

جامعة تكريت  
كلية العلوم  
قسم علوم كيمياء

العنوان  
البيريدين

اعداد الطالب  
بشير احمد جوير

## البيريدين :

(أو البايридиين، ويرمز له اختصاراً **Py**) هو مركب عضوي صيغته الكيميائية  $N_5H_5C$  وهو من المركبات العطرية الحلقية غير المتجانسة. تتكوّن بنية البيريدين من حلقة سداسية غير مشبعة حاوية على ذرة نيتروجين، وتوجد هذه الحلقة في بنية عددٍ من المركبات المهمّة، متضمّنةً **الآزينات** وغيرها مثل **النياسين** و**البيريدوكسين** و**النيكوتين**.

يعدّ البيريدين من **المركبات الطليعية** التي يبنى عليها في تشكيل مركّبات كيميائية أخرى في عددٍ من المجالات الصناعية التطبيقية مثل **الكيمياء الزراعية وصناعة الدواء**. يستخدم البيريدين في الصناعة مذبياً وكاشفاً كيميائياً؛ وكذلك في اصطناع **الحمض النووي الريبوزي منقوص الأكسجين (DNA)** في المختبر.

تاريخياً كان البيريدين يستحصل من **قطران الفحم** وكناتج ثانوي من عملية **تغويز الفحم**؛ إلّا أنّ ازدياد الطلب عليه أدّى إلى تطوير تفاعلات **اصطناع عضوي** من مركّبات بسيطة مثل **الأسيتالدهيد** و**الأمونياك**. يُنتج سنوياً أكثر من 20 ألف طنّ من المركّب في مختلف أرجاء العالم.

عُرف البيريدين غير النقي من الخيميائيين القدماء غالباً، وذلك بتسخين عظام الحيوانات والمواد العضوية الأخرى؛ إلّا أنّ اكتشافه ينسب إلى العالم الكيميائي توماس أندرسون. اكتشف أندرسون البيريدين سنة 1849 أثناء فحصه محتويات الزيت المستحصل من تسخين عظام الحيوانات لدرجات حرارة مرتفعة؛ فقام بدراسة خواصه، ونظراً لقابلية المركّب للاشتعال أسماه pyridine من السابقة الإغريقية πυρί (بير) بمعنى: نار؛ واللاحقة idine إيدين، والتي أضيفت للتوافق آنذاك مع تسمية المركّبات الكيميائية الحاوية على ذرة نتروجين، مثل مركّب التوليدين. حُدّدت البنية الكيميائية للبيريدين في عقود تلت بعد اكتشافه، حيث حاول الكيميائيون معرفتها بالوسائل المتاحة لديهم آنذاك؛ فاقترح فيلهلم كورنر سنة 1869، و جيمس ديوار سنة 1871 أنّ البنية مشتّقة من البنزين بوجود ذرة نتروجين محلّ وحدة C—H في الحلقة، كما هو وجه الشبه في حالة الكينولين والنفتالين. جرى تأكيد هذا الاقتراح لاحقاً بأسلوب تجريبي عند اختزال المركّب إلى ببيريدين باستخدام الصوديوم في الإيثانول .

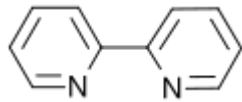
قام وليام رامزي في سنة 1876 بتحضير البيريدين مخبرياً من مفاعلة الأسيتيلين مع سيانيد الهيدروجين في فرن حراري؛ وكانت تلك العملية أوّل اصطناع عضوي مخبري لمركّب حلقي غير متجانس. إلّا أنّ المحاولات المتتالية للحصول على البيريدين بوسائل أكثر كفاءة أدّت إلى تطوير عددٍ من التفاعلات الانتقائية. وهذا ما توصّل إليه العالم الروسي أليكسي تشيشيبابين سنة 1924 عندما تمكّن من تطوير تفاعل اصطناع للبيريدين اعتماداً على كواشف كيميائية منخفضة الثمن؛ ولا يزال هذا الأسلوب مستخدماً لتحضير هذا المركّب.

## التسمية الكيميائية :

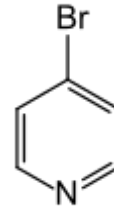
وفق نظام تسمية هانتش-فيدمان والموصى بها من الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) فإنّ التسمية النظامية للبيريدين هي "أزين"؛ إلّا هذه التسمية النظامية نادراً ما تستخدم مثلما هو أغلب الحال مع أغلب المركّبات العضوية البسيطة. ولذلك ووفق مراجعات IUPAC فإنّ استخدام أزين غير محبذ حالياً وذلك لصالح استخدام تسمية "بيريدين".

يبدأ ترقيم الحلقة انطلاقاً من ذرّة النتروجين، وتُرمّز ذرّات الكربون بالأرقام وفق ذلك أو باستخدام السوابق وفق نمط الاستبدال في الحلقات العطرية: أورثو وميتا وبارا أو في بعض الأحيان باستخدام أحرف الأبجدية اليونانية ( $\alpha$ - $\gamma$ ). وفقاً لما سبق فإنّ ذرّة الكربون ألفا ( $\alpha$ ) (أورثو) وبيتا ( $\beta$ ) (ميتا) وغاما ( $\gamma$ ) (بارا) تشير إلى الذرّات ذات الأرقام 2 و 3 و 4 على الترتيب.

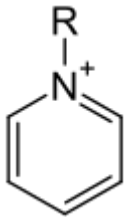
يطلق على مشتقّ البيريدين اسم بيريدينيل، بحيث يشار إلى موقع الاستبدال برقم محدّد، مع العلم أنّ المشتقّ يشار إليه في بعض الأحيان بيريديل وفقاً لتوصيات IUPAC. يسمّى الكاتيون الناتج عن إضافة كاشف محب للإلكترون (إلكتروفيلي) إلى ذرّة النتروجين بيريدينيوم.



