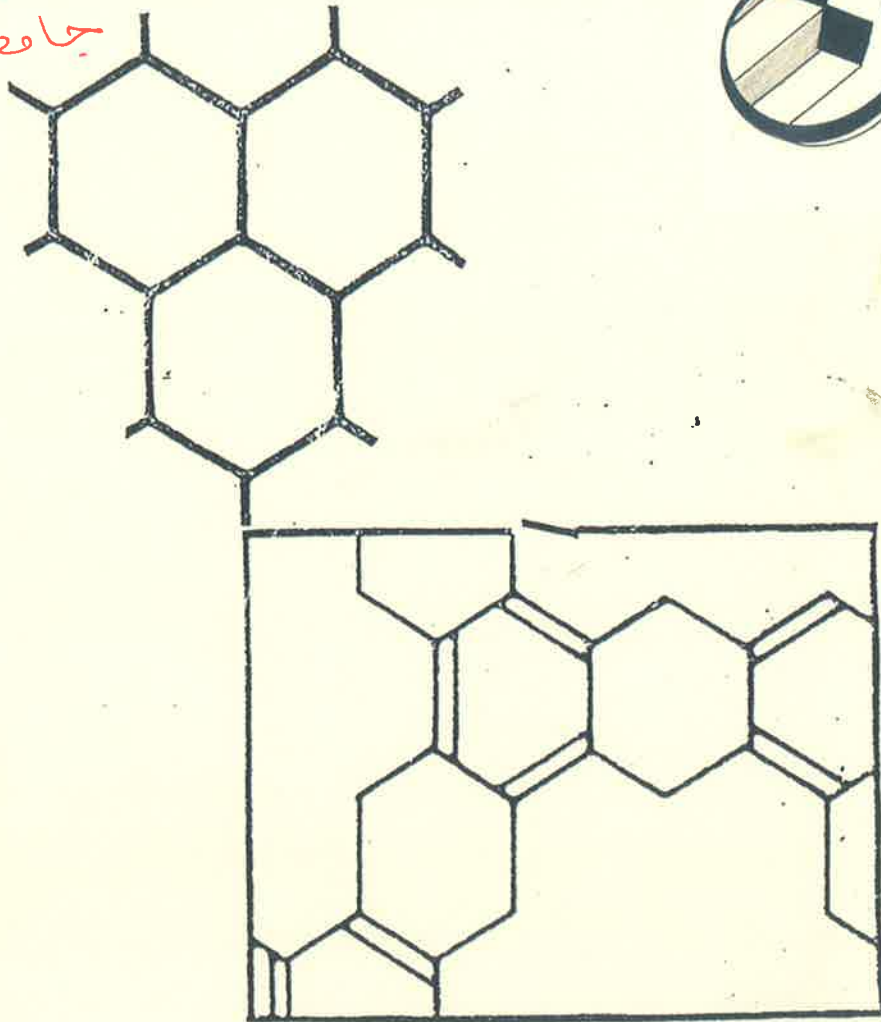
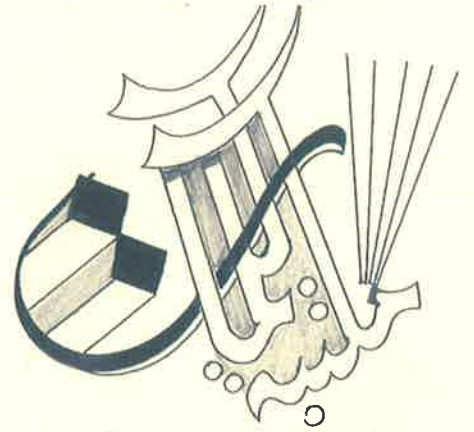


الكيمياء العضوية المتقدمة

تم تحويل هذا الكتاب
من ورقي الى pdf
من قبل ساجد السويدي
جامعة ساهاجر



الدكتور ذنون محمد عزيز

الدكتور حسين فاضل شريب

الدكتور محمد عبد الرحمن الطياح

ليور فهد علي حسين

ليور عادل سعيد وصفي

ليور عادل علي عثمان

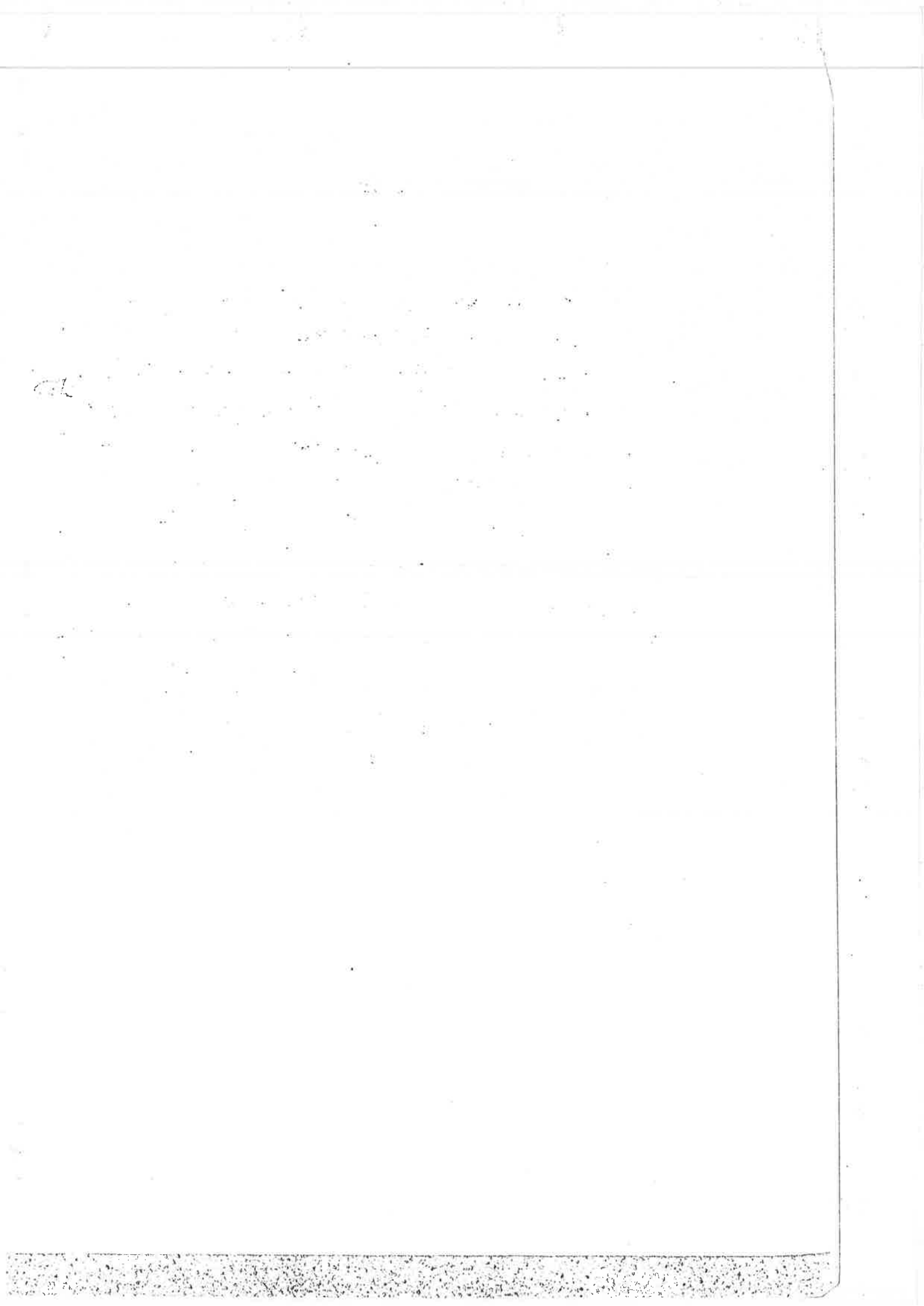
المقدمة

تمشياً مع سياسة الجامعة في تعريب العلوم تم تأليف هذا الكتاب في الكيمياء العضوية المتقدمة للصفوف الثالثة - لكليات العلوم في القطر . يضم الكتاب ثلاثة مواضيع مهمة جداً ويقع في تسعة عشر فصلاً . أهم هذه المواضيع هو الكيمياء المتكسمة (الفراغية) التي تهتم بالعلاقة بين البناء الجزيئي لليادة في ابعادها الثلاثة . ان دراسة هذه العلاقة اوضحت الكثير من ميكانيكيات التفاعلات الكيمياءوية مما زاد في فهمنا لها . وتناول الموضوع الثاني دراسة المركبات غير متجانسة الخلفات بكثير من التفصيل مع تفسير كثير من التفاعلات المهمة بالاستناد الى التأثيرات الالكترونية والوزنانية . واهيراً دراسة المركبات الحلقية المشبعة وايضاح كثير من تفاعلاتها اعتماداً على اشكالها الهندسية ووضعياتها التي يمكن ان تأخذها في حالتها المستقرة او اثناء التفاعل الكيمياءوي .

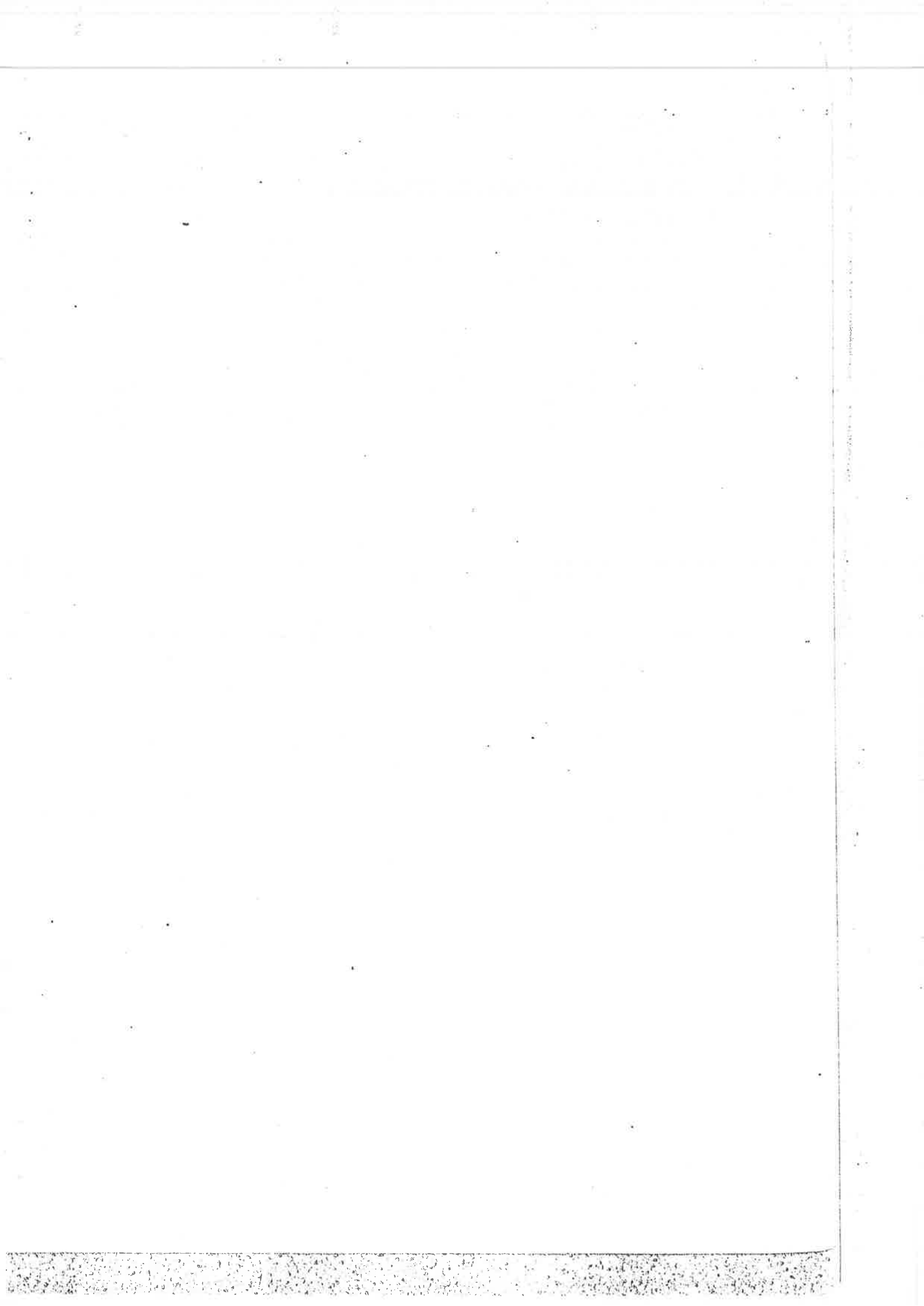
واخيراً نضع كتابنا هذا بين ايدي ابنائنا الطلبة وزملائنا الافاضل راجين ان يستفيدوا منه ويوافقونا بنقدهم البناء الذي يمكن ان يساعد في تحسين الكتاب .

والله ولي التوفيق

المؤلفون



ISIS well victory



الفصل الاول

الكيمياء الفراغية او المجسمة

Stereochemistry

الكيمياء الفراغية ناحية من نواحي الكيمياء العضوية تهتم بالعلاقة بين البناء الجزيئي للمادة في ابعادها الثلاث وخواصها . تعرف المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف في ترتيب الذرات في الفراغ بالاشباه الجزيئية الفراغية . Stereoisomers

ويحدث ان نجد اشباها فراغية لا يمكن التمييز بينها بسبب تماثلها في خواصها الفيزيائية الا اذا امتعنا بجهاز خاص وبنوع معين من الضوء . فحامض اللاكتيك الذي عزله شوبل سنة 1780 من اللبن الحامض ، وحامض اللاكتيك الذي عزله برزيليموس سنة 1808 من النسيج العضلي منائلان في خواصهما الفيزيائية . فصيفتهما الجزيئية واحدة $C_3H_5O_3$ وصيغتهما البنائيتان متشابهتان من حيث عدد ونوع الاواصر فيها . ينصهر كل من حامض اللاكتيك اللبني (D - lactic acid) وحامض اللاكتيك العضلي (L - Lactic acid) في 52.8°C . ولكن عند خلط كميات متساوية منهما ، تصبح نقطة انصهار المادة الناتجة (الخليط) 16.8°C وليست 52.8°C . فهل الحامضان صورتان لمادة واحدة ام مركبان مختلفان ؟

وبكثنا الآن ان نبرهن على ان الحامضين مركبان مختلفان رغم تشابههما في خواصهما الفيزيائية . اذا قسم نموذج لمادة متجانسة نقية الى جزئين ، فان نقطة انصهار الجزئين تبقى واحدة ومساوية لنقطة انصهار النموذج قبل تقسيمه . وعند خلط الجزئين لا يحدث تغير في نقطة الانصهار . ولكن عند خلط مركبين مختلفين ، سواء كانت لهما نفس نقطة الانصهار ، ام لا ، فان نقطة انصهار المزيج ستختلف عن نقطة انصهار اي منهما . واضح اذن ان حامض اللاكتيك اللبني وحامض اللاكتيك العضلي اللذين لهما نفس نقطة الانصهار ، ولزيجهما نقطة انصهار

مختلفة ، يجب ان يكونا مركبين مختلفين . ويمكن البرهنة على انهما مركبان مختلفان
بصحة ان الانسان قادر على هضم حامض اللاكتيك العضلي (L - Lactic) وغير قادر
على هضم حامض اللاكتيك اللبني (D. Lactic acid) ولذلك يطرح الى الخارج .

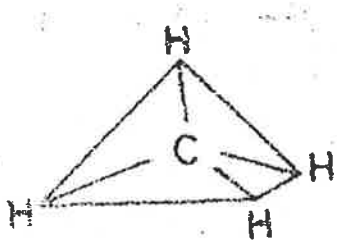
ان الاشباه الفراغية من هذا النوع تقدم لنا واسطة لدراسة ميكانيكيات
التفاعلات . وغالباً ما نختار لمثل هذه الدراسة شيئاً فراغياً واحداً ليس بسبب
اختلافه في كيميائه الفراغية عن المركبات الاعتيادية فحسب ، بل لأنه يستطیع ان
يكشف لنا ما تخفيه المركبات الاعتيادية .

وبالرغم من التشابه بين فردي زوج من الاشباه الفراغية ، فإنه يمكن
الانتفاع بواحد منها فقط كغذاء او كمضاد للحياة او كمنبه للقلب ، وعدم
الاستفادة من الشبه الآخر .

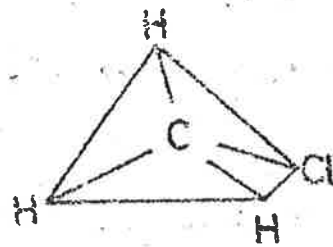
سنحاول في هذا الفصل ان نتعلم كيف تتباين بوجود الاشباه الفراغية التي
ندعوها « اندادا بصرية » enantiomers والتي ندعوها « اندادا بصرية »
Diastereomers وكيف تمثل تركيبها ونقارن خواصها .

ترتيب الهرم الرباعي لذرة الكاربون

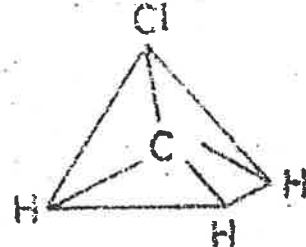
عند احلال ذرة كلور محل احدى ذرات هيدروجين الميثان ، يتكون شبه
جزئي واحد فقط هو الكلوروميثان CH_3Cl مما يدل على ان ذرات الهيدروجين
الاربع في الميثان متكافئة من حيث الموقع ، وان احلال اية منها بذرة او بمجموعة
اخرى يؤدي الى حصول ناتج معروض واحد فقط . وخير ترتيب لذرة الكاربون
يعطى هذا التكافؤ في الموقع لذرات الهيدروجين الاربع في الميثان هو ترتيب الهرم
الرباعي . ولنتأكد من ان ترتيب الهرم الرباعي لذرة الكاربون قادر على اعطاء مشتق
واحد CH_2Cl_2 عند ازاحة احدى ذرات هيدروجين الميثان بـ Y يمكن استعمال
الموديلات الجزئية . فبعمل موديل لكل من التركيبين 1 ، 2 للكلوروميثان نجد
ان الموديلين يتطابقان (بعد دوران التركيب 1 بزاوية 90° في مستوى الورقة) ولذلك
فالتكيبان 1 ، 2 يمثلان جزئين مختلفين متكافئين لنفس المركب .



ترتيب الهيدروجين الرباعي
الميثان



II كلوروميثان I

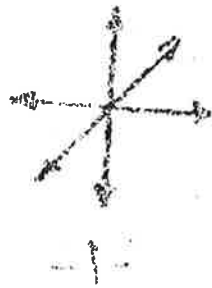


الفعالية البصرية

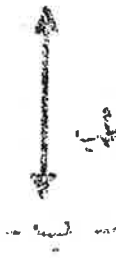
Optical activity

الضوء الاعتيادي ظاهرة موجية تحدث ذبذباته بصورة عمودية على اتجاه سيره . فهناك عدد غير محدود من المستويات المارة خلال مسار الضوء . والشاؤم الاعتيادي يتذبذب في كل هذه المستويات . فإذا نظرنا مباشرة في حزمة ضوئية انضغ لنا ان ذبذباتها تحدث كلها عمودية على الخط الواسل بين عين الناظر ومستوى الورقة .

ضوء اعتيادي



ضوء مستقطب



الشكل (1)

أما الضوء المستقطب Plane - plane - Polarized light فهو تحدث ذبذباته في مستوى

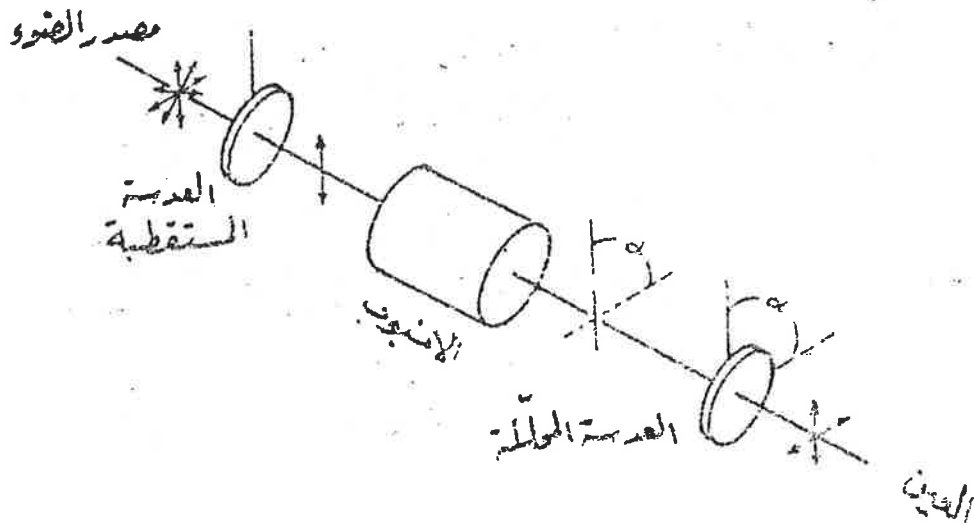
واحد من هذه المستويات . ويمكن الحصول على الضوء المستقطب بامرار الضوء الاعتيادي خلال عدسة مرتبة بحيث تشكل منشور نيكول .

اما المادة الفعالة بصرياً فهي المادة التي تدبر مستوى الضوء المستقطب اي عندما يمر الضوء المستقطب في مادة فعالة بصرياً فانه يخرج منها متذبذباً في مستوى يميل عن المستوى العمودي . ويمكن كشف وقياس دوران الضوء المستقطب او الفعالية البصرية بواسطة المقطاب .

المقطاب Polarimeter

يتألف المقطاب من مصدر للضوء وعدستين بينهما انبوب لوضع المادة المراد فحص فعاليتها البصرية ، مرتبة بحيث يمر الضوء خلال العدسة الاولى (العدسة المستقطبة) ثم بالعدسة المحللة حتى يصل العين . فاذا كان الانبوب خالياً ، تصل العين اكبر كمية من الضوء عندما تكون العدستان مرتبتين بحيث يمر الضوء في نفس المستوى . فاذا ادنا العدسة القريبة من العين يبدأ الضوء بالخفوت ويصل حداً اذني عندما تكون العدستان عموديتين على وضعهما السابق . دعنا الآن ننظم العدستين بحيث تمر اقصى كمية من الضوء ونضع المادة المراد فحصها داخل الانبوب) . فاذا لم يتغير مستوى الاستقطاب ، يمر كذلك الحد الاقصى من الضوء ويقال ان المادة غير فعالة بصرياً . اما اذا ادارت المادة مستوى الضوء المستقطب وجب تدوير العدسة العينية بحيث تنطبق على المستوى الجديد وتمر اقصى كمية من الضوء مرة اخرى . فاذا كان تدوير مستوى الضوء المستقطب وكذلك العدسة الى اليمين ، كانت المادة يمينية الاستدارة dextro-rotatory واذا كان تدوير مستوى الضوء المستقطب الى اليسار ، كانت المادة يسارية الاستدارة: Levo-rotatory . نستطيع ان نكتشف ان المادة قد ادارت مستوى الضوء المستقطب ونعين مقدار واتجاه الدوران في نفس الوقت . اما مقدار الدوران (او الاستدارة) فهو عدد الدرجات التي يجب ان تدبر اليها العدسة بحيث تنطبق مع الضوء . وتستعمل الاشارة (+) و(-) للدلالة على اتجاه الدوران يمينا او يساراً . وهكذا يمكننا ان نبين بان حامض اللاكتيك العضلي يميني الاستدارة Lactic - (+) وان 2 - مثيل -

١ - بيوتانول المستحصل كنتاج عرضي لتخمير النشا في الدجول لاثيني يساري الاستدارة .



الشكل (أ) المنطاب

الدوران النوعي

Specific Rotation

بما أن الدوران البصري الذي نحن بصددده يتسبب عن الجزيئات المنفردة للمركب الفعال بصرياً ، فإن مقدار الدوران يعتمد على عدد الجزيئات التي يمر خلالها الضوء في الانبوب وعلى طول الانبوب المستعمل اوضع المادة الفعالة بصرياً او محلولها . ففي طول معين وتركيز معين نجد ان مقدار الدوران واتجاهه يعتمدان على نوع المركب الفعال بصرياً . والدوران النوعي هو عدد الدرجات الملاحظة عندما يكون طول الانبوب 1 دسم (10 سم) وتركيز المادة 1 غم / سم³ . ويمكن حسابه باستعمال المعادلة :

$$[\alpha] = \frac{a}{L \cdot d}$$

الدوران الملحوظ (بالدرجات)

$$\frac{\text{الدوران النوعي}}{\text{طول الانبوب (دسم) / سم}^3} =$$

حيث a الدوران النوعي الملحوظ (بالدرجات) و l طول الانبوب (دسم) و d كثافة السائل النقي أو تركيز المحلول (غم / سم³ من المحلول)

والدوران النوعي صفة خاصة بالمركب كנקطة انصهاره أو نقطة غليانه أو معامل انكساره . فالدوران النوعي لـ « 2 - ميثيل - 1 - بيوتانول » المستحصل من المشاهدة $t_D^{20} = - 5.75^\circ C$. حيث 20° درجة الحرارة و D طول موجة الضوء المستعمل في القياس (خط الصوديوم $\lambda = 5893 \text{ \AA}$) .

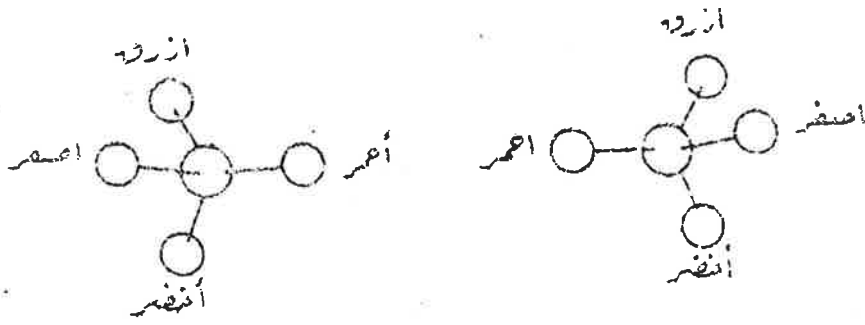
ظاهرة الأنداد البصرية - اكتشافها

تم اكتشاف الفعالية البصرية سنة 1815 من قبل Biot . وفي سنة 1848 بينا كان باستور يحاول اكتشاف خبيرة في علم البلورات بأعادة عمل سابقه على املاح حامض التارتريك لاحظ ان مزيج الصوديوم الامونيوم غير الفعال لحامض التارتريك غير مزيج من نوعين مختلفين من البلورات ، الواحد صورة مرآة للآخر . وباستعمال عدسة بدوية ومنقط استطاع باستور فصل المزيج الى مجموعتين من البلورات يمينية ويسارية الاستدارة . وبالرغم من ان المزيج الاصلي كان غير فعال بصرياً ، الا ان كل مجموعة من البلورات الناتجة كانت فعالة بصرياً عند ذوبانها في الماء . اذف ان ذلك ان مقدار الدوران النوعي لكل من المحلولين كان واحداً مع اختلاف الإشارة . وبما ان الفرق في الدوران البصري كان قد لوحظ في المحلول استنتج باستور ان الدوران البصري صفة الجزيئات وليست للبلورات نفسها . فافترض ان جزيئات كل مجموعة من البلورات هي صورة مرآة للآخرى . وهكذا افترح وجود اشباه جزيئية تختلف تراكيبها فقط في كونها صورة مرآة الواحدة للآخرى وتختلف خواصها فقط في اتجاه دوران الضوء المستقطب . وكان من نصيب فانتهوف ان يشير الى ان ذرة الكاربون ذات افرم الرباعي لا تفسر عدم وجود اشباه جزيئية

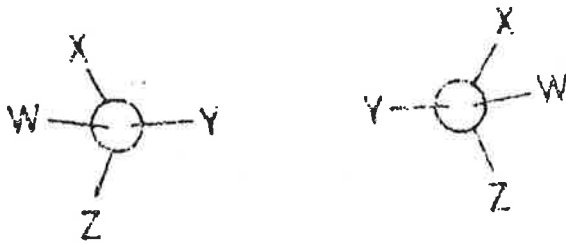
للمركبات مثل CH_3Y و $CWXYZ$ فحسب بل تفسر وجود الانداد البصرية التي هي صورة مرآة الواحدة للآخرى مثل حامض التارتريك .

ظاهرة الانداد البصرية - وذرة الكاربون ذات الهرم الرباعي

دعنا نتقنع بوجود الانداد البصرية ودعنا نعمل موديلاً للمركب $CWXYZ$ مبتدئين بترتيب الهرم الرباعي للميثان ومستعملين كرات بألوان مختلفة لتمثيل الذرات w, x, y, z . لتصور اننا نمسك هذا الموديل امام مرآة ، واننا عملنا موديلاً ثانياً لصورته في المرآة . امامنا الآن موديلان يظهران لنا كالاتي :

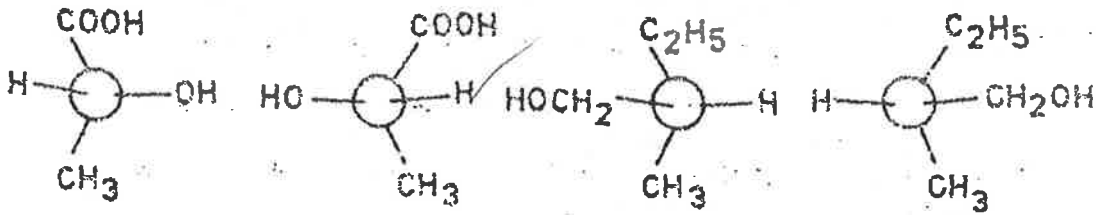


ومثلها ب :



هل الموديلان متطابقان ؟ الجواب : كلا . وبالرغم من انه يمكن برم وتدوير الموديلين دون كسر اصرة ، فانه اذا تطابقت مجموعتان منهما لا تتطابق المجموعتان الاخرتان ، وعليه فالموديلان لا يتطابقان . ولذلك يمثلان شبهين جويشين صيغتهما

CXWYZ . وتعرف اليوم بجانب حامض التتاريك مشتات الامثلة على الاشياء
 الجزئية التي هي من نوع جسم وصورة مثل حامض اللاكتيك و 2 - مثل 1 -
 بيوتانول .

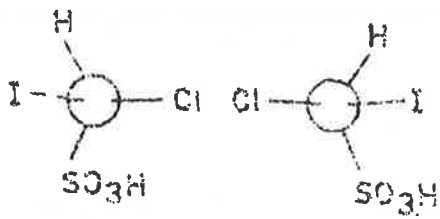


Lactic acids

ندان بصريان لا يتطابقان

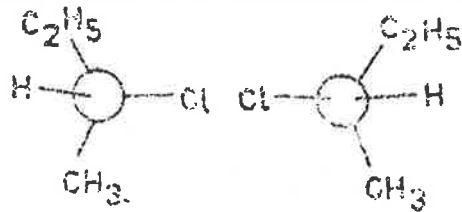
2 - Methy - 1 - butanols

ندان بصريان لا يتطابقان



Chloriodomethanesulfonic
 Acids

ندان بصريان لا يتطابقان



Sec-Butyl chlorides

ندان بصريان لا يتطابقان

ويظهر ان فردي كل زوج من هذه الازواج هما صورة مرآة الواحد للآخر ،
 وانها لا يتطابقان ، ولذلك فهما يمثلان شبيهين جبرئيليين او نديين بصريين .

لننا بحاجة حتى الآن الى معرفة كيميائية هذه المركبات او الترتيب الذي تتخذه
 مجموعة من الذرات مثل CO₂H - او CH₂OH - ، وليكننا نستطيع ان تبين فيما لو

كانت الذرات او المجاميع المرتبطة بذرة الكاربون في كل حالة متماثلة او مختلفة ،
وفيا لو كان الموديل ينطبق على صورته في المرآة .

تختلف نظائر العنصر فيما بينها الى حد يسمح بظهور التشابه الجزئي كما في
حالة البروتيوم (الهيدروجين الاعتيادي) والديوتيريوم (الهيدروجين الثقيل) .

تعرف الاشياء الجزئية غير المتطابقة التي هي صورة مرآة الواحد للآخر
بالانداد البصرية . وبما انها تختلف فقط بطريقة اتجاه الذرات في الفراغ ترجع
الانداد البصرية الى الصنف العام المعروف بالاشباه الفراغية . وستعرف فيما بعد
على الاشياء الفراغية التي هي ليست صورة مرآة الواحد للآخر . تعرف هذه
الاشباه الفراغية بالاضداد البصرية Diastereomers . وعليه يمكن تصنيف اي
شبهين فراغيين كئدين او كضدين بصريين اعتماداً على كونها صورة مرآة الواحد
للاخر ام لا .

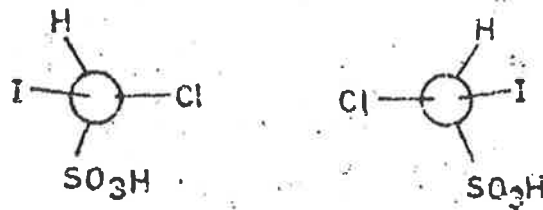
معظم المركبات العضوية لا تدير مستوى الضوء المستقطب فكيف يديره
بعضها ؟ ان الامر لا يتعلق بالصنف الذي ترجع اليه تلك المركبات ، لان المركبات
الفعالة بصرياً توجد في جميع الاصناف الكيميائية . فلكني نعرف المظهر الخاص
الذي يسبب ظهور الفعالية البصرية دعنا نتفحص بدقة ما يحدث عند مرور الضوء
المستقطب في نموذج لمركب نقي .

عند امرا ر حزمة من الضوء المستقطب خلال جزيئة منفردة ، ففي كل مرة
يدار فيها مستواها قدرأ ضئيلاً بسبب التأثير بالدقائق المشحونة للجزيئة ، نجد ان
مقدار الدوران واتجاهه يختلفان مع اتجاه الجزيئة في الحزمة . فلا غلب المركبات ،
بسبب التوزيع الاعشى لعدد كبير من الجزيئات ، توجد لكل جزيئة يمر بها الضوء
جزيئة (متماثلة) اخرى موجهة كصورة مرآة للاولى مما يحذف تأثيرها تماماً . والنتيجة
هي عدم حصول دوران او عدم ظهور فعالية بصرية . ان عدم ظهور الفعالية
البصرية ليس صفة الجزيئات المنفردة ولكنها صفة للتوزيع الاعشى للجزيئات التي
تعمل كصورة مرآة الواحدة للاخرى .

* يتطلب عدم ظهور الفعالية البصرية ، اذن ، ان تعمل جزيئة واحدة لمركب كصورة مرآة للآخرى . ولكن في حالة المركبات CWXYZ لاحظنا ان الجزيئة التي صورتها في المرآة ليست جزيئة اخرى مماثلة بل جزيئة لشبه مختلف . ففي النموذج النقي لند بصري لا تعمل الجزيئة كصورة مرآة للآخرى ، ولا يوجد حذف للدوران هنا ، والنتيجة هي ظهور الفعالية البصرية . وعليه فان عدم تطابق صور المرآة الذي يسبب ظهور الانداد البصرية هو المسؤول عن الفعالية البصرية .

عدم التناظر Asymmetry or Chirality

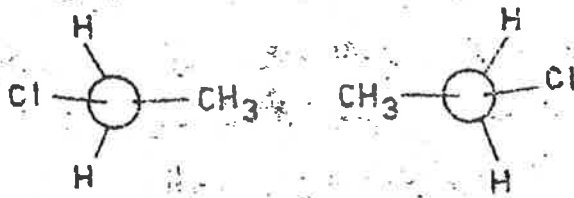
تعرف الجزيئات التي لا تنطبق على صورها في المرآة بأنها غير متناظرة (Chiral) . وعدم التناظر شرط ضروري وكافي لوجود الانداد البصرية ، أي يمكن القول بأن مركباً جزيئاته غير متناظرة يمكن ان يوجد بشكل انداد بصرية ، ومركب جزيئاته متناظرة لا يمكن ان يوجد بشكل انداد بصرية . وللتأكد من كون الجزيئة متناظرة او غير متناظرة نعمل لها موديلاً ولصورتها في المرآة موديلاً ثم نحاول تطابقهما . وهذه هي أسلم الطرق لأن حسن استعمالها يعطي الجواب الصحيح . وبعد ان تكون قد ألفت استعمال الموديلات يمكننا رسم صور لها ومحاولة تطابق صورها ذهنياً . بعضها كالأتي لا يتطابق وهي جزيئات غير متناظرة كما هو واضح .



Chloriodomethanesulfonic acid

ندان لا يتطابقان

وبعضها جزيئات متطابقة كالآتي وهذه جزيئات متناظرة



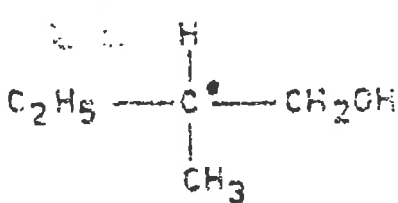
Ethyl Chloride

متطابقان ليسا بديين بصريين

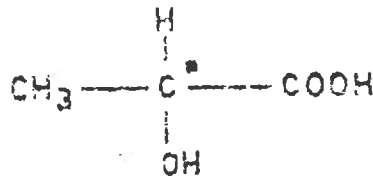
ويمكن امرار مستوى تناظر في كل منها ماراً بمجموعة المثل وذرة الكربون المركزية وذرة الكلور يقسمها الى نصفين متطابقين .

مركز عدم التناظر Chiral Center

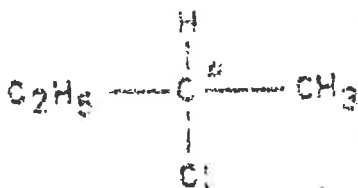
تتماز الجزيئات غير المتناظرة من النوع C_{nv} بوجود ذرة كربون تحمل اربع مجاميع مختلفة وتعرف بذرة كربون غير متناظرة كما في الأمثلة التالية :



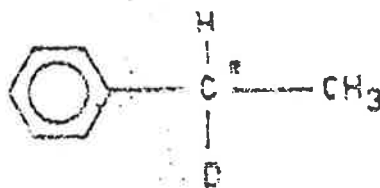
Ethyl Chloride



Lactic acid



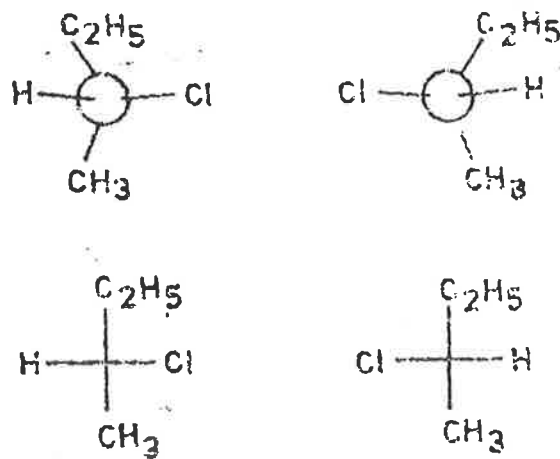
Sec - Butyl chloride



α - phenyl - α - Deuterioethyl chloride

والجدير بالذكر ان هناك جزيئات غير متناظرة تحتوي على مراكز غير متناظرة ، وجزيئات متناظرة تحتوي على مراكز غير متناظرة ، وجزيئات غير متناظرة لا تحتوي على مراكز غير متناظرة . وعليه فان وجود او عدم وجود مركز غير متناظر ليس ظاهرة لعدم التناظر . ومع ذلك فان اكثر الجزيئات التي سندرسها تحتوي على مراكز غير متناظرة ومن المفيد البحث عن هذه المراكز غير المتناظرة . فاذا عثرنا على واحد منها أخذنا باحتمال كون الجزيئة غير متناظرة وبوجود انداد بصرية لها . وستعلم فيما بعد كيف نميز الجزيئة المتناظرة رغم وجود مراكز غير متناظرة فيها . مثل هذه الجزيئات تحتوي عادة على اكثر من مركز غير متناظر وسنأتي على الأمثلة .

وبعد ان يكون الطالب قد ألف استعمال الموديلات وصورها يستطيع استعمال وسائل أبسط لتمثيل الجزيئات المحتوية على مراكز غير متناظرة اسهل وأسرع رسماً او كتابة . نرسم عادة صليبا تحتل اطرافه المجاميع الأربع المرتبطة بذرة الكاربون غير المتناظرة . ومنه يفهم ان ذرة الكاربون غير المتناظرة توجد حيث تتقاطع خطوط الصليب . ويتفق الكيميائيون على ان هذا الصليب يمثل شكلاً معيناً . فالخطان الأفقيان يمثلان اصرتين تمتدان في مستوى الورقة خارجاً نحو القارئ ، بينما يمثل الخطان العموديان اصرتين تمتدان خلف مستوى الورقة . أي يمكن تمثيل :



وفي دراسة تطابق الصيغ ثنائية الأبعاد (الصلبان او مساقط فيشر) يجب اتباع طريقة معينة وقواعد معينة هي :

1 - تستعمل هذه المساقط (الصلبان) فقط لتمثيل الجزئيات غير المتناظرة التي تحتوي على مركز غير متناظر .

2 - نرسم الصيغة الإسقاطية لأحدهما ثم نرسم الصيغة الإسقاطية للآخر كصورة مرآة لها ، اذ ان رسم هذه الصيغ عشوائيا قد يؤدي الى نتائج مغلوطة عن عدد الأشباه .

3 - يمكن إزاحة او تدوير او تحريك هذه الصيغ الإسقاطية ضمن مستوى الورقة او السبورة ولكن لا يمكن رفعها خارج هذا المستوى ثم إزاحتها او تحريكها او تدويرها .

ان استعمال المساقط طريقة مناسبة ولكنها غير كاملة . ففي الحالات المشكوك فيها يجب استعمال الموديلات وصورها .

الخواص الفيزيائية للانداد البصرية :

تعرف الأشباه الجزئية التي هي صورة مرآة الواحد للأخر بالانداد البصرية . فحامضا اللاكتيك ندان بصريان وشبهها 2 - مثيل - 1 بيوتانول ندان بصريان . الخ . فكيف نقارن بين خواص الانداد البصرية ؟ للانداد البصرية خواص فيزيائية متماثلة فيما عدا اتجاه دوران الضوء المستقطب كما يظهر من مقارنة الخواص الفيزيائية لـ 2 - مثيل - 1 - بيوتانول :

2 - مثيل - 1 - بيوتانول

الند (-)	الند (+)	الصفة
- 5.756°	5.765°	الدوران النوعي
128.9	128.9	نقطة الغليان
..8193	..8193	الكثافة
1.4107	1.4107	معامل الانكسار

ولا غرابة في ذلك لأن تأثير الجزئيات الواحدة في الأخرى لكل نوع من الجزئيات هو واحد. - إن اتجاه الدوران هو المختلف ، أما مقدار الدوران فواحد . فالدوران النوعي لاحدهما $5.756^{\circ} +$ وللآخر $5.756^{\circ} -$. أو من المعتقد ان تدوير الجزئيات مستوى الضوء المستقطب بنفس المقدار لأنها متشابهة . فالجزئيات صورة مرآة الواحدة للأخرى وكذلك خواصها .

لأن عدد البصرية خواص كيميائية متشابهة عند تفاعلاتها مع المركبات الفعالة بصرياً . فلذلك من خاصي اللاكتيك اللبني والمضلي نفس درجة التناهي عند ذوبانها في الماء بنفس التركيز . كما ان كلا من ندي 2 - مئيل - 1 - بيوتانيول يعطي نفس الناتج . كالألكين عند معاملة به H_2SO_4 ، أو البروميد عند معاملة به HBr ، أو الأستر عند معاملة به بحامض الخليك . ويتفاعل بنفس السرعة مع هذه الكاشفات . وهذا معتقول لأن الدوران الذي تعانيه جزيئاً في كل حالة تتأثر في فعاليتها بنفس المحامض المعوضه . فالكاشف الذي يقرب من أي نوع من الجزئيات يلاقي نفس البيئة فيما عدا ان احدي البيئين صورة مرآة للأخرى .

أما في حالة كون الكاشف فعالاً بصرياً . فان التأثيرات التي تسببها على الكاشف في هجومه على السدين البصريين ليست متجانسة ولذلك تختلف سرعة تفاعليهما الى درجة ان احدهما قد لا يتفاعل احياناً مع هذا الكاشف .

وفي التفاعلات الحيوية تصحح السرعة الفراغية Stereospecificity هي القاعدة لا الشواذ . وفي التفاعلات الحيوية يلاحظ ان الانزيمات وهي مركبات فعالة بصرياً تؤثر في مركبات خاصة فعالة بصرياً . فـ (+) - كلوكوز مثلاً يتمخض بفعل الزيم الخميرة بينما لا يتأثر (-) كلوكوز بفعل هذا الانزيم . وعندما يتغذى العفن *Penicillium glaucum* على مزيج من ندي حامض التارتريك البصريين ، فانه يستطيع هضم الندي (-) تاركاً الندي (+) . كما ان فعالية هورمون (-) ادرينالين هي امثال فعالية نده الآخر (+) - ادرينالين .

لنأخذ الآن تفاعلات نديين بصريين مع كاشف غير فعال بصرياً ، نجد ان للمواد المتفاعلة في كل حالة نفس الطاقة . فهناك ندي بصري + الكاشف غير الفعال في حالة ندي بصري + الكاشف غير الفعالة في الحالة الثانية . اما الخالتان

الانتقاليين فالواحدة صورة مرآة للأخرى وهما نفس الطاقة . وعليه فإن فروق الطاقة بين المواد المتفاعلة والحالة الانتقالية للتفاعلين متماثلة وكذلك سرعتهما تفاعلها .

أما في حالة تفاعلات ندين بصريين مع كاشف فعال بصرياً ، فللمسواد المتفاعلة نفس الطاقة ، ولكن الحالتين الانتقاليين ليست الواحدة صورة مرآة للأخرى (هما ضدان بصريان) وعليه فإن طاقتيهما مختلفة تماماً وكذلك سرعتهما تفاعلتهما . وهذا مفيد جداً ويساعدنا أحياناً على فصل الندين بالاستناد إلى الفروق في سرعة التفاعل .

الاشكال الراسيمية Racemic Modifications

يعرف نزع من أجزاء متساوية من ندين بصريين بالشكل الراسيمي وهو شكل غير فعال بصرياً . فعند خلط كميات متساوية من ندين بصريين نحذف دوران احدهما دوران الآخر ، وتستعمل الإشارة (±) للدلالة على الشكل الراسيمي مثل حمض (±) اللاكتيك .

ومن المفيد مقارنة الشكل الراسيمي بمركب جزيئاته تطبق على سمورشا في المرآة أي مع مركب متناظر . كلاًهما غير فعال ولنفس السبب . وبسبب التوزيع الأعمى لعدد كبير من الجزيئات توجد مقابل كل جزيئة يمر بها الضوء جزيئة أخرى هي صورة مرآة للأولى مرتبة بحيث تحذف تأثير الجزيئة الأولى . وهي في حالة المركب المتناظر جزيئة أخرى مماثلة وأبست سببها جزيئياً . (وفي حالة مادة فعالة بصرياً غير ملوثة بندها الآخر ، لا يمكن ان يحذف الدوران لأن لا توجد جزيئة تنسل كصورة مرآة للأخرى ، مهما كان التوزيع أعمى) .

ان لتأثير الخواص الفيزيائية للانحداد البصري نتيجة عممية كبيرة هي انه لا يمكن فصل الانحداد البصري بالطرق الاعتيادية كالتقطير التجزيشي أو البلورة التجزيشية من مزيج معين (الا اذا كان المذيب نفسه فعالاً بصرياً) او بالفصل الكروماتوگرافي بسبب تماثل قوة امتزازهما على سطح العمود (الا اذا كان فعالاً

بصرياً). يتضح من ذلك ان فصل المزيج الراسيمي الى مكوناته - (تحليله) - يتطلب عملاً اختصاصياً وتكنولوجياً خاصاً .

كان اول فصل لمزيج راسيمي هو الفصل الذي قام به باستور بواسطة العدسة والمقطب ، ولكن لا يمكن استعمال هذه الطريقة دائماً لأن الأشكال الراسيمية قلماً تكون مزيجات من بلورات متميزة كصورة مرآة الواحدة الأخرى . وبالفعل لا يمكن فصل المزيج الراسيمي لتأثيرات الصوديوم الأمونيوم اذا بلور في درجة حرارة فوق 28° م . ان امكانية فصل المزيج الراسيمي لهذا الملح تعزي الى جو باريس البارد الذي سمح ببلورته دون 28° م . اما طريقة الفصل التي يمكن استعمالها دائماً - وقد اكتشفها باستور ايضاً - فانها تتضمن استعمال كواشف فعالة بصرياً .

نظرة أعمق الى الفعالية البصرية

رأينا ان الفعالية البصرية وكذلك الانداد البصرية تنشأ عن عدم تطابق الجزيئات مع صورها في المرآة . وحينما نلاحظ فعالية بصرية ندرنا أننا نتعامل فعلاً مع جزيئات من هذا النوع . فهل العكس صحيح ، أي حينما نتعامل مع جزيئات غير متناظرة ، أي جزيئات توجد بشكل انداد بصرية - يجب ان نلاحظ ظهور فعالية بصرية؟ اجواب كلا . فلتدبر رأينا ان المزيج الراسيمي غير فعال بصرياً . والبواضح انه اذا اردنا ان نلاحظ فعالية بصرية يجب ان تحتوي المادة التي نتعامل معها على زيادة من احد الندين البصريين بحيث يمكن تمييز الدوران البصري المسبب عنها واسمها المقطبات . انظر الى ذلك ان زيادة احد الندين البصريين يجب ان تدهم نسبة تكفي لقياس الفعالية البصرية . فاذا كان الندان البصريان سريعي التحول الى واحد الى الآخر ، فانه قبل ان نستطيع قياس الفعالية البصرية التي تعزي الى زيادة احدهما ، يتحول الى مزيج متوازن من الاثنين بنسبة 50 - 50 لأن للندين البصريين نفس الثبات .

وفي مستوى دراستنا هذه لا تقلقنا قضية تحول الانداد البصرية الواحد الى الآخر ، فكل الجزيئات غير المتناظرة التي نتعرض لها في كتابنا هذا تقع على طرفين القسامين يمكن ادراكهما بسهولة . فهم

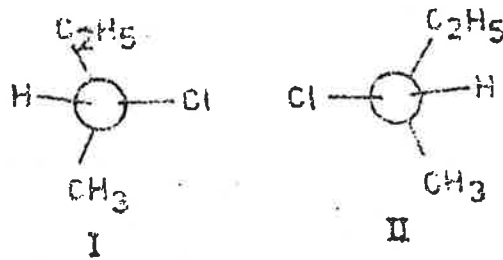
أ - جزيئات يعزى عدم تناظرها الى وجود مراكز غير متناظرة فيها . وهنا يكون تحول الانداد البصرية التي تختلف في توزيعها الفراغي Configurational enantiomers بطيئاً جداً لأنه يتطلب كسر الأواصر الكيميائية .

ب - جزيئات اندادها البصرية (الانداد البصرية الدورانية او الوضعيات الدورانية Conformational enantiomers قابلة التحول الواحد الى الآخر بالدوران حول الأواصر المنفردة .

وفي المركبات التي ستعرض اليها يكون التحول سريعاً بحيث لا حاجة بنا للاهتمام بوجود الانداد البصرية الدورانية .

التوزيع الفراغي Configuration

يعرف ترتيب الذرات الذي يميز شبيهاً فراغياً معيناً بالتوزيع او التشكيل الفراغي . وباستعمال قاعدة التطابق يمكن ان نستنتج وجود شبيهيين فراغيين لكلوريد البيوتيل الثانوي ، توزيعهما الفراغيان I و II .



كلوريد البيوتيل الثانوي

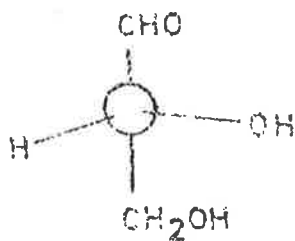
لنفرض بطرق سنذكرها فيما بعد أننا حصلنا على نموذجين من مركبين صيغتهما $C_2H_5CHClCH_3$ احدهما يميني والآخر يساري الاستدارة . ولنفرض اننا وضعناهما في قنيتين كتبنا على احدهما (+) - كلوريد البيوتيل الثانوي وعلى الآخر (-) - كلوريد البيوتيل الثانوي اعتماداً على اشارة الدوران . والان ما هو التوزيع الفراغي لكل من الندين البصريين المذكورين؟ كيف نعرف الصيغة البنائية التي يجب كتابتها على كل قنينة؟ اي كيف نعين التوزيع الفراغي لكل من الشهيين؟

وحتى سنة 1949 لم تحل مشكلة التوزيع الفراغي لأي مركب فعال بصرياً ، ولكن في تلك السنة استطاع Bijvoet تعيين الترتيب الفعلي في الفراغ لذرات مركب فعال بصرياً بواسطة اشعة اكس هو ملحق حامض (+) - التارتاريك .

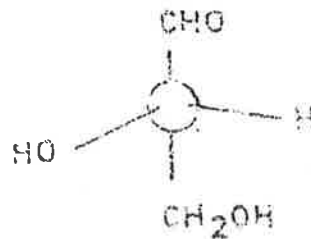
وقبل سنة 1949 كانت العلاقة بين التوزيع الفراغي لحامض التارتاريك ومئات المركبات الأخرى الفعالة بصرياً قد وجدت بطرق سنأتي الى ذكرها فيما بعد . وعندما عرف التوزيع الفراغي لحامض (+) - التارتاريك أصبح ممكناً معرفة التوزيع الفراغي للمركبات الأخرى الفعالة بصرياً . ففي حالة كلوريد البيوتيل الثانوي اعطى الند (-) التوزيع الفراغي A والند (+) التوزيع الفراغي B .

تسمية التوزيع الفراغي - العائلة D والعائلة L.

من الأفضل اعطاه رمز للتوزيع الفراغي . وفيما لا توجد صفة تعتبر دليلاً جيداً للتوزيع الفراغي . فقد سميت الحرفان D و L لوصفه . وبما ان البحث عن المركبات الفعالة بصرياً قد جرى على الكاربوهيدرات ، فقد احتير الكيمسر الدهيد $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CHO}$ وهو بسيط هيدروكسي الدهيد يحتوي على ذرة كاربون غير متناظرة كموقع لتراكيب الكاربوهيدرات . فقد تم تعيين التوزيع الفراغي المطلق له (+) و (-) - كيمسر الدهيد :

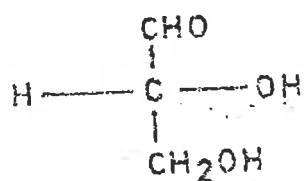


(+)-D-Glyceraldehyde

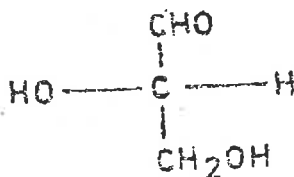


(-)-L-Glyceraldehyde

وإذا كتبنا الكليسرالديهيد بشكل مستطوي مستوي تمتد فيه الـ H و OH على ذرة الكربون غير المتناظرة في مستوى افقي نحو القارئ . تقع OH الى يمين الجزئية في الـ D - كليسرالديهيد والى يسارها في الـ L - كليسرالديهيد .



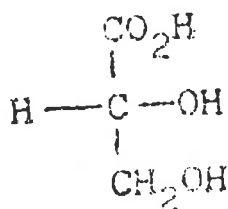
D - (-) - Glyceraldehyde



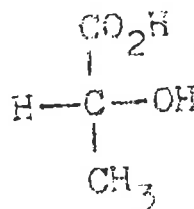
L - (+) - Glyceraldehyde

ويمكن تطبيق هذا النظام على مشتقات الكليسرالديهيد ثم باستعمال قواعد اضافية على مركبات اخرى فعالة بصرياً .

ففي الحوامض الهيدروكسية تكتسب الجزئية بحيث تحتل مجموعة الكربوكسيل قمة سلسلة الخامض . فلحامض الـ (+) - كليريك التوزيع الفراغي المطلق الذي للـ D - كليسرالديهيد ، ولذلك فهو يرجع الى العائلة D . كما يعود الى نفس العائلة حامض الـ (-) لكتيك :

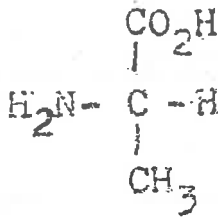


D - (-) - Glycemic acid

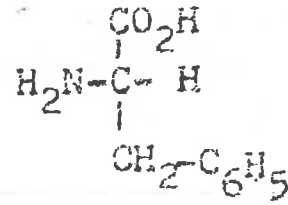


D - (+) - Lactic acid

تحتوي الحوامض ألفا - أمينية على ذرة كربون غير متناظرة وتظهر التشابه الانقلابي . فإذا كتبنا صيغة الحامض ألفا - أميني الموحود في الطبيعة بحيث تحتل مجموعة الكربوكسيل قمة السلسلة ، وقعت الـ NH₂ الى يسار الجزئية ولذلك ترجع كل الحوامض ألفا - أمينية الموجودة في الطبيعة الى العائلة L بغض النظر عن اتجاه دورانها .



L-(+)-Alanine



L-(-)-Phenylalanine

وبما ان اشارة الدوران صفة فيزيائية كنقطة الغليان فلا تذكر الا في الأماكن التي تبرز اهميتها فقط .

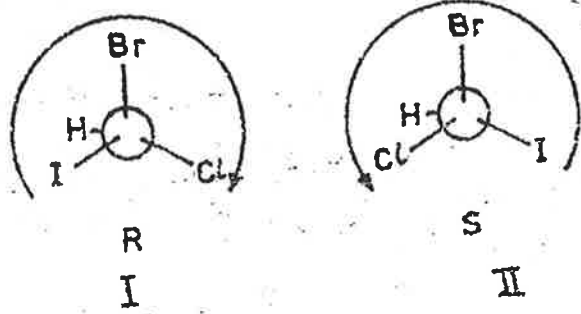
نظام التسمية R-S

وبما ان محاولة تطبيق نظام التسمية D. L. على التوزيع الفراغي لمركبات تحتوي على أكثر من مركز غير متناظر تلافياً صعوبة ، لجأ العلماء الى اختيار نظام آخر لوصف التوزيع الفراغي للمركبات غير المتناظرة هو نظام الـ R و S (من Rectus و Sinister) . ويستند هذا النظام الى الصيغة الفعلية ثلاثية الأبعاد للمركب ويتطلب تعيين التوزيع الفراغي لكل مركز غير متناظر .

ويتضمن هذا النظام الخطوتين التاليتين .

1 - باستعمال مجموعا من قواعد الأسبقية يمكن تعيين سلسلة أسبقية الذرات او المجموع الأربع المرتبطة بذرة الكاربون غير المتناظرة . ترتب المجموع المرتبطة مباشرة بالذرة غير المتناظرة حسب نقصان العدد الذري لها . فمثلاً حالة CHClBrI نجد ان ترتيب الأسبقية هو $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{H}$.

2 - نصور ان اجزئية موجهة بحيث تقع المجموعة ذات الأسبقية الأوطأ بعيداً عن عين الناظر ثم نلاحظ ترتيب المجموع الثلاث المتبقية . فإذا سرنا من المجموعة ذات الأسبقية الأعلى الى المجموعة ذات الأسبقية الأوطأ باتجاه حركة عقرب الساعة كان التوزيع الفراغي R . وإذا سرنا من المجموعة ذات الأسبقية الأعلى الى المجموعة ذات الأسبقية الأوطأ بعكس اتجاه حركة عقرب الساعة كان التوزيع الفراغي S . يمكن النظر الى التوزيعين الفراغيين او الكيما يلي :



ولذلك نرمز لأحدهما بـ R وللآخر بـ S .

ان الاسم الكامل للمركب الفعال بصرياً يظهر معاً توزيعه الفراغي واتجاه دورانه كما في حالة S-(+)-Sec-Butyl Chloride

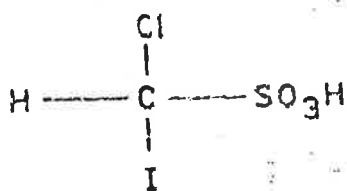
أما الشكل الراسمي فيرمز له بـ RS كما في حالة (RS)-Sec-Butyl Chloride

قواعد الأسبقية (Sequence Rules) Priority Rules

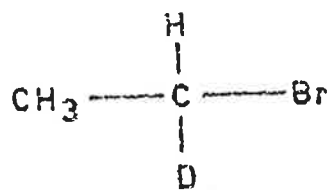
فما يلي بعض قواعد الأسبقية التي يمكن الاستعانة بها للوصول الى تعيين التوزيع الفراغي للمركبات الفعالة بصرياً :

القاعدة - 1 - :

ترتب الذرات الأربع المرتبطة بالمركز غير المتناظر حسب تناقص أعدادها الذرية ، اذ تأخذ الأسبقية الذرة ذات العدد الذري الأكبر . أما نظائر العنصر فتأخذ الأسبقية حسب ازدياد أعداد كتلتها لأن لها نفس العدد الذري . ففي حالة $\text{CH}_3\text{CHClSO}_3\text{H}$ نجد ان سلسلة الأسبقية هي $\text{I} > \text{Cl} > \text{H}$ وفي حالة CH_3CHDBr هي $\text{Br} > \text{C} > \text{D} > \text{H}$



Chloriodomethane-Sulfonic acid

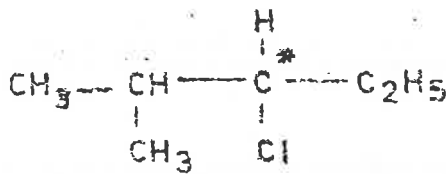


α - Deuterioethyl bromide

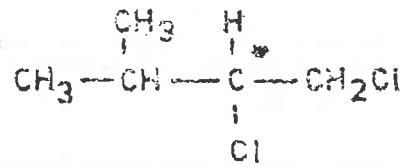
القاعدة 2 - :

إذا كانت الذرتان المرتبطتان بالمركز غير متماثلتين فيمكن مقارنة الذرات المرتبطة بكل منهما . ففي كلوريد البيوتيل الثانوي نجد أن ذرتين من الذرات المرتبطة بالمركز غير المتناظر هما ذرتا كربون (متماثلتان في العدد الذري) ولكن في CH_3 نجد أن الذرات التالية هي H, H, H وفي $CH_2 - CH_2 - CH_3$ نجدها C, H, H .

وبما أن العدد الذري للكربون أكبر مما للهيدروجين تنال مجموعة C_2H_5 الأسبقية على CH_3 ، وعليه فسلسلة الأسبقية لهذا الكلوريد هي Cl, C_2H_5, CH_3, H . وفي 3-كلوروبنتان - مثل بنتان ترتب المجاميع حول ذرة الكربون غير المتناظرة حسب الترتيب $H > Et > isp > Cl$.



3 - Chloro - 2 - methyl pentane



1,2 - Dichloro - 3 - methylbutane

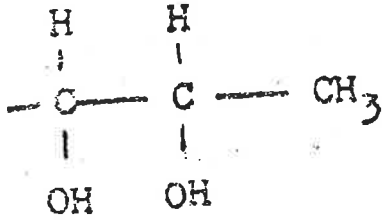
وفي 1 ، 2 - ثنائي كلوروبنتان - مثل بنتان تأخذ مجموعة CH_2Cl الأسبقية على مجموعة الأيزوبروبيل وذلك لأن ذرة الكربون غير المتناظرة بذرة كربون تحمل ذرة كلور في CH_2Cl ، وذرة كربون ترتبط بذرة كربون أخرى في مجموعة الأيزوبروبيل ، وأن العدد الذري للكلور أكبر مما للكربون .

القاعدة 3 - :

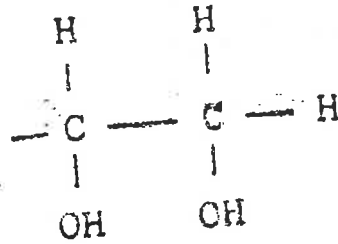
إذا كانت الذرتان المرتبطتان مباشرة بالمركز غير المتناظر معوصتين بنفس المجاميع تأخذ الأسبقية الذرة المعرضة بمجاميع أعدادها الذرية أكبر . $CHCl_2$ تأخذ الأسبقية على CH_2Cl .

القاعدة - 4 - :

إذا كانت ذرات الصنف الثاني لا تقدم اختياراً تؤخذ بنظر الاعتبار ذرات الصنف الثالث . فالجموعه a تأخذ الأسبقية على المجموعة b :



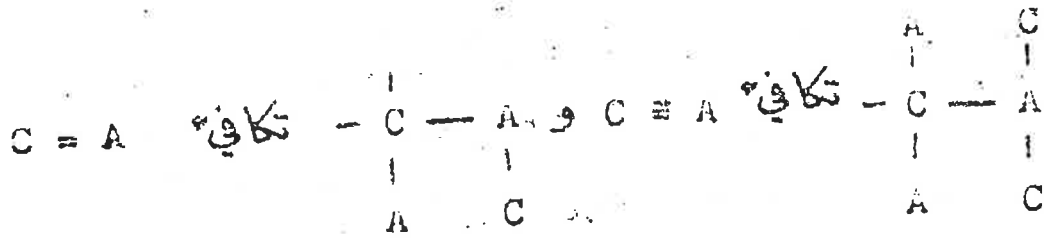
a



b

القاعدة - 5 - :

عند وجود أصرة مزدوجة أو ثلاثية ، تعتبر الذرة الواحدة المرتبطة بأي منهما مكافئة لذرتين أو لثلاث ذرات .

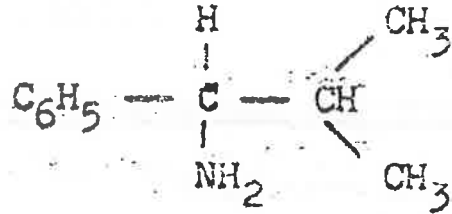


ففي الكلير والديهيد تأخذ OH الأسبقية على CHO و H . كما ان CHO تأخذ الأسبقية على CH₂ OH - لأن ذرة الكربون في CHO تعتبر مرتبطة بذرتي اوكسجين .

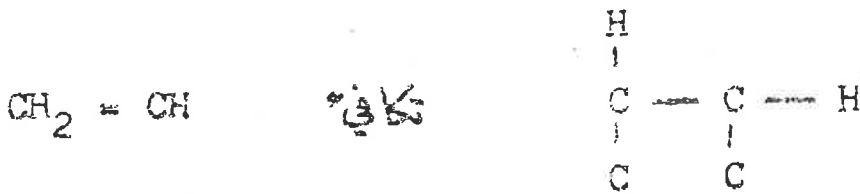
تعتبر مجموعة الفينيل C₆H₅ مكافئة لأربع ذرات كربون أي الى H-C-C₆H₅-CH

ففي 1 - امينو - 2 - ميثيل - 1 - فنيل بروبان نجد ان سلسلة الأسبقية هي

NH₂ . C₆H₅ . C₂H₅ . H



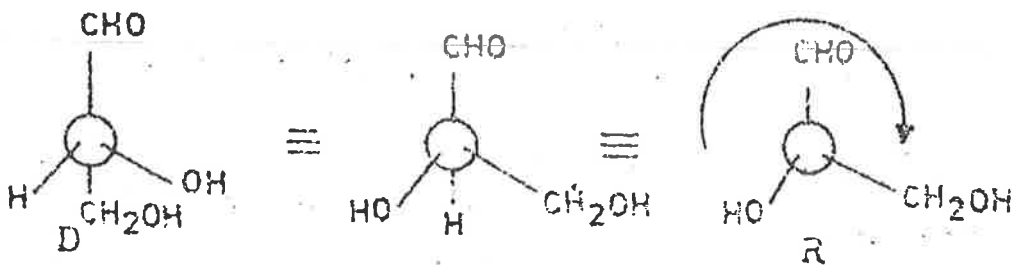
$\text{CH}_2 = \text{CH} -$ الاسبقية على مجموعة الايزوبروبيل لأن كل ذرة من ذرتي
 كربون الاصرة المزدوجة تعتبر معوضة بذرتي كربون . اي :



وتطبق هذه القواعد على المجاميع المختلفة يحصل ترتيب الاسبقية التالي :

$\text{Br}, \text{OCOR}, \text{OR}, \text{OH}, \text{NHCOR}, \text{NH}_2, \text{COOR}, \text{COOH}, \text{COR}, \text{CHO}, \text{CR}_2, \text{OH},$
 $\text{CHR}, \text{OH}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CR}_1, \text{CHR}_2, \text{CH}_2\text{R}, \text{CH}_3, \text{R}, \text{CH}_2, \text{H}.$

والآن كيف نصف التوزيع الفراغي للـ D - كلير الديهيد حسب نظام الـ
 R,S ؟ ان استخدام قواعد الاسبقية على المجاميع الاربع المرتبطة بذرة الكاربون غير
 المتناظرة يعطيها ترتيب الاسبقية التالي (H) (CH₂OH) (OH) (CHO) فاذا نظرنا الى
 المسقط ثلاثي الابعاد لجزيئة الـ D - كلير الديهيد من موقع بعيد عن المجموعة ذات

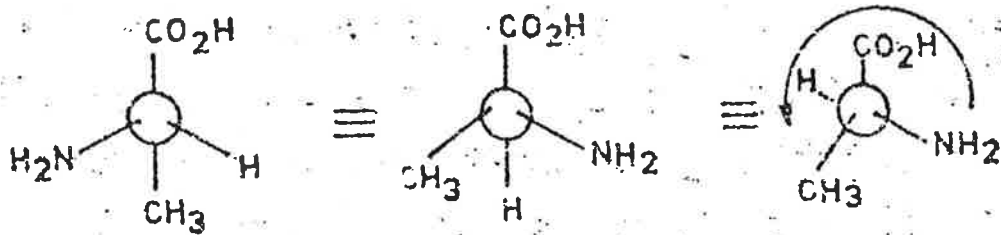


الاسبقية الاوطأ وهي H ، فان الذهاب من OH الى CHO الى CH₂OH يتبع اتجاه حركة عقرب الساعة ، وعليه فان توزيع الـ D - كليسر الديهيد الفراغي يجب ان يكون من نوع R .

فاذا استعملنا الاسم العام للكليسر الديهيد بدل اسمه الاعتيادي دعونه 2,3-dihydroxypropanal (2R) . ان ذكر (2R) قبل الاسم العام للكليسر الديهيد يدل على ان التوزيع الفراغي حول C₂ هو يميني .

صيغة الـ L - Alanine هي CH₃ - CH - (NH₂) . CO₂H . وباستخدام قواعد الاسبقية على المجاميع المرتبطة بذرة كربونية غير المتناظرة يحصل ترتيب الاسبقية التالي :

(H) > (CO₂H) > (CH₃) > (NH₂) . وعليه فلـ L - alanine التوزيع الفراغي S لان الذهاب من NH₂ الى CO₂H الى CH₃ يتبع عكس اتجاه حركة عقرب الساعة :



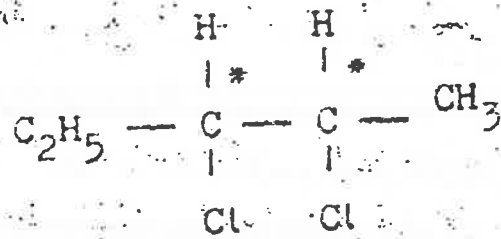
L - Alanine

(S) Alanine

الأضداد البصرية

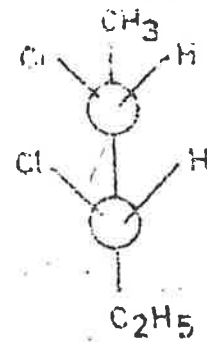
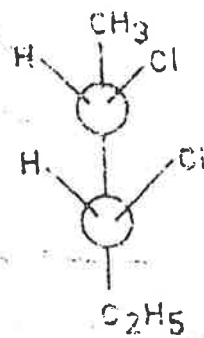
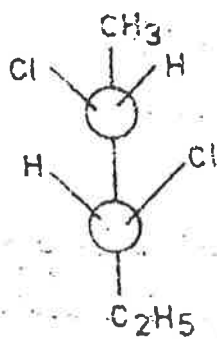
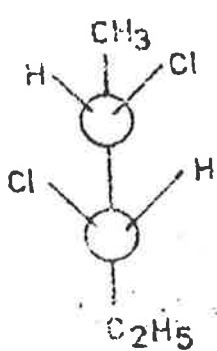
Diastereomers

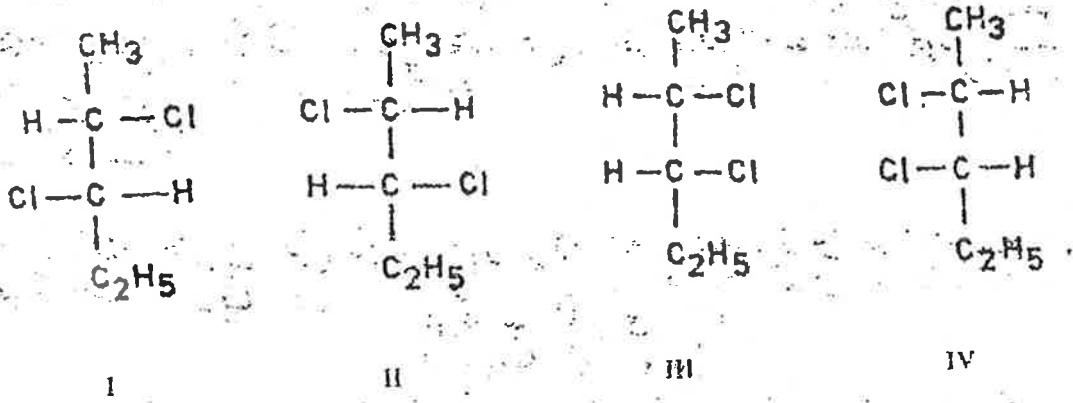
يجب علينا ان نعرف الاشباه الجزيئية الممكنة للمركبات التي تحتوي على اكثر من مركز غير متناظر واحد . ولنبدأ بالمركبات التي تحتوي على مركزين غير متناظرين مختلفين . ف 3,2 - ثنائي كلوروبنتان يحتوي على ذرتي كربون غير متناظرتين مختلفتين هما C₂ و C₃ تحمل C₂ المجاميع H, CH₃, Cl, C₂H₄CHCl .



2.3-Dichloropentane

وتحمل C_2 المجاميع H ، Cl ، C_2H_5 ، CH_3 ، CHCl . فيما هو عدد الأشباه الممكنة لهذا المركب؟ نعمل موديلاً لكل من التركيب I ولصورته في المرآة II لنرى فيما لو كانا متطابقين أولاً . نجد انهما غير متطابقين وعليه فهما ندان بصريان . والآن نحاول تدوير I و II حول اواصر الكاربون - الكاربون نجد انهما لا يتطابقان ايضاً وان كلا منهما قادر على اظهار فعاليته البصرية لو تم فصلهما . هل هناك اشباه بصرية اخرى لهذا المركب؟ يمكننا كتابة التركيب III الذي لا يتطابق مع I و II وهو ليس صورة مرآة لأي منهما . فما هي العلاقة بين I و II وبين II و III؟ انهما شبهان جزئيان ولكنهما ليسا شبيهين بصريين في الحالتين . تعرف الاشباه الفراغية التي هي ليست صورة مرآة الواحد للآخر بالاضداد البصرية . فالمركب III ضد بصري لكل من I و II . والآن هل يعتبر III مركباً غير متناظر؟ يمكننا باستعمال الموديلات عمل التركيب IV وهو صورة مرآة لـ III ولكنها غير متطابقين . فالتركيبان III و IV يمثلان زوجاً من الانداد البصرية . والتركيب IV ضد بصري لكل من I و II ايضاً .





خواص الاضداد البصرية

للاضداد البصرية خواص كيميائية متشابهة لانها افراد نفس العائلة ولكنها ليست متماثلة . ففي تفاعلها مع كاشف معين ، لا تكون كل المواد المتفاعلة او الحالات الانتقالية الواحدة صورة مرآة للاخرى . وعليه لا يمكن ان تكون طاقاتها متساوية . اي ان طاقات التنشيط مختلفة وكذلك سرع تفاعلها .

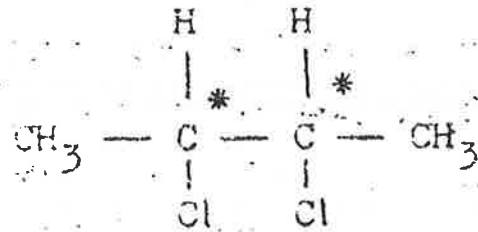
وللاضداد البصرية خواص فيزيائية مختلفة . فنقاط غليانها او انصهارها وقابليات ذوبانها في مذيب معين وكثافتها . . . الخ كلها مختلفة كما تختلف في دورانها النوعي وقد تكون لها نفس اشارة الدوران او عكسها ، وبعضها غير فعال بصرياً . وكتيجة لاختلافها في درجات غليانها وقابليات ذوبانها فانه يمكن فصل الاضداد البصرية ولو من حيث المبدأ بالتقطير التجزيئي او التبلور التجزيئي . وكتيجة لاختلاف اشكالها وقطبيتاتها فانها تختلف في قابليات امدصاصها على سطوح الاعمدة ولذلك يمكن فصلها كروماتوگرافياً .

اذا توفر مزيج من الاشباه الجزيئية الاربعة لـ 3.2 - ثنائي كلوروبنتان فانه يمكن فصله بالتقطير الى جزئين لا اكثر ، احدهما يقابل المزيج الراسيمي للنديين I ، II والاخر يقابل المزيج الراسيمي للنديين III و IV . اما زيادة الفصل فتتطلب فصل الاشكال الراسيمية باستعمال كواشف فعالة بصرياً كما مر معنا .

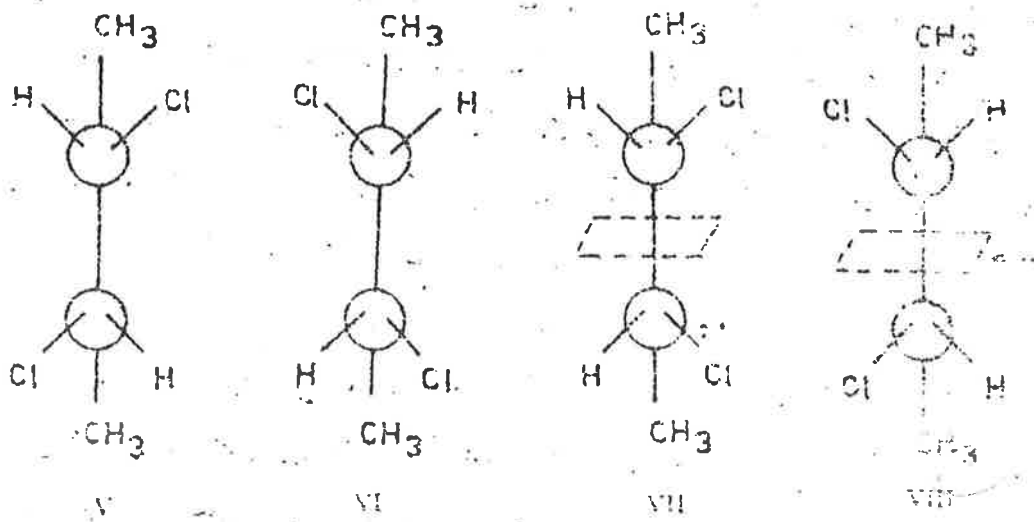
ان وجود ذرتي كاربون غير متناظرتين مختلفتين يؤدي الى اربعة اشباه
 جزيئية ، ووجود ثلاثة منها يؤدي الى ثمانية اشباه جزيئية ووجود n مركز غير متناظر
 مختلف يؤدي الى 2^n شبه جزيئي كحد اعلى (ويقل هذا العدد عند وجود مركبات
 ميزوتما سنرى) .

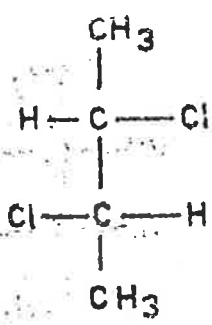
مركبات تحتوي على ذرتي كاربون غير متناظرتين متشابهتين - تركيب الميزو

يحتوي 3.2 - ثنائي كلوروبوتان على ذرتي كاربون غير متناظرتين متشابهتين
 اذ تحمل كل من C_2 و C_3 المجاميع CH_3 , H , Cl , CH_3 , $CHCl$ فهل توجد هذه الجزيئة
 في اربعة اشباه فراغية ايضاً ؟

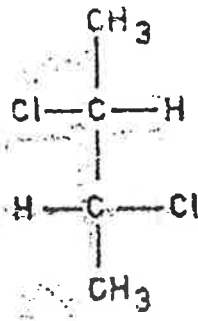


وباستعمال الموديلات نتوصل الى التركيبين V و VI وهما صورة مرآة الواحد
 للآخر وغير متطابقين . فهما اذن ندان بصريان قادران على اظهار فعاليتيهما
 البصرية :

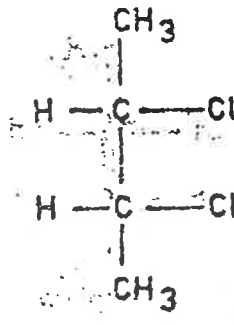




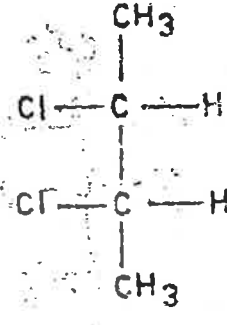
V



VI



VII



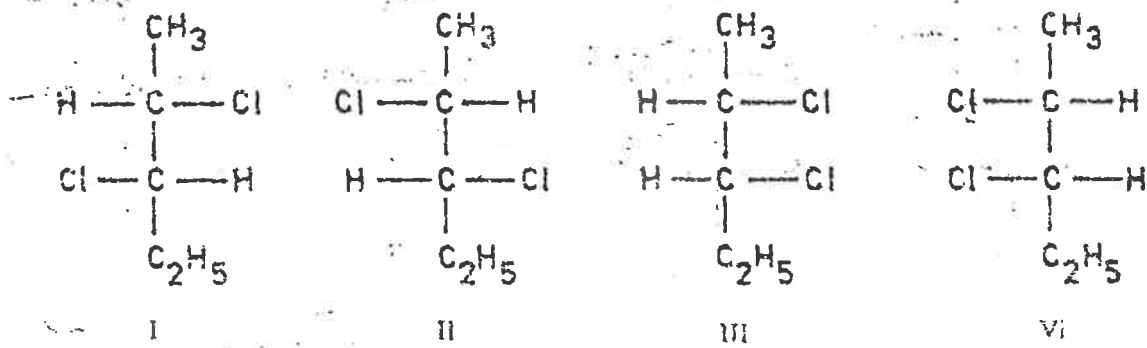
VIII

ميزو ، متطابقان

ثم نعمل VII ونجد انه ضد بصري لكل من V و VI . حتى الآن توجد ثلاثة اشباه جزيئية ، فهل يوجد شبه رابع ؟ الجواب كلا . اذا عملنا VIII وهو صورة مرآة لـ VII نجد الاثنان يتطابقان . فبدوران 180° نجد انه ينطبق على VIII من كل نواحيه . فبالرغم من وجود مركزين غير متناظرين في VII فهو غير فعال بصرياً ولا يستطيع الوجود في ندين بصريين ولذلك يسمى ميزو . وهو مركب تنطبق جزيئاته على صورها في المرآة رغم احتوائه على مراكز غير متناظرة . والميزو غير فعال بصرياً بحيث يمكن امرار مستوى تناظر يقسمه الى نصفين متطابقين . وهكذا يمكن تمييز تركيب الميزو بمجرد النظر اليه ذلك لأن نصف جزيئته صورة مرآة للنصف الأخر .

تعيين التوزيع الفراغي - وجود اكثر من مركز غير متناظر واحد

يمكننا تعيين التوزيع الفراغي للمركبات التي تحتوي على اكثر من مركز غير متناظر واحد وذلك بتعيين التوزيع الفراغي حول كل مركز غير متناظر باستعمال الارقام . لناخذ بنظر الاعتبار الاشباه الفراغية الممكنة لـ 2 ، 3 - ثنائي كلوروبنتان وكل مركز غير متناظر على انفراد . وباستعمال قواعد الاسبقية نتوصل الى مايلي : ترتيب اسبقية المجموع حول C_2 هو $\text{Cl}, \text{CH}_2, \text{CHCl}, \text{CH}_3, \text{H}$ وحول C_3 هو $\text{Cl}, \text{CH}_2, \text{CHCl}, \text{CH}_3, \text{H}$. ومنه نجد ان التوزيع الفراغي للاشياء I-IV هو كالآتي :



(2S, 3S) (2R, 3R) (2S, 3R) (2R, 3S)

2,3 - di chloropentane

يساعدنا هذا على تحليل العلاقات بين الأشباه الفراغية . فللنديين البصريين I و II توزيعان احدهما مقلوب الآخر حول المركزين (2R, 3R) و (2S, 3S) والتركيبين I و III كفضليين بصريين توزيع فراغي مختلف حول احد المركزين غير المتناظرين ومتشابه حول المركز غير المتناظر الثاني اي (2S, 3R) و (2S, 3S) .

ويمكننا فعلاحة 2 ، 3 - ثنائي كلور وبيوتان بنفس الاسلوب . وبما ان المركزين غير المتناظرين في هذه الجزيئة متشابهان ، فلا داعي لاستعمال الارقام في تشخيصهما . التوزيع الفراغي للنديين V و VI هو (S, S) و (R, R) على التوالي . والتوزيع الفراغي لترتيب الميزو هو (R, S) او (S, R) . ان علاقة صورة المرآة لنصفي جزيئة الميزو تتفق مع الرمزين المعكوسين لـ S, R لذرتي الكربون غير المتناظرتين المتشابهتين (لاحظ انه ليست جميع الاشباه R, S هي ميزو) . ان المركبات التي يتكافأ نصفيها فقط هي الميزو .

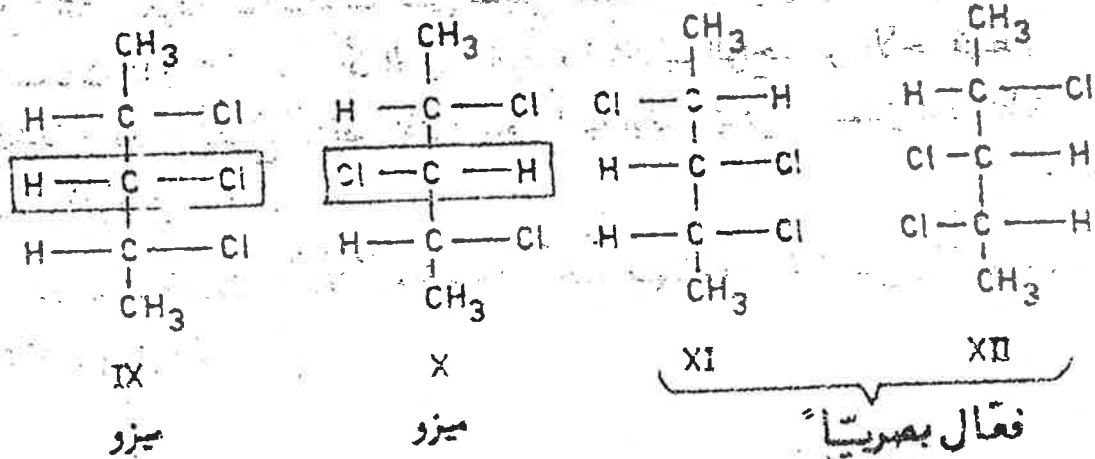
ذرة الكربون شبه غير المتناظرة

Pseudoasymmetric

يمكننا كتابة الصيغ IX - XII للمركب $\text{CH}_3\text{CHCl}_2\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$

2,3,4 - trichloropentane

فالصيغتان XI و XII الواحدة صورة مرآة للآخري ، وغير متطابقتين وهما



فعالتان بصريان فهما اذن ندان بصريان . والضعيفتان X و IX ليست الواحدة صورة مرآة للآخرى كل منهما يمثل مركباً يحتوي على مستوى تناظر ، وهما غير فعالتين بصرياً . كل منهما ينطبق على جزيئة هي صورته في المرآة . كلاهما ميزو ، وهما ضدان بصريان الواحد بالنسبة للآخر وبالنسبة لـ XI و XII . مزيج من X و IX لا يكون راسيمياً . واحسباً ان X و IX ليسا ندين بصريين وليست لهما نفس الخواص .

ترتبط ذرة الكربون المركزية (C_1) في IX, X, XI, XII بالمجموع Cl, H, CH_3 , $CHCl$, CH_3 , $CHCl$. ويتوقف كون ذرة الكربون المركزية غير متناظرة او متناظرة على ما اذا كان للمجموعتين CH_3 , $CHCl$ نفس التوزيع الفراغي او كان لهما توزيعان متعاكسان . فاذا كان للمجموعتين CH_3 , $CHCl$ نفس التوزيع الفراغي كانت C_1 متناظرة وكانت الجزيئة ككل غير فعالة (ميزو) واذا كان للمجموعتين CH_3 , $CHCl$ توزيعان متعاكسان كانت C_1 غير متناظرة وكانت الجزيئة ككل فعالة بصرياً . تعرف ذرة الكربون هذه بانها ذرة كاربون شبه غير متناظرة . وبسبب وجود هذه الذرة يوجد للجزيئة شكل ميزو آخر كما هو مبين .

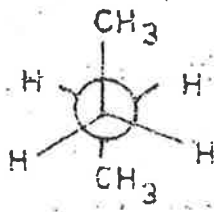
اشباه الوضعيات الدورانية

Conformational isomers

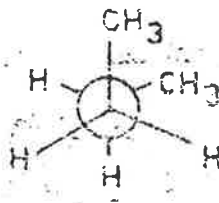
عرفنا خلال دراستنا ان للبيوتان وضعيات انبساط دورانية مختلفة تقابل نقاطاً صغيرة في منحنى الطاقة وتفصل الواحدة عن الاخرى قمة تل تقابل وضعية صل

أقل ثباتاً . تعرف الوضعيات التي يتقابل النقط الضغري في منحني الطاقة
 بوضعيات الدوران ، وبما ان الاشباه الوضعية يختلف الواحد عن الآخر فيحيط في
 اتجاه الذرات في الفراغ ، فهي اذن اشباه فراغية ايضاً ويمكن ان تنطبق اولا تنطبق
 على صورتها في المرآة .

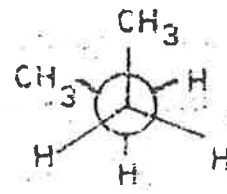
يوجد البيوتان في ثلاث وضعيات واحدة منها وضعية تتقابل والاخرى
 وضعيتا جوار gauche .



I anti



II



gauche III

وضعية تقابل او مواجهة

وضعتا جوار

اما وضعيتا الجوار فالواحدة صورة مرآة للاخرى غير متطابقتين ولذلك فهما
 تداان بصريان (من حيث الوضعية) . اما الوضعيتان او II (او او III) فليست
 الواحدة صورة مرآة للاخرى ، ولذلك فهما ضدان بصريان (من حيث الوضعية) .
 وبالرغم من ان عائق الدوران في البيوتان اعلى قليلاً مما في الايثان فهو لا يزال واضناً
 على الأقل في درجات الحرارة الاعتيادية ، بحيث ان تحول وضعية الى اخرى يكون
 سهلاً فتنتسب بذلك حالة توازن تسود فيها وضعية المقابلة . اما نسبة كل من
 وضعيتي الجوار فهي واحدة لان هما نفس الثبات . وبعبارة اخرى تقضي الجزيئة
 معظم وقتها في وضعية المقابلة وتوزع ما تبقى من الوقت على وضعيتي الجوار
 بالتساوي . وكنتيجة للتحول السريع بين هذه الوضعيات لا يمكن فصل الواحدة
 عن الاخرى . والتحول صفة لكل مجموعة من الاشباه الوضعية وهي الصفة التي
 تختلف فيها الاشباه الوضعية عن غيرها من الاشباه الفراغية . ويعزى هذا الفرق
 في قابلية التحول الى الفرق في ارتفاع عائق الطاقة الذي يفصل بين الاشباه
 الفراغية .

ان تحول الوضعيات - حسب التعريف - يتضمن الدوران حول اصرة الكاربون - الكاربون المنفردة . وفي اغلب الحالات يكون عائق الطاقة واطناً والتحول سريعاً . اما الانوع الاخرى من الاشباه الفراغية او الانقلابية فيختلف الواحد عن الآخر في التوزيع الفراغي حول ذرة الكاربون غير المتناظرة . والتحول هنا يتناول كسر الاصرة التساهمية التي يكون عائق الطاقة له عالياً اي نحو 50 كيلو سعرة / مول او اكثر . والتحول هنا ضعيف وبطيء جداً ما لم تهيأ الظروف لاحدائه .

ان قابلية تحول الاشباه الفراغية الواحد الى الآخر ذات اهمية عملية كبيرة لانها تحدد قابلية عزلها او فصلها . فيمكن فصل الاشباه الفراغية صعبة التحول (بطرق خاصة في حالة الانداد البصرية) ودراستها بصورة منفردة وقياس فعاليتها البصرية . اما الاشباه سهلة التحول فلا يمكن فصلها ولذلك لا يمكن دراستها بشكل منفرد او ملاحظة فعاليتها البصرية لأن الجزيئات غير المتناظرة توجد فقط كأشكال راسيمية غير قابلة للفصل .

تتناول طريقتنا في دراسة الاشباه الفراغية مرحلتين :

الاولى تشمل الكشف عن تطابق التراكيب الممكنة للاشباه ثم فحص قابلية تحول الواحد الى الآخر . ويمكن اجراء الكشفين باستعمال الموديلات . نعمل عادة موديلين لجزيئة دون السماح لها بالدوران حول الاواصر المنفردة ثم نحاول تطابقتها . فاذا لم يتطابقا فانها يمثلان شبيهين جزيئين . الثانية : نسمح للموديلين بالدوران حول الاواصر المنفردة ثم نعيد تطابقتها . فاذا لم يتطابقا فهما اذن شبهان جزيئان (موزعان) . اما اذا تطابقا بعد الدوران فهما سهلا التحول ويمثلان شبيهين وضعيين (شبهي دوران) .

وفي دراستنا لهذه النواحي من الكيمياء الفراغية التي تعتمد على عزل الاشباه الفراغية - اي على عدد الاشباه او على الفعالية البصرية مثلا او على دراسة تفاعلات شبه واحد ، يمكننا اهمال وجود الاشباه سهلة التحول اي الاشباه الوضعية (الدورانية) . وللتبسيط تصح القاعدة التالية لغرض الدراسة وحل تمارين هذا

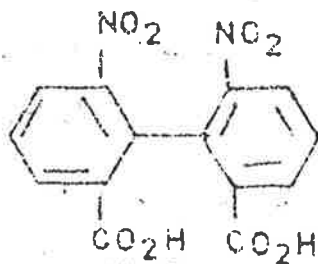
الكتاب الا اذا اشير الى غير ذلك : ترجع الاشياء الفراغية والانسداد البصرية والانسداد البصرية الى الاشياء التوزيعية ومن ضمنها الاشياء الهندسية وسوف لا تضم اليها الاشياء الوضعية (او الدورانية) .

ليس هناك حد فاصل بين الاشياء الفراغية سهلة وصعبة التحول . ورغم تأكيدنا من حقيقة ان تحول الموزعات الفراغية صعب لسنا متأكدين من ان تحول الاشياء الوضعية سهل . فاعتمادا على حجم وطبيعة المجاميع المعوضة يمكن ان يأخذ عملاق الدوران حول الاواصر المنفردة اي ارتفاع اي من قيمته الواضحة في الاثنان الى قيمة تقرب من قيمة الاصرة التساهمية .

الفعالية البصرية المسببة عن اعاققة الدوران - نظام البايفنيل

يستعمل المصطلح Atropisomerism للدلالة على التشابه الفراغي الذي يعزى الى اعاققة الدوران حول الاواصر المنفردة حيث يمكن تحويل الاشياء الفراغية الواحد عن الآخر . ويظهر هذا التشابه الفراغي في مركبات البايفنيل .

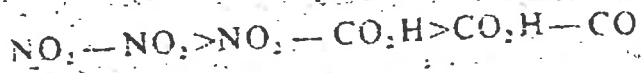
جزيئة البايفنيل نفسها مستوية ، غير ان مشتقاته المعوضة في مواقع الاورثو في الخلقين لا تستطيع ان تكون مستوية بسبب التداخل الفراغي بين هذه المجموع مما يعيق الدوران حول الاصرة المنفردة بين الخلقين ويؤدي الى نشوء التشابه البصري اي الفعالية البصرية . فجزيئة سامنر 6.6 - ثنائي نيترو ودينيك 6.6 - Dinitrodiphenic acid يمكن ان توجد كثنيتين بصريين يؤلفان معا مزيجا راسيميا قابلا للفصل ولا يمكن امرار مستوي تناظر فيها (الشكل 2) .



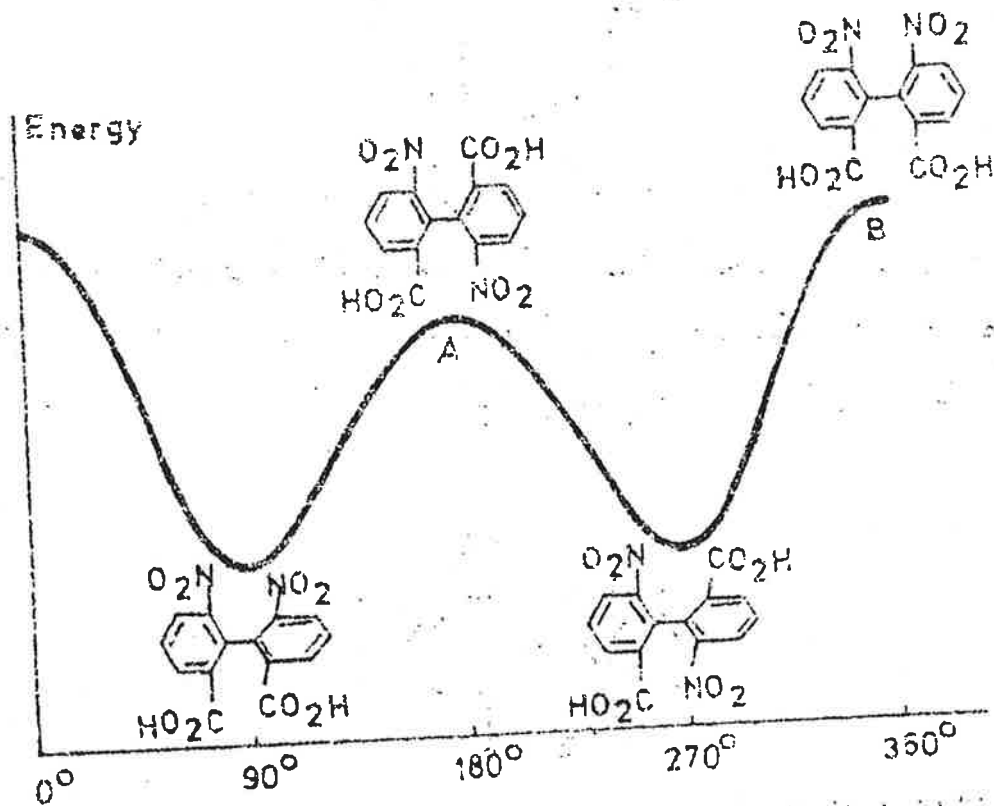
الشكل 2

6.6 - Dinitrodiphenic acid

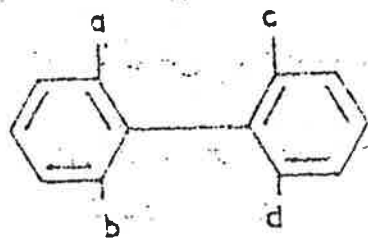
ويمكن تحويل أي من النديين إلى المزيج الراسيمي بطريقتين : إما بدفع مجموعة النترو لتمر عبر مجموعة الكاربوكسيل أو بدفعها لتمر عبر مجموعة كاربوكسيل من الخانين (الحالة الانتقالية A). وبما ان التنافر بين هذه المجموع يتناقص حسب الترتيب :



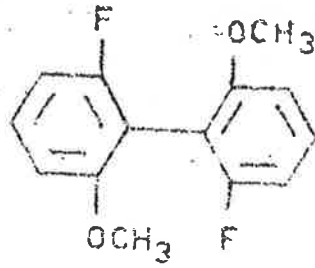
نتوقع ان تكون الحالة الانتقالية A التي يكون فيها التداخل من نوع $\text{NO}_2 - \text{CO}_2\text{H}$ ذات طاقة اوتما . وتتفق معظم الأدلة مع هذه الصورة التي قدمناها في الشكل 3-4 الذي يبين الخانتين الانتقالتيتين للتحويل الراسيمي، ومخطط الطاقة لحامض 6.6 - ثنائي نتروديبنيك .



فالتباين في المعرض في مواقع الأورثو من النوع المبين في الشكل (3) يمكن فصله عن النديين :

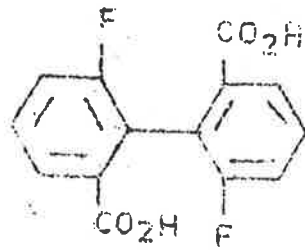


ففي الحالة الانتقالية للتحويل الراسيمي (الشكل 3) يجب ان يمر زوجان من المجاميع الكبيرة (a-b.a-c) الواحد عبر الآخر، وهو امر صعب ، ولذلك فعند حصول الندين البصريين يكونان عادة ثابتين بصرياً . وواضح ان عائق الطاقة اللازم للتحويل الراسيمي يعتمد على حجوم مجاميع الأورثو . فاذا كانت هذه المجاميع صغيرة الحجم مثل F و OCH₃ (الشكل 4) يصبح التحويل الراسيمي سريعاً وفصل المزيج الراسيمي الى نديه صعباً .



الشكل 4 - مشتق بايثيل معوض مجاميع أورثو صغيرة الحجم

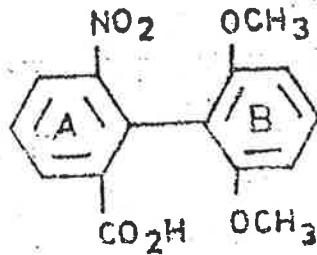
وعندما يكون احد زوجي مجاميع الأورثو صغير الحجم والاخر متوسط الحجم وفي مواقع متقابلة ، يصبح فصل المزيج الراسيمي ممكناً ولكن الانداد البصرية انعرولة يمكن ان تتحول ثانية الى المزيج الراسيمي بمجرد التسخين (الشكل 5) .



الشكل 5 - بايثيل معوض معادل الشات البصري (F صغيرة حجم CO₂H متوسطة الحجم) .

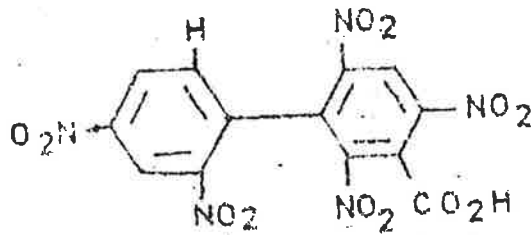
وعندما يكون احد زوجي مجاميع الأورثو الأربعة كبيراً او كان الزوجان متوسطي الحجم فانه يمكن الحصول على انداد ثابتة بصرياً .
والجدير بالذكر ان فصل المزيج الراسيمي يصبح غير ممكن عندما يكون اوضاعية البايثيل المعوض التي تكون فيها الحلقتان متعامدتين ، مستوي تناظر ،

بغض النظر عن وجود مجاميع الأورثو . فالجزئيات من النوع المبين في الشكل (6) غير قابلة للفصل بسبب تناظرها اي امرار مستوى تناظر يضم الحلقة A ويقسم الحلقة B الى نصفين .



الشكل (6) - جزئية غير قابلة للفصل لوجود مستوى تناظر

ولكن ادخال مجموعة في موقع اليتا يحطم التناظر ويسمح بالفصل اذا كانت مجاميع الاورثو كبيرة الحجم كما في الشكل (7) :



الشكل (7) - جزئية قابلة للفصل

سوف لا نتطرق الى مشتقات البايفنيل ثنائية وثلاثية التعويض الفعالة بصرياً .

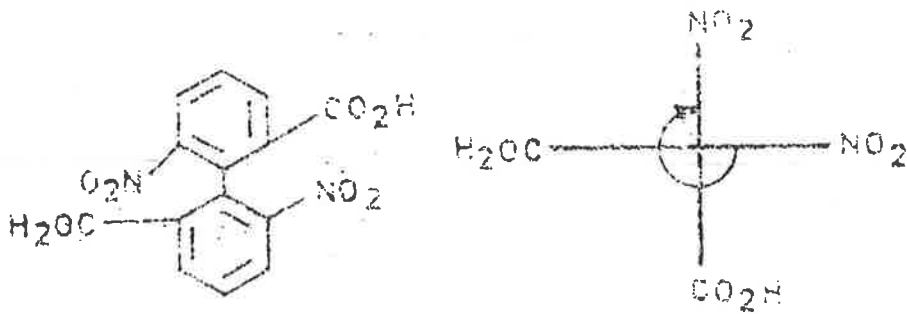
تسمية التوزيع الفراغي لمشتقات البايفنيل الفعالة بصرياً

في البايفنيل المعوض في مواقع الأورثو نلاحظ جزئيات فعالة بصرياً ولكنها خالية من ذرات كاربون غير متناظرة . وهذا لا يغير من مشكلة التوزيع الفراغي من حيث المبدأ ولكنه يدخل بعض التعقيدات في تسمية او وصف التوزيع الفراغي . ويمكن حل مشكلة تسمية مركبات البايفنيل الفعالة بصرياً باتباع نظام

الـ R-S ، فإذا نظرنا إلى البايفنيل في الوضعية التي تكون فيها حلقتا الفينيل عموديتين على المحور الذي يربطهما واسقطنا مجاميع الأورثو في مستوى عمودي على هذه الأصرة ، حصلنا على صيغة اسقاطية مشابهة لصيغة مساقط فيشر (الشكل 8) . ويمكن للمقارئ ان يضع حلقة البنزين الأمامية أفقياً وحلقة البنزين الخلفية عمودياً . تسمى الجزئية بالشكل الذي اسقطت فيه اي كما لو كان هذا المسقط يمثل ذرة كربون غير متناظرة . ولكن بما ان البايفنيل يختلف في فعاليته البصرية عن التفاعلية البصرية التي تعزى الى وجود ذرة كربون غير متناظرة ، فبممكن ان تكون مجموعتان او اكثر من المجاميع الاسقاطية متماثلة (ففي الحالة انفة الذكر توجد مجموعتا نترو ومجموعتا كربوكسيل) ويظهر لأول وهلة ان قاعدة التسلسل قادرة على تغطية هذه الصعوبة ولكن الحال ليست كذلك ، فالذهاب حول الحلقة الأمامية ابتداءً بذرّة الكربون المجاورة لمجموعة النترو الأمامية



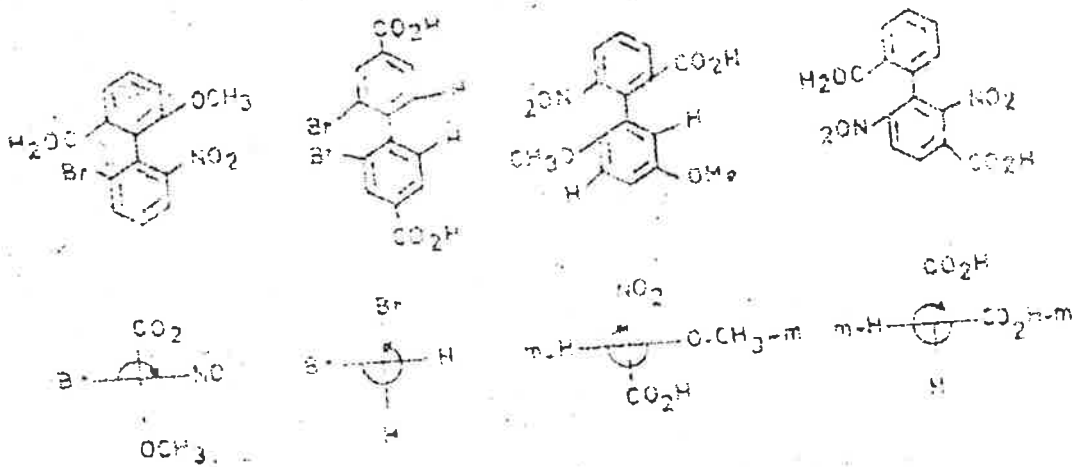
يسرز نفس علاقة التسلسل التي يبرزها الذهباب حول الحلقة الخلفية ابتداءً بذرّة الكربون المجاورة لمجموعة النترو الخلفية ، وعليه فان قاعدة التسلسل لا تكفي لتعريف الأستية في مركبات البايفنيل . ولذلك يجب اللجوء الى قاعدة جديدة هي ان المجاميع القريبة نسبق المجاميع البعيدة ، وهذه القاعدة تسبق قاعدة التسلسل . وفي الجزئية المبينة في الشكل (8) تأخذ المجموعتان الأماميتان (النيترويتان) الأستية على المجموعتين العموديتين (البعايدتين) . وبما ان NO_2 تسبق $CO_2 H$ تعتبر مجموعة $CO_2 H$ الخلفية هي المجموعة الأوطأ في سلسلة الأستية وتوضع في التعريف . اما ذرة المجاميع وتأخذ الترتيب



شكل 8 - الصيغة الاسقاطية لبايفنيل

الخلفية $\text{NO}_2 > \text{CO}_2\text{H} > \text{الأمامية} > \text{NO}_2$. (لاحظ ان مجموعة CO_2H القريبة تسبق NO_2 البعيدة). وبما ان هذه المجموع تتبع اتجاه حركة عقرب الساعة يعتبر التوزيع الفراغي R.

وبسبب قاعدة القرب تعتبر تسمية مشتقات البايفنيل غير المتناظرة اسهل من تسميته الجزئيات المتناظرة الحاوية على مراكز غير متناظرة. فقاعدة القرب تفضل في الحال زوجاً من المجموع على الزوج الآخر، ويصبح دور قاعدة الأسبقية أقل أهمية. وفي الشكل (9) أمثلة أخرى على تسمية التوزيع الفراغي. المثال الثالث



الشكل (9) - تسمية التوزيع الفراغي في البايفنيل لبعض

والرابع في الشكل (9) حالتي لا يتم ان ينظر فيهما الى الجزئية من أي طرف تسمية طبيعة وموقع المجموع المعوضه. تفسر قاعدة المجموع القريبة تسبق المجموع البعيدة في هذه الحالة لتعني ان الحلقة التي لها مجموع معوضه بعيدا عن المحور الرئيس للجزئية الأقرب الى الناظر والملاحظ الخارجى يجب ان توضع في الأمام. وعليه فحاشا توجد مجموعة معوضه في الموقع 3- توضع الحلقة التي تحملها في الأمام. ويصح الحال على الحلقة المعوضه في 3 و 3 على الحلقة المعوضه في 2. وعندما تكون للحقتين مجموع معوضه في الموقع 3 تستخدم قاعدة الأسبقية في تعيين الحلقة التي ستوضع في الأمام.

تمارين

1 - ما المقصود بكل من المصطلحات التالية :

- | | |
|-----------------------|----------------------------|
| أ - الفعالية البصرية | ك - مركب ميزو |
| ب - يميني الاستدارة | ل - شكل راسيمي |
| ج - يساري الاستدارة | م - توزيع فراغي |
| د - الدوران النوعي | ن - وضعيات دوران |
| هـ - عدم التناظر | س - R |
| و - جزيئة غير متناظرة | ض - S |
| ز - مركز غير متناظر | ع - (+) |
| ح - متطابق | ف - (-) |
| ط - انداد بصرية | ظ - اشباه توزيعية (موزعات) |
| ي - اخداد بصرية | ع - اشباه وضعية |

2 - آ - ما الشرط الضروري الكافي لظهور الانداد البصرية ؟

ب - ما الشرط الضروري غير الكافي لظهور الفعالية البصرية ؟

ج - كيف يمكنك ان تعرف من صيغة المركب بانه يوجد بشكل انداد بصرية ؟

د - ما هي تحديدات استعمال الصيغ المستوية (المساقط) ؟

هـ - كيف يمكنك ان تتأكد بأن لجزيئة ما التوزيع الفراغي R أو S ؟

3 - قارن بين ندي كحول البيوتيل الثانوي من حيث :

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------------------|
| أ - نقطة الغليان | ح - طيف IR |
| ب - نقطة الانصهار | ط - طيف NMR |
| ج - الوزن النوعي | ي - امتصاصها على الألومينا |
| د - الدوران النوعي | ك - فترة الاحتفاظ في الكروماتوغرافيا |
| هـ - معامل الانكسار | م - التوزيع الفراغي R أو S |
| و - قابلية الذوبان في 100 غم/ ماء | |
| ز - سرعة التفاعل مع HBr | |

4 - ارسم وسم التوزيع الفراغي R أو S للأنداد البصرية لكل من المركبات التالية :

أ - 3 - برومو هكسان

ب - 3 - كلورو - 2 - ميثيل بنتان

ج - 2.1 - ثنائي برومو - 2 - ميثيل بيوتان

د - 3.1 - ثنائي كلورو بنتان

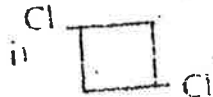
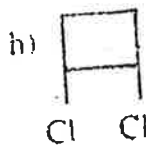
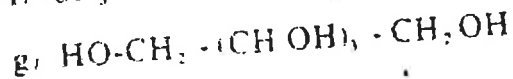
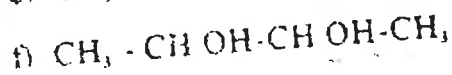
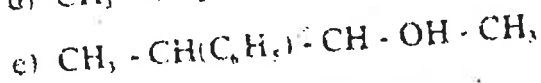
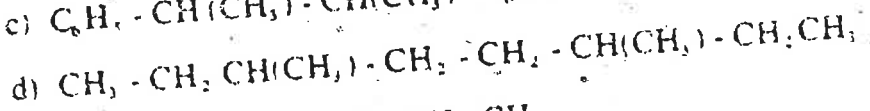
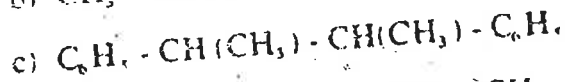
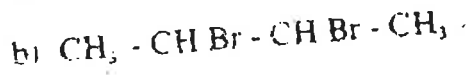
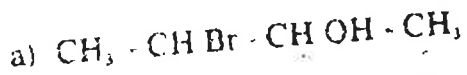
هـ - 3 - كلورو - 5.5.2 - ثلاثي ميثيل هكسان

و - 1 - 1 - ديوتيريو - 1 - كلورو بيوتان .

5 - أ - ما هو أصغر الكان غير متناظر ؟ ارسم الصيغة الكيميائية الفراغية لندبه البصريين وعين توزيع كل منها R أو S .

ب - هل هناك الكان آخر له نفس الوزن الجزيئي ولكنه غير متناظر ؟ إذا وجد ارسم تركيبه وعين التوزيع الفراغي R أو S لندبه البصريين .

6 - ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لأشياء المركبات التالية مبيهاً أزواج اندادها البصرية ، مركبات الميزو ، الأشياء الفعالة بصرياً وعين التوزيع الفراغي R و S لكل منها .



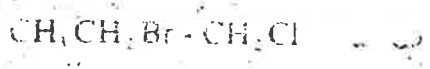
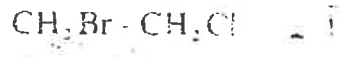
7 أ - عند هذجنة البروبان بالكلور امكن الحصول على اربع مشتقات ثنائية الكلور هي A.B.C.D صيغتها $C_3H_6Cl_2$. اكتب تركيبها .

ب - هلجنة كل من هذه النواتج بالكلور مرة اخرى اعطت عدداً من المشتقات ثلاثية الكلور امكن فصلها كروماتوغرافياً فوجد ان المشتق A اعطى ناتجاً ثلاثي الكلور، وان B اعطى ناتجين ثلاثي الكلور وان كلا من C و D اعطى ثلاثة نواتج ثلاثية الكلور . ما هو تركيب كل من D.C.B.A ؟

ج - امكن تحضير المركب A بشكل فعال بصرياً . فما هو تركيب D.C الآن؟

د - عند هلجنة C الفعال بصرياً كان أحد المشتقات ثلاثية الكلور (E) فعالاً بصرياً وكان المشتقان الأخران غير فعالين بصرياً فما هو تركيب E ؟ و تركيب شبيهه الأخرين؟

8 - ارسم النورعات الفراغية (ان وجدت) لكل من



ج - ارسم الوضعيات الدورانية لكل منها مبياً الانسداد البصرية الوضعية .

9 - يعتبر وضعية الجوار Gauche اثبت وضعيات كلوريد النورمال بروبيل .

ر - ماذا يدللك هذا عن تأثير كل من مجموعتي CH_3 و Cl الواحدة في الأخرى وكيف نفسر هذا التأثير؟

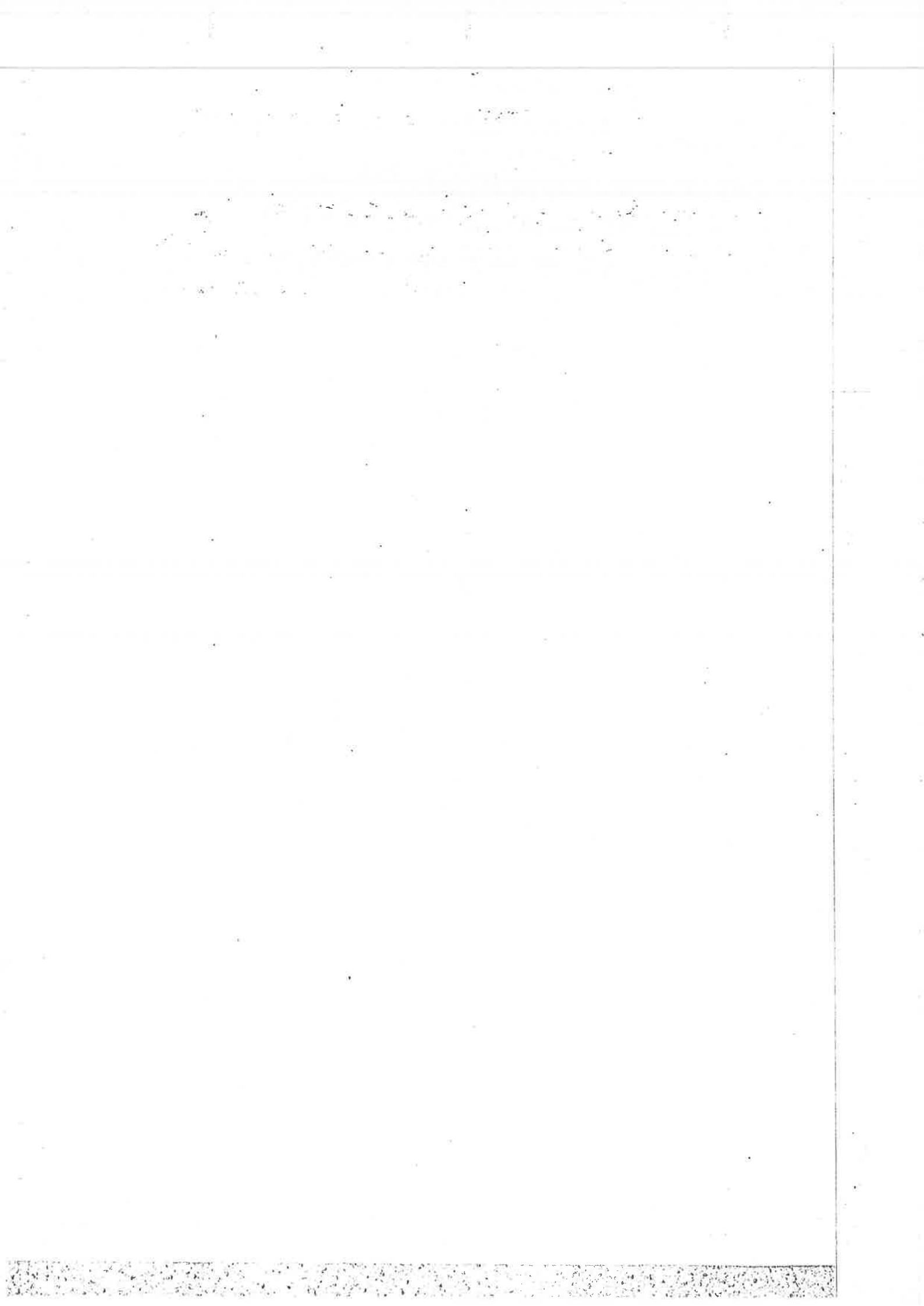
10 - آ - ماذا يجب ان يكون عزم وضعية المتابلة له 2.1 - ثنائي كلورو ايثان ايثان؟

ب - ان العزم المقاس في ^{32}C م (الطور الغازي) له 2.1 - ثنائي كلورو ايثان كان 1.12 وحدة ديباني . ماذا تستدل من هذه القيمة عن التكوين الوضعي للمركب ؟

ج - يعبر عن عزم مزيج من x و y بالمعادلة

$$\mu^2 = N_x \mu^2_x + N_y \mu^2_y$$

حيث N الكسر المولي لكل من مكونات المزيج . لقد أمكن بواسطة عزوم الأواصر تقدير عزم وضعية الجوار للمركب بـ 3.2 وحدة ديباي . احسب النسبة المئوية لوضعيات المركب في 32°M في الطور الغازي .



الفصل الثاني

الكيمياء الفراغية او المجسمة تحضير الأشباه الفراغية وتفاعلاتها

ذكرنا ان الأشباه الفراغية تختلف فقط في طريقة اتجاه الذرات في الفراغ ، وتعلمنا كيف نتبأ بوجودها ونسميها ونقارن خواصها ، كما تعلمنا ان هناك اشباهاً فراغية من النوع الذي ندعوها «اندادا بصرية» وهي فعالة وان وجودها وفعاليتها البصرية تعزبان الى عدم تناظر جزيئاتها اي عدم انطباق الجزيئات على صورها في المرآة . وتعلمنا كيف يمكننا من فحص التركيب الجزيئي أن نتبأ فيما لو كانت الجزيئة تظهر هذا النوع من التشابه الجزيئي وكيف نصف التوزيع الفراغي للند البصري باستعمال الحرفين R و S . وتعلمنا شيئاً عن الأضداد البصرية وذكرنا ان الواحد ليس صورة مرآة للآخر وانها من النوع الذي يحتوي على أكثر من مركز غير متناظر واحد . واخيراً تعرضنا للأشباه الهندسية التي يعزى وجودها الى إعاقه الدوران حول الأصرة المزدوجة . وبصورة عامة نجد :

أ - اشباهاً فراغية توزيعية Configurational Isomers

يتحول الواحد الى الآخر بالدوران حول الأواصر المنفردة . ان عملية الدوران واحدة لتحول الأشباه الهندسية والوضعية (اي الدورانية) ولذلك يسمى مجموعها بالأشباه الدورانية Rotational or torsional isomers .

أما من حيث قابلية العزل ، فالأشباه الهندسية أقرب الى الأشباه التوزيعية اذ ان تحول شبه الى آخر يتطلب كسر أصرة π في حالة الأشباه الهندسية وهي عملية صعبة دائماً . اما الأشباه الوضعية فيمكن تحول الواحد الى الآخر بعملية دوران سهلة حول الأواصر المنفردة . ولغرض التبسيط نضع القاعده التاليه : نرجع مصطلحات الأشباه التوزيعية والانداد والأضداد البصرية - اذا لم نشر الى العكس -

الى الاشباه الفراغية ومن ضمنها الاشباه الهندسية باستثناء الاشباه الوضعية . اما
الاشباه والانداد والاضداد البصرية فسنأتي اليها فيما بعد .

التفاعلات التي تشمل الاشباه الفراغية :

دعنا ندرس الآن التفاعلات التي تتكون وتستعمل فيها الاشباه الفراغية
والتفاعلات التي يكون فيها الكاشف مادة اعتيادية او مادة فعالة بصرياً . سندرس
عنا :

أ - تحول جزيئة غير متناظرة الى أخرى متناظرة مع خلق مركز غير متناظر
آخر .

ب - تفاعلات جزيئات غير المتناظرة التي لا تكسر فيها الأوصاف التي للمركز
غير المتناظر وكيفية استعمال هذه التفاعلات في تركيب المركب الآخر .

ج - تفاعلات من نوع (أب) يخلق فيها مركز غير متناظر آخر .

د - تفاعلات الجزيئات غير المتناظرة مع مواد فعالة بصرياً ثم استمر
التكديس الفراغية لتفاعلات سطر الكلام عنها مثل التوجه الاكانات جلد الكا
الآخر ، واضافة الفالوجينات الى الاكينات ونرى اننا يمكن استعمال التكديس
الترانيم للحصول على معلومات حول مركبات التفاعلات الكيميائية . وهذا
الفرع سندرسه في الفصل التالي .

هـ - تفاعل جزيئة غير متناظرة تكسر فيه الأوصاف التي للمركز غير المتناظر .

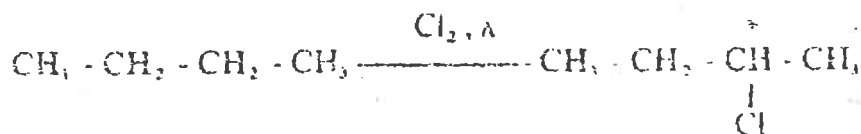
و - تفاعل جزيئة غير متناظرة يتولد فيه مركز غير متناظر في نفس الوقت .

خلق مركز غير متناظر من التوجه البصري والفعالية البصرية :

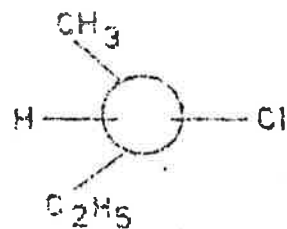
يوجد كلوريد البيوتيل الثانوي ، وهو احد نواتج عملية البيوتان بالكلور
كنديين بصريين او II توزيع الفراعيل لـ R على التوالي :

والندان يجب ان يكونا فعالين بصرياً . ولكن اذا فحصنا عينة من الكلوريد
المحضر هكذا بواسطة المقطاب وجدنا انه لا يدير مستوى الضوء المستقطب لأنه

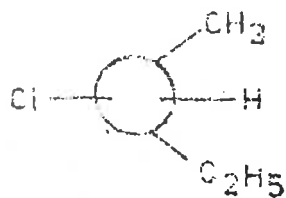
تربيع راسيدي من اثنين جزيئين ، اما الماء يذوب
 الخالة ؟ وللاجابة على هذا السؤال نذكر ما يلي :-



كلوريد البيوتيل الثانوي
 (جزيء غير متناظر)

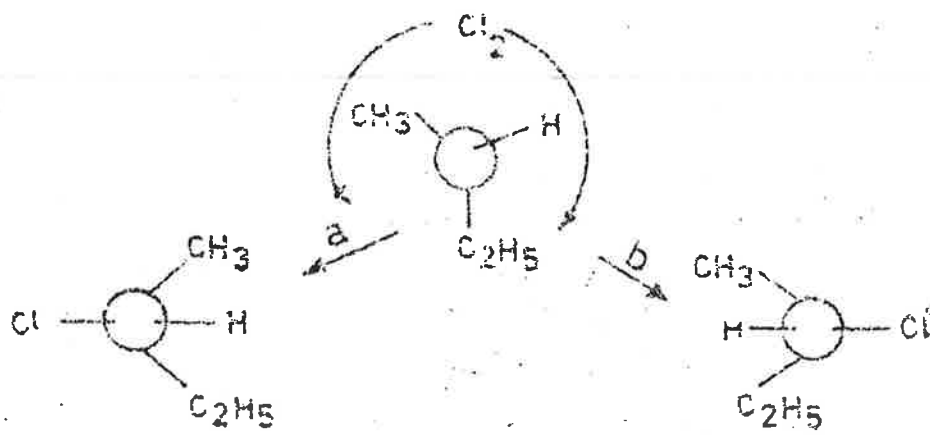


(S) (-) - Sec Butyl
 Chloride I



(R) (+) - Sec Butyl
 Chloride II

في الخطوة الأولى للتفاعل تستخلص ذرة الكلور ذرة هيدروجين لتعطي
 كلوريد الهيدروجين وجذر البيوتيل الثانوي . تصبح ذرة الكربون التي تحمل
 الألكترون المفرد في هذا الجذر مثلثة الشكل (أي من نوع sp²) وعليه فإن جزءاً من
 جزيئة هذا الجذر يكون مستويًا (منسطحاً) وهو ذرة الكربون هذه والذرات الثلاث
 المرتبطة بها . وفي الخطوة الثانية من التفاعل يستخلص هذا الجذر الحر ذرة كلور من



الشكل 11- خلق مركز غير متناظر: يرتبط الكلور بذري من وجهي الجذر المسطح عن طريق (a) و (b)
 بعضي من الجزيئات

جزئته كلور يعطي كلوريد البيوتيل الثانوي . ولكن يمكن للكلور ان يرتبط بأي
وجه من وجهي الجذر المسطح وبذلك يحصل الندان R و S (الشكل 1) .

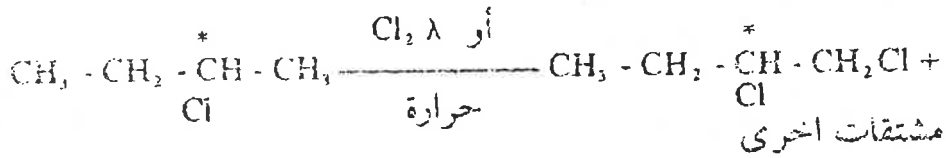
وإذا اتبعنا نفس طريقة التحضير مفترضين اية ميكانيكية صحيحة او مغلوطة
فإننا سنصل الى نفس الاستنتاج وهو : طالما ان المادة الأولية والكاشف المهاجم غير
فعالين بصرياً ، يحصل ناتج غير فعال بصرياً . ففي مرحلة ما من سلسلة التفاعل
يوفر طريقان احدهما يؤدي الى احد النذرين والآخر يؤدي الى النذ الآخر .
وبطريقان المتكافئان والاختيار بينهما عشوائي . وتتفق الحقائق مع هذه
الملاحظات . فتحضير مركبات غير متناظرة من مواد متناظرة يعطي المزيج الراسيمي
دائماً . وهذه ناحية من نواحي القاعدة العامة القائلة بان المواد المتفاعلة غير الفعالة
بصرياً تعطي ناتج غير فعالة بصرياً .

ولتنبيه كشر يد البيوتيل الثانوي الحاصل من هليجنة البيوتان يجب تنظيره
تجريبياً ، ولكن بما ان ليندي هذا الكلوريد نفس نقطة الغليان فلا يمكن فصلها
بالنظير التجريبي ولذلك يتجمعان في نفس الجزء المتطهر . ولا يمكن فصلها
بالنظير التجريبي لأن قابلية ذوبانها واحدة في أي مذيب . وعليه حيثما يتكون
مزيج راسيمي في تفاعل ، فإننا سنعزل المزيج الراسيمي هذا (بالطريق
الاعتيادية) .

إذا كان التفاعل يؤدي الى المزيج الراسيمي الذي لا يمكن فصله الى نديه
البصريين بالطرق الاعتيادية ، فكيف نعرف انه مزيج من مادتين فعالتين بصرياً ؟
ان فصل الأنداد البصرية يتم باستخدام طرق خاصة تتضمن استعمال كواشف
فعالة بصرياً سأتى اليها بعد قليل .

تفاعلات الجزيئات غير المتناظرة - كسر الأواصر

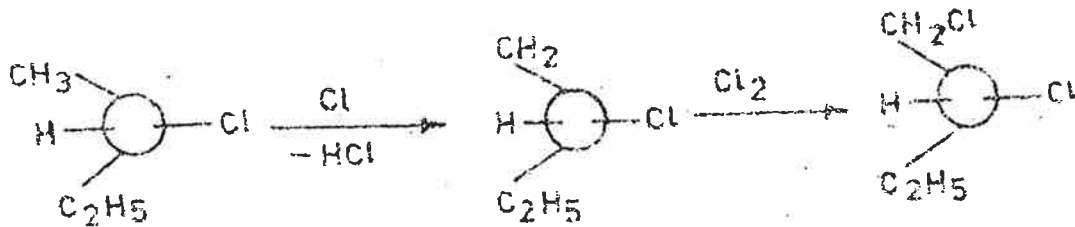
تصور اننا حصلنا على مركب غير متناظر مثل كلوريد البيوتيل الثانوي . ماذا
يحدث لو دخل هذا المركب في تفاعل هليجنة بجذر الكلور الآخر؟ يتكون هنا عدد من
الأشبه الجزيئية للبيوتان ثنائي الكلور يقابل مواقع الهجوم المختلفة في جزيئة
كلوريد البيوتيل الثانوي .



Sec-Butyl Chloride

1,2 - Dichlorobutane

دعنا نأخذ (S) - كلوريد البيوتيل الثانوي الذي نعرف انه يدير مستوى الضوء المستقطب نحو اليمين ، ودعنا نأخذ بنظر الاعتبار ذلك الجزء من التفاعل الذي يؤدي الى تكوين 1 ، 2 - ثنائي كلوروبيوتان . دعنا نعمل موديلاً للهادة الأولية I باستعمال كرة لتمثيل H، وكرة منفصلة لتمثيل كل ذرة في CH₃ . وباستعمال خطوطي الميكانيكية المفروضة لهذا التفاعل نستبدل احدي ذرات هيدروجين المجموعة CH₃ بـ Cl . وبما اننا لم نكسر أية اصرة الى المركز غير المتناظر في أي من الخطوتين يكون لدموديل الذي نتوصل اليه التوزيع الفراغي II الذي لم يتغير فيه الترتيب الفراغي للذرات حول المركز غير المتناظر - اي ان هذا المركز قد احتفظ بتوزيعه الفراغي .



(S) - Sec-Butyl
Chloride I

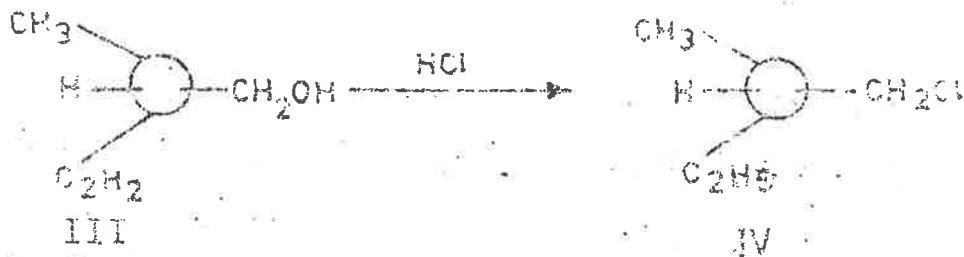
(R) - 1,2 - Dichlorobutane II

ومن فرضيات الكيمياء الفراغية ان يسلك التفاعل هذا الطريق ايضاً ، وعليه فالتفاعل الذي لا يتناول كسر اصرة الى المركز غير المتناظر يجري مع الاحتفاظ بالتوزيع الفراغي حول هذا المركز . (اذا انكسرت الأصرة الى المركز غير المتناظر فلا يمكن وضع قاعدة عامة حول الكيمياء الفراغية للتفاعل ، وكل ما يمكن قوله هو ان التوزيع الفراغي قد تغير . اما ما يحدث فيعتمد على ميكانيكية التفاعل تحت الدرس).

والآن نحاول ان نبين كيف نستفدم فرضية كسر الأصرة الى المركز غير المتناظر في ايجاد العلاقة بين التوزيع الفراغي لمركبين غير متناظرين .

تفاعلات الجزيئات غير المتناظرة - العلاقة بين التوزيعات الفراغية :

عرفنا انه يمكن تعيين التوزيع الفراغي لتدوين معينين مباشرة بواسطة حيود اشعة اكس التي استخدمت لأول مرة على حامض الـ (+) - تارتاريك . ولكن الطريقة هذه صعبة وتستغرق وقتاً طويلاً ، وتسمح على بعض المركبات ، وتتطلب خبراء في علم البلورات . وبالرغم من هذه التعقيدات فقد تمت معرفة التوزيع الفراغي لمئات من المركبات وذلك عن طريق ربط توزيعاتها الفراغية بوسائل كيميائية بالتوزيع الفراغي لحامض الـ (+) تارتاريك . وقد تم إيجاد معظم هذه العلاقات باستخدام الطريقة المذكورة اعلاه وهي انه يمكن تعيين العلاقة الفراغية بين مركبين فعالين بصرياً بتحويل الواحد الى الآخر بتفاعلات لا تتناول الأصرة في المركز غير المتناظر . فإذا حولنا (-) - 2 - ميثيل - 1 - بيوتانول (توزيعه الفراغي III) بواسطة كلوريد الفيلدروبين الى 1 - كلورو - 2 - ميثيل بيوتانول ، نلاحظ ان معرفة ميكانيكية هذا التفاعل ان الأصرة الكربون - الأوكسجين هي الأصرة الوحيدة التي سائب انكساراً وعليه فان التفاعل مصحوب بالاحتفاظ بالتوزيع الفراغي حول المركز غير المتناظر مع الحصول المجموعة CH_2OH نفس الموقع النسبي الذي كانت تحمله المجموعة CH_2OH في الكحول الأصلي . والآن اذا كشتنا عن دوران الكلوريد بواسطة المتطاب وجدنا انه يدير مستوى الضوء المستقطب نحو اليمين ، فهو إذن (+) - 1 - كلورو - 2 - ميثيل بيوتانول .

