

جامعة ديالى

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

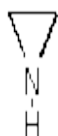
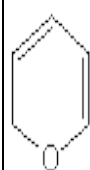
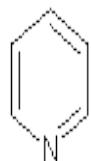
الكيمياء العضوية (المرحلة الثالثة)

Hetrocyclic Compounds

مدرس المادة

طارق الحمداني

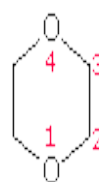
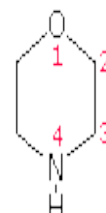
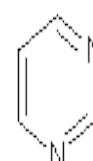
Hetrocyclic

ethylene oxide
oxiraneethylenimine
aziridinetrimethylene oxide
oxetanefuran
oxoletetrahydrofuran
oxolanethiophene
thiolepyrrole
1H-azolepyrrolidine
azolidinepyran
2H-pyran

pyridine

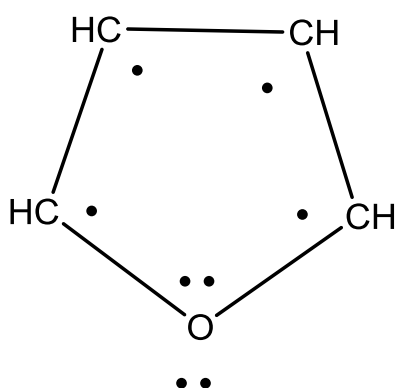


piperidine

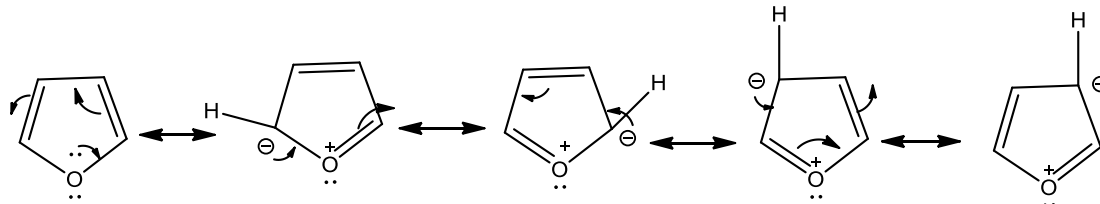
imidazole
1,3-diazolethiazole
1,3-thiazoledioxane
1,4-dioxanemorpholine
tetrahydro-1,4-oxazinepyrimidine
1,3-diazine

Furan

يعد الفيوران ايثر حلقي $bp=32^{\circ}$ له صفات أروماتية يتألف من اربعة ذرات كاربون وذرة اوكسجين واحدة وكل ذرة كاربون تمتلك اوربيتال Pz به الكترون واحد وتمتلك ذرة الأوكسجين زوج الكتروني حر في الأوربيتال Pz لتتكون غيمة الكترونية ناتجة من الكترونات π الستة اللاموضعية فوق وتحت مستوى الحلقة وينتج عنها صفة اروماتية وشكل مستوي (sp^2)



س:- أكتب الصيغ الرزونانسية لـ Furan



أربع صيغ رزونانسية يعد الفيوران أكثر فعالية من البنزين لأن ذرة الأوكسجين واهبة للألكترونات تشبه الفينول

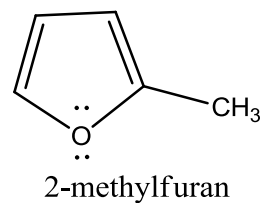
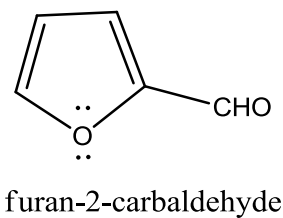
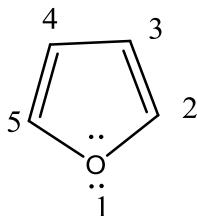
س:- الفيوران Furan أقل أروماتية من الحلقات غير المتجانسة الأخرى (, thiophene pyrole) ؟

ج/ لأن السالبية الكهربائية لذرات المغايرة هي حسب الترتيب ($S < N < O$)

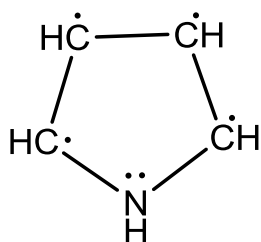
أي ان الأوكسجين أشد مقاومة لهبة زوج الكتروناته حيث تعتمد الخاصية الأروماتية على الألكترونين اللذين تهبهما الذرة المغايرة الى نظام π

التسمية:-

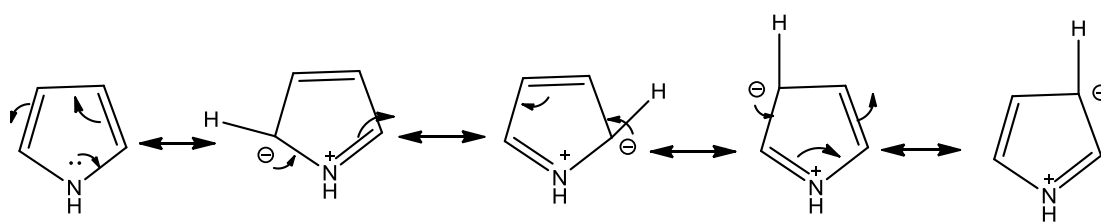
لتسمية الفيوران يتم ترقيم الذرات الخمسة بدءا من الذرة المغايرة بحيث تأخذ المعوضات الرقم الأقل



البيرول:- يوجد في مخلفات الفحم (القيير) Coal tar وبالتقطير التجزيئي للقيير يتم الحصول على البيرول Pyrrole bp=130c°

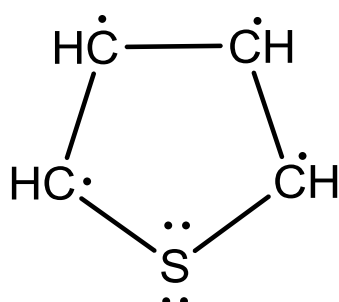


س:- أكتب الصيغ الرزونانسية لـ Purrole

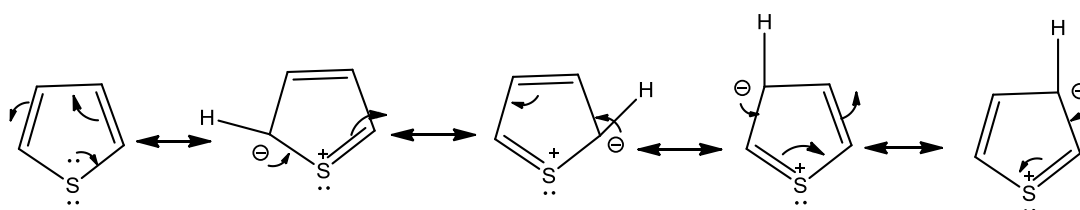


الثايوفين (thiophene)

