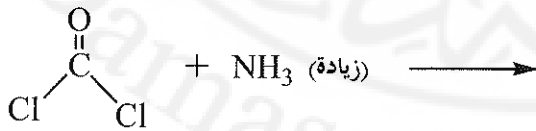
س15-1- سمِّ المركَّبات التالية:

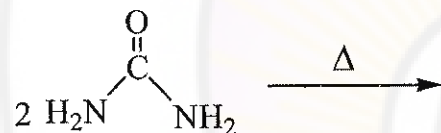
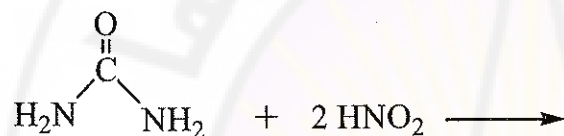
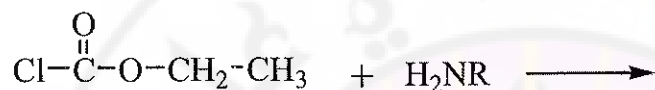
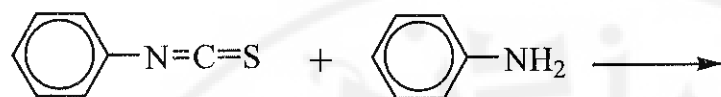
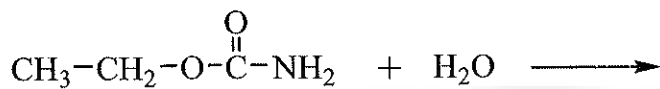
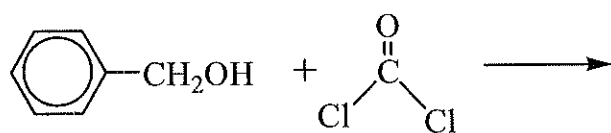


س15-2- اكتب صيغ المركَّبات التالية:

الغوانيديين	حمض إيزوسيانيك
إيزوسيانات الألكيل	حمض السيانيك
كلور السيانوجين	السياناميد
كلور ثيوالكربونيل	حمض ثنائي ثيوالكربون

س15-3- أكمل التفاعلات التالية:





=====

الفصل السادس عشر

الملونات

16-1- تعريف

عُرفت الملونات (Colorants) منذ القدم، وقام الإنسان القديم باستخدام المواد الطبيعية الملونة مثل الإنديغو (indigo tiactoria) والأليزارين من جذر الغوّه (madder)، إلا أن أول الملونات الصناعية كان حمض البيكريك (picric acid) الذي قام بتحضيره وولف عام 1771 ثم قام رونج في عام 1834 بتحضير الأورين، وأنجز بركن في 1856 اصطناع الأرجوان الذي يُعرف (بالموف) من الأنيلين، قام غريس 1862 بتحضير صنف جديد من الأصبغة الصناعية، وهي تُعرف بصبغة الآزو، بعد ذلك قام غرايب باصطناع الأليزارين في عام 1868، ثم قام باير بتحضير الإنديغو في عام 1879 ومنذ ذلك الحين تطورت صناعة الأصبغة بشكل كبير، في عام 1880 جرى تصنيع مواد ملونة لصبغة القطن، وحضرَ الإنتراكينون في عام 1900، وأصبغة الأزويك عام 1911، كما حضرَ صباغ الفثالوسيانين عام 1934 وأصبغة البورسيون عام 1956. تتبوأ صناعة الأصبغة في الوقت الحاضر مكاناً هاماً بين الصناعات الكيميائية الأخرى.

16-2- التسميات

نظراً للاختلاف الكبير في الطبيعة الكيميائية للأصبغة المختلفة، لم تُسمَّ هذه المركّبات بتسميات منهجية، إنما دُعيت بأسماء تجارية، عادةً يطلقها المصنعون وتُعدُّ أسماء شائعة مع استخدام الأحرف للدلالة على اللون، على سبيل المثال:

B = أزرق و O = برتقالي و R = أحمر و Y = أصفر ويطلق أحياناً F = سريع
و D = مباشر و S = حمض.

مفاهيم أساسية:

تُعطي طاقة شعاع مغناطيسي E تابع لطول موجته λ وفق العلاقة التالية:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

حيث إن: c - سرعة الضوء لشعاع طول موجته λ .

h - ثابت بلانك.

إنَّ تعرض جزيء عضوي لشعاع يترجم بامتصاص ذلك الجزيء قدرًا من الطاقة توافق انتقال إلكترون إلى مستوى طاقي أعلى، مثال ذلك انتقال إلكترون من مدار π رابط إلى مدار π^* مضاد للارتباط. إنَّ الفارق بين مستويي الطاقة في المدارين الرابط ومضاد للارتباط يكون في الجملة المترافقة أقل من مقدار الطاقة في المدارات π المعزولة، فالترافق يجعل انتقال الإلكترون أكثر سهولة.

وهكذا فإنَّ أشعة UV ذات أطوال الموجة القصيرة (طاقة عالية) يؤثر في الإلكترونات π للزمر غير المشبعة المعزولة، بينما في المجال المرئي (400-800) نانومتر لا يمكن للشعاع الذي طاقته أخفض أن يؤثر في الإلكترونات غير المتموضعة مثل الجمل التي تحمل عدداً من الروابط المترافقة.

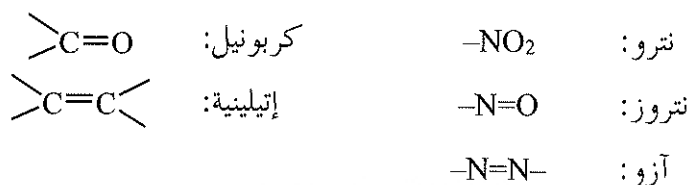
16-3- حالة خاصة لظاهرة عامة

يتعلق اللون بطبيعة عين الإنسان التي ترى فقط بعض مناطق الطيف، إنَّ امتصاص مادة ما للطيف المرئي يمنح تلك المادة لوناً آخر يُدعى اللون المتمم، وهكذا فإنَّ تلون مشتقَّات النثرو باللون الأصفر ناتج عن امتصاص في منطقة أزرق إنديغو.

16-4- الزمر الكروموفورية

إنَّ تلون جزيء ناتج عن وجود زمر وظيفية غير مشبعة تُدعى زمر كروموفورية

تمتص الضوء، وبعض هذه الزمر:

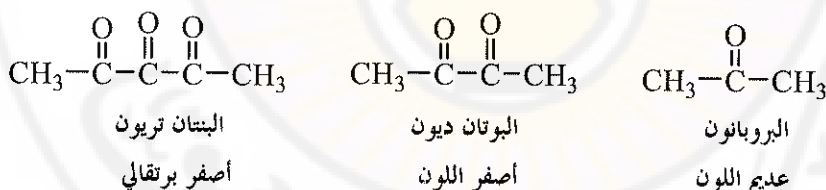


لا يكفي وجود زمرة كروموفورية واحدة ليحصل اللون، فهي تمتص في منطقة UV إذ لابد من أن تترافق مع زمرة أخرى كروموفورية حتى يصبح الجزيء ملوناً. هذا التجمع من الكروموفورات المترافقة يسهل الانتقالات ويزيح الامتصاص الأعظمي λ_{max} لأطوال الأمواج القصيرة نحو الأطوال الموجية الأعلى، أي نحو مجال الطيف المرئي.

وهكذا فإن الصيغة العامة $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$ توافق مركبات غير ملونة من أجل (2, 1, 0) ، بينما يظهر اللون الأصفر من أجل (3) ، والبرتقالي من أجل (6) والبنفسجي من أجل (11) .

البروبانون غير ملون لكن البوتان ديون أصفر اللون والبنتان تريون أصفر

برتقالي:



16-5- الزمر أوكسوكرومية

إن زمرة الأوكسوكروم زمرة داعمة لتأثير الزمر الكروموفورية، تؤدي إلى زيادة اللون، فهي تساهم في زيادة عدم تموضع الإلكترونات، وهي بصورة عامة زمرة مانحة للإلكترونات المتداخلة مع الجمل المترافقة. ففي حالة نواة عطرية حاملة لزمر كروموفورية C ساحبة للإلكترونات لا يكون عدم التموضع غالباً كافياً ليتسبب في

ظهور اللون، إذن ينبغي وجود أوكسوكروم A تكون مساهمته الإلكترونية في الحلقة العطرية كفيلا بظهور اللون:



يمكن تقديم الجزئ الملون على أنه يحوي على:

- زمرة ساحبة (M -) كروموفور: attractor
 - جملة عطرية (حلقة بنزينية) binzenic
 - زمرة مانحة (M +) (donor) أوكسوكروم، بصورة عامة:
- $$-\ddot{\text{N}} < \quad \text{و} \quad -\ddot{\text{O}}\text{H}$$

16-6- الانحلالية والقدرة التلوينية

لا يكفي أن يكون جزئ ما ملوناً حتى يلون مواد أخرى، إلا إذا كان منحللاً، وهذا يتطلب وجود زمرة قابلة للتحويل إلى ملح حمض أو أساس، وهذا يمكن أن يكون إما زمرة أوكسوكرومية (OH- أو <N-)، أو زمرة لا تمتلك خصائص أوكسوكرومية مثبتة على الجزئ الملون مثل: COOH- و SO₃H- لا تتدخل في عملية التلوين لكن تزيد من إمكانية انحلال المركب.

16-7- نثرو فنول

لقد درست طرائق تحضير نثرو فنول وفعاليتها فيما سبق، وما يدرس هنا هي القدرة التلوينية. يؤدي دور الكروموفور C هنا زمرة النثرو، لكنها غير قادرة لوحدها على إظهار اللون، فنثرو البنزن عديم اللون وإن إلحاق أوكسوكروم OH بجزيئ نثرو بنزن يؤدي إلى ظهور اللون. تتلون جزيئات نثرو الفنول باللون الأصفر في الحالة الصلبة وتزداد شدة اللون في المحاليل القلوية.

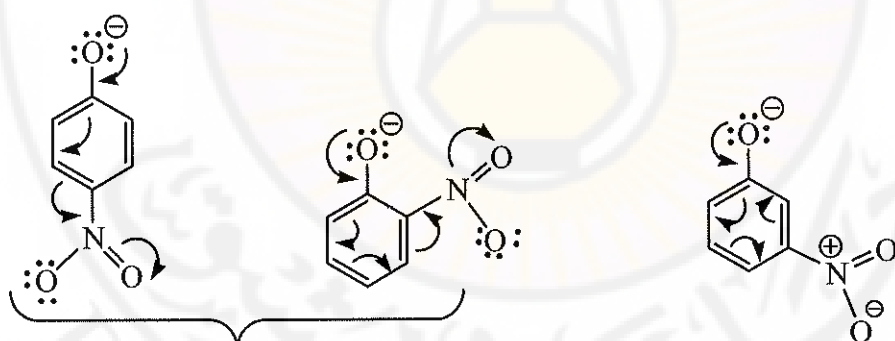
في المركب p- نثرو الفنول يشارك الأوكسوكروم بزواج الإلكترونات p للأكسجن (+M):



(+M ميزوميرية إيجابية)

عندما يكون المركب على شكل فئات فإن الأكسوكروم قادر على منح شحنة كاملة للنواة العطرية مما يساعد بشكل كبير على انزياح الإلكترونات. من بين المماكبات الثلاثة لنثرو الفنول نجد أن المماكب ميتا هو الأقل تلوناً بالمقارنة مع أورثو وبارا، لأن +M لا تؤدي دوراً هاماً عندما تكون في الموضع ميتا بالنسبة لزمرة النثرو.

وتزداد شدة التلون بازدياد عدد زمر النثرو إلى ثلاث زمر كما هي الحال مع حمض البيكرواميك، حيث تكون بلوراته صفراء اللون، كما إن محاليله صفراء حتى في حالة التمديد.



ترافق تام

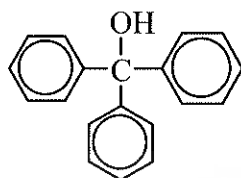
لا تستطيع NO₂ المشاركة في الترافق

8-16- الملونات الأمينية من ثلاثي فنييل المتان

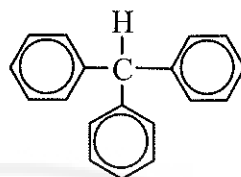
1-8-16- البنية

يُتَّصف ثلاثي فنييل المتان والغول الموافق ثلاثي فنييل الكاربيينول، بأنهما مركبان

عديمي اللون:

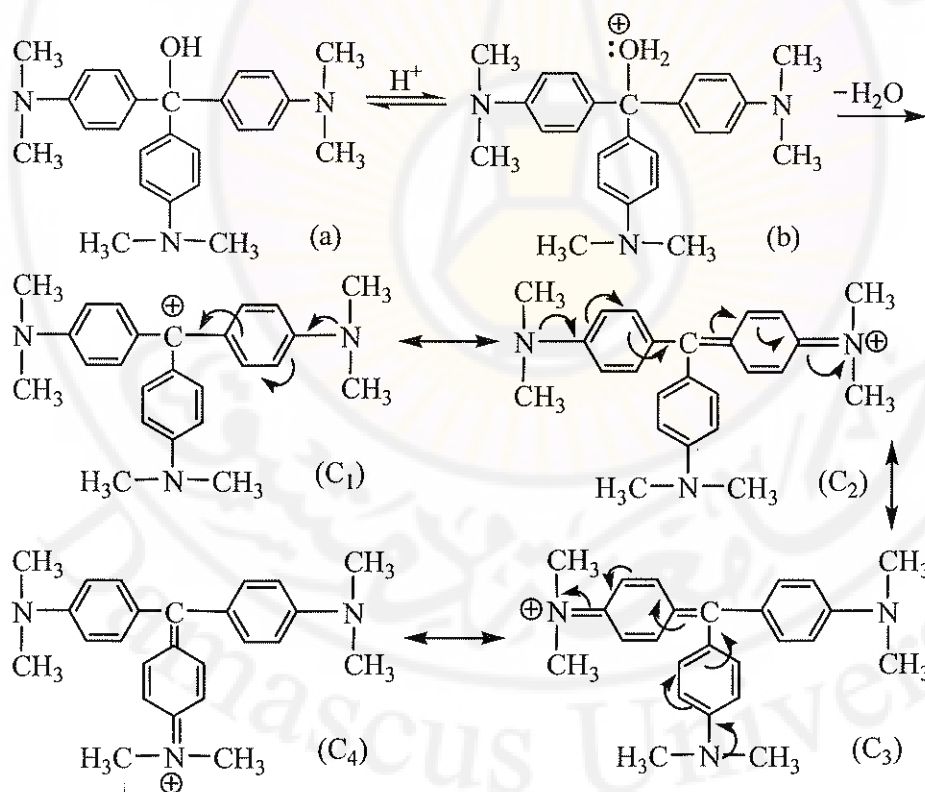


ثلاثي فنييل الكاربينول



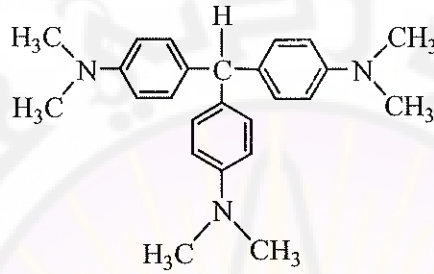
ثلاثي فنييل المتان

عندما يحمل ثلاثي فنييل الكاربينول واحدة من الزمر الأمينية أو عدة زمر أمينية، فإن المركب يُدعى عندئذ الأساس الكاربينولي (a)، ففي الوسط الحمضي تنبرت زمرة $-OH$ الثالثة (b) ثم يتبع ذلك بلمهة، وتشكّل شاردة كربونيوم (كاتيون الكربون) متوازنة بأنيون، حيث تكون الشحنة الموجبة شديدة عدم التوضع بالميزوميرية $:(C_4, C_3, C_2, C_1)$



تُدعم الميزوميرية بالفعل المانح للزمر الأمينية (أو كسوكروم)، وينبغي ملاحظة وجود زمرة هيدروكسيل غولية لا غنى عنها لظهور الشحنة الموجبة، وبالتالي حدوث التلون.

في المشتقات الموافقة لثلاثي فنييل المتان، والتي تنعدم فيها النقطة التي يقع عليها هجوم البروتون، تكون عديمة اللون وتُدعى (Leuco base):

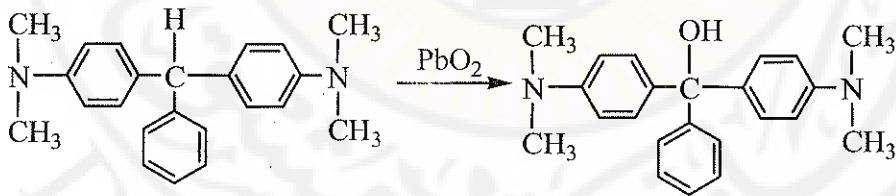


ليكوباز (بنفسجي جنتيان)

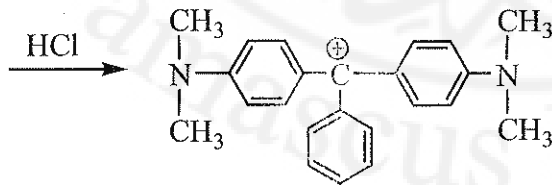
16-8-2- التحضير

ويتم ذلك على ثلاث مراحل:

- اصطناع الليكوباز: بتكاثف البنزالدهيد مع ثنائي ميثيل الأنيلين.
- أكسدة الليكوباز: إلى أساس كاربينوليك بمؤكسد لطيف هو PbO_2 .
- التملح: وذلك بإضافة حمض قوي (HCl).



أساس كرينوليك

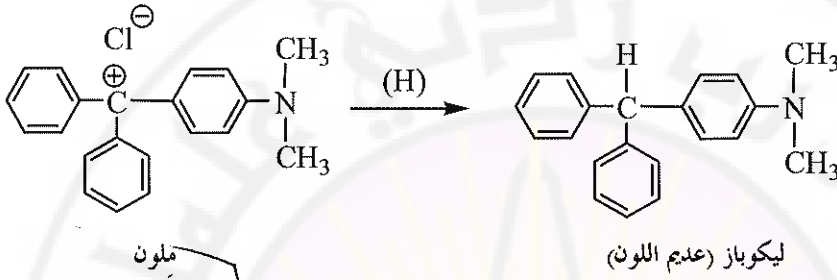


أخضر ملاكيت

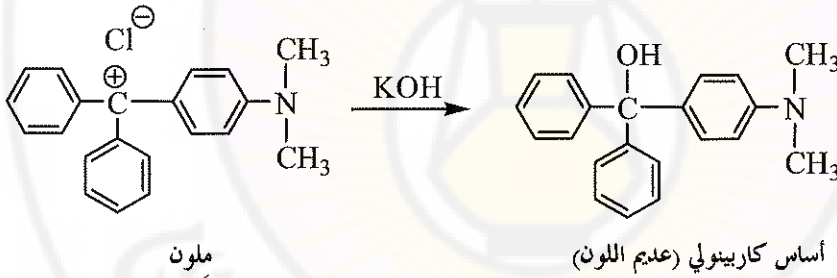
16-8-3- الخصائص الكيميائية

يتلون المحلول כתابع للـ pH: فأخضر المتيل بنفسجي من أجل القيم الأعلى من pH=6 وأزرق مخضر بين pH=5 إلى pH=2 وأصفر من أجل pH أقل من 0,5.

16-8-3-1- المدرجة: إن هدرجة مادة ملونة يؤدي إلى تشكّل ليكوباز عديم اللون:



16-8-3-2- تأثير الأسس: نلاحظ تأثير الأسس القوية في مادة ملونة يؤدي إلى تشكّل أساس كاربينولي عديم اللون:



16-9- ملونات الآزو

تتميز هذه المركبات بوجود الزمرة (-N=N-) حيث تحمل متبادلين عطريين:

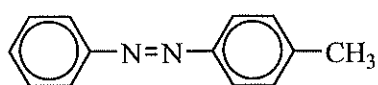


16-9-1- التسمية

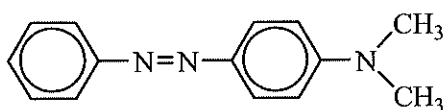
تُوضع عبارة آزو بين المتبادلين العطريين، فيقال لـ:



بنزن آزو البنزن أو (آزو البنزن).



بنزن آزو -p- تولوين



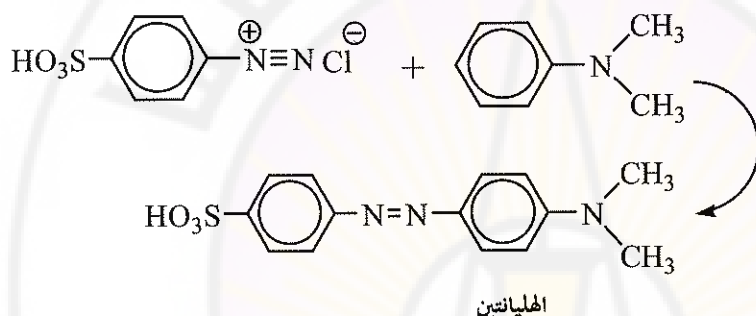
بنزن آزو -p- ثنائي متيل أمينو البنزن

(-p- ثنائي متيل أمينو آزو البنزن)

يُشار للملونات الآزو عادةً بتسمياتٍ شائعةٍ لا تعتمد على قواعد التسمية، مثل:
(هليانئين ، أسمر بسمارك ،...)

16-9-2- تحضير أصبغة الآزو

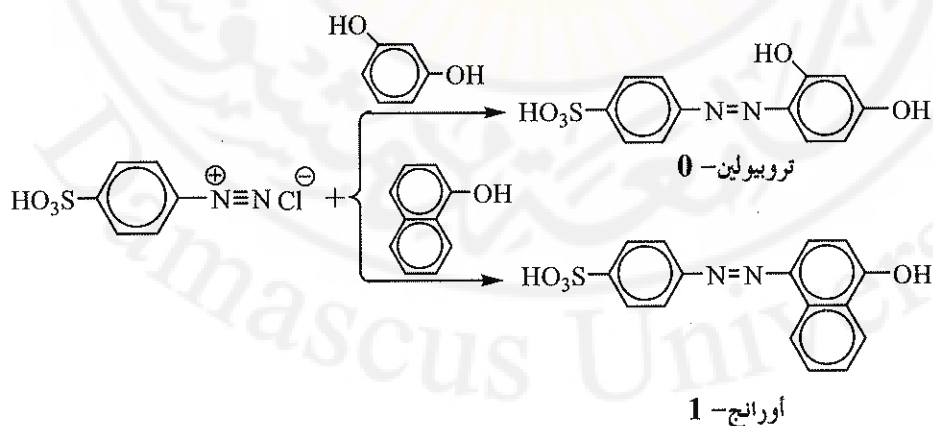
- تُحضّر مركّبات أمينو الآزو بتفاعل مركّبات الديأزونيوم والأمينات العطرية:



يجري التفاعل في وسطٍ حمضيٍّ معتدلٍ أو قلويٍّ ضعيفٍ.

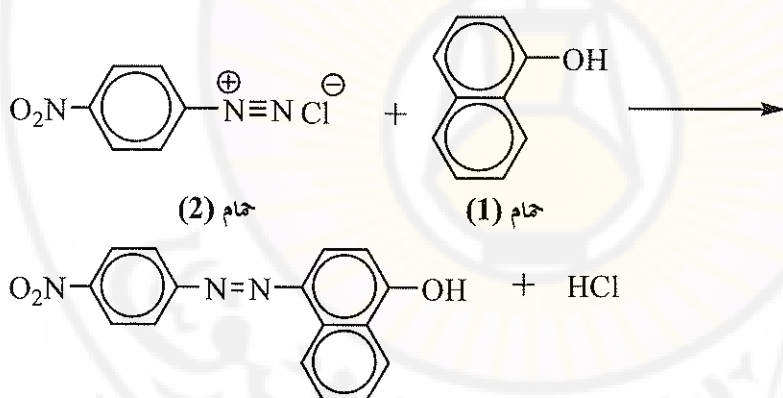
- وتُحضّر مركّبات هيدروكسي آزو من تفاعل أملاح الديأزونيوم مع

الفنولات:



يُطلق على هذا التفاعل اسم ازدواج آزو، وهو عبارة عن تفاعل تبادل إلكتروفيلي، يتضح من التفاعلات السابقة أنَّ مجموعتي الأمينو والهيدروكسيل في مركبائهما تتخذان الوضعية بارا بالنسبة لزمرة الآزو. وهي قاعدة عامة: حيث تحلُّ زمرة الآزو محل الهيدروجين بارا بالنسبة لمجموعة الأمينو أو الهيدروكسيل إلا إذا كان الموقع بارا مشغولاً بمتبادلٍ آخر، فيحصل الازدواج في الموقع أورتو.

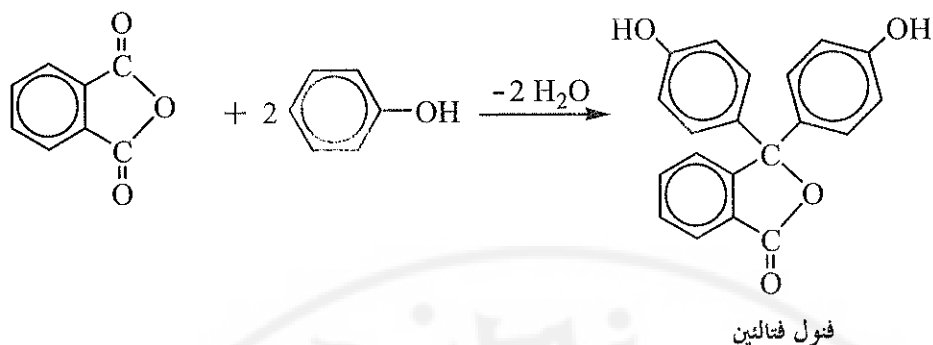
تُستعمل أصبغة الآزو كمؤشرات (كواشف) ملونة، كما تُستعمل في صباغة الألياف الطبيعية مثل القطن، حيث تثبت عليها عن طريق الزمر القطبية، وهناك تقنية خاصة تُستعمل أحياناً لتثبيت مركبات الآزو قليلة الانحلال، وتقوم على تصنيع الملون على الليف نفسه، حيث يُنقع النسيج ضمن محلول فنولي (حمام أول) ثم يُجفف، وُثم يُنقع في (حمام ثاني) يحتوي على أملاح الديازو، ويجري تفاعل تشكُّل الملون على الألياف (عملية الصباغ بأحمر النيار 1).