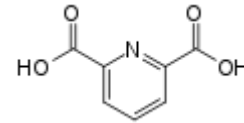
2، 2'-ثنائي بيريدين



4-برومو البيريدين



الصيغة العامّة لكاتيون البيريدينوم



بيريدين-2،6-ثنائي حمض الكربوكسيليك (ثنائي حمض البيكولينيك)

## الوفرة الطبيعية

البيريدين مركّب غير واسع الانتشار في الطبيعة، لكنّه يوجد في أوراق وجذور بعض النباتات مثل ستّ الحسن (الاسم العلمي: *Atropa belladonna*)، وفي الختمية الطيّبة (الاسم العلمي: *Althaea officinalis*).

يشكّل البيريدين، ولكن بكميّات نزرّة، جزءاً من مكوّنات المركّبات العضوية المتطايرة الناتجة عن بعض عمليات المعالجات الغذائية للأطعمة والأطباق؛ مثل الدجاج المقلي، وسوكياكي، والقهوة المحمّصة، ورقائق البطاطا المقلية، ولحم الخنزير المقدّد المقلي. يوجد آثار من البيريدين كذلك في جينة بوفور، والشاي الأحمر، وبعض أنواع العسل. أمّا في جسم الإنسان فيوجد ضمن تركيب الإفرازات المهبليّة، وفي لعاب من يعانون من التهاب اللثة. عثر على آثار من البيريدين أيضاً في دخان التبغ، والمرجوانا.

## الإنتاج والتحضير

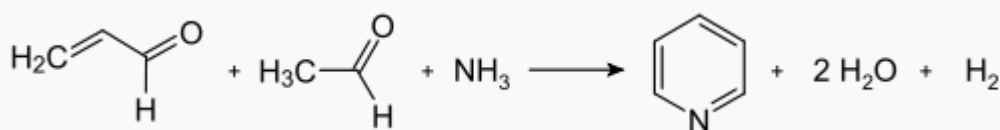
تاريخياً كان البيريدين يستحصل من قطران الفحم أو على شكل ناتج ثانوي من عملية تغويز الفحم، إلا أن تلك العمليات كانت مضيعة وذات كفاءة متدنية، إذ أن قطران الفحم يحوي البيريدين بنسبة 0.1% فقط؛ ممّا كان يتطلب عمليات تنقية متعدّدة المراحل، والتي كانت تقلّل من المردود بشكل إضافي. يستحصل على البيريدين حالياً بأساليب صناعية تقنية اعتماداً على تفاعلات كيميائية منسوبة إلى أسماء مكتشفيها، كما هو موضح أدناه.

### اصطناع تشيشيبابين

ينسب تفاعل الاصطناع هذا إلى مكتشفه العالم أليكسي تشيشيبابين الذي نشره أوّل مرّة سنة 1924، ولا يزال مستخدماً في الصناعة. يصنّف هذا التفاعل كيميائياً على أنّه تفاعل تكاثف بين الألدهيدات أو الكيتونات أو أيّ مركّب من مركّبات الكربونيل  $\alpha,\beta$ -غير المشبعة أو أيّ مزيج ممّا سبق مع الأمونياك أو الأمينات. يستخدم هذا النموذج لتحضير البيريدين ومشتقاته، أمّا لتحضير البيريدين غير المستبدل، فيستخدم لذلك الفورمالدهيد أو الأسيتالدهيد.



تشكّل الأكرولين من الفورمالدهيد والأسيتالدهيد



تشكّل البيريدين من الأكرولين والأسيتالدهيد

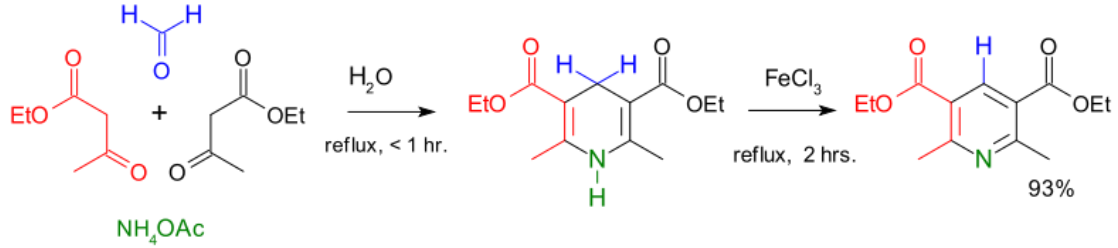
تتمّ آلية التفاعل وفق الخطوات التالية: يتشكّل أولاً الأكرولين وفق تكاثف ألدولي بين الفورمالدهيد والأسيتالدهيد. يتكاثف الأكرولين بدوره مع الأسيتالدهيد والأمونيا إلى ثنائي هيدرو البيريدين، ومن ثمّ يحوّل الأخير بعملية أكسدة، غالباً حفزية، إلى البيريدين. تجرى العملية في الطور الغازي عند درجات حرارة تتراوح بين 400–450 °س؛ ويتألّف الناتج من مزيج من البيريدين وعددٍ من المركّبات الثانوية مثل بيكولين و 2،6-لوتيدين. على العموم يعتمد تركيب المزيج على نوع الحفّاز المستخدم؛ وعادةً ما تستخدم حفّازات من أملاح الفلزّات الانتقالية مثل فلوريد الكاديوم أو فلوريد المنغنيز الثنائي، بالإضافة إلى مركّبات الكوبالت والثاليوم. يفصل البيريدين كناتج أساسي عن النواتج الثانوية بعمليات تنقية متعدّدة المراحل. لا يعدّ أسلوب اصطناع تشيشيبابين للبيريدين ملائماً للتطبيقات الصناعية بشكل كبير، بسبب المردود الضعيف (حوالي 20%)، ممّا جعل من التفاعل على شكله غير المعدّل من أساليب التحضير غير الشائعة.