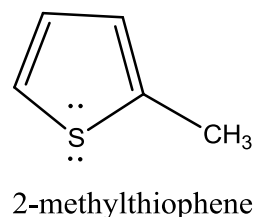
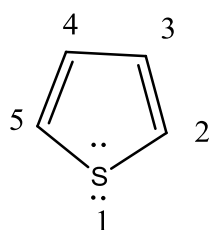
موجود في مخلفات الفحم ايضا coal tar وبأستعمال التقطير التجزيئي لهذه المخلفات يتم الحصول على الثايوفين (b.p=84) يتألف الثايوفين من أربعة ذرات كاربون وذرة كبريت واحدة، وتمتلك كل ذرة كاربون اوربيتال p_z به الكترون واحد وتمتلك ذرة الكبريت زوج الكتروني حر في الأوربيتال p_z تشترك مع الألكترونات الأربعة المنفردة لتتكون غيمة الكترونية ($6\pi e$) لاموضعية فوق وتحت مستوى الحلقة الخماسية وينتج عنها صفة أروماتية وشكل مستوى SP^2



س:- اكتب الصيغ الرزونانسية لـ thiophene

التسمية :-

ترقم الذرات الخمسة بدءا من الذرة المغايرة (S) بحيث تأخذ المعوضات أقل الأرقام ويمكن استعمال الحروف الأغريقية الفا ، بيتا ،



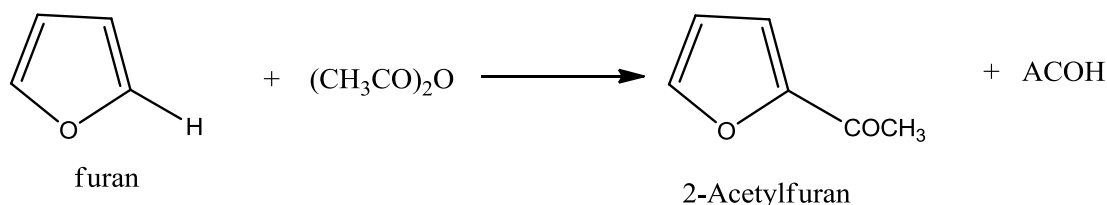
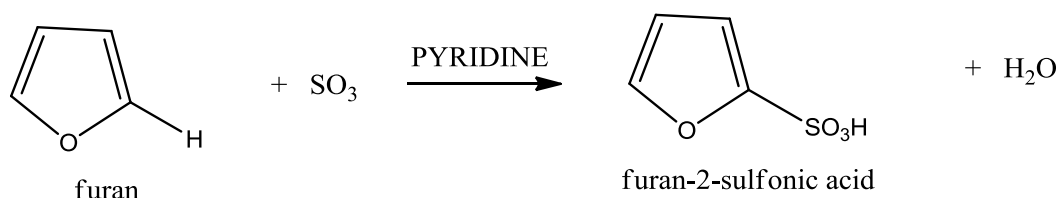
تفاعلات الاستبدال الألكتروفيلية (الفعالية والتوجيه)

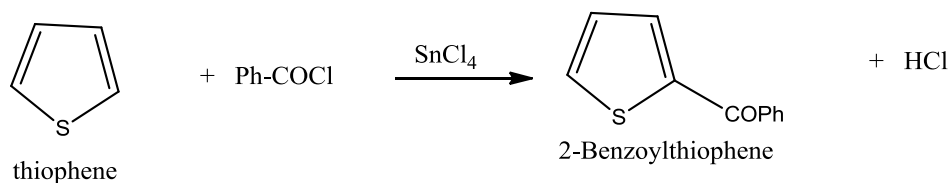
Electrophilic Substitution in pyrrole , furan , and thiophene Reactivity and onenation

أن الحلقات الثلاثة (الفيوران ، البيرول ، الثايوفين) هي مركبات أروماتية لذا فهي تعاني نفس تفاعلات المركبات الأروماتية مثل ، تفاعلات النترنة nitration وتفاعلات الهلجنة halogenation ، والسلفنة sulfonation ، وأسيلة فريدل كرافت Friedel-craft acylation

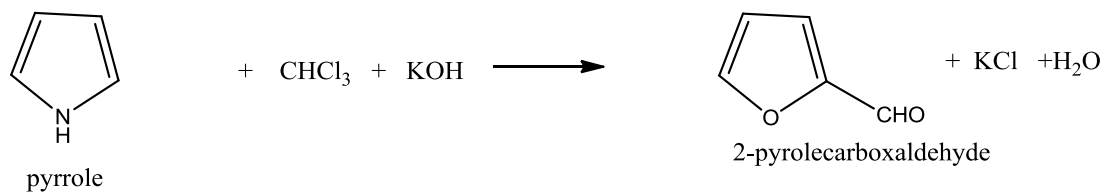
وهذه المركبات أكثر فعالية من البنزين وأكثر فعالية من مشتقات البنزين كالأمينات ، الفينولات فهي ايضا تعاني تفاعل رايمر- تيمان النترزة nitrosation ، وتفاعل الأزدواج مع املاح الديازونيوم diazonium salta coupling ويحصل التعويض دائما عند الموقع 2