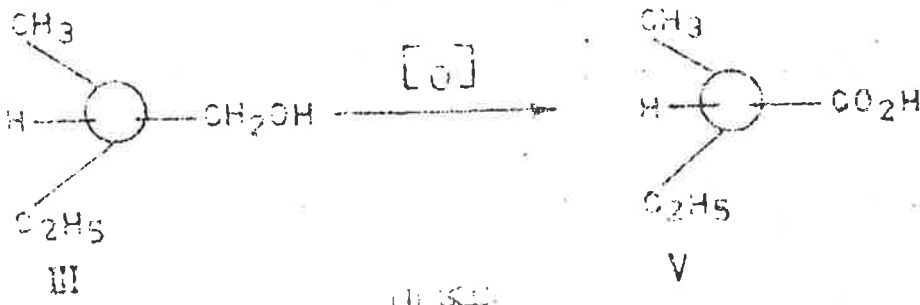


(S) - (-) - 2 - Methyl - 1 - butanol

(S) - (+) - 1 - Chloro - 2 - methylbutane

بما ان الـ (-) - 2 - ميثيل - 1 - بيوتانول التوزيع الفراغي III يجب ان يكون لـ (+) - 1 - كلورو - 2 - ميثيل بيوتانول التوزيع الفراغي IV . وعند أكسدة الـ (-) - 2 -

مثيل - 1 - بيوتانول بالبرمونات يحصل حامض 2 - مثيل - بيوتانويك الذي يدير مستوى الضوء المستقطب نحو اليمين . وبما ان الأواصر الى المركز غير المتناظر في الكحول له تتأثر بالأكسدة ، يأخذ الحامض (+) التوزيع الفراغي V .



(S)-(+)-2-Methyl-1-butanol

(S)-(+)-2-Methyl-butanoic acid

نستطيع دائماً ان نتحكم فيما لو كانت التفاعلات يتناول الأصرة الى المركز المتناظر ام لا يفحص صيغتي المادة المتفاعلة والناتجة من التفاعل كما نعلمنا في التفاعلات السابقتين دون معرفة ميكانيكية التفاعل . قد تنكسر الأصرة ويعاد تكوينها خلال التفاعل دون ان يظهر ذلك على سطح الحزينة ، غير ان مثل هذا لا يحدث بصورة عشوائية ولكن في مواقع معينة يحاول الكيميائي ان يتعلم ليذكرها . وبالفعل ، تلعب الكيمياء الفراغية دوراً مهماً في عملية التعلم هذه . ومن الرسائل للكشف عن انكسار الأواصر غير الظاهر هو تصميم تجربة بحيث اذا حدث مثل هذا الانكسار فانه يتناول الأصرة الى مركز غير متناظر .

وللتأكد من أن ل- 2 - مثيل - 1 - بيوتانول التوزيع الفراغي III فقد تم ربط توزيعه الفراغي بالتوزيع الفراغي لحامض (+) - التاتاريك . يقال ان لكل من (-) - 2 - مثيل بيوتانول وللكلوريد (+) وللحامض (+) المتقابلين نفس التوزيع الفراغي . وتؤلف الأنداد البصرية لهذه المركبات وهي الكحول (+) والكلوريد (-) والحامض (-) مجموعة اخرى من المركبات لها نفس التوزيع الفراغي ايضاً . اما الكحول (-) والكلوريد (-) فيقال ان لأحدهما مقلوب التوزيع الفراغي للأخر . وكما سنرى فيما بعد اننا نعلم عادة بمعرفة ما اذا كان المركبين نفس التوزيع الفراغي او كان لأحدهما مقلوب التوزيع الفراغي الذي للأخر أكثر من اهماسا

بالتوزيع النوعي (المطلق) لأي منهما . اي اننا نهتم بالتوزيعات الفراغية النسبية
أكثر من اهتمامنا بالتوزيعات الفراغية المطلقة .

وفي هذه المجموعة من المركبات ذات التوزيع الفراغي المتشابه نلاحظ ان
الثنائي منها يمينيا الاستدارة والثالث يساري الاستدارة . ان اشارة الدوران مهمة
للدلالة على شبه جزئى معين بقدر اهمية نقطة الغليان او معامل الانكسار
للاستدلال على السيز - 2 - بيوتين او التراس - 2 - بيوتين بعد معرفتنا بتوزيعهما
الفراغى . ولكن اذا حدث وكان لمركبين نفس الاشارة فذلك لا يعنى شيئاً ، فقد
يكونان أو لا يكون لهما توزيع فراغى متشابه . لقد حدث وكان للمركبات هذه نفس
الوصف الفراغى وهو (S) وهذا يعزى الى ان للمجموعتين CH_2Cl و CO_2H نفس
الأسببية النسبية التي للمجموعة CH_2OH بالنسبة الى المجموع الثلاث الأخرى
حول المركز غير المتناظر في كل حالة .

اذا ما برزنا الكلور بالديوتيريوم (كيف يتم هذا ؟) يوصف الناتج بـ (R) ولو
ان له نفس التوزيع الفراغى الذي للكحول والكلوريد واماخامض . وبالنسبة اذا
عدنا الى كلوريد البيوتيل الثانوى او 2 - ثنائي كلورو بيوتان رأينا اننا نصف توزيع
كل من A و B بصورة مختلفة ، فاحدهم هو (S) والاخر هو (R) . في هذه الحالة نجد
ان مجموعة ال CH_2Cl التي لها أسببية اولى مما لمجموعة CO_2H قد تحولت الى
مجموعة CH_2Cl التي لها أسببية أعلى مما لمجموعة CO_2H . لا يمكننا ان نحكم
دان لمركبين نفس التوزيع الفراغى أو ان لهما توزيعين متعاكسين بمجرد النظر الى
الرموز المستعملة لوصف توزيعيهما الفراغيين ، لذلك يجب ان نجد ونقارن
التوزيعات الفراغية المطلقة التي تعنيها هذه الرموز .

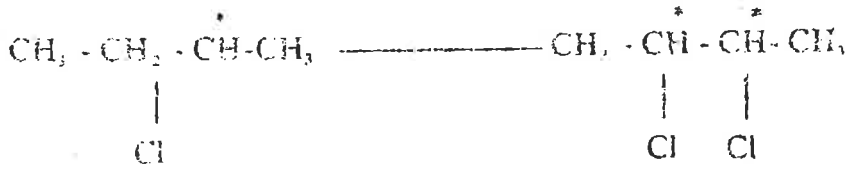
التقاوة البصرية : Optical Purity

يمكن استعمال انتفاعلات التي لا تتناول الأواصر الى المراكز غير المتناظرة
للحصول على معلومات أكثر اهمية هي الدوران النوعى للمركبات النقية بصرياً .
فـ 2 - مثيل - 1 - بيوتانول المستحصل كنتاج عرضي لتخمير البشا (دورانه النوعى
5.656 -) نقي بصرياً كمعظم المركبات الأخرى المستحصنة من مصادر طبيعية .

فإذا حول هذا الكحول بواسطة HCl إلى 1 - كلورو - 2 - ميثيل بيوتان كان هذا دوران نوعي مقداره $+1.64^\circ$. وبما ان الأصرة الى المركز غير المتناظر في الكحول لم تنكسر اثناء التفاعل فان كل جزئية من الكحول توزيعها الفراغي III قد تحولت الى جزئية كلوريد توزيعها الفراغي IV . وبما ان الكحول كان نقياً ، يعتبر الكلوريد (دورانه النوعي $+1.64^\circ$) نقياً بصرياً أيضاً . وعندما نعرف القيمة التصوي للدوران النوعي يمكننا تعيين النقاوة البصرية للمزيج من 1 - كلورو - 2 - ميثيل بيوتان بقياس دورانه النوعي . فإذا كان للمزيج من 1 - كلورو - 2 - ميثيل بيوتان دوران نوعي مقداره $+0.82^\circ$ أي نحو 50% من قيمة الدوران التصوي ، يقال انه (50%) نقي بصرياً . وهنا تعبر مكونات المزيج هي الند (+) والمزيج الراسيمي (\pm) وليس الندين (+) و (-) .

تفاعلات الجزيئات غير المتناظرة .. خلق مركز آخر غير متناظر :

لنعد الى تفاعل هلجنة كلوريد البيوتيل الثانوي بالكلور ونوجه اهتمامنا هذه المرة الى احد النواتج الذي يتولد فيه مركز آخر غير متناظر وهو البيوتان - 2,3 ثنائي الكلور .



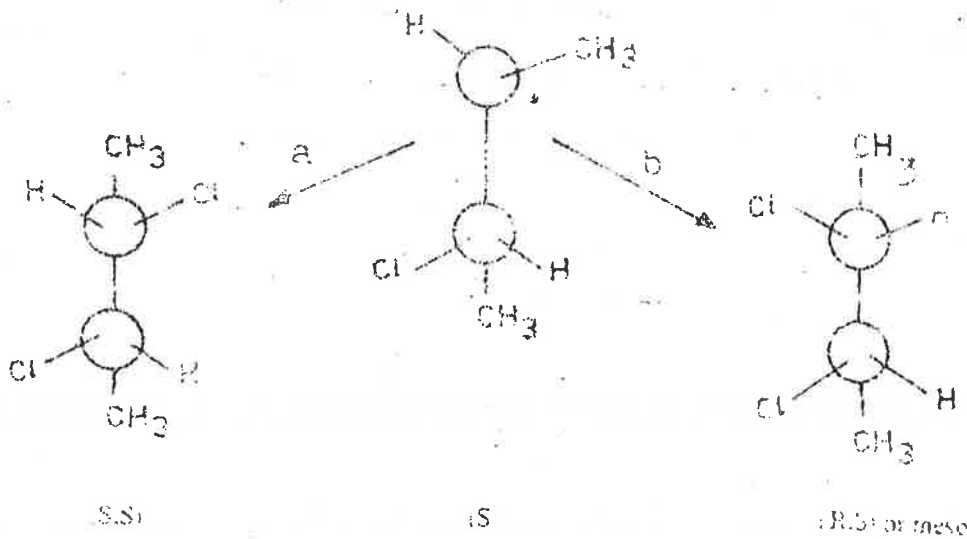
Sec - Butyl Chloride

2,3 - Dichlorobutane

توجد لهذا الكلوريد ثلاثة أشباه فراغية هي اندان البصريان والميزو . والآن اذا هلجنا (S) .. كلوريد البيوتيل الثانوي التفاعل بصرياً وفصلنا مشتقات البيوتان - 2,3 - ثنائية الكلور عن غيرها بالتقطير التجزيئي (المشتقات 2,1 - و 3,2 - و 2,2 - ثنائية الكلور) ، فما هي الأشباه الفراغية التي نتوقعها؟ في الشكل - 2 يظهر لنا سير التفاعل الحادث . وفيه تبرز ثلاث نقاط مهمة يمكن تطبيقها على كل الحالات التي ينشأ فيها مركز غير متناظر ثان في الجزئية .

أولاً - بما ان الأواصر الى ذرة الكربون الأصلية C_2 (الحاملة للمهالوجين) غير المتناظرة لم تنكسر اثناء التفاعل ، فان هذه الذرة تحتفظ بتوزيعها الفراغي في

جميع التوزيعات الخاصة من التفاعل . هناك توزيعان غيران ممكنان حول المركز غير المتناظر الجديد C، يسمان عن الهجوم (a) او الهجوم (b) على الوجهين المتقابلين من الجزء المسطح للذئذ الآخر مما يعطي الضدين البصريين (S,S) و (R,R) (الميزو).



الشكل 1-1-1 خلق مادة غير متناظر من تفاعل التوزيع الفراغي للمركز (a) و (b) في تفاعل كحلون حسب (a) و (b) لتعطي الضدين البصريين (S,S) و (R,R) بمقدارية

لقد رأينا ان خلق مركز غير متناظر واحد في المركب يعطي كميات متساوية من نديه البصريين اي التوزيع الفراغي غير المتناظر بصريا ان خلق مركز غير متناظر في مركب فعلا بصريا يعطي ناتجا فعلا بصريا يحتوي على كميات غير متساوية من الضدين البصريين .

أهرون ان الناتجين الحاصلين من (S) - كلوريد البيوتيل الثانوي كانا السد البصري S,S والميزو S,R بنسبة 29:71 . ماذا يحصل من هليجنة (R) - كلوريد بيوتيل الثانوي ؟ الجواب: يحصل الناتجان R,R والميزو R,S بنسبة 71:29 أيضا .
 التفاعل الذي يوضح ناتج الميزو على الناتج (S,S) يوضح ناتج الميزو على الناتج (R,R) أيضا بنفس المقدار . واخيرا ماذا نتوقع ان يحصل من كلوريد البيوتيل الثانوي الفراغي غير الفعلا بصريا ؟

ان النيد البصري (S) لكلوريد البيوتيل الثانوي يعطي (S,S) والميزو بنسبة 29:71 والنيد (R) يعطي (R,R) والميزو بنسبة 71:29 أيضا . ولما انه توجد كميات

متساوية من الشدين المتقابلين (S), (R) في المزيج الراسيمي للكلمريد ، فان المجموعتين من النواتج توازن احدهما الأخرى وتؤديان الى حصول ناتج راسيمي وناتج ميزو بنسبة 29:71 . ان المواد غير الفعالة بصرياً تعطي نواتج غير فعالة بصرياً .

وهناك نقطة تتطلب زيادة من البحث ، وهي لماذا يتكون الضدان البصريان بكميات غير متساوية ؟ السبب هو ان الجذر الوسطي 3 - كلورو - 2 - بيوتيل (الشكل 2) يحتوي على مركز غير متناظر . فاجذر غير المتناظر ينتهه التناظر اللازم للمجموع على الوجهين بنفس الاحتمال . وسنبحث فيما يلي هذه النقطة بشيء من التفصيل .

نظرة اعتمى الى تكوين الانداد والاضداد البصرية

لكي نفهم كيف يختلف تكوين الانداد البصرية عن تكوين الاضداد البصرية يجب ان نقارن تفاعل جذر 3 - كلورو - 2 - بيوتيل بتفاعل جذر البيوتيل الثانوي المتناظر . لقد ذكرنا ان ارتباط الكلور بأي من وجهي جذر البيوتيل الثانوي محتمل بالتساوي . وهذا هو الواقع ولكنه يحتاج الى ايضاح اكثر . ففي الوضعية اخذا الجذر نلاحظ ان مجموع الكلور من قمة 1 ومن قعرها ليس واحداً . ثم ان دوران 180° ينقلها الى الوضعية II . هاتان الوضعتان لتتس الجذر الحر في حالة توازن ، الواحدة صورة مرآة للأخرى ، ولذلك فان طاقتها واحدة ونسبتها واحدة . والمجموع من قعر 1 مثلاً يعطي الناتج (R) يقابله هجوم من قعر II يعطي الناتج (S) .

ان عشوائية الهجوم التي تعطي المزيج الراسيمي من مواد غير متناظرة لا تعزى بالضرورة الى تناظر جزيئة المادة المتفاعلة المنفردة بل الى التوزيع الاعشى لمثل هذه الجزيئات بين وضعيات صور المرآة (او الانتخاب الاعشى بين حالات الانتقال التي هي صور مرآة الواحدة للأخرى) .

والآن لنعد الى تفاعل جذر 3 - كلورو - 2 - بيوتيل احر (الشكل 2) . يحتوي هذا الجذر على مركز غير متناظر توزيعه الفراغي (S) . ان الهجوم لا يكون عشوائياً

بكميات متساوية .
مختلفة ومع ذلك نصل الى نفس الاستنتاج وهو ان الاضداد البصرية لا تتكون
بكميات متساوية .

لقد فرضنا في بحثنا ان السرعة النسبية للتفاعلات المتزاخمة تعتمد على الحشد
الفراغي للوضعيات التي تأخذها المواد المتفاعلة . وهو فرض يصح هنا اذا كان
تفاعل الجذور الحرة مع الكلور اسهل واسرع من الدوران الذي يؤدي الى تحول
الوضعيات الواحدة الى الاخرى .

اذا كان التفاعل مع الكلور ، من جهة اخرى ، صعباً نسبياً وابطأ بكثير من
تحول الوضعيات الواحدة الى الاخرى ، فان السرعة النسبية تدعى بالثبات النسبي
للحالات الانتقالية . ويمكننا التوصل الى نفس الاستنتاجات العامة . ففي تفاعل
جذر البيوتيل الثانوي المتناظر ، نجد ان الحالتين الانتقاليين صورة مرآة الواحدة
للاخرى ، وان لهما نفس الثبات ولذلك فسرعة التفاعلين واحدة . اما في تفاعل
جذر - 3 - كلورو - 2 - بيوتيل غير المتناظر ، فليست الحالتان الانتقالتان صورة مرآة
الواحدة للاخرى ، وليس لهما نفس الثبات ولذلك يجب ان تكون سرعتا التفاعلين
مختلفتين (يمكننا التنبؤ في الحالة الاخيرة بسيادة الميزو لأن نفس العلاقة بين مجموعتي
المثيل التي تجعل الوضعية اكثر ثباتاً تجعل الحالة الانتقالية التي تشبه الوضعية IV اكثر
ثباتاً ايضاً) .

تفاعلات الجزيئات غير المتناظرة مع المركبات الفعالة بصرياً - فصل المزيج الراسيمي

درسنا حتى الآن تفاعلات الجزيئات غير المتناظرة مع المركبات غير الفعالة
بصرياً . لنعد الآن الى تفاعلاتها مع المركبات الفعالة بصرياً وندرس احد تطبيقاتها
المهمة وهو فصل المزيج الراسيمي الى نديه البصريين .

عرفنا انه اذا اعطت المواد المتفاعلة مركباً غير متناظر كان الناتج مزيجاً
راسيمياً . والمعروف ان لليندين البصريين اللذين يؤلفان المزدوج الراسيمي خواصاً
فيزيائية متماثلة (فيما عدا اتجاه دوران مستوى الضوء المستقطب) . ولذلك لا يمكن

وضع الميكانيكية التي كانت أساس بحثنا هلجنة الالكانات . ففعلونا الانتقال في هذه الميكانيكية هي :

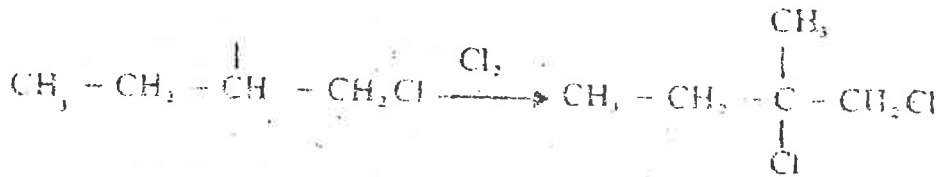


وحتى سنة ١٩٤٠ كان الدليل المتوفر لدى العلماء يتمق مع الخطوتين التاليتين

بدلاً منها :



ولك ميمز بين هاتين الميكانيكيتين تمت هلجنة (S) - 1 - كلورو - 2 - ميثيل بيوتان بوجود الضوء فتكون عدد من النواتج يقابل نقاط التحوم المتلفة في حرته هذا المليلد (ما هي هذه النواتج ؟) . لنوجه انتباهنا الآن الى اخذ هذه النواتج وهو 1 ، 2 - ثنائي كلورو - 2 - ميثيل بيوتان الناتج عن الازاحة على ذرة الكربون غير المتناظرة C₂ :



(S) - 1 - Chloro - 2 - Methyl - Butane

(+) - 1,2 - Dichloro - 2 - methyl - Butane

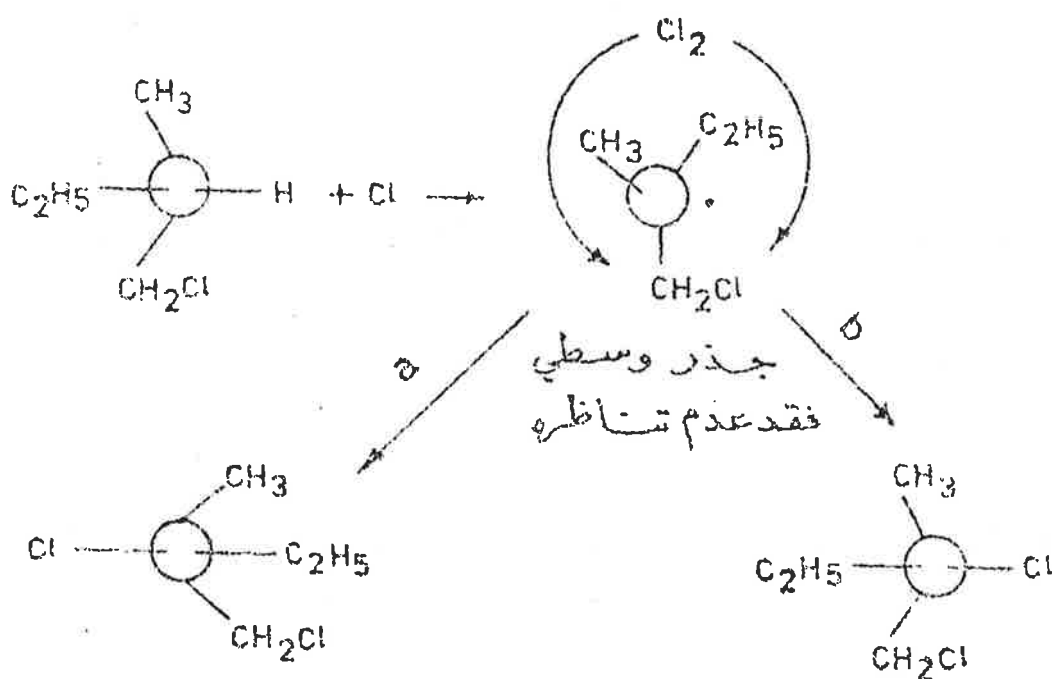
(فعال بصرياً)

(غير فعال بصرياً)

صممت التجربة على الوجه الآتي :

تختلف الميكانيكيتان من حيث تكوين او عدم تكوين جذر الكيل حركنا تيج وسطى . اذا فرضنا لهذا الجذر تركيباً مسطحاً فانه يفقد عدم تناظره الاصلي . وعليه فان ارتباط الكلور بأي وجه من وجهي هذا المستوى المتناظر محتمل على حد سواء ، وبذلك يتكون ناتج راسيمي غير فعال . اي ان التفاعل مصحوب بتحول راسيمي تام (الشكل 3) :

اما في حالة الميكانيكية الثانية التي يزيغ فيها الكلور الهيدروجين فلا يمكن التنبؤ بشيء سوى ان تكوين الناتج غير الفعال محتمل جداً . ليس هناك سبب لان يحدث الهجوم الخلفي (على الوجه المقابل للهيدروجين) بنفس سهولة الهجوم الامامي (في تفاعلات الازاحة يكون الهجوم الخلفي هو السائد بصورة عامة) .



ناتج راسيمي غير فعال
الشكل (3-1)

يحول راسيمي تام اثناء تكوين الجذر الحر المتناظر . يرتبط الكلور بأي من وجهي هذا الجذر بنفس السهولة (a) و (b) ليعطي الندين البصريين بكميات متساوية .

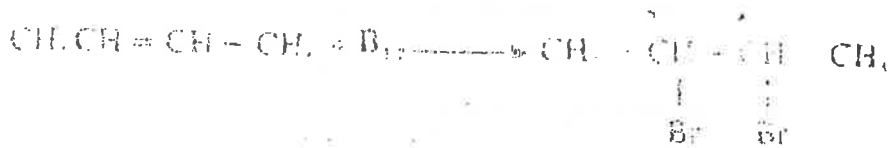
وبتقطير مزيغ التفاعل امكن فصل 1 ، 2 - ثنائي كلورو - 2 - ميثيل بيوتان فوجد انه غير فعال بصرياً تماماً يدل على صحة الميكانيكية التي تتضمن تكوين الجذور الحرة (2a, 3a) . وقد قبلت هذه الميكانيكية دون شك واعتبر هذا العمل دليلاً على السلوك الكيميائي الفراغي للجذور الحرة .

التفاعلات الانتقائية والنوعية التوجيه الفراغي - الأضافة سين و أنتي

Stereoselective and Stereospecific Reactions-Syn and anti addition

تعتبر اضافة الفلورجينات الى الالكينات مثالا اخر على استخدام الكيمياء الفراغية في دراسة ميكانيكيات التفاعلات الكيميائية . سنتعرف هنا على بعض المصطلحات ثم نرى كيف يفسرها .

يضاف البروم الى 2 - بيوتين يعطي 2 ، 3 - ثنائي برومو بيوتان في هذه الحال يتولد مركبان غير متناظرين ويحتمل ان يكون الناتج بمزيج من زوجين من الأنداد البصرية .



يوجد 2 - بيوتين بشكل نسبيين هندسيين هما السيزم 2 - بيوتين والترانس 2 - بيوتين . فإذا بدأنا بسيزم 2 - بيوتين فأى من النواتج المتوقعة يحصل فعلاً ؟ هل هو مزيج منها جميعاً ؟ الجواب كلا ؟ فالسيزم 2 - بيوتين يعطي 2 ، 3 - ثنائي برومو بيوتان الراسيمي فقط ولا يعطي شيئاً من مركب الميزو . يعرف التفاعل الذي يعطي شيئاً فراعياً واحداً (او زوجاً من الأنداد البصرية) من بين عدد من الأنداد البصرية بتفاعل مندرج فراغياً .

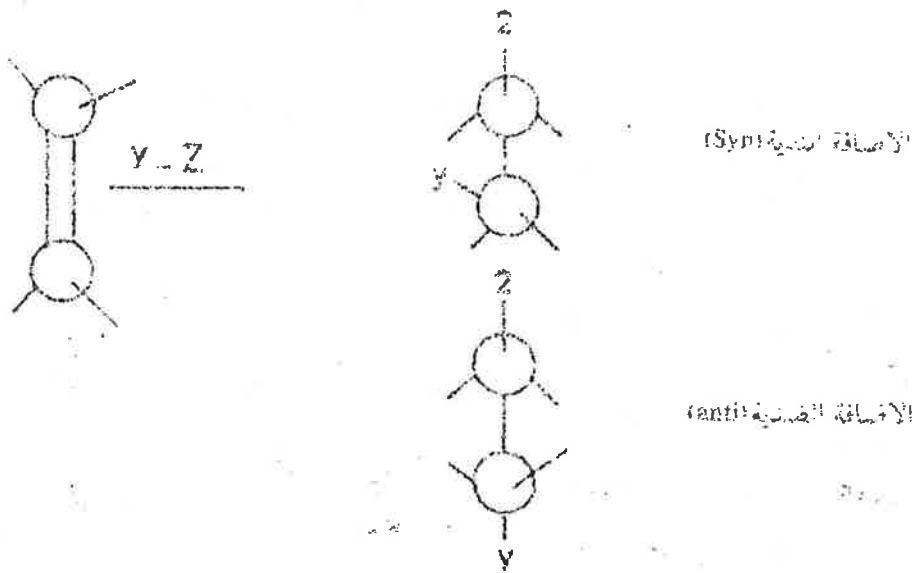
وإذا بدأنا بالترانس 2 - بيوتين فهي يعطي هذا ناتجاً راسيمياً ؟ الجواب كلا . انه يعطي الميزوثاني البروميد . يعرف التفاعل الذي تعطي فيه المواد المتفاعلة المختلفة كيميائياً نواتج مختلفة كيميائياً (تفاعل نوعي) او تفاعل موجه فراغياً .

ان اضافة البروم الى الالكينات انتقائية ونوعية التوجيه في نفس الوقت . فهي انتقائية للحصول ضد بصري معين (او زوج من الأنداد البصرية) من الكين معين . وهي نوعية لأن الشبه الفراغي اخصل يعتمد على طبيعة الالكين فيما لو كان

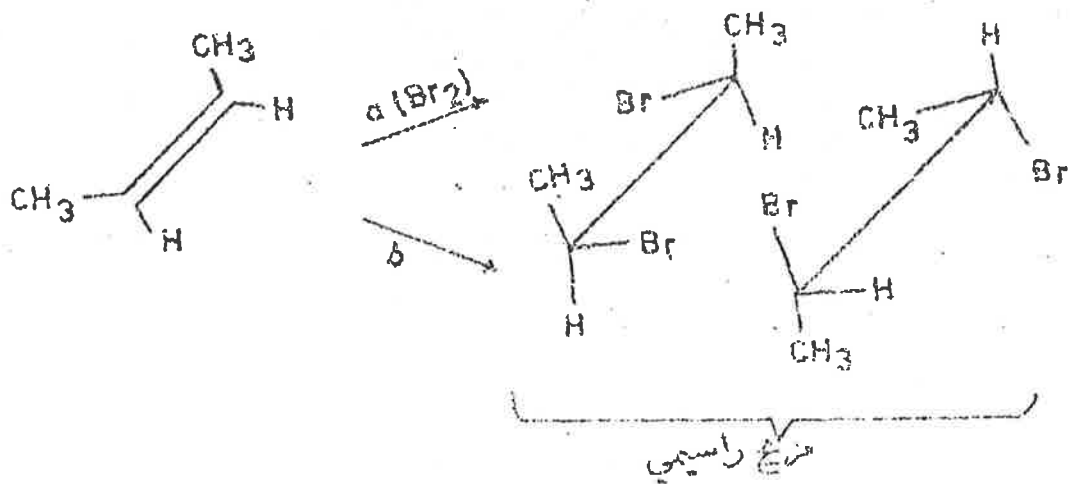
المختلفة كالتداد بصرية فواضع مختلفة كأنداك بصرية .

ان جميع التفاعلات النوعية انتحابية ولا يصح العكس . فهناك تفاعلات يسود فيها شبه حزيني معين بغض النظر عن الكميات الفراغية للإضافة المتفاعلة . وهناك تفاعلات لا يمكن ان توجد فيها المادة المتفاعلة كأشياء فراغية ولكن ينتج منها شبه فواضي معين كالتابع ساند . مثل هذه التفاعلات انتحابية وليست نوعية .

ولوصف التوجيه الفراغي « أو » النوعية الفراغية « في تفاعلات الإضافة نستعمل فكرة الإضافة سين (Syn) والإضافة انتي (anti) . ليس المصطلحان اميين ميكانيكيتين مختلفتين فهما يشيران إلى الحقائق الكيميائية الفراغية فقط . ففي حالة الإضافة النموية (Syn) يضاف جزء الكاشف إلى نفس الوجه للآلكين . وفي الإضافة البصرية (anti) يضاف جزء الكاشف إلى الوجهين المتقابلين للآلكين .



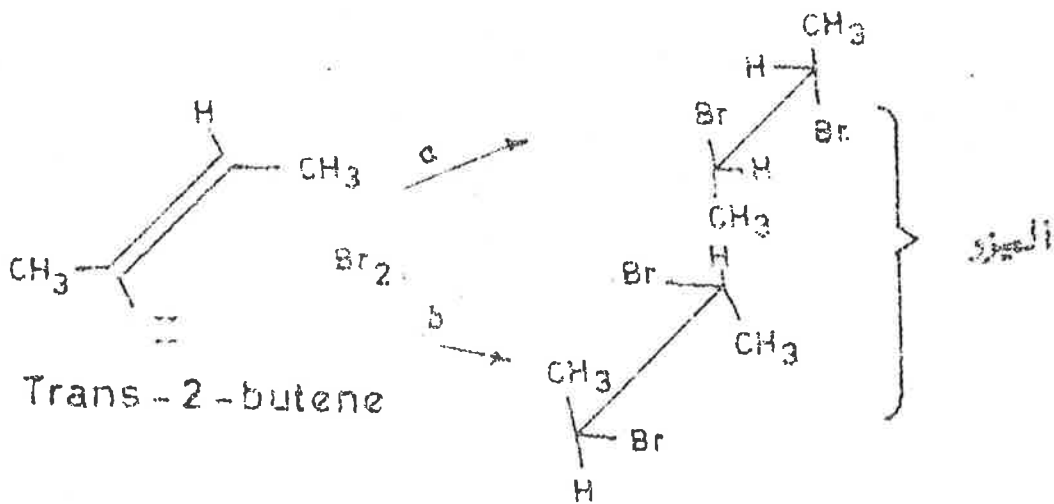
ان إضافة البروم إلى شبنوي 2 - بيوتين الهندسين هي إضافة مضادة (anti) . فإذا بدأ بالميزر 2 - بيوتين يمكننا ربط ذرتي البروم إلى الوجهين المتقابلين للآلكين . كما في (a) و (b) وبذلك يحصل التندان البصريان المتقابلين .



Cis - 2 - butene

مزيج راسيمي

وإذا بدأنا بالترانس 2 - بيوتين يمكن ربط ذرتي البروم على وجهي الألكين المتقابلين بطريقتين ولكننا نحصل على الميزوثنائي البروميدي بغض النظر عن الطريق الذي نختاره :



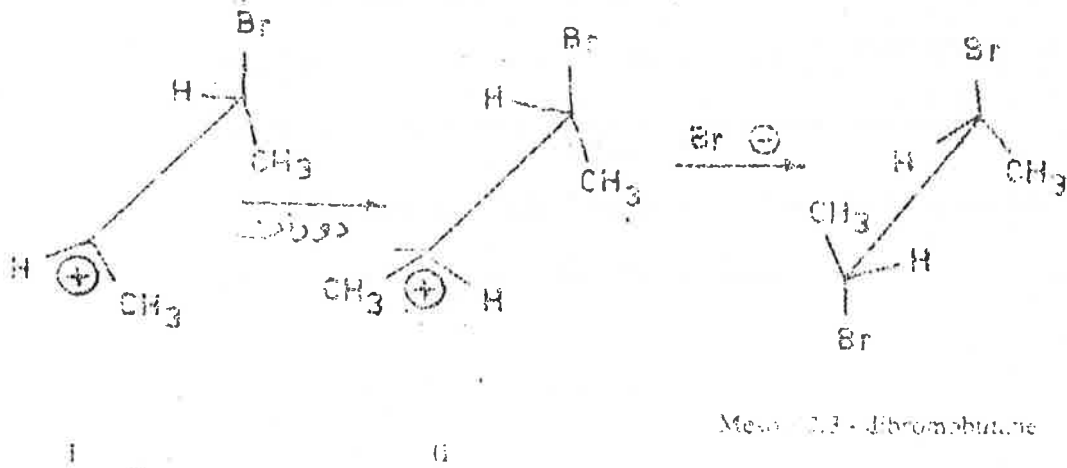
الإضافة الضدية (Trans) هي القاعدة لتفاعل البروم أو الكلور إلى الألكينات . سنأتي إلى أمثلة أخرى لتفاعلات الإضافة نوعية التوجيه تدية أو جوارية (Syn) ومقابلة أو ضدية (Anti) . وسنجد أن هناك تفاعلات أخرى بجانب الإضافة نوعية التوجيه وأخرى ليست نوعية التوجيه .

رأينا ان اضافة الهالوجين الى الالكين تجرى بخطوتين : اولاهما اضافة ايون الهالوجين الموجب لتكوين ايون كاربونيوم عضوي ثم اتحاد الاخير بايون الهاليد السالب وقد منا في حينه بعض الادلة التي تسند هذه الميكانيكية .

وفي الفقرة الاخيرة تعلمنا حقيقة اخرى هي ان الهالوجينات تضاف الى الالكينات بتوجيه فراغي معين هو الاضافة الضدية .

دعنا نعيد دراسة الميكانيكية في ضوء الكيمياء الفراغية للتفاعل موجهين انتباهنا الى طبيعة ايون الكاربونيوم الوسطي هذا . ان جزءاً من ايون الكاربونيوم هذا مسطح وهو الجزء الذي يضم ذرة كاربونه المشحونة والذرات الثلاث المرتبطة بها . هل تتفق الكيمياء الفراغية لتفاعل الاضافة مع الميكانيكية التي تتضمن ايون الكاربونيوم كنتاج وسطي ؟ دعنا نضيف البروم الى سيز - 2 - بيوتين مثلاً . يرتبط ايون البروم الموجب بالوجه الاعلى للالكين معطياً ايون الكاربونيوم 1 . ثم يهاجم ايون البروميد الوجه الاسفل لذرة الكاربون الموجبة لاكمال الاضافة الضدية . والاضافة الى هذا الوجه اكثر رجحاناً لأنها تسمح لذرتي البروم بالابتعاد الواحدة عن الاخرى ما امكن في الحالة الانتقالية (يحصل الناتج الراسيمي (S,S) - ثاني البروميد . اما ال (R,R) - ثاني البروميد فيحصل من ارتباط البروم الموجب بالطرف القريب من جزيئة الالكين .

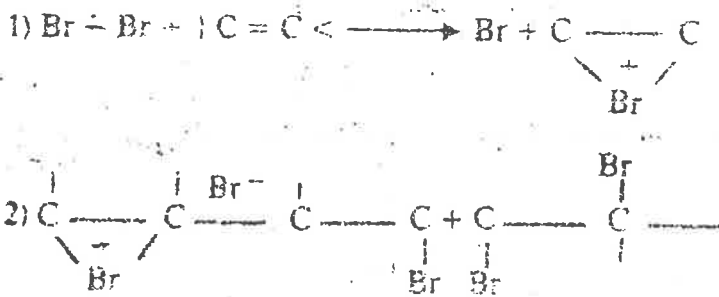
هذه الصورة للميكانيكية ليست مرضية لسببين : الاول : لتفسير التوجيه الفراغي التام للاضافة يجب ان نفرض ان الهجوم على الوجه الاسفل لذرة الكاربون المشحونة ليس غير مرجح فحسب بل انه الخط الوحيد للهجوم - وهو فرض مقنع ولكنه غير محتمل في ضوء التفاعلات الاخرى لايونات الكاربونيوم . ثم اذا قبلنا بالهجوم من الجانب الاسفل بصورة تامة ، فاننا سنواجه مشكلة ثانية وهي ان الدوران حول اصرة الكاربون - سيحول ايون الكاربونيوم I الى II وان الهجوم من الجانب الاسفل على ايون الكاربونيوم II لا يعطي ثاني البروميد الراسيمي فحسب بل ثاني البروميد الميزو - اي الاضافة الندية (Syn) وهذا عكس الواقع .



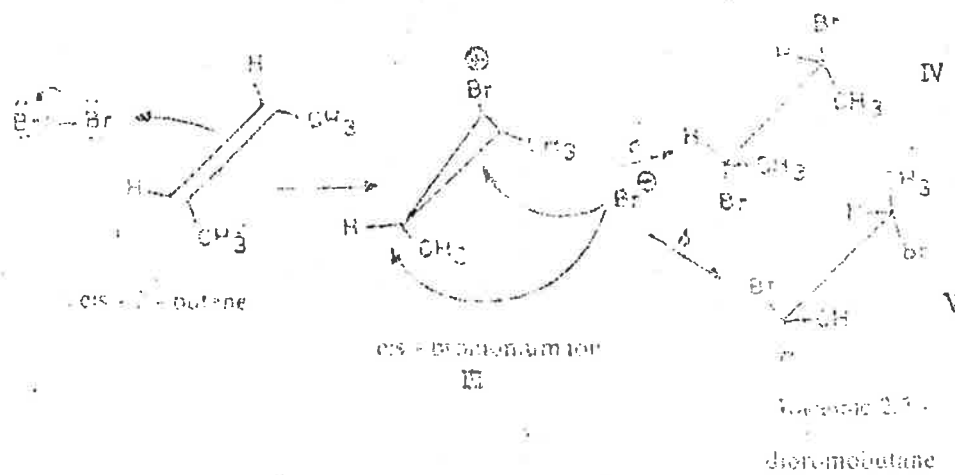
ولنقوم بتحليل الخفايا الكيميائية لتعرفنا ما يلي حول اضافة الهالوجين . بعد
تكون ايون الكاربونيوم بها وجه ايون البروميدي (أ) قبل حدوث الدوران حول الاصره
المفردة و (ب) من الجانب الاكبر المتقابل للهالوجين في ايون الكاربونيوم . كلتا
الفرضتين غير محتملة اذ يجعلان من الصعب قبول فكرة تكون الكاربونيوم كنتج
وسطي .

وفي سنة 1937 بغية تفسير الخفايا الكيميائية الملحوظة اقترح كل من
Kimball و Roberts الميكانيكية التالية لاضافة الهالوجين الى الالكين .

في الخطوة 1 . من اضافة البروم يرتبط البروم الموجب بالذرتي كاربون
الاصرة المزدوجة مكوناً ايون برومونيوم حلقي بدلاً من ارتباطه بذرة كاربون واحدة
منهما وتكوينه ايون كاربونيوم مفتوحاً . وفي الخطوة الثانية يهاجم ايون البروميدي
ايون البرومونيوم الحلقي (الجسري) معطياً ثاني البروميدي :



والآن كيف تفسر ميكانيكية أيون البرومونيوم الحلقي الأضافة المضادة :
 باستعمال الموديلات دعنا نأخذ بنظر الاعتبار أولا اضافة البروم إلى السينز
 2 - بيوتين (الشكل 6) .



اضافة البروم إلى سينز 2 - بيوتين عن طريق أيون البرومونيوم الحلقي .
 يحدث الهجوم (a) و (b) بنفس السهولة ليعطيا اللذين المتصيين بكميات متساوية
 (التوزيع الراسيمي) .

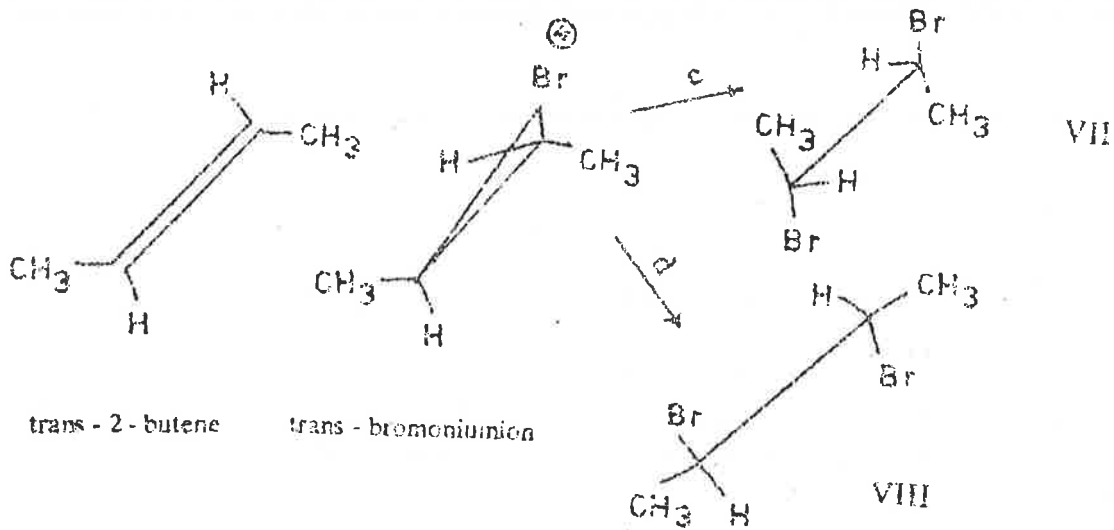
في الخطوة الأولى يمكن لذرة البروم الموجب ان ترتبط بالوجه الاعلى او الاسفل
 للالكين . فاما ارتبطت بالوجه الاعلى يصبح لكل من ذرتي كاربون الاصرة
 المؤدوجة ترتيب هم رباعي فتتزاخ بذلك ذرتا الهيدروجين ومجموعتا الميثيل نسحو
 الاسفل . ومع ذلك فان مجموعتي الميثيل لا زالتا تحتلان موقعيهما اللذين كانتا
 تحتلانه في الالكين . هكذا يتكون أيون الكاربونيوم III .

والآن يناجم أيون البرومونيوم III من قبل أيون البرونيوم فتتكون اصرة
 كاربون - بروم جديدة وتفتح اصرة الكاربون - البروم القديمة . يحدث الهجوم على
 الوجه الاسفل له III على الطريق (a) ليعطي المركب IV او على الطريق (b) ليعطي

المركب V ، IV ، V ، نادان بصريان . وبما ان الهجوم على الوجهين يحدث بنفس السهولة فاننا نحصل على المزيج الراسيمي . وتُحصل نفس النواتج اذا ارتبط أيون البروم الموجب بالوجه الاسفل لسيز-2 - بيوتين .

وبنفس الاسلوب يمكن معالجة اضافة البروم الى ترانس-2 - بيوتين

(الشكل-7) . يتكون هنا أيون البرومونيوم الحلقي VI والهجوم عليه حسب الطريق (c) يعطي VII وعلى الطريق (d) يعطي VIII . اذا دار VII او VIII حول اصرة الكاربون - الكاربون فاننا ندرك تناظر المركب وهو ميزو-2 ، 3 - ثنائسي بروموبيوتان . VII و VIII متاثلان ويمثلان جزئيتين لنفس المركب . وتُحصل نفس النواتج اذا ارتبط أيون البرومونيوم المتكون اولا بالوجه الاعلى لترانس-2 - بيوتين .



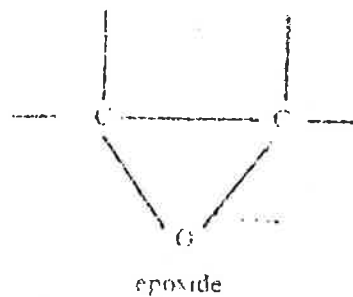
الشكل (7)

اضافة البروم الى ترانس-2 - بيوتين تعطي أيون البرومونيوم الحلقي . الهجومان المتعاكسان c ، d يعطيان نفس الناتج وهو الميزو - ثنائي البروميد .

ان فكرة أيون الهالونيوم الحلقي (او الجسري) قد حلت المشاكل المتعلقة بأيون الكاربونيوم المفتوح . فجسر الهالوجنين يمنع الدوران حول اصرة الكاربون - الكاربون ويحصر في نفس الوقت هجوم أيون البروميد بالوجه

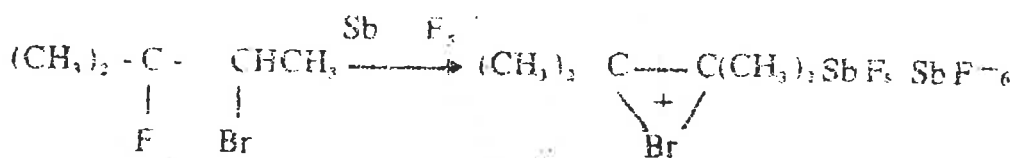
المقابل المتكافئين . هذا الهجوم الخلفي نموذجي لمجموع الكواشف الباحثة عن النواة على ذرة الكربون ذات تركيب الهرم الرباعي .

لقد امكن البرهنة على ان هذه النواتج الوسطية تعاني الاضافة الضدية (anti) باكسدة الالكين بالحوامض البراووكسية حيث تدخل مجموعتا هيدروكسي على الاصرة المزدوجة . وهنا ايضاً تتكون نواتج وسطية تعرف بالايوكسيدات epoxides يمكن عزلها ودراستها .



لقد فرس تكوين أيونات الهالونيوم الحلقية لتعديل الكيمياء الفراغية الملحوظة للاضافة . ومنذ ذلك الوقت امكن اكتشاف ادلة تدعم وجودها .

ففي سنة 1967 استطاع Olah تحضير كاتايونات يدل طيف ال NMR لها على انها فعلاً أيونات هالونيوم حلقية كما في :



ان فكرة أيون الهالونيوم الحلقية تظهر غريبة خلافاً لفكرة أيونات الاوكسونيوم والامونيوم . ان ميل الهالوجين لاشراك زوجين من الالكترونات واكتسابه شحنة موجبة يجب ان يكون ضعيفاً بسبب ساليته الكهربائية العالية . ولكن الدليل هنا - وفي مناسبات اخرى - يبين ان هذا الميل ملموس . ففي اضافة الهالوجين نهمم بالسؤال التالي : ايها اكثر ثباتاً أيون الكاربونيوم المفتوح الذي تملك فيه ذرة الكربون ست الكترونات في غلاف تكافؤها او أيون الهالونيوم الذي تكتسب فيه كل ذرة (عدا الهيدروجين) ثمان الكترونات ؟ القضية في حد ذاتها ليست اي من

التدريسي : الفالوجين او الكاربون احسن استيعاباً للشحنة الموجبة ، ان القضية هي تشيع او عدم تشيع علاقتها الحارضي بشأن الكترولونات .

وهناك شواذ لقاعدة الاضافة الرجعية (او الندية Syn) ولكنها شواذ يمكن فهمها بسهولة . اذا احنوي الكين على مجاميع قادرة على تثبيت أيون الكاربونيوم المفتوح - كما في حالة أيون البنزيل كاربونيوم - فان الاضافة تحدث بقليل او لا شيء من النوعية الفراغية . فالكاربون هنا يحصل على ما يحتاجه من الالكترولونات عن طريق الرزونانس مع الحلقة الاروماتية .

تمارين

1) بين لماذا يتكون كلوريد البيوتيل الثانوي الرئيسي (أ) اذا كان جذر البيوتيل الثانوي مرما مثلت القاعدة ولم يكن مسطحاً ؟

(ب) اذا لم تكن الهلجنة بالكحول تتضمن جذر البيوتيل الثانوي المحمر بل جرت ميكانيكية تزيح فيها ذرة الكلور ذرة هيدروجين وتحتل موقعها الأصلي على ذرة الكاربون ؟

2) تمت هلجنة الايزوبنتان بالكحول وفصل المزيج بالتقطير التجزيبي .

(أ) ما عدد الاجزاء المنقطرة التي صيغتها $C_4H_{10}Cl$

(ب) اكتب الصيغ البنائية والفراغية للمركبات التي تؤلف كل جزء والتوزيع الفراغي R و S لكل ند .

(ج) اي من الاجزاء المنقطرة فعال بصرياً ؟

(د) عامل ظهور او عدم ظهورها لكل جزء .

3) تمت هلجنة (S) - كلوريد البيوتيل الثانوي وفصل نواتج الهلجنة بالتقطير

التجزيبي .

(أ) اكتب صيغ مشتقات البيوتان 1 ، 2- و 2 ، 2- و 3.3 - ثنائية الكلور

الحاصلة واعط كل ند توزيعه الفراغي المناسب R او S .

(ب) اي من هذه الاجزاء المعروضة مناسب بصريا ، واي منهما غير فعال بصريا ؟

4 اي من التفاعلات التالية يمكن استعماله في ايجاد العلاقة بين التوزيعات الفراغية ؟

- a) (+) - C₆H₅ - CH(OH) - CH₃ - PBr₃ ----- C₆H₅ CH(Br) - CH₃
- b) (+) - CH₃CH₂CHClCH₃ - C₆H₅ + AlCl₃ ----- C₆H₅CH(CH₃) - CH₂CH₃
- c) (-) C₆H₅ - CH(OEt) - CH₂OH - HBr ----- C₆H₅ - CH(OEt) - CH₂Br
- d) (+) - CH₃CH(OH) - CH₂ - Br - NaCN ----- CH₃CH(OH) - CH₂ - CN
- e) (+) - CH₃CH - C(=O) - O - CH(CH₃)C₆H₅ - OH ----- CH₃CH₂COOH - CH₃CH₂CH - CH₃

5 ماذا نستنتج من الملاحظات التالية :
 أ - يفقد كحول البيوتيل الثانوي الفعالي بصريا فعاليته البصرية بعد ترك محلوله المحمض راكداً فترة من الزمن

ب - يفقد n - C₆H₁₃CHICH₃ الفعالي بصريا فعاليته البصرية بعد تركه راكداً مع محلول يوديد البوتاسيوم .

ج - هل تستطيع تصميم تجارب تؤيد فيها استنتاجك ؟

6 بعد الدوران النوعي للكوربيد الجاصيل من معاملة 2 - ميثيل - 1 - بيوتانول (دورانه النوعي 3.12° +) بكوربيد الهيدروجين .

7 اجب عن الاسئلة التالية بصدد تحضير 2 ، 3 - ثنائي كلوروبيوتان من (R) - كلوريد البيوتيل الثانوي .

(أ) ارسم الوضعيتين 7 و 6 للجذرين المقابلين لـ III و IV
 (ب) ما العلاقة بين 7 و 6 ؟

(ج) كيف تقارن النسبة V : VI بالنسبة III : IV ؟

(د) افترض الكلور نفس اتجاه الهجوم الذي كان على III و IV . ما الناتج

المتكون من V ؟

(هـ) ما الناتج السائد ؟ (و) في ضوء نسبة الناتجين الحاصلين فعلا من (S)

كلوريد البيوتيل الثانوي ما النسبة الحاصلة من (R) . كلوريد البيوتيل الثانوي ؟

(8) تم اجراء التفاعلات التالية وفصل نواتجها بالتقطير او التبلور

التجزئي . بين في كل تفاعل عدد الاجزاء المتقطرة وارسم الصيغة الكيميائية R

او S وفيما لو كان كل جزء فعال او غير فعال بصريا .

أ - الهدجنة الاحادية بالكلور لـ (R) - كلوريد البيوتيل الثانوي في

300° م .

ب - الهدجنة الاحادية بالكلور لكلوريد البيوتيل الثانوي الراسيمي في

300° م .

ج - الهدجنة الاحادية بالكلور لـ 1 - كلورو 2 - ميثيل بيوتان الراسيمي

في 300° م .

د - اضافة البروم الى (S) - 3 - برومو 1 - بيوتين .

(9) ان التجربة التي صممت للتمييز بين ميكانيكيتي الهدجنة (2a, 3a)

و (2b, 3b) لا تبرهن على ان الجذور الحرة مسطحة . فما هو التركيب الآخر للجذر

الحرة الذي يتفق مع التحول الراسيمي ؟

(10) تعطي هليجنة (S) - (-) - 1 - كلورو 2 - ميثيل بيوتان يجذر الكلور

الحر ستة اجزاء صيغتها $C_6H_{11}Cl$ ، اربعة منها فعالة واثنان غير فعالين بصريا .

ارسم الصيغ البنائية للمركبات ثنائية الكلور التي تؤلف كل جزء وعلل فعاليته

البصرية او عديمها في كل حالة

(11) يتأكسد السيز - 2 - بيوتين بالبرمنكنات الى كلايكول ينصهر في 32° م
بينما يتأكسد الترانس - 2 - بيوتين الى كلايكول ينصهر في 19° م . كلاهما غير
فعال بصرياً . امكن فصل الكلايكول الذي ينصهر في 19° م الى ندين بصريين
متعكسي الدوران :

آ - ما التوزيع الفراغي للكلايكول الذي ينصهر في 19° م والذي ينصهر
في 32° م .

ب - افرض ان هذه النتائج نموذجية فما هي الكيمياء الفراغية لأكسدة
الالكين الى كلايكول بالبرمنكنات ؟

(12) آ - ما العلاقة بين أيوني البرومونيوم المتكونين من ارتباط أيون السروم
الموجب بقمة او بقعر ترانس - 2 - بيوتين ؟ ما نسبة تكوينها ؟
ب - اجب نفس السؤال فيما يخص سيز - 2 - بيوتين .

ج - اجب نفس السؤال فيما يخص سيز - 2 - بيوتين .

(13) آ - ما هي نواتج اضافة البروم الى ترانس - 2 - بنتين ؟ هل يحدث
هجوم أيون البروميد بالطريقتين المفتوحين بنفس السهولة ؟ علل حقيقة تكوين ناتج
غير فعال .

ب - اجبر نفس الشيء فيما يخص سيز - 2 - بنتين .

x F

(14) عامل Olah المركبات التي صيغتها $(CH_3)_2 - C - C - (CH_3)_2$ فلاحظ
تكوين ايونات برومونيوم فقط عندما كانت $X = Cl, Br, I$ وأيون كاربونيوم مفتوح
عندما كانت $X = F$. كيف تعلق هذا الفرق في سلوك المركب ثنائي الفلور ؟

(15) تم اجراء كل من التفاعلات التالية وفصل نواتجها بالتقطير او التبلور
التجزئي بين عدد الاجزاء المتقطرة في كل تفاعل . اكتب الصيغ الكيميائية
للمركبات في كل جزء متقطر وعين توزيعها الفراغي R او S والجزء الفعال وغير
الفعال بصرياً .

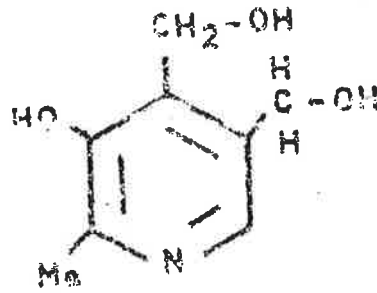
ب - في المذيبات القطبية كالنتروميثان يضاف BrN_3 بنفس الاتجاه والنوعية الفراغية لـ IN_3 . وفي المذيبات غير القطبية مثل البنزين ينعكس اتجاه الاضافة ولا تكون نوعية . وفي المذيبات معتدلة القطبية مثل كلوريد الميثيلين تتكون مزيجات من النواتج . ان الضوء والبروكسيدات ترجح تكوين $\text{RCH}_2\text{Br} - \text{CHN}_3$ ولكن الأوكسجين يرجح تكوين $\text{R} - \underset{\text{N}_3}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}} - \text{CH}_2$ على هذه الملاحظات .

الفصل الثالث

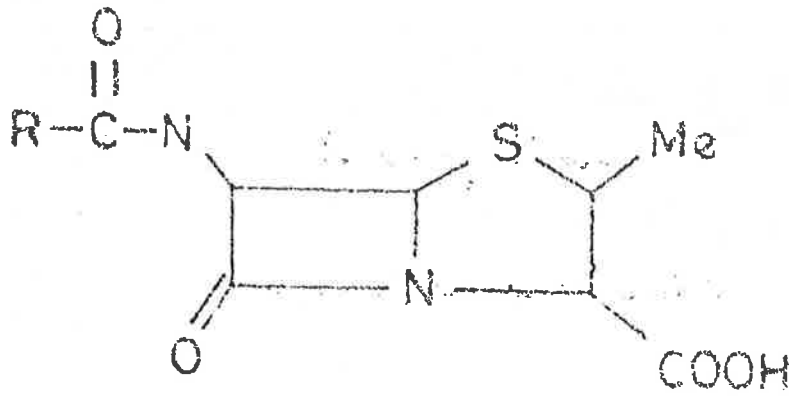
المركبات غير متجانسة الحلقات

المقدمة :

المركبات غير متجانسة الحلقات مركبات تحتوي حلقاتها على ذرة أو أكثر من ذرات النتروجين أو الكبريت أو الأوكسجين بجانب الكربون وهي واسعة الانتشار في الطبيعة كالكسكربرات ومشتقاتها وفيتامين (ج) الذي يوجد بشكل حلقة خماسية (فيوران) وفيتامين (ب 6) الذي يحتوي على جزيئة بيريدوكسين (Pyridoxine) والقلويدات (Alkaloids) الموجودة في النباتات التي تعتبر قواعد نيتروجينية والمضادات الحياتية مثل البنسلين وكثير من المواد الطبية والأصبغ وغيرها من المواد الموجودة في الطبيعة التي تحتوي على حلقات غير متجانسة .



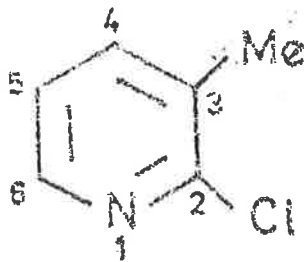
والمركبات الحلقتية غير المتجانسة يمكن ان تكون الفاتية او اروماتية ويعتمد ذلك على الترتيب الالكتروني للجزيئة فبينما نجد ان للتيراهيدروفوران (Tetrahydrofuran) خواصاً مشابهة لخواص الايثر نجد ان البيريدين (Pyridine) يسلك سلوك البنزين (Benzene) . كما يمكن الحصول على البنزين ومشتقاته في الطبيعة بسهولة بعكس معظم المركبات الحلقتية غير المتجانسة ولذلك فقد استعملت طرق مختلفة لتحضيرها في المختبر .



(البنسلين)
Penicillin

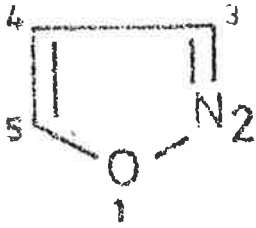
التسمية :

توجد عدة طرق لترقيم الذرات في الحلقة غير المتجانسة وأهمها هي الطريقة المستخدمة في (المستحضرات الصيدلانية) حيث يبدأ الترقيم من الذرة غير المتجانسة ويسري حول الحلقة بحيث تعطى ذرات الحلقة التي تحمل مجاميع جانبية أقل الأرقام وتعطى المجموعات الجانبية أسماءها المتقابلة وترتب في الأسماء الكلية للمركب بحسب ترتيب حروف الهجاء مثال :

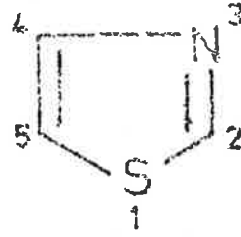


2 - كلور - 3 - ميثيل بيريدين
(2-chloro-3-methylpyridine)

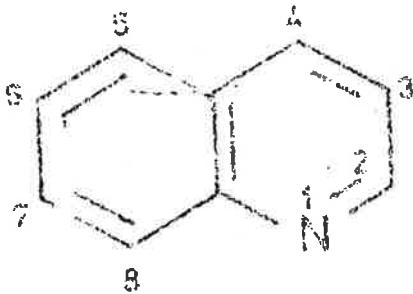
أما إذا وجدت في المركب الخلقى أكثر من ذرة واحدة غير متجانسة تأخذ ذرة الأوكسجين الرقم 1 ثم الكبريت ثم النيتروجين ويسري الترقيم حول الحلقة بحيث تأخذ الذرة غير المتجانسة الثانية أوطا الأرقام الممكنة وتصبح التسمية والترقيم أكثر صعوبة في الحلقات المندجة (Fused rings) كما في الكوينولين :



ايسوكزازول (Isoxazole)



ثيازول (Thiazole)



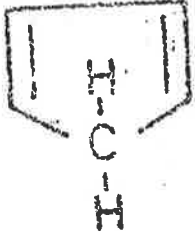
Quinoline

ومن المفصل اعطاء المركب اسمه الاعتيادي كيميوليين او ان يطابق عليه اسم 3.2 - بينزوبيريدين (Benzopyridine) (2.3) حيث تتداخل حلقة بنزين بحلقة بيريدين في المرقمين (2) و(3) ويمكن استعمال الأحرف (أ ، ب ، ج) بدلاً من الأرقام وعندئذ يسمى المركب بنز - ب - بيريدين (Benz-b-pyridine) .

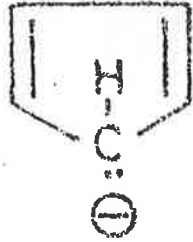
المركبات ذات الحلقة الخماسية غير المتجانسة

يعتبر كل من الثيوفين (Thiophene) والبيرول (Pyrrole) والفيوران (Furan) نظرياً مشتقاً للسايكلو بنتادين (Cyclopentadien) وذلك باحلال ذرة نيتروجين أو كبريت أو اوكسجين محل مجموعة $-CH_2-$. جميع هذه المركبات اروماتية لأنها تحتوي على ستة إلكترونات باي (6 - π - electrons) كما هي الحال في أيون السايكلو بنتا داينيل (Cyclopentadienyl) .

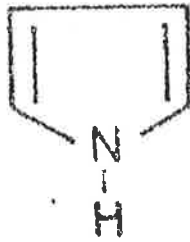
سيكلو بنتاديين



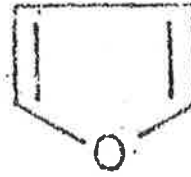
أيون سيكلو بنتا دايثيل



بيروول



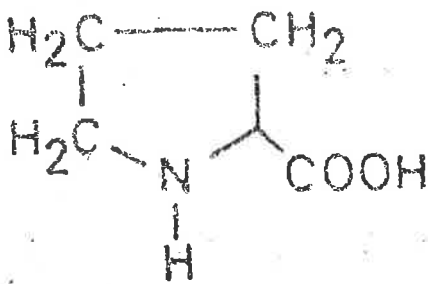
فيوران



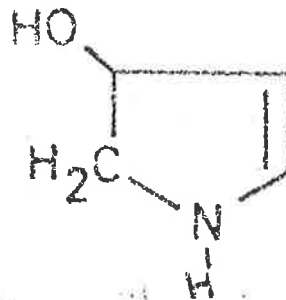
وبالرغم من التشابه في الصيغ التركيبية لهذه المركبات الثلاثة الا انه يوجد اختلاف في كثير من الخواص الكيميائية لها .

البيروول (Pyrrole)

حلقة البيروول مهمة لأنها تدخل في تركيب كثير من الأصباغ النباتية مثل (Indigo) و (Haemin) وهو البروتين الموجود في الدم وفي الكلوروفيل كما ان مشتقاته مثل 4 - هايدروكسي بيروولين (4 - Hydroxy proline) وحمض بيروليدين - 2 - كاربنوكسيلايك (Pyrrolidine - 2 - carboxylic acid) تدخل في تركيب الكثير من البروتينات .



حامض بيروليدين - 2 - كاربو كسيلك
(Pyrrolidine - 2 - carboxylic acid)



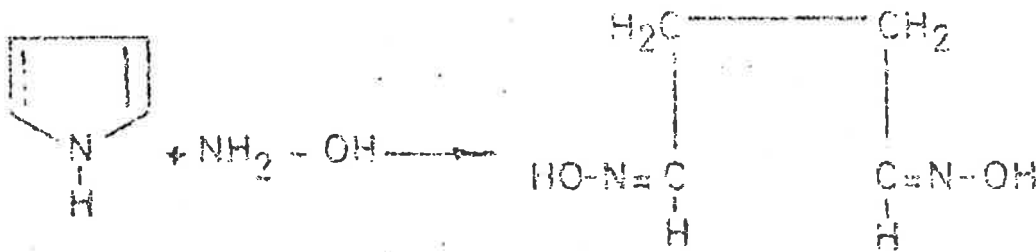
4 - هايدروكسي بيروولين
(4 - Hydroxy proline)

الخواص الكيميائية :

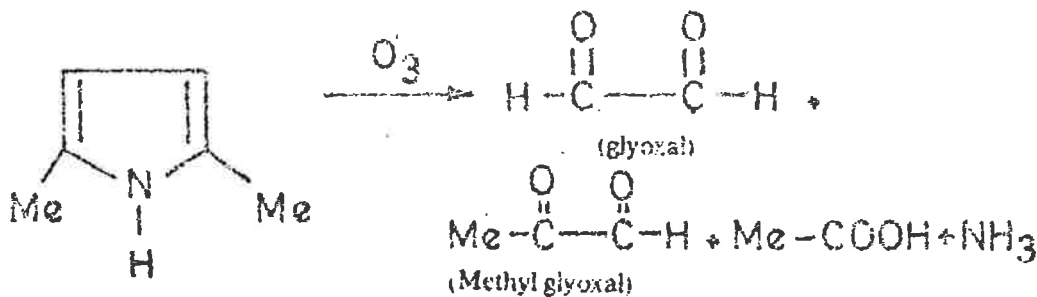
يسلك البيروول سلوك المركبات الأروماتية الفعالة كالفينول كما يظهر بعض الخواص الحامضية والقاعدية الضعيفة ويتفاعل كالدائين (Dienes) في بعض الأحيان .

١ - انفتاح الحلقة اروماتية :

أ - لا تفتح حلقة البيروول بسهولة بواسطة القاعدة او الحامض ولكن عند التسخين مع محلول الهيدروكسيل امين الكحول تفتح الحلقة ويتكون Succinaldehyde - dioxime . وهذا التفاعل عكس تفاعل تحضير البيروول من السكسين ديالدهايد مع الهيدروكسيل امين :

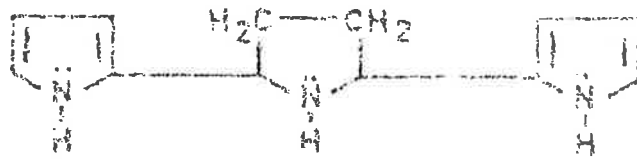


ب - الانتفاق بالأوزون (Ozonolysis) - اشقاق البيروول او مشتقاته بالأوزون في محلول الكلوروفورم يعطي الكلابوكسال او مشتقاته كما يدل على ان للأصرة 2-3 صفة أسرة منفردة جزئية .



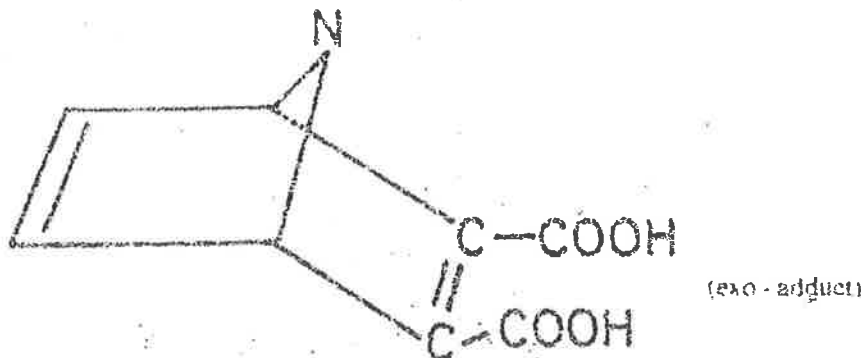
تفاعلات الاضافة

أ - ان زوج الالكترونات لذرة النايتروجين في البيرون يشترك في تكوين أوربينال جزيئي لا موقعي حقيقي ولذلك فان له ميلاً قليلاً لتقبل البروتون وعليه يسلك البيرون كقاعدة ضعيفة ($pK_a = 0.4$) فهو يكون املاحاً مع حامض الهيدروكلوريك المركز يمكن تحرير البيرون منها عند معاملتها مع قاعدة في درجة حرارة الغرفة . ولكن عند تعرض هذه الاملاح لضوء أو اخواء لفترة من الزمن فانها تعطي سلسلة ثلاثية . ويعتقد ان ميكانيكيات البلمرة تتضمن اضافة بطريقة الجذور الحرة لتعطي (Trimer)

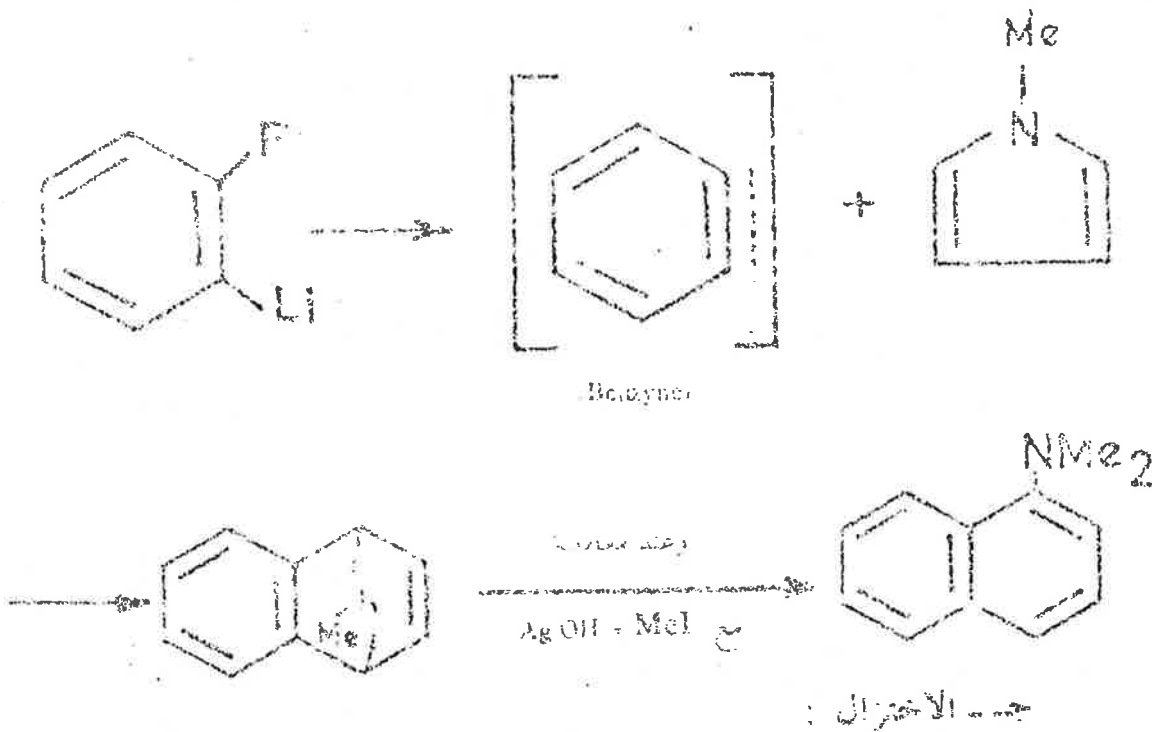


ب - تفاعل ديلز - ألد (Diels-Alder reaction)

يتفاعل البيرون كالدئين (Dienes) ، فقد امكن الحصول على منتج واطيء من تفاعل 1 - بنزويل بيرون (1 - Benzyl Pyrrole) مع حامض الاستلين ثنائي الكاربوكسيل (Acetylene dicarboxylic acid) نتيجة الاضافة الى جزيئة البيرون :



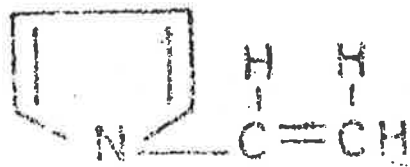
ويتفاعل 1 - ميثيل بيروول (1 - Methyl pyrrole) مع 2 - فلوروفينيل ليثيوم (2 - Fluorophenyl lithium) ويحصل أن يتكون البنزاين (Benzynes) كمركب وسطي كما في المعادلات التالية :



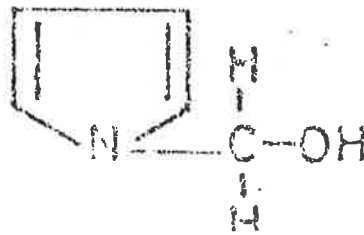
يختزل البيروول بواسطة الهاليدروجين بوجود عامل مساعد في 180° م ليحطمي الهيروليدين (Pyrrolidine) ويتفاعل الاختزال بوجود مجموعة (Ethoxycarbonyl) على ذرة النايتروجين التي تعمل على سحب الإلكترونات نحوها وإزباله الأوربيتال الجزيئي للمحافظة كما أن الاختزال يتم بسهولة في الوسط الحامضي بسبب إضافة البروتون إلى زوج الإلكترونات على ذرة النايتروجين ومنع مشاركته في الأوربيتال الجزيئي اللاموقعي وبذلك يتحول البيروول إلى دايين اعتيادي لا تزيد طاقة الرزونانس له على (4) كيلو سعرة . وخير مثال على تأثير مجموعة الأيتوكسي كاربونيل هو أن البيروول يتفاعل بسهولة في الموقع (2) مع كلوريد البنزين ديازونيوم (Benzene diazanium chloride) إلا أن وجود مجموعة ايتوكسي كاربونيل على ذرة النايتروجين تمنع البيروول من التفاعل حتى مع المركب الفعال (2,4,6-Trinitrobenzenediazanium chloride).

3 - تفاعلات التحويل

أ - التحويل على ذرة النيتروجين - يعتبر البيروول حامضاً ضعيفاً فهو يتفاعل مع فلز البوتاسيوم ثمراً الهاليدروجين ومسطياً بيروليد البوتاسيوم أو مع الصوداميد ليغطي بيروليد الصوديوم . وايون البيروليد قاعدة قوية يمكنها الدخول في تفاعلات إزاحة مع هاليدات الألكيل أو هاليدات الأسيل لتعطي مشتقات البيروول المعوضة على النيتروجين . كما ان أيون البيروليد يستطيع التكاثف مع الأسيتلين أو الفورمالدهايد ليغطي مشتقات البيروول المعوضة على النيتروجين .

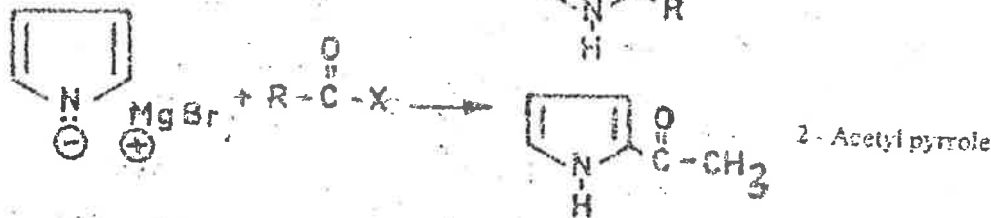
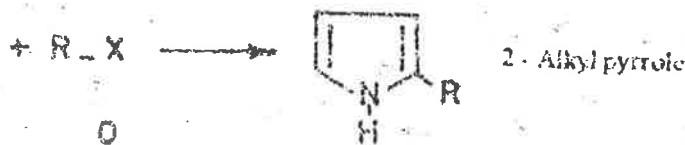
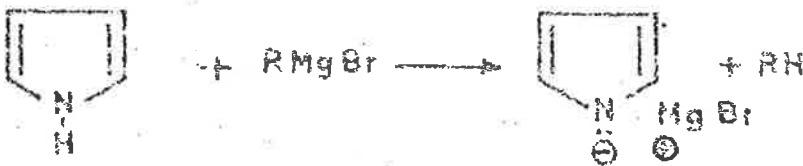


(N - Ethylene pyrrole)

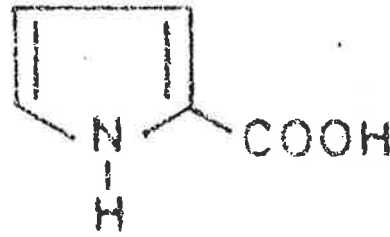


(N - Methanol pyrrole)

ويتفاعل البيروول مع كاشف كرينيارد (R-Mg-Br) ليغطي هايدروكربون وكاشف كرينيارد للبيروول (Pyrrole magnesium bromide) ويتفاعل كاشف كرينيارد هذا مع هاليدات الألكيل أو هاليدات الأسيل أو فورمات الأثيل (HCOO-Et) لتعطي مشتقات البيروول المعوضة في الموقع 2 .



ويتفاعل مع ثاني اوكسيد الكربون (CO_2) فيعطي حامض بيروك
الكاربوكسيليك

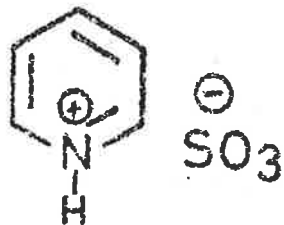


(Pyrrole - 2 - carboxylic acid)

ولقد لوحظ ان كواشف كرينيارد للبيروك تعطي مشتقات البيروك المعوضة في
الموقع - 1 - في درجات الحرارة الواطئة ، الا ان هذه المشتقات تتحول عند تسخينها
لوحدها الى مشتقات البيروك المعوضة في الموقع - 2 - .

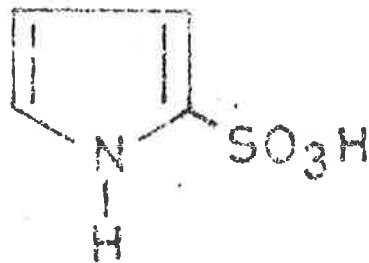
ب - التعويض في ذرة الكربون - يتفاعل البيروك مع الكواشف الباحثة
عن الالكترودات بسرعة ويجذب التعويض في المواقع - 5,2 :

! - السلفنة (Sulphonation) - لا يمكن اجراء هذا التفاعل تحت الظروف
الاعتيادية وذلك لأنها تؤدي السى بالمره الجزئية ولكن استعمال كواشف اخرى مثل
(Propyridinium sulphate)



يعتقد حوالي 90% من حامض بيروول-2-سلفونيك (Pyrrole-2-sulfonic

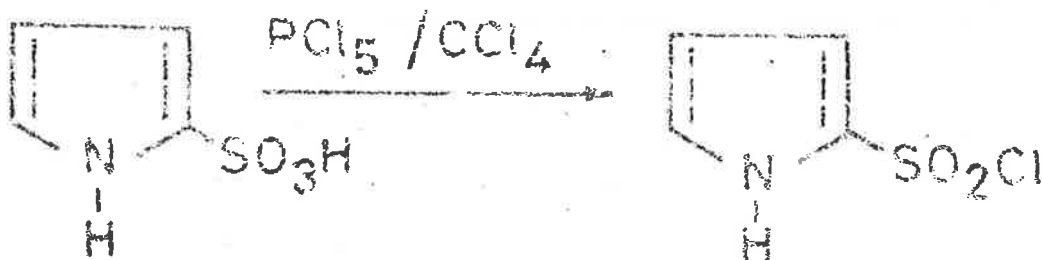
acid)



(Pyrrole-2-sulfonic acid)

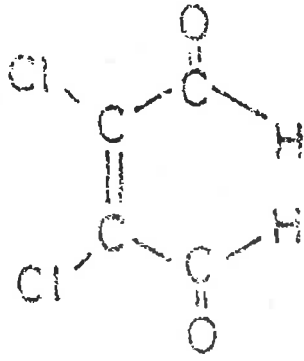
وهذا الحامض مادة صلبة بلورية تميل للماء وتتحول عند معالجتها مع خامس كلوريد الفوسفور PCl_5 في رابع كلوريد الكربون إلى كلوريد السلفونيل

التالي :



(Pyrrole-2-sulphonyl chloride)

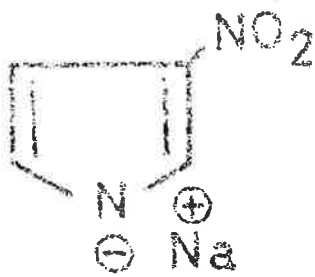
2- الهلجنة (Halogenation) - يتفاعل البيروول بشدة مع هالوجينات - اليود في محلول يوديد النيوناسيوم أو البروم في الميثانول - وينتج عن هذا التفاعل دخول أربع أو خمس ذرات هالوجين . وعند تسخين المركب الناتج مع الماء تنفتح حلقة البيروول المعوضر بالهالوجين إلى ثنائي كلورو مالمبيك الديهايد :



(Dichloromaleic aldehyde)

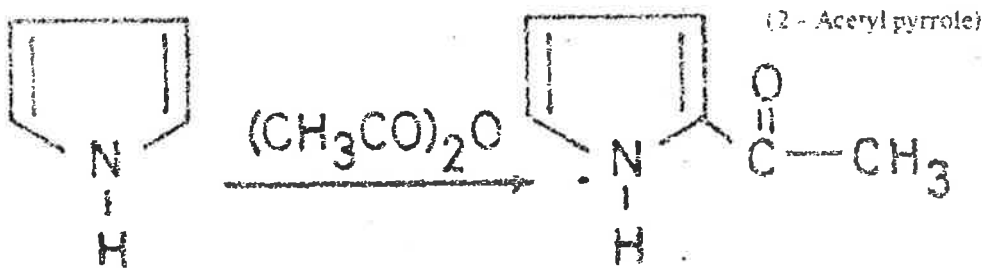
3 - النيترة (Nitration) - عند استعمال الطريقة الاعتيادية للنيترة تتكون مواد عتيمة يصعب فصل مشتقات النيترو منها ولذلك يستعمل مزيج من حامض النيتريك وانهيدريد الخليك ليعطي مشتق 2 - نيتروبيرون (2-Nitropyrrole) مع قليل من 3 - نيتروبيرون (3-Nitropyrrole) امسكن مصلها بطريقة الكروموجرافي.

وعند استعمال نترات الاثيل مع ايثوكسيد الصوديوم نحصل على منتج الصوديوم لـ 2 - نيتروبيرون.



(Sodium salt of 3-nitropyrrole)

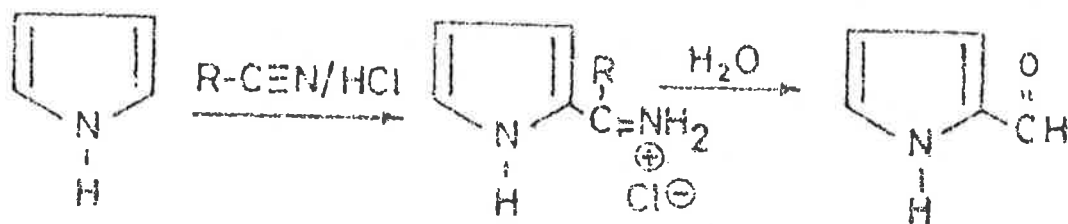
4 - تفاعل فريدل - كرافتس (Friedel-Crafts) - يتفاعل البيرون بشدة مع انهيدريد الخليك بالتسخين ودون وجود عامل مساعد ليعطي 2 - استيلا بيرون.



(2 - Acetyl pyrrole)

5 - تفاعل كاترمان (Gattermann reaction) - هذا التفاعل يستعمل لتحضير

مشتق الأدهايد للبيرول كَمَا فِي الطَّرِيقَةِ التَّالِيَةِ :



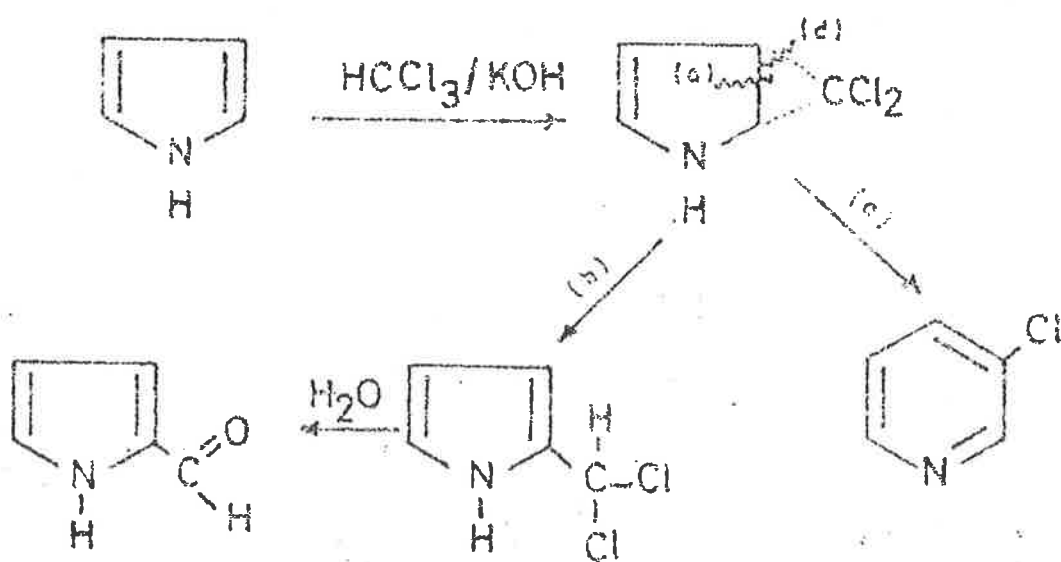
(2 - Pyrrole aldehyde)

6 - مع الكلورفورم ومحلول هايدروكسيد البوتاسيوم الكحولي - نحصل

على 2 - بيرول الأدهايد (2 - Pyrrole aldehyde) مع 3 - كلوروبيريدين (3 - Chloro

pyridine) ويعتقد ان المركب الأخير قد تكون نتيجة تفاعل القاعدة مع الكلورفورم

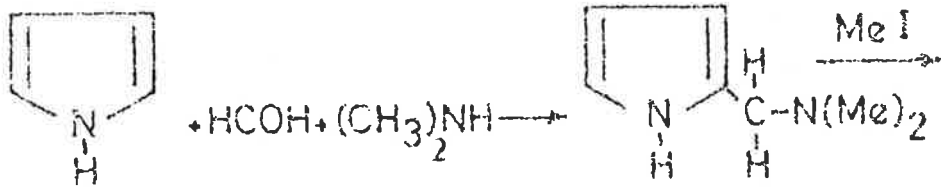
ليُعطي الكاربين (Carbene) كما في الخطوات التالية :



(2 - Pyrrole aldehyde)

(3 - Chloropyridine)

7 - تفاعل ماننيك (Mannich) .. يعطي البيرون مع الفورمالدهايد وثاني
 مثيل أمين مشتق البيرون للميثانول كما في المعادلات التالية :-

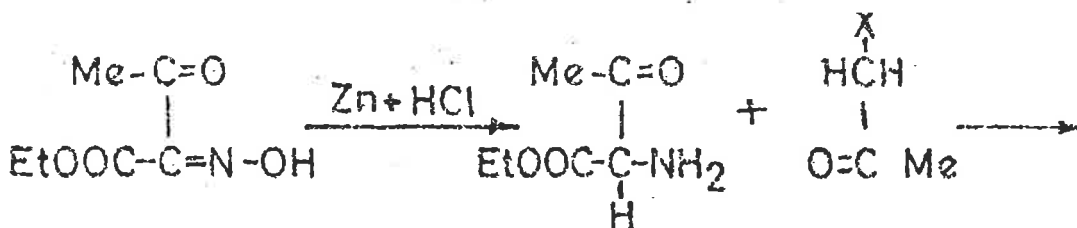


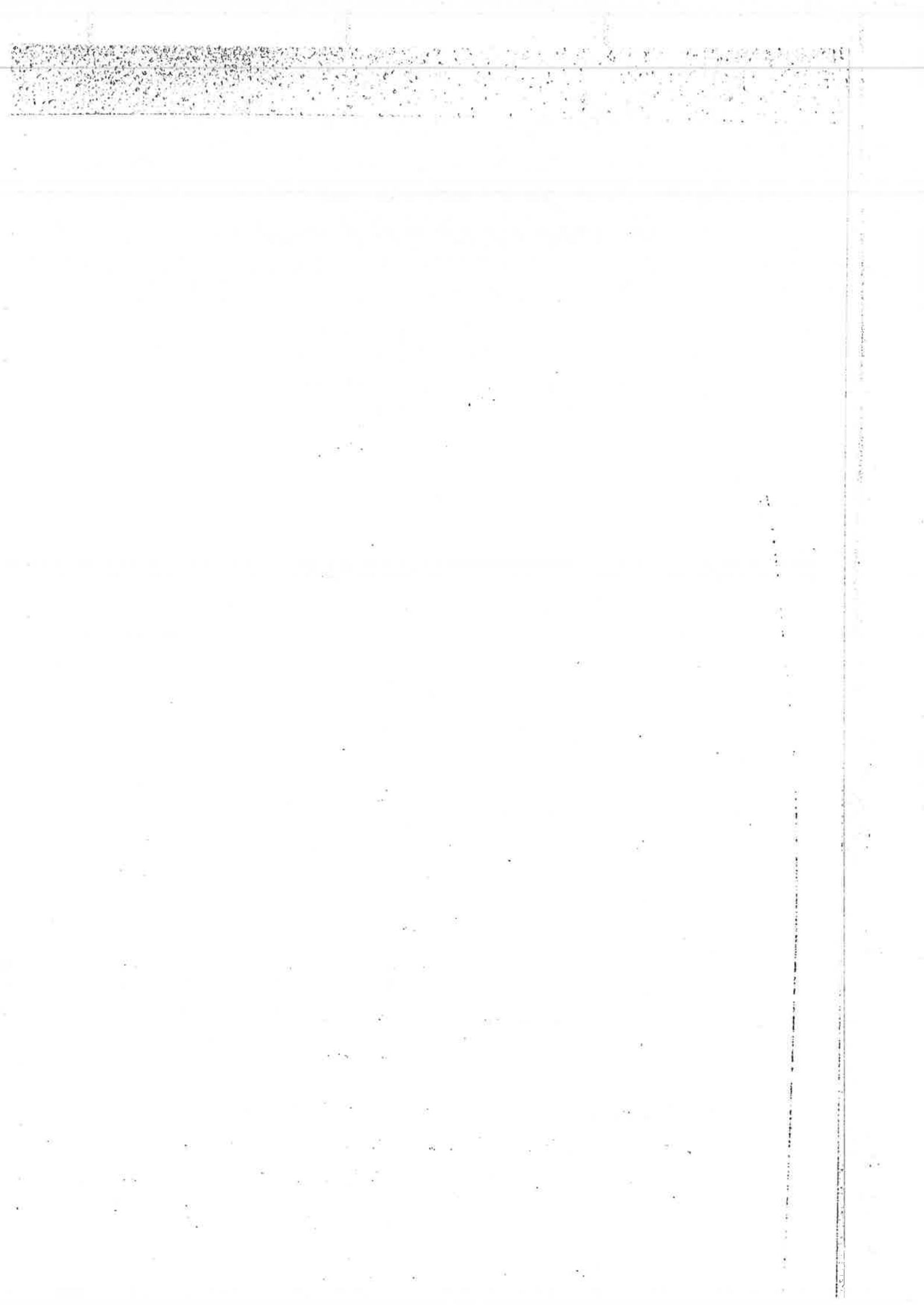
تحضير البيرون

1 - طريقة كنور - (Knorr) ..

تتم بتكثيف جزيئة الفا - أمينو كيتون (α - amino ketone) مع جزيئة كيتون
 له مجموعة متلين -CH₂- فعالة .

ويمكن الحصول على الفا امينو كيتون باختزال الأوكزيم (Oxime) بواسطة
 الحارصين وحامض الهيدروكلوريك :



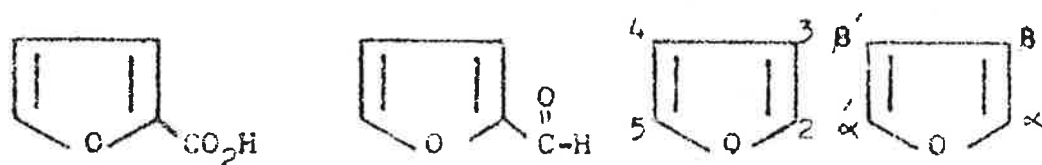


الفصل الرابع

الفيوران (Furan)

المقدمة :

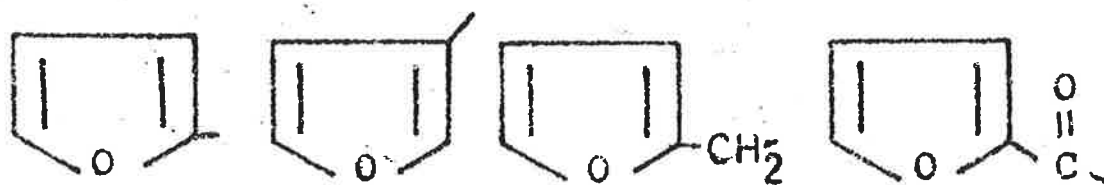
يعتبر حامض البيروميسيك (Pyromucic acid) أقدم مشتقات الفيوران وهو حامض الفيوران - 2 - كاربوكسيليك وقد حضر سنة 1780 من التقطير الجاف لحامض الميسيك . وفي سنة 1830 امكن الحصول على الفورفورال بفعل حامض الكبريتيك وثاني اوكسيد المنغنيز في السكر . ولم تعرف العلاقة بين المركبين الا سنة 1860 عندما تم تأكسد الفورفورال الى حامض الفيورويك بأوكسيد الفضة . وفي سنة 1920 اصبح الفورفورال متوفراً صناعياً من التحلل المائي لقشور الشوفان .



(Furoic acid)

(Furfural)

ترقم مواقع الحلقة في الفيوران ابتداءً من ذرة الاوكسجين وقد تستعمل الحروف لذلك . واليك الأسماء الاعتيادية لبعض المجاميع المشتقة من الفيوران .



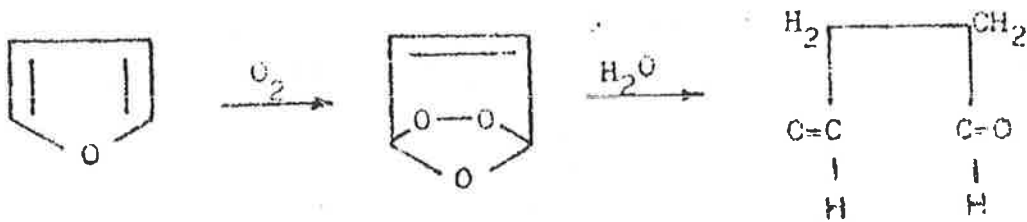
2 - Furyl

3 - Furyl

2 - Furfuryl

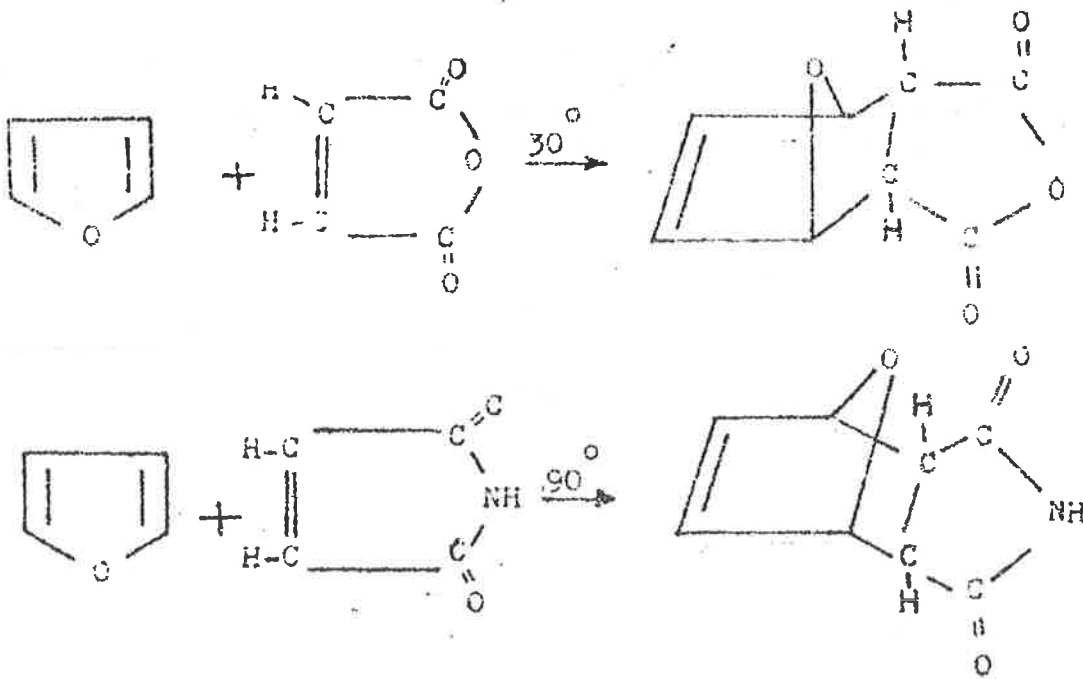
2 - Furoyl

والفيوران كبقية الاثرات غير ثابت تجاه الاوكسجين او الهواء اذ يتحول
 باضافة الاوكسجين الى طرفي البدايين المتبادل (الاضافة - 4.1) لحلقة الفيوران الى
 البيروكسيد المقابل الذي يمكن تحلله مائياً الى السكسينالديهيد .



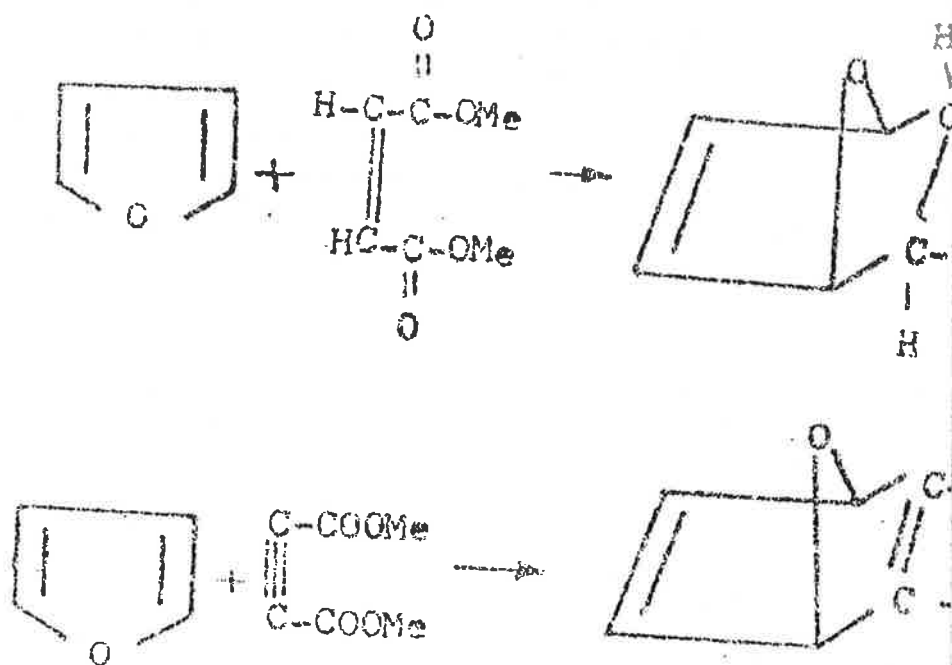
(Peroxide)

2 - يستطيع الفيوران ان يسلك كالبدايين المتبادل فيعاني تفاعل ديلز - السدر
 بسهولة مع الاوليفينات فهو يضيف انهيديد المالمثيك والمالمثيد مكوناً نواتج اضافة
 لا يمكن الحصول عليها بطريقة اخرى :

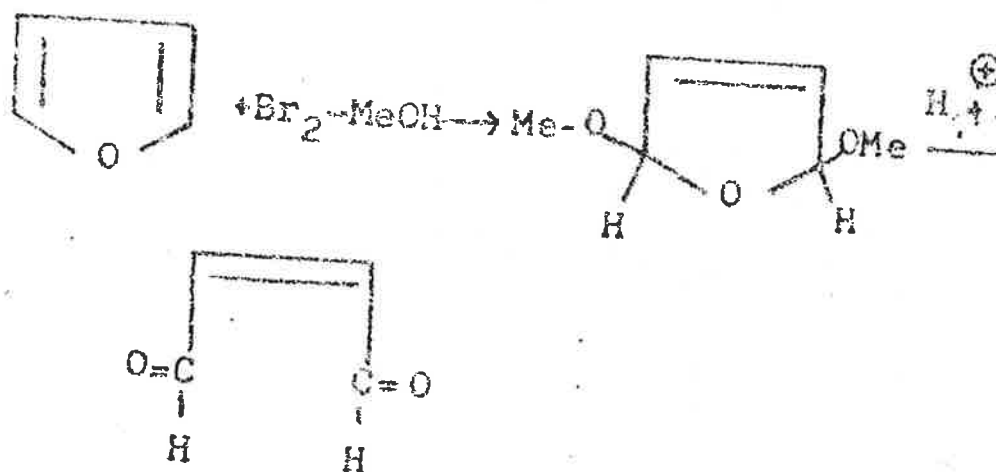


Maleimide

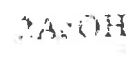
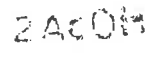
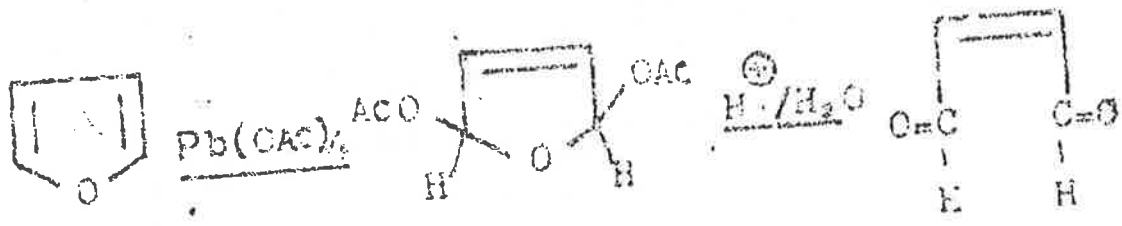
صيف استر المايلينات واستر الاستلين ثنائي الكاربوكسيلات :



كسدة - يتأكسد الفيوران بواسطة البروم في الميثانول الى مشتق 5.2 - ثنائي الذي يمكنه التحلل المائي في وسط حامضي ضعيف الى المايلينك

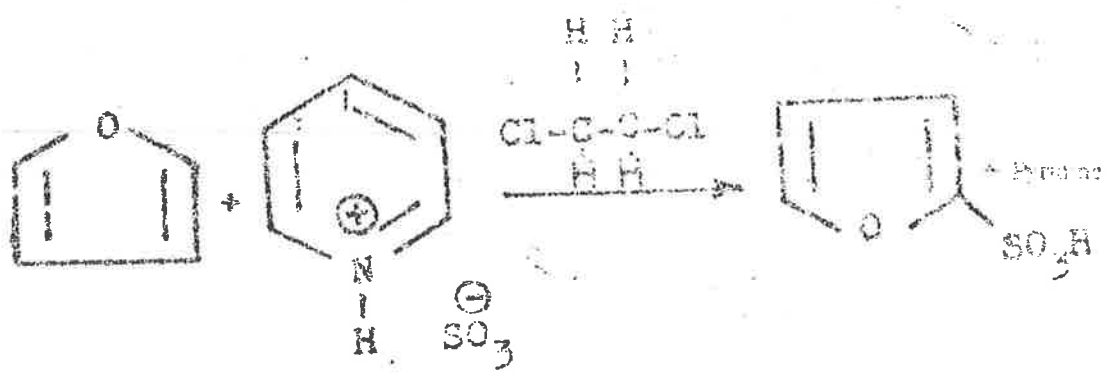


وتشكركم نفس النتائج عند أكسدة الفيوران برابع هالات الرصاص
 $Pb(OAc)_4$ في مزيج حامض الكبريتيك ونيترية.



4 - تفاعلات التعويض الرادشمة عن الالكترونات - الفيوران يسلك
 كالبنزين تجاه تفاعلات التعويض الباحة عن الالكترونات . فالالكترونات الست
 تشغل اوريبيتال لا موفقي ذاتي مما يكسبه ثباتاً خاصاً والاحتفاظ بنظامه الاروماتي
 يحاول الفيوران المدخول في تفاعلات تعويض باحثه عن الالكترونات منها :-

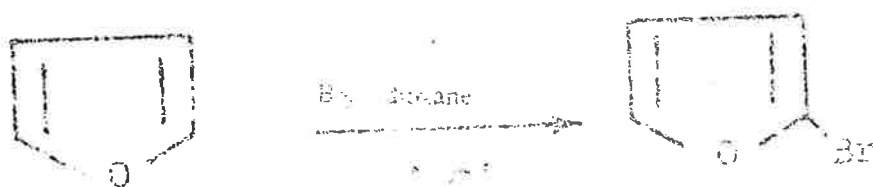
أ - السلفنة - لا يمكن سلفنة الفيوران باستعمال حامض الكبريتيك المركز
 لأن الواصل القوي يؤدي الى بلمرته ، ولتحاشي ذلك تستعمل سلفونات البريلين
 في كلوريد الايثايلين كملدب ويتوقع ان تحتل مجموعة السلفونيك الموقع - 2 - من
 حلقة الفيوران



كي يستدل من الثبات النسبي للنواتج الوسطية الحاصلة من اضافة SO_3H^+
 الى الموقع - 2 - او الموقع - 3 - حيث يمكن تمثيل ناتج التعويض - 2 - بثلاثة تراكيب
 واهبة للهيكل بينما يمكن تمثيل ناتج التعويض - 3 - بتركيبين واهبين فقط ، وعليه فان

نتائج التعويض 2- وسطى الثارتبانا مما يؤدي إلى سيادة التعويض في الموقع 2-
 دائما (كتبه الأكسيد الوسيطية هذه وتقرأ ثباتها).

3- الهلجنة - يتفاعل الفيوران بشدة مع الهالوجينات ويؤدي هذا التفاعل
 عادة إلى ملهرة نتيجة انبعاث الحامض الهالوجيني . إلا أنه باستعمال أوزان متكافئة
 من الكلور والفيوران ومراعات حرارة واخلة (40°م) نحصل الناتج التالية 2-
 كلورو أو 3- ثنائي كلور فيوران . وقد أمكن الحصول على 2- بروموفوران
 بطريقة التالية :



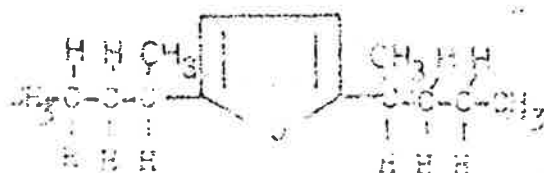
2-Bromofuran

في كل حالة يجب تجنب استعمال الماء كملذيب في التفاعلات الهلجنة لأن
 الهالوجين في المحلول الثاني يملك كعامل مؤكسد .

4- الألكلة - لا يمكن استعمال قاعلي فوريول في تفاعلات الألكلة مجموعة
 الكبار في الفيوران بسبب انبعاث غاز كلوريد الهيدروجين الذي يؤدي إلى ملهرة
 جزئية الفيوران وتنتج في ذلك يستعمل ثالث فلوريد البورون كعامل مساعد
 حامضي والأولفين كعامل التلمة كرا في المثال التالي :



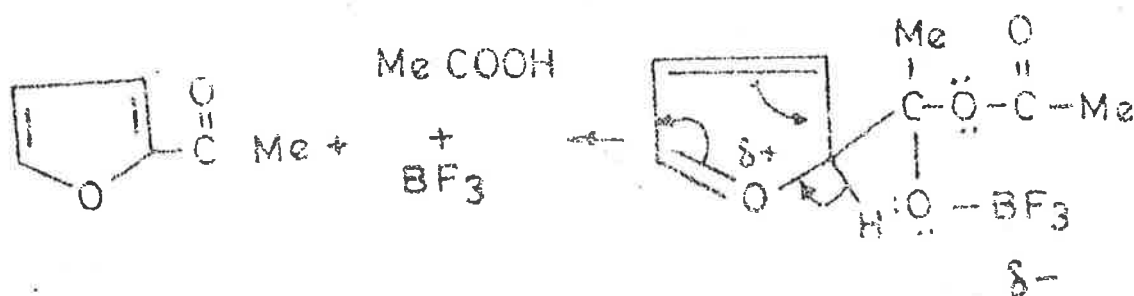
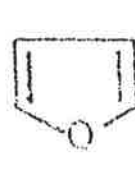
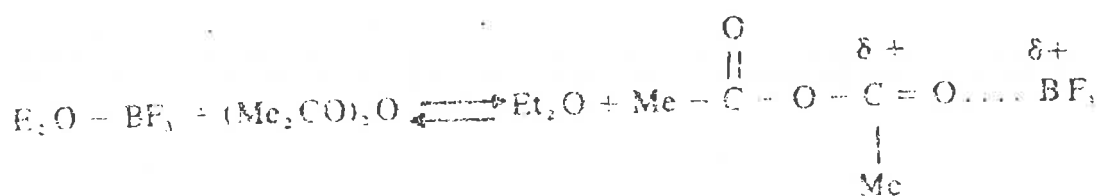
Propylfuran ?



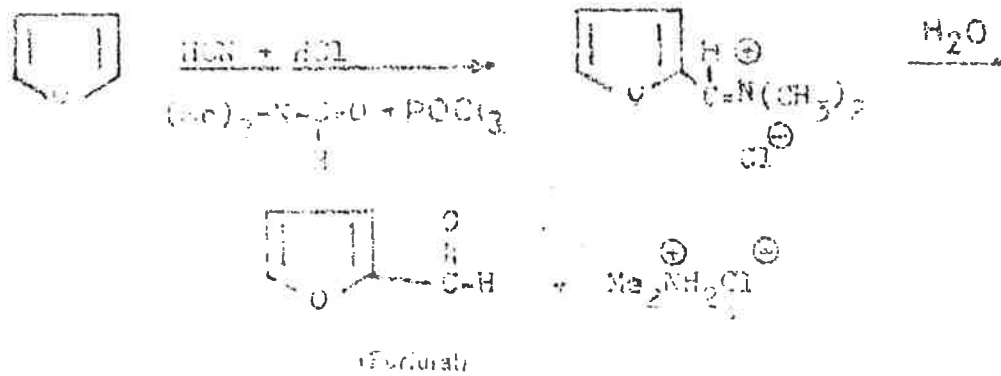
3,5 - Dipropylfuran

وبالنظر الى ميل مجموعة الالكيل الى دفع الالكترونات تجاه الحلقة مما يسبب زيادة فعاليتها يمكن ادخال اكثر من مجموعة الكيل على حلقة الفيوران .

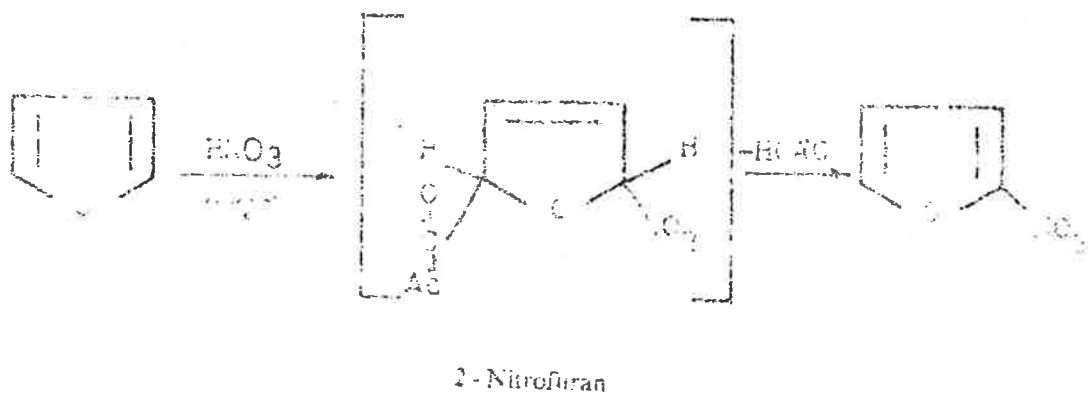
د - الاسيلة (Acylation) - لا يمكن استعمال هاليدات الاسيل وكلسوريد الالمنيوم في اسيلة الفيوران بسبب انبعاث HCl الذي يسبب بلمرة الفيوران نفسه ولتحاشي ذلك نستعمل عادة BF_3 كعامل مساعد وانهيديريد خليك في الاثر حيث يحصل 2- استيل فيوران . والملاحظ ان الاستيل فيوران اقل فعالية من الالكيل فيوران بسبب جذب الالكترونات من قبل مجموعة الاستيل من الحلقة مما يخفض فعاليتها ويمكن تفسير سير التفاعل بالميكانيكية التالية :



هـ - تفاعل كترمان - يمكن للفيوران ان يدخل في تفاعل كترمان بسبب الفعالية العالية خلقت ويستعمل لتحضير مشتقات الالدهايد منه كما في المثال التالي :



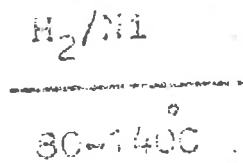
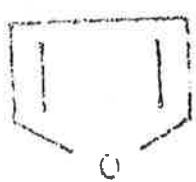
١ - النتروجين - تحري نتروجنة الفيوران في درجات حرارة عالية فقط تحت شروط خاصة تماماً ولا تعمل هذه الفرضيات حتى في التبريد الشديد والتجفيف الناتج الأول للنتروجنة هو مركب اسفافة يتحلل مائياً إلى 2 - نتروفوران .



مشتقات الفيوران :

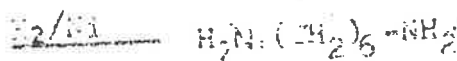
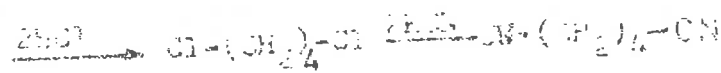
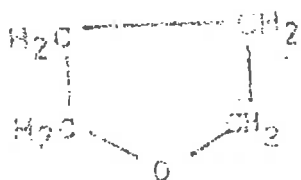
١ - التتراهيدروفيوران (Tetrahydrofuran) - يحصل التتراهيدروفيوران

من هدرجة الفيوران بوجود النيكل في 80 - 140°م ينتج عالٍ .



Tetrahydrofuran

وهو مذيب جيد ينتج بالماء ويكثير من المذيبات العضوية ويستعمل في المختبر كمذيب هيدريد الليثيوم الألمنيوم (LiAlH₄) في تفاعلات الاختزال ولكواشف كورنيلارد. أما في الصناعة فيستخدم كمذيب متعدد ذلوريد الميثيل ويستعمل في صناعة النايلون في تحضير هكسامثيلين دايمين (Hexamethylene diamine) المذيب يمكن تكاثره مع حامض الاديك للحصول على النايلون.



ويتأكسد التتراهايدروفيوران (THF) بماء البروم ويعطي كاما - بيوتيرولاكتون



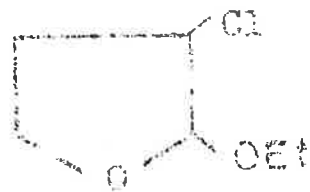
Butyrolactone

ويتفاعل الأخير مع الكلور يعطي 3.2 - دايكلوروتتراهايدروفيوران ذرة الكلور في

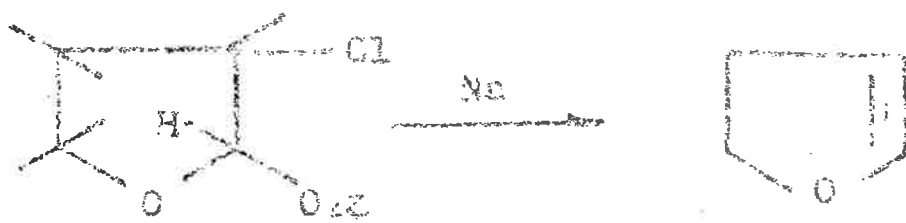


(2,3-Dichloro-2,3-diol)

المركب الناتج من هذا التفاعل فعال جداً في التخليق الحيوي، حيث يمكن استخدامه لتخليق العديد من المركبات الأخرى، كما يمكن استخدامه في تصنيع الأدوية.



هذا المركب الأخير يتحول إلى 2,3-ديهايدرو-2,3-ديكلورو-2,3-ديمالون في وسط فلز الصوديوم.



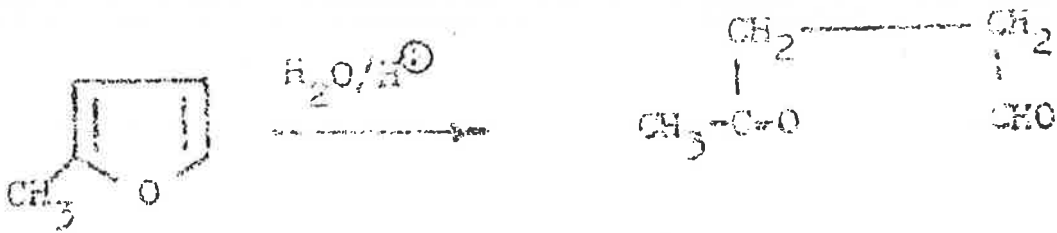
(2,3-Dihydrofuran)

والأصرة المزوجة في هذا المركب فعالة تستطيع أن تضيف الماء لتعطي سيميأستال (Semiacetal):



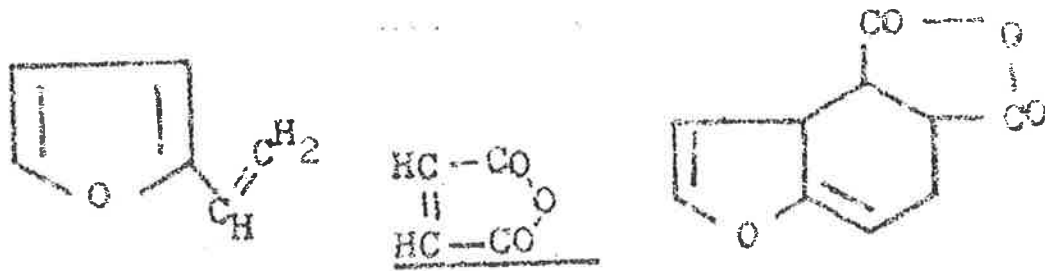
(Semiacetal)

2 - الألكيل والأريل فيوران - كثير من مشتقات الألكيل والاريل فيوران معروفة ولكن معظمها يحضر بطرق غير مباشرة . اما مشتقات الفيوران 3 - الكيل غير المعروفة في الموقع 3.2 فمن الصعب الحصول عليها بالتعويض في حلقة الفيوران لأن التعويض يحدث بالأفضلية في المواقع (5.2) . مشتقات الألكيل فيوران بصورة عامة تسلك كافيوران تجاه بعض الكواشف باستثناء زيادة حساسيتها تجاه الحوامض . فادفع الألكترونات من قبل جميع الألكيل يزيد قاعدية ذرة الأوكسجين وفعالية الحلقة تجاه الكواشف الباحثة عن الألكترونات وهذا يظهر جلياً بسهولة التحلل المائي للملح 2 - مثيل فيوران في الوسط الحامضي ليعطي (Laevulinic aldehyde)



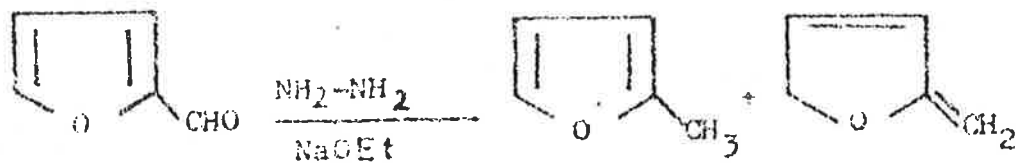
2 - Vinylfuran

تدخل مشتقات الألكيل للفيوران تفاعل نيلسن - ألدر كما هي الحال مع الفيوران نفسه وهناك فرق أمكن ملاحظته في حانة 2 - فاينيل فيوران (2 - Vinyl furan) الذي يعطي ناتج اضافة 1.3 مع ايتانريد المائتيك :



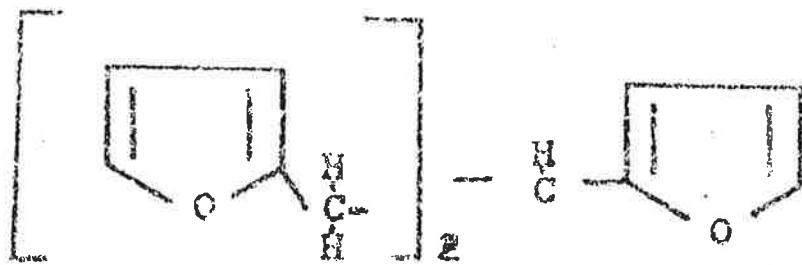
تحدث تفاعلات التعويض الباحثة عن الألكترونات في مشتقات الألكيل في الموقعين 3.2 اذا كانا حرين وشم في الموقع 3 أو 4 . ويمكن الحصول على 2 - مثيل فيوران من الفورفورال بواسطة الاختزال بطريقة وولف - كيشنر. وفي هذا التفاعل

نحصل على (4-methylene-2,5-dihydrofuran) ذئنتج عرصي يمكن تحويله إلى
 2- ميثيل فيوران بوجود أثر من حامض .



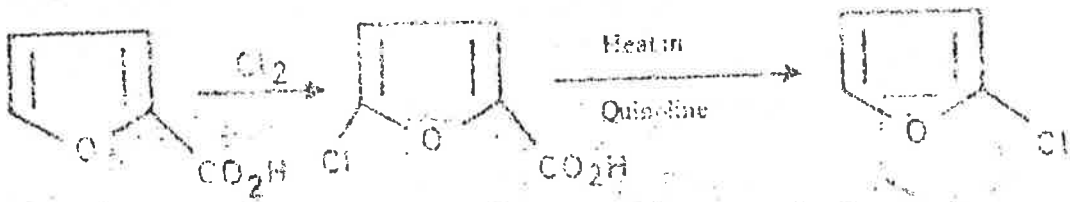
و 2- ميثيل فيوران أكثر فعالية من التولين

فهو يتكاتف مع الفورفورال بوجود أثر من حامض معدني ليعطي ناتج التكاتف
 التالي على وجه الاحتمال .

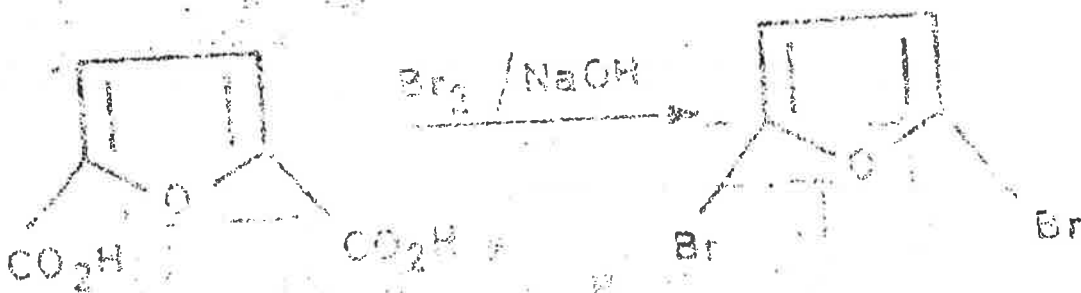


3 - مشتقات الهالوجين للفوران - مشتقات الفيوران أحادية الهالوجين
 سوائل عديمة اللون حلوة الرائحة قليلة الذوبان في الماء ذائبة في المذيبات العضوية
 تتلون وتتبلر عند تركها بوجود الهواء وبسرعة أكبر بوجود الحوامض . أصفر
 الكربون - هالوجين في هذه المركبات ثابتة فهي لا تتفاعل مع NaOH أو NaCN
 مع فلز الصوديوم ومع ذلك فإن 2- بروموفوران يتفاعل مع ميثوكسيد الصوديوم
 ويعطي كواشف كرينيارد بصعوبة .

تحضّر مشتقات الهالوجين للفوران بالهلجنة المباشرة أحياناً ولكن يفد
 تحضيرها بمعاملة املاح الزئبقيك للفوران بالهالوجينات وبسحب CO_2
 حوامض الفيورويك المهلجنة في الكوينولين .

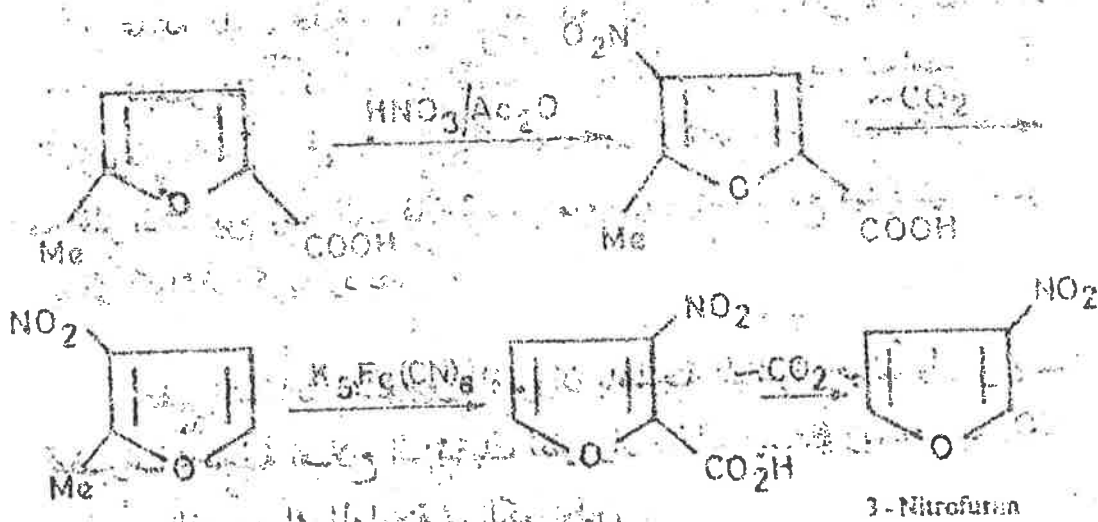


ويمكن ازالة مجاميع الكربوكسيل في حوامض الفيورويك بالبروم او اليود عند معالمتها بالماليونين في وسط قاعدي :

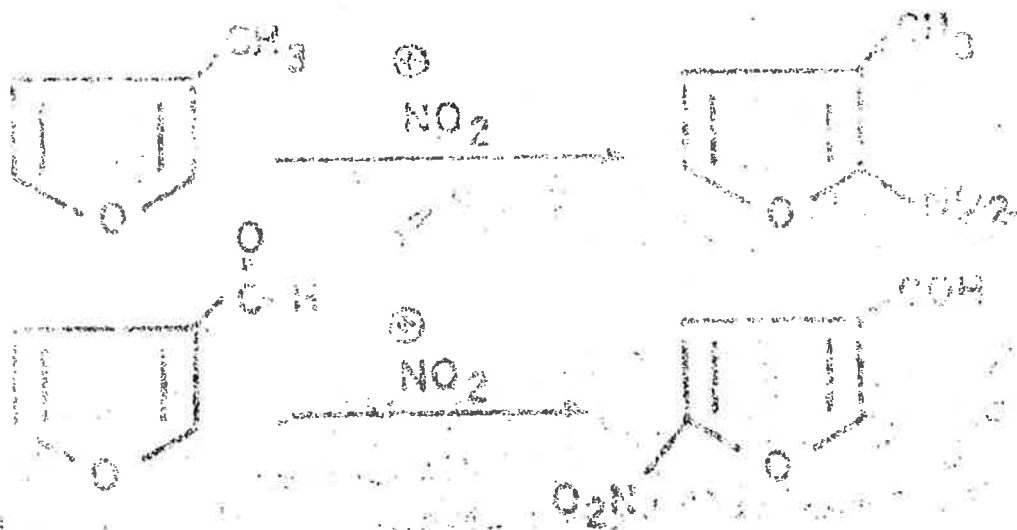


4 - نيتروفيوران (Nitro furan) - يمكن تحضيره من نيتروفيوران مباشرة بتسخين الفيوران بحامض النتريك الداخن وانهدريد الخاربت في درجة حرارة واطلة اما

3 - نيتروفيوران فيوجد كما يلي :

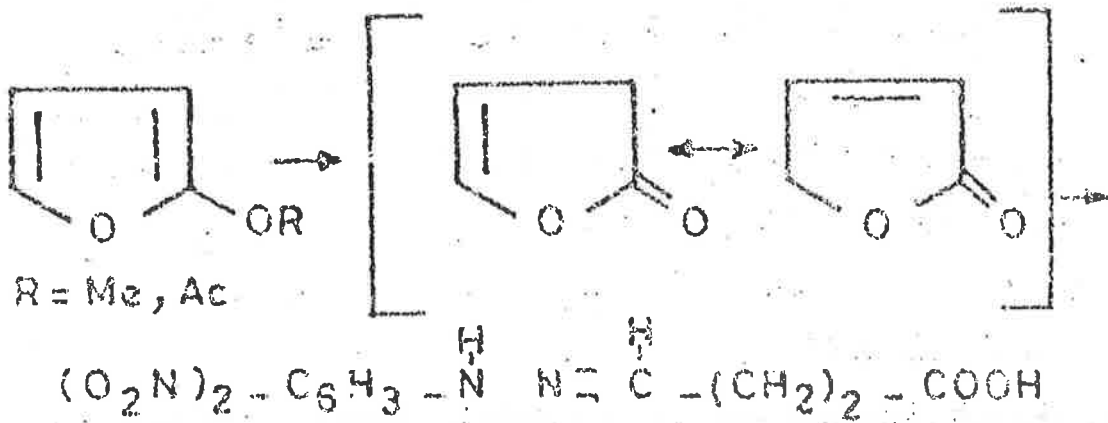


تترجع مشتقات الفيوران التي تحتوي على مجموعة ساحبة للإلكترونات
تتم عادة تحت شروط لطيفة جداً منعاً لتبدون بالمرّة . وأن المجموعة الأروماتية تتصلح
دائماً بالموقع الحرة 5 . 1 - وجود مجموعة نيترو أو مجموعة أخرى ساحبة للإلكترونات
يسمح عادة بزيادة التعويض اليها حيث أن الإلكترونات تحت الشروط المناسبة
تحتوي التعويض في البنزين ويثبت الحلقة تجاه الحوامض ذلك لأن المعدل الجافية
للإلكترونات تسحب الإلكترونات من الحلقة مما يجعل ذرة الأوكسيجين تعمل كسند
للحمض الناتج في نظام المست الأروماتية . وعندما يزيد أروماتية الحلقة وبضمم الوقت
تصبح ذرة الأوكسيجين التي تربط الكربونان في الحلقة أقل عرضة للهجوم
البروتوني ولذلك فإن 2 - نيتروفيوران ومشتقاته تهاجم بسهولة من قبل النواصب
الغوية وأن 3 - نيتروفيوران يتفجر في الموقع 2 - بينما يتفجر الفيوران 3 - النيتريد في
الموقع 5 . 5) وهذا يتفق مع تأثير المجموعة المختنن أو الميزيد لفعالية الموقع 5 في
سلسلة البنزين

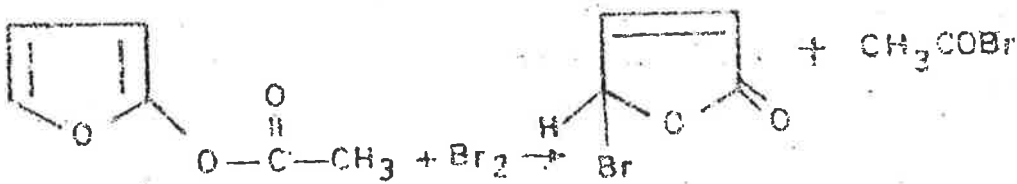


5) هيدروكسي فيوران (Hydroxy furan) - لا يمكن تحضير 2 -
هيدروكسي فيوران . فالتفاعلات التي تؤدي إلى تكوين هذه المشتقات
مركبات الكاربونيل التي هي تكرر مرات لمشتقات الهيدروكسي . أما مشتقات
اسيتوكسي أو 2 - ميثوكسي فقد أمكن تحضيرها بطرق غير مباشرة وهي تتحلل
بالحوامض المخففة بخلاف لا يثرات الفانيل التي تعتبر ثالثة تجاه هذه الهـ

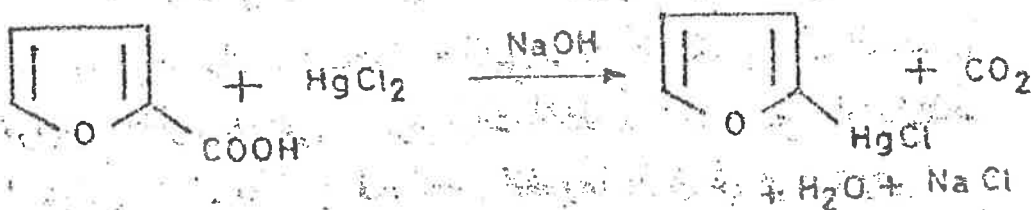
تفتتح كذلك حلقات الـ 2. ويتوكسي بواسطة المحلول الحامضي له 4.2 - دايترو
 فيلهيدرازين كما يلي :-



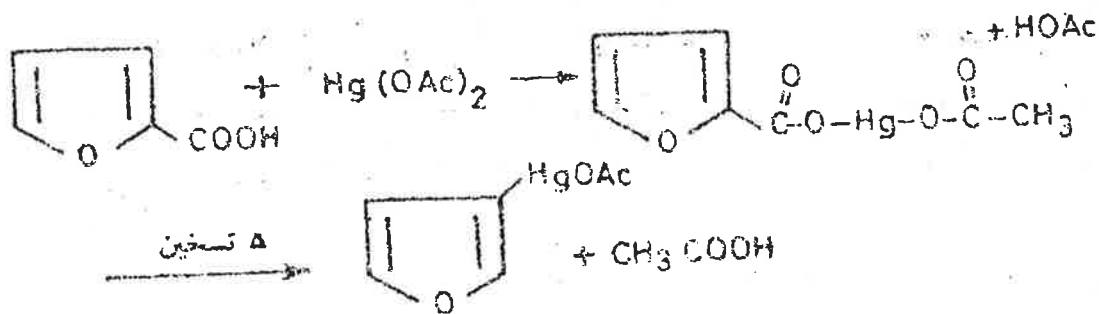
ان اللاكتون يحصل كنتاج عرضي في تحضير الـ 2 - اسيتوكسي فيوران . ان
 ملحنة 2 - اسيتوكسي فيوران بالكلور والبروم تسبب لفظ مجموعة الاستيل كما في
 المعادلات التالية :-



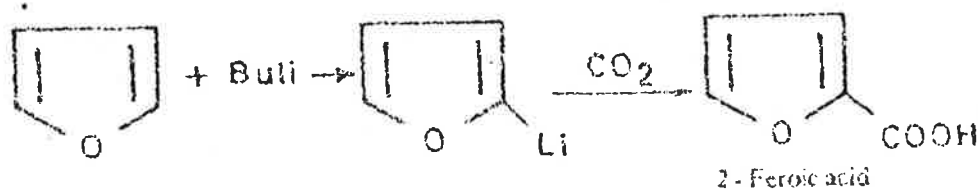
6 - مركبات الفيوران الفلزية - يتفاعل الفيوران مع املاح الزئبتيك
 ليعطي مشتقات الـ 2 - فيوريل زئبتيك ويتفاعل حامض الـ 2 - فورويك مع كلوريد
 الزئبتيك بوجود NaOH ليعطي فيوريل 2 - كلوريد الزئبتيك مع لفظ CO₂ .



كما يتفاعل حامض 2- فيورويك مع خلاطات الزئبق تحت شروط اخرى
 يعطي الملح المزدوج الذي يعطي عند التسخين املاح الزئبق للفيوران المعوضة
 في الموقع 3.



ان املاح الزئبق للفيوران مفيدة حيث انها تتفاعل مع الخوامض ليحلل
 الهيدروجين محل الزئبق ومع الهالوجين (بروم او يود) ليحلل الهالوجين مع الزئبق.
 كما يتفاعل الفيوران مع ليشوم بيوتيل (Butyl lithium) يعطي 2- ليشيوم فيوريل
 (2-Furyl lithium) الذي له خواص ليشيوم اريل (Aryl lithium) فيتفاعل مع ثاني
 اوكسيد الكربون ليعطي حامض 2- فيوريك.

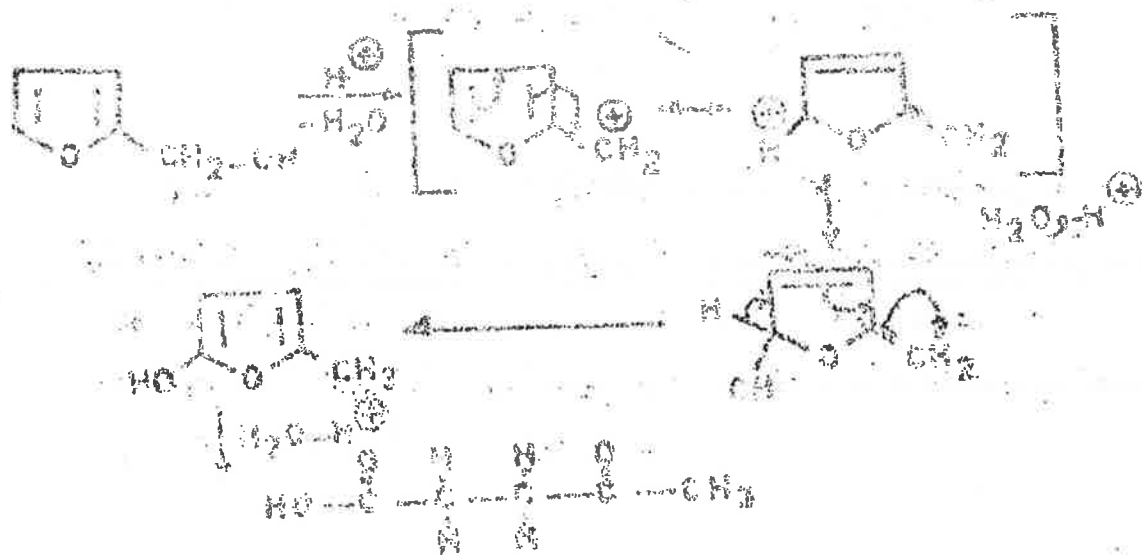


كحول الفورفوريل - (Furfuryl alcohol)

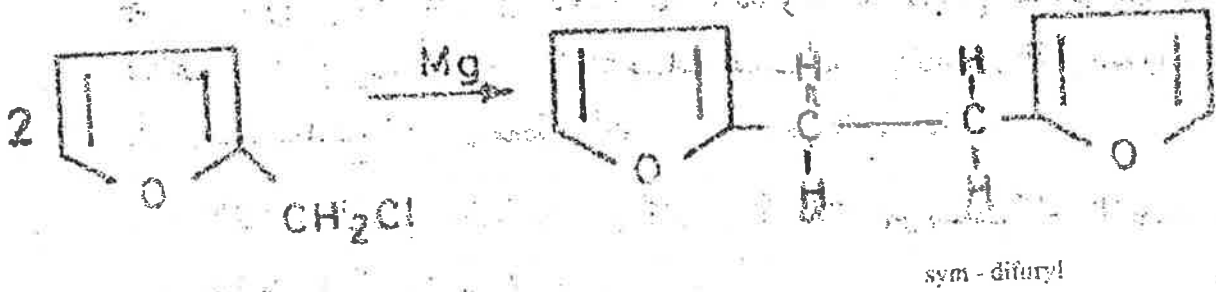
يحضر تجارياً باختزال الفورفورال بوجود عامل مساعد ويخزن بمعزل عن
 الهواء أو أي اثر للحامض لمنع تبلورة تحت هذه الشروط. ويعتبر هذا المركب كحولاً

أولياً شبيهاً بكحول البنزيل بالإضافة إلى فعالية حلقة الفيوران تجاه تفاعلات
 الشويض الناجمة عن الألكتروليتات .

