

الفصل الأول

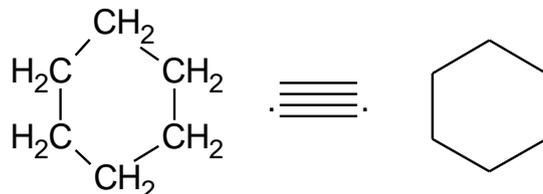
الحلقات (الإلكانات الحلقية)

تعد الحلقات (السيكلانات) فحوماً هيدروجينية مشبعة صيغتها العامة C_nH_{2n} وهي متساوغة مع الألكينات C_nH_{2n} .

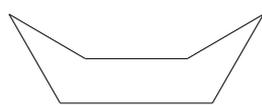
البنية الفراغية للحلقات:

1- بنية حلقي الهكسان:

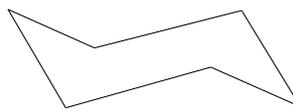
تتشكل من المركبات المفتوحة السلسلة بعد إغنائها ومن ثم ارتباط ذرتي الكربون الموجودتين في طرفي السلسلة.



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

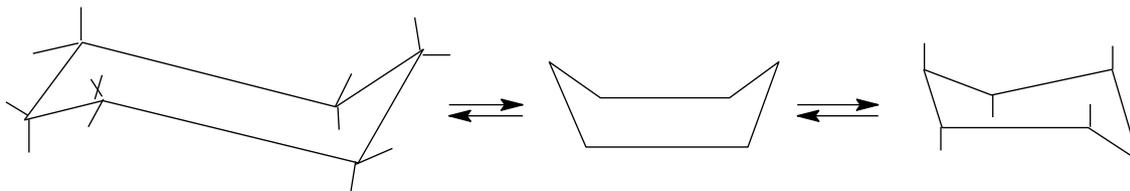


تشكيل القارب

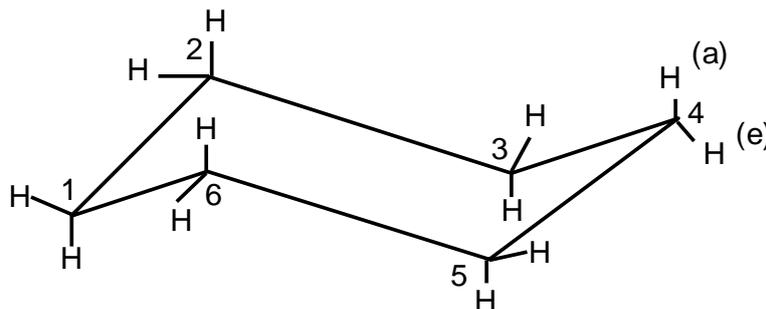


تشكيل الكرسي

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



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

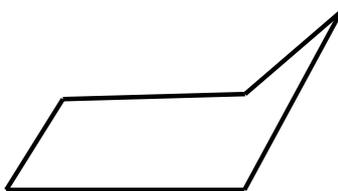


أما ذرات الهيدروجين الستة الباقية فتقع فيما يمكن تسميته بالمستوي الاستوائي للحلقة وهي تشع من ذرات كربون الحلقة إلى خارجها وتدعى بالهيدروجينات الاستوائية equatorial، تبرز ثلاثة من الهيدروجينات الاستوائية المرتبطة بذرات الكربون 1 و 3 و 5 قليلاً فوق مستوي الحلقة، أما الهيدروجينات الثلاثة الأخرى عند ذرات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

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

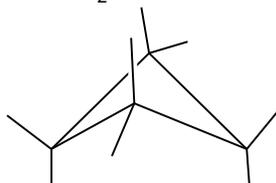
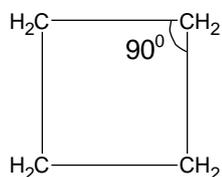
حلقي البنتان:

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



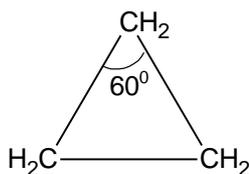
حلقي البوتان:

إنّ تكوين حلقة رباعيّة مستوية يحتم أن تكون قيمة الزوايا بين ذرات الكربون 90° درجة، أي أنّها أقلّ بـ 19.5° درجة عن القيمة الطبيعية وهي زوايا رباعي الوجوه 109° ، ممّا ينشأ عنه بعض التوتر داخل الحلقة، ممّا يؤدي بدوره إلى انحنائها.

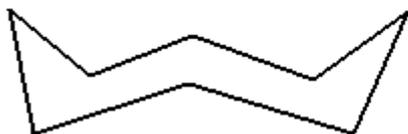


حلقي البرويان:

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



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



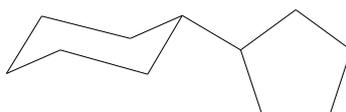
حلقي الاوكتان



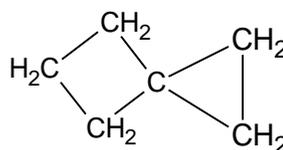
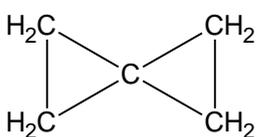
حلقي الديكان

المركبات متعددة الحلقات:

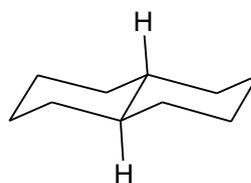
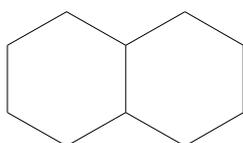
تختلف هذه المركبات عن بعضها بطريقة التحام الحلقات ببعضها، فمركب حلقي بنتيل حلقي الهكسان ترتبط فيه الحلقتان بواسطة رابطة بسيطة.



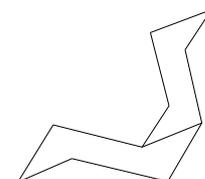
وهناك مركبات ترتبط فيها الحلقتان بذرة كربون مشتركة:



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



مفروق (ترانس) الديكالين



مقرون (سيس) الديكالين

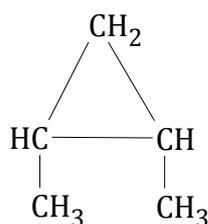
يوجد الديكالين بشكلين متصاوغين: مقرون تكون فيه ذرتا الهيدروجين الموجودتان على الكربونين المشتركين إلى جهة واحدة من المستوي الوسطي للحلقتين، ومفروق تتجه فيه ذرتا الهيدروجين إلى جهتين مختلفتين، وهذا الأخير أكثرها ثباتاً.

التصاوغ الفراغي في الألكانات الحلقية:

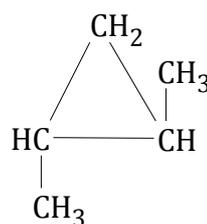
يُعرّف التصاوغ الفراغي بأنه تصاوغ مركبات لها الصيغة المفصلة نفسها، إلا أنها تختلف فيما بينها باختلاف توضع الزمر في الفراغ. وقد لاحظنا وجود هذا النوع من التصاوغ في تشكيلي الكرسي والقارب في حلقي الهكسان حيث يصعب فصلهما عن بعضهما. وهناك نوع آخر من التصاوغ الفراغي في الألكانات الحلقية متعدّدة التبادل، حيث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

التصاوغ الهندسي:

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



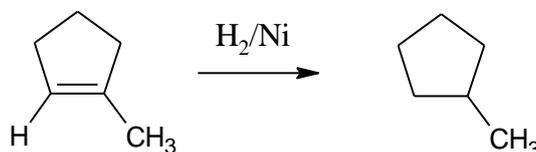
مقرون-1،2- ثنائي متيل حلقي البروبان



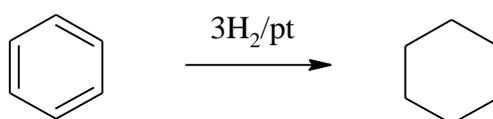
مفروق-1،2- ثنائي متيل حلقي البروبان

طرائق تحضير الحلقات:

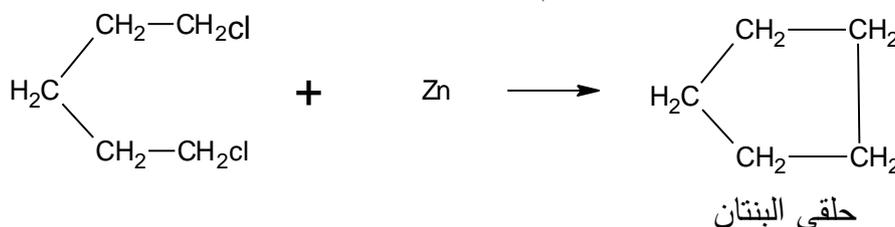
1- إرجاع الحلقات غير المشبعة بوجود حفاز:



2- هدرجة الفحم الهيدروجينية العطرية بوجود حفاز:

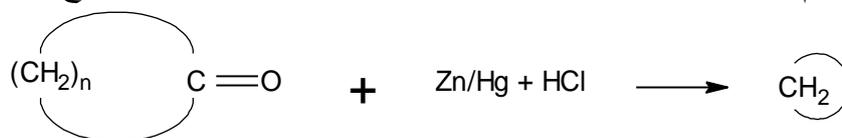


3- تحلّق المشتقات ثنائية الهالوجين المفتوحة باستخدام Zn:



حلقي البنتان

4- إرجاع الكيتونات باستخدام ملحمة التوتياء وحمض كلور الماء، ويعرف هذا التفاعل بإرجاع كليمنسن:



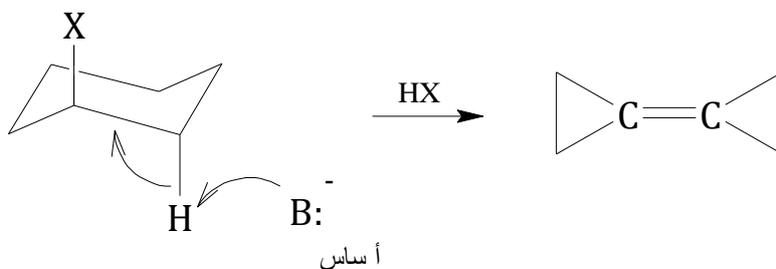
حيث يستمر الإرجاع حتى الحصول على الفحم الهيدروجيني المشبع.

علاقة الشكل الفراغي بالفعالية:

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

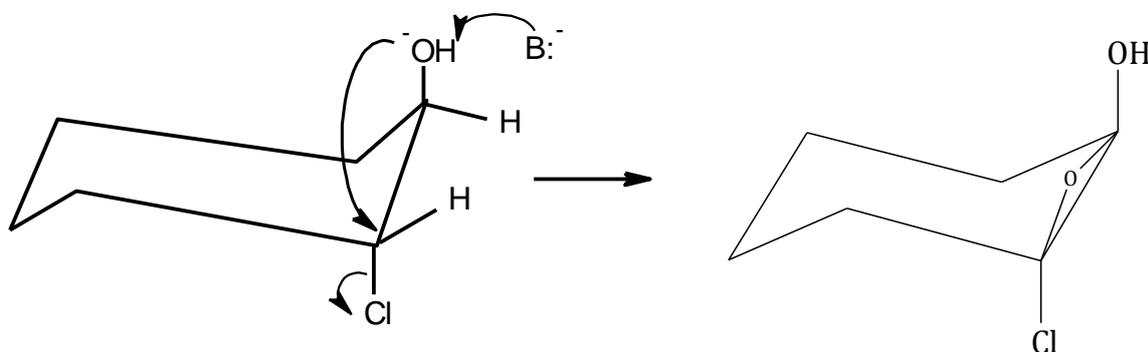
1- تفاعل الحذف المفقوق:

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



2- تفاعلات الاستبدال المحب للنواة:

إن الحصول على مركب إيبوكسيدي $-HC-CH-$ بتأثير أساس قوي على غول هالوجيني يقتضي أن يكون كل من الهالوجين والهيدروكسيل في وضعية التوازي متعاكس الاتجاه وأن يقعا في مستوٍ واحد. وهذا يحدث في حالة 2 - كلورو حلقي الهكسانول، حيث أن المصاوغ المفقوق وحده (وليس المقرون) يعطي الإيبوكسيد.



الفصل الثاني

الستيرويدات

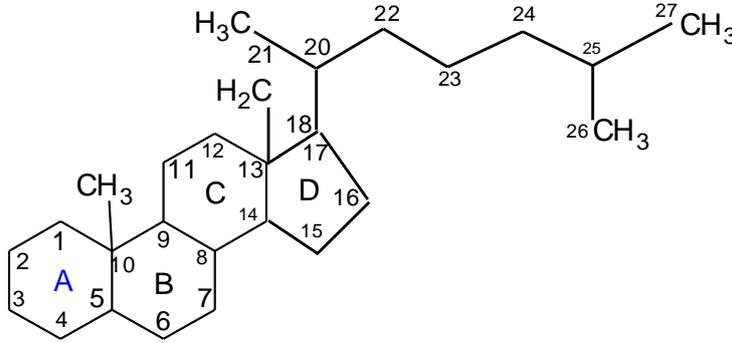
STEROIDS

تشكل الستيرويدات مجموعة هامة من المركبات الحيوية كهرمونات قشر الكظر والأغوال الستيرويدية، كذلك تدخل في القسم اللاسكري من الغلوكوزيدات المقوية للقلب، وكل هذه المركبات تشترك في بنية هيكلها المكون من نواة السيكلوينتانو بيرهيدرو فينانترين.

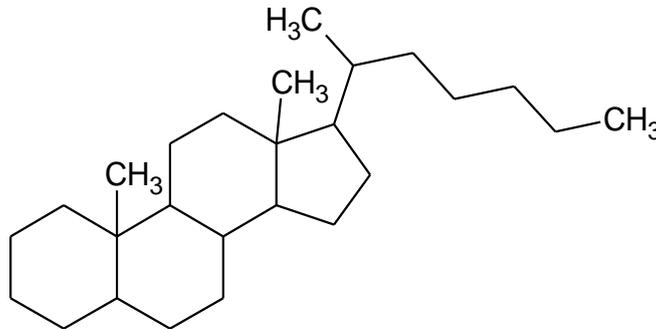
يعد الكولسترول أكثر الستيرويدات انتشاراً في جسم الإنسان، تم عزله بشكل مركب صلب مبلور، بدءاً من الحصيات الصفراوية عام 1769 م، يؤدي توضع في الشرايين إلى ما يعرف بتصلب الشرايين، وقد تم تحديد صيغته المفصلة بواسطة أشعة X عام 1933 م. وقد عرف حتى وقتنا الحاضر أكثر من 15000 ستيرويد، أكثر من مئة منها تستعمل في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

تسمية الستيرويدات:

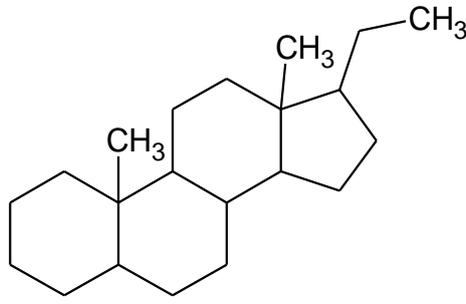
تؤدي التسمية النظامية للستيرويدات إلى أسماء طويلة جداً يصعب استيعابها. ولذلك تضمنت طريقة IUPAC في التسمية توصيات سميت الستيرويدات بموجبا كمشنقات للهياكل الستيرويدية الأساسية التي لها أسماء دارجة: كوليستان Cholestane: اسم الهيكل الرئيس للستيرويدات. كولان Cholane: اسم الهيكل الرئيس للحموض الصفراوية. برغان: اسم هيكل هرمونات الغدة الكظرية. إيستران: اسم هيكل الاستروجينات.



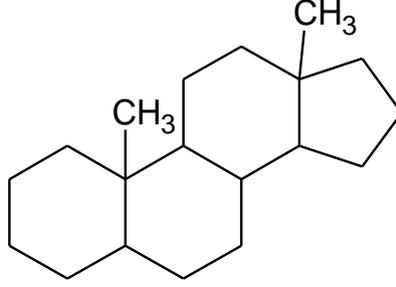
كوليستان



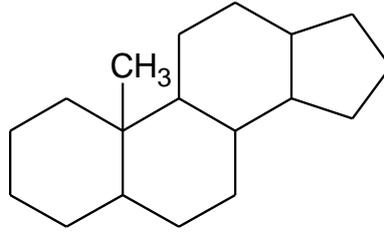
كولان



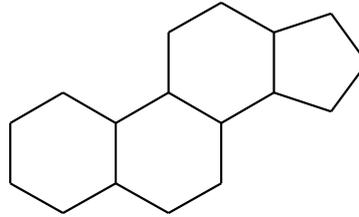
بريغان



اندرستان



ايستران

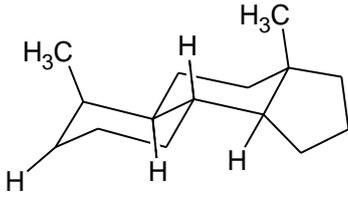


ستيران (غونان)

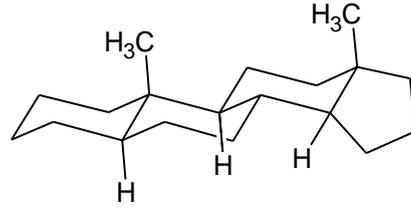
وهذه صيغ مسقطبة، تكون ذرة الهيدروجين أو زمرة الميثيل فيها عند C_{13} متوضعة فوق مستوي الورقة. يُرمز عادة للحلقات بالأحرف A و B و C و D: أمّا تشكيل توضع المتبادلات فيرمز له بالرمز β (بيتا) إذا كان فوق المستوي الوسطي للحلقات، وبالرمز α (ألفا) إذا كان تحت المستوي. (الرمز ∇ إلى الأعلى أما الرمز ∇ إلى الأسفل).

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

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



الارتباط المقرون (β)



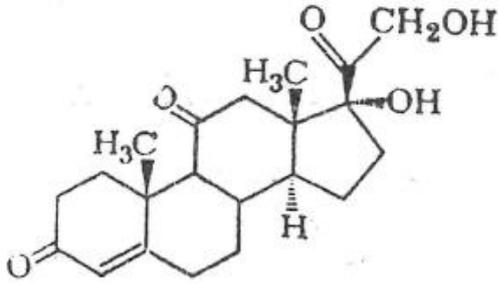
الارتباط المفروق (α)

علاقة البنية الفراغية بالفعالية الكيميائية:

ترتبط الفعالية الكيميائية غالباً بتوضع المتبادلات بالنسبة لبعضها.

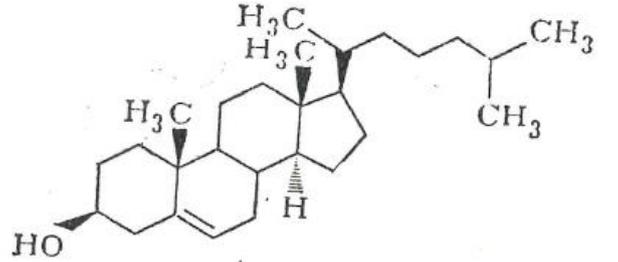
- الستيرويدات تحوي حلقة عطرية ووظيفة فينولية.
- الستيرويدات لا تحوي سلسلة جانبية في الموضع 17، وهي تحوي وظائف أكسجينية (غولية وكيتونية).
- الستيرويدات قشر الكظر تحوي على رابطة ثنائية في الموضع 4 وتحوي وظائف أكسجينية. تُعد الوظيفة الأكسجينية في الموضع 11 من أهم خصائص هذه المجموعة.
- أما الأوزيدات المقوية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

كورتيزون



الأندروجين

كوليسترول



الستيروجين

حمض الكولييك

الفصل الثالث

الفحوم الهيدروجينية العطرية

Aromatic Hydrocarbons

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

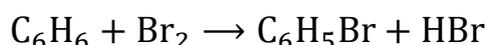


هذا السائل هو البنزن، وقد حضر لأول مرة بهذه الطريقة.

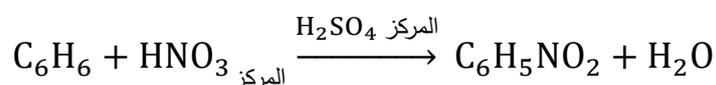
- كان البنزن يُحضّر من تقطير قطران الفحم الحجري ويحضر الآن من قطارة الهكسان الناتجة من تكرار البترول.

- يوجد البنزن في المركبات المعقدة المتكونة في الطبيعة، والتي تملك غالباً رائحة عطرية وهذا هو سبب تسميتها بالعطرية (أروماتيكية aromatic).

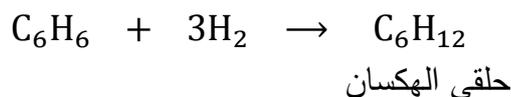
- يتفاعل البنزن مع البروم (أو الكلور بوجود حفاز كمسحوق الحديد أو الألمنيوم)، ويكون التفاعل استبدالاً:



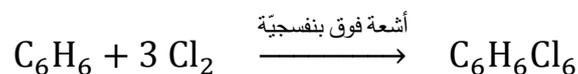
- يتفاعل كذلك مع مزيج من حمضي الآزوت والكبريت المركزين معطياً نترالبنزن



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

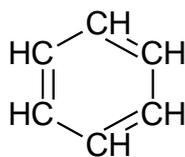


وبصورة مشابهة ينضم الكلور (أو البروم) تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية إلى البنزن.



سداسي كلورو حلقي الهكسان

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



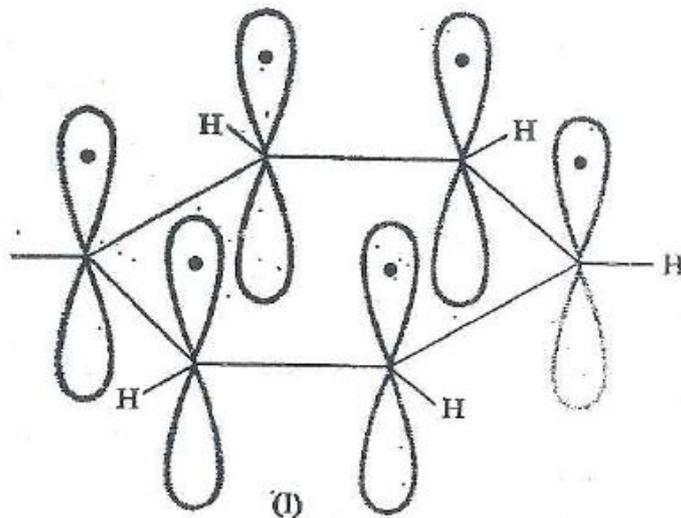
- وقد حُضّر مركب واحد من أحادي بروم البنزن ممّا أكد البنية المتناظرة للبنزن، وهذا يدل على أن جميع ذرات الهيدروجين متناظرة.

- إنّ وجود الروابط الثنائية مرتبط بعدم الإشباع، غير أنّ البنزن لا يسلك سلوك المركبات غير المشبعة وتفاعله سلبي مع برمجنات البوتاسيوم (اختبار باير في عدم الإشباع).

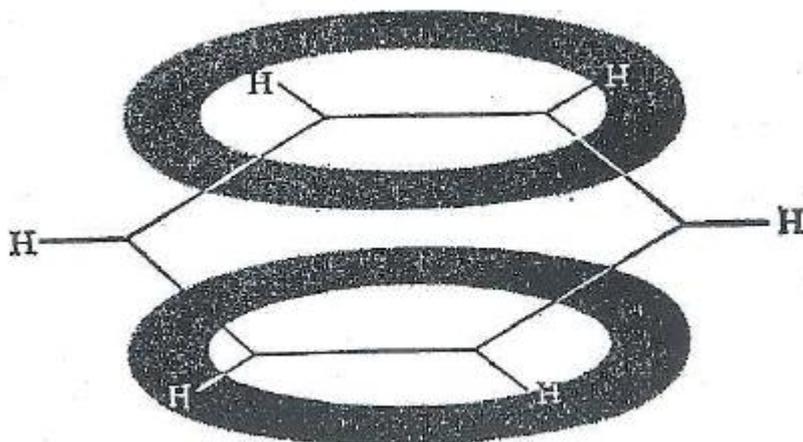
- إنّ التفاعلات المميّزة للبنزن هي تفاعلات الاستبدال وليست تفاعلات الإضافة (الضم).

بنية البنزن وفق نظرية المدارات الجزيئية:

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



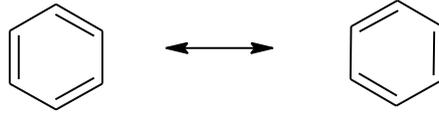
- تتفاعل المدارات π الستة مع بعضها مشكلة ثلاثة مدارات π ممتدة حول الحلقة.
- يتألف أبسطها من سحابتين الكترونييتين (electron clouds) تقع إحداهما فوق مستوي الحلقة والثانية في أسفله.



تتحرك الإلكترونات الستة في جميع هذه المدارات بحرية حول ذرات الكربون الست. وتعزى الخواص الكيميائية المميزة للمركبات العطرية إلى وجود هذه المدارات الحلقية.

صيغ البنزن:

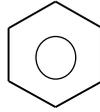
1- صيغتا كيكوليه:



الصيغتان ليستا في توازن لأن الروابط الثنائية فيهما ليست متموضعة بل في ترفاق لانهائي. والصيغة الحقيقية هي هجين طيني بين الصيغتين. ومع ذلك فهما مستخدمتان لأنهما توضحان أغلب خواص البنزن.

2- الصيغة وفق نظرية المدارات الجزيئية:

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



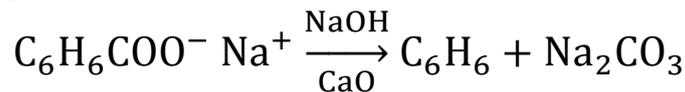
أكدت الدراسات الفيزيائية للبنزن الطبيعة الطينية المتناظرة له. وأظهرت دراسة أطوال الروابط في البنزن بواسطة أشعة X أن أطوال جميع الروابط متساوية ويساوي كل منها 1.39 انغستروم (الانغستروم A^0 يساوي 10^{-10} من المتر)، بينما يساوي طول الرابطة الثنائية 1.34 انغستروم، أما الرابطة الأحادية فتساوي 1.54، أي أن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

تعريف كلمة عطري **Aromatic**:

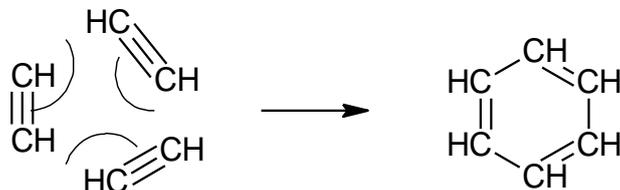
لا يزال المصطلح السداسي المنتظم الحاوي روابط ثنائية متناوبة مستعملاً كرمز للحلقة البنزنية، فهو يفسر أغلب خواص البنزن والحلقات التي تنتمي إليه. اشتقت كلمة عطري أصلاً من الرائحة الزكية لكثير من المركبات المتكوّنة في الطبيعة، كالبنزن ومشتقاته، والتي استخلصت من عدد من البلاسم والمواد الراتنجية ذات الروائح اللطيفة. غير أن لكلمة عطري الآن معنى أكثر تقييداً يقوم على أساس البنية الكيميائية للمركبات العضوية.

تحضير البنزن ووجوده في الطبيعة:

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



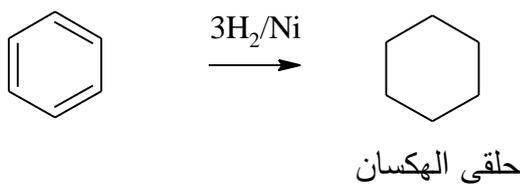
- كما يمكن تحضيره بمرود منخفض من تريمرة الاستيلين trimerisation بالتسخين الطويل عند درجة حرارة 400 – 500 °C.