أمثلة

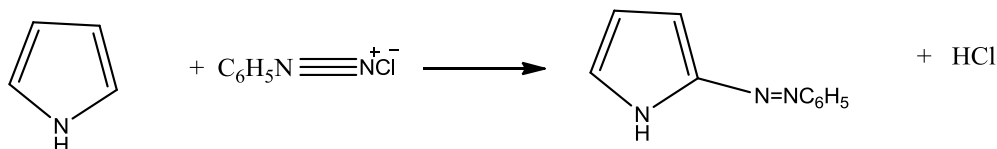




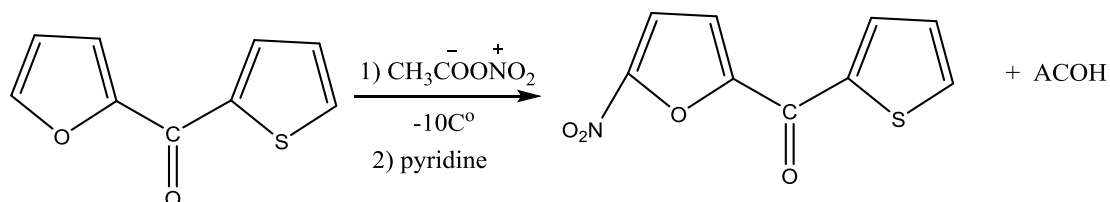
Riemer-teman



Diazoniim



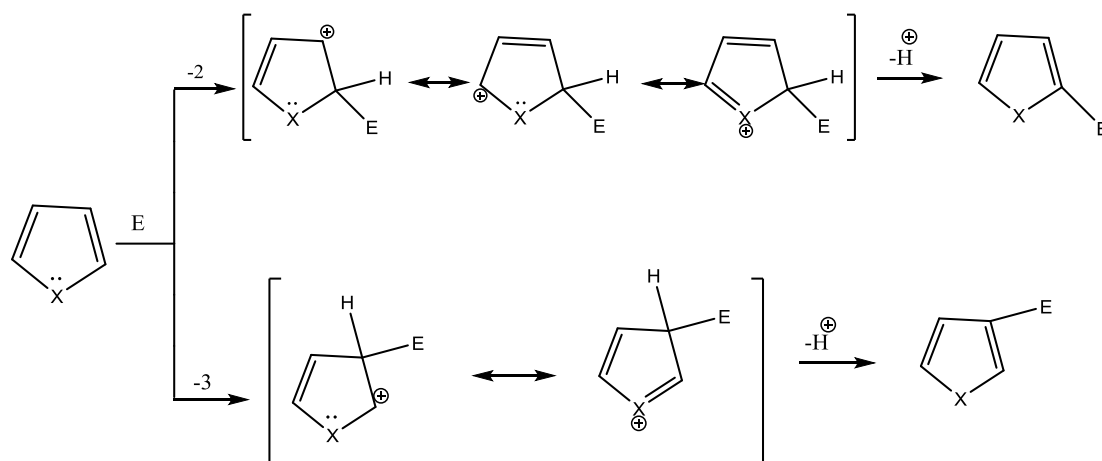
ومن بين الأنظمة الثلاثة يكون الفيوران أكثر فعالية قليلا من البيرول اما الثايوفين اقلها فعالية



فأيون النترونيوم يهاجم حلقة الفيوران وليس حلقة الثايوفين

س:- لماذا يحدث التعويض الباحث عن الألكترونات في الموقع 2-

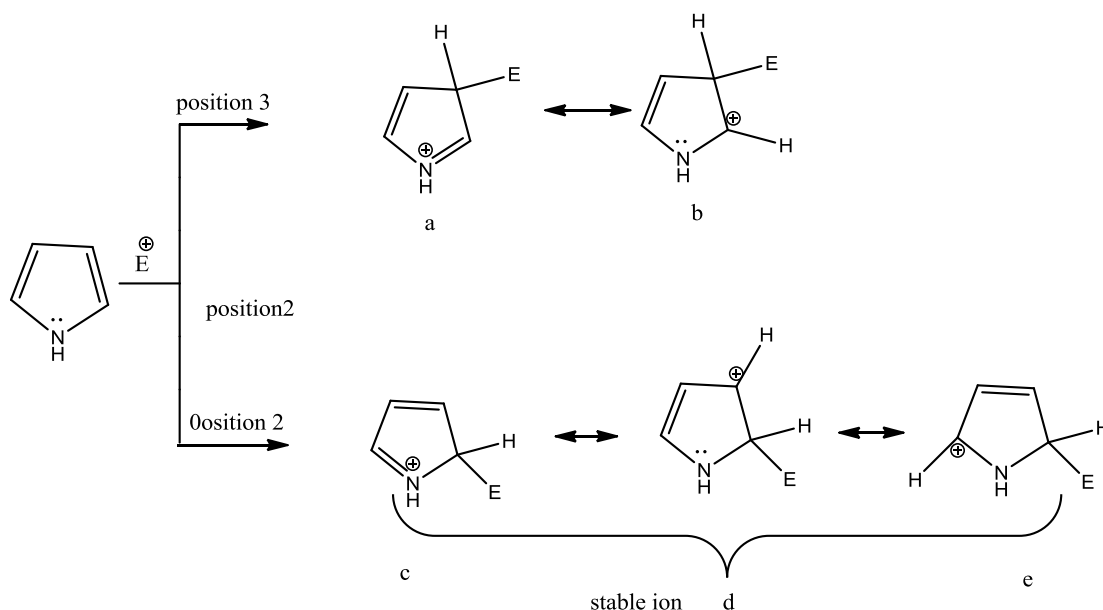
ج / لأن الحالة الانتقالية للهجوم في هذا الموقع ذات طاقة تنشيط أوطأ مقارنة بالموقع 3-



س:- البيروول أكثر فعالية من البنزين ؟

بسبب الاستقرار النسبي للتركيب الهجين حيث كل ذرة تمتلك ثمانى الكترونيات والنتروجين يحمل شحنة موجبة بمشاركة أربع أزواج من الألكترونات