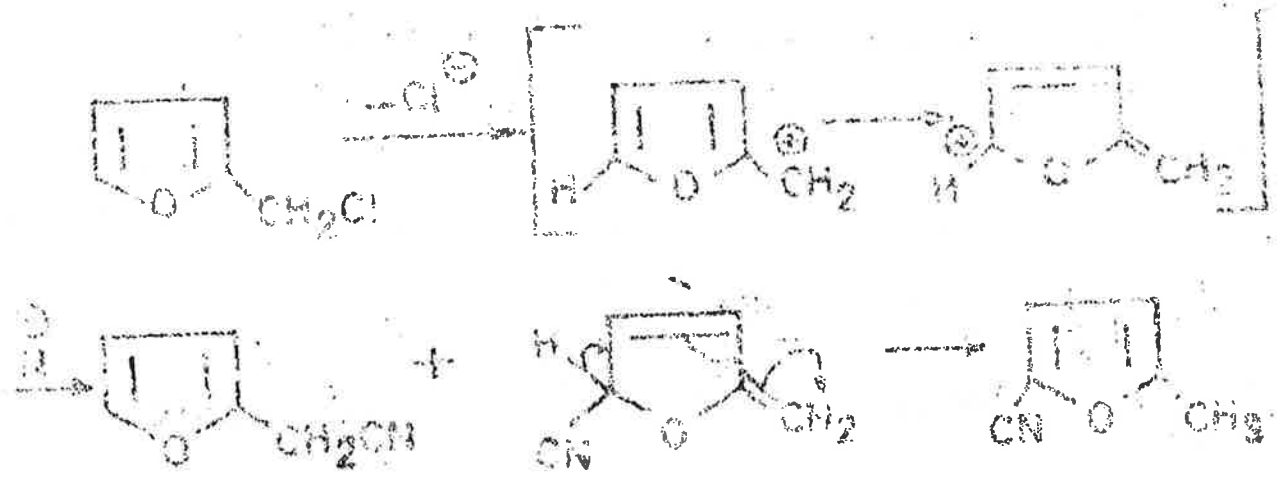
يستعمل كحول الفورفوريل في التحضيرات الكيميائية في وسط قاعدي أو
 متعادل وذلك لصعوبة السيطرة على التفاعل في الوسط الحامضي . ولقد أمكن عزل
 حامض (Laevulinic acid) بجانب البوليمر عند معاملة الكحول مع حافظ تحت
 شروط خاصة لتقليل عملية البلمرة . ويعتقد أن هذا النوع من الأستروال - التأكسد
 الذاتي يتبع الميكانيكية التالية :



ويعد النوع من التآكل الناتج عن حلقات الفيوران كحولات الفورفوريل التي
 لها بؤبؤ (5 أو 6) من أهمها يمكن أن يحدث مع مشتقات الفيوران التي لها سلسلة
 فورييل جانبية يمكن أن تصيب الماء وتتحوّل إلى بيوتيل كحول الفورفوريل .
 يتحوّل كحول الفورفوريل إلى كلوريد الفورفوريل الفعّال عند معالته
 بكلوريد الثيونيل في الأثير بوجرد البريشين . وكلوريد الفورفوريل أكثر فعالية
 من كلوريد البنزيل . إن محاولة تحويله إلى كاشف كريستال المتأصل تؤدي إلى
 الزواج مجموعة الفورفوريل .



ويسلك كميثيد الكيل تجاه لستر الامينو استيك وغيرها من عمليات التحضير
 اذا اجريت هذه التفاعلات في مذيبات عضوية تحصل النواتج المتوقعة ومع ذلك فان
 كلوريد الفورفوريل وانحازوا ميثايد البوتاسيوم المائي يعطيان (5-methyl-2-furan
 nitrile) مع بعض (5-furfurylacetonitrile) ويعتري تكوين الناتج الاول الى
 حصول ترتيب التيلي كما مر معنا في التخلل المائي فكحول الفورفوريل في وسط
 حامضي.



الميثانول است و كيتونات الفيرالان

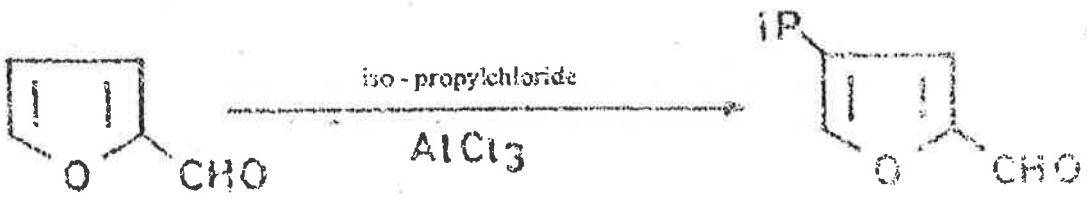
الفورفورال (Furfural) الفورفورال سائل يغلي في 162 م غليظ المكون
 والرائحة ثابت نوعاً في الماء ولكنه يمتزج تماماً بالمذيبات العضوية الاعتيادية وخاصة
 المذيبات كاربونية الاروماتية . قابل الذوبان في الاثير وكاربونات الاليفاتية
 المشبعة في درجات الحرارة الاعتيادية وله قدرة كبيرة على استخلاص

الهيدروكاربونات غير المشبعة من مزيجاتها مع نظيراتها المشبعة . وهذه الصفة جعلت فصل المواد المتشابهة في نقاط الغليان ممكناً ولذلك يستعمل الفورفورال في صناعات الزيوت النباتية والصناعات النفطية . يتفاعل الفورفورال كالفورمالدهايد مع الفينول معطياً راتنجات لها استعمالات صناعية .
 الفورفورال يشبه البنزالدهايد في كثير من تفاعلاته فهو يسلك كالبنزالدهايد تجاه الكواشف التالية ويعطي النواتج المتوقعة : -

بيكسريتيت ، الفسوديوم ، الهيدرازين ومشتقاته ، كواشف كرينيارد ، مشتقات الألكيل ، مجاميع المثليين الفعالة في تفاعل - بركن وتفاعل كليسن وغيرها . وهو كالبنزالدهايد يدخل تفاعل البنزوين مع سيانيد البوتاسيوم وتفاعل كانيزارو مع هيدروكسيد البوتاسيوم المركز .

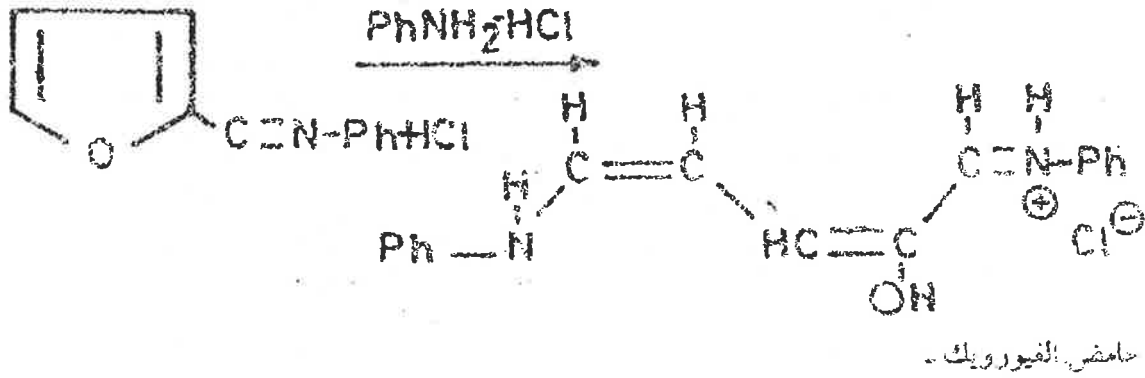
والفدرفورال أكثر نباتاً من الفوران تجاه العوامل الحامضية بالنظر لوجود مجموعة الألددهايد المساحبة للإلكترونات . والتعويض في الفورفورال يحدث في الموقع - 5 - مع الاستثناء التالي : -

عند معالجة الفورفال بكلوريد الأيزوبروبيل وكلوريد الألمنيوم يتحول إلى (4 - isopropylfurfural) دون حصول أثر من الأيزوبر - 5 - إيزوبروبيل فورفورال



وهذا غير متوقع . وهي الحالة الوحيدة المسجلة التي تحتل فيها المجموعة الداخلة الموقع 4 - بوجود موقع - 5 - حر . هذا التفاعل لا يجري عن طريق التعويض في الموقع - 5 - ثم الترتيب لأن (5 - isopropylfurfural) ثابت تجاه كلوريد الألمنيوم تحت شروط الألكلة .

يتفاعل الفورفورال مع كثير من الأمينات الأولية الالفاتية والاروماتية ليعطي
 الانيل المقابل . وعند تفاعل الفورفورال مع هيدروكلوريد الأنيلين تفتح الحلقة
 ويتكون مشتق الداينيل لـ (Gluconic aldehyde) الذي يستعمل كصبغة حمراء .

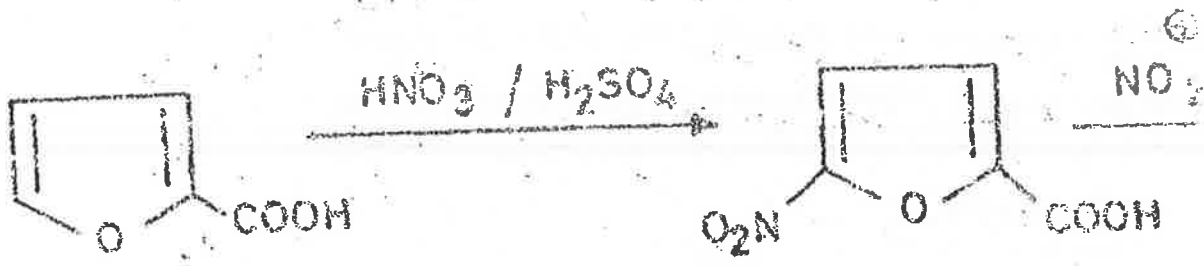


حامض الفيورويك

حامض 2 - فيورويك صلب عديم اللون ثابت في درجة حرارة الغرفة اقوى
 قليلاً من حامض البنزويك . يحضر بأكسدة الفورفورال بواسطة الأوكسجين
 بوجود عامل مساعد .

ان وجود مجموعة الكاربوكسيل السالبة للكثرونيات في حامض الـ 2 -
 فيورويك تثبت حلقاته الى حدٍ يسمح لها بالسلفنة المباشرة والترجمة بواسطة حامض
 النتريك والكبريتيك وكذلك ادخال مجموعة $-Cl$ في الموقع α مع لفظ ثاني
 اوكسيد الكربون .

وهذا النوع من لفظ ثاني اوكسيد الكربون الذي يصاحب ادخال مجموعة
 نترو في حلقة الفيوران شائع تماماً . اما استرات حامض الفيورويك فلا تلفظ
 $-CO_2$ عند الترجمة بخلاف استرات حامض البنزويك ويمكن استعمالها في تفاعل
 فريدل - كرافتس . ولا يدخل حامض الفيورويك أو استر تفاعل ديلز - الشر مع
 انهدريد المالمبيك .



تأريخ

1. أكسدة بيكربونات الفورمالدهيد المائية لتنتج حمض الفورميك، مثل ثيون في 19-ط حامض الفورميك.
2. ما هي نواتج تفاعل الفوران مع كل من (أ) بنزوكورسون - (ب) مالتيلوك أمبيريد، (ج) إيثرامين، (د) إيثيل إستراين نشائي كاربوكسيلات ؟
3. ما هو ناتج أكسدة الفوران في المحلول الكميوني للبروم أو رابع كلورات الثوسامين ؟
4. لماذا يجب تجنب استعمال الماء كمتذيب في هدرجة الفوران ؟
5. ما هي أفضل طريقة لإزالة الفوران ؟ أفضل طريقة لاستعادة الفوران ؟
6. كيف يحضر الفورفورال وما هي تفاعلاته ؟
7. كيف يمكنك تحويل الفوران إلى كاتال - بيروكسيد الكتون ؟

8 - بافظ 2 ، 5 - فوران ثنائي الكاربوكسيل ثنائي اوكسيد الكربون عند
 علاجته بالبروم في وسط قاعدي ليعطي 5.2 - ثنائي برومو فوران . كيف تفسر سير
 هذا التفاعل ؟

9 - كيف يمكنك تحضير 3 - نرو فوران ؟

(10) - كيف يمكنك تفسير سير التفاعل التالي :

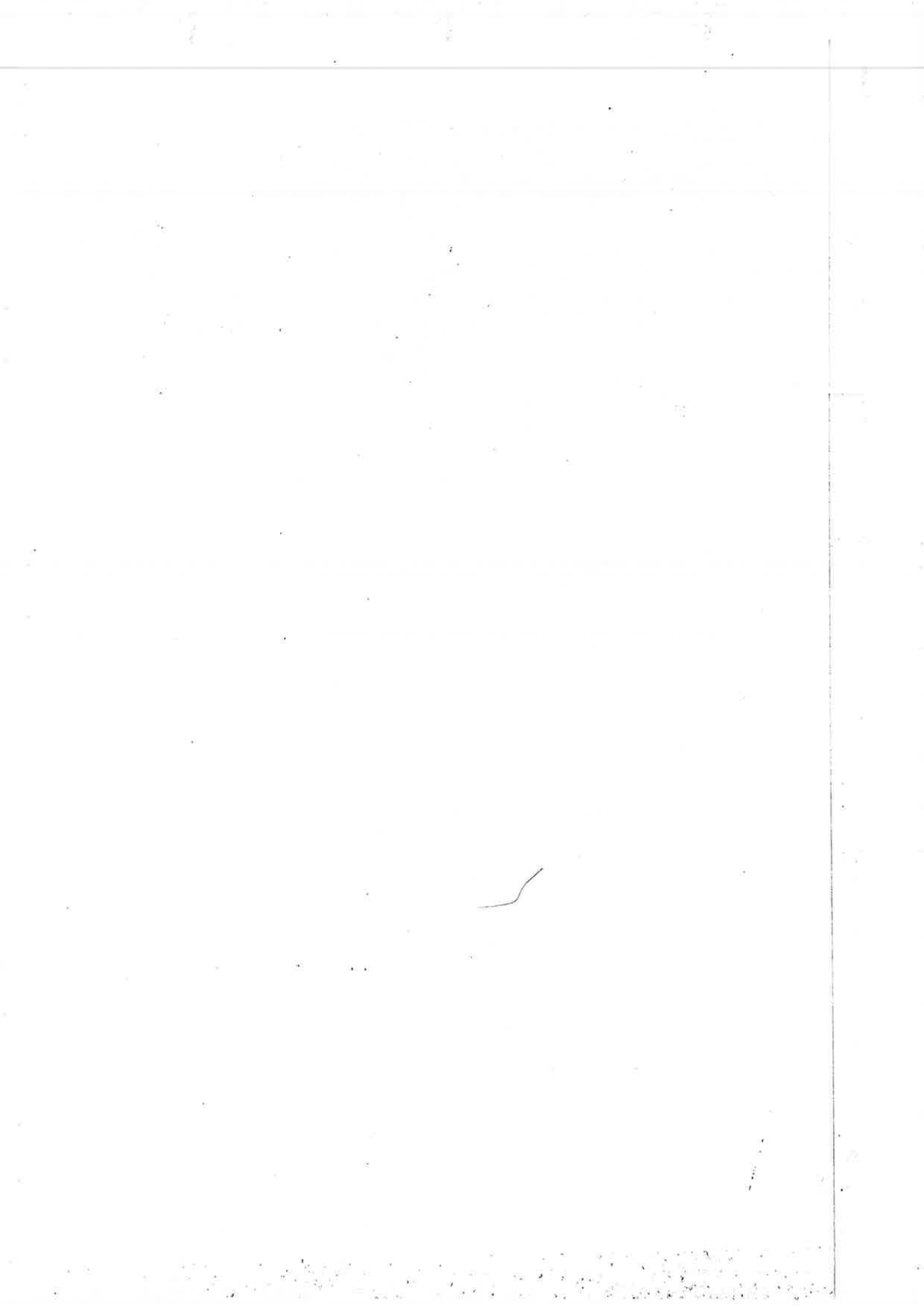


11 - يتحول كحول الفورفوريل عند معالجته بحامض الى حامض
 الفورلينيك ، فكيف تفسر سير هذا التفاعل ؟

12 - يتفاعل كلوريد الفورفوريل مع سيانيد الصوديوم ليعطي مرتين من
 سيانيد الفورفوريل و 2 - سيانو - 2 - ميثيل فوران . مثلان .

13 - يتفاعل الفورفوران مع كلوريد الايزوبروبيل بوجود كلوريد الألمنيوم
 ليعطي 4 - ايزوبروبيل فورفورال بدلاً من 5 - ايزوبروبيل فورفورال المتوقع . خيال
 تستطيع تفسير سير هذا التفاعل علماً بان 5 - ايزوبروبيل فورفورال لا يتربط الى 4 -
 ايزوبروبيل فورفورال عند معالجته بكلوريد الألمنيوم .

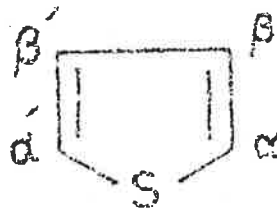
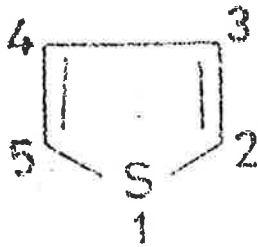
14 - نذرة حامض 2 - فيوريك بحامض ايتريك وحامض الكبريتيك تعطي
 5.2 ثنائي نرو فوران مع افظ ثنائي اوكسيد الكربون . علل سير هذا التفاعل .



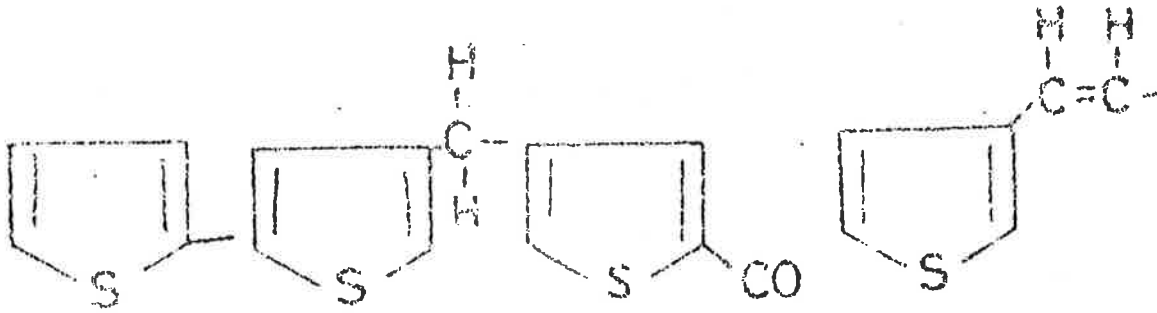
الثايوفين (Thiophene)

مقدمة :

اكتشف الثايوفين سنة 1882 من قبل فيكتور ماير عندما استبدل احد تلامذته البنزين المستحصل من قطران الفحم بالبنزين المستحصل من تسخين بنزوات الكالسيوم . تترتب الذرات في الثايوفين في حلقة ترقم عادة ابتداء من ذرة الكبريت وتستعمل الحروف لتعيين مواقع التعويض على الحلقة أحياناً .



وفيما يلي الاسماء الاعتيادية لبعض المجموعات المشتقة من الثايوفين



2 - Thienyl

3 - Thienyl

2 - Thienyl

3 - Thienal or

3 - Thienylidene

الخواص الكيميائية : الثايوفين يشبه البنزين وليس الفيوران او البيرول في كثير من تفاعلاته ولكنه اكثر فعالية من البنزين واقل استقراراً . التعويض في الموقعين الفعالين 2 ، 5 يكون مباشراً وليس عن طريق تكوين ناتج اضافة كما هي

الحال في ترحمة الثيرران مثلاً . وهو كالتنزين يعطي اوزونيداً ويتأكسد بوجود
النسوة ذاتياً الى حامض الاوكساليك وحامض الكبريتيك . وبوجود الألومينا في
200 م° تنشق حلقة الثايوفين محررة كبريتيد الهيدروجين ونواتج اخرى . يهاجمه
الفلور محولاً اياه الى سادس فلوريد الكبريت والى الفلوروكاربون .

1 - تفاعلات الاضافة :

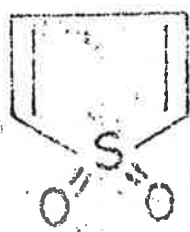
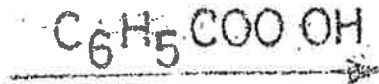
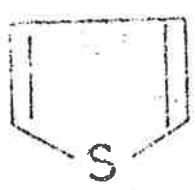
الثايوفين ليس ثابتاً جداً تجاه الحوامض . تتفتح حلقة اذا سخن مع حامض
الاورثو فورسوزيك 100% . ولكنه يتصلب الى مواد صلبة معتمة بوجود حامض
الكبريتيك المركز .

وعند وضع كلوريد اللانثيوم في الثايوفين يتفطن في الحال ويولده غير متبلور
ولذلك لا يصلح كلوريد اللانثيوم كعامل مساعد لتفاعلات فريدل - كرافتس التي
يدخلها الثيرران ولذلك عند استعمال التنزين في مثل هذه التفاعلات يجب ان
يكون خالياً من الثايوفين .

ان اختزال الثايوفين يعطي عندما من النواتج احياناً على شروط الاختزال كما
سنرى فيما بعد . الا اعتماداً على الثايوفين مع انيسريد المائتيك تحت شروط تفاعل ديلز -
الدر الاثريه . كما يمكن ان يعطي نواتج اضافة مع الكاور في 40° م° يحصل
1375 من (2,3,4,5-Tetrahydro tetrahydrothiophene) بنسب 2 - كلور و 5,2
- ثنائي كلور ثايوفين ويمكن زيادة التعويض والحصول على المشتق ثنائي الكاور .

ان اوكسيد الثايوفين وحامض البريتريك تمطر ثاني اوكسيد الثايوفين وهو
فعال جداً ويتفاعل مع نفسه مع لفظ ثاني اوكسيد الكبريت وربما كان ذلك من
طريق تكوين الناتج الوسطي من نوع ديلز - الدر :

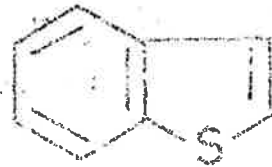
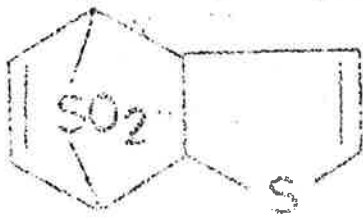
يمكن استخلاص مركب ثاني اوكسيد الثايوفين من مخلوطه المائي بواسطة
الكلوروفورم . ولقد ظهر ان طيفه تحت الحمراء في هذا المذيب متمايز جداً لطيف
السيكلوبنتاديين . ان السيكلوبنتاديين وسطى دائر ايضاً بسهولة . وتتمثل هذه
الملاحظات ان الثايوفين 1,1 - ثايو كسيد ليس اروماتياً في حوامضه وليس له سم



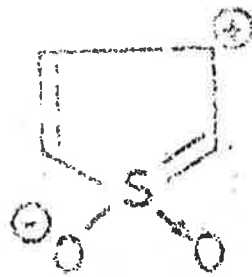
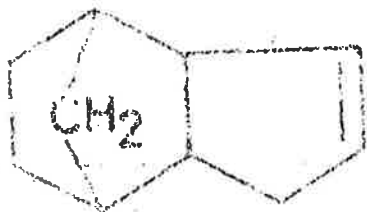
تكاليف



Thiophene dioxide



الالكترونات - بأي في حلقتي . والظاهر ان طاقة الرزونانس في هذا المركب لا تكفي لجعل غلاف الكبريت يتسع الى عشر الالكترونات وليست هناك هيئة تذكر من التراكيب الاربعة الى اضعين الرزوناني . اما رابع فنيل ثايوفين فمخلافاً لثايوفين يعطي ثاني اوكسيد ثابتاً بسبب تدافع جسيمات الفينيل مع حافسة الثايوفين ورشاً استطاعت ذرة الكبريت توسيع غلافها ليضم عشر الالكترونات في هذا المركب .

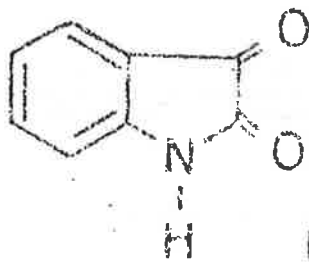


تفاعلات التحويل

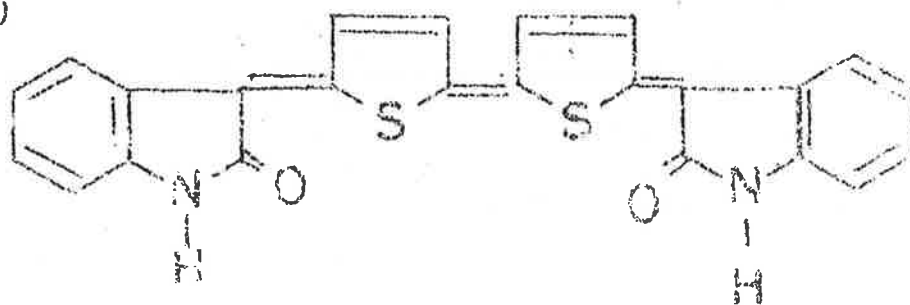
الثايوفين اكثر فعالية من البنزين ولكن اكثر ثباتاً عن الفيوران والبيروك تجاه الحوامض . وهذا يعني انه يمكن اجراء تفاعلات التحويل تحت شروط لطيفة

نسبياً . وهناك ميل كبير لدخول المجاميع المهاجمة الموقعين 5.2 بالافضل على الموقعين 4,3 ولو ان هناك بعض الشواذ . كما ان هناك ميلا اكبر لازاحة المجاميع الموجودة فضلا على الحلقة بالمجاميع الداخلة كما هي الحال في سلسلة البنزين .

أ - السلفنة - سلفنة البنزين تفاعل يستعمل لفصل الثايوفين من مزيجه مع البنزين تحدث بسهولة مع حامض الكبريتيك المركز في 30° م والناتج الرئيس هو حامض الثايوفين - 2 - سلفونيك مع قليل من النشبه 3 - سلفونيك . ويمكن الحصول على ناتج اعلى من الـ 2 - سلفونيك باستعمال Protopyridinium - 1 - sulphate لغرض السلفنة . زيادة السلفنة تعطي المنتج 5.2 - ثنائي السلفونيك ويمكن رفع مجاميع السلفونيك بواسطة البخار المسخن . يتفاعل الثايوفين مع الايزاتين (Isatin) وحامض الكبريتيك ليحطي صبغة الـ (Iadophenine) الزرقاء ويستعمل هذا التفاعل للكشف عن الثايوفين في قطران الفحم .



Isatin



Iadophenine

ب - الهدجنة - تجري هدرجة الثايوفين بالكلور بسرعة في الظلام وفي 30 م . وتعطي نواتج تعويض وازدواج يمكن الحصول منها على الثايوفين احادي وثنائي وثلاثي التعويض في مختلف المواقع الا ان هدرجة الثايوفين بواسطة كلوريد السلفونيل تعطي 2 - كلورو ثايوفين بنسبة 43% . ويتفاعل البروم مع الثايوفين دون حصول نواتج اضافة عند معاملة الناتج بقاعدة قوية يحصل 2 و 5 بروموثايوفين . يمكن استعمال N - بروموسكسيمييد للحصول على 2 - ثنائي

بروموثايوفين ايضاً : ان هلجنة الثايوفين باليود بوجود (HgO) تعطي
2 - ايودوثايوفين .

ج - النترجة - ان نترجة الثايوفين تحت شروط نترجة البنزين تؤدي الى
تجزؤ الحلقة ويمكن نترجه في 10 م° بواسطة انهدريد الخليك وحامض التتريك
لتعطي نحو 8% من مشتق 2 - نثروثايوفين وقليل من المشتق 3 - نثروثايوفين .

مقارنة الخواص الاروماتية للبيروول والفيوران والثايوفين

تزداد طاقات الرزونانس ومعاملات الامتصاص الجزيئية لحزم امتصاص ال-
(U V) للبيروول والفيوران والثايوفين حسب هذا الترتيب ولذلك نتوقع ان تزداد
خواصها الاروماتية بنفس الترتيب وهذه تتفق مع نتائج تفاعلات - ديلز - الدير ومع
ثوابت تفكك الحوامض 2 - كاربوكسيل وميل الفيوران للتعويض عن طريق
تكوين ناتج الاضافة 5,2 - الوسطي .

المركب	طاقة الرزونانسي (كيلو سعرة / مول)	λ_{max}	E_{max}
الفيوران	21 (محسوبة)	250	1
البيروول	24 - 21	240	300
الثايوفين	31 - 29	235	45000

ففي تفاعل ديلز - الدير يسلك الفيوران كدايين نموذجي اما البيروول فلا
يسلك كدايين نموذجي ولكن يعاني تفاعلات اضافة من نوع تفاعل - مايكل - مع
الاوليفينات بينما لا يتفاعل الثايوفين . ومع ذلك فان الثايوفين يعاني بلمرة مختلفة مع
انهدريد المائيلك بوجود البيروكسيد . ان مقارنة ثوابت تفكك حوامض هذه
المركبات تدل على انها حوامض ضعيفة . فحامض البيروول 2 - كاربوكسيل
وحامض الثايوفين 2 - كاربوكسيل بنفس القوة وليكنهما اضعف من حامض
البنزويك رغم السالية الكهربائية الاكبر لذرة الكبريت او السايروجين بالنسبة
للكاربون . ويمكن تفسير ذلك على اساس اشتراك الذرة المغايرة في الرزونانس مما
يؤدي الى ظهور شحنة سالبة جزئية على ذرة الكاربون 2 و 5 من الحلقة . هذا

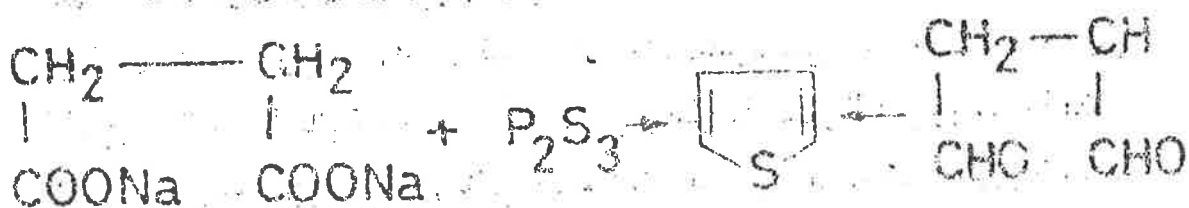
الشحنات تعمل على خفض تأين مجاميع الكاربوكسيل المرتبطة بهذه المواقع وفي هذا دعم عملي لأهمية التراكيب الايونية في الهجين الروزنامي للبيروول والثايوفين. ان ثابت التأين الاكبر قليلا لحمض الثايوفين - 3 - كاربوكسيل بالنسبة للحمض - 2 - كاربوكسيل يتفق مع هذه الصورة ذلك لأن التراكيب الروزنامية المشحونة بشحنة سالبة في الموضع - 3 او 4 - من الحلقة اقل اهمية من تلك المشحونة في المواقع 2 او 5 - والمدهش ان حمض الفيوران - 2 - كاربوكسيل اقل اهمية من حمض الثايوفين او البيروول - 2 - كاربوكسيل .

يعطي الفيوران نواتج الاضافة 5.2 - بسهولة والمركبات من هذا النوع امكن عزوها كنواتج وسطية في التفاعلات المبدئية بالنهاية الى فيوران معوض . ومن المحتمل ان مركبات الاضافة هذه تتكون في معظم التفاعلات التي تدخل مجاميع استبدالية في الموقعين 5.2 - من حلقة الفيوران . مثل مركبات الاضافة هذه لم يكن الكشف عن وجودها في التفاعلات المقابلة في سلسلة البيروول والثايوفين . وهنا يحدث التعويض مباشرة كما هي الحال في البنزين .

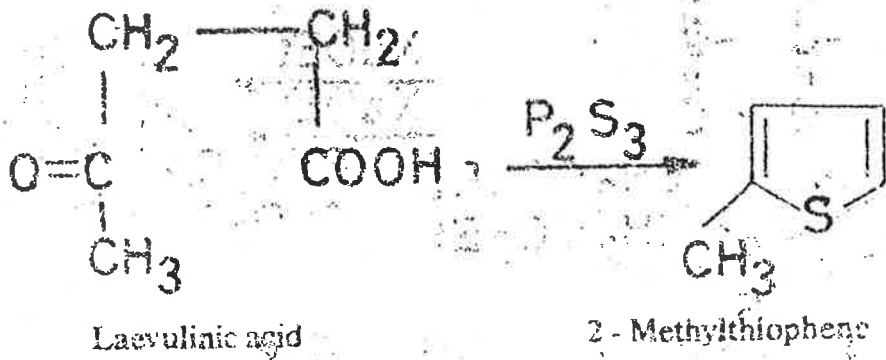
Acid	KX10 ⁵	Acid	KX10 ⁵
Pyrrrole 2 - carboxylic	4.2	Thiophene - 3 - carboxylic	7.8
Furan - 2 - carboxylic	10.0	Benzic acid	6.3
Thiophene - 2 - carboxylic	3.2		

طرق التحضير

يمكن تحضير الثايوفين في المختبر من تقطير سكسينات الصوديوم مع ثالث كبريتيد الفسفور .

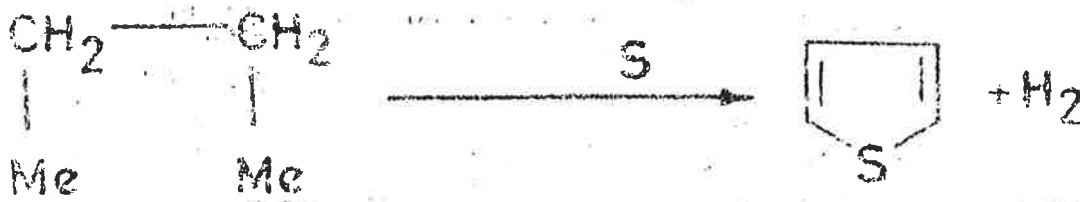


وباستبدال سكينات الصوديوم باملاح الحوامض كما في كيتونية يمكن الحصول على مشتقات الالكيل والاريل للثيوفين .

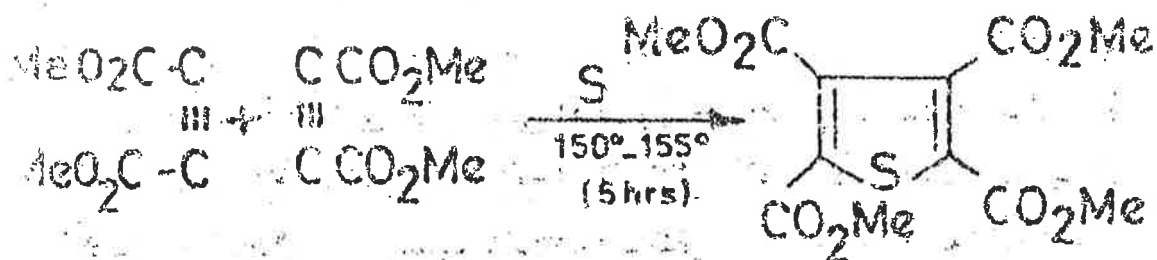


ويمكن تحويل هذه الطريقة باستعمال المركبات - 4.1 - ثنائية الكاربونيل .

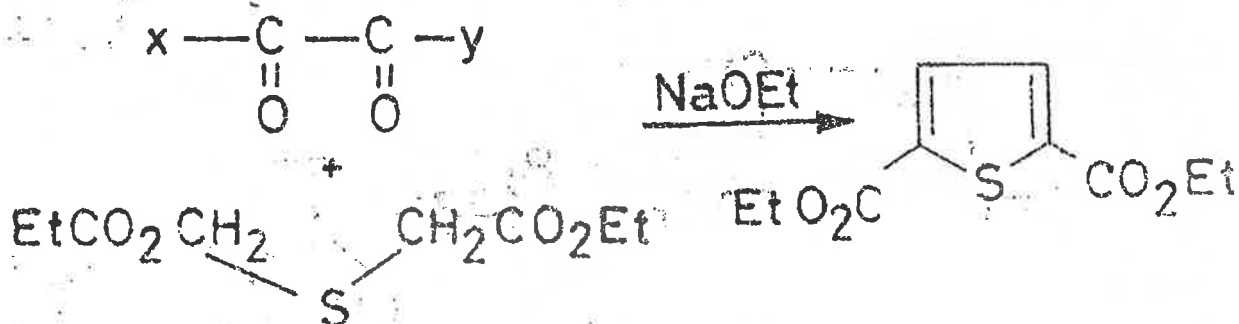
2 - يحضر الثيوفين تجارياً بالغلق المستمر لليوتان او البيروتين او البيوتاديين مع الكبريت . يمكن استخدام هذه الطريقة مع الهيدروكاربونات الأخرى .



3 - يتحد الاستيلين مع الكبريت ليعطي الثيوفين ويمكن الحصول على نتائج احسن باستعمال (Methyl acetylenedicarboxylate) .



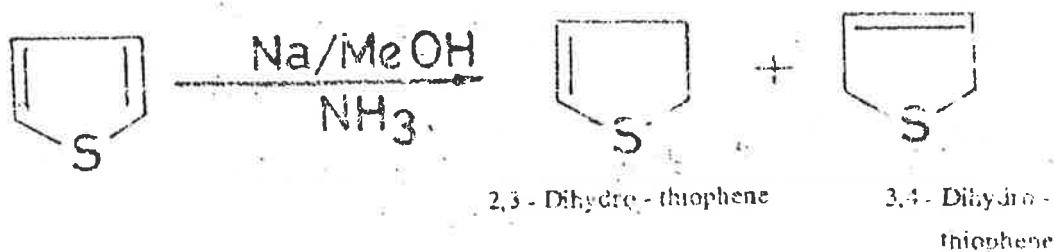
4 - طريقة هينز برج العامة التي تتضمن تكاثف المركبات 2.1 - ثنائية الكاربونيل مع مشتقات الكبريت العضوية المناسبة كما في المثال التالي :



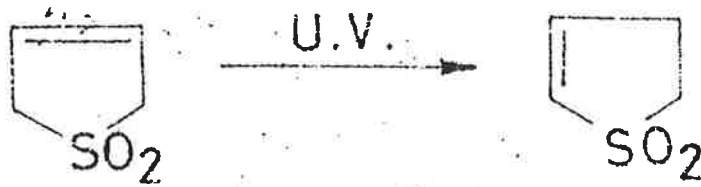
$x, y = \text{H}, \text{Ar}, \text{OH}, \text{OMe}$

مشتقات الثيوفين

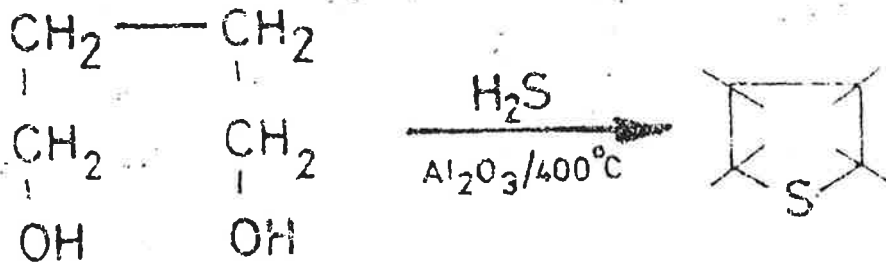
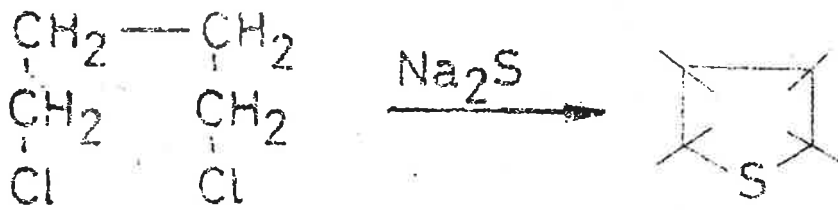
1 - مركبات الثيوفين المختلفة : يختزل الثيوفين بالفسفوريوم في مزيج الميثانول وسائل الامونيا في - 40° م الى مزيج من النواتج اهمها المشتقات ثنائية الهيدرو - 3.2 - و 5.2 :



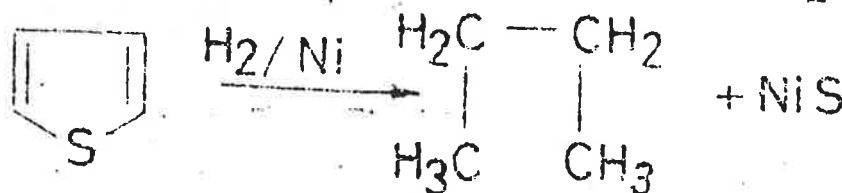
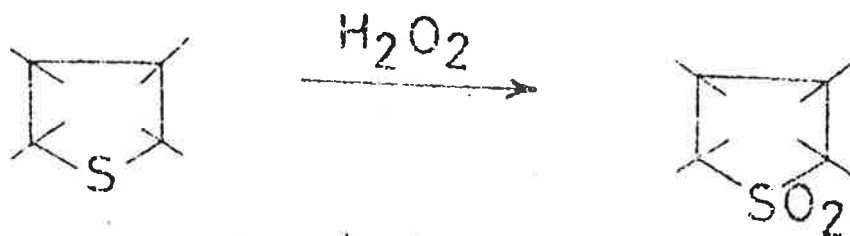
المشتق 5.2 - ثنائي الهيدروجين ثابت ويتأكسد الى ثنائي اوكسيد فوق اوكسيد الهيدروجين . اما المشتق 3.2 - ثنائي الهيدروجين ففعال ويتبلمر عند تركه . يتأكسد ايضاً فوق اوكسيد الهيدروجين الى ثنائي الاوكسيد 1.1 - الذي يمكن الحصول عليه من ثنائي اوكسيد المشتق 5.2 - ثنائي الهيدروجين باستعمال الاشعة فوق البنفسجية .



2 - تتراهدريد روثايوفين (Tetrahydrothiophene) سائل عديم اللون يغلي في 121 °م ويحضر كما يلي : ويسلك ككبريتيد اليقاتي ويتأكسد بفيرق اوكسيد.

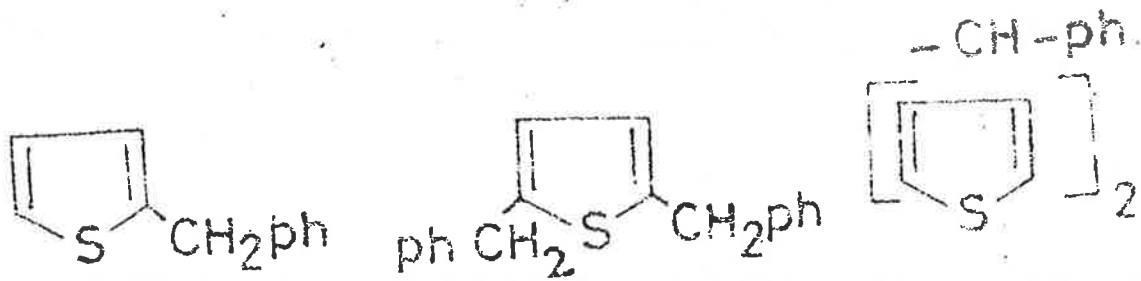


الهيدروجين الى ثاني الاوكسيد . اما هدرجة الثايوفين بوجود النيكل فتؤدي الى سحب الكبريت منه وتحويله الى البيوتان . يعمل الثايوفين على تسميم النيكل كعامل مساعد بالرغم من ان النيكل يستعمل لسلب الكبريت من الثايوفين .

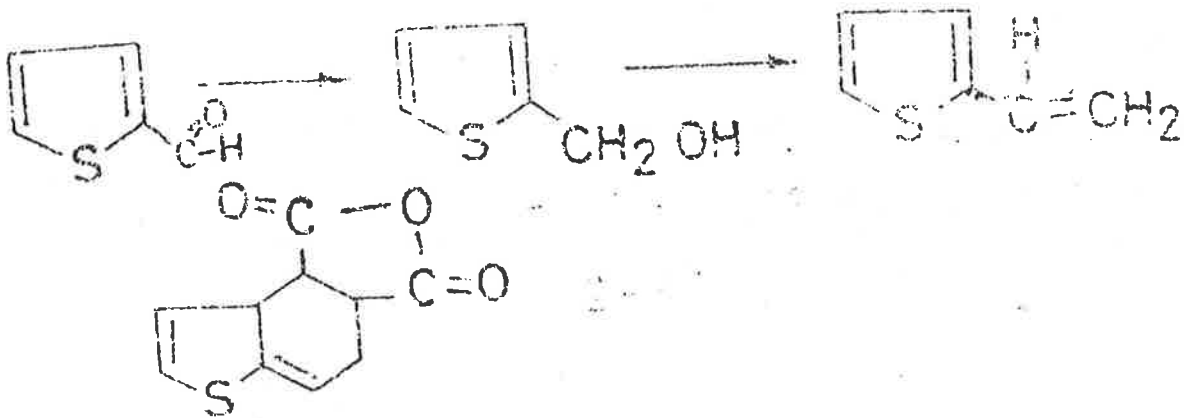


3 - الألكيل والأريل ثايوفين :

يمكن تحضير مشتقات الألكيل للثايوفين بتفاعل حامض السكسينيك أو حامض الليفولينيك المناسب مع (P_2S_5) أو اختزال مشتقات الأسيل الحاصلة بطريقة وولف - كيشنر . ويمكن الكلة الثايوفين بواسطة الأوليفينات كما مر معنا . يتفاعل الثايوفين مع بنزيل الكحول بوجود كلوريد الخارصين ليعطي الثايوفين احادي البنزيل وثنائي البنزيل ومع البنزالدهيد ليعطي مشتقات الثايوفين .



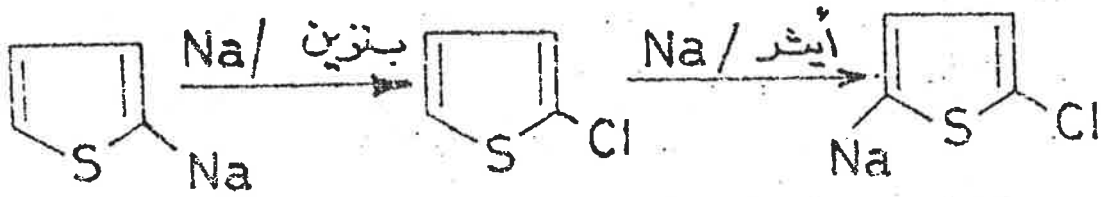
أما (2-Vinylthiophene) فيحضر كما يلي ويسلك سلوك (2-Vinylfuran) تجاه انهدريد المالتيك .



4 - مشتقات الهالوجين للثايوفين :

2 - كلورو ثايوفين سائل عديم اللون يعتقد انه يعطي كاشف كرينيارد ولكنه يتفاعل مع الصوديوم بطريقة مختلفة تماماً تتوقف على نوع المذيب المستعمل . ففي البنزين كمذيب يحصل 2-Thionyl sodium مع ازالة الهالوجين بشكل $NaCl$

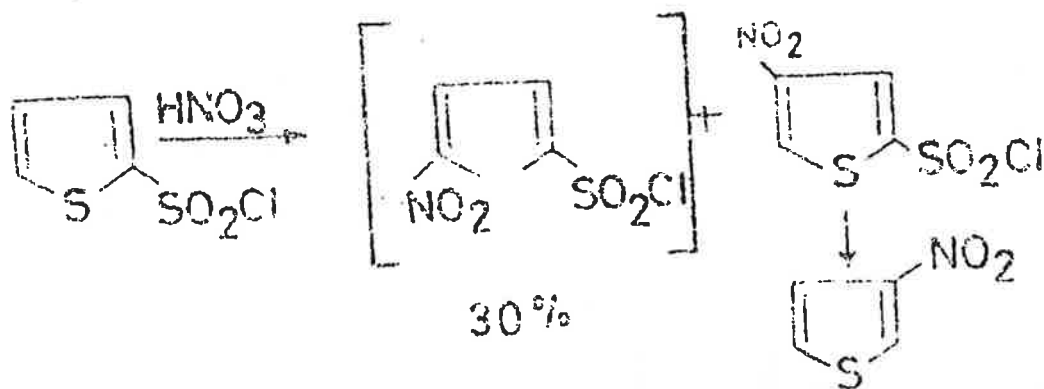
وفي الاثير يعطي كل من مشتقات 2 - كلورو او 2 - برومو او 2 - ايودو ثايوفين المشتق
(2 - halothionyl sodium)



3 - كلورو ثايوفين يعاني تفاعلات التحويض الاعتيادية للثايوفين ولكن
بصورة اوطأ وبالرغم من ان 3 - برومو ثايوفين لا يتفاعل مع المغنيسيوم في الاثير الا
ان 2 - برومو ثايوفين يعطي كواشف كرينارد التي تدخل التفاعلات الخاصة بها .
كذلك يعطي كل من 2 - برومو و 3 - برومو ثايوفين كواشف كرينارد المتقابلة .

5 - نثروثايوفين

يحضر 2 - نثروثايوفين بترجمة الثايوفين اما 3 - نثروثايوفين فيحضر بصورة غير
مباشرة عن طريق ترجمة الثايوفين 2 - سلفونيك او كلوريد السلفونيل .



وتفاعلا الترجمة الأخيران مهمان بصورة خاصة لأنه في حالات قليلة اخرى في
سلسلة الثايوفين تدخل مجموعة استبدالية الموقع 4 - بصورة سائدة عندما يكون
الموقع 5 - حراً .

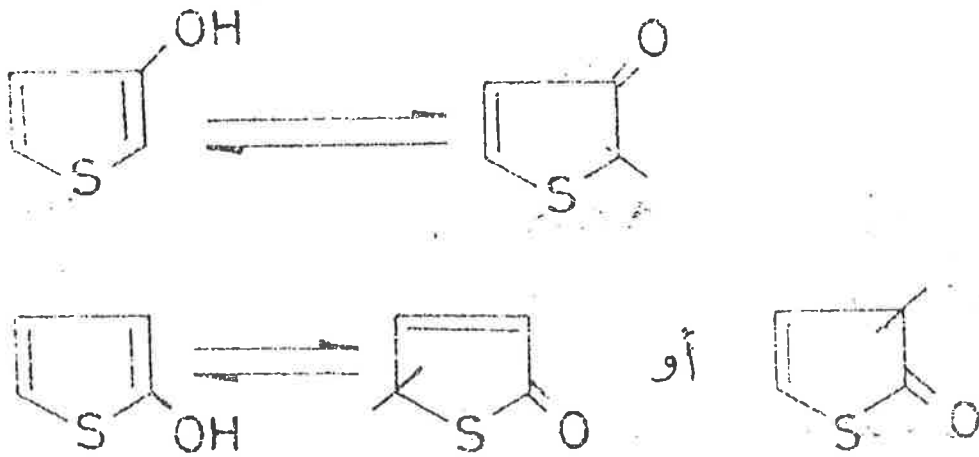
ترجمة 2 - كلورو ثايوفين تعطي المشتق 2 - كلورو - 5,3 - ثنائي نثروثايوفين
الذي يكون فيه الكلور فعالاً ويمكن ازالته بكثير من الكواشف الباحثة عن الهواة
مثل $-NH_3$, RO^- , OH^- .

6 - مشتقات الأمين للثايوفين :

يحضر 2 - امينو ثايوفين باختزال - 2 - نثرو ثايوفين بالقصدير ومحلول HCl الكحولي حيث يحصل الملح المقابل إذا جرى الاختزال في جو حامضي . يمكن تحرير الأمين من ملحه في جو خامل اما محاولة تحضيره بخفض هوفمان لأמיד خامض الثايوفين - 2 - كاربوكسيليك فانها تعطي الحامض المقابل : 2 - امينو ثايونين سائل يغلي في 77-79 م° ويتجزأ بسرعة في الهواء ولكنه ثابت في جو خامل . يستطيع تكوين كلوريد الديازونيوم المقابل الذي يزدوج مع 2 - نثثول في الموقع النفا - في الغالب .
 يحضر 3 - امينو ثايوفين باختزال مركب النثرو المقابل او بخفض هوفمان لأמיד الحامض المقابل وهو مركب غير ثابت جداً وتتبلر حتى أملاحه ولكنه يعطي أميداً ثابتاً . ان عدم ثبات مشتقات الأمين للثايوفين يعزي الى ميلها الى التحول التوتومري الى نواتج فعالة والى فعالية الخلقنة العالية التي يسببها وجود مجموعة الأمين الواهية للألكترونات .

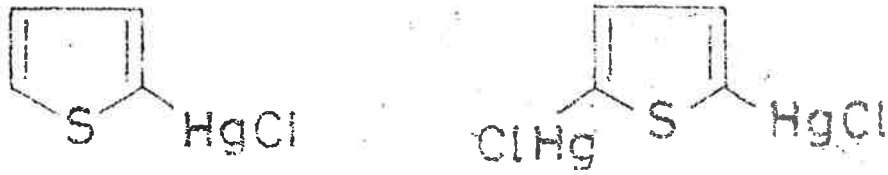
7 - مشتقات الهيدروكسي للثايوفين :

يحضر 2 - هيدروكسي و 3 - هيدروكسي ثايوفين من تفاعل كاشف كرينيارد المقابل مع الأوكسيجين . كلاهما ذائب في القلوي ويعطي لوناً مع كلوريد الحديدك ويزدوج مع أملاح الديازونيوم ويتجزأ عند السركود في درجة حرارة الغرفة . يذوب طيف الأشعة تحت الحمراء لـ 3 - هيدروكسي ثايوفين على انه مريخ من مشتق الهيدروكسي ومشتق الكاربونيل المقابل وهكذا الحال مع 2 - هيدروكسي ثايوفين .

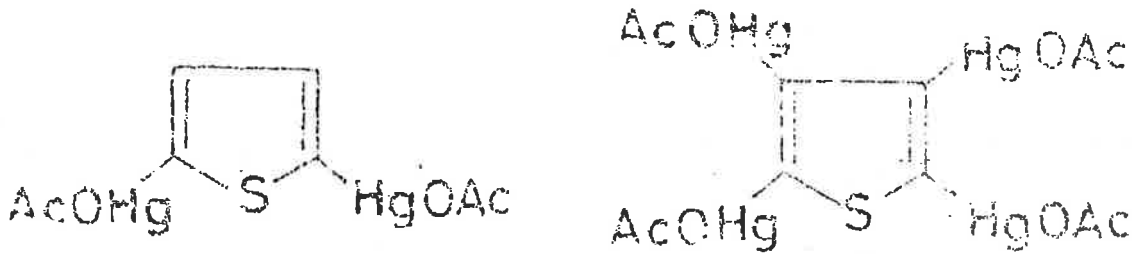


8 - مشتقات الثايوفين الفلزية :

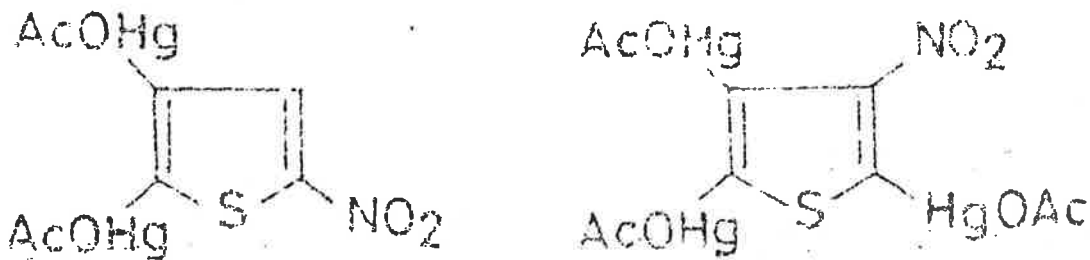
يتفاعل الثايوفين مع كلوريد الزئبقيك بوجود قليل من خلات الصوديوم ليعطي المشتق أحادي والمشتق ثنائي التعويض :



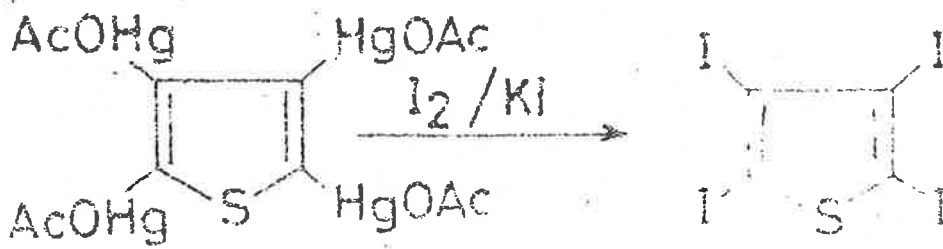
ويمكن استعمال هذا التفاعل لرفع الثايوفين من مزيجه مع البنزين . يجري التفاعل بطيئاً بوجود المجموع الجاذبة للإلكترونات كمجموعة الكاربونيل والتعرف . إن التقطير مع البخار بوجود حامض الهيدروكلوريك يعمل على تجزئة مشتق كلوريد الزئبقيك للثايوفين وتحرير الثايوفين الأصلي . ويتفاعل الثايوفين مع خلات الزئبقيك ليعطي المشتق ثنائي ورباعي التعويض . وإذا كان الموقمان 2.2 عبر خالين يتكون المشتق 4.3 - ثنائي التعويض وفي هذا التفاعل تلفظ مجموع الكاربوكسيل بشكل (CO_2) .



وخلالها لكلوريد الزئبقيك تهاجم خلات الزئبقيك 2 - تترو و 3 - تترو دايرفين لتعطي مشتقاته .

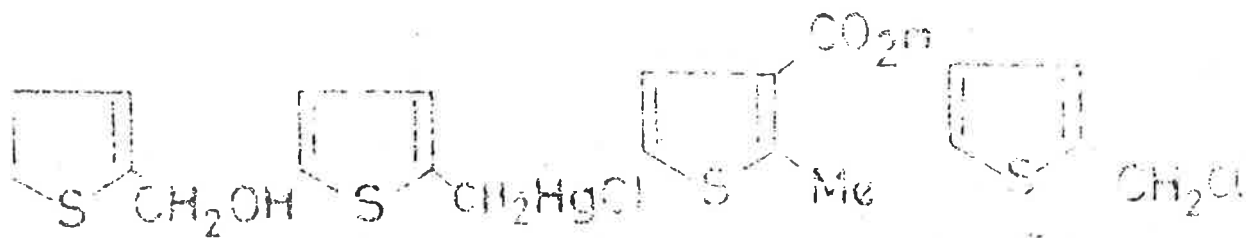


وبمعاملة املاح محلات الزئبقيك باليود ويوريد البوتاسيوم يحصل مشتق الثايوفين رباعي اليود .



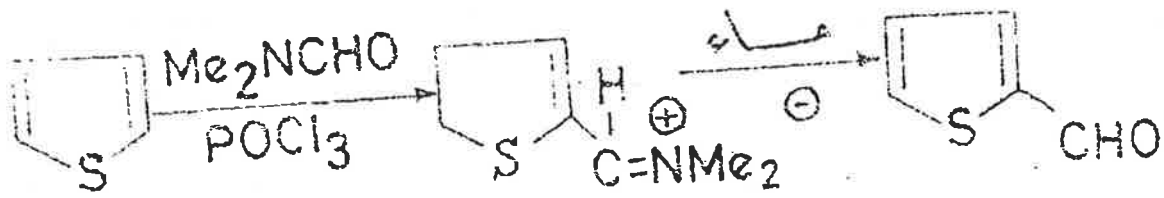
9 - كحولات والديهيدات وحوامض الثايوفين :

2 - ثيل الكحول (2 - Thenyl alcohol) سائل يغلي في 207 م° ويتحول الى رائحة بوجود الحوامض . يحضر بطرق مختلفة منها معاملة 2 - ثيل كلوريد مع الفورمالدهايد .

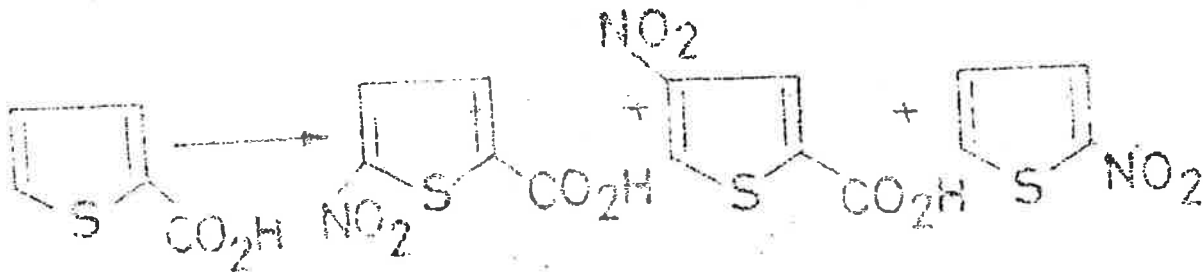


ويمكن تحويله الى كلوريد الثيل (2 - Thenyl chloride) بفعل كلوريد الثايوريل . وكلوريد 2 - ثيل خاضعاً لكلوريد الفورفوريل يعطي كاشف كيرينارد الذي يتفاعل مع الماء ليعطي 2 - ثيل ثايوفين ولكنه يتفاعل مع (CO) ليعطي مزيجاً من الحوامض الكاربوكسيلية ولذلك بسلك سلك كلوريد البنزيل مغنيسيوم تجاه الفورمالدهايد مثلاً .

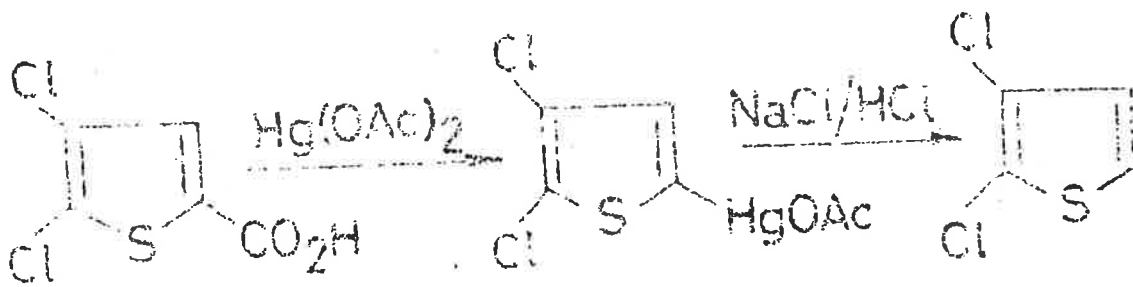
ثايوفين - 2 - الدهيد (Thiophene - 2 - aldehyde) سائل يغلي في 198 م° ويشبه البنزالدهايد في تفاعلاته . يحضر من تفاعل الثايوفين ودايمثيل فورهاميد واوكسي كلوريد النوسنور .



حامض الثايوفين - 2 - كاربوكسيليك ينصهر في 129-130 م° ويشبه حامض البنزويك في معظم خواصه ولو انه أضعف من الأخير . ومع ذلك فانه اسهل نترجة من حامض البنزويك الى المشتق 5 - في الغالب .



ويبدل هذا على ان تأثير مجموعة الكاربوكسيل الموجه لا يتغلب على التأثير الموجه لأحماضه . ويمكن حذف جميع الكاربوكسيل من حوامض الثايوفين الكاربوكسيلية اما باغلاؤها مع النحاس في الكوبوليين او بازاحتها بحلات الرتين ثم ازالة الرتين .

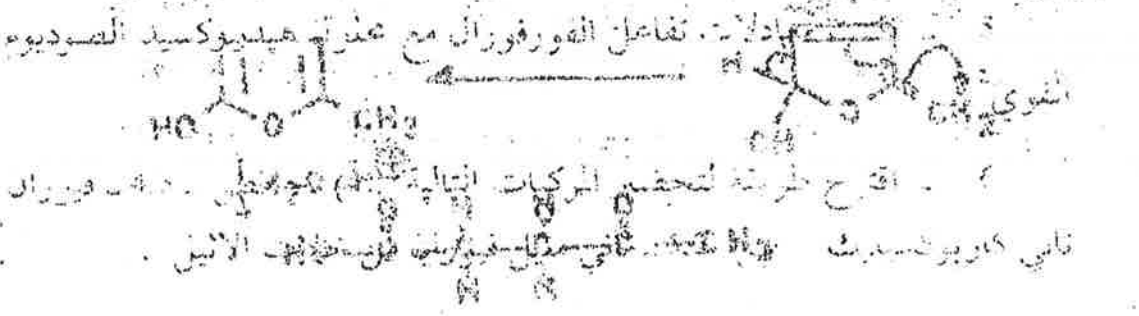
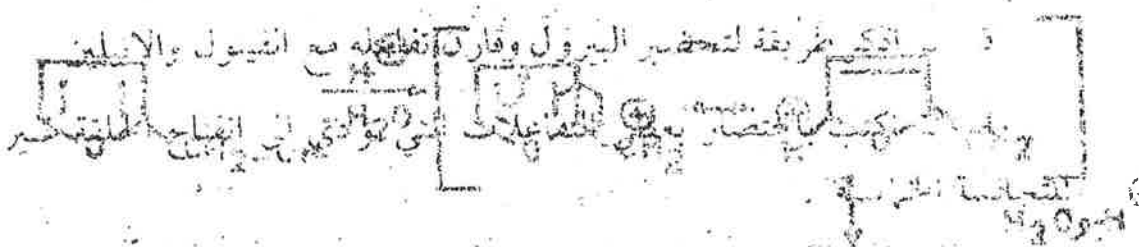


أولياً شبيهاً بكحول البنزويل بالإضافة إلى فعالية حلقة الفيوران تجاه تفاعلات
 السويض الباسطة عن الألكتروليتات .

تجارب

يستعمل كحول الفورفوريل في التحضيرات الكيميائية في وسط قاعدي أو
 متعادل وذلك لصيرورة السطح على سطحه غير الوسط المثلج المائي التالية: يمكن الفيولان .

حامض (Laeyleg's acid) جاف على الفورفوريل مع معالجة الكحول مع حامض تحت
 شروط خاصة لتخليق عملية البلمرة . يعتقد ان هذا النوع من الاحتراق بالتأكسد مع
 الأكر طريقة تحضير الثايوفين وفارل سلوك ذرة الكبريت في الثايوفين مع
 الذاتي مع الميكانيكية التالية
 ذرة الكبريت في كبريتيد الأثيل



بعض النوع من شرب وانعاش الخلقه شائع بين كحولات الفورفوريل التي
 لها نكهة (2 أو 5) حرقهم يمكن ان يحدث مع مشتقات الفيوران التي لها سلسلة
 فوريل جاذبة يمكن ان تصيف الماء وتتحول الى ميثيل كحول الفورفوريل .

يتحول كحول الفورفوريل الى كلوريد الفورفوريل القابل عند معالته
 بكلوريد الشونيل في الايش بوجرد البيريدين . وكلوريد الفورفوريل اكثر فعالية
 من كلوريد البنزويل . ان محاولة تحويله الى كاشف كرينيارد المتعادل تؤدي الى
 ازواج مجموعة الفورفوريل

الفصل السادس

المركبات ذات الحلقة السداسية غير المتجانسة

المقدمة :

ان اهم تركيب حلقي في هذا الصنف من المركبات هو البيريدين (Pyridine) . ويمكن اشتقاق تركيبه نظرياً من جزيئة البنزين وذلك باحلال ذرة نايتروجين محل ذرة كاربون وهيدروجين . وهذا التغيير يترك الجزيئة تحمّل جميع الخواص الأروماتية لحلقة البنزين . ولا يمكن احلال ذرة اوكسجين واحدة محل مجموعة HC_2 في البنزين ما لم تحمل الاوكسجين شحنة موجبة كما هي الحال في آيون البيريليوم (Pyrilium Cation) وبذلك تكون له نفس الخواص الأروماتية التي لحلقة البنزين . وعند اختزال آيون البيريليوم نحصل على مركبات غير أروماتية هي 2.1 - و 4.1 - بايران (1,2- and 1,4 - Pyran) . أما المركبات التي تحتوي على ذرة كبريت المشابهة لأملاح البيريليوم والسايران (Pyrilium salts, Pyran) - فيطلق عليها ثايا بيريليوم وثايابايران (Thiopyrilium salts and Thia-Pyran) فغير معروفة ولو انه امكن تخضير رابع هيلدرو - ثايابايران .



Pyridine



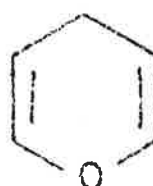
Pyrylium cation



Thiopyrylium cation



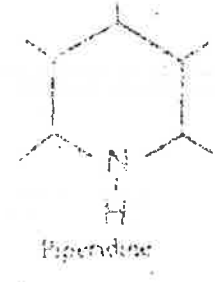
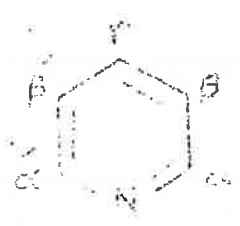
1,2 - Pyran



1,4 - Pyran

البيريدين (Pyridine)

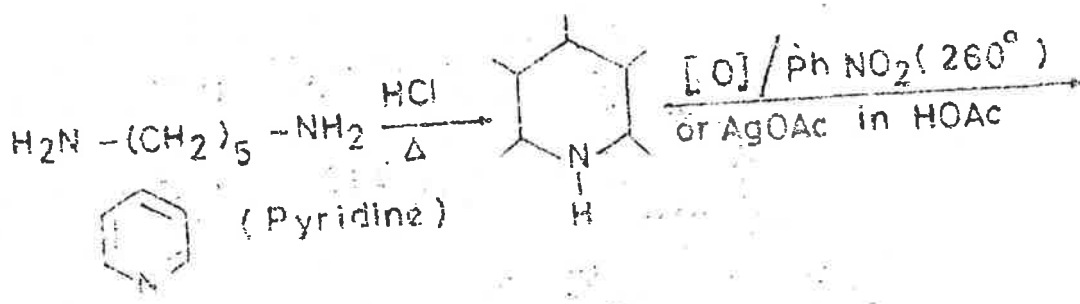
البيريدين مركب أروماتي يشبه البنزين في صيغته التركيبية ولكن عدم تجانس حلقاته أدى إلى احتمال وجود عدد أكبر من المشتقات له مقارنة بالبنزين ، حيث يوجد مشتق واحد من مثيل بنزين (Toluene) . بينما توجد ثلاث مشتقات من مثيل بيريدين . ويعتبر البيريدين قاعدة ثلاثية له كثير من الخواص التي تظهر على القواعد الثلاثية . ولصعوبة دخول المجاميع مباشرة في حلقة البيريدين فقد اكتشفت طرق مختلفة لتحضير مشتقاته . إن المواقع المحيطة بحلقة البيريدين تحمل أرقاماً أو حروفاً كما يطلق على الأيون الموجب للبيريدين اسم بيريدينيوم (Pyridinium) . ويطلق على المركب الناتج عن اختزال حلقة البيريدين اسم باييريدين (Piperidine) كما إن عدداً من مشتقات البيريدين لها أسماء قديمة .



الخواص الفيزيائية والخصائص التركيبية

البيريدين سائل يغلي في 115° م عديم اللون وله رائحة نفاذة . يمتزج مع معظم الأسيئات العضوية وكذلك مع الماء ويذوب بواسطة هاليد وكسيد البوتاسيوم أو هاليد وكسيد الزاويوم وليس بواسطة فلز الصوديوم وذلك لأن البيريدين يتفاعل مع فلز الصوديوم وهو شديد جيد لكثير من المركبات العضوية ويستطيع اذابة الأملاح مكوناً محاليل مرصلة للكهربائية .

إن الصيغة التركيبية الجزيئية للبيريدين قد اقترحت من قبل العالم (Kerner) في عام 1869 وامسكن التأكيد من ترتيب الذرات في الجزيئية بتحضيره من (Pentamethyleuedianine) بالطريقة التالية .

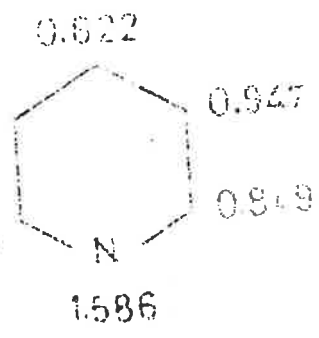


طاقة الرزونانس المحسوبة للبيريدين من حرارة احتراقه تبلغ (35 كيلجر
 سعرة/مول). وهذه القيمة أقل قليلاً من طاقة الرزونانس المحسوبة بجزئية البنزين
 (30 كيلجر سعرة/مول). وأمكن حساب أبعاد جزئية البيريدين بواسطة القياسات
 المايكرو موجية (Microwave measurements). وقد وجد أن التهجين sp^2 في
 جزئية البيريدين يختلف قليلاً عما هو في جزئية البنزين حيث أن زوايا الأواصر فيه
 تختلف عن 120° . إن مقارنة أطوال الأواصر (كاربون-كاربون) في البنزين
 والبيريدين والبيرون، $\text{C}=\text{C}$ البنزين والبيريدين

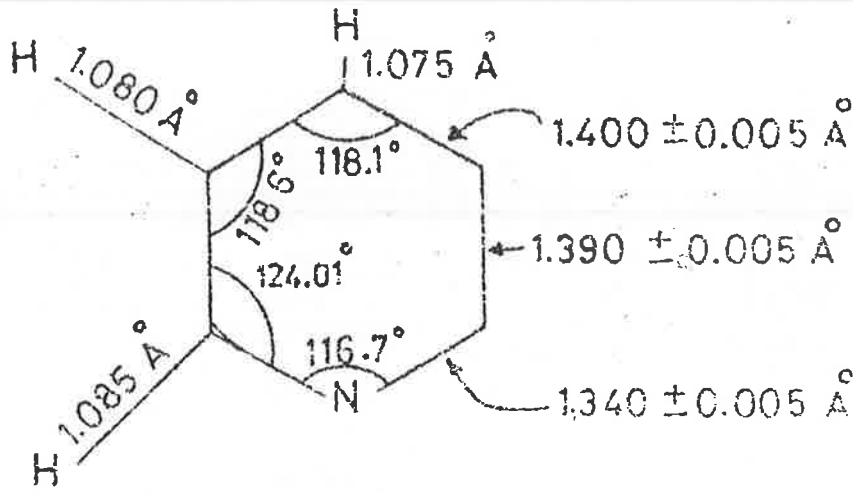
$$1.39 - 1.40 \text{ \AA} = \text{البنزين والبيريدين}$$

$$1.37 \text{ \AA} = \text{البيرون}$$

ظهر لنا أن الخصائص الأروماتية في البنزين والبيريدين أكبر مما هي في
 البيرون. ولما أن حصة البيريدين ليست متجانسة تماماً مثل حصة البنزين فإن هذا
 يفسر الاستنتاج السابق حول مقدار طاقة الرزونانس للبيريدين التي تختلف قليلاً
 عن طاقة الرزونانس للبنزين.



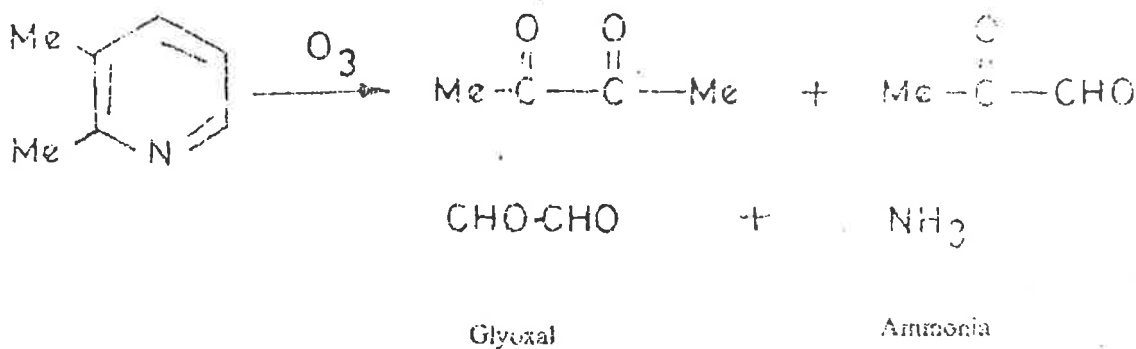
كثافة الإلكترونات - II



ابعاد جزيئة البيريدين

تم حساب الكثافة الإلكترونية π - على مختلف مواقع حلقة البيريدين بطريقة الأوربتال الجزيئي (Molecular orbital) وظهر فيها ان الإلكترونات تنجذب نحو ذرة النايتروجين مما يتفق مع قطبية الجزيئة ، فعزمها يساوي (2.20 D) حيث تمثل ذرة النايتروجين الطرف السالب منها .

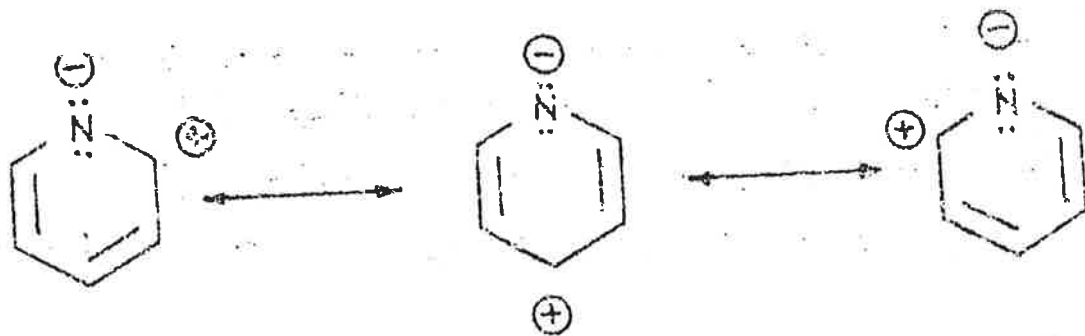
ولقد أمكن البرهنة على هذه الصورة الفيزيائية للجزيئة التي نظهر عدم ثبات مواقع الأواصر المزدوجة في جزيئة البيريدين بواسطة الانشقاق الأوزوني لـ 3.2 - داي ميثيل بيريدين (2,5 - Dimethylpyridine) حيث أمكن الحصول على مزيج من المركبات تترًا في المعادلة التالية :



نستنتج من ذلك ان الصيغتين البنائيتين التاليتين لا تستطيعان تمثيل جزيئة البيريدين بشكل دقيق .



ولذلك يمكن الاستعانة بالصيغ الثلاث المشحونة التي تظهر الخواص القلطبية للجزيئة .



وعليه يمكن القول بأن التركيب التعللي للبيريدين هو مذبذب روزنانس للصيغ الخمس السابقة .

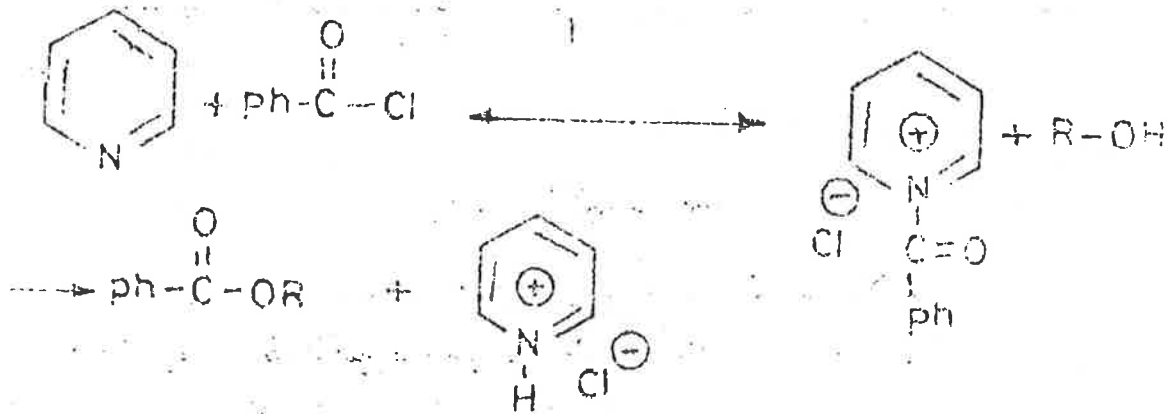
الخواص الكيمياوية

البيريدين مركب مستقر له خواص اروماتية يشابه البنزين بالاضافة لاحتوائه على ذرة نايتروجين لها الكثير من خواص الامينات الثلاثية ولذلك يعتبر البيريدين قاعدة ضعيفة لما القابلية على تكوين املاح مع الحوامض القوية حتى انه يمكن استعماله كمذيب لحامض الكروميك (Chromic Acid) . ومن الملاحظ هنا ان أيون البيريدينوم الموجب يلعب دوراً في التفاعلات التي تجري في محيط حامضي قوي .

١ - تفاعلات الإضافة وانفتاح الحلقة -

البيريدين قاعدة ضعيفة ($K_b = 2.3 \times 10^{-6}$) . فهو قاعدة أضعف من الامونيا ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) وثالث مثيل أمين ($K_b = 6.5 \times 10^{-4}$) ويكون املاحاً مستقرة مع الحوامض القوية التي تذوب في الماء بسهولة وتتكون هذه الاملاح نتيجة الارتباط بذرة النايتروجين عن طريق استعمال زوج الالكترونات الذي لا يشترك في الاوربيتال الجزيئي اللاموقعي للحلقة وعليه فإن هذه الاملاح لا تؤثر في الخواص الاروماتية للحلقة .

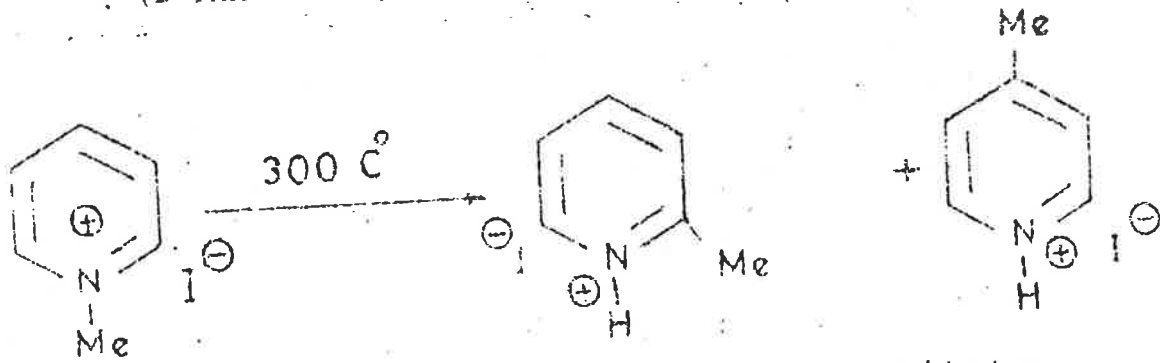
البيريدين مذيب قاعدي يستعمل في كثير من التفاعلات ليشمل هاليدات الهيدروجين من المركب تحت ظروف حافة ويستعمل كمذيب في ادخال مجموعة اسيل في الكحولات والفينولات والامينات حيث يتحد البيريدين مع مشتقات الحوامض ليغطي املاح البيريدين الرباعية التي تتفاعل بدورها مع مجموعة الهيدروكسي او الاين حيث تدخل مجموعة الاسيل ويتحد الحامض المتحرر مع البيريدين .



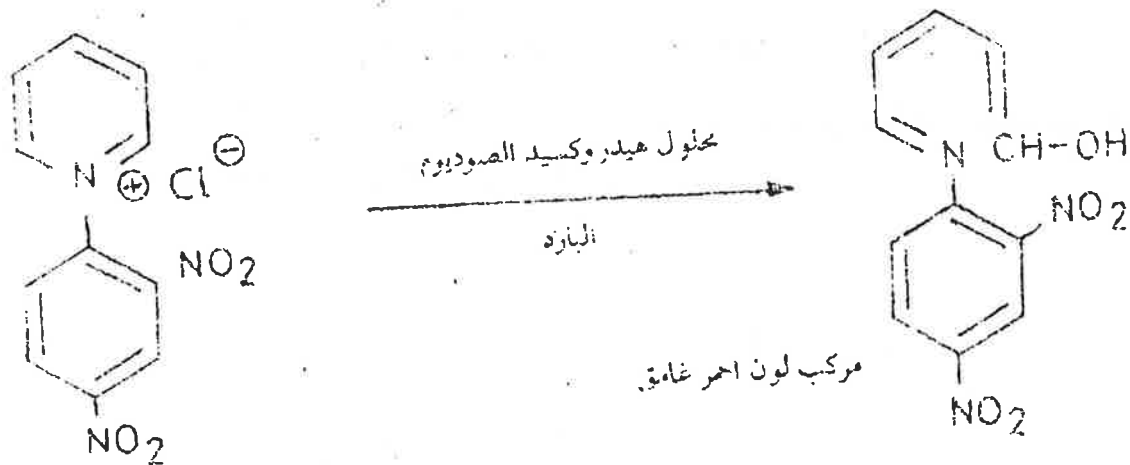
ويتحول البيريدين بسهولة الى الاملاح الرباعية عند معاملته مع كبريتات الميثيل او يوديد الميثيل ($\text{Me}_2\text{SO} \cdot \text{MeI}$) .



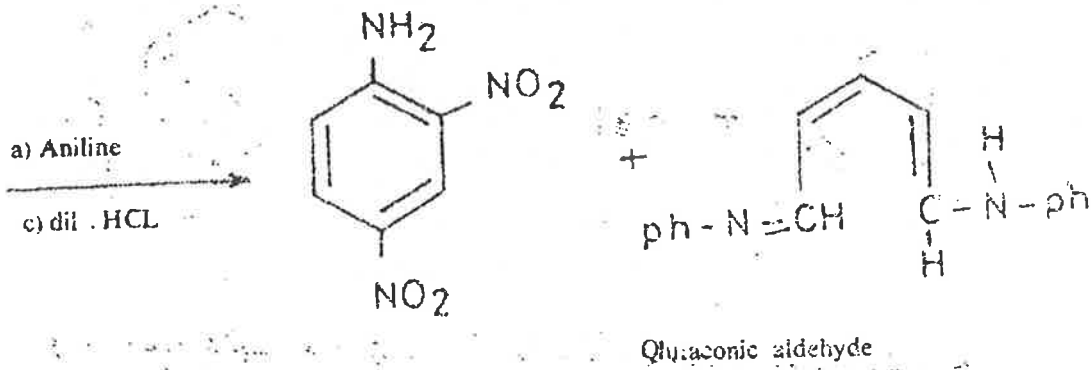
وهذا الملح عديم اللون يمتص الماء بسرعة وهو سهل الذوبان بالماء ومحلوله المائي موصل جيد للكهربائية مما يدل على خواصه الأيونية . لا يذوب في الإيثراو المذيبات الهاليدروكاربونية وعند تسخينه في 300 م° تترتب الجزيئة لتعطي مزيجاً من يوديد ، رمتيل و 4 - ميثيل البيريدينيوم (2 - And 4 - Methyl Pyridinium Iodide)



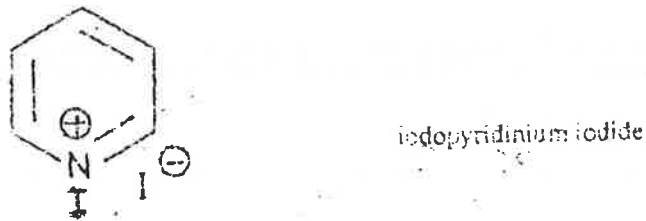
وعند ارتباط ذرة النايتروجين بمجموعة ساحبة للإلكترونات فإنه يمكن فتح حلقة البيريدين بسهولة باستعمال كاشف باحث عن النواة :



وعند معالجة المركب الاخير مع الالينين وحامض مخفف عدة مرات يتجزأ
 المركب الى 2,4 - Dinitro Aniline مع Glutaconic Aldehyde Dianil

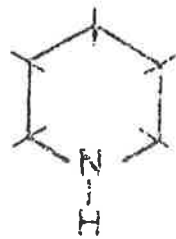


ويتأكسد البيريدين بواسطة 30% فوق اوكسيد الهيدروجين وحامض
 الخليك ليعطي اوكسيد البيريدين . اما محلول اليود في البيريدين فيكون ملحاً هو



واذا تكونت نفس المركبات عند استعمال البروم او الكلور فان اعتبار
 البيريدين كعامل مساعد في هليجنة البنزين يصبح واضحاً حيث يكون ايون
 البيريدين الموجب مصدراً لايون الهالوجين الموجب الذي يعمل على الهليجنة .
 يختزل البيريدين بسهولة بواسطة الكحول والفسفوريوم او الهدرجة بوجود عامل
 مساعد الى (Hexahydro Pyridine أو Piperidine) .

يدخل البيريدين تفاعل ديلز - الدير ويكون مركبات معقدة مع الكيتين
 ومثيل استيلين ثنائي الكاربوكسيلات



ويمكن فتح حلقة البيريدين باستخدام الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Waves) الى الاستيلين وسيانيد الهايدروجين كما يمكن فتح الحلقة ايضاً باستخدام الاشعة فوق البنفسجية ليعطي مشتقات الالدهايد (Glutaconic Aldehyde) وهذه تكون ملونة باللون الاصفر ويعتقد انها سبب تلون البيريدين عند تركه لفترة طويلة من الزمن .

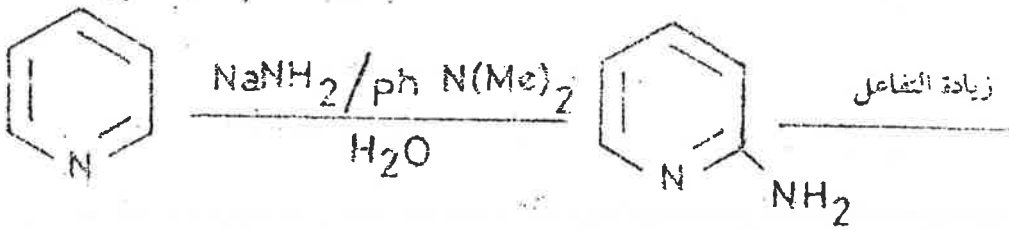
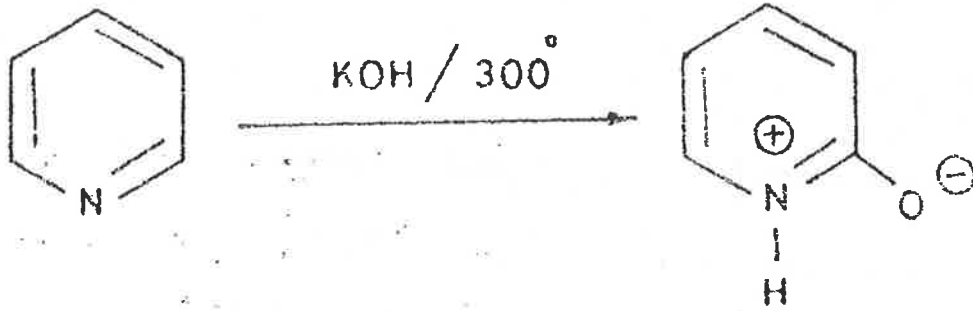
2 - تفاعلات التعويض (Substitution Reactions)

لما كانت ذرة النايروجين اكثر سالبية كهربائية من ذرات الكاربون فهي تسحب الالكترونات نحوها وبذلك تؤثر في الموقعين 2,4 - أكثر مما تؤثر في الموقع 3 - وهذا التأثير يشابه تأثير مجموعة النايرو الساجبة للالكترونات في مركب النايتر بنزين . ولذلك نجد في تفاعلات البيريدين ان المجموعة الباحثة عن الالكترونات تهاجم ذرة النايروجين باعتبارها أكثر سالبية كهربائية من الذرات الاخرى وبالتالي يتكون ايون البيريدينوم الموجب . ان الشحنة الموجبة المتكونة تؤثر كثيراً على اخصائص الكهربية لذرة النايروجين وعلى سحبها للالكترونات من الحلقة وبالتالي فان الهجوم على الحلقة يحدث ببطء وتدخل المجموعة المهاجمة الموقع 3 - ويظهر هذا التأثير واضحاً في تفاعلات البيريدين .

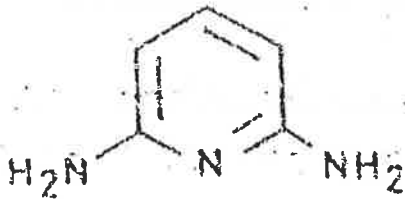
- أ - لا يدخل البيريدين تفاعل فريدل - كرافتس .
- ب - في احسن ظروف لتفاعل الترجة يعطي (4,5%) 3 - نروبيريدين و 0,5% < نروبيريدين .
- ج - تحدث السلفنة بوجود كبريتات الزئبق في درجة 230 م° لتعطي 70% حامض بيريدين 3 - سلفونيك .
- د - الهلجنة (Bromination) - في الحالة الغازية في 300 م° تعطي مزيجاً من 3 - بروموبيريدين و 5,3 - دايروموبيريدين وتتبع ميكانيكيات التعويض الباحثة عن الالكترونات الاروماتية . ومن المحتمل ان لسطح الوعاء تأثيراً على التفاعل اما اذا حدث التفاعل في درجة 500 م° فالظاهر ان التفاعل يتبع ميكانيكيات الجذور الحرة والناتج هو 2 - بروموبيريدين و 6,2 - ثنائي بروموبيريدين .

3 - تفاعلات التعويض الباعثة عن النواة -

تحدث عادة في المواقع 2 و 4 - لجزيئة البيريدين بسبب انخفاض الكثافة الالكترونية في هذين الموقعين عن طريق الرزونانس .

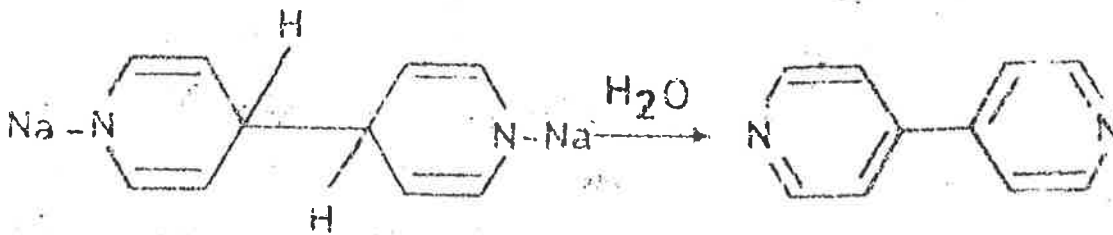


2 - Amino pyridine

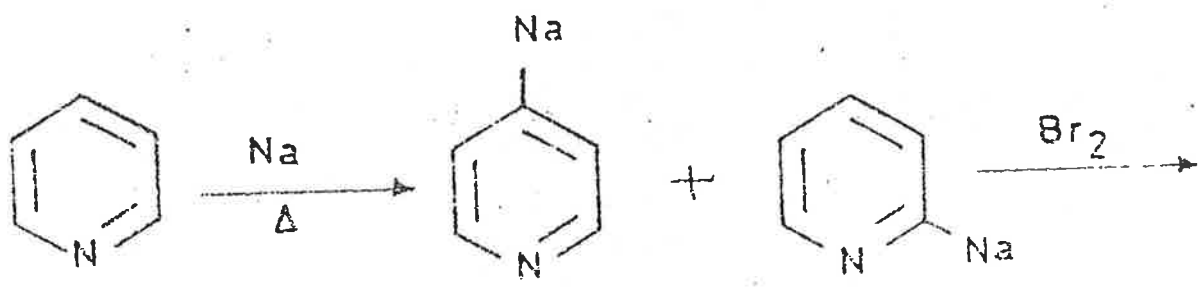


2,6 - Diamino pyridine

عند معاملة البيريدين مع فلز الصوديوم في درجة حرارة الغرفة تتكون مادة
عسكية بنية اللون يعتقد ان لها التركيب التالي :



وتتجزأ عند معاملتها بالماء لتعطي 4,4'-Dipyridyl مع فلز الصوديوم فيتجرر الهايدروجين مكوناً بيريدينايد الصوديوم وعند معاملة الاخير مع البروم (Br₂) يحصل مزيج من الدايريديل 4,4'-Dipyridyl و 2,2' -



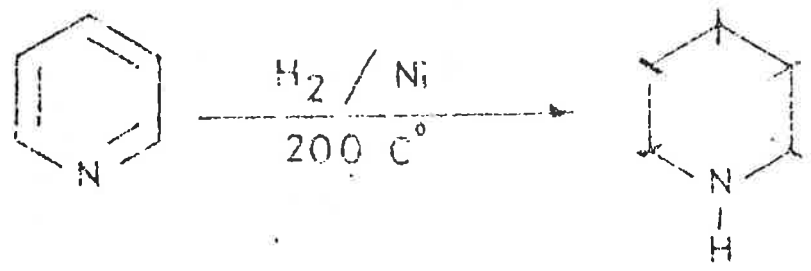
4,4' - Dipyridyl + 2,2' - Dipyridyl

أما فتنيل لثيوم (Ph Li) أو كاشف كرينارد (R-Mg-Br) فيها جسم البيريدين في الموقع 2- وبعض الاحيان 3-

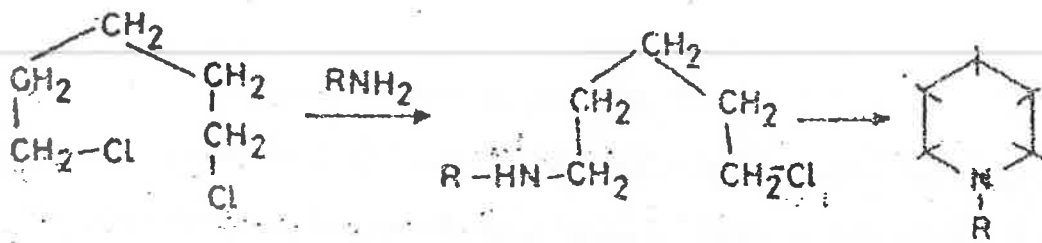
مشتقات البيريدين

1 - بايريدين (Hexahydropyridine - Piperidine)

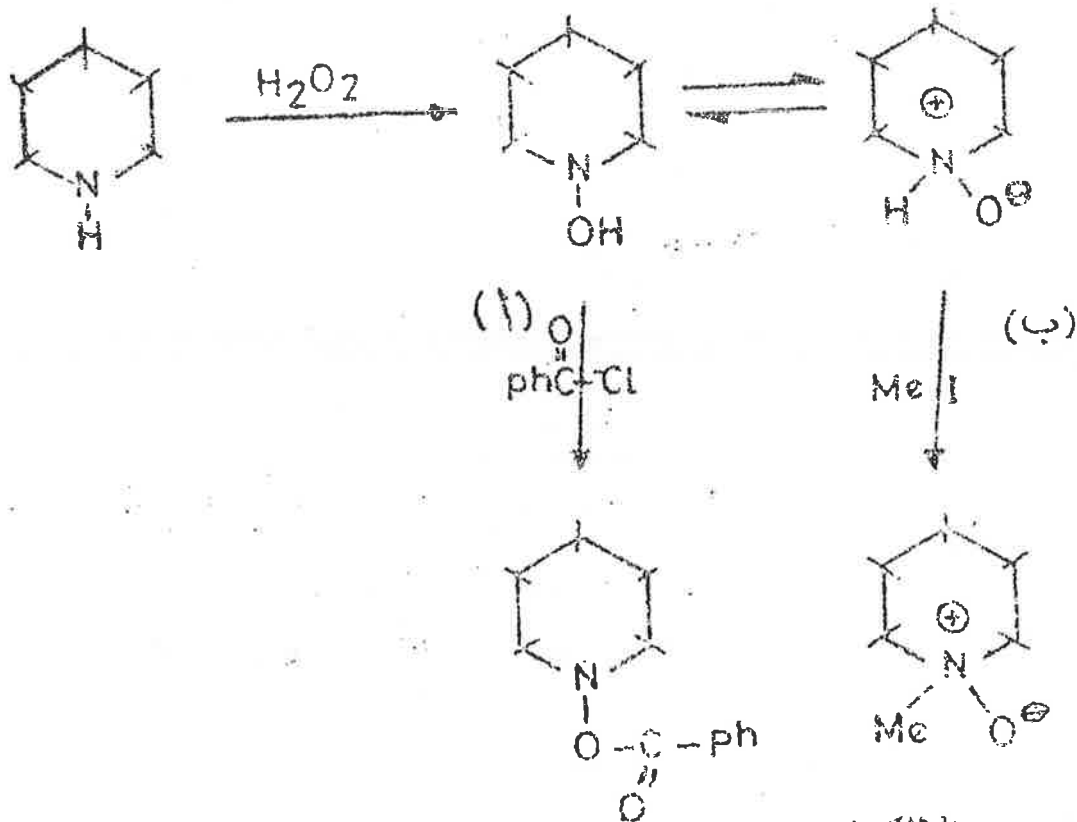
يمكن الحصول على هذا المركب تجارياً بانتزاع البيريدين بالهايدروجين بوجود النيكل كعامل مساعد في 2000° م .



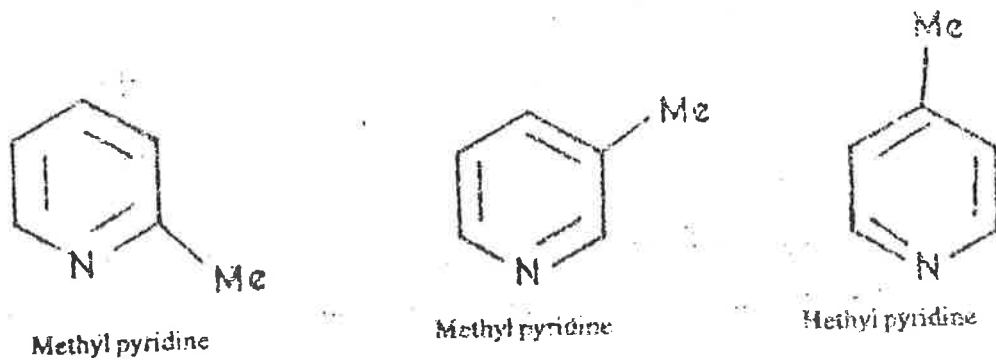
وهو مركب قاعدي يشبه داي اثيل امين (Diethylamine) ويمكن تحضير مشتقات البيريدين وذلك ببناء الحلقة من مشتقات الامينات الهالوجينية كما يلي :



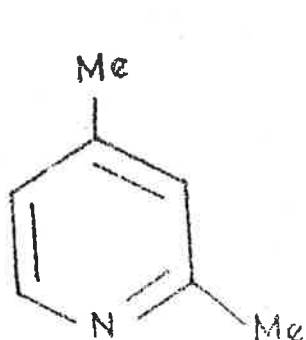
والبابيريدين امين ثانوي غوذجي فهو يكون املاحاً ومركبات نايتروزو ومشتقات اسيل والكيل . ويتأكسد البيريدين بفوق اوكسيد الهايدروجين او فوق اوكسيد البنزويل ليعطي مشتق الهايدروكسيل امين (أ) الذي يتحول توتومريا الى (ب) الذي يمكن تحضير مشتق له كما في المعادلات التالية :



2 - الالكيل بيريدين (Alkyl Pyridines)

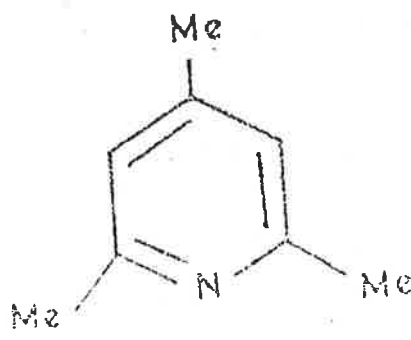


ويطلق على هذه المركبات (Piclines) وتوجد مشتقات أخرى هي



Lutidine

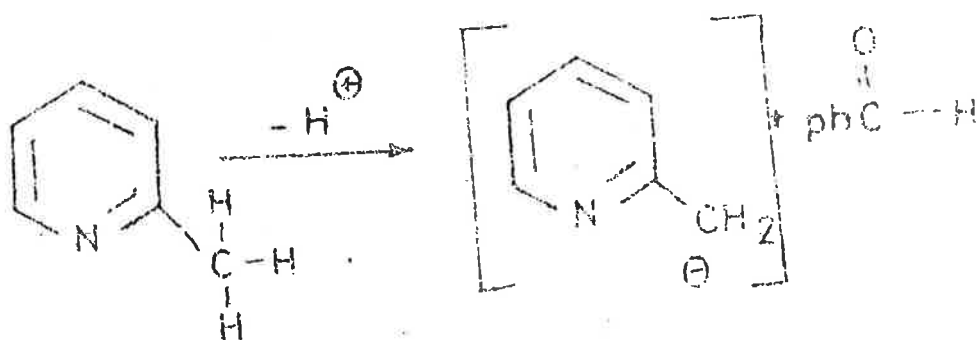
2,4 - Dimethyl pyridine



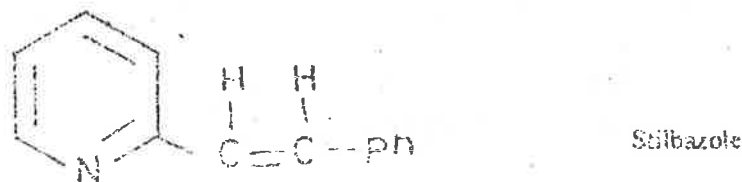
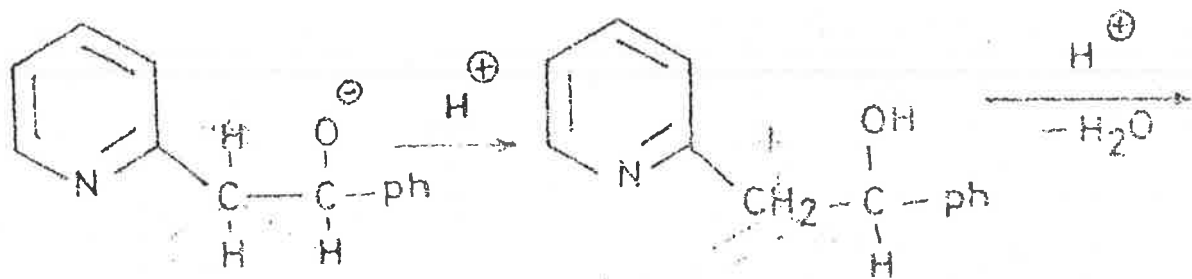
Collidine

2,3,6 - Trimethyl pyridine

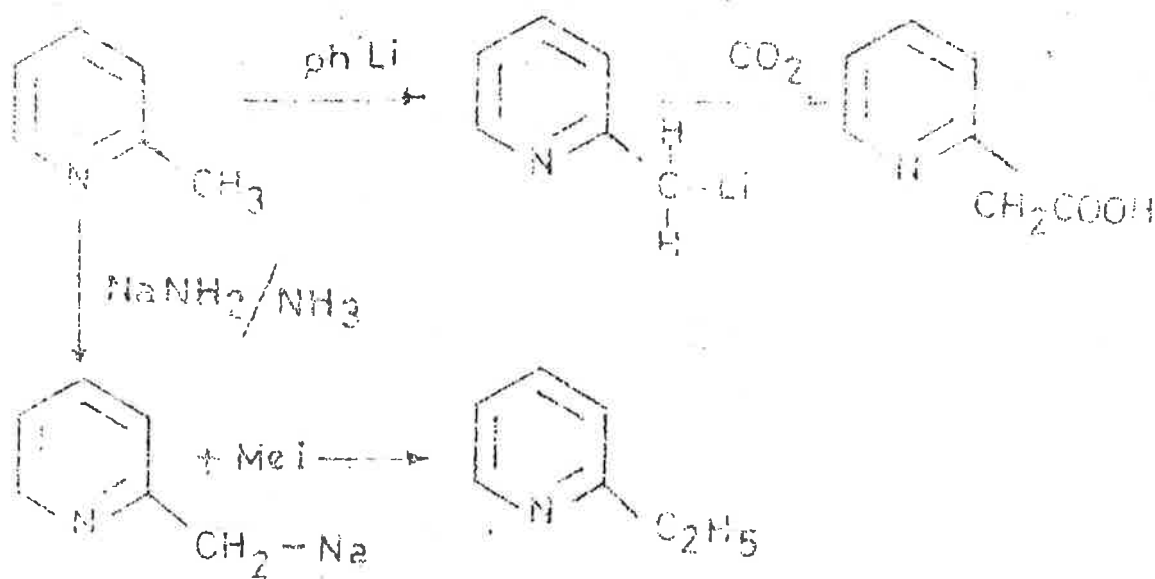
وبالرغم من الخواص الدافعة للإلكترونات لجميع الألكيل التي تؤدي إلى زيادة فعالية حلقة البيريدين نحو التفاعلات الباحثة عن الإلكترونات فإن تأثير حلقة البيريدين السالبة للإلكترونات من مجموعة الميثيل واضح في زيادة حموضة ذرات هيدروجين مجموعة الميثيل وثبات الأيون السالب بواسطة الروزنانس فنجد 2 - ميثيل بيريدين يتكاثف مع البنزالدهايد بوجود كلوريد الخارصين أو حامض الخليك اللامائي كعامل مساعد :



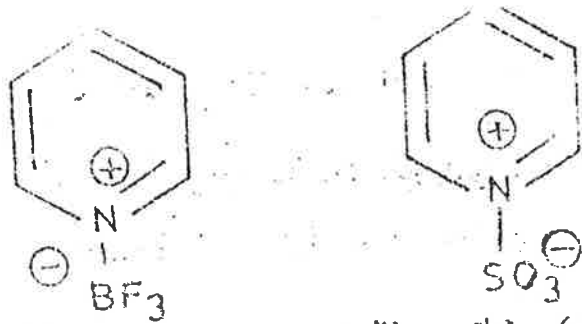
أيون سالب



وعند معالجة 2-مethyl بيريدين مع فنيل لثيوم (PhLi) أو الصودا مايد فإنه يتحول إلى ملح الصوديوم المقابل الذي يتفاعل بنفس الطرق التي تتعامل بها المشتقات الفلزية.



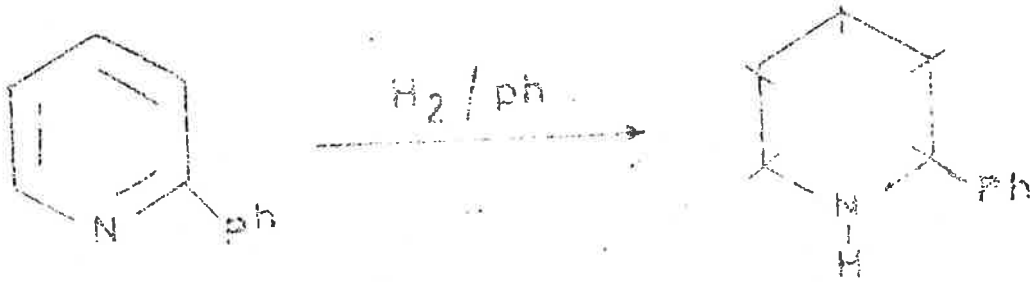
أما 3-مethyl بيريدين فهو أقل فعالية من 2- أو 4-مethyl بيريدين . ويستعمل 6.2- dimethyl بيريدين في سحب هاليدات الهيدروجين (HX) بدلا من البيريدين كما أنه يكون املاسا مع ثالث أكسيد الكبريت (SO₃) أو ثالث فلوريد البورون (BF₃).



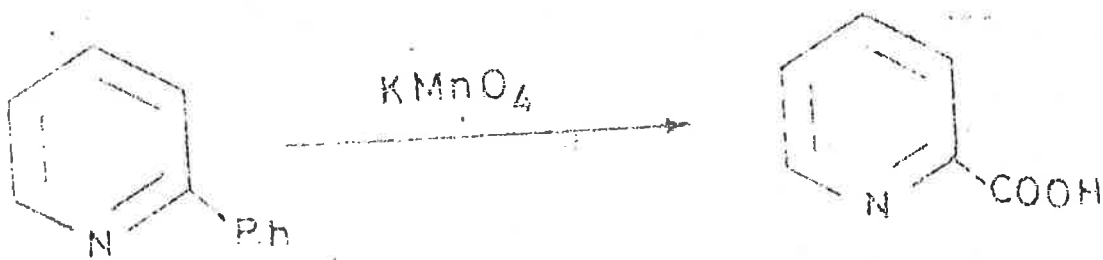
أما مركب 6.2 - ثنائي - ثالث بيوتيل بيريدين (2.6 - Di - t - Butyl Pyridine) فلا يستطيع تكوين مثل هذه الأملاح وذلك لكبير حجم مجموعة البيوتيل الثلاثي الذي يمنع اقتراب جزئيات ثالث أوكسيد الكبريت أو ثالث فلوريد البورون من ذرة النيتروجين .

3 - الأريل بيريدين (Aryl Pyridines)

يُحضّر 2 - فيل بيريدين (2 - Phenyl Pyridine) من تفاعل البيريدن مع فيل لثيوم ومن الملاحظ أن هدرجة هذا المركب بوجود عامل مساعد تعطي فيل بايبيريدين (Phenyl Piperidine) أي أن هدرجة حلقة البيريدن أسهل من هدرجة حلقة البنزين :



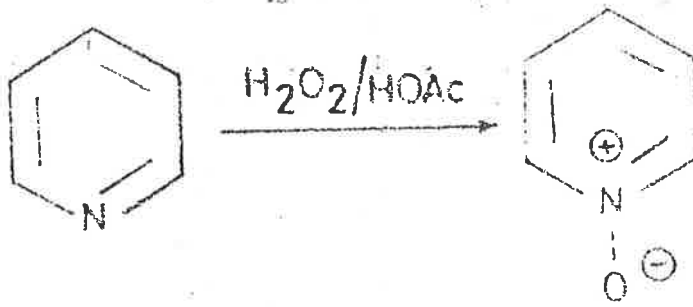
على أن أسدته بواسطة البرمكتات تعطي حامض البيريدن كاربوكسيليك (2 - Pyridine Carboxylic Acid) كما يدل على أن حلقة البيريدن أكثر استقراراً من حلقة البنزين تحت هذه الظروف :



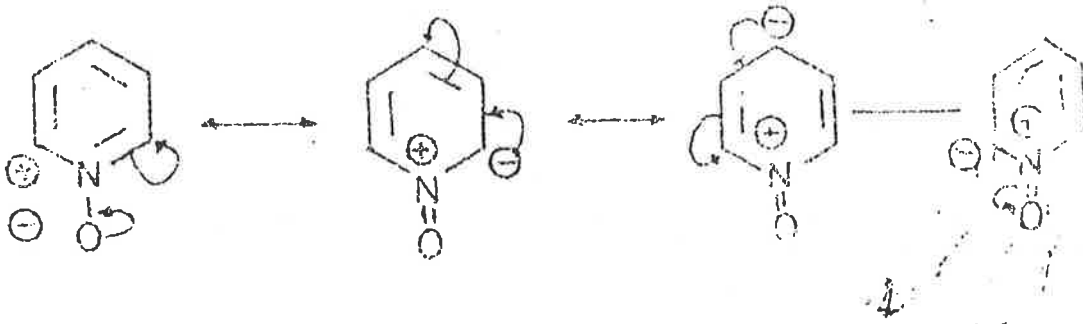
وبذلك لأن حلقة البنزين أسهل تعرضاً للهبوط من قبل الكاشف الباحث عن الإلكترونات وهو أيون البرمكتات من حلقة البيريدن في هذه الحالة

4 - اوكسيد البيريدين (Pyridine Oxide)

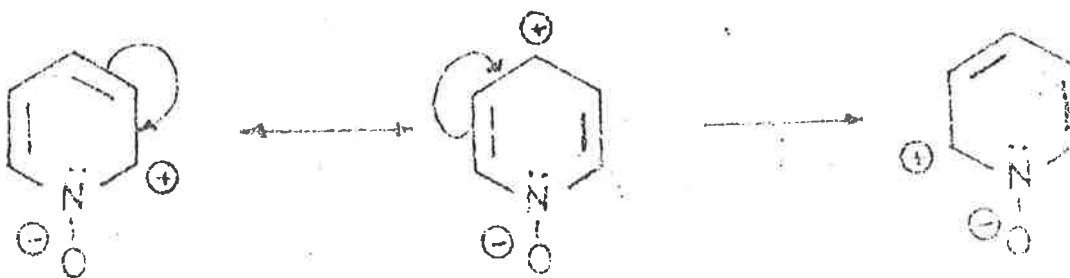
وأهم مشتقات البيريدين هو اوكسيد-N - بيريدين (Pyridine - N - Oxide) ويحضر بسهولة باكسدة البيريدين بفوق اوكسيد الهيدروجين في حامض الخليك الثلجي



وهو مركب بلوري عديم اللون سهل الذوبان بالماء يتميز بفعاليته الكيميائية وهو قاعدي ضعيف ولكنه يكون املاحاً . وهو هجين رزوناتي تهيب اليه الاشكال التالية :



كما ان ذرة الاوكسجين تستطيع ايضاً سحب الالكترونات من الحلقة ولذلك فالاشكال الرزوناتية التالية يمكن ان تهيب ايضاً الى الهجين الرزوناتي للاوكسيد .

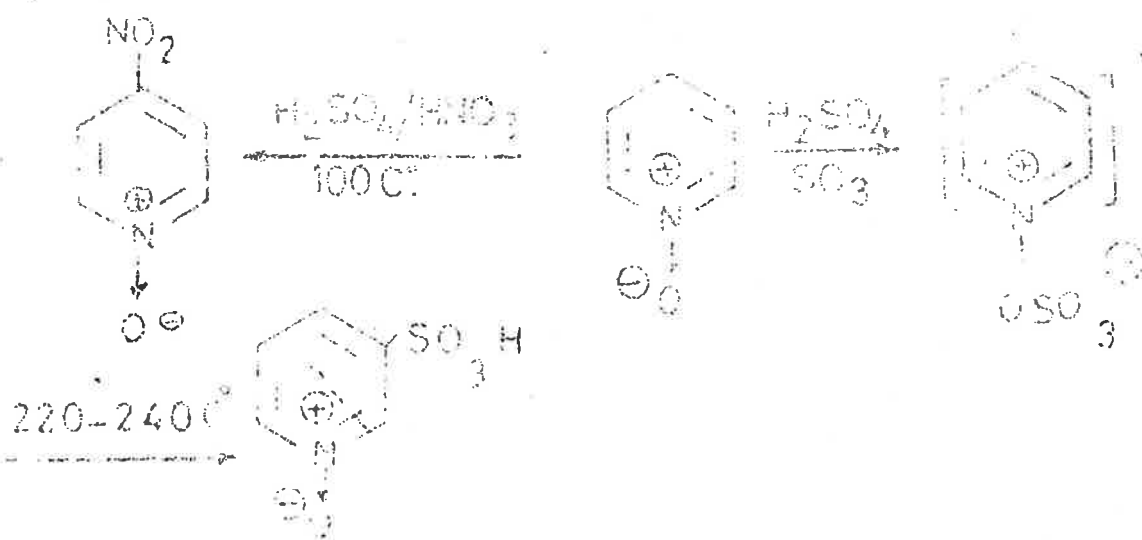


ومن هذا يظهر سبب تنوع التفاعلات الكيميائية التي يمكن ان يعانيتها
 اوكسيد البيريدين

أ - التبرجة - باستخدام مزيج حامض الكبريتيك المركز مع حامض النتريك
 المركز في درجة 100 م° يحصل كنتاج رئيس .

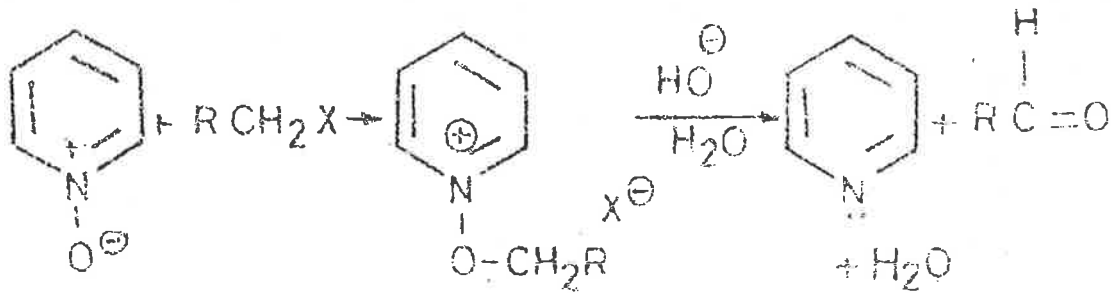


ب - الملقنة - لا يتأثر الاوكسيد بجمهورية الكبريتيك المركز ولكن استعمال
 حامض الكبريتيك اللين يتتوي على ثالث اوكسيد الكبريت مع كبريتات الزئبق
 في 220-240 م° يحصل 5% من (Pyridine - 1 - Oxide - 3 - Sulphonic Acid)



ويعتقد ان سبب الاختلاف في موقع دخيل مجموعة النايتر و مجموعة
 السلفونيك يعود الى تكون المركب الوسيط في حالة الملائمة الذي يتلانى فيه تأثير
 ذرة الاوكسجين في دفع الالكترونات نتيجة اتصالها بذرة كبريت واحتفاظه بالتوجيه
 الشاهس بذرة النايتر وجسر المشحونة الامر الذي يؤدي الى فقدان التساكن
 الرنينية (المجموعة الثانية) للذرة

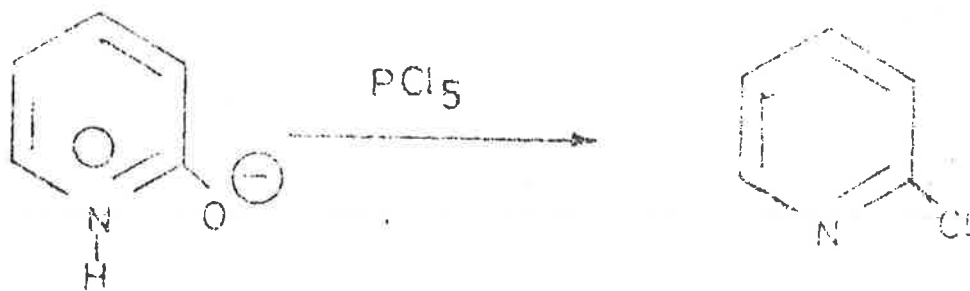
جـ - الالكلة - تدخل مجموعة الالكيل على ذرة الاوكسجين في اوكسيد بيريدين باستعمال يوديد المثيل والتحلل المائي للنتاج بواسطة القاعدة يعطي بيريدين وفورمالدهايد وتستعمل هذه الطريقة للحصول على الالدهايد الاروماتي بمتوج جيد .



يحضر كل من 2 - مثيل - 1 - اوكسيد البريدين و 4 - مثيل بيريدين - اوكسيد باكمدة مشتق البريدين باستعمال مزيج من فوق اوكسيد الهيدروجين وحامض الغنيك الثلجي .

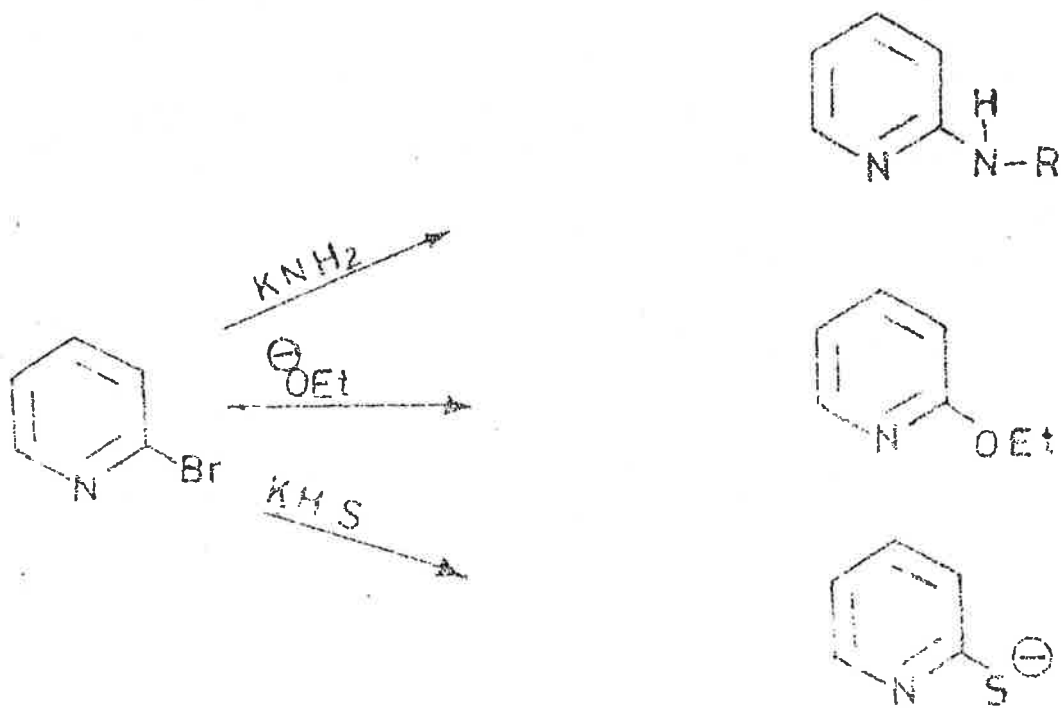
٦ - مشتقات الهالوجين لالبيريدين

يحضر 2 - كلورو و 4 - كلورو بيريدين بتسخين 2 - أو 4 - بيريدون (2-O) مع حامض كلوريد الفسفور ولا يتفاعل 3 - هايدروكسي بيريدين مع حامض كلوريد الفسفور :

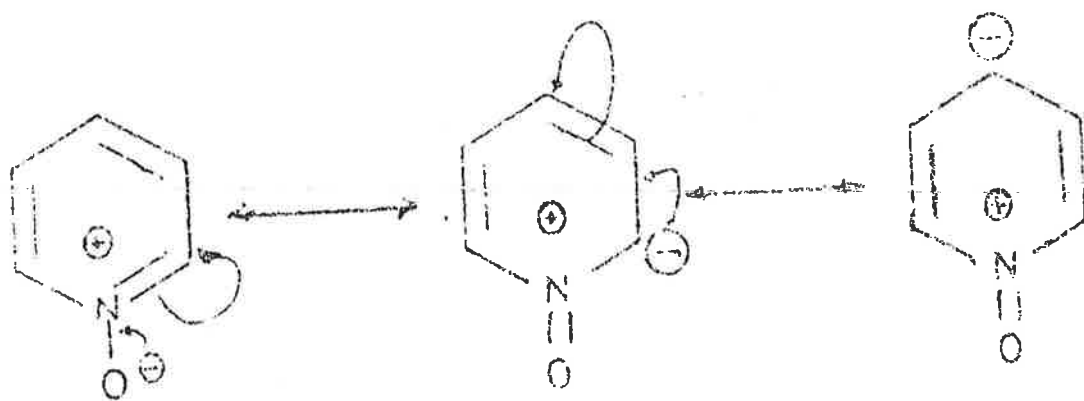


اما 3 - بروم و 3 - كلورو فيحضر من 3 - اسيوبيريدين بطريقة الديازوتية (Diazotization) ثم اخذة بروميد او كلوريد البوتاسيوم . تكون ذرات الهالوجين في المواقع 2 و 4 فعالة يمكن ازاحتها بسهولة عند تفاعلها مع كاشف باحث عن

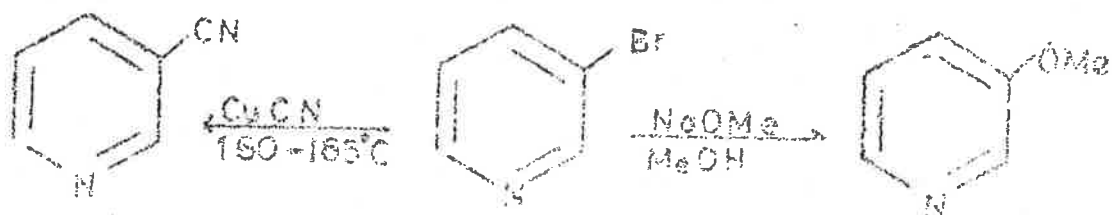
النواة وذلك نتيجة التأثير الرزوناتي ولوجسود ذرة النايتروجين الساحبة
للالكترونات .



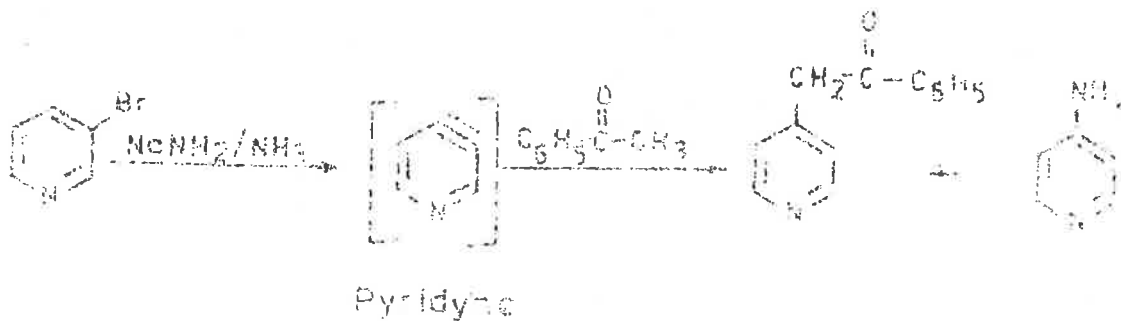
وعند وجود مجموعة مثيل على ذرة النايتروجين تزداد سهولة ازالة الهالوجين
من جزيئة البيريدين بعكس ما هي الحال في اوكسيد - 1 - بيريدين حيث تهب ذرة
الاكسجين الالكترونات نحو الحلقة نتيجة للتأثير الرزوناتي وبذلك تمتنع هجوم
الكاشف الباحث عن النواة على الحلقة .



أما ذرة الهالوجين في الموقع 3 - فهي أقل فعالية وتحتاج إلى فاصدة أقوى لإزاحتها مثل (BuLi) أو (NaOMe) أو (CuCN) لتعطي مشتقات البيريدين :

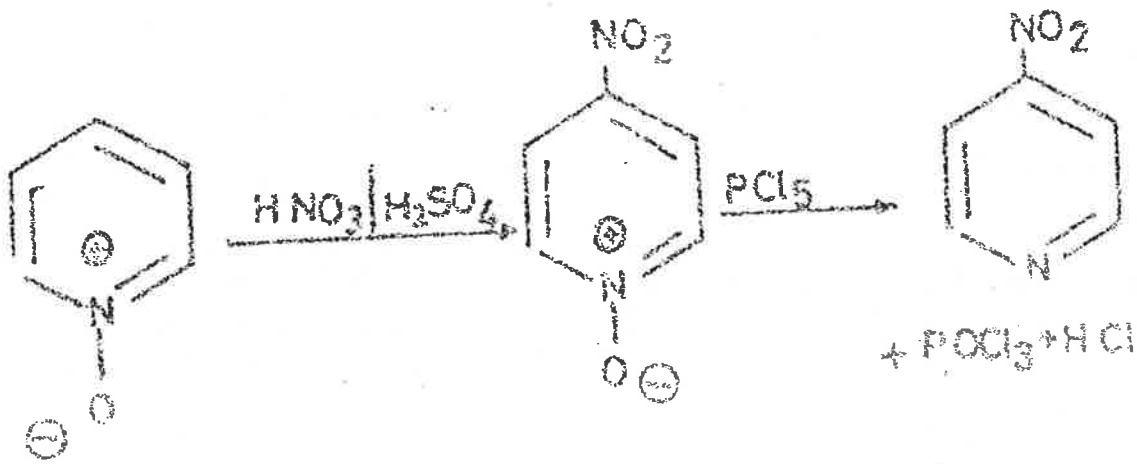


إن هذا يدل على أن التأثير الحثاتي للنايتروجين على الموقع 3 - كافٍ لحث الأرواق البديلة عن الذروة ، ويتفاعل 3 - بروموبيريدين مع الاستوفنيون بوجود صوديوم في سائل الامونيا لتعطي مشتق البيريدين في الموقع 4 - ويعتقد أن التفاعل يجري عن طريق الـ (Pyridyl) كالتالي وسيلي :

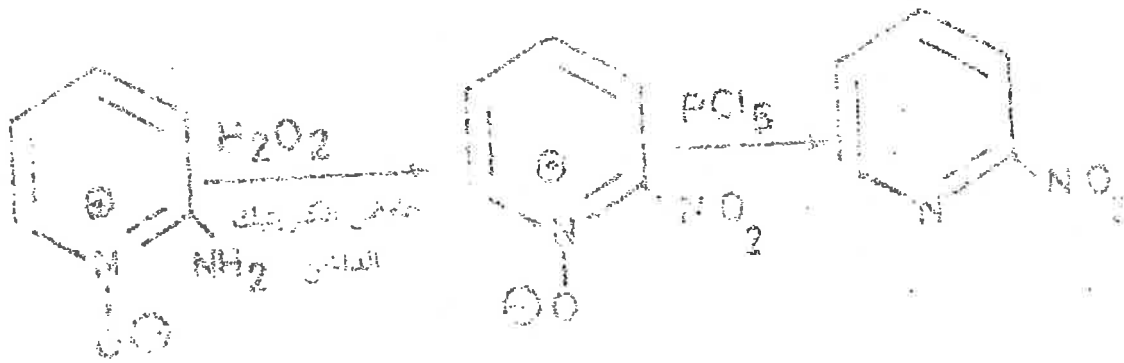


5 - النايترو بيريدين (Nitro Pyridines)

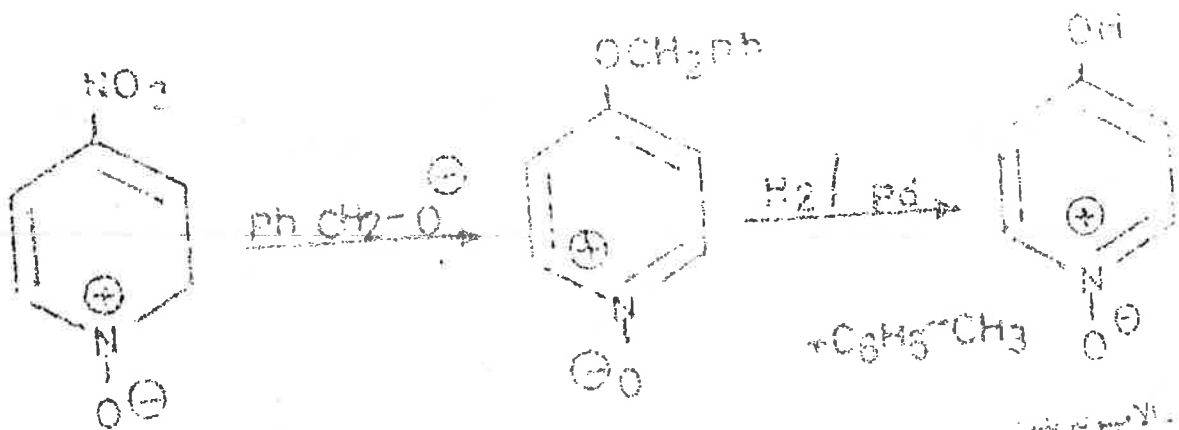
يصعب نترجة البيريدين مباشرة كما يعطي 3 - نايترو بيريدين بمشروع واطئ ، أما 2 - أو 4 - نايترو بيريدين فيحضر بنترجة أو أكسيدة 1 - بيريدين ثم رفع ذرة الأوكسجين :



ويجوز أن نأخذ بيريدين بطريقة غير مباشرة كما يلي :



يمكن رفع مجموعة النيترو من الموضع 4 إلى 3 في الأوكسينيد ما
 بيريدين وقد تم عمل خاتمة باحث عن النواة .