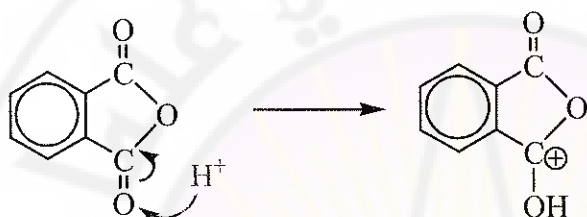
تفاعل الازدواج وتشكُّل المادة الملونة

16-10- الفتالينات

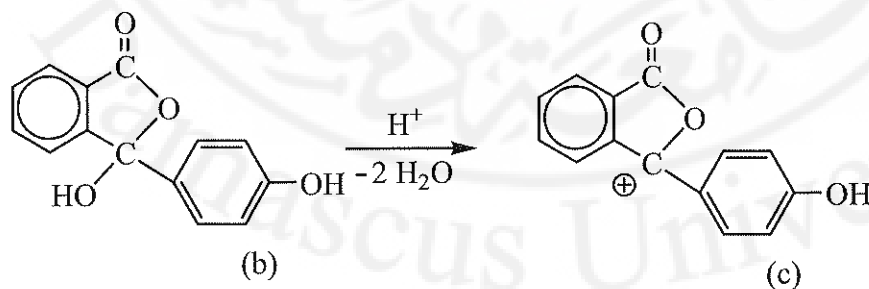
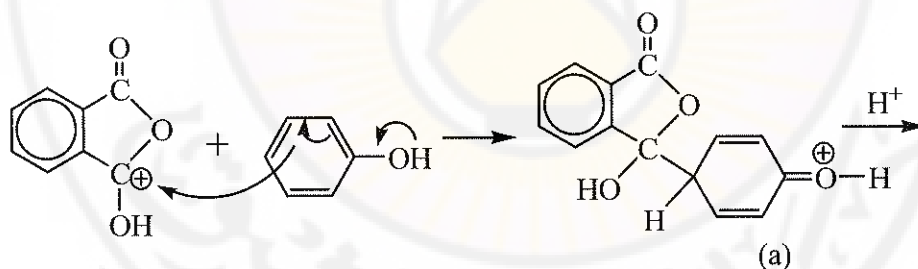
الفتالينات ناتجة عن تكاثف بلاماء الفتاليك مع الفنولات في وسطٍ حمضيٍّ.
- يُحضَّرُ الفنول فتالين بتسخين بلاماء الفتاليك مع الفنول في وسطٍ من حمض الكبريت، وهو أبسطُ تفاعلٍ لتحضير ملوناتٍ من بلاماء الفتاليك مع الفنول:

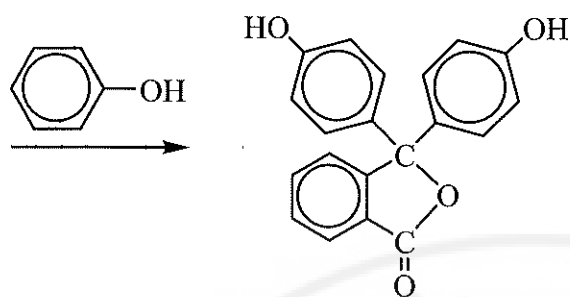


في المرحلة الأولى يحدث استقطاب ليلاماء الفتاليك بحمض الكبريت:



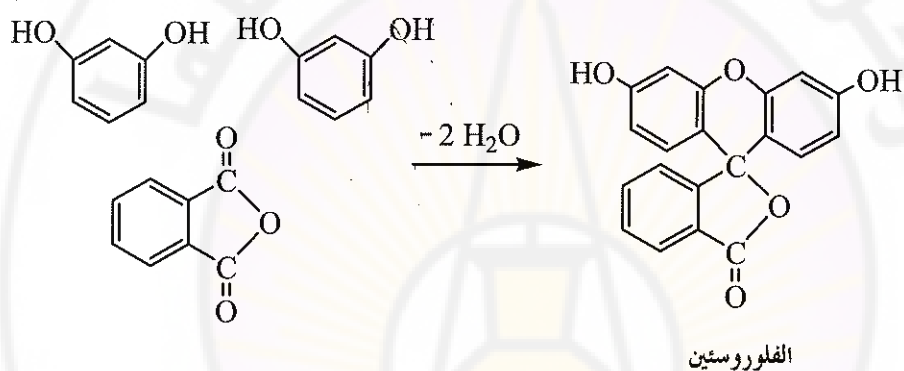
يهاجم الكاتيون الكربوني (الكربونيوم) الفنول في الموقع بارا معطياً مركباً وسطياً (a) و (b) الذي يفقد جزيء H_2O ويتحول من جديد إلى كاتيون كربوني (c)، الذي يُهاجم جزيئاً آخر من الفنول، ويتشكّل الفنول فتالين وفق الآلية التالية:





فنول فتالين (Phenolphthalein)

- يتم اصطناع الفلوروسئين انطلاقاً من الريزوسينول، وتُصادف الآلية نفسها بالإضافة إلى مرحلة بلمهة بين جزيئي ريذوسينول عبر الزمر الهيدروكسيلية:



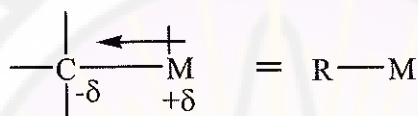
الفلوروسئين

الفصل السابع عشر

المركبات المعدنية العضوية

17-1- تعريف

المركبات المعدنية العضوية هي المركبات التي يرتبط فيها المعدن - بذرة كربون بشكل مباشر:



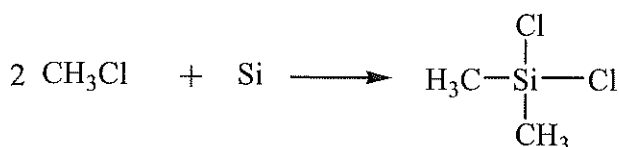
يُعدُّ الليثيوم والمغنسيوم والنحاس أكثر المعادن استخداماً في الكواشف المعدنية العضوية، لكن هناك معادن أخرى مثل: (P, Hg, Ti, Al, Tl, Si, Sn)، ومعظم البنى الكيميائية لهذه المركبات المعدنية العضوية معروفة. حيث يمكن أن يكون ألكيل أو أريل أو أليل أو نتريل، بينما M = معدن، وبسبب أن المعادن أكثر كهربية (أقل كهربية) من الكربون مما يؤدي إلى انزياح الكثافة الإلكترونية نحو الكربون، لهذا فإن الكربون يحمل شحنة جزئية سالبة.



وبصورة عامة كلما كانت الرابطة كربون-معدن أكثر قطبية، كان الكاشف المعدني العضوي أكثر فعالية.

17-2- تحضير الكواشف المعدنية العضوية

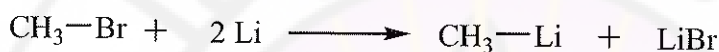
- الطريقة المباشرة لتحضير المركبات العضوية للسيلان:



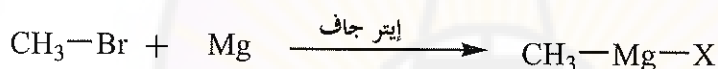
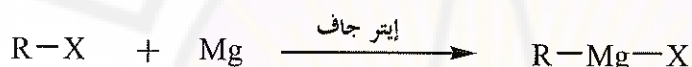
- طريقة تحضير الفسفينات:



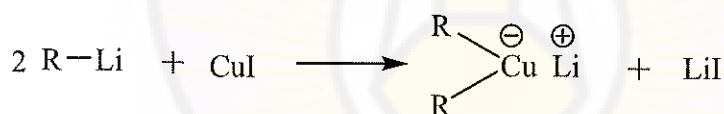
- طريقة تحضير المركبات العضوية الليثيومية:



- طريقة تحضير المركبات العضوية المغنيزومية:

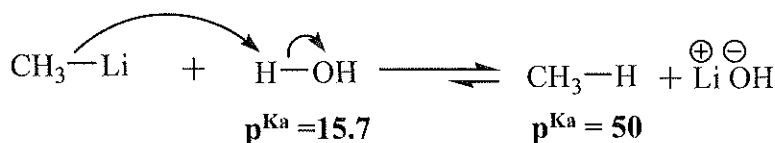


- طريقة تحضير المركبات العضوية النحاسية:



17-3- المركبات المعدنية العضوية كأسس

تُعدُّ الكواشف المعدنية العضوية أسساً قوية، فهي قادرة على انتزاع بروتون من الماء لتشكل فحماً هيدروجينياً، يعمل زوج الإلكترونات في الرابطة كربون-معدن على تشكيل رابطة جديدة مع البروتون، حيث يتزاح التوازن باتجاه تشكُّل حمض أساس، ذلك أنَّ الماء حمض أقوى من المنتج (الألكان):



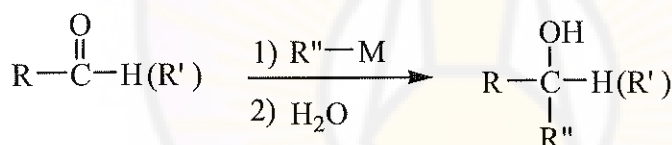
تحدث تفاعلات مشابهة مع زمرة الهيدروكسيل في الأغوال والحموض الكربوكسيلية، وبروتونات الأمينات:



17-4- المركبات المعدنية العضوية كنكليوفيلات

تتصف المركبات المعدنية العضوية بصفات نكليوفيلية قوية، فهي تتفاعل مع ذرة الكربون الإلكتروفيلية لتشكّل روابط كربون-كربون، هذه التفاعلات ذات قيمة كبيرة في تشكيل الهياكل الكربونية في الجزئيات العضوية المعقدة. كما يظهر ذلك من تفاعل المركبات المعدنية العضوية وفق التالي:

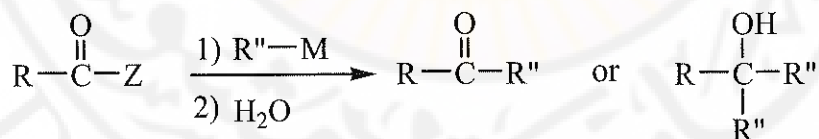
1- تفاعل R-M مع الألدهيدات والكتونات يُعطي الأغوال:



ألدهيد أو كيتون

غول أولي أو ثانوي أو ثالثي

2- تفاعل R-M مع الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها:

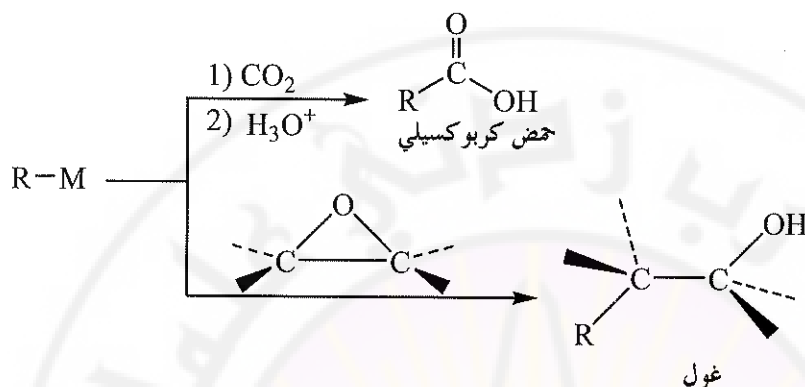


تتحول كلوريدات الحموض الكربوكسيلية وإستراتها إلى كيتونات أو إلى أغوال

ثلاثية مع المركبات المعدنية العضوية، تعتمد طبيعة المنتج على طبيعة R''-M وعلى طبيعة الزمرة الراحلة Z.

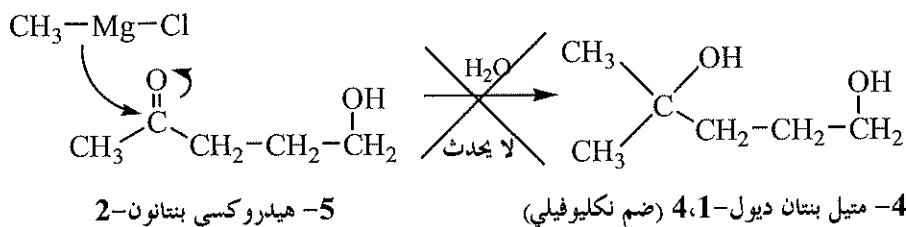
3- تفاعل R-M مع الزمر الوظيفية الإلكتروفيلية:

تتفاعل الكواشف العضوية المعدنية مع CO_2 لتعطي الحموض الكربوكسيلية، كما تتفاعل مع الأيوكسيدات لتشكّل الأغوال.

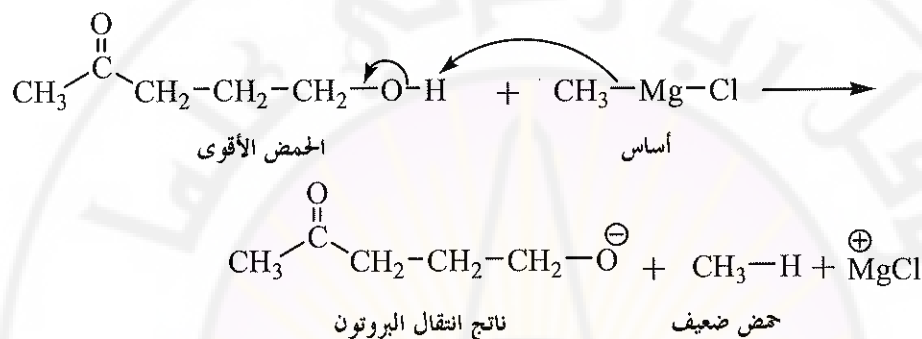


17-5- حماية الزمر الوظيفية

على الرغم من أنّ تفاعل الكواشف المعدنية العضوية مع زمر الكربونيل تفاعل واسع الاستخدام فإنه لا يُمكن أن يستعمل مع الزمر الكربونيلية التي تملك زمراً وظيفية مثل N-H أو OH ، حيث إنّ المركّبات التي تملك زمرةً كربونيلية بالإضافة إلى زمرة N-H أو OH تعاني من تفاعل حمض-أساس مع الكواشف المعدنية العضوية وليس تفاعل ضمّ نكليوفيلي، فلو رغب كيميائي مثلاً ضمّ كلور مئيل المغنزيوم CH_3MgCl إلى زمرة كربونيل 5-هيدروكسي البنتانول-2 وتحويله إلى ديول، فلن يجري تفاعل الضمّ النكليوفيلي مع هذه الركازة، وعوضاً عن ذلك سيحدث تفاعل تبادل. ذلك أنّ كواشف غرينيار أسس قوية وتفاعل انتقال البروتون سريع، فالمركّب العضوي CH_3MgCl سيتزع بروتون OH قبل أن يجري تفاعل الضمّ النكليوفيلي. فالحمض الأقوى يتفاعل مع الأساس الأقوى ليشكّل الحمض المرافق الأضعف والأساس المرافق، لذلك فإنّ CH_3MgCl لن ينضمّ إلى زمرة الكربونيل في هذه الحالة:



والذي يحدث عوضاً عن ذلك هو أن CH_3MgCl سيسلك سلوك أساس وليس سلوك نكليوفيل:



حل هذه المعضلة يُلجأ إلى الخطوات التالية:

الخطوة [1]: تحويل الزمرة -OH إلى زمرة وظيفية أخرى لا تتدخل في التفاعل الذي يرغب في إجرائه. الزمرة (الواقية) لهذه الزمرة تُدعى مجموعة الحماية والتفاعل يُدعى تفاعل حماية.

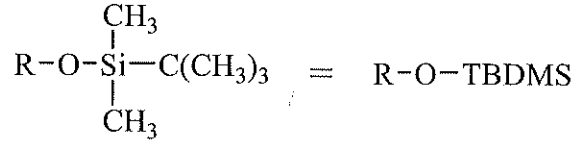
الخطوة [2]: إجراء التفاعل المرغوب.

الخطوة [3]: إزاحة الزمرة الواقية، ويُدعى التفاعل بتفاعل إزالة الواقية.

تطبيق هذه الاستراتيجية العامة لضم كاشف غرينيار CH_3MgCl إلى زمرة كربونيل 5-هيدروكسي بنتانول-2، على الشكل التالي:

إن الزمرة الواقية الشائعة هي سيليل الإيتر، حيث إن المنتج سيحمل رابطة جديدة من نوع Si-O عوضاً عن الرابطة O-H للغول، وسيليل الإيتر الأكثر شيوعاً

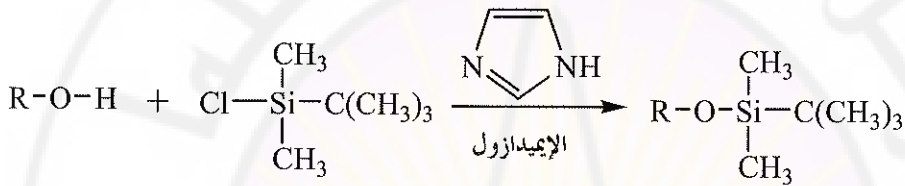
واستخداماً هو ثلاثي بوتيل ثنائي ميثيل سيليل إثير:



ثلاثي بوتيل ثنائي ميثيل سيليل إثير

TBDMS = t-butyl dimethyl silyl ether

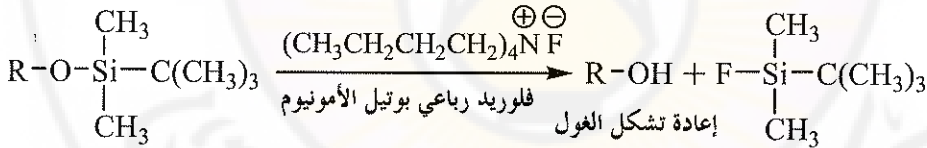
يُحضّر ثلاثي بوتيل ثنائي ميثيل سيليل الإثير من الأغوال بتفاعل ثلاثي بوتيل ثنائي ميثيل سيليل الكلور مع أساس أميني، عادةً، الإيميدازول:



ثلاثي بوتيل ثنائي ميثيل سيليل الكلور

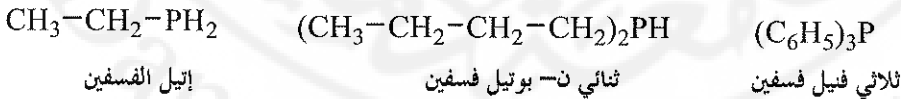
ثلاثي بوتيل ثنائي ميثيل سيليل الإثير

عادةً، يُزال سيليل الإثير بملح الفلوريد (فلوريد رباعي بوتيل الأمونيوم)، ويدعى هذا التفاعل بتفاعل إزالة الوقاية:

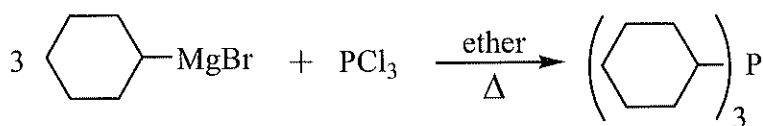


17-6- أملاح الفسفين والفسفونيوم

تُسمّى الفسفينات بحيث يسبق اسم المجموعة الألكيلية اسم اللاحقة فسفين:



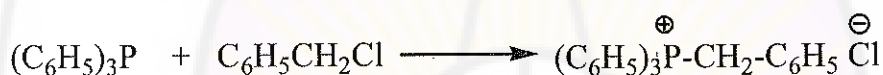
والفسفينات الثلاثية هي الأكثر أهميةً وهي تُحضّر بتفاعل كواشف غرينيار مع ثلاثي كلوريد الفسفور:



ثلاثي حلقي هكسيل الفسفين

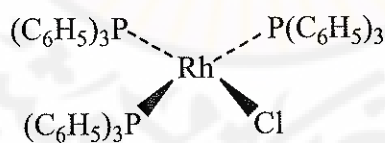
الفسفينات عبارة عن أشكال هرمية مثل الأمينات، ونظراً لهذا التماثل يتوقع أن يُبدي زوج إلكترونات الفسفور خصائص أساسية، وبالفعل فإنّ الفسفين يسلك سلوك أسس لويس، إلا أنّ قوة الأساس تتعلق بالبنية وبشكلٍ خاصّ بدرجة التبادل على الفسفور، كذلك يتعلق الأمر بالزاوية بين الروابط.

على الرغم من أنّ الفسفينات أقلّ أساسية من الأمينات، فإنّ الفسفور شديد الاستقطاب، لذلك فإنّ الفسفينات تملك نكليوفيلية عالية وتشارك بسرعة في تفاعلات $\text{S}_{\text{N}}2$:

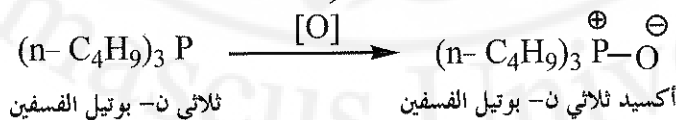


كلوريد بزيل ثلاثي فيل الفسفونيوم

أملاح الفسفونيوم هي الأكثر أهمية نظراً لاستخدامها في اصطناع فتيغ للألكانات. تُعدّ الفسفينات الثالثة مرتبطات مانحة جيدة بالنسبة للمعادن، وبشكل عام تُستخدم في تحضير المعقدات المعدنية العضوية [كلوريد تريس-ثلاثي فيل فسفين الروديوم (I)]:



يتأكسد ثلاثي ألكيل الفسفين بسرعة حتى بالهواء إلى أكاسيد الفسفين الموافقة:

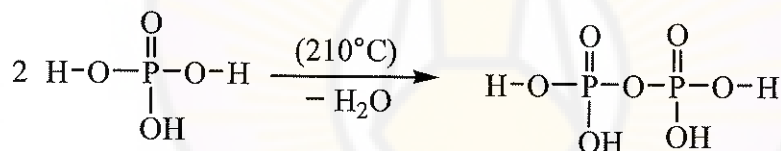


جدول (1) حموضة أيونات الفسفونيوم

R_3PH^+	pK_a
$(C_2H_5)_3 PH^+$	8,69
$(n-C_4H_9)_3 PH^+$	8,43
$(C_4H_9)_2 PH_2^+$	4,51
$(CH_3)_2 PH_2^+$	3,91
$i-C_4H_9 PH_3^+$	- 0,02
$n-C_8H_{17} PH_3^+$	0,43

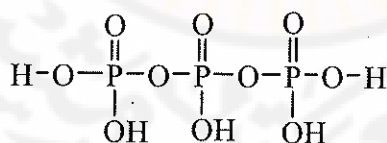
17-7- إسترات الفسفات والفسفونات

هناك العديد من الحموض الأكسوفسفورية، والأكثر شيوعاً حمض أورثو الفسفور، والذي يُدعى عادةً بـ حمض الفسفور H_3PO_4 ، عندما يُسخن هذا الحمض فوق $200^\circ C$ يفقد جزيئاً من الماء ويُعطي حمض بيرو فسفور الذي يُمكن عدّه بلاماء حمض الفسفور:



حمض بولي فسفور مزيج من بلاماء حمض الفسفور، والذي يُحضّر بتسخين

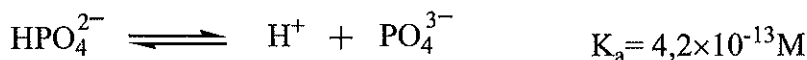
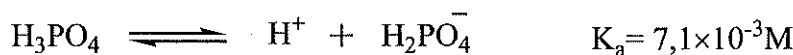
H_3PO_4 مع أكسيد الفسفور P_2O_5 :



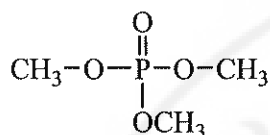
حمض ثلاثي بولي فسفور

حمض أورثو الفسفور حمض ثلاثي الأساس يمتلك $pK_1=2,15$ و $pK_2=7,2$

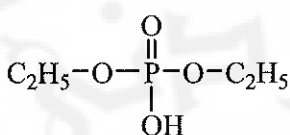
و $pK_3=12,38$:



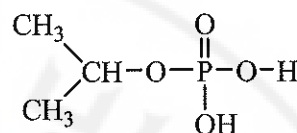
يمكن لهذا الحمض أن يُشكّل إسترات أحادية، ثنائية وثلاثية:



فسفات ثلاثي الميثيل

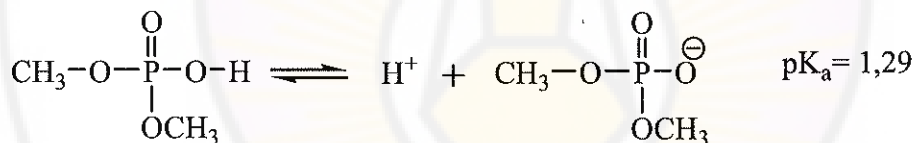
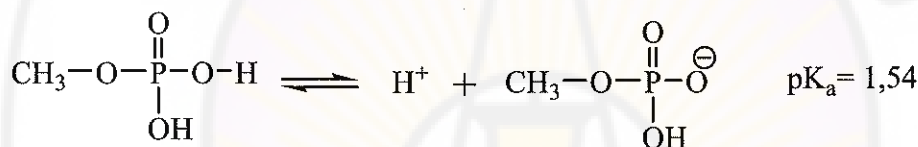


فسفات ثنائي إيثيل

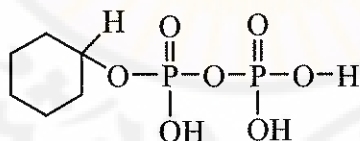


فسفات إيزوبروبيل

مازال كلٌّ من أحادي الإستر يحتوي على زمرة OH، ويمتلك خصائص حمضية وهي أكثر حمضية من حمض الفسفور ذاته:

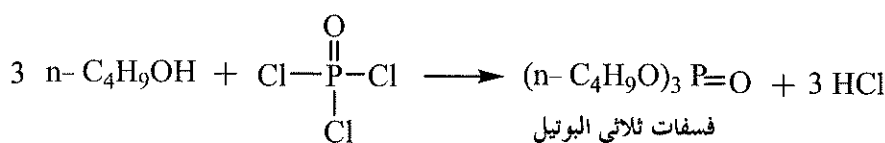


أما من أجل إسترات حمض بولي فسفور، فالأكثر شيوعاً هي أحاديات الإستر:

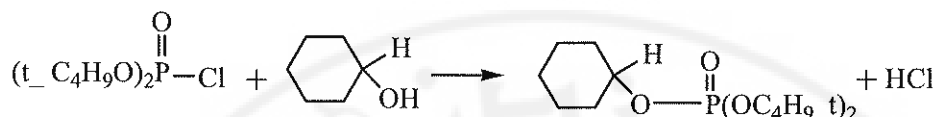


بيرو فسفات حلقي الهكسيل

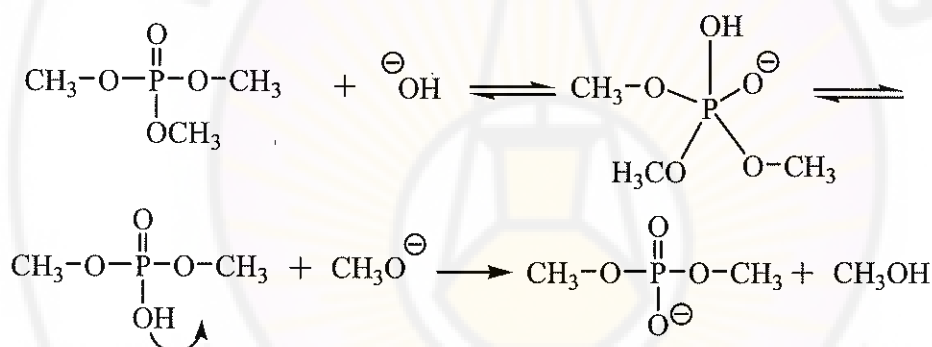
تُحضّر إسترات الفسفات الثلاثية باستخدام مركّب أكسي كلوريد الفسفور، وهو هالوجن الحمض الموافق لحمض الفسفور:



وتُحضَّر الإسترات المختلطة باستبدال غول بكلور في كلوريدات الفسفور:

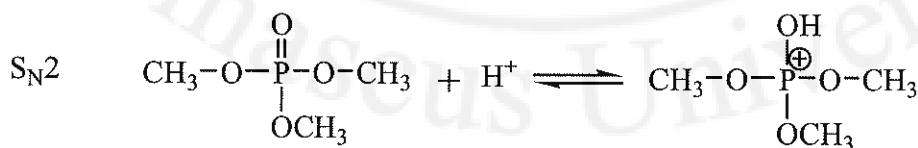


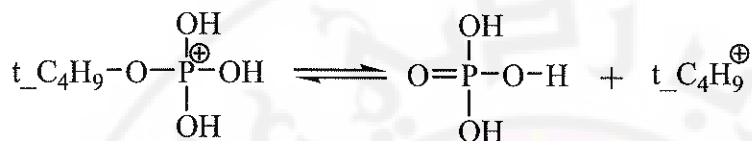
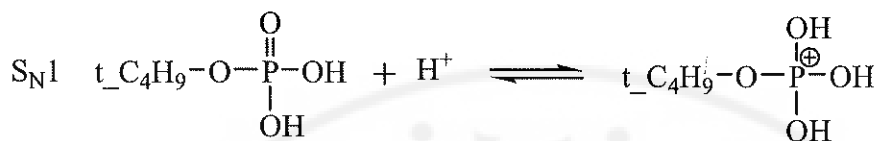
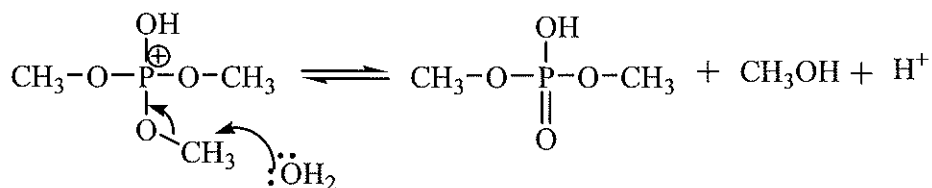
إنَّ التفاعل الأهم بالنسبة لإسترات الفسفور هو الحلمهة، ويُمكن أن تكون الوسطة حمضية أو قلووية. فتحت شروط أساسية: تحدث الحلمهة بشكل رئيس كتفاعل ضمٍّ ثمَّ حذف. والتفاعل مشابه لتفاعلات حلمهة إسترات الحموض الكربوكسيلية:



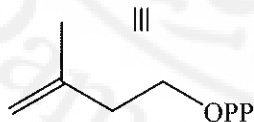
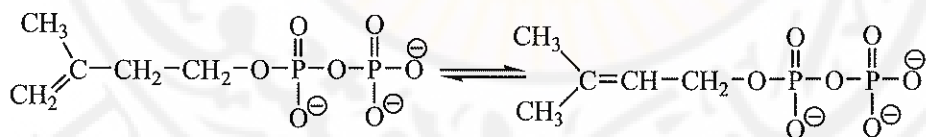
إنَّ الألكيل الأول من ثلاثي ألكيل فسفات هو الذي يتحلله ببطء أكبر.

