



جامعة جنوب الوادي

كلية التربية بالغردقة

قسم الكيمياء

## كيمياء عضوية حلقيه

طلاب الفرقة الرابعة بكلية التربية

شعبة الكيمياء

الترم الثاني 2023/2022

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى



جامعة جنوب الوادي

كلية التربية بالگردقة

قسم الكيمياء

كيمياء المركبات العضوية الغير متجانسة الحلقة

الفرقة الرابعة كلية التربية شعبة الكيمياء

الترم الثانى 2023/2022

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

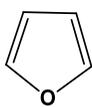
### كيمياء المركبات الغير متجانسة الحلقة

المركبات العضوية الغير متجانسة الحلقة هي تلك المركبات العضوية التي تحتوي ذرات من عناصر مختلفة أي أن هذه المركبات قد استبدلت فيها على الأقل ذرة كربون واحدة أو ذرتين كربون بذرات أخرى مثل ذرة الأكسجين (O), الكبريت (S), النيتروجين (N), و قد تكون الذرات من الزئبق (Hg), الفوسفور (P), الزرنيخ (As), الرصاص (Pb), البورن (B), السلينيوم (Se), و غيرها من العناصر الأخرى.

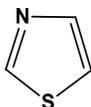
كما يلاحظ أنه في نواة البنزين تكون جميع الذرات من نوع واحد, و مثل هذا التركيب الجزيئي يطلق عليه خلقي متجانس (Isocyclic) من الأصل اليوناني (Iso) بمعنى يشابة أو يساوي و على عكس هذا النوع من التركيب الحلقي فإن المركبات الحلقية غير المتجانسة تحوي ذرات من عناصر أخرى مختلفة الاسم المشتق من أصل يوناني لكلمة (Hetero) بمعنى مختلف.

و لقد وجد أن زاوية تكافؤ الأكسجين , الكبريت , و النيتروجين قيمة أقل من زاوية تكافؤ الكربون , و على هذا يمكن لهذه الذرات أن تحل محل ذرة واحدة أو أكثر من ذرات الكربون في حلقة ما, دون أن تخلق أو تسبب توترا ملحوظا. ذلك أن أهم المركبات الحلقية الغير متجانسة , و مثلها مثل المواد الحلقية المتجانسة التي تشتمل حلقاتها على خمس أو ست ذرات. و

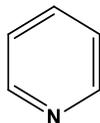
يمكن اعتبار اكسيد الأيثيلين هو أبسط الأعضاء من مجموعة المركبات الحلقية الغير متجانسة , الا أن هذه الحلقة سهلة الكسر لأنها تعاني بدرجة كبيرة , كما أنها تقتصر الى الثبات و الى بعض الصفات الأروماتية , و هي الصفات التي تتميز بها أغلب المركبات الحلقية الغير متجانسة. و الصيغ الكيميائية الآتية توضح القليل من الإحتمالات الكثيرة:



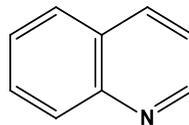
فيوران



ثيازول

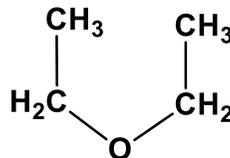


بيريدين

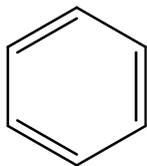


كينولين

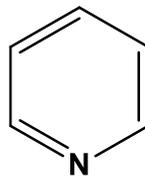
المركبات الغير متجانسة الحلقة يمكن أن تكون مركبات لها صفات اليقاتية أو صفات أروماتية و ذلك يعتمد على التركيب الالكتروني للجزيئ. المركبات الاليقاتية الغير متجانسة الحلقة متشابهة كميانيا و الى حد كبير مع مثيلاتها الاليقاتية الغير حلقية و مثال لذلك رباعي هيدروفيوران له العديد من صفات ايثير ثنائي الايثيل.



و من ناحية أخرى فإن المركبات العطرية الغير متجانسة الحلقة لها خواص متشابهة مع ما يناظرها من المركبات العطرية المتجانسة الحلقة و مثال لذلك



البنزين العطري



البيريدين

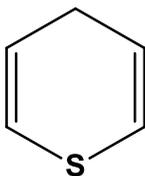
اما المركبات رباعية و ثلاثية الحلقة الغير متجانسة غير ثابتة كما انها ليس لها خواص أروماتية مثل اكسيد الميثيلين (الأكزيان).

المصادر الأساسية للمركبات الحلقية الغير متجانسة:

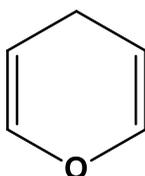
توجد مصادر طبيعية كثيرة و هي أساسية للحياة من نواحي كثيرة و هي:

(أ) السكريات و مشتقاتها مثل فيتامين ج التي توجد في صورة حلقة

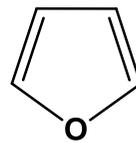
خماسية تسمى فيوران أو حلقة سداسية تسمى بيران أو ثيوبيران.



ثيوبيران



بيران



فيوران

ب) توجد في فيتامين B و كمثل في فيتامين B<sub>6</sub> (البيرويدوكسين) و هو أحد مشتقات البيريدين.

ت) المركبات الحلقية الغير متجانسة تتمثل في القلويدات (وهي قواعد نيتروجينية) و التي توجد في النباتات. و كذلك المضادات الحيوية بما

في ذلك البنسلين الذي يحتوي ايضا على حلقات غير متجانسة.

كما أن هذه المركبات الحلقية الغير متجانسة لها فوائد و أهمية كبيرة و ذلك في مجال العقاقير الطبية و كذلك التأثير البيولوجي على البكتريا السالبة و الموجبة بالإضافة الى استخدامها في مجال البلمرات و صناعة الأصباغ كما يستخدم الصابون المصنوع من المورفولين و الأحماض الدهنية كعوامل ممتازة لتكوين المستحلبات في صناعة دهان الأرضية و الورق و منتجات أخرى. كما أن بعض المركبات العضوية الغير متجانسة الحلقة مثل مركب 2-أمينو-4-ميثيل-ثيازول الذي ثبت أن له فاعلية كبيرة في علاج الأمراض المعدية و كثير من أنواع البنسلين الأخرى لها فوائد كثيرة كمضادات حيوية.

تسمية المركبات الغير متجانسة الحلقة:

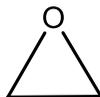
ترقم ذرات الحلقة الغير متجانسة البسيطة (أي التي تحتوي على ذرة واحدة غير متشابهة مع ذرات الكربون) ابتداء من هذه الذرة الغير متجانسة و تأخذ رقم (1) و تعطى المجموعات المستبدلة في الحلقة غير المتجانسة أصغر رقم ثم ترتب أسماء هذه المجموعات أبجديا أمام اسم المركب الأساسي , كما يراعى عند التسمية (المركب الحلقي) الحروف الاتية حسب نوعية الذرة الغير متجانسة الموجودة كالآتي:

- (أ) الكلمة (اوكزا) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي اكسجين (O).
- (ب) الكلمة (ثيا) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي كبريت (S).
- (ت) الكلمة (ازا) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي نيتروجين (N).
- (ث) الكلمة (فوسفو) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي فوسفور (P).

في حالة تسمية المركبات الحلقية الغير متجانسة الثلاثية و التي تحتوي على ذرة واحدة فانها تنتهي بالمقطع (ران rane) ما عدا حالة ذرة النيتروجين فانها تنتهي بالمقطع (ريدين).



ثيران



اوكزيران



ازيريدين

ن-هيدروأزيرين

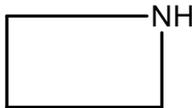
في حالة تسمية المركبات الحلقية الغير متجانسة الرباعية و التي تحتوي على ذرة واحدة فإنها تأخذ في نهاية المقطع (ene-ete) مع مراعاة الترقيم.



هيدرواكزيت أو أوكزيتان



هيدروثييت



ن-هيدروأزيتين

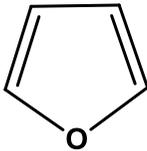
أزيتدين

	N-present		N-absent	
	Unsat	sat	Unsat	sat
	irine	iridine	irene	irane
	ete	etidine	ete	etane
	ole	olidine	ole	olane
	ine	a	in	ane
	epine	a	epin	epane
	ocine	a	ocin	ocane
	onine	a	onin	onane
	ecine	a	ecin	ecane

في حالة المركبات الخماسية الغير متجانسة الحلقة و التي تحتوي على ذرة

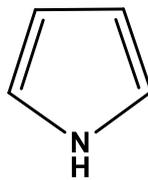
واحدة من الأكسجين او الكبريت أو النيتروجين فنجد أن لها أسماء شائعة

مثل:



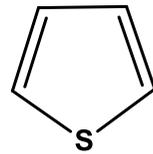
فيوران

Furan



بيرول

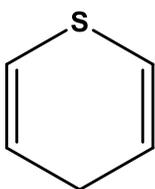
Pyrrole



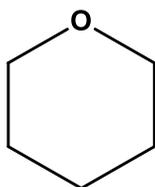
ثيوفين

Thiophene

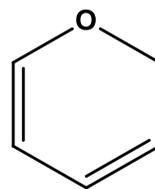
في حالة المركبات السداسية الغير متجانسة الحلقة و التي تحتوي على ذرة واحدة غير متجانسة فنجد أنها تنتهي بالمقطع (ران) عدا التي تحتوي على ذرة نيتروجين فإنها تنتهي بالمقطع (ريدين).



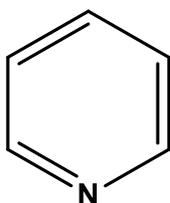
1,4-ثيوبيران



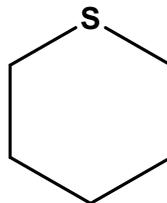
رباعي هيدروبيران



1,2-بيران



بيريدين



رباعي هيدروثيوبيران

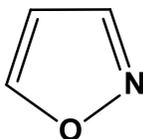
في حالة المركبات الخماسية الحلقية على ذرتين غير متجانستين سواء متشابهتين أو مختلفتين فإن التسمية تأخذ الوضع الآتي:

1- عند تسمية المركب إذا كانت تحتوي أكثر من ذرة غير متجانسة يفضل الترتيب  $O > S > N$ .

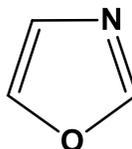
2- تأخذ الذرة الغير متجانسة دائما رقم 1 و في حالة وجود مجموعات بديلة أو ذرة غير متجانسة أخرى يكون اتجاه الترقيم بحيث تأخذ هذه المجموعة أو الذرة أقل رقم ممكن. كما أنه في حالة وجود أكثر من ذرة غير متجانسة مختلفة تأخذ الذرة الأعلى في الون الذري رقم (1).

3- يطلق على المركب اسم شائع ليس له علاقة بالتركيب.

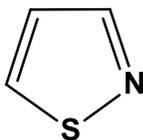
4- في حالة تسمية المركبات الحلقية الغير متجانسة الخماسية التي تحتوي على ذرتين فإنها تأخذ في نهاية الاسم المقطع (Ole).



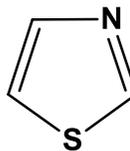
أيزوكسازول (Isoxazole)



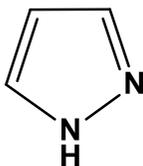
أوكسازول (Oxazole)



ايزوثيازول (Isothiazole)

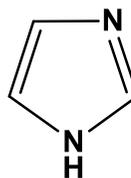


ثيازول (Thiazole)



بيرازول

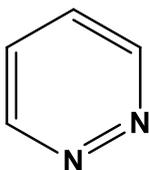
2,1-ثنائي الأزول



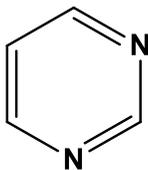
اميدازول

3,1-ثنائي الأزول

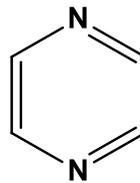
في حالة تسمية المركبات الحلقية الغير متجانسة الحلقة السداسية التي تحتوي على ذرتين فإنها تأخذ في نهاية الاسم المقطع (ين ine).



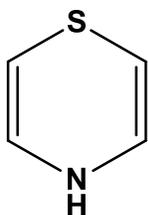
بيريدازين  
2,1-ثنائي الأزين



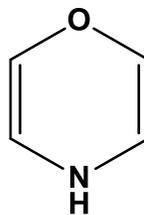
بيريميدين  
3,1-ثنائي الأزين



بيرازين  
4,1-ثنائي الأزين



4,1-ثيازين



4,1-اكسازين

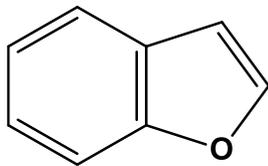
تسمية المركبات الغير متجانسة الحلقة متعددة الحلقات:

(أ) الحلقات غير متجانسة الحلقة مع حلقة البنزين:

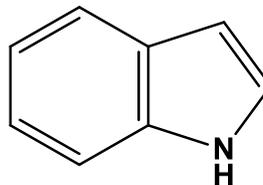
يشترك الاسم بذكر المقطع "بنزو" يليه اسم المركب الحلقى غير

المتجانس, مع تحديد الضلع المشترك بين الحلقة غير المتجانسة و حلقة

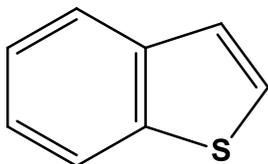
البنزين بين قوسين بين مقطعي الاسم.



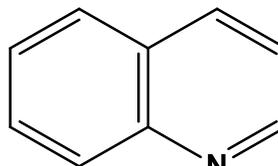
بنزو[b]فيوران



بنزو[b]بيروول



بنزو[b]ثيوفين



بنزو[b]بيريدين

(ب) حلفتين غير متجانسة الحلقة معا:

- تعتبر إحدى الحلفتين هي المركب الأساسي و الحلقة الأخرى

مجموعة بديلة.

- المركب الأساسي هو الحلقة الأكبر حجما التي تحتوي على أكبر

عدد من الذرات غير المتجانسة.

- اذا تساوى عدد الذرات غير المتجانسة في كل الحلفتين فنختار

الحلقة التي تكون فيها الذرات غير المتجانسة أكثر بعدا عن بعضها لتكون

الحلقة الرئيسية.

- يشتق الاسم بذكر اسم الحلقة التي اعتبرت مجموعة بديلة مع

إضافة (و) في نهايته مثل بنزو, نافثو, و هكذا.

- ثم يكتب بين قوسين مربعين رقمين يدلان على موقع الذرتين رأس

الجسر في هذه الحلقة.

- يليها حرف a,b,c,..... الخ يدل على ضلع الحلقة الرئيسية

المشترك مع الحلقة الأخرى, (a) يكون بين ذرات 2,1, و (b) بين ذرات

3,2, و هكذا.

- ثم نكتب بعد ذلك اسم الحلقة الرئيسية.

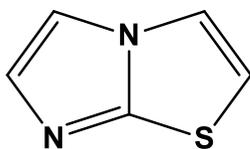
- في حالة وجود مستبدلات في النظام يتم ترقيم النظام الحلقي غير

المتجانس المتعدد الحلقات بغرض تحديد مواقع المجموعات الوظيفية و

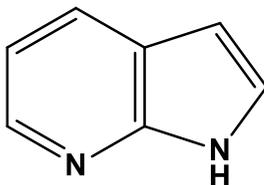
كذلك الفروع الجانبية يجب أن يبدأ الترقيم من الذرة الغير متجانسة الأعلى

في الوزن الذري و نسير في الاتجاه الذي يعطي الذرات غير المتجانسة

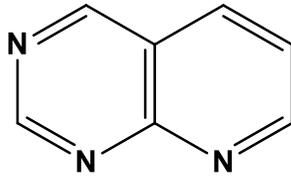
أصغر الأرقام مع مراعاة ترتيب الأسبقية.



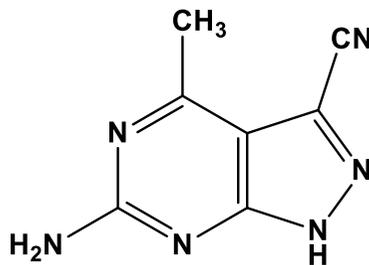
ايميدازو[2,1-*b*]ثيازول (imidazo[2,1-*b*]thiazole)



بيرولو[2,3-*b*]بيريدين (pyrrolo[2,3-*b*]pyridine)



بيريدو[2,3-*d*]بيريميدين (pyrido[2,3-*d*]pyrimidine)



6-amino-4-methyl-1*H*-pyrazolo[3,4-*d*]pyrimidine-3-carbonitrile

## المركبات الغير متجانسة ثلاثية الحلقة



بروبان حلقي



بروبين حلقي

المركبات ثلاثية الحلقة الغير متجانسة غير ثابتة و ذلك نظرا لوجود الحلقة الثلاثية تحت شد بين الروابط و كذلك الزوايا الحادة و هذا ينعكس بدوره على طول الروابط الأحادية أو الثنائية حيث تقل قيمتها عن مثلتها في المركبات الغير حلقيه, و لقد اتضح ذلك من استخدام الطرق الطبيعية الحديثة مثل طرق التحليل باستخدام الأشعة السينية.

اذا وجد رابطة مزدوجة بالجزئ فإن قيمة الشد الذي تتعرض له الحلقة يزداد عن الحلقات المشبعة و يوضح ذلك هندسة جزيئات البروبان الحلقي و البروبين الحلقي من حيث الزوايا و كذلك طول الروابط. و يقاس طول الروابط بين ذرات الكربون و الذرات الغير متجانسة ( نيتروجين , اكسجين , كبريت ) في هذه الحلقات و جد أنها أطول قليلا من مثلتها في المركبات الغير مشدودة ( مثل ثنائي ميثيل ايثير ).

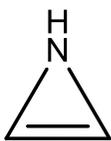
بينما نجد أن الروابط بين ذرات الكربون في هذه متماثلة الى حد كبير و إن كانت أقصر من ذلك الموجودة في البروبان الحلقي.

الحلقات الثلاثية الغير متجانسة يتم فتحها بصورة أسهل و أسرع من البروبان الحلقي و ذلك لأن الذرة الغير متجانسة تكون احدى العوامل الأساسية لمهاجمة الحلقة بالشقوق الطليقة و الكواشف الأيونية ( Ionic reagents).

المركبات العضوية الغير متجانسة ثلاثية الحلقة يمكن تحضيرها من مواد بينية تحتوي على ثلاث ذرات و على الرغم من المحافظة على الشد داخل الحلقة كما يتم بناء الحلقة بتفاعل جزيئي داخلي ( Intermolecular Reaction ) ينتج عنه تكوين حلقة. و لقد أثبتت حسابات المدارات الجزيئية أن المركبات ثلاثية الحلقة الغير متجانسة و المحتوية على رابطة مزدوجة لها حالة ثبات تسمح بفصلها و الحصول عليها منفردة. و سوف نقوم بدراسة بعض هذه المركبات.

## (I) أزيرين

تتميز هذه المركبات بحلقة ثلاثية غير متجانسة بها ذرة نيتروجين و تحتوي الحلقة على رابطة مزدوجة و حيث أن الترقيم يبدأ من ذرة النيتروجين فإنه هناك نوعين من هذه المركبات تبعاً لمكان الرابطة المزدوجة و هما كالآتي:



2-أزيرين

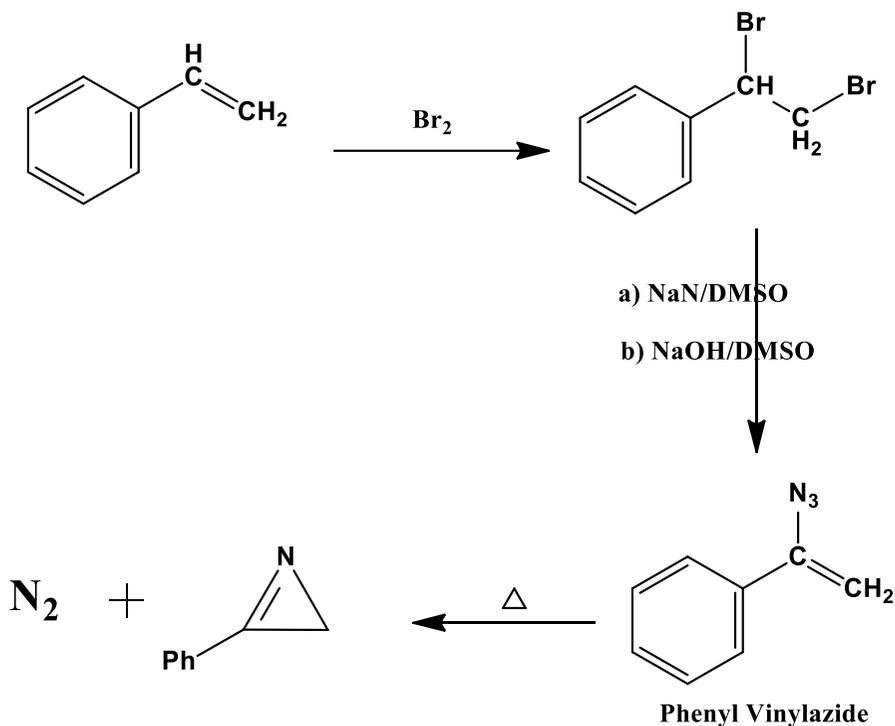


1-أزيرين

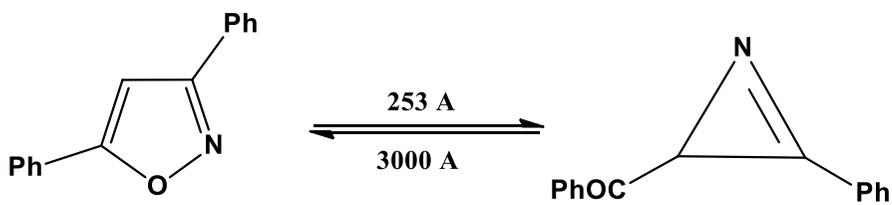
### طرق التحضير:

(1) من مكونات الأزيد:

مركب الأزيرين يحضر بالتحلل الحراري أو التفاعل الضوئي باستخدام الضوء الأسود لمصباح الفوسفور لمادة فينيل فينيل أزيد حيث ينتج 2-فينيل أزيرين.



(2) التفسير الضوئي لمادة ايزوكسازول (Isoxazole):



التفاعلات:

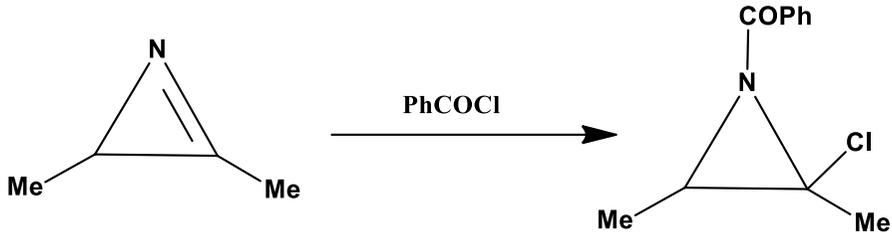
نظرا لوقوع الحلقة الثلاثية تحت شد فإن تفاعلات هذه المواد تتميز بفتح الحلقة و لمركبات الأيزرين خاصية قاعدية ضعيفة ولها درجة ثبات ملموسة تجاه الأحماض المعدنية و كذلك تتم تفاعلات الاضافة على الرابطة المزدوجة

كما في حالة مركبات اليمينات المستبدلة كما أن الكواشف الالكتروفيلية

تهاجم مركب 1-أزيرين عند ذرة النيتروجين.

يتفاعل مركب 1-أزيرين مع كلوريد البنزويل عند درجة صفر مئوية مكونا

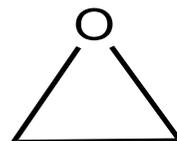
(سيس & ترانس) المقابل.