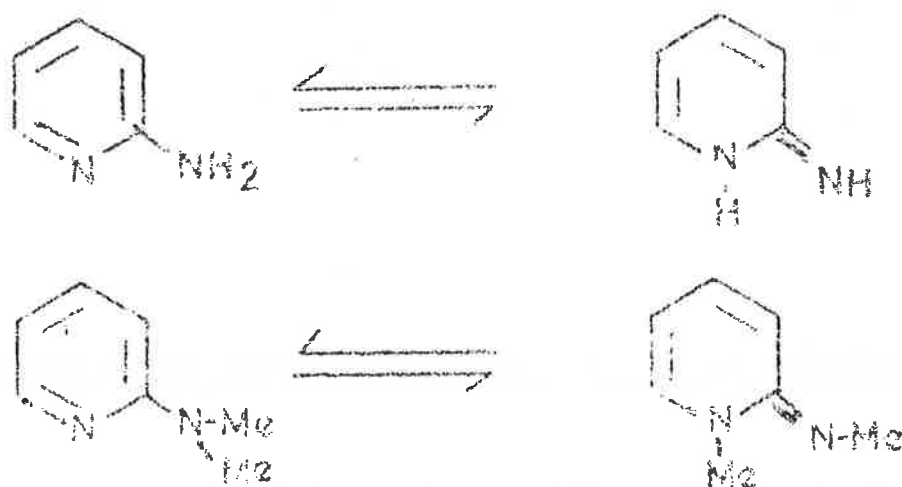


(Amino pyridine)

الأمينو بيريدين

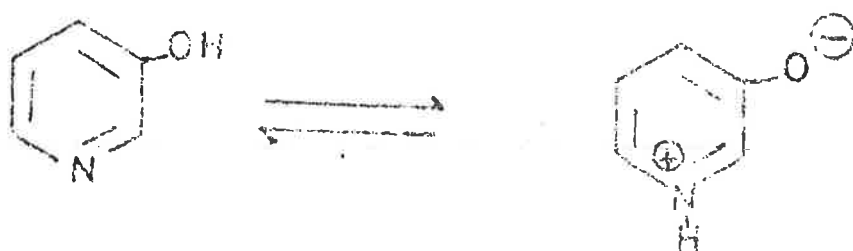
7 - الأمينو بيريدين (Amino pyridine)

تخضع مشتقات البيريدين احادية الامين من تفاعل الامونيا او الصودا اميد مع مشتقات الهالوجين للبيريدين او من الامايد بطريقة هوفمان . ان 3 - امينو بيريدين يشبه في خواصه الامينات الاروماتية ويعاني نفس التفاعلات كالديازوتية او الازدواج اما كل من 2 - او 4 - امينو بيريدين فيمكن ان يوجد كتوتومر (tautomer) وتختلف تفاعلاتها عن تفاعلات الامينات الاروماتية .



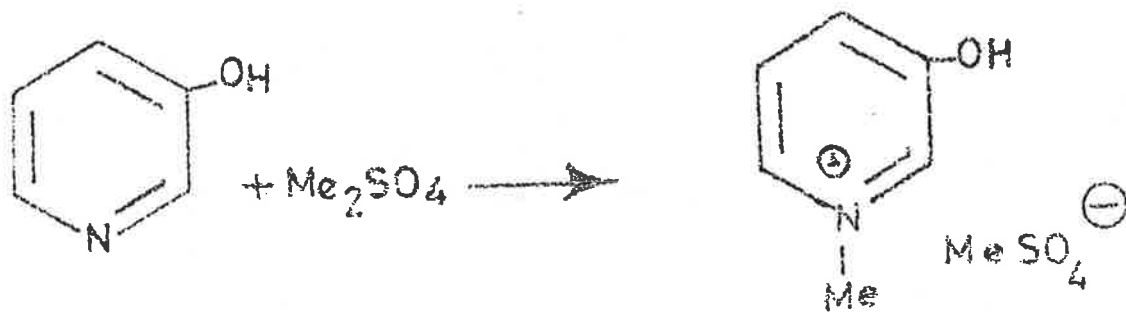
8 - هيدروكسي بيريدين (Hydroxy pyridine)

يخضع 3 - هيدروكسي بيريدين بتسخين هيدروكسيد الصوديوم مع حامض بيريدين - 3 - سلفونيك (Pyridine - 3 - Sulphonic acid) او بتجزئة املاح 3 - بيريدين ديازونيوم (Pyridine - 3 - diazonium salt) بواسطة الماء .



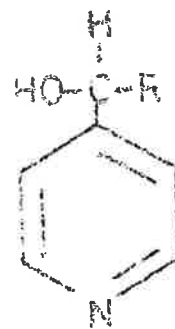
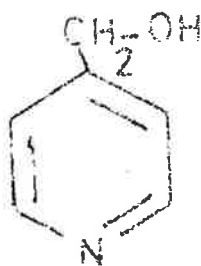
رل 3 - هيدروكسي بيريدين الكثير من خواص الفينولات فهو يعطي كسفاً مريحاً مع كلوريد الحديد كما يتفاعل مع النورمالدهايد ويعاني تفاعل السلفنة

والترجة في المواقع - 2 - كما ان الدايازوميثان وكبريتات الميثيل بوجود قاعدة تهاجم ذرة النيتروجين بدلا من مجموعة الهيدروكسيل .

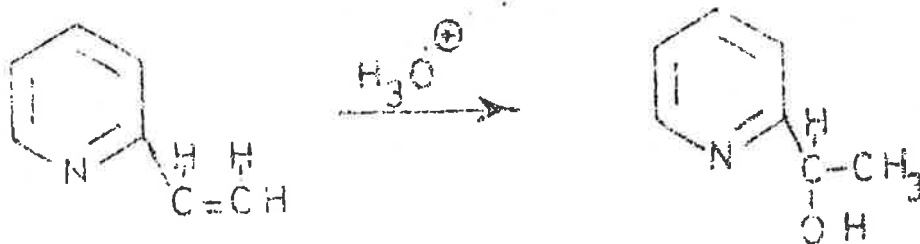
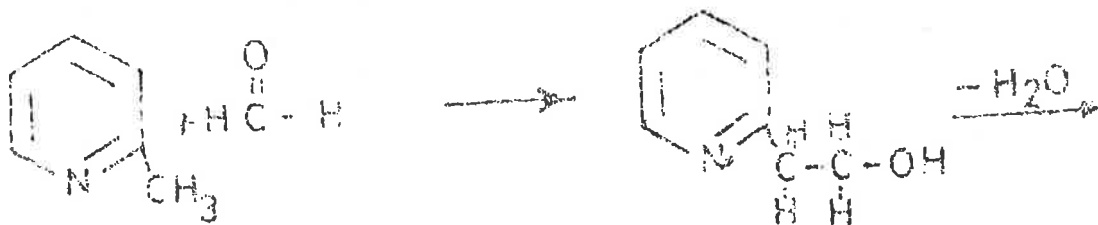


9 - كحولات والديهيدرات وحواضن البيريدين الكاربوكسيلية :

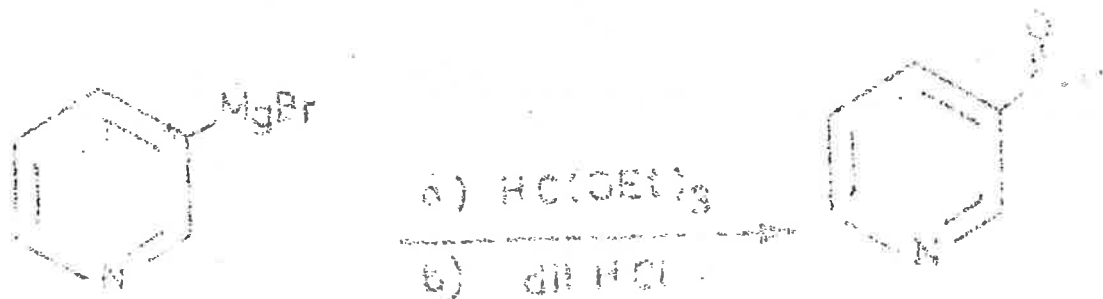
(Pyridine alcohols and aldehydes and carboxylic acids)



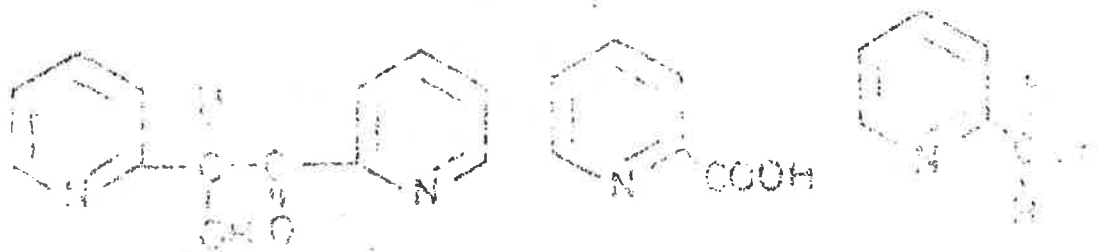
معظم المركبات التي لها هذه الصيغ التركيبية يمكن الحصول عليها من (أ) اختزال الالدهايد او الكيتون المناسب (ب) تفاعل كريدنارد مع الالدهايدات او الكيتونات المناسبة (ج) تكاثف الفورمالدهايد مع ميثيل بيريدين



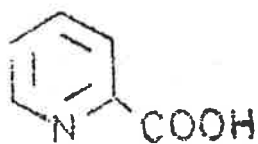
لا يمكن تحضير البيريدين بالأكسدة المباشرة للمثيل بيريدين إلا ان
 الأكسدة بالطور وفي الحالة الغازية تستعمل لتحضير الالدهايد وتستهمل طريقة
 كرينيارد لتحضير بيريدين 2 - او 3 - الدهايد كما في المعادلات التالية :



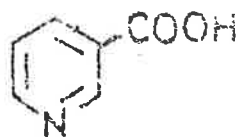
تشبه هذه الالدهايدات في تفاعلاتها الالدهايدات الأروماتية فهي تتأكسد
 إلى حمض الكاربوكسيلية وتعمل كالتيرازين (antizone)
 في الوسط الحمضي القوي لتعطي مشتقات البيريدين التالية :



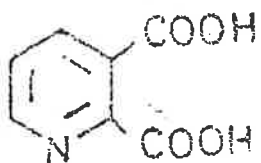
وتتغير خواص البيريدين الكاربوكسيلية من إكسلة مشتقات الألكيل
 (Alkyl pyridine) بمرحلة محاور بربمكتات اليوتاسيوم التفاعلية كما يمكن
 الحصول عليها من أكسدة بعض التوابيع الطبيعية وذلك فقد أعطيت لها أسماء
 خاصة مثل -



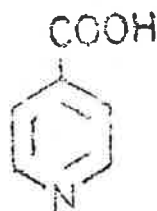
Picolinic acid



Nicotinic acid



Quinolinic acid



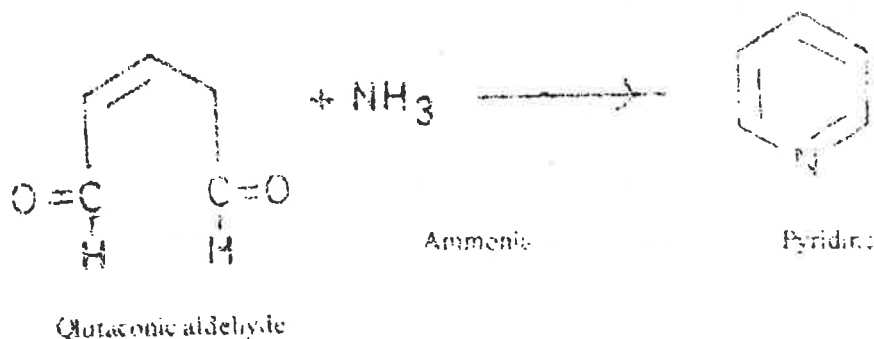
iso - Nicotinic acid

فأكسدة النيكوتين تعطي حامض النيكوتينك (Nicotinic acid) وأكسدة الكوينولين تعطي حامض الكوينولينك (quinolinic acid) وهذه الحوامض خواص وتفاعلات الحوامض الكاربوكسيلية بالإضافة إلى تفاعلات حلقة البيريدين .

طرق تحضير البيريدين ومشتقاته

هناك طرق عديدة للتحضير منها :

1 - تفاعل الأديباركلوتاكونيك (glutaconic aldehyde) مع الأمونيا .

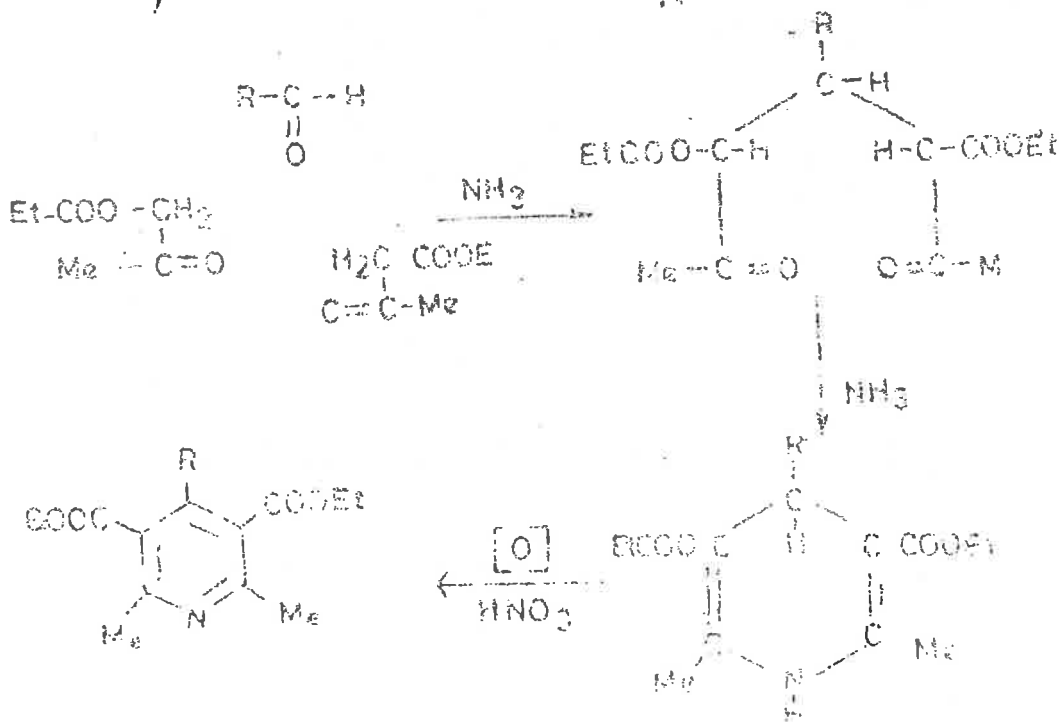
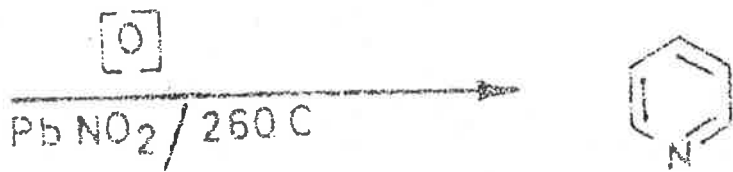
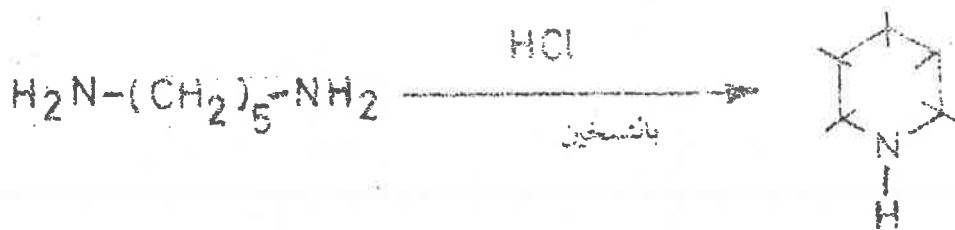


2 - انغلاف خماسي مثيلين ديامين (pentamethylenediamine) في وسط

حامضي قوي إلى البايبيريدين وأكسدة الأخير إلى البيريدين

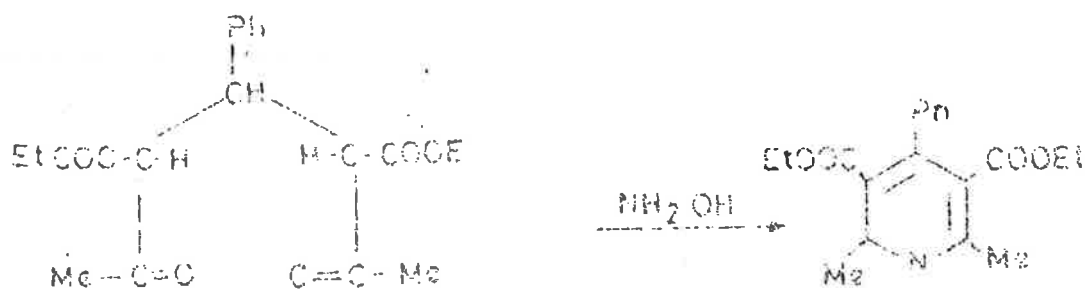
3 - طريقة هاتش : وذلك بتكاثف البيتاركيتو استر (β - keto ester) مع

الألددهايد بوجود الأمونيا .

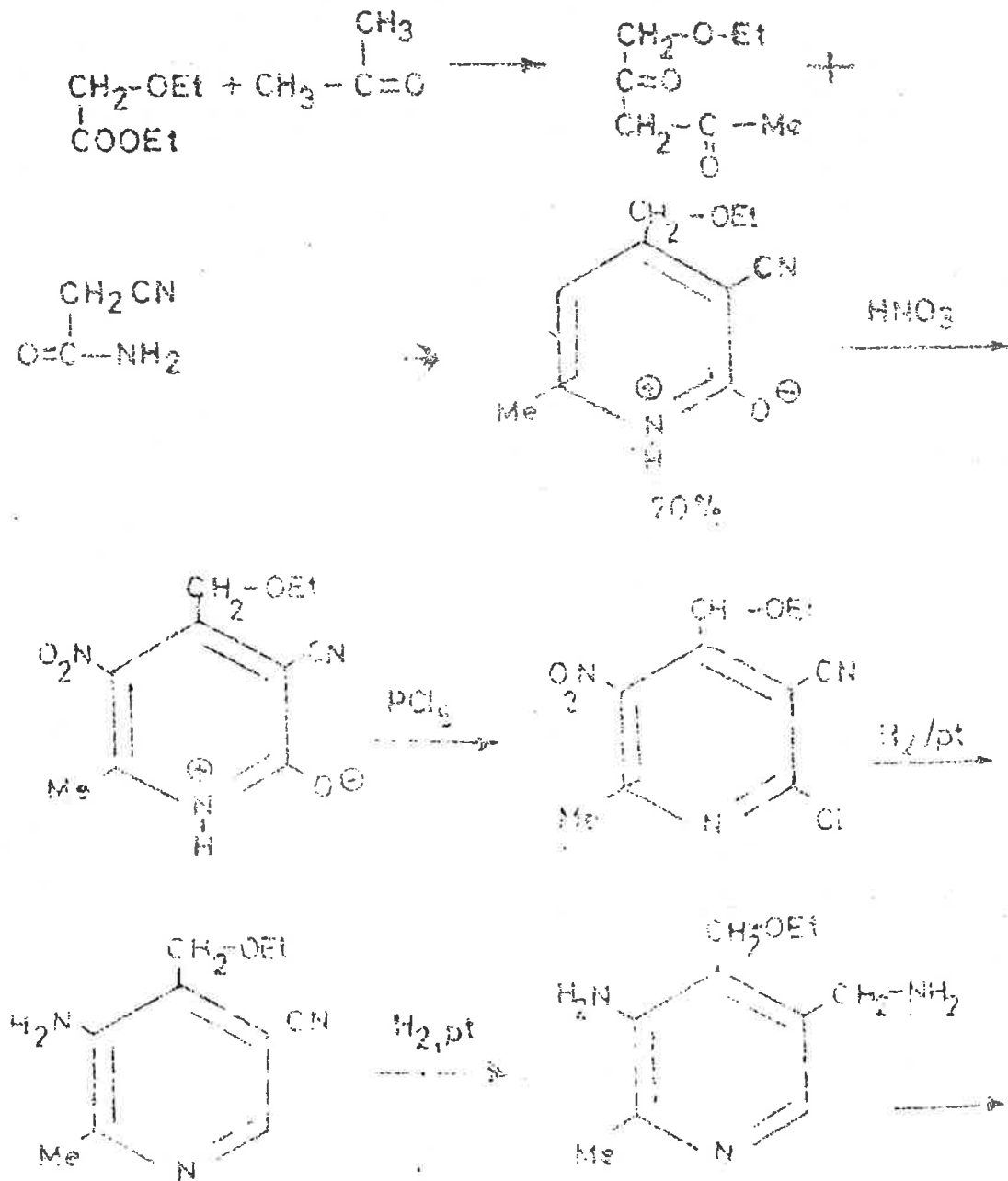


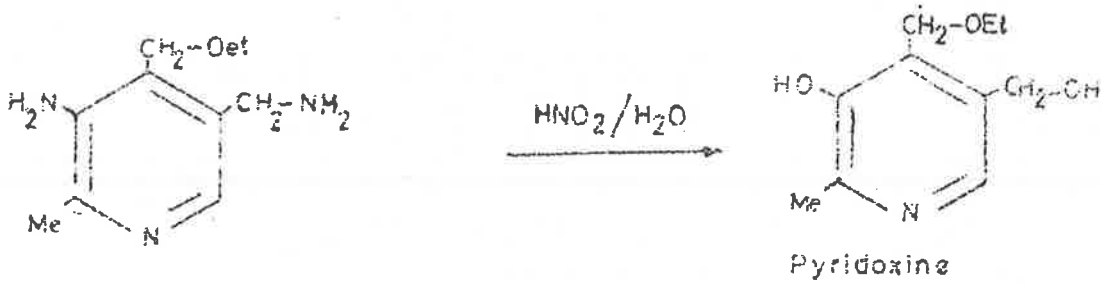
يمكن استبدال الامتلاء بالهيدروجين او البيروليدون فالحصول على مشتقات جيدة من مشتقات البيروليدون.

تدكالكاف الا ان ديكيتونون (diketon) في اجمع اخصايد و كسب امين
للمحصول من مشتقات البيروليدون مباشرة.



5 - تفاعل 3.1 - دايكتون مع سيانو اسيتاميد . وتستخدم هذه الطريقة لتحضير (pyridoxine) أي فيتامين (B₆) .





تمارين

- 1 - اكتب اسماء المركبات الناتجة من تفاعل البيريدين مع الكواشف التالي :
 - 1 - عامل مؤكسد ، 2- البروم ، 3- حامض النتريك المركز ، 4 - الصوداماييد ، 5 - يوديد الميثيل .
- 2 - وضح لماذا يسهل نترجة اوسلفنة 2- امينو بيريدين وان المجموعة المهاجمة تدخل في الموقع 5 .
- 3 - عند معالجة اوكسيد البيريدين مع خامس كلوريد الفسفور ترفع ذرة الاوكسجين بسهولة . اقترح طريقة لتحضير 4 - نايتر و بيريدين و 4 - برومو بيريدين بامتثال لهذا التفاعل .
- 4 - كيف تعمل سهولة دخول مجموعة النايتر و في الموقع 4 - عند نترجة اركميد البيريدين .
- 5 - يصعب نترجة البيريدين مباشرة لتحضير 3 - امينوبيريدين ولذلك يحضر هذا المركب عن طريق حامض النيكوتينيك (nicotinic acid) وضح الخطوات التي يمكن اتباعها لتحضير 3 - امينوبيريدين .
- 6 - ما هي الخطوات اللازمة في التفاعلات التالية واذكر اسماء المركبات الناتجة .
 - 1 - طريقة (بال - كنور) ، 2 - طريقة هانكس ، 3 - طريقة الخفض فوفمان (Hofmann exhaustive methylation)

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الحمد لله رب العالمين والصلوة والسلام على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين

والصلاة والسلام على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين
والصلاة والسلام على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين

والصلاة والسلام على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين
والصلاة والسلام على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين

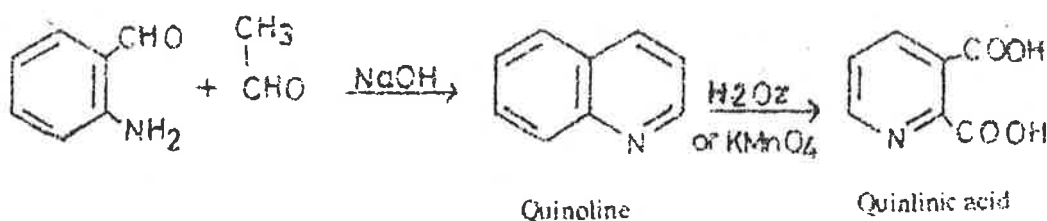
والصلاة والسلام على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين
والصلاة والسلام على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين

والصلاة والسلام على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين
والصلاة والسلام على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين

والصلاة والسلام على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين
والصلاة والسلام على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين

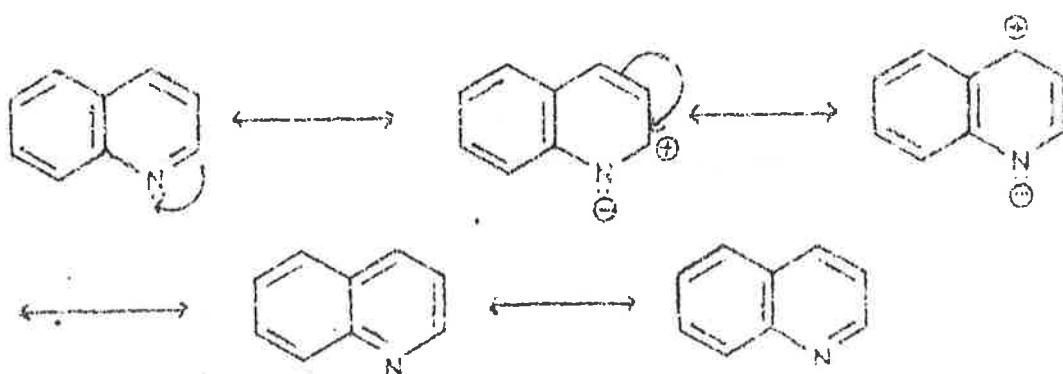
والصلاة والسلام على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين
والصلاة والسلام على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين

وضع كورنر (Korner) الصيغة التركيبية المقبولة الآن للكوينولين وامكن اثبات صحتها بأكسدته الى حامض الكوينولينيك وبتحضيره كما مبين ادناه :



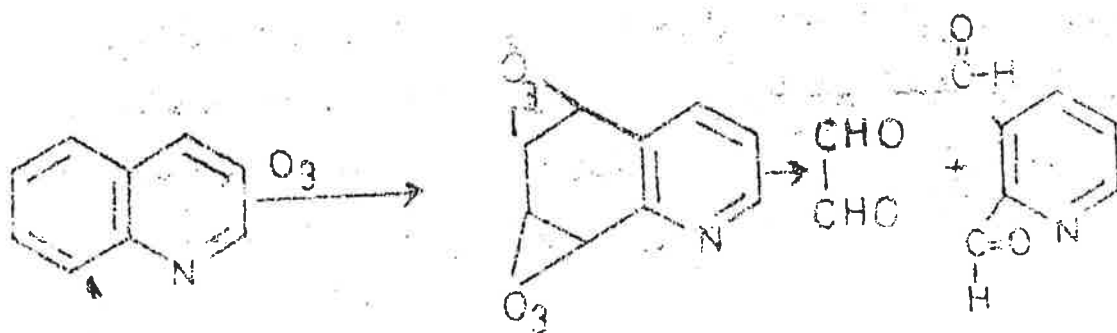
طاقة الرزونانس المحسوبة للكوينولين (47.3 كيلو سعرة / مول) من حساب حرارة احتراقه وهي اقل مما للنفثالين (61.0 كيلو سعرة / مول) . وبما ان ابعاد جزيئة الكوينولين لم تحسب بعد فانه لا يمكن اجراء مقارنة بينها وبين ابعاد جزيئة النفثالين مما قد يؤدي فعلا طاقة الرزونانس الاوطأ المنحوظة للكوينولين .

يمكن اعتبار الكوينولين هجين رزونانس يقابل الهجين الرزوناني للنفثالين من حيث التراكيب الواهبة غير المشحونة . وكما هي الحال في النفثالين حيث اثبت تعيين طول الاسرة فكرة تثبيت الاواصر فان الادلة الكيميائية تفرض ان التركيب الثاني الذي يتميز بترتيب متناظر للاواصر اهمها على وجه الاحتمال :

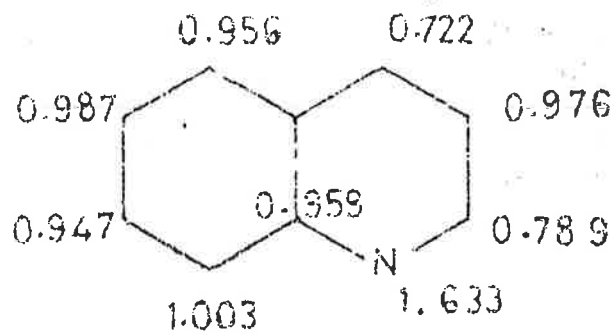


ان عزم القطبين للكوبنولين (1 و 2 ديباي) وسهولة حدوث تفاعلات الأرواحه
 الباحثة عن الشواة في الموقعين 2 ، 4 ، وما شابهها تدلان على ان التراكيب
 المشحونة بترتيبات اواصر مختلفة في حلقة البنزين يجب ان تهب ايضاً الى هجين
 الرزونانس كل هذا يتفق مع التشابه العام لطيفي امتصاص فوق الأشعة البنفسجية
 للكوبنولين والنفتالين .

يهاجم الأوزون نواة الكوبنولين في الموقعين 5 ، 6 ، وكذلك 7 ، 8 ، مما
 يؤكد فكرة تثبيت الأصرة فيؤدي هذا الى تكوين ثنائي أوزونيد يتجزأ الى البيريدن
 2 ، 3 - ثنائي الديهيدو الكلايوكسال . لقد أمكن حساب كثافة الالكترونات بأي



للكوبنولين بطريقة الأوربتال الجزيئي وأظهرت النتائج اتفاقاً عاماً مع المواقع التي
 تحتلها المحاميع المعوضه ولكن استقطاب المواقع المختلفة للجزيئة من قبل الكواشف
 المهاجمة لم يؤخذ بنظر الاعتبار ولا حاجة به ان يتتبع نفس ترتيب الكشافات
 الالكترونية

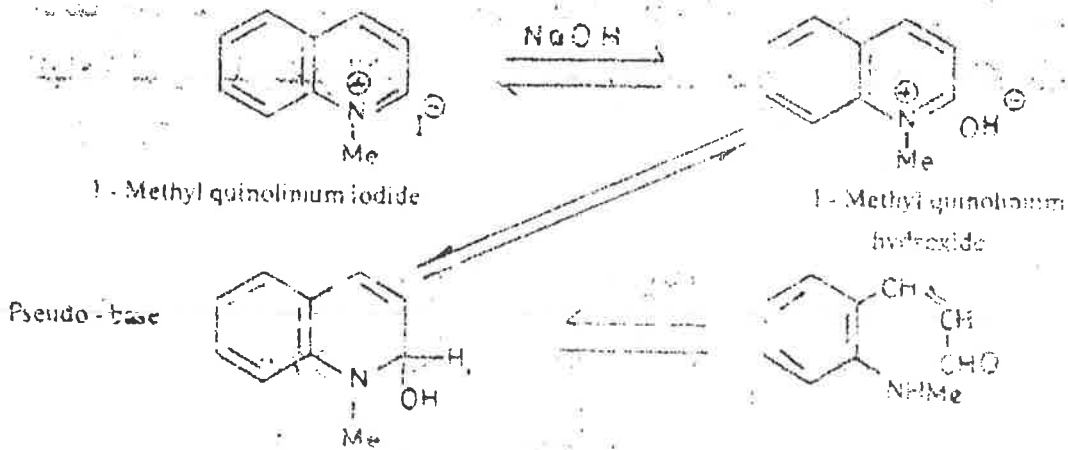


الخواص الكيميائية :

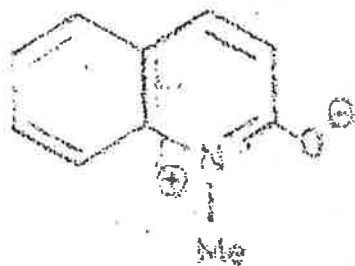
ان الخواص الكيميائية للكوينولين هي مجموع الخواص الكيماوية للبيريدين والنفثالين وينحصر تأثير ذرة النيتروجين الى درجة كبيرة في حلقتها الخاصة التي تمتلك معظم الخواص الكيميائية لنظام البيريدين .

تفاعلات الاضافة والفتح الحلقة :

هذا باستثناء القليل يخص الحلقة غير المتجانسة . الكوينولين قاعدة (pKa = 4.94) اضعف من البيريدين (pKa = 5.23) ويستطيع تكوين كثير من الاملاح غير الذائبة في الماء ويكون اوكسيد بسهولة واملاح رباعية مع يوديد الميثيل او كبريتات الميثيل او كلوريد البنزويل . وتتحول املاح الكويلينيوم كوينولينيوم الرباعية بفعل القواعد الى هيدروكسيكيدات الالكيل كوينولينيوم المقابلة : والاخيرة في توازن اشباه القواعد ولكن موقع التوازن في الماء لم يعرف بالضبط ويمكن لشبه القاعدة ان تتحول توتومرياً الى الشكل المفتوح السلسلة :

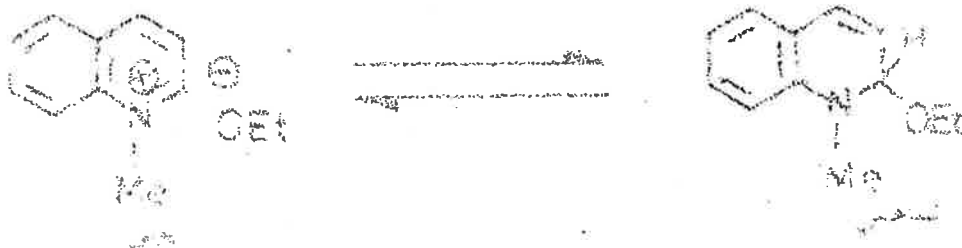


وعند أكسدة إثير وكسيد بمحلول قلوي سيانيد البوتاسيوم الحديسيكي
 (K₂Fe(CN)₆) يحصل 1 - ميثيل - 2 - كوينولون :

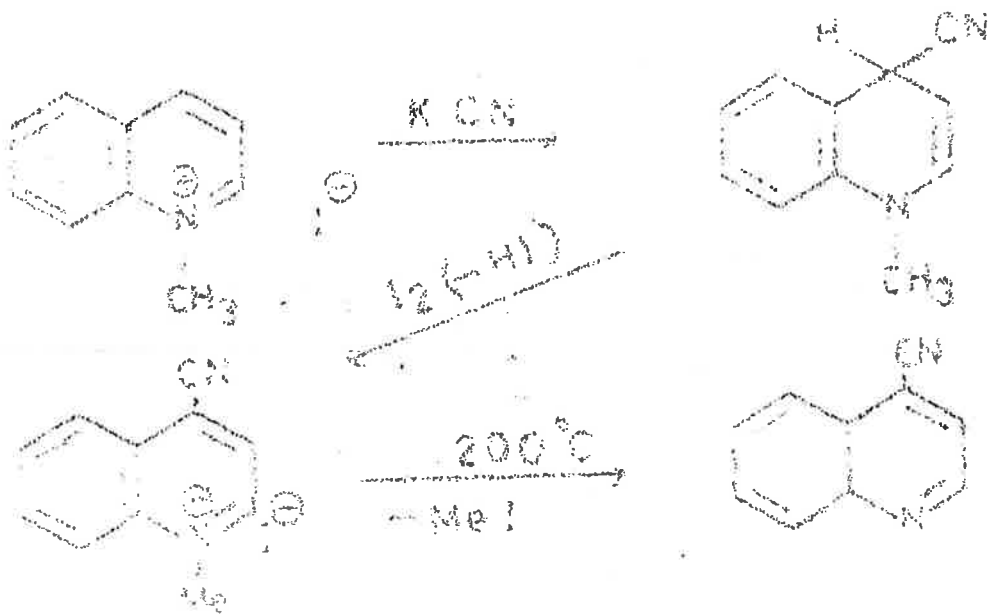


1 - Methyl - 2 - quinolone

وعند بلورة إثير وكسيد من المحلول الاكثلي يحصل مشتق الايشوكينيد
 التفاضل الذي يمكن ان يأخذ التركيب الأيوني أو التركيب التساهمي :

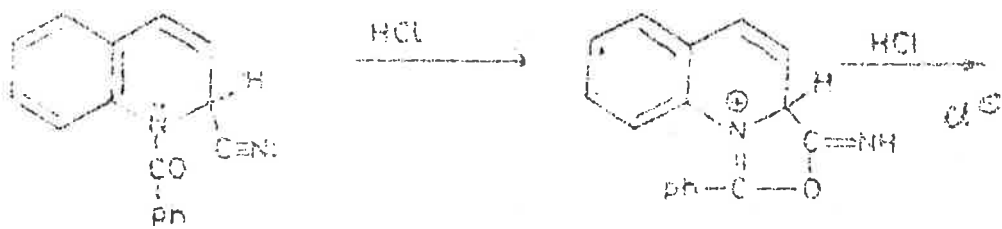
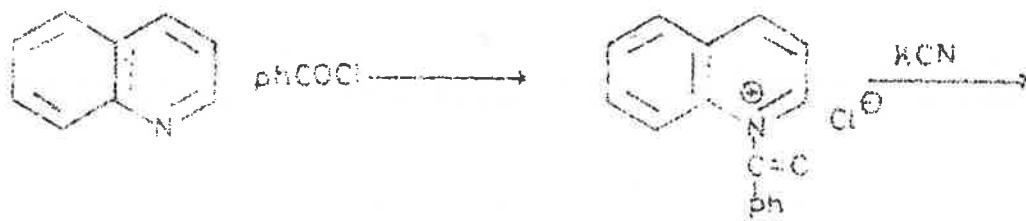


يتفاعل يوديد الميثا - ميثيل كوينولون مع سيانيد البوتاسيوم ليحصل مركباً يقابل
 فيه القاعدة ولكن مجموعة السيانيد تحتل فيه الموقع - 2 على غير ما يتوقع



وقد تمت البرهنة على صحة ذلك بأكسدة المركب الثاني باليود وتجزئته باخرارة حيث تكون 4 - سيانيد الكوينولين . هذه السلسلة من التفاعلات تُولف طريقة تأكسد معينة كما ان التجزؤ الحراري لاملاح الالكيل كوينولينيوم عام ويمكن ان يجري بالتسخين المباشر او في محلول مذيب درجة غليانه عالية مثل بنزوات الاثيل .

اما كلوريدا 1 - بنزويل كوينولينيوم فيختلف في سلوكه تجاه سيانيد البوتاسيوم حيث تدخل مجموعة السيانيد الموقع 2 - من حلقة الكوينولين الذي لا تزال فيه الاصرة المزدوجة حلقة البيريدين في تبادل مع حلقة البنزين (ان هذه المركبات تعرف عادة بمركبات رايزرت - Reisert) . وتمتاز هذه المركبات بأنها تتجزأ الى حامض كوينولين 2 - كاربوكسيليك عند معالمتها بحامض اشيدروكلوريك المركز : ويمكن تفسير سير هذا التفاعل بالميكانيكية التالية :

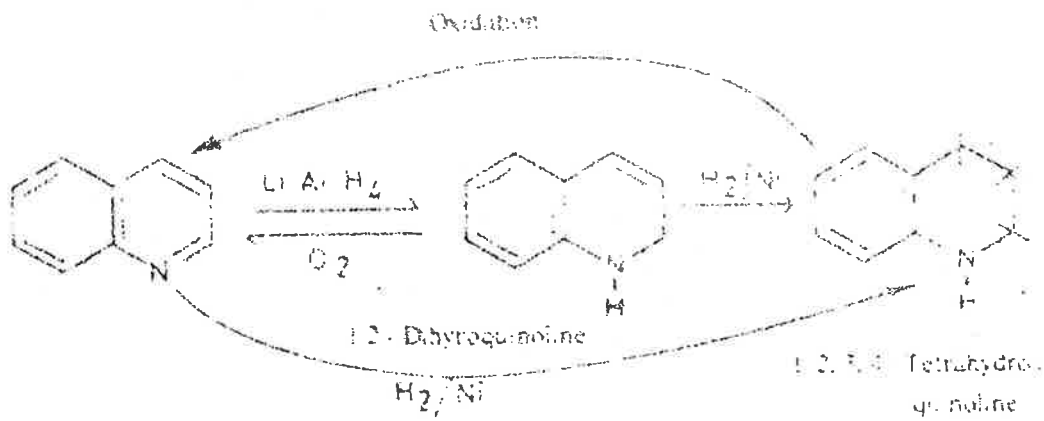


Quinoline carboxylic acid

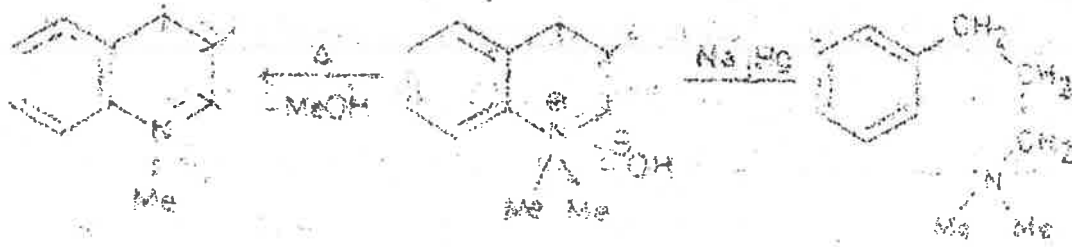


وتتفق هذه الميكانيكية مع حقيقة (أ) ان 2- سيانو كوينولين ليس ناتجاً وسطياً في هذا التفاعل ، (ب) ان التفاعل يحدث كذلك في حالة الأيزوكوينولين والفينانثرين ولا يحدث في حالة الكريدين (acridine) الذي لا يسمح بتكوين ناتج وسطي حلقي (ج) انه يمكن عزل بعض كوينولين 2- كاربوكساميد بمتسوخ واطلى في هذا التفاعل .

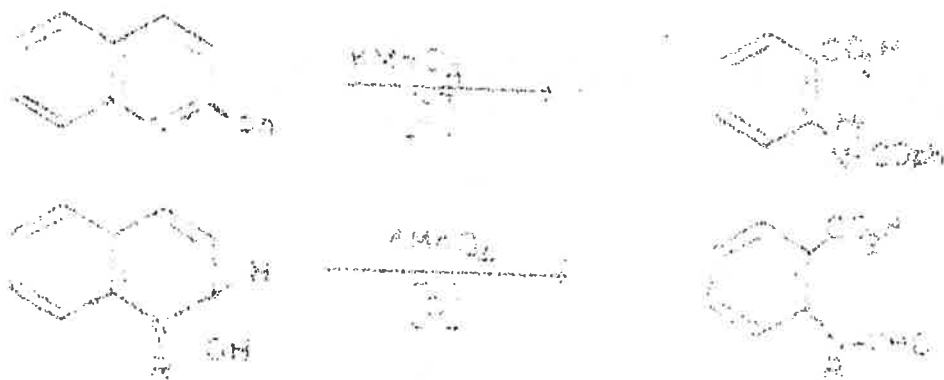
ان اختزال الكوينولين او 2- كوينولين او أيوديد 1- مثل كوينولينيوم بهيدريد الليثيوم الاثنيوم يعطي 2.1- ثنائي هيدرو كوينولين الذي يمكن ان يحصل باختزال الكوينولين بالصوديوم في سائل الامونيا . 2.1- ثنائي هيدرو كوينولين يتأكسد بسرعة بالهواء الى الكوينولين . يمكن اختزال الكوينولين بسهولة الى 1,4,3,2.1 رباعي هيدرو كوينولين بأكسيد وحمض الهيدروكلوريك او باهيدروجين وعامل مساعد .



4.3.2.1 - رباعي هيدرو كوينولين قاعدة أقوى من الكوينولين وله معظم خواص الأمين الثانوي الأروماتي ويتأكسد بسهولة الى الكوينولين حتى بواسطة اليود ويعطي المنوع الرباعي مع زيادة يوديد المثل . اما الهيدروكسيد المقابل فلا يدخل تفاعل الحفص هو فإن عند تسخينه ولكنه يلهظ الميثانول . وتفتح حلقة عند اختزاله بملغم الصوديوم (تفاعل Emie) .



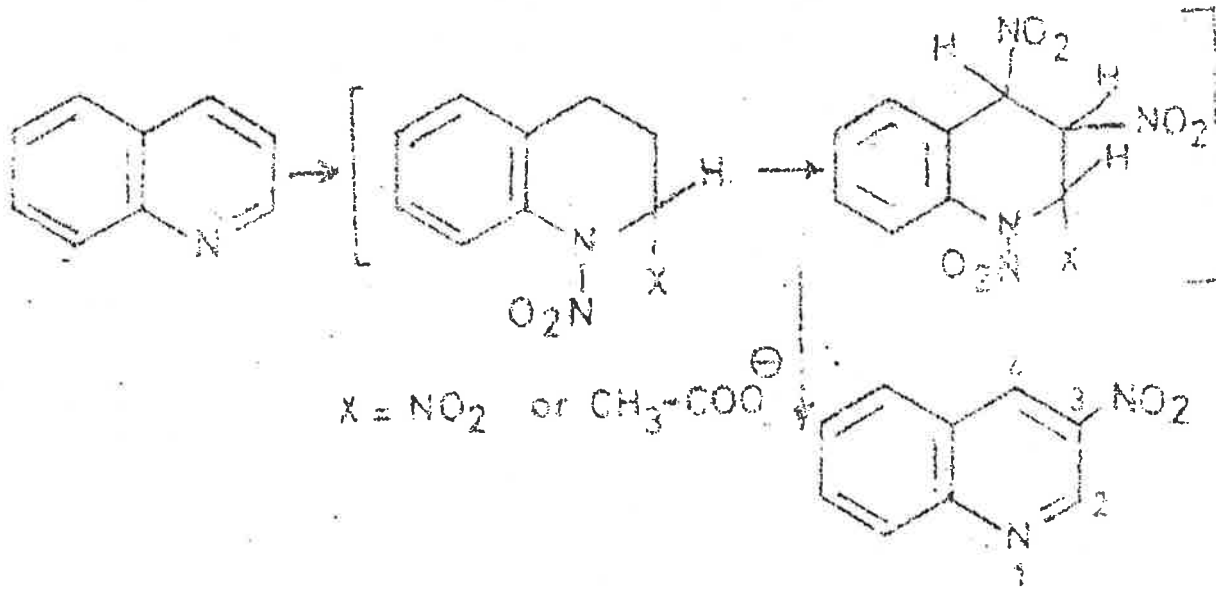
إن أكسدة الكورينولين نفسه تنتج حلقة البيريدين ولكن في حالات أخرى كفي
في ٢٠٠٠ - فنيل كورينولين والتجارب التي أجريت أكسدة الكورينولين تنتج حلقة البيريدين



٤٠٠ - تفاعلات التبريد

يستلزم من التبريد الكافية لأكسدة الكورينولين أن تكون المادة المدخلة
أكسدة ذات كفاءة عالية حيث أن حلقة البيريدين في الكورينولين - أو A - وقد نشأت البيريدين
على ٥٠٠٠ درجة بتجربة استعملت فيها جزيئات الكورينولين كسبائك لتنتج فيه درجة
سواءً من حلقة البيريدين في الكورينولين بروتوبيا حيث أن الكورينولين - أو A - قد نشأت البيريدين في
التي أنتجتها كطلي من الجزيئات من الكورينولين كورينولين - أو A - قد نشأت البيريدين في الكورينولين
الكورينولين - أو A - كسبائك بروتوبيا بدرجة كافية من الكورينولين كورينولين - أو A - قد نشأت البيريدين في
الكورينولين في الكورينولين - أو A - كسبائك بروتوبيا بدرجة كافية من الكورينولين كورينولين - أو A - قد نشأت البيريدين في

من حوامض الكوينولين 5 و 6 و 7 و 8 - سلفونيك . ان الترتيب في بعض الكرياتيك في درجة المصهر الموي شريطة وتعطى مزيجاً ايضاً من 5 و 6 و 7 و 8 و 9 و 10 و 11 و 12 و 13 و 14 و 15 و 16 و 17 و 18 و 19 و 20 و 21 و 22 و 23 و 24 و 25 و 26 و 27 و 28 و 29 و 30 و 31 و 32 و 33 و 34 و 35 و 36 و 37 و 38 و 39 و 40 و 41 و 42 و 43 و 44 و 45 و 46 و 47 و 48 و 49 و 50 و 51 و 52 و 53 و 54 و 55 و 56 و 57 و 58 و 59 و 60 و 61 و 62 و 63 و 64 و 65 و 66 و 67 و 68 و 69 و 70 و 71 و 72 و 73 و 74 و 75 و 76 و 77 و 78 و 79 و 80 و 81 و 82 و 83 و 84 و 85 و 86 و 87 و 88 و 89 و 90 و 91 و 92 و 93 و 94 و 95 و 96 و 97 و 98 و 99 و 100 و 101 و 102 و 103 و 104 و 105 و 106 و 107 و 108 و 109 و 110 و 111 و 112 و 113 و 114 و 115 و 116 و 117 و 118 و 119 و 120 و 121 و 122 و 123 و 124 و 125 و 126 و 127 و 128 و 129 و 130 و 131 و 132 و 133 و 134 و 135 و 136 و 137 و 138 و 139 و 140 و 141 و 142 و 143 و 144 و 145 و 146 و 147 و 148 و 149 و 150 و 151 و 152 و 153 و 154 و 155 و 156 و 157 و 158 و 159 و 160 و 161 و 162 و 163 و 164 و 165 و 166 و 167 و 168 و 169 و 170 و 171 و 172 و 173 و 174 و 175 و 176 و 177 و 178 و 179 و 180 و 181 و 182 و 183 و 184 و 185 و 186 و 187 و 188 و 189 و 190 و 191 و 192 و 193 و 194 و 195 و 196 و 197 و 198 و 199 و 200 و 201 و 202 و 203 و 204 و 205 و 206 و 207 و 208 و 209 و 210 و 211 و 212 و 213 و 214 و 215 و 216 و 217 و 218 و 219 و 220 و 221 و 222 و 223 و 224 و 225 و 226 و 227 و 228 و 229 و 230 و 231 و 232 و 233 و 234 و 235 و 236 و 237 و 238 و 239 و 240 و 241 و 242 و 243 و 244 و 245 و 246 و 247 و 248 و 249 و 250 و 251 و 252 و 253 و 254 و 255 و 256 و 257 و 258 و 259 و 260 و 261 و 262 و 263 و 264 و 265 و 266 و 267 و 268 و 269 و 270 و 271 و 272 و 273 و 274 و 275 و 276 و 277 و 278 و 279 و 280 و 281 و 282 و 283 و 284 و 285 و 286 و 287 و 288 و 289 و 290 و 291 و 292 و 293 و 294 و 295 و 296 و 297 و 298 و 299 و 300 و 301 و 302 و 303 و 304 و 305 و 306 و 307 و 308 و 309 و 310 و 311 و 312 و 313 و 314 و 315 و 316 و 317 و 318 و 319 و 320 و 321 و 322 و 323 و 324 و 325 و 326 و 327 و 328 و 329 و 330 و 331 و 332 و 333 و 334 و 335 و 336 و 337 و 338 و 339 و 340 و 341 و 342 و 343 و 344 و 345 و 346 و 347 و 348 و 349 و 350 و 351 و 352 و 353 و 354 و 355 و 356 و 357 و 358 و 359 و 360 و 361 و 362 و 363 و 364 و 365 و 366 و 367 و 368 و 369 و 370 و 371 و 372 و 373 و 374 و 375 و 376 و 377 و 378 و 379 و 380 و 381 و 382 و 383 و 384 و 385 و 386 و 387 و 388 و 389 و 390 و 391 و 392 و 393 و 394 و 395 و 396 و 397 و 398 و 399 و 400 و 401 و 402 و 403 و 404 و 405 و 406 و 407 و 408 و 409 و 410 و 411 و 412 و 413 و 414 و 415 و 416 و 417 و 418 و 419 و 420 و 421 و 422 و 423 و 424 و 425 و 426 و 427 و 428 و 429 و 430 و 431 و 432 و 433 و 434 و 435 و 436 و 437 و 438 و 439 و 440 و 441 و 442 و 443 و 444 و 445 و 446 و 447 و 448 و 449 و 450 و 451 و 452 و 453 و 454 و 455 و 456 و 457 و 458 و 459 و 460 و 461 و 462 و 463 و 464 و 465 و 466 و 467 و 468 و 469 و 470 و 471 و 472 و 473 و 474 و 475 و 476 و 477 و 478 و 479 و 480 و 481 و 482 و 483 و 484 و 485 و 486 و 487 و 488 و 489 و 490 و 491 و 492 و 493 و 494 و 495 و 496 و 497 و 498 و 499 و 500 و 501 و 502 و 503 و 504 و 505 و 506 و 507 و 508 و 509 و 510 و 511 و 512 و 513 و 514 و 515 و 516 و 517 و 518 و 519 و 520 و 521 و 522 و 523 و 524 و 525 و 526 و 527 و 528 و 529 و 530 و 531 و 532 و 533 و 534 و 535 و 536 و 537 و 538 و 539 و 540 و 541 و 542 و 543 و 544 و 545 و 546 و 547 و 548 و 549 و 550 و 551 و 552 و 553 و 554 و 555 و 556 و 557 و 558 و 559 و 560 و 561 و 562 و 563 و 564 و 565 و 566 و 567 و 568 و 569 و 570 و 571 و 572 و 573 و 574 و 575 و 576 و 577 و 578 و 579 و 580 و 581 و 582 و 583 و 584 و 585 و 586 و 587 و 588 و 589 و 590 و 591 و 592 و 593 و 594 و 595 و 596 و 597 و 598 و 599 و 600 و 601 و 602 و 603 و 604 و 605 و 606 و 607 و 608 و 609 و 610 و 611 و 612 و 613 و 614 و 615 و 616 و 617 و 618 و 619 و 620 و 621 و 622 و 623 و 624 و 625 و 626 و 627 و 628 و 629 و 630 و 631 و 632 و 633 و 634 و 635 و 636 و 637 و 638 و 639 و 640 و 641 و 642 و 643 و 644 و 645 و 646 و 647 و 648 و 649 و 650 و 651 و 652 و 653 و 654 و 655 و 656 و 657 و 658 و 659 و 660 و 661 و 662 و 663 و 664 و 665 و 666 و 667 و 668 و 669 و 670 و 671 و 672 و 673 و 674 و 675 و 676 و 677 و 678 و 679 و 680 و 681 و 682 و 683 و 684 و 685 و 686 و 687 و 688 و 689 و 690 و 691 و 692 و 693 و 694 و 695 و 696 و 697 و 698 و 699 و 700 و 701 و 702 و 703 و 704 و 705 و 706 و 707 و 708 و 709 و 710 و 711 و 712 و 713 و 714 و 715 و 716 و 717 و 718 و 719 و 720 و 721 و 722 و 723 و 724 و 725 و 726 و 727 و 728 و 729 و 730 و 731 و 732 و 733 و 734 و 735 و 736 و 737 و 738 و 739 و 740 و 741 و 742 و 743 و 744 و 745 و 746 و 747 و 748 و 749 و 750 و 751 و 752 و 753 و 754 و 755 و 756 و 757 و 758 و 759 و 760 و 761 و 762 و 763 و 764 و 765 و 766 و 767 و 768 و 769 و 770 و 771 و 772 و 773 و 774 و 775 و 776 و 777 و 778 و 779 و 780 و 781 و 782 و 783 و 784 و 785 و 786 و 787 و 788 و 789 و 790 و 791 و 792 و 793 و 794 و 795 و 796 و 797 و 798 و 799 و 800 و 801 و 802 و 803 و 804 و 805 و 806 و 807 و 808 و 809 و 810 و 811 و 812 و 813 و 814 و 815 و 816 و 817 و 818 و 819 و 820 و 821 و 822 و 823 و 824 و 825 و 826 و 827 و 828 و 829 و 830 و 831 و 832 و 833 و 834 و 835 و 836 و 837 و 838 و 839 و 840 و 841 و 842 و 843 و 844 و 845 و 846 و 847 و 848 و 849 و 850 و 851 و 852 و 853 و 854 و 855 و 856 و 857 و 858 و 859 و 860 و 861 و 862 و 863 و 864 و 865 و 866 و 867 و 868 و 869 و 870 و 871 و 872 و 873 و 874 و 875 و 876 و 877 و 878 و 879 و 880 و 881 و 882 و 883 و 884 و 885 و 886 و 887 و 888 و 889 و 890 و 891 و 892 و 893 و 894 و 895 و 896 و 897 و 898 و 899 و 900 و 901 و 902 و 903 و 904 و 905 و 906 و 907 و 908 و 909 و 910 و 911 و 912 و 913 و 914 و 915 و 916 و 917 و 918 و 919 و 920 و 921 و 922 و 923 و 924 و 925 و 926 و 927 و 928 و 929 و 930 و 931 و 932 و 933 و 934 و 935 و 936 و 937 و 938 و 939 و 940 و 941 و 942 و 943 و 944 و 945 و 946 و 947 و 948 و 949 و 950 و 951 و 952 و 953 و 954 و 955 و 956 و 957 و 958 و 959 و 960 و 961 و 962 و 963 و 964 و 965 و 966 و 967 و 968 و 969 و 970 و 971 و 972 و 973 و 974 و 975 و 976 و 977 و 978 و 979 و 980 و 981 و 982 و 983 و 984 و 985 و 986 و 987 و 988 و 989 و 990 و 991 و 992 و 993 و 994 و 995 و 996 و 997 و 998 و 999 و 1000



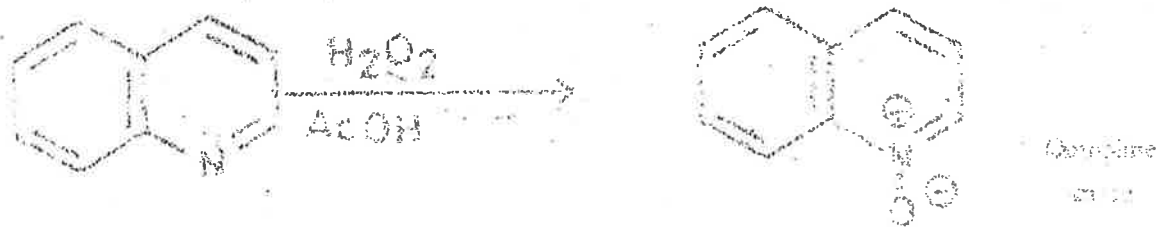
لما المواقع التي تحتلها المجموعة الداخلة فلا نفرض حدوث هجوم جزيء آخر وعليه فسير التفاعل الممكن هو إضافة أولية يعتمدها إضافة أخرى إلى الأصرة المزدوجة 3 و 4 - ثم حذف . تستطيع جذور الفينيل الناتجة من تجزؤ بيروكسيد البنزويل مهاجمة الكوينولين معطية مزيجاً من كل مشتقات الفينيل أهمها 3 - فنيل (50%) و 4 - فنيل كوينولين (20%) .

أما الكواشف الباردة عن النواة مثل الصودا أبيض وهيدروكسيد البوتاسيوم في 250 - 260 م° وكواشف كريستالين ثاني الكيل مغنيسيوم والالكيل أو اربيل ليشوم فتهاجم الكوينولين في الموقع 2 - بصورة منفصلة وفي بعض الأحيان الموقع - 4 - كما في سلسلة البيريدين .

مشتقات الكوينولين

تقسم مشتقات الكوينولين الى صنفين اعتماداً على ارتباط المجموعة المعوضة بحلقة البيرولين او حلقة البيريدين وبصورة عامة فان هذه المشتقات تشبه في خواصها مشتقات البنتالين والبيزولين على التوالي.

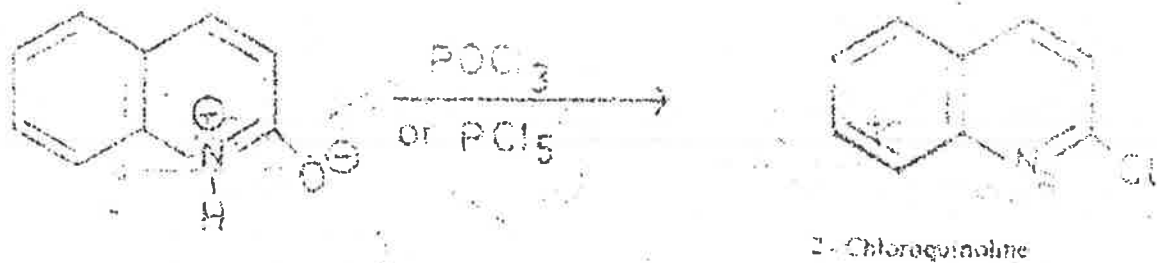
1 - اوكسيد الكوينولين - يتحضر باكسدة الكوينولين بنسوق اوكسيد



تأثيره ضعيف وهو مادة سميكة لانه يذوب في المذيبات القوية عند تواجده بكميات قليلة على درجة الحرارة - يمتص 10% في حقل الكبريتيك عند 100 درجة مئوية من الكوينولين - يتحضر بأكسدة الكوينولين في 100 درجة مئوية في سوسوك اوكسيد



يتحضر الكوينولين من اوكسيد الكوينولين بأكسدة الكوينولين في 100 درجة مئوية في سوسوك اوكسيد - يتحضر الكوينولين من اوكسيد الكوينولين بأكسدة الكوينولين في 100 درجة مئوية في سوسوك اوكسيد - يتحضر الكوينولين من اوكسيد الكوينولين بأكسدة الكوينولين في 100 درجة مئوية في سوسوك اوكسيد

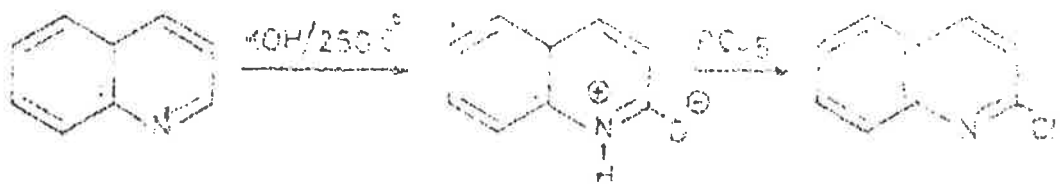


ويمكننا ان نستنتج مع ذلك ان التركيب (III) يمت أكثر من التركيب (II) وان 7
 - بروموكويولين أسرع تفاعلاً من 5 - بروموكويولين في التفاعل المذكور اعلاه
 وان 7 - امينو كويولين اقوى قاعدية من 5 - كويولين .

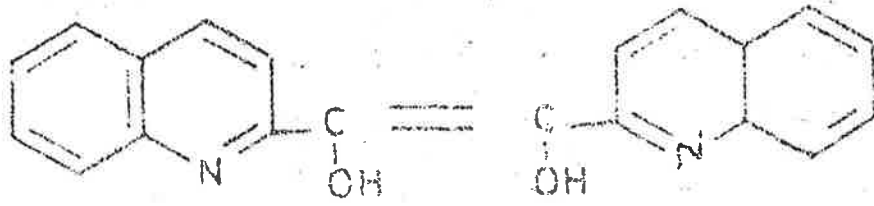
يمكن الحصول على 5 و 6 و 7 و 8 - امينو كويولين باختزال مشتقات النترو
 المقابلة من إحدى طرق التحضير .

ان الخواص الكيميائية هذه الامينات (بأستثناء 2 - و 4 - امينو كويولين)
 تشبه خواص الأنتولين : فكل من 6 و 7 - امينو كويولين يزدوج مع مركبات
 الديناز ونيوم الارومانية في الموقع 5 و 8 - على التوالي مما يفتق وفكورة (تشبه الاضرة)
 المتوقع للنتولين . ان 2 - امينو و 4 - امينو كويولين قواعد اقوى نسبياً بسبب
 التراكيب الابونية الاضائية التي يمتزاجها في موضوع سنتقات البيريدن . ان قاعدة
 7 - امينو كويولين الاقوى تدل على امكانية كتابة تراكيب ايونية اضافية تضم
 الخلتين وان قاعدية 8 - امينو كويولين الاوطأ تعزى الى التداخل الفراغي
 لعدمية الامين مع ذرة النتروجين في الحلقة المجاورة .

2 - كويولينون (2-Quinolone) مادة صلبة عديدة اللون تنصهر في 199 م
 وهي تشبه - بيريدون في خواصها الكيميائية وهي لا تتحول فوتوكمياً الى 2 -
 هيدروكسي كويولين . ان قياسات اطياف الاشعة تحت الحمراء وفوق
 البنفسجية تدعم تركيب الالاتام لهذا المركب .

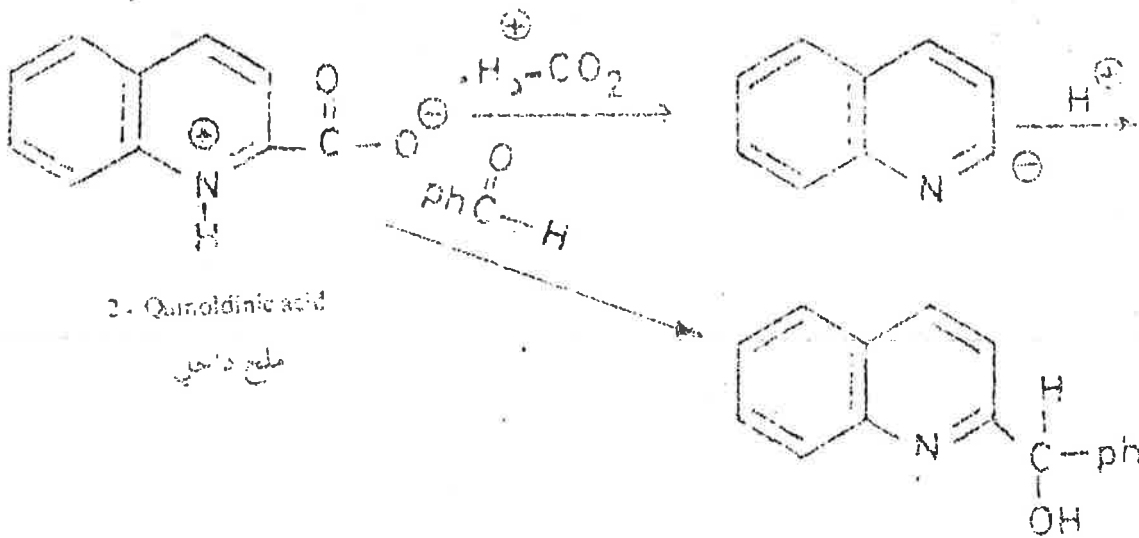


يمكن تحضيره - و 4 - كوينالدينهايد بأكسدة الميثيل كوينولين المقابل بأوكسيد
 السليسيوم . هذه الالديهيدرات خواص كيميائية مشابهة لخواص الالديهيدات
 غير الأروماتية . ففي تفاعل النيتروين يتكاثف الكوينولين 2 - الدهيد بوجود (KCN)
 ليُعطي 2 - كوينالدين (2 - quinaldoin)



2 - Quinaldoin

حسروامض الكوينولين الكاربوكسيلية : تلفظ خواص الكوينولين
 الكاربوكسيلية ثاني أكسيد الكاربون بسهولة . وفي حالة الحوامض متعددة
 الكاربوكسيل يحدث هذا في المرقعين 2 و 4 - بالانفصالية . ويعتقد ان التجزؤ
 الحاراري لحامض الكوينولين 2 - كاربوكسيل يتضمن الملمح الداخلي وليس
 الحامض نفسه ويجري عن طريق تكوين الأنيون ونقد امكن البرهنة على وجود هذا
 الناتج الوسطي باجراء التجزؤ الحاراري بوجود البنزالديهيد حيث يحصل ناتج
 التكاثف المقابل .



2 - Quinoldinic acid

ملح داخلي

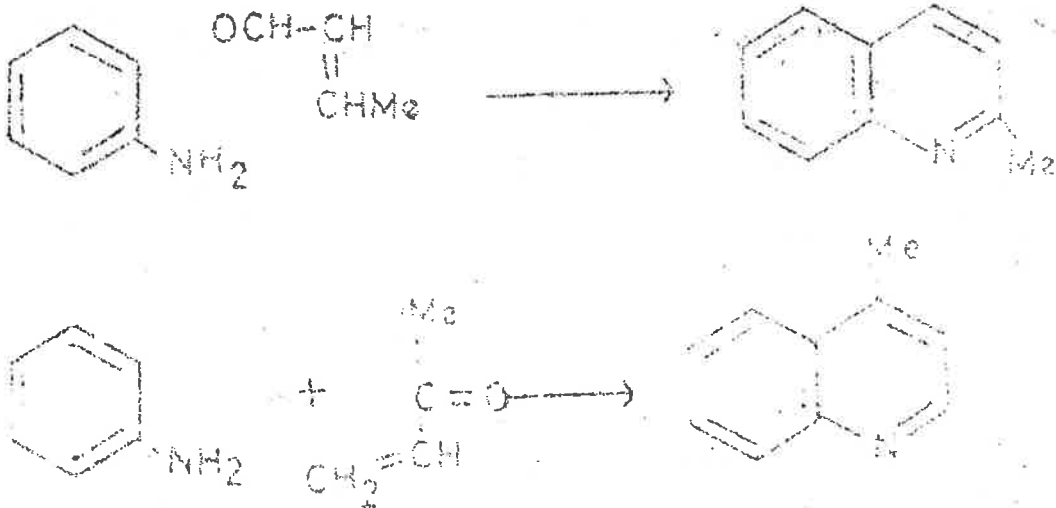
طرق تحضير الكوينولين

1- طريقة سكراوب (Skraup) - أكثر طرق تحضير الكوينولين استعمالاً ويمكن استعمالها لتحضير الكثير من مشتقات الكوينولين على شرط أن لا يغير طبيعة المتفاعلات المعروضة تحت شروط التفاعل. يحضر الكوينولين نفسه بتسخين الأنيولين والكليرول وحامض الكبريتيك بوجود عامل مؤكسد مثل النترو بنزين أو كلوريد الحديدك أو كلوريد الفوسفيريك أو الأوكسجين أو خامس أو أكسيد النيتروجين. تكون المراحل الأولى للتفاعل شديدة ويمكن تلطيفه بوجود بعض كبريتات الحديدوز كما يتحسن إنتاج الكوينولين بإضافة حامض السورينك. ويتحول الكليرول أولاً إلى الأكرولاين الذي يتفاعل مع الأنيولين ليهبط الألددهايد المعروض في موقع البنا.

نقد اقتراح تكوين قاعدة شيف ولكنها من غير المحتمل أن تكون ثابتة بوجود الحامض القوي. ثم تعذبت السلاق حلتس إلى ثلاثي هيدروكربونيل تعقبه أكسدة. لأنه فندت كثير من الدراسات لتحضير الكوينولين مباشرة من الأكرولاين ولكن نتائجها غير بحسب بالنسبة لما يحصل بطريقة سكراوب عند امرار حمض الأكرولاين في مزيج الأنيولين وحامض الكبريتيك بعامل مؤكسد. يظهر أن الأكرولاين يستمر تحت الظروف الأساسية قبل أن يتفاعل مع الأنيولين.



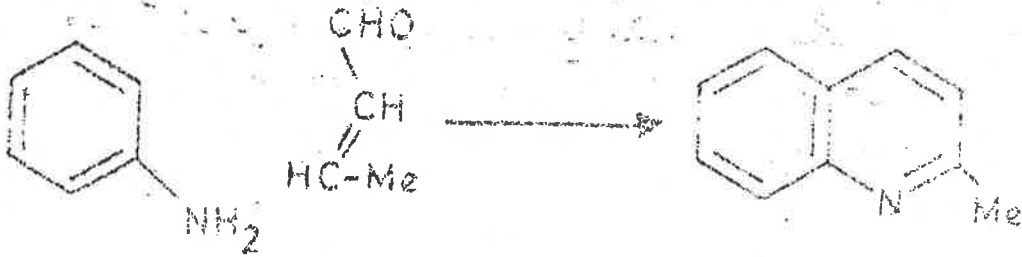
وتتضمن ميكانيكية التفاعل في تكوين كل من 2 و 4 - ميثيل كوينولين عند استعمال النيكوتينون أو الأكارولاين بالكمز وتونالد مهايذ أو ميثيل فانييل كيتون على التوالي . إذا اتحدت مجموعة الكاربونيل مع الأنيلين لتعطي قاعدة شيف وعانت هذه الغلظاً على حلقة البيريزين فإن مواقع مجاميع الميثيل تنعكس :



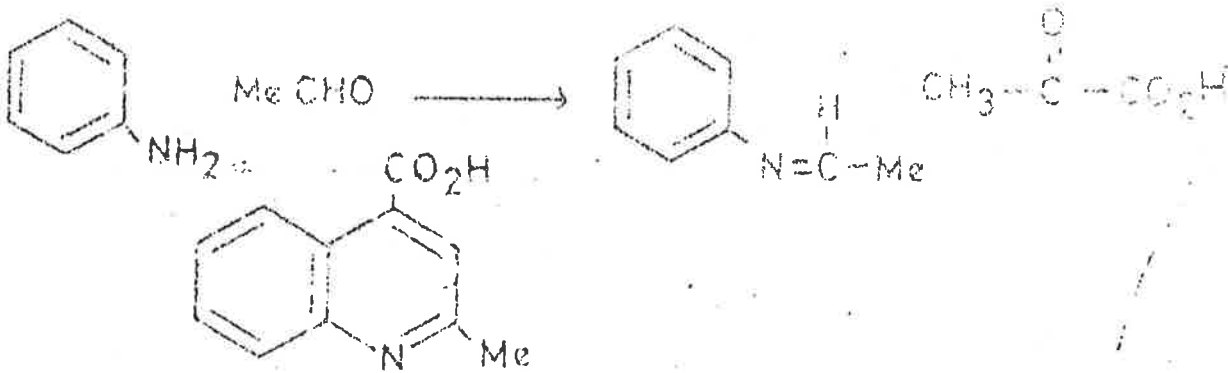
رؤى خمسة عشر من الأنيولين المعوضة في الموقع 1 - بحسب الأختلاف بطريقتين . فإذا كانت المجموعة المعوضة في الموقع 3 - في الأنيولين مجموعة مزيدة لتعدالة مثل مجموعة (OH) - ، (CH₃O) - ، (H) - يحصل الكوينولين المعوض في الموقع 2 - فقط وإذا كانت المجموعة المعوضة في الموقع 3 - بروم أو كلور أو نايتريل فحين يحصل النسبة الأجزائية مع سيادة الكوينولين المعوض في الموقع 2 - ولكن في حالة 3 - نتر و أمين أو حامض ميثا - أمينو بنزويك يحصل الأيزومران 5 - ، 7 - بنسبة 1 : 1 . وعند وجود مجاميع حساسة لتحمواص يمكن أن يندخل التفاعل تحت الشروط الاعتيادية ولكنه يتجح عند استعمال كميات قسيرة من الوقت (50 ثانية مثلاً) . يمكن الحصول على 6 - نيلوكسبي أو 8 - نيو كوينولين باستعمال حامض نوكسيد الزرنيخ كعامل مؤكسد .

2 - طريقة دوبر (Dobner) . قوية جداً من طريقة سكروب وتتضمن تسخين الأيون الأروماتي مع الألديهيد بوجود حامض الهاليدروكلوريك ولا

حاجة لبعض المواد كالمسحوق . ومن المحتمل في حالة استعمال الانيلين والاسيتالدهيد أن يتكاثف الاسيتالدهيد الى الكروتونالدهيد بعقبه تفاعله مع الانيلين .



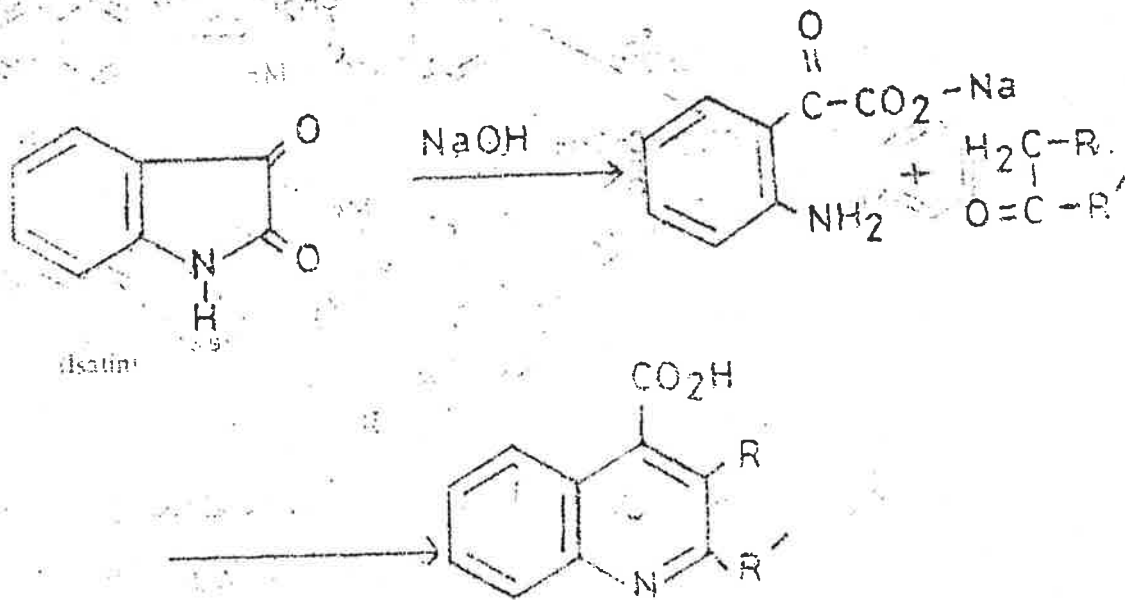
تكون الأريل أمين و الأستالدهيد يتفاعلان في هذا التفاعل .
 يفر من هذا التفاعل من الانيلين يتحد مع الأستالدهيد والكروتونالدهيد لتكوين قواعد شيفر وتتصلب هذه على سطح الطين وجين من ثنائي هيدروكوبينولين المتكون اولا وتحويله الى الكوبينولين . ان استبدال الاسيتالدهيد بالاسيتون يعطي ثنائي هيدروكوبينولين بينما يعمل مزيج من الاسيتالدهيد والكيتون كطريقة مقيدة لتحصير مشتقات الكوبينولين التي لها التركيب التالي :



وبمستحقين الانيلين والاسيتالدهيد وحامض البيروفيك في حامض الخليك يحصل الكوبينولين أيضاً ربما عن طريق قاعدة شيفر . متزوج هذه الطريقة رديء ولكن يمكن استعمالها لتشخيص الالديهيدات الالفاتية .

طريقة فريد لاندر (Friedländer) لتحصير الكوبينولين من 2-امينو

بنزالدهيدات ذات قيمة قليلة بسبب عدم توفر هذا الصنف من الالدهيدات ولكن استعمال الايزاتين من قبل (Pfitzinger) طريقة ذات تنوع وقيمة كبيرة .

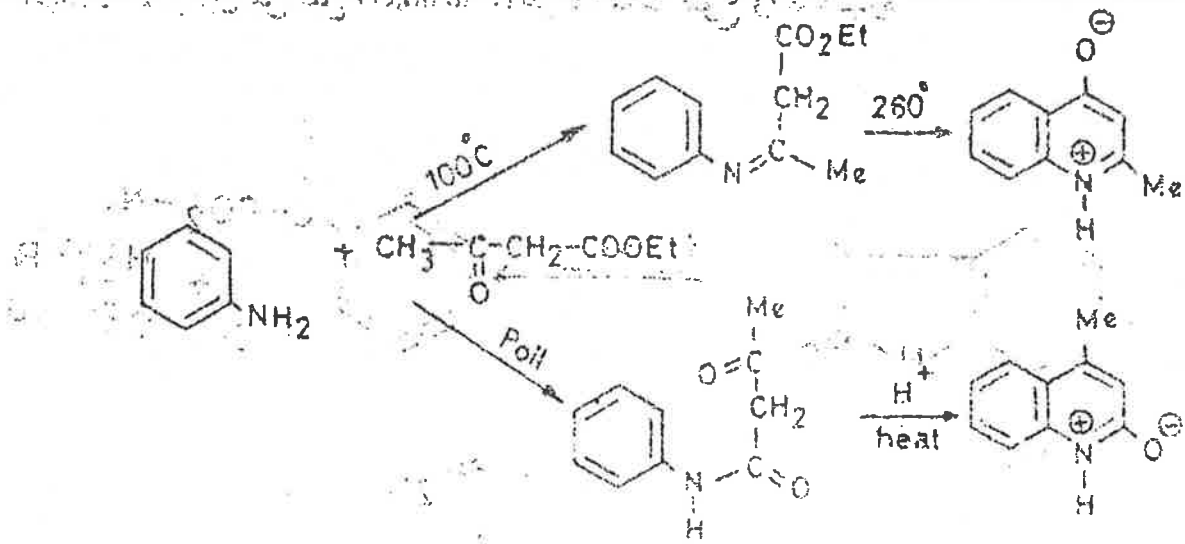


يدخل كثير من مشتقات الايزاتين ومركبات الكاربونيل هذا التفاعل ويمكن لحوامض الكوينولين - 4 - كاربوكسيل ان تلتقط (CO_2) بسهولة متحولة الى مشتقات الكوينولين المتماثلة ولكن يحصل هناك ارباك اذا احتوت R و R' بمجموع مثلين فعالة او بمجموع كاربونيل .

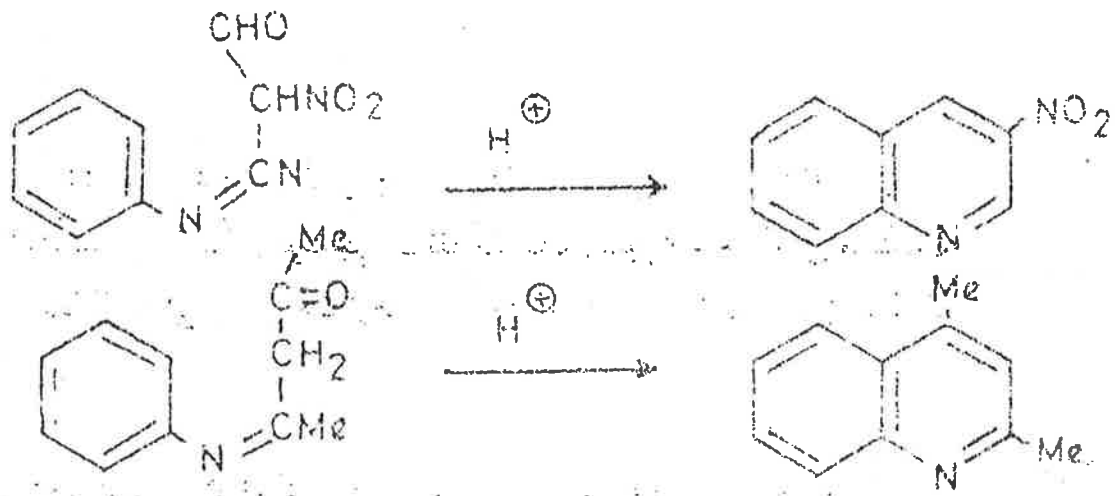
4 - تتحد اثيل استيواسينات مع الانيلين بطريقتين ويمكن تحويل النواتج الى مشتقات كوينولين مختلفة . فاذا حدث التفاعل في درجة حرارة الغرفة او في 100 م^ق تقريباً حصل الانيل وينتقل هذا الى الكوينولين عند تقطيره في مذيب خامل ساخن افضلها فريج الدايفتيل - دايفنيل ايتير . وعند غلي استر الاستيواسينات مع الانيلين يتكون الانيليد وينتقل بحامض الكبريتيك المركز (طريقة كنور) او بحامض الفسفوريك الى الكوينولين .

الكربونيل الكواينولين

مركبات الكواينولين (Quinoline) مشتقة من

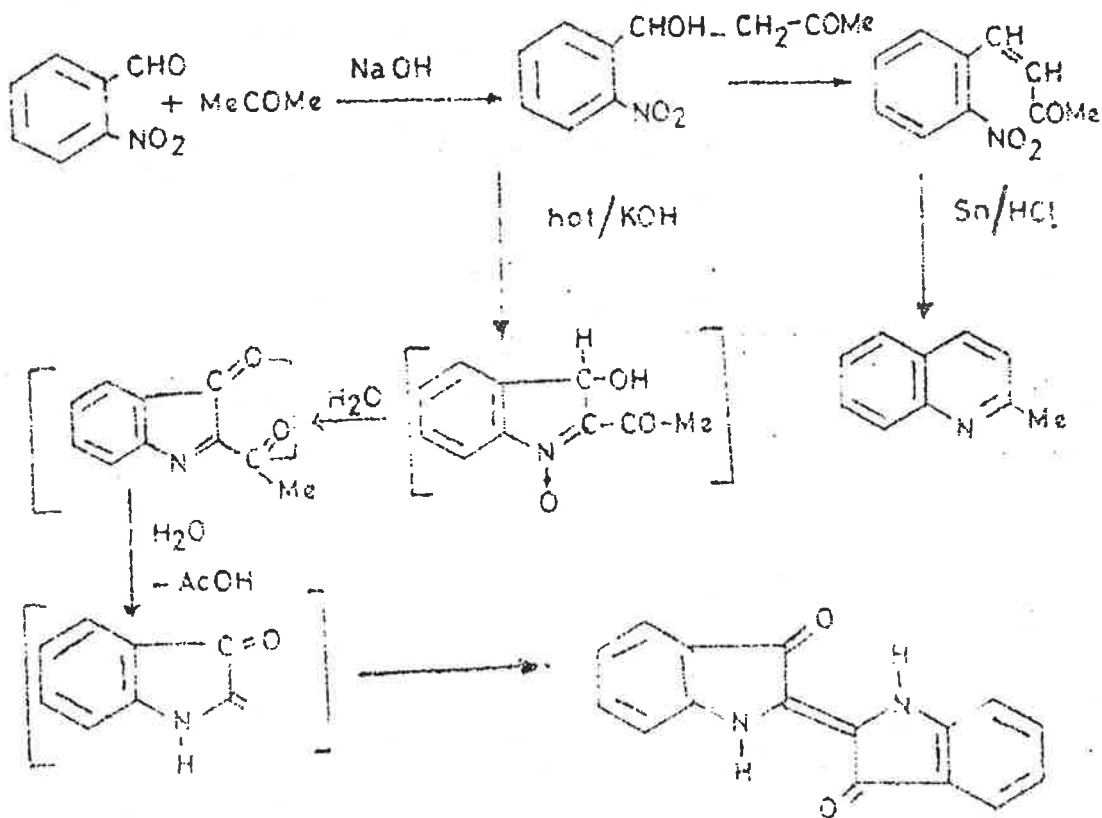


ويمكن استعمال مركبات 3.1 - ثنائي الكربونيل في هذا التفاعل للحصول على مشتقات الكواينولين .



5 - يمكن الحصول على عدد كبير من مركبات الكواينولين بفعل الانيلين المناسب الحاصل غالباً من مركب النترو المقابل . لقد حضر 2 - كواينولين بهذه الطريقة سنة 1852 فان المركب الناتج من 2 - نترو بنزالدهايد والاسيتون يتغلق تحت فعل الحامض والعامل المختزل . فيوجد القاعدة الساخنة يتفاعل 2 - نترو

بنزالديهيد والاسيتون ليعطي الانديكو (Indigo) ويمكن استعمال هذا التفاعل
 ككشف عن 2- نيترو بنزالديهيد .



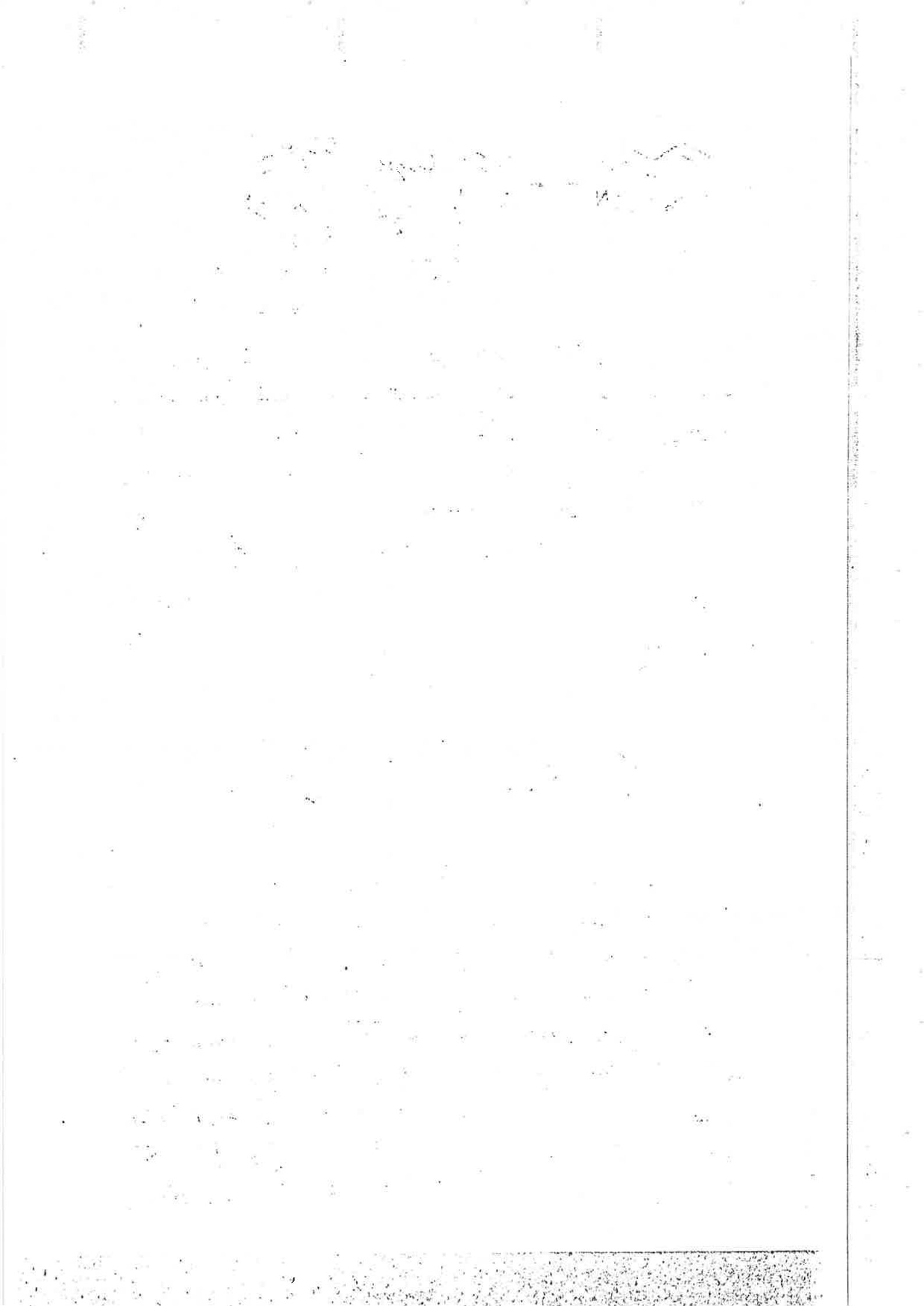
Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header.

Handwritten text below the title, possibly a subtitle or introductory line.

Main body of handwritten text, consisting of several lines of cursive script.

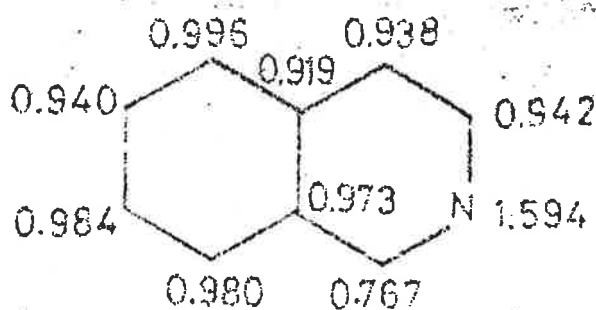
Lower section of handwritten text, continuing the main body of the document.

Final line of handwritten text at the bottom of the page.



الى هجين الرزونانس مثل التركيب (V) الذي يجب ان تكتب فيه الحلقة بشكل اورثوكوينويد

هذا لا يدخل لأول نظرة في صورة الكثافات الالكترونية المحسوبة بطريقة الأوربتال الجزيئي ولكن يجب ان نلاحظ ان هذه الكثافات لا تحمل بالضرورة علاقة مباشرة بطاقات الحالات الانتقالية التي تتضمنها تفاعلات التغير:

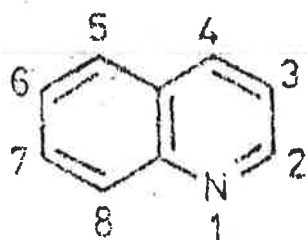


الكثافات الالكترونية (باي) في الأيزوكوينولين

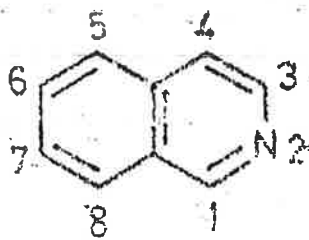
خواصه الكيميائية : الأيزوكوينولين يشبه الكوينولين في كثير من

النواحي .

تأثير النايتروجين ينحصر في حلقة الخاصة وتنوعه بالشابه مع البيريدين ان يكون الموقعان 1 و 3 - موجبين ومعرضين الى هجوم الكواشف الباحثة عن النواة . وهذا هو الحال الا ان الموقع 1 - أكثر فعالية من الموقع 3 - لأسباب سبق شرحها . فالنفاعلات الحادثة في الموقع 1 - او للمجموع في هذا الموقع مشابهة لتلك الحادثة في الموقع 2 - من سلسلة الكوينولين :



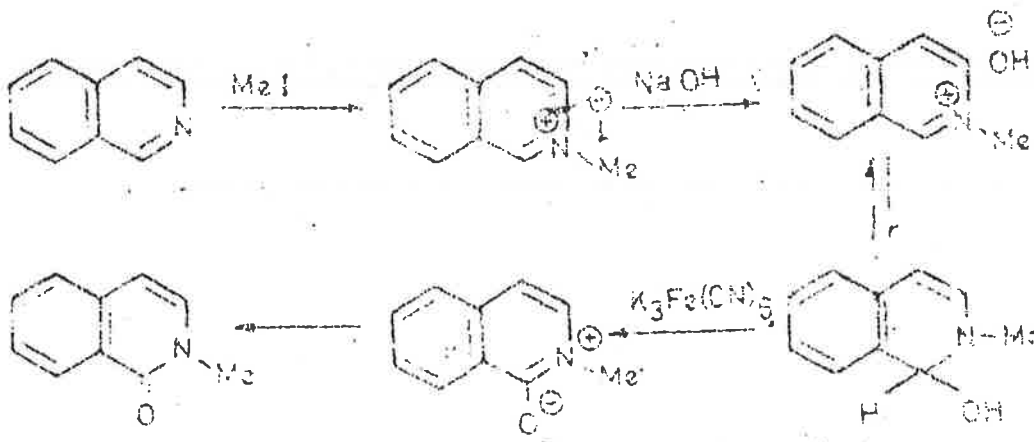
Quinoline



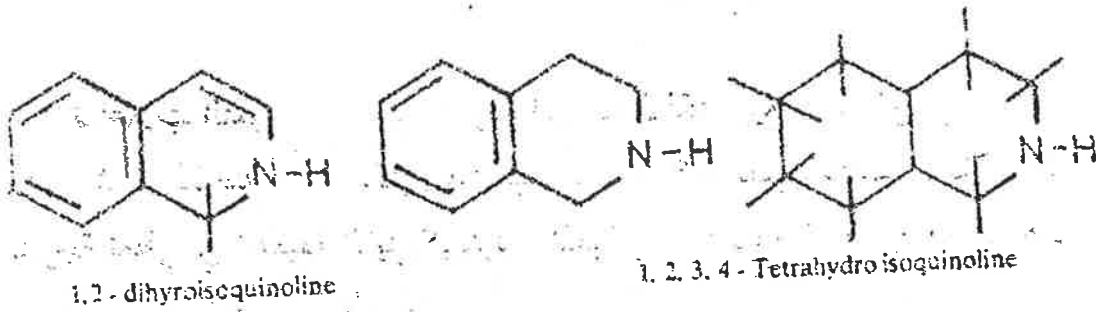
Isoquinoline

١ - تفاعلات الاضافة وانفتاح الحلقة :

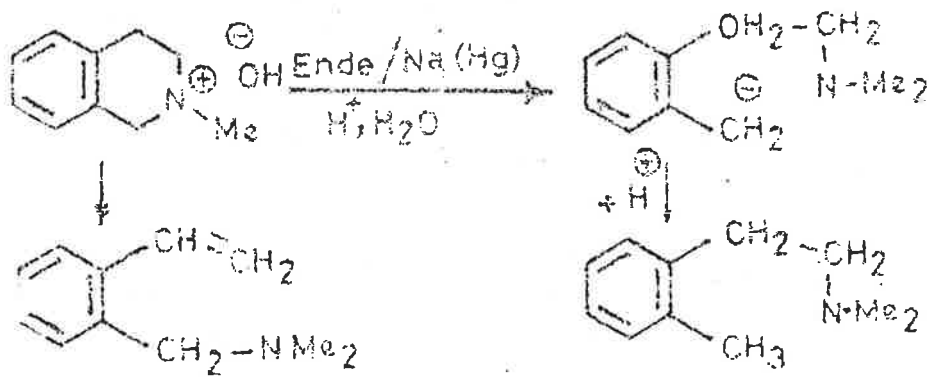
الايروكوينولين ($Pka = 5.14$) قاعدة أقوى من الكوينولين فهو يعطي N-
 اوكسيد ويتفاعل مع عوامل الألكلة على ذرة النيتروجين ليعطي الأملاح الرباعية .
 واييدوركسيد المقابل يكون في حالة توازن مع شبه القاعدة (1,2-dihydro - 1-
 hydroxy - 2-methyl-isoquinoline) ، ويتأكسد الى الايروكوينولين . يدخل
 الايروكوينولين تفاعل رايزرت (Reisert) معطياً حامض الايروكوينولين - 1 -
 كاربوكسيل ويتفاعل مع كواشف كرينيارد والكيل ليثيوم ليعطي 2.1 - ثنائي هايدرو
 ايروكوينولين المعوض في الموقع 1 - الذي يتأكسد بسهولة الى الايروكوينولين .



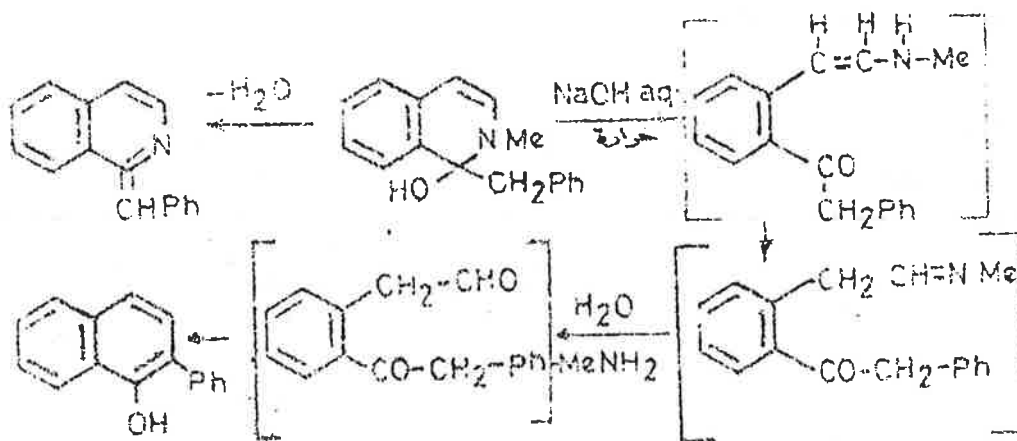
ان اختزال الايروكوينولين بالصوديوم في سائل الامونيا يعطي المشتق ، 2.1 -
 ثنائي هايدرو ايروكوينولين الذي يتبلر الى ثلاثي الجزيئية واختزاله بالتصدير
 وحامض الهايدروكلوريك او زيادة اختزاله بالصوديوم في سائل الامونيا يعطي
 4.3.2.1 - رباعي هايدرو ايروكوينولين الذي له خواص الأمين الثانوي واختزاله
 بازيدروجين فوق البلاتين بوجود حامض يعطي المشتق التام الاختزال وهو مزيج
 من سيز - وترايس - ثنائي هايدرو ايروكوينولين .



ومعاملة مشتق رباعي الهيدروجين بزيادة من يوديد الميثيل ثم بقاعدة يحصل هيدروكسيد الـ 4,3,2,1- رباعي هيدرو وايزوكويتولينوم الذي تفتح حلقاته بين الموقعين 3,2 عند خفضه بطريقة هوفمان بينما ينشق في موقع آخر تحت ظروف (Ende) ليعطي المركب الآخر :

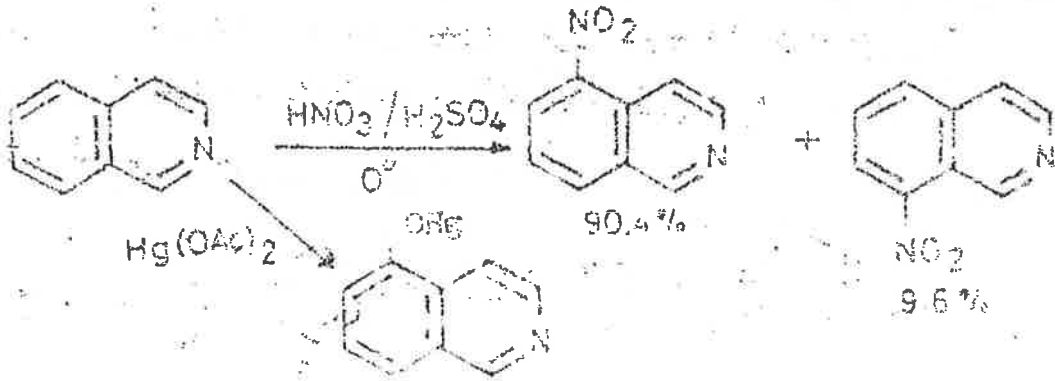


وكن تحويل عدد من مشتقات الايزوكويتولين الى مشتقات النفتالين بفتح وغلق الحلقة . فعند تسخين يوديد الـ (1-Benzyl - 2-methyl isoquinolinium) مع قاعدة يعطي شبه القاعدة التي بإمكانها ان تفقد الماء لتعطي قاعدة المثلين ولكن عند تسخينها مع محلول هيدروكسيد الصوديوم تلتفظ الميثيل امين معطية (1-Hydroxy - 2-phenylnaphthalene)

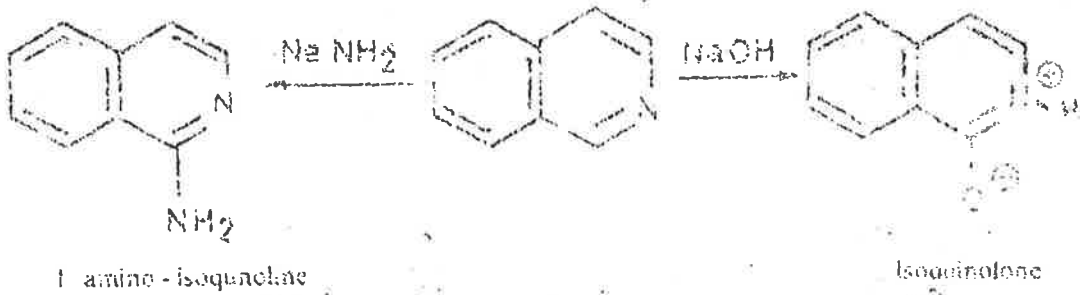


1-Hydroxy - 2-Phenylnaphthalene

تفاعلات التعويض : تلال بصورة الكثافة الالكترونية للايزوكوينولين على
 ان الكواشف الباعثة عن الالكترونات تتهاجم الموقع 5 - بصورة دائمة فالسلفنة
 والنترجة تعطي في الحقيقة الايزوكوينولين المعوض في 5 - مع قليل من المشتق 8 -
 نثرو ايزوكوينولين في حالة النترجة :



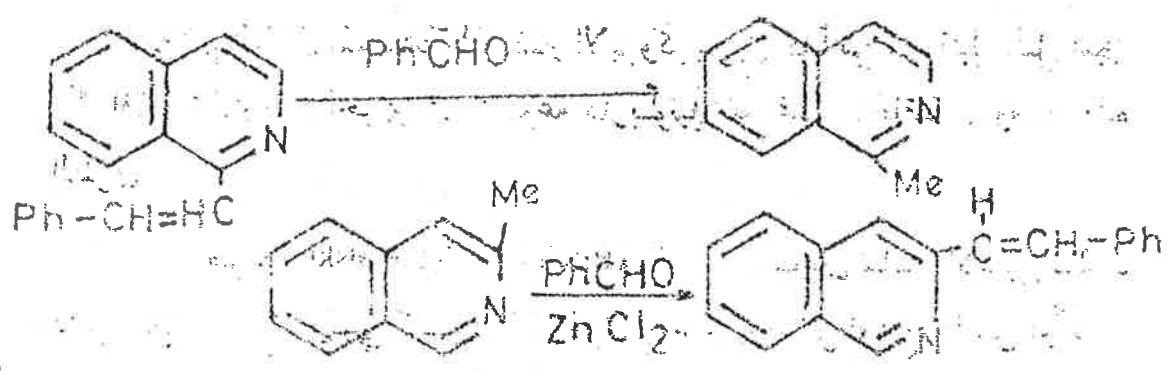
أما المركزة والمهجنة بالبروم فنشذ عن هذا الطريق حيث يحدث التعويض في
 الموقع 4 - كما ان اهلجنة بالبروم في 4 - تعطي المشتق 1 - برومو ايزوكوينولين .
 أما الكواشف الباعثة عن ثنواة فتهاجم الموقع 1 - من حلقة البيريدين فتنتسج
 وصورة الكثافة الالكترونية لسجزيته .



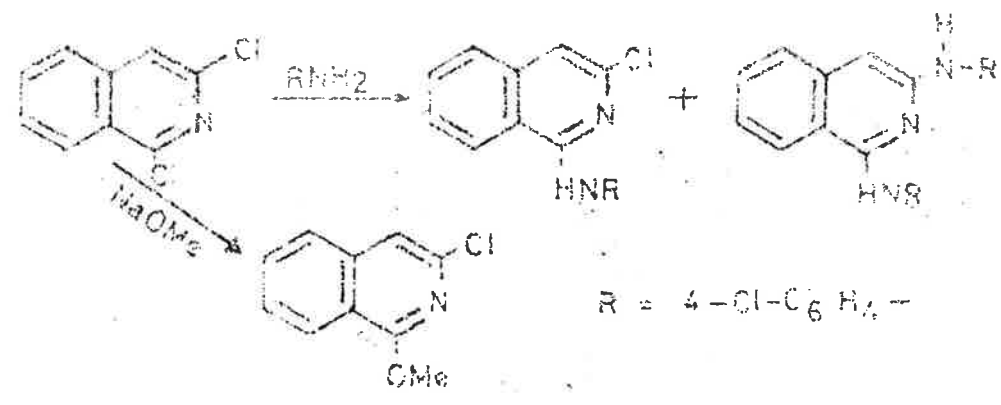
مشتقات الايزوكوينولين :

ان المجموع المعوض في الموقع 1 - اكثر فعالية من المجموع المعوض في الموقع
 3 - فبمما تكاثف 1 - مثيل ايزوكوينولين مع البيرالديهايد بسهولة يحتاج الى استعمال
 كلوريد الحارصين في حالة تكاثف 3 - مثيل ايزوكوينولين .

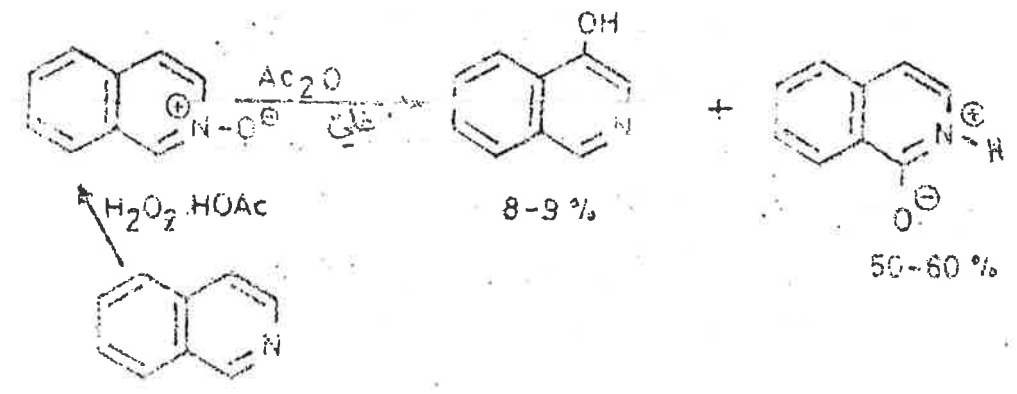
تفاعلات الأيزوكوينولين



كما ان ميتوكسيد الصوديوم يتفاعل مع 3.1 ثنائي كلورو ايزوكوينولين مزيجاً الكلور من الموقع 1 - مما يدل على ان هذا الكلور اكثر فعالية من الكلور في الموقع 3.



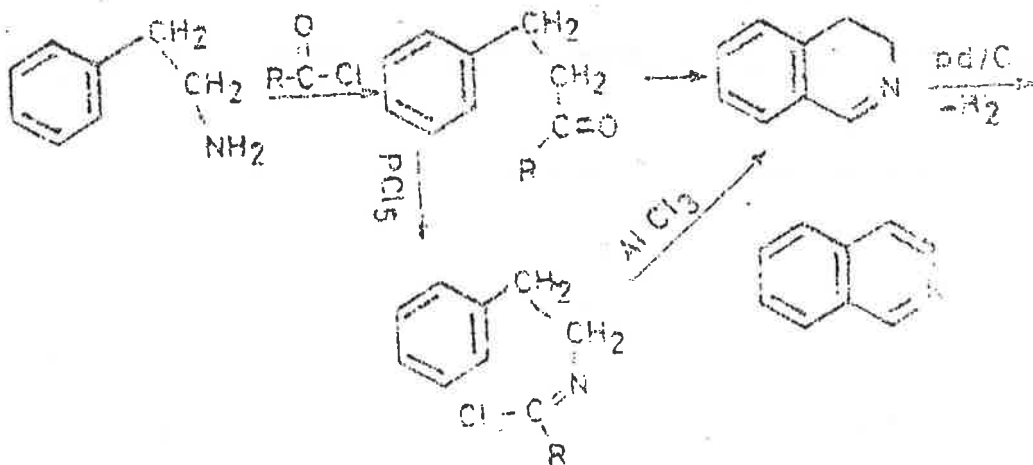
يحضر الأيزوكوينولين 2 .. اوكسيد بتفاعل الأيزوكوينولين مع فوق اوكسيد الهيدروجين في حامض الخليك وعند معالته مع انهدريد الخليك يتسبب ايزوكوينولين وبعض 4 - هيدروكسي ايزوكوينولين دون حصول 3 - هيدروكسي ايزوكوينولين.



طرق تحضير الايزوكوينولين

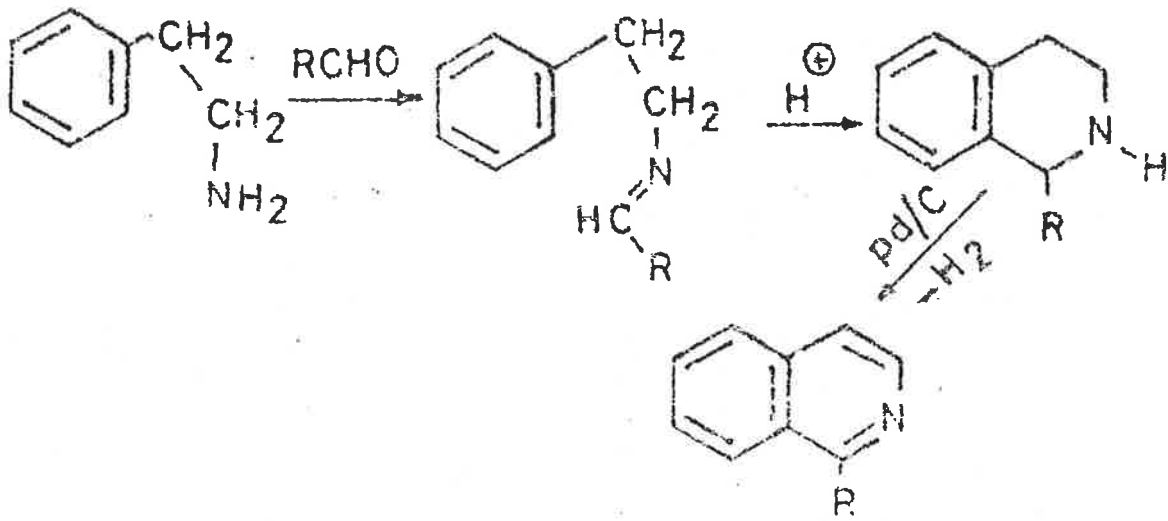
معظم الطرق المستعملة لتحضير الايزوكوينولين تبدأ من 2 - فنييل امين
واضافة ذرة كاربون أخرى من مجموعة كاربونيل ثم غلق الحلقة . ومن هذه
الطرق :

1 - طريقة (Bischler - Napieralski) تتضمن تسخين مشتق الاسيل لـ 2 -
فنييل امين مع اوكسي كلوريد الفسفور في مذيب خامل او مع خامس اوكسيد
الفسفور في البيريدين . ويمكن تحويل مشتق الثنائي هيدرو - ايزوكوينولين المتكون
اولاً الى الايزوكوينولين بسحب الهيدروجين فوق البلاتينوم او فوق الفحم او
بالاكسدة .

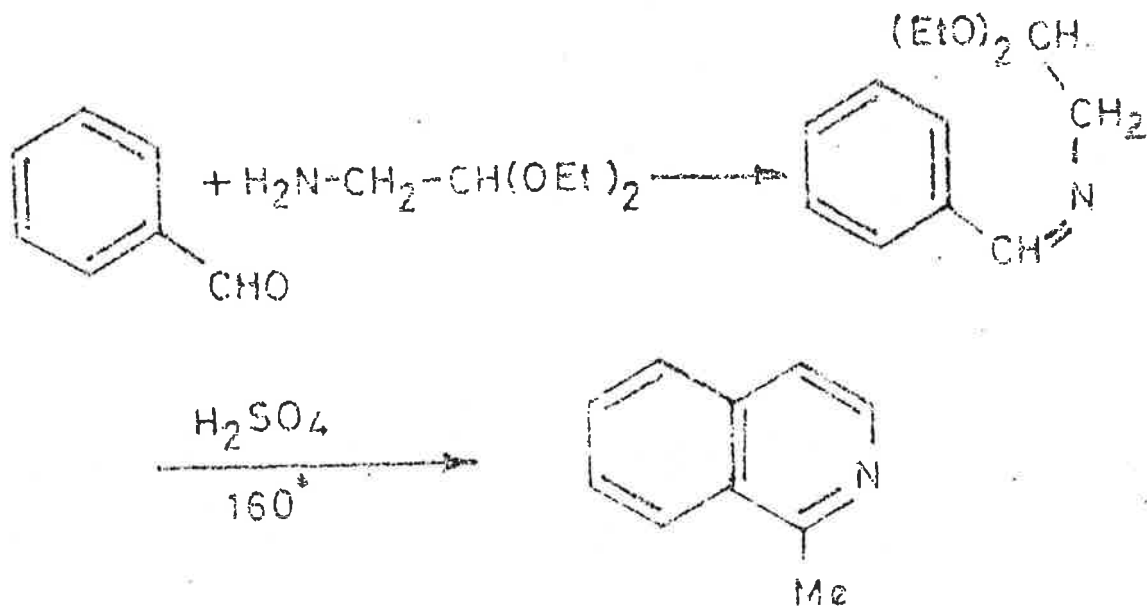


وكتصوير لهذه الطريقة هو تحويل مشتقات الاسيل الامينوهاليدات
(Iminohalides) التي يمكن غلقها بواسطة كلوريد الالمنيوم .

1 - غلق قواعد شيف الحاصلة من تفاعل الالديهيد مع 2 - فنييل امين
بواسطة حامض الهايدروكلوريك الى مشتقات 1, 2, 3, 4 - رباعي هيدرو
ايزوكوينولين وسحب الهيدروجين من الاخرة الى الايزوكوينولين .

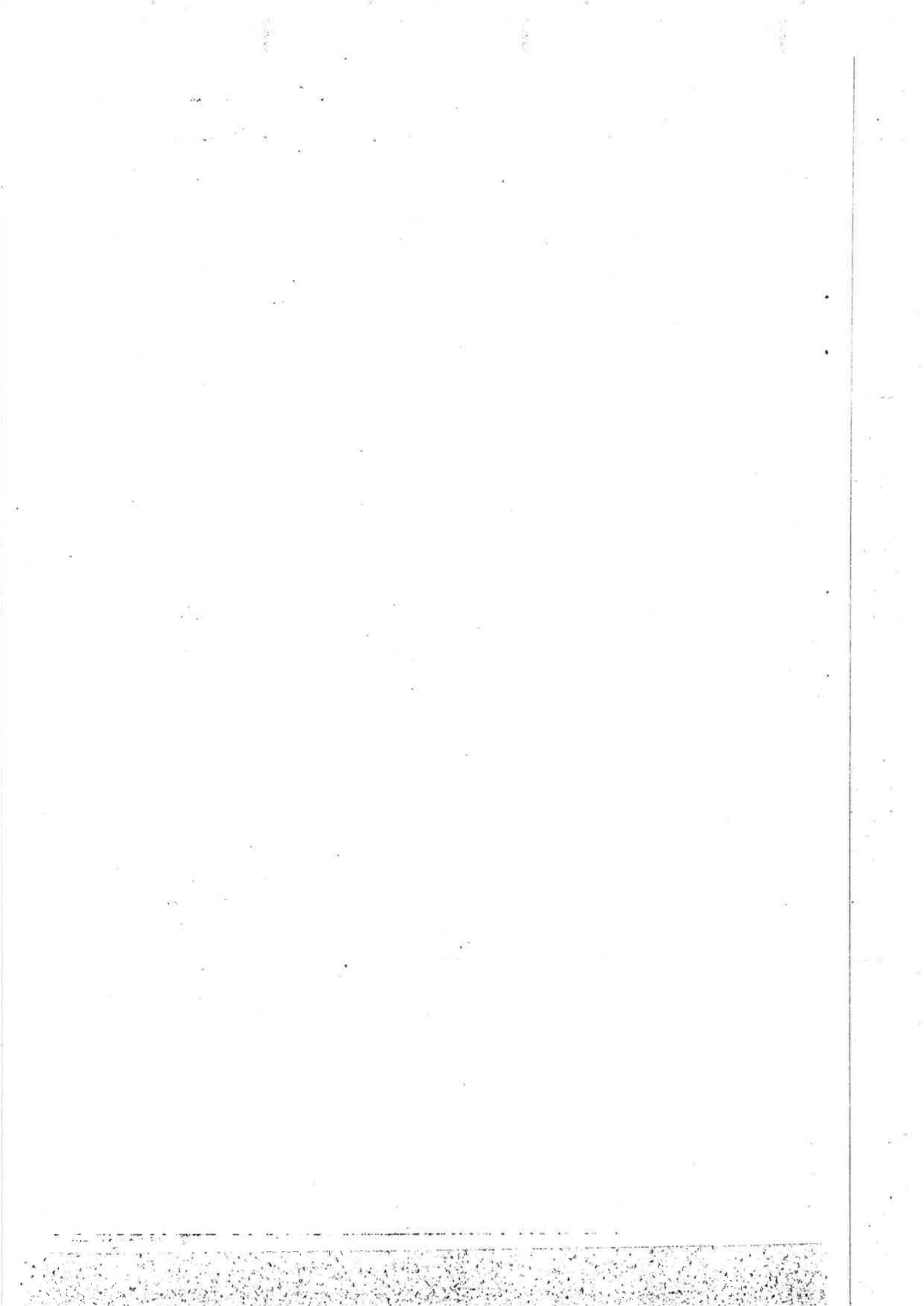


3 - باستعمال اللدهايد اروماتي مع امينو اسيتال ثم غلق الحلقة كما يلي :

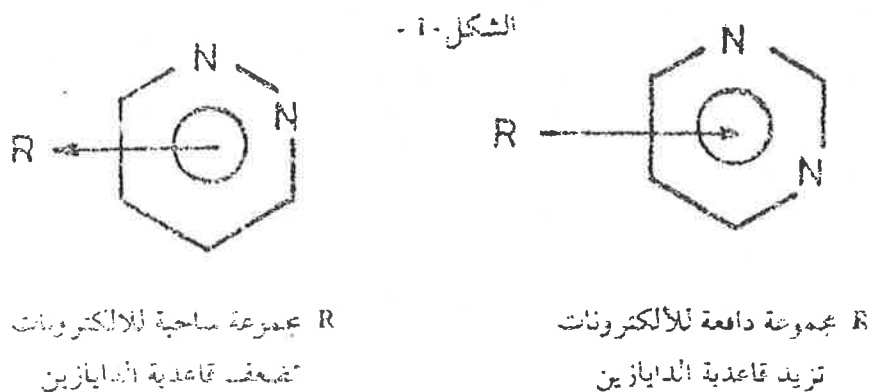


تمارين

- 1 - ما هي الخطوات اللازمة لتحضير المركبات التالية :
(أ) 6 - نايتر وكوينولين (ب) 7 - مثيل كوينولين (ج) 4.3.2 - ثالث مثيل كوينولين (د) 1 - مثيل ايزو كوينولين
- 2 - بين كيفية معرفة تركيب (أ) الكوينولين (ب) الايزو كوينولين .
- 3 - وضع طريقة ومنتسوج خفض هوفمان لـ (أ) الكوينولين (ب) الايزو كوينولين
- 4 - وضع الخطوات اللازمة لتحضير المركبات التالية من الكوينولين والاييزو كوينولين .
(أ) 2 - كلوروكوينولين (ب) 1 - مثيل - 2 - كوينولين (ج) 1 - هايديروكسي - 2 - مثيل نفثالين (د) الايزو كوينولين .

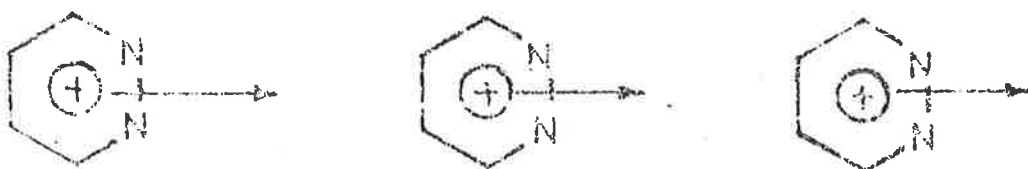


المجموعة المعوضة على الحلقة ، فالمجاميع الدافعة للإلكترونات تزيد قاعدية
 الدايازين بينما تضعفها المجموعة الساحبة للإلكترونات كما يظهر في التراكيب
 التالية :

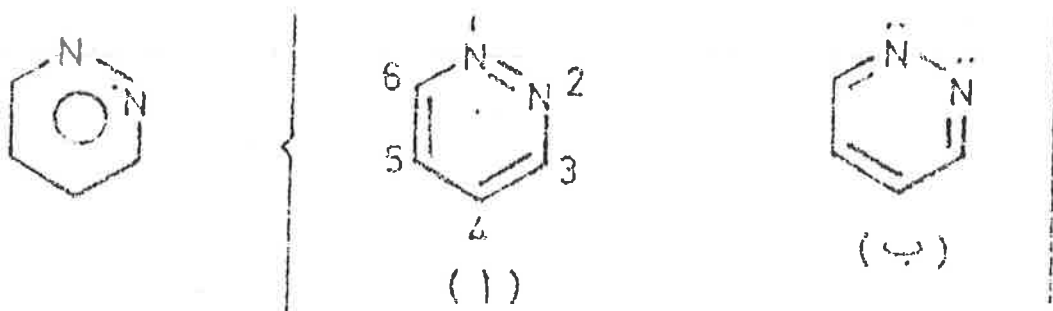


البيرازين Pyrazine

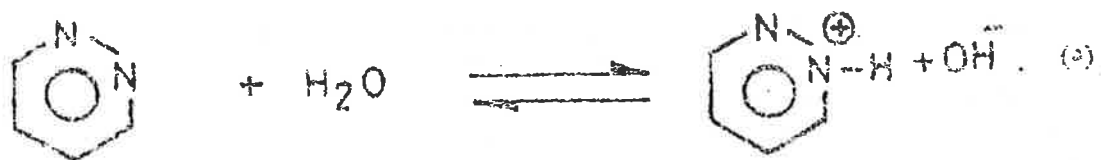
سائل عديم اللون يتمسج مع الماء ووسع البيرازين ولا يذوب في
 السيكلوهكسان . نل درجة غليانه العاليه نسبياً (180 م°) وعزمه القطبي (4D) على
 تكتل جزيئاته القطبية في الحاله السائله كما يبين ادناه :



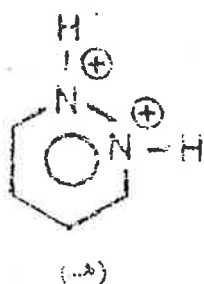
وهو مركب اروماتي ولذلك يعتبر هجيناً رزونانياً يهب اليه التركيبان - غير
 المتكافئين أ ، ب بالاضافه الى تراكيب واهبه صغيرى تحمل شحنات متضامه يمكن
 كتابتها لهذا المركب .



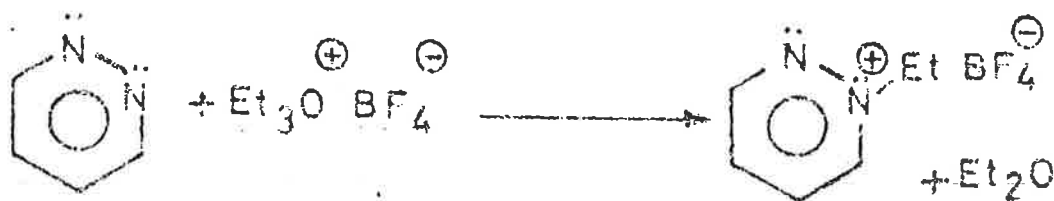
تفاعلاته (I) : البيزازين قاعدة ضعيفة ($Fka = 2.33$) مقارنة بالبيريدين ($Pka = 5.23$) . وهو لذلك يعطي املاحاً بلورية مع الحوامض باكتساب بروتون واحد فقط من الحامض كما في ج ، او عند ذوبانه في الماء كما في د .



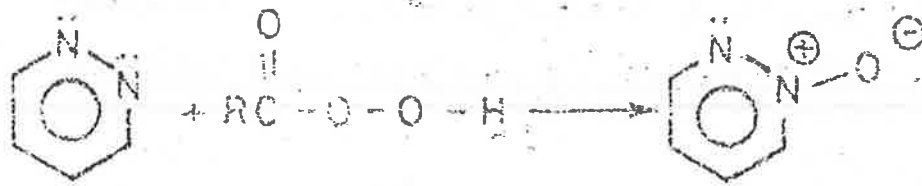
ولا يتكون الايون الثنائي (هـ) في هذه الحالات بسهولة بسبب ظهور شحنتين موجبتين متجاورتين بينهما تنافر كبير مما يرفع طاقة هذا الايون :



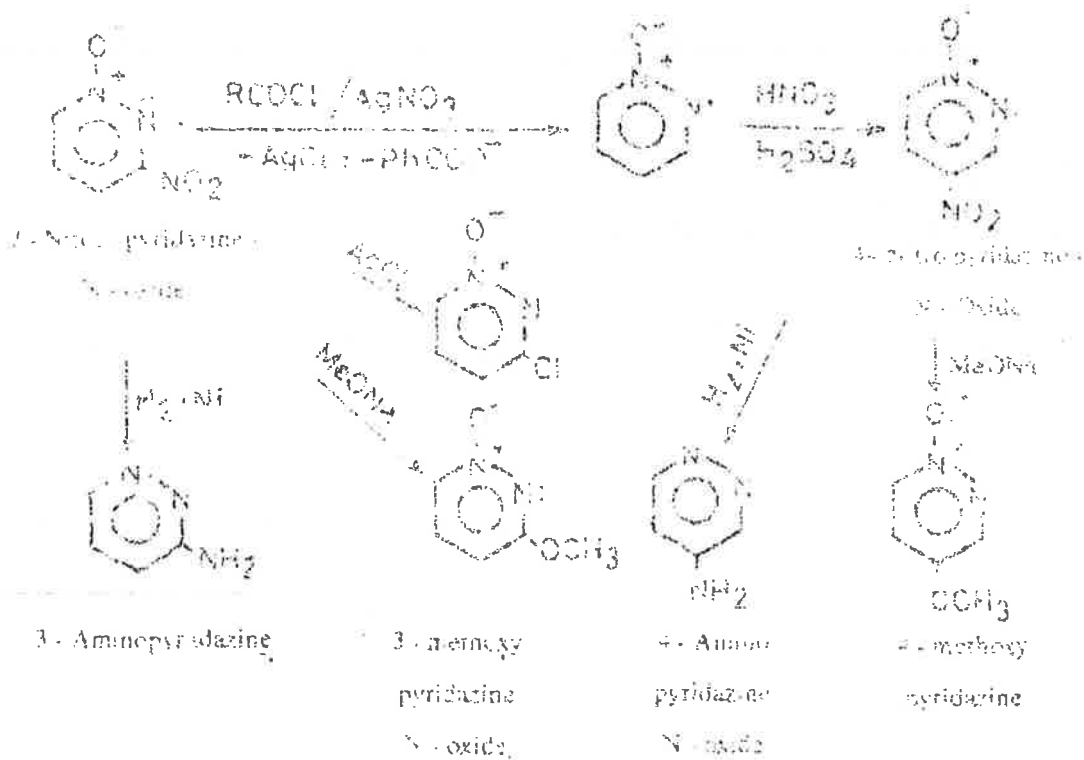
2 - يمكن ادخال مجموعة الكيل واحدة فقط على احدى درتي نيتروجين البيريدازين بواسطة ثالث اثيل اوكسونيوم رابع فلوريد البورون :



ولا يمكن ادخال مجموعة الكيل ثانية لنفس النسب المذكور في الفقرة (I) .
3 - تحويلة الى الاوكسيد : يعتبر البيريدازين اسماً ثلاثياً يمكن اكسدته الى الامين اوكسيد المقابل بالحوامض البراوكسية :

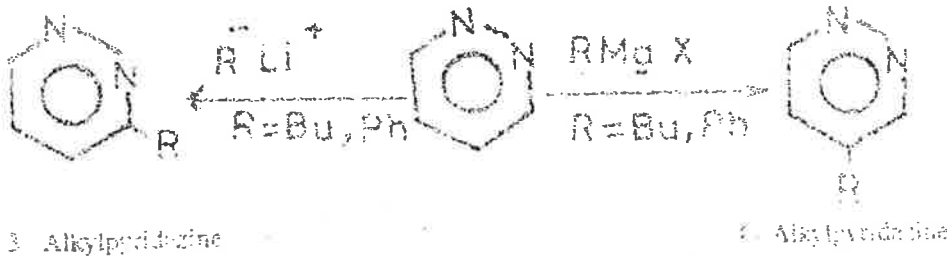


ويحصل الأوكسيد الاحادي . وبالنظر لانخفاض الكثافة الالكترونية في حلقة البيريدازين لا تهاجم الكواشف الباعثة عن الالكترونات دون تعطيم نظام حلقتة . وعلى النقيض فان اوكسيد البيريدازين مادة مهمة لتحضير كثير من المشتقات لان الكواشف الباعثة عن الالكترونات قادرة على مهاجمة حلقتة . والظاهر ان ارتباط ذرة الاوكسجين بذرة نتروجين الحلقة باصرة تساهمية يؤدي الى زيادة الكثافة الالكترونية لذرات الكربون الحلقة مما يسهل هجوم الكواشف الباعثة عن الالكترونات وبالتالي حصول الاستبدال كما نوضح الامثلة التالية :



وواضح ان الاستبدال يحدث في الموقعين 3 و 4 . بالنسبة لمره التتروجين المتاملة للاوكسجين .

4 - تفاعلات الاستبدال الباعثة عن النواة : تحدث هذه التفاعلات نسبياً بسهولة في الموقعين 3 و 4 من حلقة البيريدين . فكاشف كزيتارد يستبدل في الموقع 4 بينما يستبدل بيوتيل ليثيوم في الموقع 3 .



التوتومرية في مشتقات الهيدروكسي البيريدين

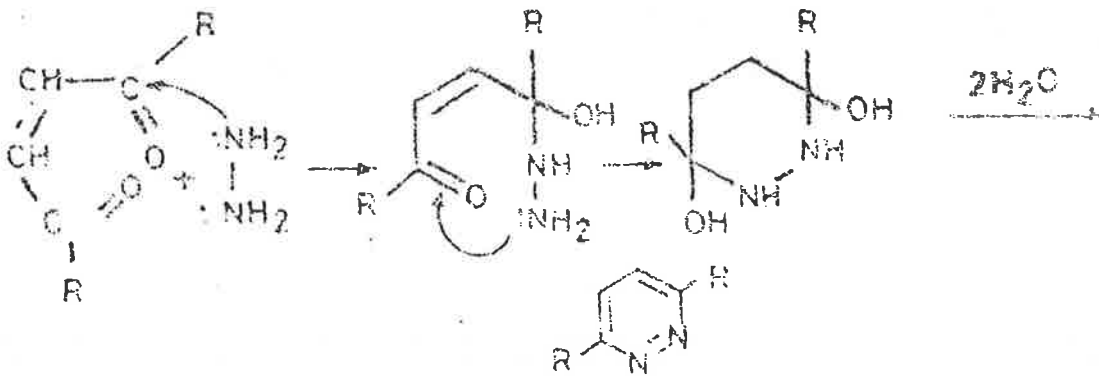
كما هي الحال في مشتقات الهيدروكسي سيورين ، توجد مشتقات هيدروكسي البيريدين في شكل مزيج توازن من الشكل الالينول والكتو . هيدروكسي البيريدين يوجد في شكل الالينول وشكل الكيتو المعروف باسم بيريدينون .



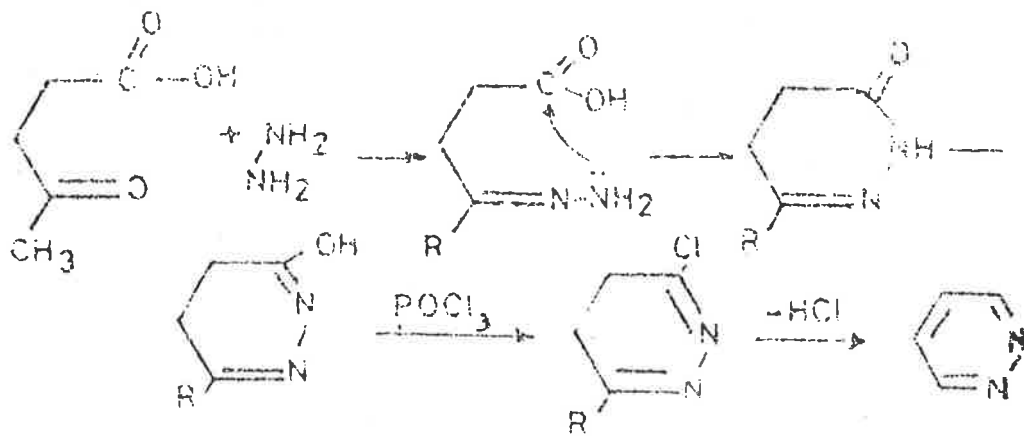
ويستدل على وجود هذه الاشكال التوتومرية من دراسة اطيافها وخواصها الكيميائية مثل Pka .

تحضير البيريدازين

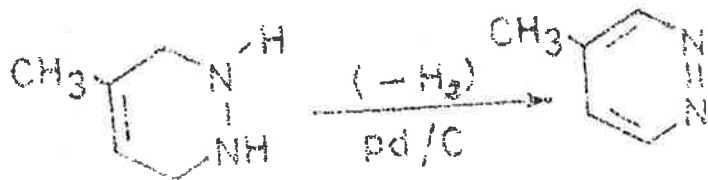
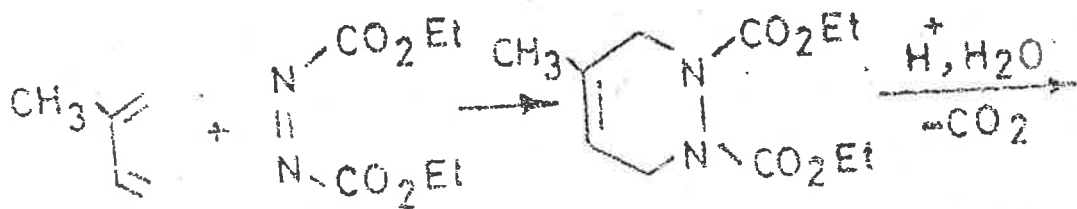
1 - من تفاعل الهيدرازين مع الكيتونات الثنائية غير المشبعة :



2 - من تفاعل الهيدرازين مع احوامض الكيتونية المماثلة :



3 - تفاعل ديلز-ألدر :



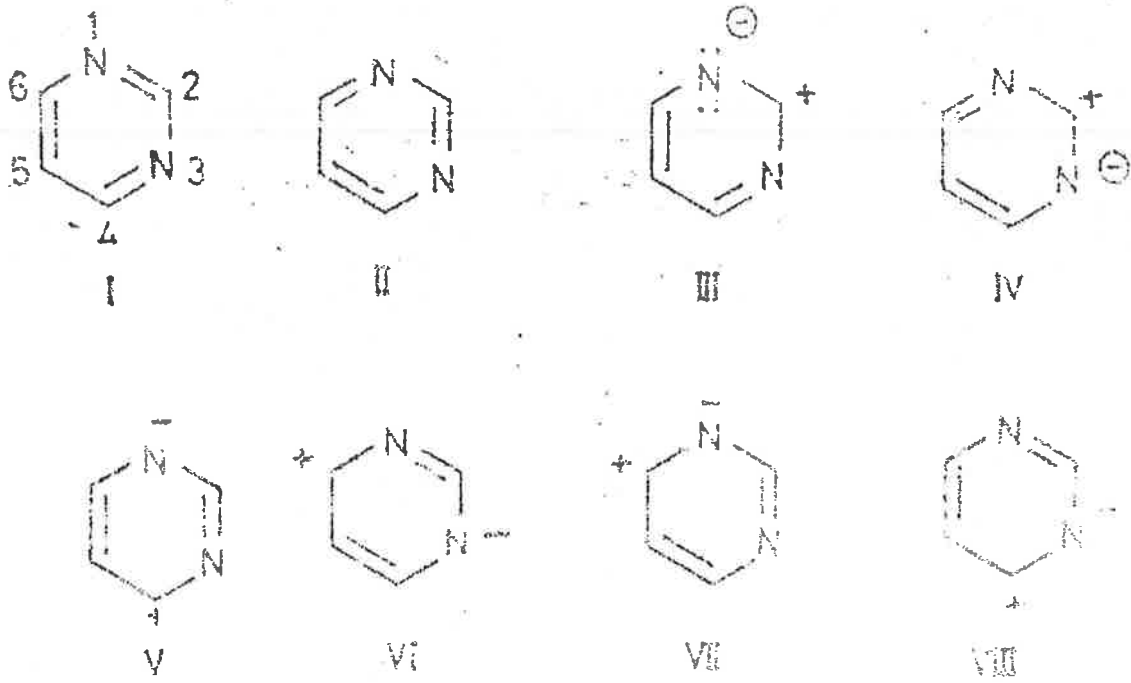
البيريميدين Pyrimidine

مشتقات البيريميدين (ومنها البيرين Purines) واسعة الانتشار في الكائنات الحية وكانت أولى المواد التي درسها الانسان . فبعض المواد المهذبة والسموم والعقاقير المضادة للبكتريا والمسالريا وبتناقضه للمحيم: فيتامين B₁ و B₂ وبعض النيوكلييدات هي مشتقات للبيريدين كلها تدخل حلقة البيريميدين في تركيب عدد من الانزيمات المساعدة .

