

جامعة ديالى

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

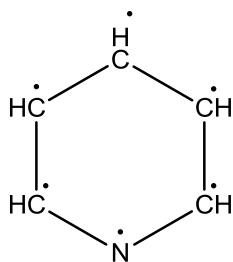
الكيمياء العضوية (المرحلة الثالثة)

Hetrocyclic Compounds

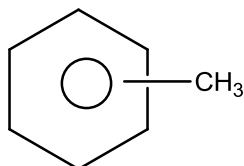
مدرس المادة

طارق الحمداني

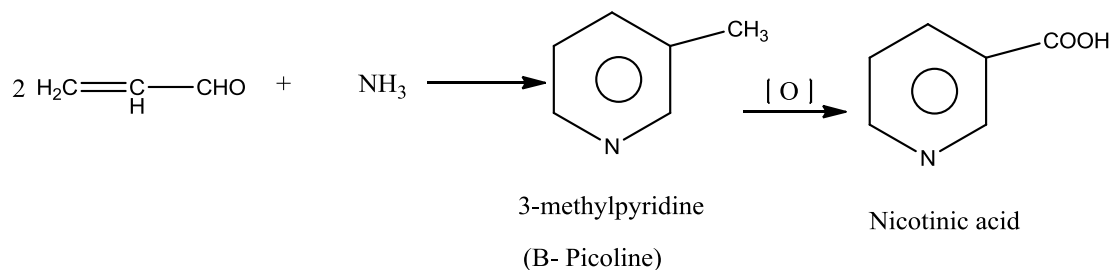
في البيريدين ذرة النتروجين تستعمل أوربيتالات sp^2 وتشارك بالإلكترون واحد مثل ذرات الكربون الخمسة لتتكون غيمة الكترونات π اللاموضية فوق وتحت مستوى الحلقة



يوجد البيريدين في القير coal tar ومن مركبات البيريدين المعروفة هو picolines والذي يحضر من تفاعل الأكرولين مع الأمونيا



picolines
(2-, 3-, or 4-)



الفعالية والتفاعلات الألكتروفيلية :-

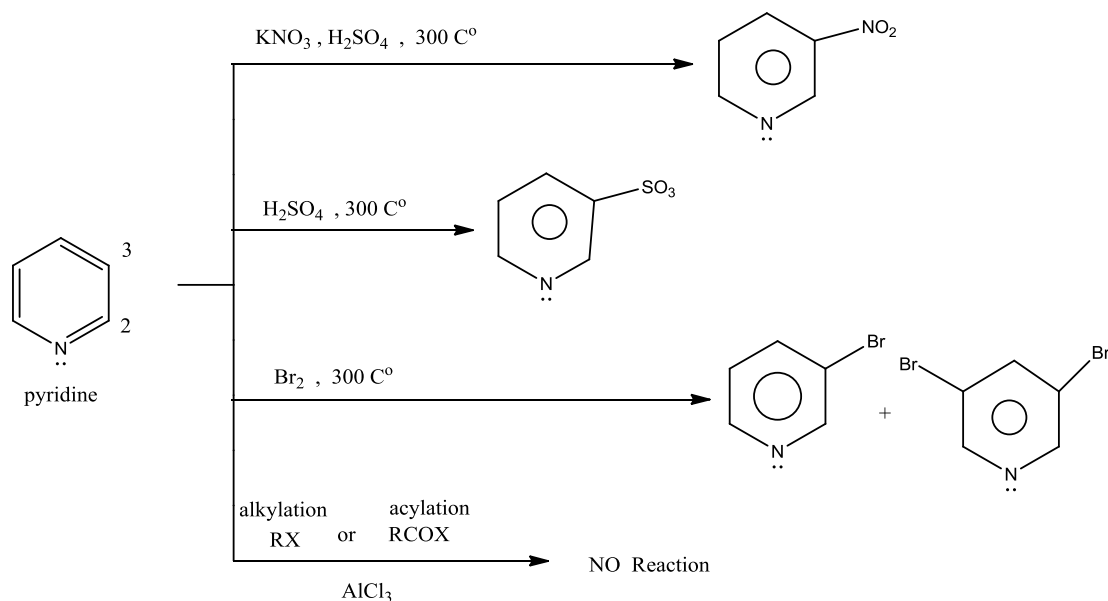
ذرة النتروجين تعمل عمل مجموعة ساحبة قوية للألكترونات تماثل مجموعة النايثرو ($-\text{NO}_2$) المعوضة على حلقة البنزين فتقلل الكثافة الألكترونية للحلقة مما يجعلها أقل فعالية من البنزين

تفاعلات البيريدين: - Reaction of pyridine

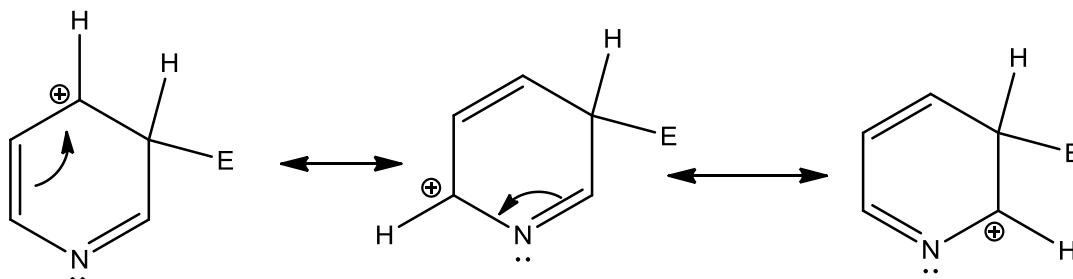
تعاني حلقة البيريدين تفاعلات الاستبدال الألكتروفيلي وكذلك تفاعلات الاستبدال النيوكلوفيلي وهو يسلك كقاعدة أو نيوكلوفيل حيث تتفاعل ذرة النتروجين مباشرة عن طريق الزوج الألكتروني الحر في بعض التفاعلات

Electrophilic substitution in pyridine

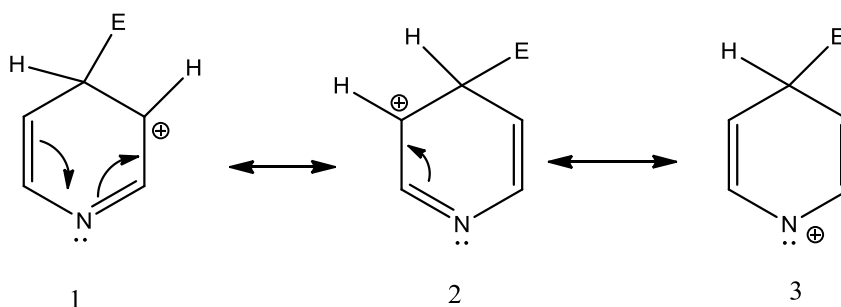
يتم إجراء تفاعلات التعويض الباعثة عن الألكترونات للبيريدين تحت ظروف قاسية فقط وهو يعاني تفاعلات النترة ، السلفنة ، الهلجنة تحت شروط قاسية ولا يعاني تفاعل فريدل كرافتس يحصل تفاعل التعويض الألكتروفيلي عند الموقع 3- (أو β -)