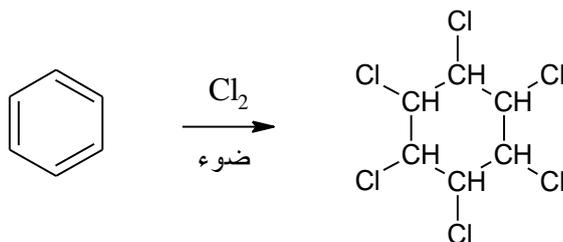
تفاعلات البنزن:

أ- التفاعلات المشابهة للألكانات:

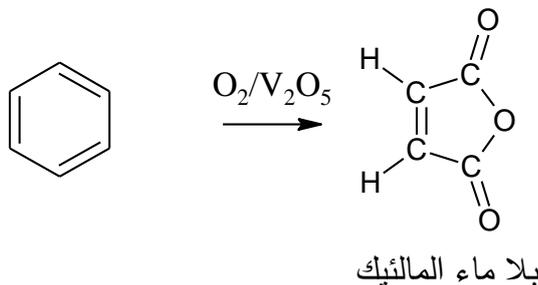
1- الإرجاع الحفزي للبنزن يعطي حلقي الهكسان:



2- تؤدي إضافة (ضم) الكلور أو البروم في ضوء الشمس إلى مشتقات سداسية الهالوجين، والتفاعل يشبه ظاهرياً تفاعلات الألكانات:



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



الهيدروكربونات العطرية Aromatic Hydrocarbons

تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي Electrophilic Substitution

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

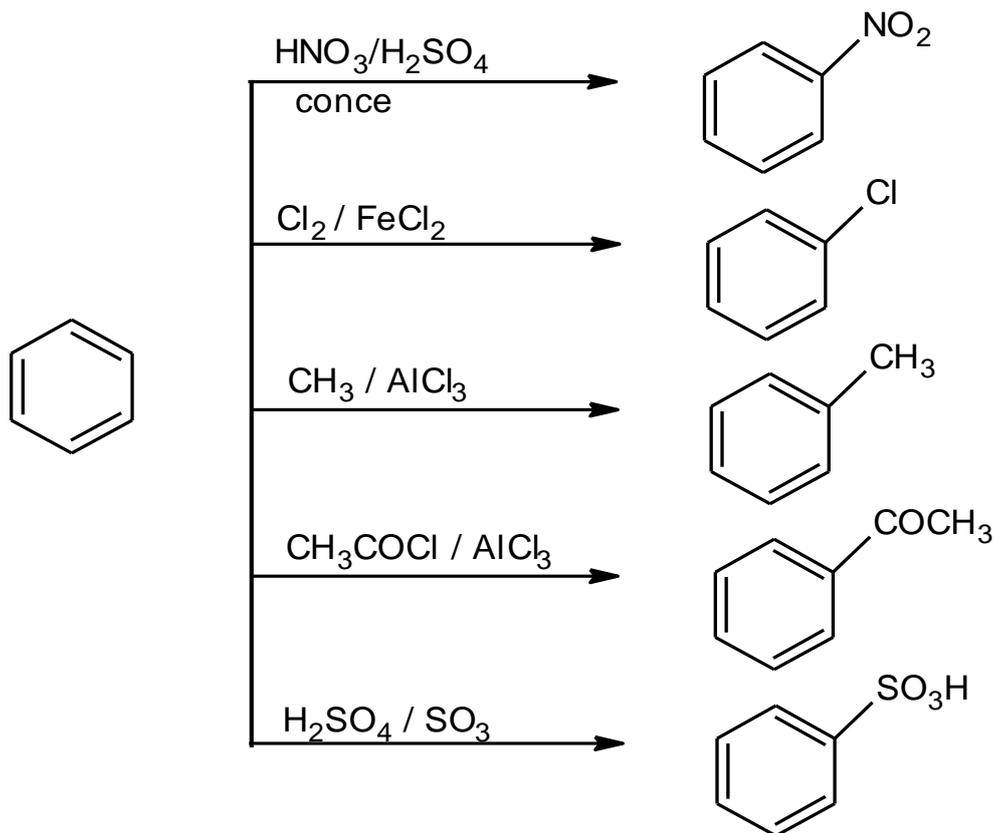
2- الهلجنة Halogenation : بالكور أو البروم ووجود وسيط حامل للهالوجين Halogen carrier مثل $AlCl_3$ ، $FeCl_3$.

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

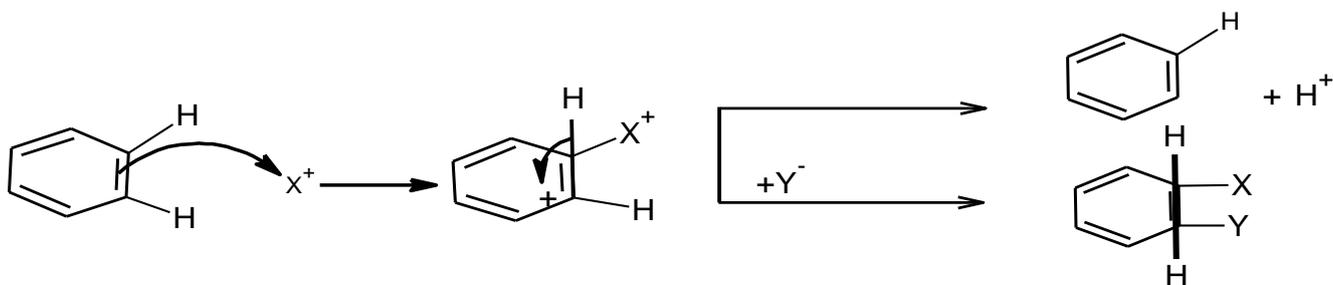
4- تفاعل فريدل كرافت Friedel-Crafts :

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

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



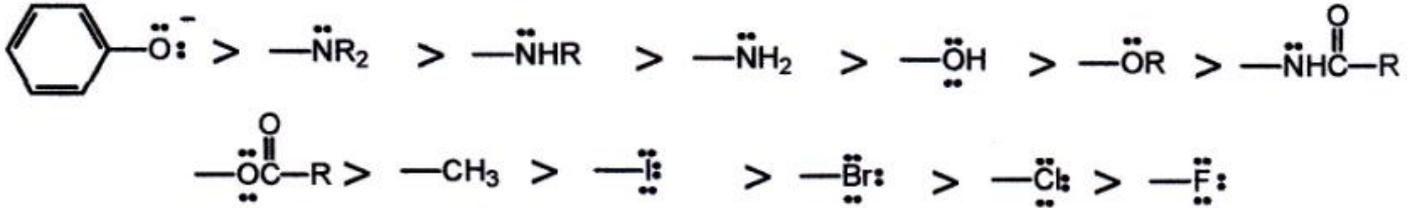
آلية الاستبدال الالكتروفيلي:



التأثير الموجه للمتبادلات في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلى :

تصنف المتبادلات من حيث تأثيرها الموجه إلى مجموعتين :

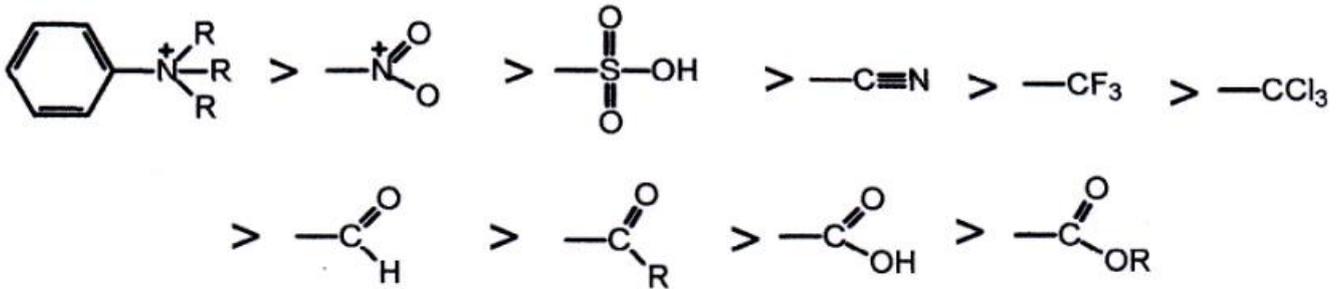
- 1- الموجهات إلى الأورثو والبارا (الزمر المانحة للإلكترونات): وهي تنشط الحلقة العطرية وتزيد الكثافة الالكترونية في موضعي الأورثو والبارا فتجعلهما هدفاً لهجوم الالكتروفيلات (E^+) :



تناقص القوة الموجهة



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



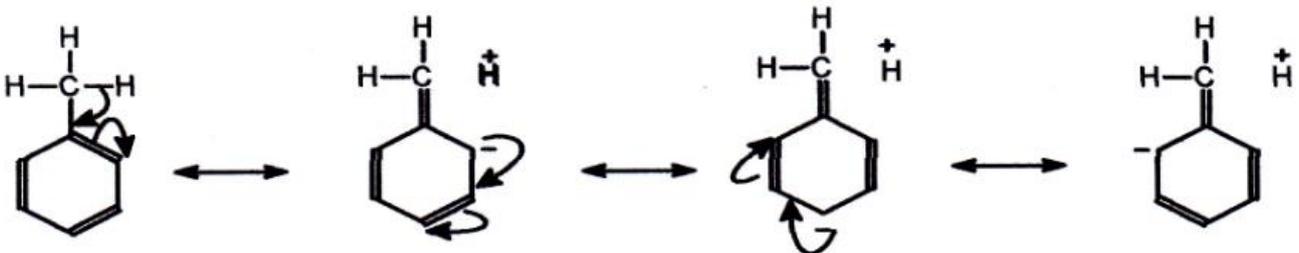
تناقص القوة الموجهة



ملاحظات :

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

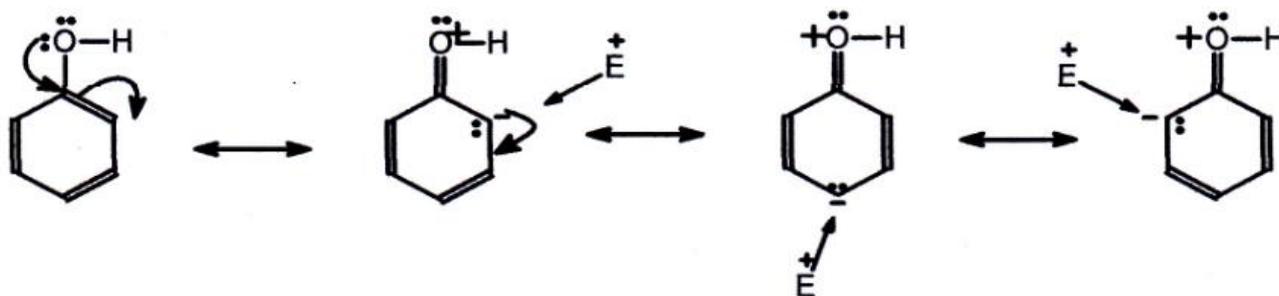
- 2- الزمر الاكيلية المرتبطة بالحلقة العطرية لا تحتوي على زوج الكتروني حر على ذرة الكربون المرتبطة بالحلقة وهي أقل كهروسلبية من ذرة كربون الحلقة البنزينية المرتبطة بها لأن تهجينها (SP^3) ، بينما تهجين ذرة كربون الحلقة (SP^2) مما يجعل للزمر الاكيلية تأثيراً تحريضياً مانحاً للإلكترونات باتجاه الحلقة ،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



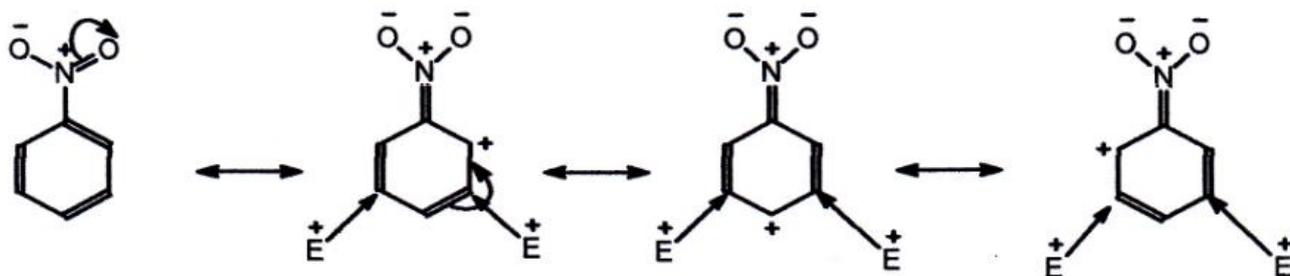
3- الموجهات إلى الميتا أكثر كهروسلبية من ذرة الكربون المجاورة، وهي لا تحتوي على أزواج الكترونية حرة على الذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة البنزينية، إلا أنها جميعها تحتوي على رابطة مستقطبة (ثنائية أو ثلاثية) واحدة على الأقل عند الذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية.

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

1- التوجيه إلى الأورثو والبارا (الفينول):

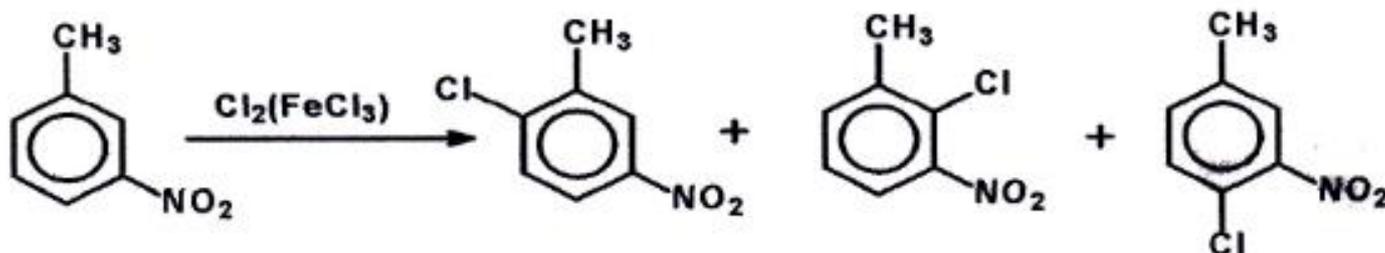


2- التوجيه إلى الميتا (نترو البنزن):



الاستبدال الالكتروفيلي في حالة احتواء الحلقة العطرية على متبادلين :

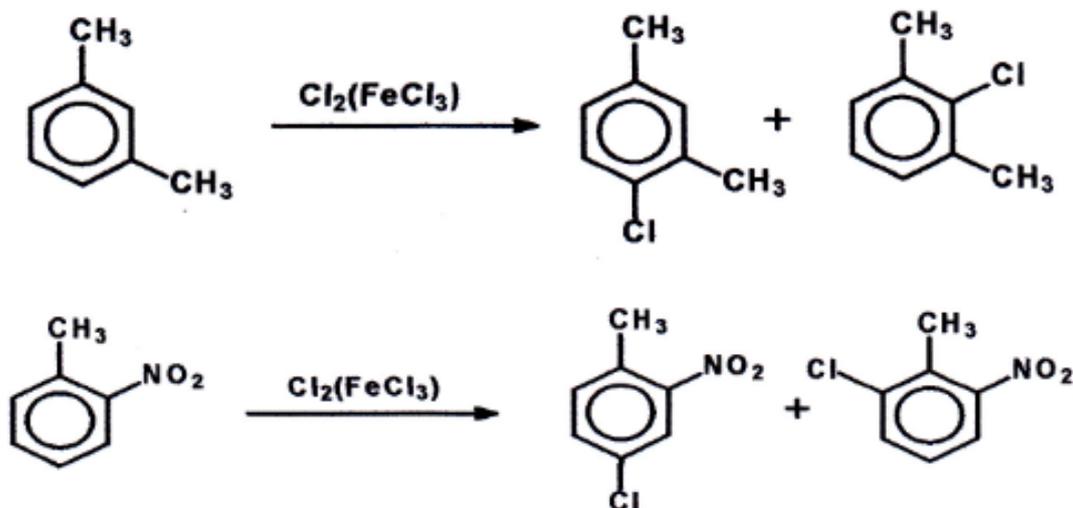
1- عند وجود متبادلين من المجموعتين المختلفتين، فإن متبادلات المجموعة الأولى (المانحة للالكترونات والموجهة إلى الأورثو والبارا) هي التي تحدد مكان دخول الالكتروفيل المهاجم وذلك لأنها تنشط الحلقة البنزينية:



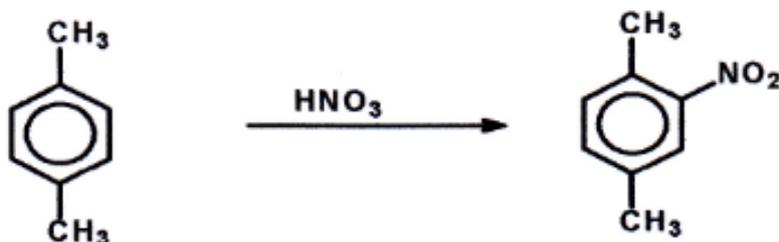
2- عند وجود متبادلين من النوع نفسه فان المتبادلين الأقوى هو الذي يحدد مكان دخول الالكتروفيل المهاجم إذا كان المتبادلان متقاربين في القوة فأنتنا نحصل على جميع المماكبات الممكنة .

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

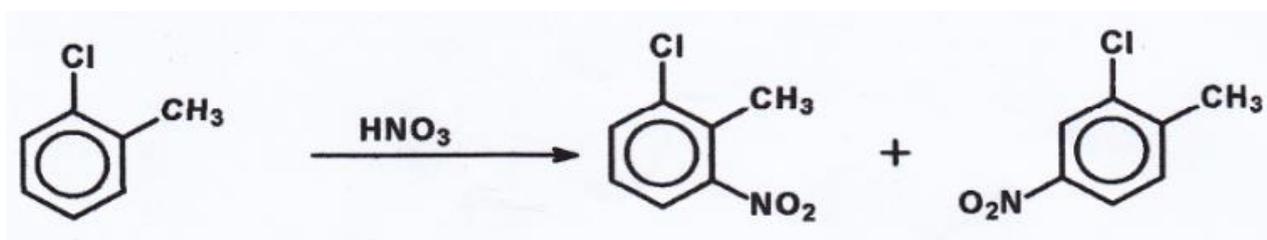
توجيه متوافق:



توجيه غير متوافق (زمر لها نفس القوة):

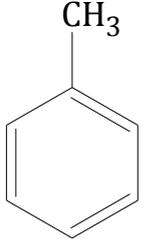


توجيه غير متوافق (زمر ليس لها نفس القوة):

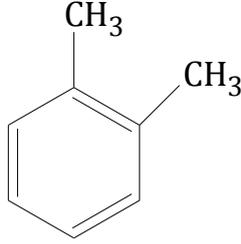


قراءن البنزن وتسمياتها:

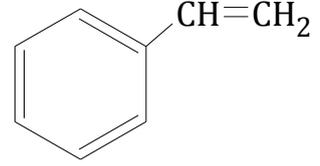
- يعد البنزن الفرد الأول في السلسة القرينة التي ينتمي إليها. توجد تسميات دارجة لبعضها وأسماء نظامية لبعضها الآخر.
 - تسمى الزمرة المشتقة من البنزن بانتزاع أحد هيدروجيناته بالفنيل Phenyl ويرمز لها بـ $(-C_6H_5)$.
- وفيما يلي بعض من مشتقات البنزن الفحمية الهيدروجينية مع أسمائها الدارجة ضمن الأقواس والتي ما تزال تحتفظ بها في طريقة التسمية الدولية IUPAC:



متيل بنزن
(تولوين)



1،2-ثنائي ميتيل بنزن
(أورتو - كسيلين)

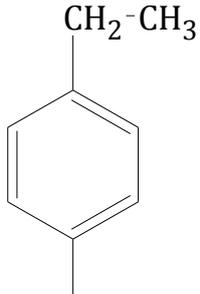


فينيل بنزن
(ستيرين)

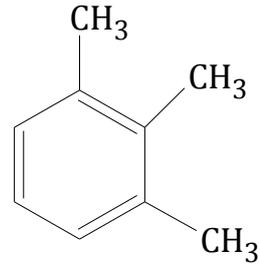
التسمية وفق التسمية الدولية IUPAC:

- يمكن تسميتها كمشتقات لأحد المركبات المذكورة أعلاه.
- إذا كان المتبادل الداخل مشابه للمتبادل الموجود أصلاً يسمى عندئذ كمشتق للبنزن.
- يميز مكان المتبادلات بالأرقام وفق قاعدة الأرقام الصفرية.
- إذا أخذ أحد المركبات المذكورة أعلاه كأساس للتسمية، فإن أصغر الأرقام تعطى للمتبادل الموجود أصلاً في هذه المركبات.

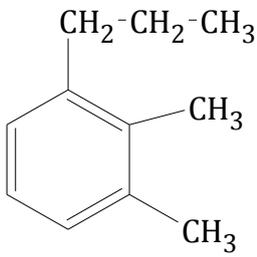
- يمكن في حالة وجود متبادلين استعمال سوابق أورتو - وميتا- وبارا - بدلاً من 1،2- و 1،3- و 1،4-



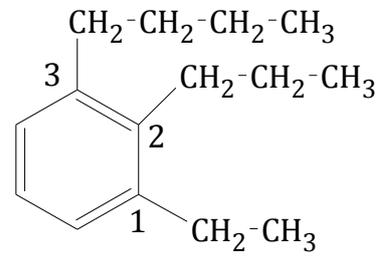
1- إيثيل -4- بنتيل بنزن
أو (بارا- إيثيل بنتيل بنزن)



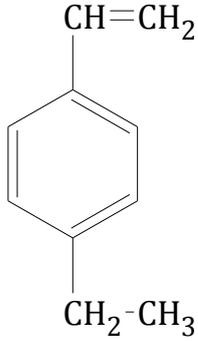
1،2،3-ثلاثي ميتيل بنزن
وليس (ميتيل كسيلين أو ثنائي ميتيل تولوين)



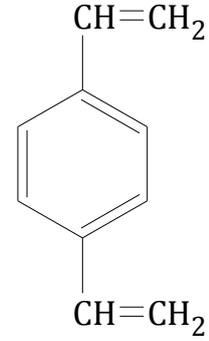
1،2-ثنائي ميثيل -3- بروبييل بنزن
(3- بروبييل - أورتو - كسيلين)



3- بوتيل -1- إيثيل -2- بروبييل بنزن
(مرتبة حسب الأبجدية الإنكليزية)



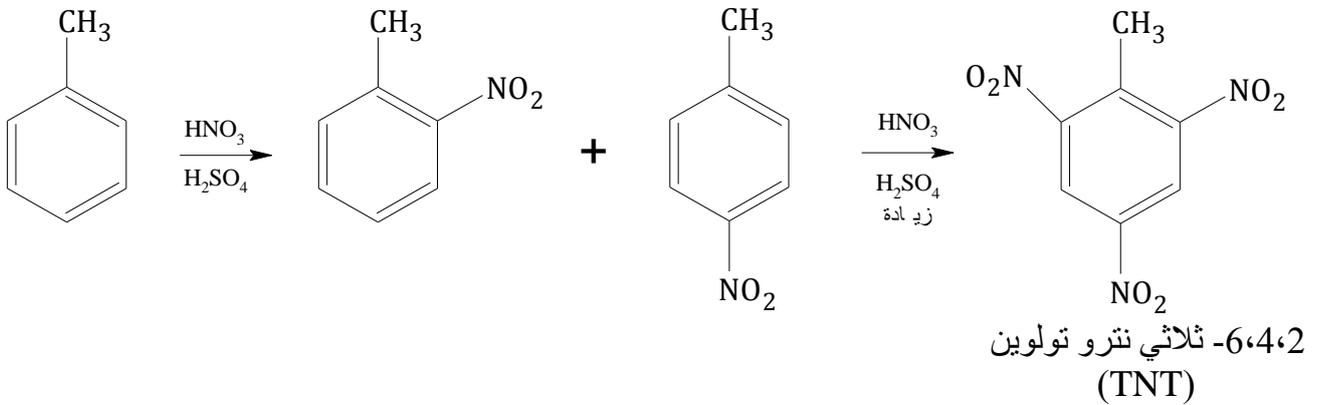
4- إيثيل ستيرين
(بارا - إيثيل ستيرين)



1،4-ثنائي فينيل Vinyl بنزن
(بارا - فينيل ستيرين)

تفاعلات المركبات العطرية - الأليفاتية:

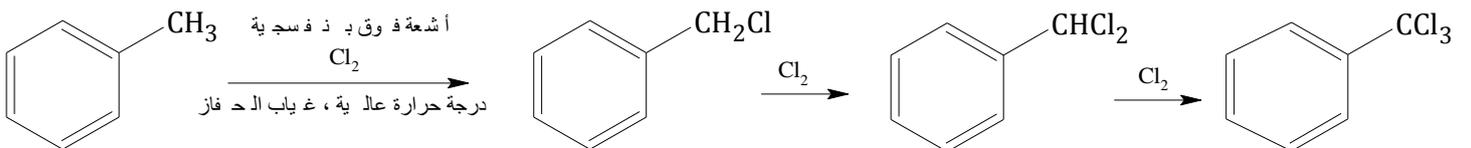
1- عند إجراء تفاعلي النترجة والسلفنة تكون الحلقة أكثر فعالية، بينما تكون السلسلة الجانبية، كقاعدة، غير فعالة.



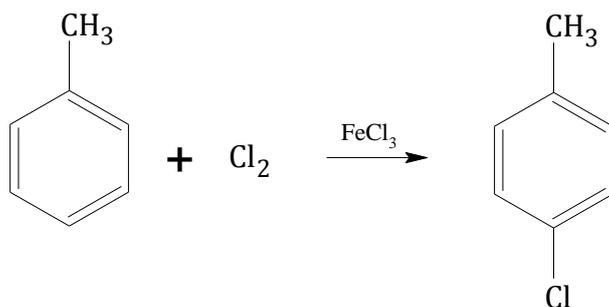
2،4،6-ثلاثي نيترو تولوين
(TNT)

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

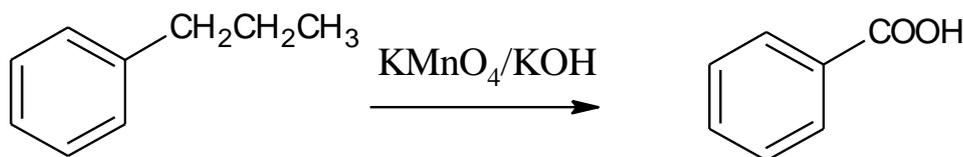
- يدخل الهالوجين إلى السلسلة الجانبية في درجات الحرارة العالية وبوجود الأشعة فوق البنفسجية وغياب الوسيط.



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

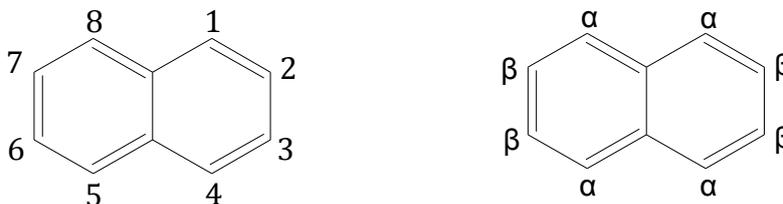


- 3- عند الأكسدة العنيفة للمشتق البنزني الحاوي على سلسلة جانبية بمرمجات البوتاسيوم في وسط قلوي، تتحطم السلسلة حتى تصل إلى ذرة الكربون المرتبطة مباشرة بالحلقة معطية الحمض الكربوكسيلي.

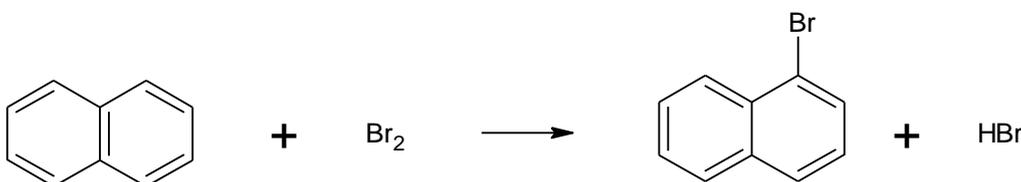


الفحوم الهيدروجينية العطرية المتكافئة عديدة الخواتم (الحلقات):

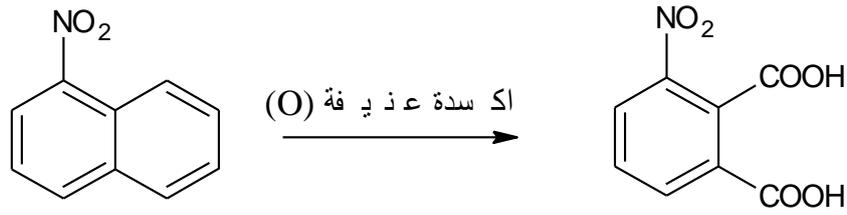
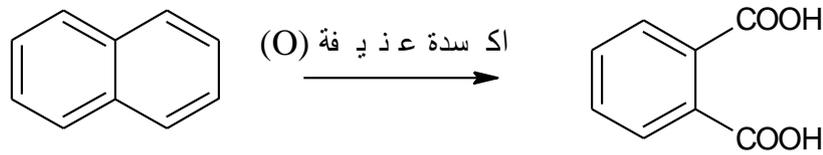
- يعد النفثالين المكوّن الرئيس للقطارة المستخلصة من قطران الفحم الحجري الخام، وله استخدامات كثيرة في الصناعة الكيميائية وخاصة في صناعة الأصبغة.



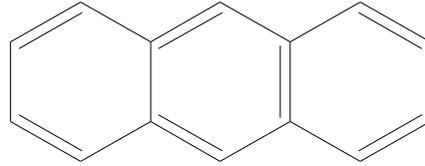
- يخضع النفثالين كالبنزن لتفاعلات الاستبدال التي تغطي على تفاعلات الانضمام، فهو يقوم باصطناع وورتر وتفاعل فريدل - كرافت، والتفاعلات العطرية النموذجية.
- وفي كثير من التفاعلات يكون النفثالين والحلقات المتكافئة الأخرى أكثر فعالية من البنزن.
- يتم الهجوم الالكتروفي في معظم تفاعلات النفثالين في الموضع (ألفا)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



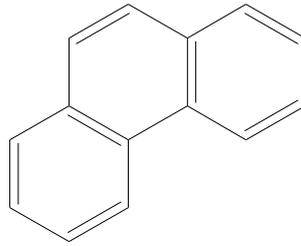
- إذا احتوى النفثالين في إحدى حلقتيه على زمرة مخملة كالنترو، فإن الحلقة الأخرى تصبح أكثر فعالية.
- يتصرف النفثالين عند الأكسدة وكأن إحدى حلقتيه أكثر حساسية من الأخرى.



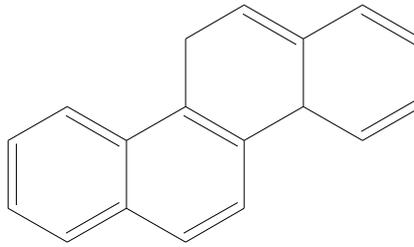
- تبدي الفحم الهيدروجينية العطرية المتكافئة عديدة الحلقات خواصاً كيميائية مشابهة للنفتالين. لن نتعرض لدراستها وسنكتفي بذكر صيغها كالانتراسين والاسينافتين والفينانترين و 1،2،5،6-ثنائي بنزانتراسين.