وتحت شروط حمضية: تنفصم الرابطة كربون-أكسجين، هي الطريقة المسيطرة في الحلمهة، إلاَّ إنه يلاحظ انفصام الرابطة فسفور-أكسجين. إذن انفصام الرابطة كربون-أكسجين يُمكن أن يجري إمَّا بآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ ، وإمَّا بآلية $\text{S}_{\text{N}}1$ ، إلاَّ أنَّ الأولى أكثر تفضيلاً مع فسفات الألكيل الأولية، والأخيرة هي المفضلة في الجمل الثلاثية:

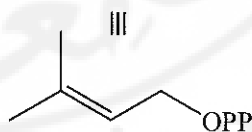




يُمكن مقارنة الفسفات كزمرة راحلة بأيون البروميد في أمثال هذه التفاعلات، فإن زمرة البيروفسفات كزمرة راحلة هي بطريقة ما أفضل. بمئة مرة من أيون اليوديد، حيث تُعد زمرة البيروفسفات زمرة راحلة مهمة في تفاعلات التبادل النكليوفيلي التي تحدث في الطبيعة. فالكثير من المركبات تُحضّر بالاصطناع الحيوي من وحدة حمض الخل عن طريق سلسلة من خطوات الوساطة الأنزيمية، حيث يتحول حمض الخل إلى مركب إيزوبنتيل بيروفسفات الذي يعاني من تماكب أنزيمي وساطي يُعطي γ,γ -ثنائي متيل أليل بيروفسفات:

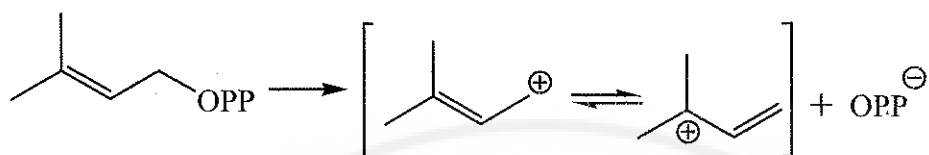


إيزوبنتيل بيروفسفات

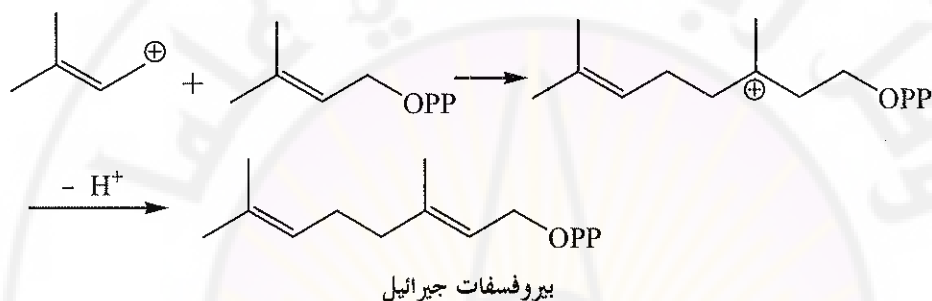


γ,γ -ثنائي متيل أليل بيروفسفات

وبما أن أيون بيروفسفات هو زمرة راحلة جيدة، فإن γ, γ -ثنائي متيل أليل بيروفسفات يتأين بسرعة معطياً كاتيون أليل:



يتفاعل كاتيون ثنائي متيل أليل الناتج مع بيروفسفات إيزوبنتيل معطياً كاتيون كربوني جديداً. وعندما يفقد بروتون فإنه يُعطى بيروفسفات جيراثيل:

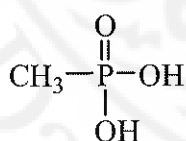


يُحضَّرُ ثلاثي ألكيل فسفيت بمعالجة ثلاثي كلوريد الفسفور بالغول والبيريدين:

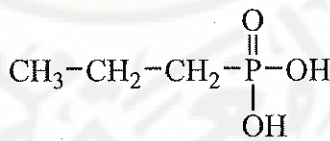


ثلاثي الكيل فوسفيت

حمض الفسفونيك يتضمّن زمرةً وظيفيةً H_2PO_3 مرتبطةً بكاربون، وتُدعى حمض الكيل فسفونيك:

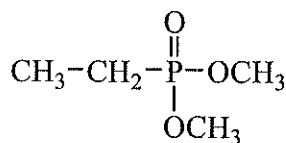


حمض متیل فسفونیک

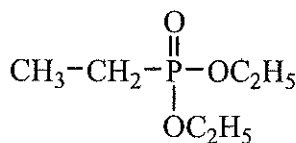


حمض ن-بروبيل فسفونيك

وأكثر المشتقات شيوعاً هي ثنائية الإستر:

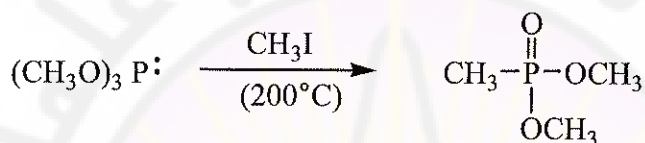


إثيل فسفونات ثنائي المثيل

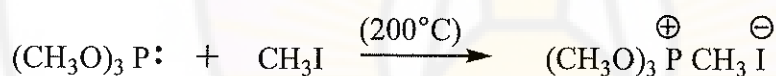


إثيل فسفونات ثنائي الإثيل

وأفضل وسيلة لتحضير فسفونات ثنائي الألكيل هي الانطلاق من فسفينات ثلاثي الألكيل بالتفاعل المعروف باسم (ميكاليس-أربوزوف)، فعند تسخين فسفيت ثلاثي المثيل إلى الدرجة 200°C بحضور وسيط من يوديد المثيل ينتج مثيل فسفونات ثنائي المثيل:

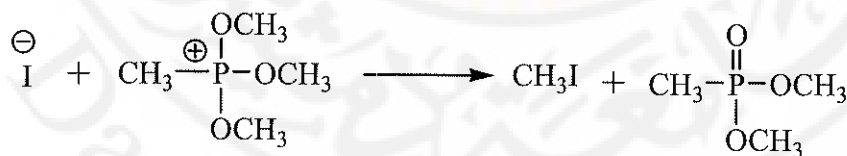


تتضمن آلية التفاعل سلسلتين من تفاعلات $\text{S}_\text{N}2$: في المرحلة الأولى الفسفور النكليوفيلي لفسفيت ثلاثي الألكيل يزيج اليود من يوديد المثيل معطياً ملح ألكيل فسفونيوم ثلاثي الألكيل:



يوديد مثيل فسفونيوم ثلاثي متوكسي

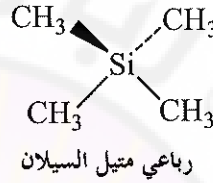
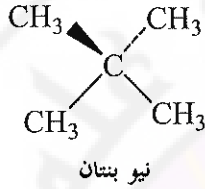
وفي المرحلة الثانية أيون اليوديد المتشكل يهاجم إحدى زمر المتوكسي بالية $\text{S}_\text{N}2$ في المركب ثنائي ألكيل فسفونات:



وحيث إن هاليد الألكيل يتشكل من جديد في نهاية التفاعل، فإن كمية ضئيلة منه تكفي لمبادرة التفاعل.

17-8- مركبات السيليكون العضوية

يقع السيليكون تحت الكربون في الجدول الدوري، فيتوقع تشابه بين مركبات هذين العنصرين، وأن تكون الخصائص الفيزيائية والكيميائية متماثلة أيضاً، يُصادف تقارب بعض الخصائص كما هي الحال عند مقارنة رباعي متيل السيلان (درجة انصهاره 26,5°C) مع نيو بنتان (درجة انصهاره 9,4°C)، ويشغل كلٌّ من الكربون والسيليكون مركز رباعي وجوه منتظم:



إلا أن هناك اختلافات كبيرة بين كلٍّ من الكربون والسيليكون:

يملك الكربون خصائص كيميائية شديدة التباين، ففي الحالة الأساسية تكون الإلكترونات التكافؤية الأربعة في التشكيل $(2s^2, 2p^2)$ ، إلا أن أحد الإلكترونات يقفز ليعطي التشكيل $(2s^1, 2p^3)$ ، مما يؤدي إلى سهولة التهجين من النمط sp^3 ، وهذا يفسر التكافؤ الرباعي المميز لهذا العنصر.

بينما في حالة السيليكون فإن المدارات 3d تصبح سهلة الوصول وتسمح للسيليكون بأن يعطي حالات تكافؤية متعددة ومختلفة، فهو قادرٌ على أن يعطي تكافؤات تزيد عن أربعة، كما في المركب (SiF_6^{2-}) .

جدول (2) مقارنة بالخصائص الفيزيائية بين Si و C

Si	C	
14	6	العدد الذري
$(3s^2, 3p^2)$	$(2s^2, 2p^2)$	التشكيل الإلكتروني
1,17	0,77	نصف قطر التكافؤ (Å)
0,39	—	نصف القطر الأيوني

كما يُلاحظ بأنَّ عنصر السيليكون يُعطي أيون موجباً بسهولة أكبر من الكربون.

جدول (3) كمون التشرد (ev) لـ C و Si

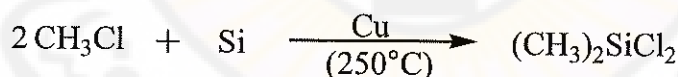
كمون التشرد:	الأول	الثاني	الثالث	الرابع
كربون	11,3	24,4	47,4	64,5
سيليكون	8,15	16,3	33,5	45,1

بما أنَّ نصف القطر التكافؤي للكربون صغير لذلك يشكّل عنصر الكربون روابطَ مشتركة، أمّا مع المعادن الكهروحيه فيشكل مركّباتٍ مثل NaCH_3 تتأين إلى Na^+ و CH_3^- .

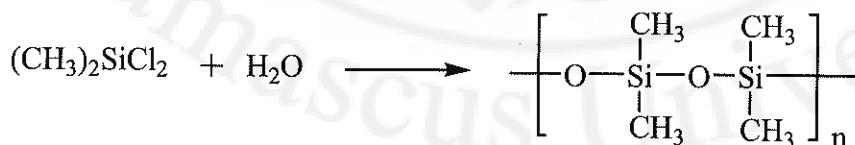
والشيء المدهش هو قدرة الكربون على الاتحاد مع ذرات كربون أخرى وحيث إنّ الرابطة (C-C) متينة بشكل استثنائيٍّ من أجل روابط متجانسة، بينما الرابطة (Si-Si) أكثر ضعفاً بكثير من الرابطة (Si-O)، لذلك فإنّ السيليكون يُعطي سلاسل قصيرة تنفصم بسهولة.

17-8-1- تحضير مركّبات السيليكون

تُحضّر المركّبات العضوية السيليكونية من تفاعل عنصر السيليكون وهاليدات الألكيل بحضور النحاس كوسيط:



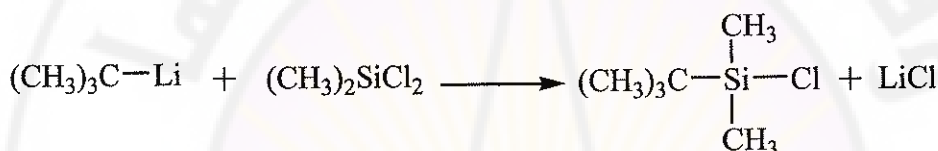
على الرغم من أنّ التفاعل السابق يُعطي بعض المنتجات الثانوية فإنّ المردود جيد بشكل عامّ والتفاعل غير مكلف. يُحضّر ثنائي كلور ثنائي متيل السيلان بكميات كبيرة من أجل إنتاج بوليمرات السيليكون التي تُحضّر بالحلمهة:



يُمكن أن تُحضَّر المركَّبات العضوية السيليكونية من تفاعل كاشف غرينيارد والمركَّبات العضوية الليثيومية مع هاليدات السيليكون، حيث يتفاعل رباعي كلوريد السيليكون مع زيادة من كلوريد متيل المغنزيوم معطياً رباعي متيل السيلان:



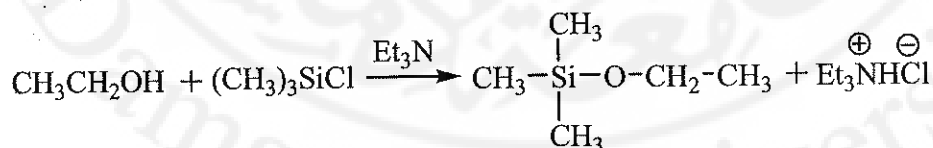
على الرغم من أنَّ كلَّ إبدال لذرة كلور بالكيل يجعل الخطوة التالية أكثر صعوبة، فإنَّه يُمكن إبدال ذرات الكلور الأربعة بالكيل على مراحل:



يُظهر المثال الأخير أنَّ المركَّبات العضوية السيليكونية يُمكن أن تملك زمراً ألكيلية أو أربيلية مختلفة.

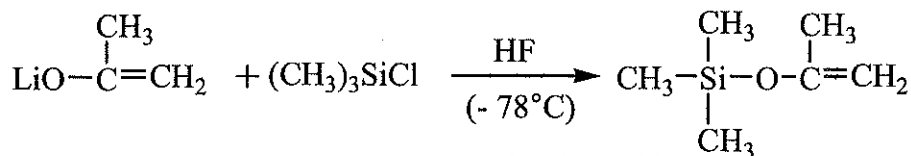
17-8-2- تفاعلات المركَّبات العضوية السيليكونية

تعدُّ تفاعلات التبادل النكليوفيلي على السيليكون أكثر سهولةً من تفاعلات التبادل على مركَّبات الكربون، فعلى سبيل المثال يتفاعل كلوريد ثلاثي متيل السيلان مع الأغوال عند درجة حرارة الغرفة معطياً الإيترات الموافقة. ويُضاف مركَّبات أمينية مثل ثلاثي إيتيل أمين أو البيريدين لمعادلة HCl الناتج عن التفاعل:

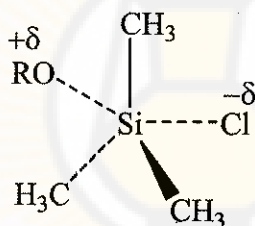


إنَّ الفعَّالية الكبيرة للرابطة سيليكون- هالوجن تجاه تفاعلات التبادل النكليوفيلية تجعل ممكناً تفاعل كلوريد ثلاثي متيل السيلان مع أيون إنولات في الدرجة

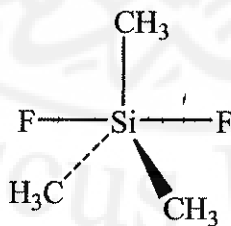
(-78°C) يُعطي إينو سيلان:



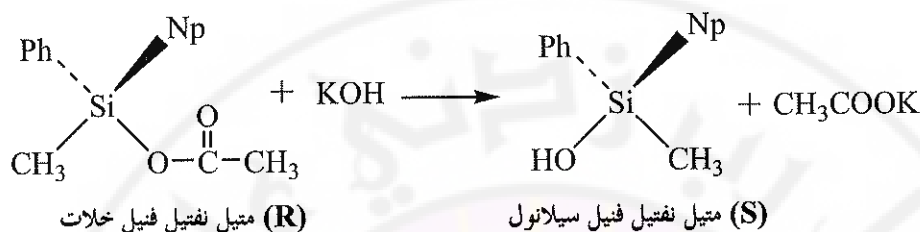
وبشكلٍ رئيسي فإن تفاعلات التبادل على السيليكون يمكن أن تحدث إما بآلية $\text{S}_{\text{N}}1$ أو بآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ ، إلا أنه عملياً آلية $\text{S}_{\text{N}}1$ أقل احتمالاً ليس بسبب أن الأيون R_3Si^+ غير مستقر، بل لأن تفسير التفاعل وفق الآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ أكثر ملاءمة، فقد وجد أن هاليد ثلاثي أريل السيليكون يُستبدل بسهولة تحت شروط مناسبة وفق الآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ ، ويعود ذلك جزئياً إلى أن الرابطة كربون-سيليكون أطول من الرابطة كربون-كربون، وهذا يعني أن الإعاقة (التزاحم) في السيليكون أقل بكثير منها في الكربون. بالإضافة إلى قوة الارتباط سيليكون-ذرة غير متجانسة، مما يجعل الحالة الانتقالية في التبادل النكليوفيلي أكثر استقراراً.



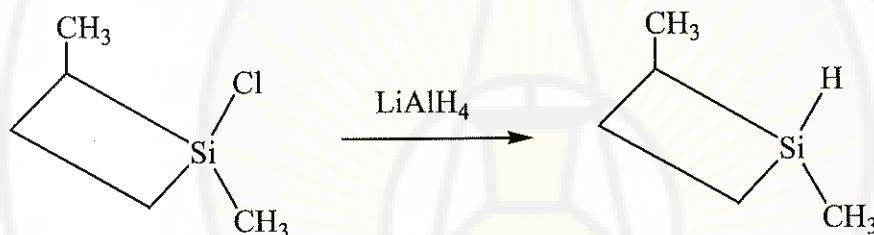
وهذا يدعو لاعتبار الحالة الانتقالية مركباً وسطياً مستقراً يمكن عزله، على سبيل المثال الرابطة كربون-فلور قوية بحيث يصبح المركب فلوريد ثلاثي متيل السيلان قابلاً للعزل.



يُمكن أن يشكّـل السيليكون مركز عدم تناظرٍ، وقد دُرست الكيمياء الفراغية لتفاعلات التبادل النكليوفيلي للسيليكون، وأغلب تفاعلات التبادل تترافق بانقلاب في التشكيل، كما في مركّبات الكربون، والمركّب الأكثر دراسة هو متيل نفتيل فيل سيليل السليل:



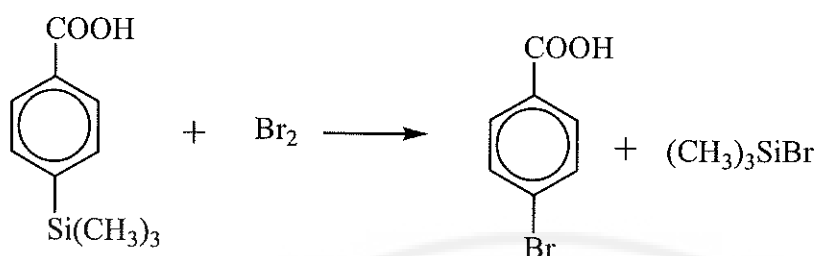
مع ذلك فإنّ هناك تفاعلات تبادل نكليوفيلي تتمّ مع الحفاظ على التشكيل، وهي معروفة في المركّبات العضوية السيليكونية، كما في المثال التالي:



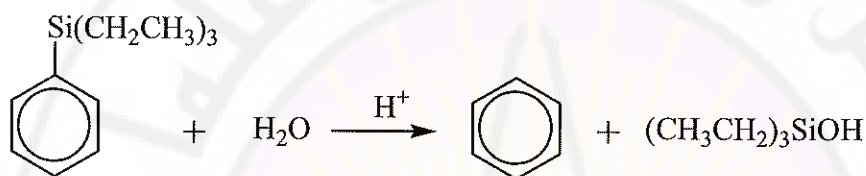
إنّ الآلية في تفاعل التبادل السابق تجري بحيث ينضمّ النكليوفيل إلى السيليكون ليعطي هرمّاً ثلاثيّاً مضاعفاً.

- الانفصام الإلكتروني لتبادل الرابطة كربون- سيليكون:

تعود الفائدة الكبيرة للمركّبات السيليكونية إلى حقيقة أنّ الرابطة كربون-سيليكون يمكن أن تنقسم بشكلٍ غير متجانسٍ بسهولةٍ نسبية، فمثلاً يتفاعل أريل سيلان مع تشكيلة من الإلكتروليفات في تفاعل تبادل إلكتروفيلي لزمرة السيلان وفق المعادلة الآتية:



في تفاعلات التبادل الإلكتروفيلي على الكربون حيث يأخذ الهالوجن أو الحموض القوية مكان السيليسيوم. في بعض الحالات يكون حمض لويس ضرورياً لوساطة التفاعل:



=====



الفصل الثامن عشر

المركبات الحلقية غير المتجانسة

وهي مركبات حلقية تكون فيها ذرة أو أكثر من مكونات الحلقة مخالفة للكربون، حيث تحوي على ذرات مثل الآزوت أو الأوكسجين أو الكبريت أو غيرها من العناصر.

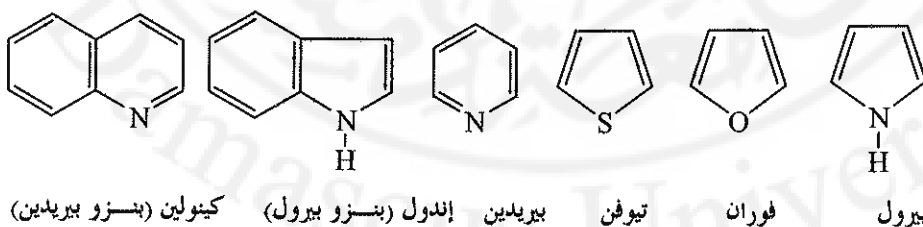
تتميز المركبات الحلقية غير المتجانسة بأهمية كبيرة في الطبيعة وفي الصناعة، مثال ذلك الكلوروفيل وهيمين الدم والنيلة والبنسلين، كما تشكّل ما يُعرف أشباه القلويات alkaloids (النيكوتين، المورفين، ... إلخ).

تمّ تصنيف الحلقات المتجانسة إلى صنفين عطريّ وغير عطريّ (حلقات مشبعة جزئياً أو مشبعة كلياً).

18-1- التسمية

عرّفت هذه المركبات منذ القدم وسمّي كثير منها تسميات غير منهجية، وحيث إنّ هذه المركبات تدخل في تركيب المنتجات الطبيعية فإنّ العديد من أسمائها مشتقّ من أسماء النباتات التي تحوي هذه الحلقات غير المتجانسة.

وفيما يلي بعض الأسماء الشائعة لبعض المركبات الحلقية غير المتجانسة:



إلا أن IUPAC وضعت قواعد لتسمية الحلقات غير المتجانسة قديمها وحديثها، وأهم هذه القواعد:

أولاً- يُشار إلى الذرات غير المتجانسة الداخلة في تشكيل الحلقة كبادئة كما في الجدول رقم (4) التالي:

جدول (4) يحدد البادئة (السابقة) وفقاً لـ IUPAC

الذرة	O	N	S	Se	Te	P	As	Si
البادئة	أو كسا	آزا	تيا	سيلينا	تيلورا	فسفا	آرسا	سيلا

ثانياً- عند تلاحق حرف صوتي في أول اللاحقة لاسم مركب مع حرف صوتي في نهاية البادئة، فإنه يُصار إلى حذف الحرف الصوتي في نهاية البادئة، تحدد اللاحقة في تسمية المركب الحلقي حجم الحلقة وبعض الأحيان تحدد عدم الإشباع، ويظهر الجدول (5) أسماء اللاحقات المستعملة في تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة.

جدول (5) أسماء اللاحقات المستعملة في تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة

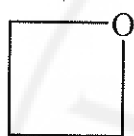
عدد ذرات الحلقة	اللاحقة في المركب غير المشبع		اللاحقة في المركب المشبع إشباعاً كاملاً	
	في حال وجود ذرة الآزوت	في حال وجود ذرة أخرى	في حال وجود ذرة الآزوت	في حال وجود ذرة أخرى
3	irine إيرين	irene ايرن	إيريدين iridine	إيران irane
4	ete يت	ete يت	إيتيدين etidine	إيتان etane
5	ole أول	ole أول	أوليدين olidine	أولان olane
6	ine ين	in ئن	بيروهيدرو...إين	آن ane
7	epine إيبين	epin إين	بيروهيدرو...إيبين	إيبان epane

ثالثاً- يجري الترقيم في الحلقات غير المتجانسة الحاوية ذرةً واحدةً غير متجانسةٍ انطلاقاً من تلك الذرة، في حالة احتواء الحلقة على أكثر من ذرةٍ غير متجانسةٍ يتبع الترتيب التالي:



رابعاً- توافق بداية واتجاه الترتيب السابقة ذاتها ويكون في الاتجاه الذي يُعطي الذرات غير المتجانسة الأخرى أو المتبادلات أصغر الأرقام.

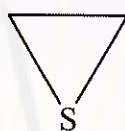
وفيما يلي أمثلة على بعض المركبات الحلقية غير المتجانسة:



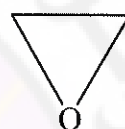
أوكسيثان



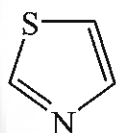
أزيريدين (إثيلين أيميد)



تيران (سلفيد الإثيلين)

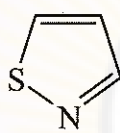


أكسيران (أكسيد الإثيلين)



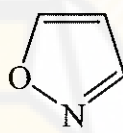
تيازول

(3,1-تيازول)



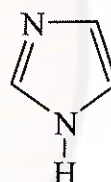
إيزوتيازول

(2,1-تيازول)



إيزوكسازول

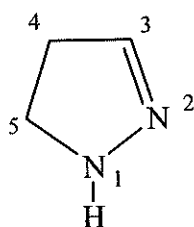
(2,1-أوكسازول)



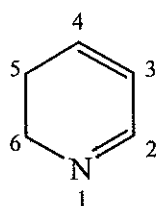
3,1-ديازول

خامساً- إذا احتوت حلقةً واحدةً ذرةً آزوتٍ مشبعةً وذرةً آزوتٍ غير مشبعةً فيبدأ الترقيم من ذرة الآزوت المشبعة.

سادساً- عندما تكون الحلقات غير المتجانسة مهدرجة جزئياً تُضاف البادئة (دي هيدرو) أو (تترا هيدرو) إلى اسم الحلقة غير المتجانسة الموافقة. كما ينبغي الإشارة إلى موضع الإشباع:

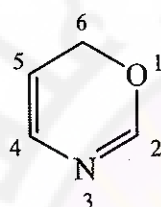


1-H-5-4-دي هيدرو-2,1-ديازو

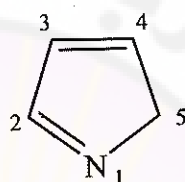


5,6-دي هيدروآزين

سائناً- في حال وجود ذرة مشبعة واحدة في المركب غير المشبع فيستخدم الرمز H مسبقاً برقم للدلالة على موضع تلك الذرة:

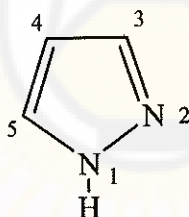


6-H-3,1-أوكسازين



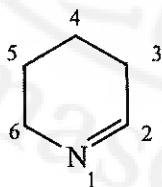
5-H-آزول

ثامناً- في حال وجود ذرتين غير متجانستين متماثلتين فنستخدم العبارة دي (ثنائي)، فيقال دي آزا أو أوكسا:

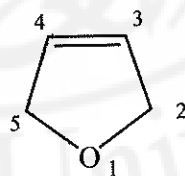


1-H-2,1-ديازول أو (بيرازول)

تاسعاً- بالإمكان استخدام الدالة Δ للإشارة إلى وجود رابطة مزدوجة:

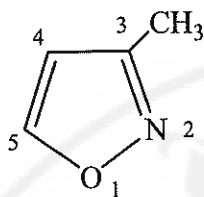


1-Δ-آزين

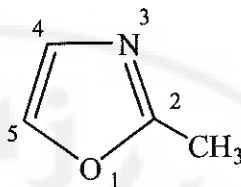


3-Δ-أوكسول

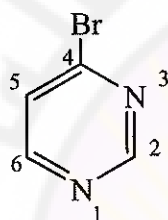
عاشراً- عند وجود متبادلات على الحلقة فترقم الحلقة انطلاقاً من الذرة غير المتجانسة، بحيث تأخذ أصغر الأرقام. على أن يكون ترتيب المتبادلات وفق الأحرف الأولى للغة اللاتينية:



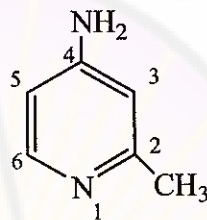
3-ميثيل - 1،2- أوكسازول



2-ميثيل أوكسازول



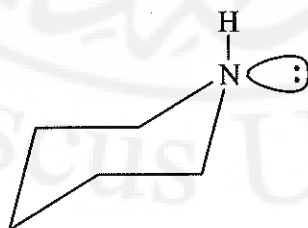
4-بروم-3،1-ديازين



4-أمينو-2-ميثيل آزين

18-2- البنية

تتميز الحلقات غير المتجانسة الخماسية والسداسية غير المشبعة بصفات عطرية مثل الفوران والتيوفن والبيرول. بينما تبدي الحلقات غير العطرية تشابهاً مع حلقي الألكانات، والبيريدين يذكر بحلقي الهكسان حيث تحل زمرة NH محل زمرة ميثيلن، ذلك أن حلقة البيريدين غير مستوية ويتوقع أن تأخذ امتثال الكرسي الأكثر استقراراً، حيث يأخذ الهيدروجن المتصل بالآزوت الوضعية المحورية، بينما تأخذ الشوائبة الإلكترونية في الآزوت الوضعية الإستوائية:



18-3- الفعالية

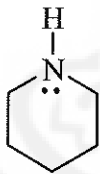
18-3-1- الحلقات غير المتجانسة غير العطرية

تحتفظ بفعاليتها الخاصة بها، فالبيريدين من حيث الأساسية يشابه أمين ثانوي.

