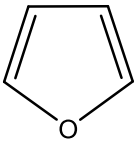
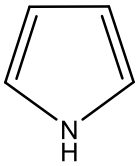
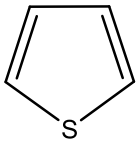
الدرس الخامس و السادس

المركب			
الإسم النظامي	Oxole	1H-Azole	Thiole
الإسم الشائع	furane	pyrrole	thiophène

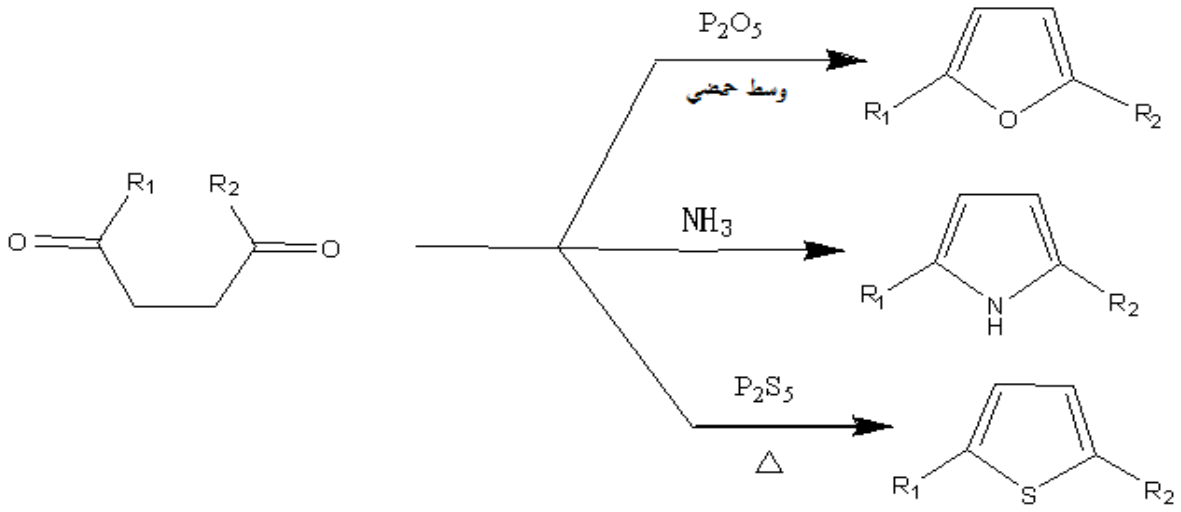
1- طرق التحضير

- يحضر صناعيا عن طريق تسخين furfural إلى الحالة البخارية في وجود عامل مساعد مثل النيكل حيث ينزع أول أكسيد الكربون و يتكون الفيوران

- يحضر البيرول تجاريا بالتقطير المجزأ لقطران الفحم الحجري، أو بإمرار مزيج من من الفيوران و الامونيا على الالمونيا الساخنة كعامل مساعد

- كما يحضر تجاريا من تسخين butane أو butène أو butadiène مع الكبريت عند درجة حراره عاليه ولمده قصيره تصل الى ثانيتين حيث تصل نقاوة الناتج بعد التقطير إلى 99% .

- تحضيرهم بطريقة *Paal-Knor*



2- الخاصية العطرية

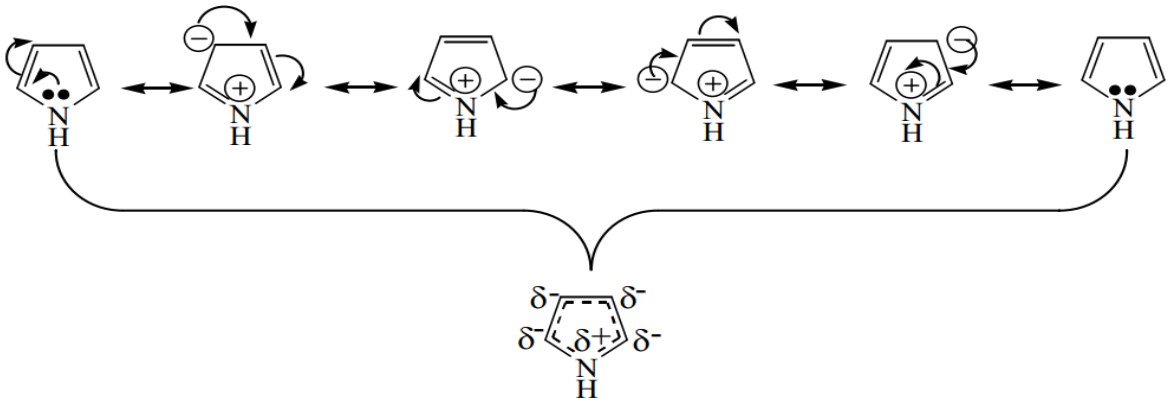
المركبات السابقة (الفيران و البيرول و الثيوفان) مركبات حلقية و تهجين كل ذراتهم Sp^2 و قاعدة Huckel محققة للجميع حيث أن n=1. و تكون طاقات الرنين لهم كالتالي:

المركب	طاقة الرنين **Kj/mol**
البنزن	150.48
الثيوفان	119.96
البيرول	88.36
الفيوران	66.6

الصفه العطريه للبيرول والثيوفين والفيوران تكون متناسبة عكسيا مع **كهروسالبية الذره غير المتجانسه** كالاتي :-

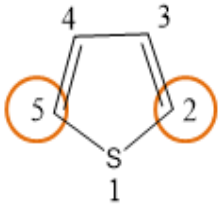
و بما أن الفيوران **أقل عطرية فهو الوحيد** الذي يخضع لتفاعلات Diels-Alder و يتصرف كـ diène

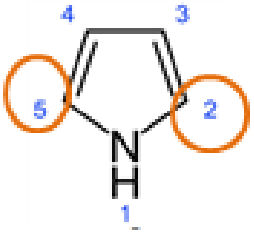
الصيغ الحدية للمركبات الثلاث تكون كالتالي:

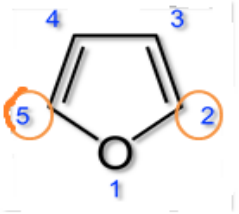


3- تفاعل الإستبدال الإلكتروفيلي

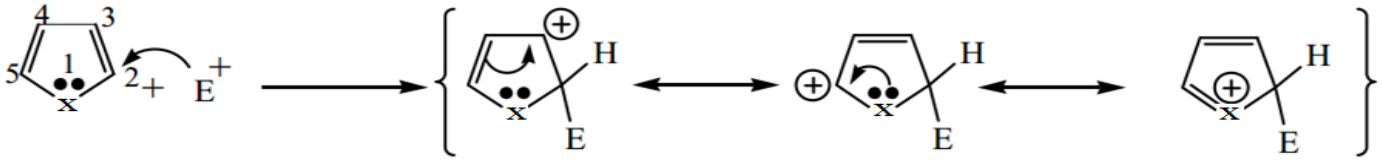
ان تفاعلات الاستبدال الالكتروفيليه تفضل الموضع 2- و5- اكثر منها فى 3- و4- وذلك لتمركز السحابه الالكترونيه بصفه رئيسه فى هذين الموضعين فى الصيغ الحدية .



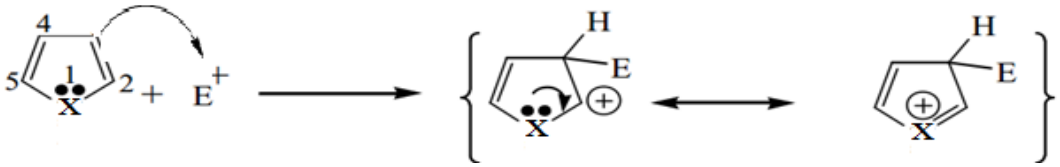




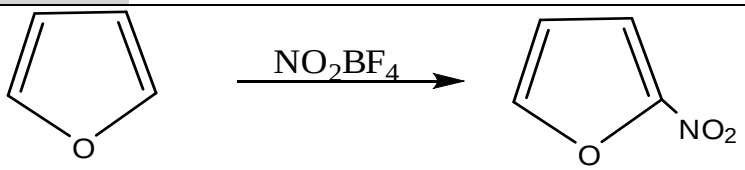
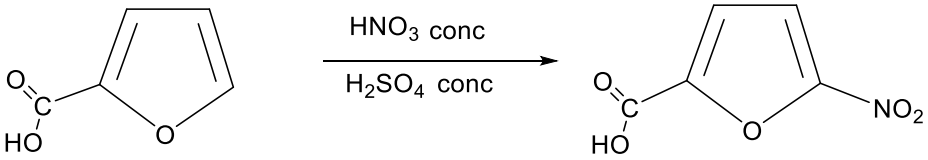
ألية الإستبدال في الموضعين 2 و 5 تكون كالتالي:

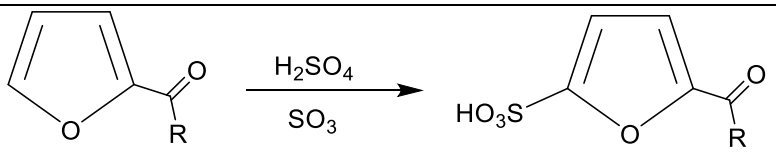
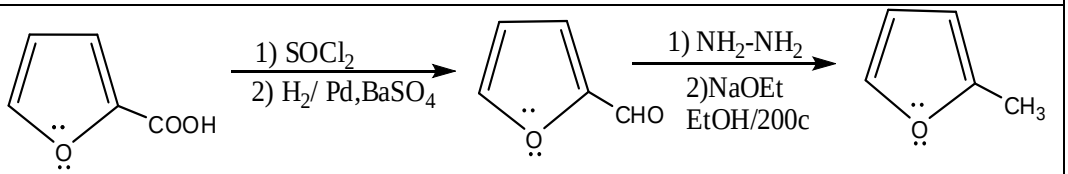
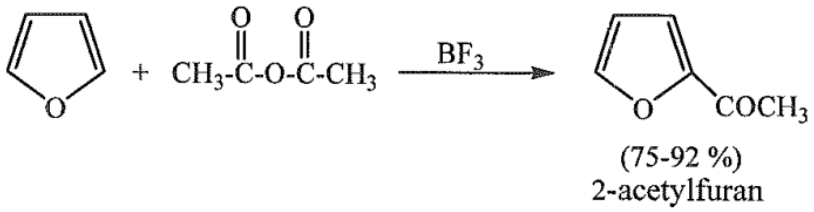
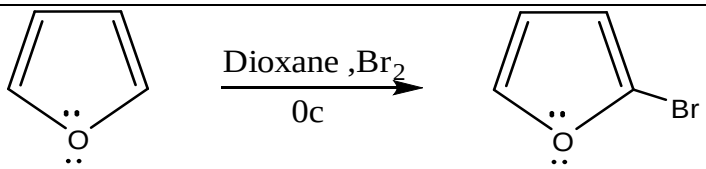


فإن كانوا مشغولين (الموضعين 2 و 5) فيتم الإستبدال في الموضعيين 3 و 4 كالتالي:

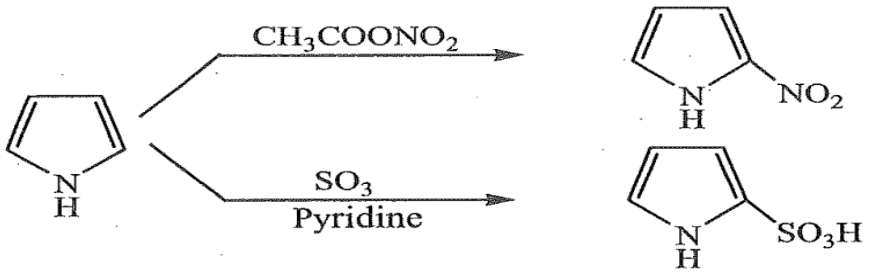
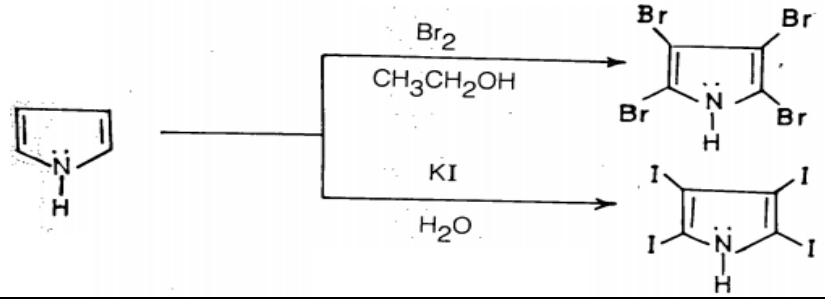