خواصه الفيزيائية وتركيبه

البيريميدين سائل عديم اللون يشهد في 2.5 م³ ويغلي في 124 م³ وله خواص اروماتية ولكنها اقل مما للبيريدين والبيريدين . فطاقة الرزونانس المحسوبة بطريقة الاوربييتال اجزيئي تدخل من البيرين والبيريدين والبيريميدين هي 36 و 31 و 26 كيلو سعرة/مول على التوالي :

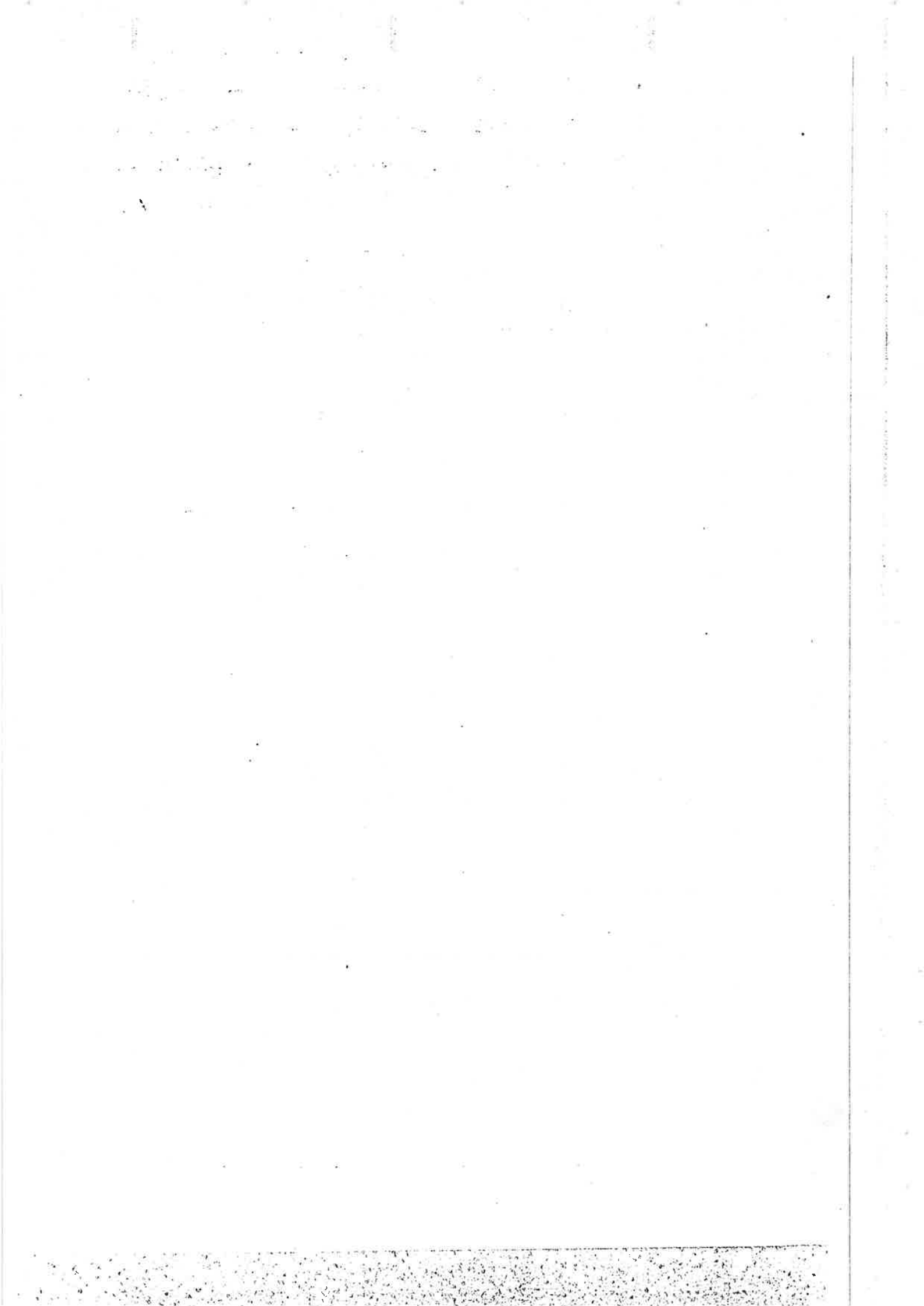
يعتبر البيريميدين هجين رزونانس تهب اليه التراكيب I و II غير المشحونة ، والتراكيب III - VIII المشحونة :



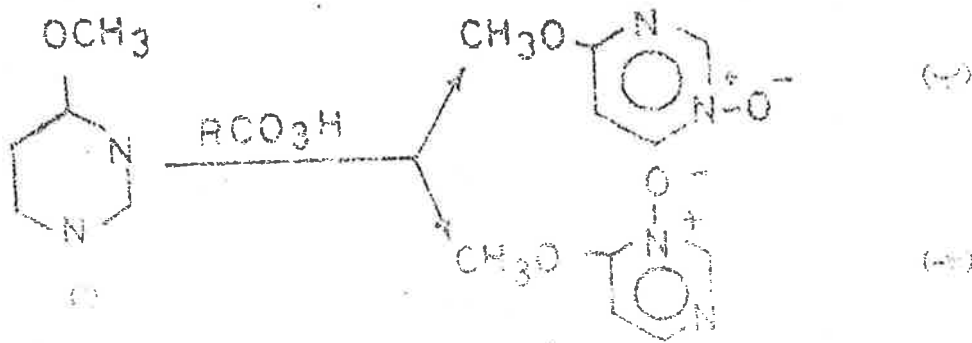
خواصه الكيميائية

البيريدين (PKa = 1.2) قاعدة اضعف من البيريدين (PKa = 2.3) والبيريدين (PKa = 5.2) فالذلال اضافة بروتون الى البيريدين لا تزيد احتمال الترونتانس ومن ثم طاقة الازونانس خلافاً لما هي الحال مع الازول والاسدين . يمكن تسيير البيدين ان يتحد مع بروتونين في وسط حامضي قوي لتكوين ثلاثي اذوية . وتؤدي سهولة تكوين الايون الثاني الى كون الشحنتين بعيدة الواحدة عن الاخرى لان ذرتي النتروجين غير متجاورتين والتناهر بين الشحنتين قليل .

يمكن ادخال مجموعة او مجموعتي التكيل اعتماداً على طبيعة كاشف الانكدة . فكميات ثاني التيل تدخل بمجموعة مئيل واحدة بينما يعمل ثالث التيل او كسولونيوم رابع فلوريد المورون على ادخال مجموعتي التيل .

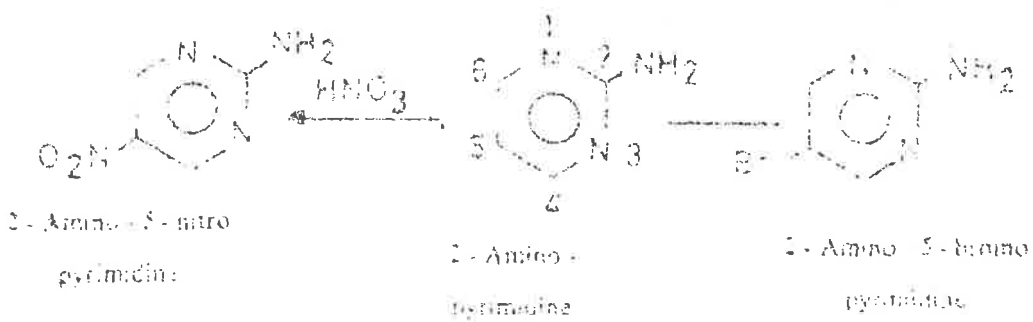


ولكن عند أكسدة مشتقات البيريدين فإن الاعاقة الفراغية المتوقعة بين المجموعة المعوضة وذرة الاوكسجين على ذرة النتروجين القريبة هي التي تتحكم بموقع الاكسدة . فأكسدة 4 - ميثوكسي بيريدين الذي يحتوي على مجموعة OCH_3 الدافعة للإلكترونات تعطي الأوكسيد (ب) ولا تعطي الأوكسيد (ج) .

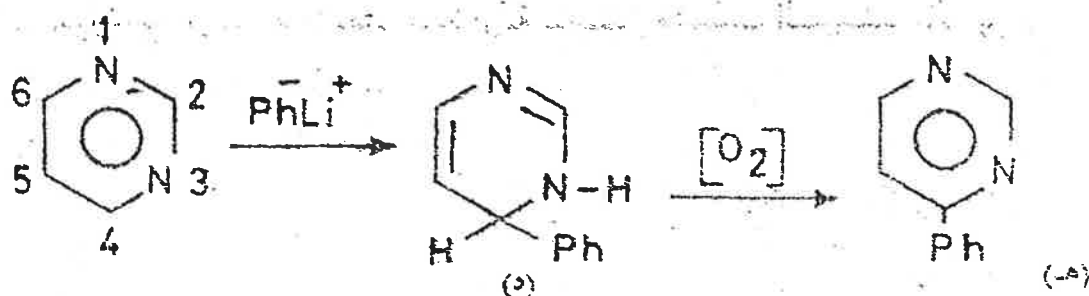


4 - التفاعلات الناتجة عن الألكتروليتات : لا تحدث هذه التفاعلات بسهولة وإذا أخذنا بنظر الاعتبار التركيب المشحونة التي تهيئ لن هجين الرزونات في الحالة البيريدين والبيريدين يتضح لنا ان الوهم في البيريدين (أو النورين في البيريدين) أكثر من نسبة شحوم الكواشف الناتجة عن الألكتروليتات من نسبة موقع الخلق في البيريدين . وإذا كان من الصعوبة للكواشف الناتجة عن الألكتروليتات مهاجمة حلقة البيريدين فإن وجود بعض المجموعات الدافعة للإلكترونات على الحلقة مثل (NH_2 أو OH) يسهل حدوث هذه التفاعلات

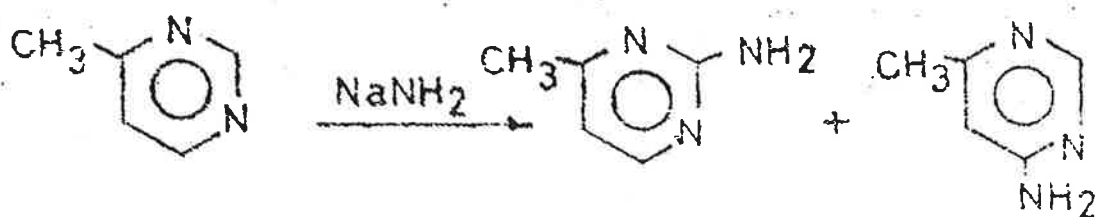
التي هي مثلاً يتفاعل مع 2 - أمينو بيريدين البعطي 5 - أمينو - 2 - بروموبيريدين كما ان نتيجة هذا الأمين تعطي المشتق 5 - نترو أيضاً .



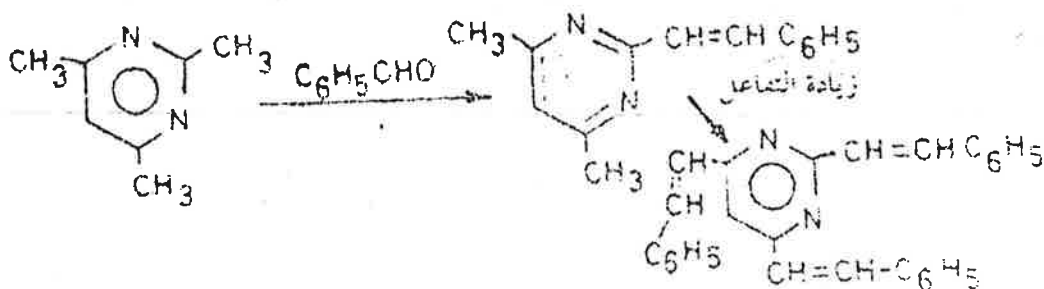
6 - التفاعلات الباعثة عن النواة : تحدث هذه التفاعلات بسهولة في المواقع 2 و 4 و 6 من مواقع حلقة البيريميدين لأنها أكثر مواقع الحلقة فعالية . ف (فيل ليشيوم) ككاشف يبحث عن النواة يهاجم الحلقة في الموقع 4 معطياً الناتج الوسطي (د) الذي يمكن أكسدته بالهواء الى (هـ) :



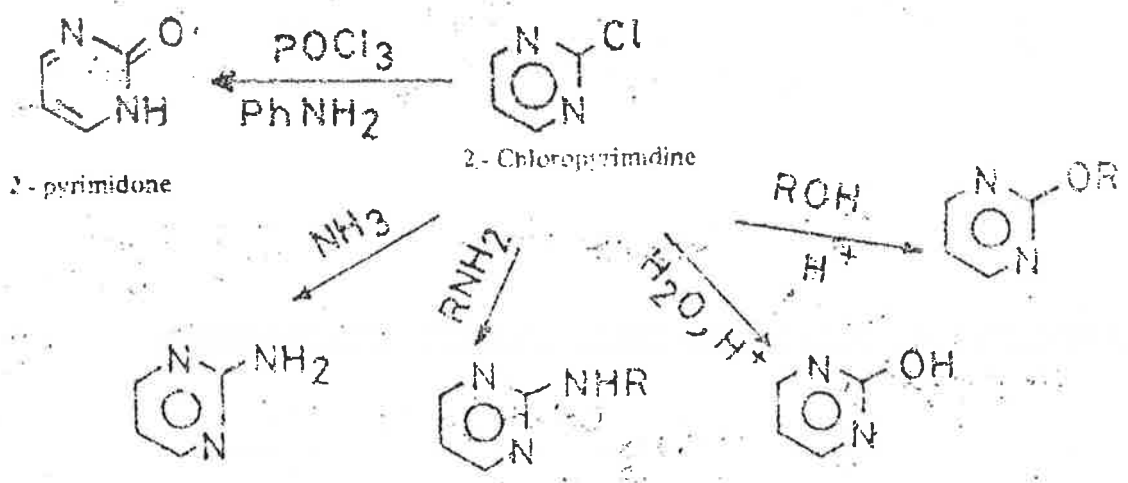
ويفعل كذلك الصوديوم أميد او فليل مغنيسيوم بروميد .



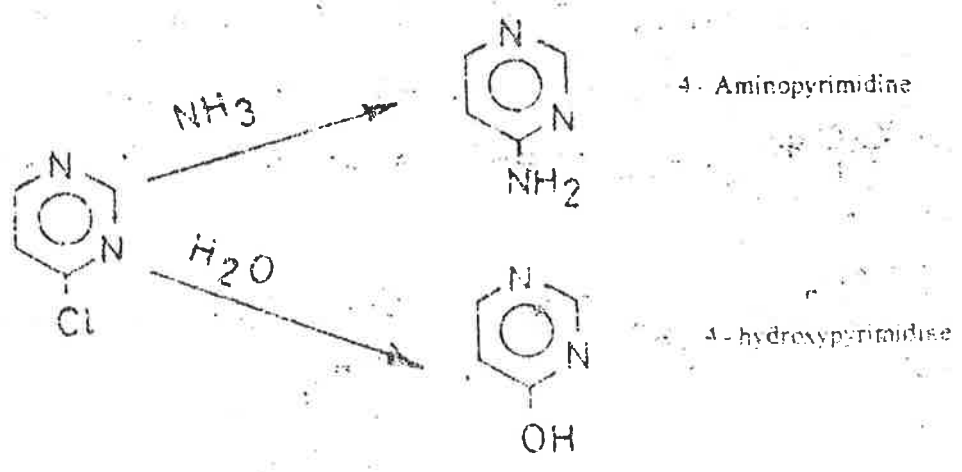
والخدير بالذكر ان مجاميع المثيل في المواقع 2 أو 4 أو 6 فعالة وتستطيع التكاثر مع البنزالديهيد بوجود كلوريد الخارصين كما هي الحال مع 2 - مثيل بيريدين (الفا - بيكولين) ، ويظهر ان مجموعة 2 - مثيل اكثرها فعالية .



يمكن ازالة ذرات الهالوجين او مجاميع المشوكسي او مجاميع المركبتو في المواقع 2 ، 4 أو 6 - بمجاميع امينو عند معاملةها بالامونيا او بمجاميع هيدروكسي عند تحللها مائياً الحوامض المخففة . وهذه طريقة مفيدة جداً وخاصة ان تفاعلات الارادة هذه يمكن اجراؤها بخطوات في البيريميدين متعدد التعويض .
 ف2 - كلوزو بيريميدين مثلاً يعتبر مادة اولية لتحضير مشتقات البيريميدين الاخرى كما يأتي :



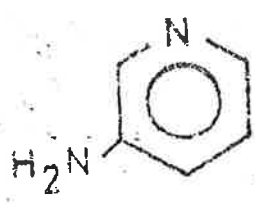
ان الكلور في الموقع 4 - أكثر فعالية منه في الموقع 2 - وأسهل ازالة .



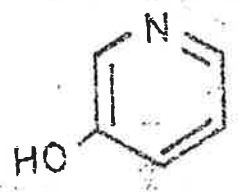
واجدير بالذكر ان للمجاميع في الموقع 5 في البيريميدين نفس الخواص التي تملكها المجاميع في الموقع 3 - من البيريميدين او المجاميع الموجودة في حلقة البنزين .

في بعض الأحيان يكون من الصعب التعرف على المركبات التي تحتوي على النيتروجين في التحليل.

ل-5- هيدروكسي بيريميدين خواص فينولية ويعطي لوناً احمر مع كلوريد الحديدك، أما 5-امينو بيريميدين فهو خلافاً له 3-امينو بيريميدين يتفاعل مع حامض النتروز ولكنه لا يعطي ملح الديازونيوم المقابل أو تشتق الهيدروكسي المقابل ولكن يعطي ناتجاً لم يشخص بعد.

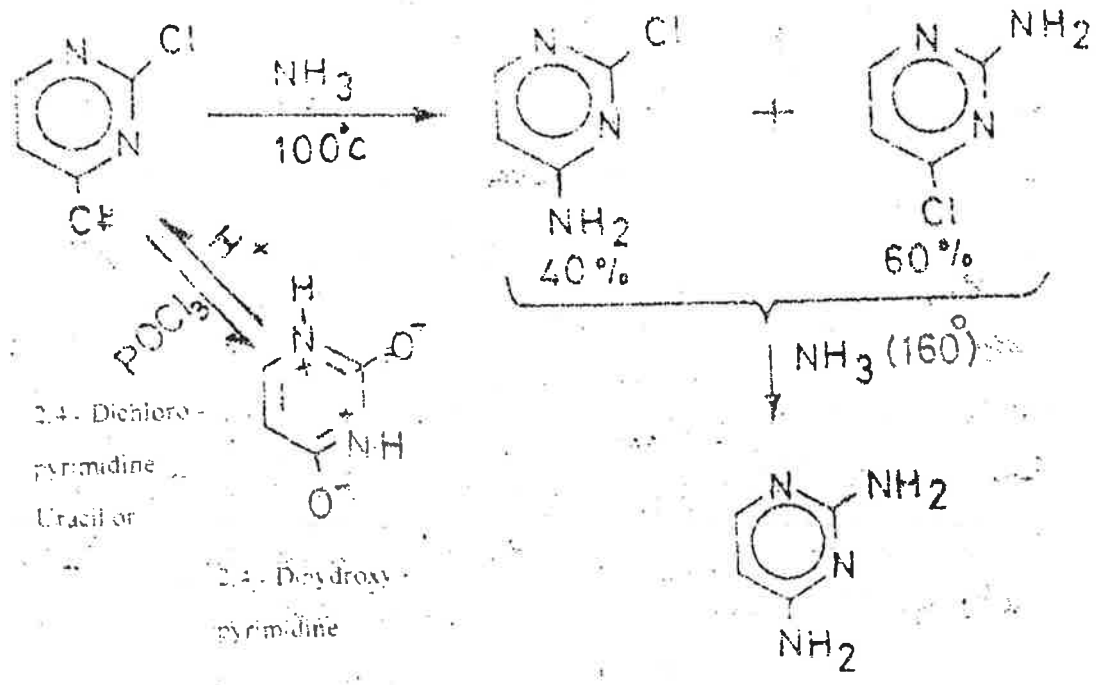


3-Aminopyridine



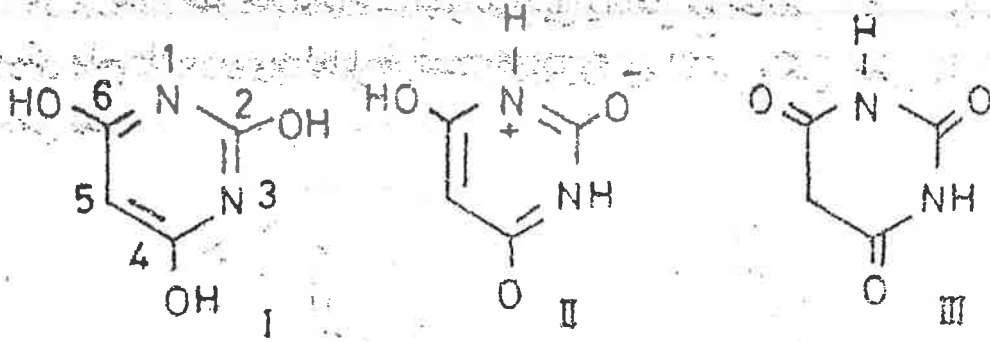
3-Hydroxypyridine

ان اليوراسيل (ثنائي هيدروكسي بيريميدين) مشابه ل-2-بيريدون 2-Pyridone وتوجد كذلك أواخر هيدروجينية بين جزيئاته . وتعدل مقارنة الاطياف تحت الحمراء ان مشتق الهيدروكسي للبيريميدين يتخذ تركيب الكيتو طالما يمكن الاحتفاظ بالخاصية الاروماتية للحلقة بتوزيع مناسب للإلكترونات :



حامض الباربيتوريك (I) Bartituric Acid مادة توتومرية يمكن تمثيلها بالصيغ

I - III

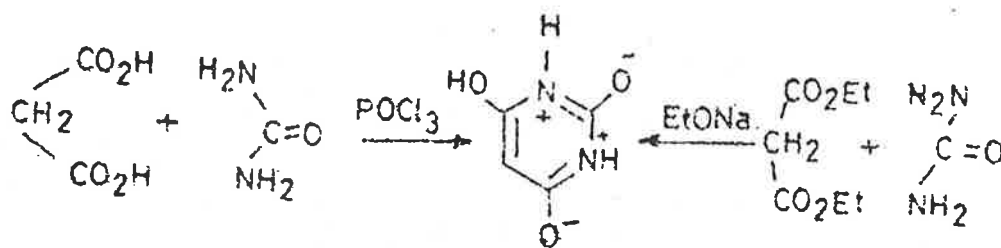


يمكن تمثيل تركيبه بدقة بالصيغة II ولو انه يكتب غالباً بشكل
 2, 4, 6 - trihydroxy Pyrimidine (I) . وهو حامض أقوى من المشتق 5.5 - ثنائي
 الألكيل الذي له طيف فوق بنسجتي مختلف عما يدل على ان قليلاً من الصيغة III أو
 ان توتومرات اخرى بذرتي هيدروجين في الموقع 5 توجد في حامض الباربيتوريك
 نفسه . ان الكلة حامض الباربيتوريك تحت شروط قاعدية تعطي مع ذلك مشتقات
 5.5 - ثنائية الألكيل قبل حدوث التفاعل في ذرتي النتروجين .

طرق التحضير

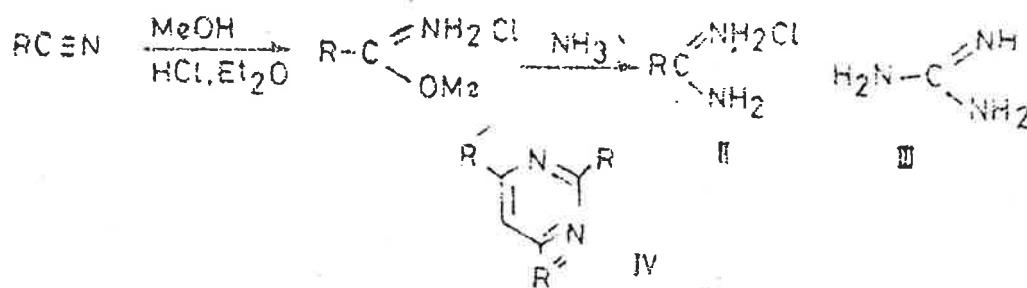
ولو انه يمكن بناء حلقة البيزيميدين بعدد من الطرق ، فان احسن طريقة هي
 التي تتكون فيها الحلقة من مركبين يهسان الذرات N - C - N و C - C - C على
 التوالي .

1 - اقدم طريقة من هذا النوع (عام 1879) كانت تحضير حامض
 الباربيتوريك (I) من اليوريا وحامض المالمونيك واوكسي كلوريد الفسفور . ويمكن
 تحسين هذه الطريقة باستعمال استر المالمونات او الاستر احادية التعويض او ثنائية
 التعويض وايتوكسيد الصوديوم لتحضير كثير من حوامض الباربيتوريك المستعملة
 كمواد منومة . ويمكن استبدال استر المالمونيك بالاسترات - بتا - كيتونية او البتا -
 ثنائي كيتون واستبدال اليوريا بالكوانايدين (III) او الثايريا



او مشتقات الالكيل للثايوريا او بالاميدينات يمكن تحضيرها من التريولات

كما يلي :

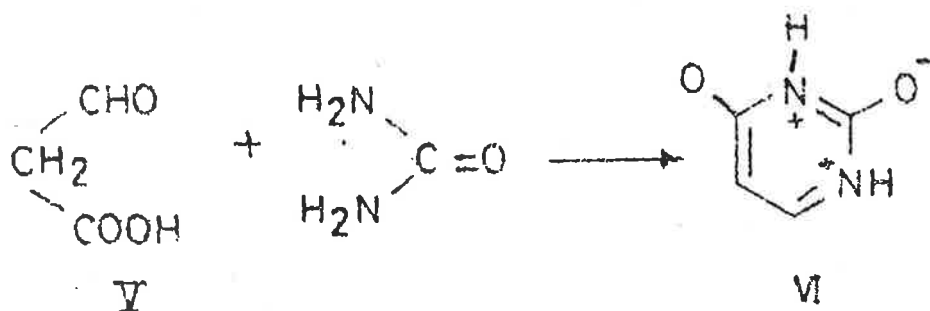


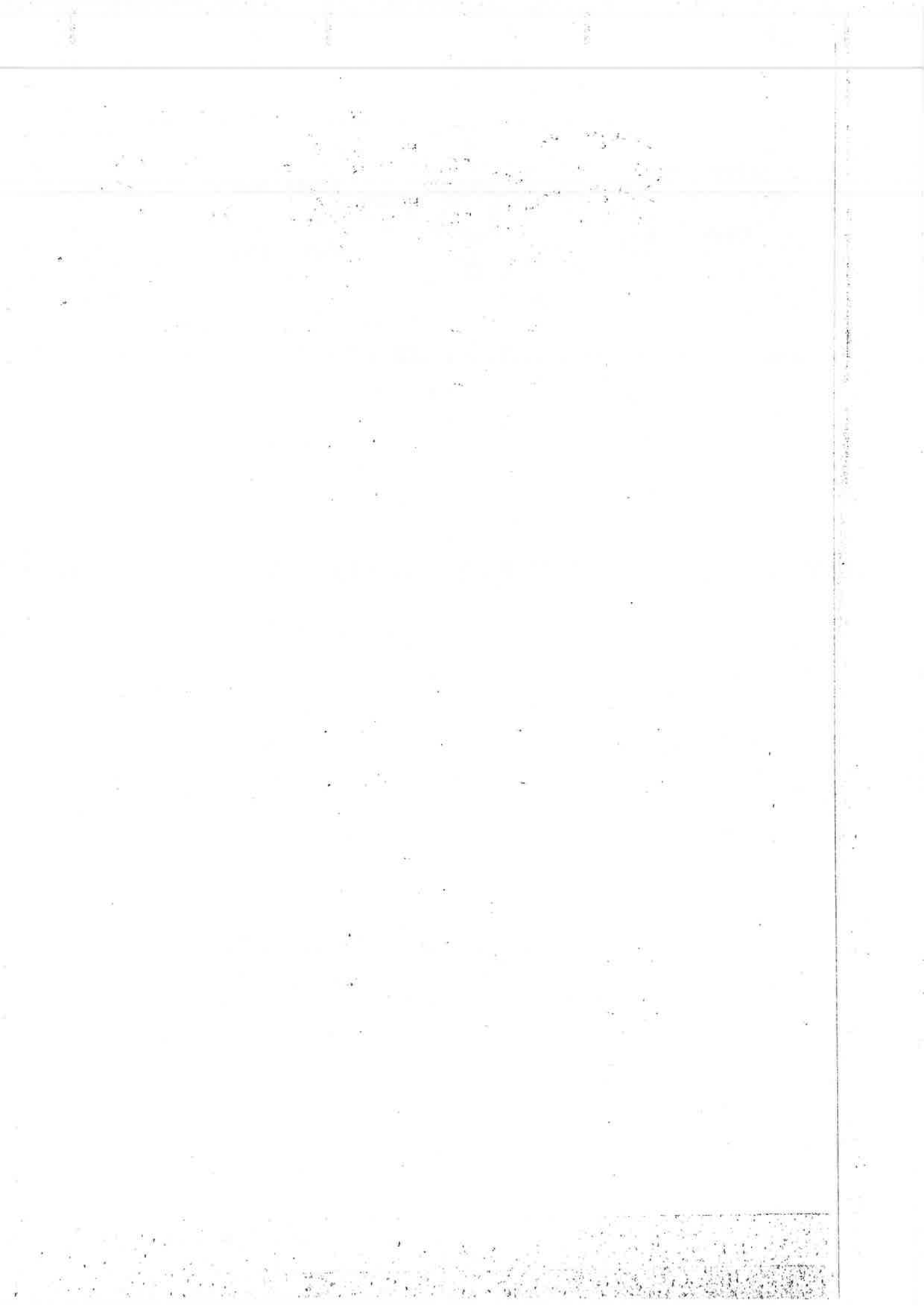
اما مشتقات البيريميدين IV فيمكن الحصول عليها مباشرة ثم ادخال مجاميع

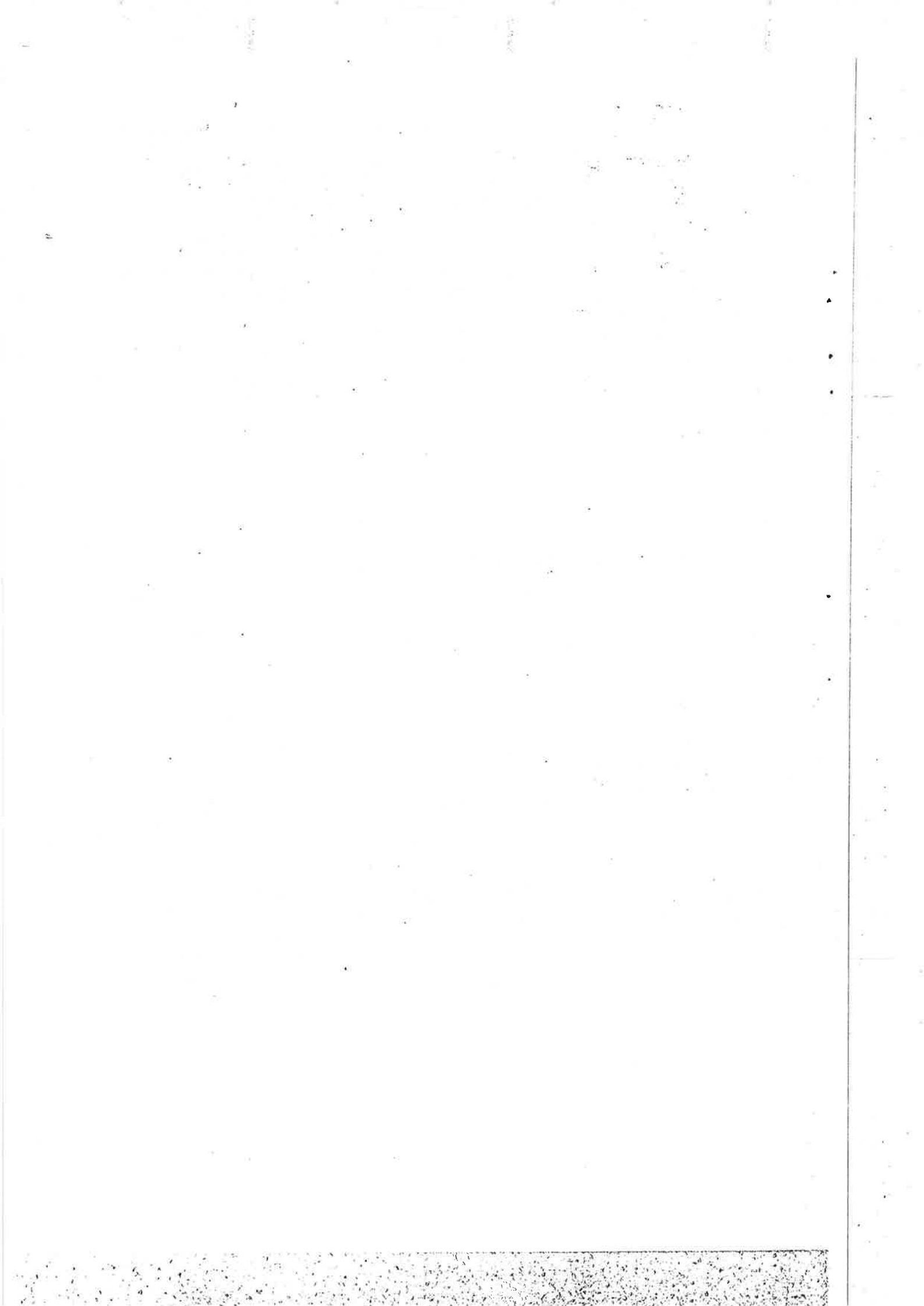
معوضة في الموقع 5 فيما بعد . وان تحضير اليوراسيل (VII) من اليوريا وحامض

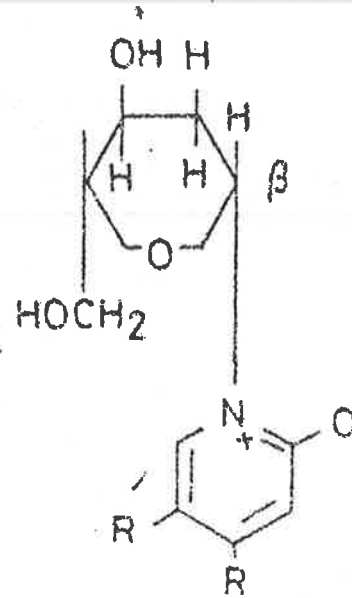
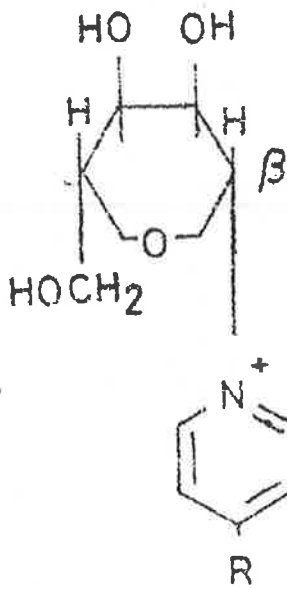
الماليك وحامض الكبريتيك جدير بالملاحظة . يتجزأ حامض الماليك الى حامض

الفورميل خليك (V)







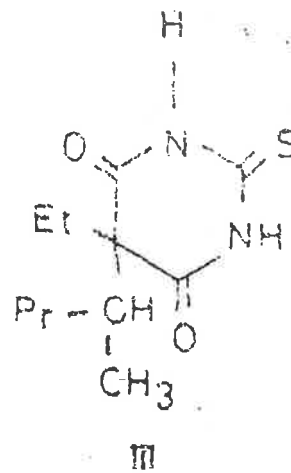
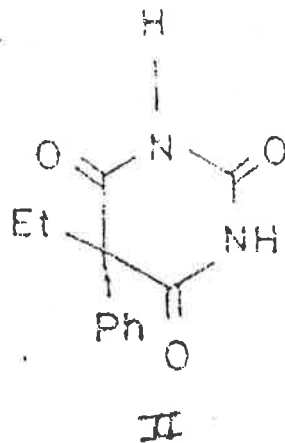
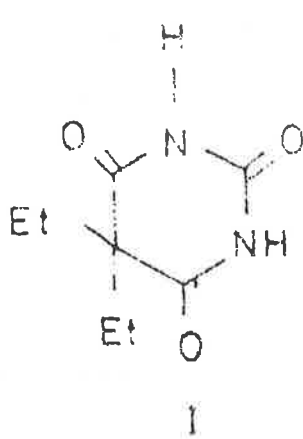


لوحدها او مع البروتينات في الخلايا الحية وتعتبر من مكونات الكروموسومات والرشحيات .

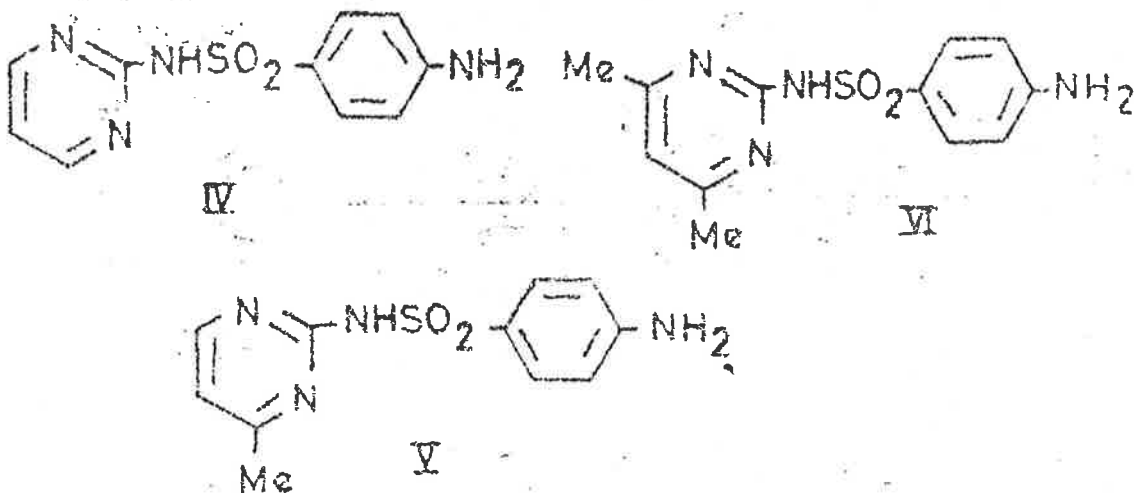
تعتبر مشتقات حامض الباربيتوريك اكثر مشتقات البيريميدين استعمالاً .

فالفيرونال (I) Veronel و اللومينال (II) Luminial مادتان منومان بينما يعتبر البنتوثال

Pentothal III مطهراً سريع المفعول .

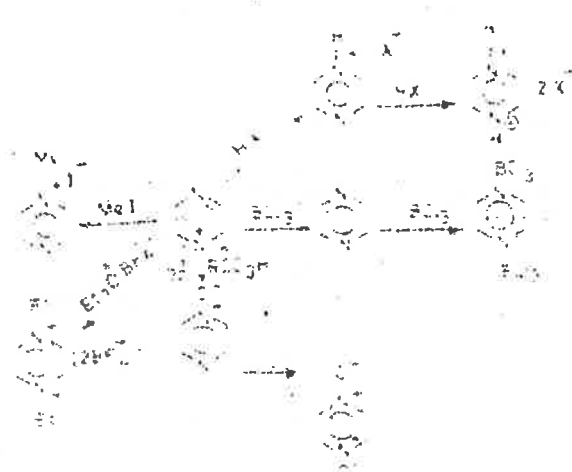


ومن البيريميديئات المستعملة كمواد مضادة للبكتريا نذكر السلفاديازين (IV) والسلفاميرازين (V) والسلفاميثازين (VI).



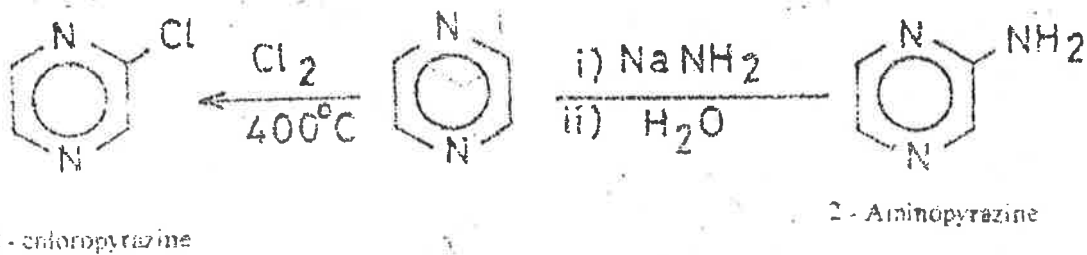
البيرازين Pyrazine

البيرازين مادة صلبة عديمة اللون تنصهر في 54 م° وتغلي في 121 م°. عزمها القطبي صفر. وهو قاعدة ضعيفة ثنائية الحموضة يشبه البيريدن في هذا الصدد ($PKa_1 = 5.78$ و $PKa_2 = 0.05$) ويستطيع خلافاً للبيريدازين والبيريميدن تكوين أملاح احادية وثنائية مع الحوامض المعدنية او مع حوامض لويس ويعطي اوكسيداً احادياً وثنائياً وأملاحاً امونيوم احادية مع هاليدات الالكيل وثنائية مع كواشف الالكلة الاخرى :



$CH_2 = CH_2$
 $CH_2 = CH_2$

البيرازين لا يعاني تفاعلات الاستبدال الباخثة عن السواة بسهولة . فهو يتفاعل مع الصوداميد ليعطي 2-امينوبيرازين ومع الكلور في 400 م° ليعطي 2-كلوروبيرازين .

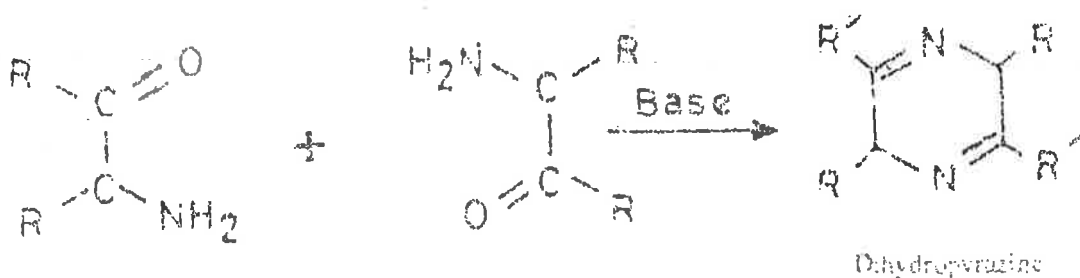


يوجد 2-هيدروكسيبيرازين كمزيج توتومري لشكلي الكيتو والانول يسود فيه شكل الكيتو

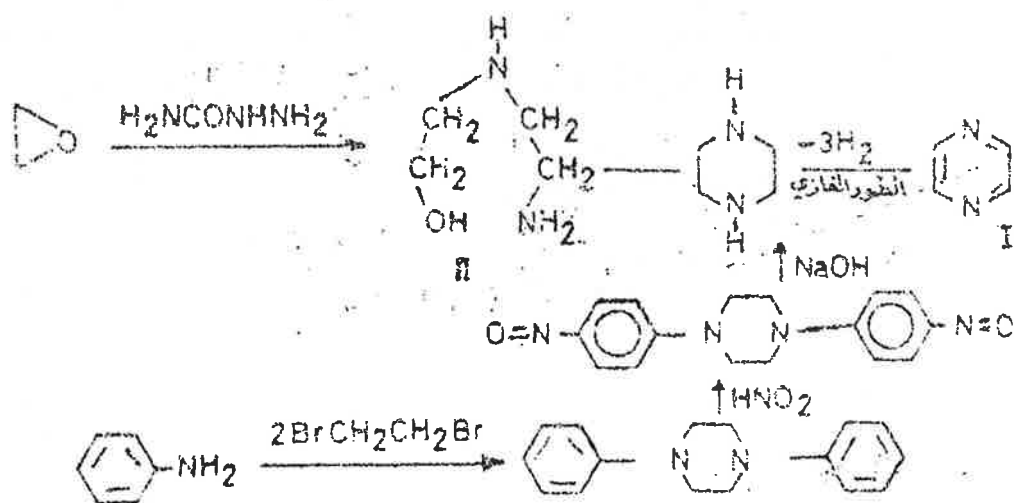


تحضير البيرازين

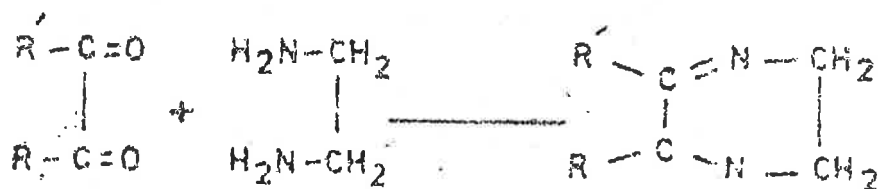
1 - الطريقة العامة لتحضير البيرازين تتضمن تكاثفا ذاتياً لمركبات الكاربونيل القاء امينية في وسط قاعدي حيث تتكون البيرازينات ثنائية الهيدروجين في غياب الهواء . وبأكسدة الاخيرة تحصل البيرازينات .



هذا التحضير غير مجدي في حالة البيرازين (II) نفسه لأن الألفا - امينو
 استيلديهيد يعطي نواتج أخرى ولذلك يحضر البيرازين بأحدى الطريقتين
 التاليين :



2 - تكاتف الألفا - ثنائي كتيونات والمركبات ثنائية الامين .



تمارين

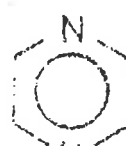
1 - أعط تفسيراً لتغير عزم ذي القطبين في المركبات التالية :



$$\mu = 4D$$

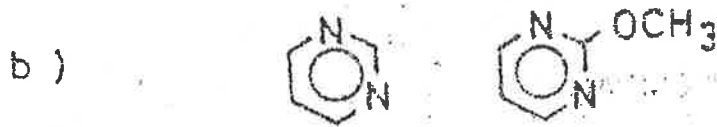


$$\mu = 2.3$$

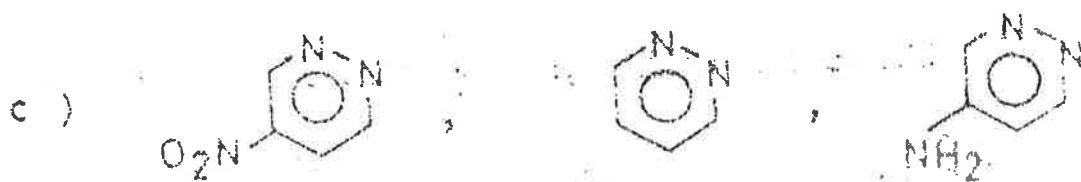
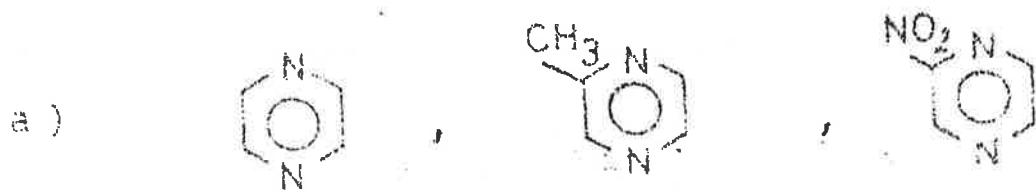


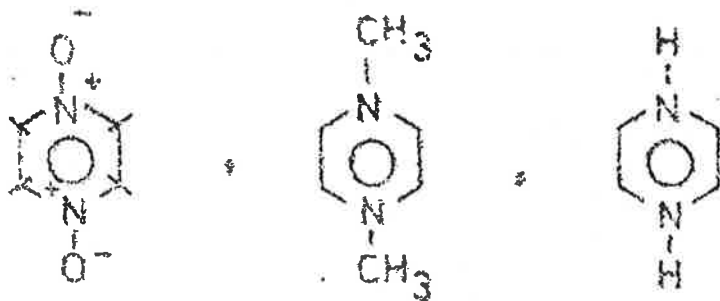
$$\mu = 0$$

2 - لأي فرد من أزواج المركبات التالية يكون عزم القطبين أكبر وسم كل مركب:



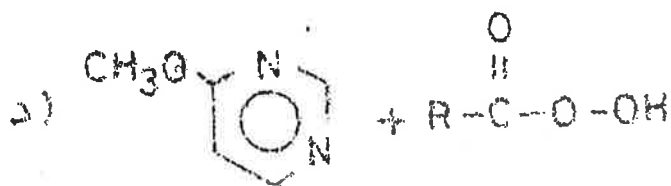
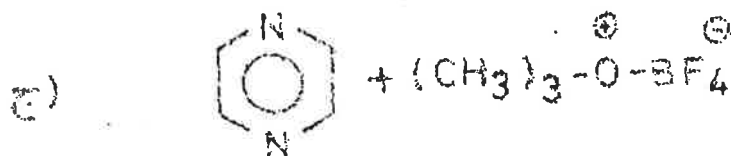
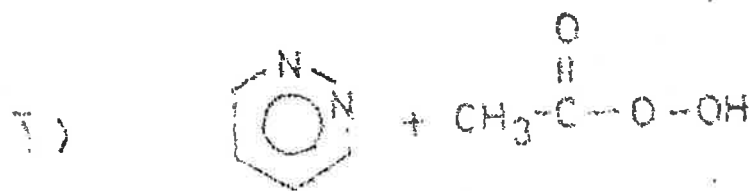
3 - لأي فرد من كل مجموعة من مجاميع المركبات التالية أكثر قاعدية ، سم كلاهما :

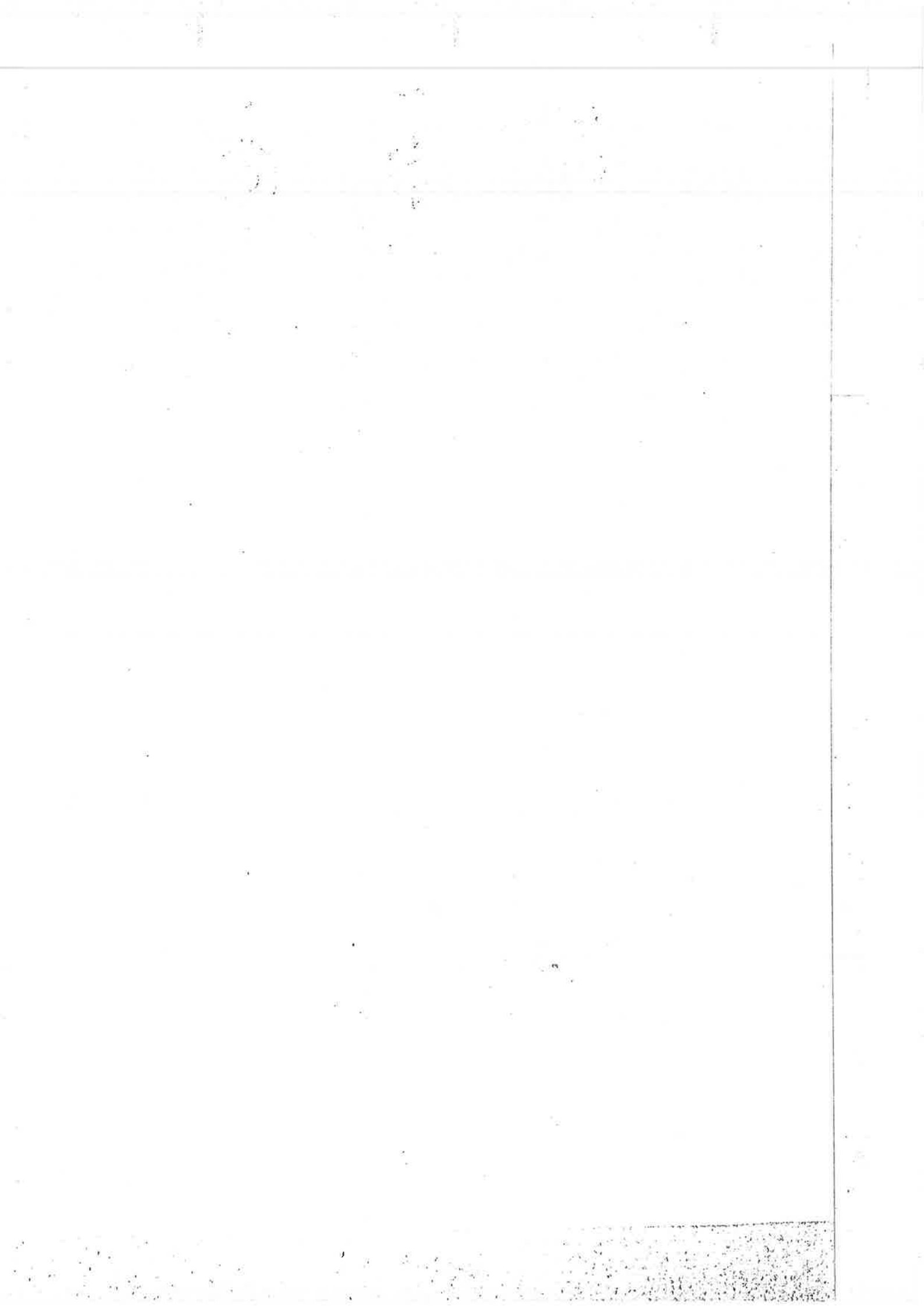




4 - في أي من مركبات البيريدازين ، البيريميدين ام البيرازين يمكن الحصول على ايون الامونيوم الشامي بادخال مجموعة مثل على كل من ذرتي النتروجين .

5 - اذكر نواتج التفاعلات التالية مع تسميتها :

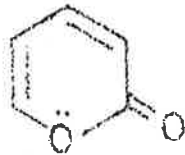




الفصل العاشر

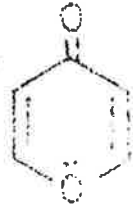
مركبات البايرون α - and γ -Pyrones

البايرون حلقة سداسية تحتوي على ذرة اوكسجين وترتبط واحدة من ذرات كاربونها بذرة اوكسجين باصرة مزدوجة . فاذا احتلت مجموعة الكاربونيل الموقع 2 من الحلقة دعي المركب الفا - بايرون α -Pyrone . واذا احتلت مجموعة الكاربونيل الموقع 4 - من الحلقة دعي المركب كاما - بايرون γ -Pyrone .



α -pyrone

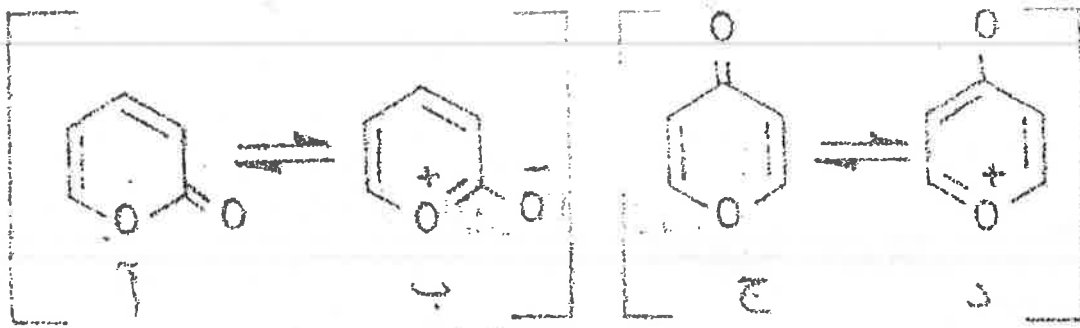
2-pyrone.



γ -pyrone

4-pyrone

يشبه الالفيا - بايرون في تركيبه بيتا - لاكتون غير مشبع اما الكاما - بايرون فيشبه الكيتون ولوانه لا يعاني تفاعلات الكيتون المألوفة كتكويرين اوكسيم او هيدرازون . ويعزى ذلك الى هبة تراكيب مشحونة في كل حالة لا تقل اهمية عن التراكيب غير المشحونة . فيمكن مثل 2 - بايرون بالصينتين آ و ب . وتمثيل 4 بايرون بالصينتين ج و د . وتتأثر تفاعلات هذه المركبات ولا شك بالصيغ المشحونة اي التوزيع الالكتروني في الخبيطة . لذلك نراها تتميز بخواص اروماتية ضعيفة رغم وجود اربنثك في جزيئي حلقتي . فهي فلما تعاني تفاعلات الاستبدال الاروماتية المألوفة . فهي في تفاعلاتها تشبه المركبات الاليفاتية مثل تفاعلات الاضافة او التفتح الحلقة كما يظهر في ادناه .

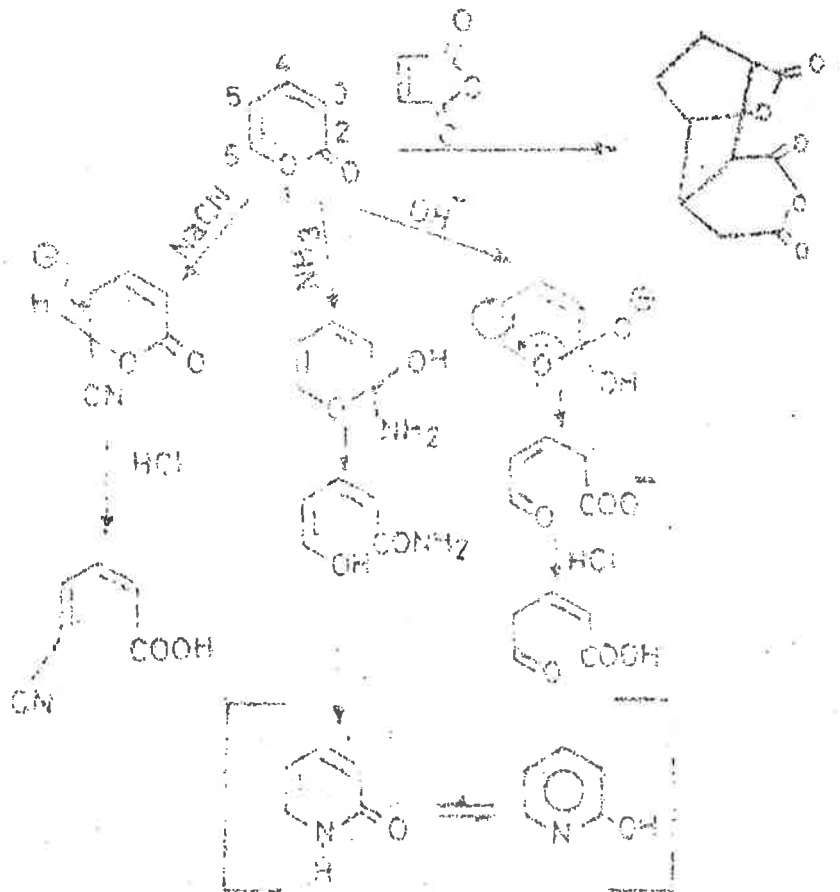



2-Pyrone

4-Pyrone

2 - بايرون

قليل يظهر 2 - بايرون الخواص الأروماتية في تفاعلاته . فهو يتنصير مع
 أوقات ويبدل في تفاعل شيفر . الشركائين مع انهيدريد المالتيك ويظهر تركيبه الشبيه

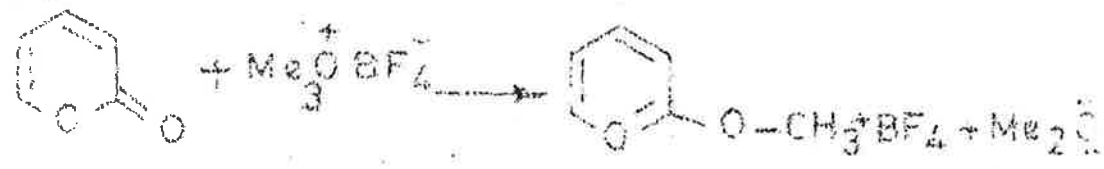


باللاكتون في سايكس بجاء الصواحد . فالصواحد الثانوية من الألفا (O) تهاجم الموقع
 2 - من حلقة 2 - بايرون . والصواحد الضعيفة مثل (CN⁻) تهاجم الموقع 6 - من
 حلقة 2 - بايرون . وفي حالة الامونيا يعود المنتج الوسيط  فينتقل
 على النتروجين لأن 2 - بيريدون أكثر استقراراً من 4 - بايرون .
 ومن التفاعلات التي تظهر الخواص الأروماتية الضعيفة للمركب - بيران يمكنها
 ان تذكر :

1 - الهلجنة :

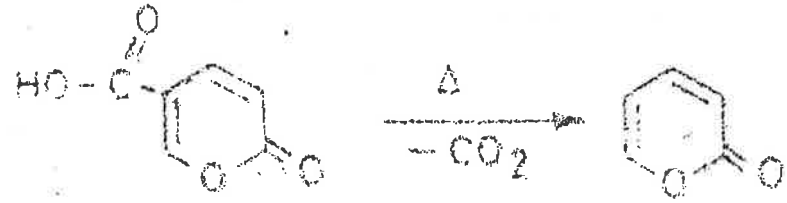
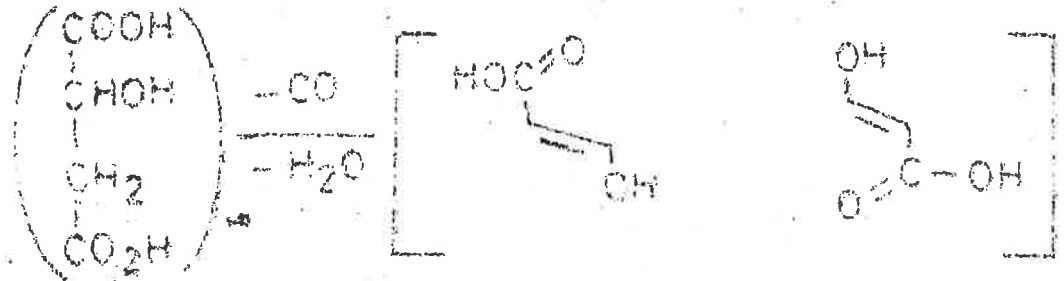
ففي درجة واحدة واطئة يتفاعل البيرون مع 2 - بايرون مكوناً 5 - بروميد -
 بايرون مع حمض HBr .

2 - تكوين املاح البيريلين مع عوامل الإلكة القوية

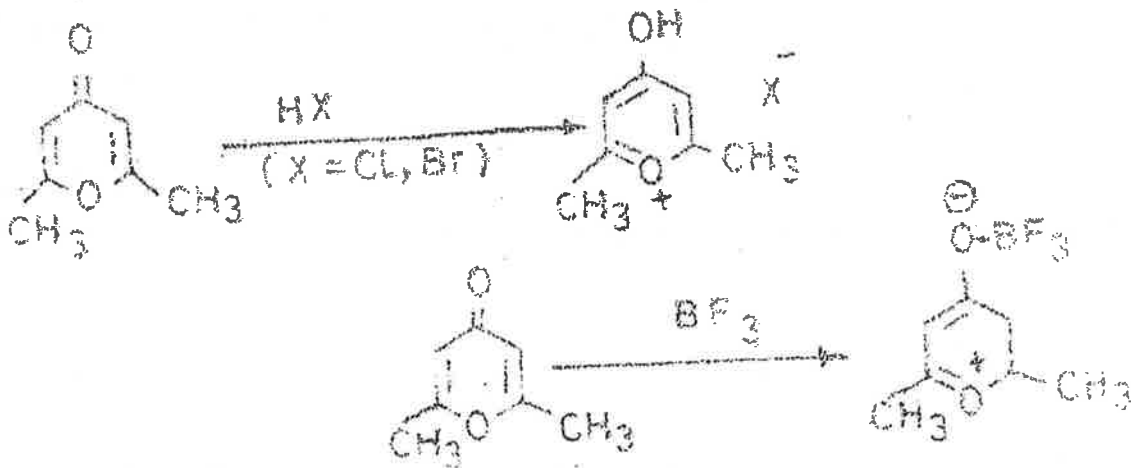


تخصيره :

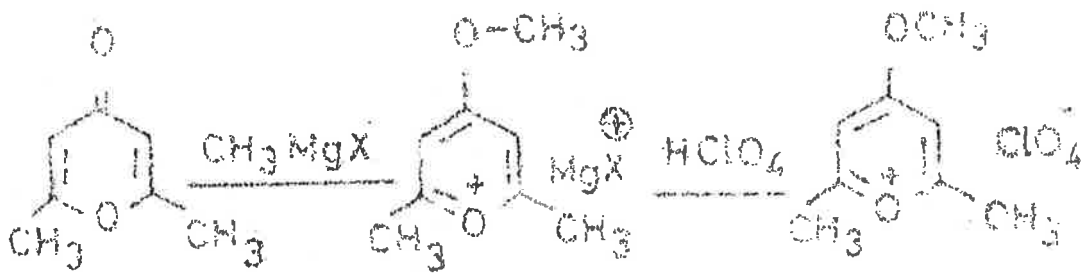
من الكاف الذي ينتج من سواض المالك :



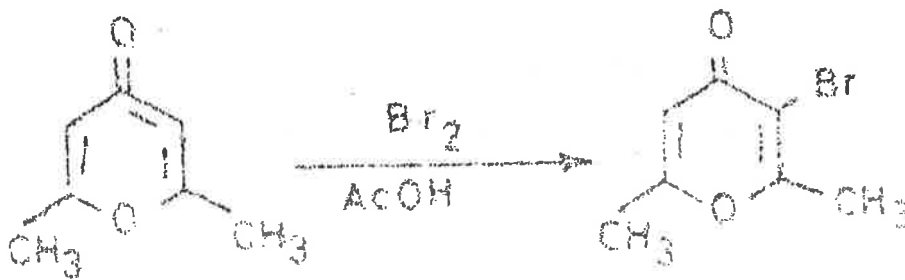
1 - مركب متعادل في محاليله المائية ولكنه يسلك كقاعدة تجاه الحوامض المعدنية او حوامض لويس مكوناً معها املاحاً أيونية صلبة ، تكون حلقة البيريديوم فيها خواص اروماتية متميزة .

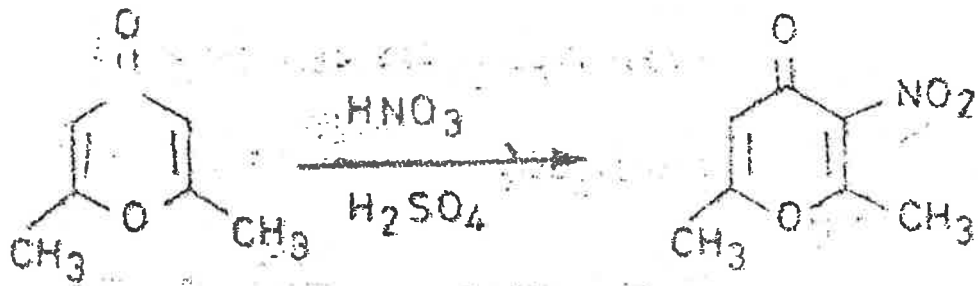


- يتفاعل مع كوماتف ثولبيارد عن طريق مجموعة الكاربونيل مستخدماً ملاح البيريديوم أيضاً .

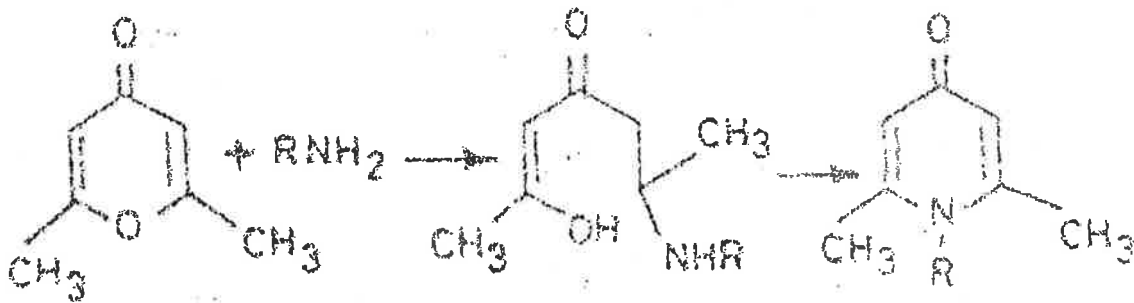


- يعاني تفاعلات الاستبدال الباعثة عن الاكثرومات كالتبرجة والمنجدة في الغرفين 3 و 4 بسبب كثافتهم الاكثرونية العالية بالنسبة لبقية مواقع الحلقة .



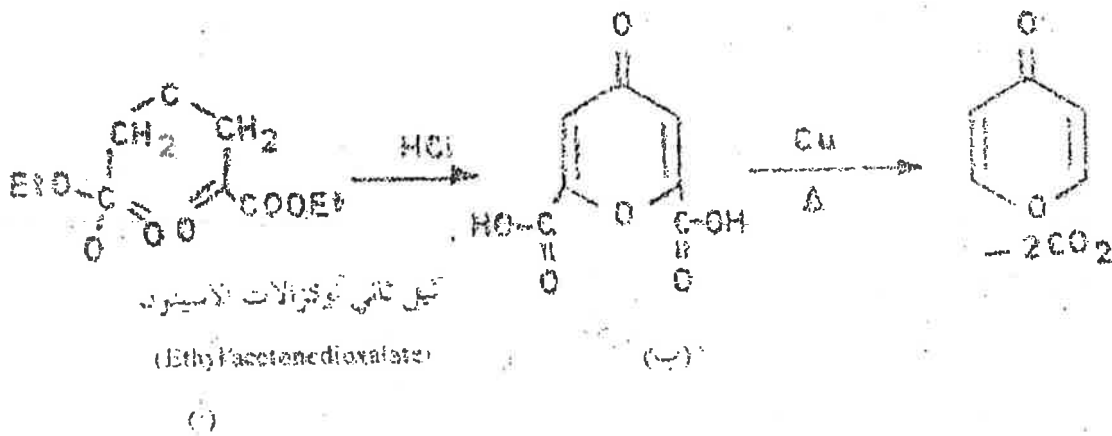


وبعض تفاعلات استبدال مع الكواشف الباعثة عن الاكترونات في الموقع -
 2 مع الفتح الحلقة كما هو الحال في تفاعله مع الامينات . وفي بعض الاحيان تعود
 الحلقة للتكون كما مر معنا :



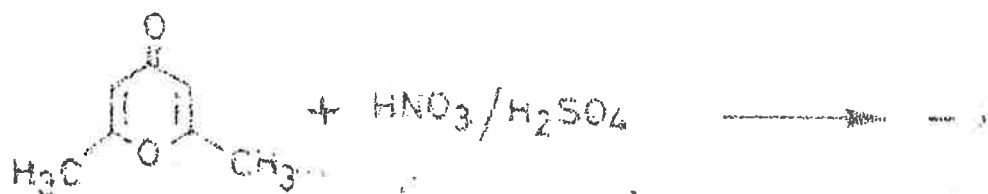
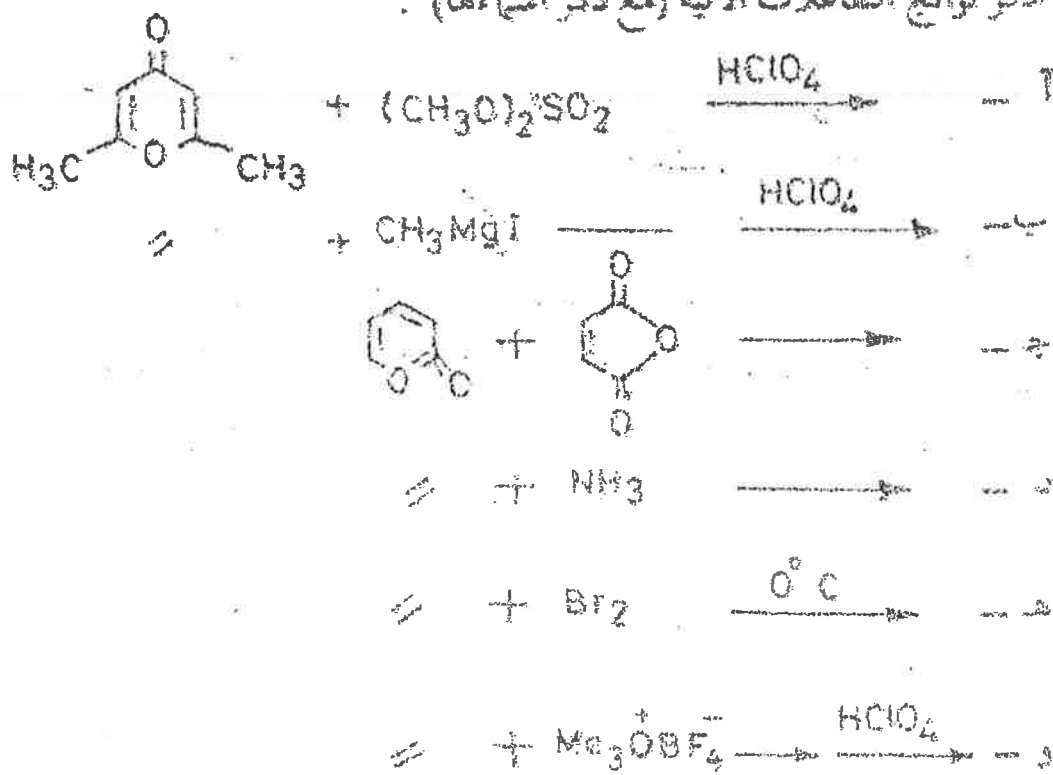
4-Pyridone

تفسيره : يحضر 4 - ستايرون من معالجة المركب (ا) مع حامض
 ازيدروكلوريك ثم تسخين المركب الوسيطى (ب) مع النحاس ليساعد في حذف
 جزيئين من ثاني اوكسيد الكربون :



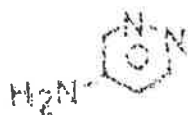
تمارين

اذكر نواتج التفاعلات الآتية (مع ذكر اسماءها) :

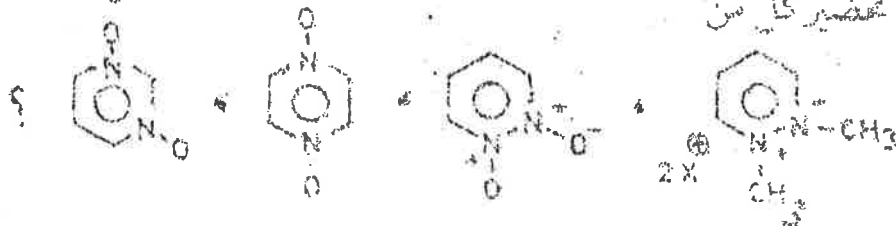


ما المقصود بصيغة البينالين ؟ اعط امثلة :

كيف تحضيرها يأتي (اذكر اسماء المواد الاولية والنواتج) :



هل يمكن تحضير كل من



اشرح لماذا ؟

5 - اشرح ظاهرة التشاكل في المركبات ، مع الامثلة .

Handwritten scribbles or faint markings at the top of the page.

Faint vertical text or markings along the right edge of the page.



الفصل الحادي عشر

المركبات الالفاتية الحلقية المتجانسة

المقدمة

في هذا القسم من الكتاب ستدرس المركبات الالفاتية الحلقية التي تتكون حلقاتها من ذرات الكربون فقط ولذلك يطلق على هذه المركبات اسم المركبات الالفاتية متجانسة الحلقة او الحلقات دلالة على أنها جزيئات حلقية غير اروماتية وأنها مكونة جميعاً من كربون . ويمكن تقسيمها الى :

أ - ألكانات حلقية - وتكون مشبعة

ب - الكينات او الكينات حلقية - وهي التي تحتوي على أصرة او أكثر غير مشبعة

ج - المركبات ملتصمة الحلقات

د - المركبات متعاقدة الحلقات

التسمية : أن القانون العام للألكانات الحلقية هو C_nH_{2n} وهو يقل بدرجة هيدروجين عن القانون العام للبارافينات مفتوحة السلسلة وذلك ليسوع بتكوين الحلقة . أما القانون العام للكينات الحلقية فهو C_nH_{2n-2} . هناك انواع متعددة من المركبات الالفاتية متجانسة الحلقات تختلف فيما بينها في حجوم الحلقات او في عددها او في كيفية ارتباطها ببعضها ضمن الجزيئة الواحدة . وسنشرح كيفية تسمية كل نوع من هذه الانواع بشيء من التفصيل :

أ - الألكانات الحلقية : تسمى بذكر لفظة Cyclo «سايكلو» قبل اسم الألكان المقابل للجزيئة كما في الأمثلة التالية :



سايكلوبروبان
Cyclopropane

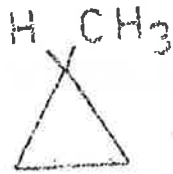


سايكلوبيوتان
Cyclobutane

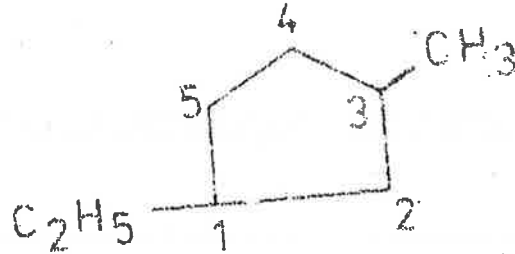


سايكلوهكسان
Cyclohexane

وإذا كان الألكان الحلقي معوضاً فيذكر اسم المجموعة المعوضة مسبقاً برفم ذرة الكربون التي تحملها على حلقة السايكلو ألكان ثم اسم السايكلو ألكان كما في :

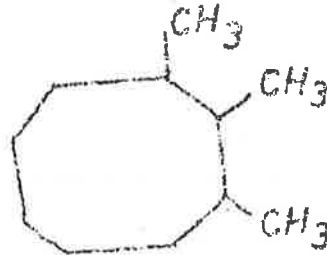


مethyl - Cyclopropane
مثيل سايكلوبروبان

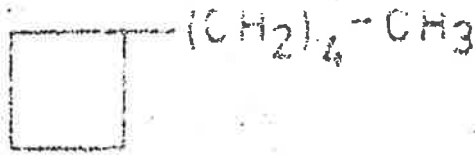


1 - Ethyl - 3 - methylcyclopentane
1 - إيثيل - 3 - مثيل سايكلوبيوتان

1, 2, 3 - Trimethyl Cyclooctane
ثلاثي مثيل سايكلواوكتان



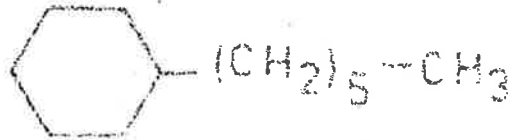
وإذا كانت المجموعة الجانبية سلسلة كاربون متفرعة عدد ذرات الكربون فيها أكبر من عدد ذرات كاربون الحلقة ، تعتبر هذه السلسلة الجانبية اما تعطى اسم الألكان المقابل ، بينما تعتبر الحلقة مجموعة معوضة على تلك السلسلة كما في
الأمثلة التالية :-



سايكلوبوتيل بنتان

Cyclobutylpentane

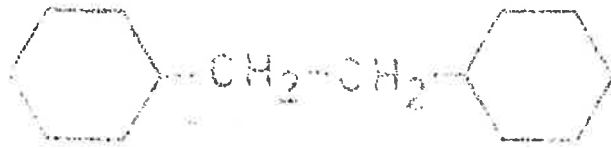
وفي حالة تساوي عدد ذرات كاربون السلسلة الجانبية مع ذرات كاربون الحلقة فتجوز عند ذلك تسمية المركب بالطريقتين كما هو موضح في المثال التالي :



سايكلوهكسيل سيكسان

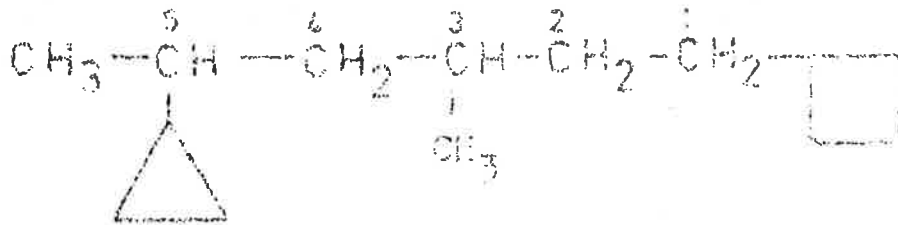
Cyclohexylcyclohexane - سيكسان - سيكسان

لما الجزيئات التي تحقري على اكثر من مجموعة سايكلو الكيل واسعة فتعتبر حلقاتها كسلاسل مغمضة على السلسلة الكاربونية المفتوحة وتكون التسمية كما في المثال التالي :



1,3 - ديسايلي سيكلوهكسيل إيثان

1,3 - Dicyclohexylethane



1 - سيكلوبوتيل - 3 - سايكلوبينتيل - 5 - مثيل بنتان

1-Cyclopropyl-3-Cyclopentyl-5-methylpentane

ب - الألكينات الحلقية والألكاينات الحلقية

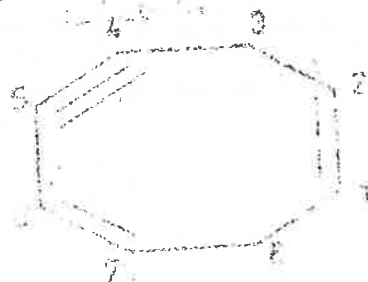
تد تسمية هذه المركبات مشابهة لتسمية السايكلو - الكانات المذكورة في (أ) مع استبدال القطع ene (أ) في نهاية الاسم بـ yne (أ) للدلالة على وجود مجموعة

كأربون - كاربون مزدوجة والبنية : ويستعمل المقطع C=C (دايين) أو (ترباين) C=C للدلالة على وجود اصرقين أو ثلاث أو اصر مزدوجة على التوالي .

أما عند وجود اصره السيتينية (اللاتية) في الحلقة فيستعمل المقطع الأخر في الاسم ب yne (اين) والأمثلة التالية توضح هذه القواعد :



مركب كيميائي



مركب كيميائي



مركب كيميائي

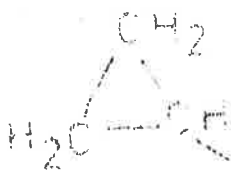
القواعد العامة

القواعد العامة

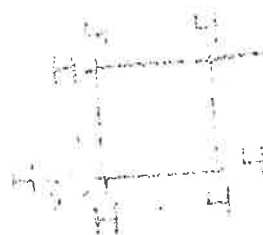
القواعد العامة

القواعد العامة

القواعد العامة



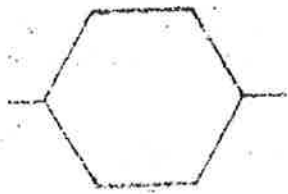
مركب كيميائي



مركب كيميائي

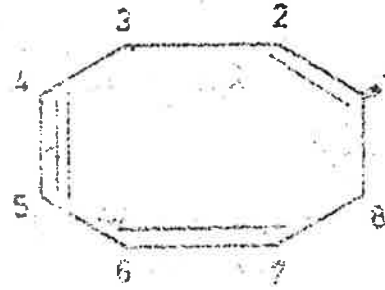
القواعد العامة

القواعد العامة



41

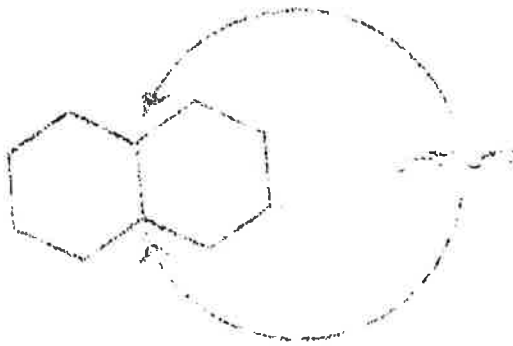
سايكلوهكسيلين
Cyclohexane



42
Cyclooctatetraene - 4-yne - 1,3,5,7
أو 1,3,5,7-تيتراين-8-ين

حجم المركبات من وجهة المثلثات أو الجسرية :

هناك مركبات هوائية متجانسة مكونة من حلقتين أو أكثر تكون هذه الحلقات مشتمكة إما بينها في ترتيب كاربون أو أكثر . وعند التمثال الحلقتين في ترتيب كاربون مثلا فإن الحلقتين تسمى (متشعبة بين) (bridged) وهذا يعني ذرات الكاربون المشتركة بين حلقتين أو أكثر (أو من مسيرين) والتسمية الواحدة المشتركة ذرات رأس جسر مثال ذلك البيكالين :



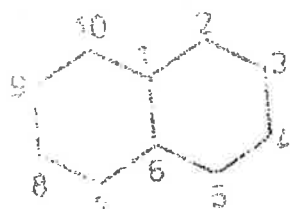
بيكالين
Bicyclo

وتسمية هذا النوع من المركبات يكون بالتابع طريقة فإن ماير التي تتلخص في الخطوات التالية :

يجمع عدد ذرات الكاربون في جميع الحلقات ويعطى اسم الألكان المقابل حيث يمثل ذلك الاسم الأم للمركب .

- ترقيم الحلقات ابتداءً بذرة رأس جسر ومروراً بالحلقة الأكبر ثم بالحلقة التي تليها وهكذا .

- يكتب الاسم الكامل للمركب كما يلي : - يذكر لفظة باي سايكلو Bicyclo او تراي سايكلو Tricyclo في بداية الاسم حسب عدد الحلقات المتضمنة في المركب . ثم يذكر بين قوسين مرتين عدد ذرات الكربون غير المشتركة في كل حلقة ابتداءً بالحلقة الكبيرة وهكذا . . . وتوضع نقطة بين عدد وآخر . وإذا لم تحو الحلقة على ذرات كربون غير مشتركة بين رؤوس الجسور فيوضع داخل القوس صفر . وينتهي الاسم بلفظة الألكان بعد القوس مباشرة كما في الأمثلة التالية :



(باي سايكلو [4.4.0] ديكان)
Bicyclo [4.4.0] - Decane



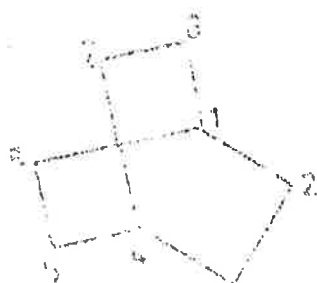
باي سايكلو [0.1.1] بيوتان
Bicyclo [1.1.0] butane

باي سايكلو [0.1.2] پنتان
Bicyclo [2.1.0] Pentane



باي سايكلو [2.2.2] أوكتان
Bicyclo [2.2.2] Octane

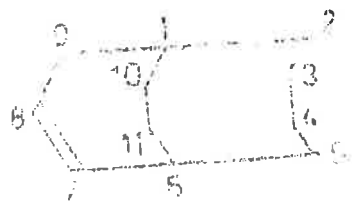
باي سايكلو [2.2.4] إندكان - 7 - ين
Bicyclo [2.2.4] Indane - 7 - ene



8. 8 - bicyclo [2.2.2] أوكتان

8. 8 - bicyclo [2.2.2] أوكتان

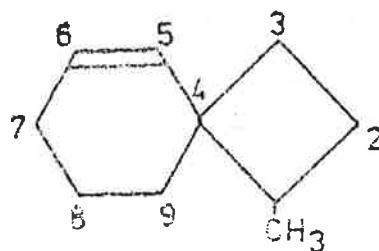
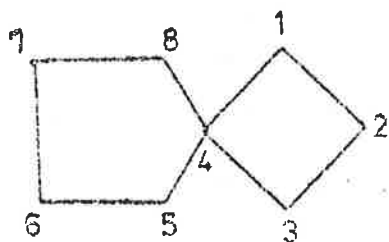
[3.2.1] - Octane



تراي سايكلو [3.2.1] ديكان

Tricyclo [3.2.1] - Decane
Adamantane¹

المشتركة بين حلقتين بذرة كاربون العقدة . وتسمية هذه المركبات تكون بذكر كلمة سبايرو و Spiro في بداية الاسم ثم قوس مربع ، ثم رقم يدل على عدد ذرات الكاربون في الحلقة الاولى عدا ذرة الكاربون العقدية ثم نقطة يليها رقم آخر يمثل عدد ذرات الكاربون في الحلقة الثانية . ثم يكتب بعد القوس اسم الالكان المقابل لمجموع عدد ذرات الكاربون في الحلقتين كما في المثالين الاتيين : -

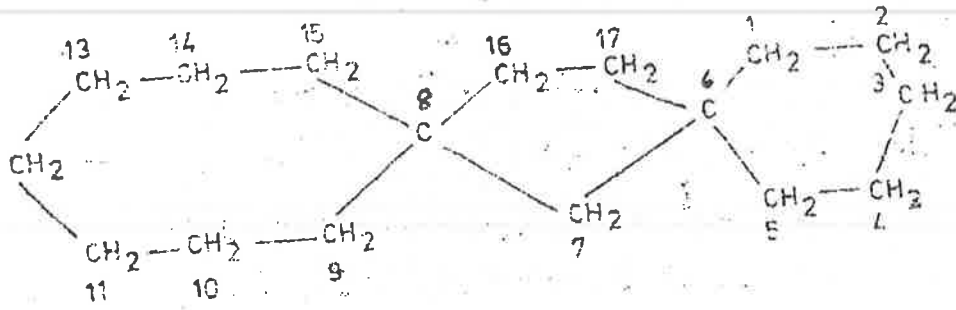


سبايرو [3.4] اوكتان

١ - مثيل سبايرو [5 3] نون - 5 - اين

يبدأ ترقيم الحلقتين بذرة الكاربون المجاورة للذرة العقدية في الحلقة الصغيرة ثم مارا بالحلقة الصغيرة فالذرة العقدية ثم خلال الحلقة الكبيرة . وفي حالة وجود أصرة مزدوجة او ثلاثية يعطى للأصرة غير المشبعة اصغر رقم ممكن كما هو موضح في المركبين المذكورين آنفاً .

أما في حالة ارتباط ثلاث حلقات بشكل عقدي فإن الترقيم يبدأ بأصغر الحلقتين الطرفين وذلك بأعطاء ذرة الكاربون المجاورة للذرة العقدية الرقم (1) ثم يمر الترقيم خلال هذه الحلقة ثم بذرة الكاربون العقدية ثم بالجزء من الحلقة الوسطية الذي يحتوي على اقل عدد من ذرات الكاربون بين الذرتين العقديتين ثم يمر الترقيم عبر الحلقة الكبيرة وينتهي بالجانب الآخر من الحلقة الوسطية . ويكتب اسم المركب بذكر : داي سبايرو و Dispiro او تراي سبايرو و Trispiro حسب عدد الحلقات المتعاقدة ثم تكتب بين قوسين مربعين اعداد ذرات الكاربون غير المشتركة في الحلقتين والامثلة التالية توضح ذلك :



داي سبيرو [2.7.1.5] هيناديكان Dispiro [5.1.7.21]-Heptadecane

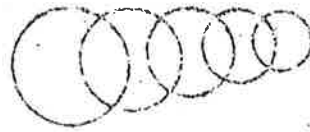
فالرقم 5 داخل القوس الرابع هو عدد ذرات الكربون في الحلقة الاولى الطرفية (الى اليمين) عدا الذرة العقدية رقم (6) . اما الرقم (1) داخل القوس الرابع فيمثل ذرة الكربون المحصورة بين ذرتي الكربون العقدتين (6) و (8) اما الرقم (7) فيمثل عدد ذرات الكربون المحيطة بذرة الكربون رقم (8) العقدية واخيرا الرقم (2) يمثل عدد ذرات الكربون بين الذرتين 8 و 6 من الجهة الثانية للحلقة الوسطية.

الكاتانينات : Catenanes

من اجل ان يكون الموضوع متكاملاً فأتنا نذكر هذه المركبات النادرة والتي لها تراكيب مشابهة للسلسلة كما في الشكل التالي :

Catenane

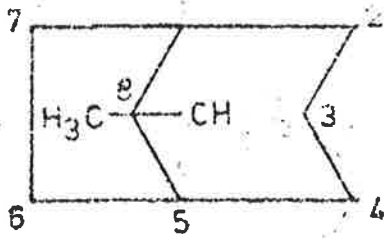
كاتانان



ويتنصر تحضير هذه المركبات على الحلقات الكبيرة فقط .

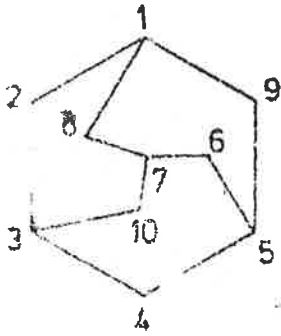
الخواص الفيزيائية :

هناك تشابه كبير بين الخواص الفيزيائية للمركبات الالفاتية الحلقية المتجانسة والمركبات الالفاتية مفتوحة الحلقات من حيث عدم او قلة ذوبانها في المذيبات القطبية وكما لك عدم تكويتها او اصر هايدر وجينية ضمنية او بينية مما يجعل درجات غليانها وانصهارها رططة نسبياً إلا ان هذه الدرجات تكون أعلى بقليل من درجات انصهار وغليان المركبات الالفاتية مفتوحة السلسلة وذلك بسبب اشكالها الهندسية ، حيث ان الجزئيات مفتوحة السلسلة تستطيع ان تأخذ أشكالاً مختلفة بفضل حرية الدوران الموجودة حول الأواصر المنفردة وهذا ما يجعل دخولها في



تري سيكلو سايكلو
[1. 2. 3] اوكتان

8,8 - dimethyl bicyclo -
[3. 2. 1] - Octane



7,3
تري سيكلو [1. 1. 3. 3] ديكان

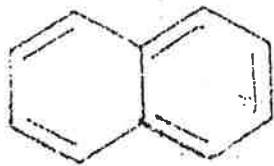
Tri-cyclo [3. 3. 1. 1. 1] --- Decane
(Admantane)

ديكان

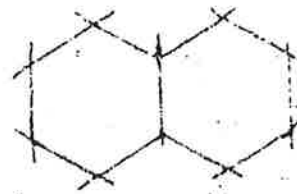
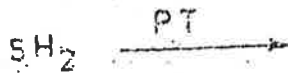
في تسمية الادمنتان اعلاه تعتبر اولاً ذرتا الكربون 1 و 5 كرأسى جسر ويكتب عدد ذرات الكربون بينهما وهي 3, 3 على التوالي . والان بقيت ذرة كاربون واحدة (رقم 10) بين رأسى الجسر 3 و 7 ونكتب بالشكل 7,3 كما ورد اعلاه .

وهناك طريقة قديمة لتسمية المركبات المندجة الحلقات لم تعد مقبولة ولكننا نذكرها ليكون الطالب على علم بها عند قراءته للكتب والبحوث القديمة .

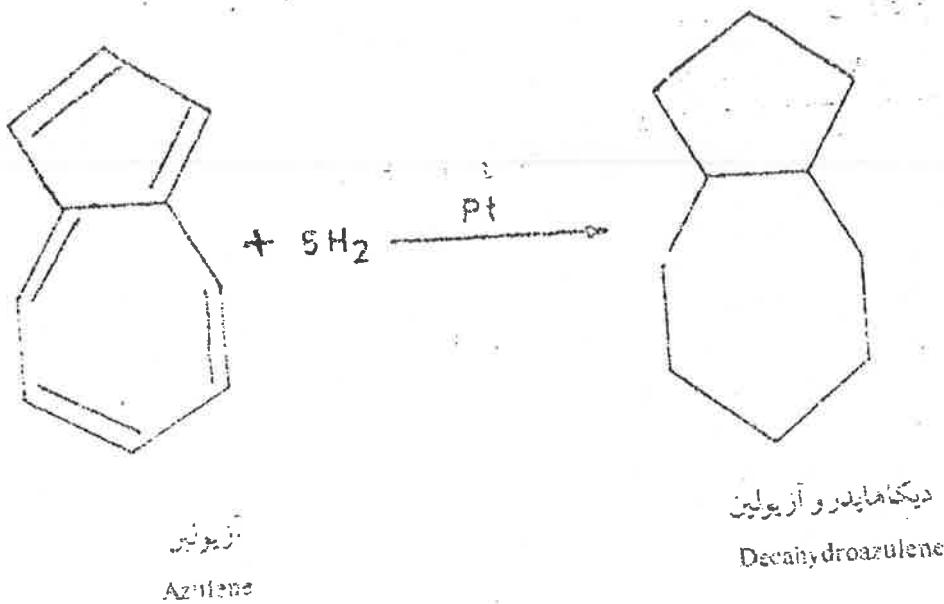
في الطريقة هذه يعتبر المركب الهيدروكربوني مشتقاً من المركب الاروماتي المهدرج ، والامثلة التالية توضح لنا كيفية التسمية المذكورة .



نفتالين
Naphthalene

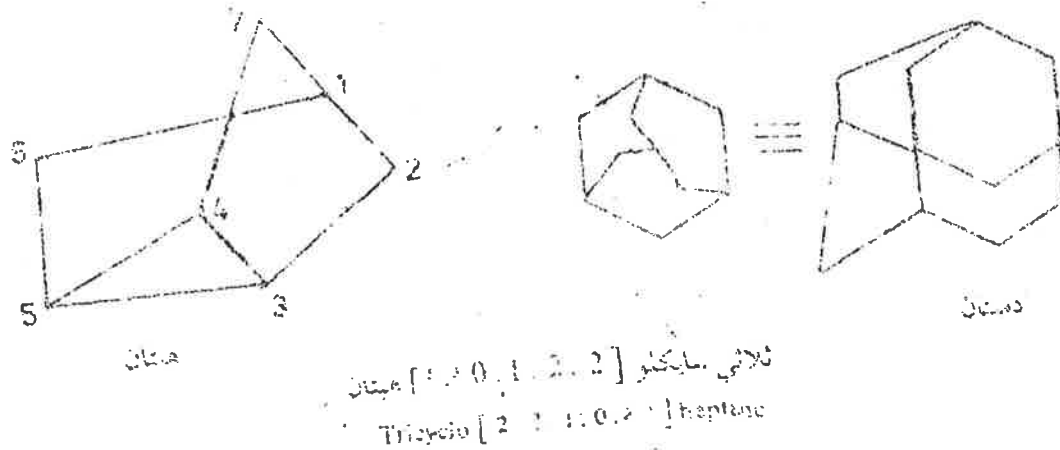


ديكاهيدرو نفتالين
Decahydronaphthalene
(Decaline)



Tricyclo [2.2.1.0.3.5] heptane

ومن الجدير بالذكر أن التسمية القديمة للمركبات الجسرية لم تعد صحيحة فحسب التعريف القديم فإن المركب الجسري هو الذي يتكون من حلقتين متشككتين بأكثر من ذرتي كربون . وحسب هذا التعريف فإن المديكالين لا يعتبر من المركبات الجسرية . وإذا التحمت حلقات الميثانية هايدروكربونية بحيث أنها تشترك أكثر من حلقتين في ذرة كربون في الجزيئة فإن المركب هذا يكون شكلا متفلا يدعى «بالمركب الفصفي» . كما في الأمثلة التالية :



في بعض المركبات متعددة الحلقات الاليفاتية قد تحتوي الجزيئة على حلقتين أو أكثر تشترك كل حلقتين فيها بذرة كربون واحدة ويسمى هذا النوع من المركب بالمركب العتدي . وذلك بسبب شكل الجزيئة العتدي . وتسمى ذرة الكربون

تكوين بلورات منتظمة أمرا يصعب مما في حالة المركبات السليبية حيث حويبه الدوران محدودة وبذلك أشكالها تكون محدودة العدد ويسهل بلورتها .

في الجدول (1) أمثلة على المركبات الحلقية الأليفاتية المتجانسة ونظيراتها من المركبات الأليفاتية مفتوحة السلسلة مع درجات انصهار وغليان كل منها .

الجدول (1) درجات انصهار وغليان بعض المركبات الهيدروكربونية الحلقية

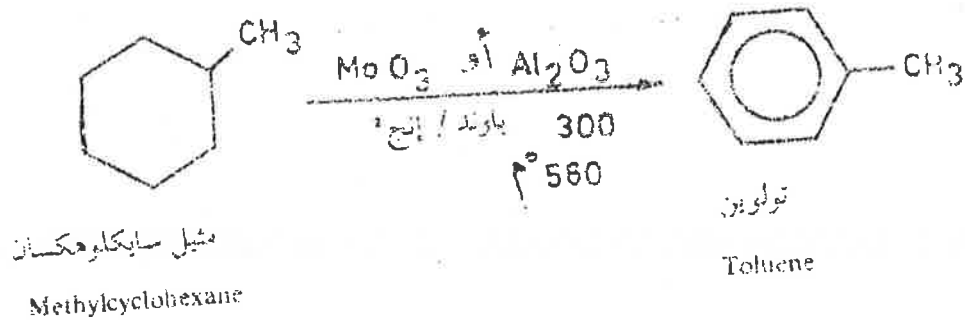
n ₂₀ D _{No}	درجة		اسم المركب
	الغليان	الانصهار	
	°م	°م	
0.589	33 -	127 -	Cyclopropane
0.580	42 -	187 -	Propane
0.589	12 -	96 -	Cyclobutane
0.579	0.5 -	135 -	n-butane
0.746	49 -	94 -	cyclopentane
0.626	36 -	130 -	isobutane
0.778	81 -	7 -	cyclohexane
0.659	69 -	95 -	n-hexane
0.810	119 -	8 -	cycloheptane
0.684	98 -	91 -	n-heptane
0.830	151 -	15 -	cyclooctane
0.703	126 -	87 -	n-octane

(1) في درجة 40°م ، القياس أجري تحت ضغط

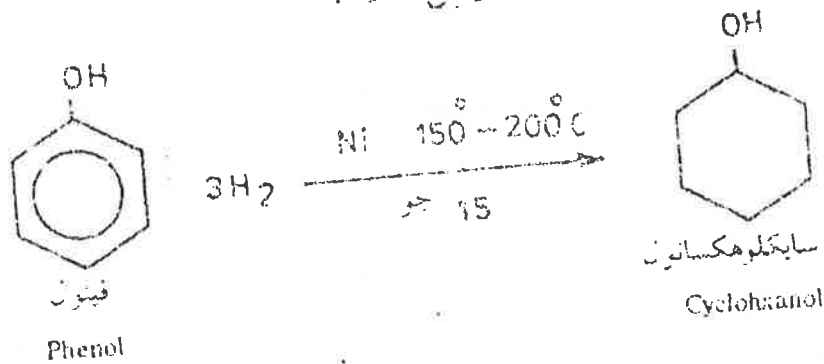
المصادر الصناعية :

يعتبر البترول أهم مصدر للهيدروكربونات الحلقية الأليفاتية وتختلف أنواع البترول في نسبة ما تحتويه من المركبات الحلقية الأليفاتية حسب موقع استخراجها .

فالنقط الخام المستخرج من حقول كاليفورنيا الامريكية مثلاً يحتوي على نسبة عالية من هذه الهيدروكربونات الحلقية الشبعية التي تعرف باسم « النفثين » Naphthene ويتكون معظمه من السايكلوهكسان والمثيل سايكلوهكسان وكذلك مثيل - ساكيلوبنتان و 2.1 - ماي مثيل سايكلوبنتان 1,2- Dimethylcyclopentane. والواقع ان الأهمية الاقتصادية لهذه المواد قليلة ويحول معظمها الى مركبات اروماتية يمكن الاستفادة منها صناعياً . رتسم عملية التحويل هذه بأكسدة المركبات الحلقية بواسطة أكاسيد الألنيوم او الموليبديوم في درجات حرارة وضغط عالين كما في المعادلة التالية :



ويمكن تحويل المركبات الأروماتية الى هيدروكربونات حلقية مشبعة بواسطة الاختزال وبمساعدة عامل مساعد كالدنيكل مثلاً :



التصنيف :

لغرض تسهيل دراسة المركبات الحلقية الأليفاتية المتجانسة تصنف وفقاً لعدد الحلقات الموجودة في الجزيئة كما يلي :

Monocyclic alicyclics

أ - المركبات احادية الحلقة

Bicyclic alicyclics

ب - مركبات ذات حلقتين ملتحمتين

Polycyclic alicyclics

ج - المركبات متعددة الحلقات الملتحمة

Spiral alicyclics

د - المركبات متعاقدة الحلقات

والمركبات أحادية الحلقة بدورها تصنف الى الأنواع التالية :

(1) الحلقات الصغيرة :

وتشمل الحلقات الثلاثية والرباعية أي انها تشمل السايكلوبروبان والسايكلوبوتان ومشتقاتهما . وتمتاز هذه المركبات بطاقتها العالية بسبب التوتر الناتج عن انحاذ ذرات كاربون الحلقة زوايا اقل من زاوية 109.5° الطبيعية .

(2) الحلقات الشائعة :

وهي الحلقات الخماسية والسداسية التي تعتبر خالية من التوتر حيث زوايا الحلقات هذه تكون 109.5° الاعتيادية .

ويدخل العلماء الحلقات السباعية أيضاً ضمن هذا الصنف رغم انها اقل شيوعاً من الحلقات السداسية والخماسية بسبب ظهور توتر في الحلقة السباعية ناتج عن وضعية الظل التي تأخذها ذرات الهيدروجين المتتالية .

ومن الجدير بالذكر ان التوتر الناتج عن وضعيات الظل التي تأخذها ذرات الهيدروجين في بعض الجزيئات ، يدعى بتوتر بيتزر Pitzer-strain .

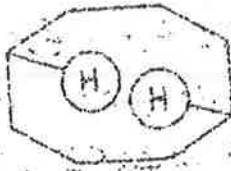
(3) الحلقات المتوسطة :

وتشمل الحلقات المحتوية بين (8 - 11) ذرة كاربون ، وتمتاز بقلة ثباتها نسبياً بسبب وجود نوعين من التوتر فيها :

أ - توتر ناتج عن تناثر ذرات الهيدروجين الظلية (توتر بيتزر)

ب - التوتر عبر الحلقة Transannular strain

حيث تقارب ذرتا هيدروجين عبر الحلقة كما في الشكل، اذ ناد نسبة تناقراً
 للبيئة الفراغية الفراغية



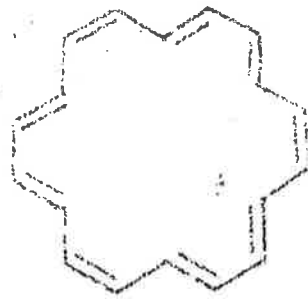
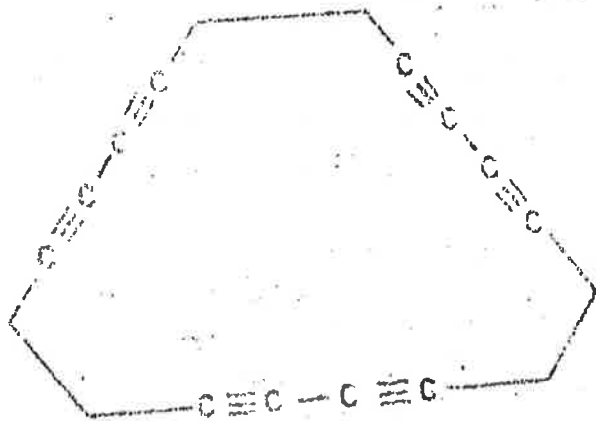
ذرتا هيدروجين عبر الحلقة
 في الفراغية الفراغية

(4) الحلقات الكبيرة

وتشمل الحلقات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها على (12) ذرة . وهي حلقات خالية من أي نوع من أنواع التوتر آفة الأوكز . فالزوايا في هذه الحلقات تأخذ القيمة الاعتيادية 109.5° ولا يوجد فيها منافسة فراغية فالحجم من ذرات هيدروجين ظلية لأن جميع ذرات الهيدروجين فيها تكون متباعدة كما أنه لا توجد اعاقبة فراغية غير الحلقة .

إن عدم تسوية هذه الحلقات وندرتها لا يعود إلى قلة ثباتها بل إلى عدم سهولة تكوينها وتحضيرها حيث إن احتمال التعلق بالسلسلة الكربونية الطويلة هو احتمال ضئيل بسبب بُعد السهابين ومنافسة تفاعلات البلمرة التي تؤدي إلى التماسك بين السلاسل مكونة سلاسل صلبة .

فيما يلي بعض الأمثلة على الحلقات الكبيرة وهي تنتمي إلى المركبات المعروفة بالأنولين Annulenes والتي تشمل المركبات الحلقية الخنثوية على أساس كربون كاربون غير مشبعة ومتبادلة .



حلقة كبيرة ذات 18 ذرة كاربون

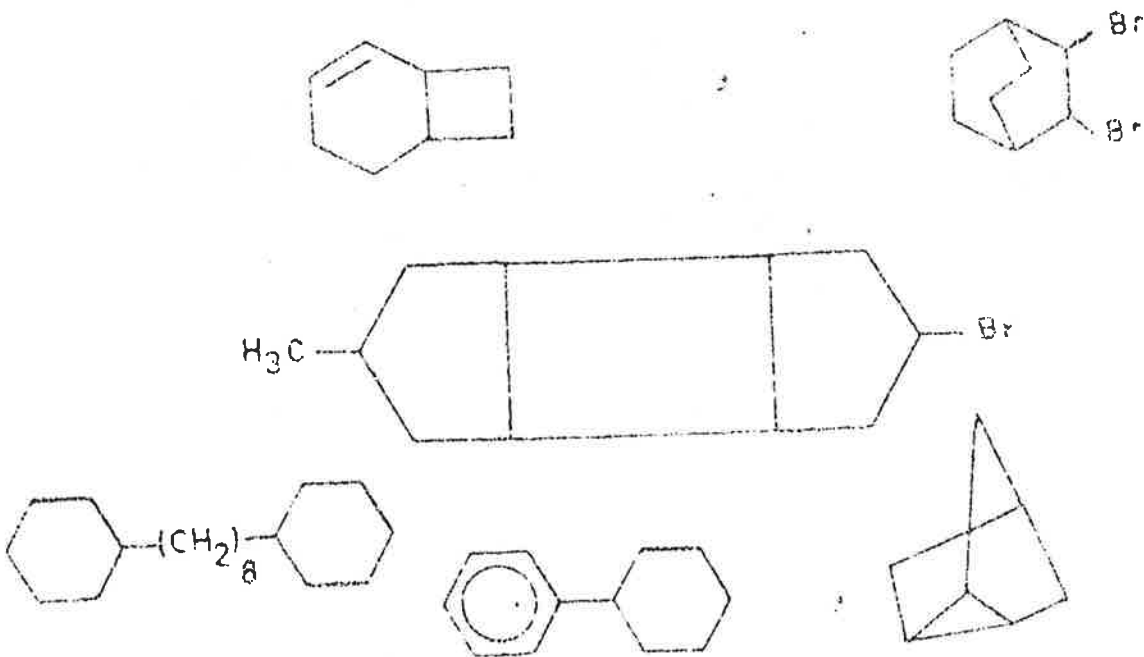
[18] Annulene

تمارين

اكتب الصيغ التركيبية الكاملة للمركبات الآتية :

- 1 - 2 - كلوروسايكلوبنتادايين
- 2 - 2 - Chlorocyclopentadiene
- 3 - سايكلوهكسين اوكساييد
- 4 - باي سايكلو [0.1.1] بيوتان
- 5 - 8 - كلورو باي سايكلو [1.2.3] اوكتان
- 6 - 8.8 - كلورو باي سايكلو [3.2.]
- 7 - 8.8 - داي ميثيل باي سايكلو [3.2.1] اوكتان
- 8 - 8.8 - داي ميثيل باي سايكلو [1.2.3] اوكتان

2 / سم المركبات التالية باسماء مقبولة :



3 / صف المركبات الأليفاتية احذنية حسب حجم الخلقات ثم اشرح مصادر التوتر في المركب Cyclononane .

12

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

الفصل الثاني عشر

المركبات ذات الحلقات الصغيرة - السايكلوبروبان

البنية الجزيئية والتعضير:

سيتنصر البحث في هذا الفصل على التركيب الجزيئي وتخصير السايكلوبروبان نظراً لأهمية الموضوع وكثرة البحوث حول الحلقة الثلاثية . فالسايكلوبروبان هو أبسط المركبات الحلقية الأليفاتية المتجانسة . ويتكون من ثلاث مجاميع من الشيلون CH_2 تأخذ شكل مثلث متساوي الأضلاع والزوايا وهي الجزيئة الوحيدة المسطحة تماماً بين المركبات الحلقية الأليفاتية المتجانسة .

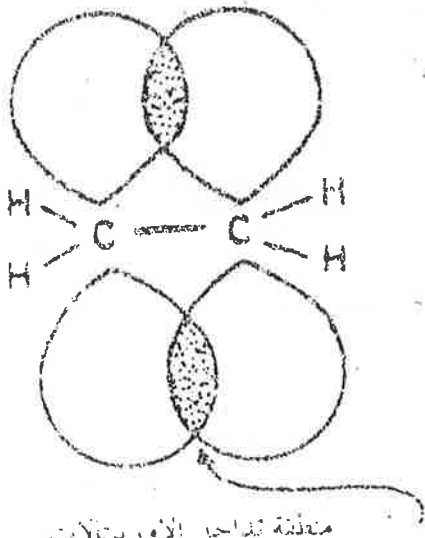
وإذا اعتبرنا زاوية الكاربون - الكاربون - الكاربون في السايكلوبروبان تنشأ من التقاء خطوط المثلث الممتدة بين مراكز الذرات الثلاث فكانت قيمتها 60° . فإذا علمنا بأن الزاوية $C-C-C$ في المركبات المشبعة المفتوحة السلسلة والتي تنشأ من تداخل الأوربيتالات sp^3 هي 109.5° لوحدنا ان متسداً وجود الزاوية في السايكلوبروبان هو $109.5^\circ - 60^\circ = 49.5^\circ$ ويدعى هذا الفرق بـ « توتر الزاوية » أو « شد الزاوية » في السايكلوبروبان . اصف الى ذلك ان شكل المثلث للجزيئة يجعل ذرات الهيدروجين وجين التضد بذرات الكاربون تأخذ وضعيات الظل الواحدة بالنسبة للأخرى مما يزيد طاقة الجزيئة ويفضل ثباتها .

الخواص الفيزيائية :

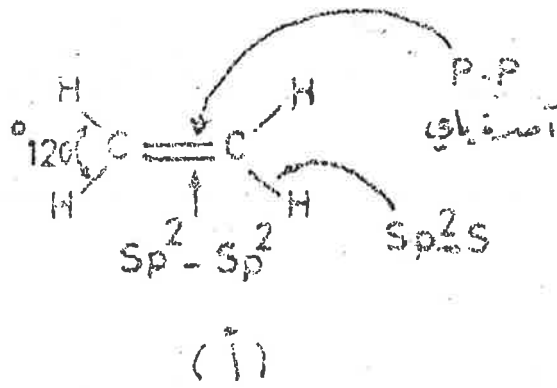
السايلكلوبروبان غاز في الظروف الاعتيادية ، سريع الاشتعال وخاصة اذا كان مخليطاً مع الاوكسجين والغاز ينجمد في درجات أقل من $-33^\circ C$ حيث يسيل في هذه الدرجة الى سائل يغلي في درجة $-33^\circ C$. السايكلوبروبان اسعالات محدودة في الطب والبيطرة ، ويستعمل احياناً للتخدير .

التركيب الإلكتروني لأواصر السايكلوبروبان :

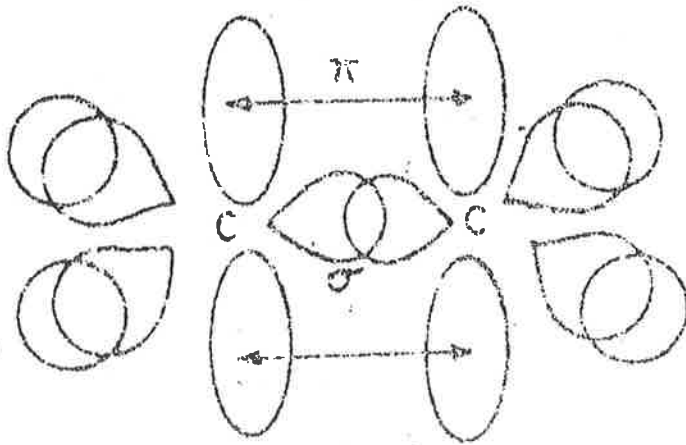
يستطيع الكربون أن يكون أواصر مع غيره باستعمال أوربيتالات sp^3 المهجنة في حالة التشبع وباستعمال أوربيتالات sp^2 في حالة عدم التشبع . فالأواصر المتكونة من تداخل أوربيتالات sp^3 مع أوربيتالات sp^3 أخري تكون أواصر قوية وتعمل فيما بينها زوايا قدرها 109.5° . بينما في حالة عدم التشبع كما في حالة الاثيلين . مثلاً فإن الأصرة بين الكربون والكربون ناتجة من تداخل أوربيتالي sp^2-sp^2 . والأواصر الخارجة من الكربون في هذه الحالة تكون فيما بينها 120° كما هو موضح في الشكل أدناه :



مثلة تداخل الأوربيتالات
(ب)



الشكل (أ) (صورة مثل الأوربيتالات الجزيئية للاثيلين)



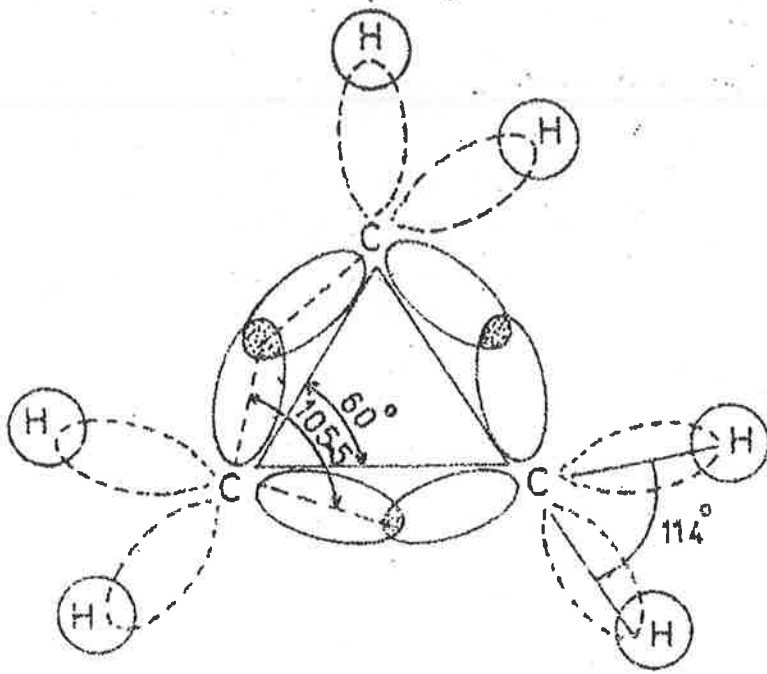
صورة P.P

ويلاحظ في الشكل اعلاه بأن الأصرة المزدوجة في الاثيلين التي تدعى باصرة π (باي) تتكون من التداخل او التطابق الجانبي الجزئي لاوربيتالي (p) على ذرتي الكربون وبذلك فان منطقة تداخل الأوربيتالات تكون صغيرة مما يؤدي الى ضعف الأصرة وسهولة انفصالها . وبعد هذه المراجعة القصيرة للأواصر ترى كيف تتكون الأواصر في جزيئة السايكلوبروبان ؟

تدل القياسات الدقيقة على ان زاوية $H-C-H$ في السايكلوبروبان هي 114° ، والزاوية $C-C-C$ في الحلقة الثلاثية هي 106.5° فيما اذا اخذنا بنظر الاعتبار المحاور الخارج من الكربون والمثار بمركز الأوربيتال كما هو موضح في الشكل (2) . ولذلك فالزاوية المكونة من امتداد المستقيمتين بين مراكز الذرات في الحلقة الثلاثية التي تؤدي الى تكبير زاوية مقدارها 50° هي ليست الزاوية الحقيقية للسايكلوبروبان . فكما يظهر من الشكل (3) فان تداخل الأوربيتالات لتكوين الأواصر الحلقة الثلاثية يكون بشكل قوس او منحنى . ولذا نلك فالأصرة هذه تدعى أحياناً « بالأصرة المقوسمة » او بالأصرة « المحننية » او أحياناً بالأصرة « الشبيهة بشجرة الموز » . كما ويطلق أحياناً على الأصرة الباي (π) أو السايكلوبروبان (π) الأصرة T (تيتا) وذلك تمييزاً عن الأصرة الباي (π) والسايكلوبروبان (π) المزدوجتين . وأوضح ان أصرة T (تيتا) هذه حادثة بسطحين أصرة الباي والسايكلوبروبان .

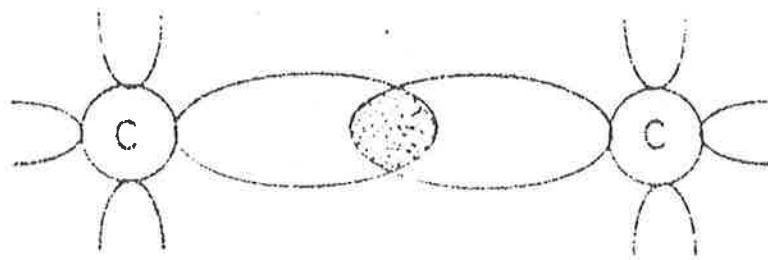
ان معظم المصادر تدعي بان تهجين الأصرة بين الكربون واثايلدروجين هو $sp^{3.3}$ بينما تهجين الأصرة C-C في الحلقة هو $sp^{3.7}$. ويعني هذا بأن أصرة الحلقة الثلاثية عمات نسبة كبيرة من صفة الأوربيتال (s) وقليلاً من صفة الأوربيتال (p) إذا ما قورنت بالأصرة الاعتيادية sp^3 . ان زيادة نسبة صفة الأوربيتال (p) في الأصرة المكونة حلقة السايكلوبروبان يؤدي الى التقليل من التوتو السراوي وذلك بفضل استطاعة الأوربيتال (p) على التداخل الجزئي مع نظيره في ذرة الكربون المجاورة حيث يساعد عمل ذلك شاكس الأوربيتال الفطوري على عكس الأوربيتال (s) الذي يشكل الكروي .

* بعض المصادر لا تحري يدعي ان صفة الأصرة هي $sp^{3.7}$.



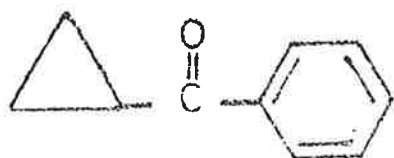
الشكل (2) (الأوربيتالات الجزيئية للسايكلوبروبان)

تدل حسابات الأوربيتالات الجزيئية للسايكلوبروبان على أن الأصرة sp^3-sp^3 في الحلقة ليست من نوع السيكيما (σ) وذلك لعدم تداخلها تداخلاً تاماً . ففي حالة أصرة sp^3-sp^3 يحدث التداخل على امتداد محوريها بحيث أن الخط المستقيم الناتج عنهما يقسم الأوربيتالات الجزيئية الناتجة (الأصرة) إلى نصفين ولذلك تكون الأصرة خالية من الشد وقسوية (الشكل 3) . أما في حالة السايكلوبروبان فإن محوري الأوربيتالين sp^3-sp^3 لا يشكلان خطاً مستقيماً الأمر الذي لا يسمح بتداخل كبير بين الأوربيتالات . أي أن مدى تداخل الأوربيتالات في حالة السايكلوبروبان هو أقل من تداخل sp^3-sp^3 وأكثر قليلاً من تداخل الأوربيتال $p-p$ في حالة تكوين أصرة الباي π المعروفة . وعليه فإن أصرة C-C في

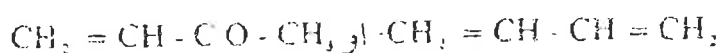


شكل (3) أصرة sp^3-sp^3 سيكيما (15)

حلقة السايكلوبروبان تكون ضعيفة وتشبه الأصرة المزدوجة باي الى حد كبير . ويستدل على الطبيعة غير المشبعة لخلقة السايكلوبروبان من دخولها تفاعلات الاضافة الخاصة بالالكينات وكذلك من الدراسات الطيفية لبعض المركبات التي لها أواصر مزدوجة متبادلة مع حلقة السايكلوبروبان مثل سايكلوبروبيل فنيل كيتون حيث يلاحظ ان طول الموجة الذي يحدث عندها اعلى امتصاص للأشعة فوق البنفسجية يكون قريباً من طول الموجة التي تمتص عندها المركبات المتبادلة من النوع

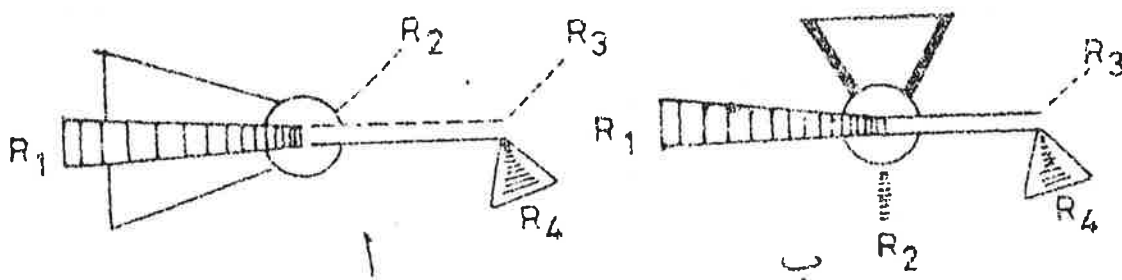
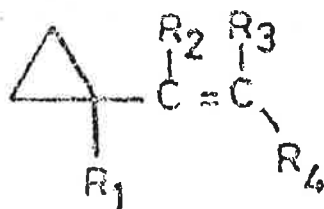


سايكلوبروبيل فنيل
كيتون



وهذا يعني بأن الكترونات باي π تستطيع الحركة خلال حلقة السايكلوبروبان ولير الى درجة أقل من الأصرة المزدوجة عند تبادلها مع أصرة مزدوجة اخرى .

والجدير بالذكر ان السايكلوبروبان يستطيع ان يأخذ الوضعية (أ) او الوضعية (ب) في مركب مثل



(الشكل ١٤) : وضعيتا السايكلوبروبان المتبادل مع أصرة مزدوجة . الوضعية (أ) حسب الوضعية (ب)

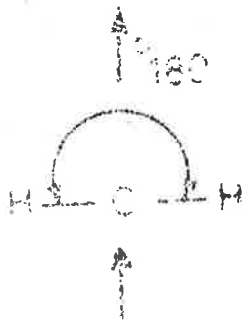
حيث يلاحظ بأن الوضعية (أ) تسمح بتداخل بين الأوربيتالات في المركب المتبادل بعكس الوضعية (ب) التي لا تسمح بهذا التداخل بين الأوربيتالات .

تحضير البسايكلوبرويان ومشتقاته :

فيما يلي بعض الطرق المعروفة لتحضير البسايكلوبرويان أو مشتقاته .

إضافة الكاربين إلى أصرة الكاربون - الكاربون المزدوجة :

الكاربين أو المثلين (CH_2) جذر تعال وتالفص الكترونيا حيث توجد حول ذرة الكاربون ستة إلكترونات فقط بينما يستقر الكاربون بثلاثة إلكترونات . لذلك يعتبر CH_2 كاشفاً باحثاً عن الإلكترونات . ويمكن أن يوجد الكاربين في حالتين هي :
 1- الحالة المفردة Singlet المثلين في الحالة الثلاثية Triplet .
 2- الحالة المثلين في الحالة المفردة بشكل CH_2 أو CH_2 حيث يكون الإلكترونان متعاكسي اللفز وتكون الزاوية بين أصرتي هيدروجينيه 102° حتى يبدو موضح في الشكل (1) :



شكل (1) الحالة المفردة المثلين



شكل (2) الحالة المفردة المثلين

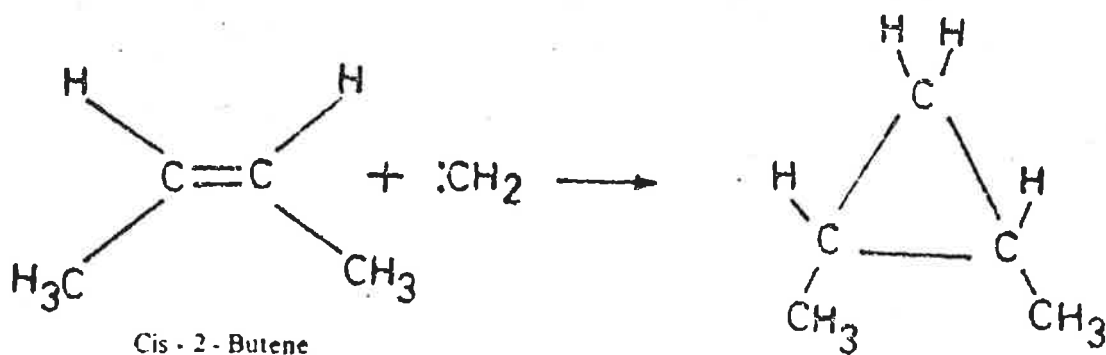
شكرو (3)

إن بعض التفاعلات الكيميائية تؤدي إلى تكوين الأيونات الكاربينية في
 الحالة المفردة Singlet ذي طاقة عالية وسلك فيبر يتغير بسرعة مع ما يحيط به من

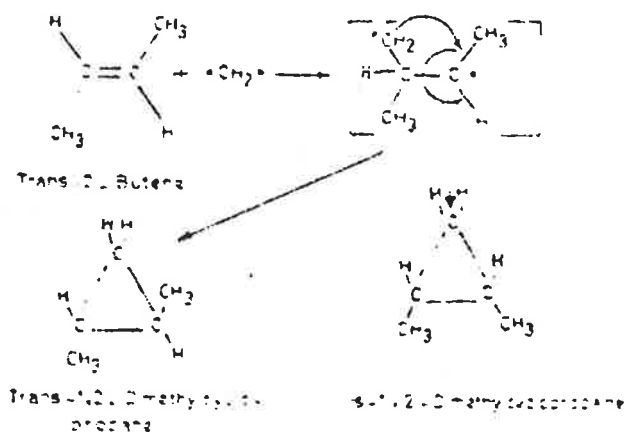
مواد . ويستدل من حسابات ديوار على أن طاقة الحالة المفردة نلمثينين اعلى بنحو 11 كيلوسعرة من طاقة الحالة الثلاثية له .

والمثلين في الحالة الثلاثية أقل طاقة مما هو في الحالة المفردة ويكتب بالشكل : CH_2 أو CH_2 أو CH_2 حيث يشير السهمان الى ان للالكترينين نفس اتجاه البرم وهما أبعد ما يمكن الواحد من الآخر نتيجة للتنافر بينهما (الشكل 5-ب) حيث ان الزاوية H-C-H تكون في هذه الحالة 180° .

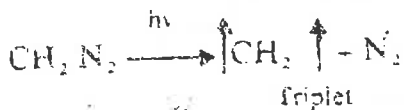
ويمكن تحضير الكاربين بوجود الكين حيث يضاف الى أصرتة المزدوجة مكوناً حلقة السايكلوبروبان كما يلي :



وميكانيكية التفاعل هذه هي من النوع المعروف بالميكانيكية «التسوافقية» Concerted حيث يتم التفاعل بخطوة واحدة يحصل فيها تكوين أصرتين بين الكاربين وذرتي كاربون الالكين في آن واحد . والتفاعل هذا موجه فراغياً . اما اذا حدث التفاعل مع الكاربين في الحالة الثلاثية فالإضافة تتم بخطوتين مؤدية الى مزيج من السيز والترانس سايكلوبروبان المعوض كما يلي :

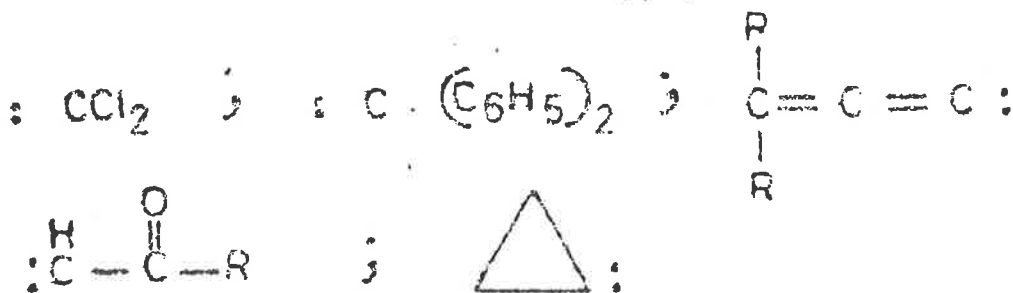


هنا يضاف الكاربين في حالته الثلاثية مكوناً اولاً ثنائي الجذر الوسطي الذي يمكن ان يدور حول الأصرة المنفردة وبذلك يحصل الانغلاق الحلقي في اتجاهين مؤدياً الى مزيج من السيز والتوانس - سايكلوبروبان المغوض . وهذه الميكانيكية حتمية لتفاعل الكاربين في حالته الثلاثية لأن برم الالكترونين يكون في نفس الاتجاه ولكي تتكون أصرة مع الكاربين يجب أن يزدوج برما الالكترونين (↑ ↓) . فبعد الخطوة الاولى للاضافة الى الأصرة المزدوجة يتخلف الكترون بحالة برم غير مناسبة لتكوين الأصرة الثنائية . فلا بد اذن للجزئية ان تأخذ بعض الوقت لكي يدور الالكترونات ويتعكس اتجاه البرم ليصبح تكوين الأصرة سهلاً . والجدير بالذكر ان تفاعل سيزو 2 - بيوتين مع الكاربين يمكن ان يستعمل لمعرفة حالة الميثيلين المنفردة او الثلاثية . وبالرغم من أن معظم انواع الكاربين المحضرة تكون في الحالة المنفردة الا أن هناك طرق مباشرة لتحضير الكاربين في الحالة الثلاثية منها تسليط الضوء (hv) على الدايازوميثان :



في الحالة الثلاثية

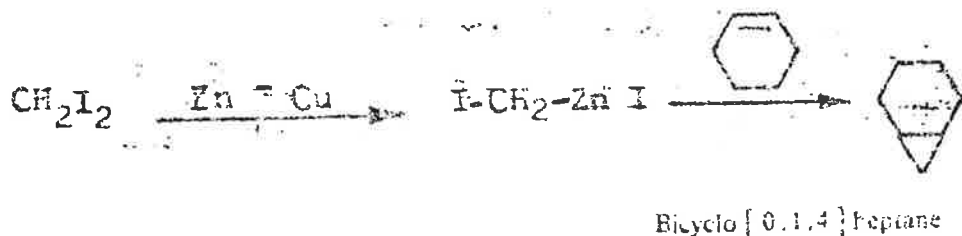
كما يمكن تمثيل الكاربين من حالته المنفردة الى الحالة الثلاثية وذلك بتحرير الاول في جو خامل مثل غاز الاوكون الذي لا يستطيع التفاعل معه وحينئذ يجد الوقت كافياً ليتحول من الحالة المنفردة الى الحالة الثلاثية الاكثر ثباتاً . وتعرف في الوقت الحاضر تفاعلات مختلفة لتحضير انواع كثيرة من الكاربين المغوض وهذا بدوره يستطيع الاضافة الى الاكينات مكوناً مشتقات السايكلوبروبان ومنها :



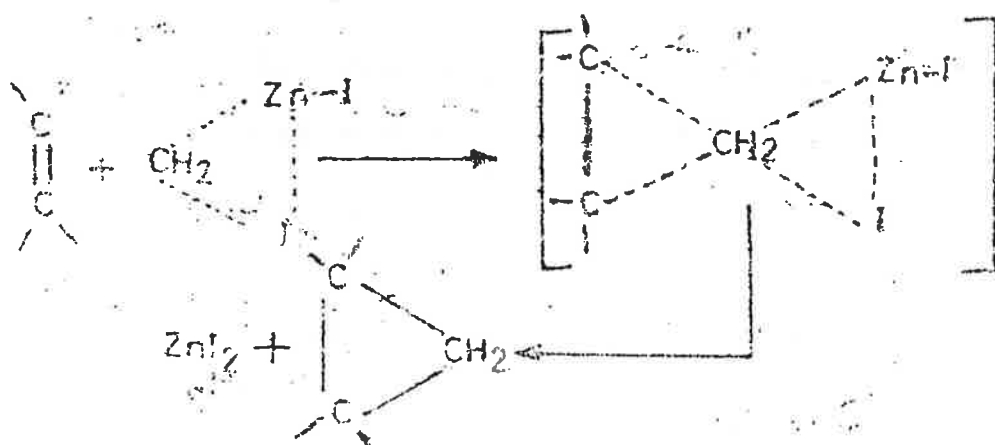
تفاعل سيمنز - سميث

Simmons - Smith

وهو تفاعل أيوديد الميثيلين مع الألكينات بوجود شبكة الخارصين والنحاس . وتعتبر هذه الطريقة أهم وأسهل الطرق الشائعة لتحضير السيكلوبروبان . وقد اكتشفت الطريقة هذه في الخمسينات من قبل العالمين سيمنز وسميث وذلك بتفاعل مزدوج من النحاس - الخارصين (Zn - Cu - couple) مع أيوديد الميثيلين في الأثير حيث يتكون أيودومثيل زينك أيودايد Iodomethylzinc iodide الذي يضيف بدوره مجموعة أمثيلين (CH₂) إلى الأصرة الألكينية كما في المعادلات التالية :



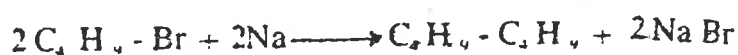
وقد أظهرت الدراسات أن التفاعل أعلاه لا يتضمن تكوين جذور الكاربين (CH₂) الحرة وإنما يجري حسب الميكانيكية الآتية .