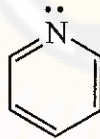
18-3-2- الحلقات غير المتجانسة العطرية

تُصنف بخصائص مميزة، حيث يُمكن للذرات غير المتجانسة أن تشارك في الميزوميرية بشكل مختلف وفقاً للحالة.

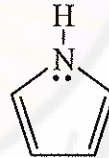
تتميز حلقة البيريدين السداسية ببنية مستوية وتملك ثلاث روابط ثنائية (مزدوجة) (عدد الإلكترونات $4n+2=6$ من أجل $n=1$)، فهي إذن عطرية وتتوافق وقاعدة هوكل، وتُصنف الذرة غير المتجانسة بكهرسلبية أكبر من بقية ذرات كربون الحلقة، مما يؤدي إلى استقطاب الجملة العطرية، وفي حالة البيريدين تُصنف ذرة الآزوت بأساسية ضعيفة، بينما في الحلقات غير المتجانسة خماسية الأضلاع مثل البيرول فإن الحلقة تكون مستوية وتملك اثنين من الروابط المزدوجة أي أربعة إلكترونات، التي تتداخل مع زوج الإلكترونات n غير الرابطي في الآزوت مما يؤدي إلى تشكّل جملة عطرية بـ 6 إلكترونات. لذلك فإن البيرول غير أساسي:



لا يوجد ميزوميرية



مركّب أساسي



لا يملك صفة أساسية

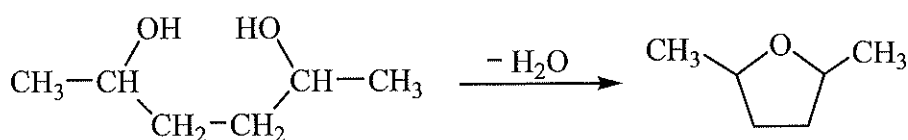
18-4- الحلقات الخماسية غير المتجانسة

وتمثل بـ الفوران والتيوفن والبيرول.

18-4-1- الطرائق العامة للتحلق

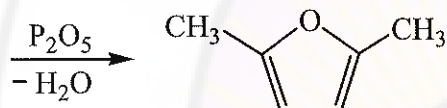
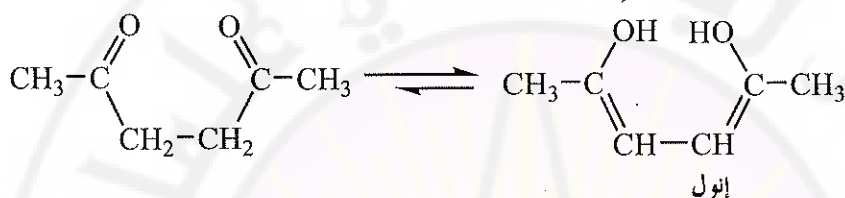
18-4-1-1- تحلق γ -غليكول

يؤدي تحلق γ -غليكول إلى تشكّل الفوران المشبّع:



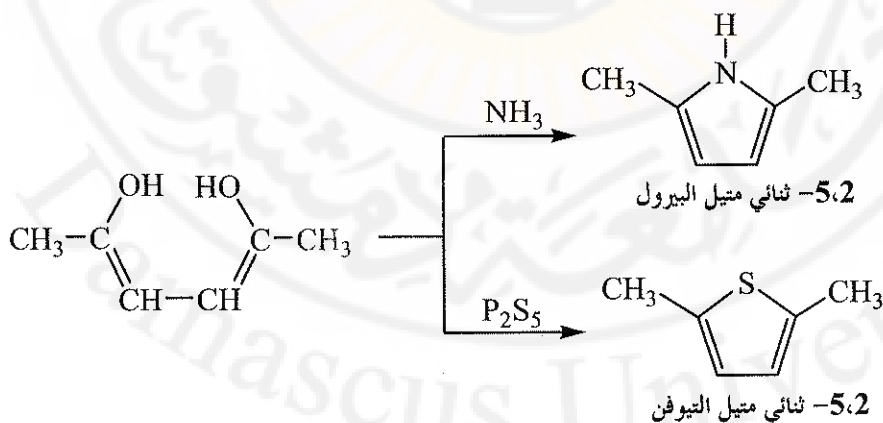
18-4-1-2- تحلق γ -ثنائي الكيتون (تفاعل بال-كنور)

- بحضور خماسي أكسيد الفسفور: يتشكل الفوران عند تفاعل γ -ثنائي الكيتون بحضور خماسي أكسيد الفسفور، ويفسر تشكل الفوران المستبدل بتدخل الشكل ثنائي الإنول كمركبٍ وسطي:



2،5-ثنائي ميثيل الفوران

- بحضور حاملات الآزوت والكبريت: عند تسخين γ -ثنائي الكيتون بحضور النشادر أو خماسي كبريت الفسفور يحصل تفاعل تحلق مع تبدل في الذرة غير المتجانسة ويتشكل البيرول أو الثيوفن المستبدلين:



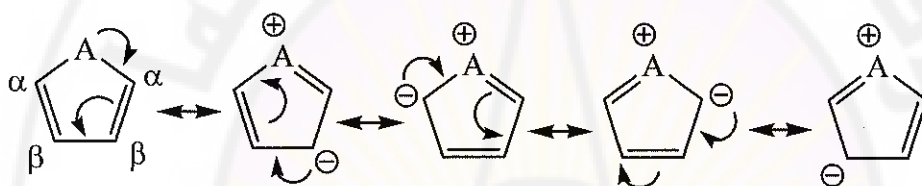
18-4-2- فعالية الجمل العطرية

يُمكن تقييم العطرية بطاقة الطين:

(16 K.cal/mol)	فوران
(24 K.cal/mol)	البيرول
(28 K.cal/mol)	التيوفن
(36 K.cal/mol)	البنزن

هذه الطاقة مرتبطة بعدم تواضع الرابطتين المزدوجتين والزوج الإلكتروني P

المقدم من الذرة غير المتجانسة A:



تُظهر كتابة الأشكال الميزوميرية بوضوح:

- عجز إلكتروني على الذرة غير المتجانسة (مشحونة إيجاباً)، وهذا يُفسر التغير

الكبير في فعاليتها.

- ظهور شحن سالبة على رؤوس الحلقة التي تحمل ذرة كربون، وهذا يُفسر

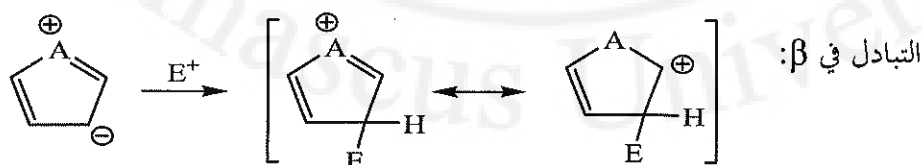
احتمال هجوم الكواشف الإلكتروفيلية على هذه الرؤوس (القمم α والقمم β)، غير

أن تفاعلات التبادل الإلكتروفيلي تجري على القمم α فقط. يمكن تفسير هذه الانتقائية

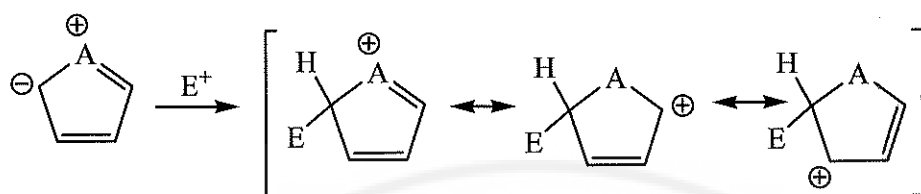
بتفحص بنية الحالات الانتقالية في تفاعلات التبادل، حيث إن كتابة صيغ المعقد σ

تُظهر صيغتين حديتين من أجل الاستبدال في β ، في حين أن الاستبدال في α يُعطي

ثلاث صيغ طينية، وهذا يدل على انخفاض مستوى الطاقة في حالة الاستبدال في α .

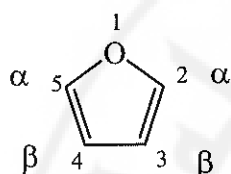


التبادل في α :

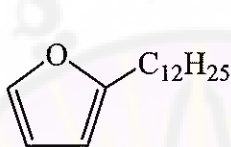


18-4-3- مجموعة الفوران

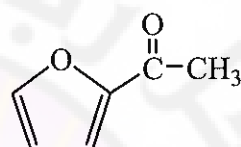
التسمية: يُدعى الفوران (أو كسول).



الفوران

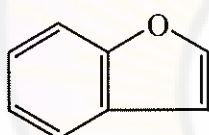


2- دودسيل الفوران

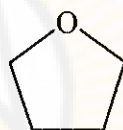


2- أستيل الفوران

وفي تسمية مشتقات الفوران يُمكن اعتبار نواة الفوران العنصر الأساسي، أو يُمكن اعتبارها كمتبادل ويُشار لها بـ فوريل، كذلك في حالة النوى المتكاثفة:



بنزو فوران

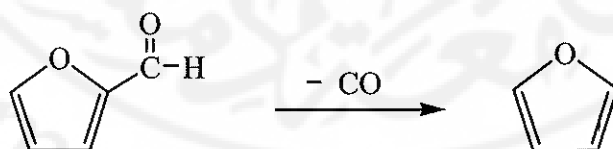


رباعي هيدروفوران

18-4-3-1- الفوران

أولاً- التحضير:

أ) يُحضّر الفوران من حذف CO من الفورفورال:

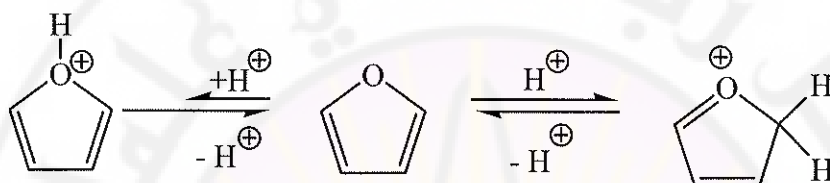


ب) يُحضّر الفوران الذي يحوي متبادلاتٍ من تحلق γ -ثنائي كيتون، كما مرّ سابقاً (تفاعل بال- كنور).

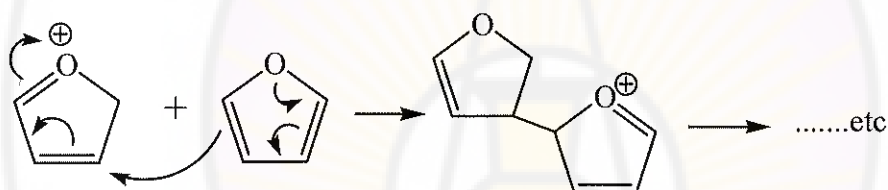
ثانياً- الخصائص الفيزيائية: الفوران سائل غير منحل في الماء، له رائحة تذكر بالكلوروفورم.

ثالثاً- الخصائص الكيميائية:

أ) المتعلقة بالذرة غير المتجانسة: إن أساسية الأوكسجين وفقاً لمفهوم لويس هي أضعف من أساسية الأقران، يُفضل البروتون الارتباط بالموقع α على الارتباط بالأوكسجين:



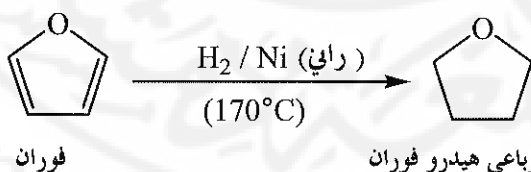
يُلاحظ في الأوساط الحمضية تكاثف الفوران وتشكل ريزين:



ب) الخصائص المتعلقة بالنواة:

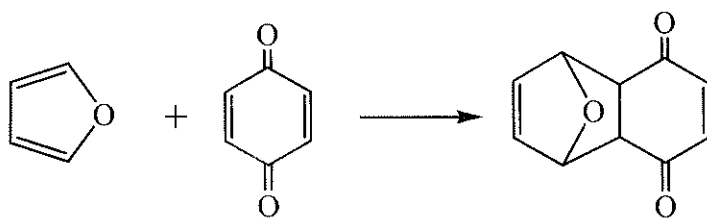
1- تفاعلات الضم:

بما أن الفوران أقل عطرية من البنزن فهو يتهدرج بسهولة أكبر فوق الدرجة 170°C بحضور نيكل راني معطياً رباعي هيدرو فوران:



2- تفاعل ديلز-ألدر:

يسلك الفوران سلوك الديينات نظراً لضعف عطريته، لذا فهو يتكاثف مع الديينوفيلات (محببات الديينات)، (مثل بلا ماء المالكينك أو p-كينون):



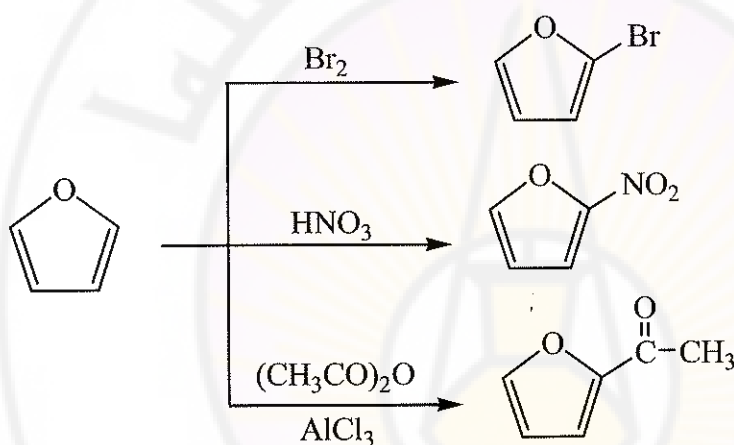
ديين

ديينوفيل

3- تفاعلات التبادل الإلكتروفيلية:

وهي محدودة بسبب قلة ثبات الفوران في الوسط الحمضي، وتجري تفاعلات

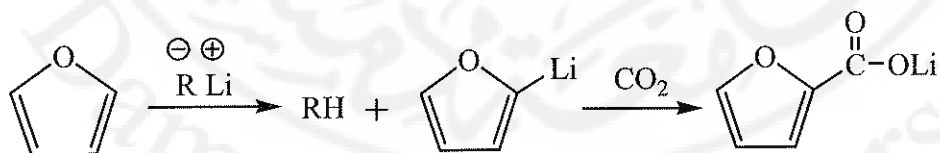
التبادل على القمة- α كما ذكر سابقاً:



4- تأثير الكواشف المعدنية العضوية:

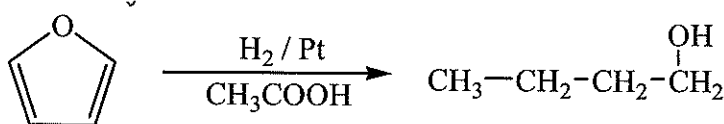
- يُمكن إدخال المعدن في الموقع- α ، ثم تدخل زمرة CO_2 ويحول المركب إلى

حمض:



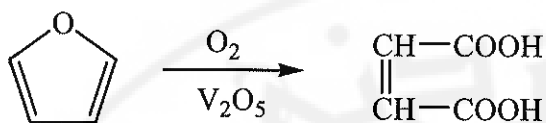
- الهدرجة المفككة: يفتح الفوران معطياً بوتانول تحت تأثير الهيدروجين

وبحضور وسيط من البلاتين ضمن محل من حمض الخل:



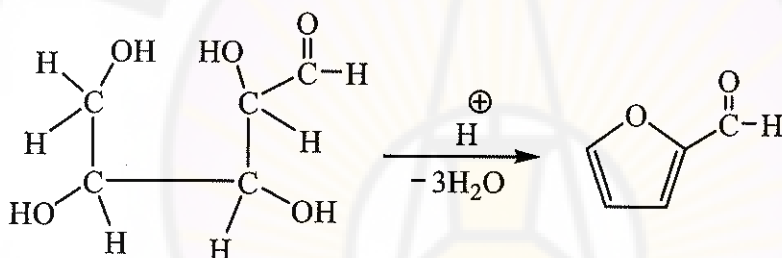
- الأكسدة: يتأكسد الفوران بالهواء بحضور V_2O_5 ويتحول إلى حمض

الماليك:



18-4-3-2- الفورفورال

أولاً- التحضير: يتشكل الفورفورال من نزع ثلاث جزيئات ماء من البنتوز في وسط حمضي وبفعل الحرارة:



أما صناعياً فيُحضّر من مواد غنية بالبنتوزان وتحت تأثير الضغط والحرارة في وسط حمضي، حيث يتحلّم البنتوزان معطياً بنتوزات تفقد جزيئة ماء معطية الفورفورال الذي يُفصل بالجرف ببخار الماء.

ثانياً- الخصائص الفيزيائية:

الفورفورال سائل عديم اللون، له رائحة تذكر بالبنزألدهيد.

ثالثاً- الخصائص الكيميائية:

أ) الزمرة الوظيفية: هناك تشابه ملحوظ مع خصائص البنزألدهيد.

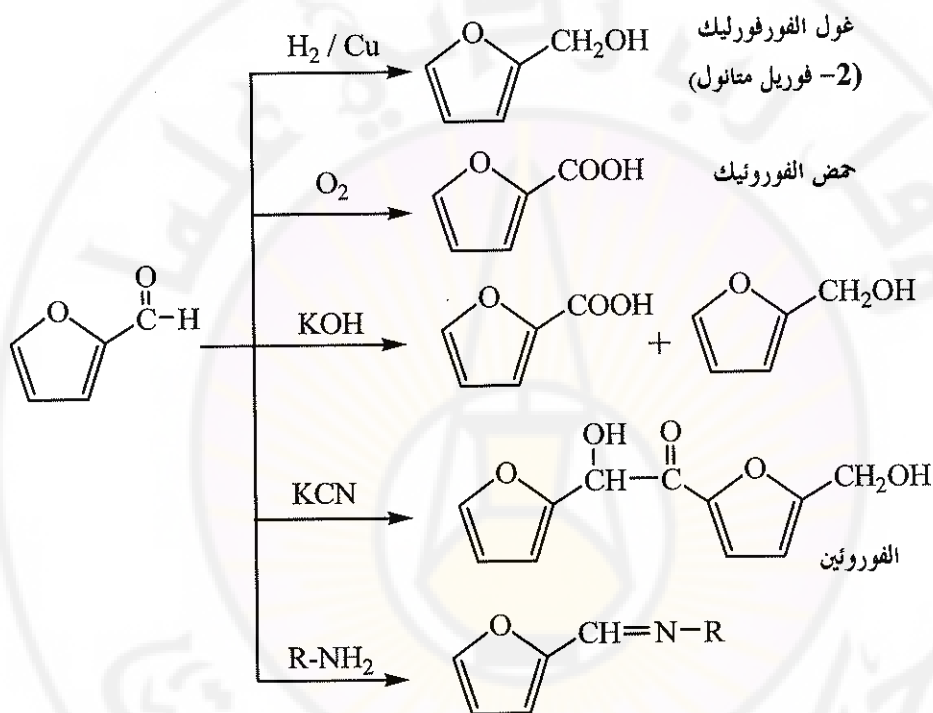
- الهدرجة: بالهيدروجين بحضور مُحفّز ضعيف الفعالية يُعطي غولاً (2-فوريل

المتانول).

- الأكسدة: أمّا أكسدته فتُؤدّي إلى تشكُّل حمض الفورويك.

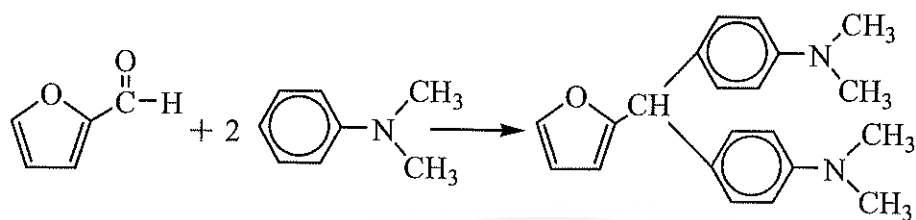
- تفاعل أكسدة - إرجاع (تفاعل كانيزارو):

يتحول الفورفورال بالتسخين بحضور البوتاس الغولي إلى مزيج من حمض الفورويك وغول (2- فوريل المتانول)، أمّا التسخين بحضور سيانيد البوتاسيوم فيؤدّي إلى الفوروين (مماثل للبنزوين):



وتتشكّل مشتقّات غير منحلّة (الإيمين ، أساس شيف ، الأوكسيم ، فيل هيدرازون) عند تفاعله مع مركّبات آزوتية حاوية زمرة الأمينو مثل:

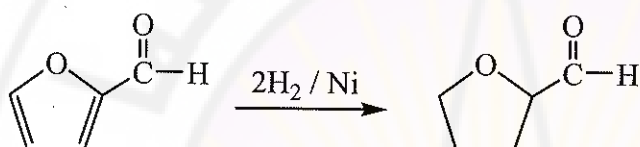
(Ph-NH-NH₂ / NH₂OH / R-NH₂) والتكاثف مع CHO الفعّالة. فمع الفنول يُعطي الفورفورال عبر تكاثفات متعدّدة ما يُعرف بالفينوبلاست. ويشكّل مع الأمينات العطرية ملوناتٍ من مشتقّات 2- فوريل ثنائي فيل المتان:



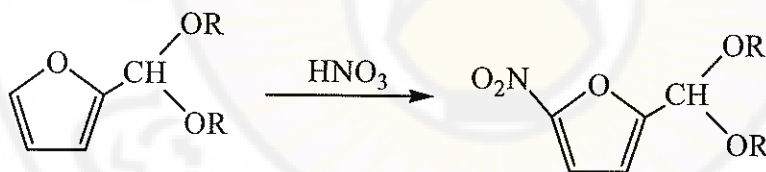
لوكوباز

ب) خصائص النواة العطرية (الحلقة العطرية):

- الهدرجة: تجري الهدرجة في درجات حرارة مرتفعة وبوجود وسيط من النيكل، فينتج غول رباعي هيدرو الفورفورليك:



- تفاعلات التبادل الإلكترونية: تُعدُّ تفاعلات التبادل الإلكترونية صعبةً، حيث إنَّ زمرة الكربونيل تُحمل الحلقة بالإضافة إلى أنَّها تجعل المركب غير مستقر في الأوساط الحمضية، وتصبح النترجة ممكنةً بحماية زمرة الكربونيل وتحويلها إلى أسيتال:

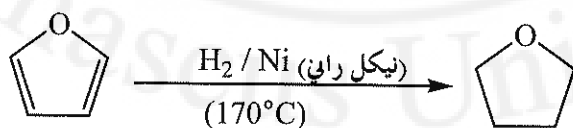


أسيتال 5- نثرو الفورفورال

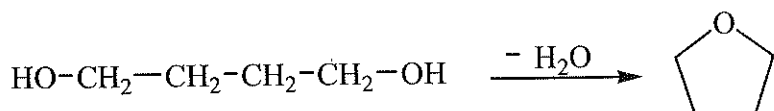
18-4-3-3- رباعي هيدرو فوران

أولاً- التحضير:

1- بالهدرجة الحفزية للفوران:



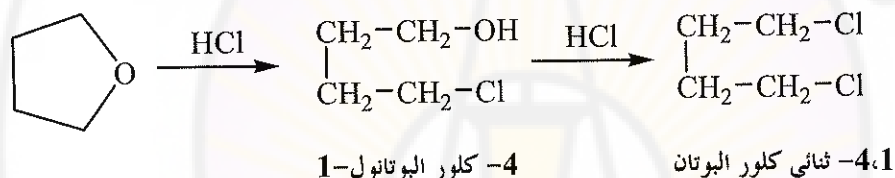
2- بتحلل البوتان ديول - 1، 4:



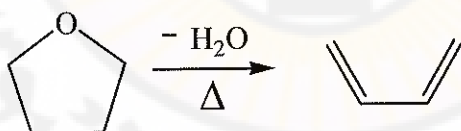
ثانياً- الخصائص الكيميائية: بما أنه لا يحمل خصائص عطرية فهو لا يملك فعالية مميزة. ويسلك الأوكسجين سلوك إثير ألفاتي.

- الأساسية: يُستخدم رباعي هيدروفوران محلاً عند تحضير كواشف غرينيارد عوضاً عن الإثير الإيثيلي، كما أنه يشكل فوق أكاسيد عند تعرضه لفترة طويلة للهواء، وهي مواد خطيرة ومتفجرة.

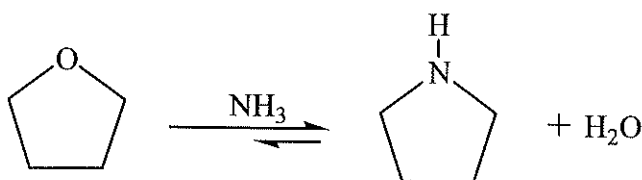
- تأثير الحموض المعدنية: يؤدي تأثير حمض كلور الماء في الساخن إلى انفتاح الحلقة:



- البلمهة: يؤدي تمرير رباعي هيدروفوران على شكل بخار وعند درجة حرارة 270°C على فحم مشبع بحمض الفسفور إلى حذف جزئي ماء ويتشكل البوتادين:



- فعل النشادر: يؤدي تسخين رباعي هيدروفوران مع النشادر إلى حدوث استبدال الذرة غير المتجانسة في رباعي هيدروفوران، وذلك بحضور كاشف بلمهة للحصول على البيروليدين كما في التفاعل التالي:

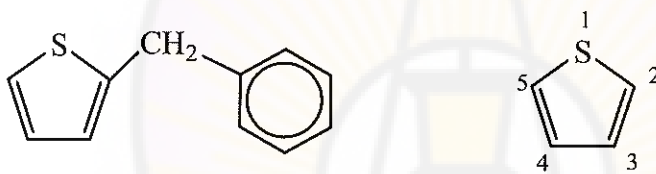


ثالثاً- الاستخدامات: يُستخدم رباعي هيدروفوران مُحلاً لتحضير (المركّبات المعدنية العضوية)، أمّا في الصناعة فيُستخدم كمُحلّ لبولي كلوريد الفينيل، كما يُستخدم مادةً أولية لتحضير مشتقّات البوتان (مثل: ثنائي كلور البوتان والبوتان ديول)، ويستخدم كذلك من أجل اصطناع النايلون.

18-4-4-4- التيوفين

18-4-4-1- التسمية

يُطبق الترقيم كما في السابق، ويُمكن اعتبار الثيوفين كمتبادل ويُدعى تيينيل:



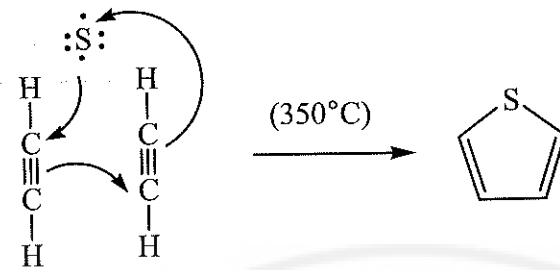
2- تيينيل فنيل المان

الثيوفين مركّبٌ خماسيُّ الحلقة، حيث إنّ الذرة المتغايرة هي الكبريت، ويُصادف في قطران الفحم الحجري، وهو سائلٌ عديم اللون درجةً غليانه (84°C) وله رائحة البنزن.

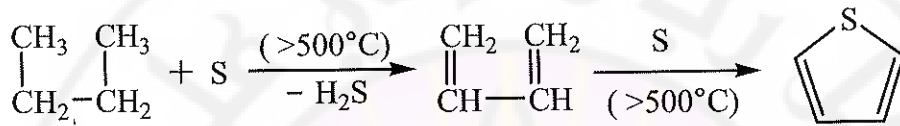
18-4-4-2- التحضير

1- بالاستخلاص من القطران بمعالجته بمحضر الكبريت، حيث ينتج حمض تيينيل السلفونيك الذي يُستخلص بالماء.

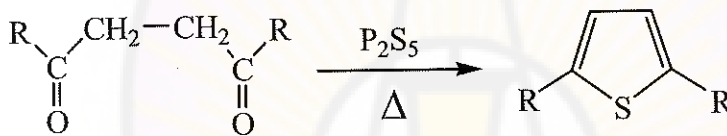
2- بتكاثف الأستيلين مع الكبريت عند الدرجة 350°C (اصطناع بيرتيلوت)، وفق المخطط التالي:



3- يُحضّر أيضاً في الطور الغازي ودرجات حرارة مرتفعة ($< 500^\circ\text{C}$)، بين الكبريت واليوتادين أو البوتان، حيث يعمل الكبريت كعميل نازع للهيدروجين:

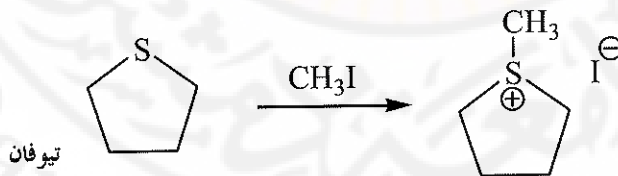


4- طريقة بال-كنور (Paal - Knorr): يُستعمل في هذه الطريقة 1، 4- ثنائي كربونيل، حيث يُسخّن المركّب مع وسيط نازع للماء مثل P_2S_5 :



18-4-4-3- خصائص الذرة المغايرة

تساوي طاقة طين التيوفن 29 (K.cal/mol) فهي بذلك قريبة من تلك الخاصة بالبنزن 36 (K.cal/mol)، ويُفسر هذا الفعالية المخملة للذرة المغايرة، بينما تصبح تفاعلات التبادل الإلكترونية ممكنة:



ملاحظة: تعمل الذرة S في المركّب على تسميم المحفّز، ولا يتم هذا التفاعل مع التيوفن، وهذا ما يجعل تفاعلات الهدرجة الحفزية غير ممكنة.