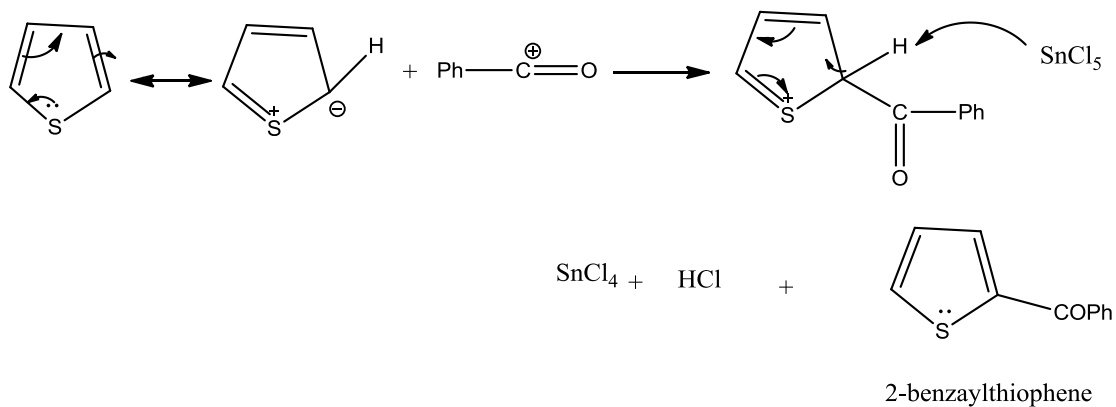
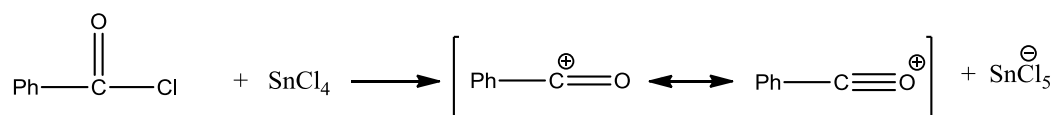
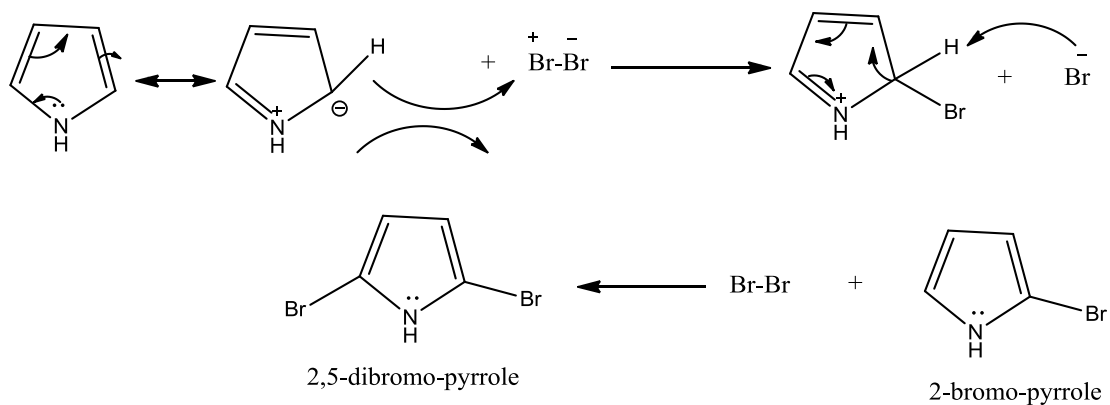
س:- يحصل التعويض الألكتروفيلى في البيروول في الموقع 2-



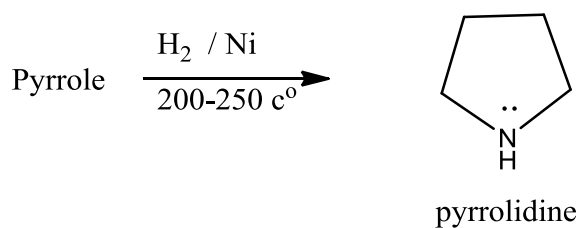
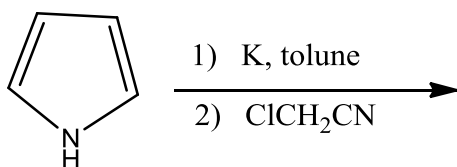
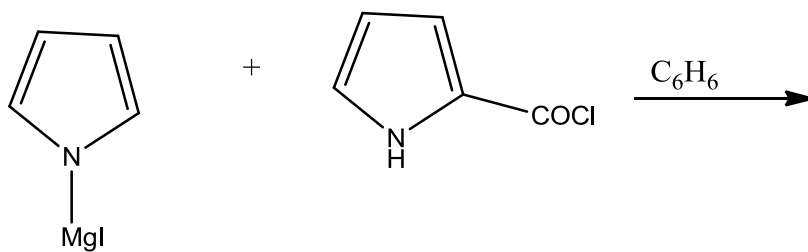
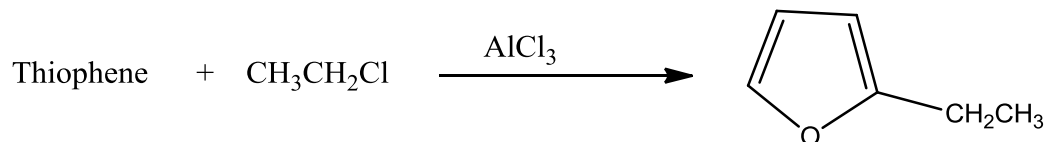
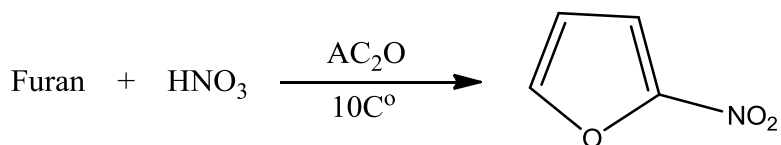
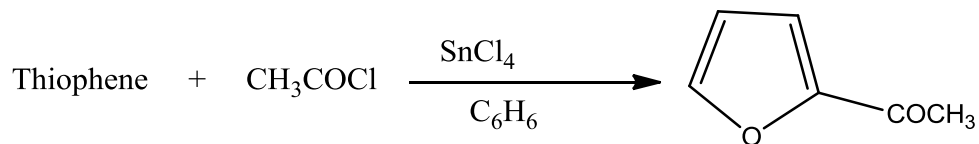
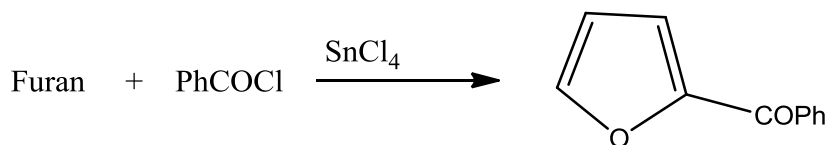
في الموقع 2- الوسيطى الكارب كتيون هواكثر استقرار ويعطى ثلاث صيغ روزنانس مستقرة (a,b) اما الموقع 3- يعطى الوسيطى الكارب كتيون شكل صيغتين روزنانس فقط (c,d,e) الهجين (e) مستقر جدا باللاموضعية لأن الشحنة الموجبة عند الموقع 2- والهجوم على الموقع 2- الأسرع لأن ثلاث ذرات في الحلقة تحمل شحنة موجبة (فصل شحنة أكثر) وطاقة التنشيط أقل لذا فالوسطى والناتج يكون مستقر