يحدث التعويض الباعث عن الألكترونات إستبدال الكتروفيلي للبيريدين واملاح البيريدينيوم في الموقع 3- لأن الحالة الانتقالية لها طاقة تنشيط أقل وأستقرار أكبر



اما الموقع 2- او 4- فوجود الشحنة الموجبة الجزئية على ذرة النتروجين ذات السالبة الكهربائية وذات الشحنة الموجبة في الغالب يعمل على زيادة طاقة الحالة الانتقالية

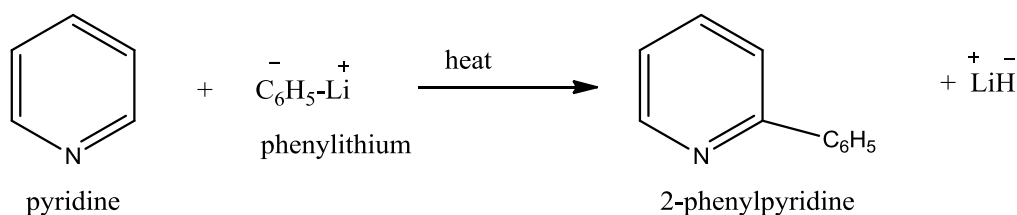


الشكل رقم (3) كاربأنيون غير مستقر لأن النتروجين ذات السالبية العالية حوله ستة الكترونات فقط ولا يهب الى هجين الرزونات فتزداد طاقة التنشيط ويمكن من خلال ذلك نستنتج مايلى

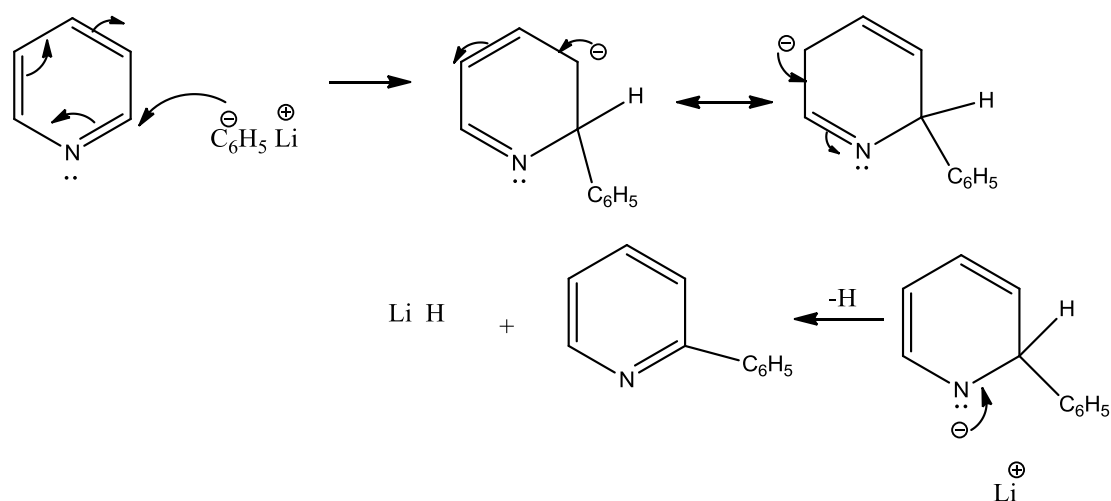
1- التعويض الألكتروفيلى عند الموقع 4- او 2- بطى

2- التعويض الألكتروفيلى عند الموقع 3- سريع اسرع من الموقع 4- او 2-

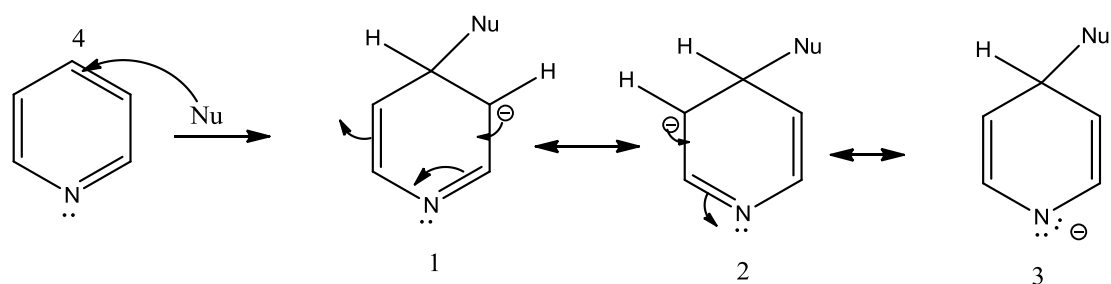
كذلك يتفاعل البيريدين تفاعل ألكلة alkylation أو أريلة arylation بواسطة مركبات الليثيوم العضوية والموقع 2- هو المفضل للهجوم



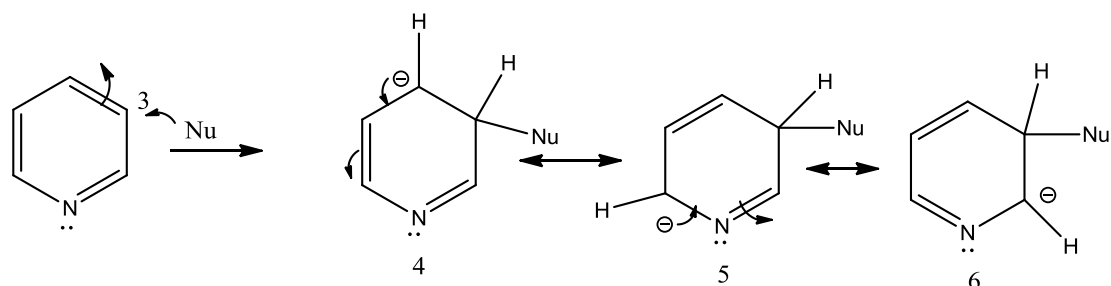
Mech:



في تفاعلات التعويض النيوكلوφιلى الوسطي المتكون هو الكاربأنيون carbanion وعند الهجوم النيوكلوφιلى على الموقع 4- يتكون كاربأنيون له هجين روزنانسى