## (II) أكزيان

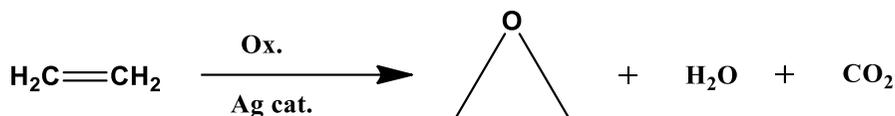
يعرف هذا المركب باسم اكسيد الايثان أو يسمى (1,2-بيتا اكسيدوايثان) كما يسمى ايوكسي ايثان, و نادرا ما يعرف باسم اكساسيكلوبروبان و هذا المركب له أهمية صناعية كبرى في جميع المجالات.

oxirane  
Ethylene oxide  
epoxyethane  
oxacyclopropane  
1,2- or beta oxidoethane



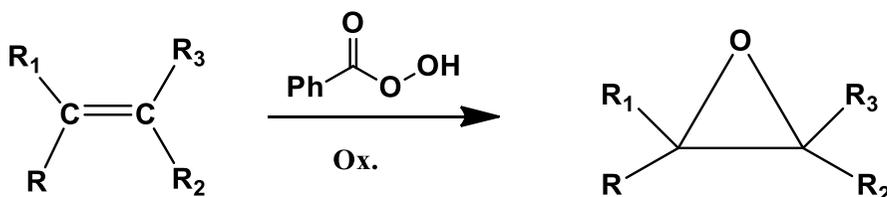
### طرق التحضير:

#### 1- الأكسدة المباشرة للايثيلين:

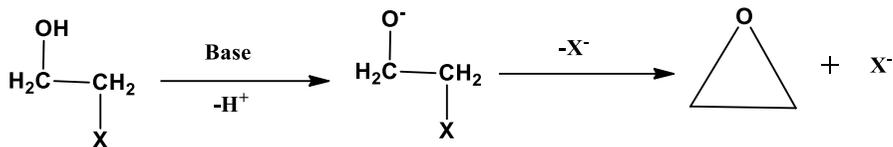


#### 2- أكسدة الأوليفينات باستخدام حمض البيروبنزويك و تعتمد سرعة

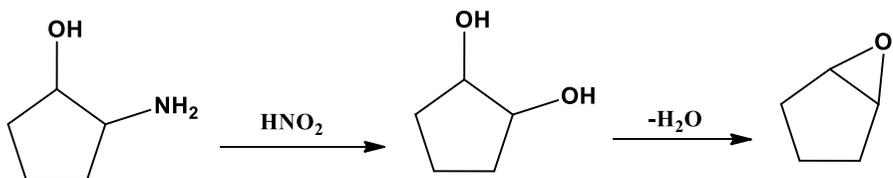
التفاعل على المجموعات المستبدلة:



3- نزع الحمض الهالوجيني من مركبات هالوهيدرين:

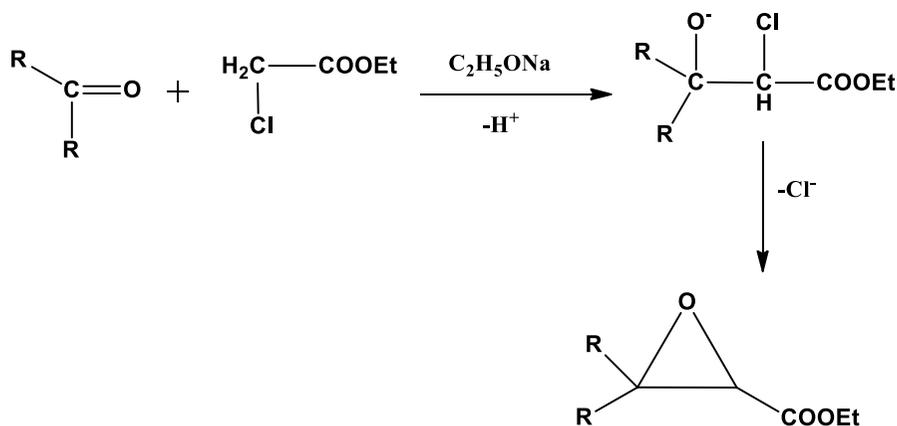


4- تأثير حمض النيتروزو على بعض الكحولات الأمينية:



5- تفاعل دارزينس:

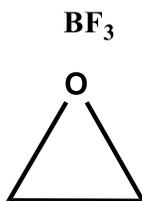
يتم هذا التفاعل بتأثير الفاكلورواستر على الألهيد أو الكيتون في وجود ايتوكسيد الصوديوم أو أميد الصوديوم كما يمكن استخدام هذا التفاعل في المركبات الأليفاتية و العطرية.



### التفاعلات:

يعتبر مركب أكسيد الإيثيلين أحد الكواشف الثابتة و نظرا لانخفاض درجة الغليان (10,7م) فيمكن الاحتفاظ به في أمبولات زجاجية ملحومة أو في اسطوانات معدنية و يجب الاحتراس الشديد عند استخدامه و ذلك من ملامسته للجلد حيث يسبب حروق شديدة.

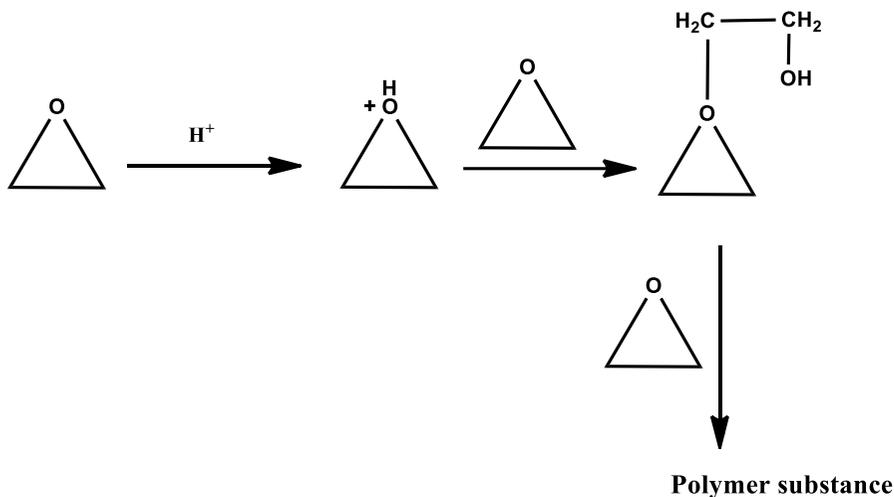
1- برغم الشد الموجود في هذا المركب الحلقي و قابلية الحلقة للانفتاح فإن هذه المادة تكون ناتج الإضافة 1:1 مع ثلاثي فلوريد البورون عند درجة 78,8 مئوية.



و هذا المركب يتحلل بالتسخين بصورة عكسية يختلف عن المركبات رباعية أو خماسية أو سداسية الحلقة و التي تحلل بصورة غير عكسية لتعطي فلوريد الهيدروجين.

### 2- البلمرة:

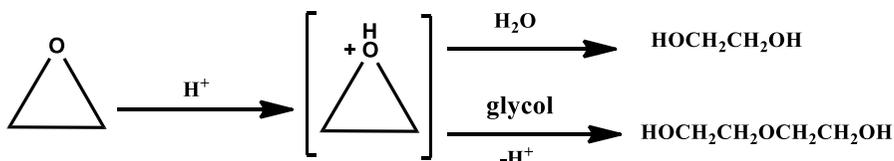
يتبلمر هذا المركب ببطئ اذا ترك في وجود هيدروكسيد الصوديوم أو كلوريد الزنك بينما يتم التفاعل بسرعة في وجود كلوريد القصديريك و تتم البلمرة بميكانيكية أيونية و لا تتم عن طريق الشقوق الطليقة.



و لهذا التفاعل أهمية صناعية كبيرة.

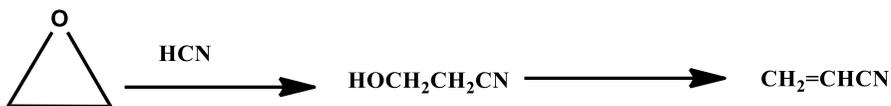
### 3- التفاعل مع الماء:

يتحول هذا المركب بالتفاعل مع الماء في وجود كميات بسيطة من حمض أو باستخدام الحالة الغازية إلى مادة الايثيلين جليكول ( ethylene glycol ) و الذي يمكن أن يتحد مع المركب الأول ليكون ثنائي ايثيلين جليكول كنتاج إضافي.



و يمكن استخدام الكحولات بدلا من الماء حيث ينتج جليكول أحادي الايثير و هذه التفاعلات لها أهمية صناعية كبيرة.

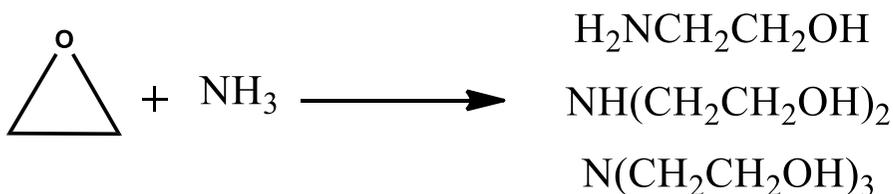
و تتفاعل بعض الأحماض مثل (HCN) مع أكسيد الايثيلين كالاتي:



و المادة الأخيرة تسمى نيتريل الاكريل و هي مادة وسيطة لتحضير المادة المتبلرة التي تعرف باسم الاكريلان أو صناعيا باسم الاورلون (Acrilan and Orlon).

4- التفاعل مع النشادر:

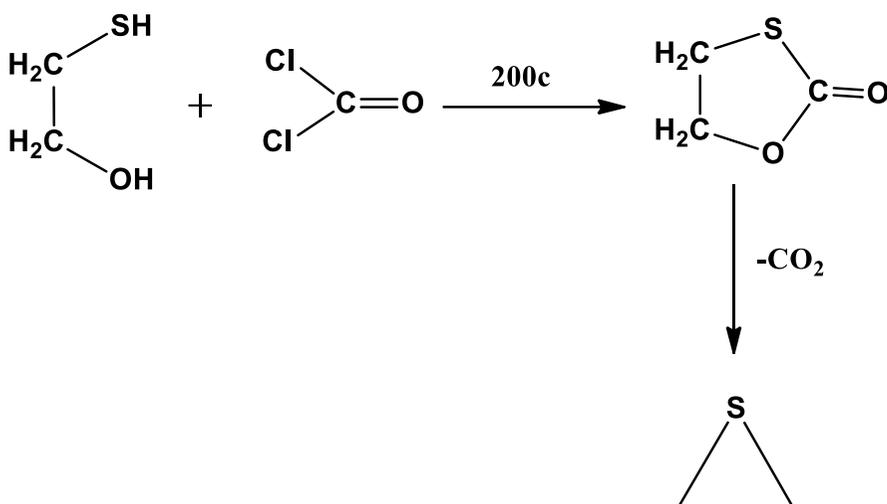
يتفاعل أكسيد الايثيلين مع النشادر و مع العديد من الأمينات العطرية أو الأليفاتية حيث تعطي مركبات الايثانول أمين (Ethanolamine).



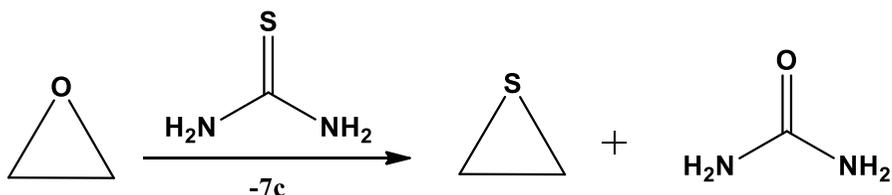
### (III) ثيران

#### طرق التحضير:

- 1- تفاعل مركب الفوسجين مع 2-ميركاببتوايثانول في وجود خلاات الايثيل و البيريدين حيث يتكون أحادي ثيوايثيلين كربونات و الذي يفقد مجموعة الكربوكسيل ليكون الثيران بنسبة 88%.



- 2- تأثير محلول مائي كحولي من مادة ثيوسيانات البوتاسيوم أو مادة الثيويوريا عند درجة حرارة -7م على أكسيد الايثيلين.



### الخواص:

يعتبر مركب الثيران أقل ثباتا من مركب أكسيد الايثيلين أو كما يسمى

الاكزيان.

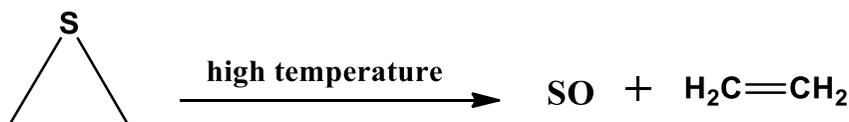
#### 1- البلمرة:

يتم بلمرة هذا المركب بسهولة عن أكسيد الايثيلين و ذلك في الظلام أو

باستخدام العوامل المساعدة الأيونية كالأحماض المعدنية و القواعد و كذلك

باستخدام الشقوق الطليقة.

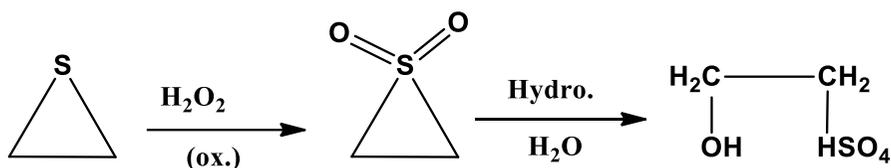
#### 2- التفكك الحراري:



#### 3- انفتاح الحلقة:

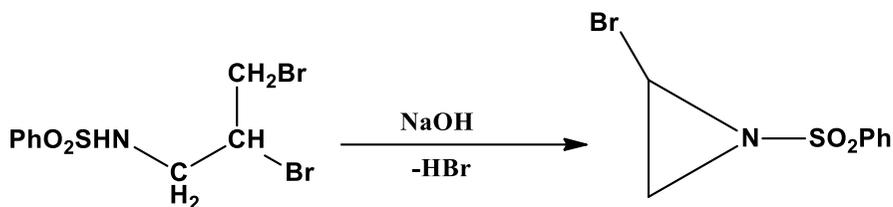
يتم فتح الحلقة الثلاثية بسهولة باستخدام فوق أكسيد الهيدروجين عن الحلقة

الرباعية المحتوية على الكبريت.



المركبات الغير متجانسة الرباعية الحلقة

عملية تحضير الحلقات الرباعية تعتبر أصعب عن الحلقات الثلاثية و ذلك راجع إلى سهولة تغيير موضع الذرات في المركبات البينية الذي سيؤدي إلى الحلقة الرباعية بالمقارنة بالمركبات البينية التي تعطي الحلقة الثلاثية و يمكن إثبات ذلك عن طريق هذا التفاعل الذي يعطي مركبات ثلاثية عن الرباعية.

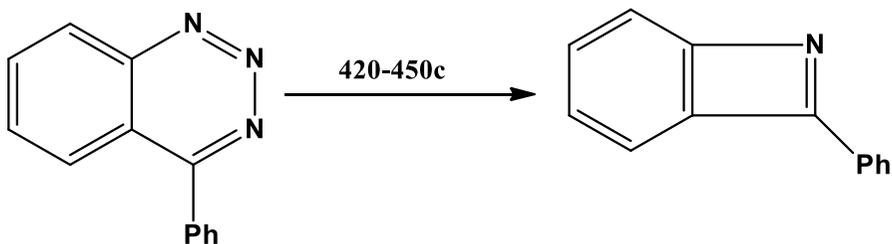




(I) أزيتين

لم تحضر الى الان بعض من المركبات الحلقية مثل الأزيتين أو الأزيت و لكن  
 أمكن تحضير بعض مشتقاتها مثل (2-فينيل بنزو (ب) أزييت) و الذي يحضر  
 من التحلل الحراري لمركب (بنزوتريازولين) و هو ثابت حتى درجة -40م.

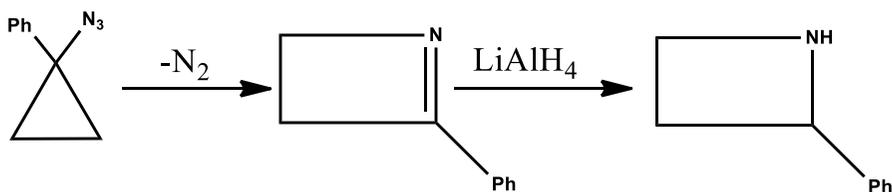
مثال (1):



بنزوتريازولين

2-فينيل بنزو(ب)أزييت

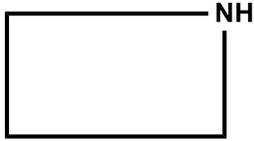
مثال (2):



2-فينيل ازيتين

2-فينيل أزيتيدين

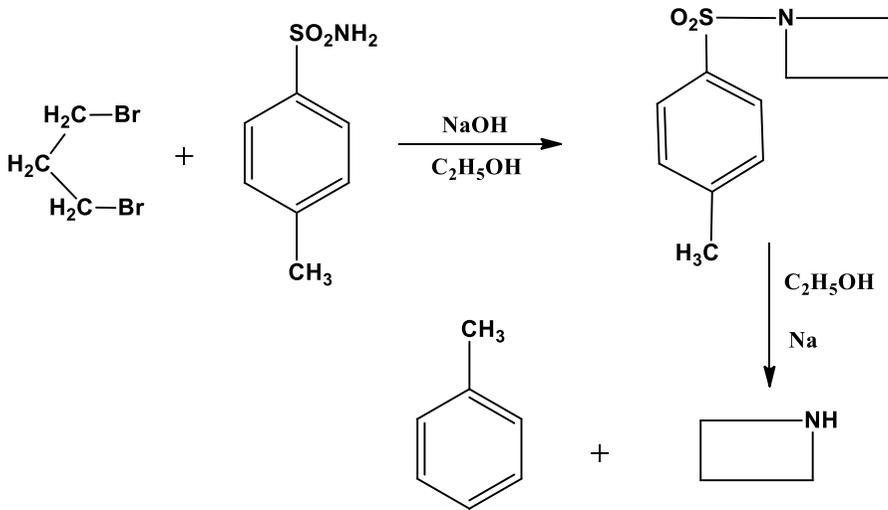
مركب الأزيتيدين يعرف باسم ثلاثي ميثيلين ايمين أو أزا سيكلوبيوتان.



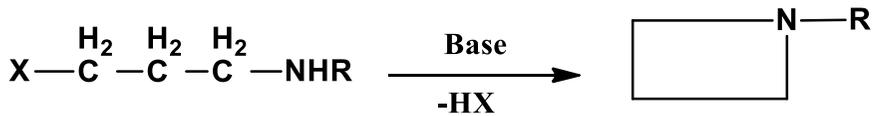
أزيتدين (II)

طرق التحضير:

1- باستخدام 1,2-ثنائي برومو بروبان:



2- باستخدام هاليدات 2-أمينوبروبين أو السلفونات:



### الخواص:

أثبتت قياسات الحدود الالكترونية لمركب الازيتيدين أن الحلقة ليست مستوية و أن المستويات C-N-C & C-C-C تكون زاوية قدرها 37 درجة و هذا يعكس شكل الحلقة الذي يعتمد على المجموعات المستبدلة في الحلقة.

مركب ازيتيدين عبارة عن سائل عديم اللون يغلي عند 61 درجة مئوية و له رائحة تشبه النشادر و يكون سحب بلامسته الهواء و يمتزج بالماء و الايثانول و أكثر قاعدية من الازيريدين.

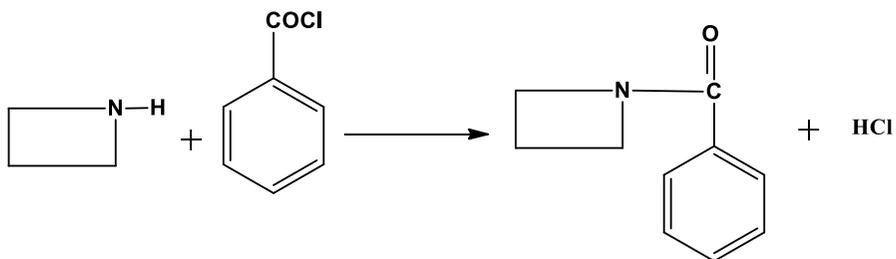
من أهم الخواص الكيميائية لمركب الازيتيدين هي:

1- مركب ثابت و لا يتأثر بإمراره على الألومنيا عند 365 درجة مئوية و هو أقل نشاطا من الحلقة الثلاثية (ازيريدين) كما أنه يمتزج بالماء و هو أكثر قاعدية من الحلقة الثلاثية كما يمكن أن تفتح الحلقة بسهولة و تكون مركبات متبلرة.

2- تأثير حمض الهيدروكلوريك:



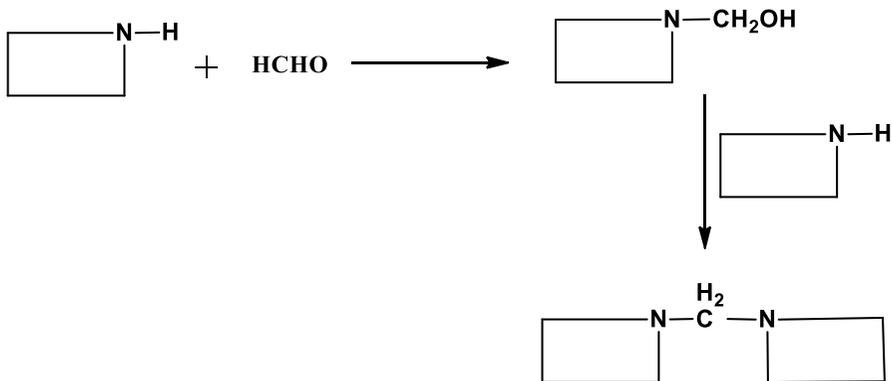
3- تفاعل البنزولة:



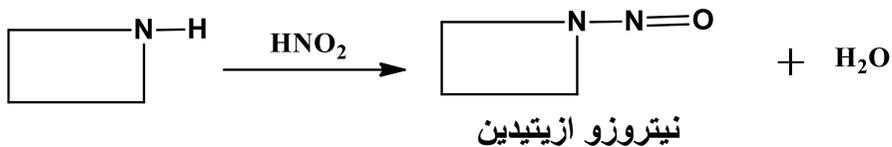
ن-بنزوازيديدين

و هذه التفاعلات تشبه تفاعلات الأمينات الثانوية مع كلوريد البنزويل.

4- تأثير الفورمالدهيد:



5- تأثير حمض النيتروزو:



مركب نيتروزو ازيثيدين هو عبارة عن زيت أصفر اللون لزج القوام يغلي عند درجة 197 درجة مئوية.

كما أن حلقة الازيثيدين توجد في صورة كيتونية و هي الازيتون التي توجد في المضاد الحيوي المعروف البنسلين متحدة مع حلقة خماسية غير متجانسة تحتوي على عنصر الكبريت و حيث أن ذرة النيتروجين التي توجد في حلقة الازيثيدين تكون في حالة مشتركة بين الحلقتين الرباعية و الخماسية.

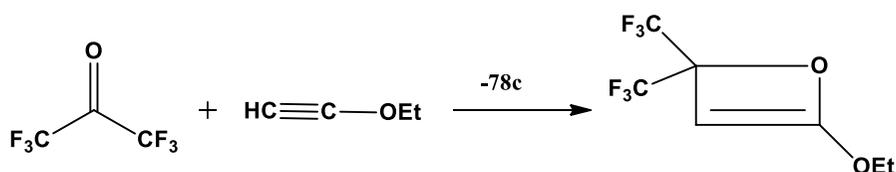


### (III) أوكزيتين

مركب رباعي الحلقة يحتوي على ذرة الاكسجين كذرة غير متجانسة و يحتوي على رابطة مزدوجة و هذه المادة تقع تحت شد أقل من الحلقة الثلاثية.

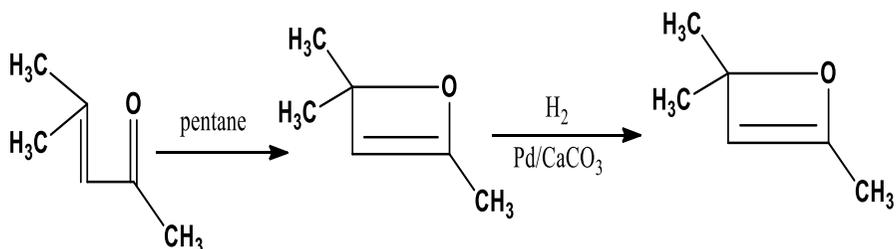
#### طرق التحضير:

(1) باستخدام سداسي فلورو أسيتون:



(2) التفاعل الضوئي لأكسيد المستيل ينتج مشتق الأوكزيتين و الذي

يتحلل في زمن أقصاه 12 ساعة في البنتان عند درجة الغليان.



4,4,2-ثلاثي ميثيل-2-أوكزيتين



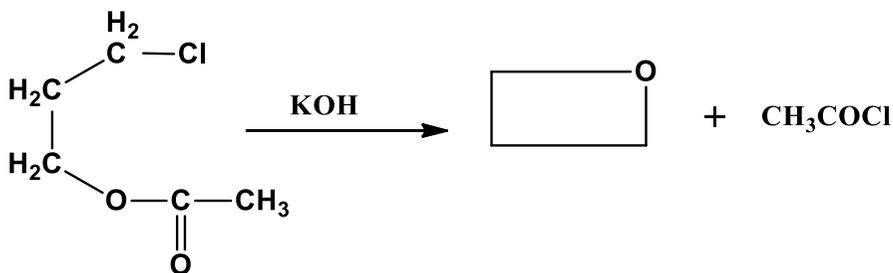
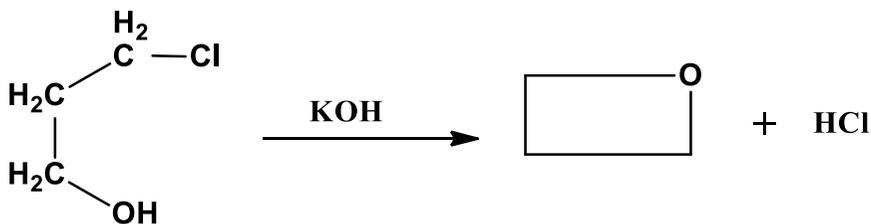
(IV) أوكزيتان

يسمى هذا المركب أيضا ثلاثي ميثيلين أكسيد. وهو سائل شفاف يغلي

عند درجة 48م.