### نزع الألكيل من الكيلات البيريدين

يحضّر المركب أيضاً بإجراء تفاعل نزع ألكيل من الكيلات البيريدين، وهي مركّبات تنتج ثانوياً من عمليات صناعية مختلفة. تجرى مثلاً عملية نزع ألكيل تأكسدية إمّا باستخدام أكسجين الهواء على حفّاز من أكسيد الفاناديوم الخماسي، أو على حفّاز من النيكل في الطور البخاري، أو الألكلة المهدرجة باستخدام حفّازات من الفضة أو البلاتين. يمكن أن يصل مردود هذا الأسلوب من التفاعلات إلى 93%، كما هو الحال عند استخدام حفّازات النيكل على سبيل المثال.

## اصطناع هانتش للبيريدين

وصف أول اصطناع لمشتقات البيريدين من الكيميائي آرثر رودولف هانتش سنة 1881، ولذلك ينسب إليه تفاعل اصطناع هانتش للبيريدين، والذي يستخدم فيه مزيج من  $\beta$ -حمض كيتو (غالباً أسيتو الأسيتات) وألدهيد (غالباً فورمالدهيد) والأمونياك أو أحد أملاحه كمانح نتروجيني. يحصل في البداية على ثنائي هيدرو البيريدين، والذي يتأكسد لاحقاً إلى مشتقات البيريدين الموافقة. أوضح الكيميائي إيميل كنوفيناغل أنه بالإمكان الحصول على مشتقات البيريدين غير متناظرة الاستبدال وفق هذه العملية.



## تحلق بونيمان

يمكن تحضير البيريدين من إجراء تفاعل تحلق ثلاثي الأركان، تتألف مكوناته من قسم من جزيء نتريل مع وحدتين من الأسيتيلين؛ ويدعى هذا التفاعل "تحلق بونيمان"، وهو من حيث المبدأ تحويل لتفاعل اصطناع ريبه، ويمكن تنشيطه إما حرارياً أو ضوئياً. يتطلب التنشيط الحراري استخدام شروط قاسية، في حين أنّ تفاعل الإضافة الحلقية المنشط ضوئياً يتم ضمن شروط معتدلة، حتى في الأوساط المائية، باستخدام حفّاز من معقد 5،1-حلقي الأوكتابدين (cod) مع الكوبالت (cod)<sub>2</sub>CoCp). يمكن وفق هذه الطريقة تحضير سلسلة من مشتقات البيريدين، فعلى سبيل المثال عند استخدام أسيتونتريل يحصل على 2-ميثيل البيريدين، والذي يستحصل منه على البيريدين بعملية نزع ألكيل.

## الخواص:

### الخواص الفيزيائية:

في الشروط القياسية من الضغط ودرجة الحرارة يوجد البيريدين على شكل سائل عديم اللون يغلي عند الدرجة 115.2 °س ويتجمّد عند -41.6 °س؛ أمّا كثافته فمقدارها 0.9819 غ/سم<sup>3</sup> وهي قريبة من كثافة الماء؛ في حين أنّ معامل الانكسار هو 1.5093 عند طول موجة 589 نانومتر ودرجة حرارة 20 °س. تؤدّي إضافة الماء إلى البيريدين بنسبة 40 مول % إلى تخفيض نقطة انصهاره من -41.6 °س إلى -65.0 °س. للبيريدين مغناطيسية معاكسة وتبلغ القابلية المغناطيسية له -48.7 × 10<sup>-6</sup> سم<sup>3</sup>·مول<sup>-1</sup>؛ في حين تبلغ قيمة عزم ثنائي القطب قيمة مقدارها 2.2 ديباي. الحرارة القياسية لتكوين البيريدين هي 100.2 كيلوجول·مول<sup>-1</sup> في الطور السائل، في حين أنّها 140.4 كيلوجول·مول<sup>-1</sup> في الطور الغازي. عند 25 °س للبيريدين لزوجة مقدارها 0.88 ميلي باسكال.ثانية؛ وناقلية حرارية مقدارها 0.166 واط·متر<sup>-1</sup>·كلفن<sup>-1</sup>؛ أمّا حرارة التبخر فهي 35.09 كيلوجول·مول<sup>-1</sup> عند نقطة الغليان تحت الضغط العادي، في حين أنّ حرارة الانصهار هي 8.28 كيلوجول·مول<sup>-1</sup> عند نقطة الانصهار.

يتبلور البيريدين وفق نظام بلوري معيني قائم وتكون له الزمرة الفراغية  $1Pna2$ ، أما أبعاد الشبكة البلورية بالبيكومتر فهي  $a = 1752$  و  $b = 897$  و  $c = 1135$ ؛ بحيث يكون هناك 16 وحدة صيغة لكل وحدة خلية (مقاسة عند 153 كلفن). للمقارنة فإن البنزين يتبلور وفق النظام البلوري المعيني القائم أيضاً وله الزمرة الفراغية  $Pbca$  وأبعاد الشبكة البلورية بالبيكومتر هي  $a = 729.2$  و  $b = 947.1$  و  $c = 674.2$  (مقاسة عند 78 كلفن)؛ إلا أن عدد الجزيئات لكل خلية هو 4 فقط. [60] يعود هذا الاختلاف جزئياً إلى انخفاض قيمة التناظر في جزيئات البيريدين ( $v2C$ ) مقارنة مع البنزين ( $h6D$ ). للبيريدين شكل مائي على هيئة ثلاثي هيدرات ( $O2py \cdot 3H$ )، وهو يتبلور وفق النظام البلوري المعيني القائم أيضاً، ولكن بالزمرة الفراغية  $Pbca$ ، بحيث أن أبعاد الشبكة البلورية لها القيم التالية بالبيكومتر:  $a = 1244$  و  $b = 1783$  و  $c = 679$ ؛ مع إمكانية وجود 8 وحدات صيغة لكل وحدة خلية (مقاسة عند 223 كلفن). تبلغ قيم النقط الحرجة للبيريدين 6.70 ميغاباسكال بالنسبة للضغط، و 620 كلفن بالنسبة لدرجة الحرارة؛ في حين أن الحجم الحرج يبلغ 229 سم<sup>3</sup>·مول<sup>-1</sup>. يعبر عن ضغط البخار  $p$  للبيريدين في مجال من درجة الحرارة بين 340–426 °س وفق معادلة أنطوان:

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{C + T}$$

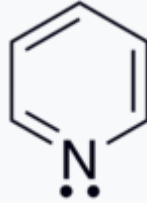
حيث  $T$  درجة الحرارة، أما  $A$  و  $B$  و  $C$  ثوابت قيمتها 4.16272 و 1371.358 و -58.496 على الترتيب. يحوي طيف الامتصاص للبيريدين في الهكسان على ثلاث حزم عند أطوال الموجة 195 نانومتر (توافق الانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  وامتصاصية مولية  $\epsilon$  مقدارها 7500 لتر·مول<sup>-1</sup>·سم<sup>-1</sup>) وعند 251 نانومتر (توافق الانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  وامتصاصية مولية  $\epsilon$  مقدارها 2000 لتر·مول<sup>-1</sup>·سم<sup>-1</sup>) وعند 270 نانومتر (توافق الانتقال  $n \rightarrow \pi^*$  وامتصاصية مولية  $\epsilon$  مقدارها 450 لتر·مول<sup>-1</sup>·سم<sup>-1</sup>). أما طيف الرنين المغناطيسي النووي  $^1H$  NMR للمركب فله ثلاث إشارات (قمم) لها نسبة شدة تكاملية 2:1:2 وهي توافق البرتونات الثلاثة المختلفة كيميائياً في بنية الجزيء؛ إذ أن الجزيء يحوي بروتونات ألفا  $\alpha$  في المواقع 2 و 6 (ذات انزياح كيميائي 8.5 ppm) و بروتونات بيتا  $\beta$  في المواقع 3 و 5 (ذات انزياح كيميائي 7.1 ppm) و بروتونات  $\gamma$  في الموقع 4 (ذات انزياح كيميائي 7.5 ppm). أما طيف  $^{13}C$  NMR للبيريدين فيظهر قمة ثلاثية الرؤوس عند  $\delta(\alpha-C) = 150$  ppm و  $\delta(\beta-C) = 124$  ppm و  $\delta(\gamma-C) = 136$  ppm. جميع قيم الانزياح الكيميائي منسوبة إلى قياسات للمادة خالية من المذيبات. يمكن استخدام وسائل تحليلية أخرى للكشف عن البيريدين مثل الاستشراب الغازي ومطيافية الكتلة.

## الخواص الكيميائية

يصنّف البيريدين كيميائياً من المركّبات الحلقية غير المتجانسة العطرية وله صفة قاعدية ضعيفة. يمتزج البيريدين مع الماء ومع أغلب المذيبات العضوية. يشكّل البيريدين مع حمض الهيدروكلوريك ملح هيدروكلوريد ينصهر بين 145–147 °س يتصرّف البيريدين في التفاعلات العضوية مثل الأمينات الثلاثية، وهو يخضع لتفاعلات كيميائية متعدّدة مثل البرتنة والألكلة والأسيلة والأكسدة الأمينية على ذرة النتروجين؛ كما أنه يخضع لتفاعلات الاستبدال المحبّة للنواة (النكليوفيلية) بصفته من المركّبات العطرية.

بسبب وجود ذرة النتروجين ذات الصفة الكهرسلبية في حلقة البيريدين فإنّ الجزيء يعاني نسبياً من نقص إلكتروني، ولذلك فهو لا يخضع لتفاعلات الاستبدال العطرية المحبة للإلكترونات (الإلكتروفيلية) بنفس السهولة التي تبرزها حلقة البنزين على سبيل المقارنة؛ وخاصّة إذا لم يتوفّر في مزيج التفاعل ما يسحب البروتونات المتحرّرة من التفاعل (إذ أن البيريدين يوم يعاني من نقص إلكتروني أكبر).

بالمقابل؛ فإنّه وعلى العكس من البنزين ومشتقاته فإنّ البيريدين أكثر عرضةً لتفاعلات الاستبدال المحبّة للنواة (النكليوفيلية)، ولتفاعلات فلزّنة (إضافة فلز وتكوين مركب عضوي فلزي) على الحلقة باستخدام قواعد عضوية فلزيّة قويّة. يمكن تصنيف تفاعلية البيريدين حسب الكواشف الكيميائية المستخدمة إلى ثلاث مجموعات كيميائية: مع الكواشف المحبّة للإلكترون (الإلكتروفيلية) يحدث تفاعل استبدال محب للإلكترون (إلكتروفيلي) بحيث يظهر البيريدين صفاته العطرية؛ أمّا مع الكواشف المحبّة للنواة (النكليوفيلية) فيتفاعل البيريدين في الموقعين 2 و 4 بشكل شبيه للإيمينات؛ أمّا التفاعل مع أحماض لويس فيؤدّي إلى حدوث تفاعل إضافة على ذرّة النتروجين بشكل شبيه بالأيمينات الثالثية، مثل قابلية البيريدين للأكسدة الأمينية (تشكيل أكسيد الأمين).



يوجد زوج إلكتروني حر على ذرّة النتروجين في البيريدين.

تحمل ذرّة النتروجين في البيريدين زوج غير رابط (زوج حرّ) من الإلكترونات، وبسبب أنّ هذا الزوج ليس جزءاً من عطرية حلقة البيريدين، يتّصف المركّب بصفات قاعدية، وذلك بشكل شبيه بالأيمينات الثالثية. تبلغ قيمة ثابت تفكك  $pK_a$  الحمض المرافق (كاتيون البيريدينيوم) 5.25؛ حيث يمكن برتنة البيريدين بالتفاعل مع الأحماض لتشكيل كاتيون البيريدينيوم، وهو أيون متعدّد الذرّات، يكون فيه طول الروابط والزوايا بينها مماثلاً بشكل كبير للقيم في البيريدين؛ كما أنّ هذا الكاتيون متساوٍ إلكترونياً مع البنزين.