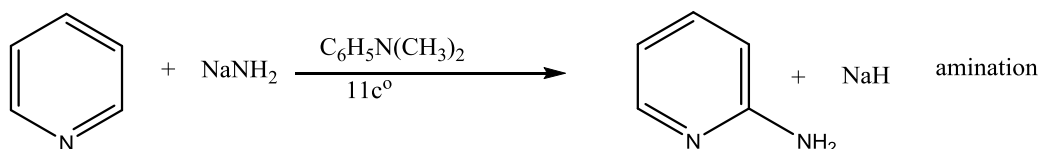
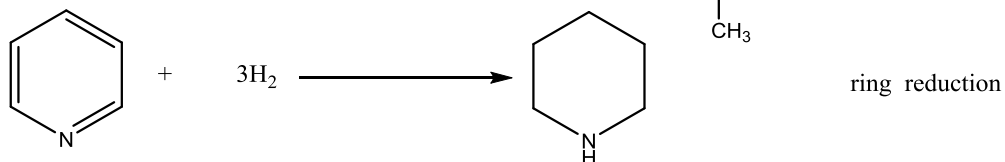
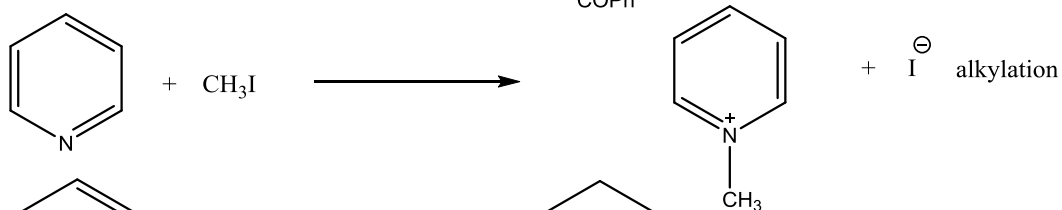
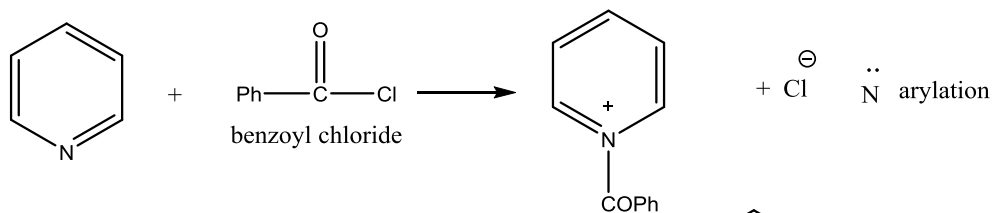
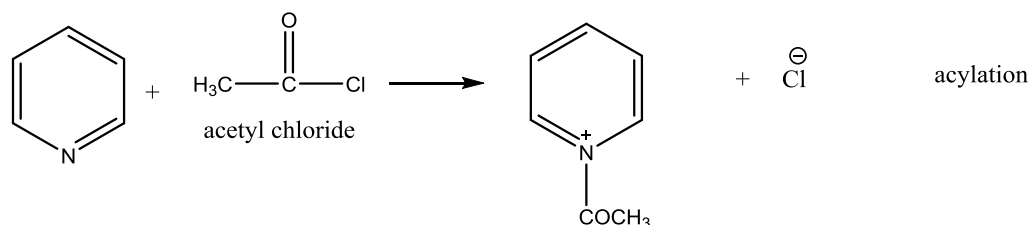
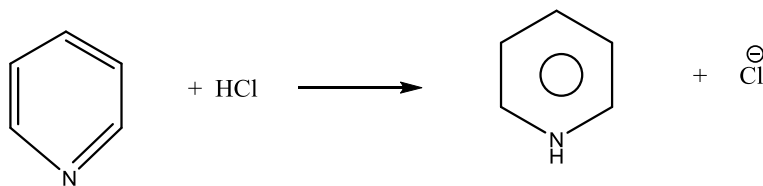


وعند الهجوم النيوكلوفيلي على الموقع 3- يتكون كاربأنيون له هجين رروزنانسي

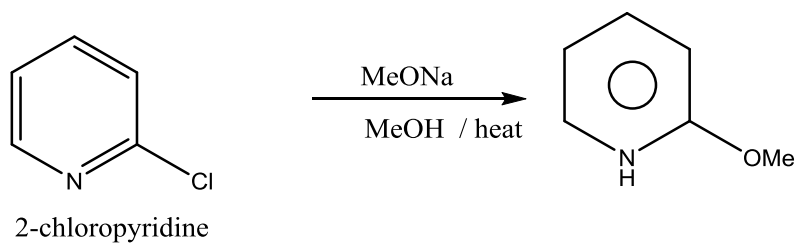


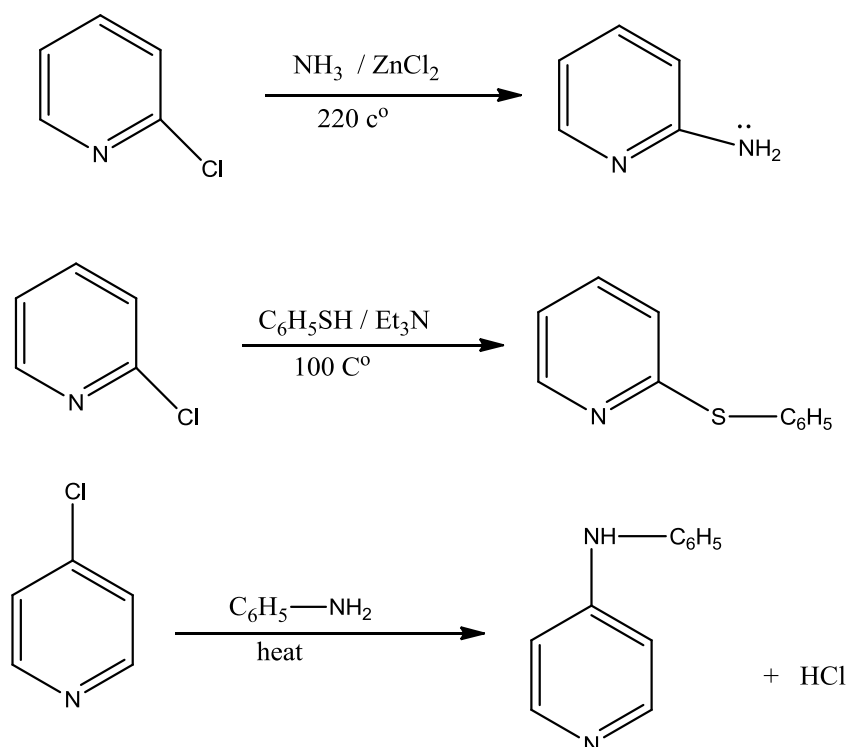
وكذلك ان الهجوم النيوكلوفيلي عند الموقع 2- يشبه الهجوم النيوكلوفيلي عند الموقع 4- ويعد البيريدين أكثر فعالية تجاه تفاعلات التعويض النيوكلوفيلي من البنزين وأن الهجائن الروزنانسية 1←6 مستقرة جدا والسبب ذرة النتروجين الساحبة للألكترونات لهذا السبب فأن تفاعلات التعويض النيوكلوفيلي يحصل بشكل اسرع على حلقة البيريدين مقارنة بحلقة البنزين ويحصل بشكل اسرع عند الموقع 2- , 4- مقارنة بالموقع 3-