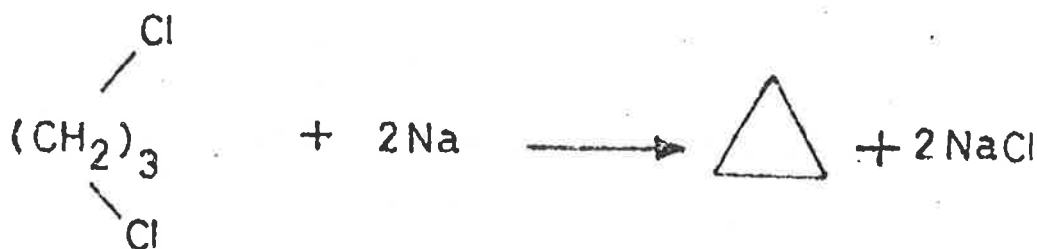
ويدعم هذه الميكانيكية ان التفاعل نوعي التوجيه الفراغي Stereospecific
 بالاضافة الى ادلة اخرى غير مباشرة تثبت ان التفاعل لا يتضمن جذر كاربين حر .
 فمثلاً عدم حدوث تفاعلات الحشر التي تصاحب عادة تكوين الكاربين هو دليل
 على علم تكوين الكاربين في هذا التفاعل .

تفاعل فورتنز Wurtz Reaction

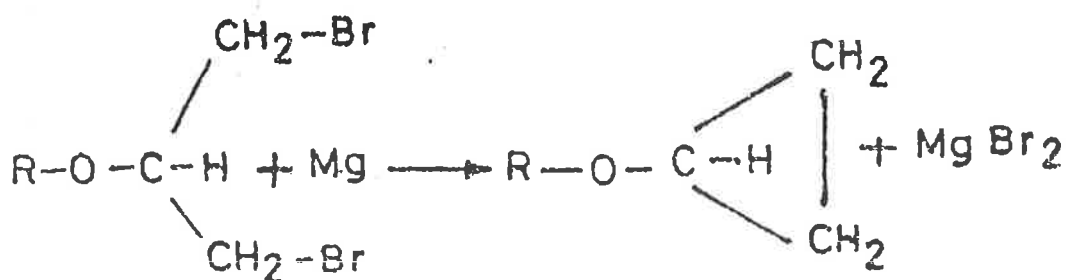
أن تفاعل فورتنز يتضمن ازدواج مجموعتي الكيل بواسطة عنصر الصوديوم كما
 يلي :



وقد وجد فروند Freund سنة 1881 بأنه يمكن تطبيق تفاعل فورتنز على المركب
 1، 3 - ثنائي كلورو بروبان للحصول على السايكلوبروبان
 كما في المعادلة التالية :



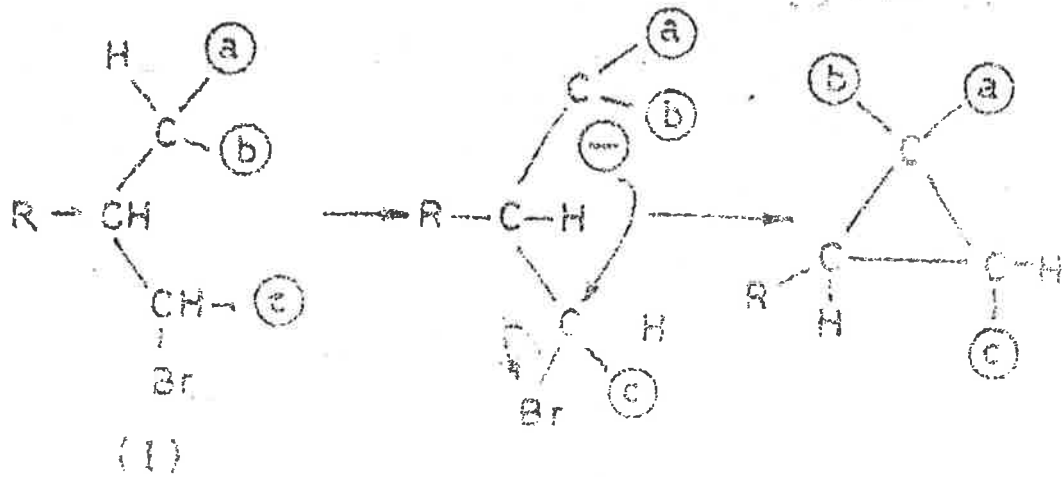
كما وجد بأنه يمكن استعمال فلزات اخرى مثل الزنك او المغنيسيوم بدل
 الصوديوم في تفاعل فورتنز كما في المثال التالي :



تحضير السايكلوبروبان المعوض

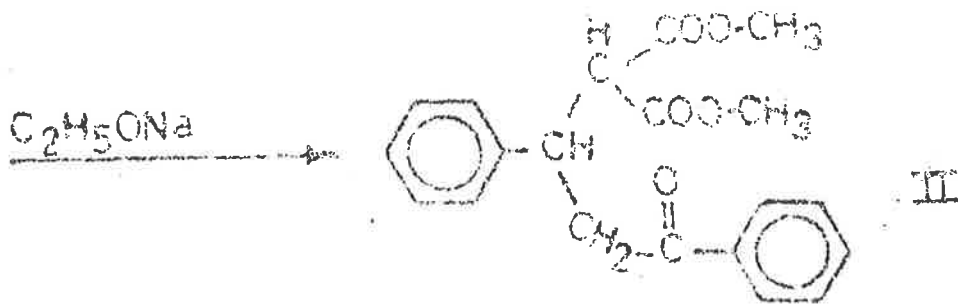
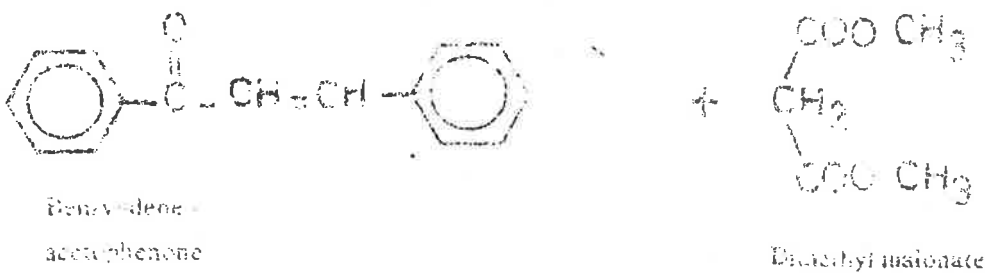
من الممكن تحضير السايكلوبروبان المعوض بأستعمال التفاعلات العضوية

المتخلفة كما في المثال التالي :



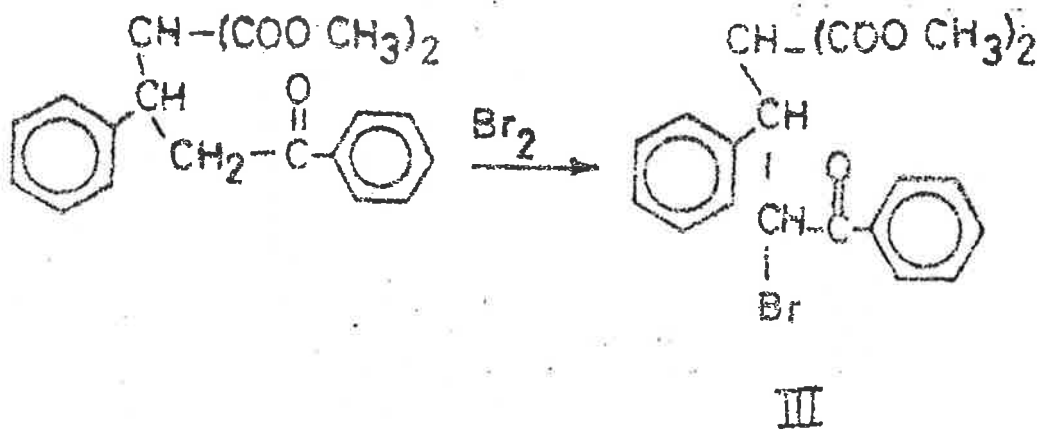
فمثلاً نستطيع ان نحضر مركباً مشابهاً الى (I) باستعمال تفاعل مايكل واستر

التالي كما يلي :

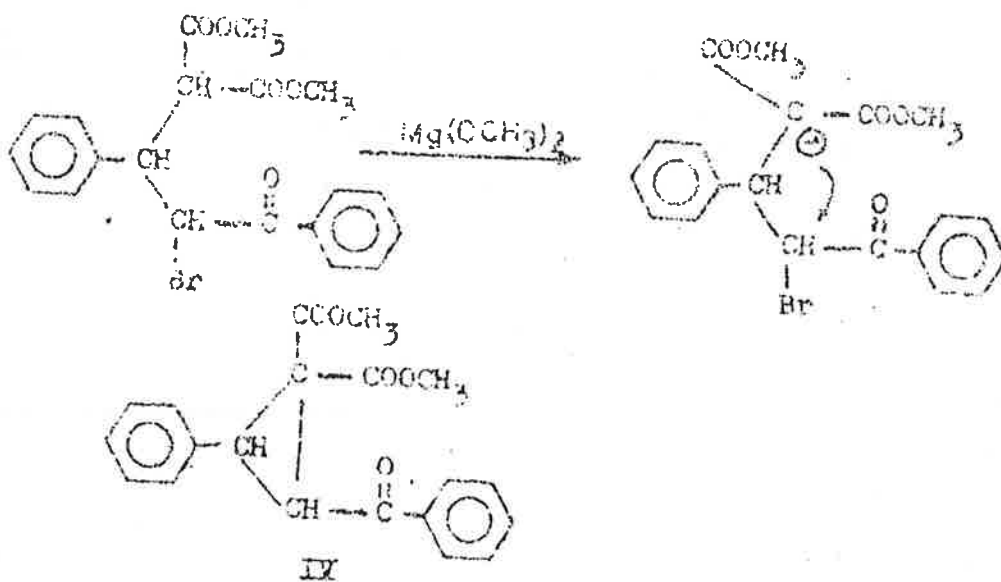


وباستمرار البروم في محلول المركب الناتج (II) يحل البروم محل ذرة هيدروجين

فعادة في مجموعة الميثيلين المجاورة للميثيلين كما في المعادلة التالية :



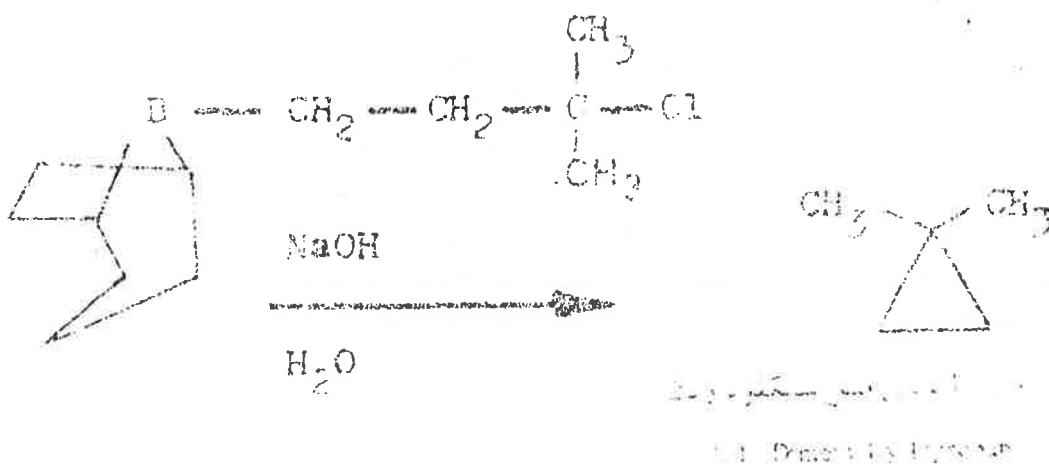
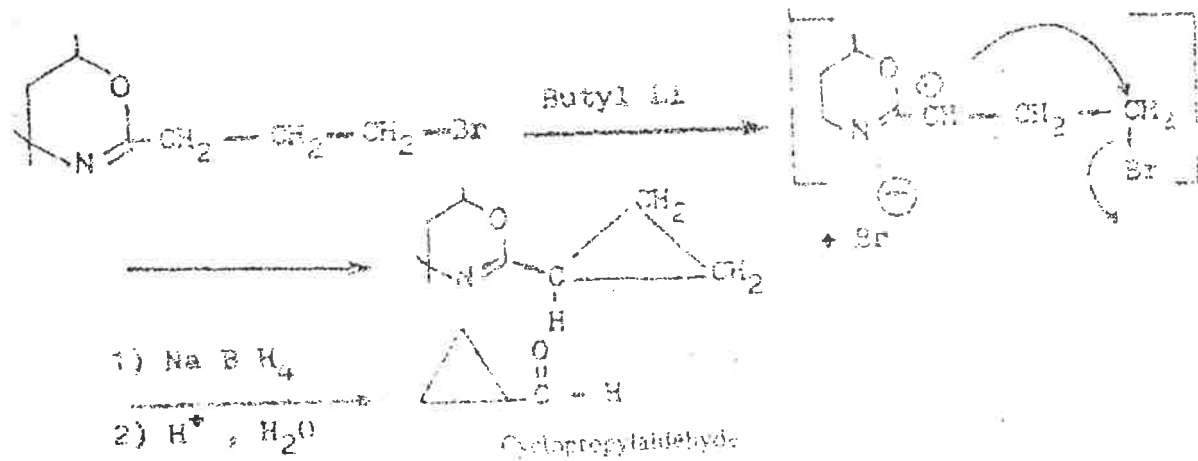
والآن عند اضافة فاعندة مثل $Mg(OCH_3)_2$ الى البروميد (III) يتكون الكاربانيون الذي يهاجم بدوره ذرة الكربون الجاملة للبروم مكوناً حلقة ثلاثية معوضة (IV) كما يلي :



بعض التفاعلات الخاصة لتحضير السايكلوبروبان ومشتقاته

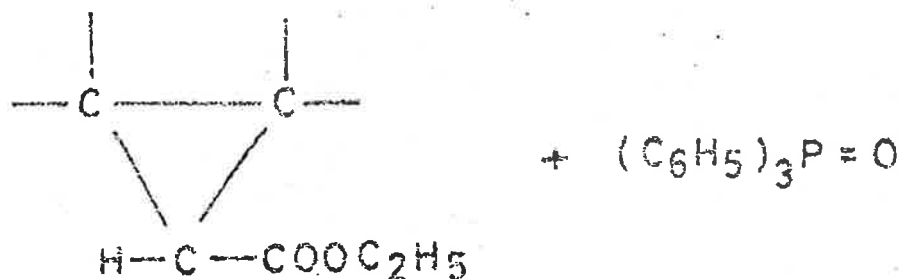
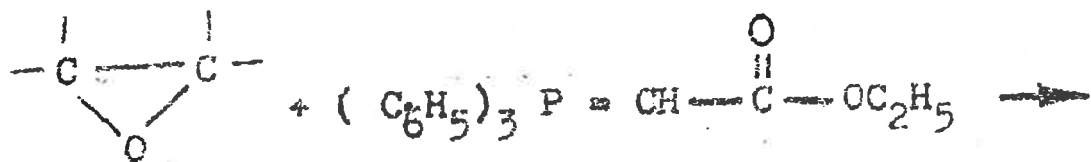
منالك بعض التفاعلات الخاصة التي تؤدي الى تكوين حلقة السايكلوبروبان

ندكر منها ما يلي :

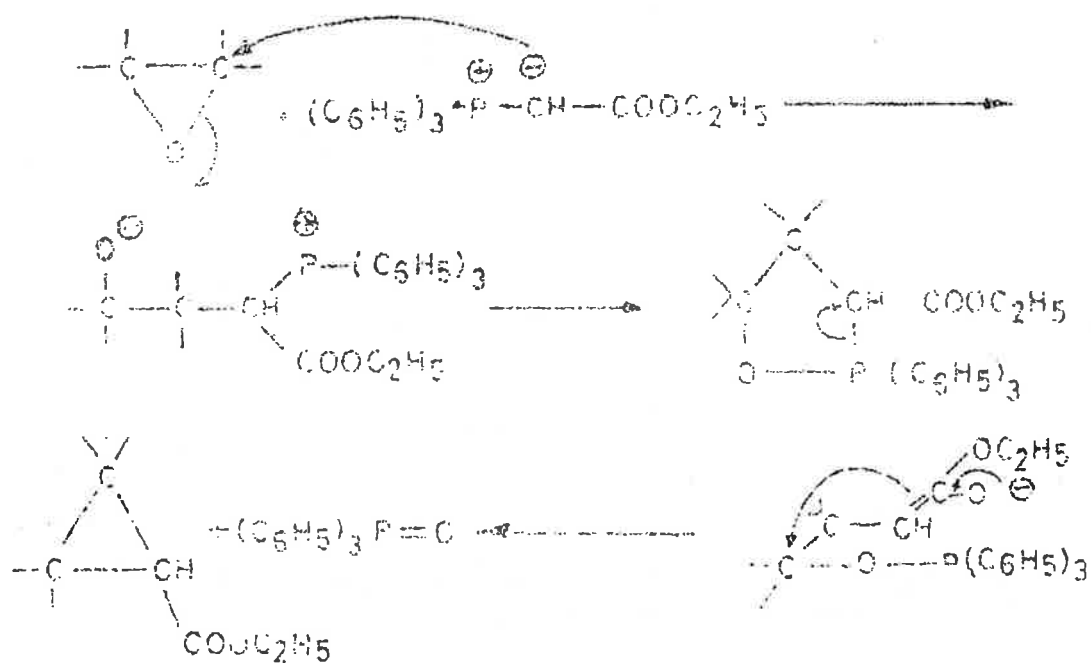


جاء تحويل الايبوكسيدات الى السايكلوبروبان :

لقد اصهر ناتي وبوكسين بأنه يمكن استعمال بعض يلبيدات الفسفور Ylide لتفاعل مع الايبوكسيدات لتحضير السايكلوبروبان المعروض كمن في المعادلات التالية



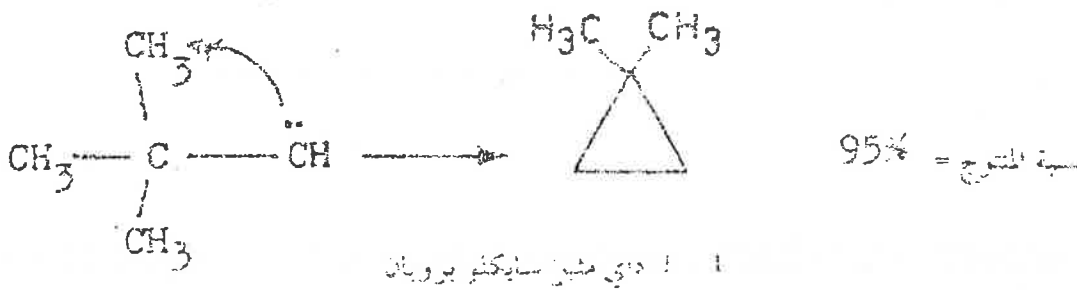
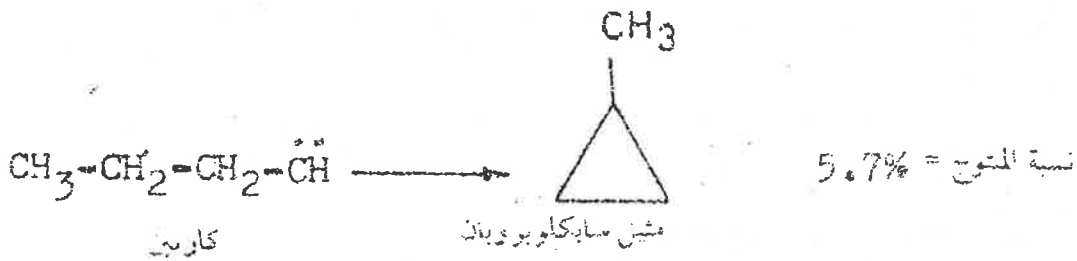
وميكانية هذا التفاعل هي كما يلي :



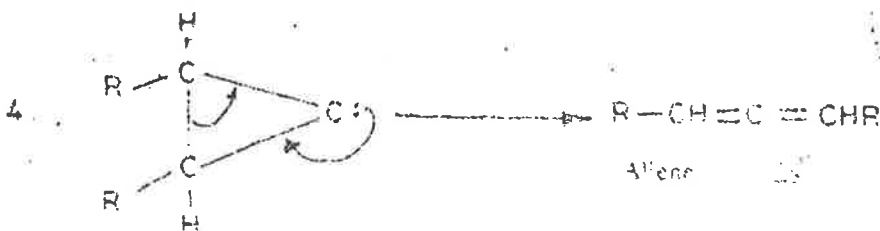
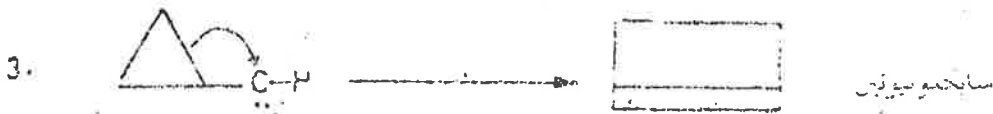
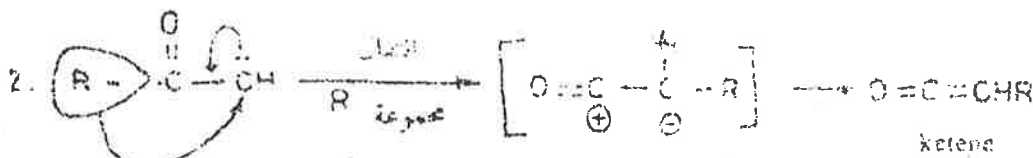
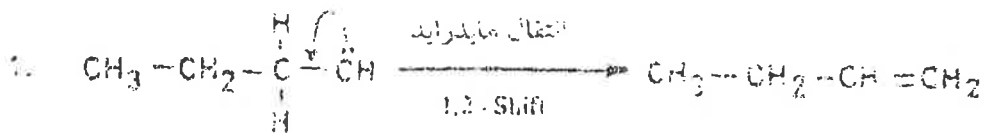
حشر الكاربين

أحد التفاعلات الرئيسية للكاربين هو « الحشر » حيث يستطيع الكاربين ان يحشر نفسه ويدخل بين ذرتي حمضه كاربونيه مما يدور وحينئذ يتلا . ولا يعتبر التفاعل

هذا صالحاً من الناحية التحضيرية بسبب حصول مزيج من المركبات المختلفة جميعها تنتج من حشر CH_3 بين كل آصرة (H - C) والامثلة التالية توضح لنا هذا التفاعل :-



ومن المعروف عن الكاربين انه يعاني قوتياً اذا سويح تركيب الخزيمة بذلك والترتيب عملياً سريعه جداً لا تدع مجالاً للكاريين للاضافة او الحشر . وفيما يلي بعض الامثلة على ترتيبات الكاريين الشائعة :



ومن الجدير بالذكر ان الترتب المبين في تفاعل (2) اعلاه يعرف بترتب وولف
 Wolf Rearrangement في الكيمياء العضوية .

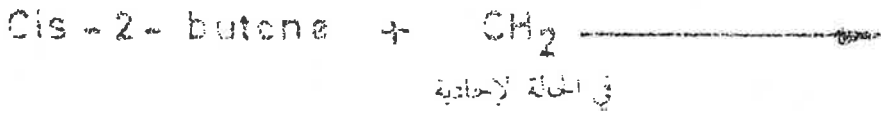
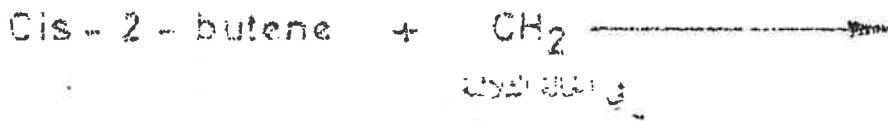
تمارين

1 - اشرح ما تعرفه عن « الاصرة المنحنية » في السايكلوبروبان وبين مدى
 شبيهاها بالاصرة المزدوجة .

2 - ما هي الادلة العملية التي تثبت على ان حلقة السايكلوبروبان لها شبه
 كبير بالاصرة الالكينية (C=C) .

3 - ان اضافة CCl₄ الى السايكلوبنتين Cyclopentene تكون مركباً
 واحداً . فيما تعطي اضافة CBrCl الى السايكلوبنتين مزيجاً من الاشياء
 الفراغية . اكتب المعادلات اللازمة مع تسمية الاشياء الفراغية المتكونة .

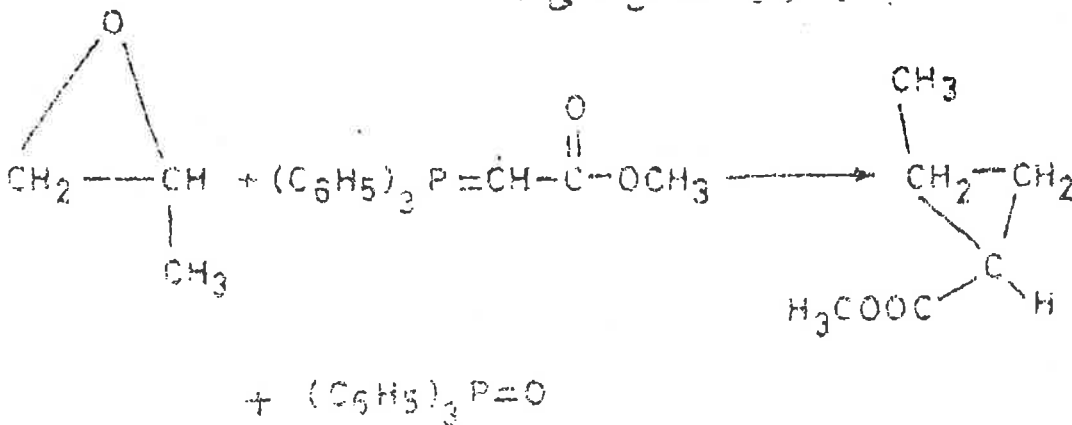
4 - اكتب ميكانيكية التفاعلات التالية :

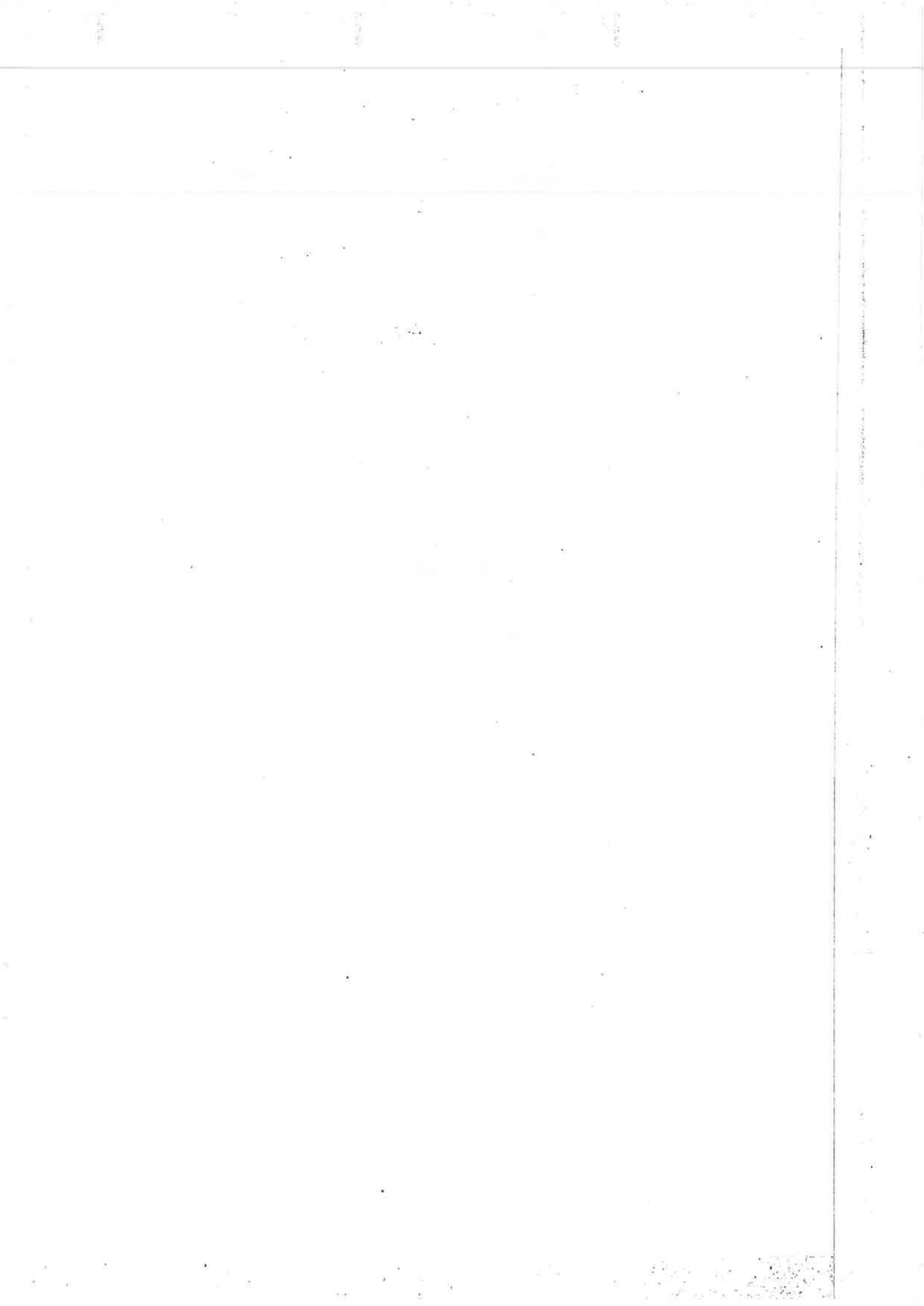


Singlet

5 - اشرح تفاعل فورتر وسدي صلاحيته لتحضير المركبات الحلقية
 الأليفاتية الهاليدية وكاربونية .

6 - اكتب ميكانيكية التفاعل الآتي :





الفصل الثالث عشر

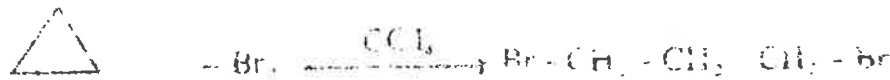
المركبات ذات الحلقات الصغيرة - السايكلوبروبان
(التفاعلات والكيمياء المجسمة او الفراغية)

أ - التفاعلات :

أذ اصرة الحلقة الثلاثية في السايكلوبروبان هي وسط بين الاصرة المنفردة والاصرة المزدوجة ، فهي اذن تحت شد يزيد من طاقتها ويسهل دخولها تفاعلات الاضافة مع انفتاح الحلقة ، ان سرعة انتاج الحلقة الثلاثية ابطأ من سرعة الاضافة الى الاصرة الاوليفينية ، وفقاً يلي بعض من هذه التفاعلات :

1 - اضافة الهالوجينات :

يضاف البروم الى حلقة السايكلوبروبان بسرعة ابطأ من سرعة اضافته الى الالكينات ولكن سرعة الاضافة تزداد بوجود $AlBr_3$ مثلاً :

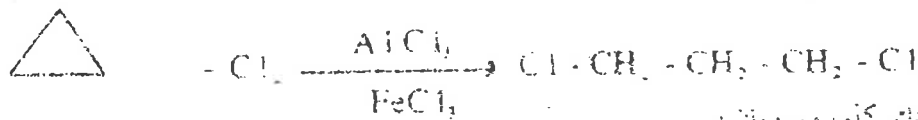


3.1 - داي بروموبروبان

1,3 - Dibromopropane

أما الكلور فلا يضاف الى الحلقة الا بوجود عامل مساعد مثل حوامض

لوييس

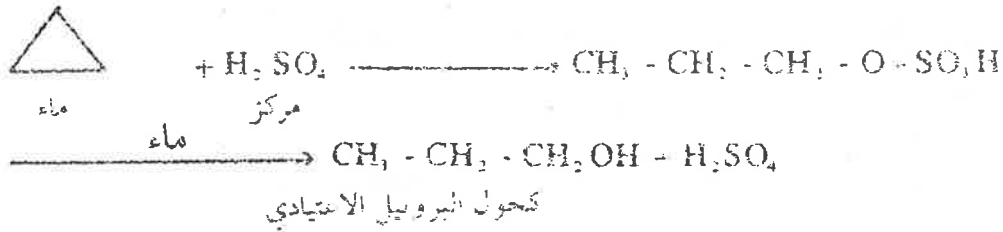


3.1 - داي كلوروبروبان

1,3 - Dichloropropane

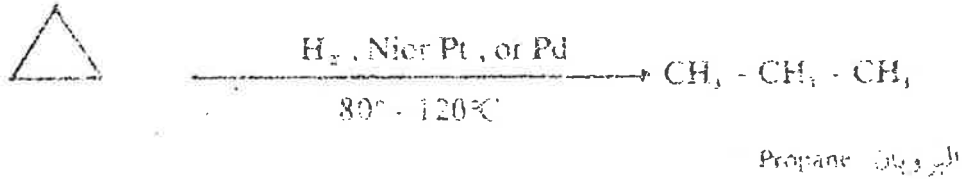
2 - اضافة حامض الكبريتيك المركز :

تكون اضافة حامض الكبريتيك المركز الى حلقة السايكلوبروبان سريعة نسبياً حيث يتكون اولاً ن - بروبيل هايدروجين كبريتات η -Propyl Hydrogen Sulfate الذي يتحلل مائياً الى كحول البروبيل الاعتيادي كما في المعادلات التالية :



3 - اضافة الهايدروجين :

يضاف غاز الهايدروجين مع فتح الحلقة الثلاثية للسايكلوبروبان عند وجود عامل مساعد كالتيتكل او البلاديوم او البلاتين وفي درجات حرارة معتدلة .



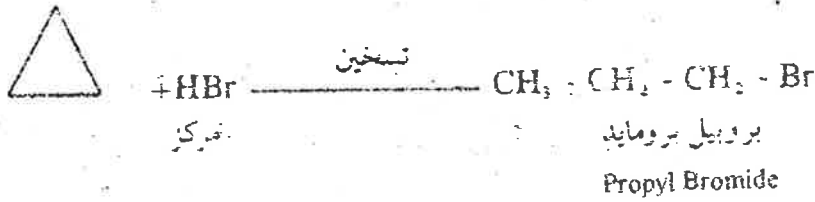
4 - اضافة حامض الهيدروبرديك :

ان حامض HI المركز يضاف الى الحلقة الثلاثية ويفسحها كما يلي :



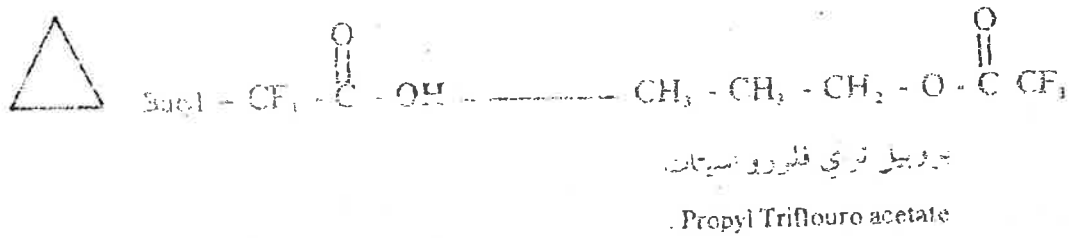
5 - اضافة حامض الهايدروبروميك :

ان حامض الهايدروبروميك يضاف ايضاً الى حلقة السايكلوبروبان مع التسخين كما يلي :



6 - اضافة حامض تراي فلورواستيك :

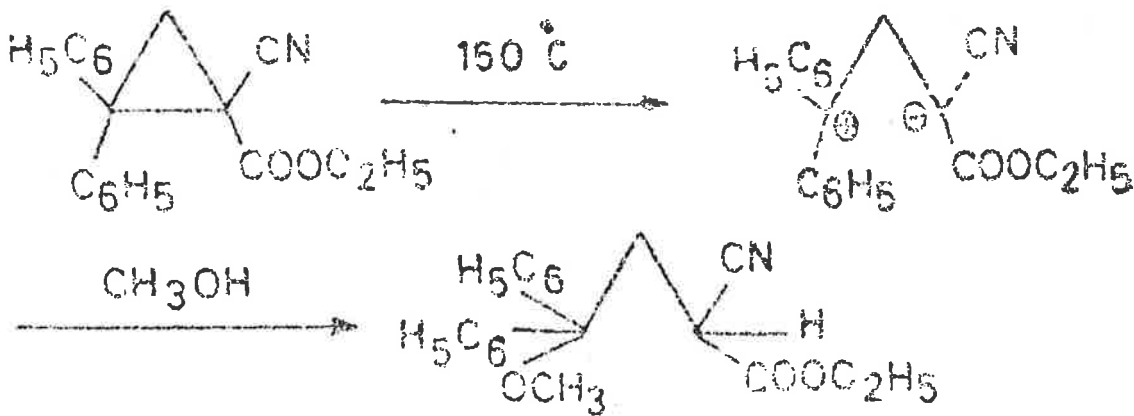
يمكن لحامض CF_3COOH القوي ان يضاف الى حلقة السايكلوبروبيلان المعوضة بمجموعة البيوتيل كما بين ذلك بيترسوم وزميله . واليك معادلة التفاعل :



7 - الاضافة الى الحلقة الثلاثية المعوضة بمجموع تثبتت

الشحنة الموجبة من جهة و بمجموع تثبتت الشحنة السالبة من جهة أخرى :

اذا كانت حلقة السايكلوبروبيلان معوضة بمجموعة قادرة على تثبيت الايون الموجب مثل بمجموع الفينيل ومن جهة أخرى بمجموعة أخرى قادرة على تثبيت الايون السالب مثل مجموعة الكاربونيل او النايتريل فان الحلقة تفتح بسهولة حتى عند اضافة الكحول كما في المادلات التالية :

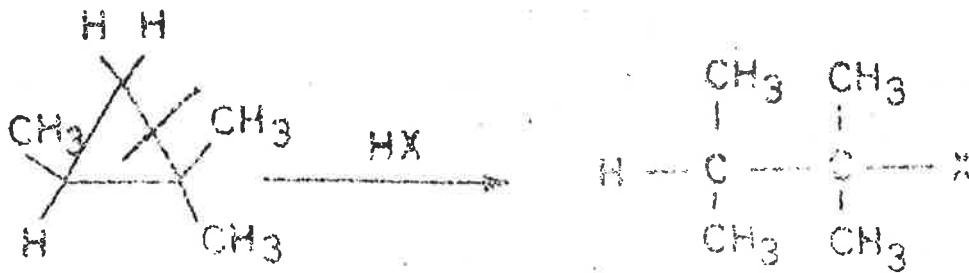


8 - تفاعلات أخرى لا تؤدي الى فتح الحلقة :

وهذه التفاعلات، مشابهة لتفاعلات المركبات الليفاتية المفتوحة السلسلة ولا تدخل ضمن اختصاص هذا القسم من الكتاب .

ميكانيكيات فتح حلقة السايكلوبروبان

ان كيفية فتح الحلقة الثلاثية واطافة الكواشف المذكورة انفاً الى طرفي الاصرة المنكسرة يمكن ان تتم بمختلف الميكانيكيات المعروفة في الكيمياء العضوية . الا ان الميكانيكية الشائعة والاكبر قبولاً من غيرها هي هجوم الكاشف الباحث عن الالكترونات وفقاً لقاعدة ماركونيكوف كما هو موضح في المعادلة الآتية :

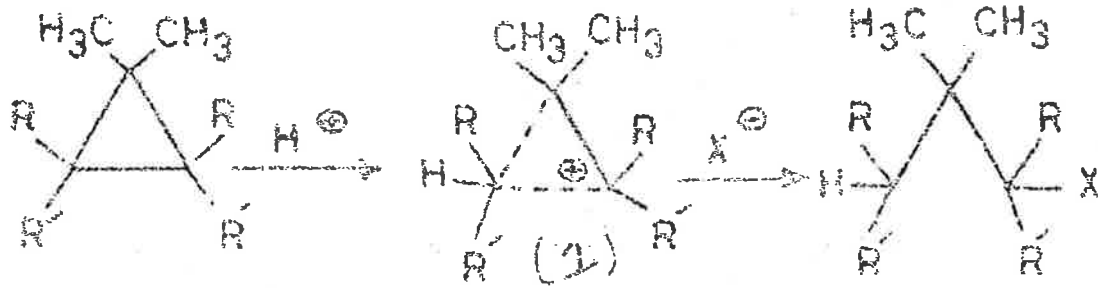


وبالاضطبان البروتون اضعيف الى ذرة الكربون التي تحمل اكبر عدد من ذرات الهاليدروجين بينما يضاف الجزء السالب وهو (X⁻) الى ذرة الكربون التي تستطيع تثبيت الشحنة الموجبة ، وفي المثالنا اعلاه تكون هذه الذرة هي الحاملة لمجموعة الميثيل .

ونذكر فيها يلي ثلاث ميكانيكيات مفترجة لتفسير كيفية اضافة HX الى الحلقة الثلاثية . وهذه الميكانيكيات تعتبر عامة ويمكن تطبيقها على تفاعلات مماثلة تتضمن اضافة كاشف باحث عن الالكترونات .

الميكانيكية الاولى

يلاحظ في هذه الميكانيكية ان التفاعل يثار باضافة بروتون H^+ الى احدى الاركان الثلاث وتكوين ايون موجب (II) المعروف بايون الكاربونيوم غير الكلاسيكي .



وهناك امثلة مشابهة لايون الكاربونيوم (II) في ادبيات الكيمياء نذكر منها ايون 2 - نوربورنيل الموجب (II) Norbornyl Cation - 2. والى وفاته ايون غير الكلاسيكي .

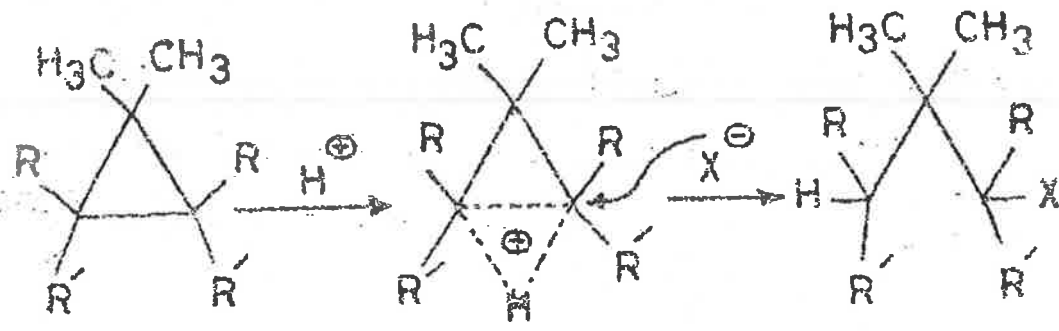
يلاحظ في الايون (II) بان اصرة السيكلو البروبان تشترك في تثبيت ايون الكاربونيوم الموجب هذا .



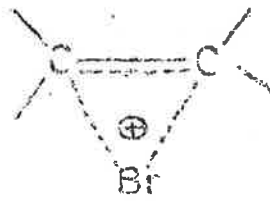
ويلى تكوين الايون الموجب هجوم الكاشف الباحث عن السواء والامتصاص الحلقة الثلاثية .

الميكانيكية الثانية

نتضمن هذه الميكانيكية الخطى التالية :



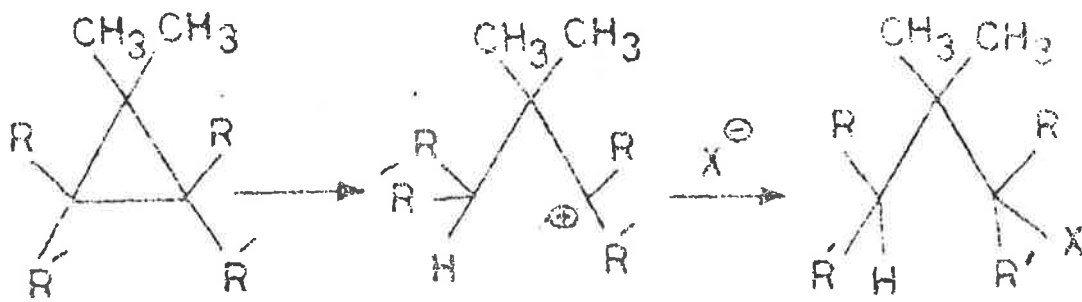
فالايون الموجب المتكون من مهاجمة الكاشف الباحث عن الالكترونات على الحلقة هو ايون كاربونيوم حلقي (III) يدعى ايون اهاييدرونيوم الذي يشابه ايون البرومونيوم الذي يتكون في الخطوة الاولى لاضافة البروم الى الاصرة الاوليفينية كما مر معنا .



اينون البرومونيوم

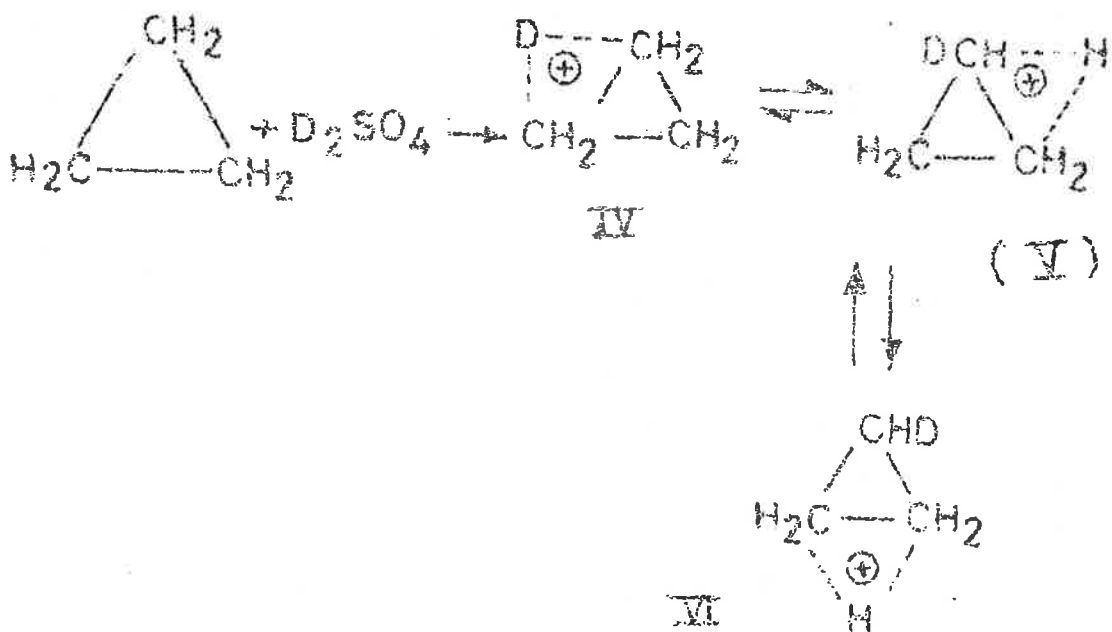
الميكانيكية الثالثة

وهي كما يلي :

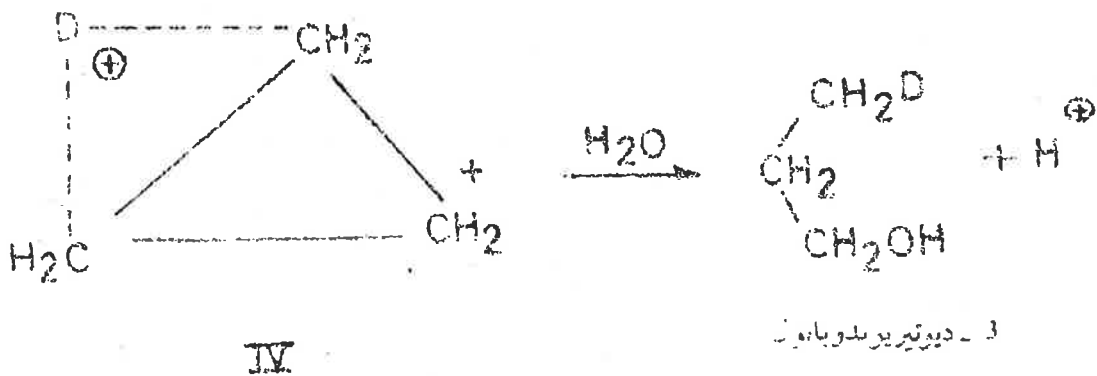


يتضمن هذا التفاعل تكوين ايون كاربونيوم مفتوح السلسلة ثلاثي يبي ذلك هجوم الكاشف الباحث عن النواة في خطوة لاحقة .

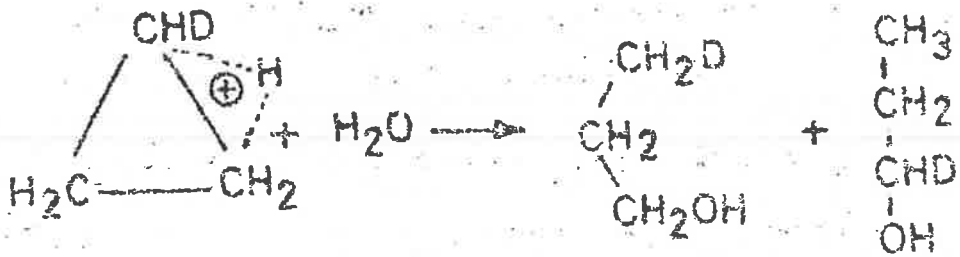
ان الميكانيكيات الثلاث جميعها مهمة ولا يمكننا تفضيل واحدة على الاخرى . وهنا يجدر بنا ذكر احدي التجارب التي اجراها العالمان بيرد وأبودرين Baird And Abodrin على السايكلوبروبان ، حيث درسا تفاعل D_2SO_4 مع السايكلوبروبان فوجدا بان جميع ذرات الهيدروجين الموجودة على الزوايا الثلاث تتبادل مع الديوتريوم كما في المعادلات الآتية :



والآن عند تفاعل الماء مع الايونات IV . V . VI تتكون المركبات الآتية :

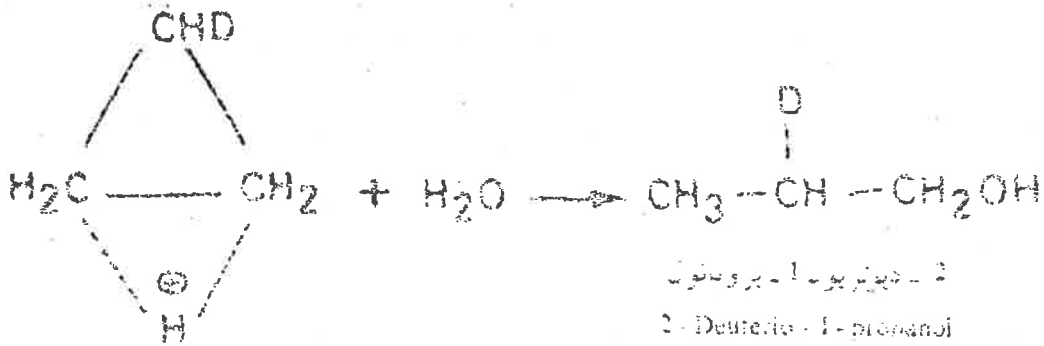


3 - ديوتيريودولوبان



1- Deuterio- 1- propanol

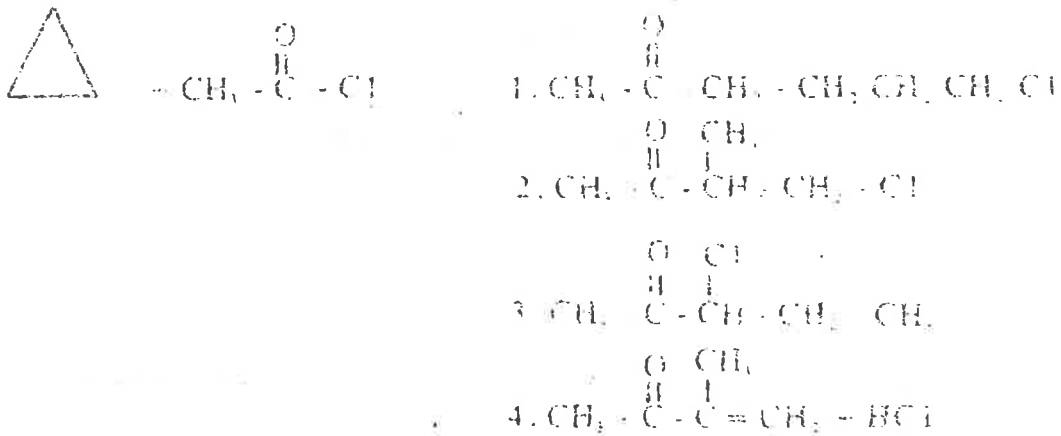
1- ديوتيريوم - 1- بروبانول



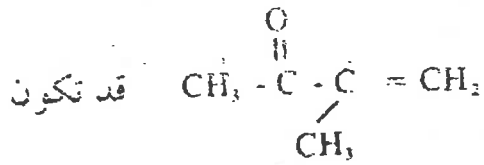
2- ديوتيريوم - 1- بروبانول

2- Deuterio- 1- propanol

ان تكوين مزيج من المتبقيات الارضية الميمنة اثناء عند تفاعل
 السايكلوبروبان مع احميل كلوروايد للدليل على تكوين الايونات VI, V, IV اثناء
 الخطوة الاولى للاضافة



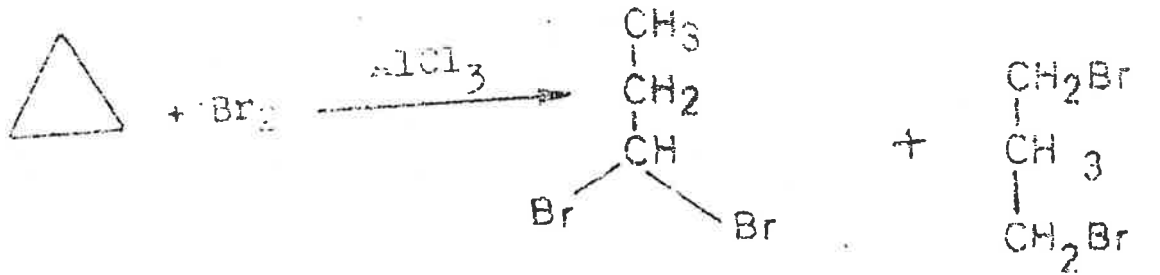
فالكاشف الباحث عن الالكترونات الذي يهاجم الحلقة الثلاثية هنا هو ايون
 الاسيليريوم $\text{CH}_3 \text{---} \text{C} = \text{O}^+$ الذي يستطيع ان يقدم بنفس الدور الذي شرحناه في حالة
 D (على الطالب هنا ان يكتب ميكانيكية مشابهة ليمرر عليها).



ويلاحظ بان المركب الرابع ناتج عن لفظ المركب الثالث لجزيئية HCl .

ميكانيكية اضافة البروم الى السايكلوبروبان

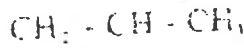
لا يستطيع البروم ان يضاف الى السايكلوبروبان في الظلام وفي غياب العامل المساعد (حامض لويس) . الا انه عند وجود جوامض لويس مثل AlCl_3 أو FeBr_3 فان البروم يفتح الحلقة الثلاثية مكوناً مزيجاً من مشتقات البروبان (1,1 -) و (1,2 -) و (3,1 -) ثنائية البروم كما هو موضح في المعادلات الآتية :



1,1,1 - Dibromopropane - دايبروموبروبان

1,3 - Dibromopropane

3,1 - دايبروموبروبان



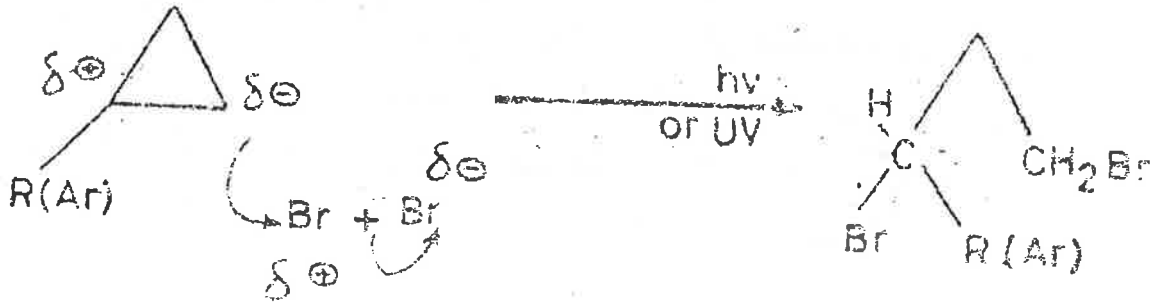
1,2 - Dibromopropane

2,1 - دايبروموبروبان

ويمكن تفسير النواتج الثلاث بنفس الميكانيكية السابقة الذكر حيث يكون Br^- هو السكاشف الباحث عن الالكترونات السليبي يشير الاضافة الى حلقة السايكلوبروبان الذي يتكون من تفاعل البروم مع AlCl_3 .



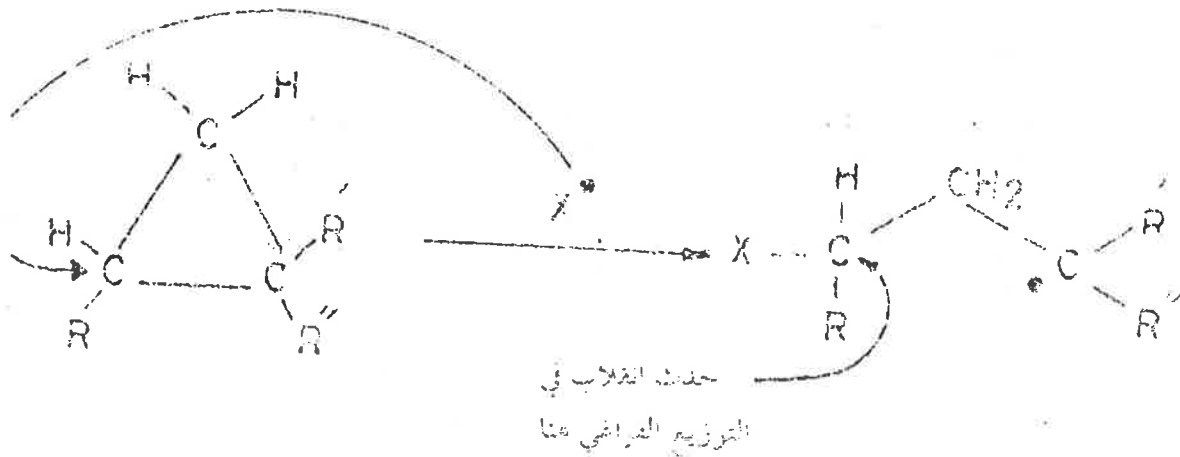
ونود ان نؤكد هنا على الحالة الخاصة التي يتفاعل فيها السايكلوبروبان
 المعرض بمجموعة الكيل او ازيل حيث يتبع التفاعل الميكانيكية الثالثة التي تتضمن
 فتح ايون كاربونيوم كلاسيكي مفتوح السلسلة :

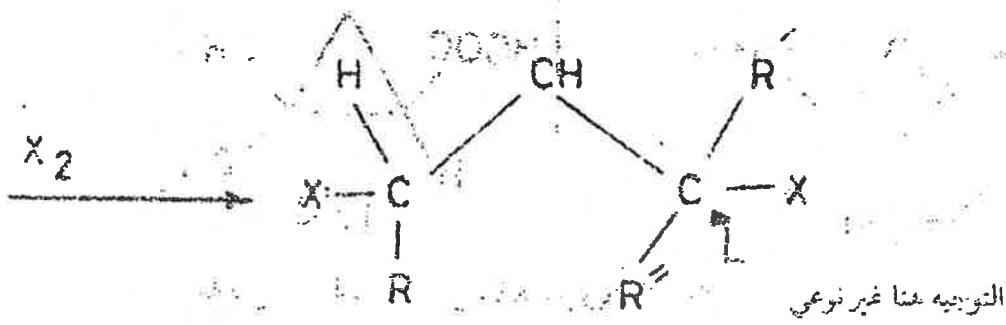


1,3 - Dibromo - 1 - substituted Cyclopropane

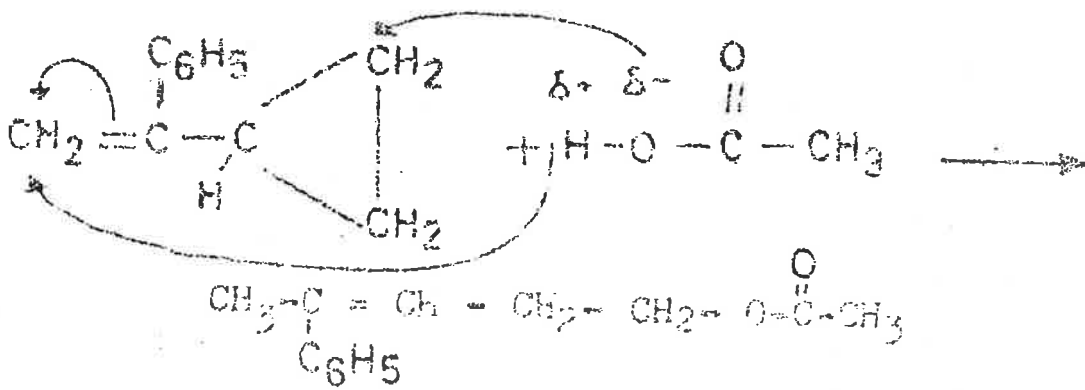
1 - داي برومو - 1 - معرض سايكلوبروبان

اما اضافة البروم الى السايكلوبروبان ميكانيكية الجذر الحر فتحدث بوجود
 الضوء . يثار التفاعل مهاجم جذر البروم الحر على ذرة كاربون الحلقة الثلاثية الاقل
 تعريضا مؤديا الى انفتاحها وتكوين جذر البرويل الحر الاكثر ثباتا . ثم مهاجم
 جذر البرويل الحر الناتج جزئية بروم مكونا الناتج النهائي ومحررا جذر بروم حر
 آخر . ان اضافة البروم الى السايكلوبروبان هذا يكون مسموحا بانقلاب التوزيع
 الفراغي في ذرة كاربون الخدفة التي تعاني الهجوم اولا مؤدية الى فتح الحلقة . بينما
 لا يكون التفاعل نوعي التوجيه الفراغي عند ذرة الكاربون الثانية (الجذر الحر)
 التي تتفاعل مع جزئية بروم كما في المعادلات الآتية :



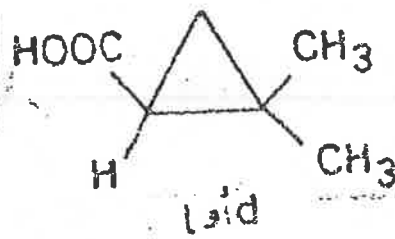
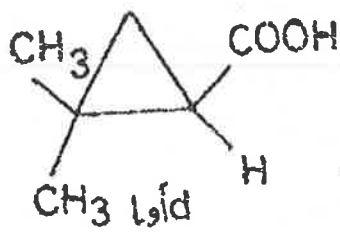


وإذا كان السايكلوبروبان متبادلاً مع اصرة مزدوجة فيمكن ان تحدث
 الاضافة الى طرفي النظام المتبادل كما بين ذلك ساريل ورفيه في الميكانيكية المقترحة
 التالية :



الكيمياء الفراغية للسايكلوبروبان

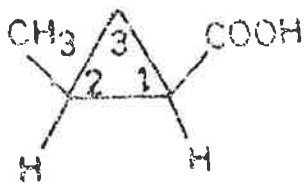
السايكلوبروبان احادي التعويض لا يمكن ان يوجد كسطين بصريين
 Enantiomers بالنظر لتناظر جزيئته حيث يمكن انوار مستوى تناظر فيها ماراً بذرة
 الكربون المعوضيه بحيث ينقسم الجزيئته الى نصفين متطابقين . وواضح ان
 السايكلوبروبان احادي التعويض لا يحتوي على ذرة كربون كيرال Chiral (ذرة
 كربون غير متناظرة) . أما اذا عوضت ذرة كربون ثانية في الحلقة الثلاثية بمجموعة
 ما عندها تحتوي الجزيئته على مركز واحد او أكثر لعدم التناظر مما يؤدي الى حصول
 اعداد بصريه ، مثال ذلك ما يلي :



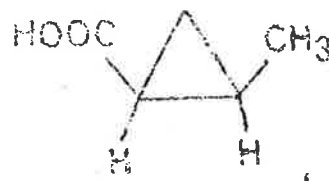
حامض 2, 2 - داي ميثيل سايكلوبروبان كاربوكسيليك

2,2 - Dimethylcyclopropane carboxylic acid

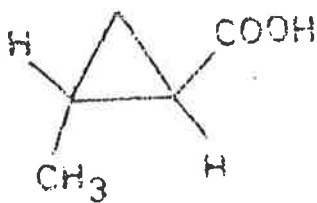
والمركب المذكور اعلاه يحتوي على مركز غير متناظر واحد . ويمكن للجزيئة ان تحتسوي على مركزين غير متناظرين مختلفين كما في حامض 2 - ميثيل سايكلوبروبيل كاربوكسيليك 2 - Methylcyclopropyl carboxylic حيث يلاحظ وجود اربع اشياء فراغية أي زوجين من الانداد البصرية كما موضح في ادناه :



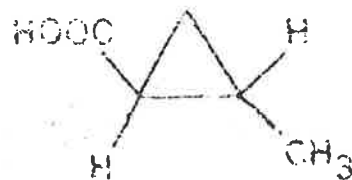
سيس (Cis d or l) أ د



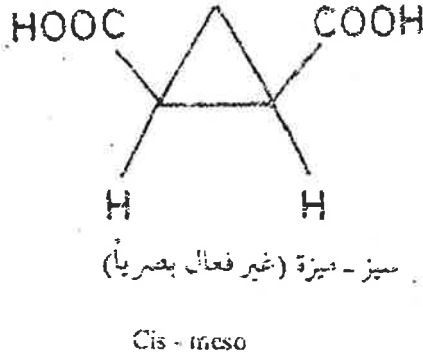
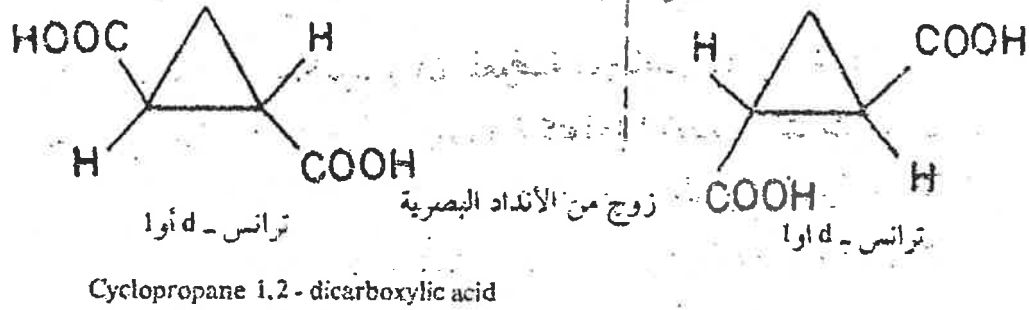
سيس (Cis d or l) أ د



ترانس (Trans d or l) أ د

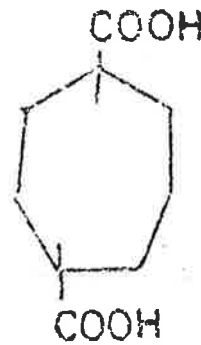
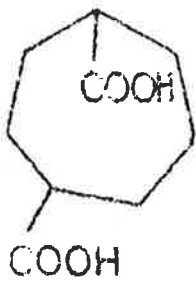


اما اذا احتوت حلقة السايكلوبروبان على مركزين غير متناظرين متشابهين كما في سايكلوبروبان 2,1 - داي كاربوكسيليك Cyclopropane - 1,2 - dicarboxylic acid فيمكن ان توجد في ثلاثة اشياء فراغية هي ندان بصريان ومركب ثالث يدعي « ميزو » الذي يكون عديم النعالية كما مبين ادناه :



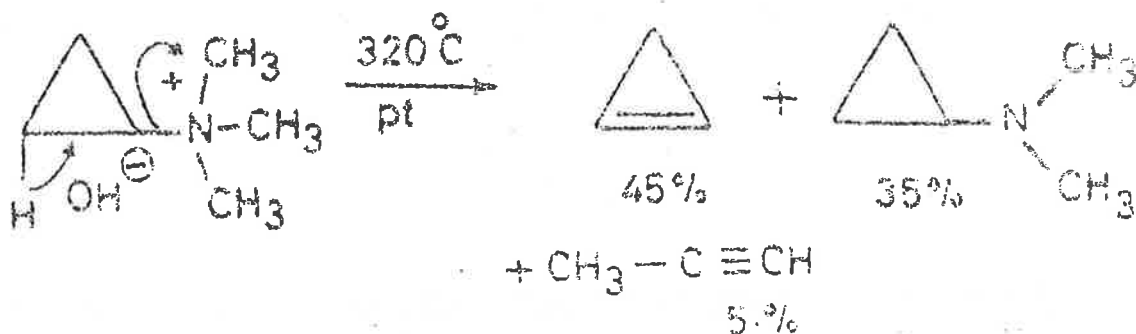
ويجدر بنا ان نشير هنا الى ان القواعد المتعلقة بالاشبهاء الفراغية
للسايكلوبروبان التي ذكرناها سابقاً تنطبق على المركبات الحلقية الالفاتية الاخرى
التي تحتوي على عدد فردي من ذرات الكربون في الحلقة مثل السايكلوبنتان
والسايكلوهيبتان . فحماض (سايكلوهيبتان 1,4 - داي كاربوكسيليك
Cycloheptane 1,4 - Dicarboxylic Acid مثلاً يوجد كزوج من الأنداد البصرية

وكميزو :

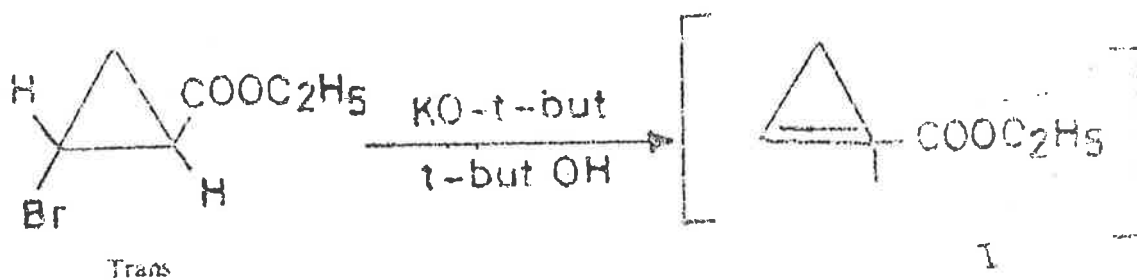


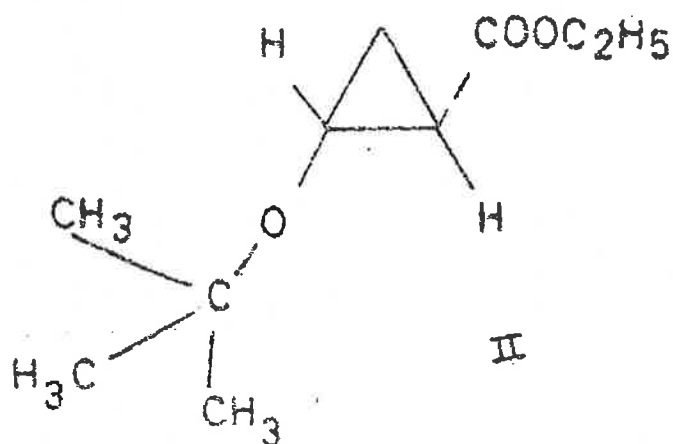
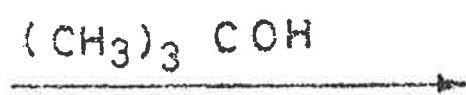
بعض تفاعلات مشتقات السايكلوبروبان

تستطيع مشتقات السايكلوبروبان المعوضة بمجاميع مناسبة تحت ظروف خاصة الدخول في بعض التفاعلات الاعتيادية كتفاعل الحذف - بتأ مثلاً دون ان تتأثر الحلقة الثلاثية ذاتياً . من هذه التفاعلات التجزؤ الحزازي لسايكلوبروبيل تراي ميثيل امونيوم هايدروكسنايد Cyclopropyltrimethylammonium hydroxide الذي استعمل لتحضير السايكلوبروبين لأول مرة سنة ١٩٢٢ من قبل ديميانوف ودوبارنكو Demyanov and Deyarenko كما يلي :



والسايكلوبروبين جزيئة قلقة جدا بسبب توتر حلقتها الصغيرة غير المشبعة لذلك يجب ان يحفظ في درجة حرارة 150 م لأنه يتسلسل في درجات حرارة اعلى . اما دور البلاتين في التفاعل اعلاه فغير معروف تماما . وثمة مثال آخر على تفاعل الحذف هو تفاعل اثيل تراس 2 - برومو سايلكلو بروبان كاربوكسيلات ethyl trans - 2 - bromo cyclopropane carboxylate مع بوتاسيوم تر - بيوتوكسنايد حيث بين الباحثون بأن المركب الاولي المتكون هو الالكين (I) الذي يكون قاتسا يتفاعل مع المذيب (كحول t-but OH) مكونا الناتج النهائي (II) .

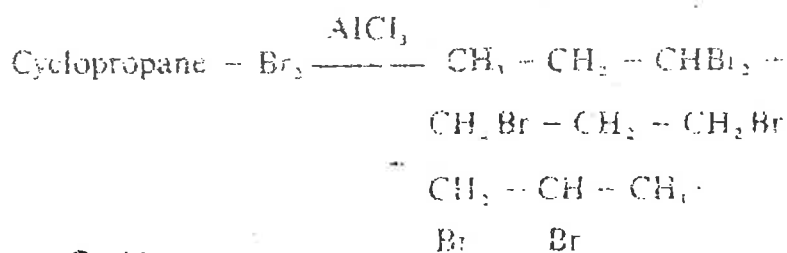




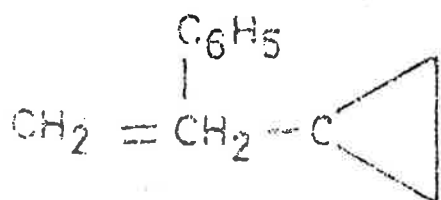
تمارين

1 - لاحظ التفاعلات التالية ثم فسّر على أساس الميكانيكية كيفية تكون

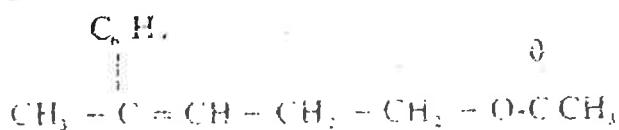
النواتج المختلفة :



أ



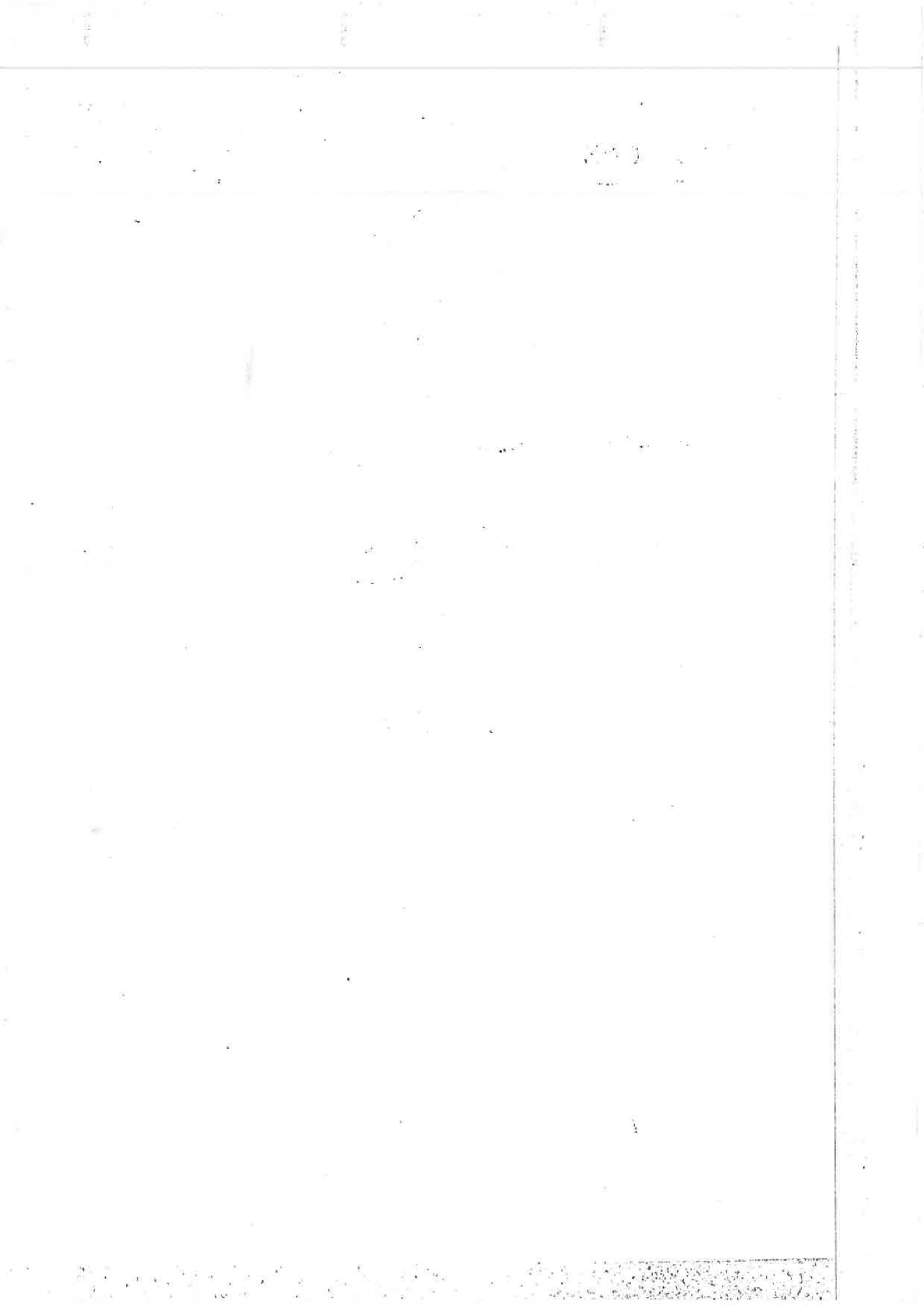
ب



ج

2 - ارسم خريطة تسايكلوبروبان مينا الأوربيتالات المختلفة ومنادير

الزوايا المحصورة بين ذرات الكربون .



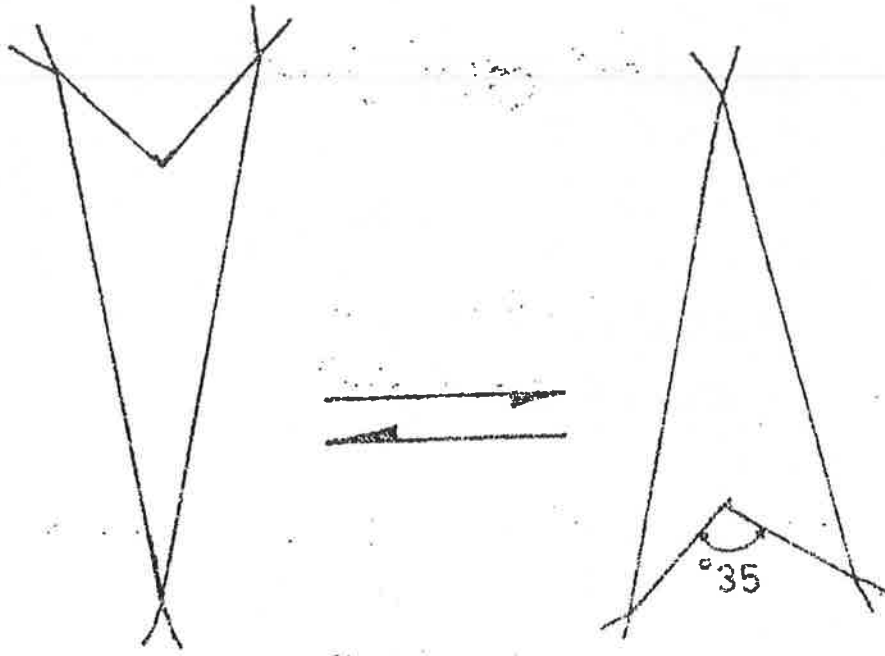
الفصل الرابع عشر

المركبات ذات الحلقات الصغيرة (السايكلوبوتان)

السايكلوبوتان غاز في درجات الحرارة الاعتيادية يحترق بلهب ساطع لا يدوب في الماء ولكنه يدوب في الكحول او الاميتون . يسمى تترا - اثيلين Tetra methylene احياناً . سنتناول في هذا الفصل مصادر التوتر في حلقة السايكلوبوتان والوضعيات التي يمكن ان نأخذها حلقته وطرق تحضيره وتفاعلاته .

مصادر التوتر في حلقة السايكلوبوتان و وضعياته

ان الشكل الرباعي المنتظم للسايكلوبوتان يقلل من الشد الزاوي نسبة الى السايكلوبيروبان . ان زاوية المربع هي 90° ، لذلك وأد حيود الزاوية عن القيمة الاعتيادية (شد باير Bayer strain) يكون مساوياً الى $109.5 - 90 = 19.5^\circ$ وقد وجد بأن شكل المربع هذا يجعل ذرات الهيدروجين على ذرات الكربون المتجاورة تأخذ وضعيات الظل الواحدة مع الأخرى مما يزيد طاقة الجزيئة ويمثل من ثباتها . ان الشد الناتج عن وضعيات الظل يدعى بشد باير Bayer Strain ولهذا السبب فإن جزيئة السايكلوبوتان تأخذ شكلاً منبعجاً زاوية الخارجية 35° كما هو موضح في الشكل (6) والشكل المنبعج هذا يقلل من الشد الناتج عن وضعيات الظل اي يقلل التنافر الحاصل عن تقارب ذرات الهيدروجين المسبب لشد بيتزر) ولكنه من جهة اخرى يزيد شد باير الزاوي قليلاً نسبة الى الشكل المربع المستوي



الشكل 6

وضعيات السايكلوبيوتان

والشكل (6) يبين حصول حالة توازن بين وضعيات الإنبعاج التي يمكن ان تتحول الواحدة الى الاخرى بانقلاب التوزيع الفراغي حول ذرات كاربون الحلقة . وفي الجدول (2) مقدار الشد الناتج عن انحراف الزاوية في السايكلو الكانات عن القيمة 109.5° . كما يحتسب الجدول على حرارة الاحتراق لهذه المركبات للمول الواحد ولكل مجموعة واحدة من (CH_2) .

تحضير السايكلوبيوتان ومشتقاته

ان تحضير السايكلوبيوتان مباشرة من البيوتان او مشتقات البيوتان مفتوحة السلسلة امر صعب خلافاً لتحضير السايكلوبروبان . فتفاعل فورتر مثلاً لا ينجح في تحضير السايكلوبيوتان . ويغزى ذلك الى ضعف احتمال تلاقى نهايتي السلسلة المفتوحة لتكوين حلقة . فالجزئية قبل ان تستطيع الانغلاق يحتمل ان تصادم مع جزيئات اخرى مجاورة لها لتكوين ما يسمى بالدايمر Dimer والترايمر Trimer وهكذا .

- اتحاد جزئيتين من الاثيلين المعوض بالفلور بمساعدة الضوء :

(الاضافة الحلقية Cycloaddition)

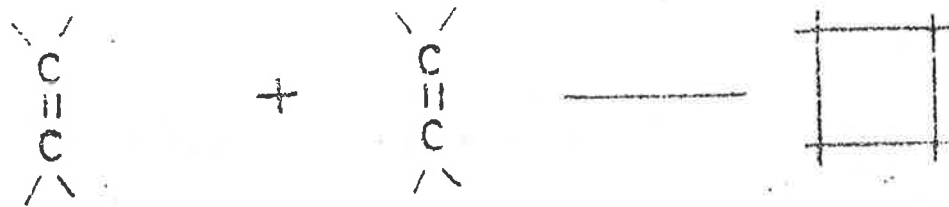
هناك مجموعة من التفاعلات المهمة في الكيمياء العضوية تشترك فيها الالكينات حيث تتفاعل جزئتان منها لتنتج جزيئة حلقية . هذه التفاعلات تدعى بتفاعلات الاضافة الحلقية وينتمي الى هذا النوع من التفاعلات تفاعل ديلز - الدير المعروف Diels - Alder . وتفاعلات الاضافة الحلقية تتم باحدى طريقتين : -

أ - الاضافة الحلقية بواسطة الحرارة Thermal Cycloaddition

ب - الاضافة الحلقية بواسطة الضوء Photo - Cycloaddition

ونتبه القاريء الى ضرورة الايمان بالقواعد الجديدة التي وضعها حديثاً العالمان وودورد وهوفمان Woodward, Hoffmann لتفسير هذه التفاعلات وغيرها .

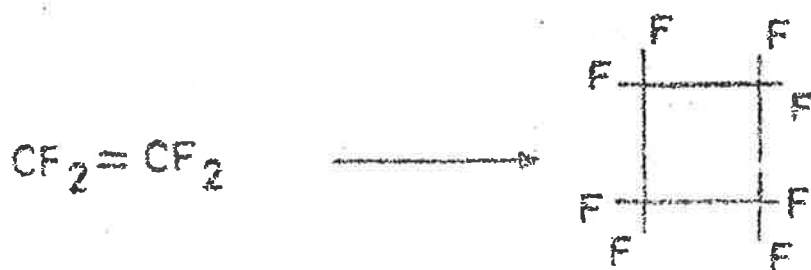
ان اتحاد جزئيتين من الاثيلين وتكوين جزيئة سايكلوبوتان ليس من الطريف المهمة في تحضير المركب بالنظر لقلة المنتج . ولكن الدراسات النظرية لهذا التفاعل مهمة فهو ينتمي الى تفاعلات الاضافة (2 + 2) الحلقية . ويقصد بها اشتراك الكتروني π من جزيئة مع الكتروني π من جزيئة اخرى وتكوين حلقة رباعية كما في المعادلات الآتية : -



ان التفاعل هذا ليس تفاعلاً عاماً ينطبق على جميع الالكينات ، فقد وجد بأن الالكينات التالية فقط تستطيع دخول الاضافة (2 - 2) الحلقية :



الا ان التفاعل لا ينجح مع $CF_2 = CH_2$ ولذلك فيمكننا مثلاً تحضير octafluorocyclobutane من تسخين رابع فلوريد الاثيلين كما في المعادلة التالية :



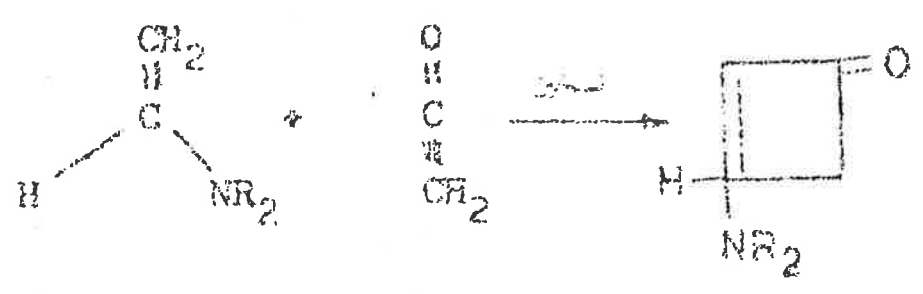
2 - الأضافة الحلقية لجزيئي اللين حرارياً :

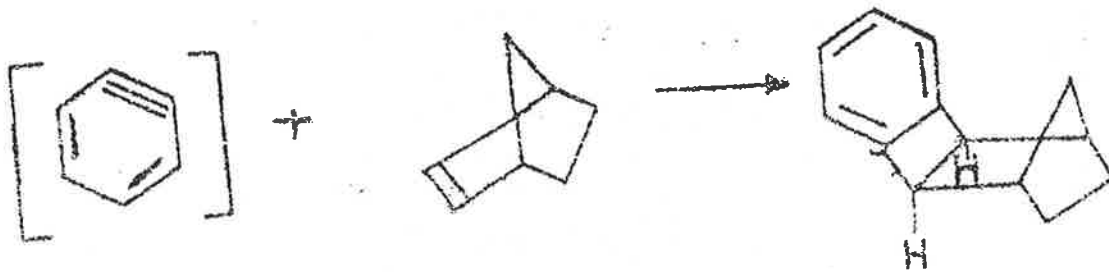
نستطيع جزيئة اللين ان تضاف الى اخرى عند التسخين لتكوين حلقة رباعية كما في تكوين 2.1 - ثنائي مثيلين سايكلوبوتان .



3 - الأضافة الحلقية للكيتين والسكين معوض بمجموعة واهية للإلكترونات :

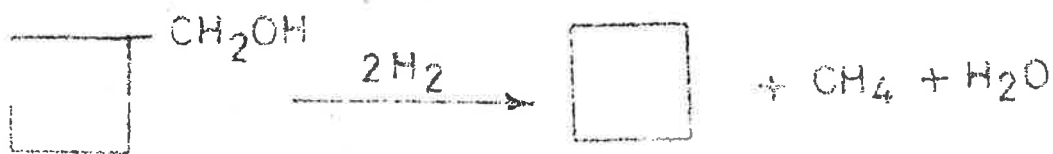
ان الألكين المعوض بمجموعة ساحبة للإلكترونات يستطيع الأضافة الى الكين آخر معوض بمجموعة دافعة للإلكترونات مع تكوين حلقة السايكلوبوتان . مثال ذلك تفاعل الأينامين Enamine مع الكيتين كما في المعادلة :



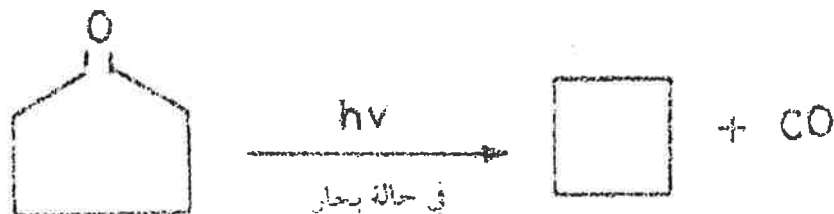


6 - من مشتقات السايكلوبيوتان المتوفرة :

يمكن تحويل مشتقات السايكلوبيوتان التالية الى السايكلوبيوتان بتفاعلات كيميائية معروفة :



نسبة التوسع 75%

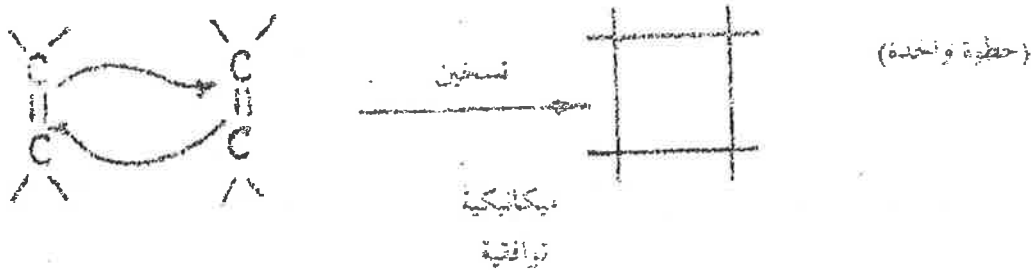


ميكانيكيات الاضافة (2-2) الحلقية

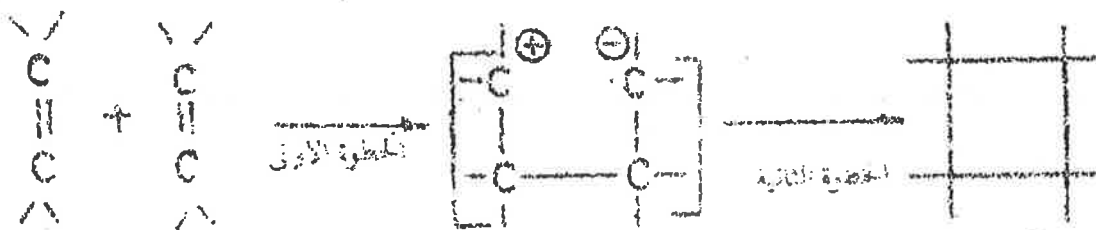
أن التفاعلات التي مر ذكرها باستثناء التفاعل (6) تنتم جميعاً بأحدى الميكانيكيات الثلاث التي سنشرحها فيما يلي :

أ - الميكانيكية التوافقية Concerted :

ويسمى هذا النوع من التفاعل او الميكانيكية في الكيمياء العضوية بالميكانيكية التوافقية حيث تودرج الالكترونات باي π في أصرتي الالكين المتفاعلتين في آن واحد مكونة الجزئية الجديدة في خطوة واحدة .

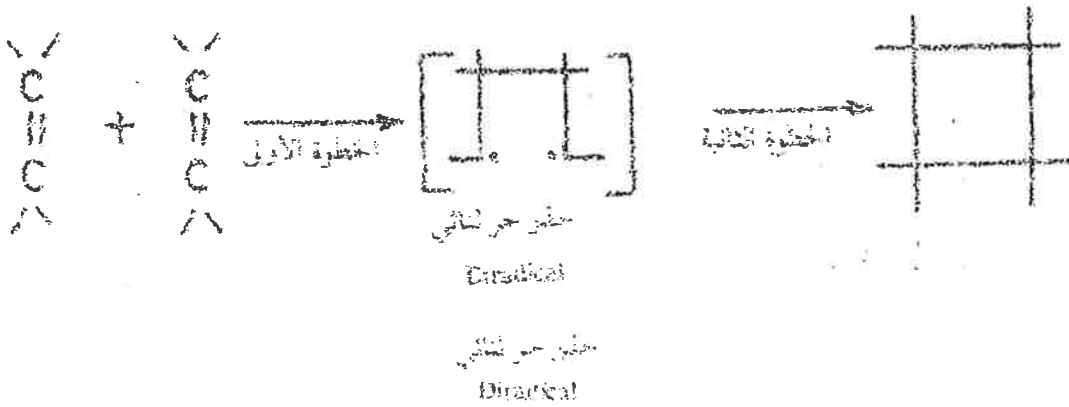


ب - ميكانيكية أيونية تنتم بخطوتين :



والميكانيكية هذه تنضم من استقطاب الأصرتين المزدوجتين اولاً ثم اتحادهما من طرف واحد مع تكوين ناتج وسطي طرفاء مشحونتان بالشحنة الموجبة والسالبة . وفي الخطوة الثانية تتحد النهايتان المشحونتان للمركب الوسطي لتكوين الجزئية الاخرى السطوية .

ج - ميكانيكية جذر حر ذات خطوتين :

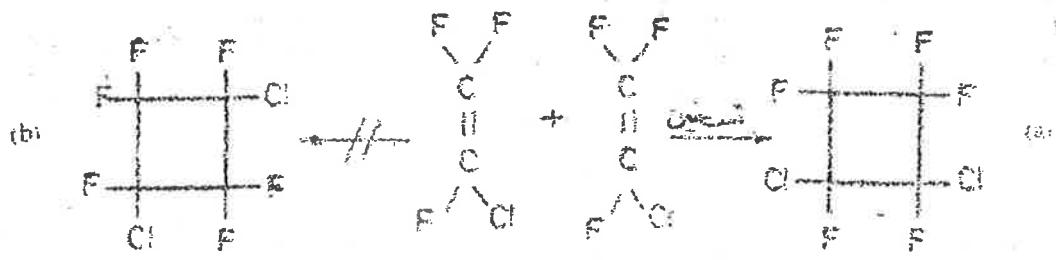


وهذه الميكانيكية مشابهة للميكانيكية (ب) من حيث ان التفاعل يتم بخطوتين الاولى اتحاد الجزيئين من طرف لتكوين جذر ثنائي وسطي ، وفي الخطوة الثانية يتحد طرفا الجذر الثنائي لتكوين حلقة السايكلوبنتان كما في المعادلة اعلاه .

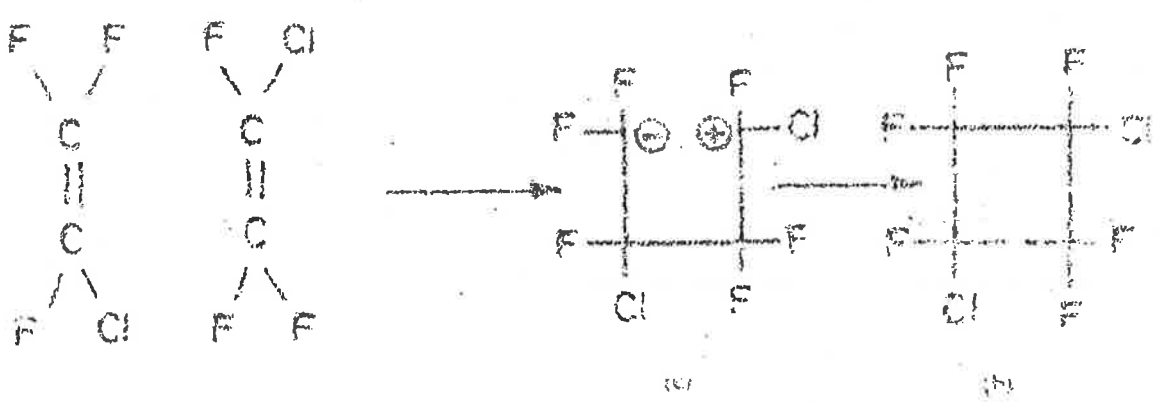
ومن اجل معرفة الميكانيكية التي يتبعها التفاعل ندرس دور المذيب في سرعة التفاعل . فالمذيب القطبي يزيد سرعة التفاعل الذي يتبع الميكانيكية (ب) ولا تتأثر سرعة التفاعل بالمذيب سواء كان قطبياً او غير قطبي اذا كان التفاعل يتبع الميكانيكية (أ) او (ج) . اضافة الى ذلك ان الميكانيكية التوافقية (أ) تكون نوعية التوجيه الفراغي اي ان ناتج التفاعل يكون من نوع واحد اذا كانت الجزيئة الناتجة قادرة على تكوين نوعين او اكثر من الاشباه الفراغية ، بينما تسطي كل من الميكانيكية (ب) و(ج) تحيلنا من الاشياء الفراغية بسبب تكوين مادة وسطية تستطيع الدوران الحر قبل الانعلاق . وهناك حالات تكون فيها سرعة انعلاق السلسلة الكربونية عالية بحيث لا يتوفر الوقت الكافي للدوران حول النهايات الحرة وبذلك يكون التفاعل نوعي التوجيه الفراغي والميكانيكية في هذه الحالة مشابهة للميكانيكية (أ) .

ان تفاعلات الاكسيمات المعوضه بالفلور يتمورة عامة تتبع الميكانيكية (ج) وهي عموماً نوعية التوجيه الفراغي ، ولا تتأثر سرعتها بتغيير المذيب من قطبي الى غير قطبي . والمثال التالي حين دليل على ما ذكرناه اعلاه . وهو تفاعل تروبي فلوروكثرون ثيلون $\text{Trillurochloroethane}$ مع نفسه لتكوين الثاير 2,1,1 .

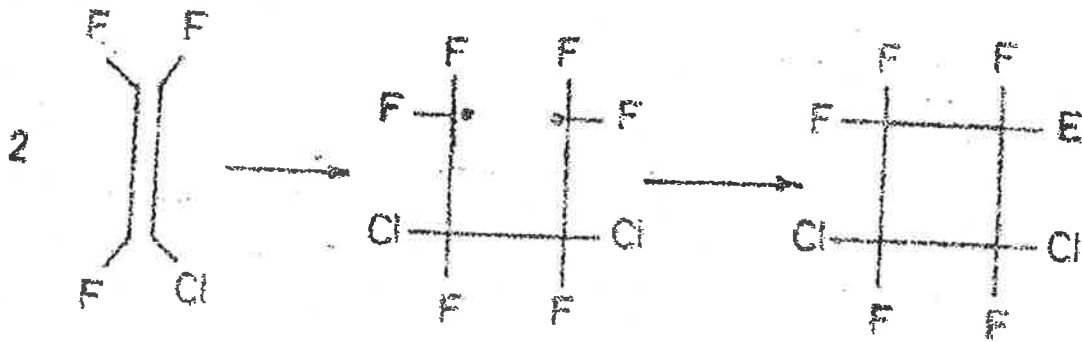
1,2 - Dichloro - سايكلوبوتان و 1,2 - Dichloro - 1,2 - Dichloro
 4, 3, 3, 2, 1 - هكسافلوروا - 4, 3, 3, 2, 1 - hexafluoro - cyclobutane
 1, 2, 3, 3, 4, 4 - hexafluoro - cyclobutane



ففي هذا التفاعل يرجع تكوين (a) على (b) . وهذا دليل غير مباشر على ان هذا التفاعل يتم عن طريق الحذور الحرة لأنه لو فرضنا بان التفاعل يتبع ميكانيكية ايونية فيجب ان يتكون الايون الوسيط (c) الذي يؤدي انغلاقه الى تكوين المركب (d)

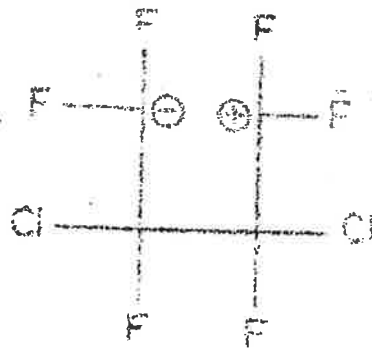


ولكن التجارب اظهرت عدم تكوين (b) في التفاعل مما يدل على ان الايون (c) لا يتكون في هذا التفاعل . والمادة الوحيدة الناتجة هي (a) التي يجب ان تتكون بطريقة الحذور الحرة كما يلي :



أما احتمال تكوين أيون وسطي مثل (د) فأمر بعيد وصعب الاحتمال بالنظر إلى

ثقل ذرات أيون كهذا .



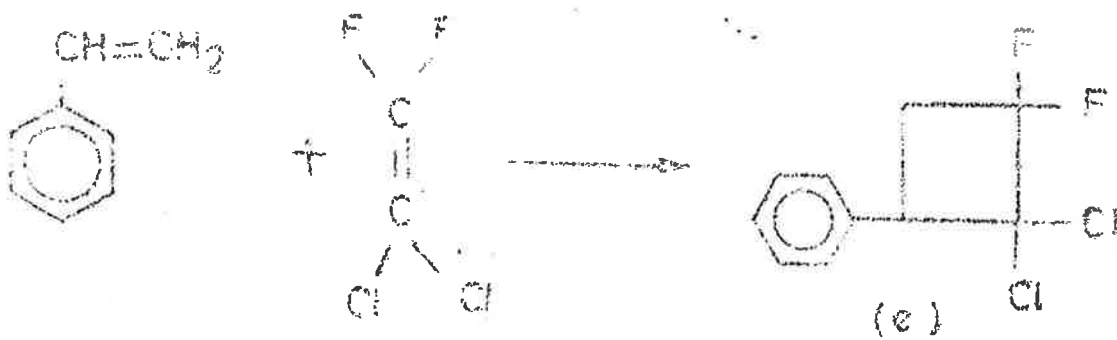
(د)

ومن الأمثلة الأخرى على الأضافة الحلقية للألكينات المعروضة بالفلور التي

تسمى ميكانيكية الفلور الحسرة هو إضافة الأصرة المزدوجة في الستايرين

$C_6H_5-CH=CH_2$ إلى الأصرة المزدوجة في 1,1-داي فلورو إيثان، 2-داي

كلورو إيثان Difluoro-2,2-dichloroethane 1:1 كما في المعادلة التالية :



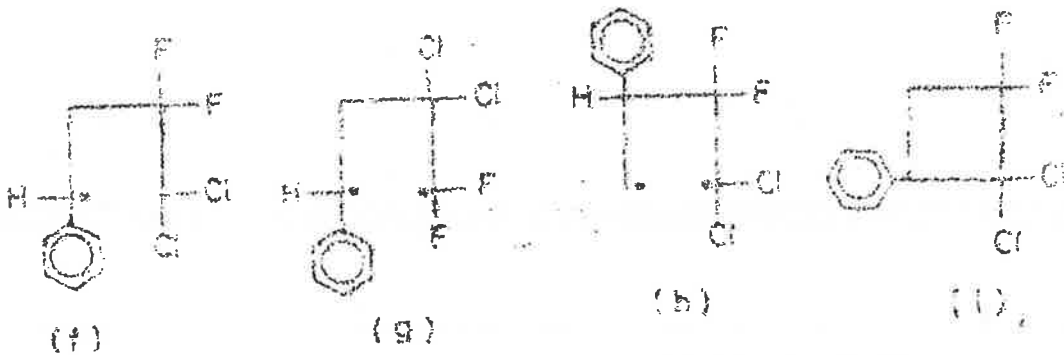
(هـ)

إن المركب (هـ) هو الناتج الرئيسي للتفاعل ويتكون عن طريق المركب الوسطي

(ف)



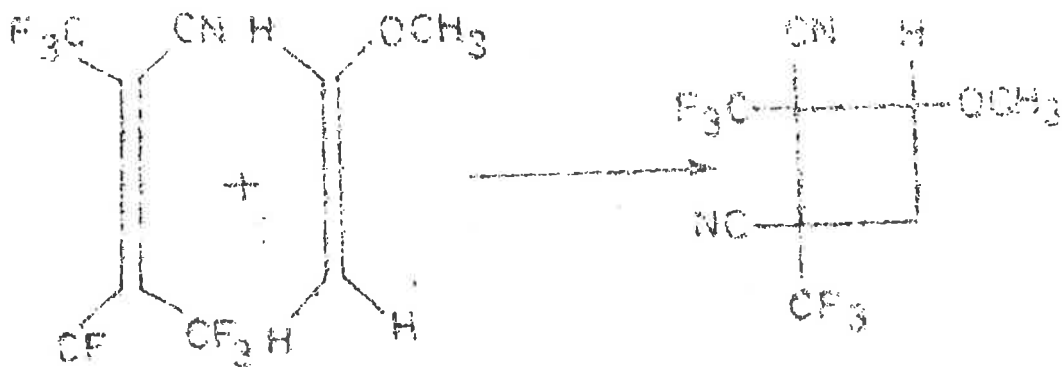
والواقع هناك احتمال تكوين أربعة أنواع من الجذور الحرة كمواد وسيطة (لا
 كما ليست جميعاً ثابتة كميات الجذور (d).



ومن الأمثلة على اليكستريكية الايونية (ب) نذكر تفاعل 1،2 - بير (ترواي
 فلورومثيل) 3، 2، 1 - داي سيانو ايثان

1,2 - Bis (Trifluoromethyl) 1,2 - dicyanoethane

مع اثير الثايبير الثير 1 -



فقد لوحظ بان سرعة هذا التفاعل تتغير كثيراً بتغير قطبيةذيب كذا ان
 بعضاً من هذه التفاعلات تكون ذات نوعية فراغية والبعض الآخر ليس لها نوعية

فراغية الامر الذي يعني بأن التفاعل يتم عن طريق تكوين أيونات اوجليدور حرة
ولكنه لا يمكن ان يتم ميكانيكية نوافقية ذات خطوة واحدة بأي حال من الاحوال .

اما الاضافات الحلقية التي تتضمن البتزين Benzene فقد اظهرت الابحاث
بأنها ليست نوعية التوجيه الفراغي ويعني ذلك بأن التفاعل يجري اما ميكانيكية
ايونية او ميكانيكية انجذر الحر . ولا يعرف في الوقت الحاضر الميكانيكية المنضلة
اشهر .

التفاعلات التي تتضمن فتح حلقة السايكلوبيوتان

ان فتح حلقة السايكلوبيوتان اصعب من فتح حلقة السايكلوبروبان نظراً
لان جزيئة السايكلوبيوتان اكثر استقراراً اي اقل طاقة من السايكلوبروبان وذلك
بسبب قوة التوتر الزاوي في الحلقة الرباعية ولذلك فإن التفاعلات الخاصة بفتح
حلقة السايكلوبيوتان محدودة وتحتاج الى حرارة عالية وعوامل مساعدة . ونذكر من
هذه التفاعلات ما يلي :

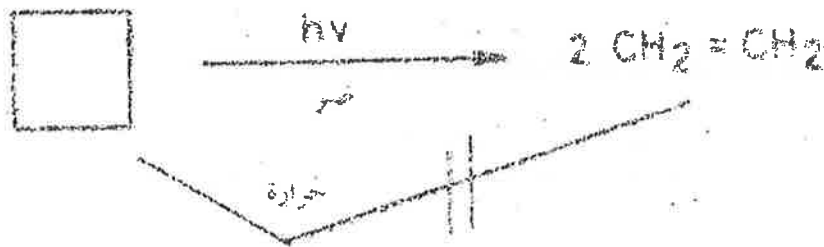
أ - التفريجة :

تنتج حلقة السايكلوبيوتان بالتفريجة تحت ظروف اعنف مما هي الحال مع
استقرار السايكلوبروبان مما يدل على ان السايكلوبيوتان اشد (اقل فعالية) من
الساكلوبروبان .



ب - فتح حلقة السايكلوبوتان بواسطة الطاقة الضوئية :

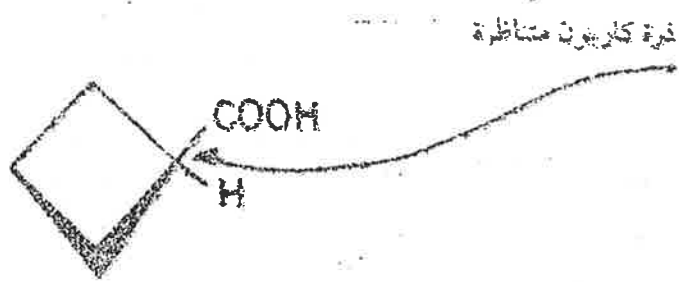
إن حلقة السايكلوبوتان لا تفتتح بالتسخين إلى جزئيتين من الأثيلين لأسباب تتعلق بتناظر وتنظيم الأوربيتنالات *Orbital Symmetry* . ونظرية تناظر الأوربيتنالات هذه تقول بأن السايكلوبوتان يمكن أن يفتتح إلى جزئيتين من الأثيلين بواسطة توجيه الأشعة الضوئية المناسبة إلى الحلقة الرباعية بحيث أن الأوربيتنالات تهيج وتأخذ التوزيعات الملائمة لتكوين جزئيتين من الأثيلين .



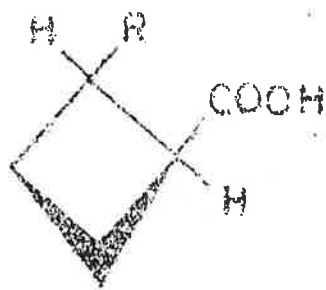
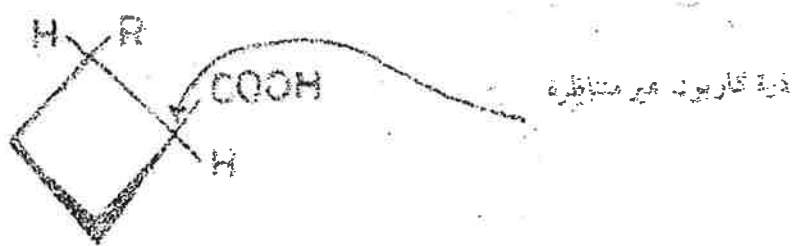
أما التفاعلات التي يمكن أن تتعرض لها المجموع المتصلة بحلقة السايكلوبوتان فهي مشابهة إلى مثيلاتها في المركبات مفتوحة السلسلة ولا داعي لشرحها هنا .

الكيمياء الفراغية لمستقات السايكلوبوتان

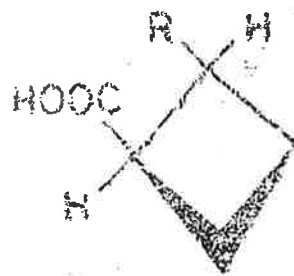
إن السايكلوبوتان المعروض بمجموعة واحدة فقط لا يمكن أن يوجد كمندين بصريين وذلك لمرور مستوى تناظر خلاله ينقسم الجزيئة إلى قسمين متماثلين ، ولكن عند وجود مجموعة معوضة ثانية على ذرة كربون أخرى تصبح الجزيئة غير متناظرة ، ويمكن أن توجد كمندين بصريين .



Cyclobutane Carboxylic acid

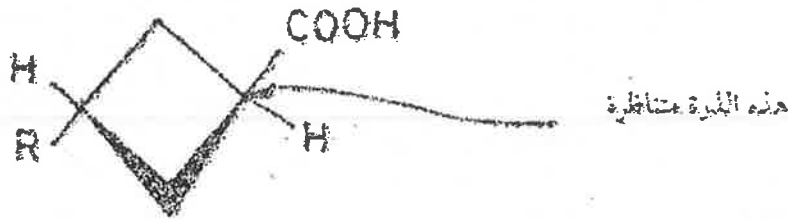


ا و د



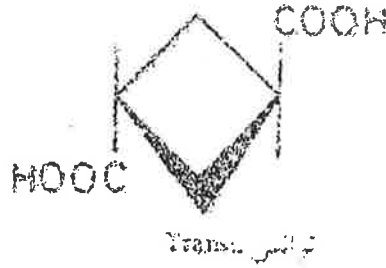
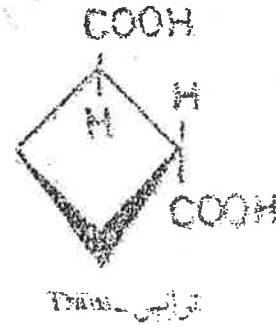
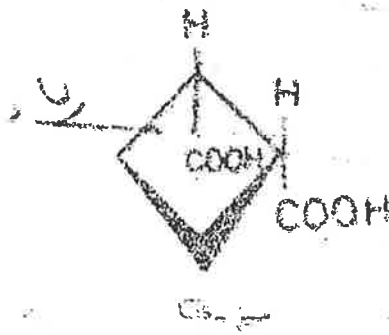
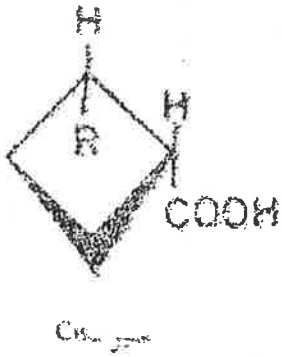
ب و ج

اما مشتقات السايكلوبيوتان المعوض على ذرتي الكربون 1 و 3 فهي متناظرة
ولا توجد كائنا ما بصريه :



والجزية كلها متناظرة فلا توجد أعداد بصرية لها

أما الأشباه الهندسية من نوع ميزوترانس فينبغي أن يلي :

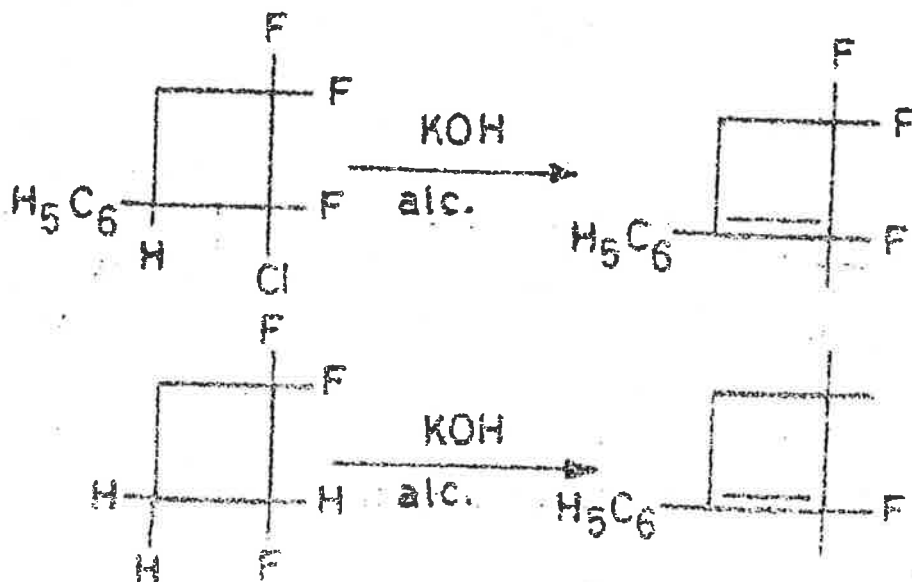


تفاعلات مشتقات السايكلوبيوتان

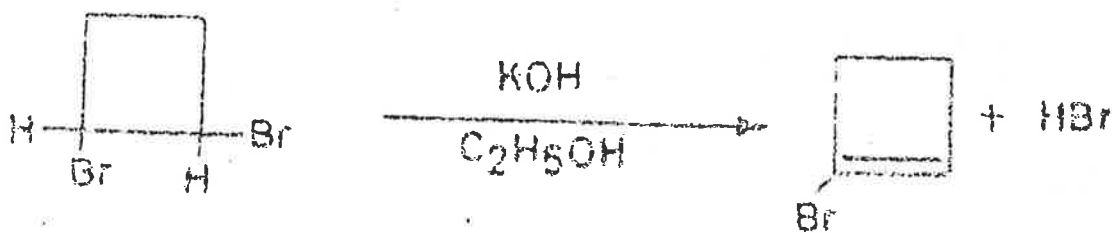
ستتناول تفاعلات الخلف في بعض مشتقات السايكلوبيوتان التي تؤدي إلى تكوين أميرة مزدوجة الكمية . هذه التفاعلات لا تعطي مستوحاً عالياً ويصاحبها تكوين نواتج عرضية . نذكر من هذه التفاعلات ما يلي :

1 - الخلف بواسطة قاعدة (الخلف بيتا) :

يمكن تخفيض السايكلوبيوتين المعرف بتفاعلات الخلف بيتا كما هو معروف من محبت روبرتس وزملائه كما في الأعملة التالية :

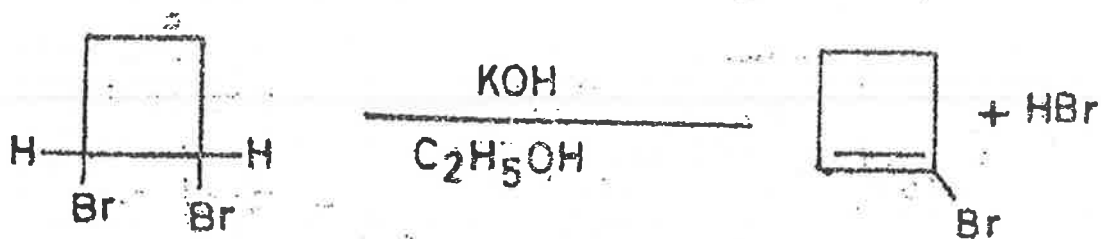


والتفاعل يتبع ميكانيزم الحذف E₂ التي تتطلب ان تكون ذرة الهيدروجين
والهالوجين المحذوفين ترانس Trans الواحدة بالنسبة للآخرى . وقد وجد بان
سرعة تفاعل ترانس - 1 ، 2 - داي برومو - سايكلوبوتان 1,2 - Dibromocyclo
butane اكبر من سرعة تفاعل سيز - 1 ، 2 - داي برومو سايكلوبوتان Cis - 1,2
Dibromocyclobutane مع KOH في درجة 100° م . كما ان منسوج
(1 - برومو سايكلوبوتين) 1 - Bromocyclobutene في حالة الترانس اعلى مما في حالة
السيز .



ترانس - 1 ، 2 - داي برومو - سايكلوبوتان

1 - برومو سايكلوبوتين
1 - Bromocyclobutene



1- برومو سايكلوبوتين سيز-1 ، 2 ، داي بروموسايكلوبوتان

2 - الحذف بطريقة التهشيم الحراري :

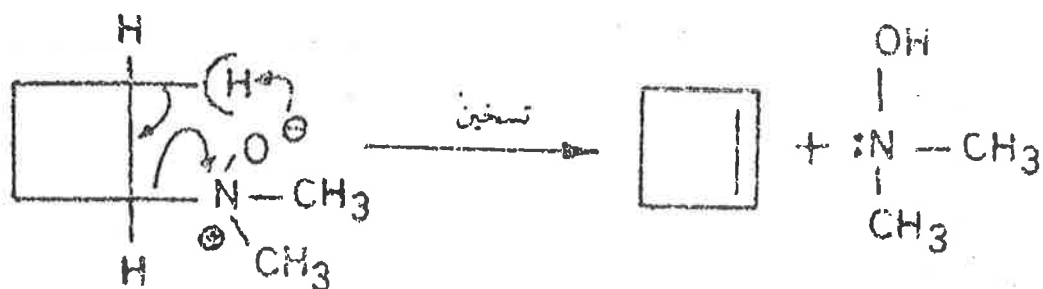
Pyrolytic Syn - β - elimination

حضر السايكلوبيوتين لأول مرة بنجاح بواسطة التهشيم الحراري لسايكلوبيوتيل داي مثيل امين اوكسيد كما في المعادلة :



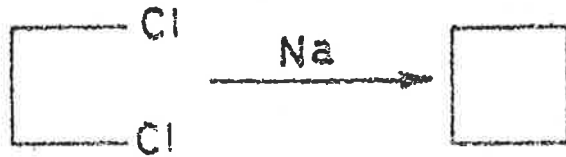
Cyclobutyl dimethylamin oxide .

وميكانيكية هذا الحذف هو عكس ما رأينا في النقطة الاولى حيث يحدث الحذف من جهة واحدة اي ان ذرة الهيدروجين المحذوفة والمجموعة المحذوفة كلتاهما تحذف من جهة واحدة ولذا فان عملية الحذف هذه تسمى بـ « حذف سين » او سين - Elimination وتكون الميكانيكية كما في المعادلة التالية :



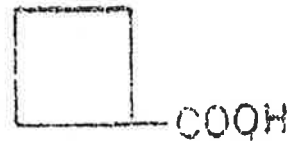
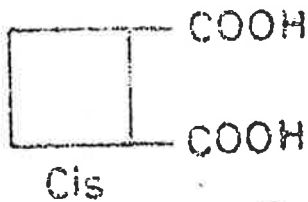
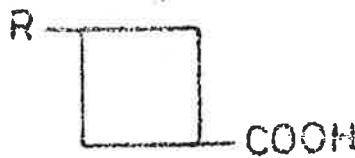
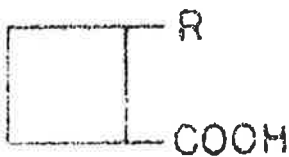
تمارين

1 - ناقش الشكل الهندسي لجزيئة السايكلوبوتان من حيث احتمال وجوده بشكل مسطح او بشكل منبعج . هل يمكن تحضيره بتفاعل فورتر التالى ؟

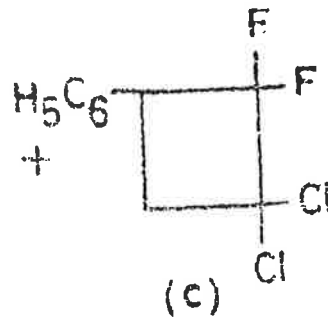
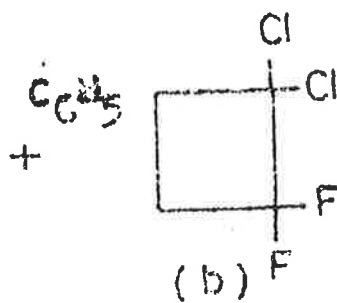
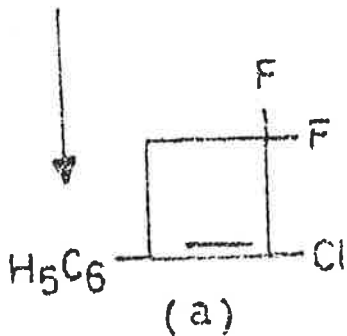
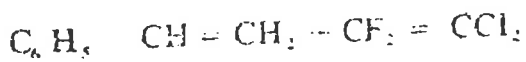


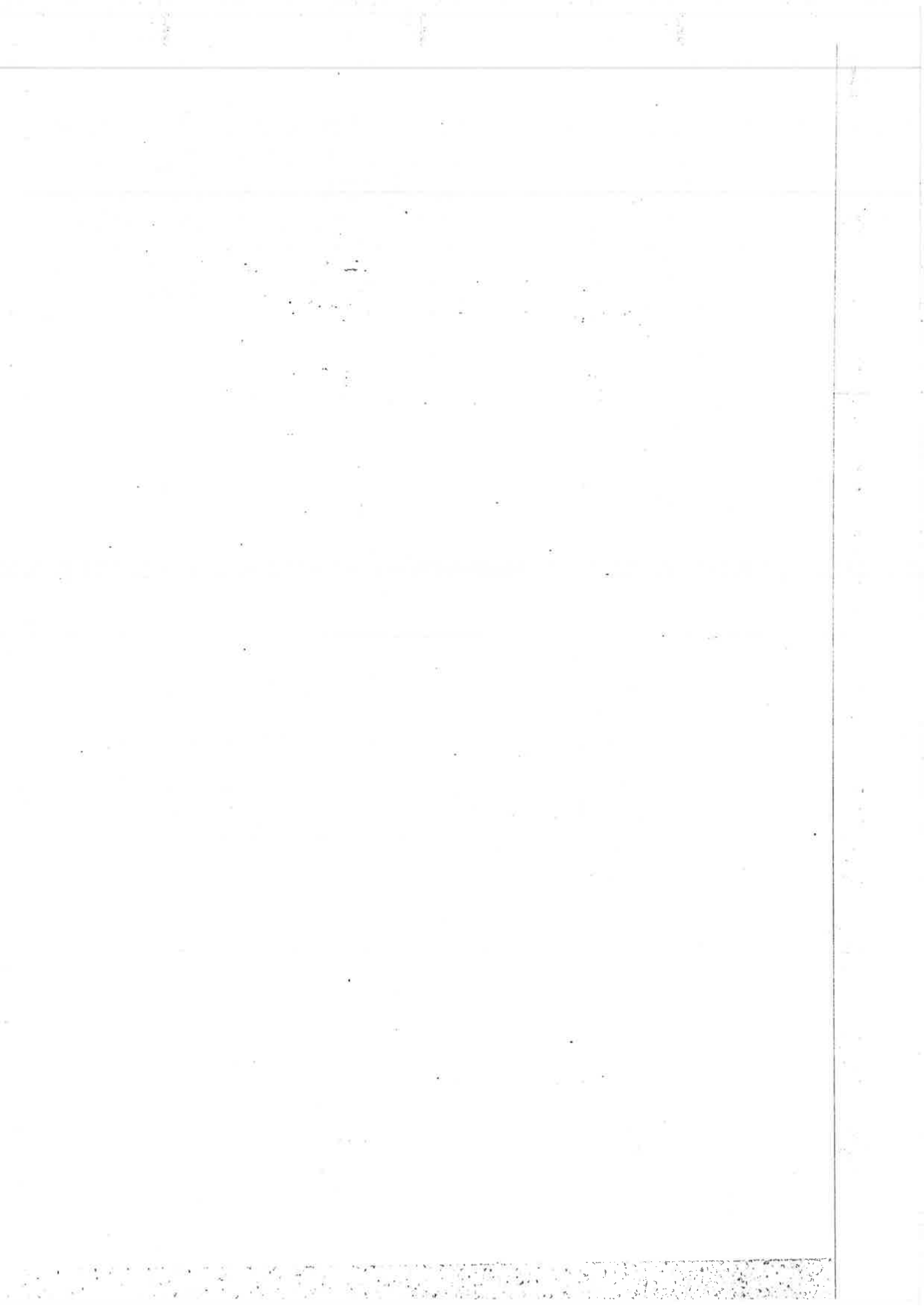
اذا كان جوابك كلا بين لماذا ؟

2 - ارسم الانداد البصرية الفعالة للمركبات التالية ان وجدت :



3 - في التفاعل التالى بين الناتج الصحيح في a ، او b او c ثم فسّر ذلك على أساس الميكانيكية .



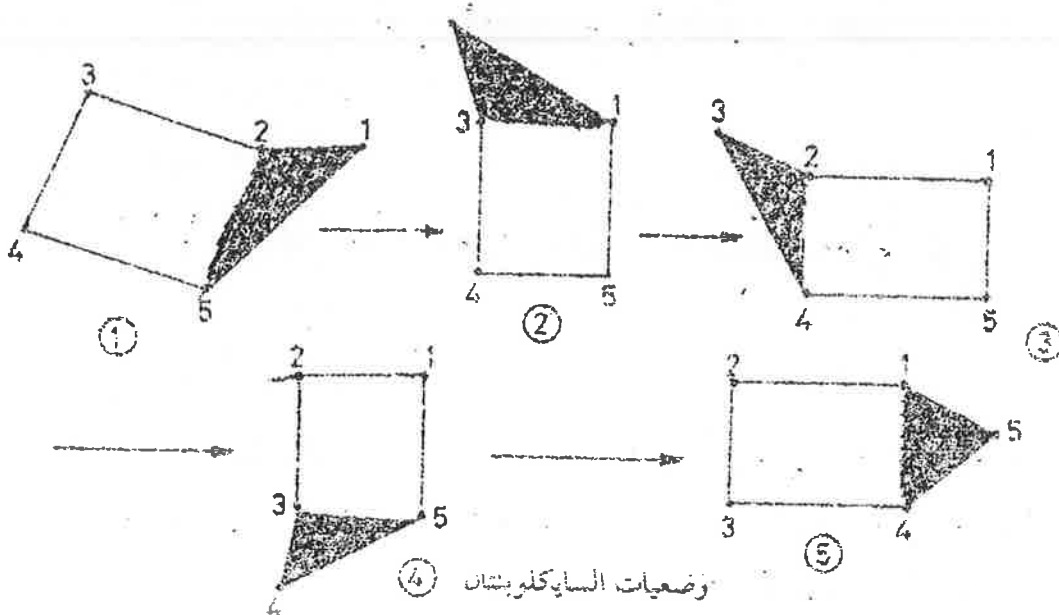


الفصل الخامس عشر

المركبات ذات الحلقات الشائعة - السايكلوبنتان

هو سائل يغلي في 49.3°C ويتجمد في -49.3°C م لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في الهيدروكربونات السائلة وفي الكحول والايثر . بخاره سام للانسان اذا استنشق بتركيز عالية . والسايكلوبنتان موجود بكميات محدودة في البترول الخام ، وهو يكون جزءاً من المذيب المعروف بالايثر البترولي Petroleum ether .

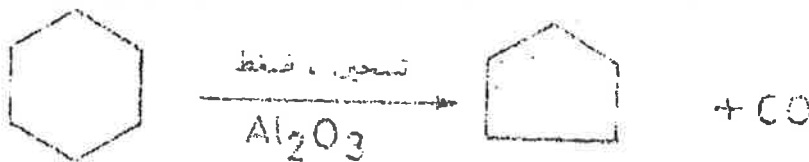
ان جزيئة السايكلوبنتان المكونة من خمس مجاميع ميثيلين (CH_2) يمكنها ان تتخذ شكلاً مسطحاً هو الخمس المنتظم حيث تصبح قيمة كل زاوية من الزوايا الخمس (108°) . وهذه الزاوية قريبة جداً من الزاوية الاعتيادية (109.5°) . ولكن الدراسات الأخيرة اظهرت بان هذه الجزيئة ليست مستوية (مسطحة) تماماً ، وانها هي منبعجة من طرف واحد وذلك لأن الشكل المسطح رغم خلوه من الشد الزاوي فان ذرات الهيدروجين المتتالية فيه تأخذ وضعيات الظل الواحدة بالنسبة للأخرى مما يزيد من طاقة الجزيئة المسطحة . أما عند الانعراج طرف من اطراف الحلقة وتكوين شكل مشابه لطرف الرسالة فان مواقع ذرات الهيدروجين تتغير وتصبح بعيدة الواحدة عن الأخرى . هذا بالرغم من ان الشكل المنبجج يزيد من الشد الزاوي قليلاً الا ان محصلة الطاقة الكلية للجزيئة تكون في الحالة المنبججة أقل مما في الحالة المسطحة . والواقع ان الطرف المنبجج من الجزيئة غير متمركز على ذرة كربون معينة في الحلقة الخماسية حيث يلاحظ بان الجزيئة هي في حالة تحول مستمر من وضعية الى أخرى بحيث ان الانعراج ينتقل من ذرة كربون الى أخرى كما في الشكل (1) :



الشكل - 1 : وضعية السايكلوبنتان

التحضير

يحضر السايكلوبنتان صناعياً من التفكك الحراري للسايكلوهكسان بوجود عامل مساعد هو أكسيد الألمنيوم (الومينا) حيث يتحد أول أكسيد الكربون كما في المعادلة التالية

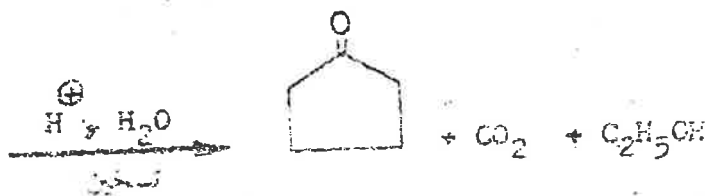
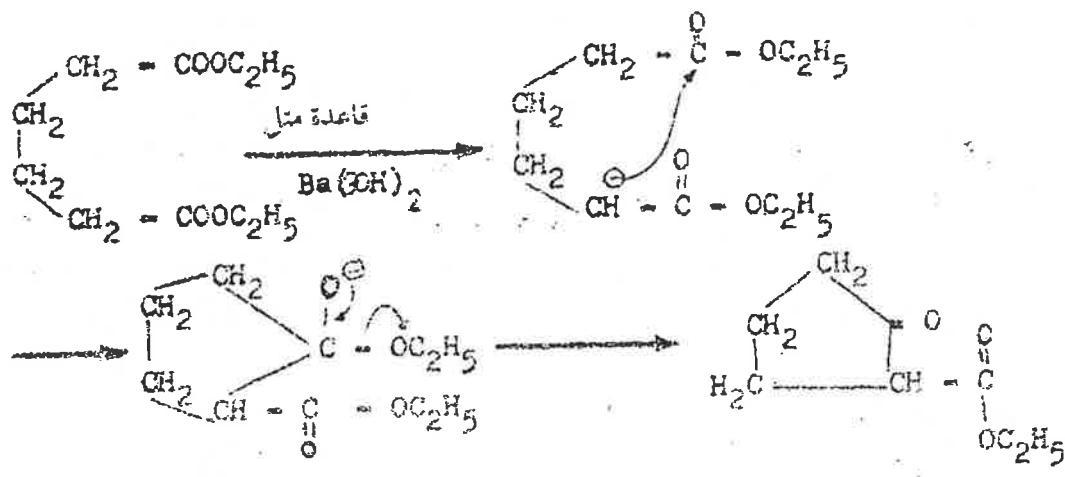


تسخين ، ضغط

أما الطريقة المختبرية لتحضير السايكلوبنتان فاهمها ما يلي :-

تفاعل ديكمان Diekmann

المعادلات التالية توضح هذه الطريقة :



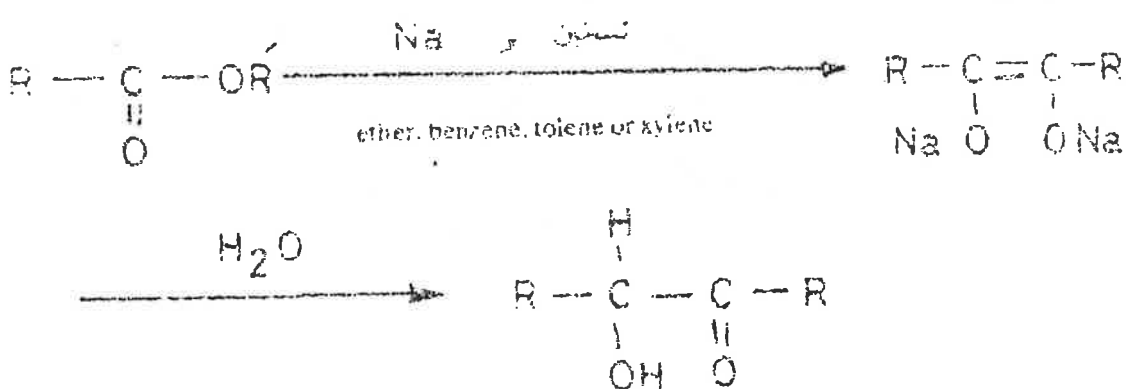
Cyclopentanone
سايكلوبنتانون



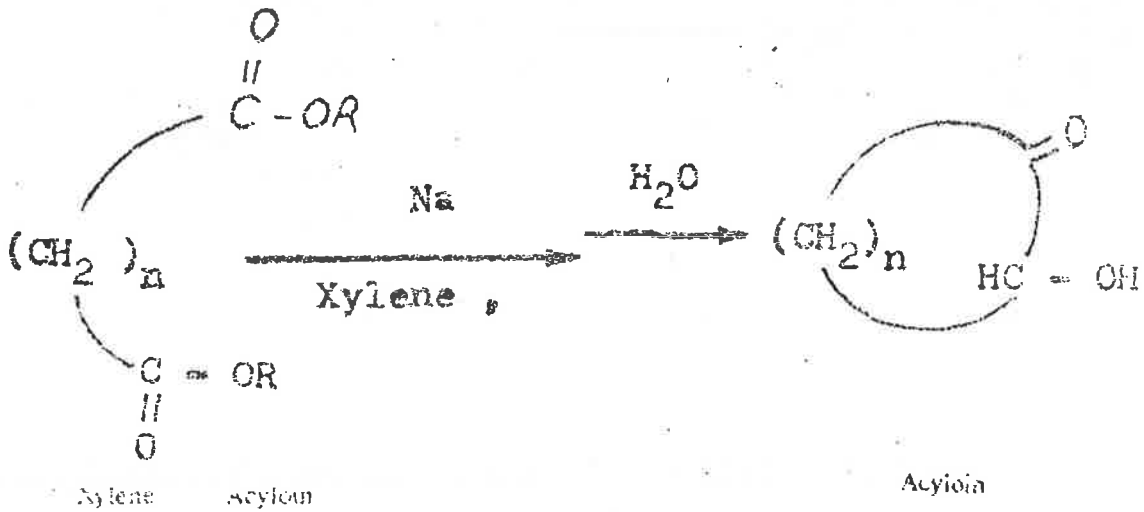
Cyclopentanone

تفاعل الاسبيلوين او تكاثف الاسبيلوين

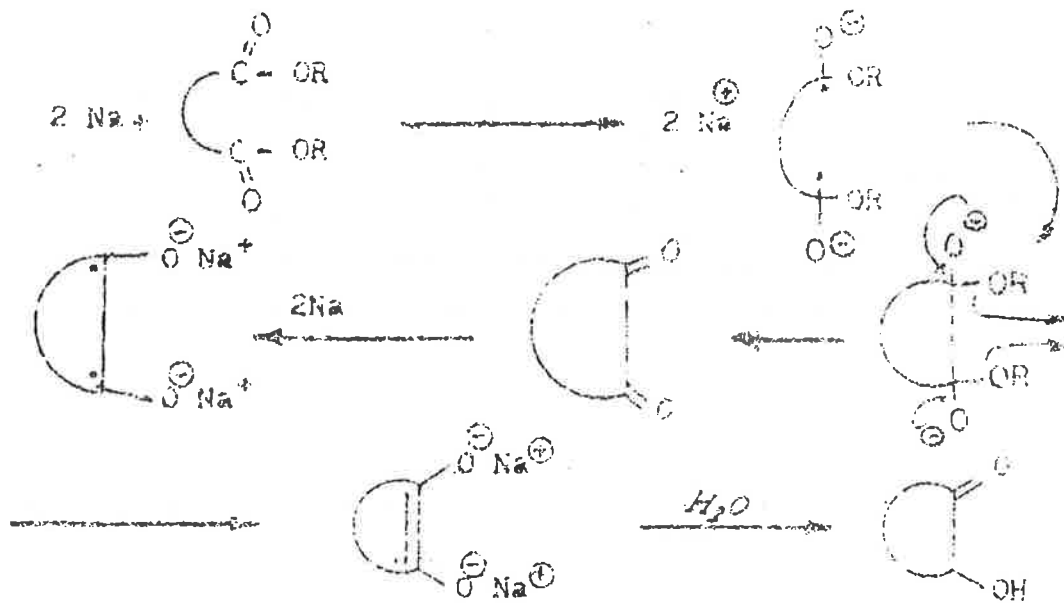
يخلص تفاعل الاسبيلوين (Acyloln) في أنه عند تصعيد استر مع الصوديوم يعزل عن الهباء يحدث تكاثف بين جزيئين من الاستر لتكوين ما يسمى بالاسبيلوين الذي هو α -hydroxy ketone في التسمية التالية :



ويمكننا استخدام هذا التفاعل في تحضير حلقات خماسية أو سداسية أو أعلى
 وبمنتوج عالٍ يتراوح بين 30 - 90% حسب حجم الحلقة إذا استعملنا استر لحامض
 ثنائي الكاربوكسيل كما يلي :



وميكانيكية تكايف الأسيولين تتلخص بالخطوات التالية .