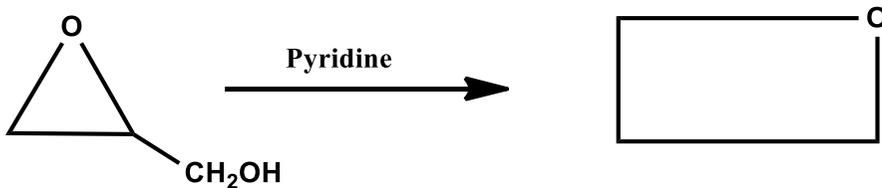
طرق التحضير:

(1) باستخدام 3-كلوروبروبانول:



كلوروات البروبيل

(2) التعديل الجزئي لحلقة الاوكزيان الى الاوكزيتان:



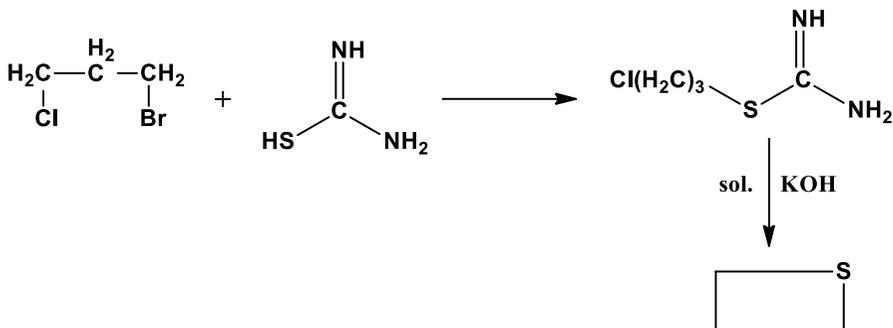


(V) ثيبتان

يعرف هذه المركب باسم ثلاثي ميثيلين سلفيد أو 1,3-بروبيلين سلفيد.

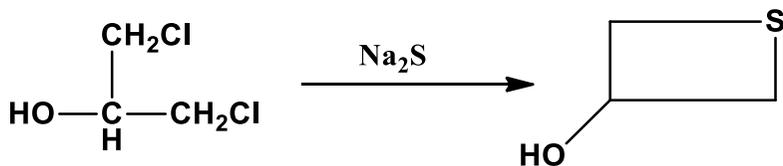
طرق التحضير:

1- باستخدام 3-بروموبروبيل كلوريد:



2- باستخدام 1,3-ثنائي بروموبروبان أو 1,3-ثنائي كلوروبروبان أو

مشتقاتها مع كبريتيد الصوديوم.



الخواص:

1- الأوكسدة: على العكس من مركب الثيران فإن مركب ثيتان يتأكسد

باستخدام فوق أكسيد الهيدروجين فيعطي الأوكسيد الثابت من

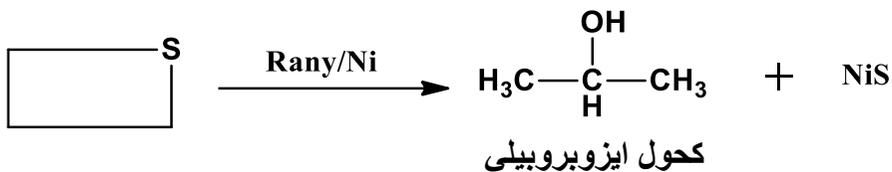
السلفون.



أكسيد ثابت

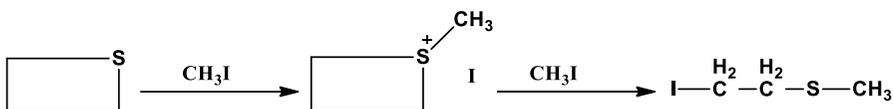
سلفون

2- إزالة الكبريت:



3- فتح الحلقة:

يمكن فتح الحلقة بتأثير يوديد الميثيل.



### المركبات الغير متجانسة خماسية الحلقة

هذه المركبات هي الأكثر شيوعا و هي أبسط المركبات الغير متجانسة الحلقة حيث أنها تحتوي على ذرة واحدة غير متجانسة. و هذه المركبات هي فيوران , بيرول, ثيوفين. كما أنه من المتوقع أن تكون التفاعلات الأساسية لهذه المركبات تكون متماثلة للدايينات المتبادلة للايثيرات و الأمينات و الكبريتيدات ( أو الثيوايثيرات ).

خواص هذه المركبات يشذ كثيرا عما هو متوقع للدايينات المتبادلة ( عدا بعض تفاعلات الاضافة ) و كذلك في تفاعلاتها كايثيرات أو كأمينات فمثلا الثيوفين لا يتأكسد مثل الكبريتات الأخرى كذلك البيروول يفتقد الخواص القاعدية المميزة للأمينات.

بدلا من ذلك نجد أن تفاعلات هذه المركبات و مشتقاتها هي في

جوهرها تفاعلات استبدال الكتروفيلية (Electrophilic Substitution)

مثل تفاعلات :

**1- Nitration**

**2- Sulphonation**

**3- Halogenation**

**4- Friedel-Crafts**

**5- Coupling with diazonium salts.**

لقد أوضحت حرارة الاحتراق (Heat of Combustion)

للمركبات السابقة وجود ثبات رنيني (Resonance Stabilization) في حدود من 22 إلى 28 كيلو سعر/ جزئ وهي قيمة أقل من طاقة الرنين للبنزين (36 كيلو سعر / جزئ ) و في نفس الوقت أكبر بكثير من القيم الخاصة بالدايينات المتبادلة (Conjugated Dienes) ( في حدود 3 كيلو سعر / جزئ ) و بناء على هذه الحقائق فيمكننا القول بأن لهذه المركبات الفيوران , البيرول , الثيوفين ) خواص عطرية ( Aromatic Characters).

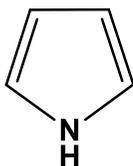
يمكن لنا التحقق من ذلك بألقاء نظرة على صورة المدارات الجزيئية في احدى هذه المركبات و ليكن هذه المركب هو البيرول حيث كل ذرة في حاقة البيرول سواء كانت ذرة كربون أو نيتروجين , ترتبط برباط سيجما ( $\sigma$ ) مع الثلاث ذرات الأخرى و ذلك باستخدام ثلاث مدارات من نوع ( $sp^2$ ) و التي تقع في مستوى واحد و يتباعد كل مدارين عن بعضهما البعض بزواوية مقدارها 120 درجة و بعد تخصيص الكترون من كل ذرة لبناء الروابط سيجما فانه يتبقى لكل ذرة كربون الكترون واحد و لذرة النيتروجين الكترونين حيث تحتل هذه الالكترونات مدارات (p) و يتشابك هذه المدارات فيما بينهما تنتج سحابات باي ( $\pi$  clouds) واحدة فوق الاخرى أسفل

مستوى الحلقة , و تحتوي هذه السحابات من نوع باي على ما مجموعة ستة الكترولونات , أي النظام العطري السداسي.

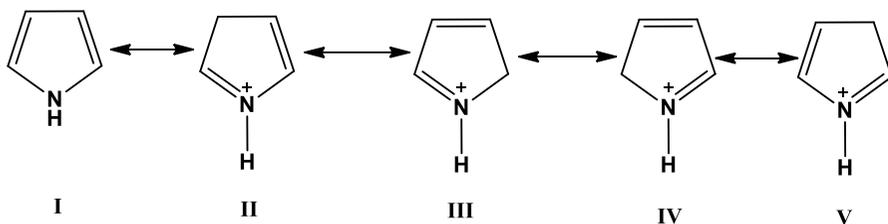
يتضح الآن أن زوج الالكترولونات الخاص بذرة النيتروجين في حلقة البيروول ( و هو المسئول عن الخاصية القاعدية في المركبات النيتروجينية ) أصبح مشتتلا في السحابة باي و بالتالي يصبح غير متاح للمشاركة مع الأحماض لذلك نرى أنه بمقارنة البيروول بمعظم الأمينات نجد أن البيروول قاعدة ضعيفة للغاية حيث  $(K_b = 2.5 \times 10^{-14})$ .

نظرا لوجود كثافة الكترونية عالية على حلقة البيروول فان هذا المركب يصبح نشط للغاية تجاه تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي مثل النترزة أو الازدواج مع أملاح الديازونيوم و هذه تفاعلات تميز مشتقات البنزين النشطة مثل الفينولات و الأمينات العطرية.

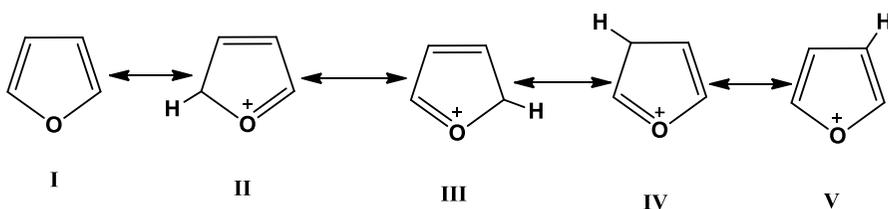
من الحقائق السابقة يصبح من الأفضل تمثيله بالشكل التالي:



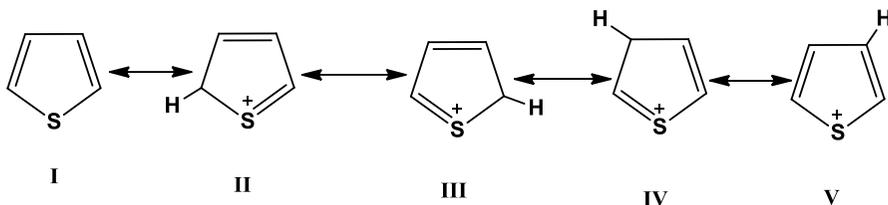
حيث الدائرة داخل الحلقة تمثل النظام العطري السداسي و يمكن توضيح الشكل التركيبي السابق بالصور الرنينية الآتية حيث يعطي النيتروجين زوج من الالكترولونات للحلقة و بذلك يصبح النيتروجين موجبا و ذرات الكربون سالبة.



هذه الصور الرنينية تنتج من انتقال الزوج الالكتروني من ذرة النيتروجين إلى أي من ذرتي الكربون المجاورة ثم يتبع ذلك تعادل الروابط المزدوجة لنحصل على الصورتين II , III , نحصل على الصورتين IV , V , ومن ذلك يتضح أن البيرول عبارة عن خليط رنيني من خمسة صور هي I, II, III, IV, V و يتكون غالبية هذا الخليط من الصورتين II , III , هذا و بتطبيق نفس القواعد السابقة على مركب الفيوران نحصل على صور رنينية تشابه تلك الخاصة بالبيرول و التي يمكن توضيحها كالآتي:



في مركب الثيوفين يشارك زوج الالكترونات من ذرة الكبريت في عملية الرنين كما في مركبي البيرول و الفيوران و يصبح للثيوفين خمس صور رنينية كما يلي:

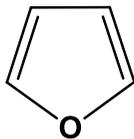


نظرا لاحتواء ذرة الكبريت على المدار d فيمكن لهذه المدارات أن تشارك في تكوين روابط المدارات p من ذرة كربون مجاورة و بذلك نحصل على صورة تركيبية للثيوفين حيث يكون الكبريت رباعي التكافؤ و نظرا لأن ذرة الكبريت أكثر سالبية من ذرة الكربون فيمكننا استنتاج صور رئيسية أخرى من الصورة المتعادلة و بذلك نحصل على أشكال رئيسية أخرى للثيوفين يصبح الكبريت بها سالبا و ذرات الكربون موجبة أي عكس الصور السابقة.

لقد أثبتت القياسات الطبيعية وجود بعض صفات الروابط يشترك فيها

المدار d في الثيوفين.

## الفيوران Furan

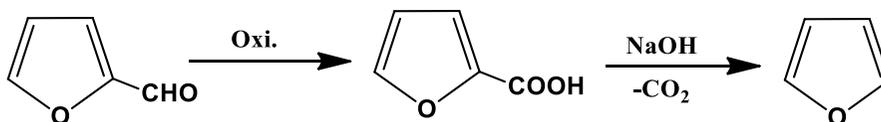


الفيوران عبارة عن سائل عديم اللون ذو درجة غليان منخفضة هي 31م.

### طرق التحضير:

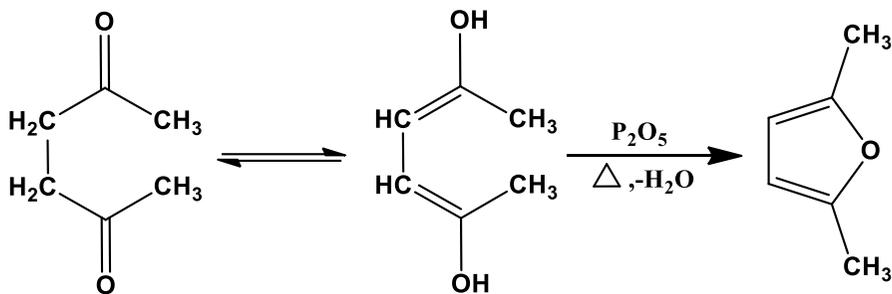
1- من أكسدة الفيرفيورال الى حمض الفيوريك ثم نزع مجموعة

الكربوكسيل من هذا الحمض:



2- يمكن تحضير 5,2-ثنائي ميثيل فيوران من مركب أسيتونيل أسيتون

و ذلك بالتسخين في وجود خامس أكسيد الفوسفور ( نزع الماء).

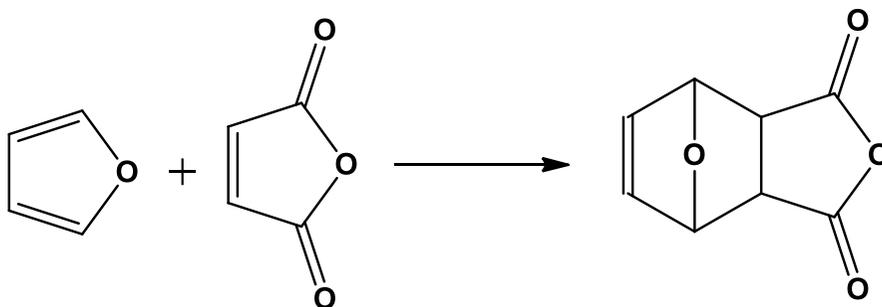


### الخواص الكيميائية:

أولاً: الفيوران مركب عطري أكثر نشاطاً من البنزين (طاقة الرنين أقل منها في البنزين و هي في حدود من 23,7 – 26,54 كيلوسعر/جزئ) و نظراً لهذا النشاط فإن الفيوران يعطي تفاعلات تدل على وجود رابطتين مزدوجتين في وضع تبادلي و أهمها:

### تفاعل ديلز – ألدر : Deals – Alder Reaction

و يمكن تمثيل هذا التفاعل كالآتي:



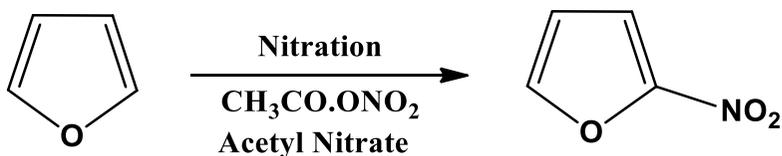
ثانيا: تفاعلات الاستبدال العطرية في الفيوران:

للفيوران صفات عطرية تماثل تلك الموجودة في البنزين و ان كان الفيوران أكثر نشاطا مما يضطرنا الى التخفيف من ظروف التفاعل ليتم هذا الاستبدال

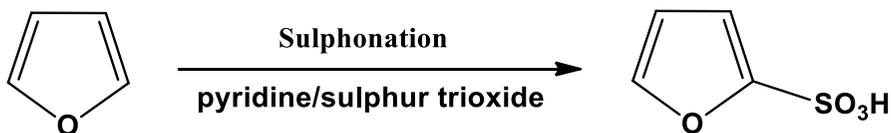
**.Electrophilic Substitution** الالكتروفيلي

و أهم هذه التفاعلات:

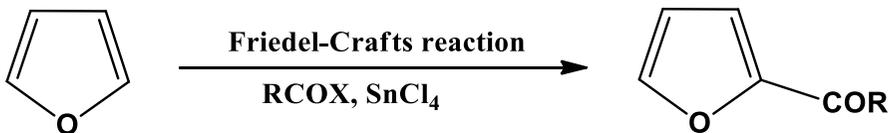
**1- النيترة:**



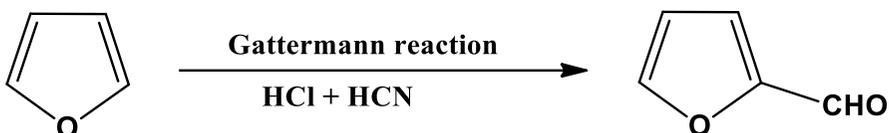
**2- السلفنة:**



3- فريدل - كرافت:

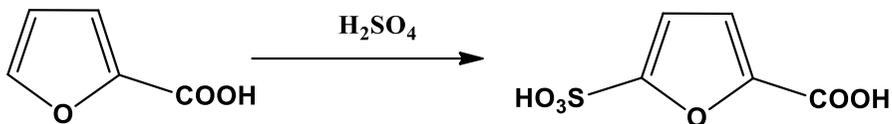


4- تفاعل جاترمان:



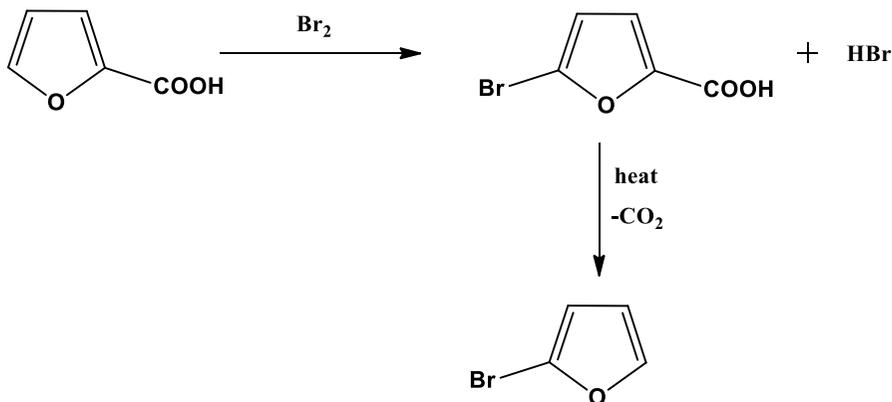
بعض الملاحظات في تفاعلات الاستبدال السابقة:

- 1- تتم هذه التفاعلات بميكانيكية مشابهة لمثيلاتها في البنزين.
- 2- نظرا لنشاط الفيوران عن البنزين فإن ظروف التفاعل هنا أقل حدة منها في البنزين.
- 3- يمكن سلفنة الفيوران بحمض الكبريتيك مباشرة و ذلك في حالة وجود مجموعة ساحبة للإلكترونات في جزئ الفيوران مثل مجموعة الكربوكسيل كما في سلفنة حمض الفيوريك Furoic Acid.



4- لا يمكن هلجنة الفيوران مباشرة, بل يلزم وجود مجموعة ساحبة

للالكترونات في الجزئ و ذلك كما في المثال التالي:



5- الشكل الهندسي لجزئ الفيوران:

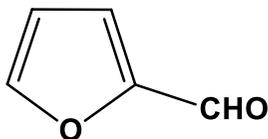
بفحص جزئ الفيوران باستخدام الأشعة السينية يتم تحديد أطوال

الروابط و كذلك قيم الزوايا بين هذه الروابط, علما بأن الأطوال المقاسة

بالانجستروم و هو = 10<sup>-8</sup> من السنتيمتر و الزاوية تقاس بالدرجة.

دراسة أحد مشتقات الفيوران

الفيرفيورال Furfural

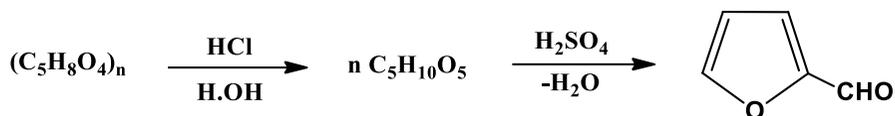


الفيرفيورال عبارة عن سائل عديم اللون في حالته النقية و يتحول إلى اللون البني عند تعرضه للهواء الجوي و درجة غليانه هي 96م و عند تعريض بخار الفيرفيورال لورقة ترشيح مبللة بمحلول خلاص الايثيلين يتكون لون أحمر.

للفيرفيورال استعمالات كثيرة في المجال الصناعي كمذيب و ذلك في إنتاج راتنجات.

طرق التحضير:

يحضر الفيرفيورال صناعيا عن طريق التحلل المائي للبتوزات الموجودة في نخالة القمح و قشور الشوفان و ذلك إلى البنتوزات التي تعطي الفيرفيورال عند نزع عنصري الماء منه و ذلك بالتقطير في وجود حمض الكبريتيك.



بنتونات

بنتوزات

### التفاعلات الكيميائية للفيرفيورال:

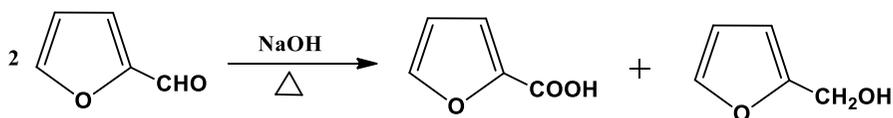
تتشابه تفاعلات الفيرفيورال مع تفاعلات البنزالدهيد.

و أهم التفاعلات هي:

#### 1- تفاعل كانيزارو:

هو تفاعل خاص بمركبات الكربونيل التي لا تحتوي على ذرات هيدروجين في

الموضع ألفا و ذلك بالتسخين مع هيدروكسيد الصوديوم.

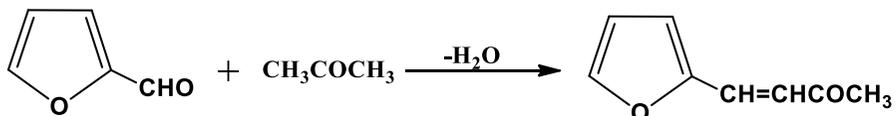


#### 2-تفاعلات التكاثف: Condensation reactions

يتكاثف الفيرفيورال مع مركبات الكربونيل المحتوية على ذرات نشطة

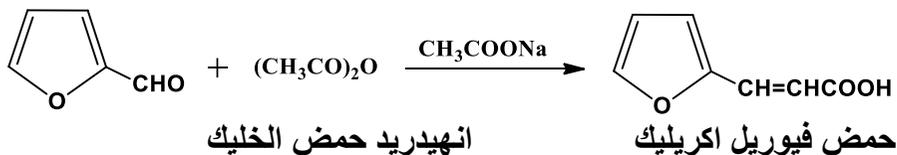
كما في الأمثلة التالية:

(أ) مع الأسيتون:

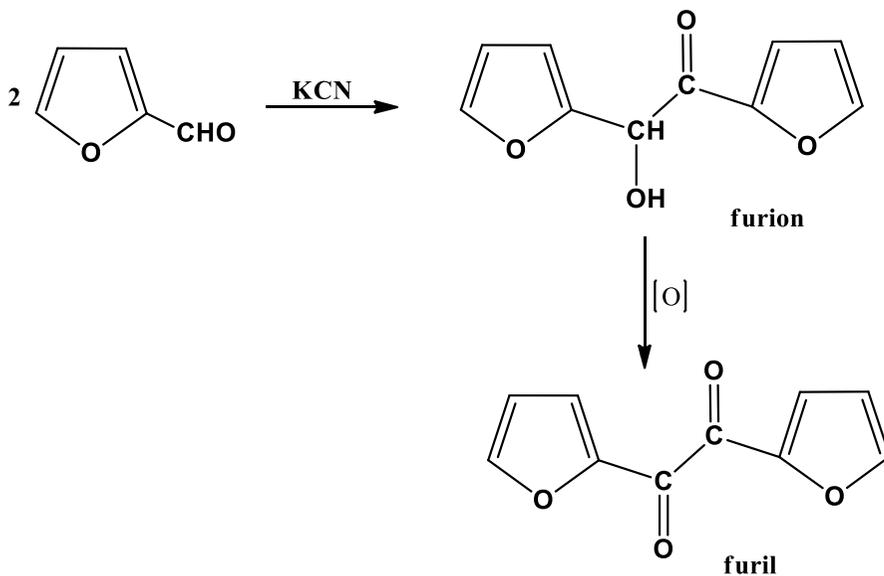


فيوريل أسيتون

(ب) مع انهيدريد حمض الخليك في وجود خلات الصوديوم ( مشابه لتفاعل بركن ).