س :- تتبأ بالناتج الرئيسي للتفاعلات التالية ؟



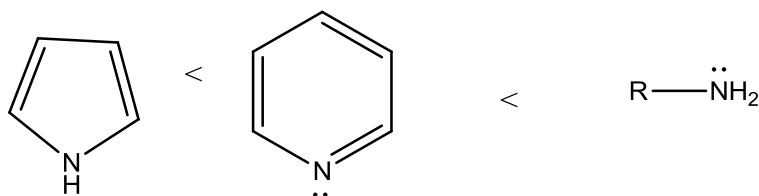
امثلة على التعويض النيوكوفيلي



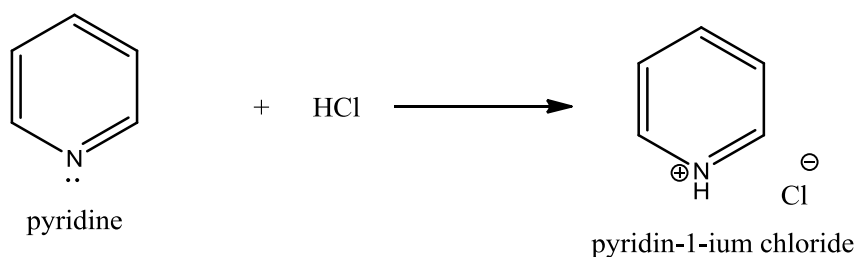


قاعدية البيريدين :- Basicity of pyridine

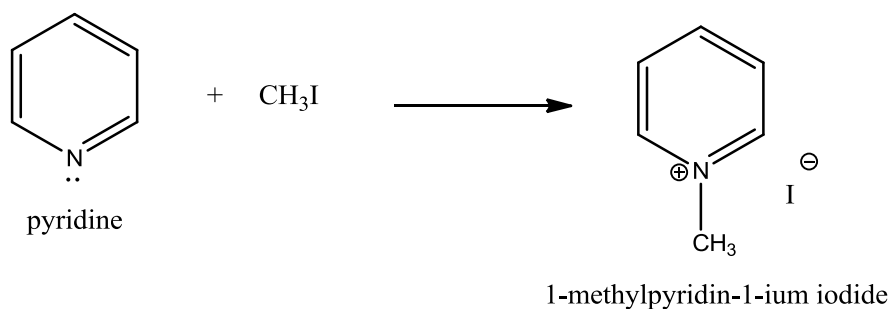
يعد البيريدين قاعدة $k_b = 2.3 \times 10^{-9}$ أقوى من البيروك $k_b = 2.5 \times 10^{-4}$ لكنه أضعف من الأمينات الأليفاتية $k_b = 10^{-4}$



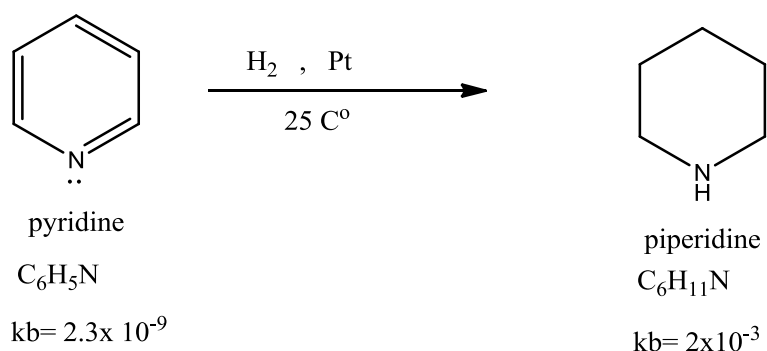
يمتلك البيريدين زوج الكتروني حر في الأوربيتال sp^2 له قدرة التفاعل مع الحوامض لتكوين أملاح البيريدينيوم أما البيروك فلا يملك زوج الكتروني حر بسبب اللاموضعية



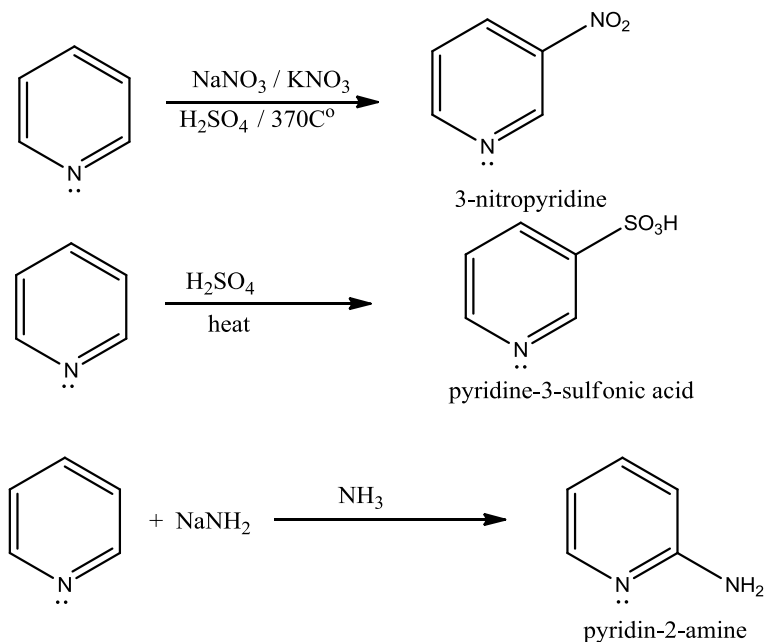
يسلك البيريدين كنيوكلو فيل (مثل الأمينات) حيث يتفاعل مع هاليدات الألكيل لتكوين أملاح الأمونيوم الرباعية



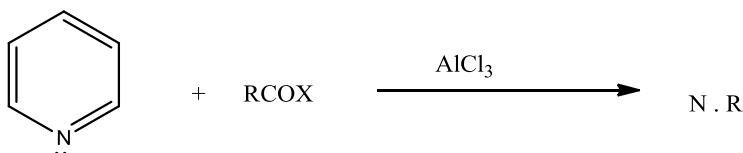
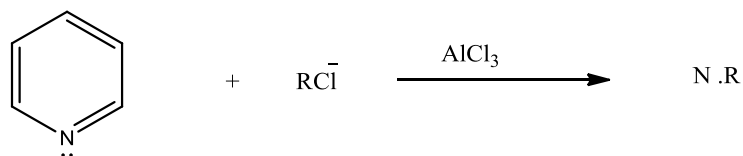
أختزال البيريدين :- Reaction of pyridine يتم إختزاله بغاز الهيدروجين وعامل مساعد لتكوين مركب حلقي اليافتي غير متجانس يدعى Pipyridine



س :- تنبأ بالتفاعلات التالية ؟

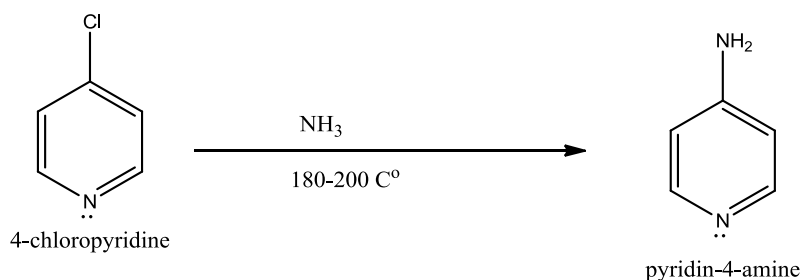
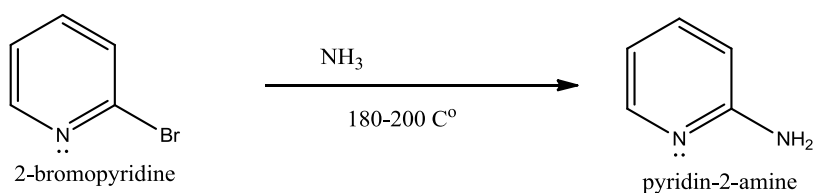