انتراسين



فينانترين



كريزين

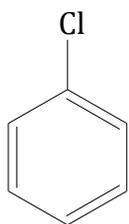
وقد وجد أن بعض هذه المواد كثنائي بنزانتراسين يسبب بعض أنواع سرطان الجلد التي شاعت بين العمال المشتغلين بقطران الفحم الحجري، أما الكريزين فيتشكل من عوادم السيارات.

الفصل الرابع

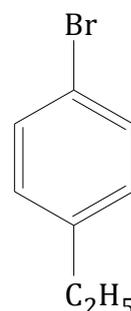
المركبات الهالوجينية العطرية

أ- هاليدات الأريل:

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



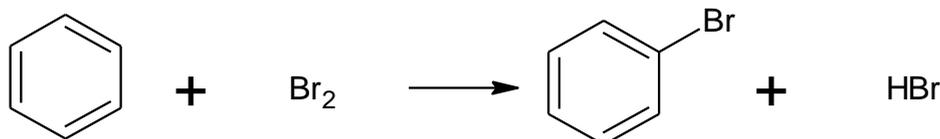
كلور البنزن



4-بروم إيتيل البنزن

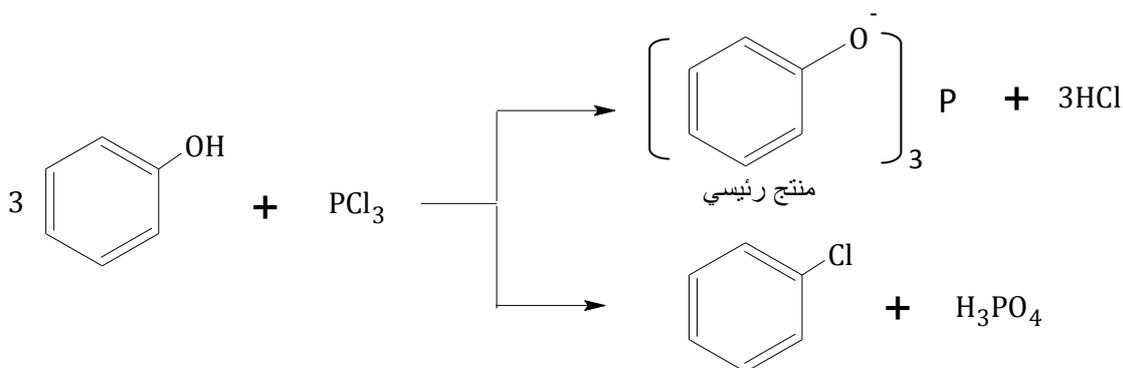
تحضير هاليدات الأريل:

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



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

بينما تكون النواتج الرئيسية من استرات الفوسفات والفوسيت.

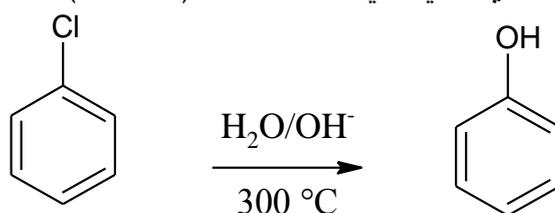


خواص هاليدات الألكيل:

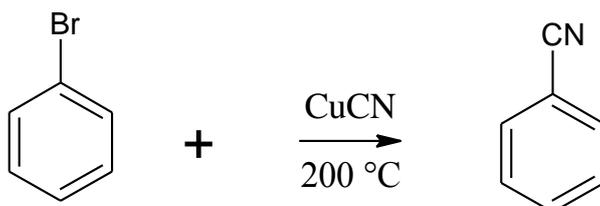
هاليدات الألكيل سوائل معتدلة أو مواد صلبة كثافتها أكبر من (1)، وهي عديمة الانحلال في الماء، ولكنها تذوب بسرعة في كثير من المحلات العضوية.

تفاعلات هاليدات الأريل:

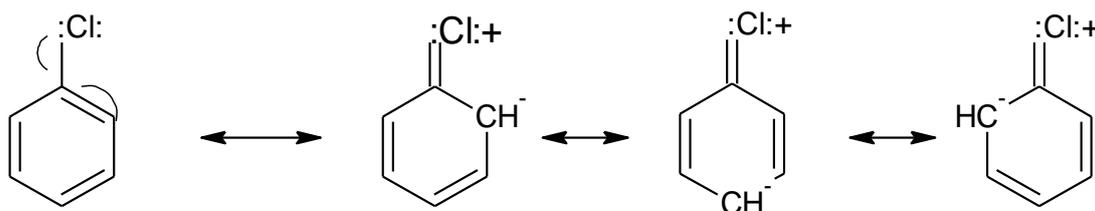
- هاليدات الألكيل خاملة تجاه النوكليوفيلات مثل هاليدات الفينيل $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$
- كلور البنزن لا يتحلل إلا في محلول قلوي مائي وفي شروط قاسية (300°C) وتحت الضغط.



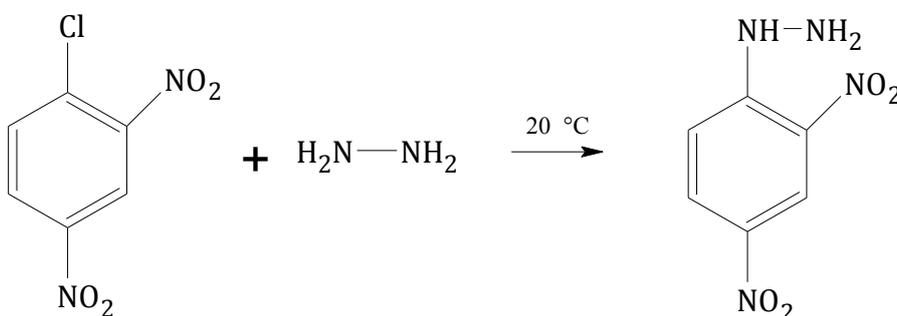
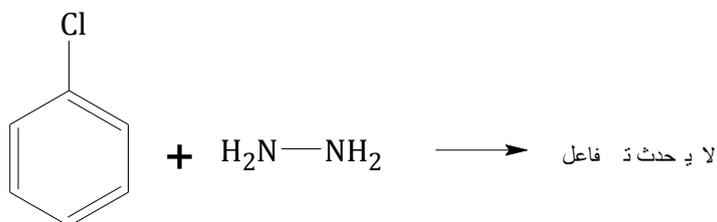
- لا تحل زمرة السيانو محل ذرة الهالوجين فوراً. بروم البنزن (وليس كلور البنزن) يتفاعل مع سيانيد النحاس في الدرجة 200°C .



- يفسر خمول كلور البنزن إلى وجود عدد من الصيغ الطفيفة له. مما يترك عليه شحنة موجبة تعيق تأنيه وخضوعه للاستبدال النوكليوفيلي (يشبه كلوريد الفينيل $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$)



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

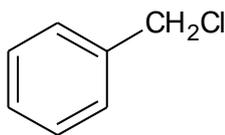


1-كلور-2,4-ثنائي نترو البنزن

2,4-ثنائي نترو فينيل هيدرازين

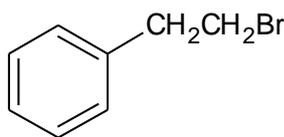
ب- المركبات المستبدلة في السلسلة الجانبية:

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



(chloromethyl)benzene

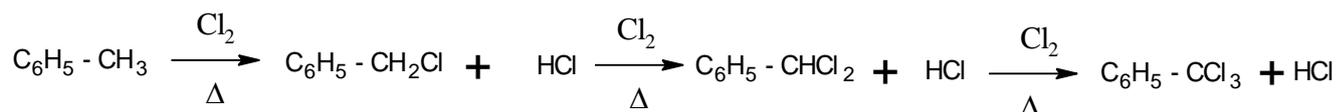
كلوريد البنزيل



(2-bromoethyl)benzene

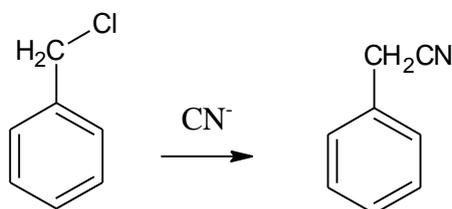
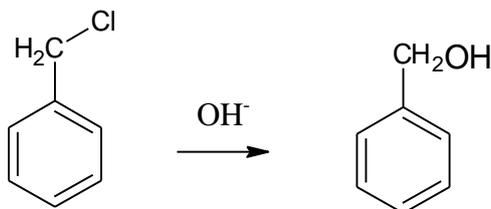
1- برومو-2- فنيل الإيثان

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



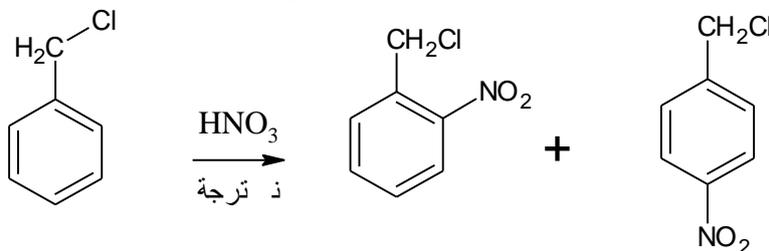
- تتفاعل هذه المشتقات الهالوجينية بسرعة مع النوكليوفيلات (NH_3 , OH^- , CN^-) مثل هاليدات الألكيل، وهي تخضع أيضاً للاستبدال الألكتروفي في الحلقة العطرية في مواضع الأورثو والبارا.

- استبدال نكليوفيلي:



- يشبه كلوريد البنزيل في فعاليته كلوريد الأليل $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ حيث ترتبط ذرة الكلور في كلوريد البنزيل بذرة الكربون المرتبطة بدورها بالحلقة العطرية. ويمكن أن يكون لهاليدات البنزيل تأثير مسيل للدموع.

- تستجيب هاليدات البنزيل كذلك لتفاعلات الاستبدال الألكتروفي في الحلقة العطرية.

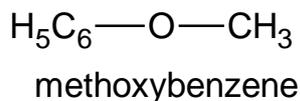


الإيتيرات العطرية:

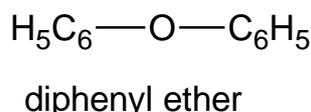
تقسم الإيتيرات العطرية إلى صنفين:

1- الإيتيرات الألكيلية _ العطرية ويمكن اعتبارها مشتقة من الفينول وغول ما .

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

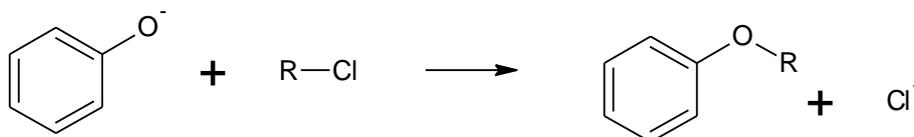


ميثوكسي بنزن



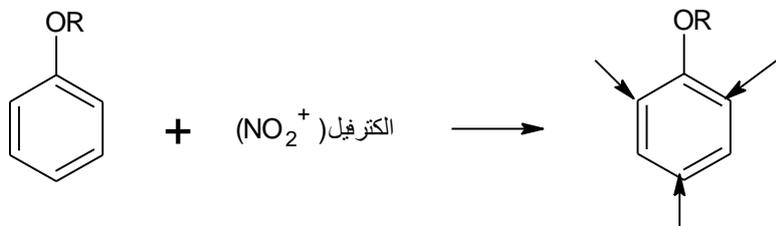
ثنائي فنيل إيتير

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



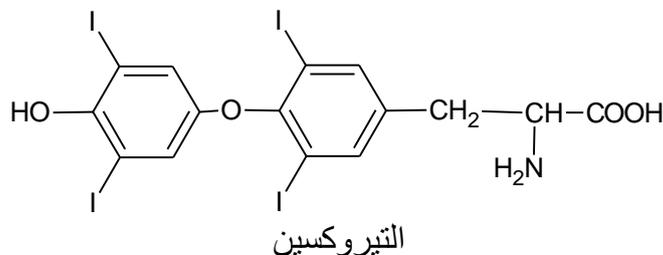
تفاعلاتها:

1- الاستبدال الألكتروفي وتتم في الحلقة العطرية في موضعي الأدرنو والبارا بالنسبة لزمرة الألكوكسيد (RO-)



2- الإيتيرات ثنائية الأريل مركبات خاملة ومن الصعب تحطيم الإيتيرية فيها.

يعد التيروكسين هرمون الغدة الدرقية المتكونة طبيعياً في الكائنات الحية مثلاً على الإيتيرات ثنائية الأريل.

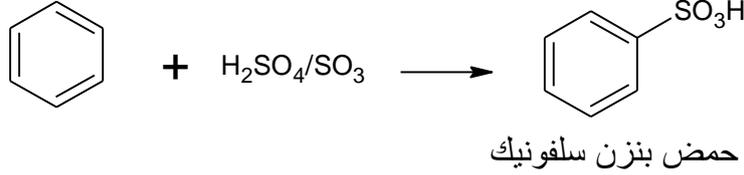


الفصل الخامس

حموض أرين السلفونيك وكلوريداتها

تحضير الحموض السلفونية:

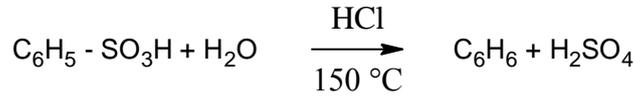
- يمكن تحضير الحموض السلفونية العطرية مثل حمض بنزن سلفونيك $C_6H_5SO_3H$ بالسلفنة المباشرة للفحوم الهيدروجينية العطرية:



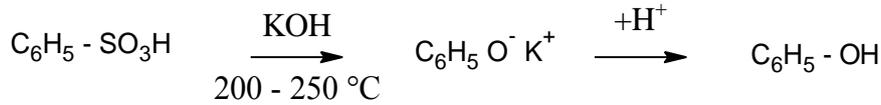
تفاعلات الحموض السلفونية

أ- إبدال زمرة السلفون بزمر أخرى:

1- إبدالها بذرة هيدروجين بتسخينها HCl مع عند الدرجة $150 - 200^\circ\text{C}$ (التفاعل هو نزع زمرة السلفون)



2- إبدالها بزمرة هيدروكسيلية بصهرها مع القلويات حيث يتشكل الفينول



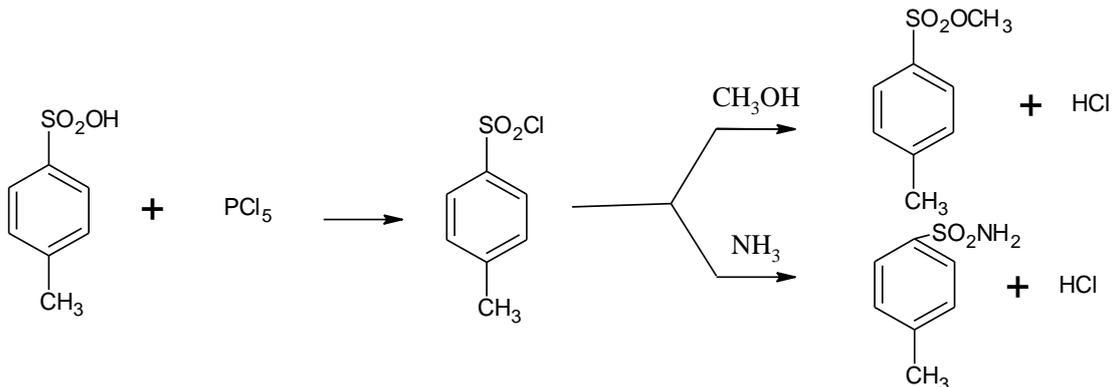
3- إبدالها بزمرة سيان بصهر الملح الصوديومي للحمض السلفوني مع سيانيد الصوديوم فينتشكل سيانيد الفينيل (بنزونترييل)



ب- تكوين السلفوكلوريدات والسلفوناميدات والكلوروأميدات:

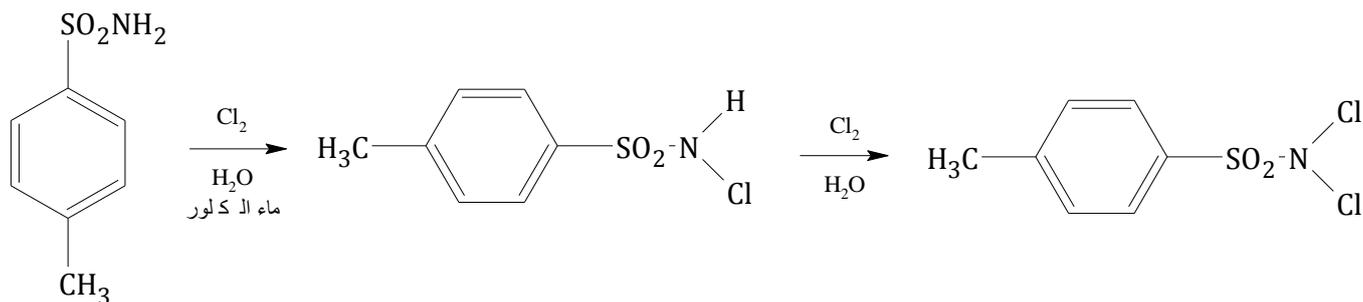
تُعد الحموض السلفونية حموضاً قوية جداً يمكن مقارنتها بالحموض المعدنية ($\text{PK}_a, \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} = 0.7$) وهي تتفاعل مع PCl_5 معطية كلوريدات السلفونيل القادرة على التفاعل مع الأغوال والأمينات مشكلة الاسترات والأميدات، تتشابه كلوريدات السلفونيل مع كلوريدات الحموض الكربوكسيلية.

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



يمكن حلמה جميع هذه المشتقات إلى الحموض السلفونية الأم.

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



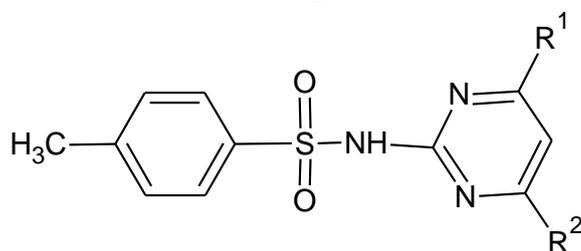
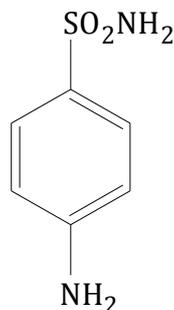
كلور أمين T-

ثنائي كلور أمين T -

(يرمز الحرف T إلى الحرف الأول من التولوين)

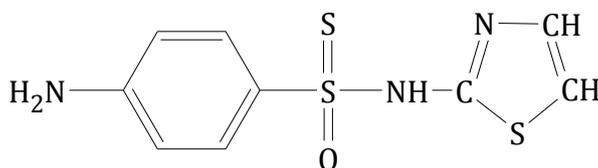
- يُرجع سبب فعالية هذه المركبات كمطهرات إلى تحملها البطيء عند تلامسها مع الماء وتكوينها HOCL (حمض تحت الكلوري) الفعال كمطهر.

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



سلفاديازين $R' = R'' = H$

سلفا ميرازين $R' = H, R'' = CH_3$



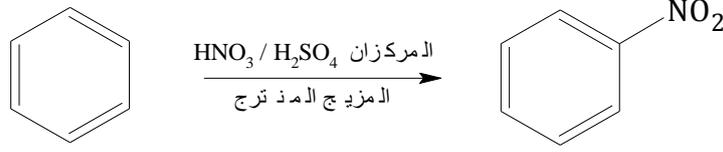
سلفا ديازول

الفصل السادس

المركبات العضوية النتروجينية العطرية

مركبات نetro العطرية:

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



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

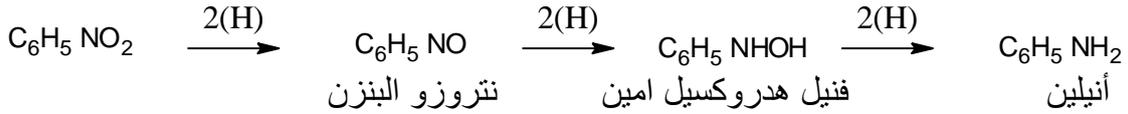
تفاعلاتها:

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

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

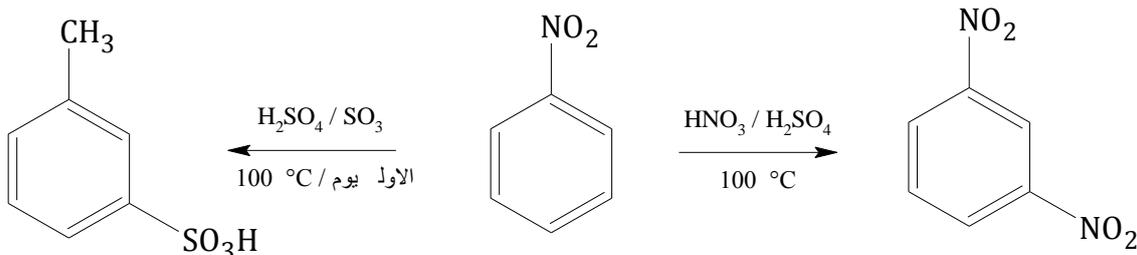


من المحتمل أن يتم هذا الإرجاع على عدة مراحل تبدأ بتكوين نتروزوبنزن يليها تشكل فنيل هيدروكسيل أمين كمرکبات بينية لا يمكن فصلها وتنتهي بتكوين الأنيلين.

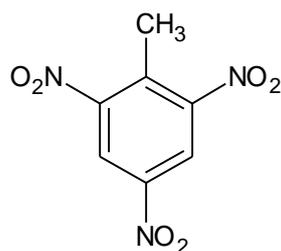


2- إرجاعها في وسط معتدل (مسحوق التوتياء ومحلول كلوريد الأمونيوم): فإن الإرجاع يقف عند مرحلة تكوين فنيل هيدروكسيل أمين.

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



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



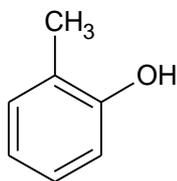
6,4,2 - ثلاثي نتروالتولوين TNT

الفصل السابع

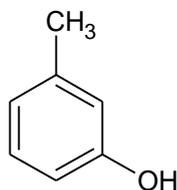
الفنولات

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

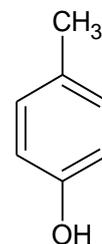
التسمية: نضع العبارة هيدروكسي قبل اسم الفحم الهيدروجيني الموافق



2- هيدروكسي التولوين (O- كريزول)



3- هيدروكسي التولوين (m- كريزول)



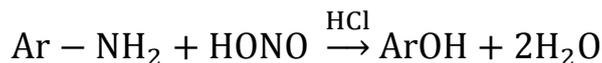
4- هيدروكسي التولوين (p- كريزول)

طرائق التحضير:

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



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

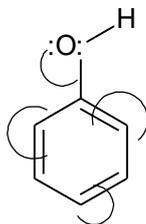


الخصائص الفيزيائية:

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

الخصائص الكيميائية:

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



الخصائص العائدة لزمرة الهدروكسيل:

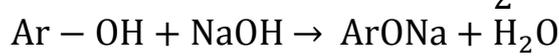
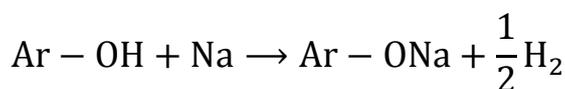
1- الحموضة:

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



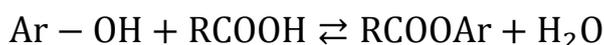
$$K_a = \frac{[\text{ArO}^-][\text{H}^+]}{[\text{ArOH}]}$$

حيث أن: PK_a للفنول 18



أسترة الفنولات:

تصعب أسترة الفنولات بالحموض العضوية.

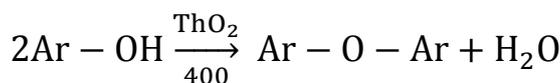


عملياً يفضل على الحموض كلوريداتها أو بلاماءاتها.



تحضير إثيرات الفنول:

يمكن بلمهة الفنولات ما بين جزئية حيث تتشكل الأثيرات بحضور حفاز



بينما تُحضّر الأثيرات المختلطة من الشكل $\text{RO} - \text{Ar}$ بإجراء التفاعل المشتق الهالوجيني وفينولات المعادن القلوية.



خصائص الزمرة الوظيفية OH:

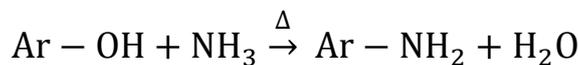
يمكن إزاحة زمرة الهيدروكسيل لكن بصعوبة:

الإزاحة بهالوجين:

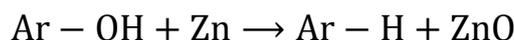
يؤدي استخدام هاليدات الفسفور الثلاثي والخماسي إلى استبدال الهالوجين بزمرة الهيدروكسيل:



الإزاحة بمجموعة NH_3 تفاعل (Bucherer)



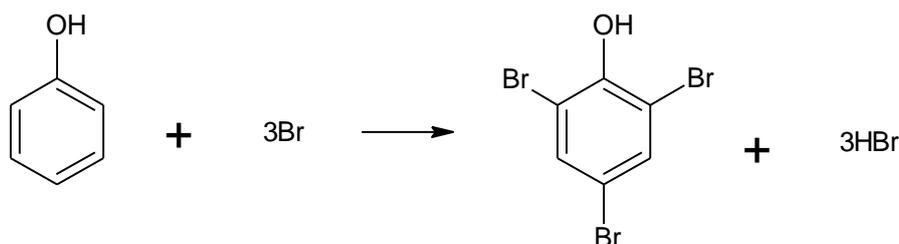
الإزاحة بهيدروجين بوجود الزنك (مسحوق)



خصائص النواة:

1- تفاعل الهلجنة:

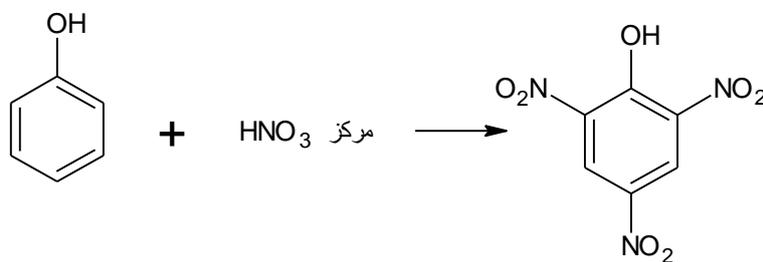
عند معالجة الفنول بماء البروم وبدون محفز يحصل تفاعل استبدال حيث يتشكل 2،4،6- ثلاثي بروم الفنول على شكل راسب غير منحل بالماء.



2،4،6- ثلاثي بروم الفنول

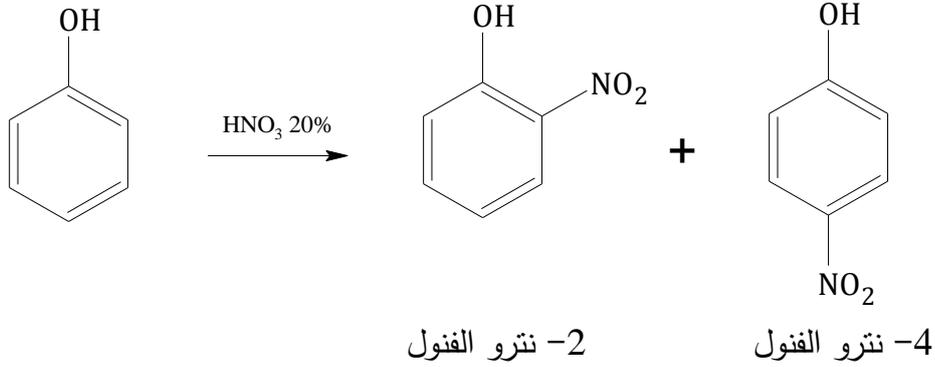
2- تفاعل النترجة:

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



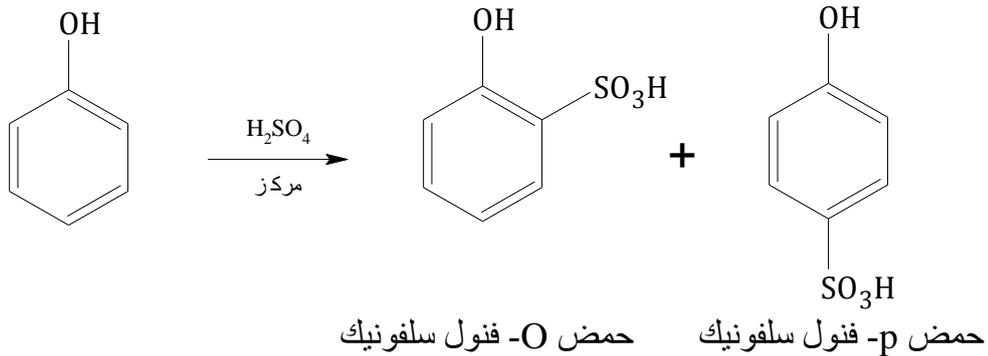
حمض البيكريك

أما عند استخدام حمض آزوت 20%:



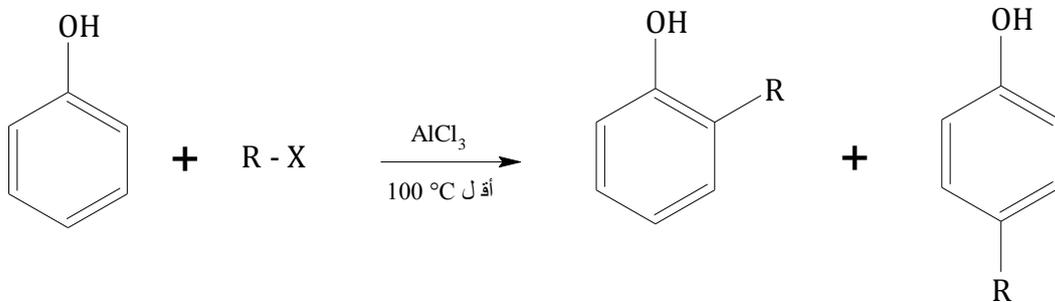
3- تفاعل السلفنة:

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



4- تفاعل فريدل - كرافت الألكلة:

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



يجري التفاعل في درجة حرارة أقل من 100 °C.