يعدّ البيريدين ربيطة ضعيفة نسبياً في تشكيل المعقدّات التناسقية مع أيونات الفلزّات الانتقالية؛ فعلى سبيل المثال يشكّل معقدات 1:1 مع النيكل الثنائي  $Ni^{2+}$  والنحاس الثنائي  $Cu^{2+}$  بحيث أن قيم ثابت التوازن الكيميائي  $1K \log$  تقع بين 1.9 و 2.6 على الترتيب. درست أطياف الأشعّة تحت الحمراء لمعقدّات البيريدين بشكل مفصّل؛ كما لوحظ نمط التناسق  $\eta^6$  فقط في المعقدّات ذات الإعاقة الفراغية الكبيرة، بحيث تكون ذرّة النتروجين محجوبة فيها.

## الخواص الجزيئية

للمركب نظام مترافق من ستّة إلكترونات باي ( $\pi$ ) غير متموضعة وموجودة فوق الحلقة المستوية، وبذلك يصنّف البيريدين من المركّبات العطرية وفق قاعدة هوكل. على العكس من البنزين تكون الكثافة الإلكترونية غير موزّعة بانتظام فوق الحلقة، وبشكل يعكس التأثير الحثّي السلبي لذرّة النتروجين؛ ولذلك السبب فإنّ للبيريدين عزم ثنائي قطب، كما له طاقة ثباتية رنينية (117 كيلوجول.مول<sup>-1</sup>) أضعف من البنزين (150 كيلوجول.مول<sup>-1</sup>). لطول الرابطة C-N في حلقة البيريدين قيمة مقدارها 137 بيكومتر، بالمقارنة مع 139 بيكومتر للرابطة C-C في المركّب نفسه، وهي القيمة نفسها للرابطة كربون-كربون في البنزين.

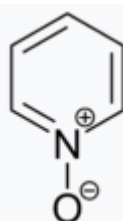
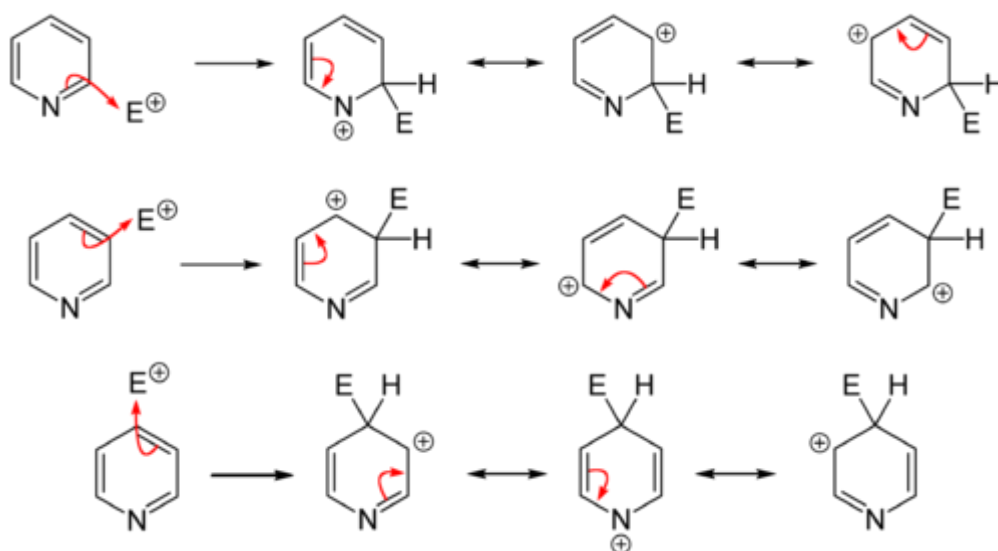
لجميع الذرّات في جزيء البيريدين تهجين مداري من النمط  $sp^2$ ، حيث تكون ذرّة النتروجين متضمّنة في النظام  $\pi$  العطري باستخدام مدارات p غير الهجينة، ويكون الزوج غير الرابط في المدار  $sp^2$  بحيث يبرز خارجاً عن الحلقة وفي نفس سوية الرابطة سيغما  $\sigma$ . ولذلك لا يشارك الزوج غير الرابط في النظام العطري، كما أنّ ذرّة النتروجين لا تبدي لذلك أيضاً أيّ تأثير ميزوميري إيجابي.

## التفاعلات الكيميائية

يؤدي انخفاض الكثافة الإلكترونية في حلقة البيريدين إلى تفضيل حدوث تفاعلات إضافة محبة للنوى (نكليوفيلية) على ذرة النتروجين بالمقارنة مع تفاعلات الاستبدال المحبة للإلكترون (الإلكتروفيلية). يؤدي تفاعل الإضافة المحبة للنوى (النكليوفيلي) على ذرة النتروجين إلى تعطيل الخواص العطرية وإعاقة حدوث الاستبدال المحب للإلكترون (الإلكتروفيلي). من جهة أخرى فإن تفاعلات الاستبدال العطرية المحبة للنواة (النكليوفيلية) تحدث بشكل أسهل في البيريدين منه في البنزين.

### تفاعلات الاستبدال المحبة للإلكترون (الإلكتروفيلية)

إن العديد من تفاعلات الاستبدال المحبة للإلكترونات (الإلكتروفيلية) على البيريدين إما أنها لا تحدث، أو تحدث بشكل جزئي، ولكن على الرغم من ذلك فإن الصفة العطرية غير المتجانسة للحلقة يمكن تفعيلها بإجراء إضافة مجموعة وظيفية مانحة للإلكترونات. ولكن على العموم فإن تفاعلات الألكلة والأسيلة (تفاعلات فريدل-كرافتس) المميزة للبنزين لا تكون ناجحة على البيريدين، وتؤول إلى تفاعل إضافة على ذرة النتروجين. تحدث تفاعلات الاستبدال عادة على الكربون رقم 3، وهو أكثر ذرة كربون غنى بالإلكترونات في الحلقة، ولذلك تنمّ عليه تفاعلات الاستبدال.