في تفاعلات التعويض الألكتروفي ، الوسطي المتكون هو الكارب كتيون Carbocation

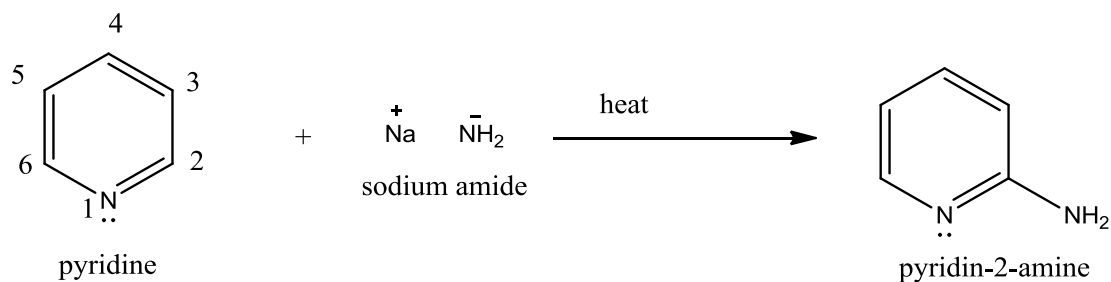


تفاعلات التعويض النيوكلوفيلي للبيريدين (Nucleophilic Substitution in pyridine)

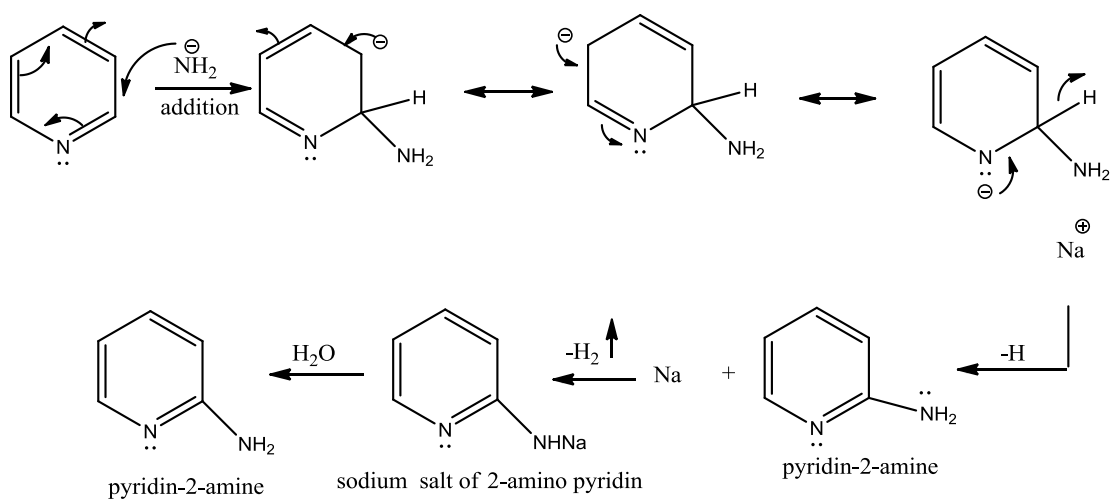
يحدث التعويض النيوكلوفيلي في الموقع 2- والموقع 4- لحلقة البيريدين كما موضح في الأمثلة



فعالية البيريدين تجاه التعويض النيوكلوفيلي كبيرة بحيث يمكن أستبدال أيون الهيدريد القاعدي القوي H^- بنيوكلوفيل آخر مثل تفاعل شيشيبابين Chichibabbin reaction الذي يتضمن تفاعل حلقة البيريدين مع أميد الصوديوم

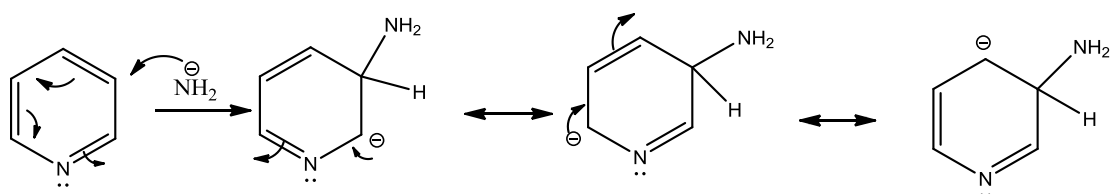


ميكانيزمة الأضافة – الحذف



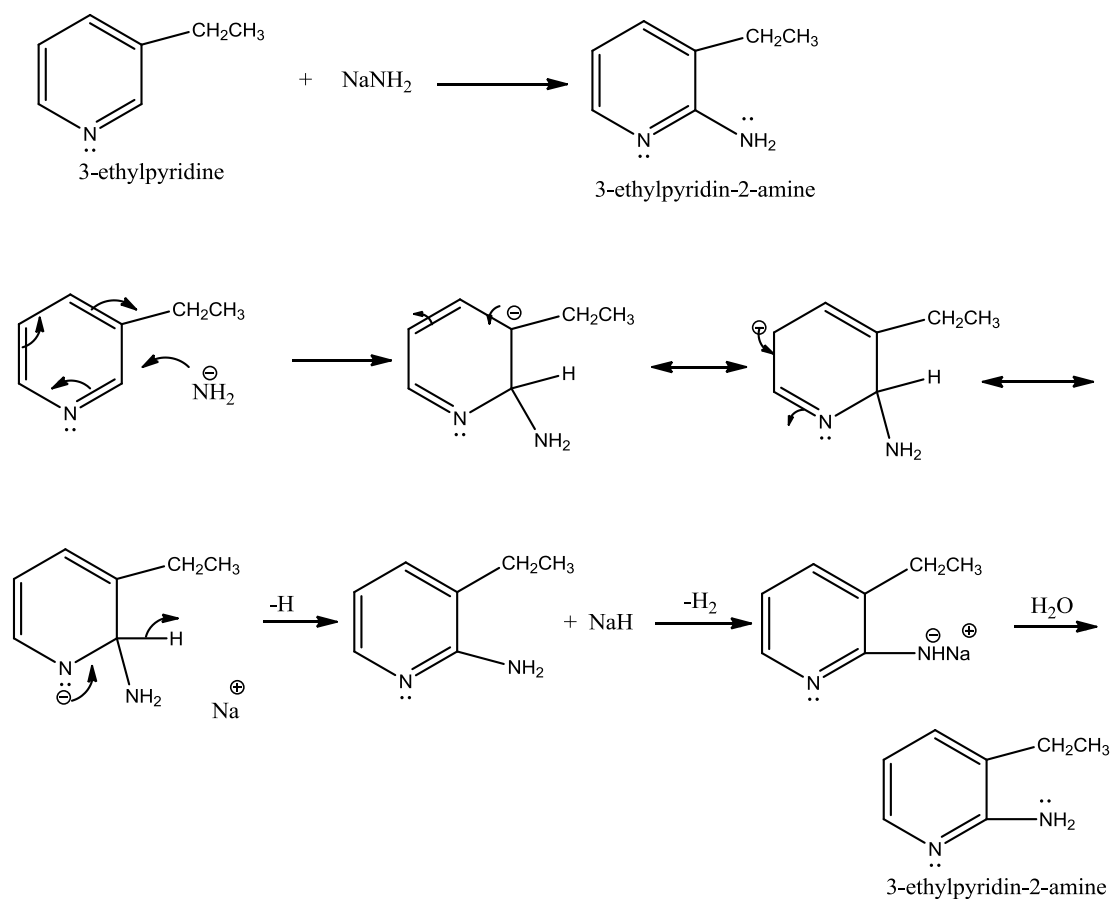
في هذا التفاعل حصل إدخال الأمين amination لحلقة البيريدين في الموقع 2- للحصول على مشتقات البيريدين .