الفنولات متعددة الوظائف

ثنائي هيدروكسي البنزن

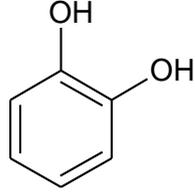
تعد الفنولات ثنائية الهيدروكسيل أبسط الفنولات ثنائية الهيدروكسيل، ويطلق عليها اسم ثنائي هيدروكسي البنزن



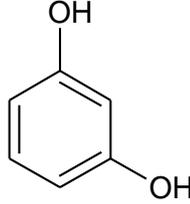
والمصاوغات الثلاثة هي: -o ثنائي هيدروكسي البنزن (كاتيكول)

-m ثنائي هيدروكسي البنزن (ريزورسينول)

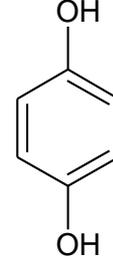
-p ثنائي هيدروكسي البنزن (هدروكينون)



كاتيكول



ريزورسينول

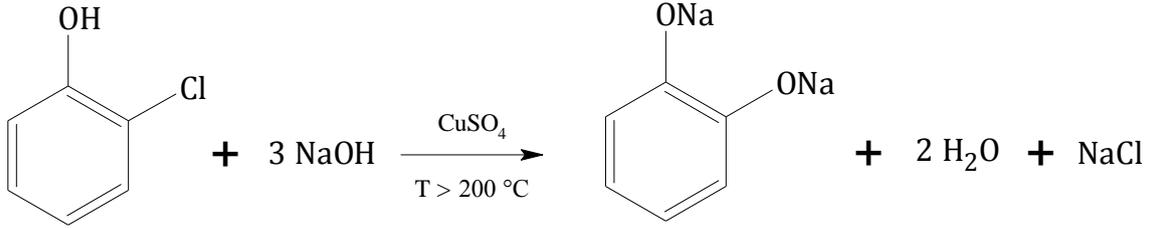


هدروكينون

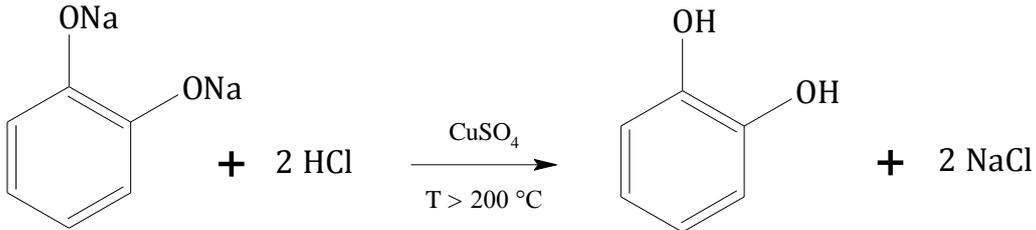
طرائق التحضير:

1- انطلاقاً من -O كلور الفينول- تؤدي حملة أورتو كلور الفينول عند درجة الحرارة $200^\circ C$ ضمن أوتوكلاف بحضور

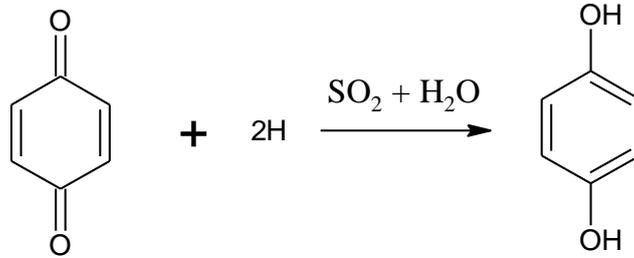
الصود الممدد وحضور محفز من $CuSO_4$ إلى تشكل الكاتيكول.



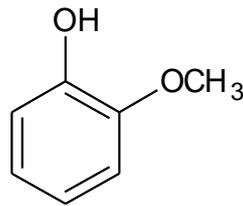
تحت تأثير الحموض المعدنية يتفكك الملح معطياً الكاتيكول:



3- يحضر بارا هيدروكينون من إرجاع البنزوكينون:



الفنولات ثنائية الهيدروكسيل مركبات بلورية تعطي مع كلوريد الحديد ألواناً زاهية، حيث يعطي الكاتيكول لوناً أخضراً، ويعطي الريزورسينول لوناً بنفسجياً، بينما يظهر لون أخضر مسمر مع بارا هيدروكينون. تتأكسد الفنولات ثنائية الهيدروكسيل بسهولة بأكسجين الهواء في المحاليل القلوية. يطلق اسم الجواياكول على إثير الكاتيكول أحادي - المتيل. هذا المركب يوجد بكثرة في قطران خشب الزان.

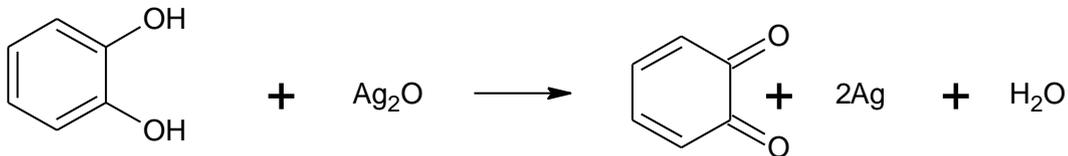


جواياكول

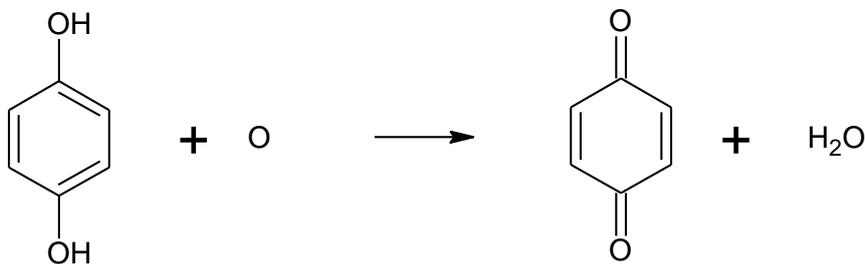
الخصائص الكيميائية:

أ- تفاعلات الزمر الهيدروكسيلية:

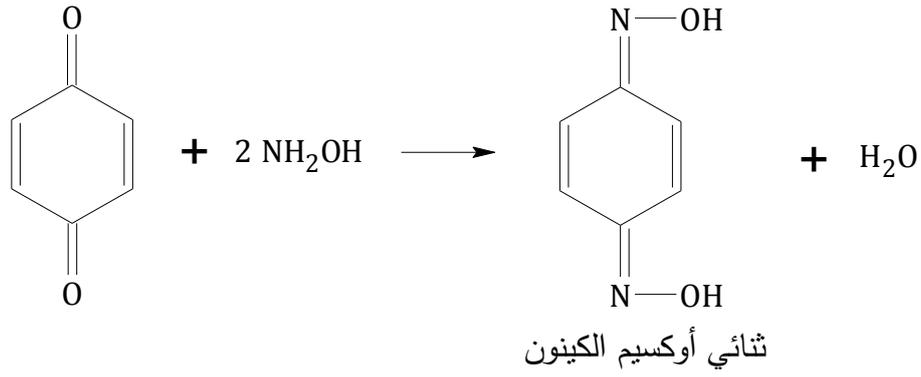
- الأكسدة: يتأكسد كاتيكول (الهيدروكينون) بأكسيد الفضة Ag_2O معطياً 0-كينون:



- تتشكل بلورات صفراء ذهبية عند أكسدة الكونيول (p- هيدروكينون):



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

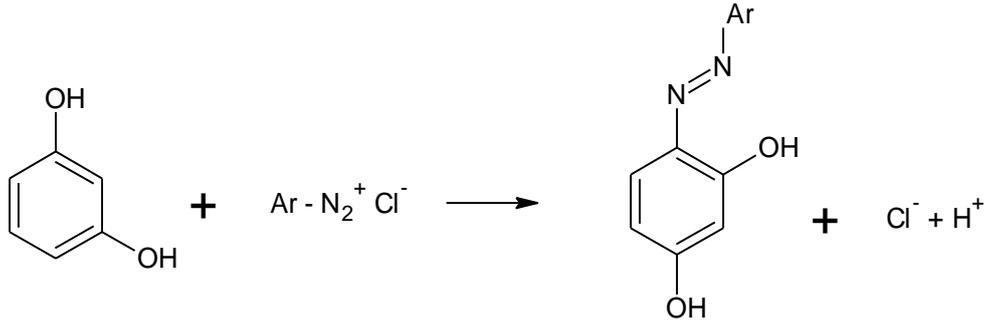


تفاعلات النواة:

تفاعلات التبادل الالكتروفيلية:

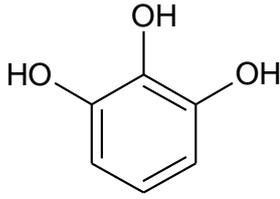
الواضح أن المتصاوغ ميتا هو الأكثر فعالية. حيث أن التنشيط المضاعف للزمرتين OH سيؤدي إلى زيادة فعالية المواقع 2,4,6 أكثر من الموقع 5، لذا فإن تفاعل التبادل الالكتروفيلي سيحدث عند 4 أو 6 (المتكافئين) والأقل إعاقة فراغياً.

تفاعل الديازونيوم:

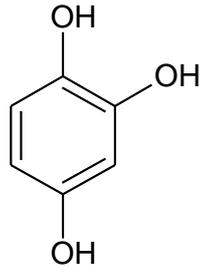


الفنولات ثلاثية الهيدروكسيل

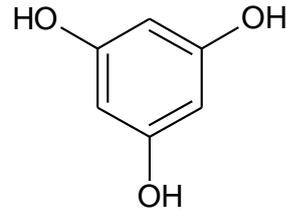
ويعرف منها ثلاثة متصاوغات:



بيروغالول

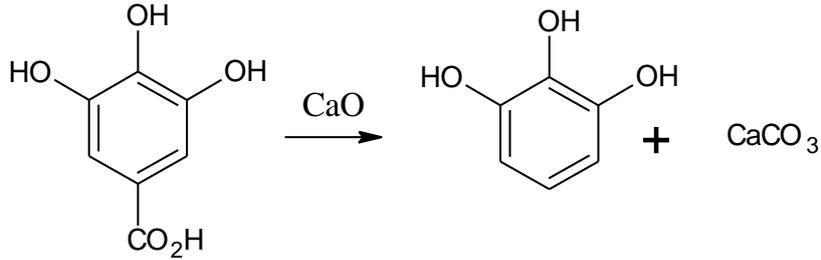


هيدروكسي هيدروكينون



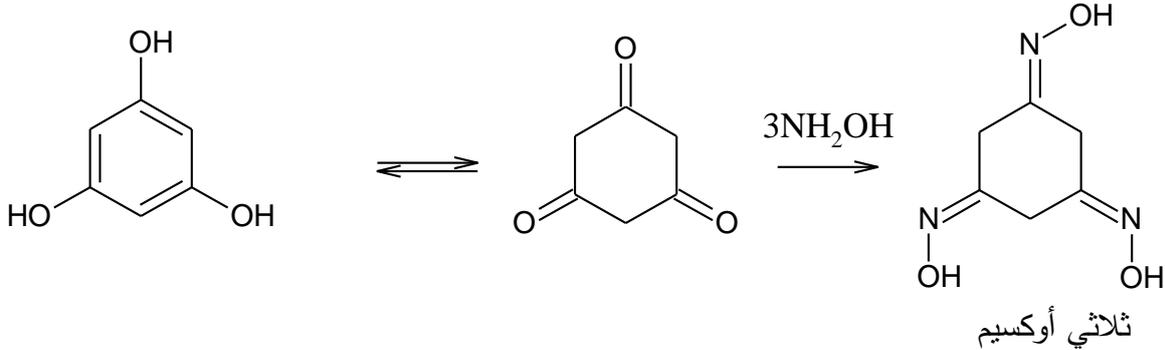
فلورغلويسينول

البيروغالول: يحضر بتسخين حمض الغاليك الذي يفقد جزئي CO_2 وذلك بحضور الكلس CaO :

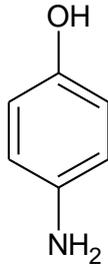


الخصائص الكيميائية:

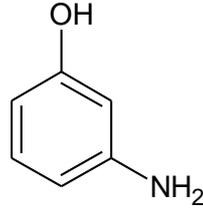
يتصادف البيروغالول والفلورغلويسينول على شكل بلورات حلولة في الماء. يتميز البيروغالول بقدرة إرجاعية واضحة تجاه الكواشف المؤكسدة (نترات الفضة النشارية، كاشف فهلنغ) تمتص محاليلها القلوية بشكل كمي الأكسجين وتتلون بلون أسود. يمكن أن يتفاعل فلورغلويسينول على شكل متصاوغين كفنول ثلاثي الهيدروكسيل وثلاثي كيتون.



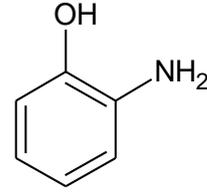
مشتقات امينو الفنول



p- أمينو الفنول

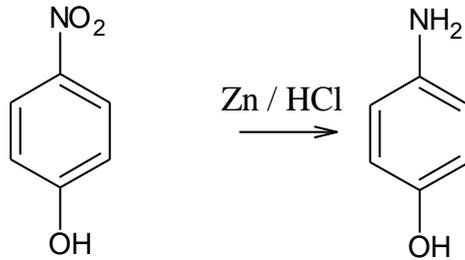
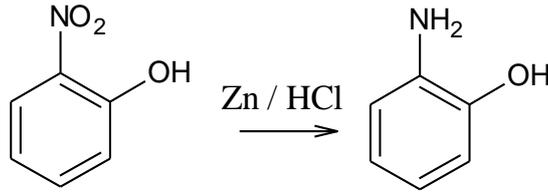


m- أمينو الفنول



o- أمينو الفنول

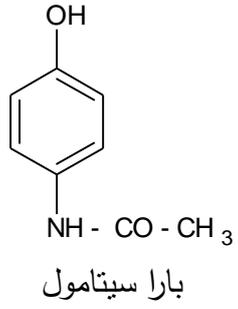
يحضر المتصاوغان اورتو وبارا أمينو الفينول بإرجاع نيترو الفنول الموافق:



الخصائص الكيميائية:

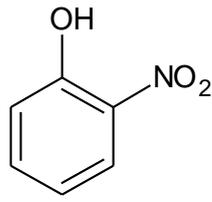
تعد مركبات امينو الفينول حموضاً وأساساً ضعيفة، فمن جهة تعطي الفئات ومن جهة أخرى تعطي أملاح الأمين.

تتمتع مشتقات امينو الفنول بأهمية بيولوجية

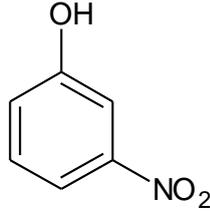


مشتقات نيترو الفينول

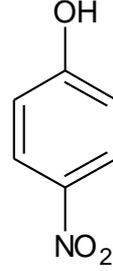
المتصاوغات الثلاثة هي:



-o نيتروفينول



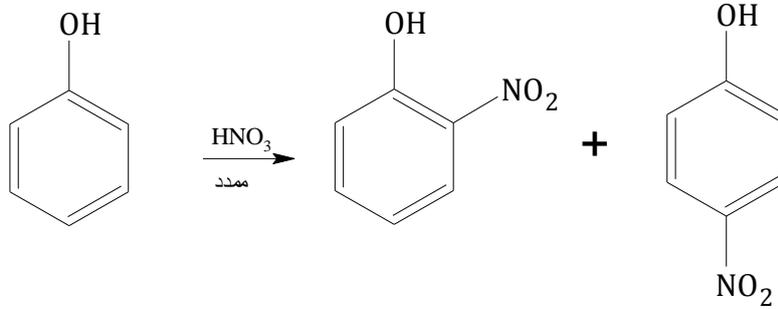
-m نيترو فنول



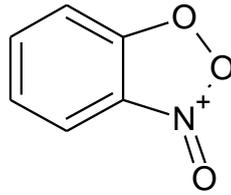
-p نيترو فنول

طرائق التحضير:

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

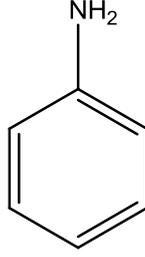


يُفصل هذان المتماكبان (المتصاوغان) عن بعضهما بالتقطير ببخار الماء حيث يجرف المتصاوغ أورثو بسهولة من المزيج التفاعلي نظراً لتشكيل جسر هيدروجيني ضمن جزيئي.



الفصل الثامن الأمينات العطرية

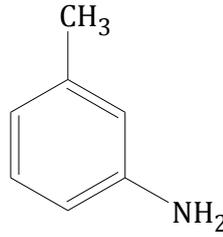
يُعد فينيل الأمين أو أمينو البنزن أبسط الأمينات العطرية ويدعى بالأنيلين:



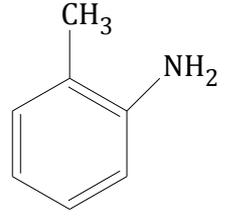
ومن مشتقات الأنيلين التولويديينات الثلاث:



بارا - تولويدين

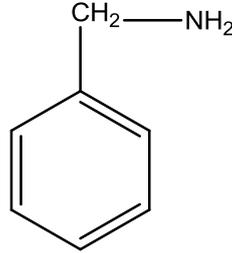


ميثا - تولويدين



أورتو - تولويدين

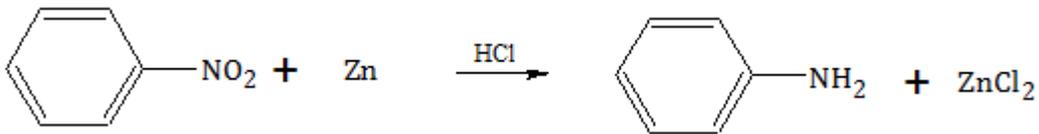
ويطلق اسم بنزيل الأمين على المتصاوغ الرابع الذي يحتوي على مجموعة أمينو في السلسلة الجانبية:



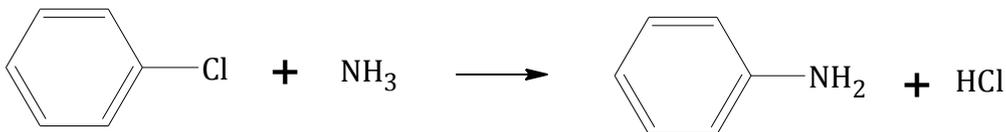
بنزيل - الأمين

طرائق التحضير:

1- بإرجاع مركب نيترو البنزن كيميائياً باستخدام الزنك وحمض كلور الماء:

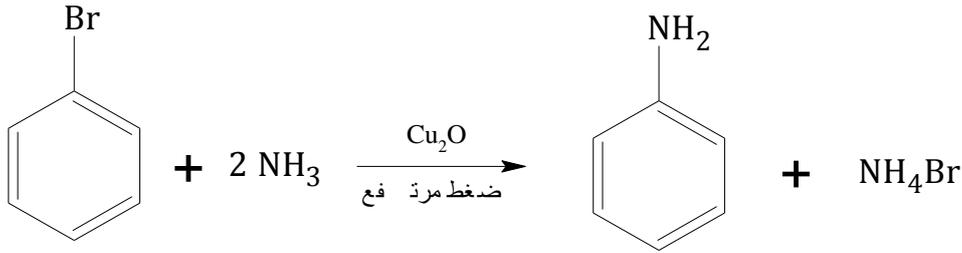


من الصعب الحصول على الأمينات العطرية باستبدال زمرة أمينوبذرة كلور في كلورو البنزن حيث يتطلب الأمر تسخين النشادر وكلورو البنزن تحت ضغط مرتفع.

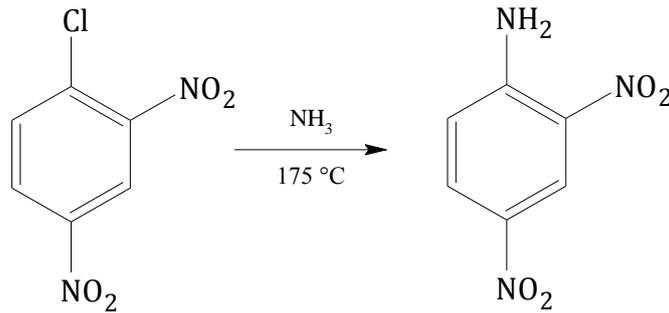


الخصائص الفيزيائية :

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

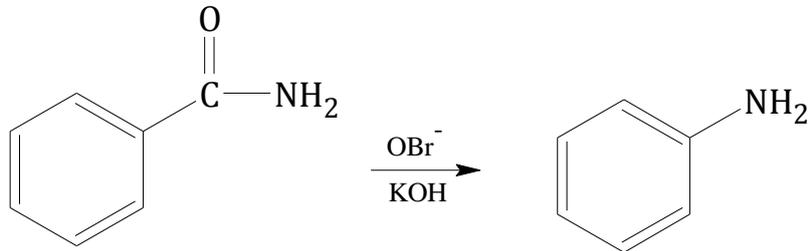


لكن وجود مجموعات ساحبات للإلكترونات مثل مجموعة النترو مرتبطة بالحلقة العطرية في الموقعين أورثو وبارا بالنسبة للهالوجين تزيد من نشاط الهاليدات العطرية تجاه تفاعل التبادل النكليوفيلي على الحلقة العطرية وبالتالي الحصول على الأمين الموافق عند التسخين مع النشادر.



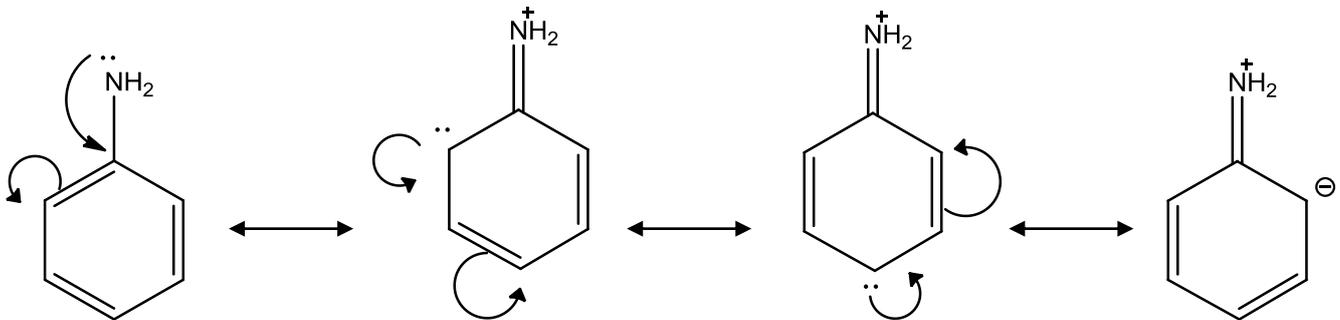
تفاعل خسف هوفمان:

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



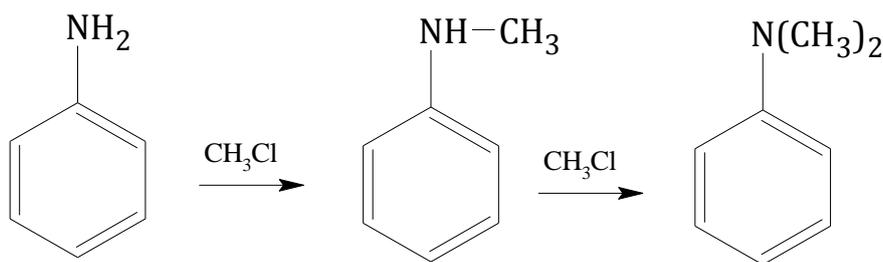
الخصائص الكيميائية :

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



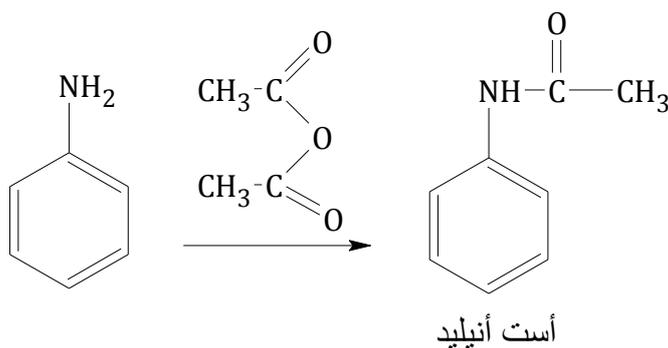
- التفاعل مع هاليدات الألكيل :

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



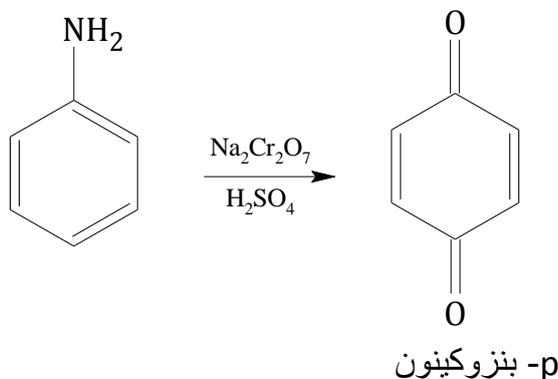
- التفاعل مع كلوريدات الحموض :

تتفاعل الأمينات العطرية مع بلا ماء الخل معطية الأميدات الموافقة



أكسدة الأمينات العطرية :

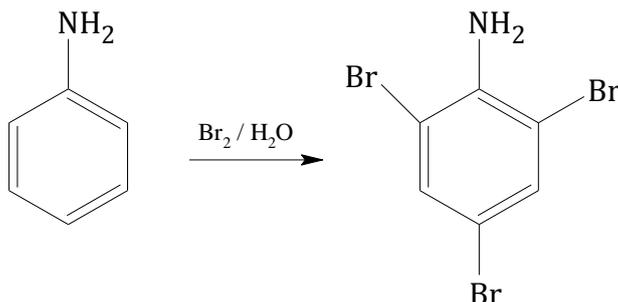
يتأكسد الأنيلين بواسطة ثنائي كرومات الصوديوم بحضور حمض الكبريت معطياً البنزوكينون.