18-4-4-4- خصائص النواة

أولاً - تفاعلات التبادل الإلكتروفيلية: وهي أكثر سهولة مع الثيوفن منها مع الفوران، وتجري على الموضع α .

- الهلجنة: يتفاعل اليود بحضور أكسيد الزئبق بمعدل جيد معطياً (2- يود الثيوفن).

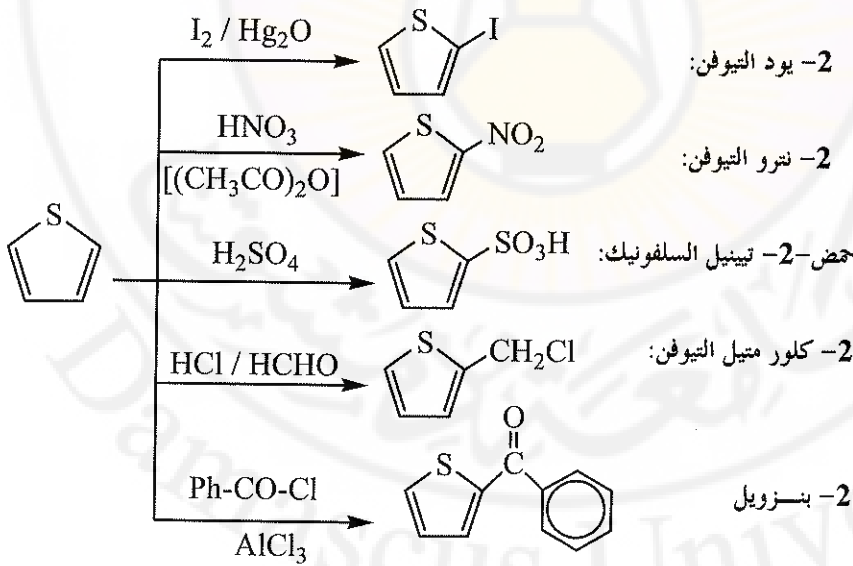
- النترجة: تجري بواسطة HNO_3 وضمن محلول بلا ماء حمض الخل، وتُعطى (2- نثرو الثيوفن).

- السلفنة: وتجري بسهولة وتُعطى (حمض 2- ثينيل السلفونيك).

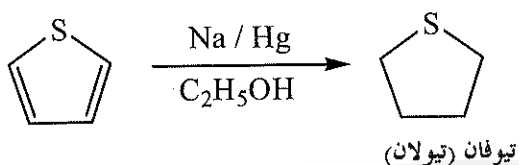
- المثيلة الكلورية: وتُعطى 2- كلور مثيل الثيوفن.

- تفاعل فريدل كرافت: بالامكان إجراء تفاعل الألكلة أو الأسيلة بحضور كلور الألمنيوم.

والتفاعلات التالية تعبر عن تفاعلات التبادل الإلكتروفيلية السابقة:



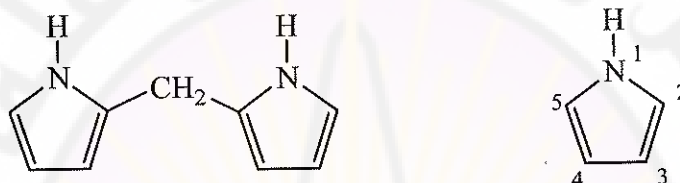
ثانياً- تفاعلات الضم: تجري الهدرجة باستخدام ملحمة الصوديوم في الإثانول:



18-4-5- البيرول

18-4-5-1- التسمية

يُطبقُ الترفيم كما في السابق، كما يُمكن أن يُعدَّ البيرول كجذر (بيروليل):



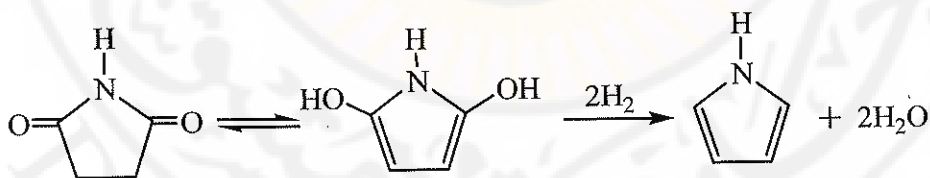
ثنائي بيروليل المثنى

18-4-5-2- وجوده في الطبيعة

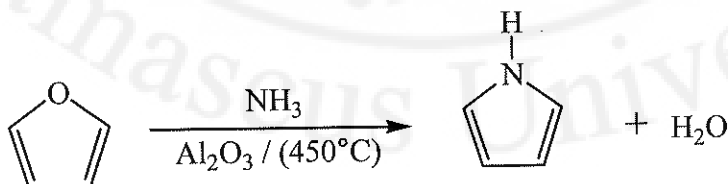
يتشكّل عند تقطير العظام، ويوجد كذلك في بعض الأصبغة الطبيعية.

18-4-5-3- طرائق التحضير

1- بإرجاع السوكسينيميد:



2- بفعل النشادر على الفوران: يتمُّ التفاعل بالدرجة (450°C) وبحضور Al_2O_3 :



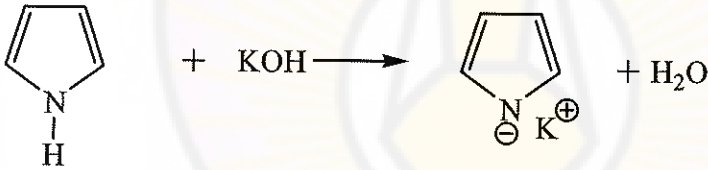
18-4-5-4- الخصائص الفيزيائية

البيروول سائلٌ عديم اللون، يغلي بالدرجة (130°C)، رائحته تشبه رائحة الكلوروفورم، وينحلُّ في معظم المحلات العضوية.

18-5-5-4- الخصائص الكيميائية

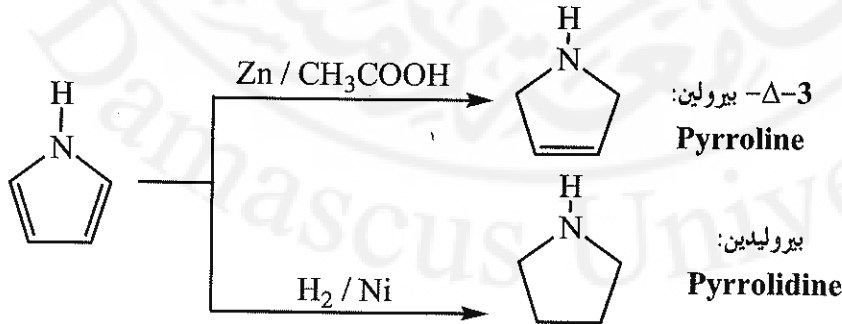
يتميز البيروول بخصائصٍ عطريةٍ أكبر من الفوران، فهو يدخل في الكثير من تفاعلات التبادل الإلكتروني. كما أنَّه يظهر خصائص مماثلةً للبوتادين-1، فعند وجود حمض معدني يتحول البيروول إلى راتنج أحمر اللون، بينما يبدى ثباتاً في الأوساط القلوية.

لا يبدى البيروول خصائصَ أساسيةً، بل يُمكن القول بأنَّها ضعيفةٌ جداً، بسبب انشغال زوج الإلكترونات على الآزوت في تشكيل السداسية العطرية. كما يبدى خصائصَ حمضيةٍ ضعيفةً، فهو يتفاعل مع هيدروكسيد البوتاسيوم معطياً ملحاً:

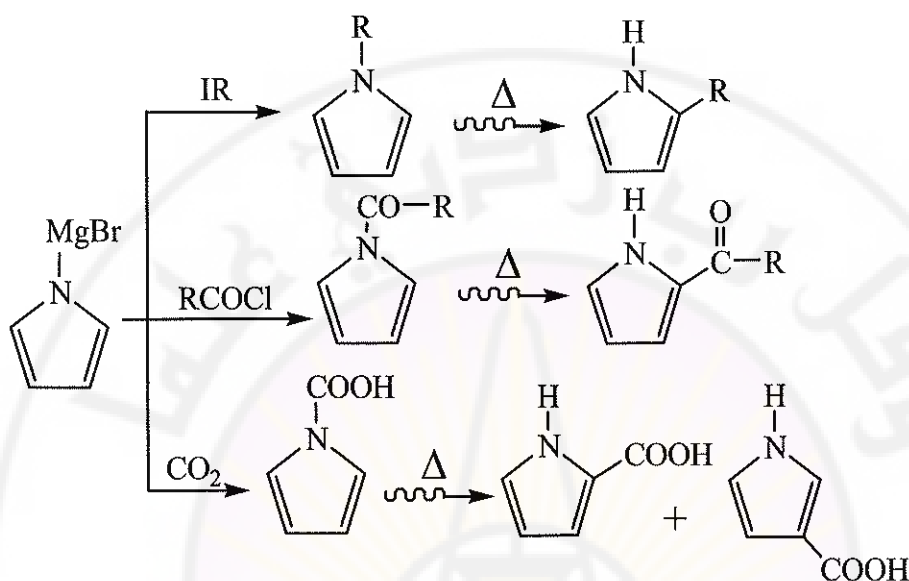


ومن خصائص الحلقة:

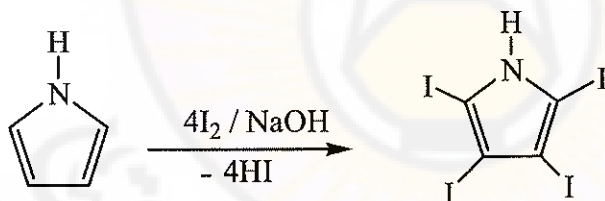
1- تفاعلات الضم: يُمكن للبيروول أن يُرجع جزئياً بالزنك في حمض الخل، ويُمكن أن يُرجع بشكلٍ كاملٍ باستخدام مُحفز النيكل:



2- التفاعل مع مشتقات المغنزيوم: يُؤدّي إلى تشكّل بيروليك المغنزيوم، الذي يُمكن أن يتحول بسهولة كبيرة إلى العديد من المركّبات، ففي المرحلة الأولى ينضمُّ إلى المغنزيوم ثم بالتسخين تحدث إعادة ترتيب:

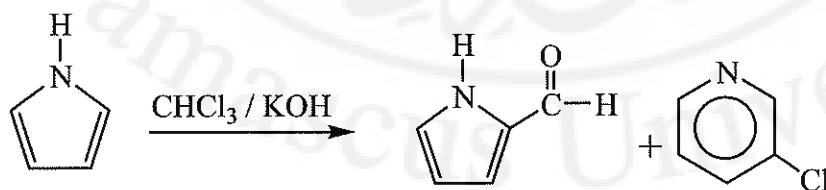


3- المخلّعة: يُعطي اليود في وسط قلوي رباعي يود البيروك:



4- (Formulation) (إدخال زمرة فورميل CHO): يُؤدّي فعل

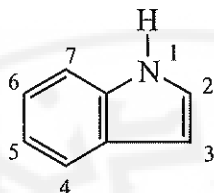
الكلوروفورم في وسط قلوي إلى تشكّل ألدهيد-2- البيروك، ويطابق مع 3- كلور البيريدين، يُعرف هذا التفاعل بتفاعل (رايمر-تيمان):



18-4-6- الإندول

18-4-6-1- التسمية

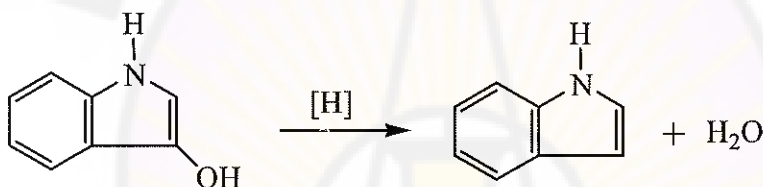
تُرقَّمُ رؤوس المركَّب انطلاقاً من الذرة غير المتجانسة:



كما يُمكن أن يُدعى كمشتقٍّ من حلقتين (بنزو بيرول).

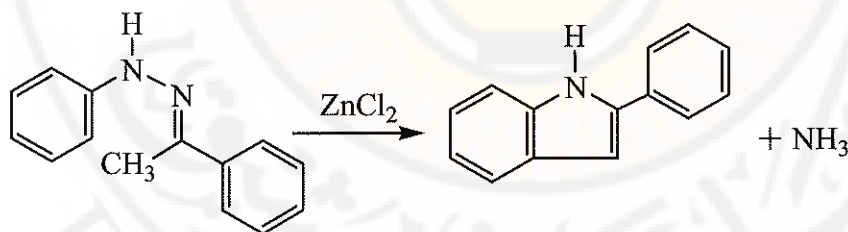
18-4-6-2- طرائق التحضير

1- يُحضَّرُ الإندول بإرجاع الإندوكسيل (مخلعة الصوديوم وبحضور الماء):

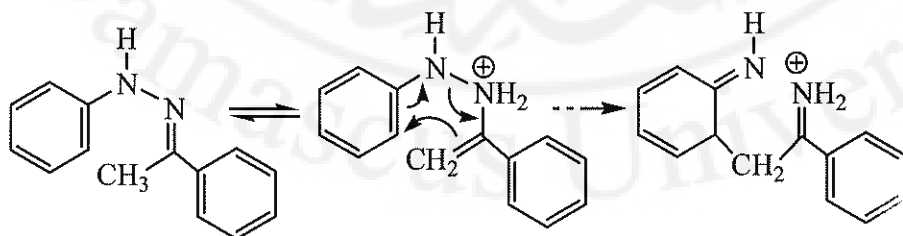


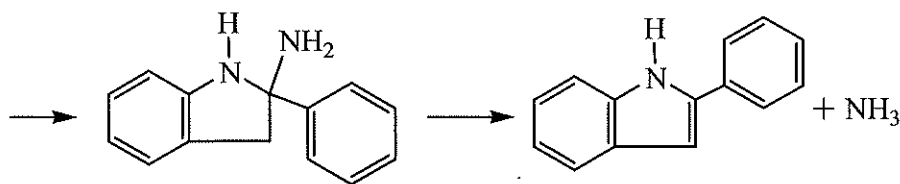
2- الاصطناع بطريقة فيشر: وهي طريقة عامة لتحضير الإندول المستبدل،

حيث يجري تحلُّق فنييل هيدرازون الأسيتوفنون بحضور $ZnCl_2$ أو حمض الكبريت:



والآلية هي كالتالي:



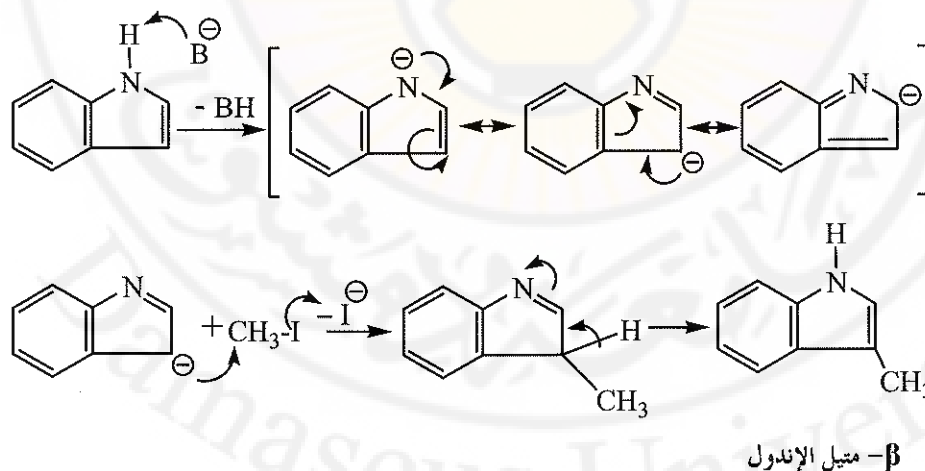


18-4-6-3- الخصائص الفيزيائية

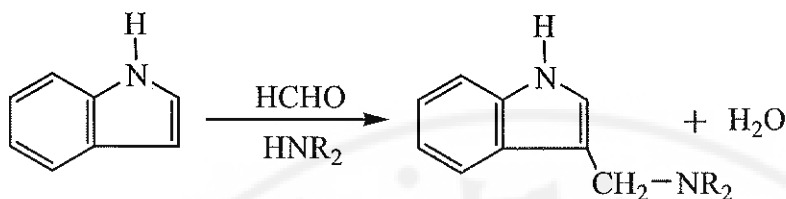
المركب عبارة عن مادة صلبة متبلورة، درجة انصهاره (52°C) عندما يكون نقياً، وبتركيزه المنخفض ينشر رائحة زكية تذكر برائحة الياسمين، ولكن بتراكيز عالية ينشر رائحة كريهة.

18-4-6-4- الخصائص الكيميائية

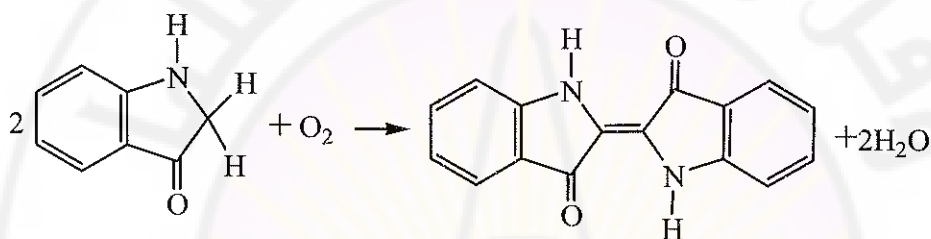
يمكن اعتبار هذا المركب مكوناً من شقين البيروول وحلقة البنزن، إلا أن الشق الأول (البيروول) هو أكثر فعالية من الشق الثاني. يتلون بسرعة في الهواء، كما أن هذا المركب يتكاثف بالأوساط الحمضية، وأساسيته ضعيفة جداً أو حتى معدومة، كما أن وجود الحلقة العطرية يزيد من الخواص الحمضية، فالأسس القوية مثل أنيون الأميد (NH_2^-) قادرة على انتزاع بروتون وإعطاء مركب يحمل شحنة سالبة غير متموضعة، والتي تهيء المركب لكثير من التفاعلات، كتفاعل الألكلة:



- المثيلة الأمينية: يتفاعل الإندول مع الفورم ألدهيد والأمينات الثانوية ليشكّل مشتقّ أمينو متيل (أساس ماتيك):



- اصطناع الإنديغو: الإنديغو ملون أزرق اللون يتضمّن اتحاد عنصرين إندوليك، ويجري الاصطناع بأكسدة الإندوكسيل في وسط قلوي:



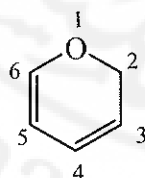
وهو عبارة عن مادة زرقاء اللون غير حلولة في الماء.

5-18- الحلقات السداسية غير المتجانسة

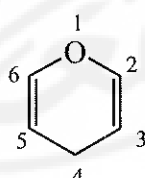
1-5-18- البيران ومشتقاته

1-1-5-18- تعريف

البيران عبارة عن حلقة سداسية غير متجانسة تحتوي على ذرة أو كسجين واحدة، وحالة عدم إشباع قصوى، وهناك H-2- بيران و H-4- بيران:



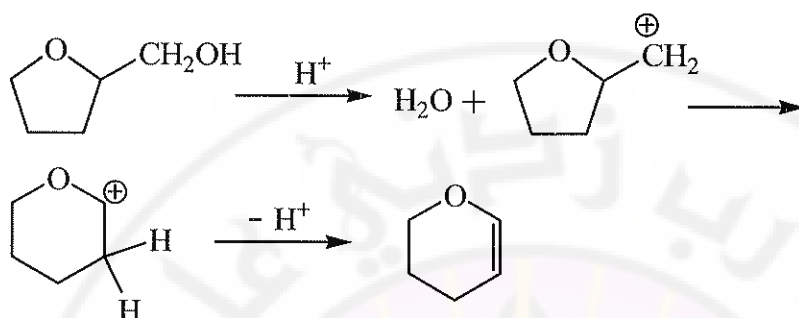
H-2- بيران



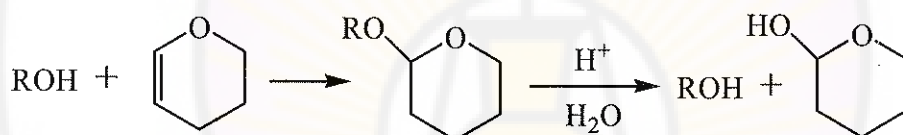
H-4- بيران

18-5-1-2- دي هيدروبيران

التحضير: يُحضّر المركّب من الغول تترا هيدرو فورفورليك في الدرجة (300°C)، وبحضور الألومين



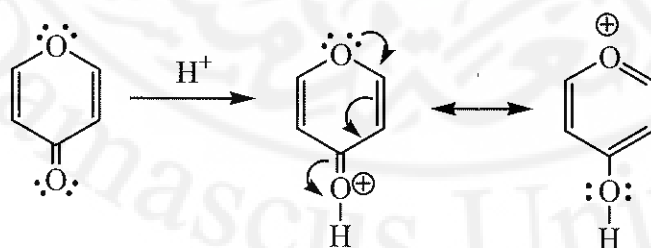
الخصائص: يضمّ دي هيدروالبيران الماء بسهولة، كذلك الأغوال والهالوجينات وهاليدات الحموض، ويستخدم هذا التفاعل بشكل خاص في حالة الأغوال حيث يتشكّل إثير ثابت تجاه الكواشف الأساسية، إلا أنّه ينقسم في الأوساط الحمضية:



تُعطي هدرجة ثنائي هيدروبيران رباعي هيدروبيران الذي يُستخدم كمُحلّ.

18-5-1-3- البيرانون-4

لا يبدي هذا المركّب خصائص كيتونية. ويُعطي في الوسط الحمضي ملحاً مستقراً:

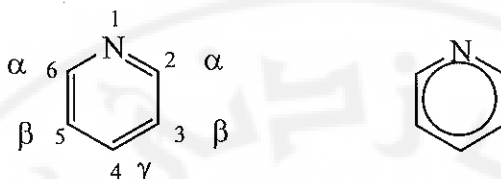


18-5-2- البيريدين

18-5-2-1- التسمية

تُرقم ذرات الحلقة ابتداءً من ذرة الآزوت، ويُشار إلى ذرات الكربون بأحرف

يونانية:



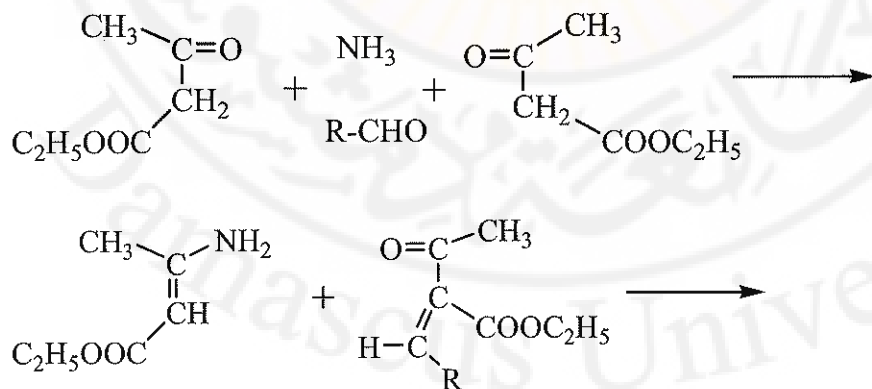
اُكتشف البيريدين لأول مرة في الزيت الناتج عن تقطير العظام، كما يوجد في قطران الفحم الحجري، وهو سائل عديم اللون يمتلك رائحة كريهة، درجة انصهاره (°C42-) ودرجة غليانه (°C115)، وهو مُحلٌ جيد، كما ينحل في معظم المحلات العضوية.

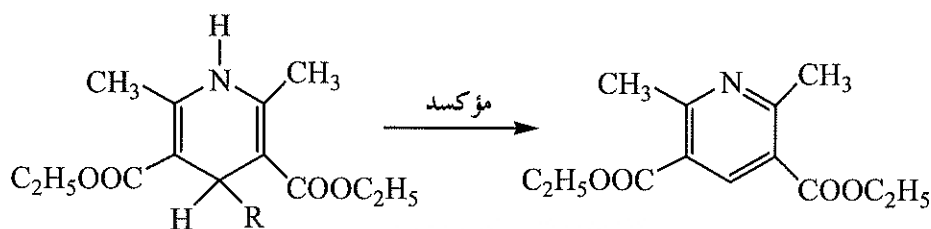
البيريدين يشبه البنزن في خصائصه، فهو يقاوم الحموض وعملاء الأكسدة، ويتصف بخصائص أساسية واضحة ويُعطي أملاحاً مع الحموض.

18-5-2- طرائق التحضير

يُحضّر البيريدين وفق طريقة هانتز، حيث تتكاثف الألدهيدات مع الإسترات

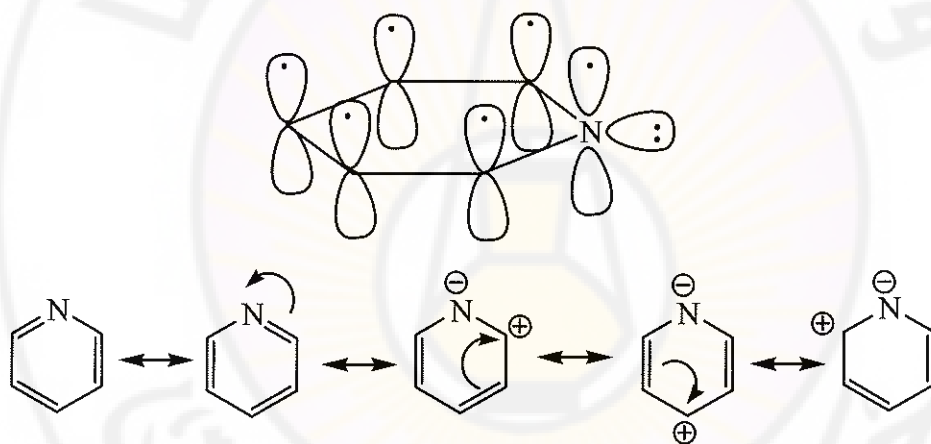
β - الكيتونية مع النشادر:





18-5-2-3- البنية

يملك البيريدين بنية مستوية مع ستة إلكترونات π ، ويؤدي خصائص عطرية واضحة وذلك دون تدخل الثنائية الإلكترونية للآزوت، فهو يملك خصائص أساسية جلية، وتغلب طاقة الطين للبيريدين 32 (K.cal/mol) وهي قريبة من البنزن، ويمكن كتابة الصيغة الطينية له بالشكل:



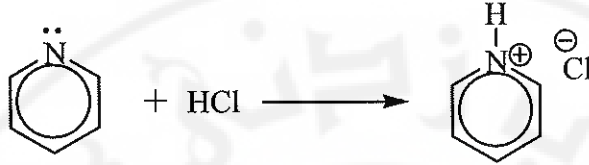
18-5-2-4- الفعالية

تبدو نواة البيريدين حاملة، لذا فإن تفاعلات التبادل الإلكترونية تكون صعبة وتجري في المواضع 3 و5، وعملياً هي مستحيلة في المواضع 2 و4 و6، كما يُلاحظ عدم مشاركة الزوج الإلكتروني الحر في الآزوت في الميزيرية، لذا يمكن عد البيريدين على أنه أمين ثالثي.