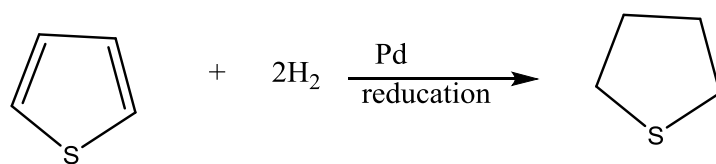
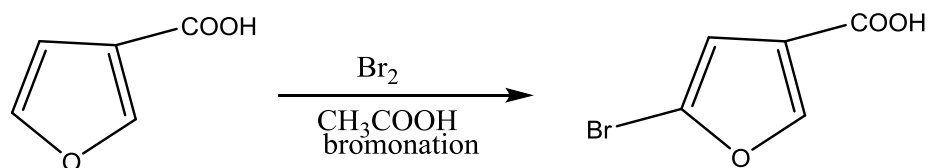
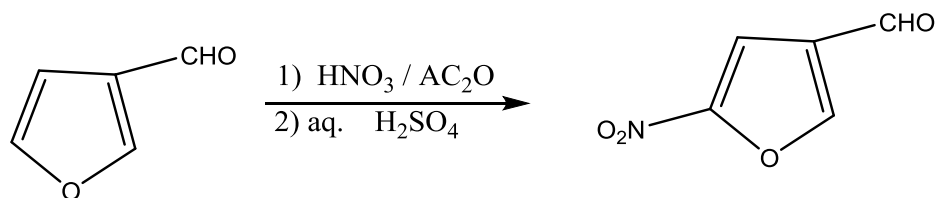
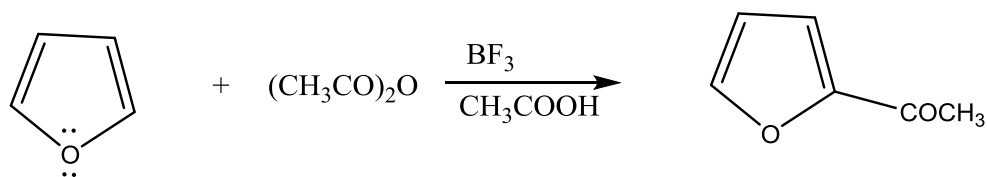
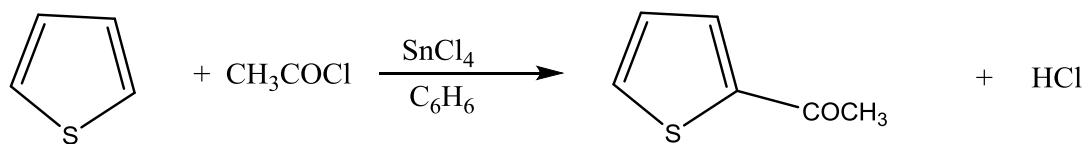
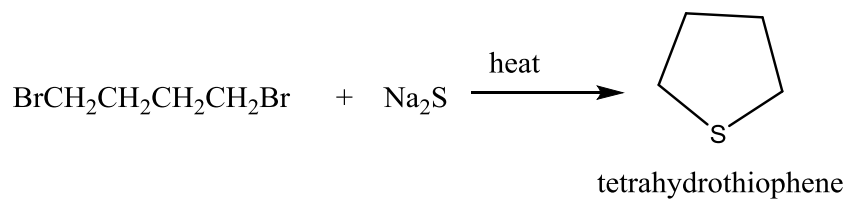
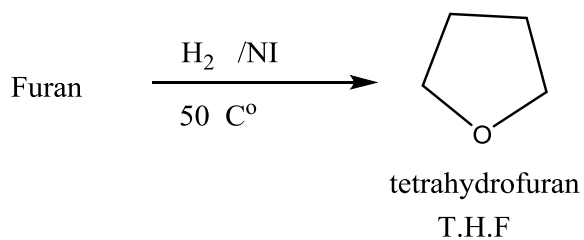
1- pyrrole + Br₂

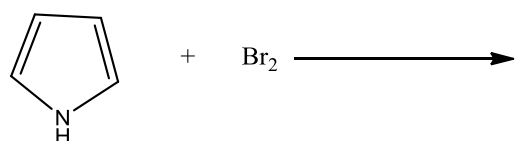
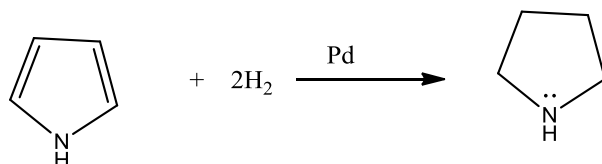
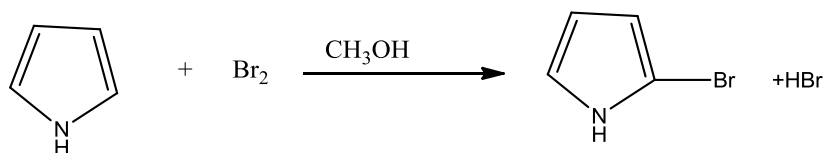
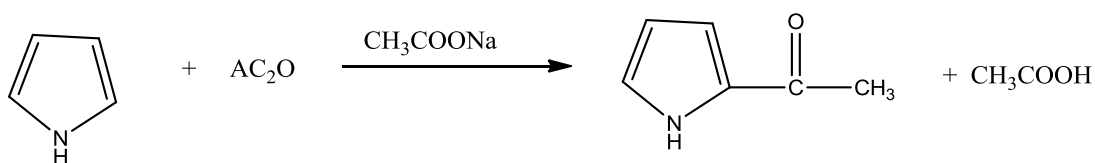
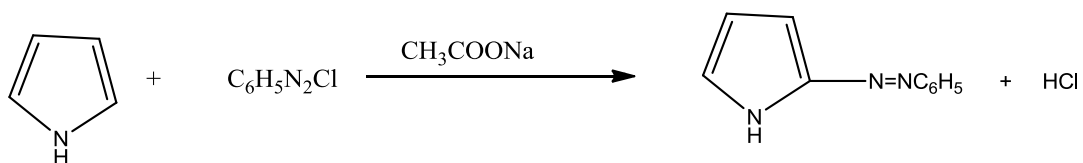
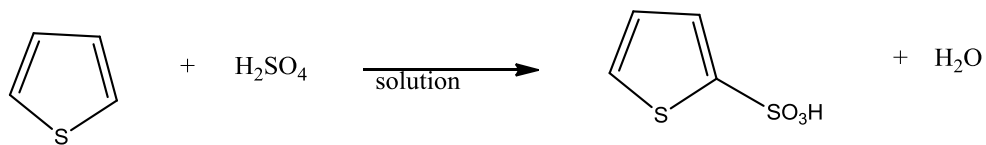
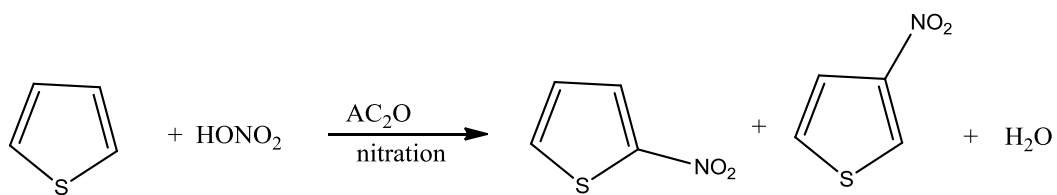
س:- أكمل التفاعلات الآتية :-