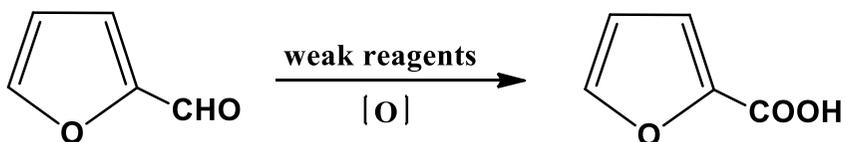
(ج) تكاثف الفيرفيورال الذاتي في وجود سيانيد البوتاسيوم ( مشابه لتكاثف بنزوين ).



(د) الأكسدة:

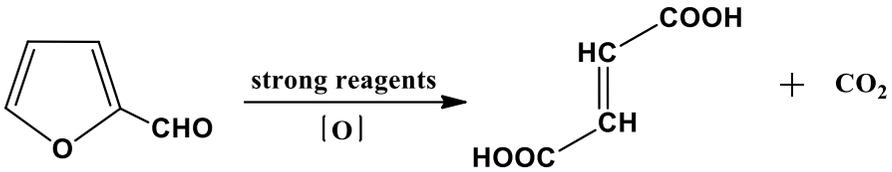
1- يتأكسد الفيرفيورال بالعوامل المؤكسدة الضعيفة الى الحمض

الكربوكسيلى المقابل.

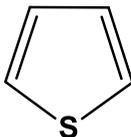


2-العوامل المؤكسدة القوية مثل كلورات الصوديوم ينتج عنها كسر حلقة

الفيرفيورال حيث تتحول إلى حمض فيوماريك.



## الثيوفين Thiophene

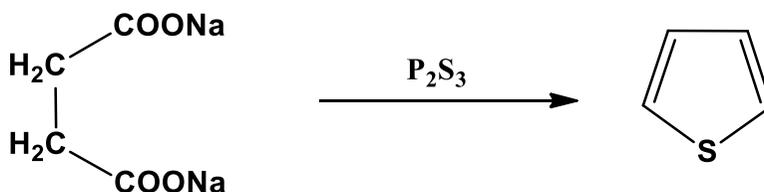


الثيوفين سائل عديم اللون يغلي عند درجة 84م يوجد مختلطا بالبنزين في قطران الفحم و لا يمكن فصله عنه بالتقطير و إنما يفصل بالطرق الكيميائية.

### طرق التحضير:

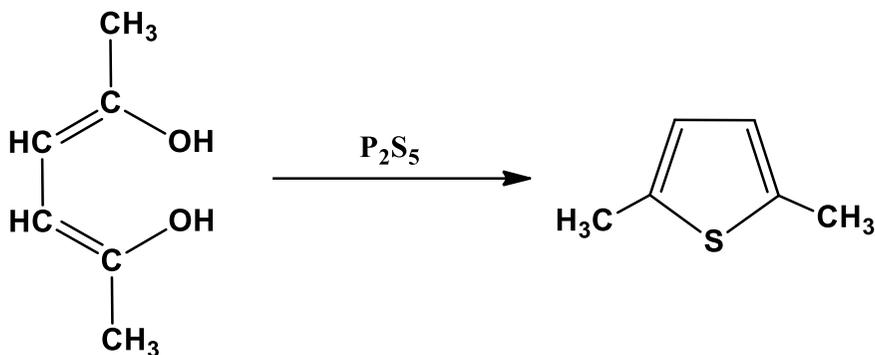
#### أولا : الطرق المعملية:

(1) من ملح سكسينات الصوديوم بتقطيره مع ثالث كبريتيد الفوسفور.



(2) من تفاعل الصورة الاينولية لمادة الالاسيتونيل أسيتون مع خامس

كبريتيد الفوسفور.

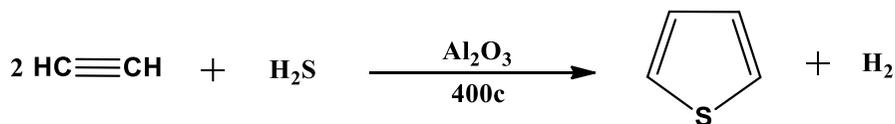


اسيتونيل أسيتون

2,5-ثنائي ميثيل ثيوفين

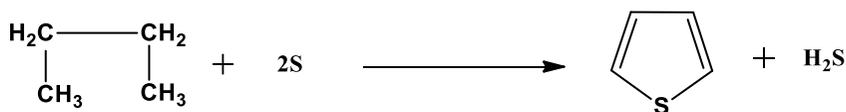
(3) تسخين مخلوط من الاستيلين و كبريتيد الهيدروجين في وجود

الالومنيا كعامل مساعد عند درجة حرارة 400م.

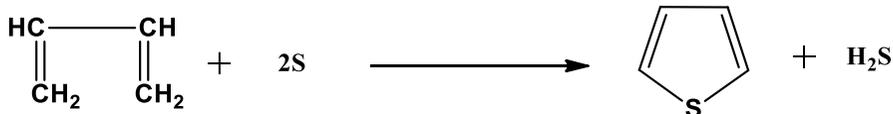


ثانيا: الطرق الصناعية:

(1) تسخين مخلوط غازي من البيوتان العادي مع عنصر الكبريت.



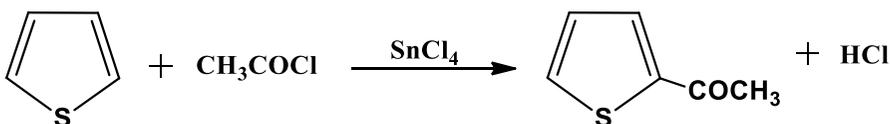
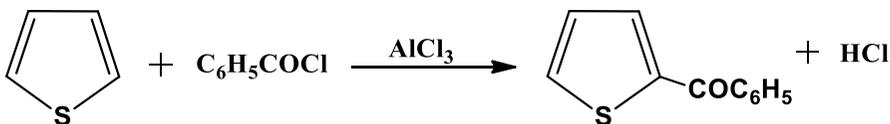
(2) تسخين البيوتاديين مع الكبريت.



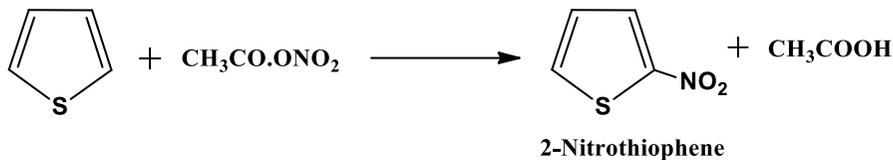
خواص الثيوفين الكيميائية:

يعتبر الثيوفين أقرب المركبات غير المتجانسة خماسية الحلقة إلى البنزين ( طاقة الرنين من 29 إلى 31 كيلوسعر / جزئ ) و بذلك فهو يتفاعل مع كواشف البنزين و في ظروف تكاد تكون مشابهة له. و يمكن تلخيص هذه التفاعلات كالاتي:

(1) تفاعل فريدل - كرافتس: Friedel - Crafts reaction

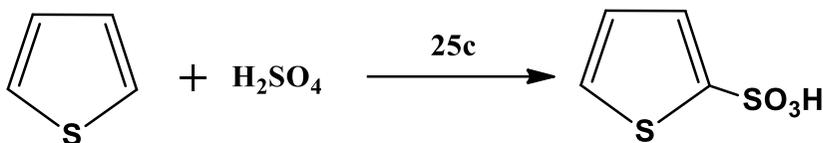


## (2) تفاعل النيترة: Nitration Reaction

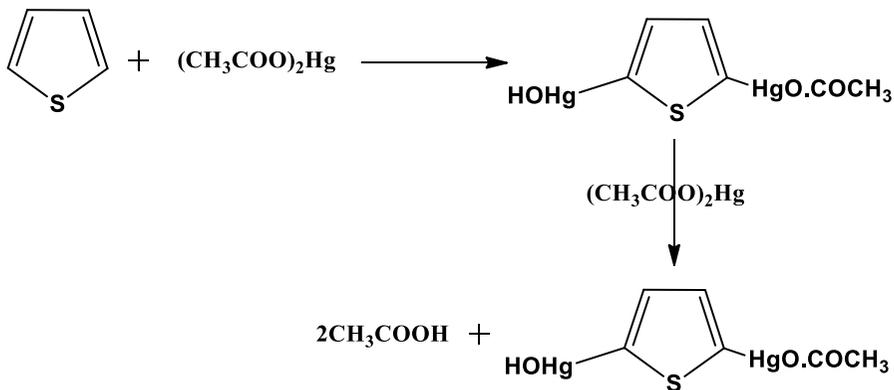


## (3) تفاعل السلفنة: Sulphonation reaction

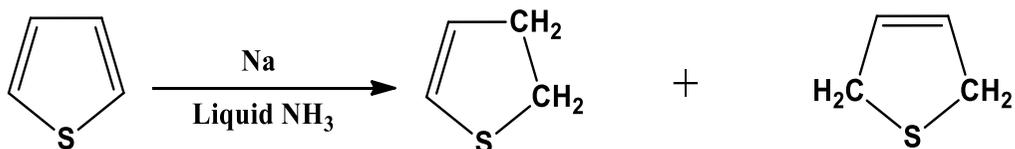
يمكن سلفنة الثيوفين و ذلك بمعالجته بحمض الكبريتيك عند درجة حرارة الغرفة حيث ينتج 2-حمض ثيوفين سلفونيك و الذي يذوب في حمض الكبريتيك و يستغل هذا التفاعل لتنقية البنزين من الثيوفين و ذلك لان البنزين لا تتم سلفنته على البارد.



(4) استبدال هيدروجين الحلقة بذرات فلز (مثل الزئبق):

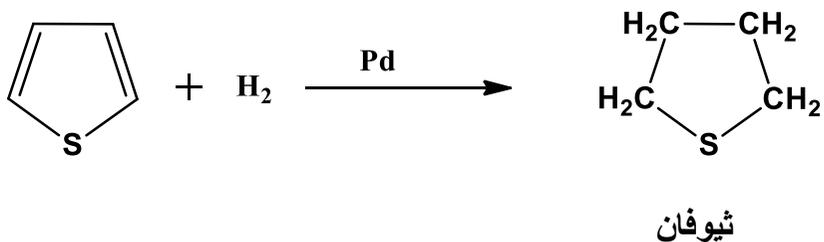


(5) الهلجنة: Halogenation

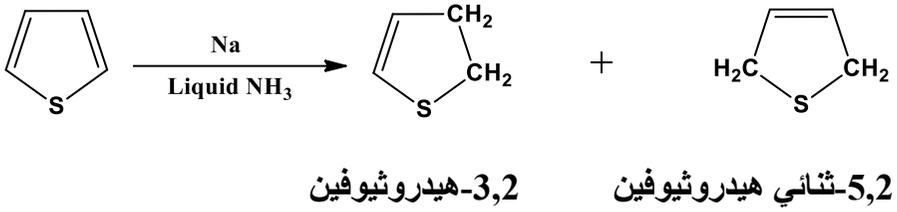


(6) الهدرجة: Hydrogenation

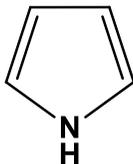
أ- هدرجة كاملة: Full hydrogenation



ب- هدرجة جزئية: Partial hydrogenation



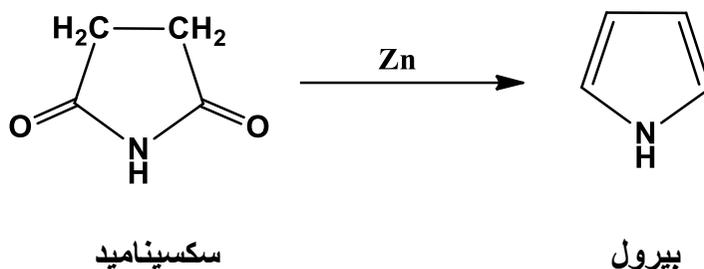
## البيرول Pyrrole



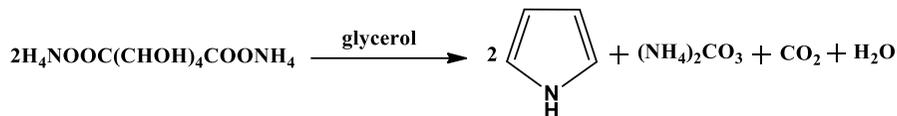
البيرول سائل عديم اللون له رائحة الكلوروفورم يغلي عند درجة 129م عند الضغط الجوي العادي, شحيح الذوبان في الماء و يذوب في المذيبات العضوية.

### طرق تحضير البيرول:

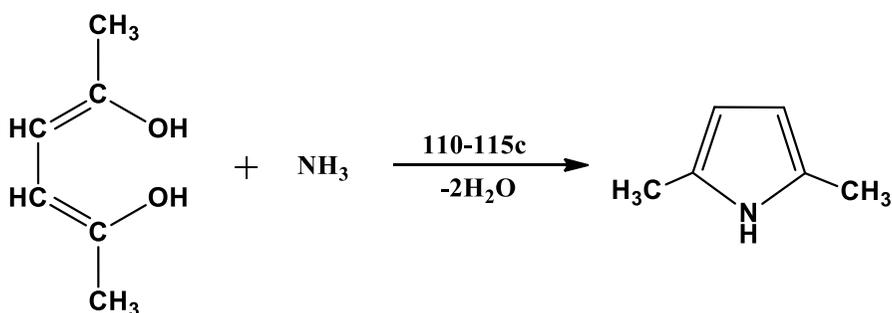
(1) من تقطير السكسيناميد مع مسحوق الخارصين.



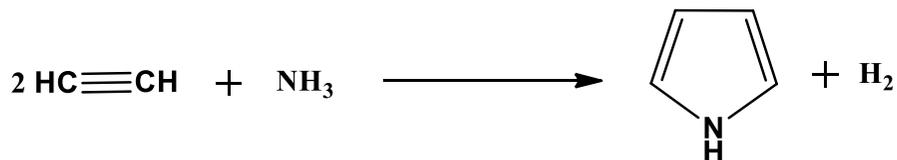
(2) من تسخين ميوسات الأمونيوم مع الجليسرول.



(3) من تفاعل الصيغة الاينولية لمركب الالستونيل أسيتون مع النشادر.



(4) إمرار خليط من الاستيلين و النشادر في أنابيب ساخنة لدرجة عالية.



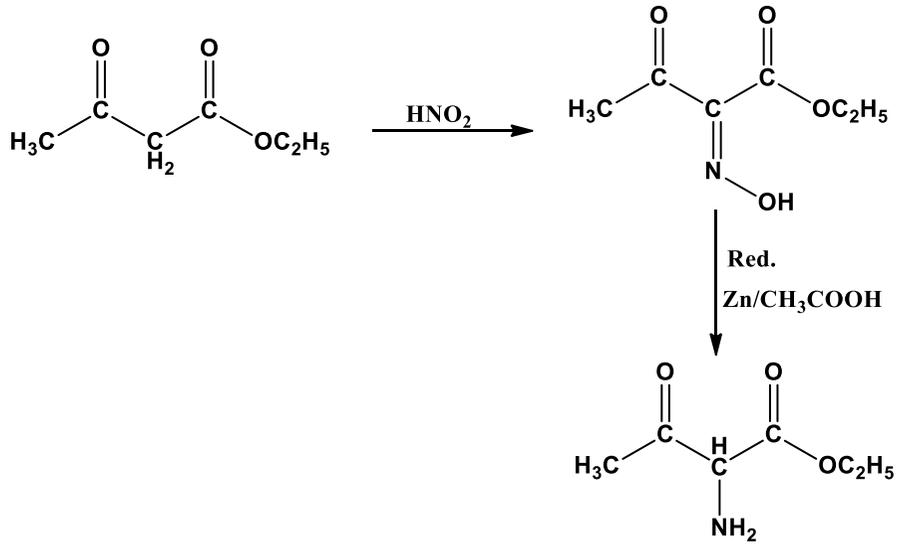
## 5) طريقة كنور. Knorr Synthesis

المركبات الوسيطة لهذا التفاعل هي بعض مركبات الميثيلين النشطة و ذلك مثل اثيل أسيتواسيتات (Ethyl acetoacetate) حيث يتحول إلى مشتقات الـ ( $\alpha$ -amino) و التي تتكاثف مع المركب الأساسي حيث تنتج مشتقات البيروول.

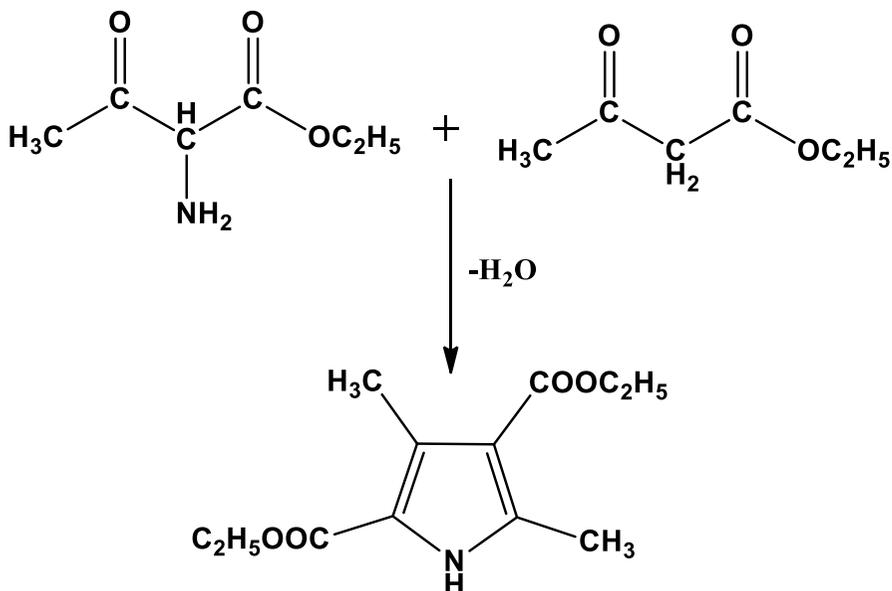
و يمكن توضيح التفاعل كما يلي:

أ) تحضير مشتق ( $\alpha$ -amino).

يتم ذلك بتحضير مشتق ( $\alpha$ -nitroso) ثم اختزاله بتراب الزنك في وجود حمض الخليك.



(ب) تكاتف مشتق ( $\alpha$ -amino) مع ايثل اسيتواسيتات.

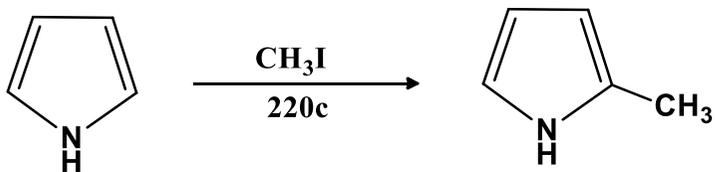
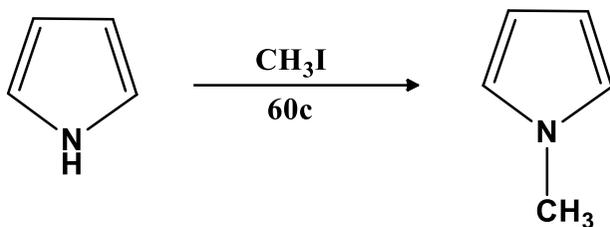
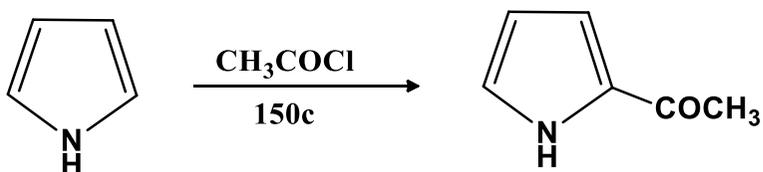
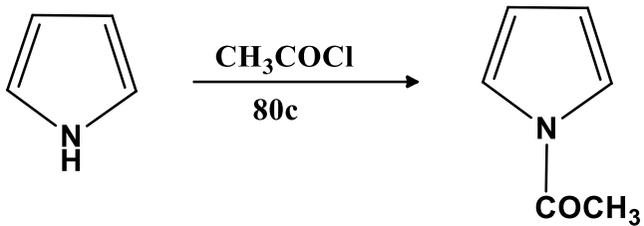


### التفاعلات الكيميائية للبيروول:

للبيروول خاصية عطرية ( طاقة الرنين من 21 – 24 كيلوسعر/جزئ ) و تنتج هذه الخاصية عن مشاركة زوج الالكترونات غير المشارك و الموجود على ذرة النيتروجين لزوجي الكترونات باي الموجود بالحلقة. و نتيجة لهذه المشاركة تنخفض الخاصية القاعدية للبيروول حيث لم يعد زوج الالكترونات الخاص بذرة النيتروجين في حالة متاحة للاتحاد مع بروتون الحمض ( القاعدية ).

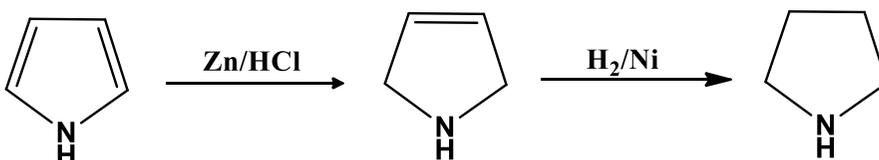
و الخاصية العطرية للبيروول أقل من تلك الخاصة بالبنزين و الثيوفين و أن كانت أعلى من الخاصية العطرية للفيوران.





ثانيا: تفاعلات البيرول غير العطرية:

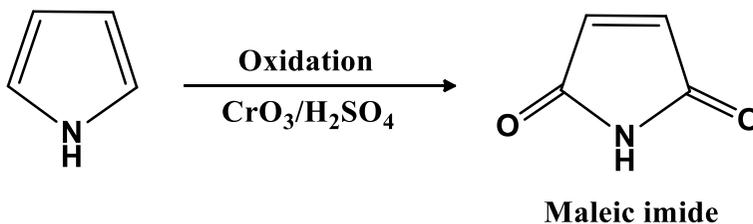
(1) الاختزال: تختلف نواتج الاختزال حسب العامل المختزل كالاتي:



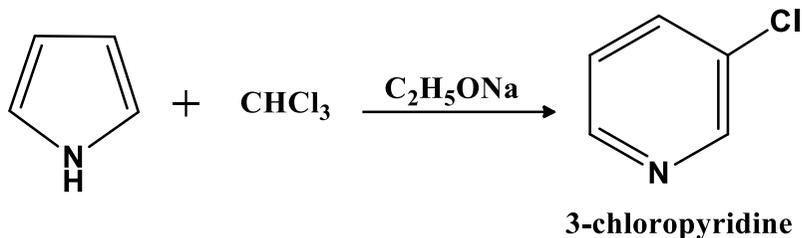
و ينتج عن الاختزال زيادة في الخاصية القاعدية حيث يصبح زوج الالكترونات على ذرة النيتروجين في غنى عن المشاركة في الرنين المسبب للخاصية العطرية.

(2) الأكسدة: يتأكسد البيرول بواسطة حمض الكروميك الى ايميد

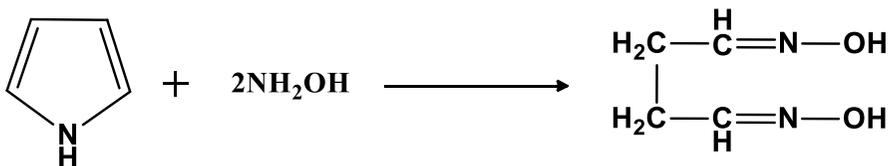
الماليك.



(3) تفاعل اتساع الحلقة: Ring Expansion



(4) التفاعل مع الهيدروكسيل أمين: يؤدي إلى فتح حلقة البيروول.



(5) يتكاثف البيروول مع الفورمالدهيد عند الموضع الفا ليعطي مركب

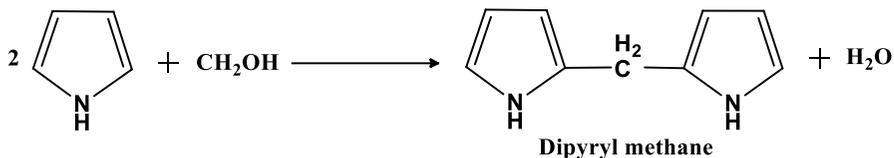
(Dipyryl methane) و يمكن النظر لهذا التفاعل على أنه يشابه

تلك التفاعلات التي تتم في المركبات العطرية النشطة مثل الفينول.