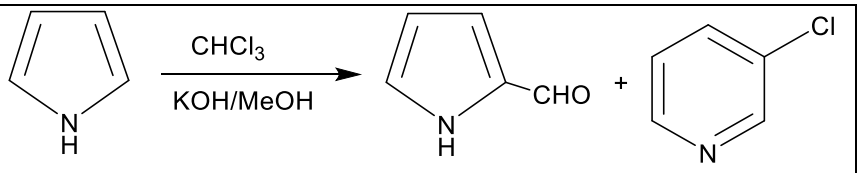
Furane

Nitration	 ● وجود مجموعات ساحبه للالكترونات مثل مجموعة النيترو والكاربونيل وغيرها يساعد على استقرار الحلقه وزيادة الخاصيه الاروماتيه وبالتالى يسمح بالنيتره المباشره تحت ظروف النيتره العاديه . 

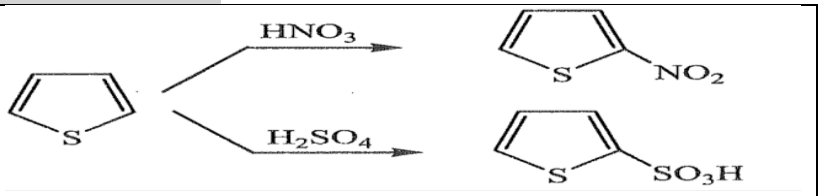
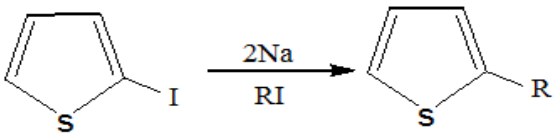
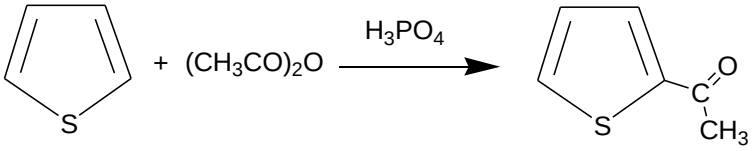
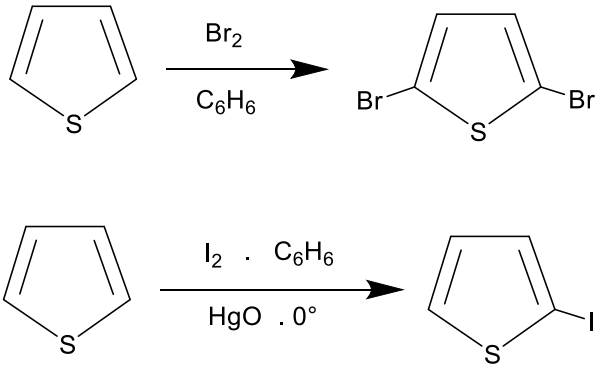
Sulfonation	
Alkylation	 • حيث يتم تحضير 2-ميثيل فيوران عن طريق تحويل حمض furoique بواسطة الهيدروجين وعامل مساعد مثل $Pb/BaSO_4$ الى الالدهيد المطابق والذى بدوره يختزل Wolff- Kishner reduction الى المركب المطلوب .
Acylation	
Halogénation	

Pyrrole

Sulfonation & Nitration	
Halogénation	

Reimer-تفاعل ريمر- تيمان Tiemann reaction	 عند غلى البيرول مع الكلوروفورم وهيدروكسيد البوتاسيوم الكحولى ينتج خليط من بيرول 2- الدهيد و3- كلوريد البيريدين . و المادة المتفاعلة عبارة عن Dichlorure carbène(الناتجة من تفاعل $CHCl_3$ مع مجموعة $(OH^-$

Thiophène

Sulfonation & Nitration	
Alkylation	● تتم بطرق كثيره منها طريقة ورتز – فتج Wirtz-Fittig 
Acylation	
Halogénation	

4- تفاعل الإختزال