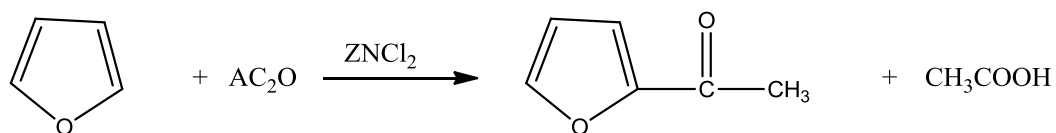
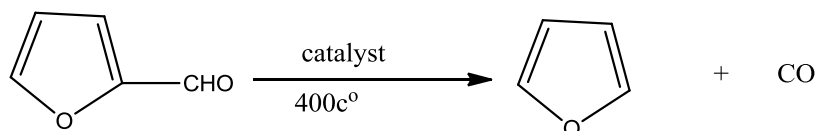
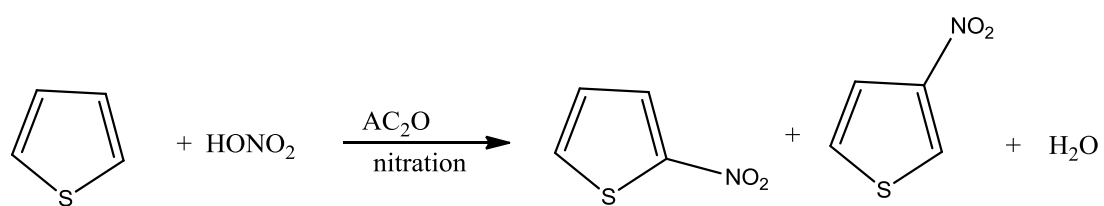
س :- واجب بيتي

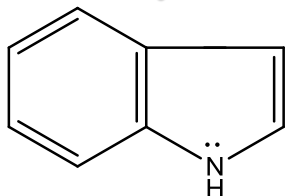






Hg



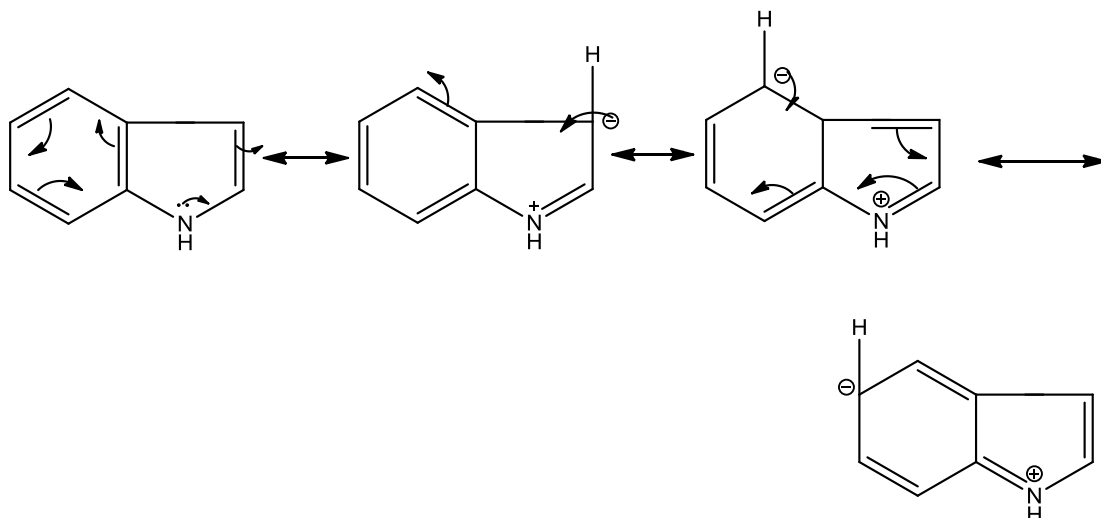


الأندول Indole :- هو التحام حلقة بنزين مع

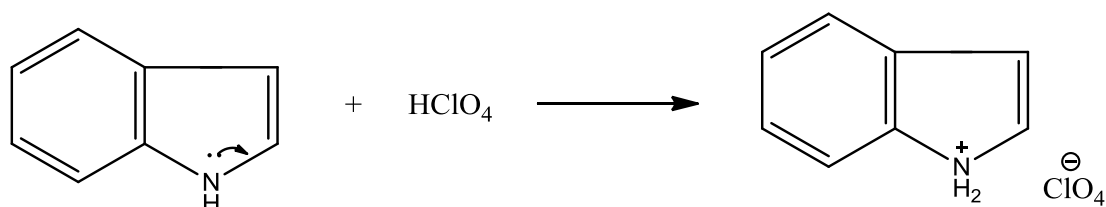
حلقة بيرول في الموقعين 2- , 3- لتكوين نظام حلقي غير متجانس التركيب أروماتي $10\pi e$