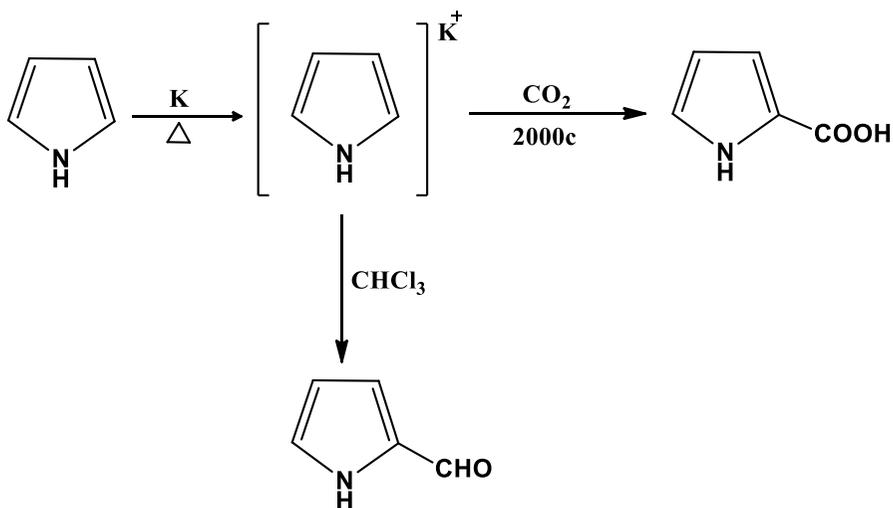
و يمكن أن يستمر هذا التكاثف و ينتج عن ذلك نواتج طبيعية هامة

تعرف باسم البورفيرينات و هي تراكيب لها علاقة بالكلوروفيل و

الهيمين.

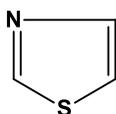


(6) للبيروول خاصية حمضية ضعيفة حيث يمكن تحضير ملح البوتاسيوم للبيروول و ذلك بتسخين غاز البوتاسيوم في البيروول, و يمكن استغلال الملح الناتج في تحضير مركبات أخرى مشتقة من نواة البيروول.

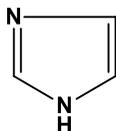


مركبات خماسية الحلقة تحتوى على ذرتين غير متجانستين

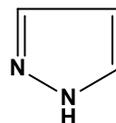
تم فصل و تحضير العديد من هذه المشتقات و يمكن أن تكون الذرتين من نوع واحد مثل الأوكسجين أو النيتروجين أو الكبريت ..... الخ. و يمكن أن تكون الذرتين من نوعين مختلفين. و من أهم هذه المركبات:



ثيازول



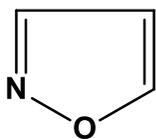
ايميدازول



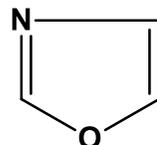
بيرازول

3,1-ديازول

2,1-ديازول



2,1-اوکزازول (ايزواوكزازول)



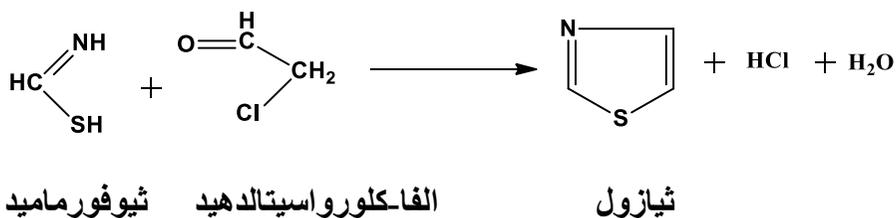
3,1-اوکزازول

### الثيازولات Thiazoles

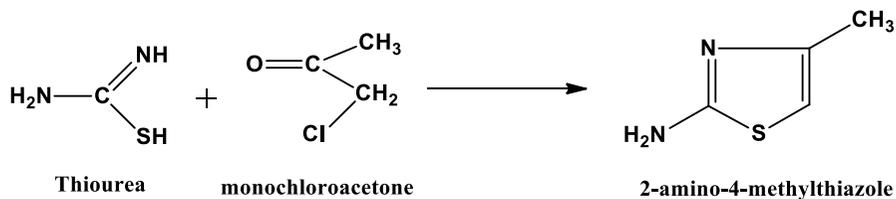
عبارة عن مركبات ثابتة لها خواص قاعدية و هذه الحلقة تدخل في

تركيب فيتامين E. و كذلك في البنسيلينات المختلفة.

و يمكن تحضير حلقة الثيازول كالاتي:

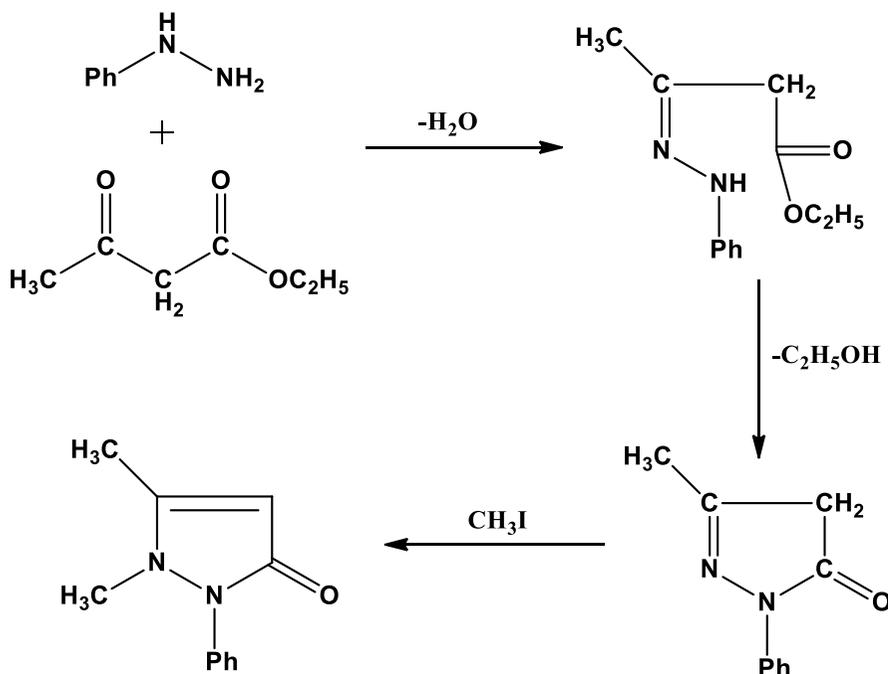


و يمكن تحضير أحد مشتقات الثيازول:



### البيرازول (2,1-ديازول) Pyrazole

مركب البيرازول له صفات عطرية و هو مادة صلبة لها درجة انصهار عند 70م. و أهم مشتقات البيرازول هو مركب 1-فينيل-3,2-ثنائي ميثيل-5-بيرازولون (انتيبيرين) حيث له استخدامات كثيرة في مجال الطب و الأصباغ و مواد التصوير الملون و يحضر بتسخين الفينيل هيدرازين (Phenylhydrazine) مع الايثيل أسيتواسيتات (Ethylacetoacetate).



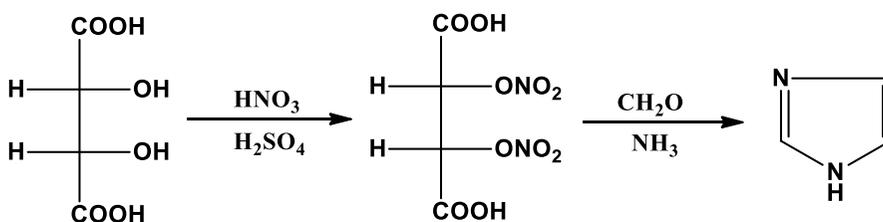
انتيبيرين

1-فينيل-3-ميثيل-5-بيرازولون

## الايמידازول (2,1-ديازول) Imidazole

الايמידازول مركب له خواص مترددة بين الحمض و القاعدة و يمكن

تحضيره كالاتي:



3,1-ديازول

المركبات غير المتجانسة سداسية الحلقة

أولاً: مركبات تحتوي على ذرة واحدة غير متجانسة:

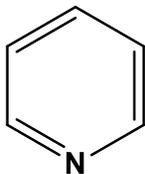
أهم هذه المركبات: 2,1-بيران , 4,1-بيران , 2,1-ثيوبيران , 4,1-ثيوبيران

, بيريدين.

توجد نواة البيران في التركيب البنائي لفيتامين هـ و تدخل في تركيب المواد

الملونة للزهور. كمثال على هذه المركبات سندرس مركب البيريدين

بالتفصيل:



البيريدين

البيريدين سائل عديم اللون يكتسب اللون البني عند تعرضه للهواء يغلي عند 115م. يذوب في الماء و كذلك في المذيبات العضوية و هو مادة قاعدية يقاوم الأكسدة و يستخدم في الصناعة كعامل مساعد و كمنظف.

المركبات المحتوية على نواة البيريدين لها انتشار كبير في الطبيعة

مثالا لذلك فيتامين B6, nicotinamide adenine dinucleotide

phosphate.

مركبات البيريدين لها أهمية بيولوجية كبيرة. كذلك تدخل نواة

البيريدين في العديد من العقاقير الطبية و القلويدات و الأصباغ.

نحصل على البيريدين في الصناعة من تقطير قطران الفحم و كذلك

كنتاج إضافي في تكرير البترول و هذه المصادر كافية للحصول على

البيريدين للإغراض الصناعية.

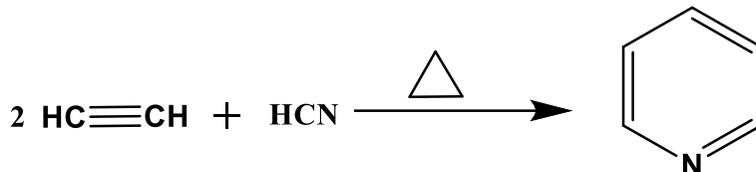
طرق تحضير البيريدين في المعمل:

1- يحضر البيريدين في المعمل من تسخين مركب ( pentamethylene

diamine hydrochloride) حيث ينتج مركب (piperidine) و الذي



4-تفاعل 2 جزئ من الاستيلين مع حمض الهيدروسيانيك.



التفاعلات الكيميائية و البناء التركيبي للبيريدين:

(1) البيريدين مركب عطري (طاقة الرنين 31,9 + 2 كيلوسعر/جزئ) و

ينتج الرنين في الجزئ نظرا لوجود ثلاثة أزواج الكترونية من نوع

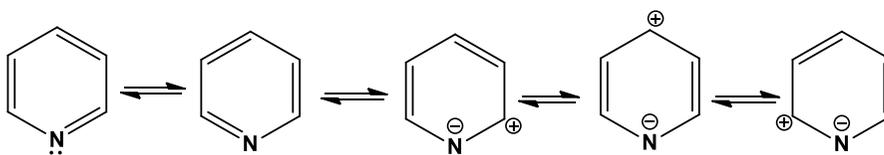
باي في حالة تبادل داخل نظام حلقي.

و يتضح من هذا أن زوج الالكترونات غير المشارك على ذرة

النيتروجين لا يشارك في عملية الرنين.

نظرا لان النيتروجين أكثر سالبية كهربية من الكربون فيمكن استنتاج

الصور الرنينية التالية للبيريدين.



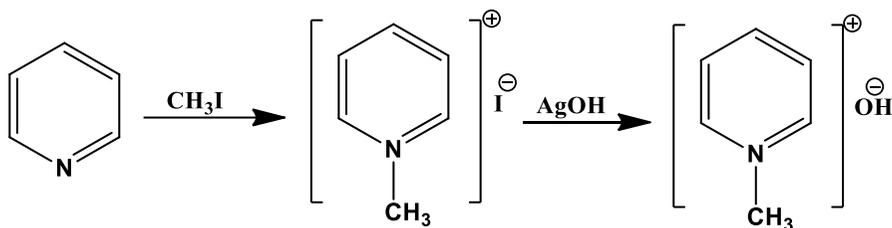
لقد أثبتت قياسات الكثافة الالكترونية بجزئ البيريدين على أن هناك إزاحة الكترونية من الوضعين 4,2 و في اتجاه ذرة النيتروجين و ذلك أكبر نسبيا من الموضع 3 و سوف توضح التفاعلات الكيميائية للبيريدين صحة هذه القياسات. و من ذلك يتضح أن جزئ البيريدين من الجزئيات القطبية حيث الشحنة الموجبة على إحدى ذرات الكربون بالحلقة (6,4,2) و الشحنة السالبة على ذرة النيتروجين و هذا يفسر قابلية البيريدين للذوبان في المذيبات القطبية مثل الماء.

إذا عقدنا مقارنة بين جزئ البيريدين و جزئ البنزين لوجدنا أنه بالرغم من اشتراك المركبين في الصفة العطرية إلا أن الاستبدال في البنزين يتم عن طريق الاستبدال الالكتروفيللي في البنزين ذات كثافة الكترونية عالية, بينما يتم الاستبدال في حلقة البيريدين عن طريق الاستبدال النيكليوفيللي (Nucleophilic substitution).

## (2) تكوين الأملاح:

يتصرف البيريدين كقاعدة و إن كانت الخاصية القاعدية للبيريدين ( $pK_a=5.23$ ) أقل بكثير من النشادر ( $pK_a=9.23$ ). و بذلك يمكن للبيريدين أن يكون أملاحا ثابتة تذوب في الماء مع معظم الأحماض المعدنية و

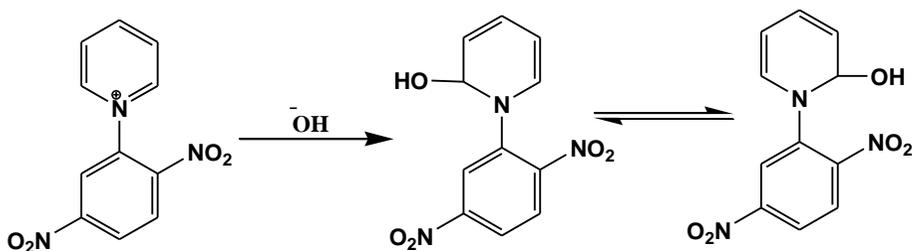
العضوية. نظرا لهذه الخاصية فكثيرا ما يستخدم البيريدين كمذيب قاعدي في العديد من التفاعلات العضوية. كذلك يتحول البيريدين الى ملح الامونيوم الرباعي و ذلك بتفاعله مع هاليد الالكيل.



تكوين هذه الأملاح لا ينتج عنه تكسير الصفة العطرية في جزئ البيريدين.

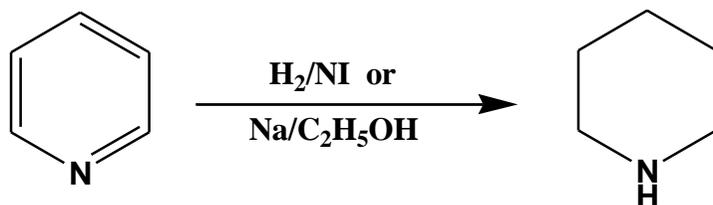
### 3- فتح الحلقة في أملاح البيريدينوم:

يتم فتح الحلقة بسهولة في حالة المجموعات الساحبة للإلكترونات عند اتصالها بذرة النيتروجين في أملاح البيريدينوم و ذلك بالتسخين و يعتقد أن التفاعل يتم عن طريق إضافة مجموعة هيدروكسيد.



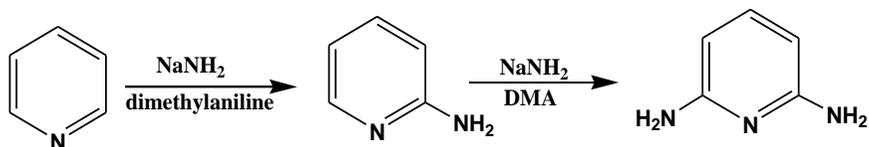
#### 4- الاختزال:

يمكن اختزال البيريدين بسهولة عن البنزين و ناتج الاختزال هو البيريدين و هو أمين ثانوي أكثر قاعدية من البيريدين.

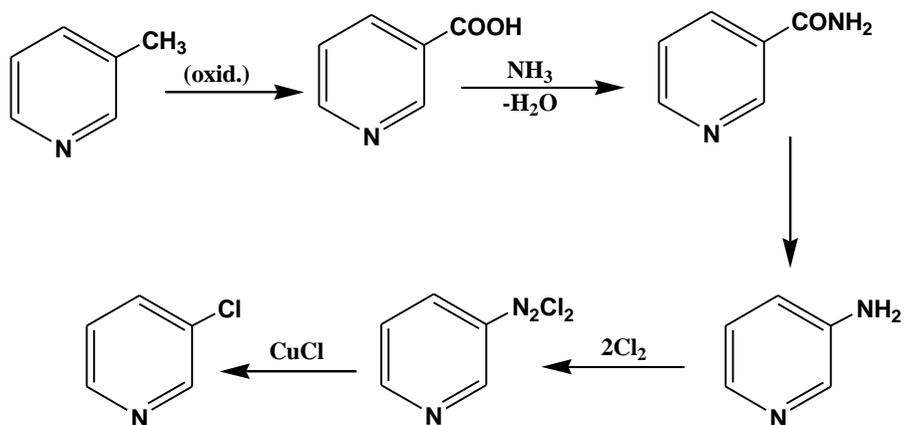


#### 5- تفاعلات الاستبدال في البيريدين:

يتم ذلك عن طريق الاستبدال النيكليوفيلي حيث حلقة البيريدين تعاني من النقص في الكثافة الالكترونية و يتم التفاعل في المكان 2,6 و في حالة انشغالها يتم في الموضع رقم 4.



أما الاستبدال الالكتروفيلي في البيريدين فيتم بصعوبة بالغة و قد ورد ذكر أسباب ذلك و غالبا ما يتم إدخال المجموعات الالكتروفيلية في حلقة البيريدين مباشرة مثل إدخال الكلور.

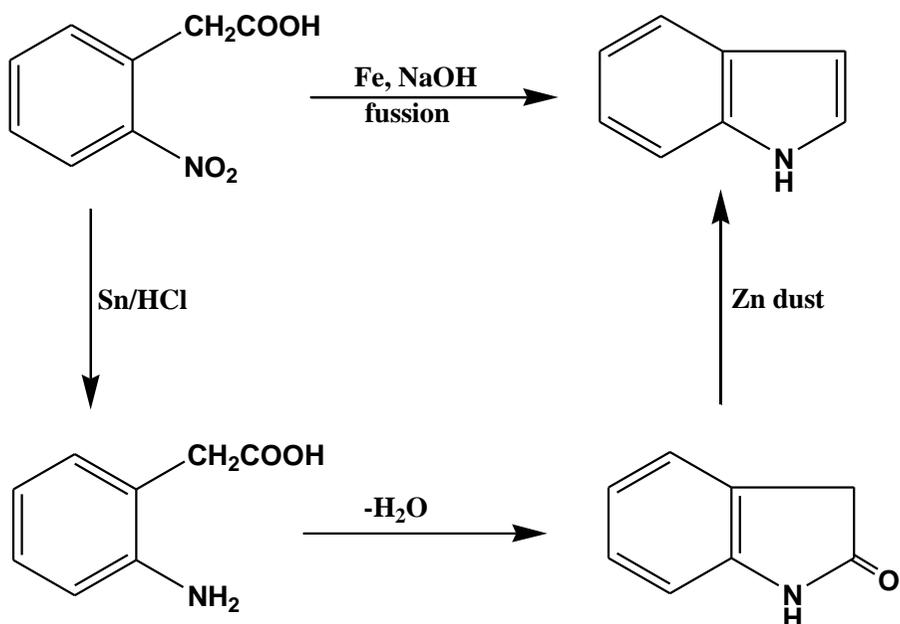


### المركبات غير المتجانسة المتكاثفة

عبارة عن مركبات تلتحم فيها حلقتين معا أو أكثر من ذلك و قد تكون إحدى الحلقتين متجانسة أو غير متجانسة و قد تتساوى هذه الحلقات في الحجم و قد تختلف و سنخصص دراستنا لمركبين من هذه الأنواع:  
أولاً: التحام حلقة خماسية غير متجانسة مع حلقة بنزين مثال على ذلك الاندول.

### الاندول Indole

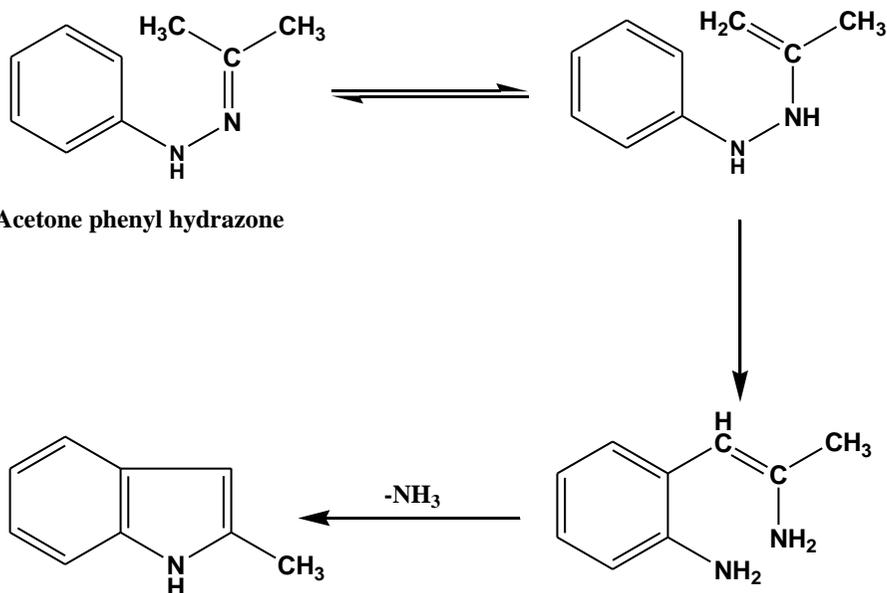
الاندول مركب متبلر عديم اللون درجة انصهاره 52م يذوب بقله في الماء, قابل للذوبان في المذيبات العضوية له رائحة طيبة. لقد اقترح باسر عام 1869 الصيغة البنائية للاندول و ذلك استنادا إلى طريقة التحضير الآتية:



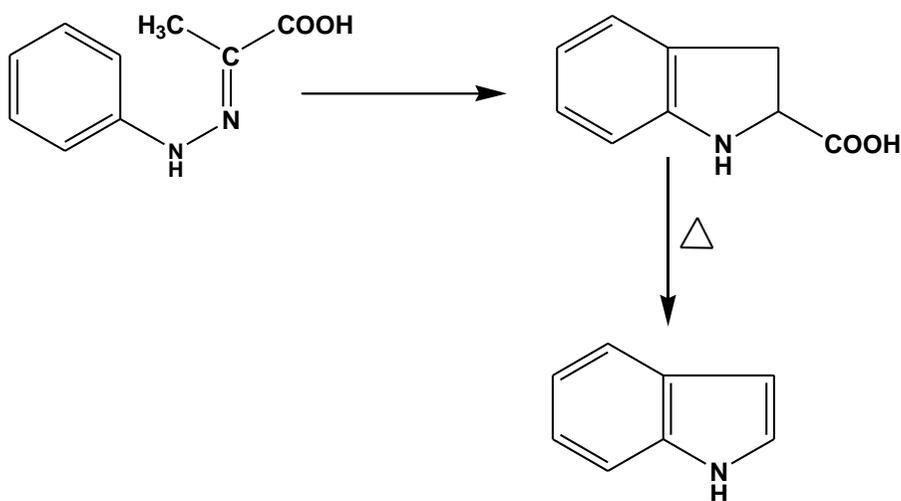
### طرق التحضير:

#### (1) طريقة فيشر:

من أقدم الطرق التي تستخدم لتخليق الاندول و مشتقاته. تحضر مشتقات الاندول و ذلك بتسخين مشتقات الفينيل هيدرازون للالدهيدات أو الكيتونات مع عامل مساعد حامضي مثل: كلوريد الزنك اللاماني أو ثلاثي فلوريد البورن.