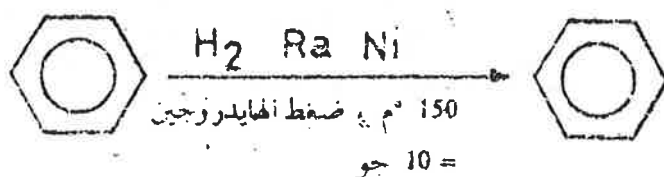
وهكذا يمكننا اختزال المركب الحلقي المتكون الى السايكلوبنتان بالعوامل
لمختزلة المناسبة للحصول على السايكلوبنتان .



2 - السايكلوهكسان

تحضيره صناعياً :

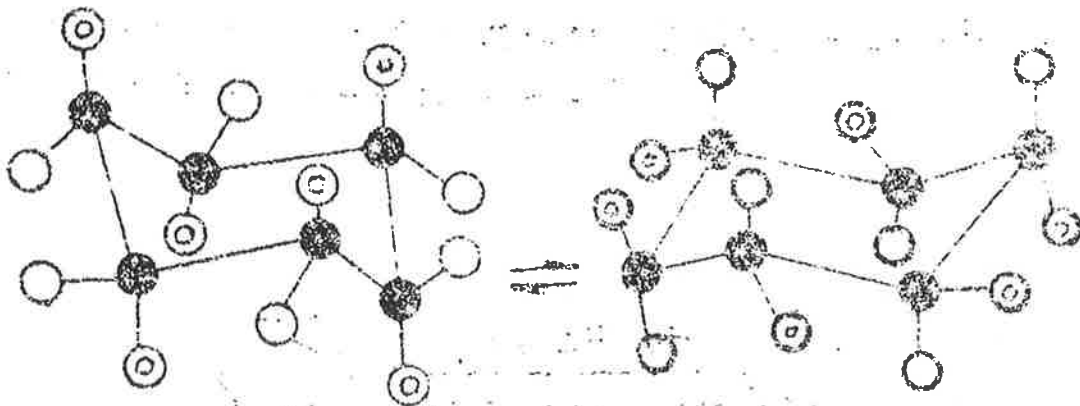
تتكون كميات قليلة من السايكلوهكسان اثناء التقطير التجزيشي للبترول
الخام ، ولكنها لا تفي بحاجة الصناعة الى هذه المادة . وتحضر كميات كبيرة منها
باختزال البنتين بواسطة الهيدروجين وبوجود النيكل المعروف بنيكل راني
Raney Nickel تحت ضغط كما في المعادلة الآتية :



والسايكلوهكسان سائل عديم اللون ملتهب ذو رائحة خاصة وهو مذيب جيد للدهون والأصباغ وما شابه ذلك . وتستعمل كميات منه لتحضير خافضات الادييك Adipic acid وكمذيب في التفاعلات الكيميائية .

تركيب الجزيئة ووضعياتها :

إن جزيئة السايكلوهكسان لا يمكن أن تتخذ شكلاً مسطحاً نظراً لأن زاوية المسدس المنتظم هي 120° . وهذه الزاوية بعيدة جداً عن القيمة 109.5° لزاوية $(C-C-O)$ الاعتيادية . وتدل حسابات الطاقة الجزيئية للسايكلوهكسان بأن حلقته خالية من التوتر الزاوي أو غيره من أنواع الشد (راجع جدول 2 صفحة) فقيمة كل زاوية من زوايا حلقته هي 109.5° الأمر الذي يستوجب على الحلقة اتخاذ شكل غير مسطح (منبجج) . وقد وجد بأن الوضعية التي تتخذها الحلقة في الظروف الاعتيادية هي وضعية مشابهة لتشكل الكروسي . ونسألك أظنك عليها « وضعية الكروسي » (الشكل 7) .



(أ)

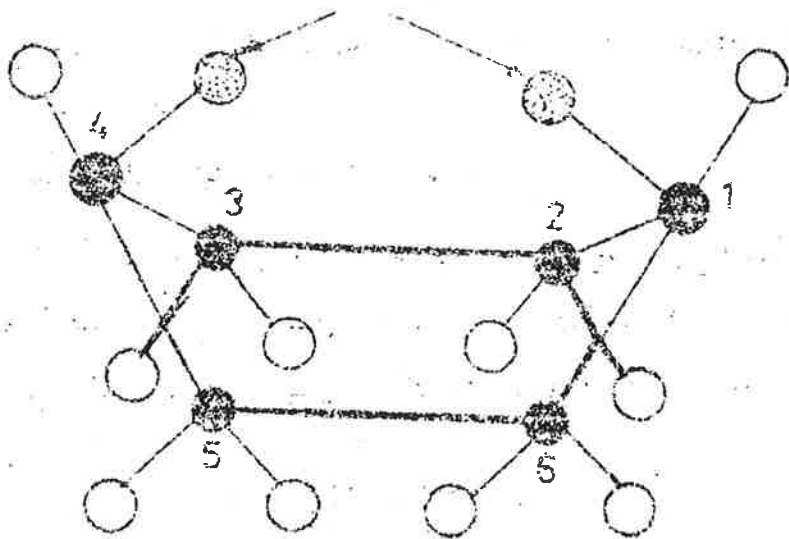
الشكل (7) -

(ب)

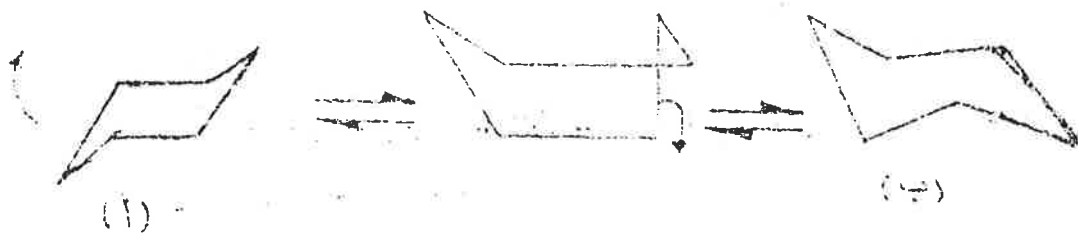
وضعية الكروسي في السايكلوهكسان

ففي وضعية الكراسي تتخذ ذرات الهيدروجين وضعيات الارتياح حيث تكون بعيدة الواحدة عن الأخرى عما أمكن مما يقلل التنافر بينها ويترتب من ثبات الحلقة . ويلاحظ في الشكل (7) وجود نوعين من الأواصر على كل ذرة كربون ، ست منها تمتد عمودياً ثلاث إلى الأعلى وثلاث إلى أسفل الحلقة وتدعى هذه الأواصر « بالأواصر المحورية » Axial . وست منها تمتد جانبياً أو (افقياً بالنسبة للشكل المرسوم ثلاث منها إلى الأعلى قليلاً وثلاث منها إلى الأسفل قليلاً وتعرف بالأواصر المدارية equatorial . هناك وضعية ثانية يستطيع السايكلوهكسان اتخاذها بحيث تكون الجزيئة خالية من التوتر الزاوي ، هذه الوضعية هي « وضعية القارب » المرسومة في الشكل (8) .

هيدروجينا السارية



وضعية القارب في السايكلوهكسان



الشكل (8)

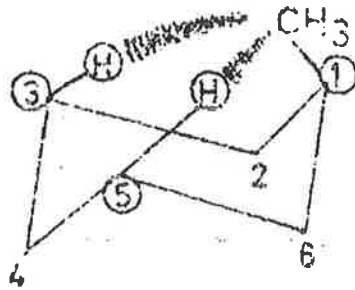
وهيئة القارب هذه يتكون من الزلاق الأواصر وانقلابها عندما يتحول الشكل الكرسى (أ) الى (ب) كما مبين في الشكل (9) . وهذه العملية السريعة تؤدي الى تغيير اتجاهات الأواصر فالأصرة المحورية في الوضعية (أ) تصبح أصرة مدارية في (ب) والعكس بالعكس .

والجدير بالذكر ان جزيئة السايكلوهكسان في وضعية الكرسى تكون خالية من اي توتر . الا ان تعويض احدى ذرات الهيدروجين المحورية بمجموعة ما مهما كانت صغيرة الحجم فان الجزيئة الجديدة ستعاني من توتر ناشئ عن تقارب المجموعة المعوضة على الأصرة المحورية مع ذرتي الهيدروجين المحوريتين على الكاربون (3) و(5) . الأمر الذي يسبب احاقه فراغية ينتج عنها توتر يدعي بالتوتر الناشئ عن «التداخل 1 - 3 المحوري» 1,3 - Diaxial interaction

Methylcyclohexane

مثال ذلك المثيل سايكلوهكسان

في الوضعية المرسومة ادناه حيث تحتل مجموعة المثيل فيها أصرة محورية . لاحظ كيف ان الهيدروجين المحوري على الكاربون (3) وكذلك السدي على الكاربون (5) يصبحان قريبين من مجموعة المثيل ويولدان بذلك التوتر المذكور .



وبالرغم من خلو وضعية القارب من الشد الزاوي الا ان طاقة هذه الوضعية اعلى من وضعية الكرسى وذلك بسبب :

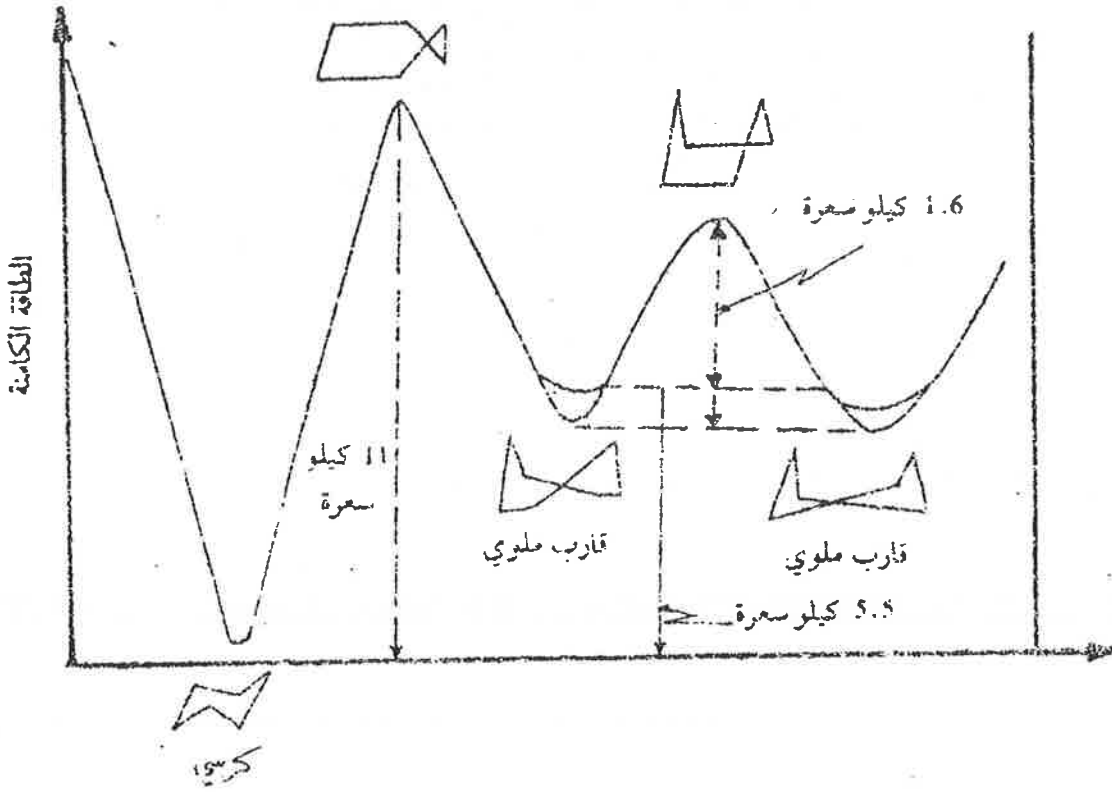
1 - التوتر الناتج عن وضعيات الظل التي تتخذها ذرات الهيدروجين الثمانية المتصلة بذرات الكاربون 6,5,3,2 .

2) تقارب ذرة الهيدروجين المتصلة بالكربون (أ) في الشكل (8) مع ذرة الهيدروجين المتصلة بالكربون (ب) ويطلق على هاتين الذرتين من الهيدروجين بد «ذرتا هيدروجين السارية» بسبب الشبه الموجود بين موقع سارية التقارب وهاتين الذرتين .

إن تقارب هاتين الذرتين (ذرتي السارية) بسبب إعاقة فراغية قد يحد من طاقة الجزيئة وقلة ثباتها . والمسافة بين ذرتي هيدروجين السارية تقارب بـ (2.0) أمكستروم . والمقدر بالذكر أن نصف قطر (فكان ذرفس) هو المسافة بين مركزي ذرتين متجاورتين من بعضهما بحيث أنها تتلامسان بشون تكبير أحدهما كإيمارية بينهما .

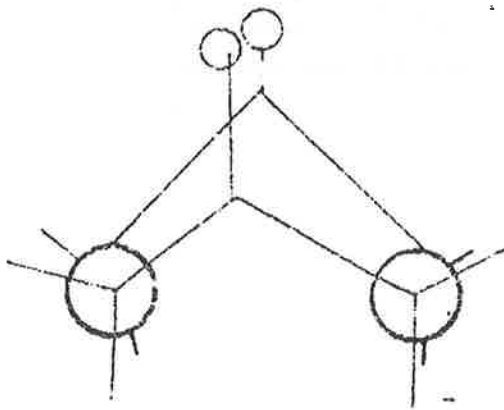
إن طاقة وضعية التقارب للمركبات هكسان أو من وفرة الكربون بد الأثير ليس معرفة الأثر الواحد . ويعني هذا أن جزيئة السايكلوهكسان تستطيع أن تتحول من وضعية الكربوني إلى وضعية التقارب وبالعكس في درجات الحرارة الأستوائية . وعند الأتزان بين وضعية الأثيرية وبين جزيئة بوفسيفرات سارية الثقالة تكون نسبة حركتها الأوسع والأقلها تم بمعضها التي لا تحتاج إلى طاقة حركية تتوفر في درجة الحرارة الاعتيادية (شكل 10) بدرجة الحرارة هذه الشعور بأنه بشكل في ظرفه . المعرفة الأستوائية عليها في وضعية الكربوني في أقل الوضعية طاقة سارية وضعية التقارب هي كما هي عادة في حين أن الأثير الثقالية الأخرى عبر زيادة نسبة قوتها وزيادة طاقاتها ، لهذا فهي أمثل حالات الثقالية وليست وضعية ثالثة .

ويستدل من الشكل (10) بأن التقارب المتكفي من التقارب الجبروم "overcrowd" أقل طاقة من التقارب الأستوائي . 1.0 كيلو/ساعة . وقد التقارب المتكفي أكثر طاقة من الكربوني بد 1.5 كيلو/ساعة . وبالملاحظة أن تحويل الشكل الكربوني إلى شكل التقارب المتكفي يقتضي المرور بفترة كل مما يحتاج إلى صرف طاقة . ويمكننا أن نرى تأثير ذرتي هيدروجين السارية على بعضها إذا رسمنا وضعية التقارب الاعتيادي للمركبات هكسان وضعية التقارب المتكفي بزيادة ثباتها . ففي التقارب الاعتيادي

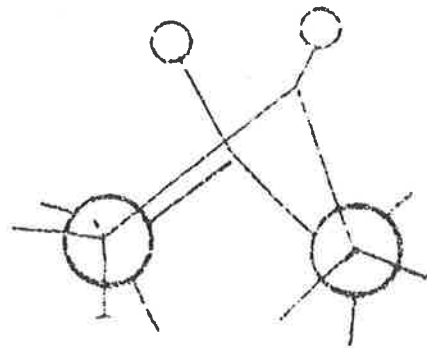


الشكل (10) - الطاقة الكامنة لمتخالف وضعيات السيزيكلمهكسان

تتقارب هاتان الذرتان مما يولد بينهما تنافراً وعاقبة فراغية بينما هذا التقارب لا يحدث في حالة القارب الملوي (انظر الشكل 11) .



القارب الاعتيادي



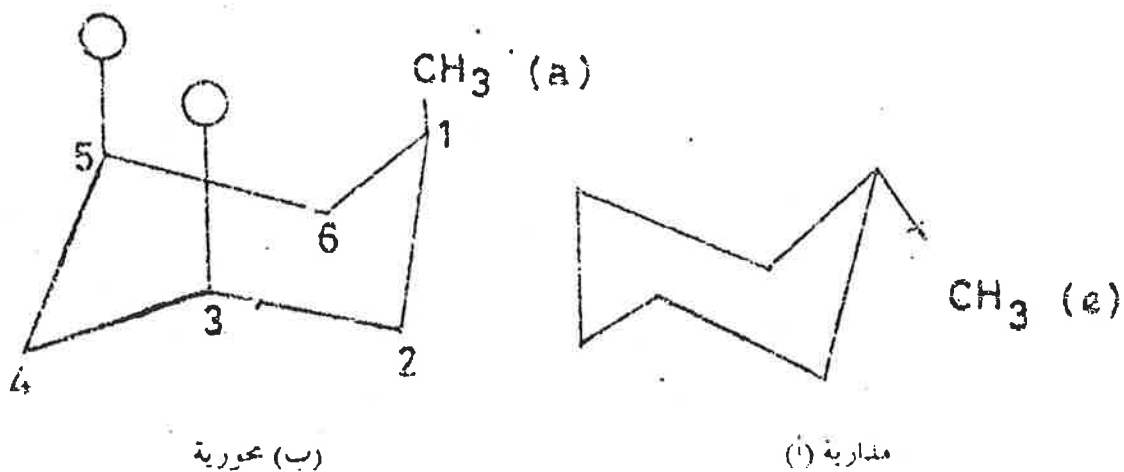
القارب الملوي

الشكل (11) - شكل القارب الاعتيادي والملوي - صيغة نيومان

في درجات الحرارة الاعتيادية لوحظ بأن نسبة وجود وضعية الكرسي في السايكلوهكسان الى وضعية القارب المتتوي تبلغ 1000 الى واحد . اي ان نسبة وجود وضعية القارب المتتوي تبلغ 0.01% من المركب في درجات الحرارة الاعتيادية .

السايكلوهكسان احادي التعويض

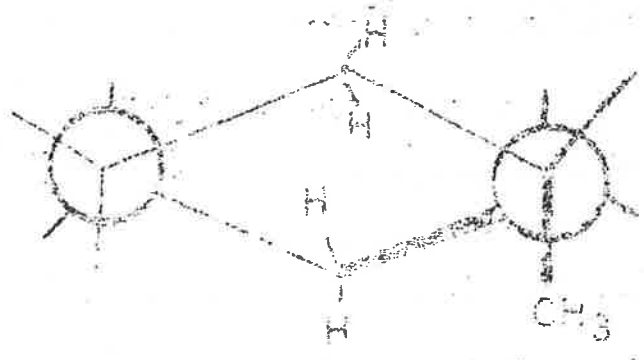
تحمل كل ذرة كاربون في حلقة السايكلوهكسان في وضعية الكرسي اصرتين الى ذرتي الهيدروجين غير متكافئتين من حيث الموقع . احدى الاصرتين محورية والاخرى مدارية والاولى تكون متقاربة مع غيرها وتولد شداً قليلاً يدعى شداً 3. كما ذكرنا سابقاً . بينما الاصرة المدارية تكون ممتدة في حيز فارغ بعيد عن غيرها من الذرات ولذلك فان المجموعة المعوضة في السايكلوهكسان تحتل اصرة مدارية وليست محورية كما هو موضح في ادناه .



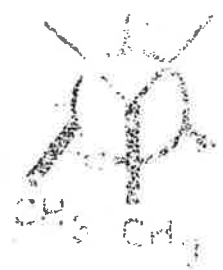
الشكل (12)

في الشكل (12) يلاحظ بان مجموعة المثليل في (أ) تحتل اصرة مدارية مريحة تؤدي الى طاقة واطنة ، بينما في الشكل (ب) تحتل المجموعة اصرة محورية مما يسبب تنافراً بينها وبين ذرتي الهيدروجين على C₂ و C₆ من جهة ثانية مما يزيد طاقة الجزيئة ويقلل ثباتها ، ولذا فان الجزيئة تفضل الوضعية (أ) .

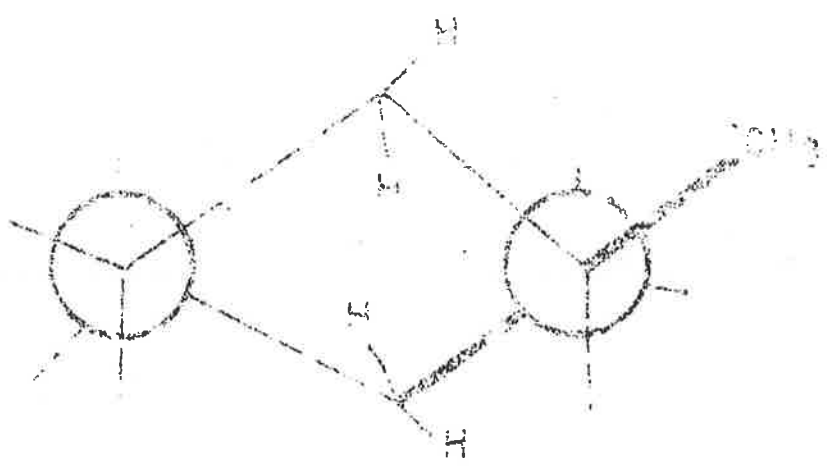
وقد وجد ان فرق الطاقة الذي يعزى الى التناظر بين مجموعة الميثيل المحورية
 وذرتي الميثيل راجع الى المحاورتين في الوضعية (ب) يساوي 1.8 كيلو سعرة للمول .
 ان فرق الطاقة المسبب عن وجود مجموعة ميثيل محورية والنتائج من التناظر مع ذرة
 ميثيل راجع الى ثورية واحدة يساوي 0.9 كيلو سعرة للمول وهو نفس الفرق الملحوظ
 في الطاقة الذي يسببه وجود مجموعتي ميثيل متجاورتين في البيوتان (في وضعية
 الجوار)



الوضعية (ب)
 في التناظر الحركي



الوضعية (أ)
 في التناظر الحركي



الوضعية (ب) في التناظر الحركي



الوضعية (أ) في التناظر الحركي

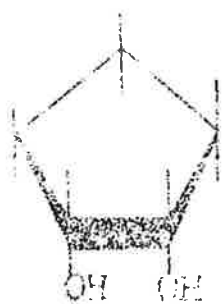
الشكل 13
 مسيغ نيوميان للبيوتان والسايكلو هكسان
 لتناظري التناظر

التشابه الجزيئي الفراغي في السايكلوبنتان والسايكلوهكسان

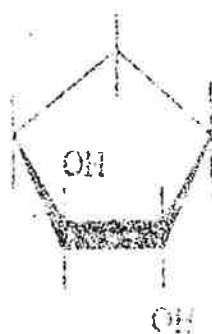
التشابه الهندسي

أ - السايكلوبنتان :

تكاد حلقة السايكلوبنتان ان تكون مستوية ولذلك تمتد اواصرها الى الاعلى والى الاسفل عمودياً على مستوى الحلقة . ولذلك فان ادخال مجموعتين متشابهتين على ذرتي كربون متجاورتين في حلقة السايكلوبنتان يؤدي الى ظهور شبيهين هندسيين احدهما هو السيز (I) الذي تقع فيه المجموعتان المعروضتان على جانب واحد من حلقة السايكلوبنتان والآخر هو الترانس (II) الذي تقع فيه المجموعتان على جانبيين متقابلين من الحلقة كما يظهر ذلك في 2.1 - سايكلوبنتان دايرول



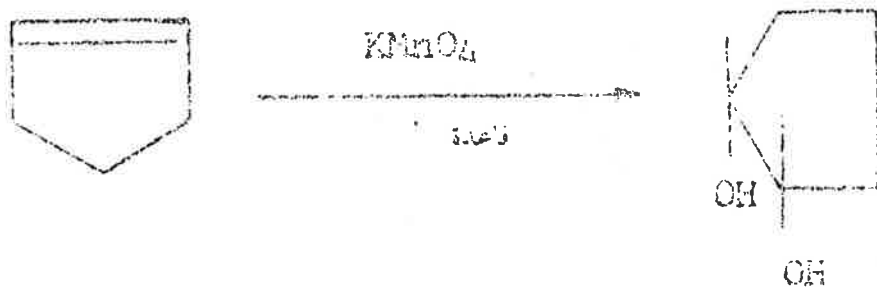
سيز - 2.1 - سايكلوبنتان دايرول
Cis - 1,2 - Cyclopentandiol



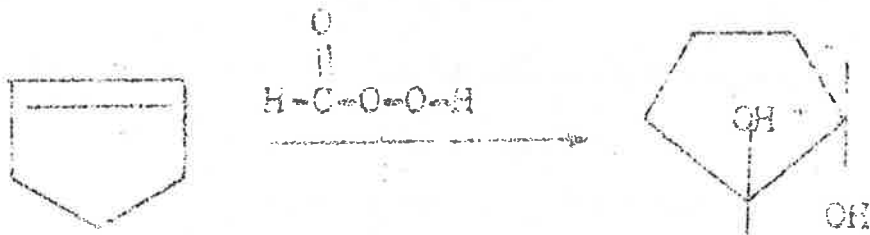
ترانس 2.1 - سايكلوبنتان دايرول
Trans - 1,2 - Cyclopentandiol

ويحضر الشبيه (سيز) بأكسدة السايكلوبنتين بالبرمنجانات. كما في المعادلة

التالية :



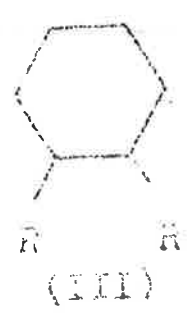
أما الشبه تراتس فيجتمه باكسدة السايكلوبنتين بواسطة حامض برووكسي Peroxy Acid مثل حامض البروكسي فورميك Peroxy Formic Acid كما في المعادلة التالية :



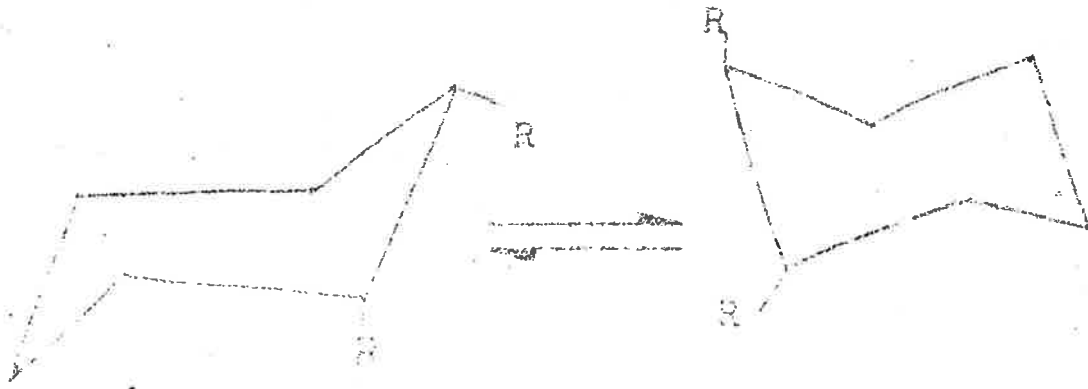
أما عن دلحية الفعالية المصرية فإن السوزا 2.1 - سايكلوبنتانديول غير فعال مصرياً وهو (الزرو) لأنه يكرر أمرار مستوي تناظر في جزيئته بحيث ينقسم إلى سوزين متماثلين . أما التراتس 2.1 - سايكلوبنتانديول فيمكن أن يوجد كثنائين مصريين وذلك لعدم إمكانية أمرار مستوي تناظر خلال جزيئته أي أنها جزيئة غير متماثلة .

3 - السايكلوهكسان ثنائي التماثل

قامت بحرق السايكلوهكسان بأشكال سداس متناظم فانه يمكن التحليل عن طريق سايكلوهكسان 2.1 - ثنائي التماثل بالصفة (III) ، والتتراتس ثنائي التماثل 2.1 - ثنائي التماثل بالصفة (IV) .



وهذا التعبير مغلوطة نظراً لأن حلقة السايكلوهكسان غير مستوية فهي تأخذ
 وضعية الكرسي التي تكون فيها الأواصر مدارية ومحورية ولهذا فالتشيل المفضل
 للشبهين الرسولين اعلاه يكون كما في الشكل IIIA و IIIB للشبه (سير) والشكل
 (IVA) و (IVB) للشبه ترانس :



III A و III B



IV A و IV B

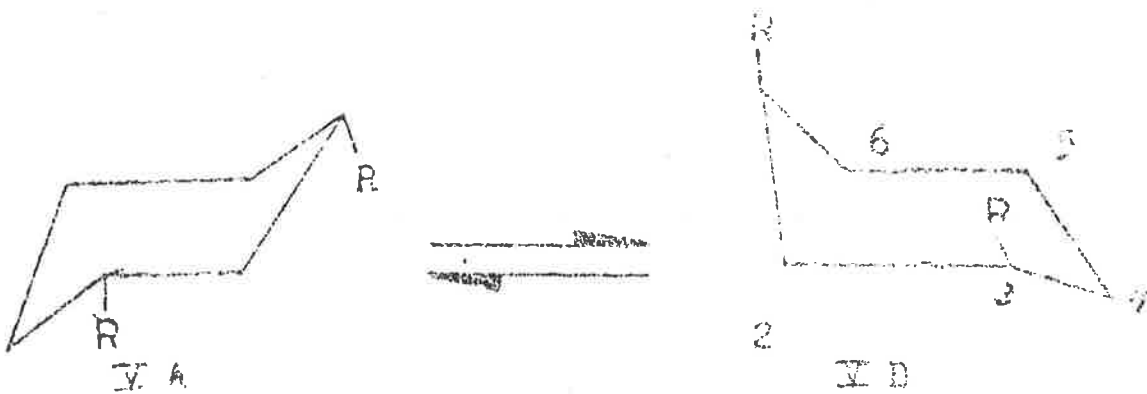
علماً بان الوضعية (IVA) هي أثبت من الوضعية (IV B) أما الوضعتان
 IIIA و IIIB فهما متساويتان في الطاقة وكل منهما صغرة دة غير منتظمة للاحتراق
 ولذلك فهما لذلك صغرتان لكل منهما فعالية بصرية كما هو المتوقع . ولكن في الواقع
 لا تلاحظ أية فعالية بصرية للسير سايكلوهكسان - 2.1 - ثنائي التحويض لأن
 الوضعية IIIA سريعة التحول إلى الوضعية IIIB في درجات الحرارة الاعيادية مما
 يؤدي إلى حصول خليج راسيمي تام . أما ترانس 2.2 - ثنائي سايكلوهكسان فهو

جزئية غير متناظرة توجد كئنين بصريين قابلين للتحليل Resolution وبكلمة اخرى
 حالة الموضعية IV A ندين بصريين كما ان للموضعية (IV B) هي الأخرى ندين
 بصريين .

ان وضعية السيزا 2.1 - داي مثيل سايكلو هكسان (III A) أو (III B) هي أكثر
 طاقة من وضعية الترانس (IV A) بمقدار (7.8) كيلو سرعة للمول . ويعود هذا
 الفرق الى انه في حالة السيزا هناك ثلاث وضعيات جوار مشابهة لما هو موجود في
 البيوتان (يرجى ملاحظة الشكل 13) بسبب وجود مجموعة مثيل على الأصرة
 العمودية . وهذه الوضعيات الثلاث اثنان منها ناتجان من تداخل 3.1 المعروف بينا
 وضعية جوار البيوتان الناتجة تنشأ عن جوار مجموعتي المثيل في المركب . ولما عرفنا
 بان كل وضعية جوار من هذا النوع تؤدي الى زيادة الطاقة بمقدار 0.9 كيلو سرعة
 للمول ، فالزيادة الكلية في طاقة السيزا (III A) تكون $0.9 \times 3 = 2.7$ كيلو سرعة
 للمول . أما في الترانس الثابت (IV A) حيث كلتا المجموعتين تقعان على الأخرى
 المتطرفتين فيوجد جوار واحد وهو بين مجموعتي المثيل ويؤدي الى زيادة طاقة الجزئية
 بمقدار 0.9 كيلو سرعة للمول . وبذلك فالفرق بين الجزئتين في الطاقة يصبح :

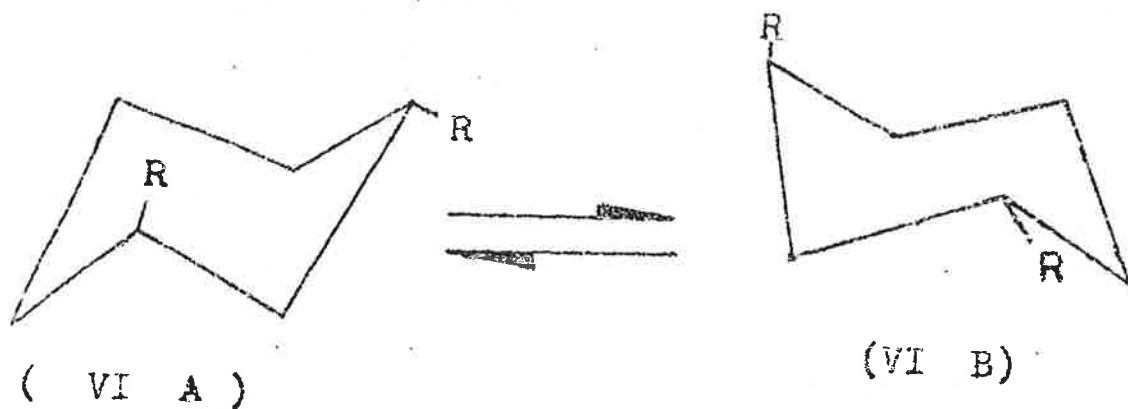
$$2.7 - 0.9 = 1.8 \text{ كيلو سرعة للمول الواحد .}$$

أما في حالة السايكلوهكسان 3.1 - ثنائي التعويض فالشبه ميز تكون مجموعتنا
 كما يدل فيه مقدار جوار IV A أو تعويض (IV B) :



وبالنظر للتناظر الموجود بين مجموعتي الألكيل (R) المحوريتين مع ذرة الهيدروجين المحورية الواقعة على ذرة الكربون (5) في الشكل (V B) فإن الوضعية (V A) يصبح أكثر ثباتاً ووجوداً من (V B) .

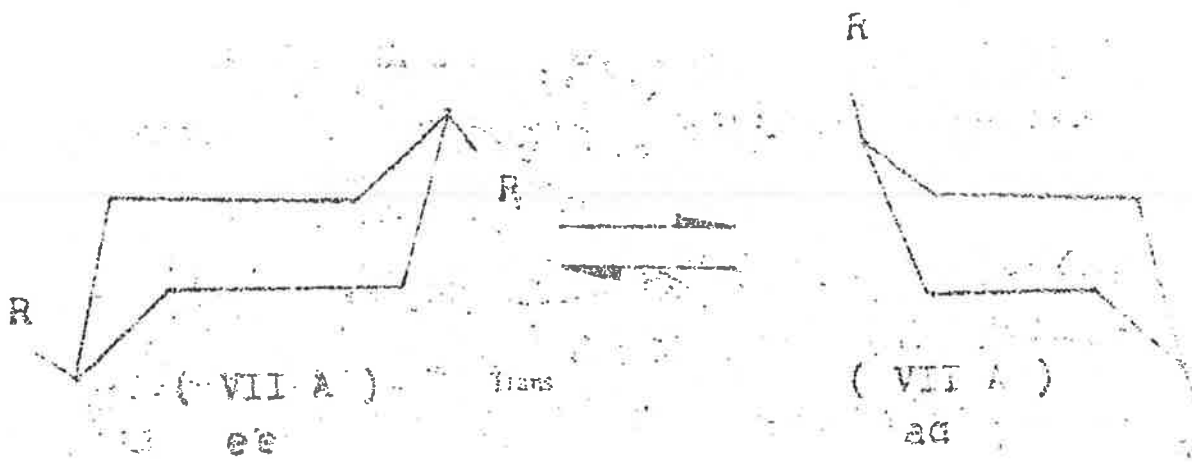
أما في الترانس 3,1 - ثنائي الكيل سايكلوهكسان فتكون مجموعتا الألكيل أحدهما مدارية والآخرى محورية كما في الشكلين (VI A) و (VI B) المتكافئتين في الطاقة . ويلاحظ هنا بان سيز - 3,1 - ثنائي التعويض يكون أثبت (أقل



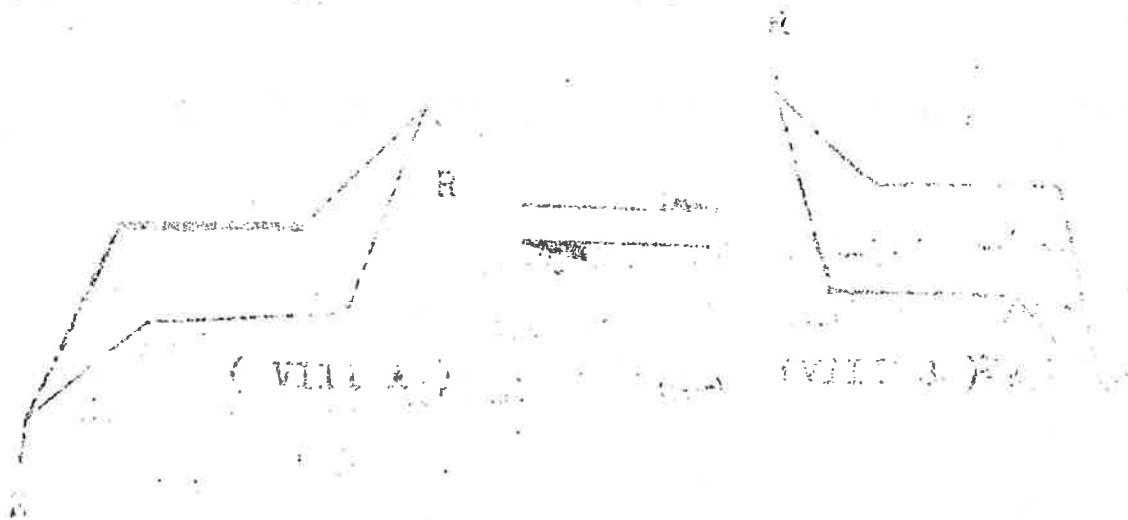
طاقة : من الترانس حيث يلاحظ بان الفرق بين طاقة سيز 3,1 - ثنائي مثيل سايكلوهكسان وترانس 3,1 - ثنائي مثيل سايكلوهكسان هو 1,8 كيلوسعرة للمول ، على الطالب محاولة حساب هذا الفرق على غرار ما بيناه قبل قليل في 2,1 - ثنائي مثيل سايكلوهكسان .

ان سيز - 3,1 - ثنائي الكيل سايكلوهكسان جزيئة غير فعالة بصرياً وذلك لامكانية اسرار مستوي تناظر يقسم الجزيئة الى جزأين متماثلين، ان الشبه هذا هو ميزو اما ترانس 3,1 - ثنائي الكيل سايكلوهكسان فهو جزيئة غير متناظرة وله ندان بصريان ، ولكن الندين يتحولان الى بعضهما بسهولة فالمركب يكون عديم الفعالية (راسيمي) .

وأخيراً في حالة السايكلوهكسان - 4,1 - ثنائي التعويض فاننا نلاحظ ان الترانس - 4,1 - ثنائي الكيل سايكلوهكسان يأخذ الوضعية VII A أو VII B



تمت الاثبات ان التوضيحية VII A هي التي ثبت من VIII B بحيث التناظر الذي تمثله
 التوضيحات المحذورة كما وضحنا ذلك سابقا . اما سيز - 4.1 - ثنائي الكيل
 سايكلوهكسان فيوجد في وضعيتين متكافئتين في الطاقة هما VIII A و VIII B



فقد تم التفسير لسيز او ثراون سابقا - فانه في سايكلوهكسان ان تناظره
 في المحاور متساوي في الدلالة لا يوجد اي معنى لشكل اعمال بصريا . كما ان
 سيز في سايكلوهكسان هو اثبت من السيز بمقدار 1.8 كيلو
 حراري

تبادل بين

التناظر المصنوع التركيبية للاشياء الهندسية فيزيوتراوتس لكل من المركبات

a) 1,2,3 - Trimethylcyclopropane

b) 1,1,5 - Trimethylcyclohexane

c) 1,3 - Dichlorocyclopentane

2. اكتب الصيغ التركيبية لموضعيات التي يأحدها كل من :

Cis 1,3 - Dimethylcyclohexane

Trans 1,3 - Dimethylcyclohexane

وبين أيها أكثر ثباتاً؟

3. إذا كان لديك في المختبر فريتان كتب علي أحدهما

1,2 - Cyclopentandiol m.p. 30°C

1,2 - Cyclopentandiol m.p. 55°C

وكتب علي الآخرى

فإذا سلمت بأن المركبين عنديهما المخالفة النسبية فكيف تستطيع بتجارب كيميائية

معرفة المركب من النوع Trans

4. مبدأً من Cyclopentanol اكتب المحفزات اللازمة لتحضير

1,2 - Cyclopentandiol

Trans 1,2 - Cyclopentandiol

5. قارن بين ثبات وشحنة الكروسي لكل من :

a) Cis - 1,3 - Dimethylcyclohexane

b) Trans 1,2 - Dimethylcyclohexane

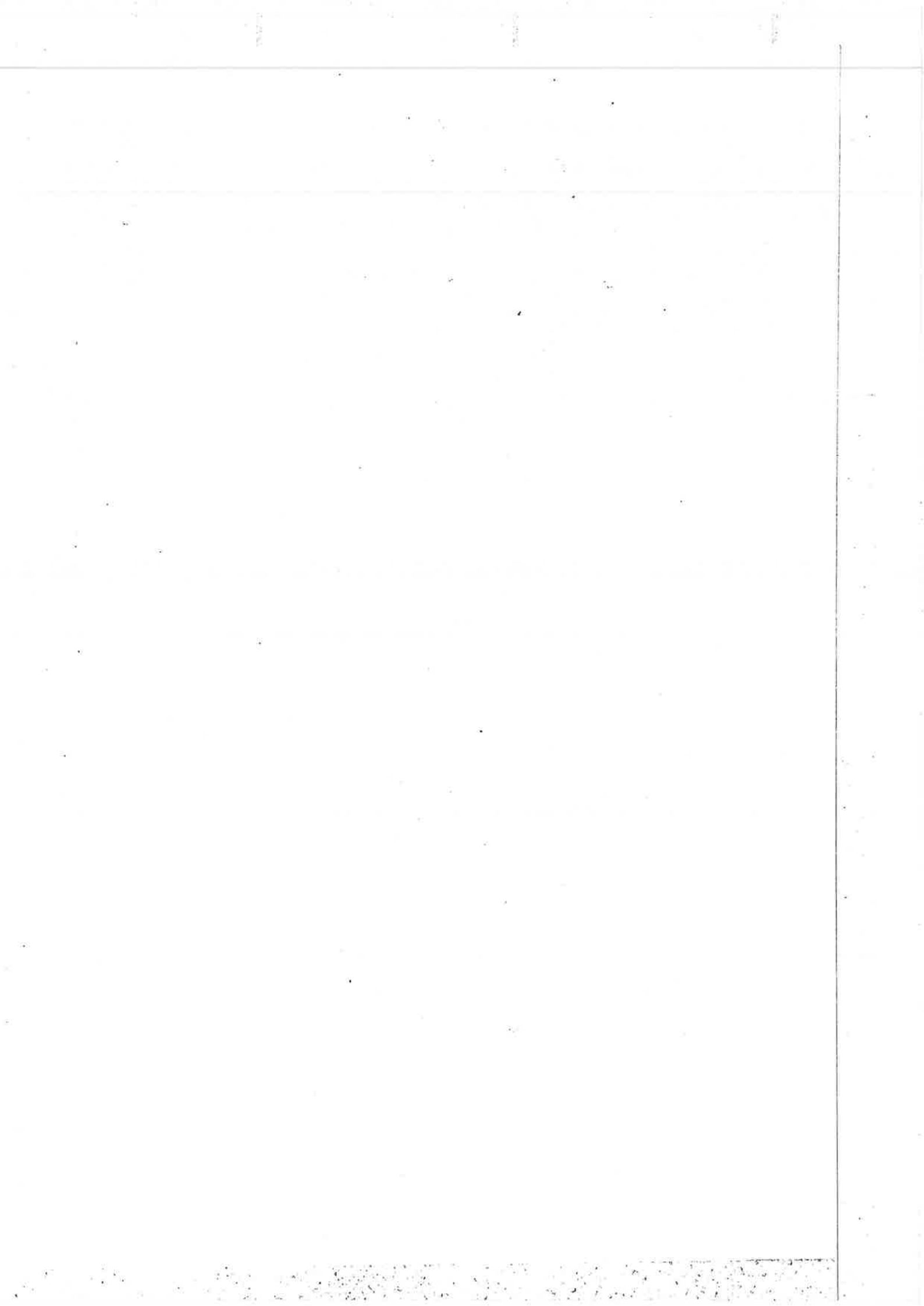
وتلك لـ

a) Cis - 1,3 - Dimethylcyclohexane

b) Trans 1,3 - Dimethylcyclohexane

المسبب قروفي انطافعات على أسامر ال كل تدخين بين 1,3 - Diaval

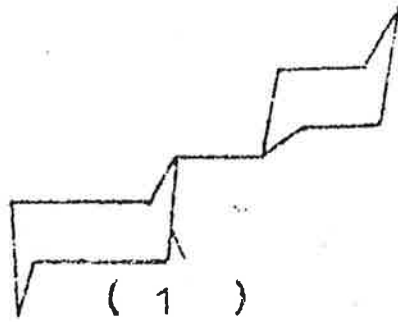
Methyl - Hydrogen بسبب زيادة 0.9 كيلو سعرة السعرة



الفصل السادس عشر

الهيدروكربونات متعددة الحلقات

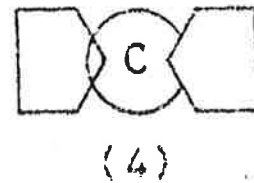
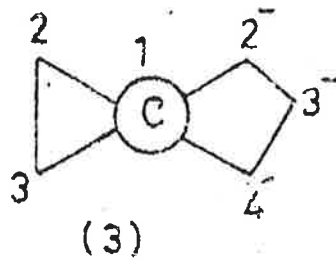
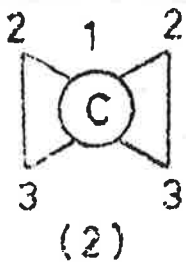
يمكن تصنيف الهيدروكربونات التي تحتوي على حلقتين أو أكثر على أساس عدد ذرات الكربون المشتركة بين كل حلقتين أو أكثر فيها . ولا يدخل السيكلوهكسيل سيكلوهكسان ضمن هذا التصنيف لعدم اشتراك حلقتيه بذرة كربون ولأن خواصه الكيميائية وكيميائه الفراغية لا تختلف عما للسيكلوهكسان (الشكل 1) .



الشكل (1) سايكلوهكسيل سيكلوهكسان

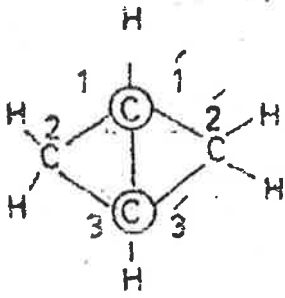
1 - الهيدروكربونات متعاقدة الحلقات :

وتتشارك فيها كل حلقتين بذرة كربون واحدة كما في الامثلة التالية :



2 - الهيدروكربونات مندوجة الحلقات :

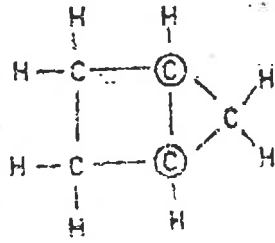
وهي هيدروكربونات ذات حلقتين او اكثر تشترك كل حلقتين فيها بزوج من ذرات الكربون كما في :



(5)

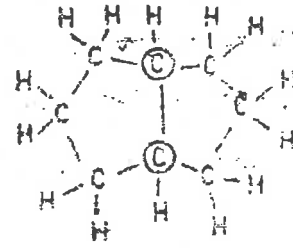
caged

والقنصية



(6)

Bridged

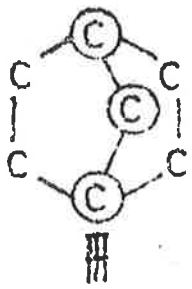


(7)

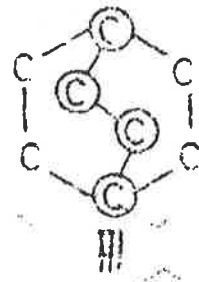
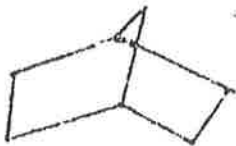
3 - الهيدروكربونات الجسرية

3 - الهيدروكربونات الجسرية :

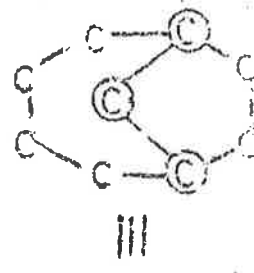
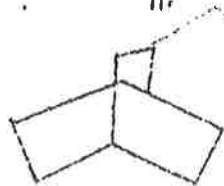
في المركبات الجسرية تشترك كل حلقتين بأكثر من ذرتي كربون كما في الامثلة التالية :



I



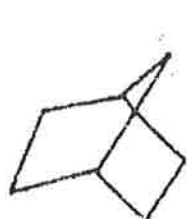
II



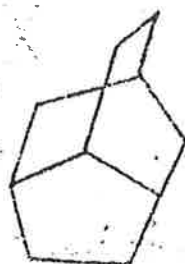
III



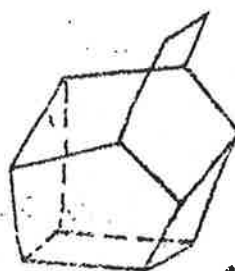
اما في المركبات القفصية فتشترك اكثر من حلقتين بذرة كاربون واحدة كما في الامثلة التالية :



8



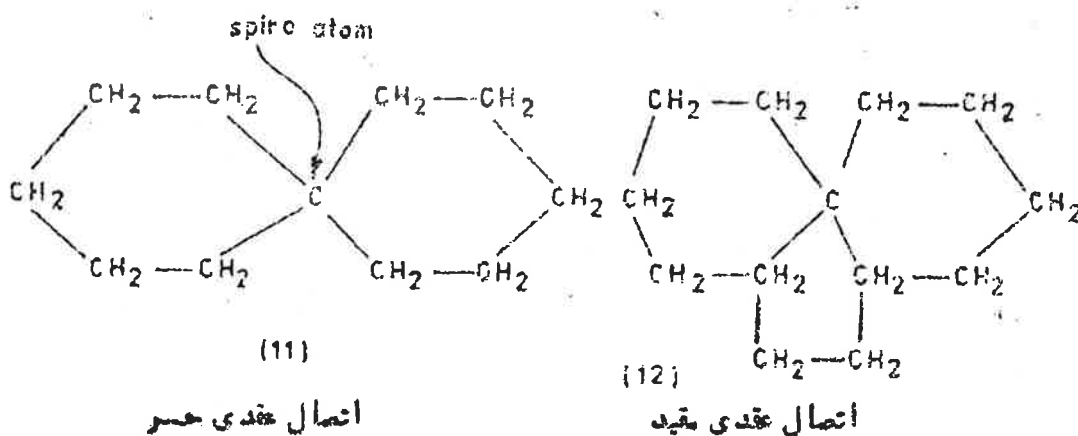
9



10

المركبات متعاقدة الحلقات

العقدة اتصال ناتج عن اشتراك حلقتين بذرة كاربون واحدة . . وقد يكون هذا الاتصال حراً كما في (11) أو مقيداً كما في (12)



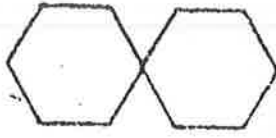
(11) اتصال عقدي حر

(12) اتصال عقدي مقيد

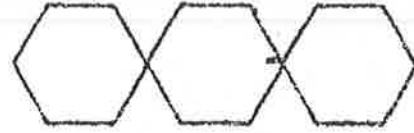
وتصنف المركبات المتعاقدة الحلقات الى

- 1 - مركبات احادية العقدة Mono spiro
- 2 - مركبات ثنائية العقدة Di-spiro
- 3 - مركبات ثلاثية العقدة Tri-spiro

اعتماداً على عدد ذرات الكربون المشتركة .



13



14

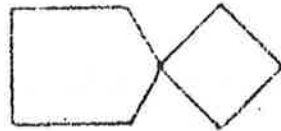
تسمية الهيدروكربونات العقدية

تسمى الهيدروكربونات احادية العقدة اي المحتوية على حلقتين فقط بذكر اسم الالكان الذي يحتوي على نفس العدد من ذرات الكربون مسبقاً بلفظة (سبايرو) Spiro . ويعين عدد ذرات الكربون غير المشتركة في كل حلقة برقم يوضع داخل قوسين مربعين يتوسط اسم الالكان ولفظة السبايرو كما في :



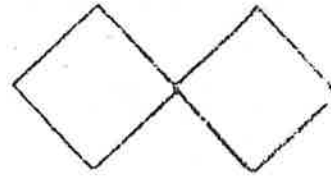
2

سبايرو بنتان
Spiropentane



15

سبايرو [4,3] اوكتان
Spiro [3,4] octane

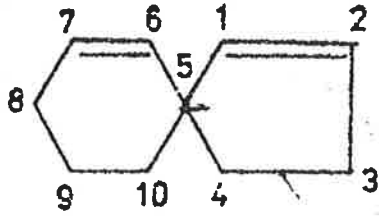


16

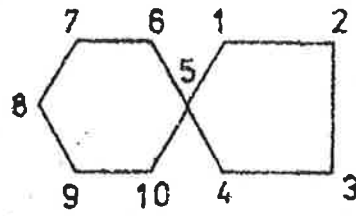
سبايرو [3,3] هبتان
Spiro [3,3] heptane

وتعرف السلسلة الكربونية في المركبات احادية العقدة ابتداءً من احدى ذرات الكربون المجاورة لذرة الكربون المشتركة في اصغر الحلقتين ماراً خلال هذه الحلقة ثم بذرة كربون العقدة ثم بالحلقة الكبرى باتجاه او بعكس اتجاه عقرب الساعة . واذا كان الهيدروكربون العقدي غير مشبع يستعمل نفس نظام الترقيم على ان تأخذ الاواصر غير المشبعة اوطاً الارقام كما في (17) .

ويستعمل المقطع ثنائي العقدة وثلاثي العقدة . . . الخ ، عند وجود ذرتي كربون او ثلاث ذرات كربون عقدة . وهنا يبدأ الترقيم من احدى ذرتي



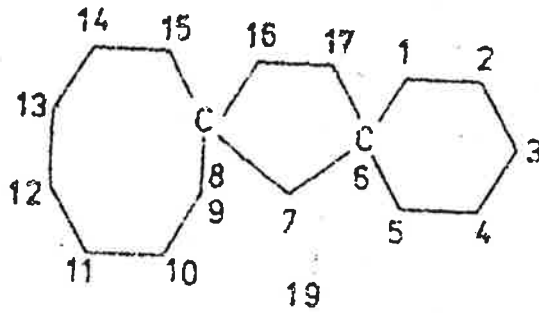
Spiro [4,5] deca - 1,6 - diene
سبائرو [5.4] ديكا - 6,1 - داين
17



Spiro [4,5] decane
سبائرو [5.4] ديكان
18

الكاربون المجاورتين لذرة الكاربون المشتركة في الحلقة الطرفية الصغيرة ماراً بذرة الكاربون المشتركة ثم بالجانب الاصغر من الحلقة الوسطية فذرة كاربون العقدة الثانية فالحلقة الطرفية الاخرى وينتهي في الجانب الاكبر من الحلقة الوسطية كما في

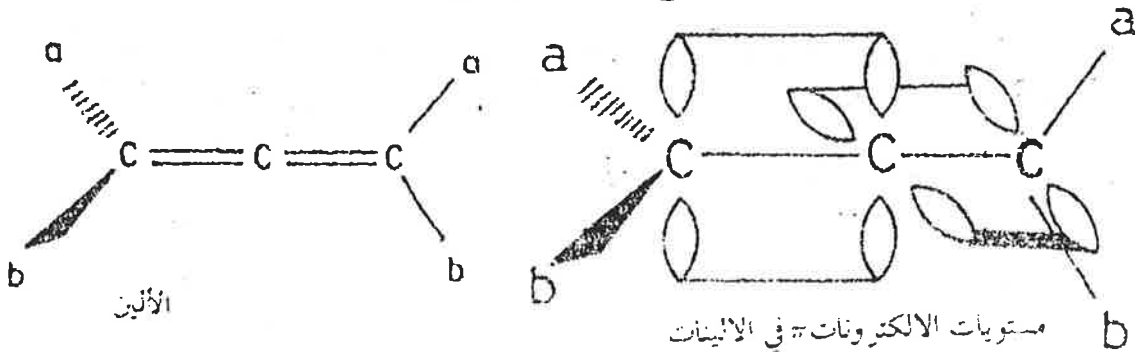
(19)



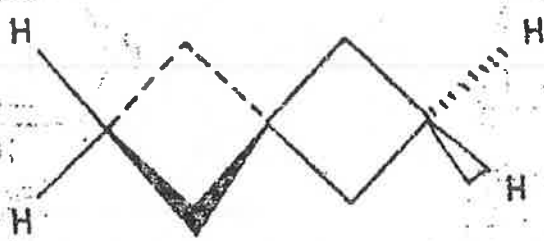
Dispiro [2.7.1.5] heptadecane
ثنائي السبائرو [2.7.1.5] هينناديكان

التركيب المجسم

تشبه المركبات العقدية الالينية في تركيبها ، فبينما تعتبر الاصرتان الزهوجتان في الالينات الواحدة عمودية على الأخرى ، تعتبر كذلك الحلقات في المركبات العقدية الواحدة متعامدة مع الأخرى في نقاط الالتقاء .



مستويات الالكترونات في الالينات

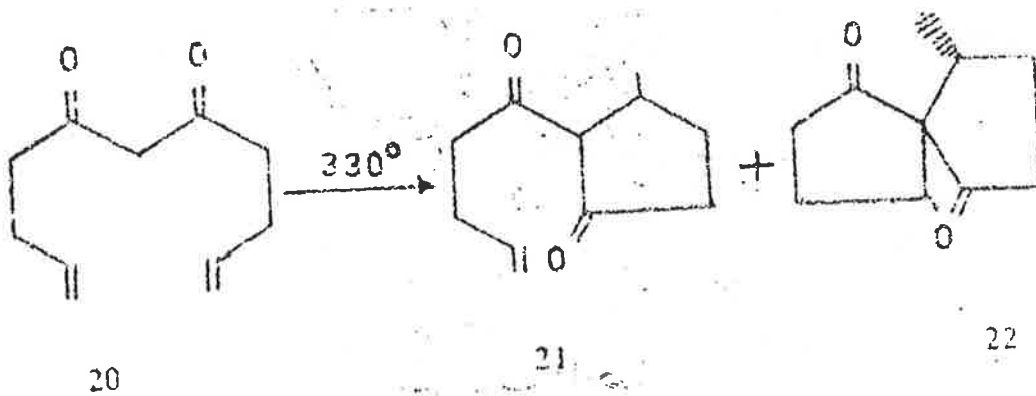


Spiro [3.3] heptane

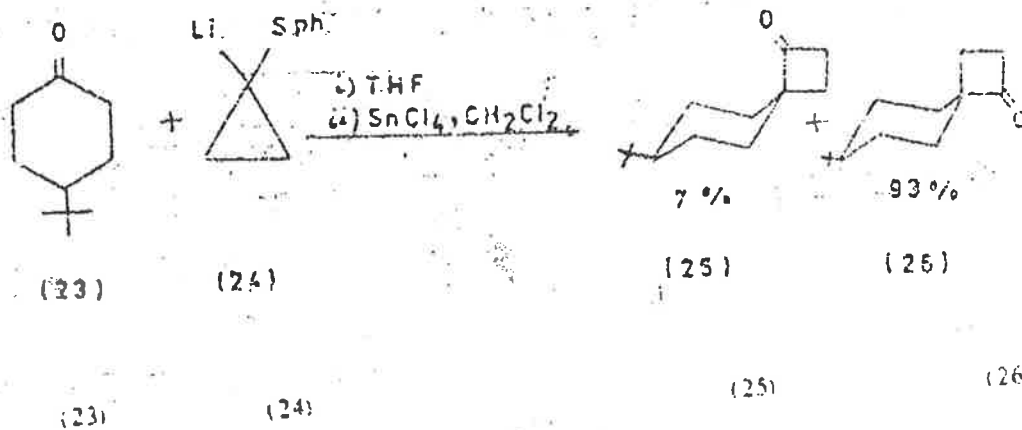
طرق تحضير المركبات متعاقدة الحلقات

هناك طرق عديدة لتحضير المركبات العقدية منها :

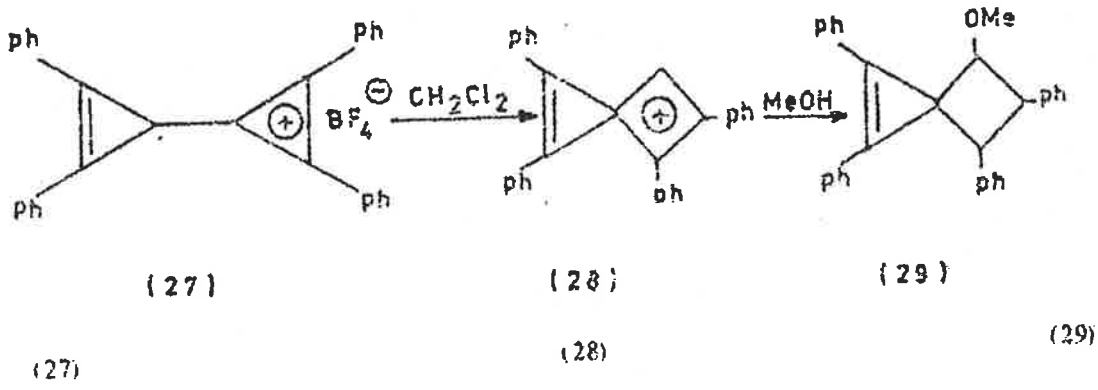
- 1 - غلق بعض اليننا - ثنائي كيتونات β -diketones حرارياً .



- 2 - تفاعل فوربس بين الكيلات الليثيوم والكيتونات .



3 - هناك بعض الطرق الخاصة لتحضير المركبات العقدية مثل :



about 1000 and 10000

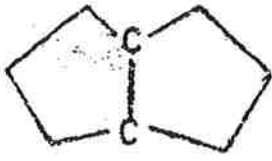


الفصل السابع عشر

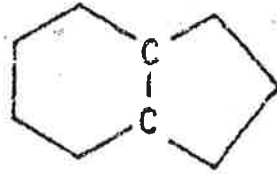
المركبات ملتحمة الحلقات

Fused Ring Compounds

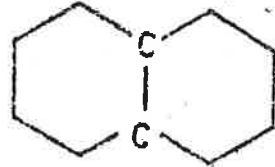
مركبات تشترك كل حلقتين فيها بذرتي كربون متجاورتين بغض النظر عن حجم الحلقة كما في (30) و (31) و (32).



20



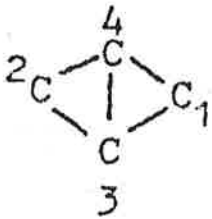
21



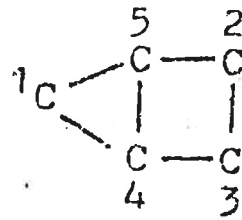
22

تسميتها : (أ) الطريقة الأولى :

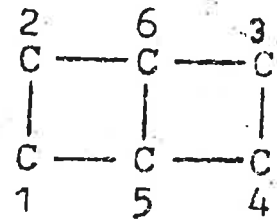
يذكر اسم الالكان المقابل الذي يحتوي على نفس العدد من ذرات الكربون مسبقاً بلفظة ثنائي الحلقة - Bicyclo - وبين الاثنين توضع ارقام داخل قوسين مربعين تمثل عدد ذرات الكربون غير المشتركة في كل حلقة . وترقم السلسلة الكربونية ابتداءً من احدى ذرات الكربون المجاورة لاحدى ذرتي الكربون المشتركين للاصغر الحلقتين مروراً بالحلقة الكبرى واخيراً بذرتي الكربون المشتركين كما في (5) و (6) و (32) و (33) و (34).



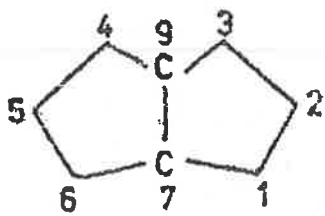
(5)
بيوتان [1.1] ثنائي الحلقة
Bicyclo [1.1] butane



(6)
بتان [2.1] ثنائي الحلقة
Bicyclo [1.2] pentane

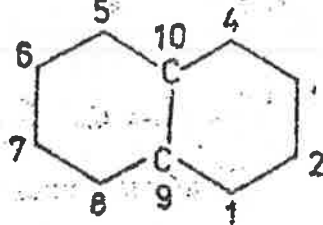


(33)
هكسان [2.2] ثنائي الحلقة
Bicyclo [2.2] - hexane



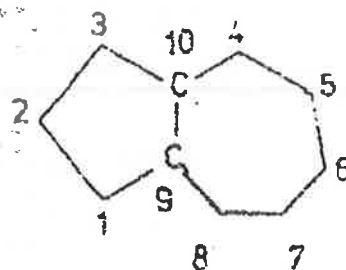
(31)

اوكتان [3,3] ثنائي الحلقة
Bicyclo [3,3] octane



(32)

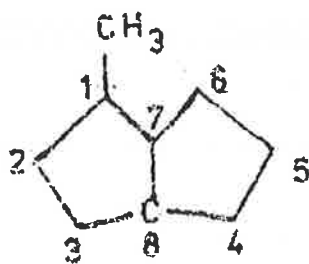
ديكان [4,4] ثنائي الحلقة
Bicyclo [4,4] decane



(34)

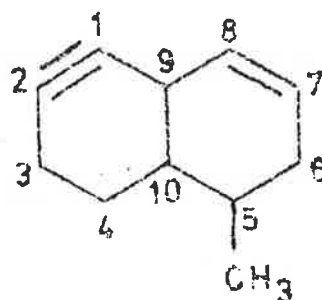
ديكان [5,3] ثنائي الحلقة
Bicyclo [3,5] decane

اما في حالة وجود مجاميع معوضة فيتبع نفس الترقيم على ان تُعطى المجاميع المعوضة اصغر الارقام . واذا وجدت اصرة مزدوجة او ثلاثية فيجب ان تعطى اوطأ الارقام حتى بوجود مجاميع معوضة كما في (35) و (36) .



(35)

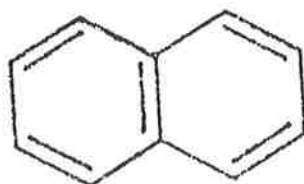
1 - ميثيل اوكتان [3,3] ثنائي الحلقة
1 - Methyl bicyclo [3,3] octane



(36)

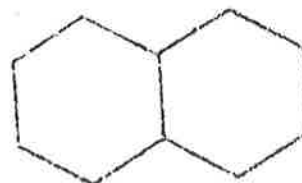
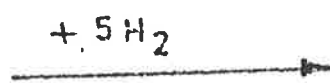
5 - ميثيل ديكان - 1 - اثن - 7 - ين
[5,3] ثنائي الحلقة

ب - الطريقة الثانية : يمكن تسمية الهيدروكربونات ملتحمة الحلقات باعتبارها مشتقات مهدرجة للهيديروكربونات الاروماتية المقابلة كما في :



(37)

Naphtalene
نفتالين



(32)

Decahydronaphthalene
عاشر هيدرونتفالين
(ديكالين)



(38)

Azulene
أزولين



(34)

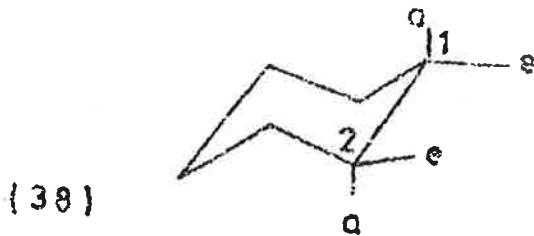
Decahydroazulene
ديكا هيدروأزولين

المركبات ذات الحلقات الملتحمة (المركبات الجسرية)

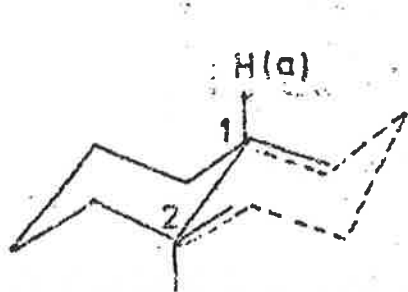
التحليل الوضعي للانظمة ذات الحلقات المتدمجة الكيمياء الفراغية

يعتبر الديقالين خير مثال على هذه الانظمة فتقد تعرض الى دراسة شاملة من حيث كيميائه الفراغية . ولعرض هذه الدراسة لا بد من استعراض بعض المبادئ التي تعلمناها من دراسة الكيمياء الفراغية للسيكلوهكسان .

عرفنا ان الاواصر السكيميائية التي تحمل ذرات الهيدروجين في السيكلوهكسان ليست متكافئة من حيث الموقع ولذلك صنفناها الى اواصر محورية (a) واواصر مدارية (e) وكذلك فعلنا مع ذرات الهيدروجين التي تحتل هذه الاواصر .

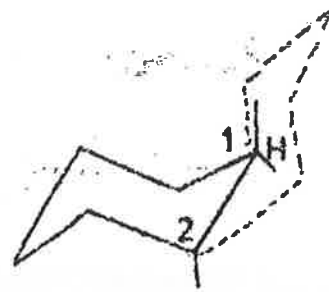


والآن اذا اردنا بناء حلقة سيكلوهكسان اخرى حول هذه الحلقة في الموقعين 1 ، 2 يظهر لنا احتمالان لبنائها . فاذا بنيناها باستعمال الاصرتين المداريتين e_1 و e_2 حصلنا على الوضعية (39) للديكالين التي تقابل وضعية ترانس - سيكلوهكسان - 1 ، 2 - ثنائي التعويض . واذا بنيناها باستعمال الاصرتين a_1 ، a_2 حصلنا على الوضعية (40) للديكالين التي تقابل وضعية سيز - سيكلوهكسان - 1 ، 2 - ثنائي التعويض . ولذلك تعرف الوضعية (39) بالترانس - ديكالين ، والوضعية (40) بالسيز ديكالين .



(39)

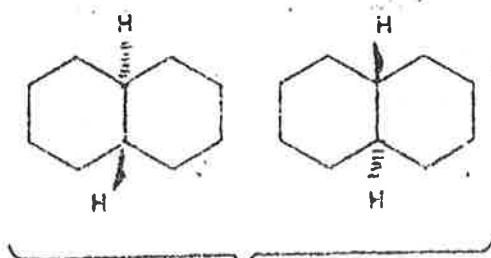
Cis - Decaline



(40)

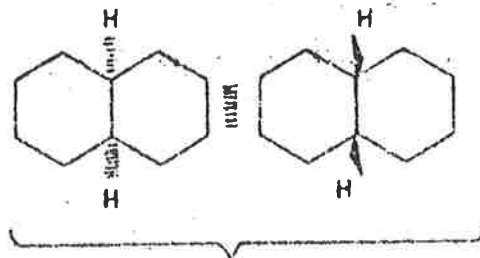
Trans - Decaline

وفي الوضعية (39) تلاحظ ان ذرتي الهيدروجين في موقعي التحام الحلقتين هما ترانس الواحدة بالنسبة للاخرى ، بينما نجدهما في الوضعية (40) سيز الواحدة بالنسبة للاخرى ويمكن التعبير عن الترانس - ديكالين والسيز - ديكالين بالصيغ البنائية التالية :



(41)

Trans - Decalin



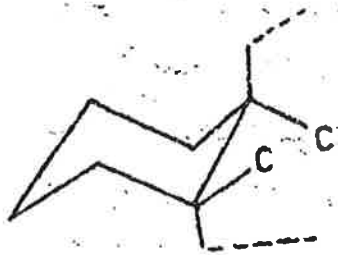
(42)

Cis - Decalin

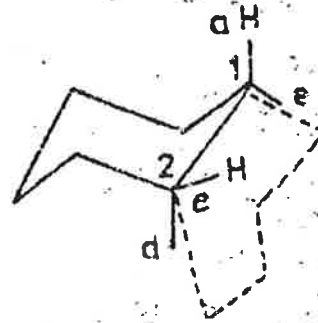
تشير الخطوط المتصلة العريضة الى امتداد الاواصر فوق مستوى الحلقة
والخطوط المنقطعة الى امتداد الاواصر تحت مستوى الحلقة .

لا يمكننا بناء حلقة سيكلوهكسان اخرى في الموقعين 1 ، 2 - من حلقة
السيكلوهكسان باستعمال الاصرتين المحوريتين a_1 ، a_2 لبعده المسافة بينهما (39 a)

ولكن يمكن بناء حلقة ثانية في الموقعين 1، 2 - باستعمال الاصرتين e_1 و e_2 للحصول
على وضعية سيز - ديكالين اخرى (40 a) والوضعيتان $a_2 e_1$ و $e_2 a_1$ متكافئتان من
حيث الثبات والطاقة ..



(39 a)

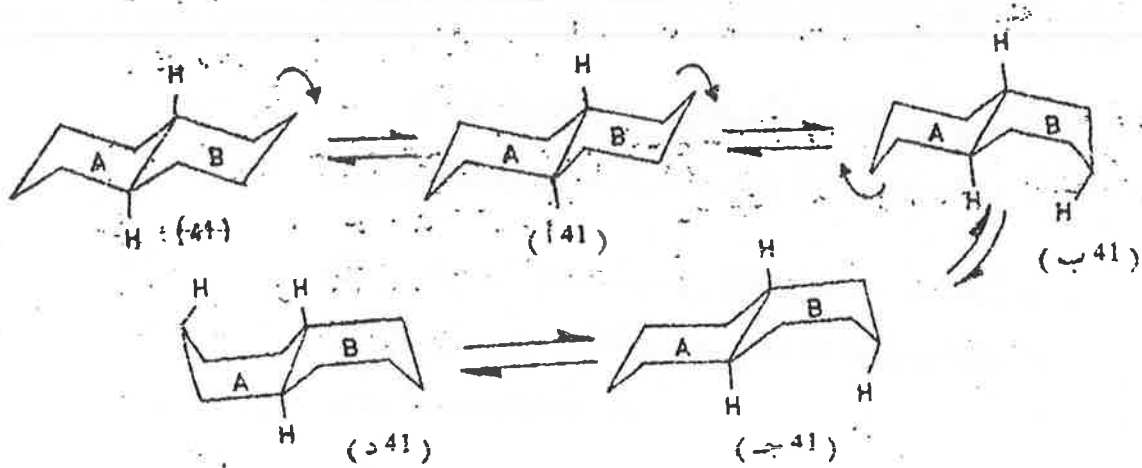


(40 a)

مرونة الحلقات السداسية في الديكالين

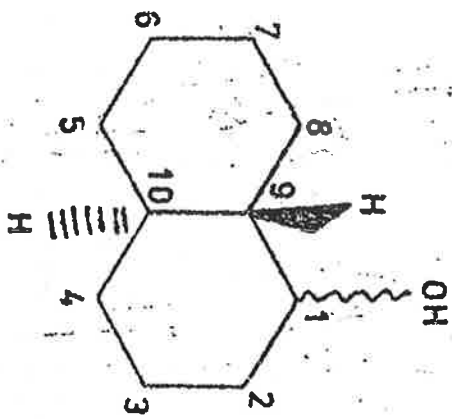
أ - الترانس - ديكالين :

تنحصر مرونة الحلقات السداسية في الترانس - ديكالين في تحريك الاطراف
البعيدة من خط التحام الحلقتين بحيث يتغير شكل حلقة السيكلوهكسان من وضعية
الكرسي الاكثر استقراراً الى وضعية القارب الاقل استقراراً مروراً بالوضعيات
التالية :

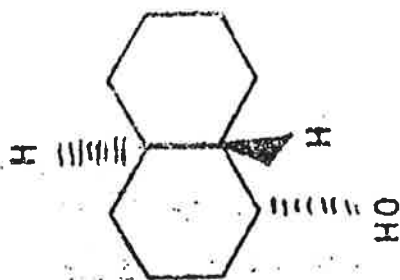


ويلاحظ أن جميع هذه الوضعيات ممكنة في حالة الترانس - ديكالين من الناحية النظرية إلا أن الوضعية (41) أكثرها استقراراً وأقلها تداخلاً فراغياً . ويمكن أن نعتبر الوضعية (41) هي الوضعية المفضلة للترانس - ديكالين . وفي حالة الترانس - ديكالين احادي التعويض كما في 1 - ديكانول يمكن المجموعة الـ OH أن تحتل أصرة محورية كما في (43 أ) أو أصرة مدارية كما في (43 ب) . والشبهان الجزيئيان مركبان ثابتان يمكن فصلهما خلافاً لما هي الحال في السيكلوهكسان احادي التعويض . ففي حالة السيكلوهكسان نفسه يمكن أن تحتل مجموعة OH أصرة محورية أو أصرة مدارية .

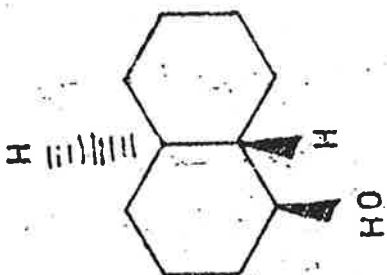
وبالنظر إلى وجود تداخل فراغي بين الـ OH في الوضع المحوري (a) وذرتي الهيدروجين المحوريتين على ذرتي الكربون C_2 ، C_3 تحاول مجموعة الـ OH أن تحتل أصرة مدارية ولذلك تحصل حالة توازن تسود فيها الوضعية المدارية على الوضعية المحورية . هذا التحول سريع ويحدث في درجة حرارة الغرفة . وبما أن فرق الطاقة بين الوضعتين : المحورية والمدارية ضئيل فلا يمكن فصل الشبهين بالوسائل الاعتيادية . وبالنظر إلى صلادة النظام الحلقبي للديكالين لا يمكن أن يحدث مثل هذا التحول من وضعية إلى أخرى ولهذا السبب يمكن فصل الشبهين



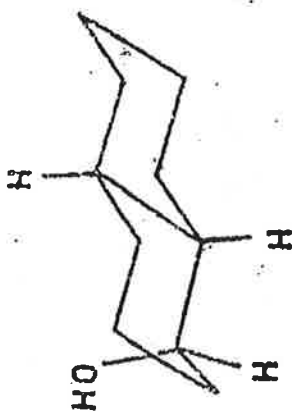
(43)



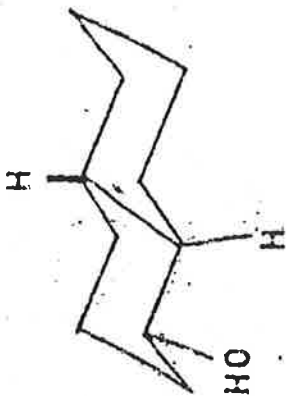
(1,43)



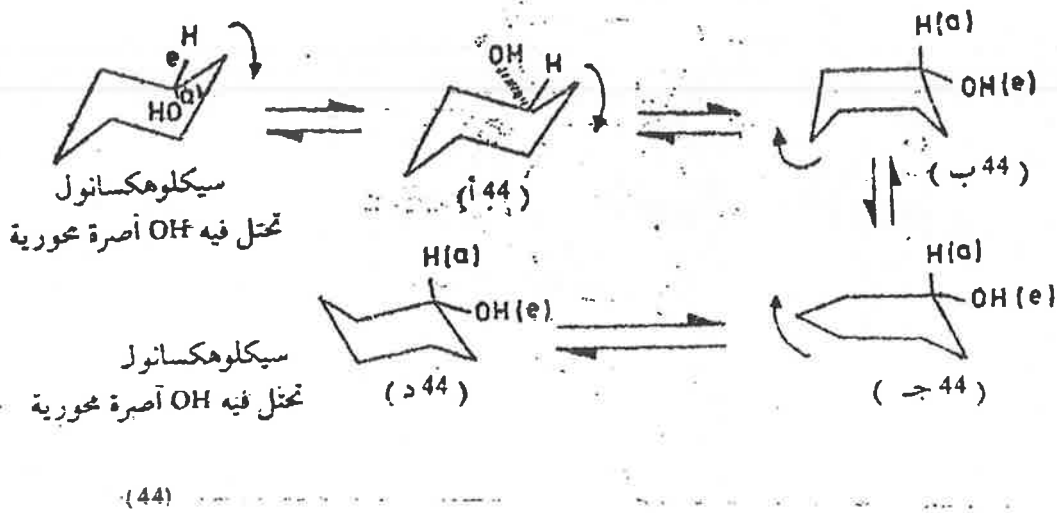
(43)



Trans - Trans - 1 - decalol



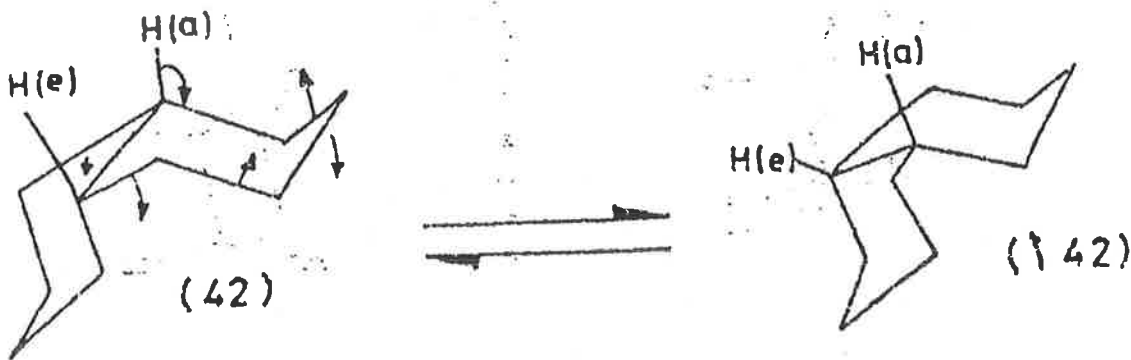
Trans - Cis - 1 - decalol



ترانس - ترانس - 1 - ديكانول وترانس - سيز - 1 - ديكانول كما بينا سابقاً . ولذلك فان مرونة الترانس - ديكالين محدودة وتقتصر على الاطراف البعيدة من خط التحام الحلقتين .

ب - السيز - ديكالين :

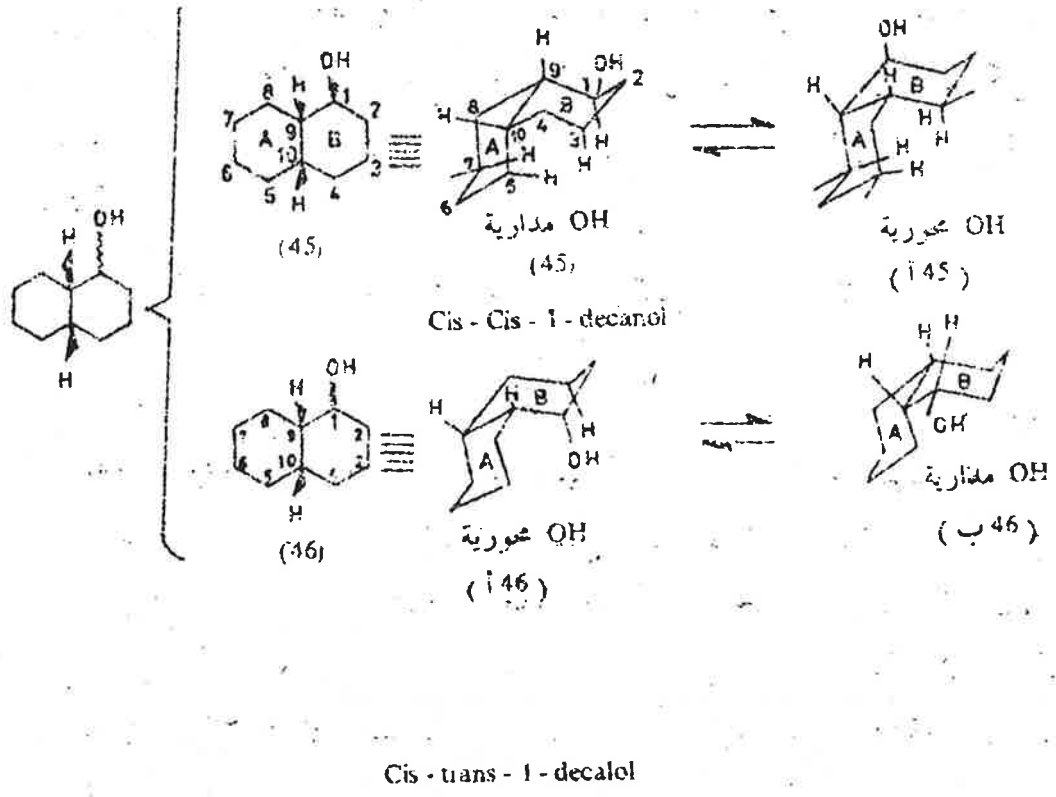
رأينا ان السيز - ديكالين يمكن ان يتخذ الوضعيتين 42 و 42 آ اعتماداً على طبيعة التحام الحلقتين ، فاذا كان الالتحام على امتداد الاصرتين a_2e_1 كانت الوضعية 42 ، واذا كان الالتحام على امتداد الاصرتين e_2a_1 كانت الوضعية 42 آ .



Cis - decalin

Cis - decalin

تدل النماذج الجزيئية للسيز - ديكالين (42) على أن هذا التركيب أكثر مرونة من الترانس - ديكالين (41) فبالإضافة إلى تحريك الأطراف البعيدة عن خط التحام الحلقتين يمكن دوران خط الالتحام نفسه كما مبين أعلاه . وللبهنة على سهولة هذه الحركة في السيز - ديكالين نلاحظ أن من الصعوبة فصل السيز - ترانس - 1 - ديكالول (45) عن السيز - السيز - 1 - ديكالول الناتجين عن التعويض في الموقع 1 من السيز - ديكالين :

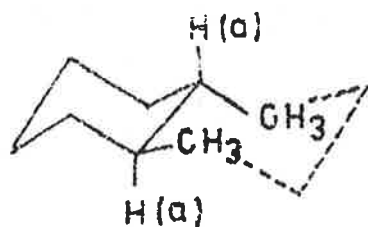


فهناك وضعيتان ممكنتان سهلتا التحول الواحدة إلى الأخرى للسيز - سيز - 1 - ديكالول (45 أو 45 ب) ووضعيتان سهلتا التحول الواحدة إلى الأخرى للسيز - ترانس - 1 - ديكالول (46 أو 46 ب) . وبما أن فروق الطاقة بين هذه الوضعيات قليلة جداً لا يمكن فصل هذه المركبات الواحدة عن الأخرى . ومع ذلك فإن الوضعية

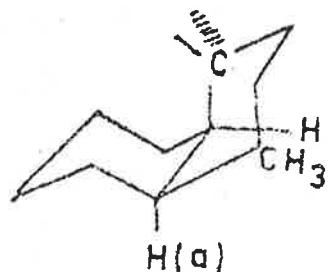
45 أ اللسيز - سيز - 1 - ديكالول أكثر استقراراً من الوضعية 45 ب . ففي الوضعية 45 أ ، لا تسبب مجموعة الـ OH المدارية أي تداخل . أما التداخل في هذه الوضعية فينتج عن تداخل ذرات الهيدروجين المحورية على ذرات الكربون C_1 ، C_2 ، C_3 ، C_4 ، C_5 . أما في الوضعية 45 ب فيوجد تداخل بين مجموعة الـ OH المحورية وذرتي الهيدروجين المحوريتين على C_3 و C_4 بالإضافة الى تداخل ذرات الهيدروجين المحورية على ذرات الكربون C_1 ، C_2 ، C_3 ، C_4 ، C_5 . ولذلك فإن الوضعية 45 أ أكثر استقراراً من الوضعية 45 ب . أما في حالة السيز - ترانس - 1 - ديكالول فإن الوضعية 46 ب أكثر استقراراً من الوضعية 46 أ التي تعاني تداخلاً فراغياً بين مجموعة الهيدروكسيل المحورية ومجموعتي المثلين (C_7 ، C_8) بينما لا تعاني الوضعية 46 ب الا من التداخل الفراغي الاعتيادي بين ذرات الهيدروجين المحورية على C_7 ، C_8 ، C_9 . وللمقارنة بين استقرار هذه الوضعيات نرى ان الوضعية 45 أ مشابهة للوضعية 46 ب وان الوضعية 45 ب مشابهة للوضعية 46 أ . ولذلك يمكن القول ان للشبهين الجزئيين 45 و 46 استقراراً متقارباً نتيجة المرونة التي يمتلكها نظام السيز - ديكالين .

والان ايها أكثر استقراراً السيز ام الترانس - ديكالين ؟ :

والجواب على هذا السؤال واضح . فقد اعتبرنا ان بناء الحلقة الثانية على حلقة سيكلوهكسان في حالة الترانس - ديكالين يتم على امتداد اصرتين محوريتين ee لك فان الترانس - ديكالين يقابل بالضبط ترانس - 1 ، 2 - ثنائي مثيل سيكلوهكسان (47) . كما ان بناء الحلقة الثانية حول حلقة السيكلوهكسان في حالة السيز - ديكالين يتم على امتداد اصرة مدارية واخرى محورية ea ولذلك فان السيز - ديكالين يقابل بالضبط السيز - 1 ، 2 - ثنائي مثيل سيكلوهكسان (48) . وبما ان الترانس 1 ، 2 - ثنائي مثيل سيكلوهكسان أكثر استقراراً من السيز - 1 ، 2 - مثيل سايكلوهكسان . يتضح ان الترانس - ديكالين يجب ان يكون أكثر استقراراً من السيز - ديكالين الذي يعاني من بعض التداخل الفراغي . وقد وجد عملياً انه لو سخن مزيج من السيز والترانس - ديكالين فوق البلاديوم والفحم في 530° م لكان الناتج مزيجاً يحتوي على 9% فقط من السيز - ديكالين . وللبهنة على ان سيادة

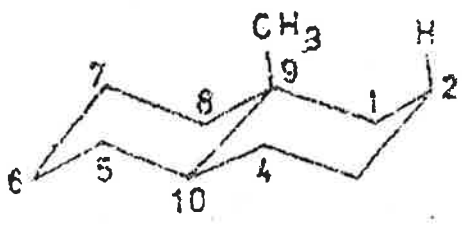


(47)

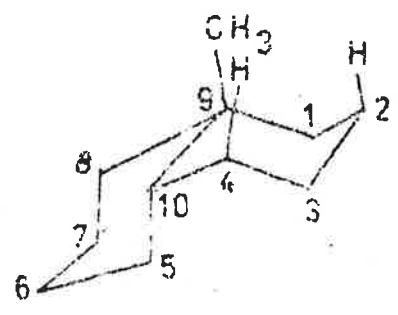


(48)

الترانس على السيز - ديكالين تعزي الى قلة التداخل الفراغي في الترانس - ديكالين
 نديجاً الى اختيار ديكالين معوض في مكان مناسب بسبب زيادة في التداخل في حالة
 الترانس وقلة في التداخل الفراغي في حالة السيز . ان 9 - ميثيل ديكالين خير مثال
 على هذا . ان الفرق في الطاقة بين 9 - ميثيل - ترانس - ديكالين و 9 - ميثيل - سيز -
 ديكالين ضئيل الا اننا نلاحظ تداخلاً فراغياً بين مجموعة الميثيل وذرات ايفيدروجين
 المحورية على C^1, C^2, C^4, C^5 في حالة 9 - ميثيل - ترانس - ديكالين (49) ولكننا نلاحظ
 تداخلاً اقل في حالة 9 - ميثيل - سيز - ديكالين (50) .

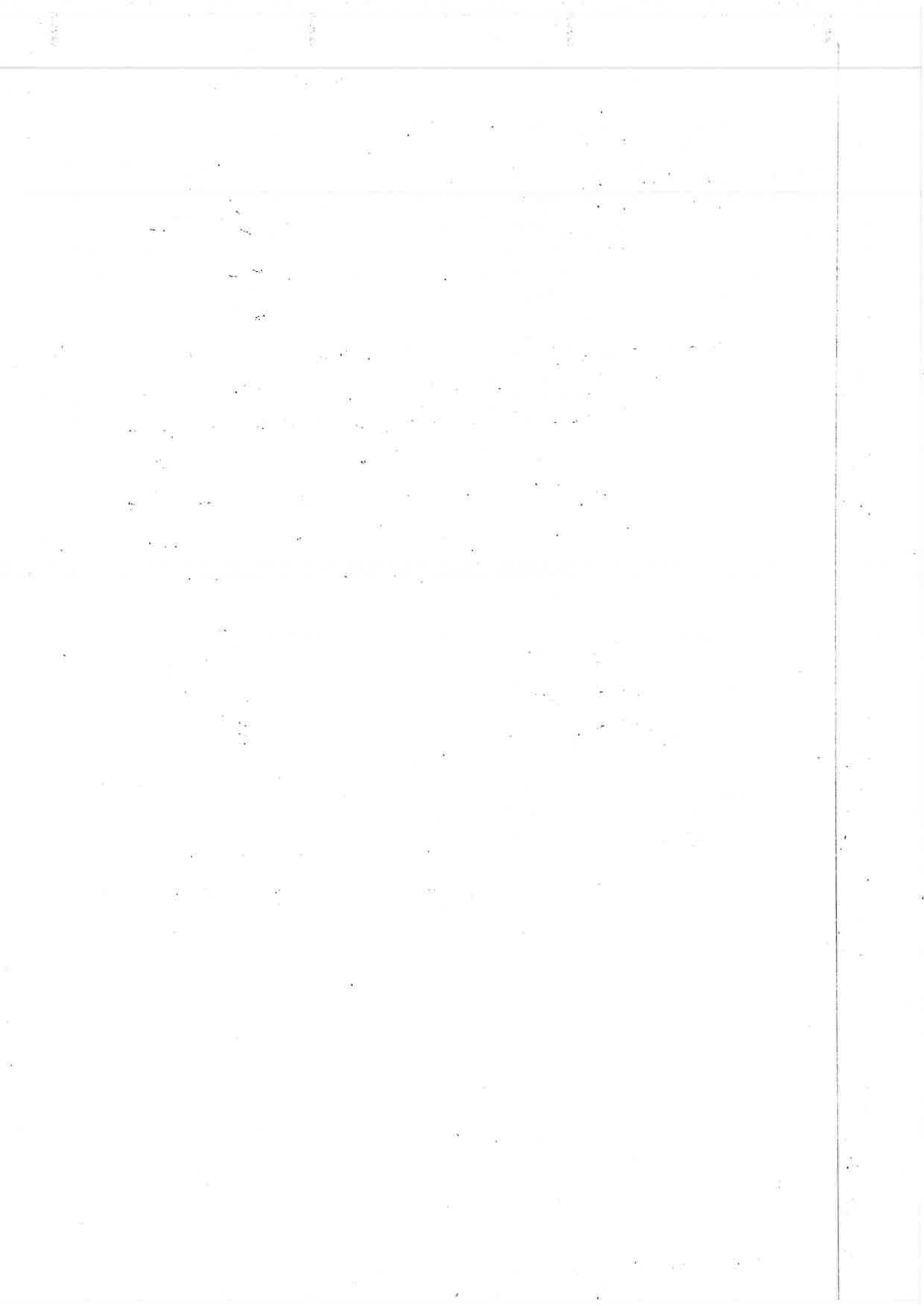


(49)



(50)

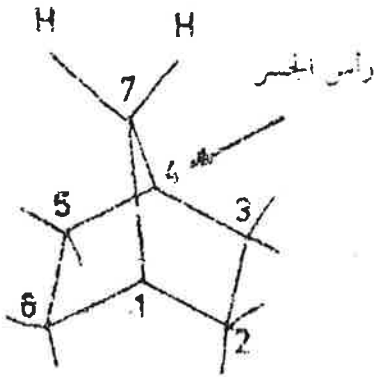
ولذلك فعند تسخين اي من المركبين (49 أو 50) في 584 °م فوق الهلاديدود
 والفحم يحصل مزيج من سيز والترانس - ميثيل ديكالين يحتوي على 55% من
 الترانس فقط .



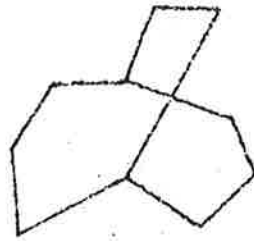
الفصل الثامن عشر

المركبات ذات الحلقات الجسرية

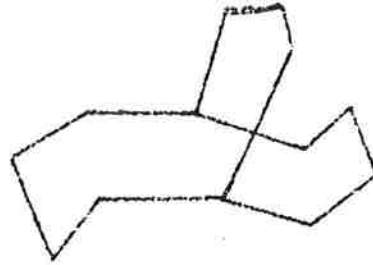
المركبات ذات الحلقات الجسرية مركبات تشترك فيها كل حلقتين باكثر من ذرتي كاربون كما في الامثلة التالية :



(51)



(52)



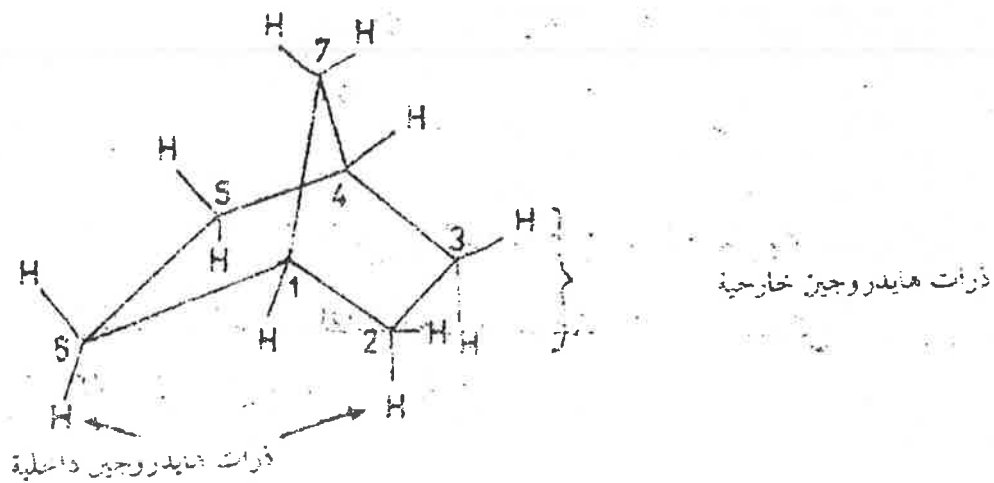
(53)

لدراسة هذه المركبات اهمية كبيرة لانها واسعة الانتشار في الطبيعة كالزيوت النباتية (Terpenes) ولانها مركبات حلقيه ثقل او تنعدم فيها مرونة الحلقة على الحركة ، التي لاحظناها في الحلقات الصغيرة مثل السيكلوبنتان والسيكلوهكسان . ولما كانت معظم المركبات الجسرية او التفصية تحتوي على حلقات تتخذ وضعية القارب غير القابلة للتحويل الى وضعية الكرسي الاكثر استقرارا ، لذا اصبح نمكنا دراسة بعض التفاعلات الكيميائية التي لم تكن دراستها ممكنة في الحلقات المرنة كحلقة السيكلوهكسان وغيره .

التركيب المجسم للنوربورنان ومشتقاته

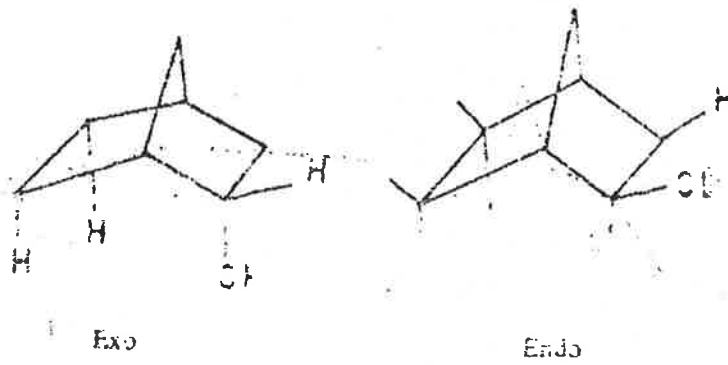
نأخذ التركيب المجسم للنوربورنان (59) كمثال :

نأخذ حلقة السيكلوهكسان في النوربورنان وضعية قارب لذلك فان المركب



يحتسوي على اربعة انواع من الاواصر او من ذرات هيدروجين . فذرات الهيدروجين الاربعة الممتدة عمودياً الى الاسفل على ذرات الكربون C_1, C_2, C_3, C_4 تعرف بذرات الهيدروجين الداخلية لانها متجهة نحو داخل الجزيئة وتؤلف النوع الاول من ذرات الهيدروجين . اما النوع الثاني فيضم ذرتي الهيدروجين الجسريتين على C_5, C_6 . اما النوع الثالث فيضم اربع ذرات هيدروجين تمتد اواصرها جانبياً الى الاعلى وتعرف بذرات هيدروجين الخارجية $exohydrogen$ لانها متجهة نحو خارج الجزيئة . ويضم النوع الرابع ذرتي هيدروجين الجسر (جسر الميثانو) على C_7 .

ان التداخل الفراغي وان كان قليلاً بين ذرات الهيدروجين ولكنه ناتج من التداخل الغيوي الالكترونية بين ذرات الهيدروجين الداخلية (6.2) و (5.3) والتي درجة اقل بين ذرات هيدروجين جسر الميثانو وذرات الهيدروجين الخارجية في (3.2) و (6.5) . ويزداد التداخل الفراغي كلما ازداد حجم المجموعة المعوضة على حلقة النوربوران كما يتوقف على الموقع الذي تحتله فيما لو كان خارجياً او داخلياً . ف 2-كلورونوربوران الخارجي اكثر استقراراً من 2-كلورونوربوران الداخلي بسبب زيادة الاشعة الفراغية في الاخير .

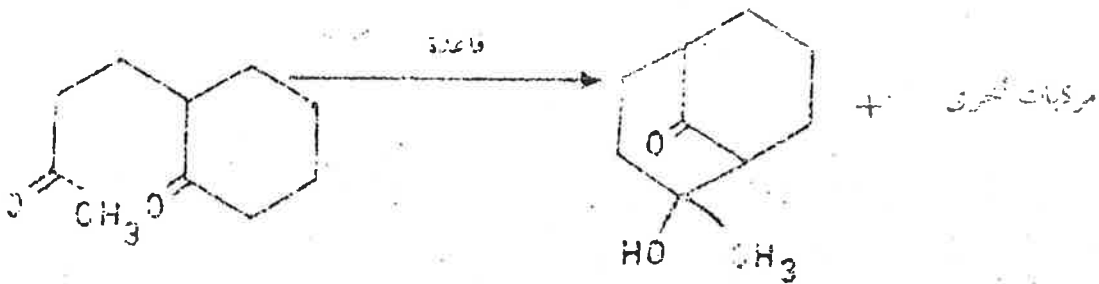


طرق تحضير المركبات الحلقية الجسرية

تحضير مركبات الحلقية الجسرية بصريقتين اساسيتين هي :

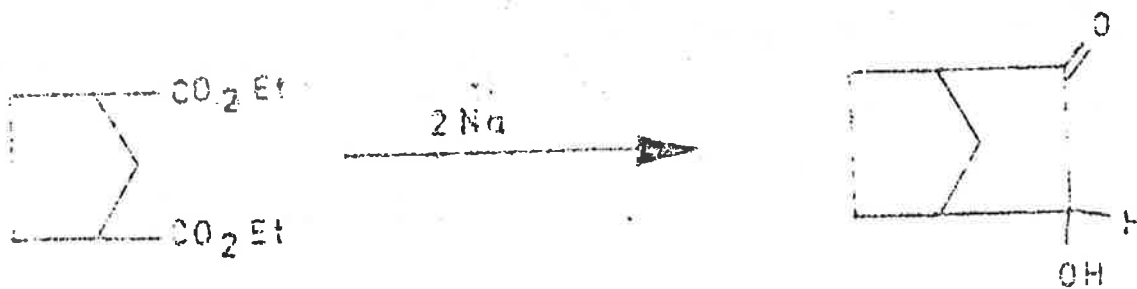
1 - التكاثف :

2 - بناء الحلقية الجسرية بواسطة نوع من تكاثف الالفول :

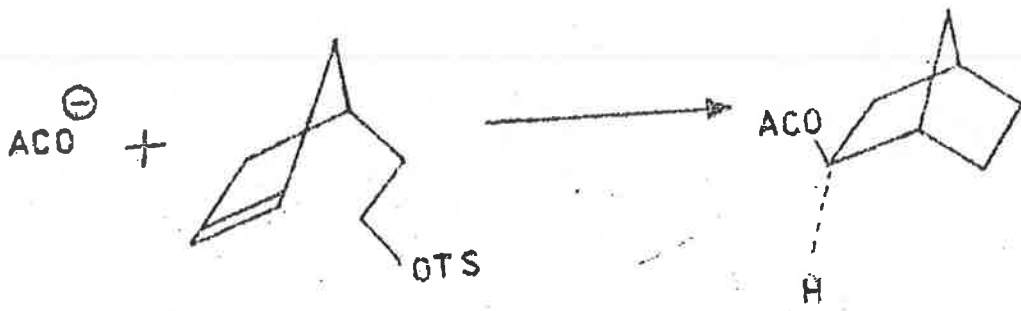


3 - تكاثف الاليفولين Acyloin condensation لاسترات الخوامض ثنائية

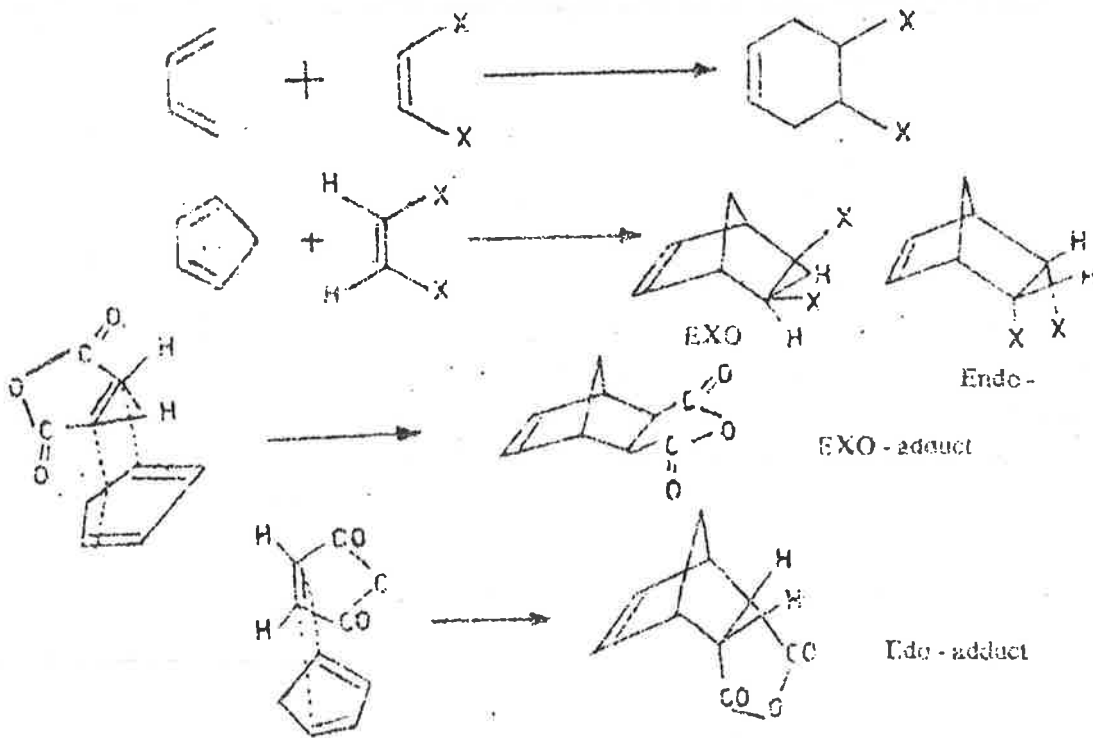
الكاربوكسيل :



ج - تفاعلات أزازحة مصحوبة بانغلاق حلقي :



2 ... تفاعل ديلز - ألدر : ويتضمن إضافة أوليفين إلى دايين :



التفاعلات الكيميائية للهيدرو و كاربونات جسرية الحلقات

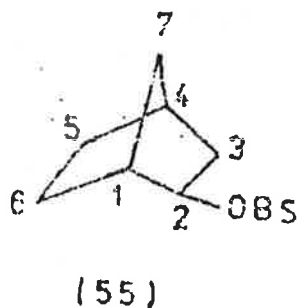
يمكن تقسيم تفاعلاتها إلى :

آ - تفاعلات ذرات الكربون عدا رأس الجسر .

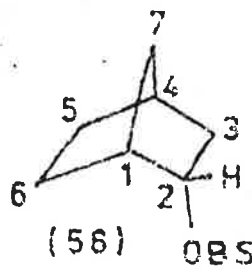
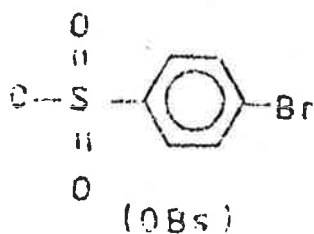
ب - تفاعلات ذرات كاربون رأس الجسر قاعدة بردت (Bredt)

آ - تفاعلات ذرات الكربون عدا رأس الجسر :

معظم تفاعلات ذرات الكربون في المركبات الحلقية الجسرية مشابهة لتفاعلات المركبات الحلقية وتشمل تفاعلات الاستبدال والاضافة ولا حاجة إلى اعادة الكلام عنها .
غير أننا ذكرنا في بحثنا لاهمية دراسة المركبات الحلقية الجسرية بأنها مركبات تقل أو تنعدم فيها مرونة الحركة بحيث يمكن دراسة بعض التفاعلات الكيميائية التي لم تكن دراستها ممكنة في الحلقات المرنة . ومن هذه التفاعلات التي يظهر فيها تأثير التركيب الجسري المعروف بالحماية الخلفية Anchiomeric effect هو تفاعل ازاحة البروسيلات بالحلقات في مذيب قطبي .

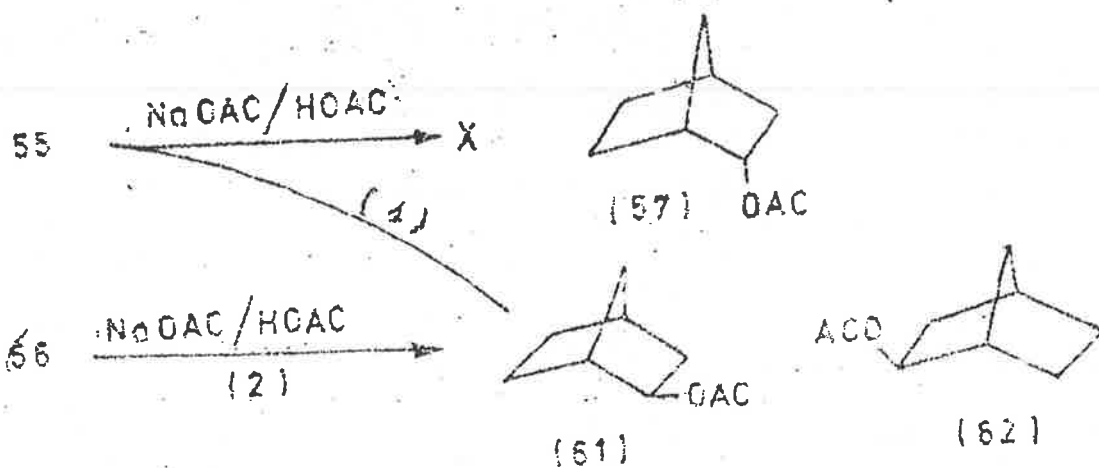


exo - Norbornyl
brosylate



Endo - norbornyl
brosylate

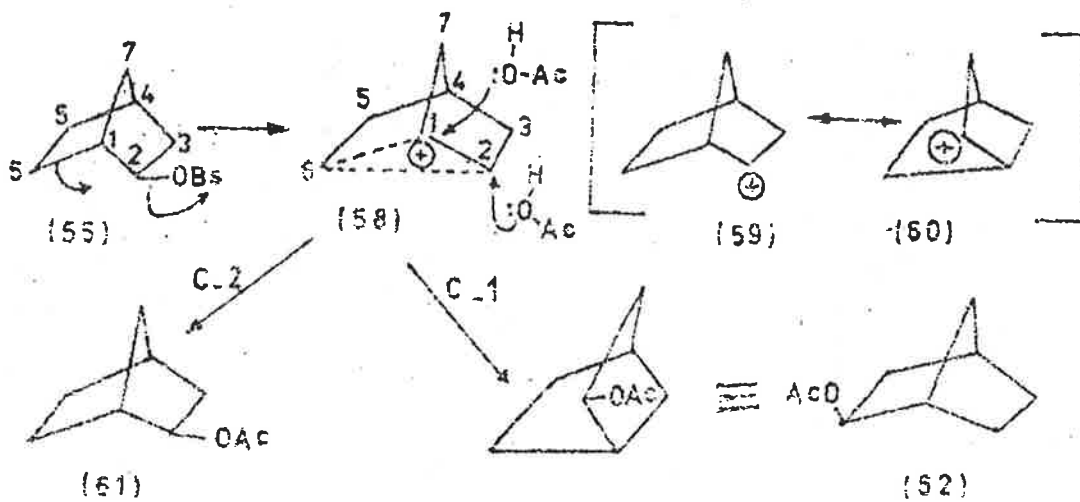
لقد وجد أن كلا من بروسيلات النور بورنيل الخارجية والداخلية تتفاعل مع خلاص الصوديوم في حامض الخليك كمذيب قطبي لتعطي خلاص النور بورنيل الخارجية (61, 62) خلاصاً لما يتوقع فيما لو كان تفاعل الازاحة هذا يتبع ميكانيكية S_N2



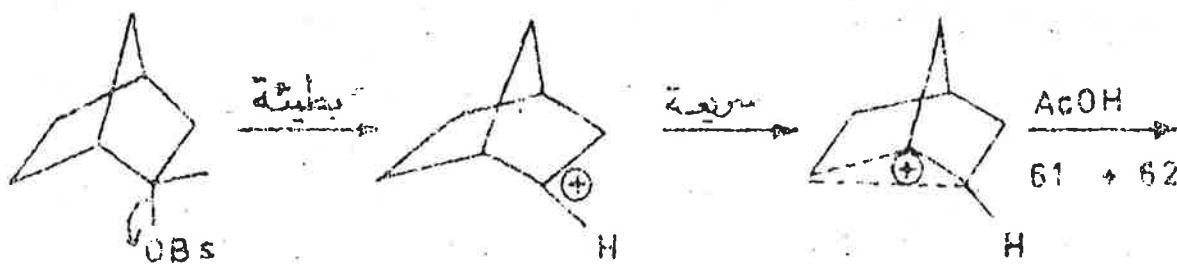
التي تكون مصحوبة بانقلاب التوزيع الفراغي أي أن تتحول البروسيلات الخارجية إلى حالات داخلية والبروسيلات الخارجية إلى حالات خارجية .

ونقد وجد أن سرعة تفاعل البروسيلات الخارجية أكبر من سرعة تفاعل البروسيلات الداخلية بنحو 400 مرة . ويعزى هذا الاختلاف في نواتج التفاعل الحاصلة إلى تأثير الحماية الخلفية التي تظهرها الاصرة 1-6 بالنسبة لاصرة C-OBs في المركب الخارجى (55) ، هذه الحماية تكون مفترقة في المركب (56) الداخلى ويمكننا تفسير هذا التفاعل كما يلي :

يمكن لبروسيلات النور بورنيل الداخلية ان تتبع في تفاعلها مع ايون الخلات الميكانيكية Sn^+ الاعتيادية حيث يستطيع ايون الخلات مهاجمة ذرة الكاربون الحاملة لمجموعة البروسيلات من الخلف وازاحتها مع تكوين خلات النور بورنيل الخارجية ولكن الصعوبة تظهر في تفاعل بروسيلات النور بورنيل الخارجية مع ايون الخلات . في هذه الحالة لا يمكن لايون الخلات مهاجمة ذرة الكاربون الحاملة لمجموعة البروسيلات من الخلف بسبب الحماية التي تفرضها الاصرة 6- اعلى هذا الجانب من الجزئية ولذلك تتبع التفاعل الميكانيكية التالية :



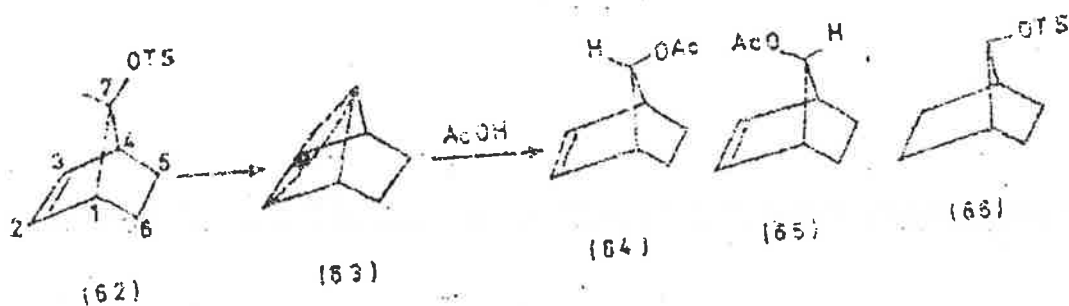
يشار التفاعل بهجوم الكثروني الأصرة 1-6 على ذرة الكربون C أي يتكون أيون كاربونيوم غير كلاسيكي أي لا موقعي . ويمكن لحامض الخليك أن يهاجم أيون الكاربونيوم هذا في الموقف 1 أو الموقع 2 من الجانب الخارجي للحلقة تفادياً لحصول تداخل فراغي فيما لو كان الهجوم حامض الخليك من الجانب الداخلي للحلقة . ولو كان أيون الكاربونيوم المتكون هو أيون الكاربونيوم الكلاسيكي (59) أو ناتج تربي (60) لكانت النواتج خلايا نور بورنيل الداخلية والخارجية ذلك لأن جزيئات المذيب القطبي يمكن أن تهاجم أيون الكاربونيوم من الجهة الخارجية والداخلية بنفس السهولة لتعطي مزيجاً من الخلايا الداخلية والخارجية بنفس النسبة إلا أن هذا لم يحدث ، فالذي حدث هو حصول خلايا نور بورنيل الخارجية فقط. (61 - 62) . ويمكن تفسير تكوين هذا الناتج من بروسيلات نور بورنيل الداخلية وببطء سرعة تفاعلها بالميكانيكية التالية :



ففي بداية الأمر تتأين البروسيلات الداخلية في خطوة بطيئة لتعطي أيون
كاربونيوم كلاسيكي يترتب سريعاً إلى أيون كاربونيوم غير كلاسيكي يعاني بدوره
هجوماً من الجانبين الخارجيين ليُعطي الناتج الخارجي المعروف .

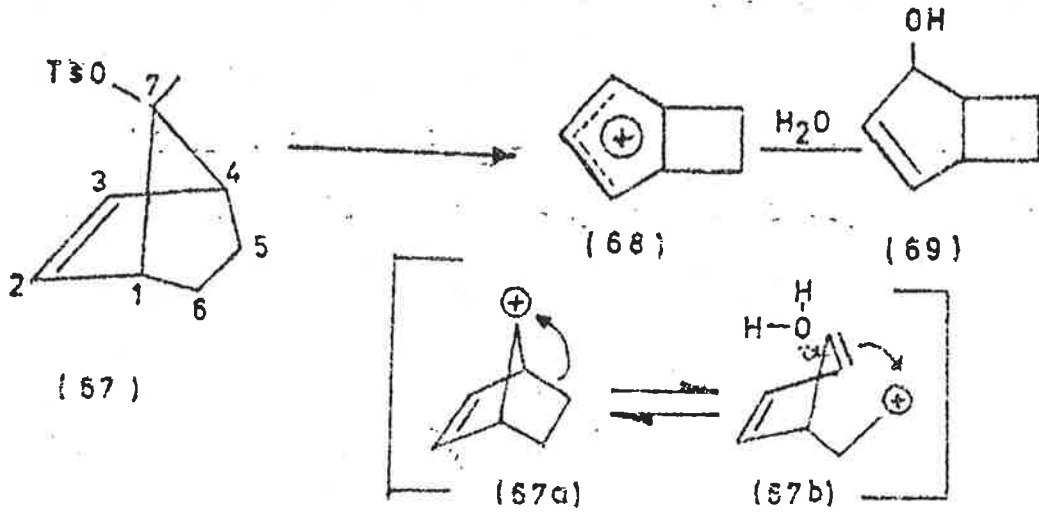
وكمثال آخر على تأثير التركيب الجسري في بعض التفاعلات الكيميائية نذكر
تفاعل إحلال مجموعة الخلات محل مجموعة التوسيلات .

(62) anti - norbornenyl tosylate في $Os = OSO_2 - C.H^5 - CH_3 - P - OSO$
حيث تكون سرعة هذا التفاعل (10) -- أمثال سرعة أيون الخلات مع
(66) 7 - Bornonyl tosylate

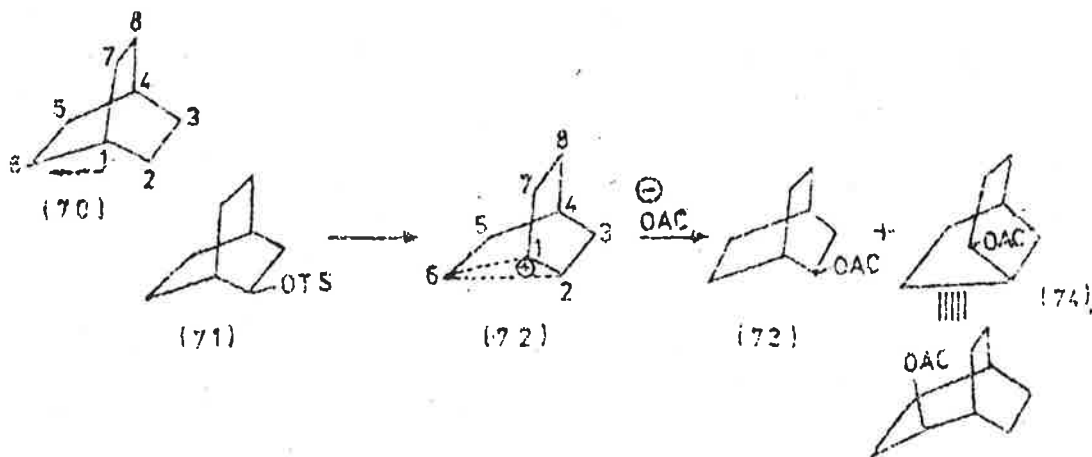


وتعزى هذه الزيادة الخائلة في سرعة التفاعل إلى اشتراك الأصرة المزدوجة في
تكوين أيون كاربونيوم غير موقعي ونفط مجموعة التوسيلات . وما يدعم تكوين
أيون الكاربونيوم اللاموقعي (63) هو حصول ناتج واحد للخلات (64) خلافاً لما
نتوقعه فيما لو تبع التفاعل الميكانيكية S_N1 . أما إذا تبع التفاعل الميكانيكية S_N2 فيتوقع
حصول مزيج من 64 و 65 . وهذا لم يحصل . وللهبته على أن الأصرة المزدوجة في
(62) قد اشتركت في التفاعل وساعدت فعلاً على طرد مجموعة التوسيلات. نلاحظ أن
سرعة تفاعل Syn-norbornyl tosylate تبلغ 10 أمثال سرعة تفاعل (66) مع نفس
الحمض . في (67) لا يمكن للأصرة المزدوجة أن تزيح مجموعة التوسيلات لوقوعها
على نفس الجانب مع مجموعة التوسيلات من الجزيرة .

ولذلك فإن الأصرة (4-5) هي في وضع يمكنها من الاشتراك في التفاعل
وإزاحة مجموعة التوسيلات وتكوين أيون الكاربونيوم اللاموقعي (68) عن طريق



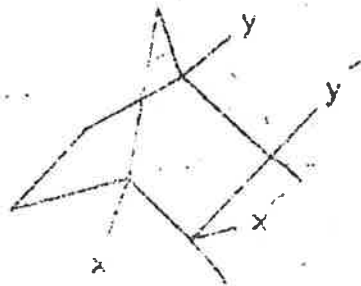
النواتج الوسيطة 67a، 67b التي كتبناها لغرض تبيان سير التفاعل ولكن لا وجود لها . وهنا تلعب الحماية الخلفية دورها في تكوين ايون الكاربونيوم (68) فلولا وجود التركيب الجسري لما حصلت الحالتان الوسيطتان (63) و (68) على استقرارها العادي نسبيا . ويظهر تأثير الخلفية الخلفية في مركبات جسرية كالمركب bicyclic (70) Octane - (2, 2, 2) : فتفاعل توسيلات (71) مع ايون الخلات يتبع نفس الميكانيكية التي تتبعها بروتوسيلات التوربورنيل كما يستدل من نتائج التفاعل (37) و (74) .



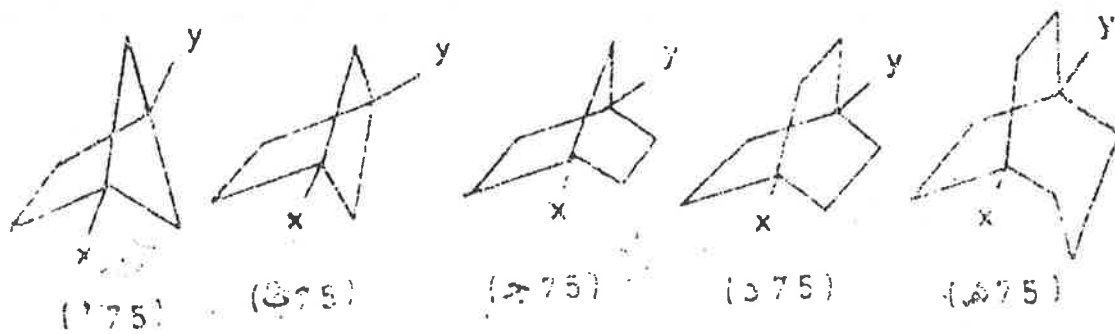
٢ - تفاعلات ذرات الكربون في رأس الجسر وقاعدة

« بردت » :

المركبات الخلقية الجسرية التي تحمل ذراتها عند رأس الجسر مجاميع استبدالية مختلفة في فعاليتها الكيميائية عن نظيراتها في المركبات غير الحلقية أو الخلقية الاعتيادية .



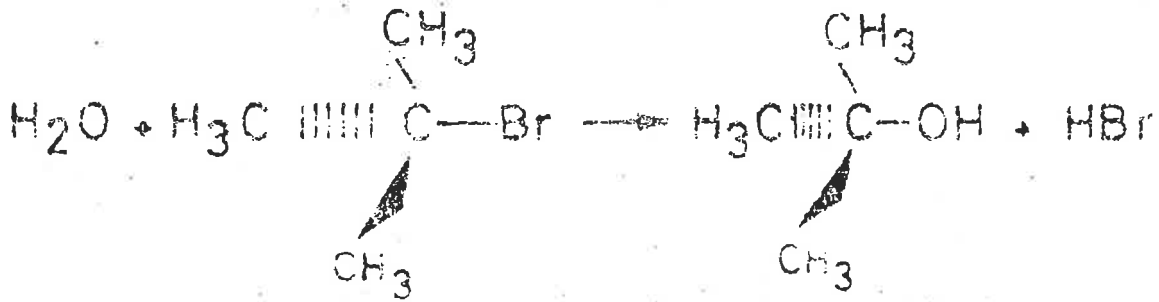
فالمجاميع X ، Y يمكن ازاحتها بالطرق الكيميائية المعروفة عن طريق تفاعلات الاستبدال وتفاعلات الحذف بسبب السهولة النسبية لتكوين أيون تكاربونيوم وهو حالة توتيفية الواجب تكوينها للحصول عن الناتج النهائية . فالمركبات التي تحتوي على حلقات صغيرة مثل (75 - أ ، ب ، ج) لا تستجيب الى تفاعلات الاستبدال من النوع SN^2 و SN^1 أو تفاعلات الحذف فدها - كلور وبورسان (75 - ح) لا يستجيب الى تفاعلات



الاستبدال من نوع SN^2 بسبب تغطية الفراغ مكان حاتف ذرة الكربون التي تحمل ذرة الكلور في التركيب التفضي للشكل (75 - ح) . كما ان تفاعل الاستبدال من النوع SN^1 غير ممكن لأن هذا تفاعل يتضمن تكوين أيون تكاربونيوم في ذرة

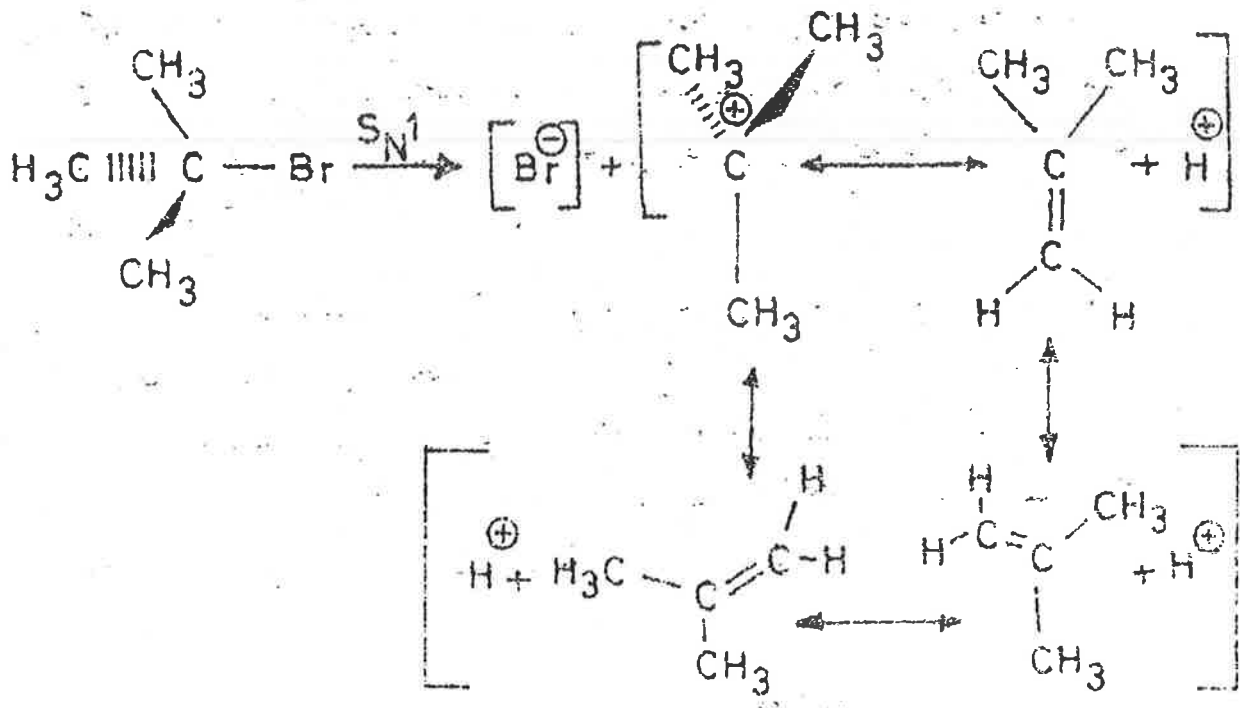
الكاربون عند رأس الجسر . وحيث أن أيون الكاربونيوم هو ذرة كاربون مستوية (تهجين sp^2) ، فإن هذا يتطلب اتباع ذرة الكاربون المشحونة التي تدخل التركيب التفصيلى إلى درجة تسبب كسر التركيب الخلقى الجسري وهذا غير ممكن تحت ظروف تفاعل SN_1 .

أما المركبات من أمثال (75 د) مثل 1 - بروموتنائي الخلقسة [2.2.2] - أو كتان فإنها تستجيب إلى التحلل المائى من النوع SN_1 في 70% من الداىوكسان المائى في 100 °م وأن ثابت سرعة تفاعل هو 0.68×10^{-4} . وتظهر أهمية هذا الرقم عند مقارنته مع ثابت سرعة التحلل المائى لبروميدي البيوتيل الثلاثى وهو 0.82 فهو أسرع بعشرة ملايين مرة من تفاعل المركب الخلقى الجسري تقريبا .