مستوي ، موجود في قطران الفحم Coal tar وفي أزهار البرتقال $b.p = 254C^{\circ}$

س:- ماهي الأشكال الواهبة الهجينة للأندول ؟

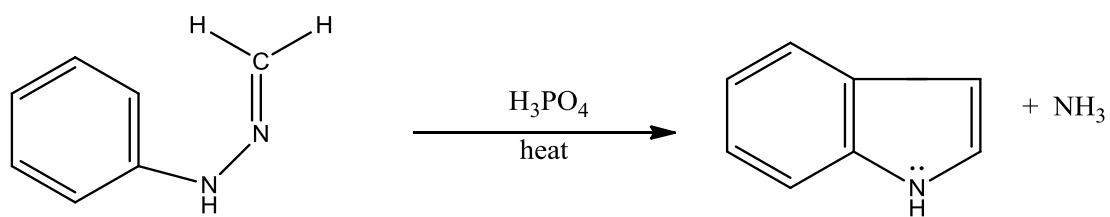


يعتمد ثبات هذه الحلقات غير المتجانسة على زوج الإلكترونات التي يمكن أن تهبه ذرة النيتروجين الى نظام π لتكوين الأندول الأروماتي ويعد الأندول قاعدة ضعيفة جدا

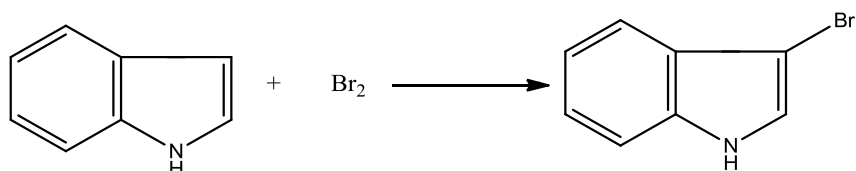
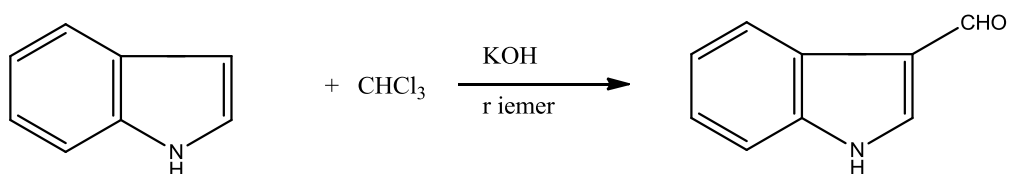
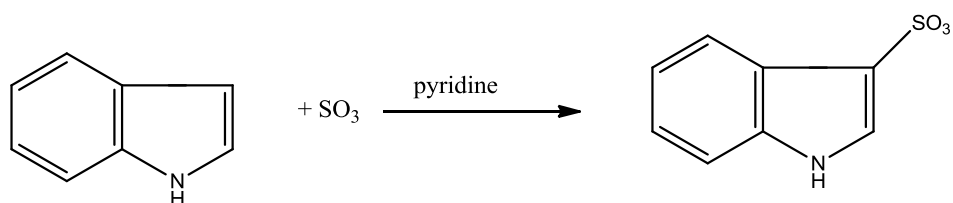
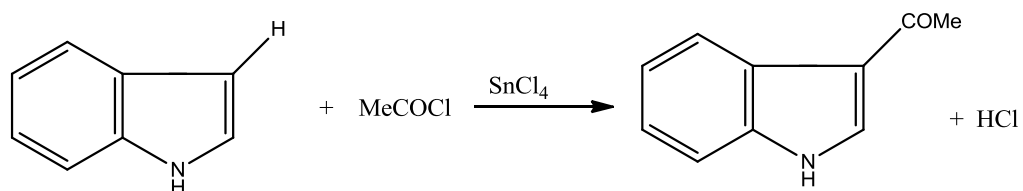
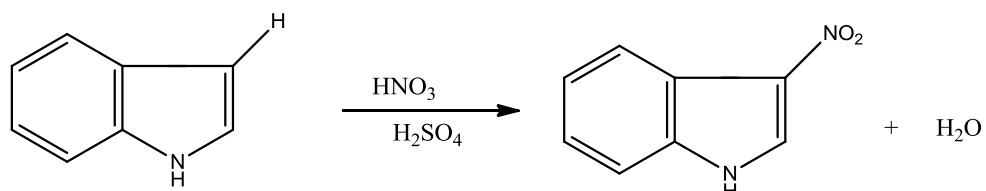


طريقة فيشر لتحضير الأندول The fisher Indole Synthesis

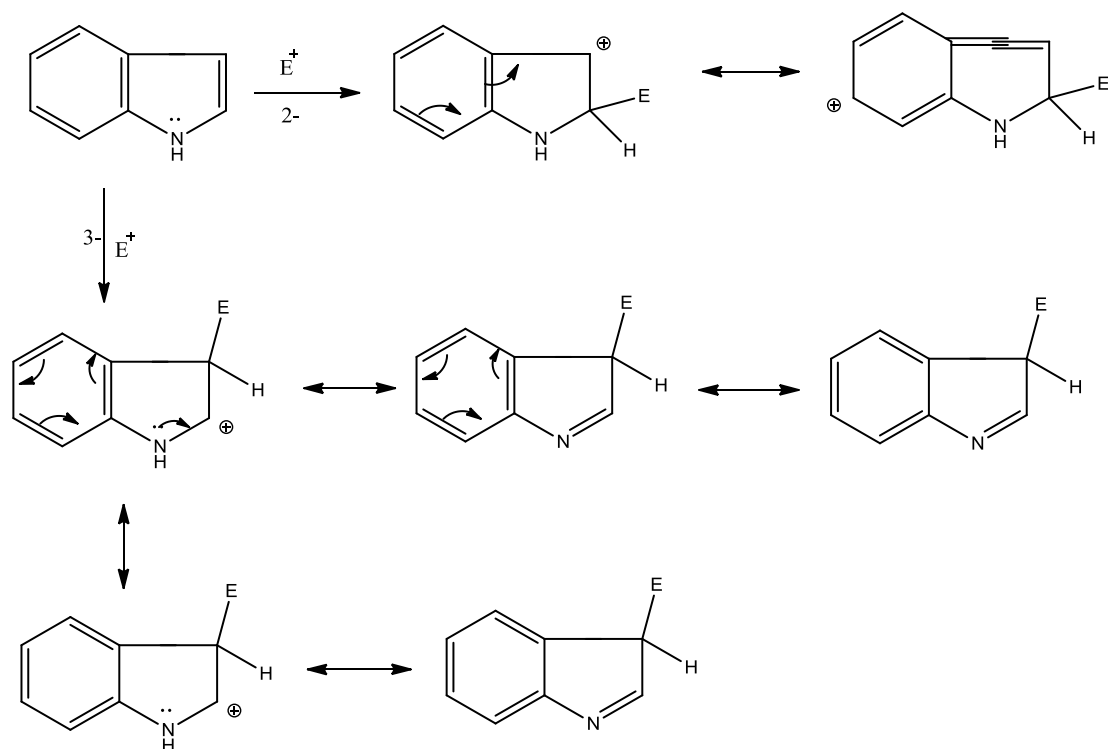
هو تفاعل مشتق الفنيل هيدرازين للألديهايد أو الكيتون بوجود عامل مساعد مثل حامض الفسفوريك ، ويتضمن التفاعل ترتيبا rearrangement مع فقدان جزيئة أمونيا