18-5-2-5- الخصائص الكيميائية

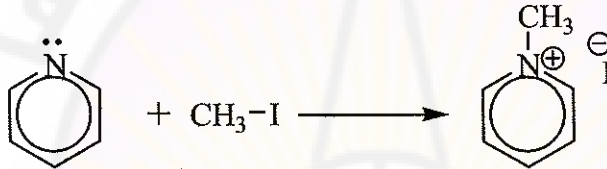
أولاً- خصائص الآزوت:

(أ) البيريدين أساس متوسط القوة $pK_b = 8,3$ بينما للأنيلين $pK_b = 9,4$ ويُعطي مع الحموض أملاحاً منحلة:



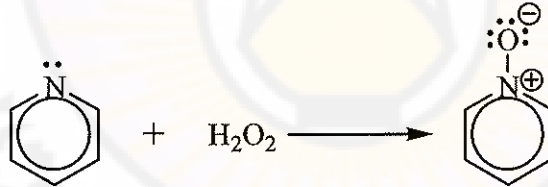
كلور البيريدينيوم

(ب) الألكلة: يُمكن للبيريدين أن يؤكّل ويُعطي أملاح أمونيوم رابعة:



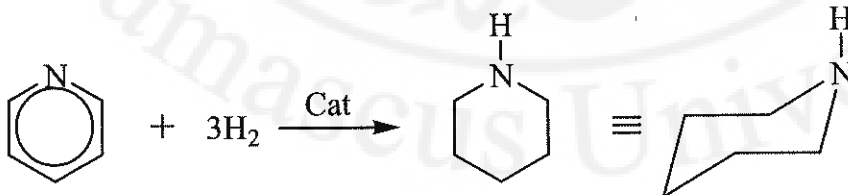
(ت) تشكّل -N أكسيد: تحت فعل H_2O_2 يتشكّل -N أكسيد ثابت،

يُستخدم في الاصطناع:



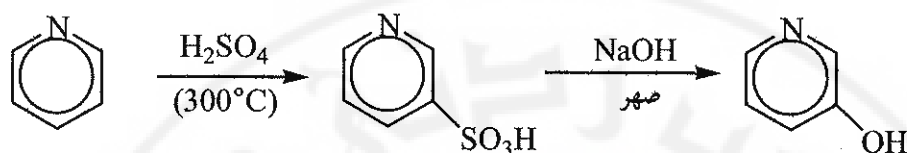
ثانياً- خصائص النواة:

(أ) تفاعل الضم: يثبت البيريدين الهيدروجن بحضور وسطاء (محفزات) لتُعطي البيبيريدين، والبيبيريدين جزيء غير مستوي وأكثر أساسية من البيريدين:

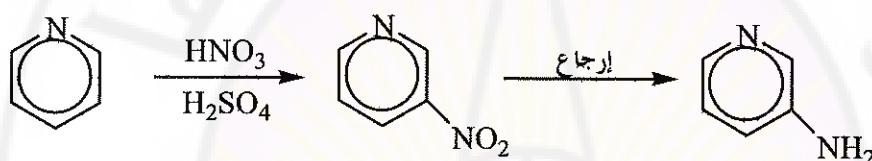


ب) تفاعلات التبادل الإلكتروفيلية: وهي تفاعلاتٌ صعبةٌ، وفي درجات حرارة مرتفعة تُعطي متبادلات في 3 أو 3 و 5.

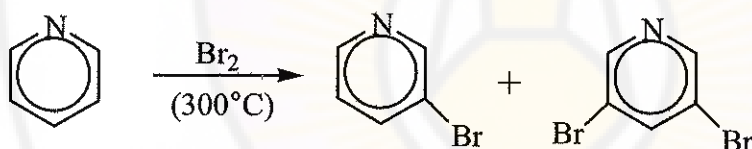
- السلفنة: تُؤدّي السلفنة بحمض الكبريت إلى تشكّل حمض 3- بيريديل السلفونيك الذي يُعطي بالصهر الصودي 3- هيدروكسي البيريدين:



- النترجة: تُعطي النترجة بالمزيج سلفونتريك (حمض الآزوت+حمض الكبريت) 3- نيترو البيريدين الذي يُعطي بالإرجاع 3- أمينو البيريدين:

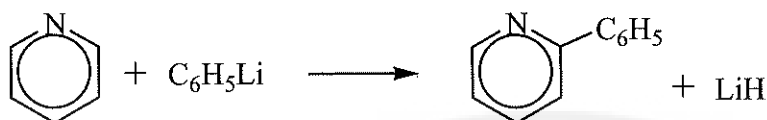


- البرومة: تُؤدّي البرومة بالبروم إلى مزيج من المشتقّ أحادي بروم وثنائي بروم:



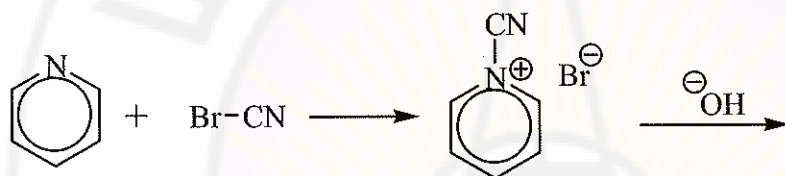
- الألكلة: يسلك البيريدين سلوك نواة عطرية حاملة، تجاه تفاعلات التبادل الإلكتروفيلية، لذا فإنّ الألكلة مستحيلة.

ت) تفاعلات التبادل النكليوفيلية: تتمتع ذرة الآزوت بكهرسلبية أعلى من الكربون، فذرة الآزوت في البيريدين تسحب الإلكترونات نحوها مما يجعل الحلقة في حالة عجز إلكتروني، وهذا التأثير يجعل الحلقة العطرية تفضل تفاعلات التبادل النكليوفيلية. وتتمّ هذه التفاعلات في المواضع المجاورة لذرة الآزوت (2 و 6):



ث) الأكسدة: البيريدين ثابت تجاه المؤكسدات.

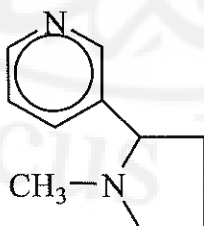
ج) انفتاح الحلقة: عند معالجة البيريدين ببروم السيانوجن يطرأ تحولٌ على المركب ويتحول إلى أمين رابعي، يُؤدّي إلى انفتاح الحلقة العطرية وتشكل ألدهيد الغلوتاميك، وهو عبارة عن ثنائي ألدهيد ويُعطي تفاعلات ملونة تُستخدم في الكيمياء التحليلية:



ألدهيد غلوتاميك (الشكل الإنولي) [5-هيدروكسي بنتادين-4،2-آل]

18-5-3- النيكوتين

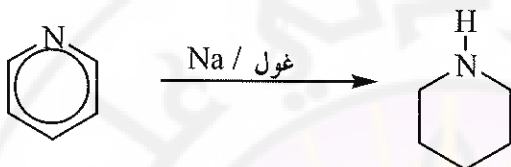
يوجد النيكوتين في أوراق التبغ على شكل إسترات، وتبلغ نسبته من 2 إلى 3%، اكتشف هذا النبات لأول مرة في القارة الأمريكية، ويتّصف بسمية عالية، كما يملك النيكوتين الطبيعي فعاليةً ضوئيةً، فهو يدير مستوي الاستقطاب نحو اليسار. وله الصيغة الكيميائية التالية:



تُستخدم كبريتات النيكوتين كمبيدٍ حشريٍّ، وكذلك يؤثر في الجملة العصبية إذا أُخذ بكمياتٍ ضئيلةٍ وبشكلٍ مستمرٍ ويجعل الجملة العصبية أقلَّ فعاليةً من الحالة الطبيعية.

18-5-4- البيريدين

يُحضَّرُ البييريدين بإرجاع البيريدين بالصوديوم في الغول:

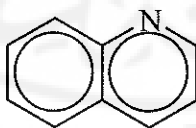


يُصادف البييريدين في الطبيعة على شكل مركّبات تُعرف بأشباه القلويات مثل الكوكائين والأنابازين.

يشابه البييريدين من حيث الأساسية ثنائي ألكيل الأمين، وإذا قورنت أساسيته بأساسية البيريدين نجد أنه أشدَّ أساسيةً بمليون مرة، السبب هو أنَّ فعالية زوج الإلكترونات الحر في الآزوت يختلف باختلاف نمط التهجين، حيث إنَّ نمط التهجين في البيريدين هو sp^2 بينما في البييريدين هو sp^3 ، ففي الحالة الأولى يكون أوثق ارتباطاً مع النواة وفي الثانية أقلَّ ارتباطاً.

18-5-5- الكينولين

يُصادف الكينولين في قطران الفحم الحجري ويشكل أشباه القلويات مثل الكينين، وله الصيغة الكيميائية التالية:

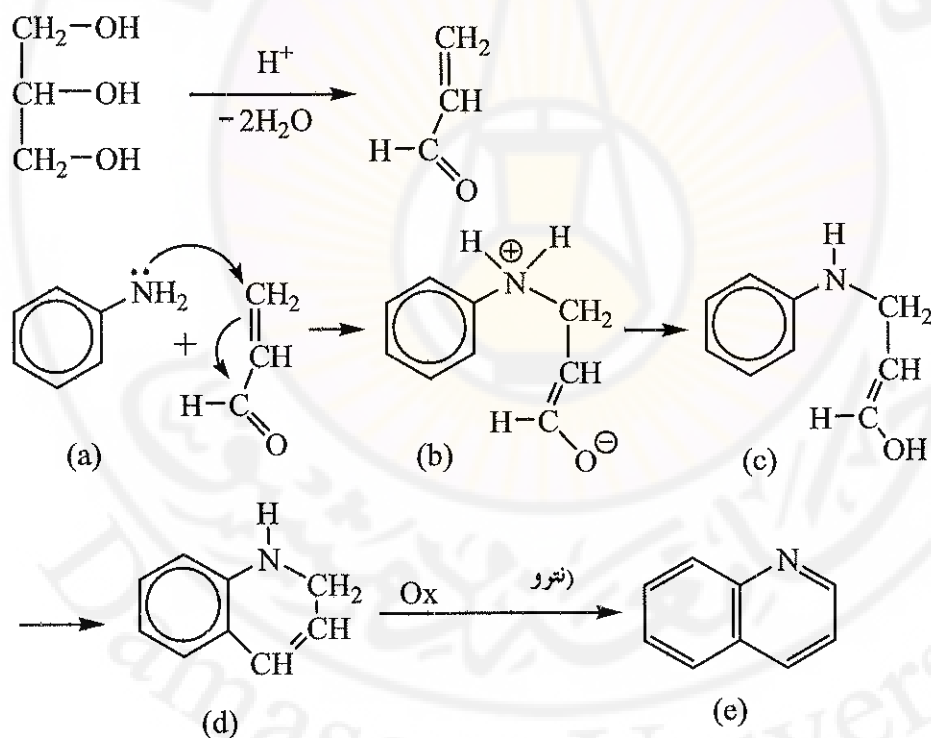


الكينولين

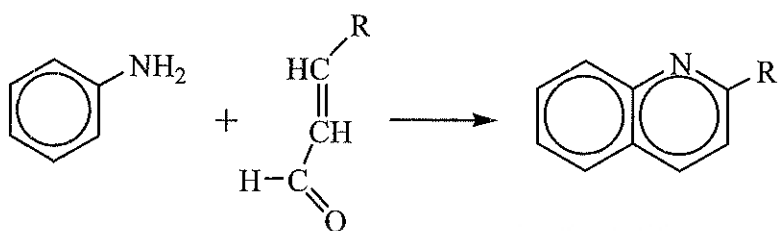
18-5-5-1 طرائق التحضير

يُحضَّر الكينولين وأقرانه بعدة طرائق:

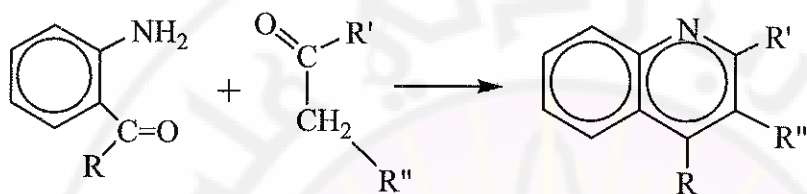
أولاً- طريقة سكراب (Skraup): يُؤدِّي تسخين الأنيلين والجليسرول وبنزوين في وسط حمضي (حمض الكبريت) إلى تشكُّل الكينولين، ويتبلهه الجليسرول في الوسط الحمضي معطياً الأكرولين، يجري التفاعل بهجوم نكليوفيلي حيث تهاجم الشوائب الإلكترونية لأزوت الأنيلين على الأكرولين (a) وفق تفاعل ميكائيل، ثم يعيد المركب الوسيط (b) ترتيب نفسه ليعطي (c) الذي يُؤدِّي إلى 2،1- ثنائي هيدروكينولين (d)، ثم يؤكسد بنزوين معطياً الكينولين (e) وفق التفاعل التالي:



ثانياً- طريقة دوبنر-ميلر: تسمح هذه الطريقة باصطناع الكينولين وذلك باستخدام أقران الأكرولين:

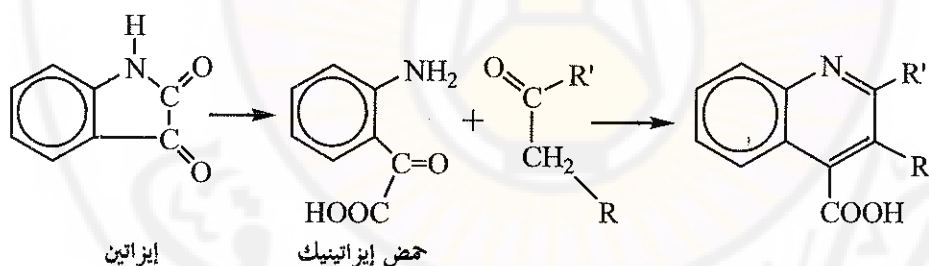


ثالثاً- اصطناع فرد لاندر: ويقوم الاصطناع على تفاعل تكاثف الأنيلين المستبدل بالموقع أورتو بزمرة كربونيل (ألدهيد أو كيتون) مع ألدهيد أو كيتون:



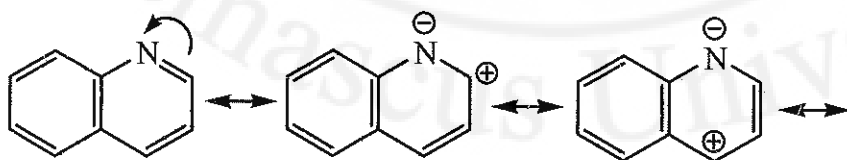
حيث تمثل R و R' و R'' هيدروجيناً أو ألكيلاً.

رابعاً- اصطناع بفتزنغر (Pfitzinger): يجري التفاعل بتكاثف كيتون مع حمض إيزاتينيك (يُحصل عليه من حلمهة الإيزاتين) الذي يمتلك زمرة كيتونية تقع في الموقع أورتو بالنسبة لـ NH_2 :



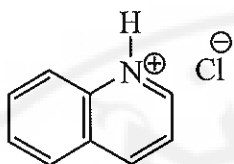
18-5-5-2- الخصائص الفيزيائية

الكينولين عبارة عن سائلٍ عديم اللون ينحلُّ في المحلات العضوية. أمَّا بنيته فنلاحظ أنَّ الصيغ الحدية تذكر بصيغ البيريدين:

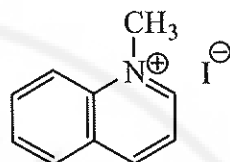


18-5-5-3 الخصائص الكيميائية

أولاً- خصائص تعود لذرة الآزوت: الكينولين أساسٌ ضعيفٌ يُمكن أن يؤكّل، ويُعطي المركّبات التالية:



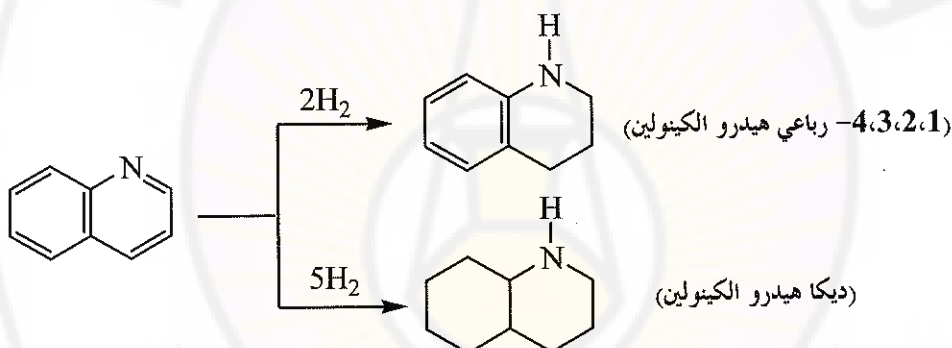
كلور الكينولينيوم (هيدرو كلوريد الكينولين)



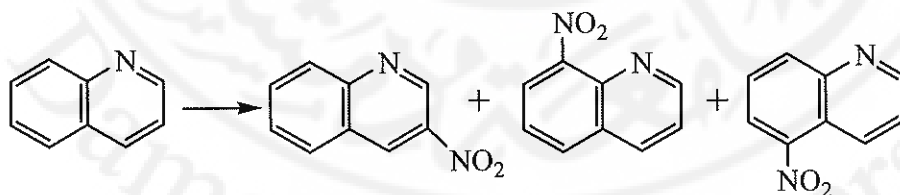
يود ميثيل الكينولينيوم

ثانياً- خصائص النواة:

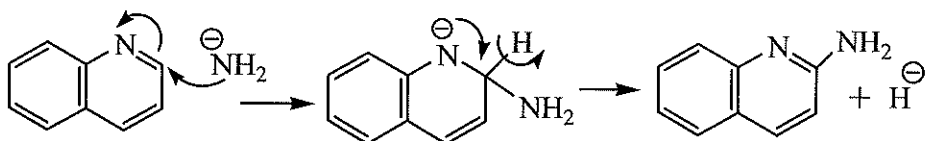
أ) تفاعلات الضمّ: يسمح الإرجاع بأشباه الحلقة البيريدينية أو كلتا الحلقتين:



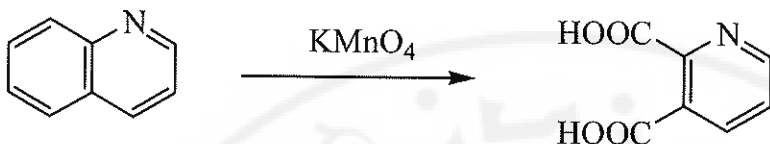
ب) تفاعلات التبادل الإلكتروفيلية: وهي تفاعلاتٌ صعبةٌ، تُعطي التترجة مزيجاً من مشتقات نثرو الكينولين:



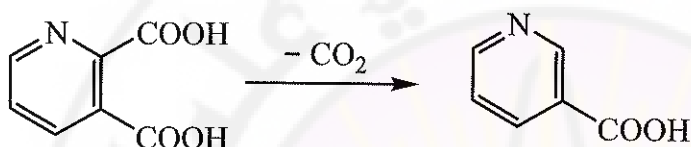
ت) تفاعلات التبادل النكليوفيلية (تفاعل تشي تشي باين): يسمح أميد الصوديوم والمركّبات المعدنية بحدوث تفاعل تبادل في الموضع 2:



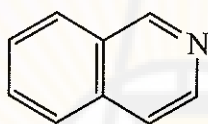
ث) الأكسدة: يؤدي فعل المؤكسدات القوية إلى انفتاح الحلقة البنزنية:



يفقد حمض الكينولنيك الناتج جزئ CO_2 بسهولة ليعطي حمض نيكوتينيك.



18-5-6- إيزوكينولين

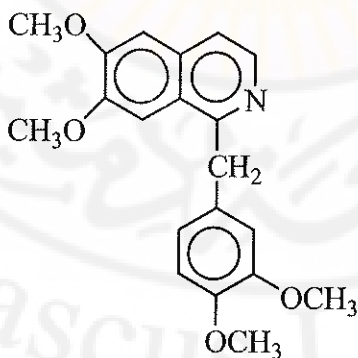


إيزوكينولين

18-5-6-1 وجوده في الطبيعة

يوجد إيزوكينولين في زيت القطران الحجري، ويشكل هيكل بعض أشباه

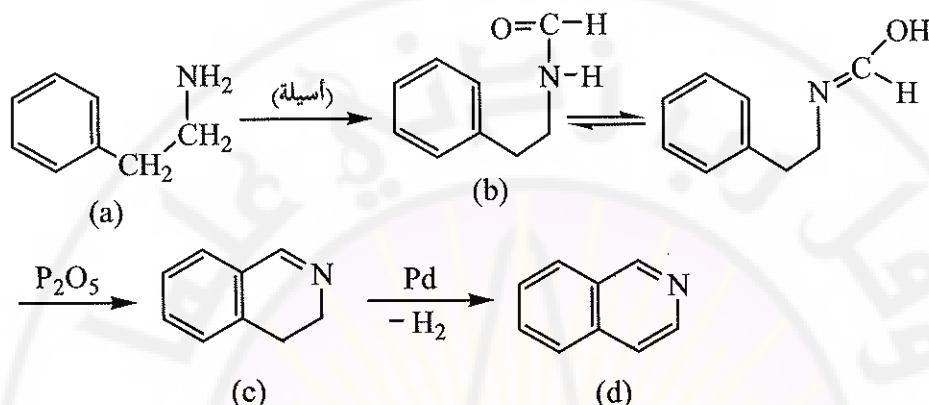
القلويات مثل باباقرين:



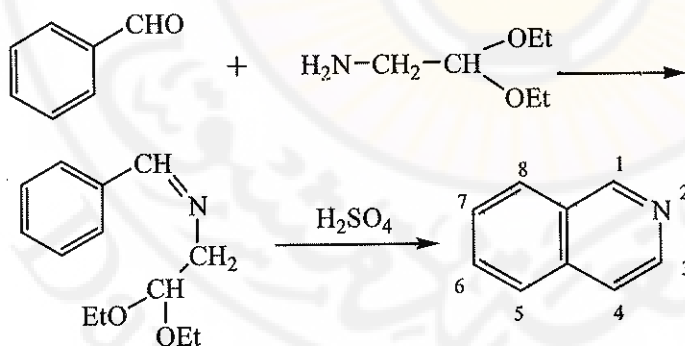
باباقرين

18-5-6-2- طرائق التحضير

أولاً- بطريقة بشلر- نابيراسكي: حيث يجري تحويل فنييل إيتيل أمين (a) إلى مشتق فورميل (b) والذي يُعطى بالتسخين مع P_2O_5 دي هيدرو إيزو كينولين (c)، ويُعطى المركب الأخير عند معالجته بمعدن البالاديوم إيزو كينولين (d):



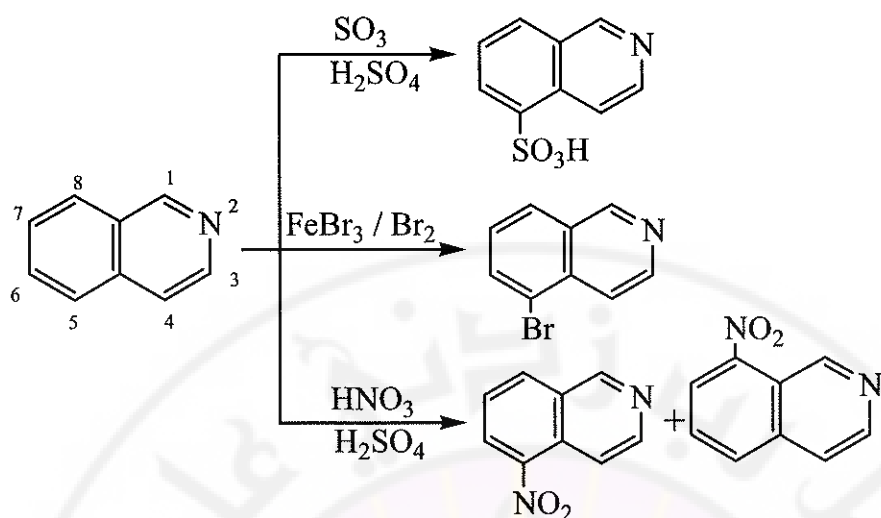
ثانياً- طريقة بوميران- فريش: تهدف هذه الطريقة إلى تحويل الألدهيد العطري إلى أساس شيف عن طريق تفاعل الزمرة الألدهيدية مع زمرة أستال أميني، يتبع ذلك عملية تخلق بوجود حمض معدني قوي مثل H_2SO_4 ، ويُفضل أن تحمل الحلقة العطرية زمرة مانحة:



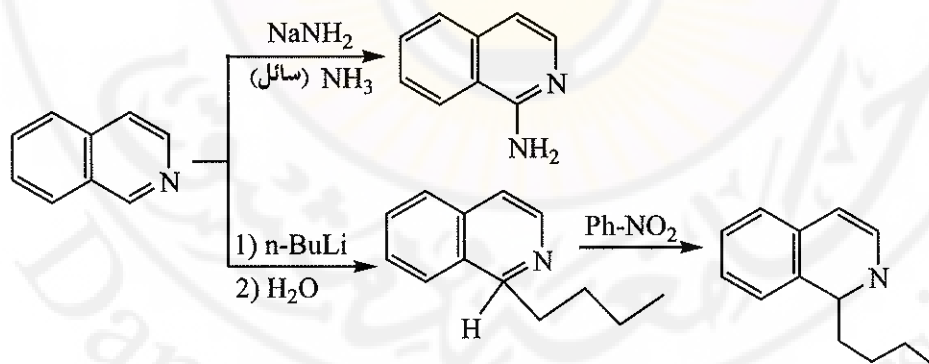
18-5-6-3- الخصائص الكيميائية

- تفاعلات التبادل الإلكتروفيلية: وتجرى بشكل تفضيلي في الموضع 5 أو

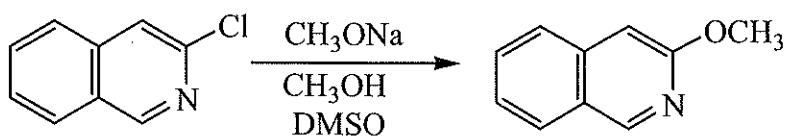
الموضع 8:



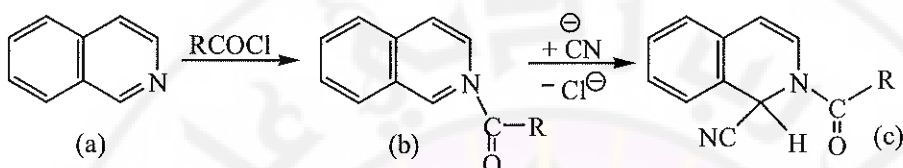
- تفاعلات التبادل النكليوفيلية: تتم هذه التفاعلات على الحلقة غير المتجانسة للإيزو كينولين وبشكل تفضيلي في الموضع 1، كذلك يُعطي تفاعل تشي تشي باين (الأمينة بـ NaNH_2 في النشادر السائل) 1-أمينو إيزو كينولين. بينما يُعطي تفاعل زيغلر مع ن-بوتيل الليتيوم متبادلاً في الموضع 1، ومع حدوث إشباع جزئي يُعطي مشتق 1،2-دي هيدرو إيزو كينولين الذي يُنزع منه الهيدروجين بمركبات النترو ليعطي مشتق إيزو كينولين:



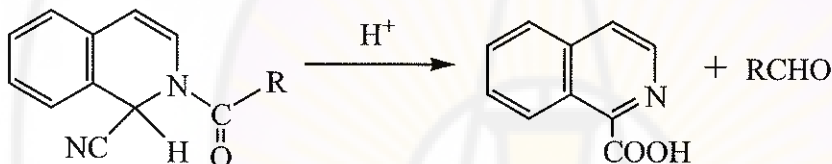
يتصف إيزو كينولين المهلجن في الموضع 1 بفعالية كبيرة في تفاعلات التبادل النكليوفيلي:



يُعطى الإيزو كينولين كما الكينولين تفاعل ريسيرت (Reissert) بوجود KCN أو $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ وبوجود وسيط أسيلة مثل كلوريد البنزويل فيتشكل المركب (2- أسيل-1- سيانو-2،1- دي هيدرو إيزو كينولين):



تؤدي معالجة المنتج النهائي (c) بوسط حمضي إلى حلمته معطياً ألدهيد وحمض 1- كربوكسيل إيزو كينولين:

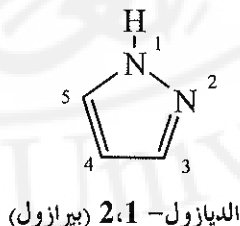
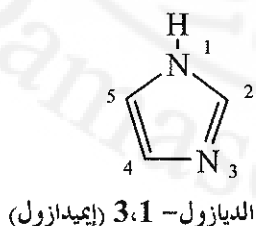


18-6- الحلقات غير المتجانسة التي تحوي على أكثر من ذرة غير متجانسة

18-6-1- الحلقات الخماسية

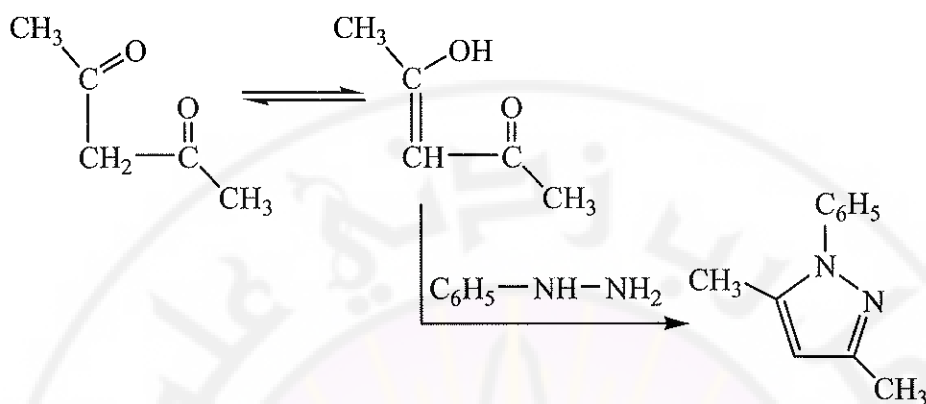
18-6-1-1- الديازول

الديازول حلقة خماسية تحتوي على ذرتين من الآزوت، والتسمية ديازول مسبوقة بأرقام تدل على مواقع ذرتي الآزوت، فهناك الديازول-2،1 (بيرازول) والديازول-3،1 (إيميدازول):

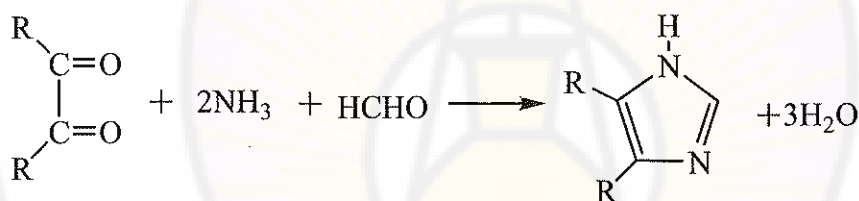


أولاً- طرائق التحضير:

أ) اصطناع البيرازول: بفعل الهيدرازين أو مشتقاته على β - ثنائي الكيتون:



ب) اصطناع الإيميدازول: بتكاثف α - ثنائي كربونيل مع النشادر بحضور الفورم ألدهيد:

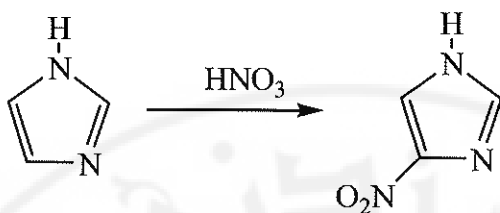


ثانياً- الخصائص:

أ) خصائص تتعلق بالذرتين غير المتجانستين: تسلك المجموعة NH سلوك البيرول، فهي تملك خصائص حمضية وخصائص أساسية تعود إلى ذرة الآزوت الأخرى كما في البيريدين، والإيميدازول يملك خصائص حمضية أكثر من البيرول وخصائص أساسية أكثر من البيريدين.