اما التعويض في الموقع 3- غير مفضل

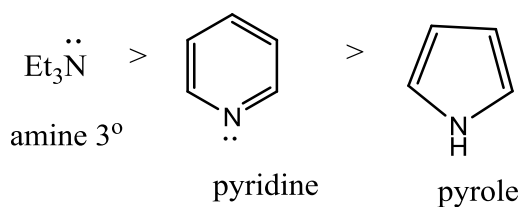


1

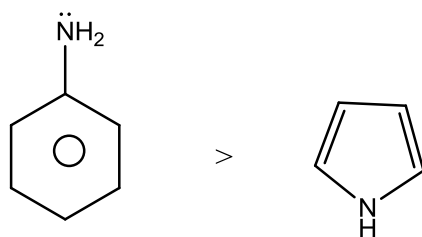
1س :- أكمل التفاعل الآتي مبينا الميكانيكية ؟



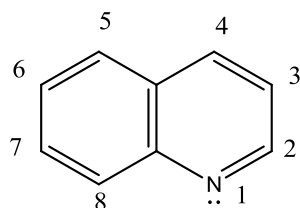
رتب المركبات الآتية حسب ازدياد القاعدية



أيهما أكثر قاعدية aniline أم pyrrole

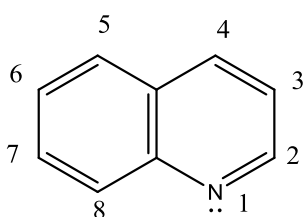


Fused Rings



الكوينولين Quinoline :-

الكوينولين C_9H_7N هو حلقة بنزين وحلقة بيريدين ملتحمتين وموجود في مخلفات الفحم (القيير Coal tar) ويمكن تحضيره مختبريا وهو أروماتي 10πe مستوي قاعدي الصفات

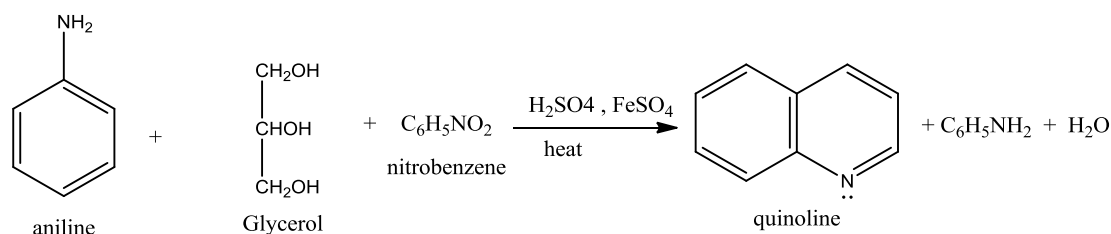


quinoline

$$k_b = 3 \times 10^{-10}$$

التخليق العضوي للكوينولين (سكراوب) Skraup Synthesis

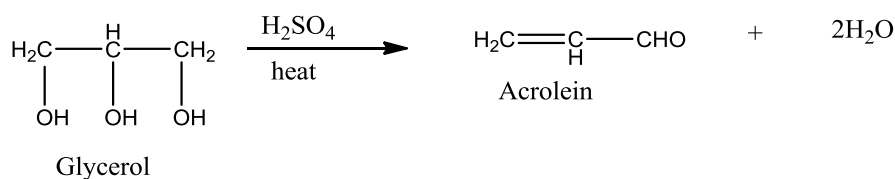
يتفاعل الأنيلين مع الكليسول بوجود حامض الكبريتيك المركز والنتروبنزين وكبريتات الحديد الثنائي لتكوين الكوينولين



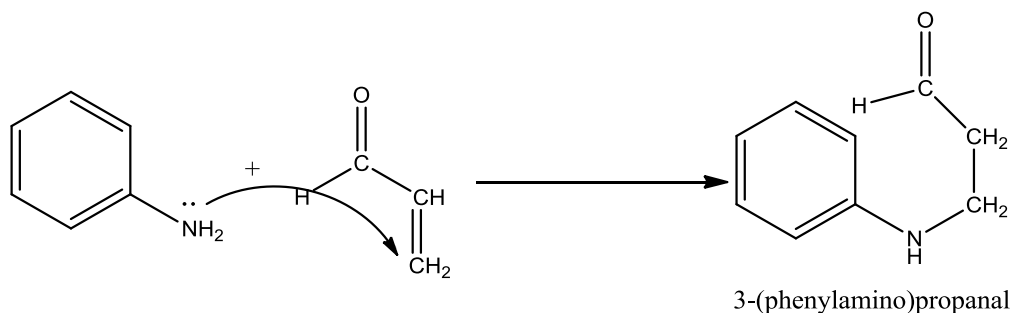
فائدة الكليسول لتحرير الأكرولين Acrolein وتقليل بلمرته وفائدة حامض الكبريتيك المركز عامل تكثيف لسحب الماء من التفاعل وفائدة النتروبنزين عامل مؤكسد اما فائدة كبريتات الحديدوز للسيطرة على التفاعل الأولي الشديد

الميكانيكية :-

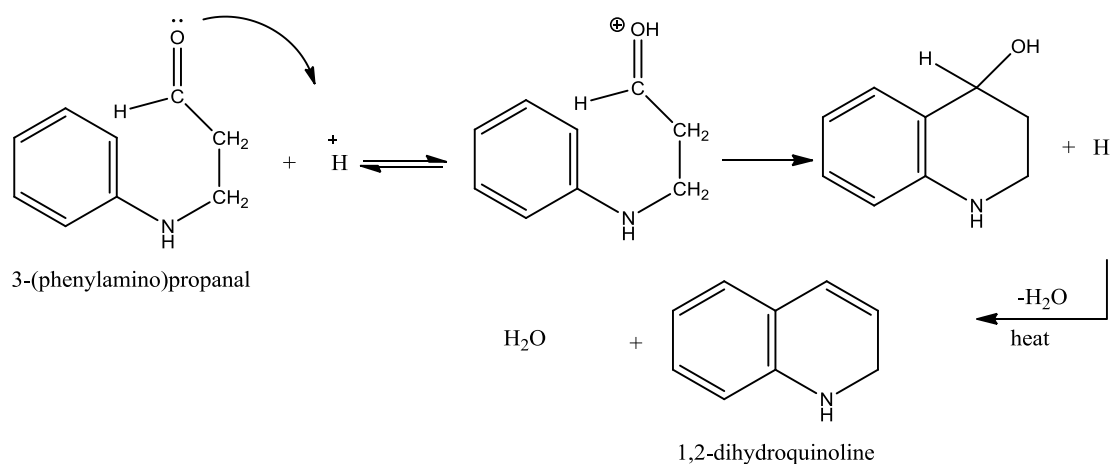
1- سحب الماء من الكليسول وتكوين الأكرولين بواسطة حامض الكبريتيك الساخن