بنية N-أكسيد البيريدين

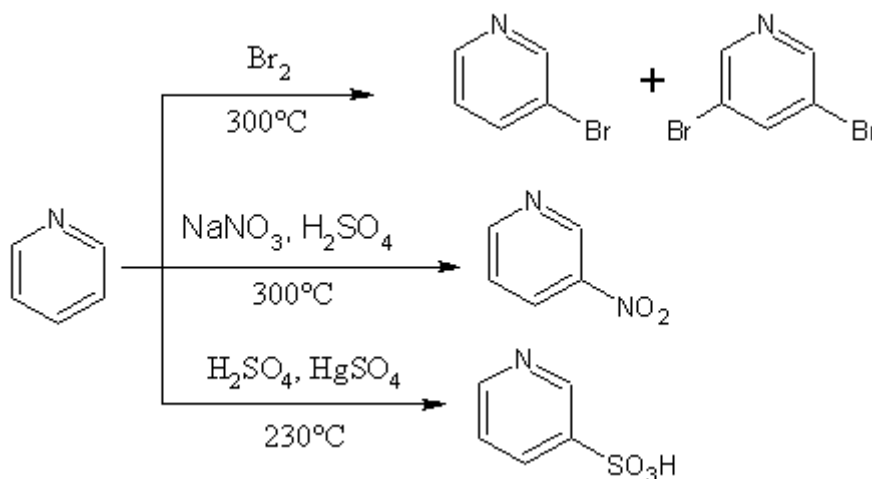
لا تكون تفاعلات الاستبدال في الموقعين 2 و 4 مفضلة في البيريدين، لأنها تؤدي إلى تشكيل معقدات  $\sigma$  غير المفضلة طاقياً. ولكن على الرغم من ذلك يمكن تعزيز فرص حدوث الاستبدال في هذين الموقعين بإجراء استبدال إلكتروفيلي على N-أكسيد البيريدين أولاً، ثم نزع ذرة الأكسجين من على النتروجين الحلقة. إذ أن ارتباط الأكسجين بالنتروجين يقلل من الكثافة الإلكترونية على ذرة النتروجين، مما يعزز من فرص حدوث استبدال في الموقعين 2 و 4. يمكن إزالة ذرة الأكسجين بعدة وسائل، أكثرها شيوعاً باستخدام مركبات الفوسفور الثلاثي



أو الكبريت الثنائي، والتي يسهل أكسدتها؛ فمثلاً يتأكسد ثلاثي فينيل الفوسفين وفق ما سبق إلى أكسيد ثلاثي فينيل الفوسفين.

تستلزم نترتة البيريدين بشكل مباشر وجود شروط قاسية، وبالنهاية تعطي مردوداً ضعيفاً. بدلاً من ذلك يمكن الحصول على 3-نيترو البيريدين من مفاعلة البيريدين مع خماسي أكسيد ثنائي النتروجين بوجود الصوديوم. كما يمكن إجراء عملية النترتة باستخدام كاشف رباعي فلوروبورات النترونيوم ( $4BF_2NO$ ) على 2،6-ثنائي برومو البيريدين، ثم بإزالة ذرات البروم. أمّا السلفنة المباشرة للبيريدين فهي أصعب من النترتة المباشرة، ولكن بالرغم من ذلك فإنه من الممكن الحصول على بيريدين-3-حمض السلفونيك بمردود مقبول من غلي البيريدين في فائض من حمض الكبريتيك عند 230 °س. إنَّ التفاعل مع مجموعة 3SO تسهّل من إضافة الكبريت إلى ذرّة النتروجين، وخاصّة في وجود حفّاز من كبريتات الزئبق الثنائي.

على العكس من تفاعلي النترتة والسلفنة فإنّ تفاعل الهلجنة المباشرة يتم بشكل جيّد؛ إذ أنّ تفاعل البيريدين مع البروم الجزيئي في حمض الكبريتيك عند الدرجة 130 °س يعطي 3-برومو البيريدين بشكل فوري، ويكون مردود التفاعل في هذه الحالة أكبر من تفاعل الكلورة المباشر باستخدام الكلور الجزيئي في وجود حفّاز من كلوريد الألومنيوم عند الدرجة 100 °س. يمكن الحصول على 2-برومو البيريدين و 2-كلورو البيريدين من التفاعل المباشر مع الهالوجين الموافق بوجود حفّاز من كلوريد البالاديوم الثنائي.



## الأكسدة والاختزال

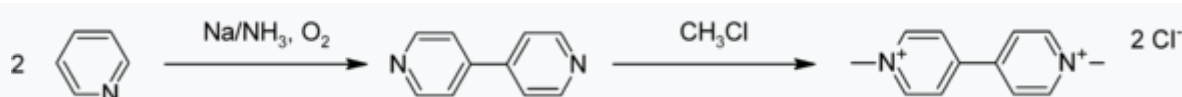
يمكن اختزال البيريدين إلى البيريدين، وهو الشكل المختزل المهدرج من البيريدين، باستخدام غاز الهيدروجين بوجود حفّاز نيكل راني. يعدّ هذا التفاعل ناشراً للحرارة، ويحرّر طاقة مقدارها 193.8 كيلوجول/مول، وهي أقلّ بقليل من الطاقة المنتشرة عن هدرجة البنزين (205.3 كيلوجول/مول).