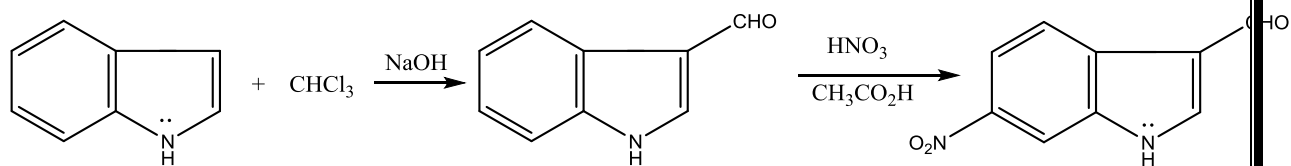
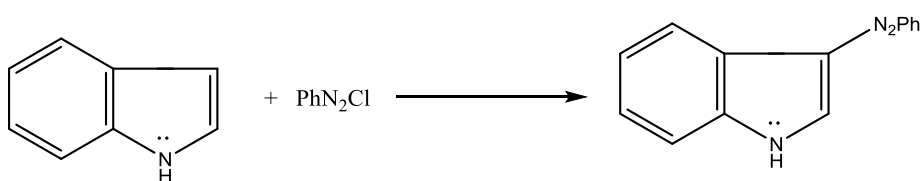
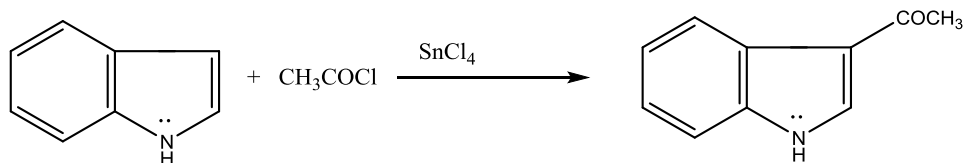
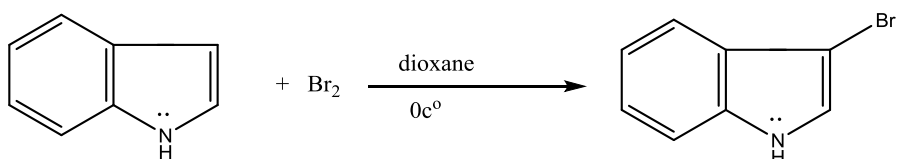
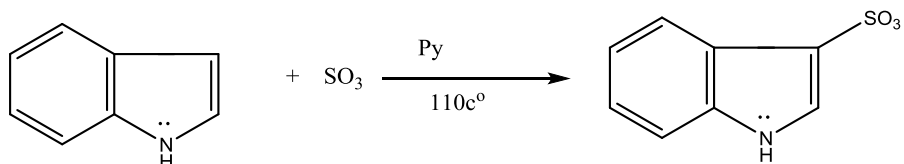
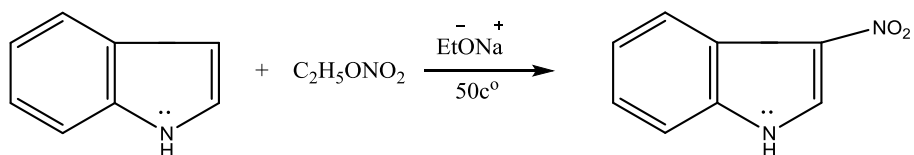


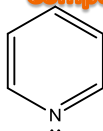
يعاني الأندول تفاعل تعويض الكتروفيلى خاصة عند الموقع 3-



الفعالية والتوجيه :- الفعالية تشبه البيروول والتوجيه يكون في الموقع 3-

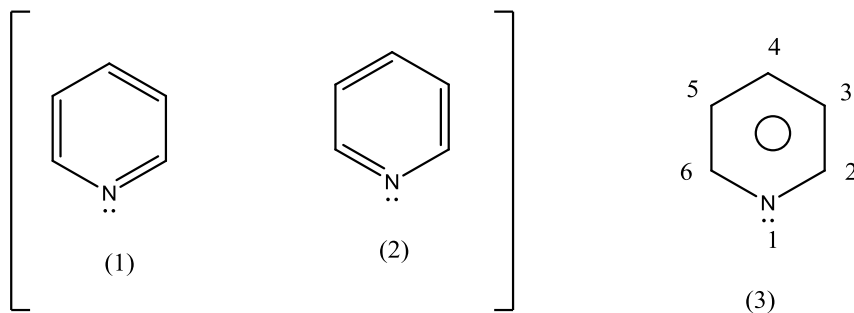






البيريدين Pyridine

مركب حلقي غير متجانس التركيب ، يحتوي على ذرة نتروجين واحدة وخمس ذرات كاربون تهجين sp^2 (أروماتي) مسدس التركيب ، مستوي يعاني تعويض الكتروفيلي له صيغ كيكول 2,1



س:- أكتب الصيغ الرزونانسية للبيريدين ؟