الاستبدال الالكتروفيلى فى الأمينات العطرية :

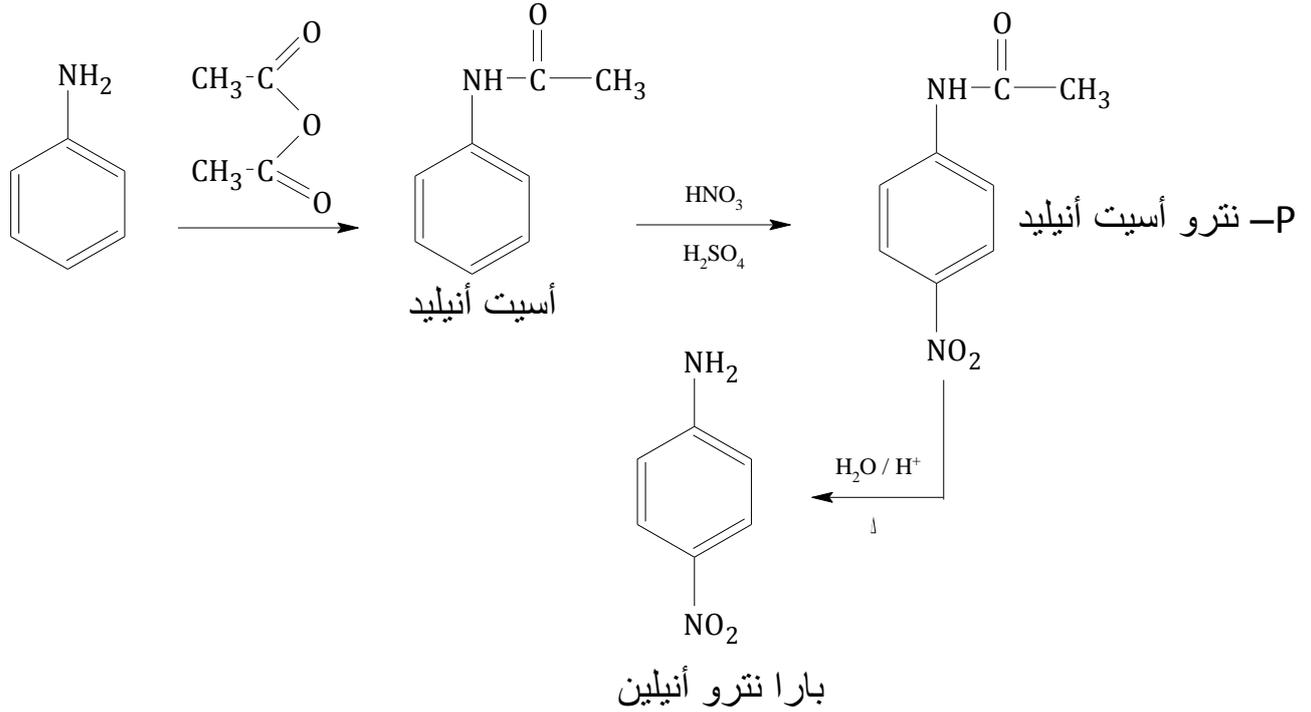
(أ) هلجنة الأمينات العطرية:

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



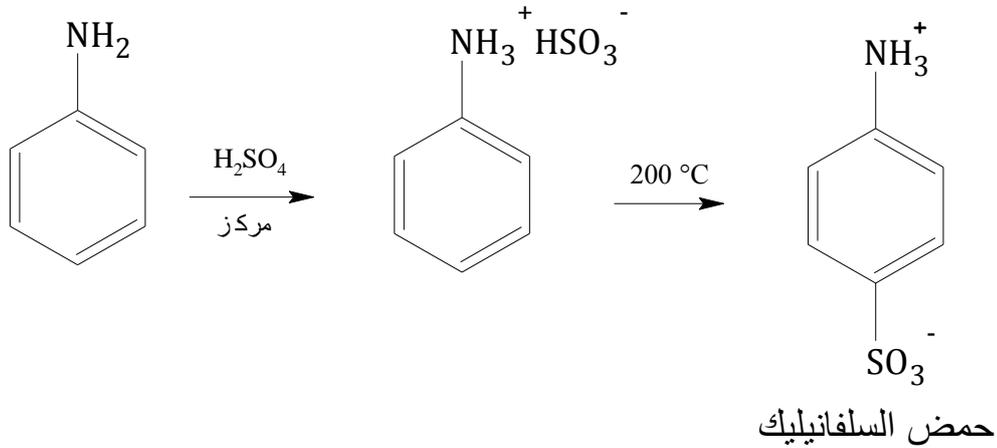
(ب) نترجة الأمينات العطرية:

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



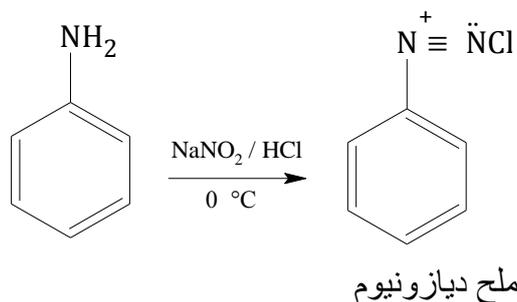
(ج) سلفنة الأمينات العطرية:

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

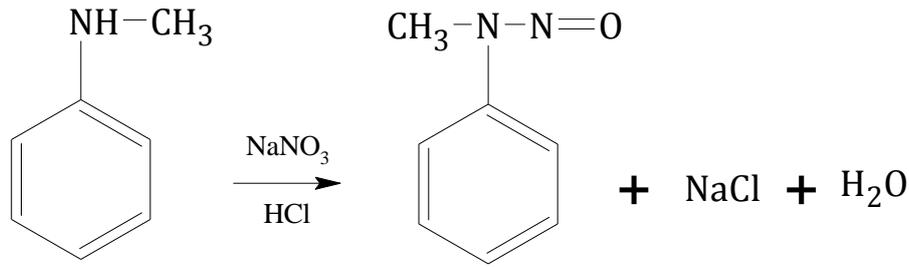


التفاعل مع حمض الأزوتى:

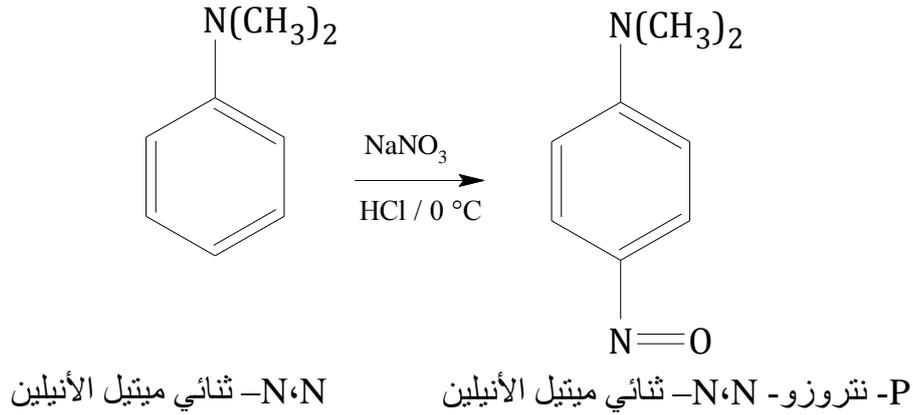
تتفاعل الأمينات العطرية الأولية مع حمض الأزوتى لتعطي أملاح الديازونيوم والتي تملك أهمية كبيرة في الاصطناع العضوي:



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



أما الأمينات العطرية الثالثية فتعطي تفاعل تبادل الكتروليفي على الحلقة العطرية لينتج بارا نترزو الأمين العطري.

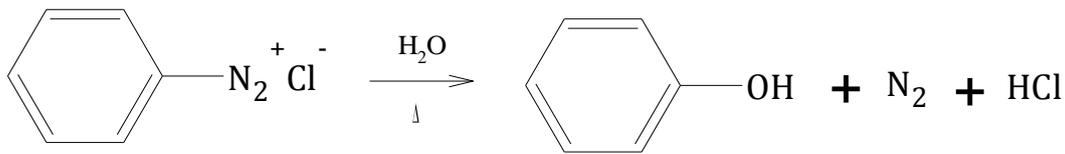


أملاح الديازونيوم :

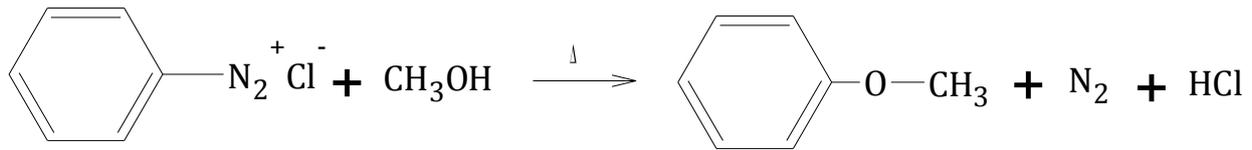
أملاح الديازونيوم غير ثابتة، وفي الحالة الجافة تصبح عرضة للانفجار، وهي سهلة الانحلال ويمكن بواسطة أملاح الديازونيوم تحضير عدد كبير من المركبات، وتجري بعض تفاعلات مركبات الديازو مع انطلاق غاز النتروجين.

تفاعلات مركبات الديازو التي تترافق مع انطلاق النتروجين:

1- يؤدي تسخين المحاليل المائية لأملاح الديازونيوم إلى انفصال N_2 وتتشكل الفنولات :



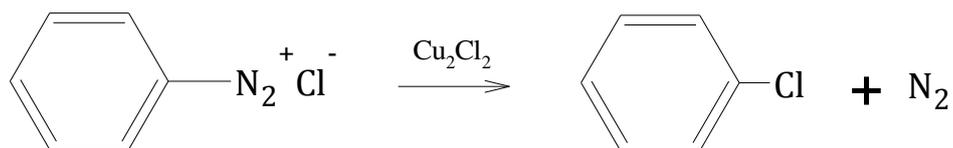
2- عند تسخين مركبات الديازو مع الأغوال تتشكل الإيترات:



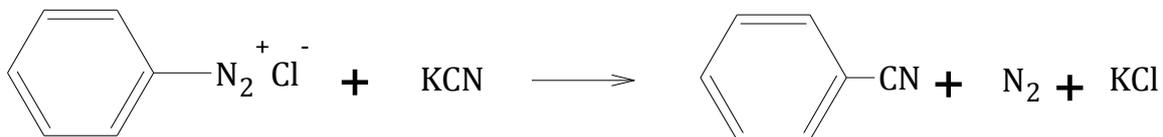
3- يؤدي تسخين محاليل مركبات الديازو مع يوديد البوتاسيوم إلى إدخال اليود في الحلقة العطرية:



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

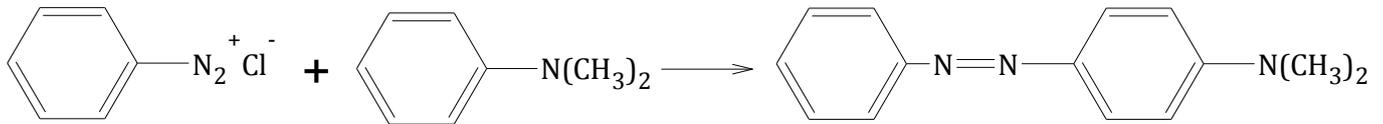
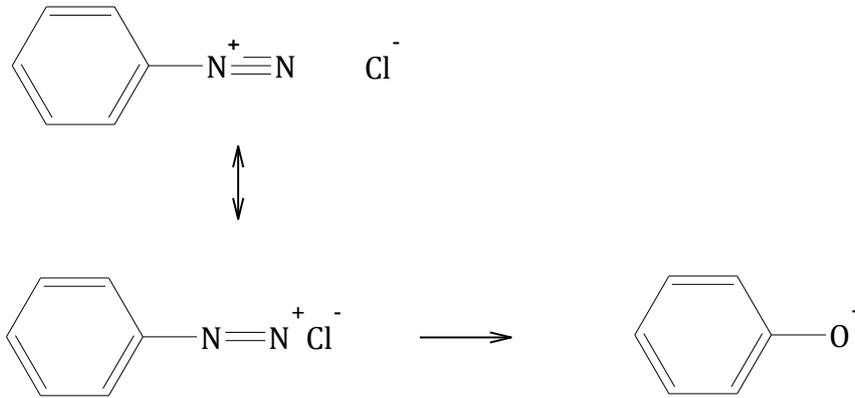


5- تتفاعل أملاح الديازونيوم على شكل محلول مع سيانيد البوتاسيوم وينتج عن ذلك البنزو نتريل .



تفاعلات الازدواج : Coupling

تتفاعل أملاح الديازونيوم مع الفنولات والأمينات العطرية في وسط قلوي عن طريق تفاعل تبادل الكتروليفي في الحلقة العطرية. تدعى المركبات الناتجة مركبات أزو حيث تحتفظ هذه الأملاح بذرتي نتروجين ويدعى هذا النوع من التفاعلات بالازدواج. تحدث تفاعلات الازدواج مع الحلقات العطرية التي تحتوي زمر مانحة للإلكترونات مثل مجموعة -OH و -NH₂ أو -NHR أو -NRR' هذا يدل على أن هذا التفاعل " الازدواج " تفاعل تبادل الكتروليفي حيث يكون كاتيون الديازونيوم هو العميل الكتروليفي ويحدث التفاعل في الموقع بارا بالنسبة لزمرة OH أو NH₂ فإذا كان الموقع بارا مشغولاً فإن التفاعل يتم في الموقع أورثو.



ثنائي - ميثيل - أمينو - أزو - بنزن

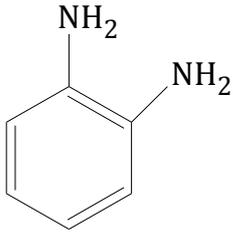
يمكن إجراء التفاعل بين أملاح الديازونيوم والأمينات العطرية أو الفنولات في وسط قلوي أو وسط حمضي ضعيف. ويُجرى التفاعل بحضور هيدروكسيد الصوديوم أو خلات الصوديوم. حيث يعادل هيدروكسيد الصوديوم حمض كلور الماء المتشكل أثناء التفاعل .

تستخدم أصبغة أزو لصبغة الألياف وتستعمل بعضها لصبغة الجلود. وفي صناعة الطلاء والطباعة. ويستخدم برتقالي الميثيل في الكيمياء التحليلية.

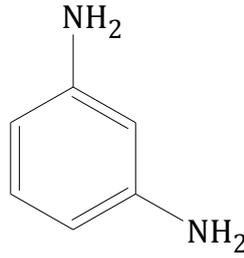
الفصل العاشر

ثنائيات الأمين العطرية

فينلين ثنائيات الأمين :



O- فينلين ثنائي الأمين



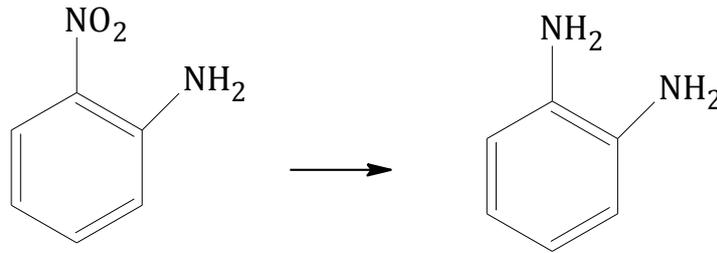
m- فينلين ثنائي الأمين



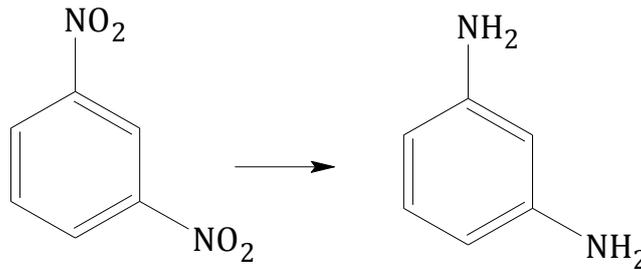
P- فينلين ثنائي الأمين

طرائق التحضير :

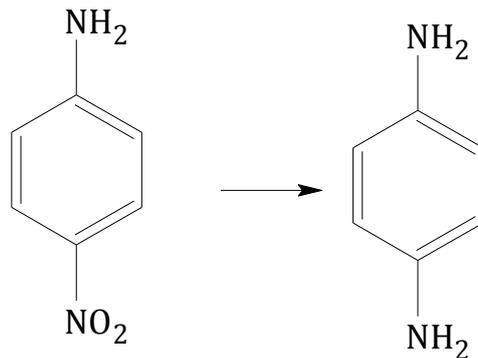
يحضر O- فينلين بإرجاع O - نثرو الأنيلين :



يحضر m- فينلين m ثنائي نثرو البنزن :



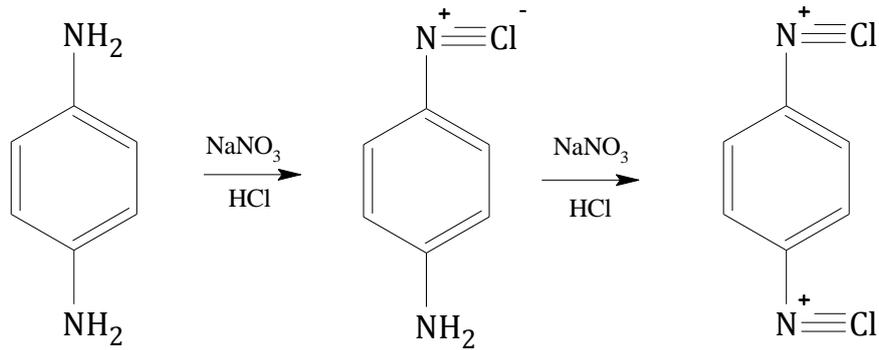
أما P- فينلين فيحضر من بارا نثرو الأنيلين :



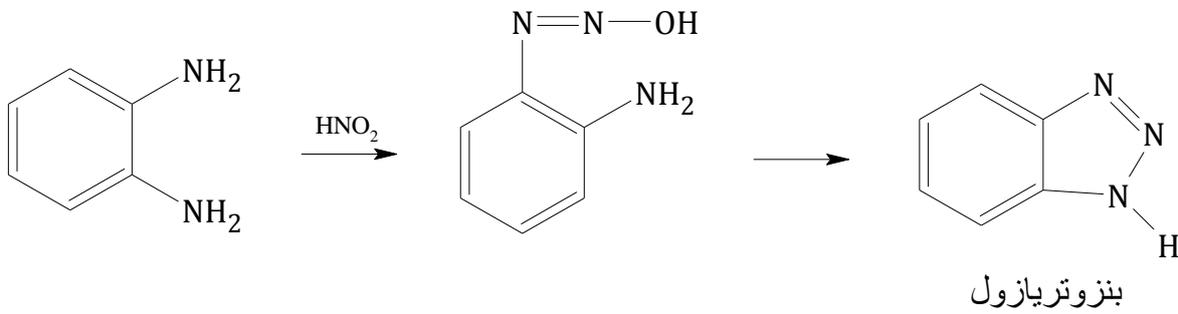
وهي عبارة عن مركبات صلبة غير منحلّة في الماء، ضعيفة القلوية وتبدي الخصائص التالية :

1- الديازة:

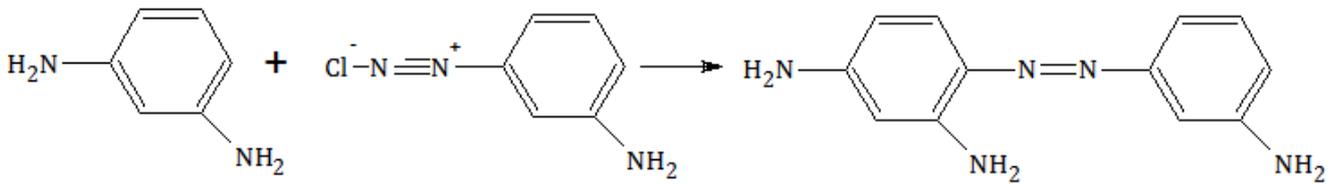
يستطيع P- فينيلين ثنائي الأمين أن يعطي تفاعل ديازة على مرحلتين:



عند معالجة O- فينيلين ثنائي الأمين بحمض الأزوتي فيحدث تعلق معطياً بنزوتيازول:



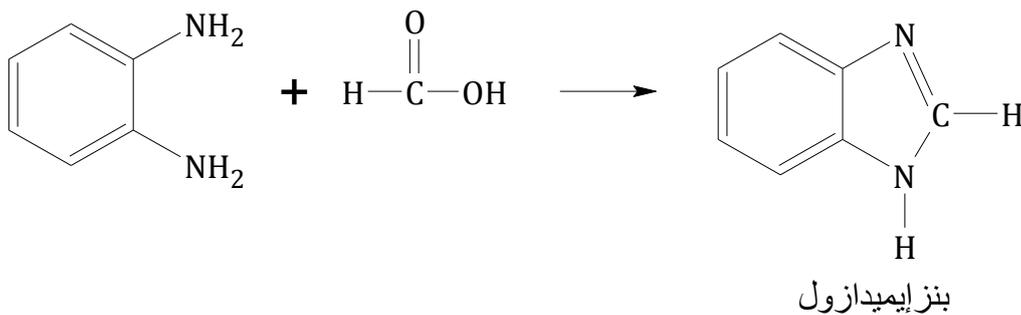
يعاني ميتا فينيلين ثنائي الأمين ديازة أحادية ثم يتكاثف هذا الجزيء مع جزيء آخر من الأمين:

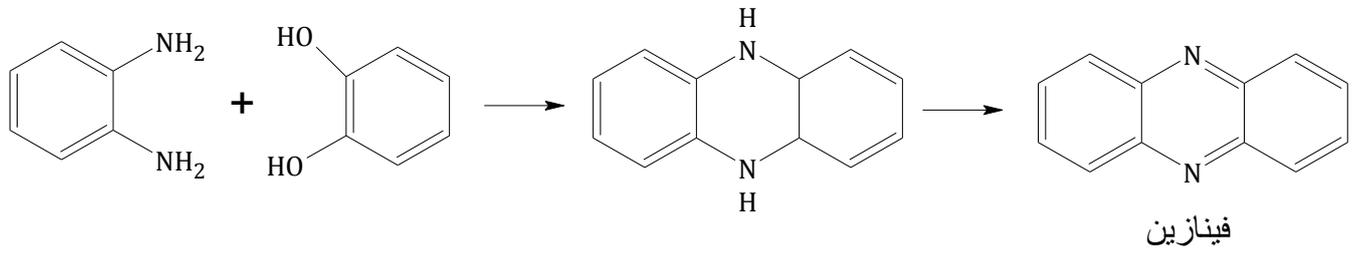
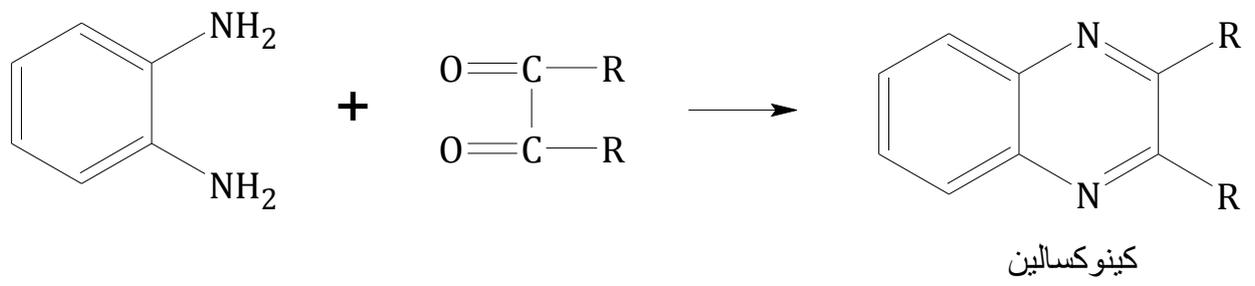


ويستمر التفاعل بوجود زيادة من حمض الأزوتي .

تفاعلات التعلق:

يعطي O- فينيلين ثنائي الأمين العديد من منتجات التعلق :

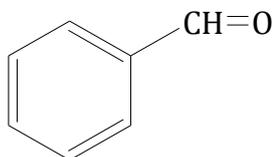




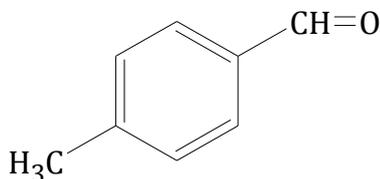
الفصل التاسع
الألدهيدات والكيوتونات العطرية
Aromatic Aldehydes and Ketones

الألدهيدات العطرية

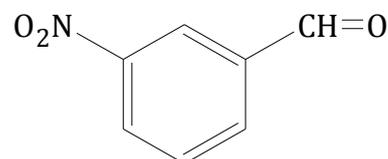
- مركبات ترتبط فيها الزمرة الالدهيدية CHO - مباشرة بالحلقة العطرية:



بنز ألدهيد



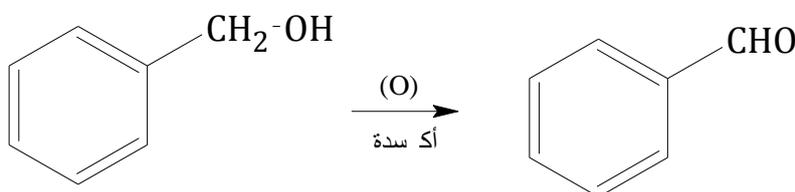
4- متيل بنز ألدهيد



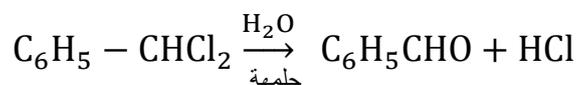
3- نترو بنز ألدهيد

تحضيرها:

- بأكسدة الأغوال الأولية العطرية:



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



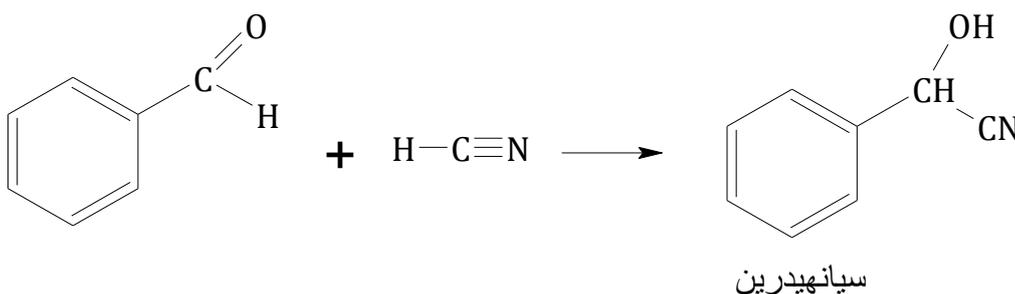
خواصها الفيزيائية:

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

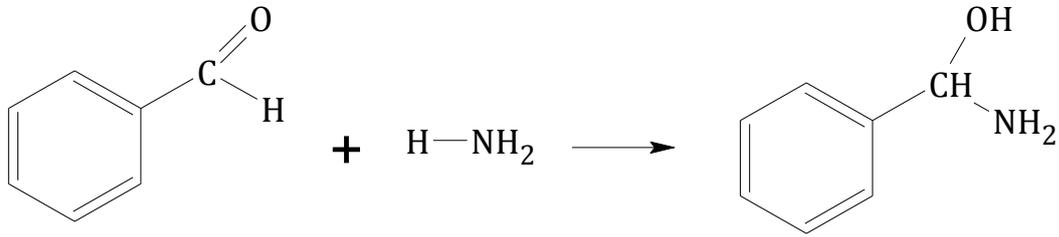
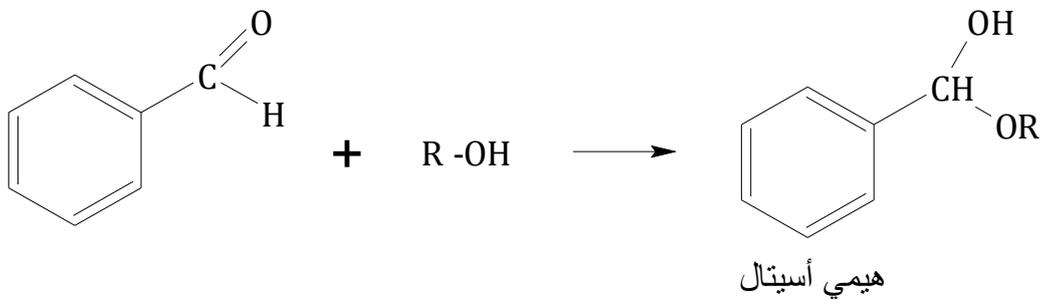
خواصها الكيميائية:

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

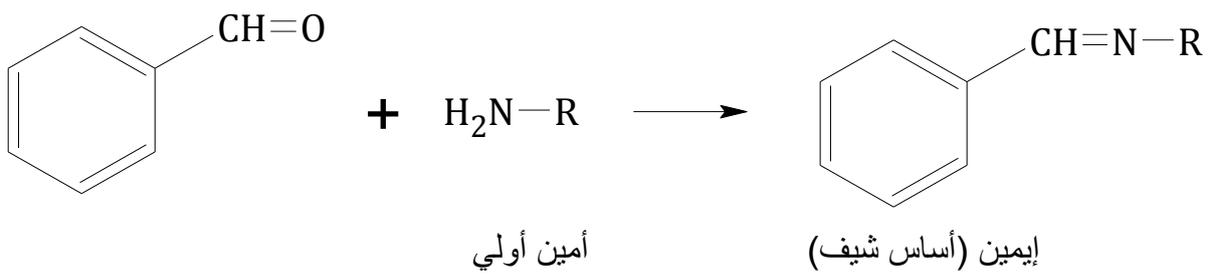
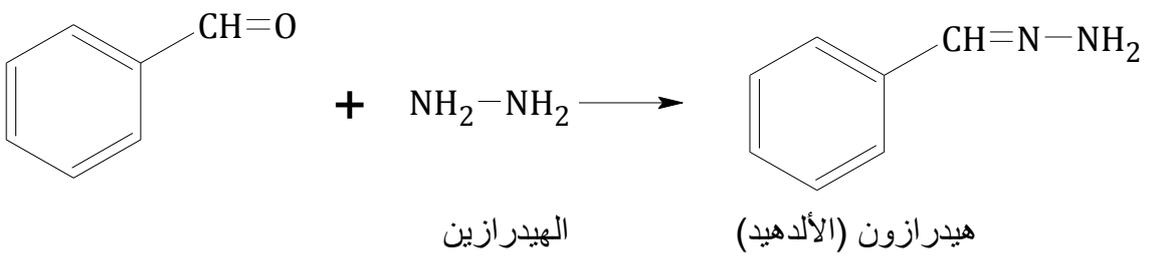
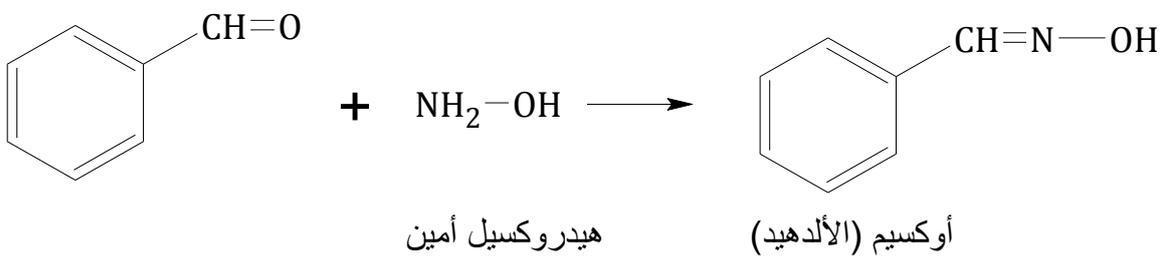
تفاعلات الإضافة:



سيانهدرين

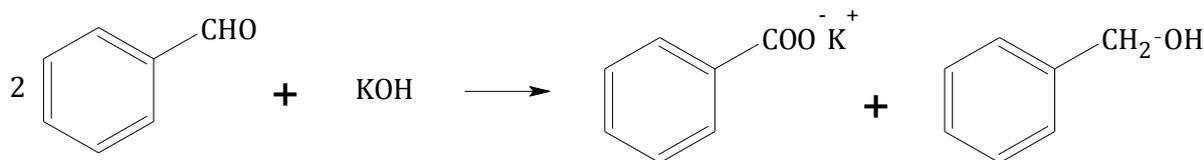


تفاعلات التكاثف:



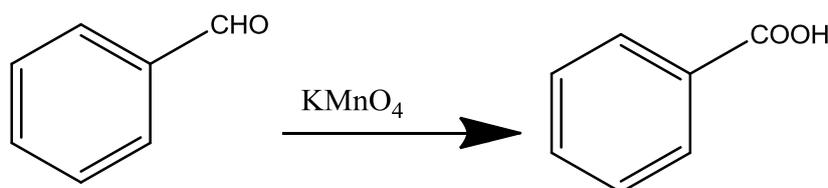
تفاعل كايبنزارو:

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



أكسدتها:

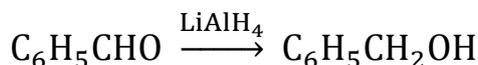
- تتأكسد الألدهيدات العطرية إلى الحموض الكربوكسيلية الموافقة بواسطة المؤكسدات القوية كحمض الأزوت الممد وبرمنغنات البوتاسيوم:



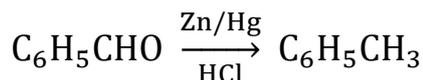
- لا ترجع دوماً محلول فهلنغ أو نترات الفضة النشادرية.