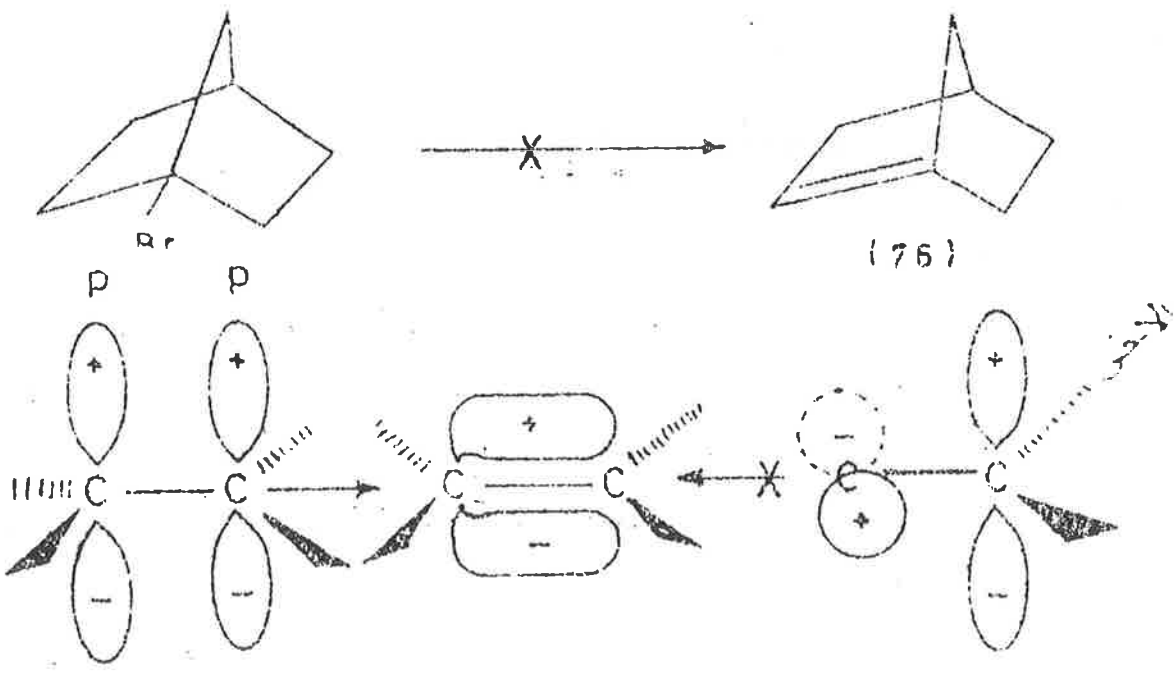


قاعدة « بردت »

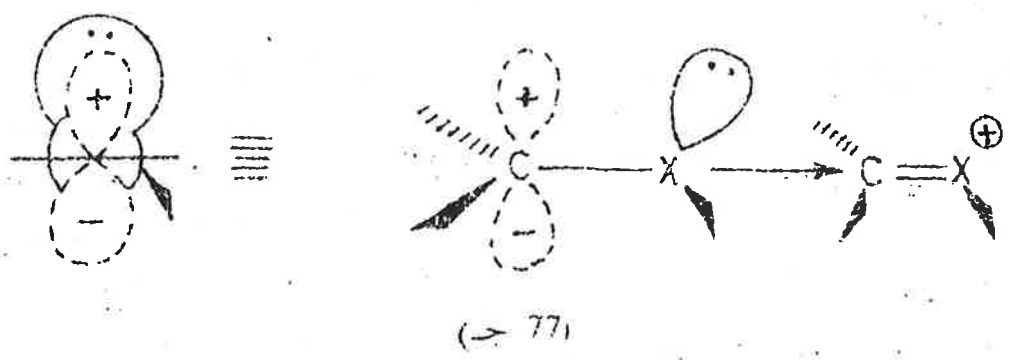
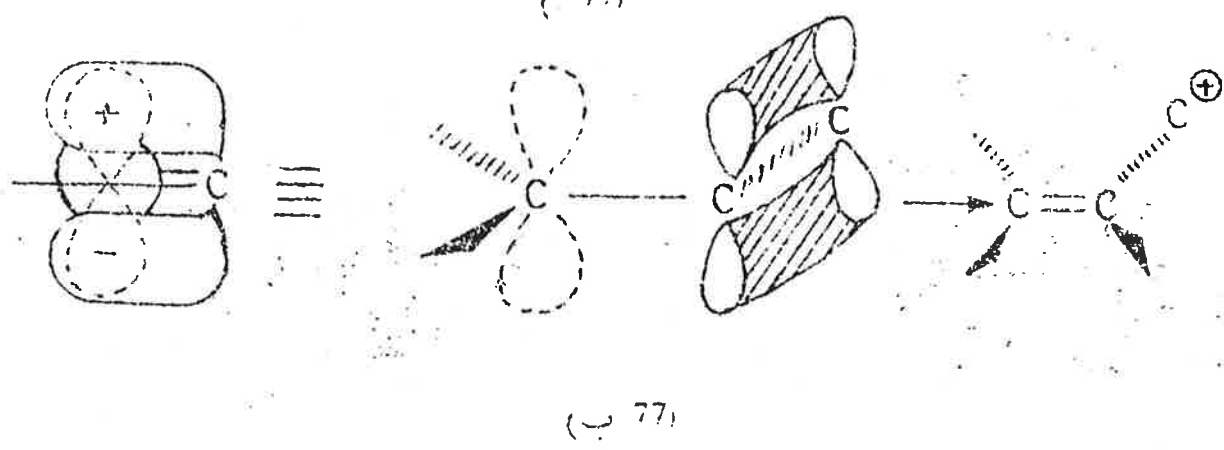
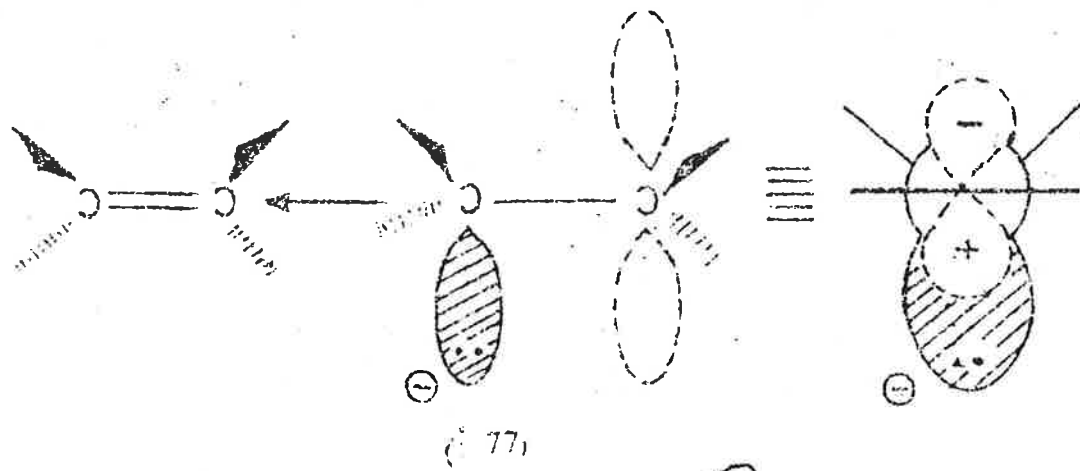
لقد استنتج العالم « بردت » من مجموعة ملاحظاته حول تفاعلات الاستبدال عند رأس الجسر للمركبات الخلقية الجسرية الصغيرة من أمثال (75 أ ، ب ، ج ، د) أنه لا يمكن تكوين أصرة مزدوجة عند رأس الجسر . فسهولة التحلل المائى لبروميدي البيوتيل الثلاثى تعزى إلى سهولة تكوين أيون الكاربونيوم الثلاثى واستقراره نتيجة لانفعال الشحنة الموجبة في تكوين أصرة مزدوجة كما في الأشكال التالية :



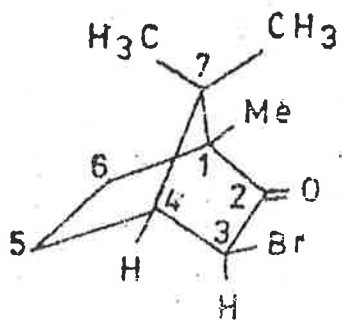
الاشكال التي تمثل استقرار ايون الكاربونيوم الثلاثي نتيجة لتكوين اواصر مزدوجة
 ان ايون الكاربونيوم الذي يتكون عند رأس الجسر غير قادر على تكوين اواصر
 مزدوجة كما في الشكل (76) ، لان تكوين الاصرة المزدوجة يستلزم توفير اوربيتالين
 من نوع (p) متوازيين وعلى بعد اصرة منفردة الواحد عن الآخر .



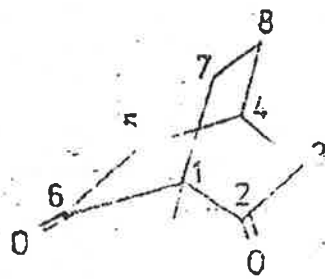
اما اذا كان الاوربيتالان (p) غير متوازيين فلا يمكنهما التداخل لتكوين الاوربيتال الجزيئي π او الاصرة المزدوجة . ويمكن للأصرة المزدوجة أن تتكون من شحنة موجبة مجاورة الى شحنة سالبة ، او شحنة موجبة مجاورة الى اوربيتال π او شحنة موجبة مجاورة الى مزدوج الكتروني بشرط أن يكون اوربيتال (p) المتوقع تكوينه بالنسبة لأيون الكربونيوم موازياً الى الشحنة السالبة او اوربيتال π او المزدوج الالكتروني المجاور كما في الاشكال التالية :



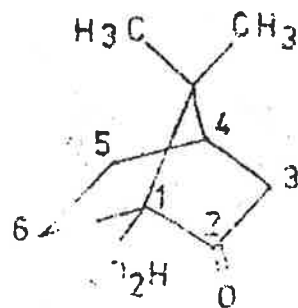
كما يمكن للأصرة المزدوجة ان تتكون من تجاور شحنة سالبة مع اوربيتال جزيئي من نوع π وبشرط ان يكونا متوازيين ايضاً . وهكذا نرى ان الفاسبروموكامفور (68) لا يلفظ بروميد الهيدروجين عند معاملته مع قاعدة قوية . فعند استخلاص البروتون (H) من قبل القاعدة لا يستطيع الكاربانيون المتوقع تكوين أصرة مزدوجة عند لفظه أيون البروميد السالب .



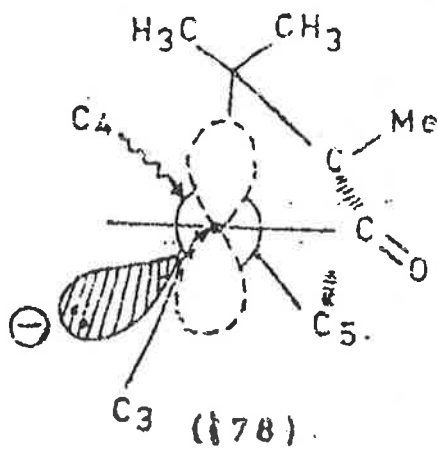
(78)



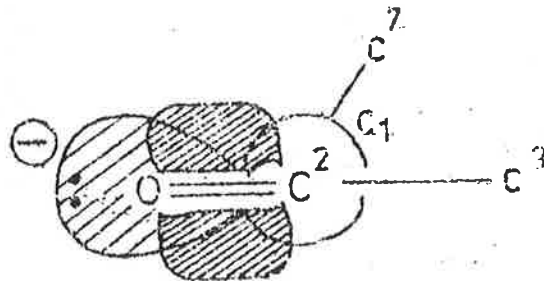
(79)



(80)



(78)



(79)

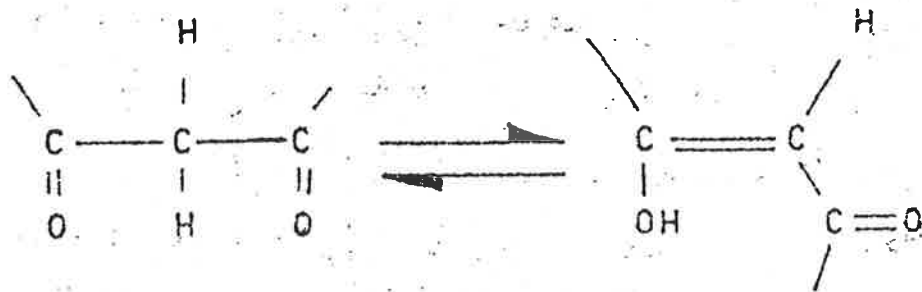
مسقط نيومان بعد تكوين الكاربانيون في الشكل 79 في C_1 وهو لا يشابه 77 د

مسقط نيومان بعد تكوين أيون الكاربونيوم بفقدان البروميد من C_1 في 78 وهو لا يشابه (77) أ

كما ان الاوكتان [2,2,2] - ثنائي الحلقة - 2 ، 6 - دايون Bicyclo (379)

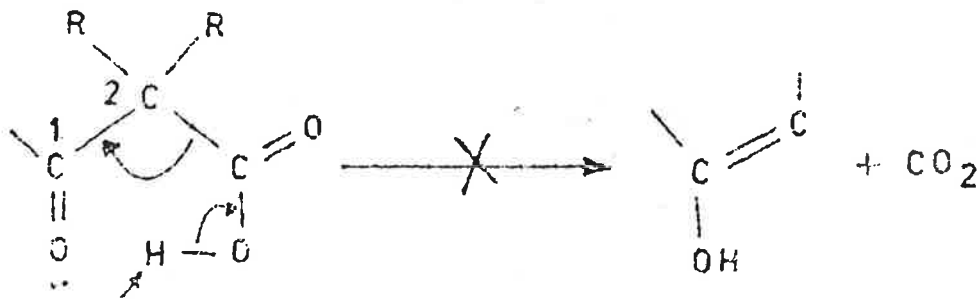
octane - 2, 6 dione [2,2,2] لا يستطيع تكوين الاينول خلافاً لما يحدث في 1 ،

3 - ثنائي الكبتون الذي يمكنه تكوين أصرة مزدوجة ومن ثم تكوين الاينول .



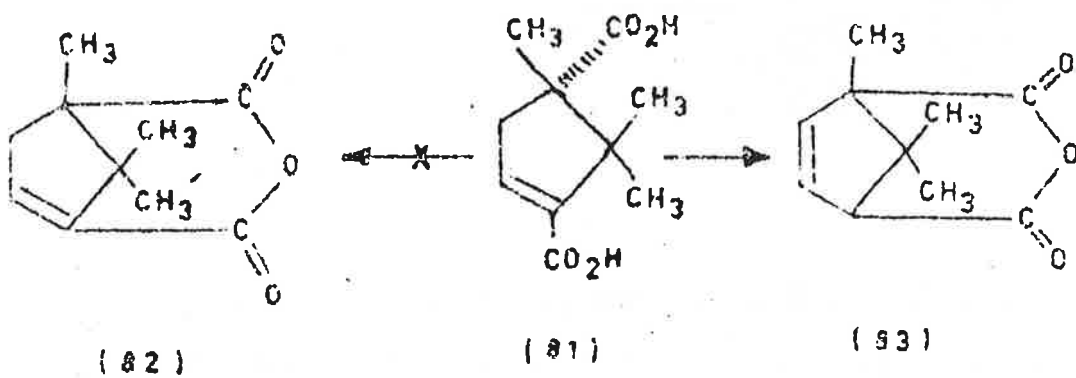
1, 3 - Diketone

لا يستطيع حامض الكيتوبينيك (80) ان يلفظ ثاني اوكسيد الكربون بسهولة كما يحدث في اي حامض -B- كيتوني يستطيع ان يتحول الى شكل الاينول الحاوي على آصرة مزدوجة .



ولو طبقنا هذه الميكانيكية على الحامض -B- كيتوني لرأينا ان الاصرة (2-1) يجب ان تكون مزدوجة في فترة من فترات التفاعل . وبما ان ذلك غير ممكن حسب قاعدة « بردت » لذلك فان التفاعل لا يحدث .

وكمثال آخر وجد ان الديهايدرو- حامض الكامفوريك (81) يفشل في تكوين الانهايدريد (82) المقابل الذي يحتوي على آصرة مزدوجة عند رأس الجسر ، فبدلا من ذلك يتكون الانهيدريد الذي يحتوي على آصرة مزدوجة بعيدة عن رأس الجسر (83) .



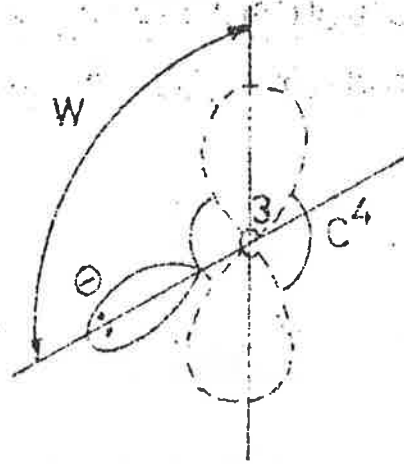
(82)

(81)

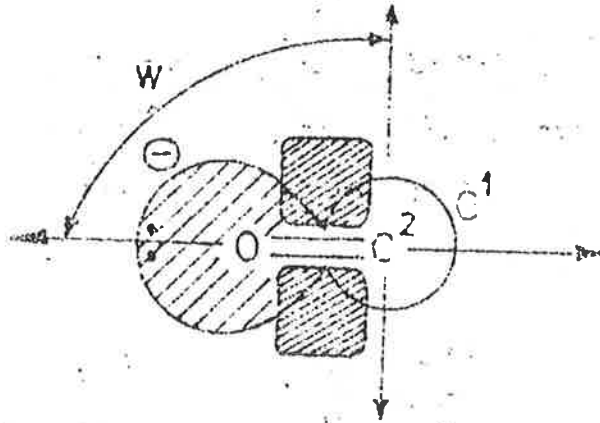
(83)

ان عدم امكانية تكوين أصرة مزدوجة عند رأس الجسر في المركبات الجسرية الحلقية الصغيرة يرجع الى انفصام تداخل اوربيتالات (p).

فلو بسطنا مسقط نيومان (1.78) واخذنا اوربيتال الشحنة السالبة واوربيتال (p) المتوقع ان يكونا أصرة مزدوجة فيما لو كانا متوازيين ، نرى انها يشكلان زاوية كبيرة (W) فيما بينهما تعرف بزاوية الالتواء ، بينما تكون الزاوية كالاتي في الشكل



المسقط لمستقط نيومان (1.79)

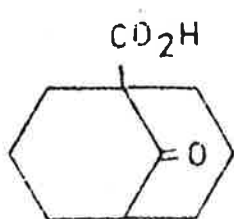


ان تكوين أصرة مزدوجة ممكن اذا كانت زاوية الالتواء (W) صغيرة جداً .
وتحسب الطاقة الناتجة عن التواء الاصرة المزدوجة في الاثيلين كما يلي :

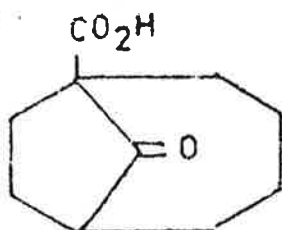
$$W^2 = 33.6 = E \text{ جول / جزيئة}$$

طاقة التواء الأصرة المزدوجة بزاوية قدرها $20^\circ = 13440$ جول / لكل جزيئة
وطاقة الالتواء بزاوية قدرها $30^\circ = 30240$ جول / لكل جزيئة .

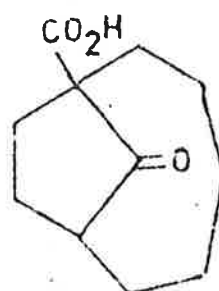
وهذه طاقات كبيرة يمكنها كسر الأصرة المزدوجة ، وكلما قلت زاوية الالتواء
أو البرم قلت طاقة الالتواء وأصبح تكوين الأصرة المزدوجة أسهل وأنطبق فاعدة
« بردت » أدنى وهكذا كلما زاد حجم الحلقات الجسرية حيث تقل زاوية الالتواء
عند رأس الجسر ومن ثم طاقة الالتواء أصبح ممكناً تكوين أصرة مزدوجة عند رأس
الجسر . وهذا يظهر جلياً في زيادة سرعة فقدان ثاني أكسيد الكربون من المركبات
(84) ، (85) ، (86) حيث تكون زوايا الالتواء فيها 90° ، 66° ، 30° على التوالي .



(84)

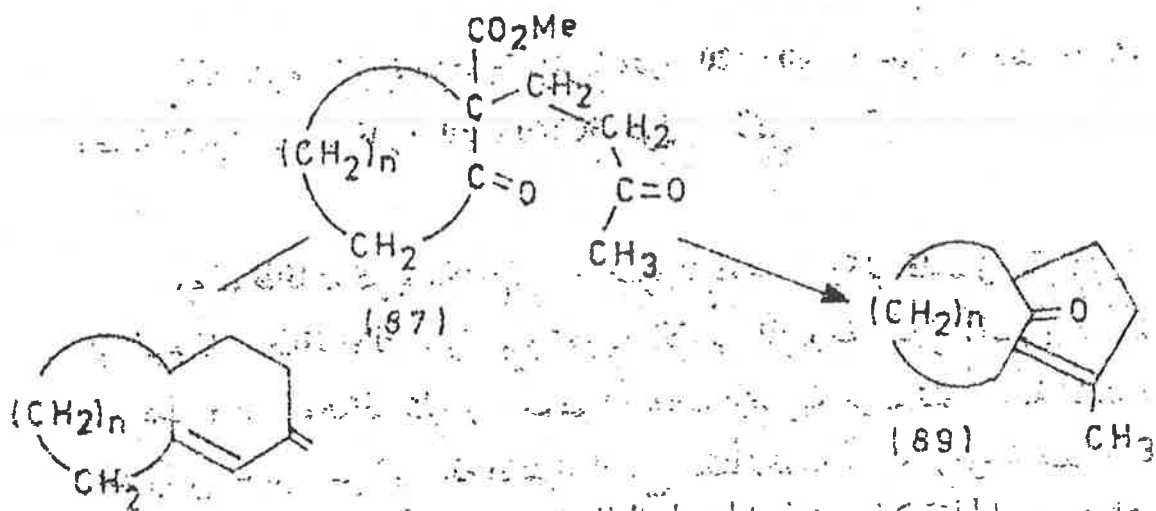


(85)



(86)

لقد بين العالم السويسري (بريلوغ) 1950 بأن انغلاق 5.1 - ثنائي الكيتون (87)
يعطي مركبات حلقة ملتحمة أو مركبات حلقة جسرية (89) اعتماداً على حجم
الحلقة كما مبين في الجدول التالي :



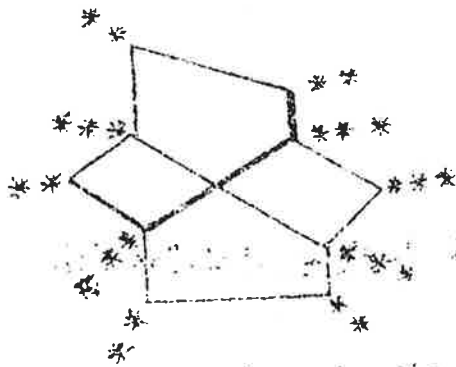
على حجم الحلقة كما مبين في الجدول التالي

جسرة (89) ملتصقة		
n	(88) %	(89) %
4	65	0
5	32	14
6	0	76

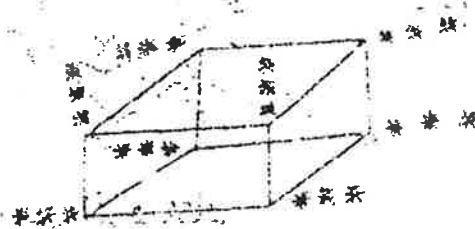
الفصل التاسع عشر

ب - المركبات القفصية Caged ring compounds

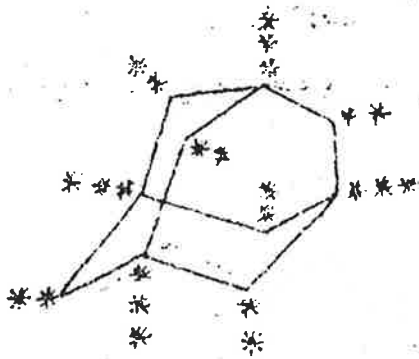
يمكن تعريف المركبات القفصية بأنها المركبات الحلقية الجسرية التي تحتوي على بعض ذرات الكربون مشتركة في أكثر من حلقتين في نفس الوقت كما في الأشكال التالية (ملاحظة : عدد النجوم تمثل درجة اشتراك ذرة الكربون بين الحلقات).



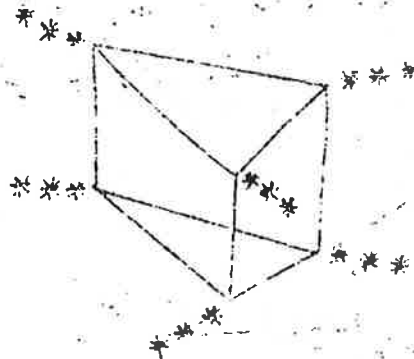
تويستان (ملتوي)



كوبان (مكبي)



أدمنتان (جوهري)

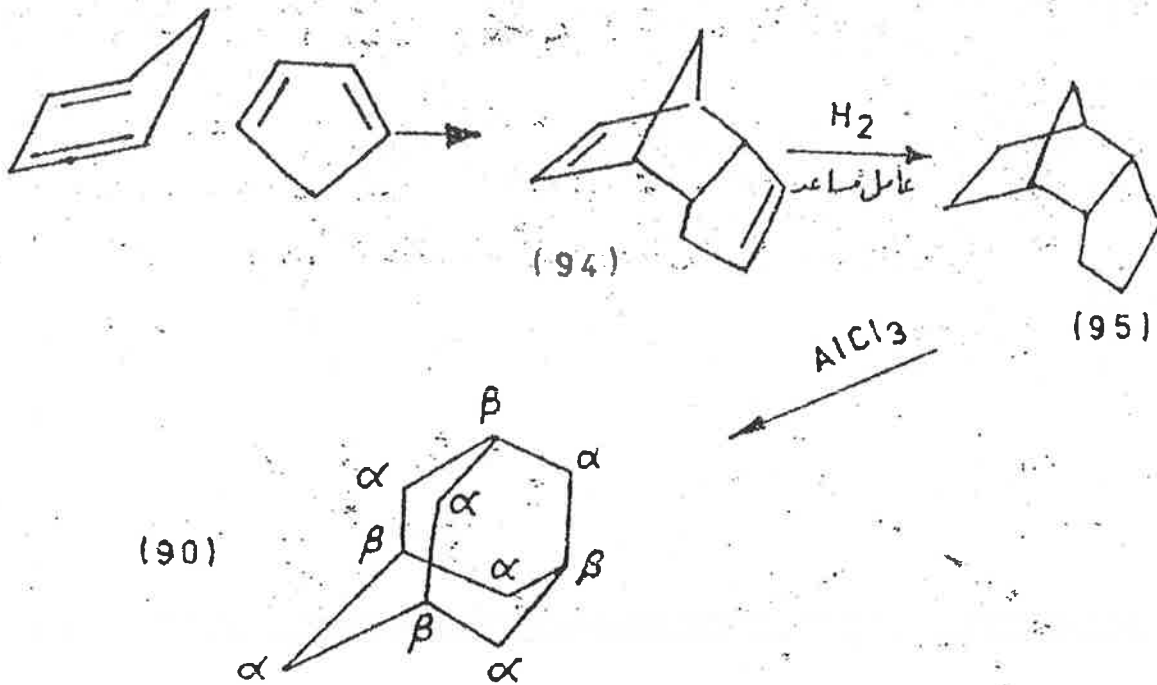


بيرزمان (موشوري)

أدمنتان - جوهري - $C_{10}H_{16}$ (90) Adamantane

هذا المركب متناسق وكل زواياه طبيعية لذا فلا تتدفع فيه أي جهد . ويمكن الحصول عليه من نفاذ من جزئيتين من السايكلوبنتاديين بطريقة ديلز - ألد المتعصم

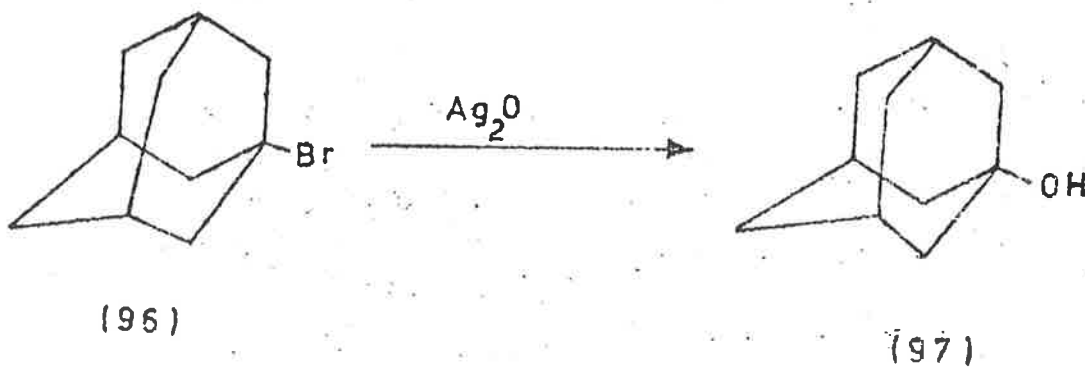
الناتج (94) الذي يعطي (95) بعد اختزاله . وعند معاملة هذا الأخير مع حوامض قوية مثل HBF_4 او HAICl_4 او H_2SO_4 او حامض لويس مثل AlCl_3 يترتب الى الادمتان .



التفاعلات الكيميائية لمشتقات الادمتان

للادمتان نوعان من المشتقات :

أ - مشتقات الادمتان للذرات (α) وتتفاعل هذه المشتقات كمشتقات المركبات الحلقية او الحلقية الجسرية التي سبق وان اشرنا اليها .

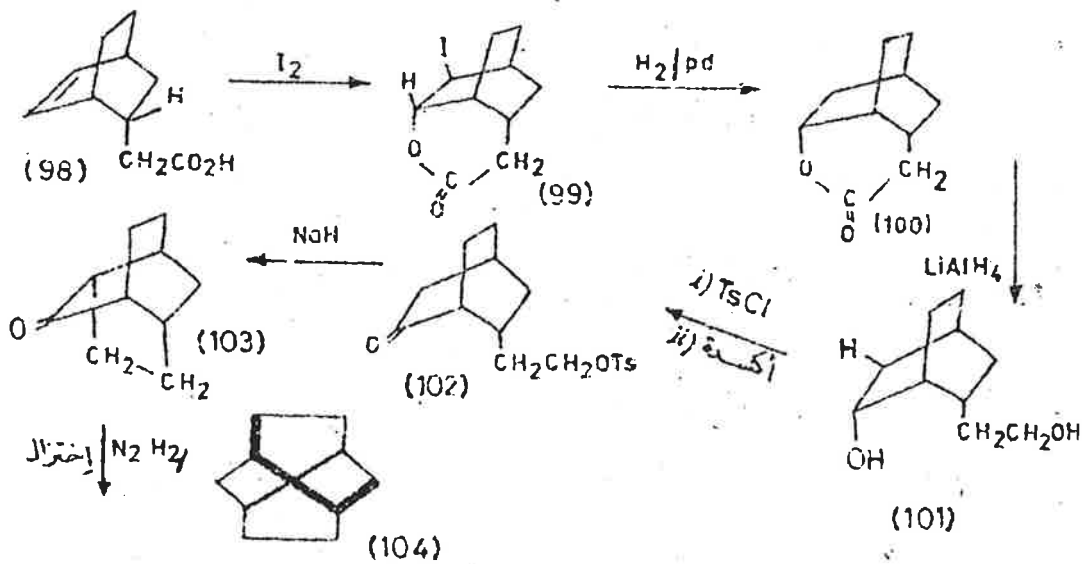


ب - مشتقات الادمنتان لذرات الكربون عند رأس الجسر (β) ، مثل 1 - برومو ادمنتان (96) وتستجيب لتفاعلات الاستبدال عند غليانها مع املاح الفضة المتأينة لتعطي ادمنتان - 1 - اول (97) Adamantan - 1 - ol

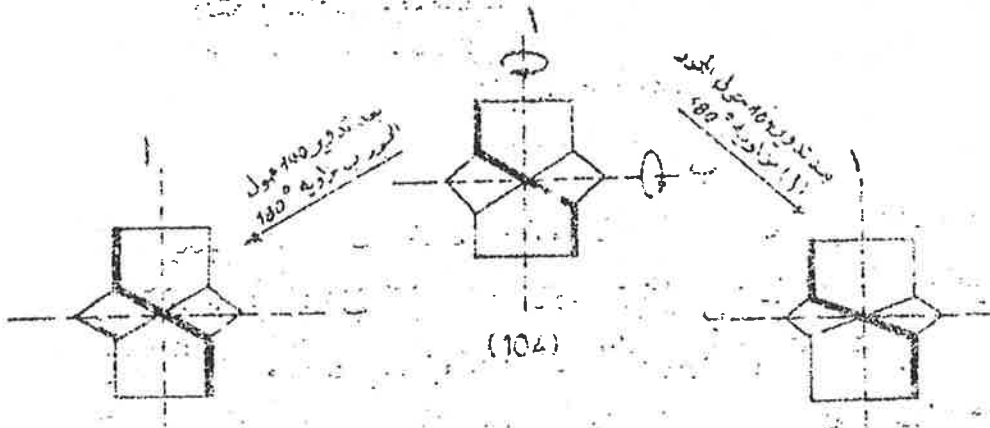
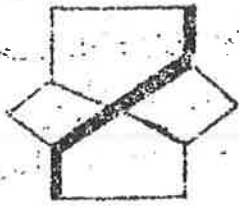
التويستان - الملتوي

(91) Twistane $C_{10}H_{16}$

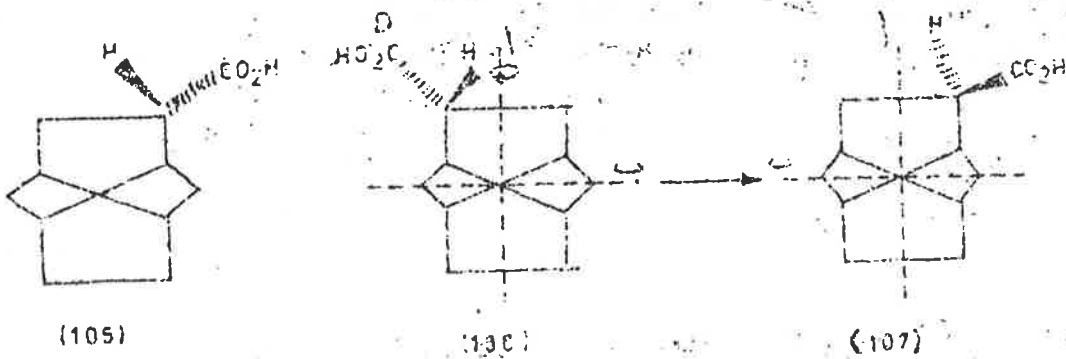
يعتبر هذا المركب شبيهاً بالادمنتان (90) حيث يكون الاختلاف في شكل السلسلة الكربونية . ولو عملنا نموذجاً تركيبياً لجزيئة التويستان لرأينا انه يعاني جهداً قليلاً جداً لقرب زوايا ذرات الكربون فيه من الزاوية الطبيعية لذرة الكربون المهجنة من نوع (sp^3) وهي 129.28 . لقد حضر هذا المركب بطريقة شيقة (وايت لوك 1962) كالآتي :



ويمكن لجزيئة التويستان (91) ومشتقها (105) ان يوجد بشكل انداد بصرية . ومن الملاحظ ان (91) لا ينطبق على ضرورته في المرآة (104) ، مهما دورنا او قلبنا تلك الاشكال .



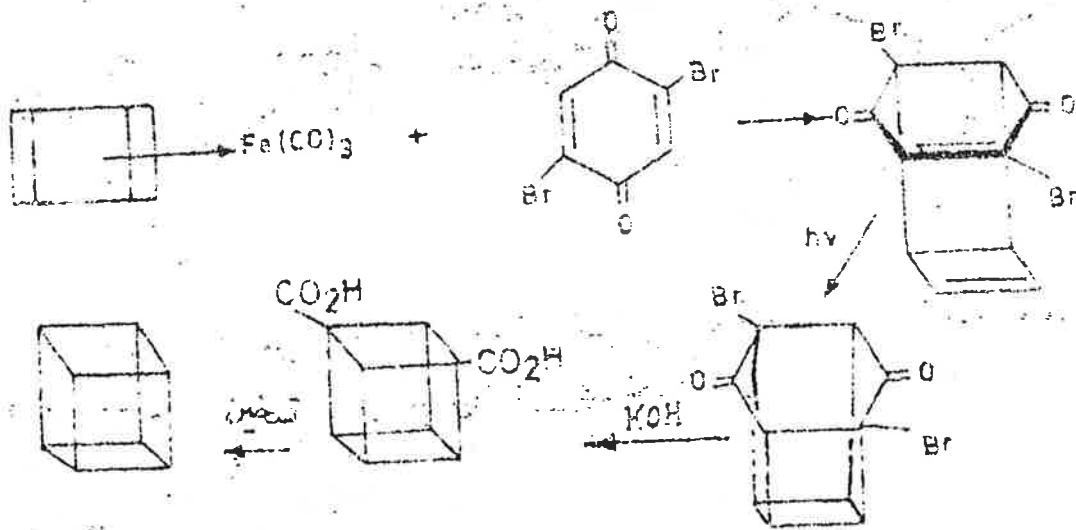
نشاهد أعلاه أنه في حالة تدوير الشكل (104) حول المحورين آ و ب فإن الأشكال الناتجة لا تنطبق على (104)؛ لذلك فإنه حسب قواعد التناظر البصري يعتبر (104) تداً بصرياً له (104). ولقد وجد العالم الياباني ياكازاكي 1968 أن زاوية الدوران البصري للتويستان (+) هي $[\alpha] = 41^\circ$.



يظهر لنا بوضوح أن الشكل (107) المتكون نتيجة لدوران (106) حول المحور لا ينطبق على (105) هذا علم بأن الشكل (106) هو التدا البصري له (105).

الكوبان - المكعب (93) Cubane

ان الشكل القفصي للكوبان (93) يختلف عما للإدمنتان والتويستان فالكوبان (93) يعاني من توتر تركيبي عالي نظراً للطاقة اللازم تجهيزها في اوربيتالات (SP^3) لجميع ذرات الكربون في المركب لتقريب الواحد من الآخر لغرض الالتقاء وتكوين الاواصر . ولذلك فهناك توتر دائم سببه تقلص زوايا ذرات الكربون من 129.28° إلى درجات اقرب إلى 90° وهي الدرجات التي يتطلبها المكعب . ويمكن تحضير الكوبان مخبرياً كالآتي :



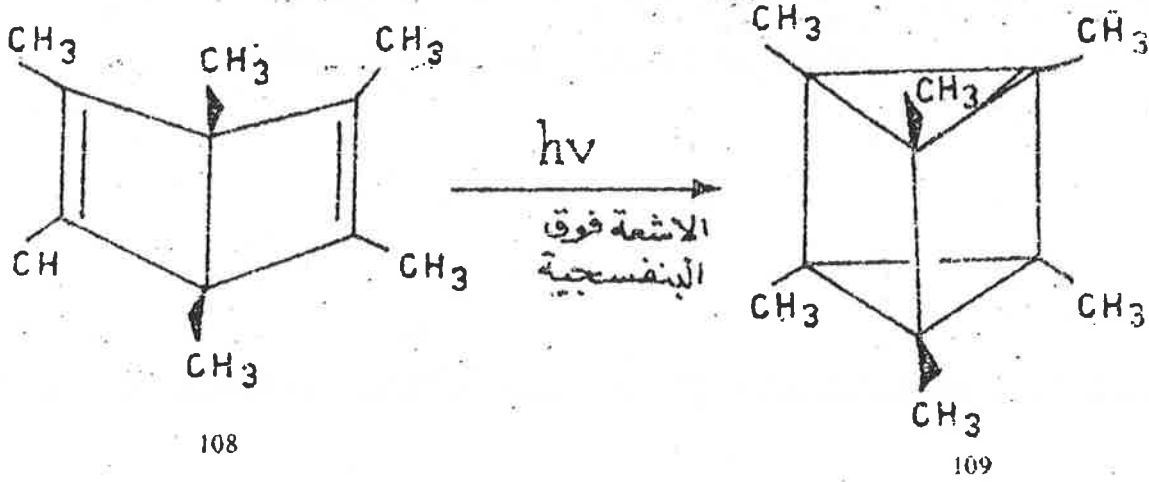
(92)

ان جزيئة الكوبان (93) عالية التناظر لذا فان تركيبها لا يؤهلها للوجود في اعداد بصرية او لظهار التشابه البصري .

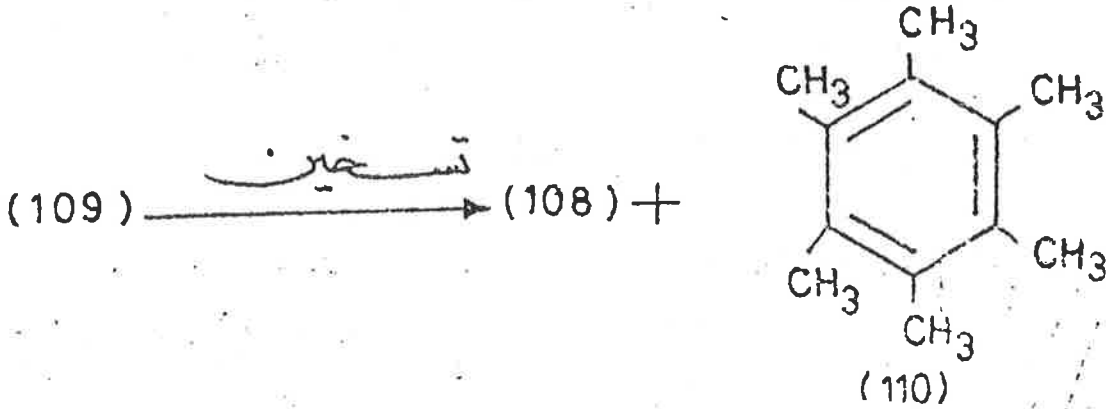
البرزمان - الموشوري (93) Prismane C_6H_6

كانت صيغة البرزمان (93) قد اقترحت منذ وقت طويل من قبل العالم (لادينبرغ) لتمثيل تركيب جزيئة البنزين قبل تبني الصيغة التركيبية المقترحة من قبل

العالم (كيكوليه) . ان شكل جزيئة البرزمان يوحي بطاقة توتر عالية جداً تقدر :
 38° كيلوجول للجزيئة الواحدة ، بالنظر للحلقات الثلاثة والرابعة التي يحويها
 المركب ، الا انه وجد وبشكل يثير الدهشة خلافاً لكل التوقعات بان البرزمان
 مستقر جداً من الناحية العملية (اوت 1968) ، (وديارد وهوفمان 1970) .
 يوجد البرزمان على شكل مشتقات الالكيل . وهو يحضر كالاتي :



ان سادس ميثيل برزمان (109) مركب بلوري يتجزأ بالحرارة الى المادة الاصلية
 (108) مع بعض سادس ميثيل بنزين (110) بنسبة 2,5% .



المركبات ذات الحلقات المتوسطة والكبيرة الحجم

تقسم المركبات الحلقية الى مركبات صغيرة او شائعة او متوسطة او كبيرة
 الحلقات اعتماداً على الفروق في الطاقة بين تلك الحلقات . ونحسب فروق الطاقة

من الفروق في حرارة الاحتراق بالمجموعة CH_2 لكل حلقة . والجدول التالي يبين فرق الطاقة بالكيلو سعرة مول / CH_2 وحجم الحلقة بالنسبة لطاقة - CH_2 - في

حجم الحلقة 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3

		ΔH كيلو سعرة /	
3.6	11	12.0	12.6
9.6	6.3	0	6.5
26.0	27.6	CH_2	
كبيرة	متوسطة	اعتيادية	صغيرة

الالكانات . ويتضح ان حلقة السيكلوهكسان اكثر الحلقات استقراراً وهذا هو سبب سيادة هذه الحلقة في الطبيعة . وتعزى هذه الفروق في الطاقة الى العوامل التالية التي سبق الكلام عنها .

أ - انحراف زوايا الحلقات الصغيرة عن القيمة 109.28° للزاوية الاعتيادية في الالكانات وهذا هو شد باير .

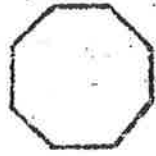
ب - التنافر غير الارتباطي (التداخل الفراغي) الحاصل في الوضعيات المختلفة التي يمكن ان تأخذها ذرات الكربون في مركب ما (توتر بيزر Pitzerstion وتعرف هذه بالتوترات الكلاسيكية (او المألوفة) في المركبات صغيرة الحلقات او الاعتيادية (أ و ب) . وهناك عامل آخر يسبب توتراً في الحلقات المتوسطة او الكبيرة الحجم .

ج - التداخل بين ذرات الهيدروجين عبر الحلقة Transannular interaction ويسمى توتراً غير كلاسيكي او غير مألوف وهو ناتج عن الوضعيات التي

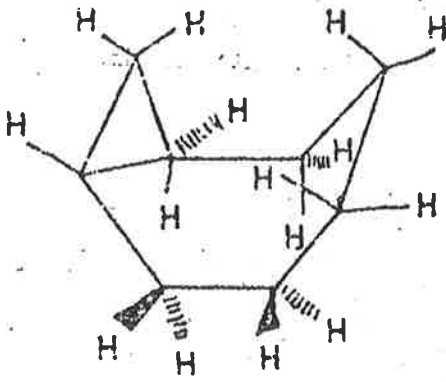
تتخذها الحفقات المتوسطة والكبيرة : ومن أفراد هذه المجموعة المئمن والتسع
والعشر والحلقة ذات الاحد عشر ضلعاً او مشتقاتها...

المئمن C_8H_{16} ، السايكلو اوكتان Cyclooctane

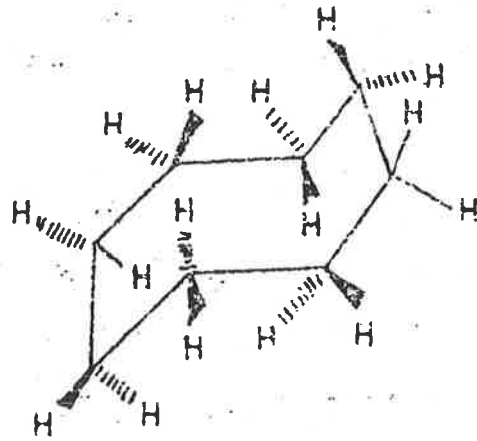
وهو من البارافينات الحلقية . وهو كالسايكلوهكسان . لا يمكن ان تقع



جميع ذرات الكربون في حلقة في مستوى واحد بل يمكن ان تتخذ وضعيتين :
الاولى شبيهة بوضعية القارب للسايكلوهكسان وتعرف بـ (سيز - سايكلو اوكتان
111) والاخرى شبيهة بوضعية الكرسي للسايكلوهكسان وتعرف بـ (ترانس -
سايكلو اوكتان 112)

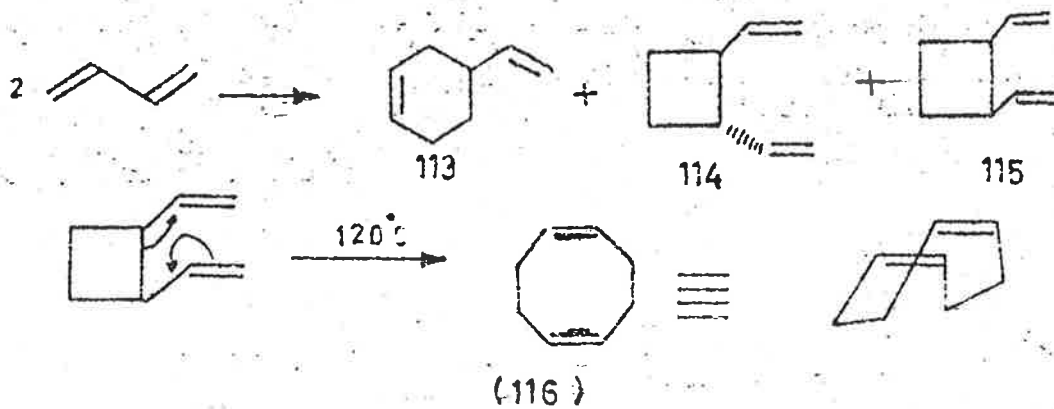


سيز - سايكلو اوكتان (111)



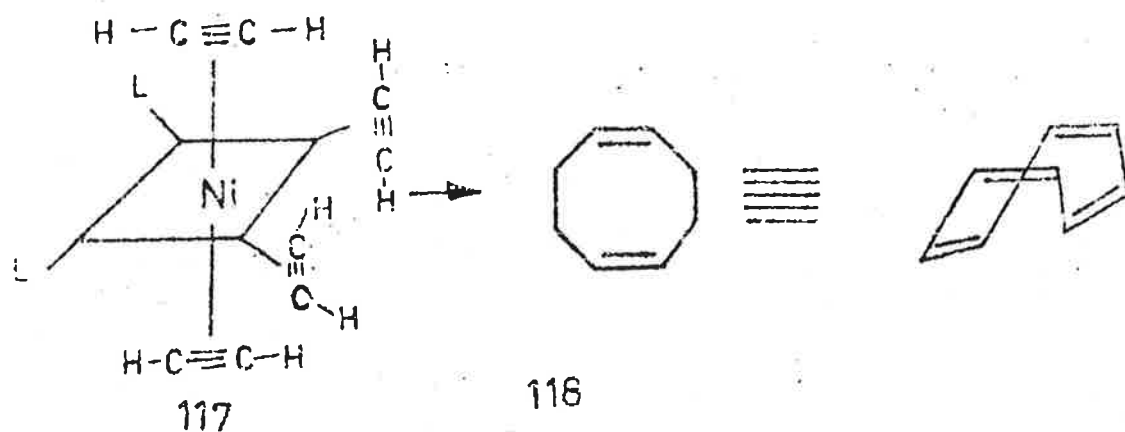
ترانس - سايكلو اوكتان (112)

يمكن تحضير السايكلو اوكتان من (115) الذي يمكن تحضيره من ازدواج
جزئتي 1 ، 3 - بيوتاديين :



ان الترتب الحراري لـ (115) يعطي (116) الذي يعطي سيز - سايكلو اوكتان (116) بعد هدرجة .

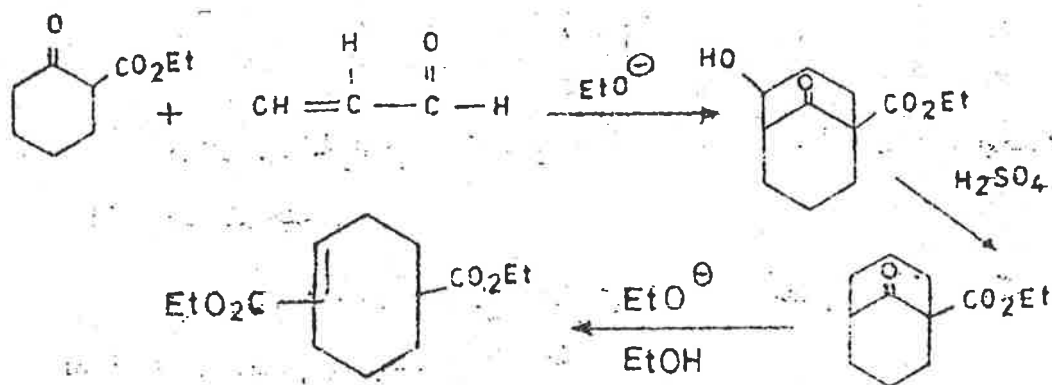
كما ان تجزؤ معقد النيكل - الاستيلين (117) يعطي السايكلو اوكتا تترارين (118) الذي يعطي السايكلو اوكتان بالهدرجة .



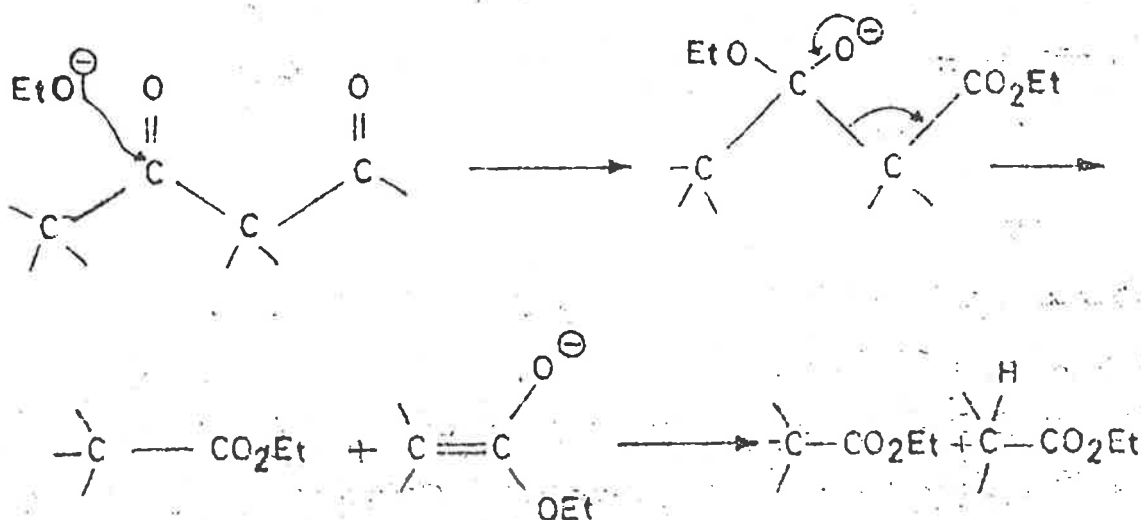
ومن المعروف ان السايكلو اوكتا تترارين (118) لا يقاوم كالبنزين تفاعلات الاضافة تحت الظروف الاعتيادية فجزئية (118) ليست مسطحة كجزئية البنزين لذا فان الكترولونات π لا يمكنها تكوين نظام دائري حول الحلقة كما يحصل في البنزين لأنها غير متوازية . لذا فان تفاعلات السايكلو اوكتا تترارين تشبه تفاعلات

المركبات الحلقية غير المشبعة وليس تفاعلات الهيدروكازبونوات الاروماتية بالرغم من تشابه تركيبه الى حد كبير مع تركيب جزئية البنزين .

يمكن تحضير مشتقات السايكلو اوكتان بالطرق المختبرية المعتادة كما في سلسلة التفاعلات التالية

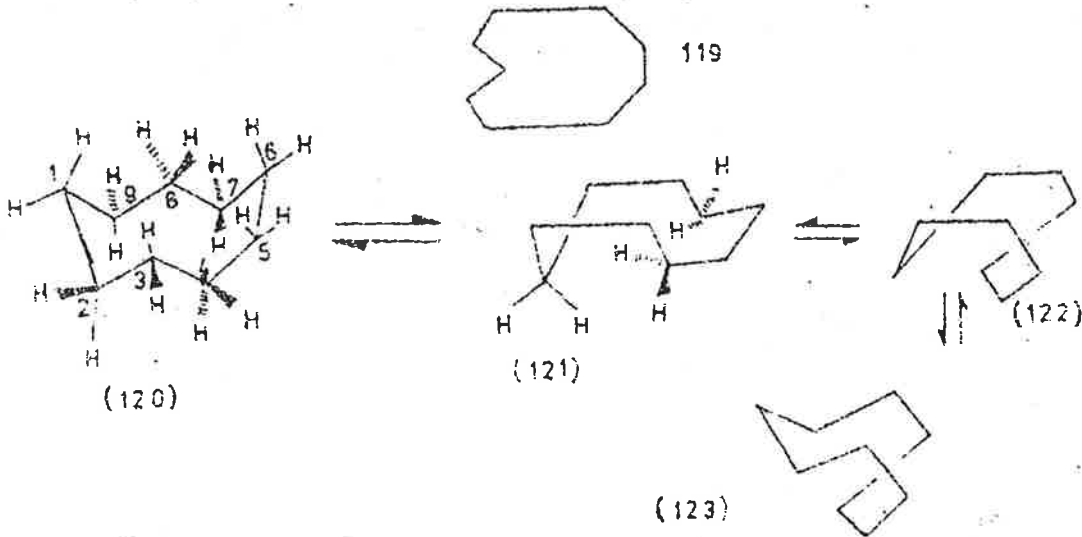


والخطوة الأخيرة من التفاعل تعتمد على فتح الأصرة في الـ β - كيتواستر .



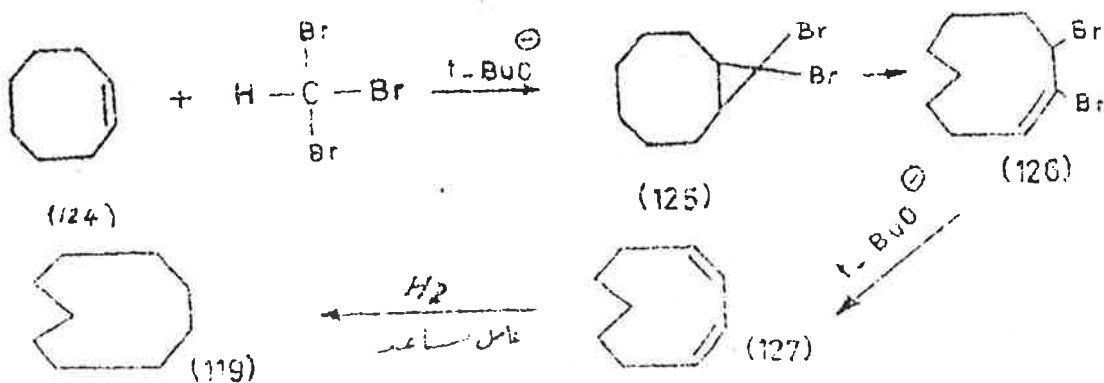
المتسع : C_9H_{18} السايكلونونان Cyclononane

لا يمكن حلقة المتسع ان تكون مستوية بسبب التوتر الحاصل من الزوايا الداخلية 140° . لذلك فان المتسع يأخذ وضعيات منبججة حتى تأخذ الزوايا الداخلية لذرات الكربون قيمة قريبة من القيمة $109^\circ 28'$ كما في الوضعيات التالية :

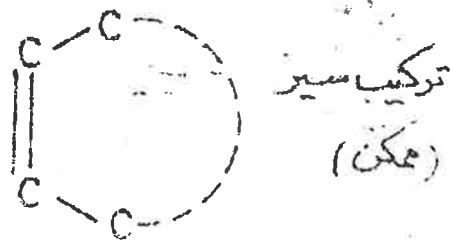
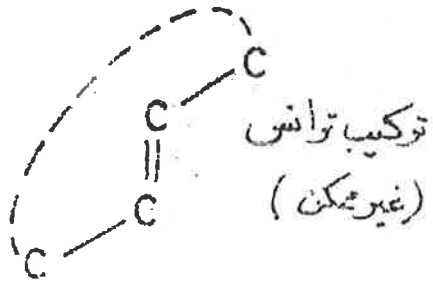


ان دراسة الوضعيات المختلفة للمتسع المشبع تظهر لنا بأن الوضعية 120 اكثرها استقراراً وأقلها تداخلاً فراغياً . إلا ان هناك تداخلاً فراغياً كبيراً عبر الحلقة بين ذرات الهيدروجين الداخلية لـ (C_8-H, C_1-H) و (C_7-H, C_2-H) .

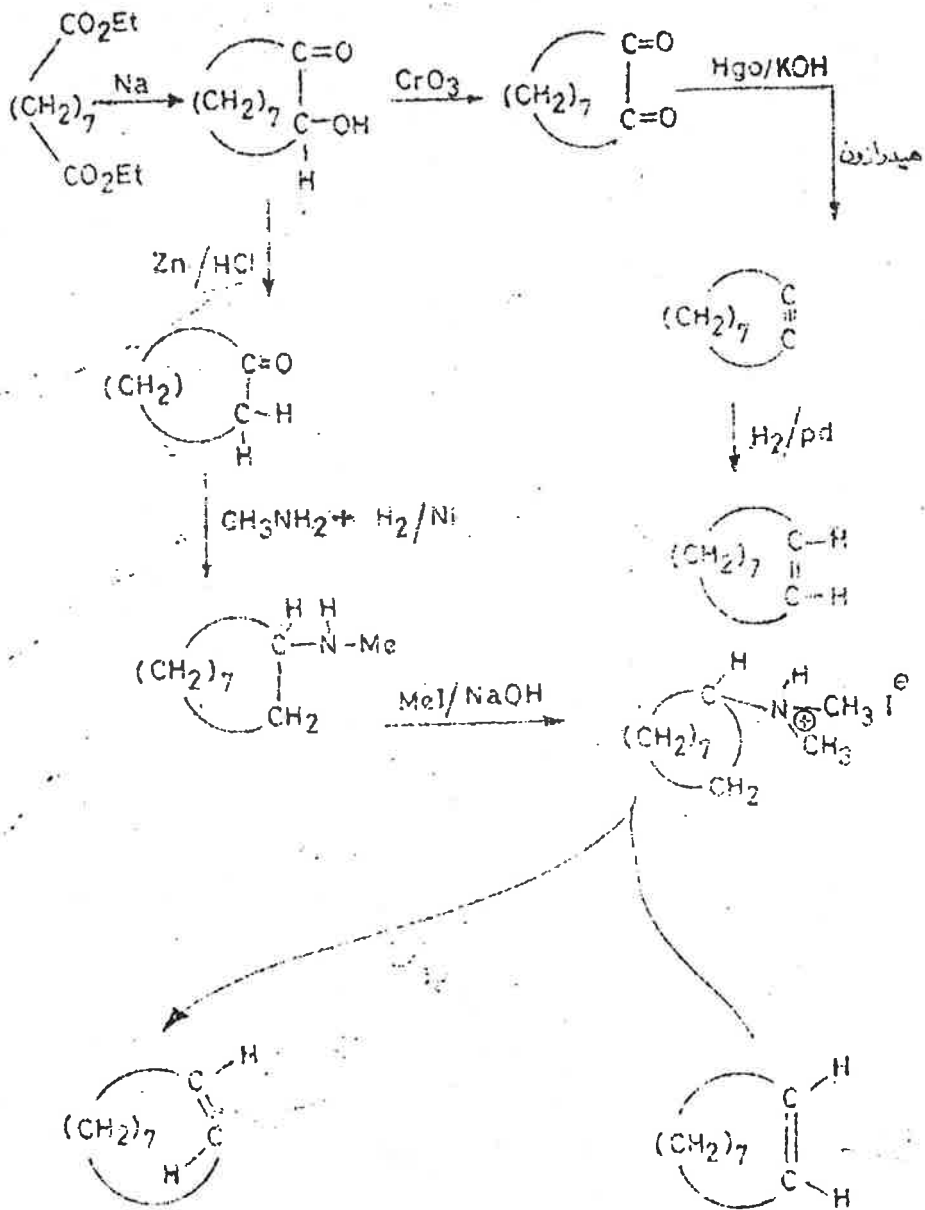
يمكن تحضير السايكلونونان (119) و 3,1 - سايكلونوناديين (127) من السايكلو اوكتين (124) عن طريق اضافة ثاني بروميد الكربين بالطريقة التالية :



لاحظنا ان التوزيع الهندسي للأصرة المزدوجة في المركبات الحلقية الصغيرة الحاوية على أصرة مزدوجة والحلقات الاعتيادية والمتوسطة الحجم لحد الثمن هو من نوع السيز لأن وصل ذرتي الكربون على طرفي الأصرة المزدوجة ممكن في هذه الوضعية فقط . اما في حالة التراس فان المسافة بين ذرتي الكربون على طرفي



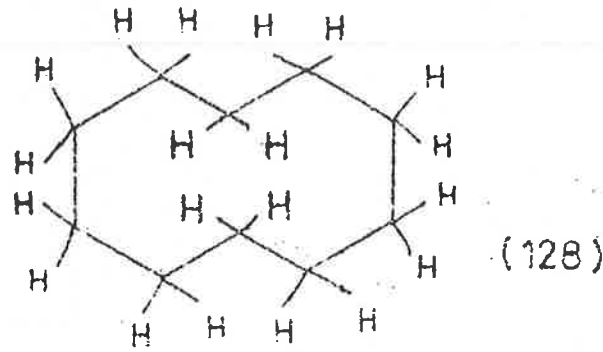
الأصرة المزدوجة كبيرة وتحتاج الى سلسلة كاربونية طويلة لأجل الوصل بينهما . لذلك يظهر ترتيب التراس للأصرة المزدوجة في المركبات الحلقية ابتداء من التسع ويمكن تحضير الأشباه الهندسية للمتسع بالطريقة التالية :



ترتیب - ستراوس

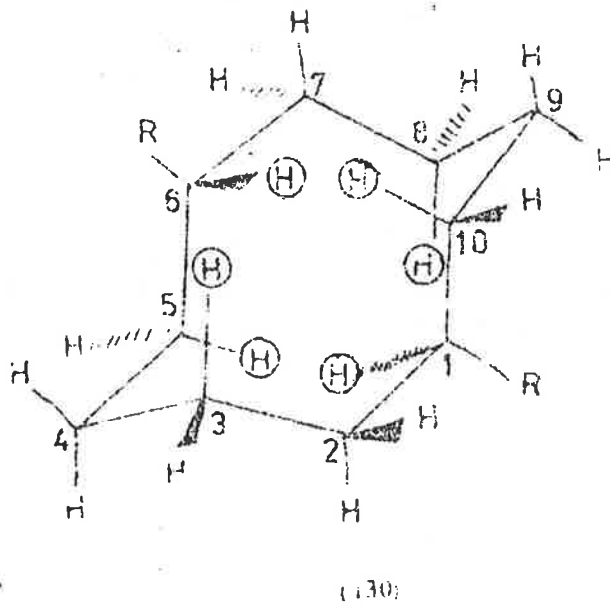
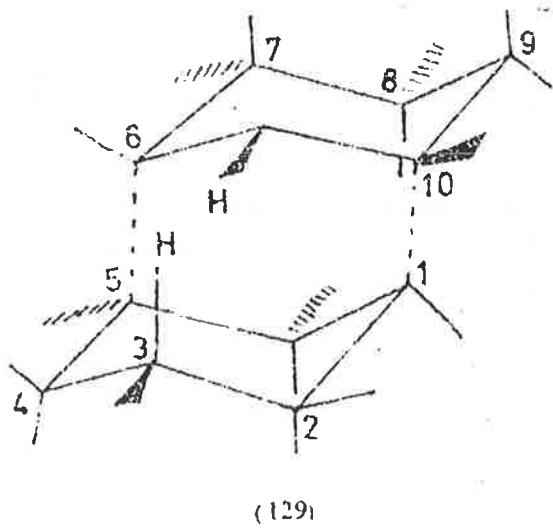
ترتیب - سیز

المعشر $C_{10}H_{20}$: سايكلوديكان (128) Cyclodecane (128)



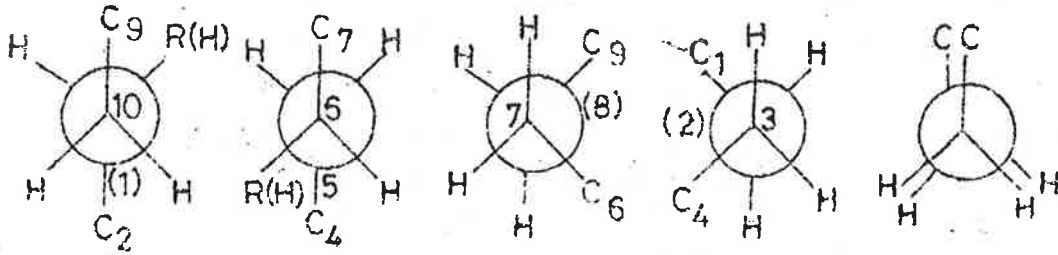
الصيغة التركيبية (128) للمعشر مرسومة بعددين فقط . اما الشكل المجسم له فقد تم تعيينه بواسطة الأشعة السينية - اشعة X - .

ان احسن وضعية للمعشر يمكن تبويبها هي الناتجة من ارتباط جزئيتي سايكلو هكسان بكل منها في وضعية كوسي مع حذف ذرة كربون من كل حلقة كما في الشكل (129) :



ان الشكل الاساس (130) للمعشر يحوي على وحدتين من وضعيتي الترانس - بيوتان : الأولى تضم الذرات C_2, C_1, C_{10}, C_9 والثانية تضم الذرات C_6, C_5, C_4, C_3 .

الأقل تداخل فراغياً . اما بقية ذرات الكربون فتشكل وحدتين من السين - بيوتان وهما نسبياً أكثر توتراً من وضعية الترانس - بيوتان وأقل توتراً من وضعية الظل



ترانس - بيوتان
(131)

ترانس بيوتان
(132)

سين بيوتان
(133)

سين - بيوتان
(134)

الظل - بيوتان
(135)

ان وجود وحدتين من السين - بيوتان في (130) يؤدي الى بعض التوتر نتيجة للتداخل الفراغي بين المجاميع المرتبطة بـ C₁ و C₄ وبين C₆ و C₉ (توتر بيتزر Pitzer).

ومن الشكل (130) يمكن تعيين صنفين من ذرات الهيدروجين :

أ - ست ذرات هيدروجين (المحصورة في دوائر) تعاني تداخل فراغياً عبر الخلاصة ندعوها ذرات الهيدروجين الداخلية Intra-annular hydrogens وها تأثير كبير في التوتر الحاصل في السايكلوديكان .

ب - اربعة عشرة ذرة هيدروجين تسمى « ذرات الهيدروجين الخارجية Extra-annular hydrogens وهي ما تبقى من ذرات الهيدروجين في المعشر وليس لها تأثير في توتر حلقة السايكلوديكان .

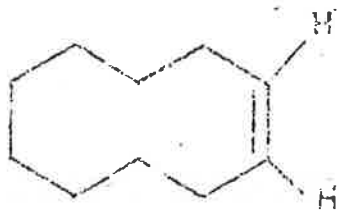
ان التوتر في حلقة السايكلوديكان هو حصيللة التوتر الزاوي والتوتر الناتج من التداخل الفراغي عبر الحلقة بين « ذرات الهيدروجين الداخلية » .

لقد ظهر من التحليل المفصل للأشعة السينية - اشعة X - للسايكلوديكان بان بعض الزوايا C-C-C فيه تزيد على 109° 28' .

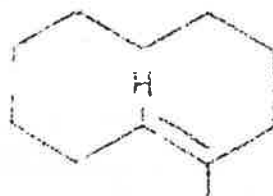
ان اكثر مشتقات السايكلوديكان استقراراً هي تلك المشتقات التي تحتل فيها
 المجموع المعوضة او اصر خارجية . فافضل وضعية لـ 6.1 - ثنائي امينو سايكلوديكان
 ثنائي الهيدروكلورايد ($130.R = NH_2Cl$) هو عندما تحتل المجموعتان المعوضتان محل
 ذرتي هيدروجين خارجيتين وكانتا ترانس الواحدة بالنسبة للأخرى .

السايكلوديكين ($C_{10}H_{16}$)

نظراً للمرونة التي يوفرها كبر حلقة المعشر يوجد السايكلوديكين بشكل
 شبيهين هندسيين هما السيز - سايكلوديكين (136) والترانس - سايكلوديكين (137)



(136)



(137)

المركبات الأخرى الحلقية كبيرة الحجم :

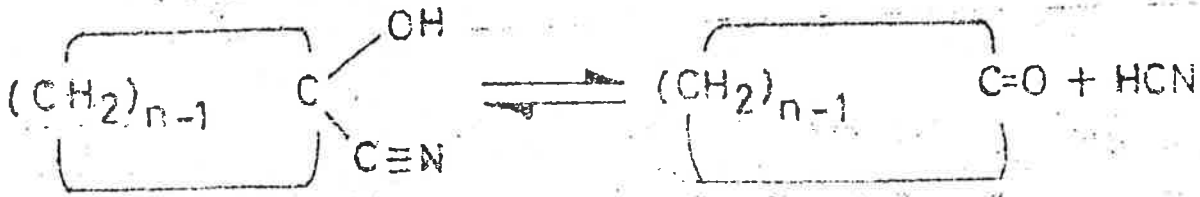
وهكذا فالمراتب الحلقية ذو الأحد عشر سلماً يبدائي بعض التوتر الفرازي
 والتداخل الفراضي عبر الحلقة بين ذرات الهيدروجين الداخلية .

وعما زاد عن الأحدى عشر سلماً فان الحلقات تصبح كبيرة الى درجة يقترب
 استقرارها من استقرارية المركبات غير الحلقية .

التفاعلات الكيميائية للمركبات الحلقية متوسطة الحجم :

ليس المقصود من دراسة التفاعلات الكيميائية للمركبات الحلقية متوسطة
 الحجم هنا تكرر نفس التفاعلات الكيميائية التي تخضع لها الحلقات الاعتيادية
 وإنما المقصود هو عرض بعض التفاعلات التي تتأثر بحجم الحلقة وبالتوتر الحاصل
 منها .

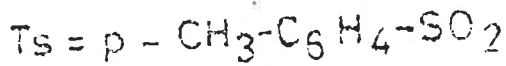
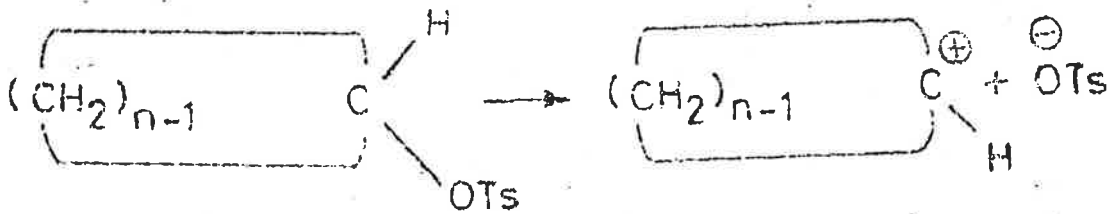
فلو استعرضنا تفكك السيانوهيدرين مثلاً ، نجد ان سرعة تفكك السيانوهيدرين الى الكيتون الحلقسي المقابل وسيانيد الهيدروجين يتأثر بحجم الحلقة . وتزداد ازاحة التوازن نحو جهة الكيتون كلما كبرت الحلقة لأن المركب



يفضل ان يكون كيتون لتلافي التداخل الفراغي عبر الحلقة كما في الجدول التالي :

n	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	عدد أضلاع الحلقة
K × 10 ⁶	2.1	0.1	13	86	170	جدا	عال	112	31	26	سرعة التفكك الى الكيتون

أما تفكك التوسلات :



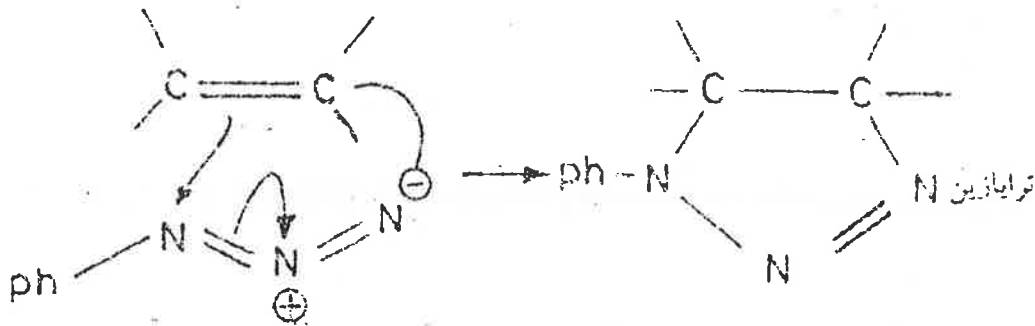
نجد ان سرعة التفكك تزداد وتقل اعتمادا على معدل ذرة الكربون المسطحة في ايون الكاربونيوم الوسطي في زيادة او خفض استقرار الحلقة كما في الجدول التالي :

n	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	عدد أضلاع الحلقة
---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	---------------------

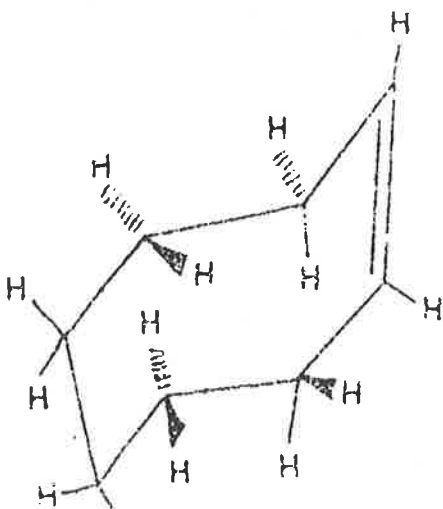
		السرعة النسبية						
		لتفكك التوسلات						
		بالنسبة الى سرعة						
		تفكك السايكلو-						
		هكسابيل توسلات						
$K \times 10^{-5}$	*	2	11.3	14	1	25.3	191	172
			380	48.9	3.25	1.32		

* هذا العدد تقريبي

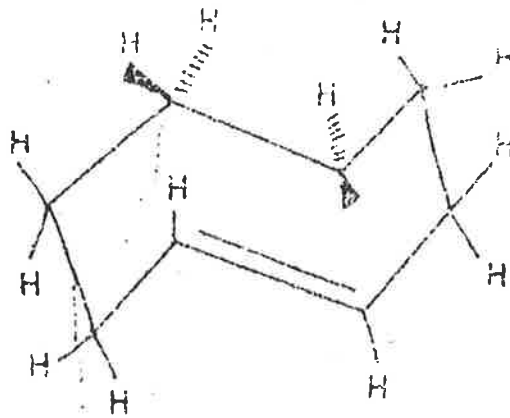
أما تأثير حجم الحلقة في التواء الأصرة المزدوجة وفعاليتها فيمكن ادراكه من قياس سرعة اضافة أزيد الفينيل الى الأصرة المزدوجة لتعطي الترايازين . فقد وجد



ان سرعة الاضافة تزداد مع زيادة توتر الأصرة المزدوجة . لذا فان « الترانس - سايكلو - ترانس اوكتين » المتوقع ان يكون توتره عاليا ، اسرع نفاعلاً مع أزيد الفينيل من شبهه الهندسي وهو الترانس - سايكلو - سيز - اوكتين الذي لا يعاني توتراً كبيراً .



ترانس - سايكلو - سيز - اوكتين



ترانس - سايكلو - ترانس اوكتين

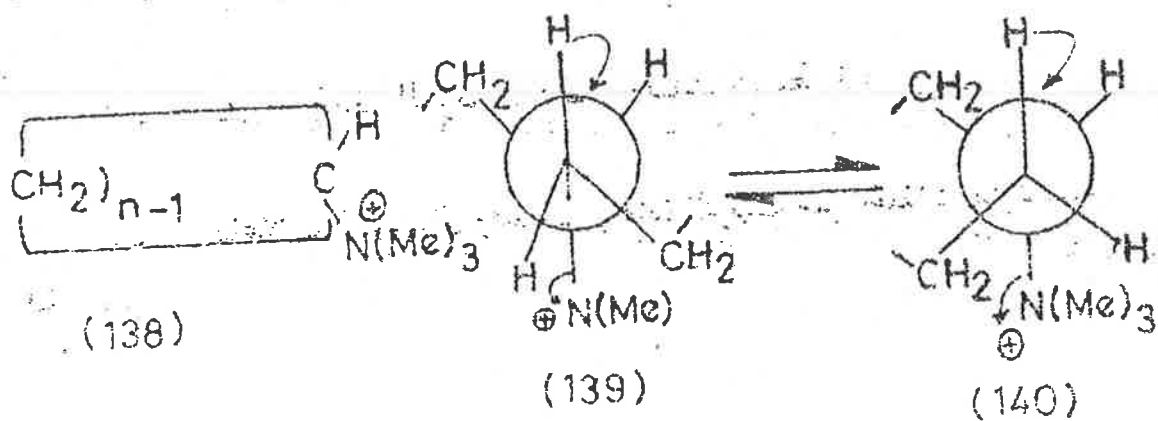
وهناك بعض التفاعلات التي تعانيها المركبات ذات الحلقات المتوسطة الحجم والتي تحتاج الى شرح اوفى : -

أ - تفاعلات الحذف للمركبات ذات الحلقات متوسطة الحجم .
ب - تفاعلات الاستبدال والحذف وإعادة الترتيب عبر الحلقات متوسطة الحجم .

أ - تفاعلات الحذف للمركبات ذات الحلقات متوسطة الحجم :

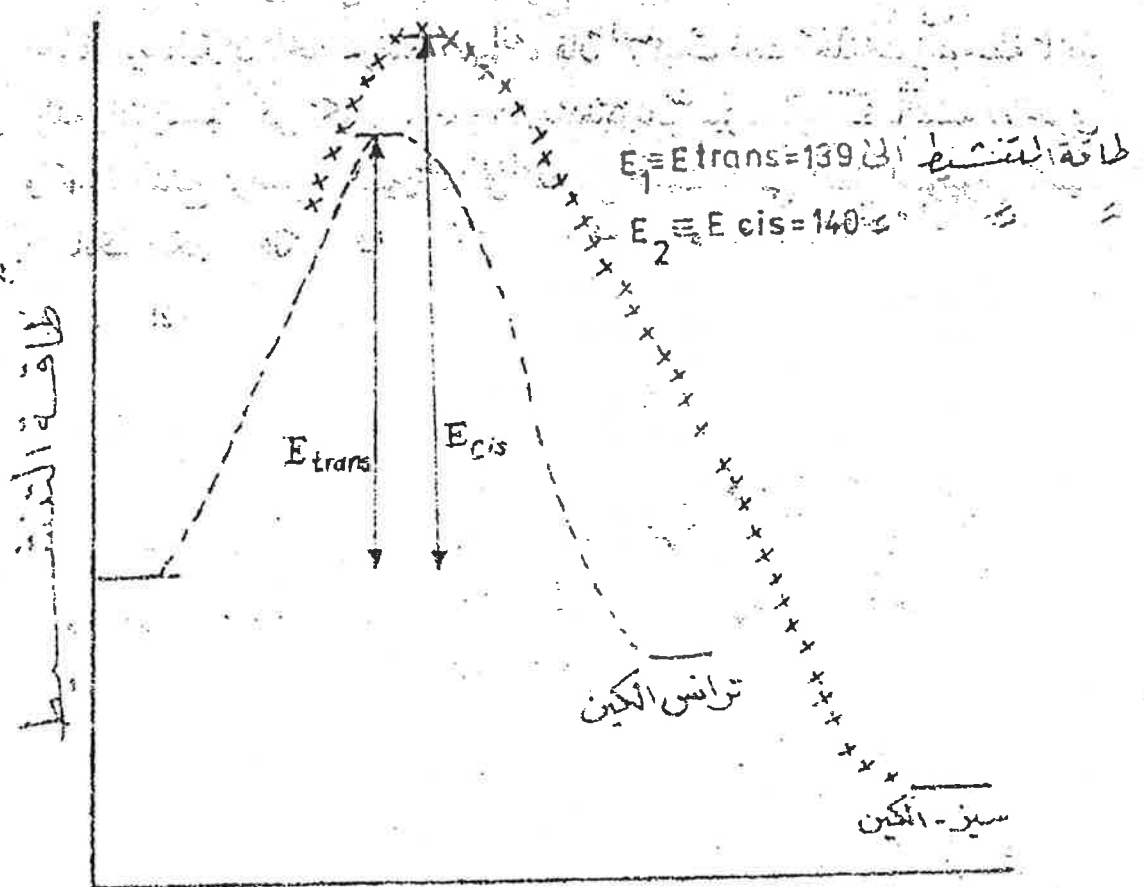
لقد بينا سابقاً ان الأشباه الهندسية للاولييفينات الحلقية ذات الحلقات المتوسطة يكون فيها ترتيب السيز - للاصرة المزدوجة اكثر استقراراً من ترتيب الترانس - لها ، اي في الحلقات المثمنة ، والمتسعة ، والمعشرة الاضلاع لأسباب ذكرناها سابقاً ، الا ان تفاعلات الحذف في السايكلونونان او السايكلوديكان تعطي الترانس - الكينات المقابلة .

فلنعرضنا كلاً من سايكلونونسايل (9 = n, 138) وسايكلوديكسايل (10 = n, 138) ثلاثي مثيل امونيوم هيدروكسيد لتفاعل حذف هوفمان فان كلاً منهما يعطي الترانس - الكين المقابل مع القليل من السيز - الكين . وحتى في حالة السايكلو اوكتايل ثلاثي المثيل امونيوم هيدروكسيد (8 = n, 138) يكون ناتج تفاعل حذف هوفمان خليطاً من الترانس - والسيز - سايكلو اوكتين بنسبة 3 الى 2 بالرغم من ان الترانس - الكين اقل استقراراً من السيز - ثرموديناميكياً . ويمكن ان يعزى ذلك الى الفرق في استقرار الحالتين الوسيطيتين المؤديتين الى الحذف .



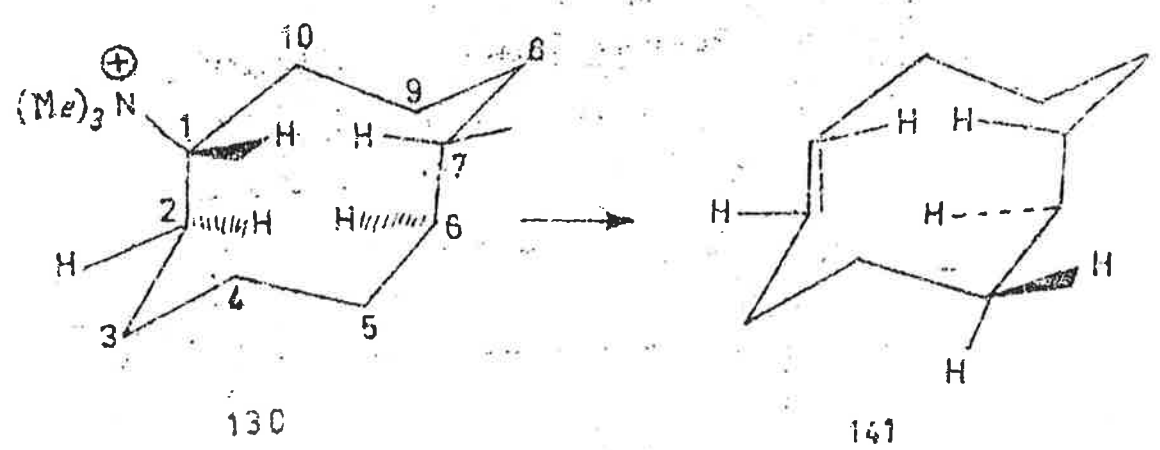
ففي الحالة الوسطية (139) تكون المجموعتان CH_2 - و CH_2 - على بعد ما يمكن . بينما تتجاوران في الحالة الوسطية (140) مما يسبب تداخلاً بينهما ويرفع طاقة تنشيط هذه الحالة الانتقالية . وبالنظر لتوفر بعض المرونة في المركبات الحلقية متوسطة الحلقات فإمكان ذرات الكربون ضمن الحلقة ان تدور حول محاورها حيث يسبب هذا الدوران النسبي الانتقال من الوضعية (139) الى الوضعية (140) وبالعكس .

وفي هاتين الوضعتين (139) او (140) تكون ذرة الهيدروجين وشموعة ثلاثي الميثيل بنويوم اللتان سقتا كان المركب في تفاعل حذف هوفمان هما ترانس - الواحدة تالاهرى : شيران طاقة التنشيط اللازمة للوضعية (الحالة الانتقالية 139) اقل من طاقة التنشيط اللازمة للوضعية (140) . لذلك فإن الوضعية (139) تلتظ جزئية ثلاثي الميثيل امين قبل ان تأخذ الحالة الوسطية الوضعية (140) . وتؤدي هذه الحالة الى تكوين الترانس - الكين المقابل بنسب اعلى بالرغم من ان الترانس - الكين اقل استقراراً من السيز - الذي ينتج من الحالة الوسطية (140) . ويمكن عرض الموضوع على شكل خط بياني لايضاح ذلك :

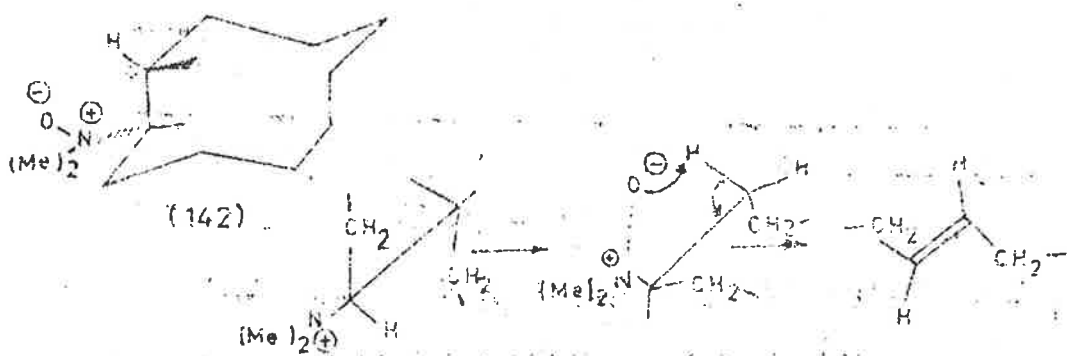
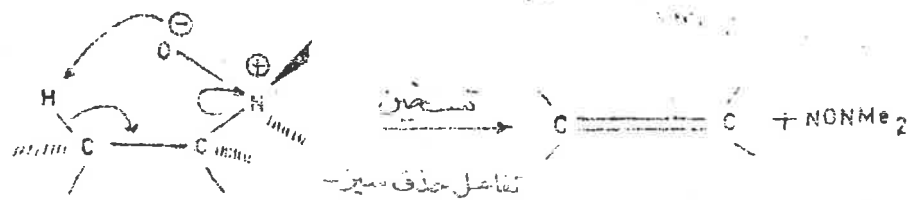


شكل بياني من تكرين الترانس الكين (الأقل استقراراً) من الحالة الوسيطة الأكثر استقراراً والسيس الكين (الأكثر استقراراً) من الحالة الوسيطة الأقل استقراراً.

وفي حالة السيبيكلوديكاييل ثلاثي ايتونيم هيدروكسيد $(R = N^+(Me)_3)$ 130، نلاحظ ان فقدان ذرة الهيدروجين (رقم 2) الداخلية يقلل من التداخل الفراغي مع ذرة الهيدروجين عبر الحلقة. ويبدو ان لهذا التأثير أهمية كبيرة في توجيه سير التفاعل.

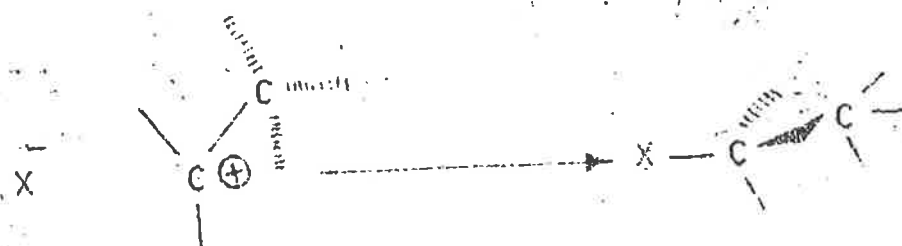


فقد لوحظ وبشكل مخالف للمتوقع انه لو تطلب احد تفاعلات الحذف من الحالة الوسطية ان تأخذ الوضعية سيز ، فان المركبات ذات الحلقات المتوسطة تأخذ بالدوران النسبي كي تكون المجموعتان المغادرتان سيز - الواحدة بالنسبة للأخرى ويكون الناتج ترانس - الكين كما في تفاعل حذف ثنائي الميثيل امونيوم اوكسيد للسايكلوديكان (142) .

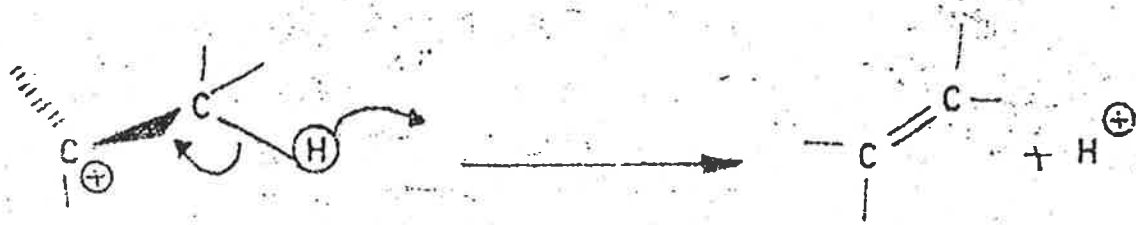


ب - التفاعلات عبر الحلقة Transannular Reactions

من الحفائق المعروفة عن تفاعلات ايون الكاربونيوم الأساسية انها ثلاثة :
 1 - تفاعلات استبدال :

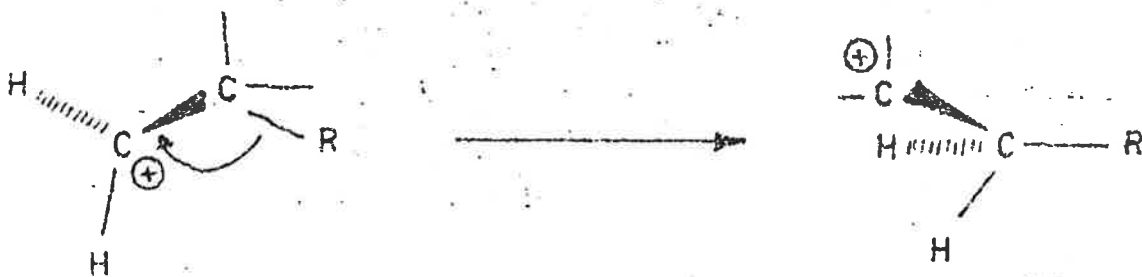


تفاعلات هيدروكربونيات وبنسبة من وجهة



3 - تفاعلات « إعادة ترتيب » السلسلة الكربونية وذلك بانتقال أصرة

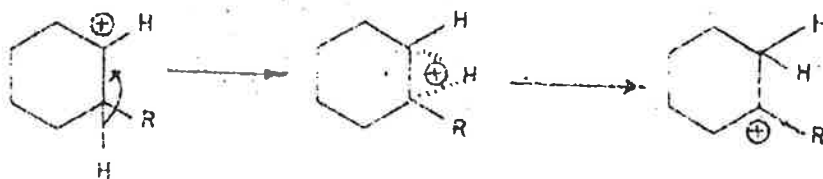
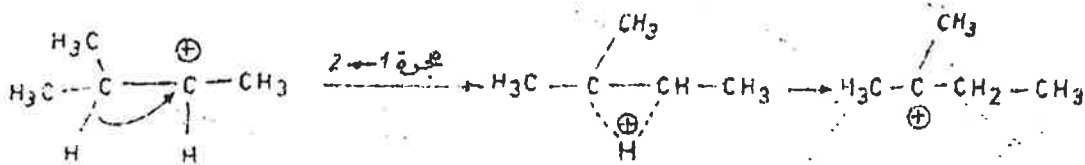
سيغما (σ) من ذرة كربون مجاورة ويسمى (بالهجرة) (1 \leftarrow 2) [1,2 - shift]



R = مجموعة الكيل أو هيدروجين .

وتقتصر الهجرة 1 \leftarrow 2 على المركبات ذات السلاسل المفتوحة وذات

الحلقات الصغيرة والاعتيادية كما في الأمثلة التالية :

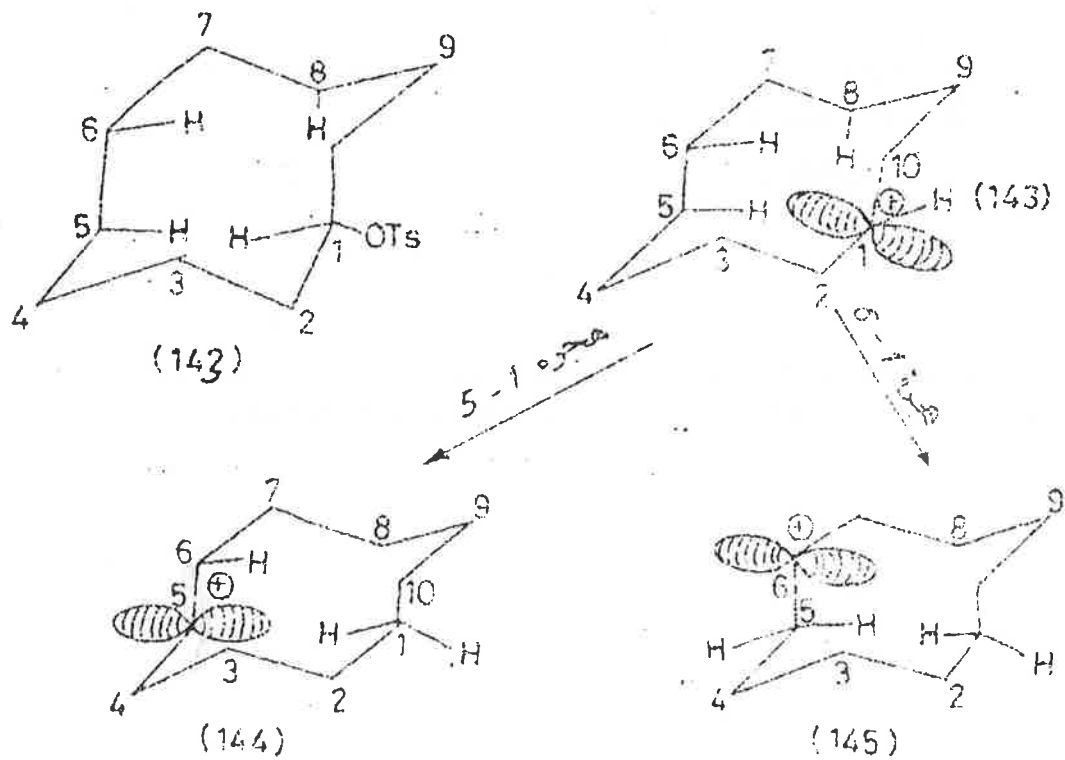


ويمكن لتفاعلات أيون الكاربونيوم الثلاثة أنفة الذكر ان تحدث في المركبات المتوسطة مع بعض التوسع في تفاعلات الهجرة ، حيث ان هجرة الأصرة سيغما (σ) يمكن ان تشمل الذرة الثانية او الذرات الأبعد بالنسبة لذرة الكاربون المشحونة حسب ما يؤهله الترتيب الفراغي للمركبات المختلفة متوسطة الحلقة . ان هذا التوسع في تفاعلات الهجرة هو احد المميزات الخاصة بالمركبات المتوسطة الحلقة .

تفاعلات الحذف عبر الحلقة

Trans-annular Elimination Reactions

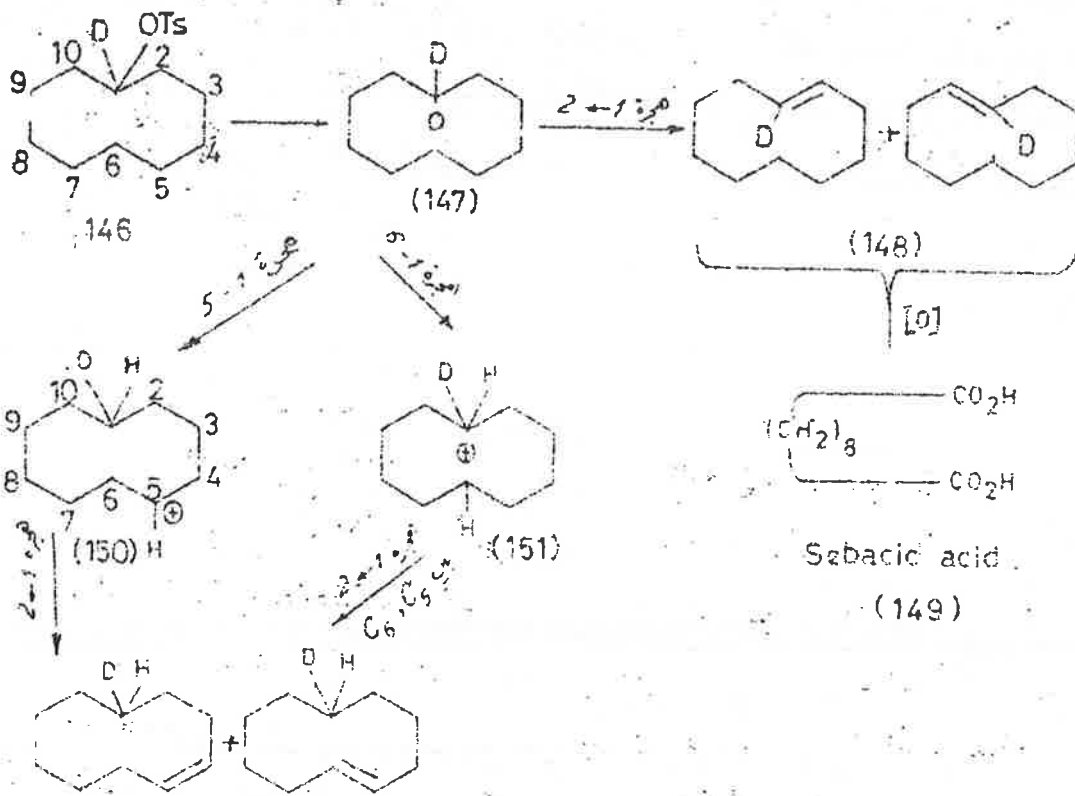
لو اذينا 1-توسيلات السايكلوديكان (142) Cyclodecane-tosylate في حامض الخليك المركز عندئذ نتوقع تأين (142) ليعطي ايون الكاربونيوم (143) والذي تتركز شحنته في نفس موقع التوسيلات (ملاحظة : ان النصين المرشومين في (143) يمثلان الاوربيتال الفارغ لا ايون الكاربونيوم).



ويمكن لأيون الكاربونيوم (143) ان يعطي النواتج الاعتيادية لتفاعلات ايون الكاربونيوم الآتية الذكر . ونودققنا النظر في التركيب الفراغي لـ (143) نرى ان ذرة الهيدروجين الداخلية على كل من ذرتي الكاربون 6.5 قريبة جداً من فصي الاوربيتال الفارغ لأيون الكاربونيوم . لذلك فيمكن لأي من هاتين الذرتين الانتقال مع الكتروني أصرتها لاشغال الاوربيتال الخالي لأيون الكاربونيوم . وهذا النوع من الهجرة يسمى بالهجرة 1 — 5 عبر الحلقة « او » الهجرة 1 — 6 عبر الحلقة .

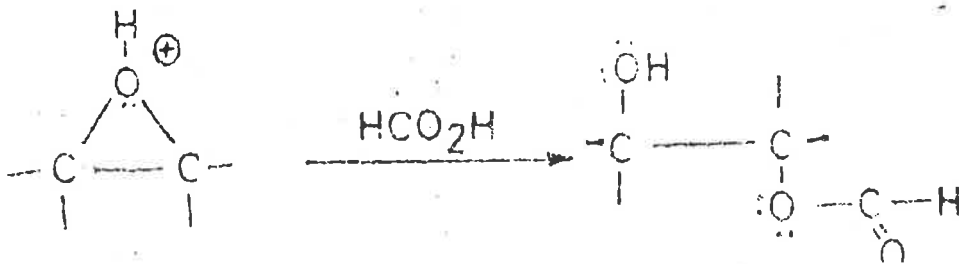
لذلك فان الأيون (144) ينشأ من هجرة ذرة الهيدروجين من C_2 الى C_1 وينشأ الأيون (145) من هجرة ذرة الهيدروجين من C_2 الى C_1 . غير ان كلاً من أيوني الكاربونيوم (144) و (145) يعطي نفس الناتج الذي يعطيه ايون الكاربونيوم (143) لذلك لا يمكن ملاحظة هذه الهجرات في مواقع ايون الكاربونيوم بوضوح . ولكن اذا بدأنا بتوسلات الديكاليين التي تحتوي على الديوتيريوم (نظير الهيدروجين ، العدد الذري 2) (146) في الموقع 1 واذبنها في حامض الخليك المركز نتوقع تكوين السايكلوديكن (148) المحتوي على الديوتيريوم كناتج رئيسي للتفاعل . وعند أكسدة هذا الاوليفين نتوقع ان يكون الناتج حامض السيباسيك (149) الخالي من الاشعاع لخلوه من الديوتيريوم ، الا ان التجارب تدل على وجود (16%) فقط من المواد المشعة في حامض السيباسيك وهذا يمكن تفسيره كالآتي :

ان 16% فقط من ايون الكاربونيوم (147) يعانني الهجرة 1 — 2 ليعطي الاوليفين (148) الذي يتأكسد الى حامض السيباسيك غير المشع . اما ما تبقى من ايون الكاربونيوم (147) فيعاني الهجرة (1) — 5. والهجرة (1) — 6 ليعطي أيوني الكاربونيوم (150) و (151) على التوالي ، اللذين يلفظان بروتوناً ليعطيا اوليفينات اخرى . وعند أكسدة هذه الاوليفينات الى الحوامض ثنائية الكاربوكسيل في مواقع الأواصر المزدوجة يتخلف الديوتيريوم في حامض السيباسيك الناتج .

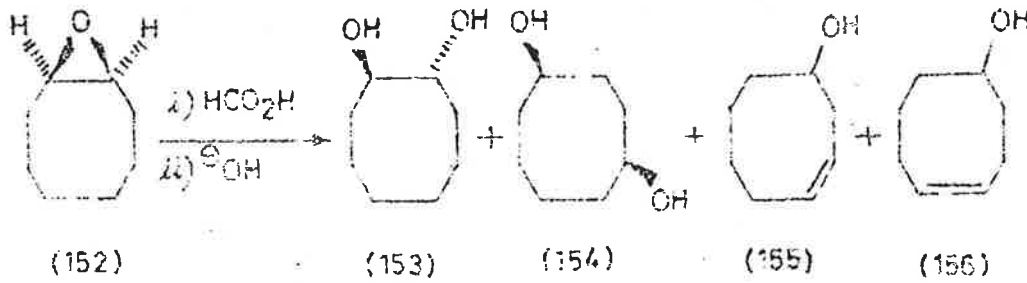


2 - تفاعل فتح حلقة الايبوكساييد :

من المفروض ان حلقة الايبوكساييد المتكونة في أكسدة الاولفينات ذات الحلقات الصغيرة والاعتيادية تعاني الفتح ترانس بوجود الحامض كما في التفاعل التالي :

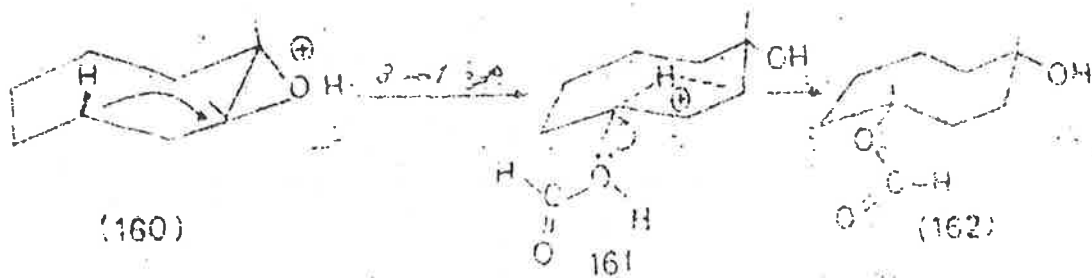
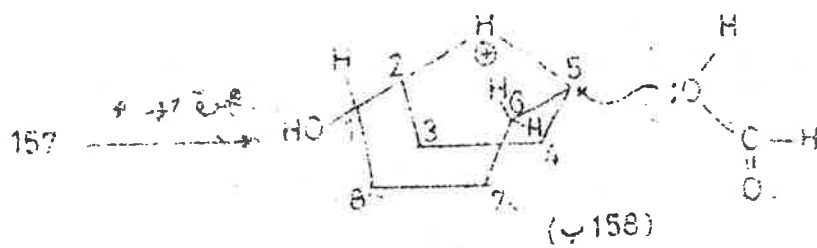
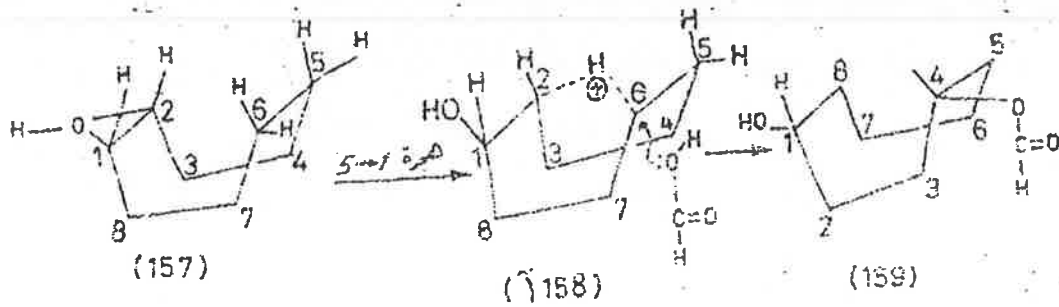


إلا أنه عند تسخين السيز - سايكلو اوكتين ايبوكسيد (152) في حامض الفورميك يعقبه تحلل الهيدروكسي استر المتكون أولاً مائياً فانه يعطي خليطاً من الدايل والهيدروكسي سايكلواكتين . فبالإضافة الى الترانس - 2.1 - سايكلو - اوكتان دايل (153) المتوقع يتكون السيز. 1 - 4 سايكلو اوكتان دايل (154) وسايكلو - اوكت - 4 - ين - 1 - ول (156) .



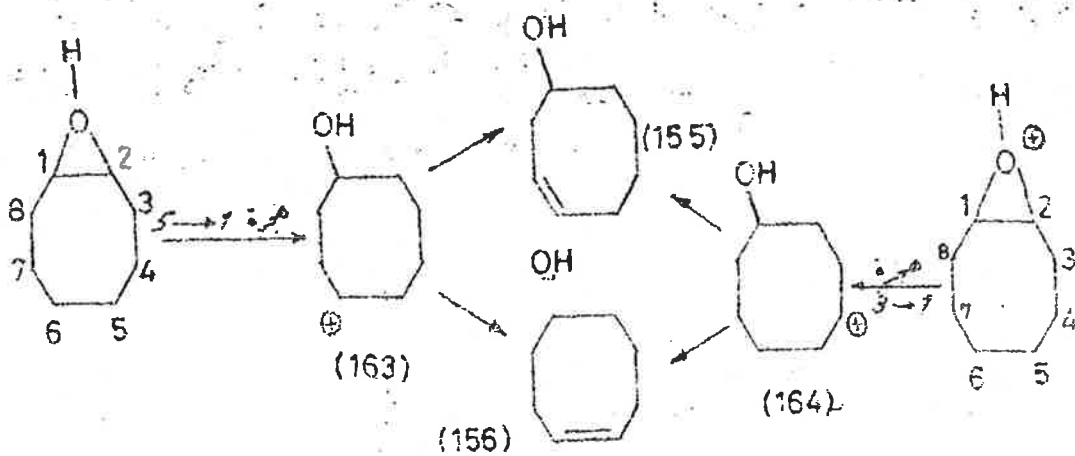
ان ظهور المركبين - 154 و 156 في نواتج التفاعل وظهور السيز - 4.1 - سايكلو اوكتان دايل (154) دون شبهه الجزئي الترانس لا شك بحاجة الى تفسير :

يوجد الشكل (152) في وضعيتين فراغيتين هما السيز - (157) والترانس (160) . وبعد مهاجمة البروتون للايبوكسيد وتكوين أيون الاوكزونيوم (157) تفتح حلقة الايبوكسيد ثم يتكون ايون كاربونيوم جغفري غير مألوف (158 أ) كما لاحظنا ذلك في المركبات الحلقية الجسرية . ان ايون الكاربونيوم المتكون بحلقة سداسية هو اكثر ثباتاً من أيون الكاربونيوم المتكون بحلقة خماسية (158 ب) . وواضح من الشكل (158 ب) ان البروتون الذي يمتد عليه الجسر الالكتروني يمنع جزئية حامض الفورميك من مهاجمة ذرة الكربون - 6 من الأعلى ولكنه يسمح لها بمهاجمتها من الأسفل . وبذلك يتكون الناتج سيز - سايكلوديكان - سيز - هيدروكسي فورمات (159) الذي يعطي نتيجة التحلل المائي - سيز سايكلو ديكان - 2.1 - سيز دايل (154) .



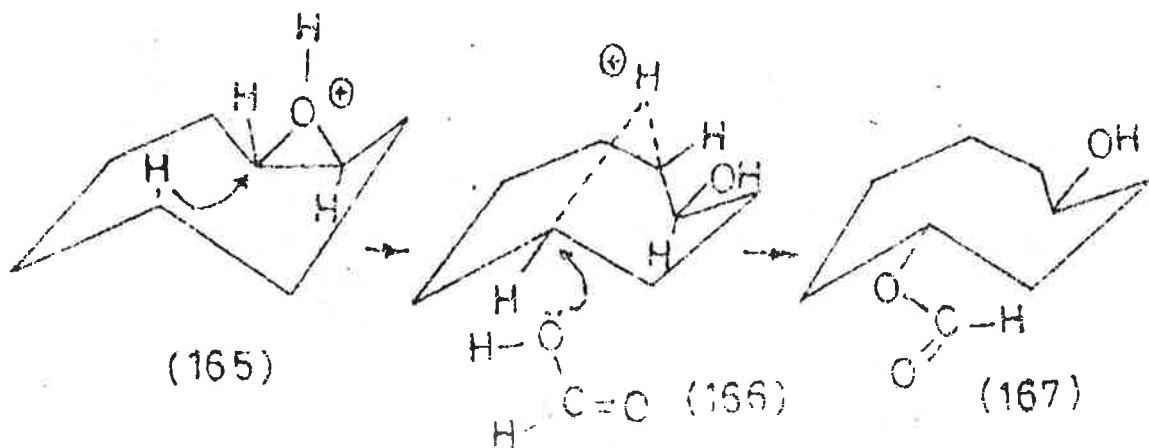
شكل 1

كما يمكن تفسير تكوين الكحولين الخلقين غير المشبعين (155) و (156) بنفس
 ميكانيكية التفاعل وذلك عن طريق حذف بروتون من أيون الكاربونيوم (163) و
 (164) كما في الشكل الاتي :

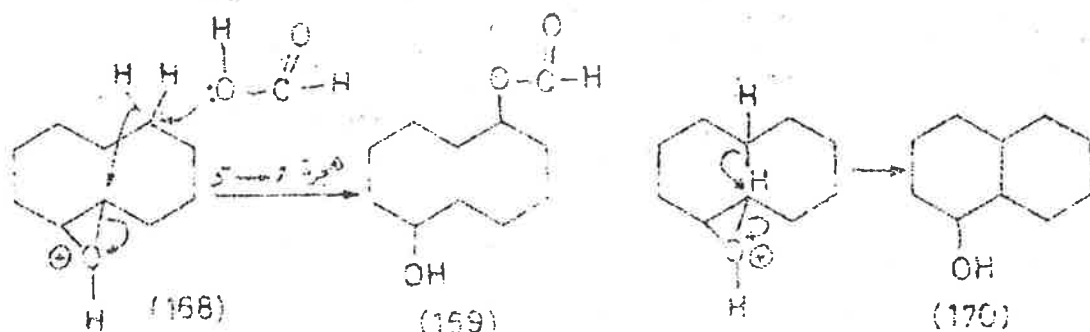


شكل ٢ -

ولقد ظهر من الدراسات الفيزيائية هذه التفاعلات الكيميائية ان 61% من (154) يتكون عن طريق الهجرة 1-5 لايون الهايدرايد و 39% من نفس المادة تتكون عن طريق الهجرة (1-3) لايون الهايدرايد . وعند تطبيق هذا التفاعل على اترانس - سايكلو - اوكتين - ابوكسايد (165) يتكون ايون الكاربونيوم غير المألوف (166) من خلال الهجرة (1-5) لايون الهايدرايد تليه مهاجمة جزيئات حامض الفورميك له من الجهة ذات التداخل الفراغي الأوطأ ليعطي ترانس - 4.1 - سايكلو - اوكتان - دايل (167) .

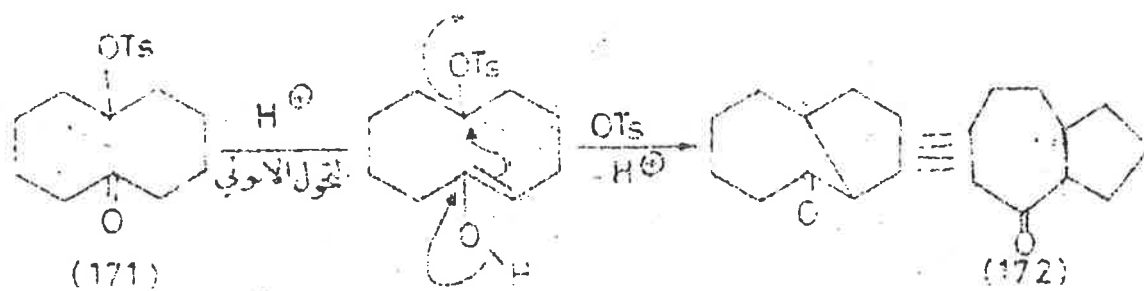


ان تفاعل التراسس - سايكلوديكين اوكسيد (168) مع حامض الفورميك يعطي 6,1 - كلايكول بعد التحلل المائي للهيدروكسي استر (169) الا ان الناتج يكون مصحوباً بتكوين 1 - ديكالول (170).

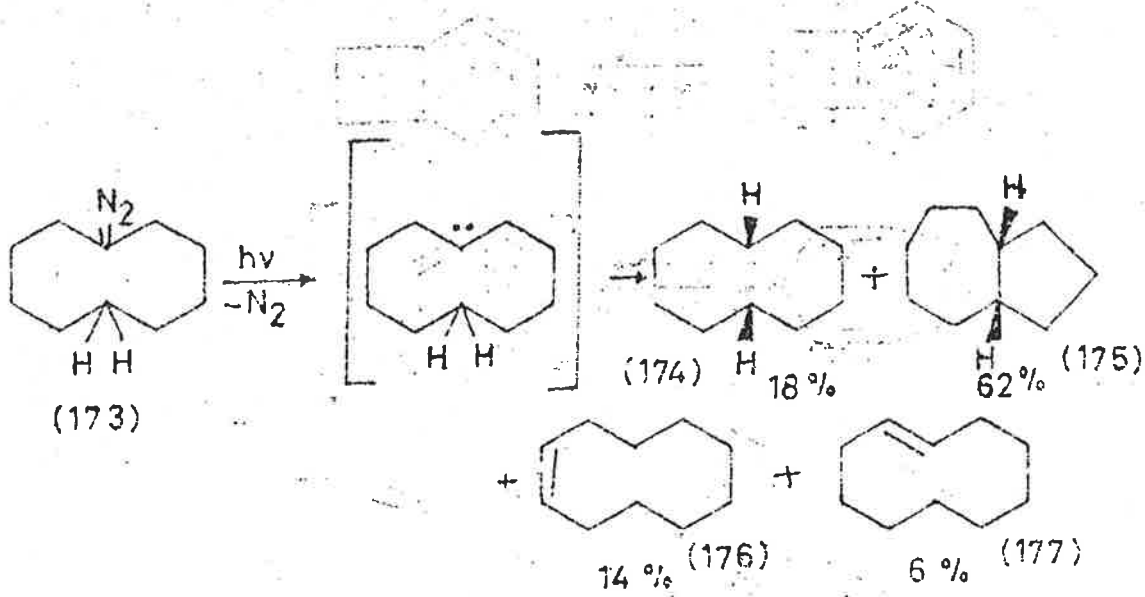


شكل ٢

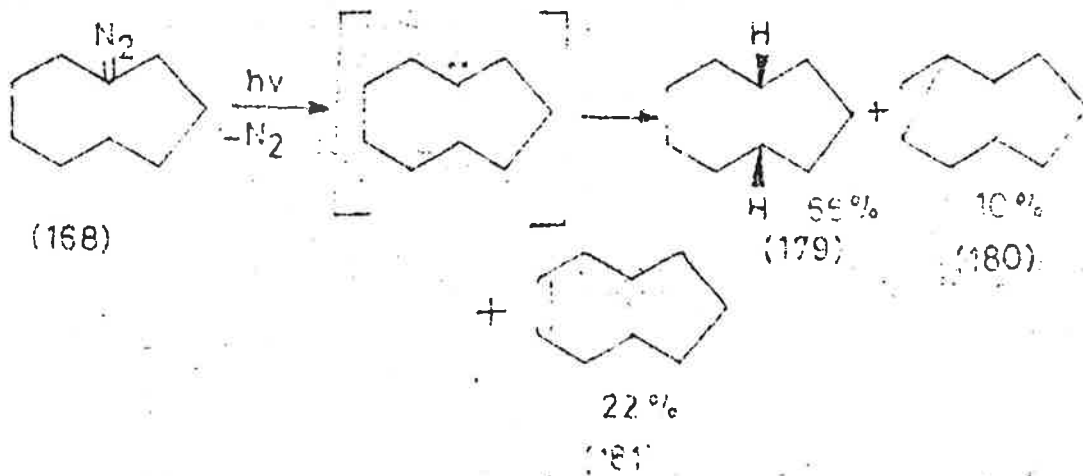
يبدو ان (169) قد تكون من المعجزة (1) - (5) لا يون الهيدرايد اما ظهور (170) فهو ناتج مياجة الكترينات الأصرة التي تربط الهيدروجين في الموقع 6 عبر الخلفة لا يون الكاربونوم الذي يتكون في الموقع 1. وهناك تفاعل آخر يؤدي الى تكوين حلقات متخمة بنتوج عالٍ وذلك عند تسخين المركب (171) في الكحول، الاثلي بوجود كمية قليلة من الحامض كعامل مساعد وذلك عن طريق تحول الكيتون الى الشكل الاينول:



كما يمكن تكوين اصرة عبر اجندات المتوسطة عن طريق تكوين الكاربين
 كنتاج وسطي بتأثير الأشعة فوق البنفسجية للديازوساينكلر الكان في مذيب يوفر
 بروتونا مثل كحول الايزور بروبيل .

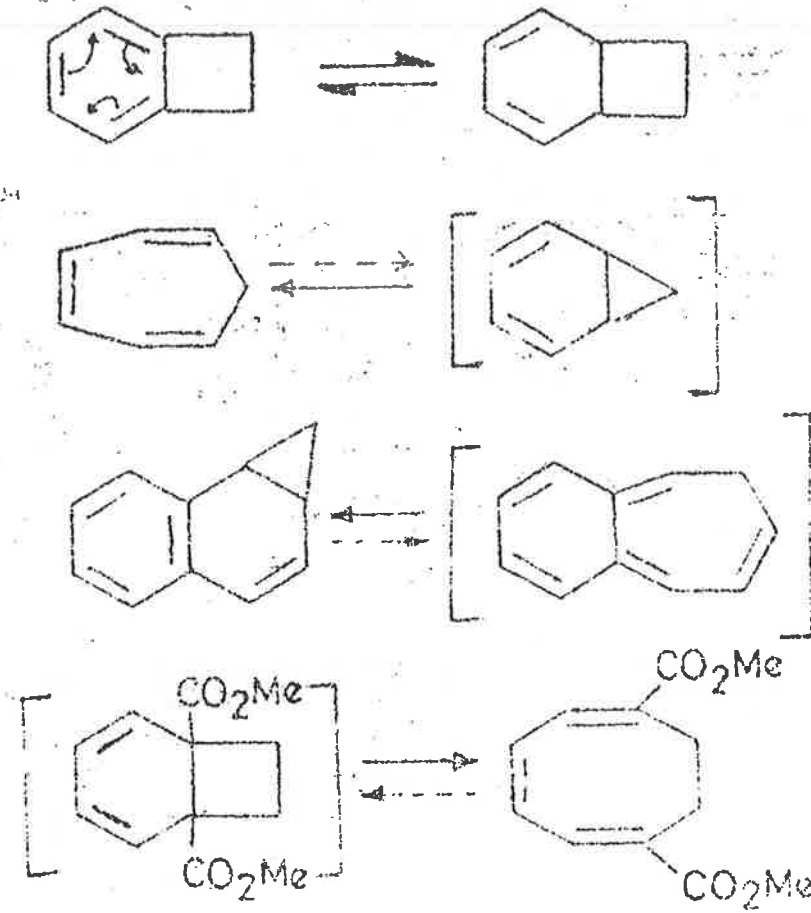


وفي مثل آخر على تجزوء مركبات الديازو :



وهناك نوع آخر من تفاعلات تكوين الحلقات تعرف بتفاعلات « ديلز - آلدو - الضمنية »

تفاعلات ديلز - آلدو

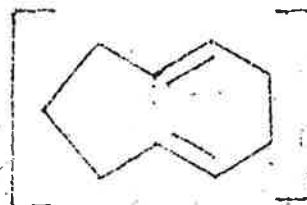
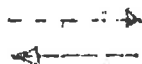
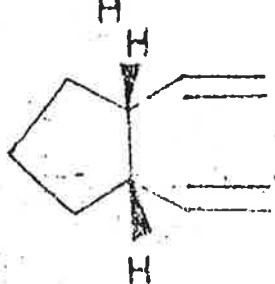
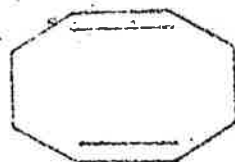
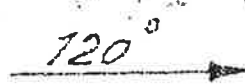
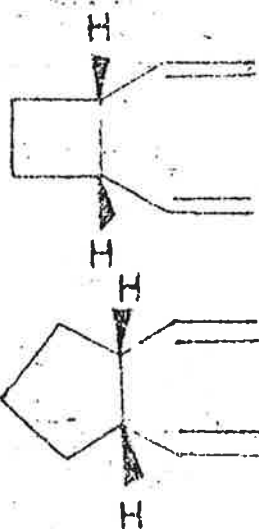
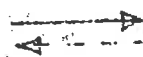
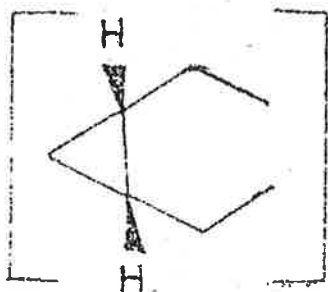
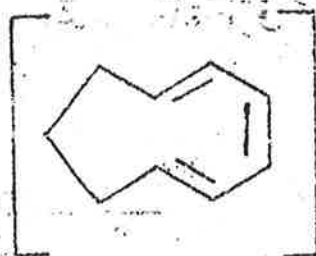
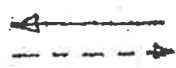
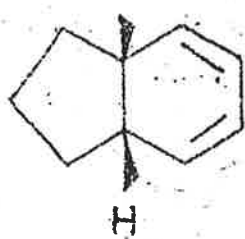


يعتمد اتجاه التفاعلات على عاملين :

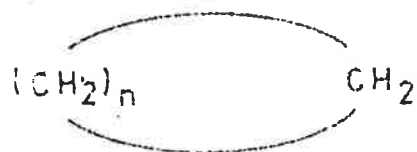
أ - طاقة التنشيط للتفاعل .

ب - الاستقرار الترموديناميكي للمركبات في يمين ويسار معادلة التفاعل العكسي (التوازن).

وهناك بعض التفاعلات التي لها علاقة بتكوين الحلقات بين ذرات الكربون عبر مسافات طويلة كما في الأمثلة التالية :

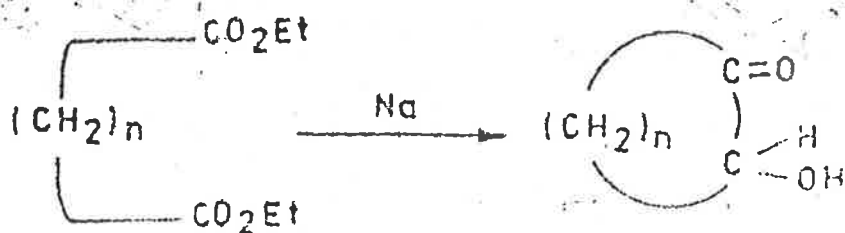


المركبات ذات الحلقات كبيرة الحجم :



$n = 10, 11, 12, \dots$

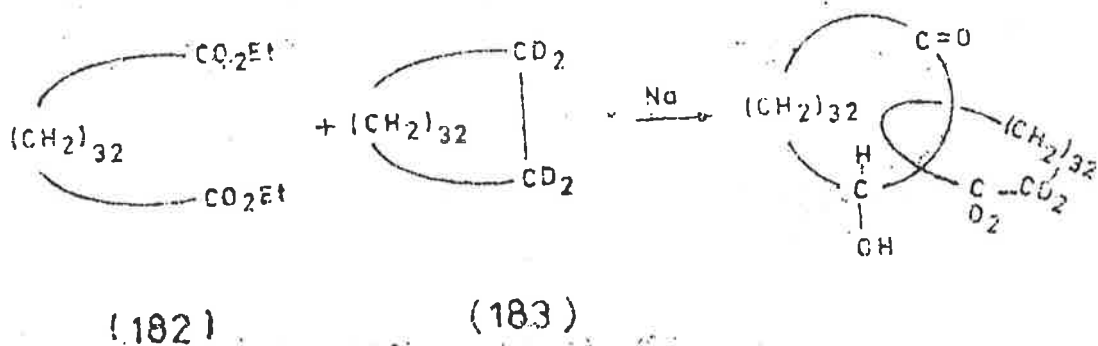
يقبل التوتّر داخل الحلقة كلما كبر حجمها وبذلك تصبح تفاعلاتها وخواصها الفيزيائية مشابهة الى خواص المركبات غير الحلقية . وتُحضّر بعدة طرق كتفاعل الاسيلوين Acyloin .



الكاتينانات : Catenanes

وهي مركبات حلقية كبيرة السعة متداخلة فيما بينها دون ان تشترك بذرة كربون كما في حلقات السلسلة الحديدية .

تُحضّر بطريقة تكاثف الاستر (182) بواسطة الصوديوم في الزايلين بوجود الهيدروكربون الحلقى (183) .



المصادر

1. E.L. Eliel (Stereochemistry of Carbon compounds) McGraw, Hill Co., New York, 1960.
2. J. March (Advanced Organic Chemistry) McGraw, Hill Co. New York, 1977.
3. Morrison and Boyd (Organic Chemistry) 3rd Ed., Allyn and Bacon Publishing Co., New York, 1973.
4. K. Mislow (Introduction to Stereochemistry) Benjamin Inc., New York, 1966.
5. J. Hine (Physical Organic Chemistry) McGraw, Hill Co., New York 1962.
6. R. Fuson (Reactions of Organic Compounds) John Wiley and Sons Inc., New York, 1962.
7. T. W. Solomons (Organic Chemistry) John Wiley and Sons, New York, 1976.
8. H. Hart and G. Karabatsos in (Advances in Alicyclic Chemistry) vol. 1, Academic press, 1966.

1917

1918

1919

1920

1921

1922

1923

1924

1925

1926

1927

1928

1929

محتويات الكتاب

الصفحة

٧	الفصل الأول :
٧	الكيمياء الفراغية أو المجسمة
٨	ترتيب الهرم الرباعي لذرة الكاربون
٩	الفعالية البصرية
١٠	المقطاب
١١	الدوران النوعي
١٢	ظاهرة الانداد البصرية
١٦	عدم التناظر
١٩	الخواص الفيزيائية للانداد البصرية
٢١	الاشكال الراسمية
٢٣	التوزيع الفراغي
٢٤	تسمية التوزيع الفراغي
٢٦	نظام التسمية R - S
٢٧	قواعد الأسبقية
٣١	الاضداد البصرية
٣٣	خواص الاضداد البصرية
٣٥	تعيين التوزيع الفراغي
٣٦	ذرة الكاربون شبه غير المناظرة
٣٧	أشباه الوضعيات الدورانية
٤٠	الفعالية البصرية المسببة عن اعاقة الدوران - نظام الباينيل
٤٣	نسمية التوزيع الفراغي لمشتقات البايفيل
٤٦	تمارين

٥١

الكيمياء الفراغية - تحضير الأشباه الفراغية وتفاعلاتها

٥١

التفاعلات التي تشتمل الأشباه الفراغية.

٥٢

خلق مركز غير متناظر

٥٢

تفاعلات الجزيئات غير المتناظرة - كسر الاواصر

٥٤

تفاعلات الجزيئات غير المتناظرة - العلاقة بين التوزيعات الفراغية

٥٦

النقاوة البصرية

٥٨

خلق مركز غير متناظر آخر

٥٩

نظرة اعمق الى تكوين الانداد والاضداد البصرية

٦١

فصل المزيج الراسمي

٦٣

تفاعلات الجزيئات غير المتناظرة - ميكانيكية الهلجنة بالكلور

٦٥

التفاعلات الانتخائية والنوعية - التوجيه الفراغي -

٦٨

الاضافة سين وانتي

٦٨

ميكانيكية اضافة الهالوجين الى الالكينات.

٧١

تمارين

٧٦

٨٣

الفصل الثالث :

٨٣

المركبات غير متجانسة الحلقات

تسميتها

٨٤

المركبات ذات الحلقة الخماسية غير المتجانسة

٨٥

البيروول ، خواصه الكيميائية

٨٦

تفاعلات الاضافة

٨٨

تفاعلات التعويض

٩٠

تحضير البيروول

٩٥

تمارين

٩٧

٩٩	الفصل الرابع :
٩٩	الفيوران
١٠٠	خواصه الكيماوية
١٠٧	مشتقات الفيوران
١٢٠	تمارين
١٢٣	الفصل الخامس :
١٢٣	الثيوفين
١٢٣	الخواص الكيماوية
١٢٤	تفاعلات الاضافة
١٢٥	تفاعلات التعويض
١٢٨	طرق التحضير
١٣٠	مشتقات الثيوفين
١٣٨	تمارين
١٣٩	الفصل السادس :
١٣٩	المركبات ذات الحلقة السداسية غير المتجانسة
١٤٠	البيريدين - خواصه الفيزيائية وصيغته التركيبية
١٤٣ و ١٤٤	الخواص الكيماوية ، تفاعلات الاضافة
١٤٧	تفاعلات التعويض
١٤٩	مشتقات البيريدين
١٦٦	تمارين
١٦٧	الفصل السابع :
١٦٧	الكوينولين ، خواصه وتركيبه
١٦٧	خواصه الكيماوية ، تفاعلات الاضافة
١٧٤	تفاعلات التعويض
١٧٦	مشتقات الكوينولين
١٨٠	طرق تحضير الكوينولين

الصفحة

١٨٧

١٨٧

١٨٧

١٩٠

١٩٢

١٩٢

١٩٦

١٩٧

١٩٧

١٩٨

١٩٩

٢٠٣

٢٠٣

٢١٠

٢١٣

٢١٥

٢١٦

٢١٧

٢٢١

٢٢١

٢٢٢

٢٢٣

٢٢٤

٢٢٥

٢٢٦

الفصل الثامن :

الايذوكوينولين ، خواصه وتركيبه

خواصه الكيميائية

تفاعلات الاضافة وانفتاح الحلقة

تفاعلات التعويض

مشتقات الايذوكوينولين

تمارين

الفصل التاسع :

مركبات الدايازين

البيرازين

تفاعلاته

البيريميدين ، خواصه الفيزيائية وتركيبه

خواصه الكيميائية

طرق تحضيره

بعض النواتج الطبيعية المهمة

البيرازين

تحضير البيرازين

تمارين

الفصل العاشر :

مركبات البايرون

2 - بايرون

تحضيره

4 - بايرون ومشتقاته

تحضيره

تمارين

الفصل الحادي عشر :

٢٢٩	المركبات الليفاتية الحلقية المتجانسة
٢٢٩	الالكانات الحلقية - التسمية
٢٢٩	الالكينات والالكينات الحلقية
٢٣١	بمجاميع السايكوالكيل
٢٣٢	المركبات مندوجة الحلقات أو الجسرية
٢٣٣	المركبات الحلقية المتعاقدة
٢٣٦	الكاتانينات
٢٣٨	الخواص الفيزيائية والمصادر الصناعية

٢٣٨ و ٢٣٩

٢٤٠

تصنيف الحلقات

٢٤٣

تمارين

٢٤٥

الفصل الثاني عشر :

٢٤٥

المركبات ذات الحلقات الصغيرة - السيكلوبروبان

٢٤٥

خواصه الفيزيائية

٢٤٦

تركيبه الإلكتروني

٢٥٠

تحضير السيكلوبروبان ومشتقاته

٢٥٢

إضافة الكاربين

٢٥٣

تفاعل سيمنز - سميت

٢٥٤

تفاعل فورترز

٢٦١

تمارين

٢٦٣

الفصل الثالث عشر :

٢٦٣

المركبات ذات الحلقات الصغيرة - السايكلوبروبان

٢٦٣

التفاعلات والكيمياء المجسمة

٢٦٣

التفاعلات

٢٦٦

ميكانيكيات فتح حلقة السيكلوبروبان

الصفحة

٢٧١

ميكانيكية اضافة البروم الى السيكلوبروبان

٢٧٣

الكيمياء الفراغية للسيكلوبروبان

٢٧٧

تمارين

٢٧٩

الفصل الرابع عشر :

٢٧٩

المركبات ذات الحلقات الصغيرة - السيكلوبيوتان

٢٧٩

مصادر التوتر في حلقة السيكلوبيوتان

٢٨٠

تحضير السيكلوبيوتان

٢٨٦

ميكانيكيات الاضافة (2 + 2) الحلقية

٢٩١

تفاعلات فتح حلقة السيكلوبيوتان

٢٩٢

الكيمياء الفراغية مشتقات السيكلوبيوتان

٢٩٤

تفاعلات مشتقات السيكلوبيوتان

٢٩٧

تمارين

٢٩٩

الفصل الخامس عشر :

٢٩٩

السايكلوبنتان

٣٠٠

تحضيره

٣٠٣

السايكلو هكسان ، تحضيره وتركيبه ووضعيته

٣٠٩

السايكلو هكسان احادي التعويض

٣١١

التشابه الهندسي في السايكلوبنتان

٣١٢

السايكلو هكسان ثنائي التعويض

٣١٦

تمارين

٣١٩

الفصل السادس عشر :

٣١٩

الهيدروكاربونات متعددة الحلقات

٣١٩

الهيدروكاربونات متعاقدة الحلقات

٣٢٠

الهيدروكاربونات مندوجة الحلقات

٣٢٠

الهيدروكاربونات الجسرية

الصفحة	
٣٢١	تصنيف المركبات المتعاقدة الحلقات
٣٢٢	تسمية المركبات العتدية
٣٢٣	التركيب الجسم
٣٢٤	طرق تحضير المركبات متعاقدة الحلقات
٣٢٧	الفصل السابع عشر :
٣٢٧	المركبات ملتصحة الحلقات - تسميتها
٣٢٩	المركبات الجسرية
٣٢٩	التحليل الوضعي للأنظمة ذات الحلقات المندمجة
٣٢٩	الكيمياء الفراغية
٣٣١	الديكالين :
٣٣١	قرانس ديكالين :
٣٣٤	سيز - ديكالين
٣٣٩	الفصل الثامن عشر :
٣٣٩	المركبات ذات الحلقات الجسرية
٣٣٩	التركيب الجسم للنوربورنان ومشتقاته
٣٤١	طرق تحضير المركبات الحلقية الجسرية
٣٤٣	تفاعلات الهيدروكربونات جسرية الحلقات
٣٤٣	تفاعلات ذرات الكاربون عند رأس الجسر
٣٤٨	تفاعلات ذرات الكاربون في رأس الجسر
٣٥٧	الفصل التاسع عشر :
٣٥٧	المركبات التفصية
٣٥٧	ادمتان
٣٥٨	تفاعلات الادمتان
٣٥٩	التويستان
٣٦١	الكيوبان

الصفحة

٣٦١	المركبات ذات الحلقات المتوسطة والكبيرة	البيزمان
٣٦٢		المركبات ذات الحلقات المتوسطة والكبيرة
٣٦٤		المثمن
٣٦٧		المتبع
٣٧٠		المعشر
٣٧٢		السيكلوديبكين
٣٧٢	التفاعلات الكيميائية للمركبات متوسطة الحجم	
٣٧٥		تفاعلات
٣٧٨		التفاعلات عبر الحلقة
٣٧٩		تفاعلات حذف بتركيب اصرة مزدوجة
٣٨٠		تفاعلات الحذف عبر الحلقة
٣٨٢		تفاعل فتح حلقة الايبوكسيد
٣٨٦		تفاعلات غلق الحلقة
٣٨٩		المركبات ذات الحلقات كبيرة الحجم
٣٩٠		الكاتاليزات
٣٩١		المصادر