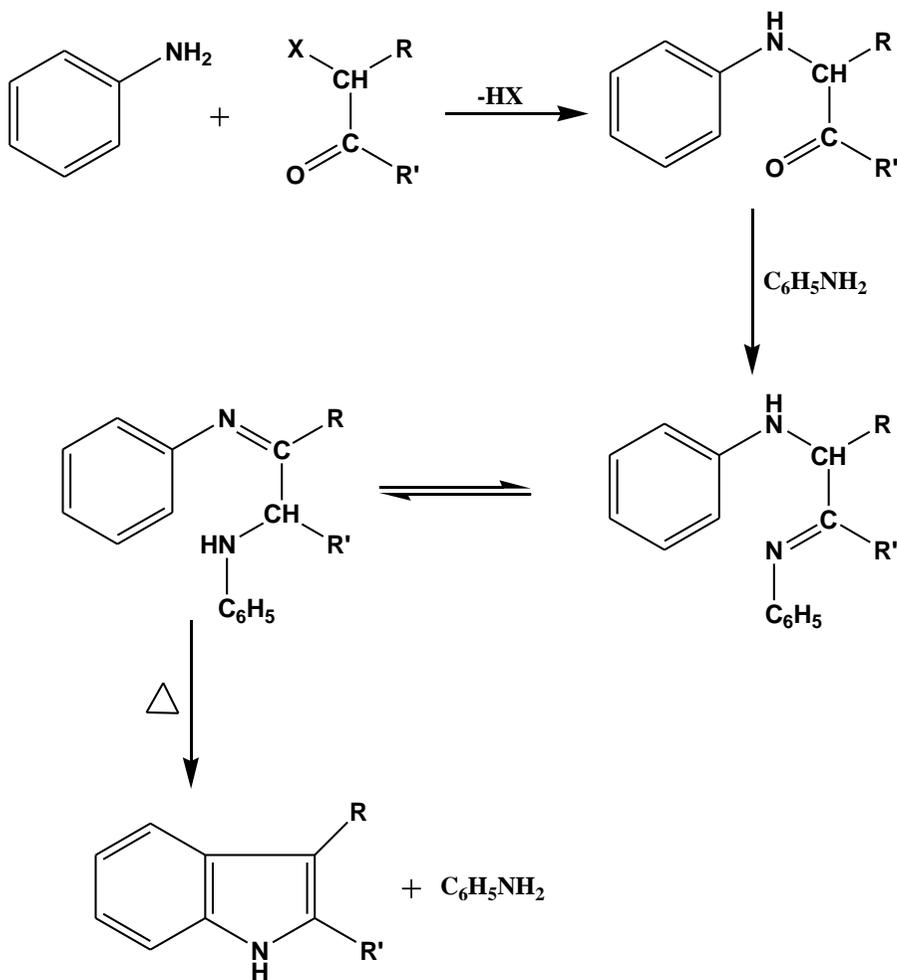


مما هو جدير بالذكر أن الاندول نفسه لا يمكن تحضيره من اسيتالدهيد هيدرازون بهذه الطريقة و لكننا على كل حال يمكننا تحضيره بواسطة إزالة مجموعة الكربوكسيل من حمض 2-اندول كربوكسيليك الذي يمكن تحضيره من حمض بيروفيك-فنيل هيدرازون بهذه الطريقة.



## (2) طريقة بشلر: Bischler's synthesis

في هذه الطريقة, يحضر الاندول أو مشتقاته بتسخين الكيتونات المحتوية على ذرة هالوجين في الموضع ألفا (الفا - هالو كيتون) أو الفا - هيدروكسي كيتونات مع الأمينات العطرية و ذلك في وجود عامل مساعد حامضي.

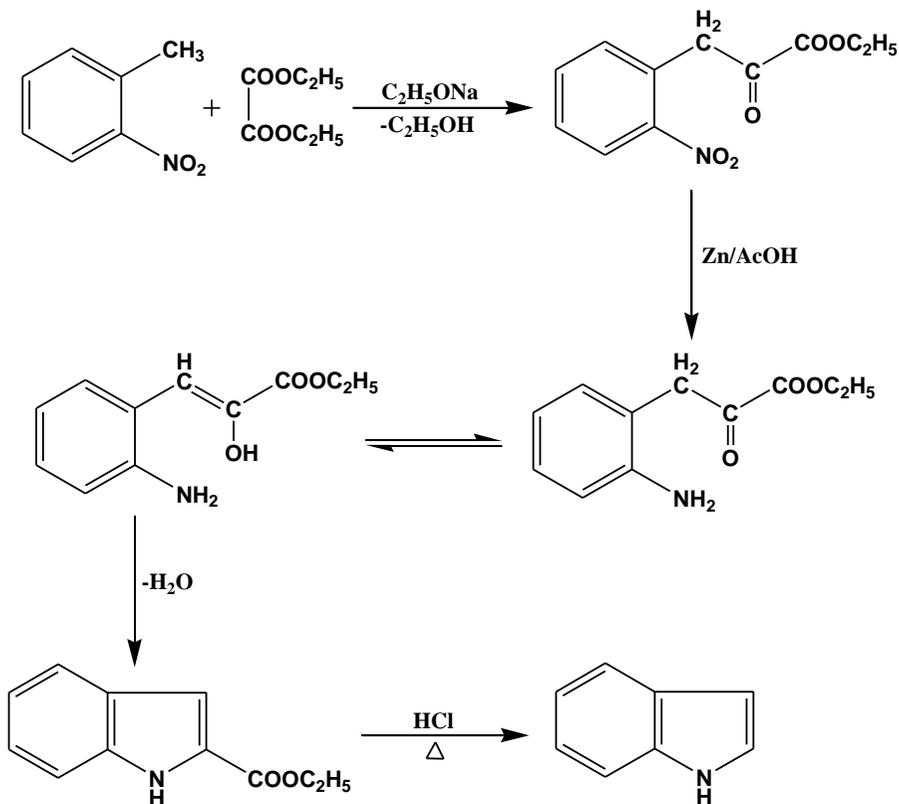


### 3) تخليق ريسيرت: Reissert Synthesis

تتلخص هذه الطريقة في تفاعلات أرثو-نيتروبولوين مع اكسالات الايثيل في وجود ايثوكسيد الصوديوم, يلي ذلك اختزال مجموعة النيترو باستخدام عامل اختزال الزنك و حمض الخليك, ليعطي حمض اندول-2-كربوكسيليك. يتحلل بالتسخين اذ يفقد ثاني اكسيد الكربون ليعطي اندول. جدير بالذكر أن هذه

الطريقة من أحسن الطرق في تحضير الاندول حيث تعطي كمية كبيرة من

الناتج.



### الخواص الطبيعية للاندول:

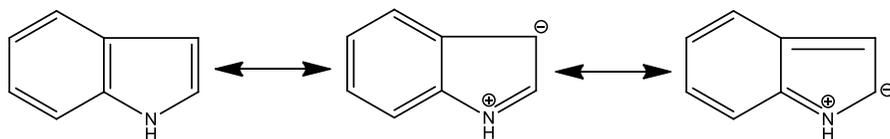
الاندول مادة صلبة متبلورة درجة انصهارها 52م و درجة غليانها 254م الا

انها تتكسر عند تسخينها إلى درجة الغليان, و الاندول سريع التطاير و تذوب

في معظم المذيبات العضوية. و يمكن بلورته من الماء. الاندول النقي له رائحة طيبة و لذلك يستعمل في صناعة بعض الروائح العطرية.

### التركيب الجزيئي للاندول:

للاندول مجموعة كبيرة من التركيبات الرنينية نذكر هنا أهمها فقط و أهم هذه التركيبات الرنينية:

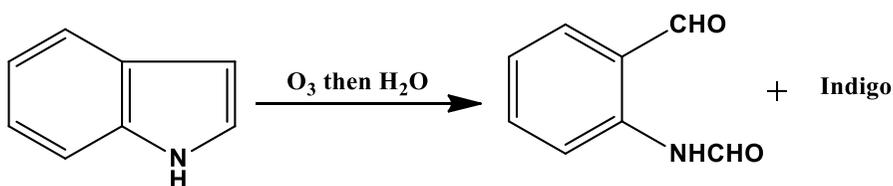


تتميز هذه التركيبات الرنينية بوجود شحنات على ذرات الحلقة الغير متجانسة نتيجة زوج الالكترونات الطليقة الموجودة على ذرة النيتروجين على الحلقة كلها.

و يلاحظ من التركيبة أن الشحنة السالبة متمركزة على ذرة الكربون الموجودة في الموضع 3- أكثر منها في الموضع 2-. و لذلك فإن التفاعلات الالكتروفيلية تتخذ طريقها على الموضع 3- أولا. و يتم التفاعل على الموضع 2- إذا كان الموضع 3- مشغولا بمجموعة أخرى و إذا كان كلا الموضعين مشغولين بمجموعات استبدالية يتم التفاعل على حلقة البنزين.

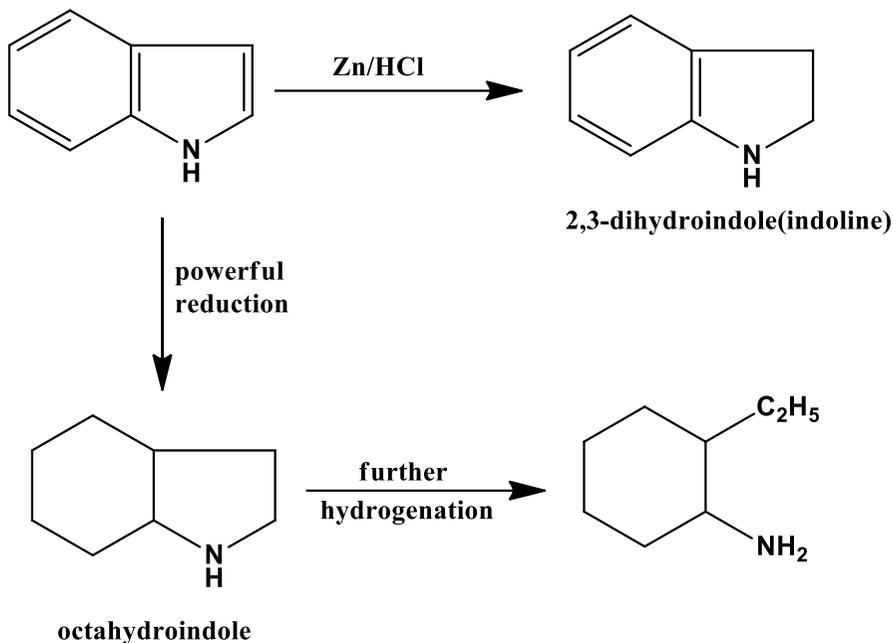
### أكسدة الاندول:

عند تأكسد الاندول أو مشتقاته بالاوزون أو فوق أكسيد الأحماض تتكسر الحلقة الغير متجانسة ينتج مركبات تعتبر مشتقات البنزين العطري. و عند أكسدة الاندول نفسه بهذه الكواشف ينتج الاندجو كناتج أساسي بالإضافة الى المركب 2-فورماميدو-بنزالدهيد.



### اختزال الاندول:

عند اختزال الاندول أو أحد مشتقاته تتهدرج الحلقة الغير متجانسة أولاً. و بزيادة الاختزال تتهدرج حلقة البنزين. أو تحت الظروف القياسية فتفتح الحلقة الغير متجانسة بزيادة الهدرجة كما هو واضح في المعادلات الآتية:

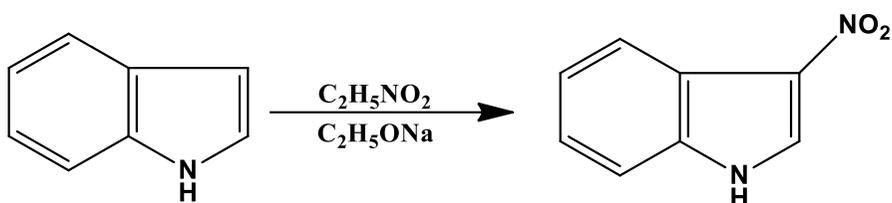


### تفاعلات الاستبدال:

كما ذكرنا سابقا فإن التركيبات الرنينية لجزيئي الاندول تشير إلى أن  
 الموضع 3- تتركز فيه الشحنة السالبة. لذلك فإن تفاعلات الاستبدال  
 الالكتروفيلية تتم في الموضع 3- و إذا كان الموضع 3- مشغول يتم الاستبدال  
 في الموضع 2- و إذا كان هذا الموضع أيضا مشغول فإن تفاعلات الاستبدال  
 الالكتروفيلية تتم على حلقة البنزين و يتضح هذا من التفاعلات التالية:

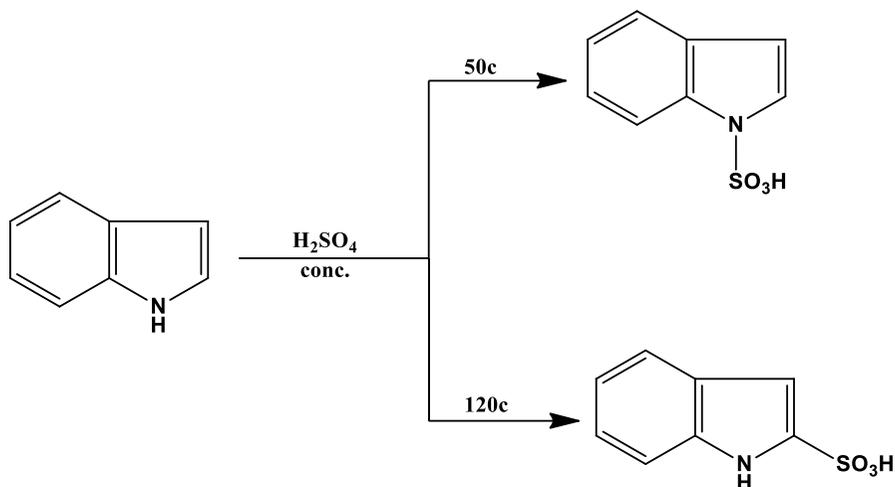
(أ) النيترة:

تتأثر الحلقة الغير متجانسة و تتكسر إذا أضيف حمض النيتريك المركز إلى الاندول , لذلك فإن نيترة الاندول لا تتم بالطريقة العادية و إنما تتم بتفاعل الاندول مع نيتروايتان في وجود ايثوكسيد الصوديوم و ينتج 3-نيترو اندول كما في المعادلة التالية:



### ب) السلفنة:

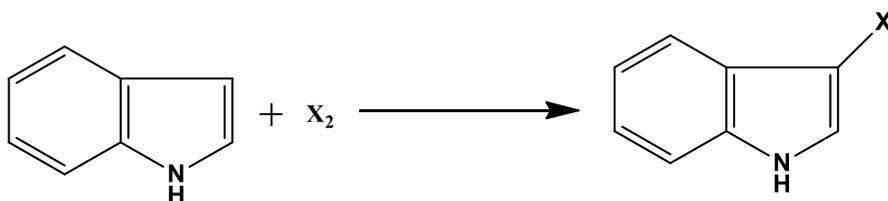
تشبه سلفنة الاندول الى حد ما سلفنة الانيلين لذلك أنه كلا الحالتين تتم السلفنة على ذرة النيتروجين أولاً اذا أجري التفاعل عند درجات الحرارة المنخفضة. أما اذا تمت السلفنة عند درجات الحرارة العالية فيتم التفاعل في الموضع المجاور لذرة النيتروجين.



(ج) الهلجنة:

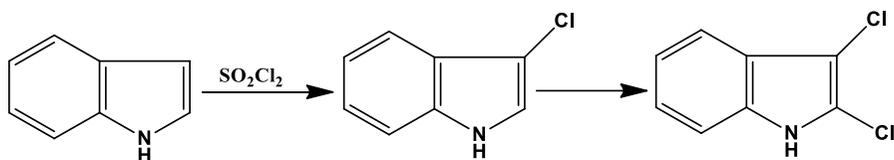
يتفاعل الاندول مع البروم أو اليود ليعطي مركبات هالوجينية في

الموضع 3.-.



أما في حالة الكلور فتم الهلجنة بتفاعل الاندول مع كلوريد السلفونيك ( ) و

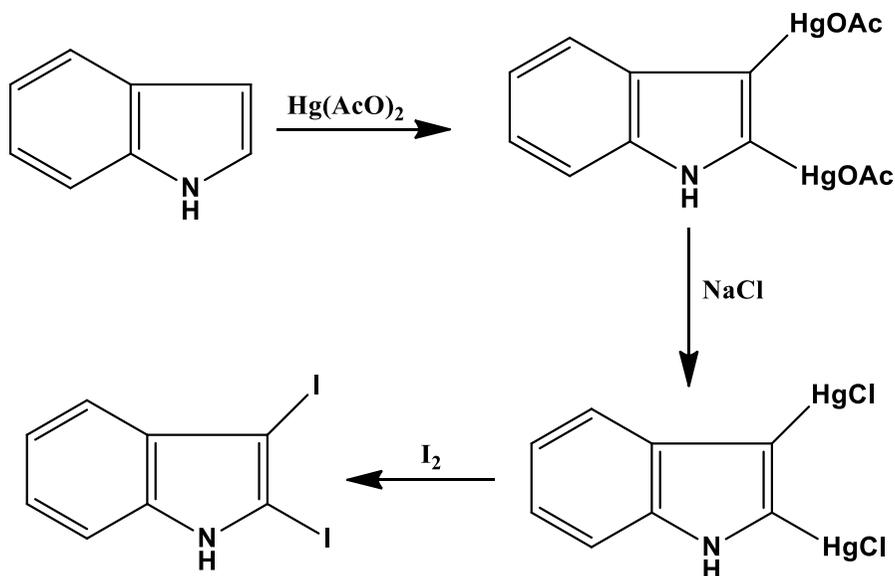
ينتج 3-كلورو-اندول. بزيادة الكلورة ينتج 2,3-ثنائي كلورو-اندول.



د) الزئبقية:

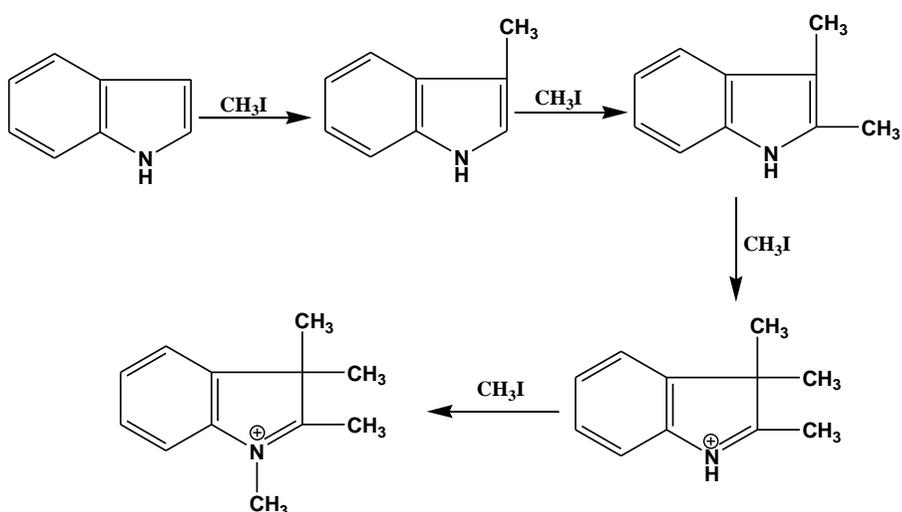
يتفاعل الاندول مع خلات الزئبقيك و ينتج مركب استبدالي في 2,-3-

الذي يمكن تحويله إلى ثنائي اليوديد كما هو مبين في التفاعلات الآتية:

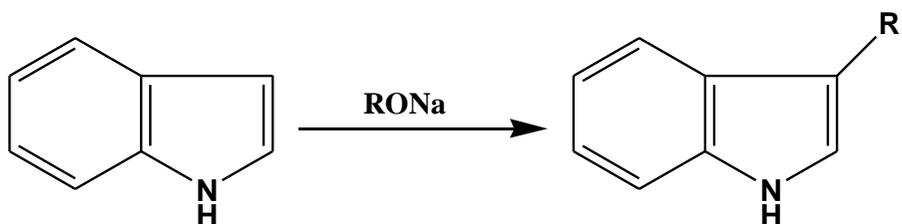


هـ) الألكلة:

يمكن الكلة الاندول بتفاعله مع يوديد الميثيل و لا يقف التفاعل عند استبدال ذرة هيدروجين واحدة بمجموعة ميثيل و لكن يستمر التفاعل حتى نحصل على مركب أيوني:

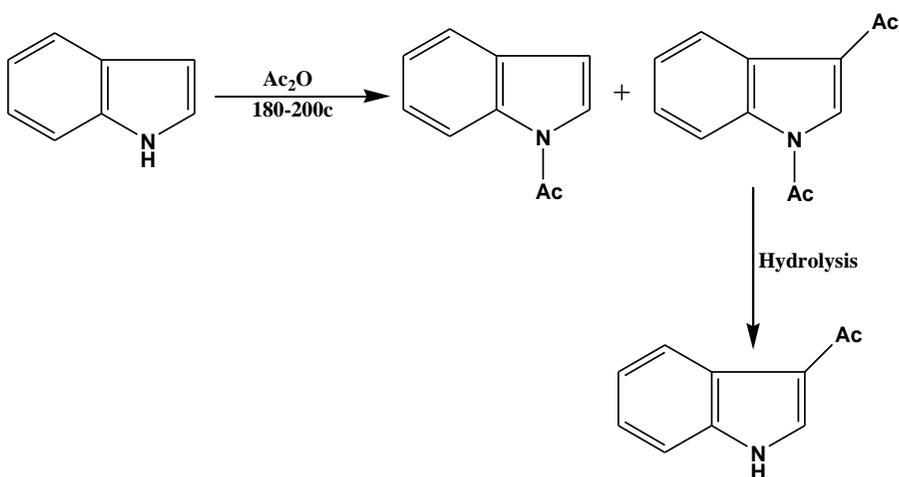


و يمكن استبدال مجموعة الكيل واحدة إذا استعملنا الكوكسيد الصوديوم ككاشف الكلة:



و) الأسيطة:

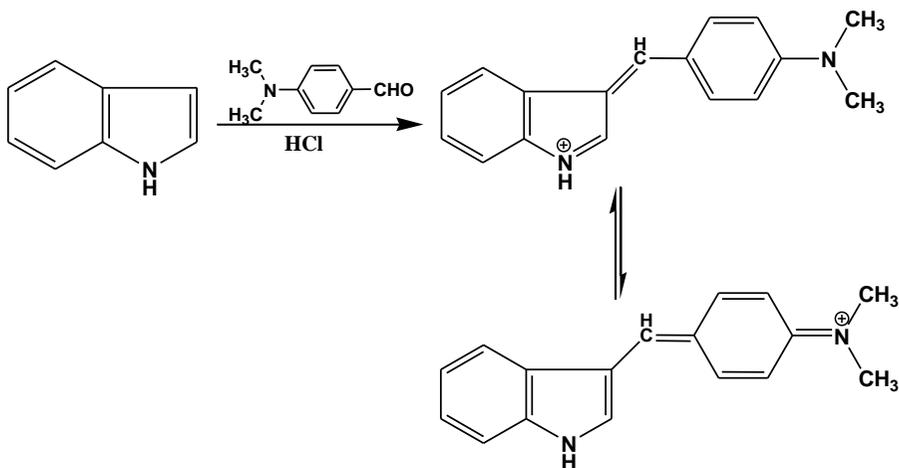
يتفاعل الاندول مع انهيدريد حمض الخليك عند 180-200م و يعطي خليط من 1-استيل-اندول مع 3,1-ثنائي استيل-اندول. و عند درجات الحرارة المرتفعة يكون 3,1-ثنائي استيل اندول هو الناتج الأساسي. كما يمكن الحصول على 3-استيل اندول بهيدرة ثنائي الاستيل الناتج.



من الجدير بالذكر أن ذرة الهيدروجين الموجودة على ذرة النيتروجين في جزئ الاندول حامضية الى حد ما, فيمكن إزاحتها بتفاعل الاندول مع الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم عند درجة 130م.

الكشف عن الاندول و تجربة أراك:

عند معالجة الاندول بحمض الهيدروكلوريك و 4-ثنائي ميثيل أمينو بنزالدهيد يظهر لون أحمر بنفسجي. يتكون هذا اللون من جميع مشتقات الاندول إلا مشتقات الاندول التي تحتوي على مجموعة استبدالية في الموضعين 2,3-. أي أنه لظهور اللون يشترط أن يكون أحد الموضعين 2,3- أو كلاهما لا يحل بمجموعة استبدالية ذلك لأن تفاعل 4-ثنائي ميثيل أمينو بنزالدهيد يتم في أي من هذين الموضعين.

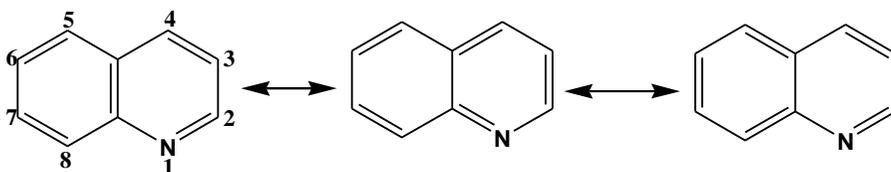


الكينولين و مشتقاته

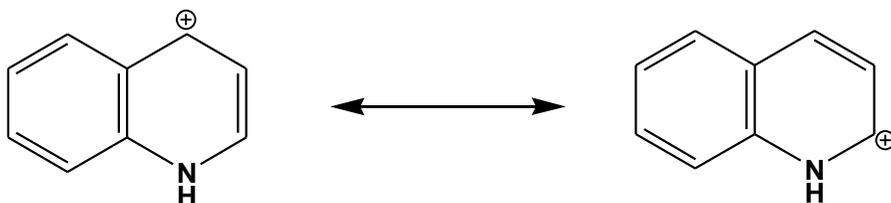
**Quinoline and its Derivatives**

**الصيغة التركيبية و التسمية:**

الكينولين هجين رينبي للصيغ الرنينية الآتية:



و توجد صيغ رنينية أخرى تحمل شحنات أهمها الصيغتين التاليتين:



و تخضع تسمية مشتقات الكينولين للقواعد العامة السابق ذكرها و ترقم

ذرات الجزئ كما في الرسم بحيث تأخذ ذرة النيتروجين الرقم (1).