إرجاعها:

- يجري إرجاع الألدهيدات العطرية بصورة اعتيادية معطية إما الأغوال أو الفحوم الهيدروجينية الموافقة، وذلك حسب العامل المرجع المستعمل، فعند استعمال هيدريد الليثيوم والألمنيوم $LiAlH_4$ تتكون الأغوال الموافقة:



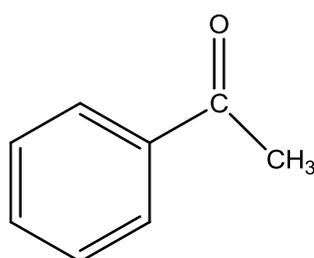
- أما إذا استعملت ملغمة الزنك مع حمض كلور الماء كعامل مرجع أدى ذلك إلى تكوين الفحم الهيدروجيني الموافق (إرجاع كليمنسن):



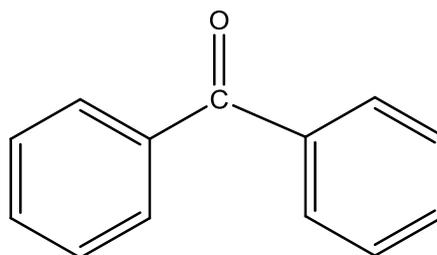
- أما تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي في الحلقة العطرية فتجري في الموضع ميتا بالنسبة للزمرة الألدهيدية

الكيتونات العطرية:

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



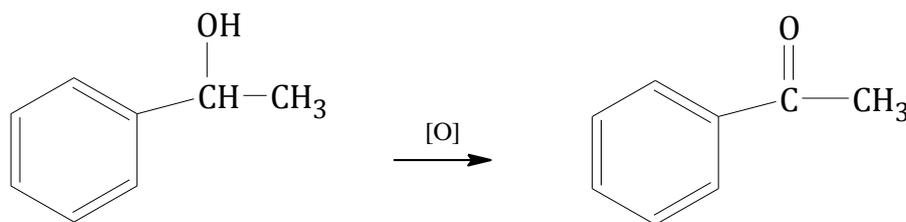
ميتل فينل كيتون (أسيتوفينون)



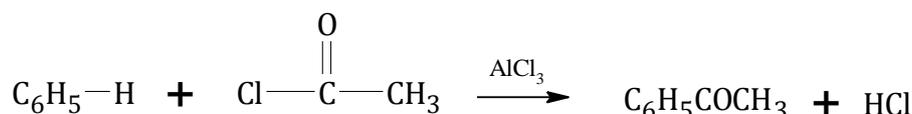
ثنائي فينل كيتون (بنزوفينون)

تحضيرها:

- بأكسدة الأغوال الثانوية الموافقة:

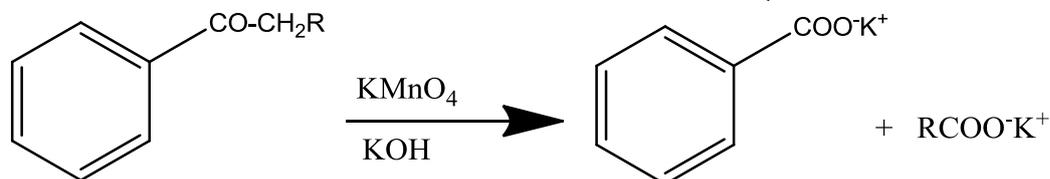


بتفاعل الأسيلة (الأسئلة مثلاً) لفريدل-كرافت: وذلك بمعالجة الفحم الهيدروجيني العطري بكلوريد الأسيل (كلوريد الأسثيل مثلاً) بوجود حفاز ثلاثي كلوريد الألمنيوم (AlCl_3)

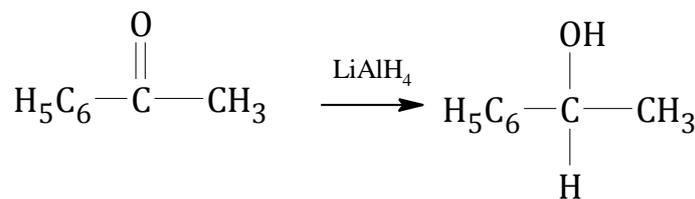


تفاعلاتها:

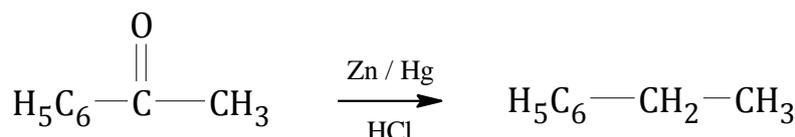
- تفاعلات الإضافة والتكاثف: وتسلك فيها الكيتونات الألكيلية - الأريلية سلوك المركبات الكربونيلية الألفاتية.
- تظهر التوازنات التوتوميرية: في الكيتونات التي تحتوي على ذرات هيدروجين في الموضع α بالنسبة للزمرة الكربونيلية (الهيدروجينات الفعالة).
- تفاعلات الأكسدة: تجري بصعوبة معطية الحموض الكربوكسيلة



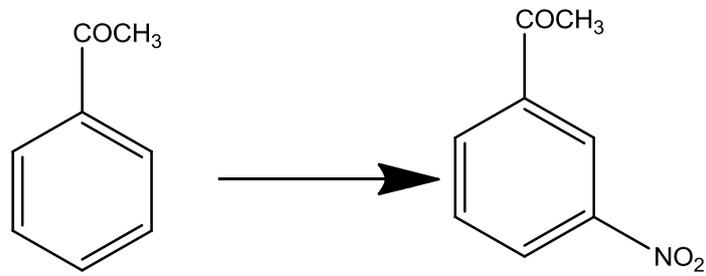
- تفاعلات الإرجاع: تؤدي إلى تكوين الأغوال الثانوية أو الفحوم الهيدروجينية الموافقة وذلك حسب طبيعة العامل المرجع .
- إرجاعها ب LiAlH_4 :



- إرجاعها بملغمة الزنك مع HCl إلى الفحم الهيدروجيني الموافق:



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



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

الفصل الحادي عشر

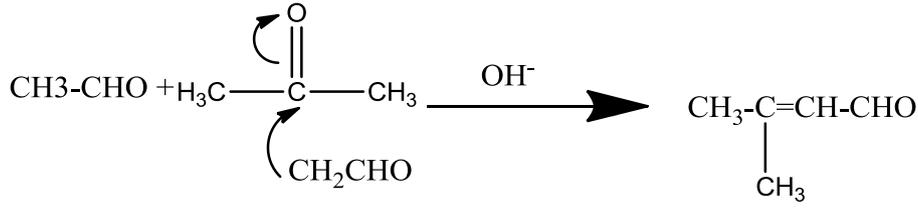
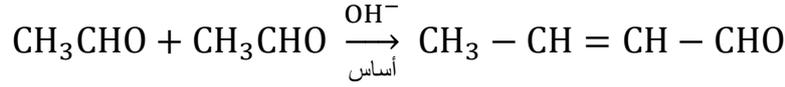
المركبات الكربونيلية متعددة الوظائف

الألدهيدات والكيونات غير المشبعة:

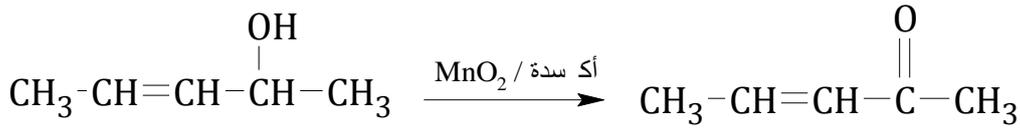
تحتوي هذه المركبات وظيفة كربونيلية ورابطة مضاعفة في آن واحد.

تحضيرها:

1- بالتكاثف الألدولي أو الكيتوني:



2- بأكسدة الأغوال الاتيلينية:

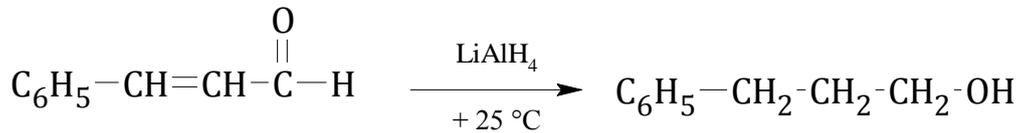
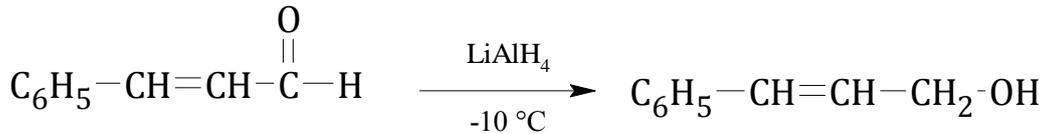


الخواص الفيزيائية:

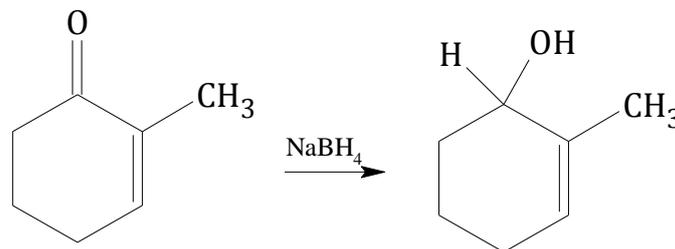
- مركبات صلبة أو سائلة لها رائحة عطرية مميزة كما في ألدهيد القرفة.

الخواص الكيميائية:

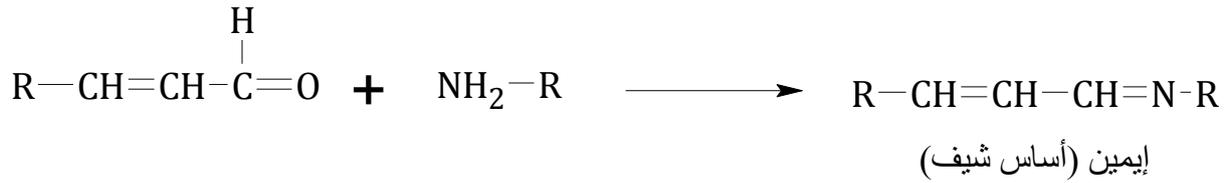
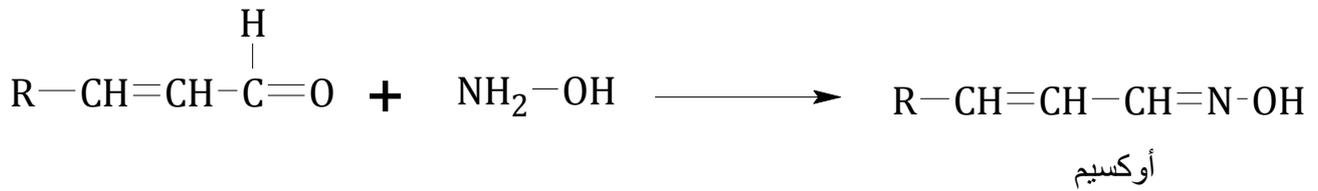
1- تفاعلات الأرجاع: يمكن إرجاع الوظيفة الكربونيلية وحدها أو كلتا الوظيفيتين بـ LiAlH_4 حسب شروط التفاعل:



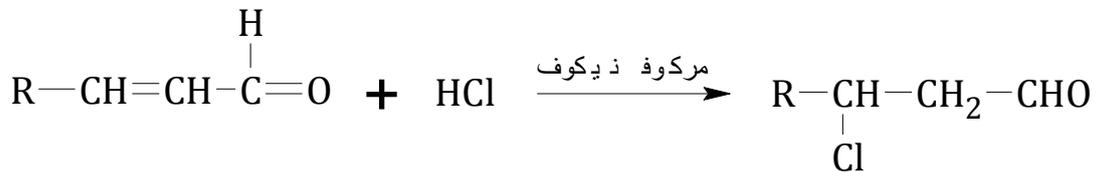
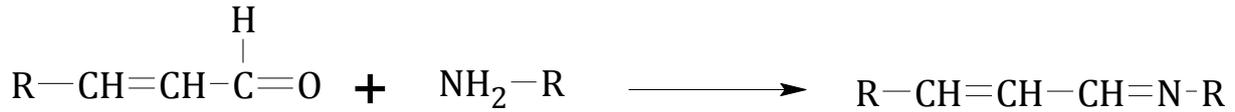
2- إرجاع زمرة الكربونيل لوحدها: باستعمال بورو هيدريد الصوديوم:



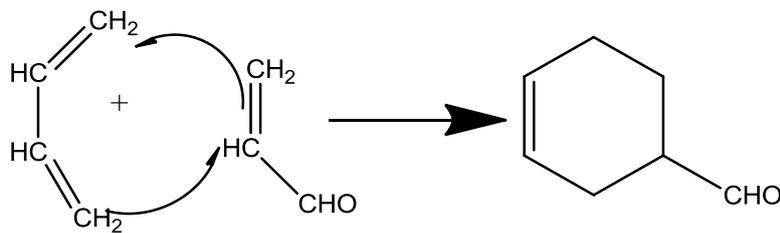
3- تفاعلات الزمرة الكربونيلية:



4- تفاعلات الرابطة المضاعفة:



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

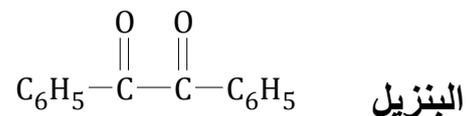
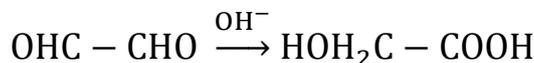


ثنائيات الكربونيل

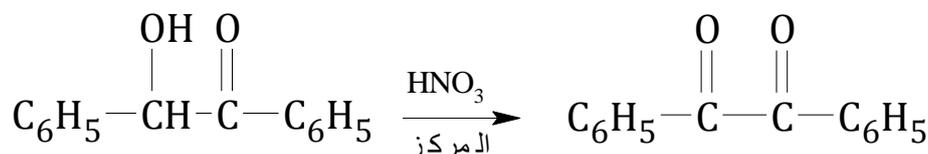
آ- ثنائيات الكربونيل ألفا

الغليوكسال

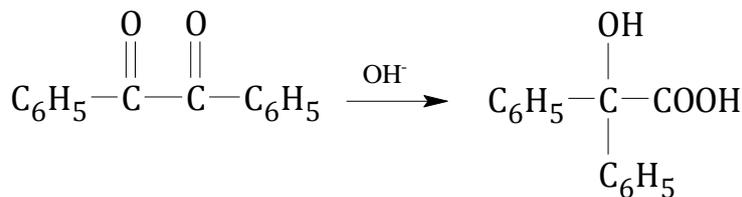
يعطي الغليوكسال $\text{OHC} - \text{CHO}$ في وسط قلوي (تفاعل كانيزارو) لعدم احتوائه على ذرات هيدروجين فعالة α مؤدياً إلى حمض غليكوليك، حيث تتأكسد إحدى الزمرتين الألدهيديتين وتُرجع الأخرى.



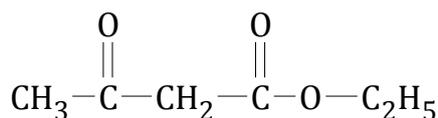
- تحضيره: بأكسدة البنزوين:



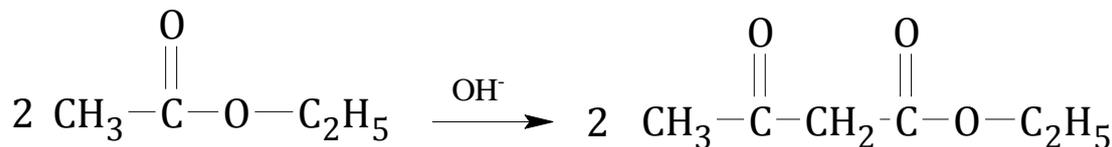
- أهم تفاعلات البنزيل إعادة الترتيب البنزيلية في وسط قلوي:



ب- ثنائيات الكربونيل بيتا



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

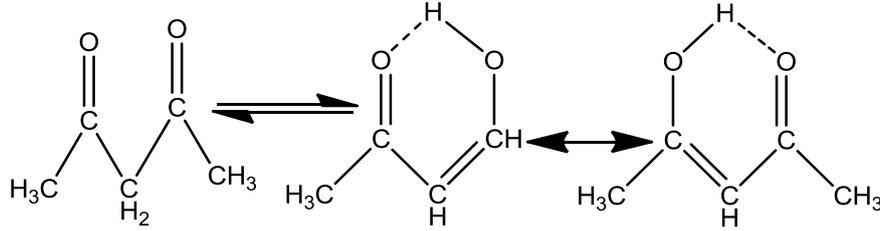


- ويشبه هذا التفاعل من حيث آليته التكاثف الألدولي.

الخواص الكيميائية

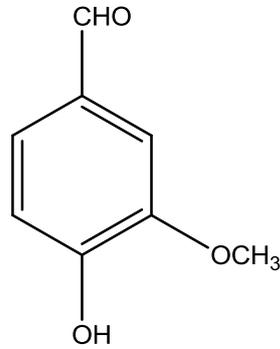
- التصاوغ النزوحى الكيتوني- الإينولي:

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

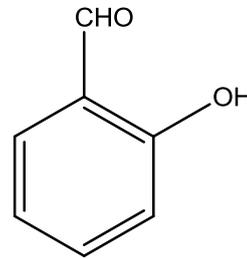


الألدهيدات الفينولية:

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



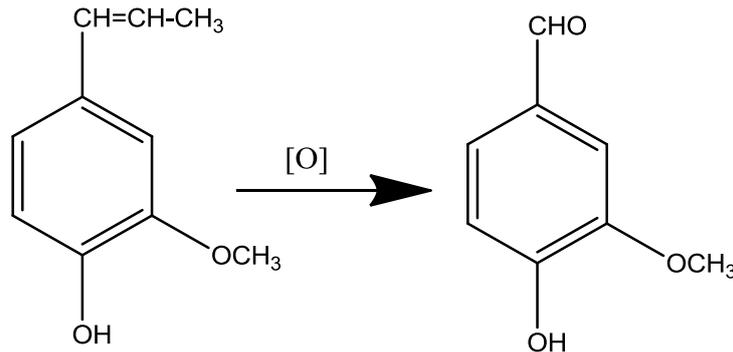
بارا- فانيلين



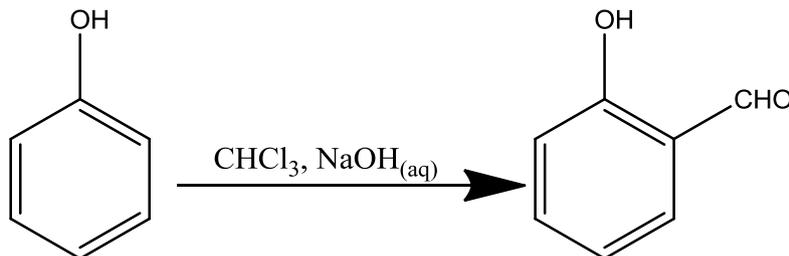
ألدهيد الصفصاف

تحضيرها:

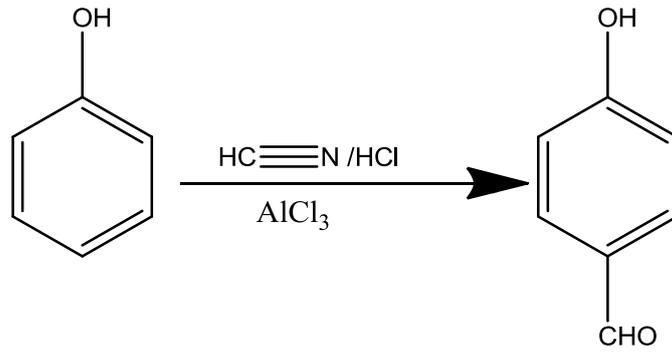
1- بأكسدة الفينولات: التي تحمل سلسلة كربونية غير مشبعة، وبهذه الطريقة يمكن تحضير بارا الفانيلين بدءاً من إيزوجينول:



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

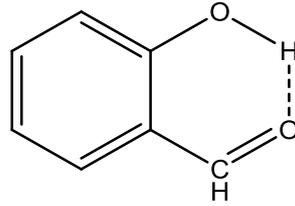


3- تفاعل غاتيرمان: يمكن إدخال الزمرة الألهيدية إلى الفينول بتأثير حمض سيان الماء وحمض كلور الماء بوجود أحد حموض لويس (مثل $AlCl_3$):

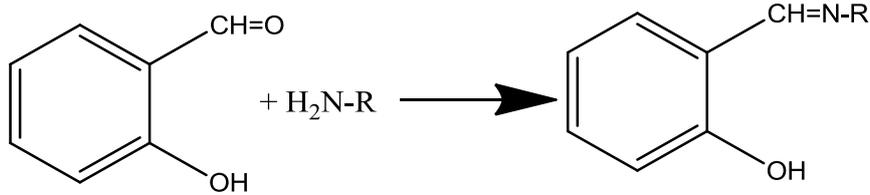


الخصائص الكيميائية

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

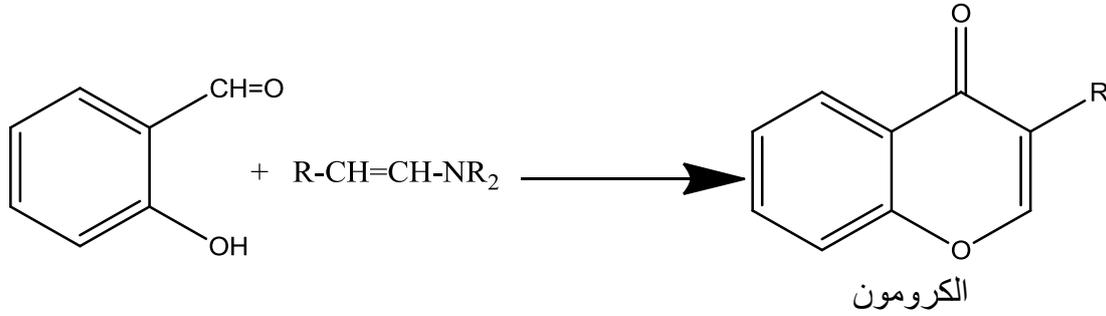


2- يتفاعل ألدهيد الصفصاف مع الأمين الأولي معطياً إيمين (أساس شيف)

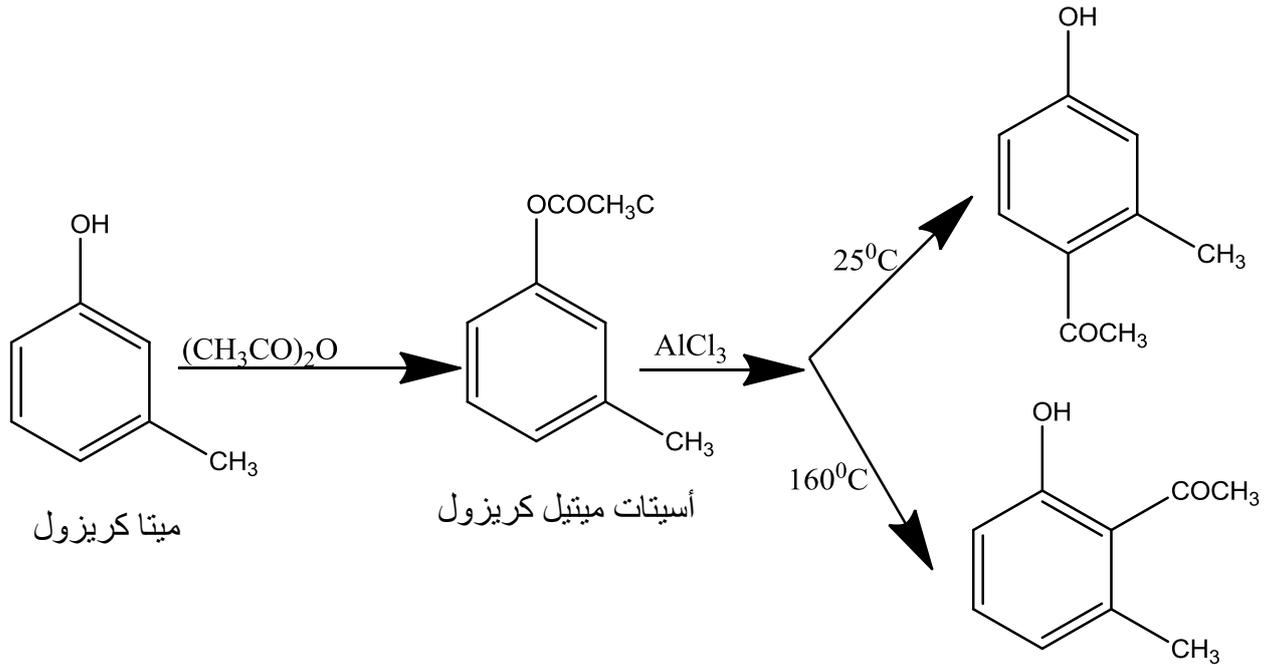


أساس شيف (إيمين)

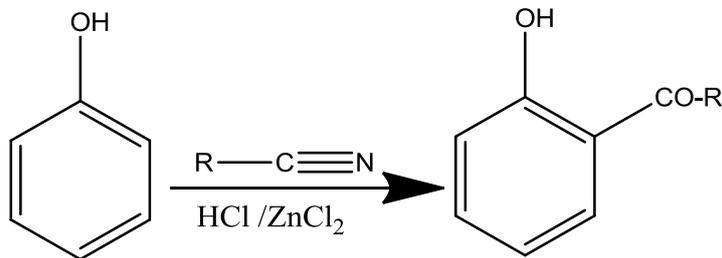
3- يتفاعل ألدهيد الصفصاف مع الاينامين معطياً نواة الكرومون الهامة في الصناعة الدوائية.



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



2- تفاعل هوش وهو يشبه آلية تفاعل غاتيرمان ويتم بتفاعل الفينول مع النتريلات $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ وحمض كلور الماء بوجود أحد حموض لويس.



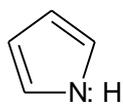
الفصل الحادي عشر

الحلقات غير المتجانسة العطرية

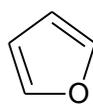
الحلقات غير المتجانسة الخماسية العطرية

البيروول والفوران والتيوفين:

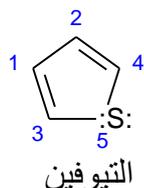
وهي حلقات غير متجانسة خماسية، تحتوي كل منها على ثلاثة أزواج من الإلكترونات π اثنان من هذه الأزواج يشكلان رابطتين π أما الزوج الثالث فهو زوج إلكتروني على الذرة غير المتجانسة. يحوي كل من الفوران والتيوفين زوجاً إلكترونياً ثانياً لا يشارك في السحابة الإلكترونية π هذا الزوج الإلكتروني يشغل المدار SP^2 وهو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



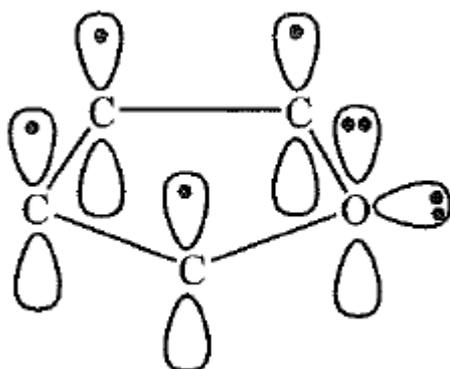
البيروول



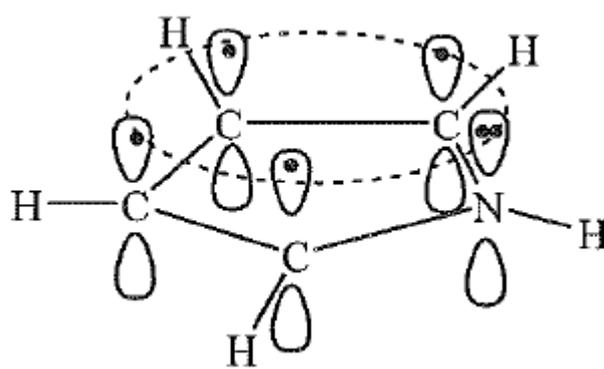
الفوران



التيوفين

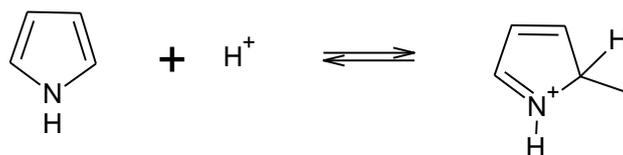


البنية المدارية الإلكترونية للفوران

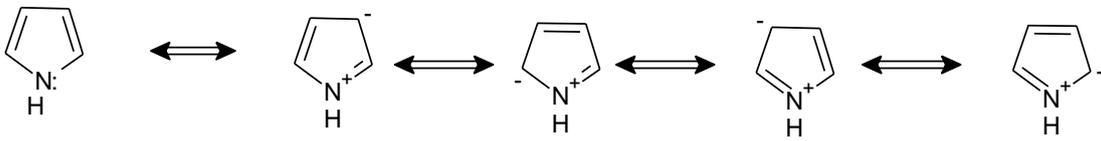


البنية المدارية الإلكترونية للبيروول

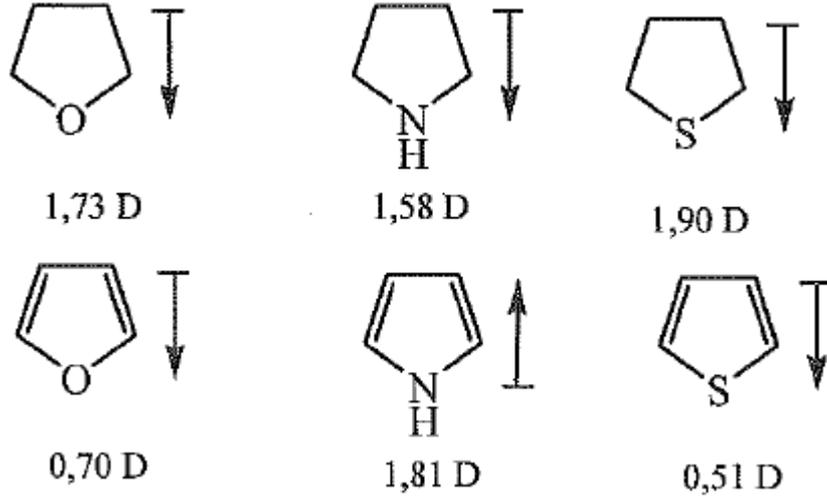
تُرقم الحلقات غير المتجانسة الخماسية العطرية بدءاً من الذرة غير المتجانسة التي تأخذ الرقم (1)، أما الموقع المجاور فيأخذ الرقم (2) أو α ، أما الموقع ما بعد المجاور فيأخذ الرقم (3) أو β . مما البيروول أساس ضعيف جداً، لأن الزوج الإلكتروني الحر عند ذرة الآزوت يشارك في السحابة الإلكترونية π . مما يضعف من قدرته على الارتباط ببروتون، تبلغ قيمة PK_a للحمض المرافق له 0.4 إن قيمة PK_a هذه توافق الحمض المرافق الذي تحدث فيه البرتنة. وغالباً ما يتم ذلك عند ذرات كربون الحلقة أكثر ما تحدث عند ذرة الآزوت.