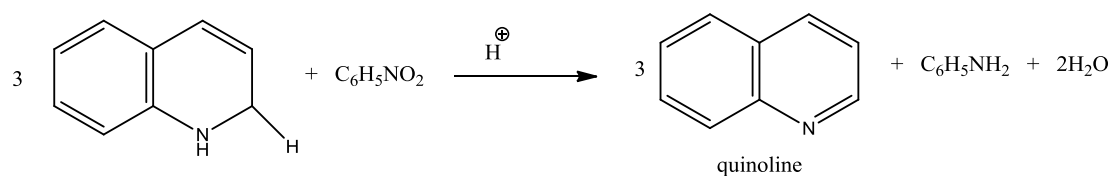
2- الأضافة النيوكلوفيلية للأنيلين الى الأكرولين لتكوين المركب 3-
(Phenylamino)propanal

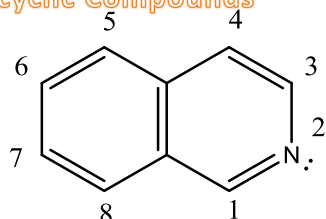


3- الهجوم الألكتروفيلى على الحلقة الأروماتية بواسطة كاربون الكاربونيل الساحبة للألكترونات للألديهيد المبرتن (خطوة غلق الحلقة)



4- الاكسدة بواسطة النتروبنزين لتكوين حلقة ذات صفات أروماتية



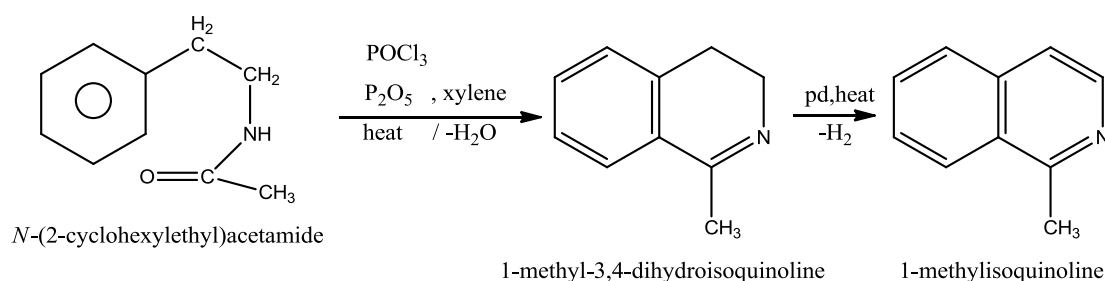


آيزو كوينولين Isoquinoline :-

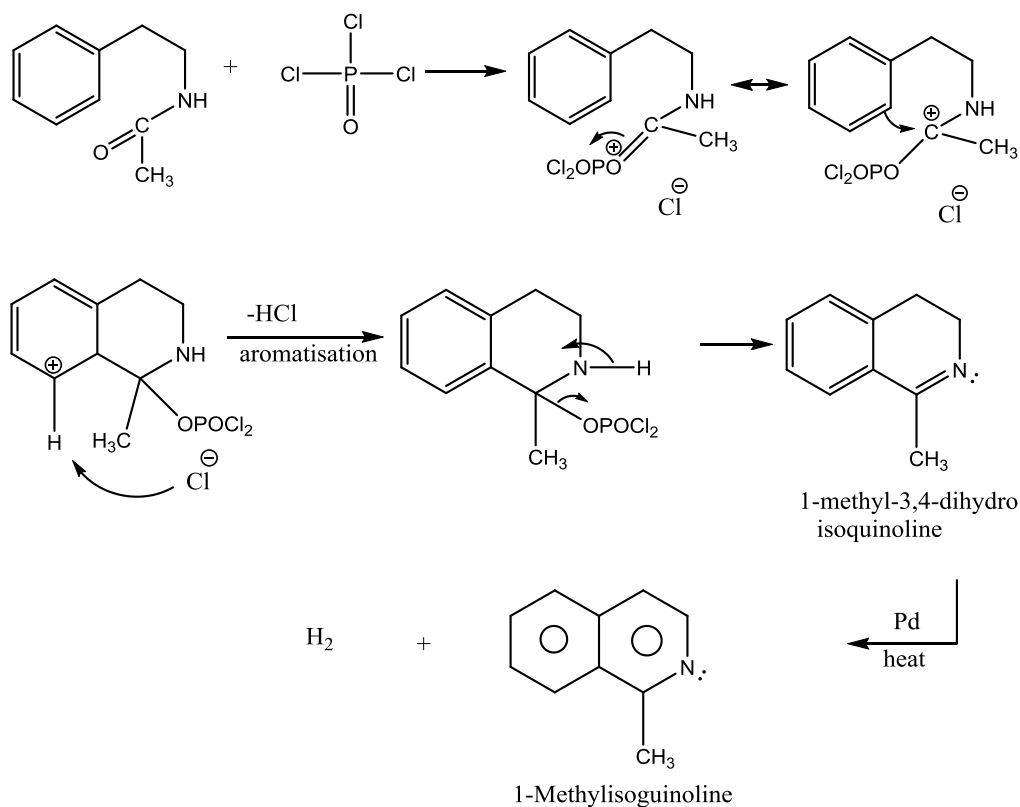
يتكون من التحام حلقة بنزين مع حلقة بيريدين ، وهو يشبه الكوينولين وله صفات البيريدين والنفثالين ويتم الحصول عليه من قطران الفحم (Coal tar) $k_b = 1.1 \times 10^{-9}$