الكينولين سائل شفاف يغلي عند درجة 239م و يوجد في قطران الفحم و في

زيت البترول و توجد نواة الكينولين في كثير من المركبات الطبيعية الهامة

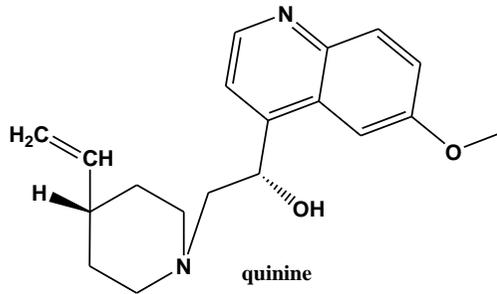
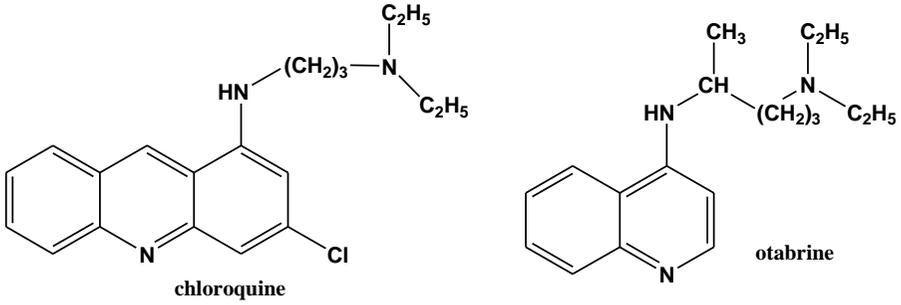
مثل القلويدات و بعض الأصباغ و الأدوية. من أهم القلويدات المحتوية على

نواة الكينولين مادة الكيونين التي تستعمل في علاج الملاريا. و من أهم

مركبات المخلفة معمليا مادتي الاتابرين (Otabrine) , و الكلوروكين

(Chloroquine) و كلاهما يستعمل في علاج الملاريا و الصيغة التركيبية

الآتية توضح تركيب المركبات سالفة الذكر.

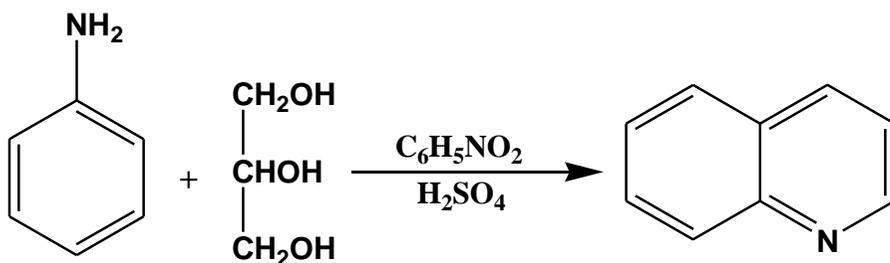


## تخليق الكينولين و مشتقاته:

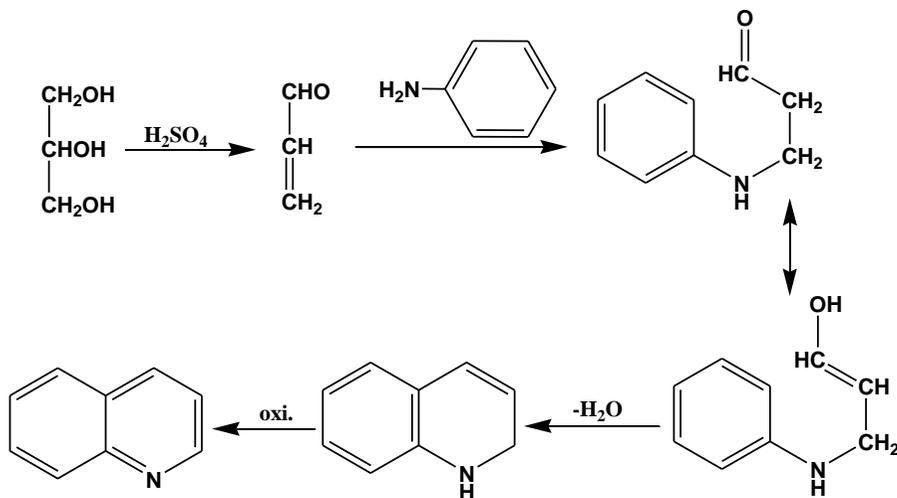
يوجد أكثر من ثلاثين طريقة لتخليق الكينولين و مشتقاته و سوف نذكر هنا أربعة فقط من أهم هذه الطرق و أكثرها تطبيقا.

### (1) تخليق سكروب:

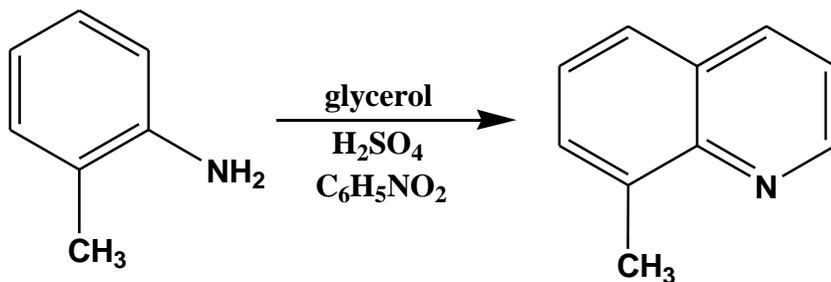
تعتمد هذه الطريقة على تكاثف الجليسرول مع الانيلين في وجود حمض الكبريتيك و عامل مؤكسد ضعيف مثل النيتروبنزين. و توضح المعادلة التالية تخليق الكينولين نفسه بهذه الطريقة.



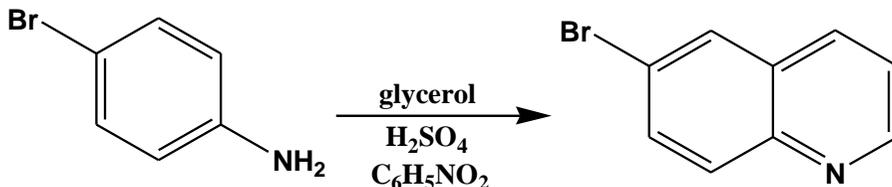
يتفاعل أولا الجليسرول مع حمض الكبريتيك المركز فيتكون اكرالدهيد. بتكاثف الاكرالدهيد مع الانيلين ينتج مركب وسيط ليعطي 1,2-ثنائي هيدروكينولين الذي يتأكسد في وجود النيتروبنزين فينتج الكينولين. و توضح المعادلات التالية هذه الميكانيكية.



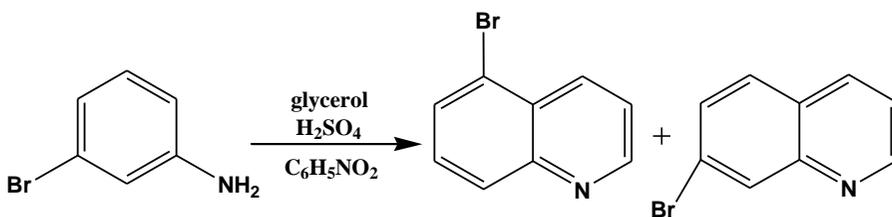
باستعمال مشتقات الانيلين يمكن الحصول على مشتقات الكينولين التي تحتوي على مجموعات أو ذرات مستبدله على حلقة البنزين و لا تحتوي على مجموعات أو ذرات مستبدله على الحلقة الغير متجانسة. و من الجدير بالذكر أنه إذا استعملنا أنيلين عليه مجموعة مستبدله في الوضع ارثو نحصل على مشتق الكينولين عليه مجموعة مستبدله على ذرة الكربون رقم 8 كما في المعادلة التالية:



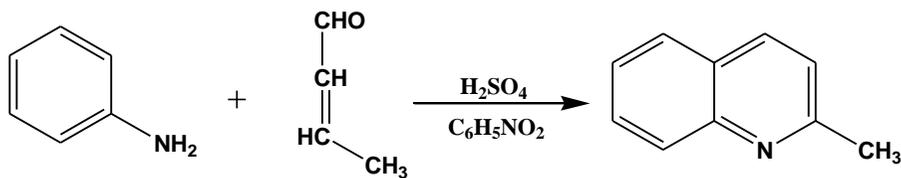
عند استعمال انيلين مستبدل في الوضع بارا مثل بارا-برومو انيلين نحصل على مشتق الكينولين مستبدل على ذرة الكربون رقم 6 كما في المثال التالي:



أما إذا استعملنا أنيلين مستبدل في الموضع ميتا فإن الناتج يكون خليط من مركبين كما يتضح من المعادلة التالية:

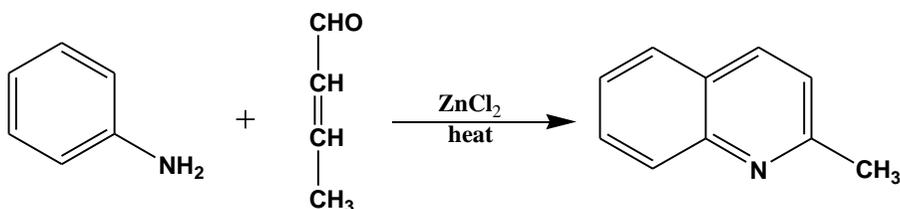
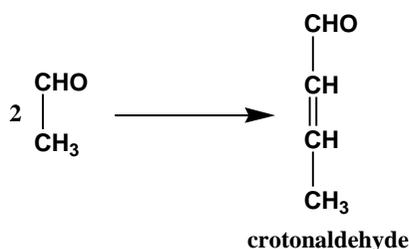


و من الجدير بالذكر أنه يمكن تخليق مركبات تحتوي على مجموعات أو ذرات مستبدله في الحلقة الغير متجانسة و ذلك بتفاعل الانيلين مع مشتقات الاكرولين. فمثلا عند تفاعل الانيلين مع 3-ميثيل اكرولين في ظروف تخليق سكروب ينتج 2-ميثيل كينولين.

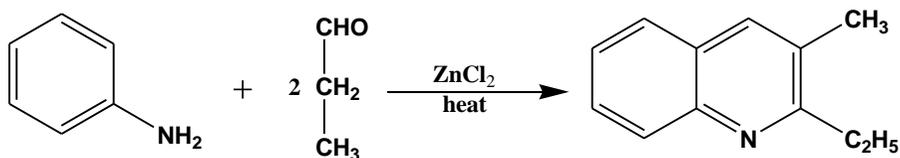


## (2) تخليق دبندر-ميلر:

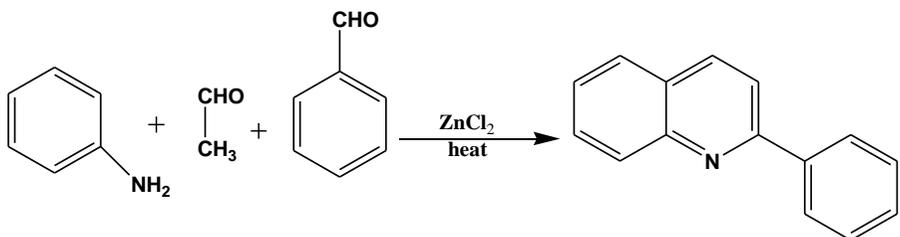
تتميز هذه الطريقة عن الطريقة السابقة في أنه يمكن بواسطتها تحضير مشتقات الكينولين مستبدله فيها المجموعات أو الذرات على حلقة البنزين أو على حلقة البيريدين أو على كلا الحلقتين إلا أنها لا تستعمل إلا في الحالات التي يكون فيها الالدهيدات و أمينات رخيصة التكاليف لان الناتج يكون دائما ضعيفا. في هذه الطريقة تحضر مشتقات الكينولين بتفاعل امين اروماتي مع الدهيد في وجود حمض الهيدروكلوريك أو كلوريد الزنك. فمثلا بتفاعل الانيلين مع الاسيتالدهيد في وجود كلوريد الزنك يعطي 2-ميثيل كينولين. ويمكن تفسير هذا التفاعل بأن جزئين من الاسيتالدهيد قد تكاثف مع بعضهما و كونا كروتونالدهيد الذي يتكاثف مع جزئ الانيلين ليكون 2-ميثيل كينولين.



يمكن بهذه الطريقة تحضير مشتقات الكينولين التي تحتوي على مجموعات مستبدلة على كل من حلقة البنزين و الحلقة الغير متجانسة. و مشتقات الكينولين المتكونه بهذه الطريقة يكون فيها المجموعات المستبدلة على نواة البنزين في مواضع تعتمد على مواضعها في جزئ الانيلين. أما موضع المجموعات المستبدلة في النواة الغير متجانسة فيعتمد على الالدهيد المستخدم فمثلا باستعمال الاسيتالدهيد ينتج 2-ميثيل كينولين. أما باستعمال البروبانالدهيد ينتج 2-ايثيل-3-ميثيل كينولين.

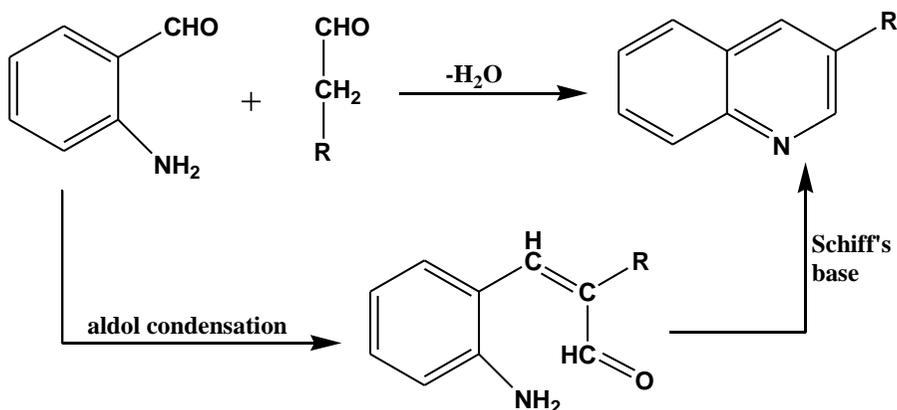


إذا استعملنا مخلوط من الدهيدان فينتج مخلوط من مشتقات الكينولين إلا إذا استخدمنا مخلوط من الدهيد أروماتي مثل البنزالدهيد و اخر اليقاتي مثل الاسيتالدهيد في هذه الحالة يكون مركب واحد فقط.



(3) تخليق فريد لاندر:

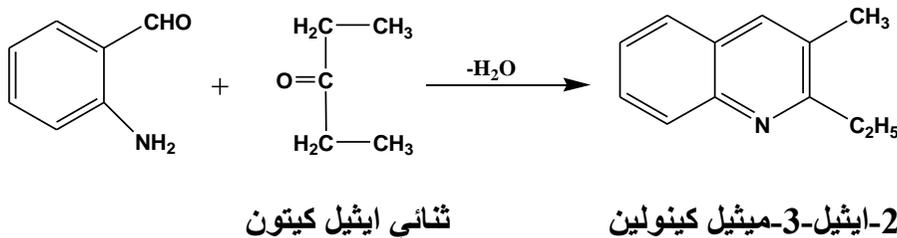
تعتمد هذه الطريقة على تكاثف ارثو-أمينو بنزالدهيد مع الدهيد اخر في وجود قلوي كعامل حفاز.

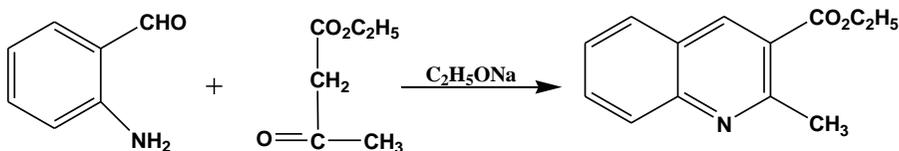


واضح من المعادلة السابقة أن الناتج يحتوي على مجموعة مستبدلة في الموضع 3- لذلك فإن من أهم استخدامات هذه الطريقة هو تحضير مشتقات الكينولين المستبدلة في الموضع 3- و غير مستبدلة في الموضع 2-.

و يمكن استخدام الكيتونات أو استر اسيتواسيتك بدلا من الالدهيدات كما

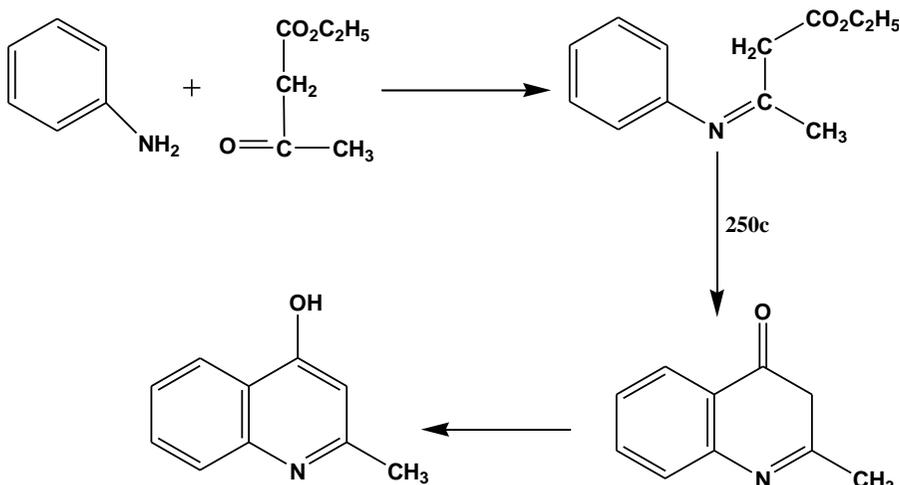
يتضح من المعادلة التالية:

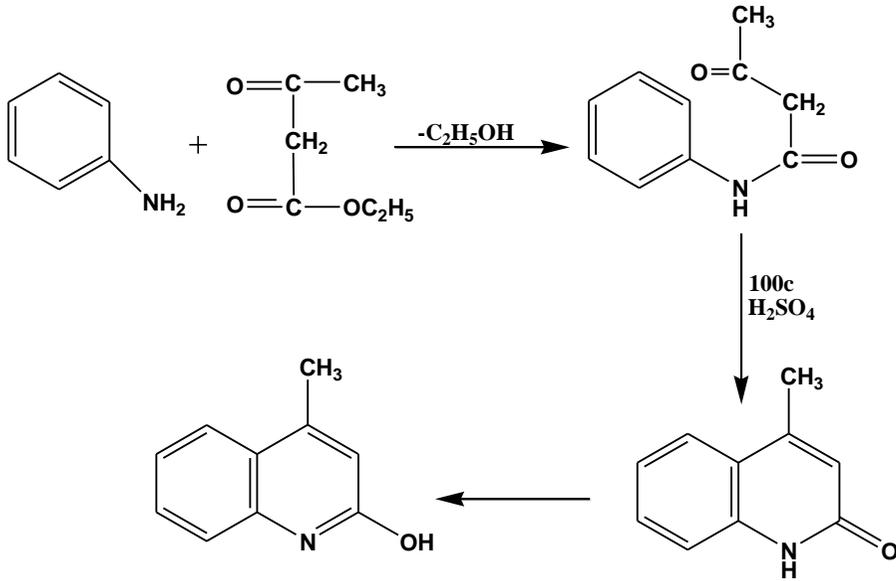




ايثيل اسيتو اسيتات

(4) يمكن تخليق الكينولين و مشتقاته من التفاعل المباشر بين الامينات الاروماتية و بيتا-كيتو-استرات و يعتمد الناتج على ظروف التفاعل. فعند اجراء التفاعل عند درجات حرارة عالية 250م نحصل على 2-ميثيل-4-هيدروكسي كينولين. أما عند اجراء التفاعل عند درجة 100م فيكون الناتج 4-ميثيل-2-هيدروكسي-كينولين.

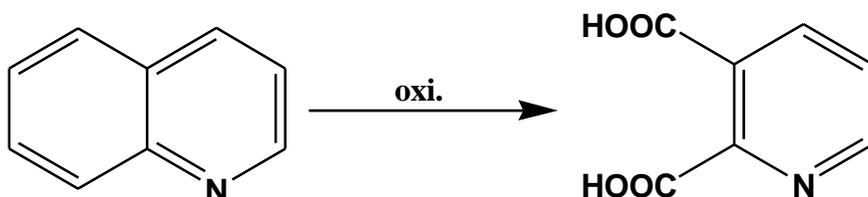




## خواص الكينولين:

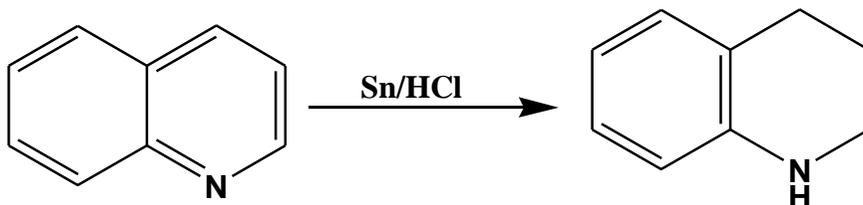
### 1- الأكسدة:

يتأكسد الكينولين الى حمض كينولينك و هو حمض بيريدين-2,3-ثنائي الكربوكسيل, و لا تتأكسد الحلقة المحتوية على النيتروجين لأنها أقل نشاطا.

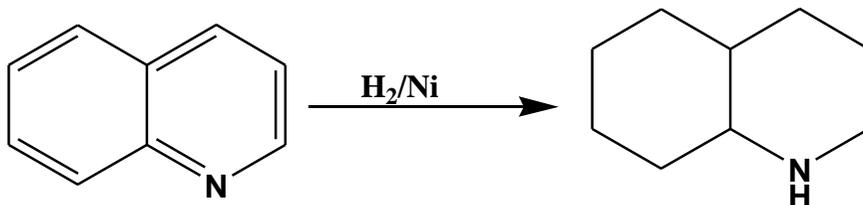


### 2- الاختزال:

عند اختزال الكينولين بالقصدير و حمض الهيدروكلوريك يضاف الهيدروجين الى حلقة البيريدين و يتكون 1,2,3,4-رباعي هيدروكينولين, وذلك لأن اختزال البيريدين يتم بسهولة عن البنزين.



أما اختزال الكينولين بالهيدروجين في وجود عامل حفاز مثل النيكل  
المجزأ يتحول الى ديكاهيدروكينولين.

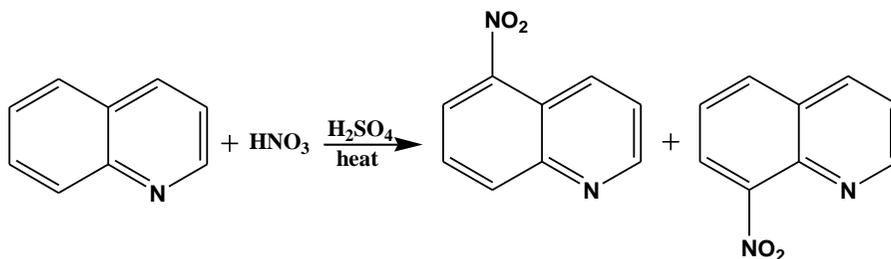


### 3- الاستبدال:

تفاعلات الاستبدال ليس لها أهمية كبيرة في حالة الكينولين و لذلك فإن  
عدد الأيزومرات الممكنة كبيرة جدا و لذلك نادرا ما يمكن الحصول على  
مركب في حالة نقية بالاستبدال المباشر على حلقة الكينولين. و نظرا لأن  
تفاعل الاستبدال الالكتروفيلية تتم على حلقة البنزين أسرع منها على  
حلقة البيريدين فإن عدد المركبات الناتجة يقل نوعا ما و لكن الناتج غالبا  
يكون مخلوطا من أكثر من مركب كما يتضح في التفاعلات التالية:

#### (أ) النيترة:

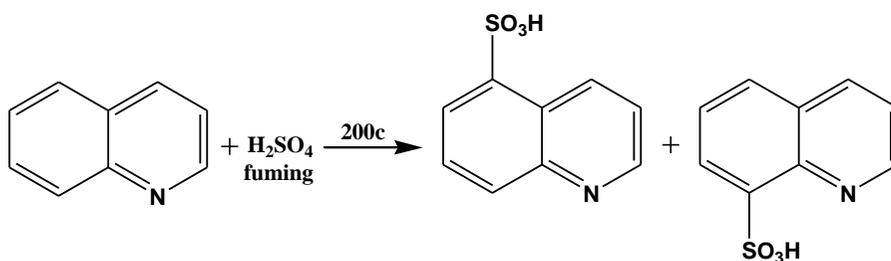
عند نيترة الكينولين بالتسخين مع مخلوط من حمض الكبريتيك المدخن و  
حمض النيتريك المدخن نحصل على مخلوط من 5-نيتروكينولين و 8-  
نيتروكينولين.