يستحصل على مشتقات البيريدين المهدرج جزئياً تحت شروط معتدلة. على سبيل المثال، يعطي الاختزال باستخدام هيدريد ألومنيوم الليثيوم مزيجاً من 4،1-ثنائي هيدرو البيريدين و 2،1-ثنائي هيدرو البيريدين و 5،2-ثنائي هيدرو البيريدين. يمكن الحصول على 4،1-ثنائي هيدرو البيريدين بشكل انتقائي باستخدام معقدات عضوية فلزيّة من المغنسيوم والزنك. أمّا (Δ4،3)-رباعي هيدرو البيريدين فيحصل عليه من الاختزال الكهركيميائي للبيريدين.

## الاستخدامات:

يمثل البيريدين أحد المواد المهمة في الصناعات الكيميائية حيث يستخدم في العديد منها مثل الصناعات الدوائية، وصناعة المبيدات، وصناعة المطاط واللواصق؛ كما يستخدم في الاصطناع العضوي كمحلّ (مذيب) وكمادة متفاعلة. بلغ الإنتاج العالمي من هذه المادة سنة 1989 حوالي 26 ألف طن؛ ثم لا لبث أن ازداد بشكل مطرد منذ أوائل الألفية الثانية، بحيث أن سعة الإنتاج السنوي بلغت 30 ألف طن في الصين وحدها.

يستخدم البيريدين في تحضير المبيدات بشكل رئيسي كمادة أولية طليعية لإنتاج مبيدات الأعشاب باراكوات وديكوات. كما أن الخطوة الأولى في تحضير المبيد الحشري كلوربيريفوس تنطلق من كلورة البيريدين؛ وكذلك الأمر في تحضير مبيد الفطريات بيريثيون. وفق تفاعل زينكه يدخل البيريدين في تحضير كلوريد سيتيل البيريدينيوم و كلوريد لوريل البيريدينيوم، واللذان يستخدمان من ضمن المعقمات في مستحضرات العناية بالفم والأسنان.



اصطناع باراكوات

يصنّف البيريدين من ضمن المذيبات العضوية القطبية القاعدية ذات التفاعلية الضعيفة، ويستخدم لذلك الغرض في عدد من التفاعلات الكيميائية مثل تكاثف كنوفيناغل. يعدّ البيريدين ملائماً كمذيب بشكل خاص في تفاعلات نزع الهالوجين، حيث يتصرّف كقاعدة في تفاعلات الحذف ويرتبط مع هاليد الهيدروجين الناتج ليشكل ملح بيريدينيوم الموافق؛ وكذلك الأمر في تفاعلات التكاثف.

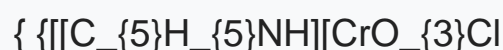
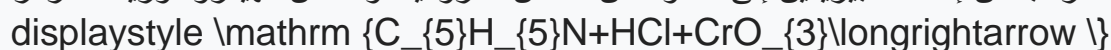


تفاعل حذف بوجود البيريدين

كقاعدة يستخدم البيريدين أحياناً في معايرة كارل-فيشر، ولكنّه غالباً ما يستخدم الإيميدازول عوضاً عنه، لأنّ الأخير ألطف رائحة. يستخدم البيريدين من ضمن المذيبات في صناعة الأصبغة والمطاط؛ وكذلك الأمر في صناعة النسيج لتحسين سعة التشبيك في القطن. في استعمال آخر يضاف البيريدين إلى الإيثانول لتغيير مذاقه وجعله غير ملائماً للشرب؛ وتقع قيمة عتبة الكشف عن البيريدين في المحاليل بين 1 - 3 ميلي مول/التر (بين 79-237 مغ/ل).

يستخدم البيريدين كمادة أولية طليعية في تحضير عدد من المركبات ذات الأهمية في الصناعة؛ فتؤدّي هدرجته مثلاً إلى الحصول على بيريدين، وهو وحدة بناء اصطناعية مهمة. تتمّ عملية الهدرجة باستخدام حفّازات من النيكل أو الكوبالت أو الروثينيوم عند درجات حرارة مرتفعة. كما يستخدم في تحضير 4-ثنائي ميثيل أمينو البيريدين (DMAP)، والذي يعدّ من المذيبات الفعّالة.

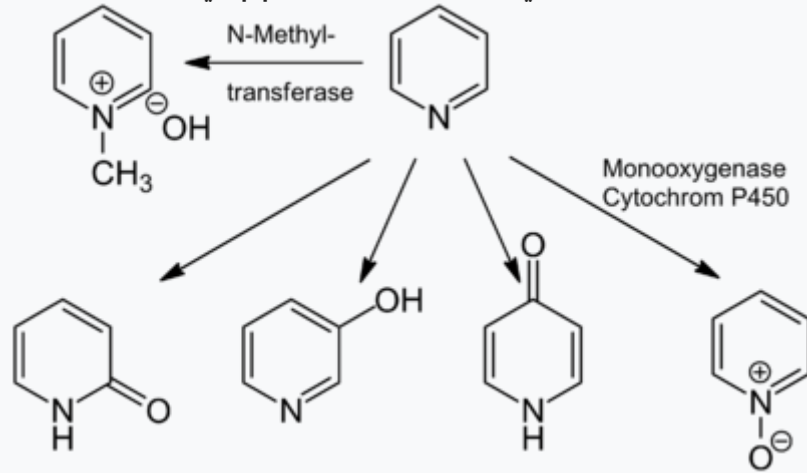
انطلاقاً من البيريدين طوّر إلياس جيمس خوري مع وليام ساغز سنة 1975 مركّب كلوروكرومات البيريدين، والذي يستخدم في أكسدة الكحولات الأولية والثانوية إلى الألدهيدات والكيونات على الترتيب. يحصل على المركّب من إضافة البيريدين إلى محلول من حمض الكروميك وحمض الهيدروكلوريك المركز:



يعدّ كاشف كورنفورث (ثنائي كرومات البيريدينيوم)، وكاشف كولنز (مزيغ معقّد من ثلاثي أكسيد الكروم مع البيريدين في ثنائي كلورو الميثان)، من ضمن الكواشف المستحصلة من البيريدين ومرتبات الكروم، والتي تستخدم بشكل أساسي في الأكسدة، إلا أنّ استخدامها انخفض بشكل كبير بعد حقبة سبعينات وثمانينات القرن العشرين لأنّها سامّة ومسرطنة. يستخدم البيريدين بشكل واسع من ضمن الربيطات في كيمياء المعقدات التناسقية، وكذلك الأمر مع ثنائي البيريدين (بيبيردين) وثلاثي بيريدين (تيربيدين). عندما تكون ربيطة البيريدين جزءاً من المعقّد التناسقي، فإنّه يسهل استبدالها بقاعدة لويس قوية. تستخدم هذه الخاصّة في تحفيز عملية البلمرة، وفي تفاعلات الهدرجة باستخدام حفاز كرابتري على سبيل المثال.

## المخاطر:

للبييردين نقطة وميض تبلغ 17 °س، بالتالي له قابلية للاشتعال مرتفعة؛ وتبلغ درجة الاشتعال 550 °س، كما أن مزيغ نسبته 1.7-10 % حجماً مع الهواء هو مزيغ انفجاري. يبدأ التفكّك الحراري عند 490 °س، حيث ينتج ثنائي بيريدين (بشكل أساسي 2،2'-ثنائي بيريدين، وبشكل أقل 3،2'-ثنائي بيريدين و 4،2'-ثنائي بيريدين) وكذلك أكاسيد النتروجين وأحادي أكسيد الكربون. ينحلّ البييردين بسهولة في الماء، وله تأثير سلبي ومضّر على الحيوانات والنباتات في الأوساط المائية. تبلغ قيمة حد العتبة للبييردين 15-30 جزء في المليون (ppm) في أغلب البلدان منذ تسعينات القرن العشرين؛ والتي انخفضت إلى 5 ppm في العقد الأول من الألفية الثانية.



## استقلاب البييردين

البييردين ضارّ ومؤذ لجسم الإنسان في حال الاستنشاق والتناول والامتصاص عن طريق الجلد. من آثار التسمّم بالبييردين حدوث الأعراض التالية: الدوار والصداع والترنّج والغثيان ونقص الشهية؛ كما يمكن أن تتطوّر الأمور إلى ألم معوي، ووذمة الرئة وإغماء. سجّلت حادثة وفاة أحدهم بعد تجرّعه نصف كأس من البييردين. إنّ أقلّ جرعة مميتة للإنسان معروفة للبييردين هي 500 مغ لكل كيلو غرام. عند الجرعات المرتفعة يكون للبييردين تأثير مخدّر، وعندما تكون تراكيز الأبخرة فوق 3600 جزء في المليون ppm فإنّ ذلك يمثل خطراً على الصحة. يمكن أن يكون للبييردين آثار سلبية ثانوية من حيث السميّة العصبية والحينية. وفق دراسة أجريت بين سنتي 1981 و 1983 من المعهد الوطني الأمريكي للسلامة والصحة المهنية فإن عدد الأفراد الذين كانوا على تماس مباشر مع البييردين في عملهم كان حوالي 43 ألف أمريكي.

لا توجد أدلة كافية تشير إلى كون البييردين مسرطناً للإنسان؛ على الرغم من أن بعض الدراسات أشارت إلى إمكانية وجود آثار مسرطنة للبييردين على الحيوانات. تشير البيانات المتوقّرة أن احتواء مياه الشرب على البييردين أدّت إلى تخفيض قابلية الحركة للنطاف عند الفئران في كافّة مستويات التعرّض للجرعات؛ كما زادت مدّة الدورة النزوية عند أعلى مستوى جرعة عند الجرذان. إنّ الناتج الرئيسي لاستقلاب البييردين هو N-ميثيل هيدروكسيد البييريدينوم؛ وذلك بواسطة الإنزيم الناقل لمجموعة الميثيل على ذرّة النتروجين N-methyltransferase.

من نواتج الاستقلاب أيضاً كل من N-أكسيد البييردين ومرتبات هيدروكسي البييردين المختلفة، والتي يحصل عليها بواسطة إنزيم مونوأكسجيناز. يتحلّل البييردين بفعل البكتيريا إلى الأمونياك وثنائي أكسيد الكربون؛ وفي تلك العملية تتحلّل حلقة البييردين بشكل أسرع بالمقارنة مع البيكولين واللوتين و2-كلورو البييردين وأمينو البييردين؛] كما وجد أنّ عدداً من محلّلات البييردين أظهرت تراكيز مرتفعة من ريبوفلافين.

تحدث تأثيرات متبادلة (تأثرات) بين المركبات الحلقية غير المتجانسة الحاوية على النتروجين متضمنةً البيريدين مع التربة، عن طريق آليات متعددة معتمدة على pH الوسط، بما فيها حدوث تجزئة في المواد العضوية الترايبية والتبادل الأيوني وحدث تفاعلات تعقيد على السطح. إن حدوث امتزاز على السطوح في الحالات المذكورة يقلل من التوافر الحيوي لمركبات البيريدين للمحللات الميكروبية والكائنات الحية الأخرى، وبالتالي يقلل من معدلات التحلل ويزيد من السمية البيئية. تتحرر كميات قليلة من البيريدين إلى الوسط المحيط البيئي من العمليات الصناعية مثل صناعة الفولاذ، بالإضافة إلى الصخر الزيتي وتغويز الفحم والتكويك وترميد النفايات. يمكن أن يصل تركيز البيريدين في الغلاف الجوي عند منشآت الصخر الزيتي إلى 13 ميكروغرام/م<sup>3</sup>؛ كما أن تراكيز البيريدين في المياه الجوفية بالقرب من محطات تغويز الفحم وصلت إلى 53 ميكروغرام/م<sup>3</sup>.