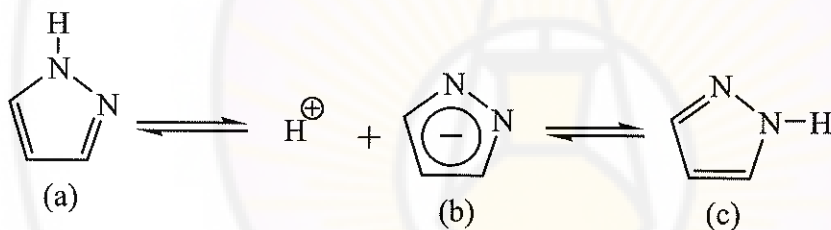
ب) خصائص متعلقة بالحلقة العطرية: يُبدي الديازول خصائص عطرية، فالجملة العطرية تتحقق من تداخل الثنائية الإلكترونية للذرة غير المتجانسة، وتبقى الصفة

العطرية أقل من البنزن. تقاوم الحلقة الحماسية فعل المؤكسدات وتكون جاهزة لتفاعلات التبادل الإلكترونية كالسلفنة والنترجة في الموضع 4 بشكل تفضيلي:



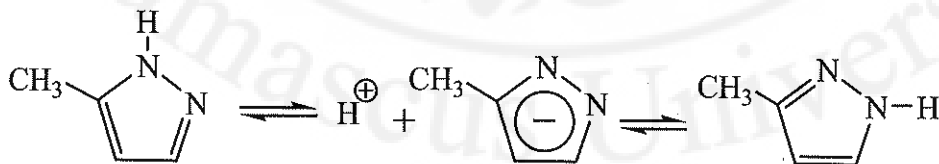
4- نيترو إيميدازول

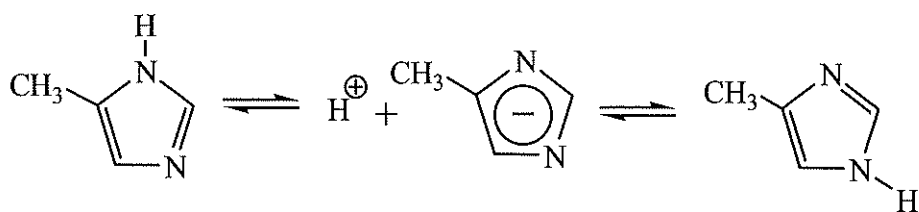
ثالثاً- تماكب المشتقات المستبدلة في البيرازول و الإيميدازول: عندما يتزاح بروتون من البيرازول والإيميدازول يتشكل مركب ذو شحنة سالبة غير متوضعة، وعملية تشكل الأنيون عكوسة ويمكن للبروتون أن يعود ويرتبط بالآزوت من خلال توازن توتوميري بين الشكلين b و c:



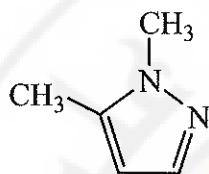
ولا تكون هذه الطاقة جلية إلا إذا كان هناك متبادل مرتبط بذرة كربون في الحلقة.

- حالة متبادل مرتبط بذرة كربون في الحلقة: يمكن الوصول في حالة البيرازول إلى مماكبين في 3 و 5، وفي الإيميدازول على مماكبين في 4 و 5، وعلى أية حال لا يمكن فصل مماكب عن الآخر في 3 و 5 من البيرازول و في 4 و 5 من الإيميدازول:

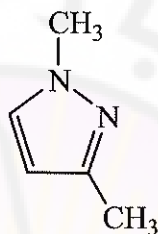




- حالة متبادل مرتبط بكاربون ومتبادل آخر مرتبط بالآزوت: عند وجود متبادلين مثل زمرة متيل فلا يحدث هذا التوازن:

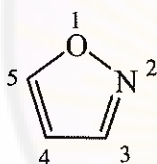


5،1- ثنائي متيل البيرازول

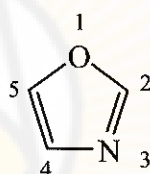


3،1- ثنائي متيل البيرازول

18-6-1-2- الأكسازول وإيزوأكسازول



إيزو الأكسازول

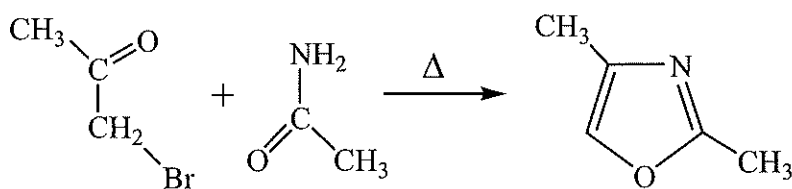


أكسازول

يتمتع هذان المركبان بصفة أساسية ضعيفة، وهما أقل ثباتاً من المركبات التي هي من نط آزول، وتفتح الحلقة في الوسط الحمضي.

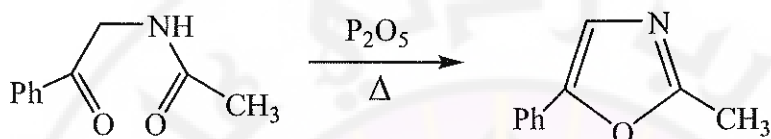
أولاً- تحضير الأكسازول:

أ) يُحضّر الأكسازول من تفاعل α - هالوجن كيتون مثل بروم الأسيتون مع أميد الحمض مثل الأسيت أميد، يؤدي التفاعل إلى تشكّل (2،4- ثنائي متيل أكسازول):



ب) ويمكن أن يُحضَّر الأكسازول بتسخين مركَّب ثنائي كربونيل - 4،1

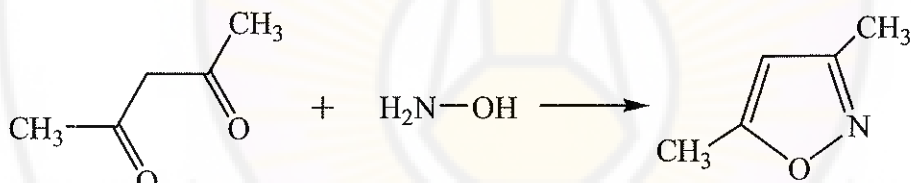
بحضور وسيط بلمهة مثل P_2O_5 :



2- ميثيل-5- فنييل الأكسازول

ثانياً - تحضير إيزوالأكسازول:

أ) يُحضَّر إيزوالأكسازول عن طريق تفاعل الهيدرازين أو الهيدروكسيلامين مع مركَّب ثنائي كربونيل - 3،1:

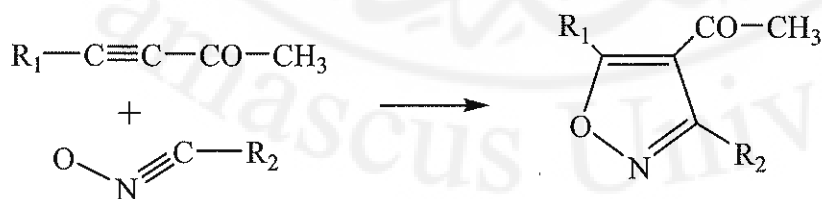


5،3- ثنائي ميثيل إيزوالأكسازول

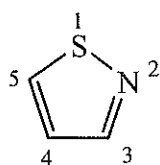
ب) كذلك يُحضَّر إيزوالأكسازول بانضمام مركَّب ثنائي القطب من النمط

3،1 مثل أكسيد النتريل أو مركَّبات الديازو أو مركَّبات الأزيد إلى رابطة ثلاثية مثل

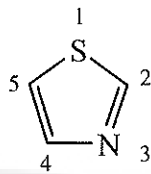
الاستيلين أو الأستيليدات:



18-6-1-3- التيازول وإيزوتيازول



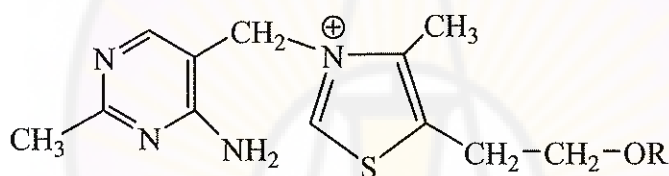
(تيازول 1,2) إيزوتيازول



(تيازول 1,3) التيازول

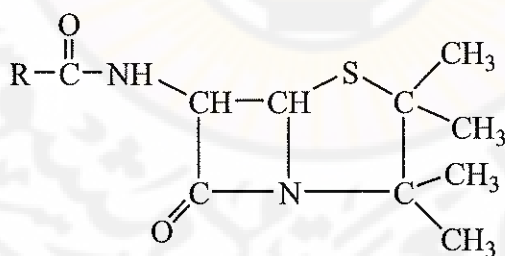
يُبدى التيازول خصائصَ عطريةً أعلى من تلك التي للأكسازول، فهو يقاوم الأكسدة، إلا أن تفاعلات التبادل الإلكترونية تبدو صعبةً، وأساسية هذين المركبين ضعيفة ويُمكن مقارنتها بعطرية البيريدين. وتُعطي هذه المركبات أملاحاً ثابتةً.

يدخل التيازول في صيغة الفيتامين B_1 ، حيث إن الفيتامين B_1 يتدخل في الاستقلاب على شكل بيرو فسفات الثيامين:



الفيتامين B_1 : (R بقية بيرو فسفات)

كما يدخل في تركيب البنسيلين:

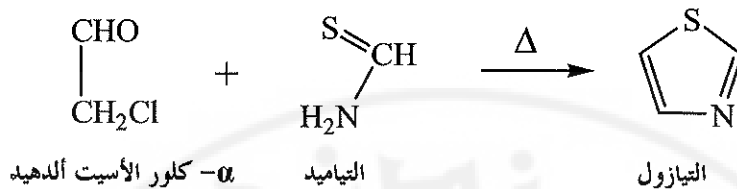


البنسيلين

ويختلف نوع البنسيلين باختلاف الجذر R.

يُحضّر التيازول بطريقة هانتز، والتي تقوم على تسخين α - هالوجن ألدهيد مع

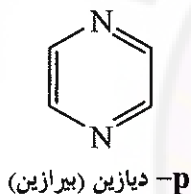
التياميد:



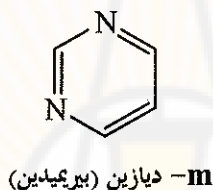
18-6-2- الحلقات السداسية

18-6-2-1- مجموعة الديازينات

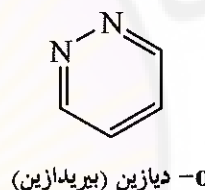
وهي عبارة عن مركّبات حلقيّة غير متجانسة حيث تحتوي على ذرتي آزوت وحلقة عطريّة سداسيّة الأضلاع، ومن هذه المركّبات:



Pyrazine



Pyrimidine

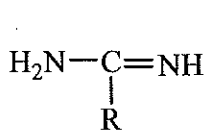


Pyridazine

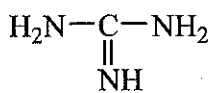
يشبه البيرييميدين البيريدين من حيث الخصائص الكيميائية، ويعود سبب ذلك لوجود ذرتي الآزوت تملكان كهرسلبية عالية وتقعان في الموضعين 1،3. فالمركب أكثر استقطاباً من البيريدين، إلا أنه أقل أساسية منه، كما أنه أقل فعالية تجاه العملاء الإلكترونيّة.

18-6-2-2- طرائق التحضير

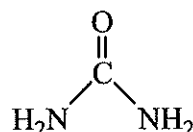
يجري التكاثف بين المشتقات β - ثنائية الكربونيل أو الإسترات β - ثنائية الكيتون أو إسترات حمض المالونيك مع مركّبات تملك الترتيب (N-C-N) كالبولة والغوانيديين والإيميدين:



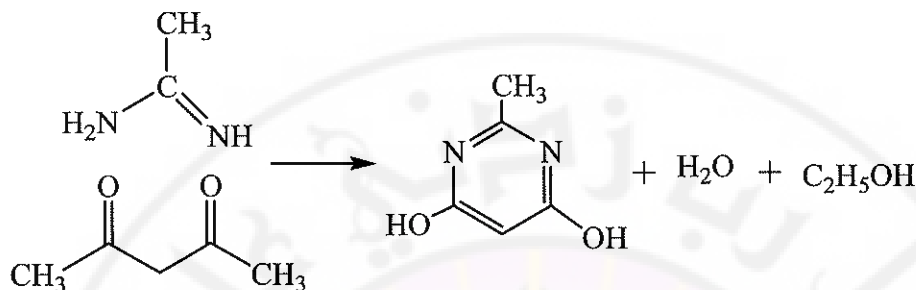
الإيميدين



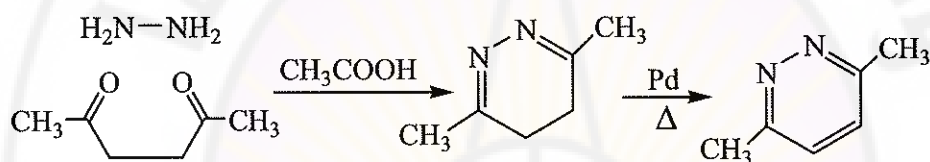
الغوانيدين



البولة

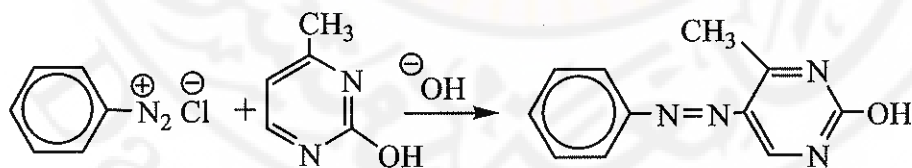


كذلك من تفاعل 4،2- ثنائي الكربونيل مع الهيدرازين:

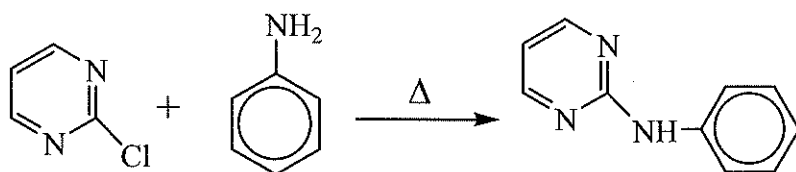


18-6-2-3 الخصائص الكيميائية

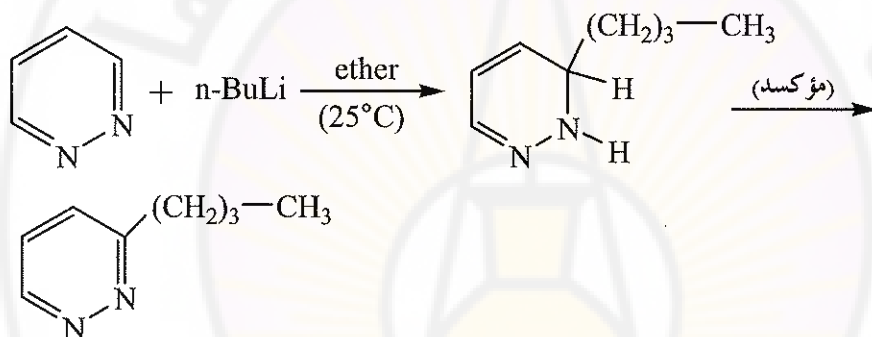
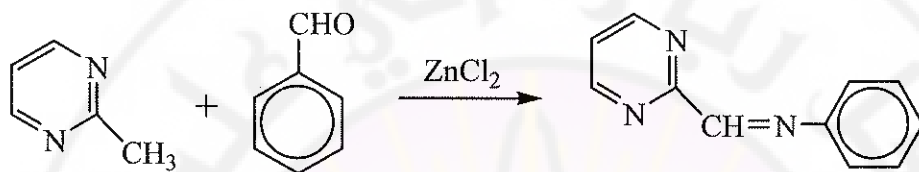
يؤدي وجود ذرتي آزوت في الحلقة العطرية إلى تحميل كبيرٍ للحلقة، حيث لا يجري تفاعل التبادل العطري إلا في حال وجود مجموعتين مانحتين للإلكترونات، وعند حدوث تفاعل تبادل يدخل الإلكترونوفيل في الموقع رقم 5، كما في تفاعل الإزدواج التالي:



في حين تكون تفاعلات التبادل النكليوفيلي أكثر سهولة مع البيريميدين من التفاعل النكليوفيلي مع البيريدين، ويجري التفاعل في الموضعين 2 و 4:



عند وجود زمرة متيل أو أكثر في المواقع 2 ، 4 ، 6 ، فإن هيدروجينات المتيل تتصف بصفة حمضية ضعيفة نظراً لكهرسلبية ذرتي الآزوت، حيث يحدث تفاعل تكاثف:



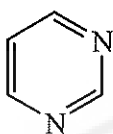
18-7- الأسس الآزوتية

الحموض النووية هي عبارة عن مركبات موجودة في نواة الخلية، وهي مسؤولة عن حفظ ونقل المعلومات الجينية، وهي على نمطين: الحموض النووية الريبية ويرمز لها (RNA)، والنمط الآخر هو الحموض النووية الريبية منقوصة الأوكسجين ويرمز لها (DNA). ويُعدُّ كلُّ من النمطين بوليمرات حيوية معقدة مؤلفة من ثلاث وحدات (كربوهيدرات - إستر فسفات - مركب عطري على شكل حلقة غير متجانسة)، ويُشار للحلقات العطرية غير المتجانسة على أنها مشتقة من البورين أو من البيريميدين، وهي عبارة عن أسس آزوتية.

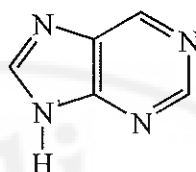
[حموض نووية → نكليوتيدات → نكليوزيدات → أسس آزوتية (البورين أو البيريميدين)]

18-7-1- البيريميدينات والبورينات

وهي عبارة عن حلقات عطرية تملك ذرتي آزوت أو أكثر، وتُعدُّ أساس الأسس الآزوتية التي تُشكِّل المفتاح البنوي لوحدة الحموض النووية:

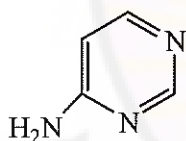


البريميدين

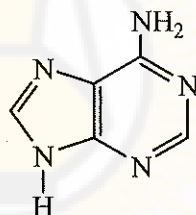


البورين

يملك كلٌّ من البورين والبريميدين بنيةً مستويةً، وتظهر أهمية هذه البنية المستوية عند دراسة بنية الحموض النووية، وتُظهر دراسة الخصائص الكيميائية لهذين المركبين أساسية ضعيفة، وعدم فعالية تجاه تفاعلات التبادل الإلكترونية في الحلقة العطرية. ولا يتشكّل البورين والبريميدين في الطبيعة، ولكن يُصادف الكثير من مشتقاتهما، ومن أهم هذه المشتقات تلك التي تحمل زمرة هيدروكسيلية أو مجموعة أمينو:



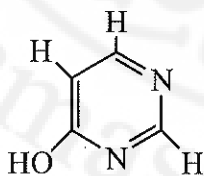
4- أمينو البريميدين



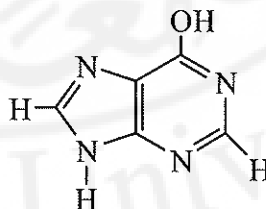
6- أمينو البورين

بينما صيغ المركبات الموافقة التي تحمل زمرة هيدروكسيلية، فإنها مشابهة

للإنولات:

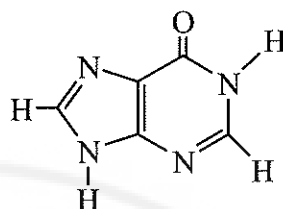
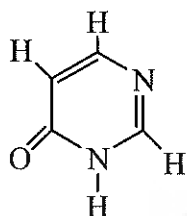


4- هيدروكسي البريميدين



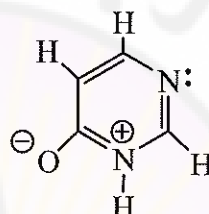
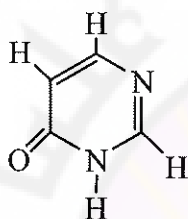
6- هيدروكسي البورين

يوجد بالإضافة لما سبق الشكل الكيتوني:

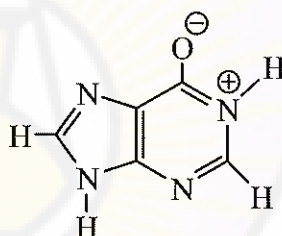
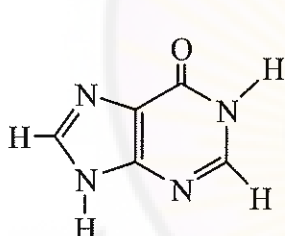


الشكل الكيتوني لـ (4- هيدروكسي بيريميدين) الشكل الكيتوني لـ (6- هيدروكسي بورين)

وبالمقارنة مع الفنولات يمكن توضيح الخصائص التالية:



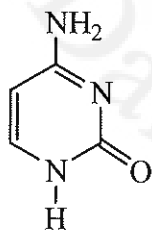
التوتوميرية بين الشكل الكيتوني والشكل الإنولي لـ (4- هيدروكسي بيريميدين)



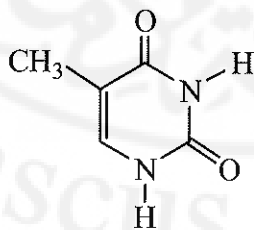
التوتوميرية بين الشكل الكيتوني والشكل الإنولي لـ (6- هيدروكسي بورين)

وفيما يلي مشتقات البيريميدينات والبورينات التي تدخل في تشكيل DNA

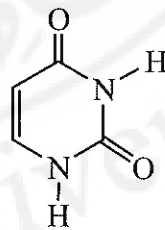
وRNA:



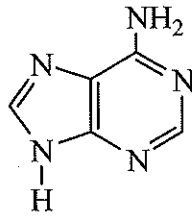
السيٲوزين



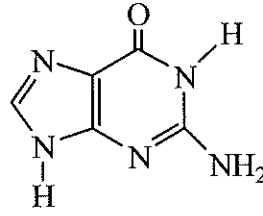
الٲيمين



البوراسيل



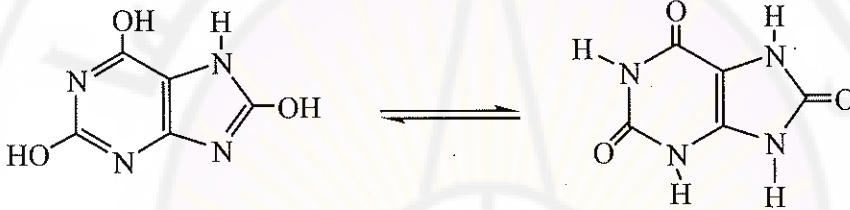
الأدينين



الغوانين

18-7-2- حمض اليوريك (حمض البول)

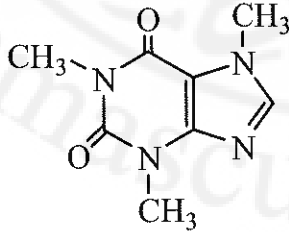
يُشتق حمض البول (حمض اليوريك) من البورين، بإحلال ثلاث زمر هيدروكسيل محل ثلاث ذرات هيدروجين في المواقع 2، 6، 8، كما يوجد على شكل كيتوني:



يُعد حمض اليوريك من النواتج الرئيسية من التحول الغذائي في الجسم. كما يطرحه الجسم عن طريق البول. ويتسبب بمرض النقرس عندما يتراكم في المفاصل، كما يُشكل الحصى البولية. يُصادف حمض اليوريك على شكل بلورات ناعمة عديمة اللون.

18-7-3- الكافئين

الكافئين هو (1،3،7- ثلاثي ميثيل 6،2- ثنائي كيتو البورين) أو (1،3،7- ثلاثي ميثيل الكسانتين).



الكافئين (1،3،7- ثلاثي ميثيل الكسانتين):

وهو أحد مجموعة أشباه القلويدات، وهو مادة صلبة بلورية إبرية الشكل. ينصهر الكافئين النقي في الدرجة (236°C)، ضعيف الانحلال في الماء وجيد الانحلال في الكلوروفورم.

يُصادف الكافئين في حبات بذور القهوة وأوراق الشاي والكمثرى والكافور، ويُعدُّ منبهاً للجملة العصبية المركزية ومقوِّ للقلب. ويُمكن عدهُ كمشتقٍّ من تلاصق نواة البيرييميدين ونواة الإيميدزول.

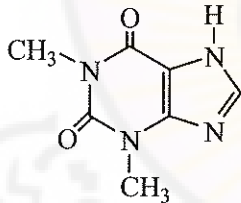
18-7-4- الثيوبورومين

الثيوبورومين هو (3،7-ثنائي ميثيل الكسانتين) مادة صلبة بلورية طعمها مرٌّ، ويُعدُّ الثيوبورمين مادة مذبذبة، وهو ينحلُّ في الحموض والأسس، كما يُعدُّ مدرّاً للبول:



الثيوبورومين (3،7-ثنائي ميثيل الكسانتين):

18-7-5- تيوفللين



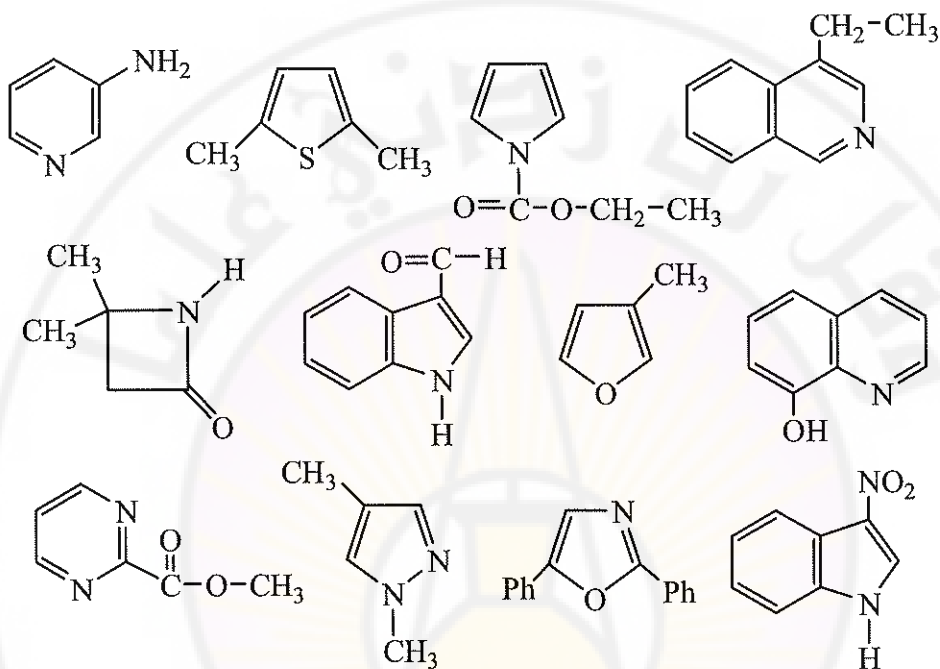
التيوفللين (1،3-ثنائي ميثيل الكسانتين):

يوجد التيوفللين (1،3-ثنائي ميثيل الكسانتين) في أوراق الشاي وبذور القهوة، وهو عبارة عن مادة صلبة بلورية بيضاء طعمها مرٌّ، ينحلُّ قليلاً في الماء البارد وينحلُّ بشكل جيد في الماء الحار. وبخلاف الكافئين فإنَّ التيوفللين ينحلُّ في محلول النشادر ذلك لأنَّه يتمتع بخصائص حمضية واضحة. ويُعدُّ دواءً موسعاً للأوعية الدموية ومدرّاً للبول.