يمكن التعبير عن الخاصية العطرية لهذه الحلقات غير المتجانسة باستعمال البنى الطينية التي تظهر بأن الزوج الإلكتروني عند الذرة غير المتجانسة يشارك بعدم التموضع حول ذرات الحلقة.



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



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

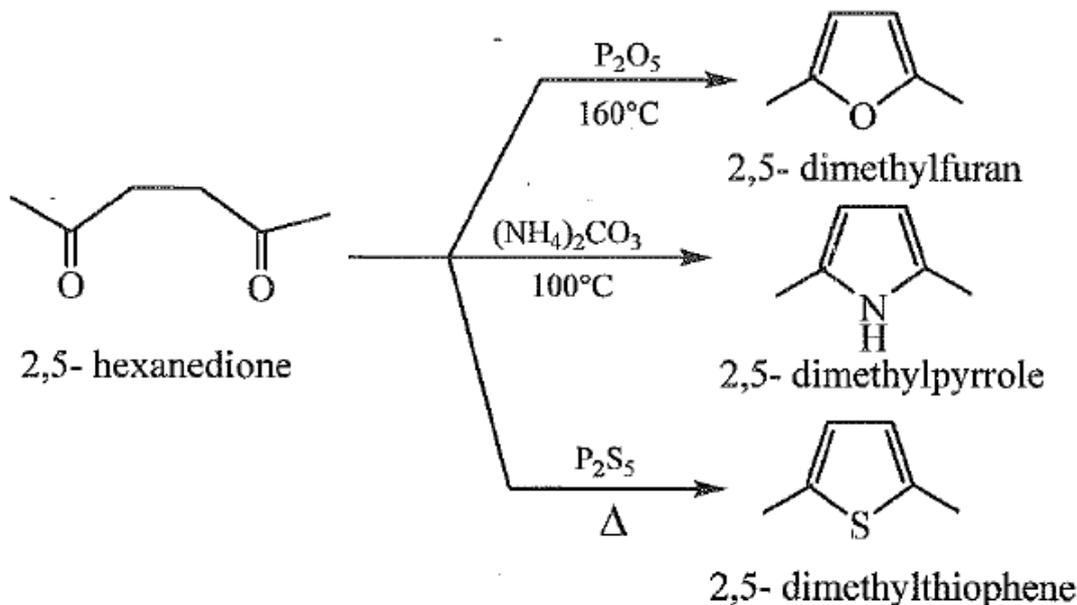
يمكن حساب طاقات الطنين للفوران والبيروول والتيوفين من تعيين حرارة احتراق هذه المركبات. وقد وجد أن طاقات ثبات هذه المركبات مرتفعة وإن كانت أقل بصورة محسوسة مما هي عليه في البنزن، و يتضمن الجدول الآتي طاقات الطنين لهذه المركبات:

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

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

البنزن < التيوفين < البيروول < الفوران

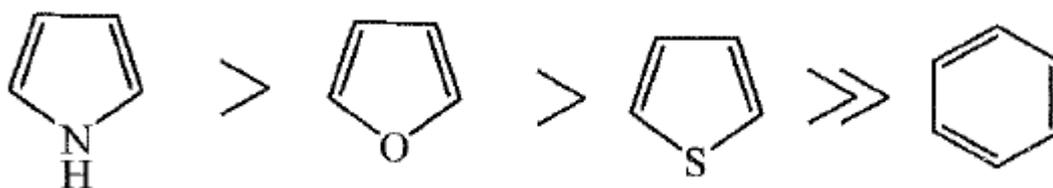
اصطناع الفورانات والبيرولات وفق اصطناع بال - كنور:



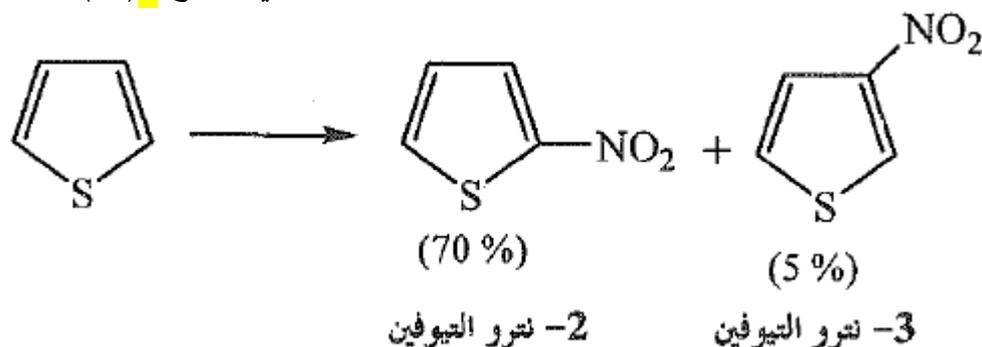
ووفق هذا الاصطناع يسخن مركب 4,1- ثنائي الكربونيل مع كاشف نازع للماء مثل P_2O_5 أو مع الأمونيا أو مع سلفيد لا عضوي فينتج الفوران أو البيروول أو التيوفين على الترتيب.

تفاعلاتها:

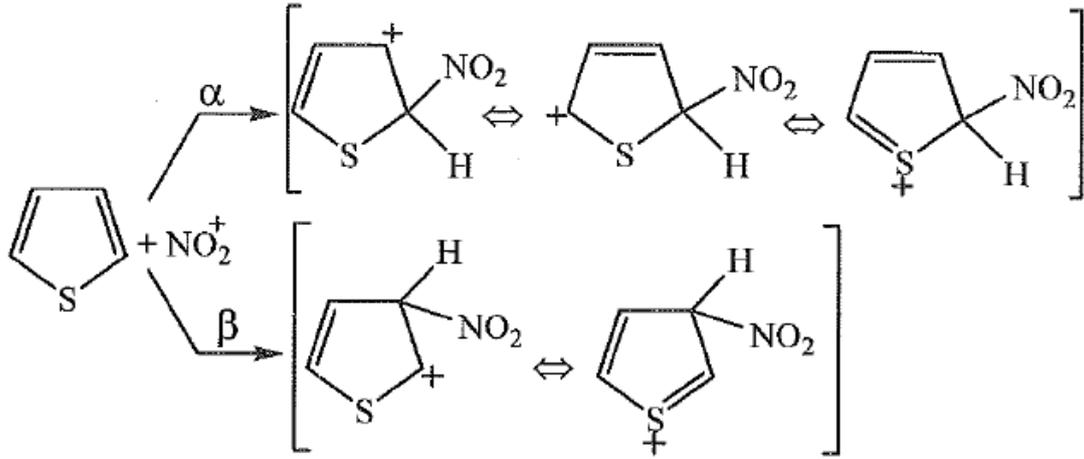
يخضع البيروول والتيوفين والفوران لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي، وجميع هذه الحلقات غير المتجانسة أكثر فعالية من البنزن، وترتب من حيث فعاليتها كما يلي:



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

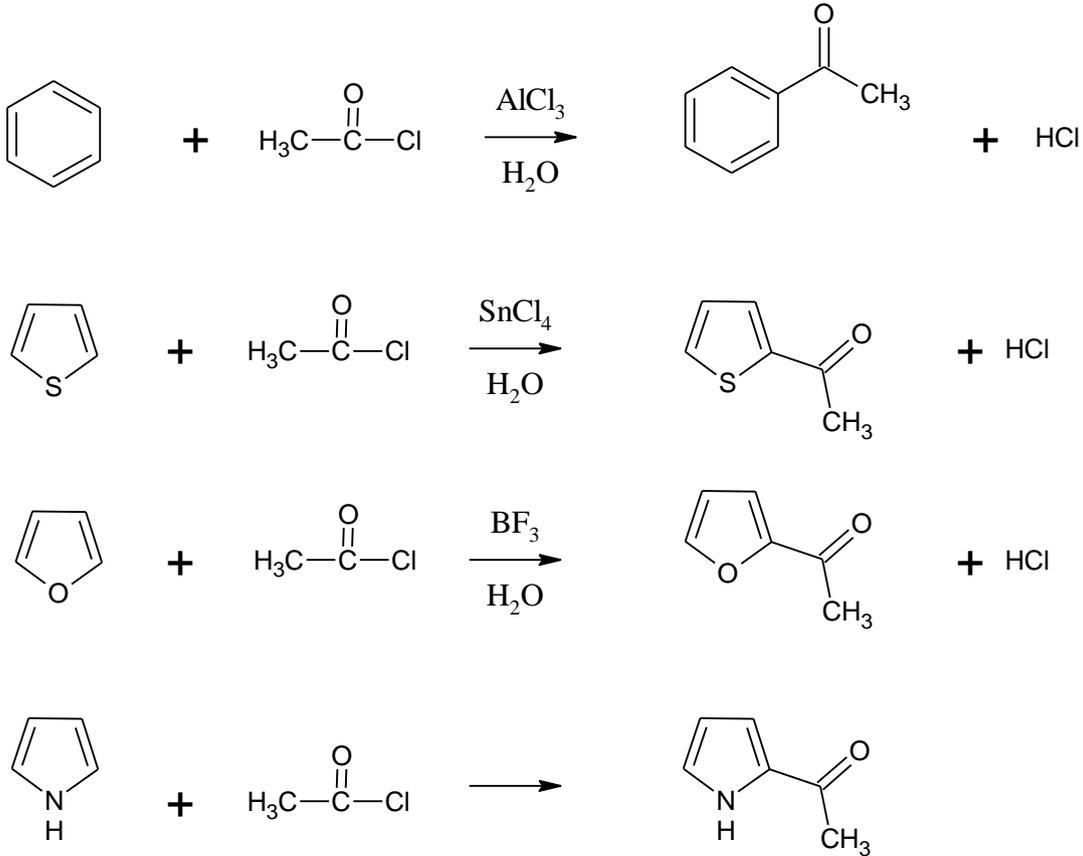


ويمكن فهم اتجاه الاستبدال هذا استناداً إلى آلية الاستبدال الالكتروفيلي العطري. تتحدد نسبة المتصاوغين β/α من مقارنة الطاقتين النسبيتين للحالتين الانتقاليتين المؤديتين إلى كلا المتصاوغين، ويمكن توضيح ذلك بالآلية الآتية:



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

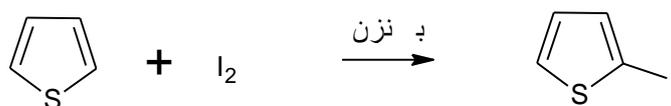
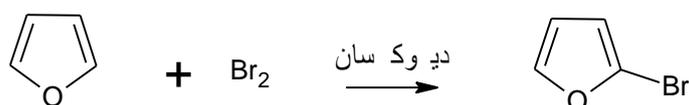
1- الأستلة:



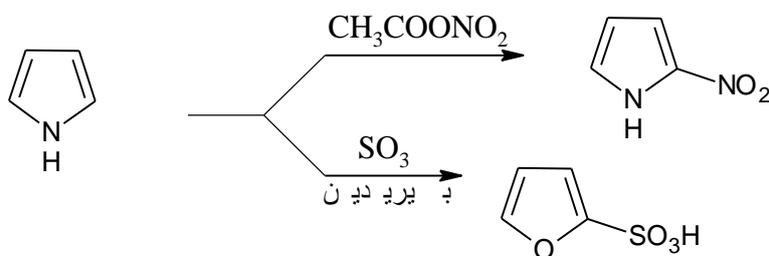
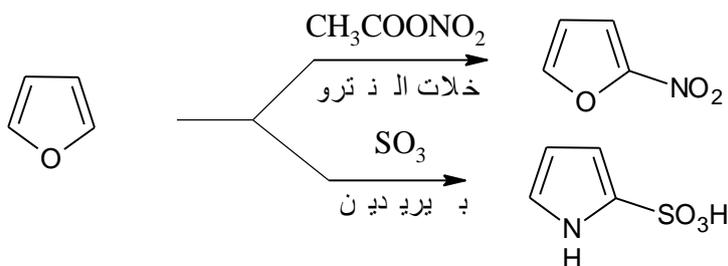
تظهر الفعاليات النسبية للحلقات غير المتجانسة الخماسية العطرية من خلال حمض لويس المستعملة في تفاعل الأستلة وفق فريدل - كرافتس.

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

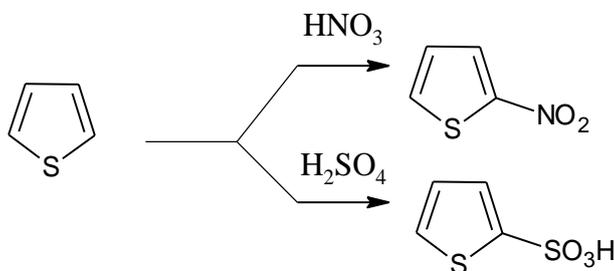
2- الهلجنة:



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

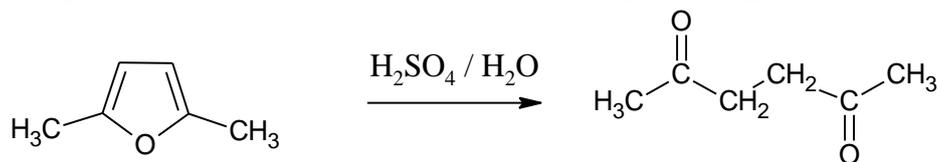


أما في حالة التيوفين الأقل فعالية فتحتاج النترجة والسلفنة إلى عوامل منترجة ومسلفنة أقوى

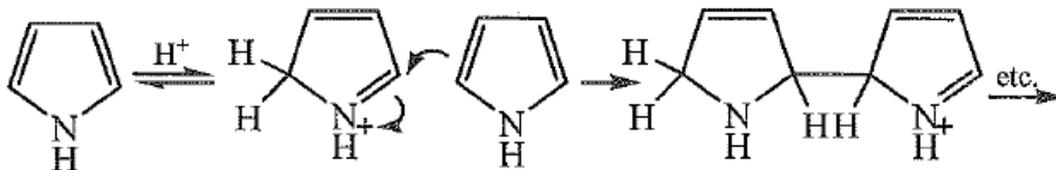


4- تفاعل الحلمهة في أوساط مائية:

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



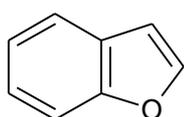
أما البيرولات فتنبلمه حتى في محاليل حمضية ممددة وفق الآلية الآتية



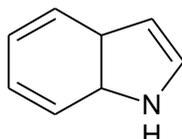
وأما التيوفينات فهي أكثر ثباتاً ولا تخضع لتفاعل الحلمهة.

الإندول والبنزوفوران والبنزوتيوفين:

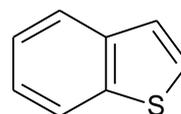
هذه الحلقات غير المتجانسة تتشكل من تكاثف الحلقات غير المتجانسة العطرية مع حلقة البنزن. وتعد هذه الحلقات عطرية لأنها حلقة ومستوية. ترقم هذه الحلقات بدءاً من الذرة غير المتجانسة الذي يعطيها أصغر رقم ممكن.



بنزوفوران

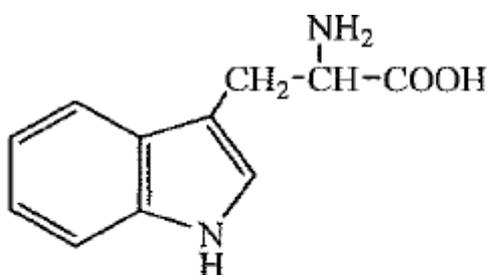


الإندول



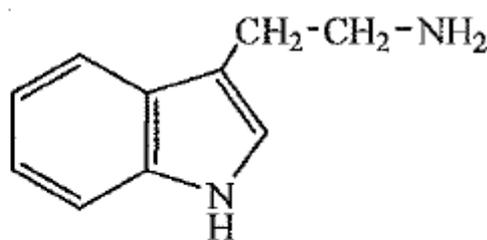
بنزوتيوفين

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



tryptophan

تريبتوفان



tryptamine

تريبتامين

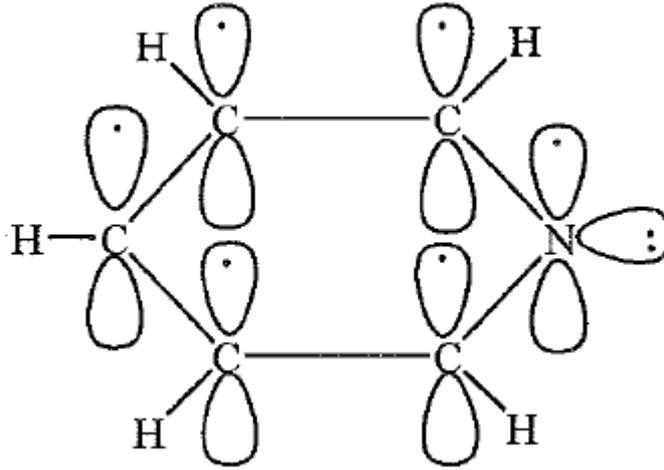
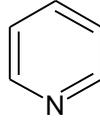
من وجهة النظر الكيميائية تقوم الحلقة البنزنية في هذه الحلقات على زيادة ثباتها وعلى زيادة ثباتها وعلى تغيير التوجيه

المفضل للاستبدال الكهروفيلي في الإندول من الموقع C₂ إلى الموقع C₃

الحلقات غير المتجانسة السداسية العطرية

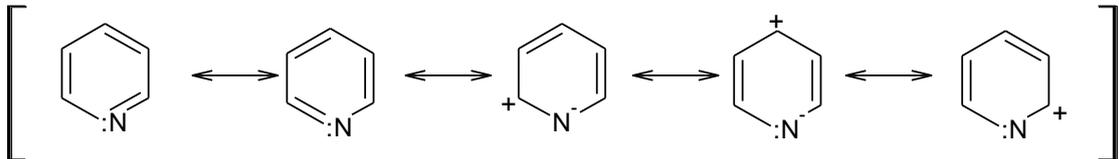
البيريدين:

يعد البيريدين قريباً للبنزن حلت فيه ذرة الآزوت محل إحدى زمر الحلقة CH، ويشغل الزوج الإلكتروني الحر عند ذرة الآزوت مداراً هجيناً SP^2 عمودياً على الجملة الإلكترونية π في الحلقة.



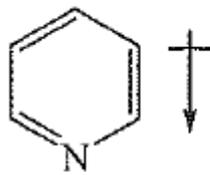
البنية المدارية للبيريدين

تبلغ قيمة PK_a للبيريدين 5,2 وتبلغ قيمة طاقة الطين له 33 Kcal/mole بينما تبلغ في البنزن 36 Kcal/mole. يتضح الثبات الطيني في البيريدين من صيغتي كيكوليه المتكافئتين والصيغ الثلاث المزدوجة الشحنة والتي تكون الشحنة السالبة فيها على ذرة الآزوت.

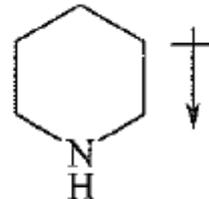


تظهر الصيغ الطينية أن الهجوم الإلكتروني على البيريدين يتم في الموضعين β (3 و 5)، بينما تكون المواضع 2 و 4 و α 6 هدفاً للهجوم الإلكتروني لأنها تحمل الشحنة الموجبة.

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



2,26 D



1,17 D

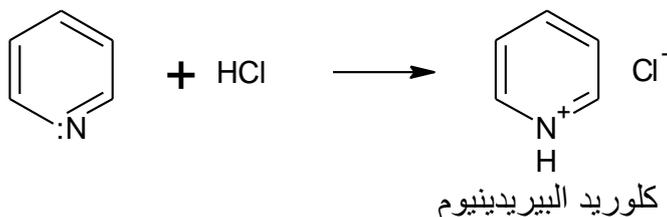
وتبين الصيغة الطينية للبيريدين وعزم ثنائية القطب فيه أن الحلقة ذات نقص الكتروني، وينعكس هذا على تفاعلات البيريدين.

تفاعلات البيريدين:

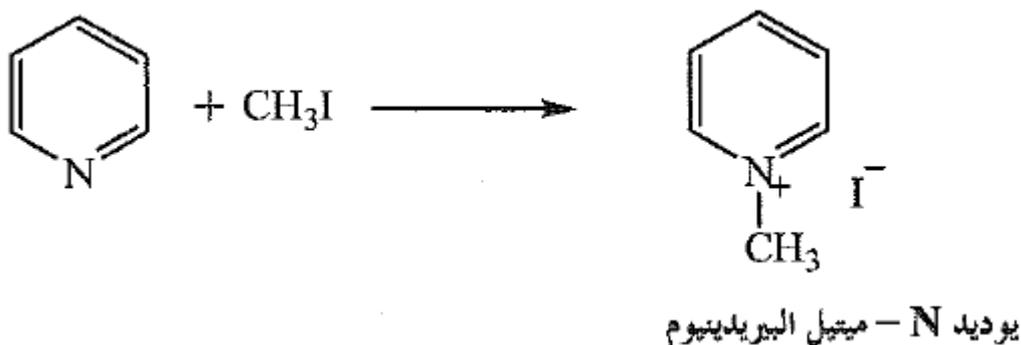
يمتاز الزوج الإلكتروني الحر عند الآزوت بخواص أساسية ونوكليوفيلية، إلا أن هذه الخواص تضعف نتيجة للتهجين

SP₂

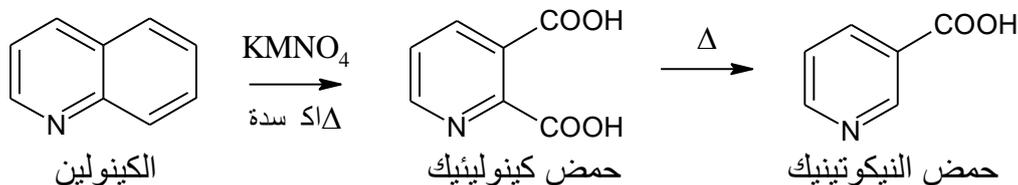
1- خاصته الأساسية: تشكيل الأملاح



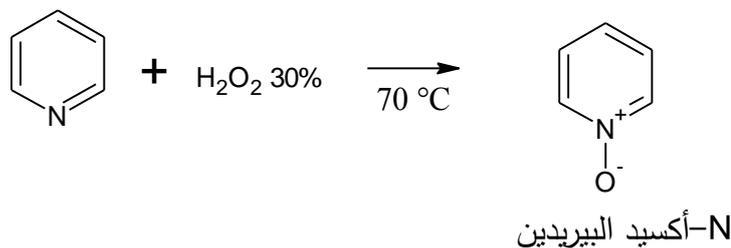
2- خاصته النيوكليوفيلية: يتأكل الآزوت بهاليدات الألكيل مؤدياً إلى تكوين أملاح N- ألكيل البيريدينوم:



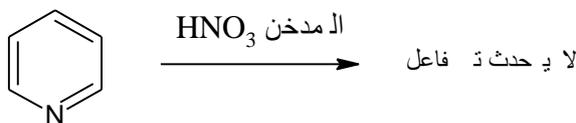
3- مقاومة الأكسدة: البيريدين مقاوم للأكسدة كما يظهر في المثال الآتي ويبدو فيه أن الحلقة البنزونية هي التي تتأكسد



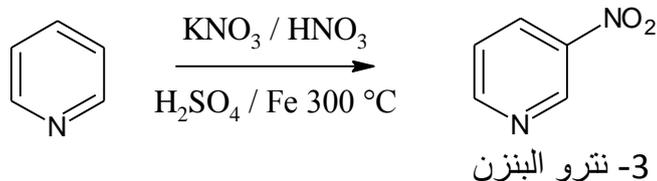
إلا أنه يمكن أكسدة البيريدين بالماء الأكسجيني 30% H₂O₂ وبوجود CH₃COOH عند الدرجة 70 C⁰ حيث يتشكل N- أكسيد البيريدين:



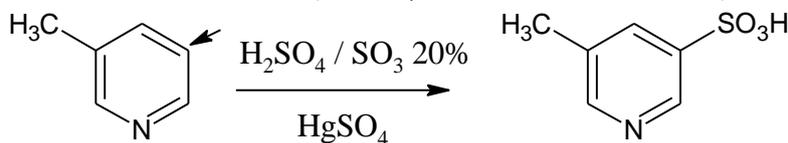
4- الاستبدال الإلكتروني: البيريدين مقاوم لتفاعلات الاستبدال الإلكتروني لأن حلقة فقيرة إلكترونياً بسبب السحب الإلكتروني لذرة الآزوت، فعند إجراء التفاعل في شروط حمضية فإن الآزوت يتبرتن أولاً ولا يحدث التفاعل



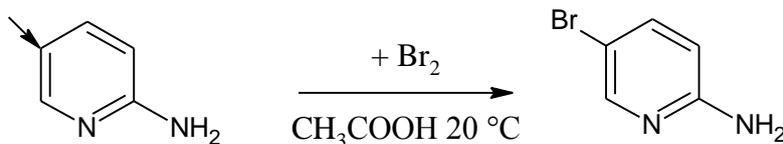
ويمكن تحقيق تفاعل الاستبدال الالكتروفيلي في شروط قاسية فقط كما في المثال الآتي.