طريقة بتشلر – نابير السكي Bishler- Napieral Synthesis :-

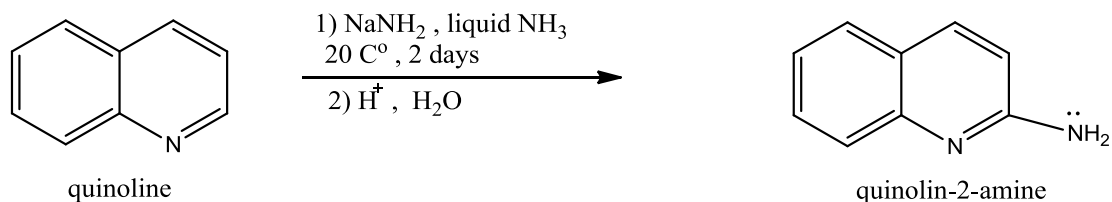
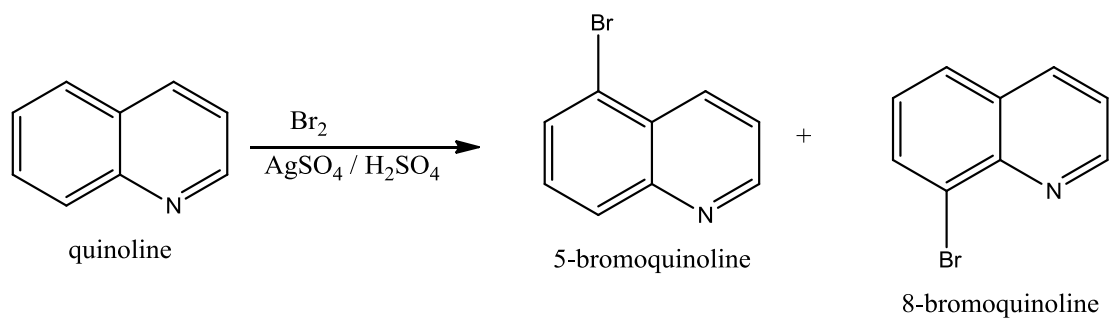
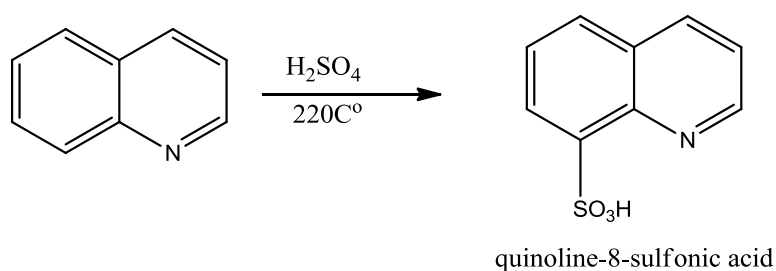
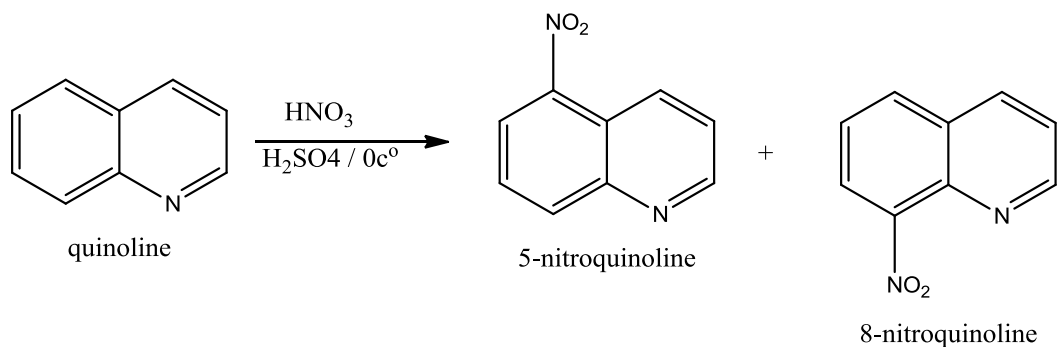
تتفاعل مشتقات β - فنيلاثيل امين مع الحوامض مثل $(POCl_3)$ بتفاعل تكوين حلقة لتكوين داي هيدرو آيزو كوينولين dihydroisoquinoline والذي بدوره يعاني تسخين بوجود عامل مساعد مثل (pd) لتكوين مركب أروماتي isoquinoline derivatives

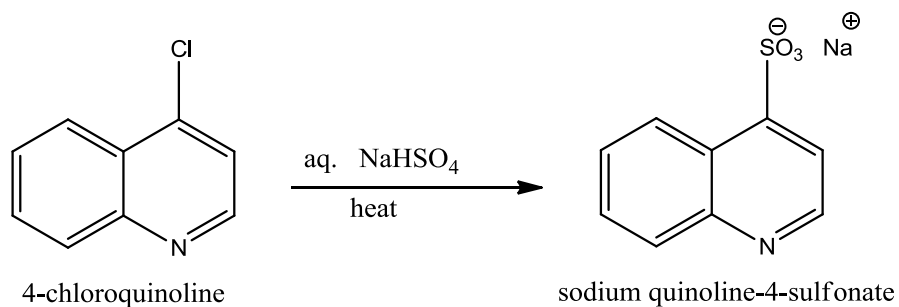
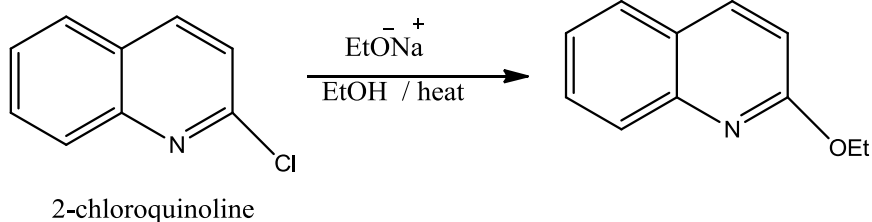
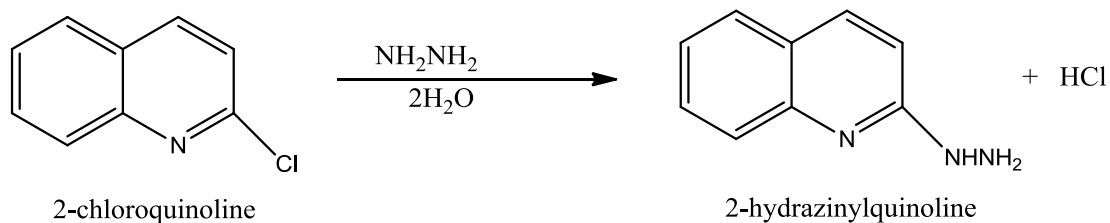
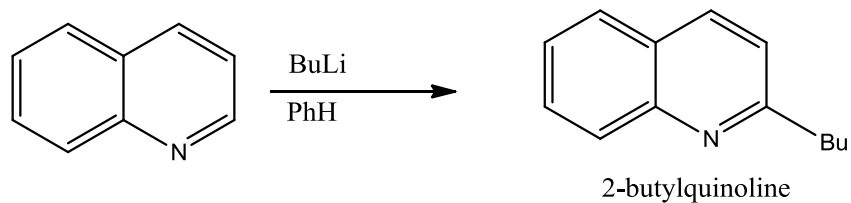


Mechanism

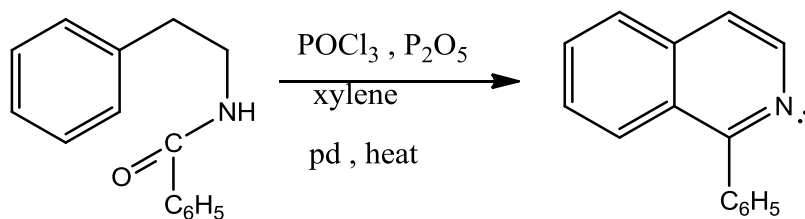


يتفاعل isoquinoline & Quinoline بسهولة وانتقائية مع الكواشف الألكتروفيلية ويتم التفاعل عند C-8 , C-5





واجب Homework تتبأ بالنواتج الرئيسي :-



امثلة اخرى