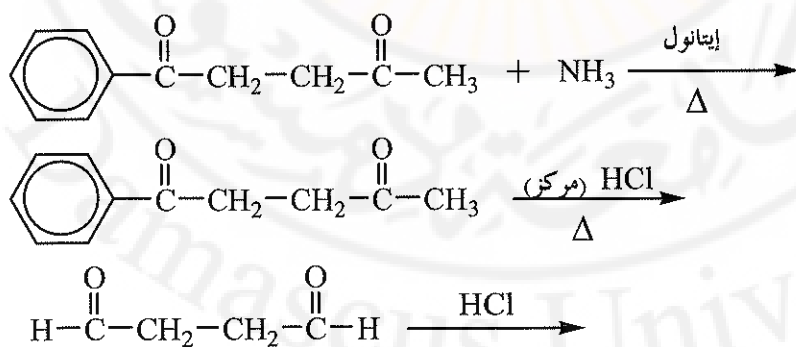
=====

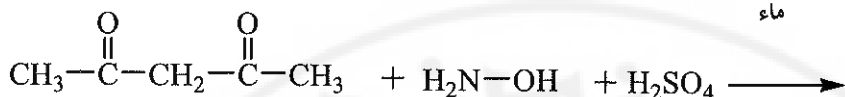
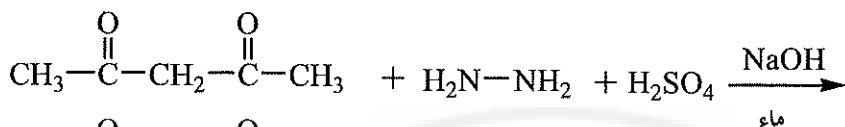
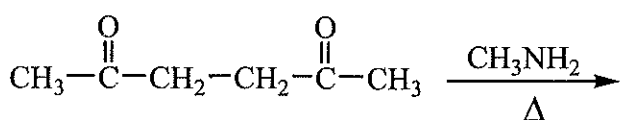
أسئلة وتمارين

س 18-1 - سمِّ المركبات التالية:



س 18-2 - أتمم التفاعلات التالية:





س18-3- اكتب صيغ المركبات التالية:

حمض-5- بروم -3- تيوفين كربوكسيليك

3- بروم-2- نثرو تيوفين

9- ميثيل-4- كلور ميثيل التيوفين كربوكسيلات

2- ميثيل-3- كلور ميثيل بنزو فوران

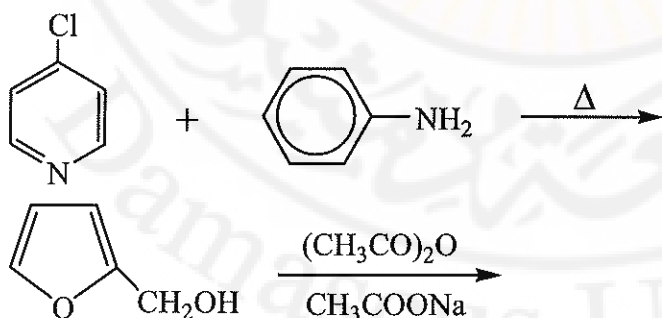
6- بروم إندول-3- كربوكسيلات الإثيل

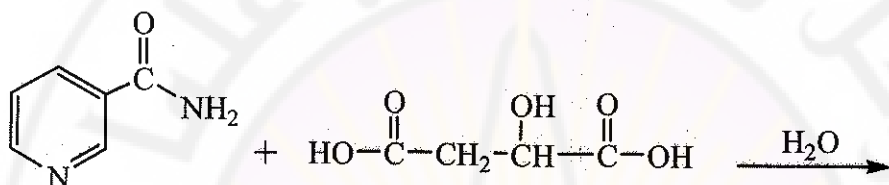
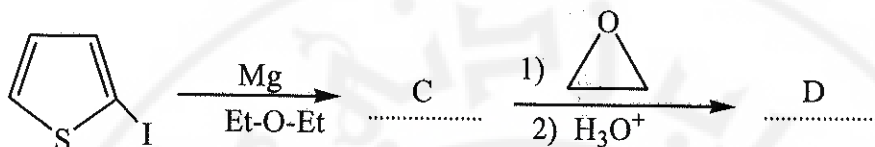
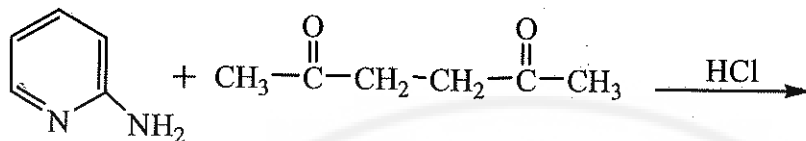
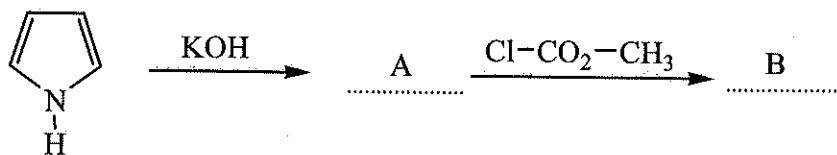
2،3- ثنائي ميثيل الكينولين

حمض-5- نثرو كينولين-2- كربوكسيليك

5- ميثيل تيوفين-2- كربوكسيلات الميثيل

س18-4- أكمل التفاعلات التالية:





س 18-5- اكتب صيغ المركبات التالية:

- a إندوكسيل.
- b حمض -3- إندول الخل.
- c 5- هيدروكسي تريتامين.
- d 4- هيدروكسي -N-N- ثنائي ميثيل تريتامين.
- e 2,6- ثنائي ميثيل 3,5- ثنائي كربوكسي البيريدين.
- f حمض البيكولنيك.
- g بيريدوكسين.
- h نيكوتين أميد.
- i ثنائي ميثيل 5- أمينو كينولئين.
- j -o فينانترولين.

س18-6- بين بالمعادلات الكيميائية كيف تُحضّرُ كلاً من المركّبات التالية:

إيزو كينولين

2- بنزويل التيوفن

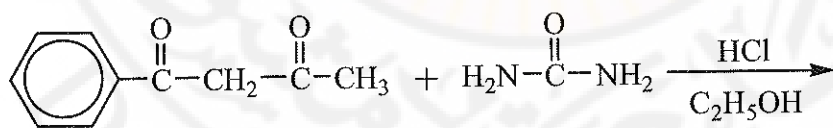
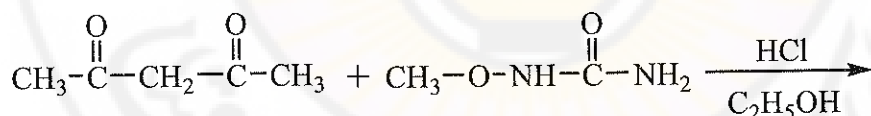
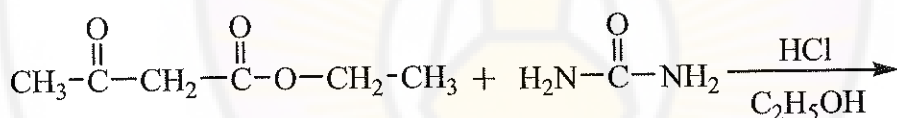
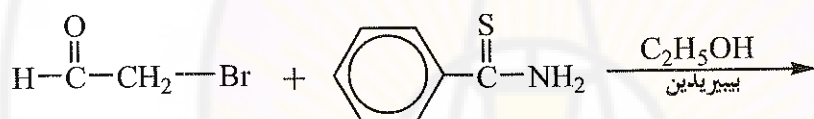
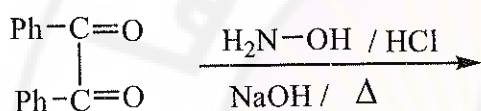
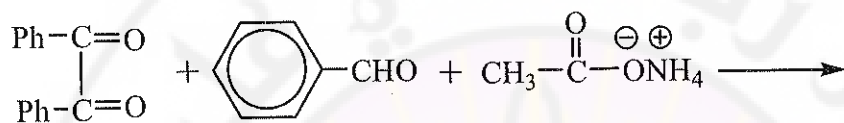
بنزو كينولين

حمض -2- تينيل

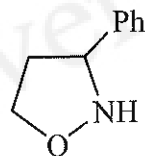
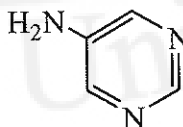
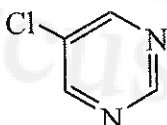
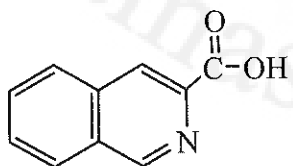
السلفونيك

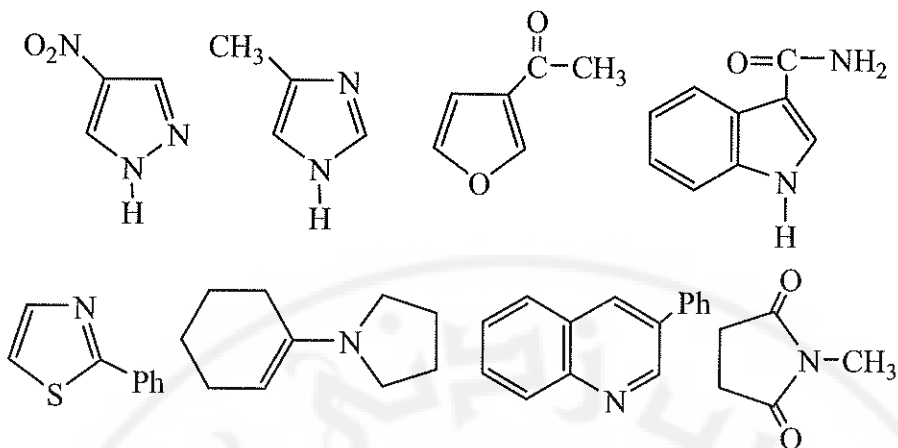
حمض -5- بروم -3- تيوفن كربوكسيليك البيرازول

س18-7- أكمل التفاعلات التالية:

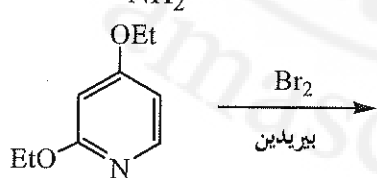
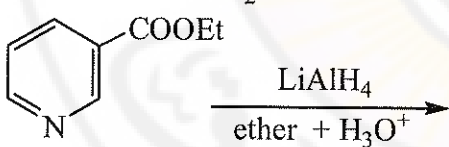
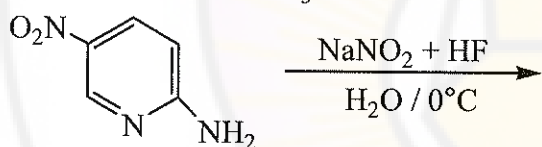
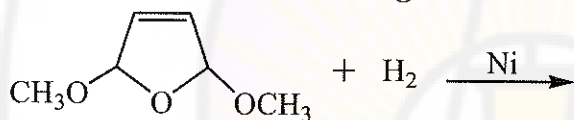
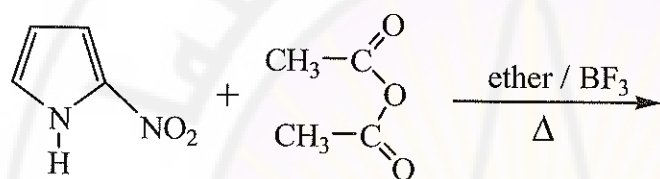


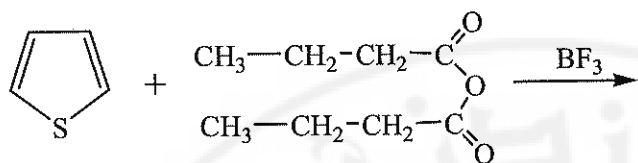
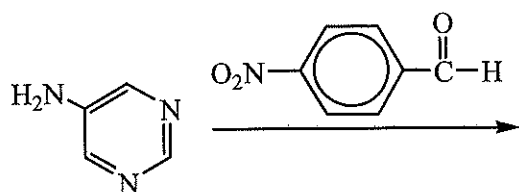
س18-8- سمّ المركّبات التالية:



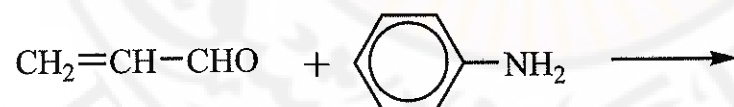
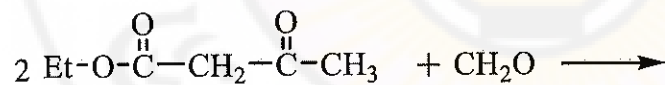
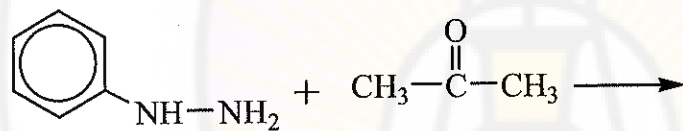
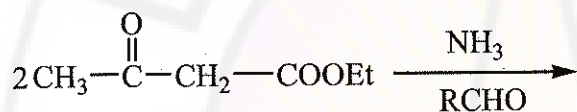
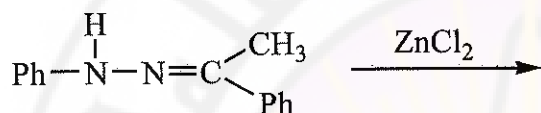


س 18-9- أتمم التفاعلات التالية:





س 18-10- اكتب آلية للتفاعلات التالية مبيناً مراحل كل تفاعل:



=====

دليل المصطلحات العلمية

اللغة الإنكليزية

اللغة العربية

A

Abnormal	شاذ
Abbriviation	اختصار
Absolute alcohol	غول صرف
Absorb	يمتص
Absorbability	الامتصاصية
Absorbent	ماص
Abstract	خلاصة
Abstraction	استخلاص
Abundance	وفرة
Accelerate	يسرع
Acceptor	مستقبل
Accumulate	يتراكم
Accuracy	دقة
Acetal	أسيثال
Acetamid	أسييت أميد
Acetate	خلات
Acetic acid	حمض الخل
Acetic anhydride	بلاماء الخل

اللغة الإنكليزية

Acetoacetyl

Acetonitrile

Acetylation

Achiral

Acids

Acidity

Acrylic acid

Acrylonitrile

Activate

Activated complex

Activated state

Additive

Addition

Aldole Condensation

Alkylation

Allomorphic

Anti-addition

Antibiotic

Antioxidant

Antisptic

Aromatic Acid

Autolysis

اللغة العربية

أسيتو أستيل

أسيتو نتريل

أستلة

تناظر

حموض

الحموضة

حمض الأكريليك

أكريلونتريل

ينشط

مُعقد منشط

حالة منشطة

إضافة

إضافة - ضم

تكاثف ألدولي

ألكلة

متماثل في التركيب

ضم متعاكس

مُضاد حيوي

مُضاد للأكسدة

مطهر

حمض عطري

تحلل ذاتي

اللغة العربية

B

اللغة الإنكليزية

Bactericide	مبيد بكتريا
Base	أساس
Beckmann Rea.	إعادة ترتيب بكمان
Benzene	بنزن
Binding energy	طاقة الارتباط
Biosynthesis	اصطناع حيوي
Bond	رابطة

C

Calory	حريرة
Camphor	كافور
Caprolactam	كابرولاكتام
Carbamine	كربامين
Carbonation	كربنة (تفحيم)
Carboniom	كربونيوم
Carbonyl group	مجموعة كربونيل
Carboxyl group	مجموعة كربوكسيلية
Carcinogenic	مُسِرطن
Catalysis	حفز
Catalyst	حفاز
Catalyzer	عميل تحفيز
Charge	شحنة

اللغة الإنكليزية

Chelate compound

Chemosynthesis

Chlorination

Combustion

Competition

Condensation

Conjugation

Consecutive

Constituent

Contact

Contaminant

Convention

Conversion

Coordination

Cross link

Cyclo

Cyclization

Cycloaddition

Deactivate

Dealkylation

Decantation

اللغة العربية

مركب كُلاي

اصطناع كيمائي

كلورة

احتراق

تنافس

تكاثف

ترافق

متتابع

مكون

تماس

ملوث

معاهدة، عرف

تحويل

تساند

رابطة تصالبيه

سابقة تعني حلقي

تخلق

ضم حلقي

D

يُحمل

نزع الألكيل

إبانة

اللغة الإنكليزية

اللغة العربية

Decarboxylation

نزع الكربوكسيل

Decomposition

تفكك

Decoupling

تفريق

Dehalogenation

نزع الهالوجن

Dehydrate

نزع الماء

Dehydrogenation

نزع الهيدروجين

Derivative

مشتق

Desiccation

تجفيف

Displacement

إزاحة

Donor

مانح

E

Ebullition

غليان

Eclipsed

مخسوف - مكسوف

Effect

تأثير

Effective

مؤثر فعلي

Efficiency

كفاءة - مردود

Effluent

دافق

Elastic

مرن

Electrical conductivity

ناقلية كهربائية

Electrokinetic

كهرحركية

Electrolysis

تحلل كهربائي

Electrolyte

كهرليت

اللغة الإنكليزية

Electromagnetic

Electronegative

Electrophile

Electrophile substitution

Electropositive

Elementary analysis

Elimination

Emigration

Emulsion

Enantiomer

Endo-

Enol

Enolate

Essence

Esterification

Excessive

Fabric

Factor

Fat

Fatty

Fiber

اللغة العربية

كهربي

كهربي

إلكتروفيل

استبدال إلكتروفيلي

كهربي

تحليل عنصري

حذف

هجرة

مستحلب

متخايل

سابقة تعني داخلي

إنول (إن + أول)

إنولات

خلاصة عطرية

أسترة

مفرط

F

قماش

عامل

دهن ، دسم

دهني

ليف

اللغة الإنكليزية

اللغة العربية

Fingerprint

بصمة الإبهام (بصمة الإصبع)

Fixation

تثبيت

Flotation

تعويم

Formation

تشكل

Fraction

جزء

Fragile

سريع العطب

Freezing point

نقطة التجمد

Functional group

مجموعة وظيفية

Fungicide

مبيد فطري

G

Gallic acid

حمض الغاليك

Gel

مادة هلامية

General

عام

Geochemistry

كيمياء الأرض

Glacial

جليدي

Glass

زجاج

Glyceraldehyde

ألدheid الغلiserين

Glycine

غلين

H

Halogenation

هلجنة

Hemiacetal

نصف أسييتال

Herbicide

مبيد الأعشاب

اللغة الإنكليزية

Heteroatom

Heterocyclic

Heterolysis

Hexa

Hexagonal

Hindrance

Hofmann degradation

Hybrid

Hybridation

Hydration

Hydroboration

Hydrogenation

Hydrolysis

Hydroxylation

Hyper conjugation

Hypothesis

Imide

Imine

In situ

In vitro

In vivo

اللغة العربية

ذرة غير متجانسة

حلقة غير متجانسة

تحلل غير متجانس

سداسي

سداسي الوجوه

إعاقة

خسف هوفمان

هجين

تهجين

إمالة

هيدروبورة

هدرجة

تحلل بالماء (حلمهة)

هدر كسلة

ما فوق الترافق

فرضية

I

إيميد

إيمين

في موضعه

في الزجاج

في الأحياء

اللغة الإنكليزية

Index

Indication

Indices

Indigo

Indirect

Individual

Induce

Inductive effet

Inert

Infra

Inner

Insecticide

Intermediate

Intermolecular

Intramolecular

Isotope

K

Ketal

Ketene

Keto-ester

Keto-enol tautomerism

Ketone

اللغة العربية

دليل ، قرينة

بيان

قراءن

نيلة (إنديغو)

غير مباشر

فردى

يحرص

أثر تحريضي

خامل

سابقة تعني تحت

داخلي

مبيد حشري

وسطى

بين جزيئي

ضمن جزيئي

نظير (إيزوتوب)

كيتال

كيتن

إستر كيتوني

توتوميرية - كيتو - إنول

كيتون

اللغة الإنكليزية

اللغة العربية

Ketone acid

حمض كيتوني

Kinetic

حركي

Knock

يدق

L

Lactam

لاكتام

Lacton

لاكتون

Latex

لاتكس

Levo

يساري

evogyre

يساري التدوير

Liberate

يطلق - يحرر

Ligand

مرتبطة

Link

وصلة - ربط

Lipoprotein

بروتين دهني

Liquor

شراب - سائل

Litmus

عباد الشمس

Loss

فقد - خسر

Lotion

غسول

Lubricate

يزلق

Lucas test

اختبار لوكاس

M

Mechanism

آلية

Melting

انصهار

اللغة الإنكليزية

اللغة العربية

Meso

ميزو

Mesomerism

التماكب - ميزوميري

Meta- position

موقع - ميتا

Migration

هجرة

Miscible

قابل للامتزاج

Mixture

مزيغ - خليط

Molecule

جزيء

Monochrome

أحادي اللون

Monomer

مونومير

N

Naphtha

نفثا

Naphthalene

نفثالين

Neutralization

تعديل

Nitration

نترجة

Nitro compounds

مركبات النترو

Nitrosation

نترزة

Nitroso

نتروزو

Nodal

عقدي

Normal

نظامي - عياري

Nucleophilic

نوكلوفيلي

Nucleophilic addition

ضم نوكلوفيلي

Nucleophilic substitution

استبدال نوكلوفيلي

Octa	بادئة تعني ثماني
Octagon	ثماني الأضلاع - مُثمن
Octane	أوكتان
Octet-Rule	قاعدة الثمانية
Odor	رائحة
Oil	زيت
Olefin	أوليفين
Olein	زيتين - أولين
Oleophil	محب للزيت
Oleophobe	كاره للزيت
Optical activity	فعالية ضوئية
Orbit	مدار - فلك
Orbital	مداري
Ore	خامة
Organic	عضوي
Organomethalic	معدي عضوي
Orientation	توجيه
Ortho	بادئة أورثو
Overlap	تكامل داخلي
Oxalat	أكسالات
Oxidation	أكسدة

Paint	دهان
Paraffin	برافين
Paraldehyde	بارا ألدهيد
Parallel reaction	تفاعلات متوازية
Paramagnetic	مغناطيسي طردي
Parameter	معلم - بارامتر
Particule	جسيم
Perfect gas	غاز كامل
Peroxide	فوق أكسيد
Pesticide	مبيد حشرات
Petrochemistry	كيمياء البترول
Petroleum	بترول - نفط
Pharmacology	علم العقاقير
Phenol	فَنُول
Phenyl	فَنِيل
Phenylene	فَنِيلين
Phosgene	فوسجن
Photochemistry	الكيمياء الضوئية
Photolysis	تفكك ضوئي
Physical chemistry	الكيمياء الفيزيائية

اللغة الإنكليزية

Pigments

Plane of symmetry

Poisonous

Polar

Polarimetry

Polarity

polarizability

Polyacid

Polyamid

Polymer

Product

Propagation

Protection

Protonation

Pseudo

Q

Qualitative

Quantitative

Quantity

Quaternary

Quench

Quinoline

اللغة العربية

أصبغة

مستوي تناظر

سام

قطبي

قياس الاستقطاب

قطبية

استقطابية

متعدد الحمض

متعدد الأמיד

بوليمر

منتج

تواصل - انتشار

حماية

برتنة

زائف

كيفي

كمي

كمية

رباعي

يخمّد

كينولين

اللغة العربية

اللغة الإنكليزية

R

Racemic	راسيمي
Radiation	إشعاع
Radical	جذر
Radio activity	فعالية إشعاعية
Rate control	تحكم بالمعدل
Rate determining step of reaction	المرحلة المحددة لسرعة التفاعل
Reaction rate	سرعة التفاعل
Reactivity	فعالية
Reagent	كاشف
Recover	يسترد - يستعيد
Rectified	مكرر
Reduction	إرجاع
Resonance	طنين (رنين)
Reversible	عكوس
Rotation	دوران

S

Safety	أمان
Saffron	زعفران
Salicylaldehyde	ألدهيد الساليسيل
Sandwich compound	مركب شطيري
Saponification	تصبن

اللغة الإنكليزية

اللغة العربية

Saturated

مُشبع

Scattering

تشتت

Schematic

تخطيطي - ترسمي

Shift

انزياح

Solvation

استذابة (استحلال) - تذواب - تذوب

Solvolysis

تفكك بالمحل - حلحلة

Spectrum

طيف

Spin

سبين

Spin - Spin coupling

اقتران سبين-سبين

Spiral

حلزوني

Sponge

اسفنج

Spontaneity

عفوية - تلقائية

Standard

معياري، مرجع

Starch

نشاء

State

حالة

Stationary

مُستقر - ساكن

Substitution

استبدال - تبادل

Syn-

سين (مسائر)

T

Tagged

موسوم

Tar

قطران

Target

هدف

اللغة الإنكليزية

Tautomerism

Technic

Temperature

Terminal

Tertiary

Tetra

Tetrahydral

Theoretical

Theory

Thermal

Thermolysis

Thermometer

Trans

Transition state

Trimer

Triplet

Twist

Type

U

Ultimate

Ultra

Ultra sonic

اللغة العربية

توتوميرية

تقني

درجة الحرارة

نهائي

ثالثي

بادئة تعني رباعي

رباعي وجوه

نظري

نظرية

حراري

تفكك حراري

مقياس درجة الحرارة

مفروق

حالة انتقالية

ثلاثي الحد

ثلاثية

فتل - لوي

نوع - نمط

حدي

فوق

فوق صوتي

اللغة الإنكليزية

Ultraviolet
Under vacuum
Uni-
Uniform
Unit
Univalent
Unshrinkable
Urea
Uric acid
Unsaturated

V

Valence
Valve
Variable
Variant
Vegetable
Versus
Vibration
Vicinal
Vinyl
Violent
Volatile

اللغة العربية

فوق بنفسجي
تحت الفراغ
أحادي
متجانس - منتظم
وحدة - واحدة
أحادي التكافؤ
غير قابل للانكماش
البولة (اليوريا)
حمض البول
غير مُشبع

تكافؤ
صمام
متغير - مختلف - متنوع
متميز
نباتي
منافس - مقابل
اهتزاز
متجاور
فينيل
عنيف
متطاير

W

Walden inversion

انقلاب فالدن

Wave

موجه

Welding

لحام

Withdrawing

سحب

electron-Withdrawing

سحب إلكتروني

Wool glass

صوف الزجاج

=====



المراجع REFERENCES

المراجع الأجنبية:

- 1 – Poula Yurkanis Bruice: Prganic Chemistry, Prentice Hall Inc., Apearson Education Company, (2006).
- 2 – F. A. Carey, Organic Chemistry, McGraw – Hill, (2008).
- 3 – J. Mc. Murry, Organic Chemistry, Thomson Learning, Brook/Cole, (2008).
- 4 – Jerry March, Advance Organic Chemistry, John Wiley & Sons. Inc., (2001).
- 5 – L. G. Wade, Organic Chemistry, Pearson, (2013).
- 6 – Reinhard Bruckner, Advance Organic Chemistry, Reaction and mechanisms, Elsevier, (2002).
- 7 – I. L. Finar, Organic Chemistry, Lorgmans, (1975).
- 8 – Janice Gorzynski Smith, Organic Chemistry, McGraw – Hill, ().
- 9 – M. Miocque, C. Combet, H. Moskowitz, Abrege' de Chimie Organique. Masson, (1976).
- 10 – Rene' Milcent, Chimie Organique. EDP Sciences, (2003).
- 11 – A. Kirrmann, J. Cantcuzene, P. Duhamel, Chimie Organique. Fonction Complexes. Armand, (1975).
- 12 – J. Levisalles, B. Castro, Chimie Organic, Composes Organic Complexes, flammarion. Sciences, (1974).
- 13 – D. W. Young, Heterocyclic Chemistry.

المراجع العربية:

14- صالح القادري، فاروق قنديل: الكيمياء العضوية (3) - جامعة حلب - كلية العلوم (1981).

15- وفائي حقي ورفاقه: الكيمياء العضوية (3) - جامعة دمشق - كلية العلوم (1988).

16- فاروق قنديل، أحمد الحمصي: الكيمياء العضوية (2) - جامعة دمشق - كلية العلوم (1991).

اللجنة العلمية:

أ.د. فاروق قنديل

أ.د. عدنان شحادة

أ.د. فايز فلوح

المدقق اللغوي:

د. برهان أبو عسلي

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات الجامعية