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

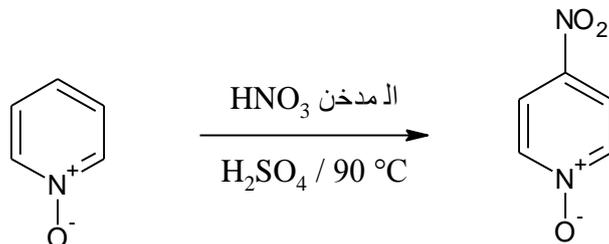


أما الزمرة الأمينية فإنها تتحكم في موقع الاستبدال الثاني (الموضع أورثو أو بارا بالنسبة إلى زمرة الأمينو)

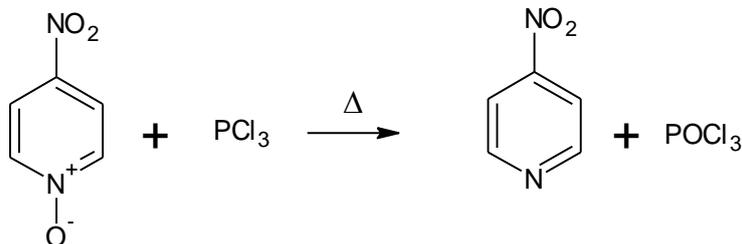


5- برومو -2- أمينو البيريدين

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



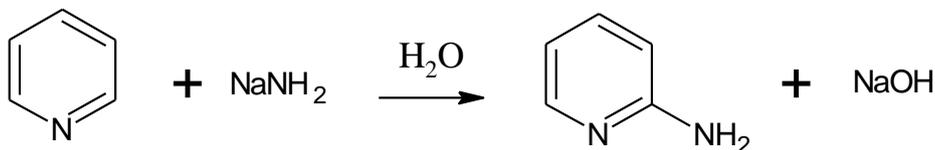
ويستعمل N-أكسيد البيريدين لاصطناع مشتقات البيريدين بتحويل البيريدين إلى N-أكسيد الذي يخضع للاستبدال الالكتروفيلي لاصطناع المشتق المطلوب ثم يزاح الأكسجين ب PCl_3



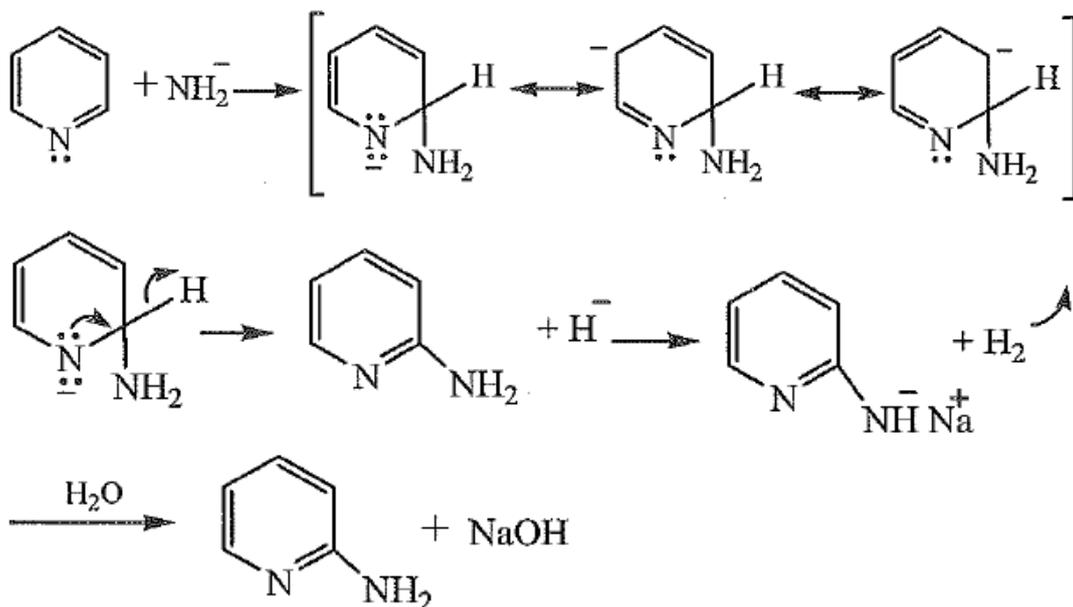
الاستبدال النوكليوفيلي:

يتضح النقص الالكتروني في حلقة البيريدين من استجابتها لتفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي والمثال الذي يوضح هذه الخاصية هو اصطناع أمينو البيريدينات بمعالجة البيريدين بأמיד معدن قلوي (NaNH_2) ويطلق على هذا التفاعل تفاعل (تشي تشي بابن)، ويحدث الهجوم النوكليوفيلي في البيريدين عند الموضعين C_2 و C_3 إلا إذا كانا مشغولين فيحدث عند C_4

وفيما يلي آلية هذا التفاعل:

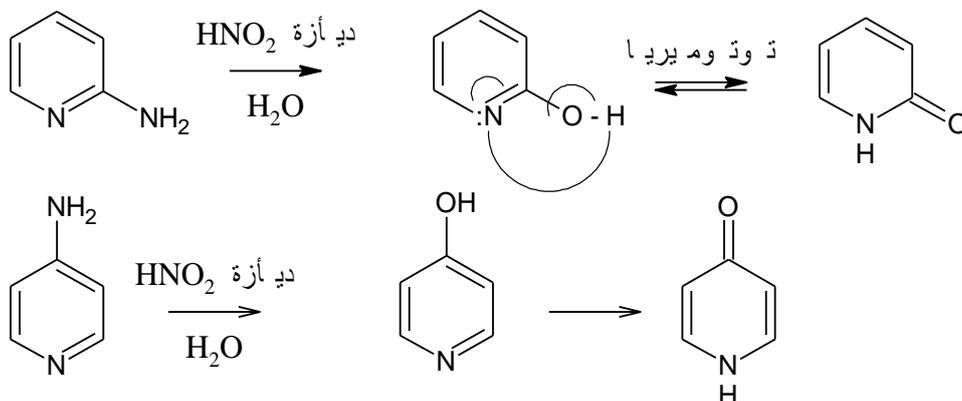


وفيما يلي آلية هذا التفاعل:

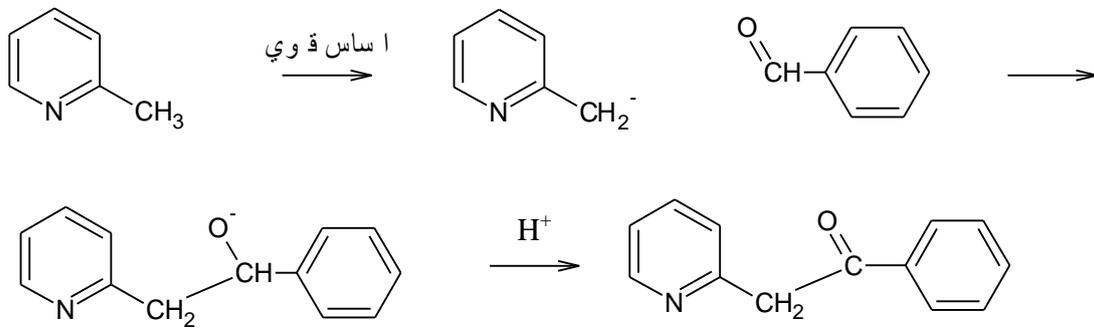


تؤدي ديازة 2,4 أمينو البيريدين إلى 2و4 هيدروكسي البيريدين الذي يمكنه أن يوجد على شكل كيتوني مثل α بيريدون أو غاما بيريدون.

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



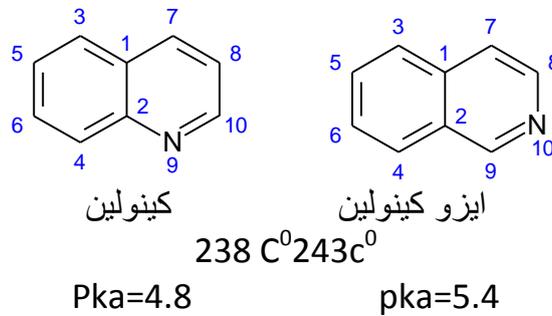
تُعزى الحموضة العالية في هذين الموضعين الفا وغاما إلى لا تموضع الشحنة السالبة في الأنيون الوسطي على ذرات الحلقة ولا سيما على ذرة الآزوت، وهكذا يمكن لـ 2- ميثيل البيريدين أن يتكاثف مع البنز ألدهيد معطياً الغول الموافق (يشبه التكاثف الألدولي).



الكينولين والآيزوكينولين:

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

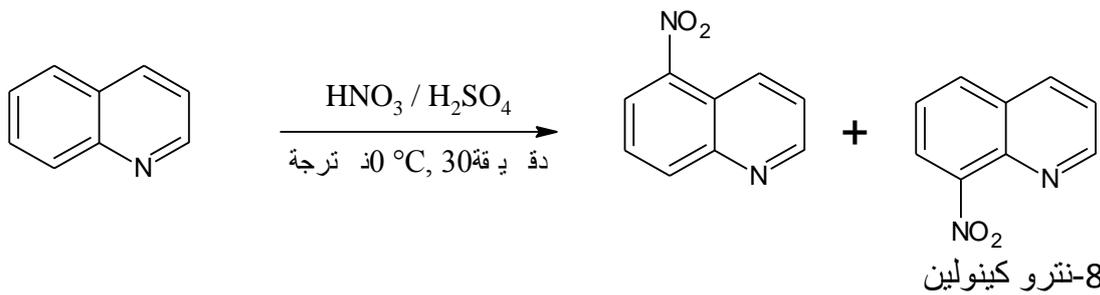
يدخل الهيكل الكينولي والهيكل الآيزوكينوليني في بنية الكثير من الألكالويدات (أشباه القلويدات) الواسعة الانتشار في المملكة النباتية، وتتشابه قيم pka لهما مع قيمة pka للبيريدين والتي تساوي (5,2) قيم pka لهذه المركبات هي قيم الحموض المرافقة لها



وترقم ذرات الحلقتين فيهما كما في النفثالين.

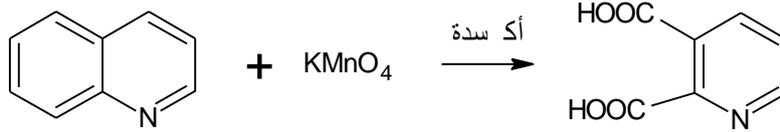
تفاعلاتها:

الكينولين والآيزوكينولين مركبات أكثر فعالية من البيريدين في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي، ففي التفاعلات التي تجري في محاليل حمضية قوية يحدث الهجوم الالكتروفيلي عند الحلقة العطرية في الموضعين C5 وC8

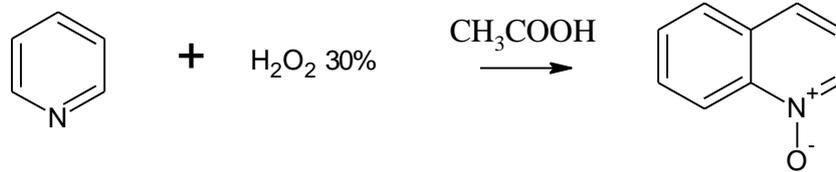


وتحدث النترجة في الآيزوكينولين أيضاً في الموضعين 5 و 8.

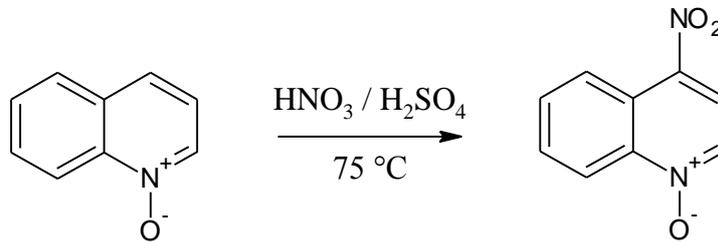
الأكسدة: الكينولين مقاوم للأكسدة إلا أنه يتأكسد بمؤكسد قوي مثل فوق منغنات البوتاسيوم معطياً حمض ثنائي الكربوكسيل حيث تتأكسد الحلقة البنزنية لأنها أكثر فعالية من الحلقة البيريدينية



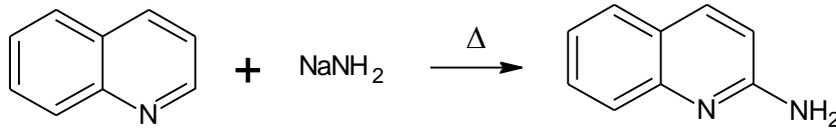
إلا أنه يمكن أكسدة الكينولين كما في البيريدين بالماء الأوكسجيني 30% H₂O₂ وبوجود CH₃COOH فيشكل N-أكسيد الكينولين



وكما في N-أكسيد البيريدين فإن N-أكسيد الكينولين ينتج بصورة رئيسية في الموضع C₄

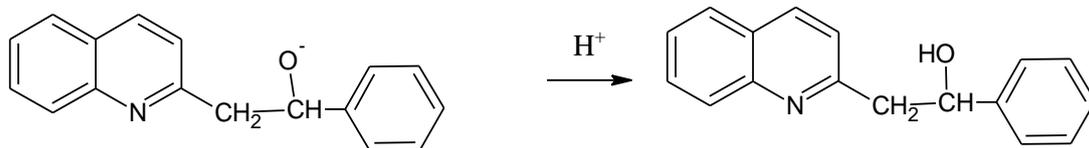
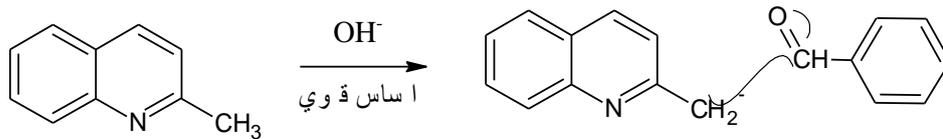


الاستبدال النوكليوفيلي (تفاعل تشي تشي باين):



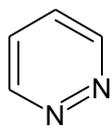
تكاثر 2 - 4 - ميتيل الكينولين مع الألهيدات:

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



الديازينات:

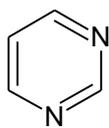
توجد ثلاثة أنواع رئيسة من الديازينات



بيرازدين

208C⁰

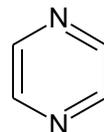
Pka=0.7



بيريميدين

134C⁰

pka=1.3

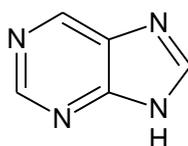


بيرازين

118C⁰

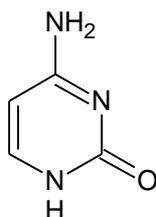
pka=2.3

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

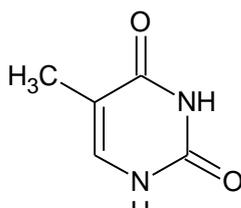


البورين

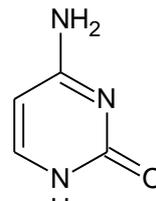
تتكون هذه الجمل الحلقية لا سيما البيريميدين في المنتجات الطبيعية، وتعود أهمية البيريميدينات مثل السيتوزين والثيمين واليوراسيل إلى أنها تدخل في بنية الحموض النووية شأنها في ذلك شأن مشتقات البورين مثل الأدينين والغوانين



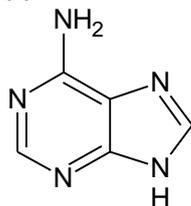
ستيوزين



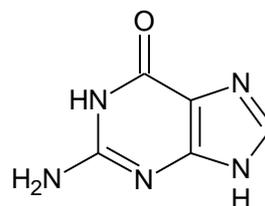
تيمين



يوراسيل

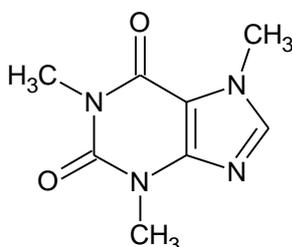


ادنين

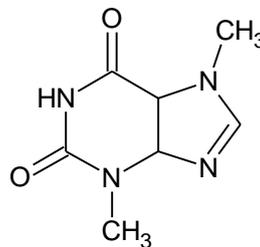


غوانين

تتكون نواة البورين في مركبات مثل الكافيين (في الشاي والبن) والثيوبرمين في حبوب الكاكاو



كافيين



ثيوبرومين

الفصل الخامس عشر

الملونات

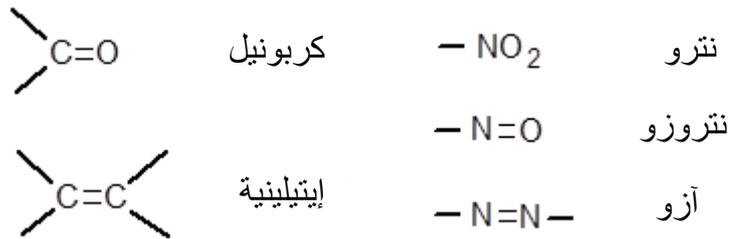
تعتمد معرفتنا للعالم الذي نعيش فيه على حواسنا وتعتبر حاسة البصر أكثرها تطوراً و تعقيداً .

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

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

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

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



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

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

الملونات الطبيعية والصناعية :

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

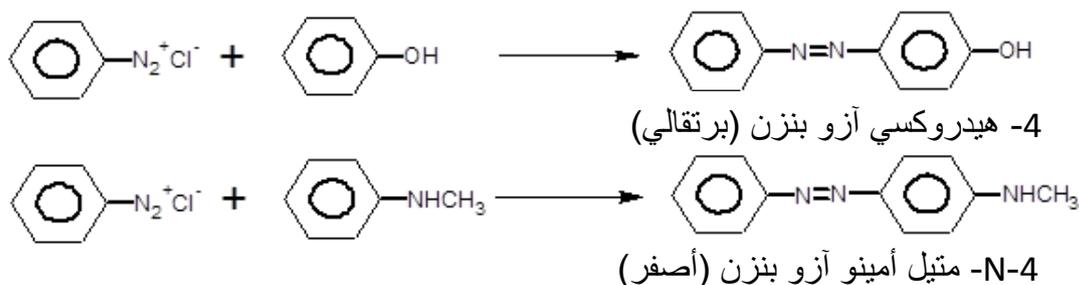
وقد تم تحضير عدة آلاف من الملونات ذات تراكيب مختلفة ولقد أعطيت لهذه المركبات تسميات تجارية نظراً لصعوبة تسميتها بالطرق المنتجة .

يستخدم في الوقت الحاضر نظمات لتصنيف الملوف الصناعية

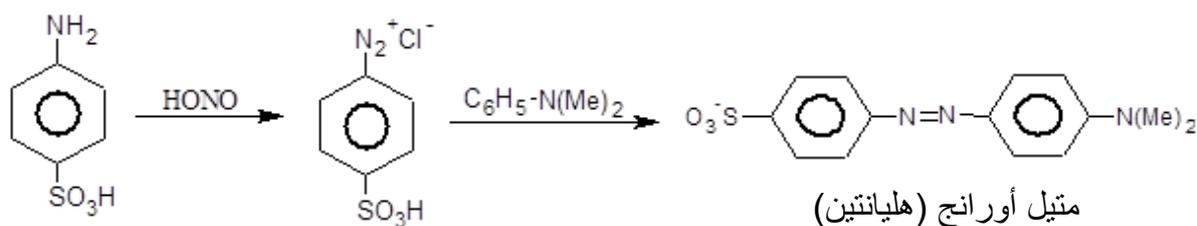
1- التصنيف الكيميائي للصبغ : مفيد لدراسة كيمياء الاصبغة

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

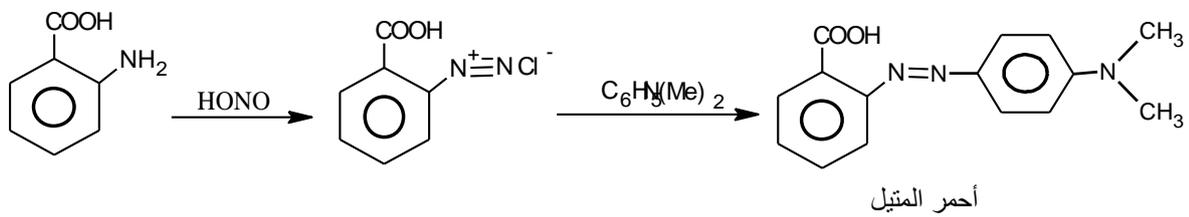
ملونات الأزو : وتشكل الملونات الأكثر أهمية وتنتج عن تفاعل الازدواج :



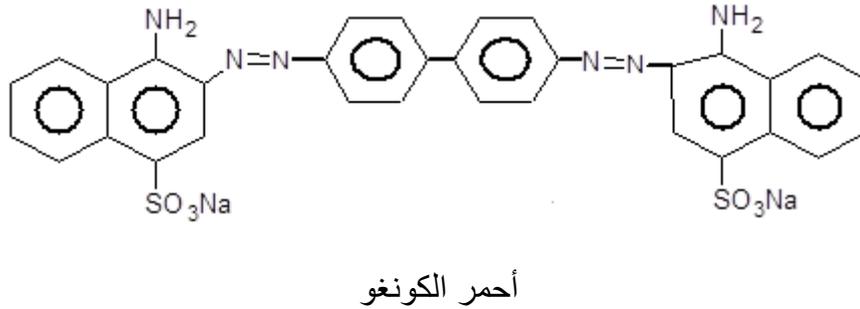
جميع مركبات الأزو ملونة، والكثير منها تستخدم كمشعرات في المعايرة (حمض - أساس)



ومن المشعرات المعروفة والمستخدمه في الكيمياء التحليلية (أحمر المتيل)

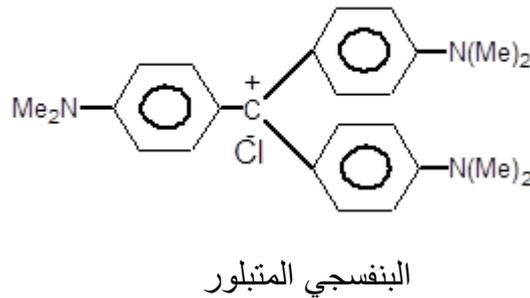


ومن المواد الملونة المعروفة أحمر الكونغو :



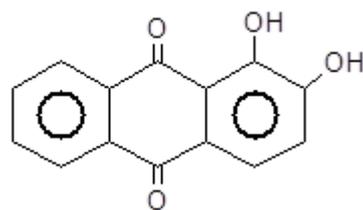
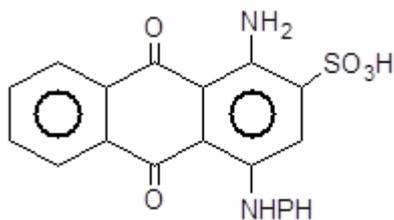
ملونات ثلاثي متيل المتان :

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



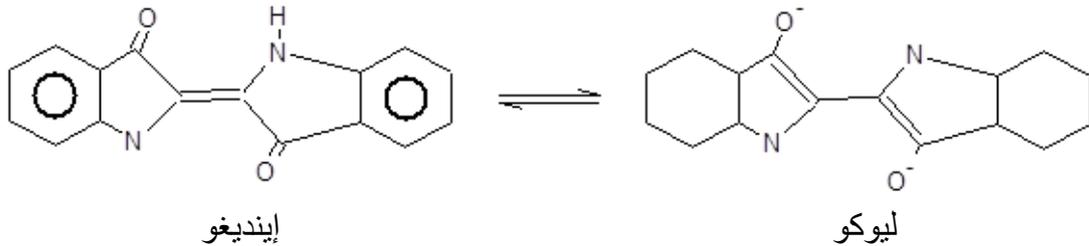
الملونات الكينونية :

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



ملونات انديكو (النيلة)

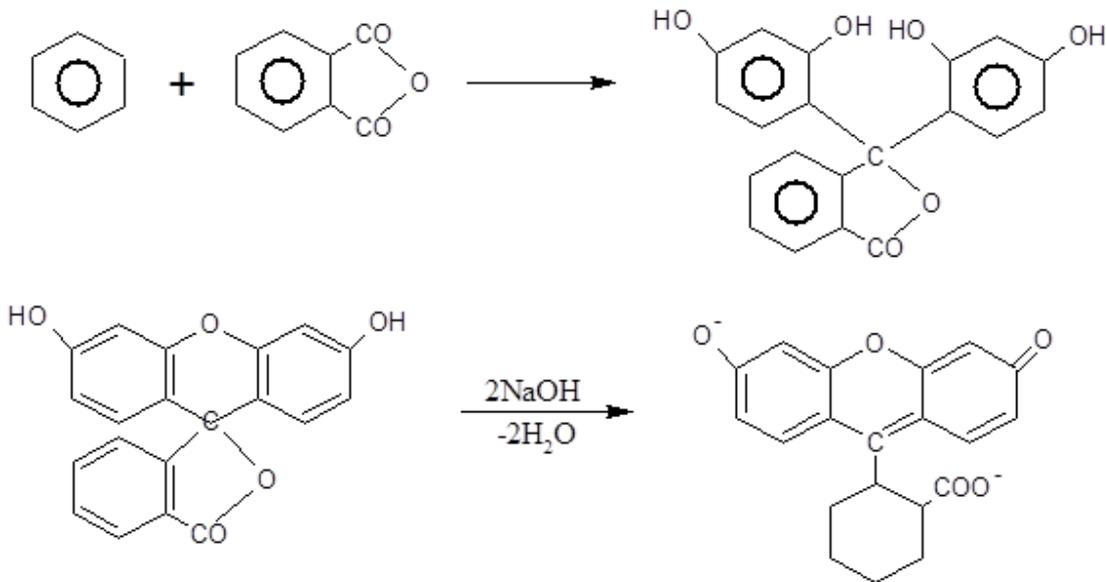
عرفت النيلة الزقاء من القدم ، حيث كانت تستخلص من نبات النيلة . وكانت تنتج في بلاد المشرق وافريقيا وكانت تصدر الى أوروبا سعى الكيميائيون لمعرفة بنية النيلة واستطاع باير اماطة اللثام عن بنية النيلة ، وهي عبارة عن مركب أزرق غير ذواب عرفه القدماء وإذا ترك معلق الأنديغو مع مواد أخرى فإنه يتخمر خلال عدة أيام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



الملونات التي تحتوي على حلقة غير متجانسة:

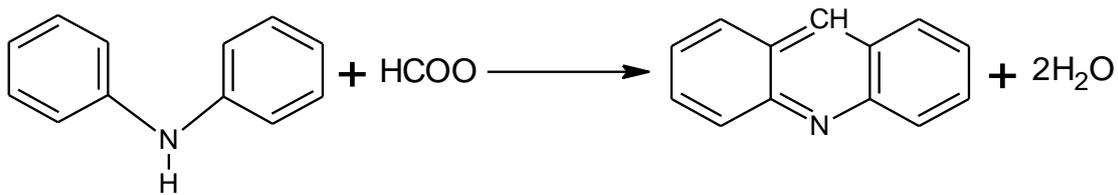
كما هو الحال مع الفلوروسئين

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

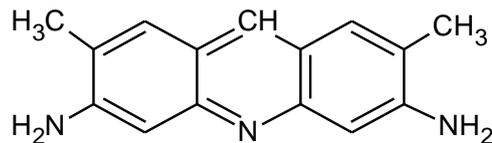


الملونات الاكريدينية :

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

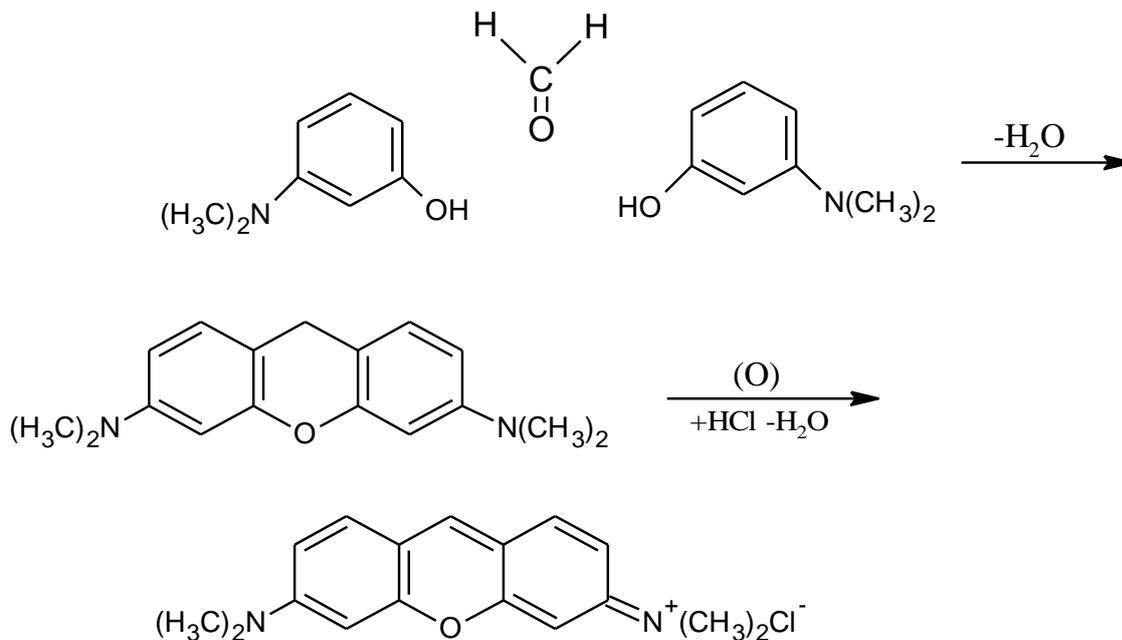


برتقالي الاكريددين :



الملونات الكزانتية :

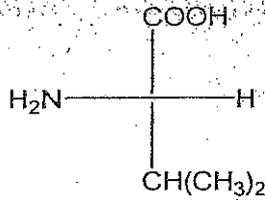
- البيرونيين: يتشكل من تكاثف ميتا-دي مثيل أمينو الفنول مع المتانال يتبع ذلك نزع جزيء ماء ويتشكل ايتير حلقي تحت تأثير حمض الكبريت ويتأكسد المركب في وسط حمضي الى ملح يعرف صبغ البيرونيين .



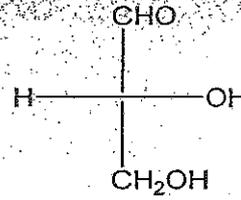
١٨- التماكب الضوئي:

١. التشكيل النسبي D, L:

إذا وقعت الزمرة OH في السكريات أو الزمرة NH₂ في الحموض الأمينية على يمين السلسلة الكربونية فالتشكيل هو D أما إذا وقعت على يسارها فالتشكيل هو L



L- فالين (حمض أميني)



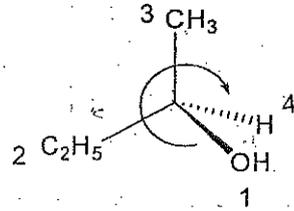
D- غليس الدهيد

٢. التشكيل المطلق R, S:

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

مثال:

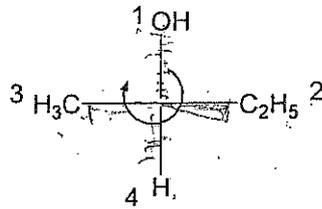
الدوران باتجاه عقارب الساعة والتشكيل R.



ويمكن لتحاشي الصيغ الفراغية استعمال مساقط فيشر المستوية، حيث اصطلح فيشر أن الروابط الشاقولية تكون

متجهة نحو الخلف أما

الروابط الأفقية فتكون متجهة إلى الأمام.



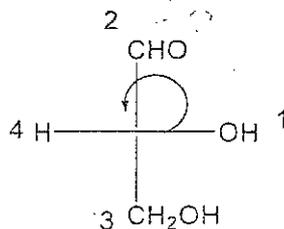
التشكيل هو R

القاعدة العكسية: إذا كان المتبادل الأدنى من حيث الأفضلية أفقياً (أمام المستوي) فإن

التشكيل يكون معاكساً للتشكيل

المعين وفق اتجاه عقارب

الساعة أو عكسه.



التشكيل ليس S بل هو R.