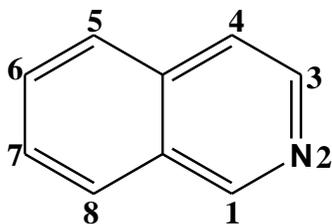


ب) السلفنة:

تتم عملية سلفنة الكينولين بصعوبة و نحصل على مخلوط من حمض-

5- كينولين سلفونيك و حمض -8- كينولين سلفونيك.





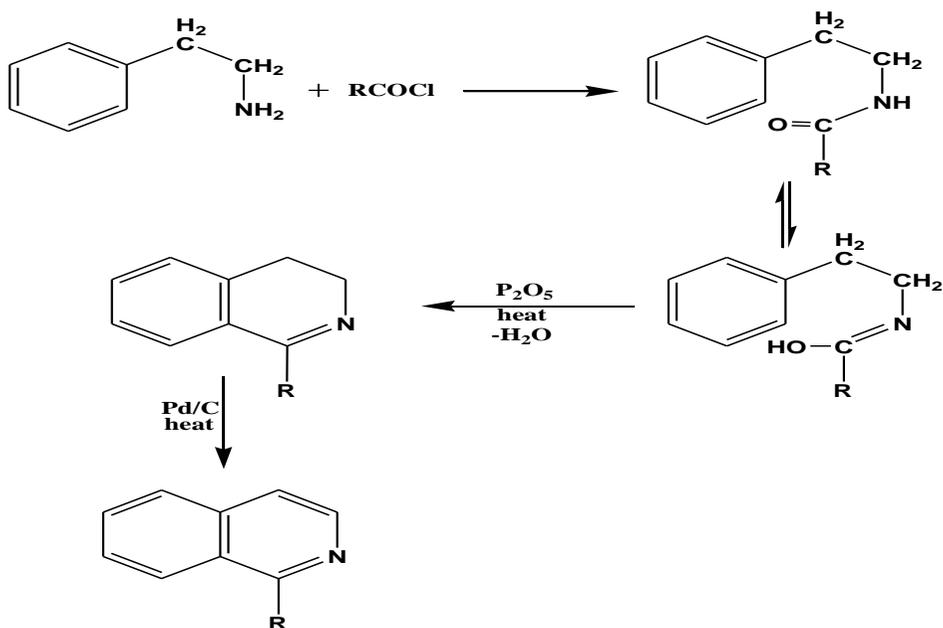
### ايزوكينولين

يوجد الايزوكينولين في قطران الفحم و هو من المركبات الهامة نظرا لأن عديد من القلويدات يحتوي على نواة الايزوكينولين في تركيبها. الايزوكينولين مادة صلبة ينصهر عند درجة 25م و هو أقل قاعدية من الكينولين.

### تخليق الكينولين:

### تخليق بشلر-نبرالسكي:

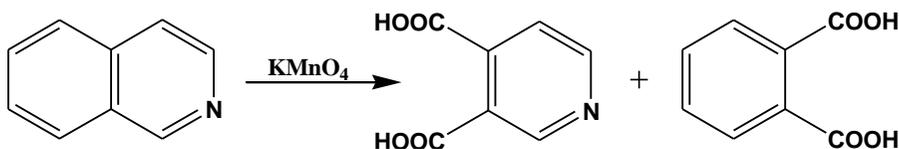
تتلخص هذه الطريقة في المعادلات التالية:



الخواص الكيميائية:

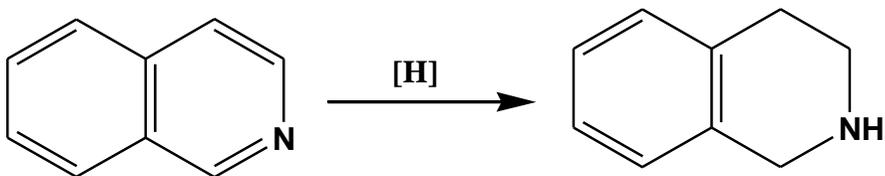
(أ) الأوكسدة:

عند أوكسدة الايزوكينولين تتكسر حلقة البنزين بنفس السرعة التي تتكسر فيها الحلقة الغير متجانسة و نحصل على مخلوط من حمض 3,4-بيريدين ثنائي الكربوكسيل و حمض الفيثاليك.



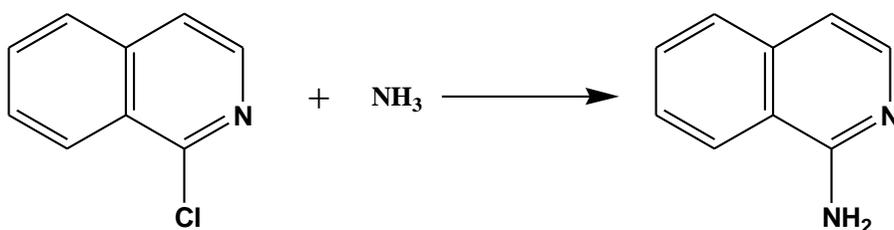
(ب) الاختزال:

عند اختزال الايزوكينولين تختزل الحلقة الغير متجانسة بسهولة مثل الكينولين و ينتج 1,2,3,4-رباعي هيدروايزوكينولين.

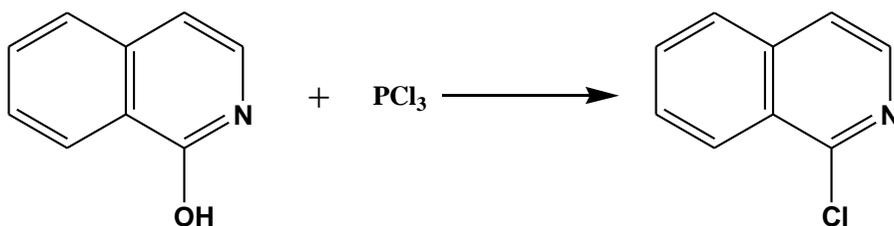


(ج) الاستبدال:

تتميز حلقة الايزوكينولين بأن المجموعات المستبدلة على ذرة الكربون في الموضع (I) نشيط نشاطا غير عاديا. فمثلا يتفاعل 1-كلورو-ايزوكينولين مع الامونيا ليكون 1-امينو-ايزوكينولين.

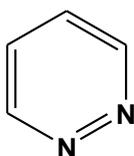


كذلك يمكن استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الموضع (I) بذرة كلور و ذلك بمعالجة 1-هيدروكسي ايزوكينولين مع  $\text{PCl}_3$ .

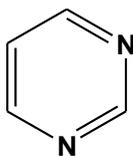


### مجموعة الديازين

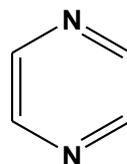
مجموعة الديازين تضم مركبات سداسية الحلقة و محتوية على نرتين نيتروجين لذلك فإن هذه المجموعة تضم ثلاثة مركبات رئيسية كلها معروفة و هي: البريديزين و البريميدين و البيرازين.



o-diazine  
1,2-diazine  
pyridazine



m-diazine  
1,3-diazine  
pyrimidine



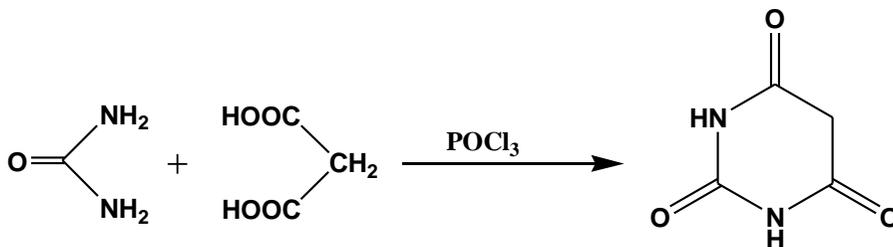
p-diazine  
1,4-diazine  
pyrazine

من مشتقات البريميدين الهامة حمض الباربيتوريك.

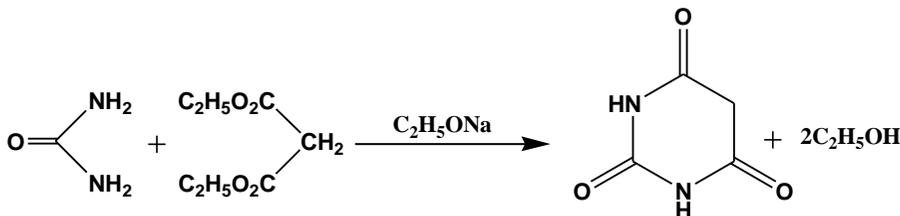
و ذلك لأن بعض مشتقات حمض الباربيتوريك تستعمل كعقار منوم. و يمكن

تحضير حمض الباربيتوريك من تكاثف حمض المالونيك مع اليوريا في

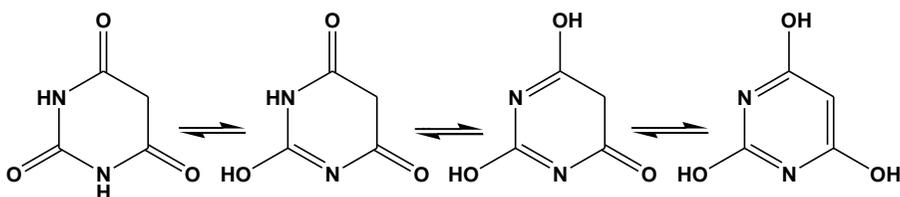
وجود  $\text{POCl}_3$ .



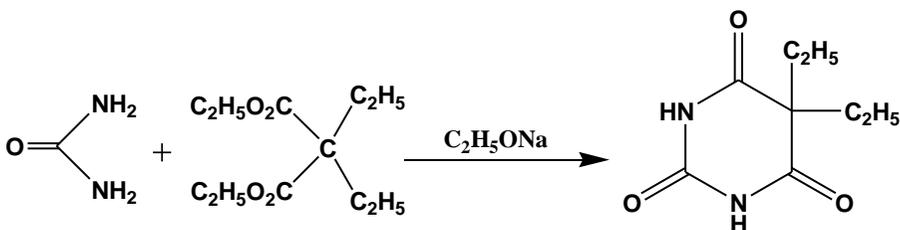
إلا أن الطريقة المثلى في تحضير حمض الباربيتوريك تتلخص في غلي محلول كحولي من مالونات الايثيل و اليوريا في وجود ايثوكسيد الصوديوم.



حمض الباربيتوريك مادة صلبة تنصهر عند درجة 253م و هو شحيح الذوبان في الماء و يمكن أن يكون في الصورة التاوتوميرية التالية:



بعض مشتقات حمض الباربيتوريك تستعمل كمنومات قوية مثل 5,5-ثنائي ايثيل باربيتوريك الذي يمكن تحضيره بتكاثف ثنائي ايثيل ثنائي ايثيل مالونات مع اليوريا.



## **References:**

- 1- Handbook of Heterocyclic chemistry (3<sup>rd</sup> Edition) 2014.**
- 2- Comprehensive Heterocyclic Chemistry III: Alan Katritzky, Christopher Ramsden, Eric Scriven, Richard Taylor (2008).**
- 3- Heterocyclic Chemistry I, Mahndra Kumar, Fandana Jupta, Radha Ar. Jupta (2011).**
- 4- Heterocyclic Chemistry II, Mahndra Kumar, Fandana Jupta, Radha Ar. Jupta (1998).**
- 5- Advances in Heterocyclic Chemistry, Eric F. V. Scriven, (2016).**
- 6- Modern Heterocyclic Chemistry, Julio Alvarez-Builla, Juan J. Vaquero, and Jose Barluenga, (2011).**
- 7- The Chemistry of Heterocyclic compounds, R. Ian Fryer, (1991).**

جامعة جنوب الوادي

كلية التربية بالگردقة

قسم الكيمياء

## محاضرات فى الأصباغ

إعداد

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

لطلاب الفرقة الرابعة بكلية التربية شعبة

الكيمياء

الترم الثانى 2023/2022

## الأصبغ

### مقدمة:-

ليست الصباغة إلا تلوين المنسوجات والجلود والمواد الأخرى بطريقة تجعل اللون ثابتاً، ويظهر كما لو كان جزءاً متماً للنسيج وليس مجرد دهان سطحي. لقد كان عدد المواد المستخدمة لإنتاج الألوان قليلاً في العصور القديمة وكانت تستخرج من المصادر النباتية أو الحيوانية. ومنذ قديم الزمان أي من حوالي 3000 سنة قبل الميلاد استخدم المصريون صبغة النيلة (indigo) التي توجد على هيئة مركب جليكوزيد في ورقة نبات النيلة. أما الاليزارين وهو أيضاً مادة ملونة فقد عرفت من قديم الزمن حيث توجد في جذور نبات العفلق. وبالرغم من أنه هو نفسه مادة ملونة ضعيفة فإنه يعطي مع الأملاح الفلزية ظلالاً مختلفة من الألوان الحمراء والزرقاء. وكان قدماء المصريين ينتجون اللون الأحمر الأرجواني أو الفاقع بغمس النسيج أولاً في محلول الشبة أو ماء الجير ثم غليه بعد ذلك في محلول مستخلص من جذور نبات العفلق. أما القرمز الصوري ( بنسبه إلي مدينة صور) فكان يستخرج من قوقع صغير (Murex bandaris) يوجد بالقرب من مدينة صور، وسمي بالأزرق الملكي وذلك لندرته وارتفاع ثمنه، وكانت هذه الأصباغ وأمثلة قليلة غيرها التي وجدت في الطبيعة تؤلف المواد الملونة في العصور القديمة، وظلت تستخدم على مر العصور

مع إضافات قليلة حتى ظهور صناعة تخليق المواد الملونة في الجزء الأخير من القرن التاسع عشر.

أما في الوقت الحاضر فإن النيلة والأليزارين الأزرق الصوري (6,6)-ثنائي برومو-انديجو (6,6-dibromoindigo) ومئات عديدة أخرى من الأصباغ تُخلق بتكاليف زهيدة من مواد ناتجة من قطران الفحم، ولذلك يطلق عليها أصباغ قطران الفحم أو أصباغ الأنيلين بالرغم من أن كثيراً منها ليس له علاقة مباشرة بالأنيلين نفسه. وتتنمي مثل هذه الأصباغ إلى فصائل عديدة بنيت على أساس تركيبها الكيميائي، ويحسن عند دراستها ألا نبدأ بدراسة الأصباغ نفسها، بل يجدر بنا أن ننبه الأذهان إلى العلاقة بين لون المادة وتركيبها الجزيئي. وفيما يلي بعض الأمثلة التي توضح هذه العلاقة.

## **(2) اللون والتركيب:**

إن لون المادة يتوقف على قدرتها على امتصاص جزء من الضوء في الطيف المرئي، فمثلاً إذا امتصت مادة ما كل الضوء ماعدا اللون الأحمر فهي إذن تسمح بمرور (Transmits) اللون الأحمر أو تعكسه، ولذا تظهر حمراء، وعلى النقيض من ذلك إذا امتصت اللون الأحمر فقط، فإن الضوء الذي تسمح بمروره أو تعكسه يحوي جميع الألوان المرئية ما عدا اللون

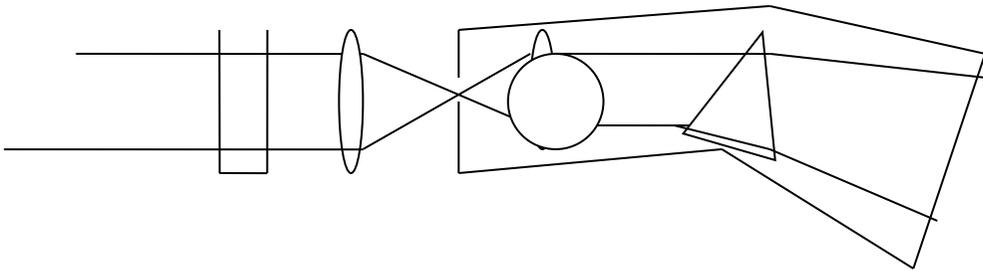
الأحمر، ولذا فإنها تظهر للعين في اللون المكمل للأحمر، وهو الأزرق الضارب للخضرة، ويبين الجدول التالي أزواج الألوان المكملة.

طول الموجة (وحدات انجستروم)	الألوان المكملة	الألوان	طول الموجة (وحدات انجستروم)
5450 - 5300	أخضر ضارب للصفر	بنفسجي	4200 - 4000
5800 - 5450	أصفر	نيلة	4450 - 4200
6300 - 5800	برتقالي	أزرق	4900 - 4450
7200 - 6300	أحمر	أزرق ضارب للخضرة	5100 - 4900
7500 - 7200	أزرق أرجواني	أخضر	5300 - 5100

فإذا ما امتصت مادة ما لوناً من المذكور في أحد الأعمدة في الجدول فإنها ستظهر في اللون المقابل قرين كل لون في العمود الثاني، وهناك بعض المواد التي تمتص أكثر من لون واحد من ألوان الضوء،

ولذلك فإن تأثيرها في العين في هذه الحالة ناتج من تداخل الألوان المكملية للألوان الممتصة.

إن معظم المركبات العضوية لها خاصية الامتصاص الانتقالي للضوء ولكن في الغالبية العظمى للحالات يكون الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية حيث لا يمكن لعين الإنسان أن تحس أو تتأثر به، وذلك فإن العين لا تصح كأداة لدراسة امتصاص الضوء كما يصلح لها المطياف أو الإسبكتروجراف (Spectrograph) حيث تستخدم ألواح فوتوغرافية حساسة لمدى أوسع من أطوال الموجات الضوئية، إذ أنها تمتد من فوق البنفسجية إلى تحت الحمراء مارة بالمنطقة المرئية. والشكل التالي يبين كيفية استخدام هذا المطياف كما يأتي:



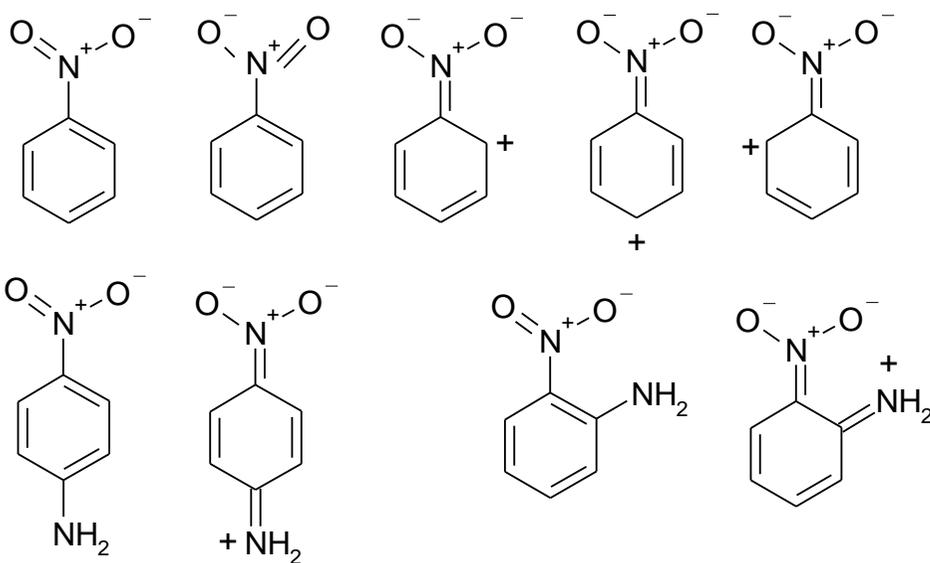
(شكل 1)

إذا مر ضوء من المصدر (L) جلال خلية فارغة من الكوارتز ثم خلال منشور بالمطيف فإنه يخرج منتشرأ على شكل طيف وبذلك يتعرض اللوح الفوتوغرافي الحساس لجميع أطوال الموجات الضوئية من الأشعة تحت الحمراء إلى الأشعة فوق البنفسجية والصورة الموجبة التي يحصل عليها من هذه الصورة السالبة توضح جميع الموجات الضوئية في الطيف كما هو واضح في الرسم البياني ( أ ) من الشكل 2، وتسجيل امتصاص الطيف لسائل ما ثمأ خلية الكوارتز بهذا السائل ثم نعيد تصوير الطيف، فإذا امتص هذا السائل أي طول من الموجات الضوئية فإنه يظهر أسود على اللوحة الفوتوغرافية الموجبة والتي كانت بيضاء في اللوحة السالبة، واليك بعض الرسوم البيانية التي توضح الامتصاص الطيفي للبتروال والأنيلين ( مقطر مرتين في جو من الهيدروجين) ثم النيتروبنزين.

بفحص الطيف ( ب ) يتبين أن الضوء المار من خلال سائل البنزين في خلية الكوارتز قد أمتص منه موجات ضوئية ذات أطوال أقل من 2850 انجستروم (  $10^8$  )، ويصاحب هذا الامتصاص تذبذب الالكترونات في الجزيء نتيجة لإزعاجها بأشعة ضوئية ذات تردد معين، ويمكن مقارنة هذه الحالة بظاهرة التردد التأثري لشوكة رنانة أو وتر البيانو إذا ما نشطت بنغمة لها نفس التردد صادرة من آلة مجاورة. وعلى هذا فإن جزءا معيناً

من الضوء فوق البنفسجي قد امتصه البنزين، وإن هذه الحقيقة قد سجلت علي اللوحة الفوتوغرافية، في حين أن العين لا يمكن أن تحس بهذا الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية، ولذلك يوصف البنزين بأنه مادة عديمة اللون.

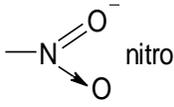
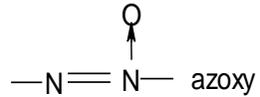
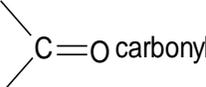
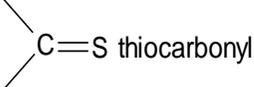
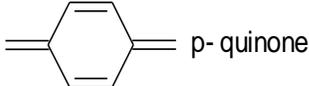
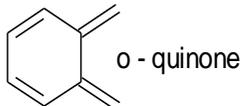
أما في حالة النيترو- بنزين فإن المطياف يوضح أن الضوء البنفسجي والنيلي قد أمتصا امتصاصا كاملا تقريبا، ولذلك فإنه يظهر بلونه المكمل وهو الأصفر، وامتداد حزمه الامتصاص من فوق البنفسجي إلى الجزء المرئي من الطيف له علاقة بازدياد التذبذب الالكتروني الذي تعكسه مجموعة النيترو على حلقة البنزين، وحيث إن النيترو تسمى مجموعة حاملة للون ( كروموفور، chromophore) والكلمة مشتقة من الأصل اليوناني ( لون = chroma، يحمل = phorein).



resonance structures of nitrobenzene & nitroaniline

يُلاحظ في جميع صيغ النيترو- بنزين الميينة بعاليه والتي لها تكوين أرثو- وبارا- كينون (0- and p-quinone ) وجود شحنة موجبة على ذرة الكربون. فإذا ما ارتبطت بالحلقة مجموعة مانحة للإلكترونات في الوضع أرثو- أو بارا- بالنسبة لمجموعة النيترو فإن مساهمة التكوين الكينوني في التركيب الإلكتروني للجزئ سوف يزداد بشكل واضح حيث إن المجموعات المانحة للإلكترونات أكثر استعدادا لتقبل الشحنات الموجبة عن ذرة الكربون، وتبعاً لذلك يزداد اللون وضوحاً. وهذا الشرط يتوافر في وجود مجموعة الأمينو حيث أنها مجموعة مانحة قوية للإلكترونات، ولذا فإن النيترو- انيلين أكثر اصفراراً من النيترو- بنزين، أما أرثو- نيترو-

انيلين فإنه برتقالي اللون، حيث إن مجموعة الأمينو تساعد في ظهور اللون، ولذا فإنها تسمى بالاكسوكروم ( auxochrome ) أي مجموعة مساعدة للألوان. يدعم هذا الرأي الحقيقة المعروفة بأن بارا- نيترو- انيلين ذو عزم ازدواج كبير يساوي  $6,1 \times 10^{-18}$  . وهذا يدل على أن التركيب الكينوني يسهم بنصيب وافر في حالة الجزئ الحقيقة. أدت المشاهدات لعدد كبير من المركبات إلى تقسيمها إلى مجموعات معينة مثل الكروموفورات ( حاملة الألوان) كمجموعة النيترو، والاكسوكرومات كمجموعة الامينو، والجدول 1 يوضح هذه المجموعات الأكثر شيوعا.

auxochrome	chromophore	
— O—H hydroxyl	 nitro	 azoxy
—NH <sub>2</sub> amino	—N=O nitroso	—CH=N— azomethine
—NHR monoamino	 carbonyl	—CH=CH— ethenyl
—NR <sub>2</sub> diamino	 thiocarbonyl	—N=N— azo
	 p- quinone	 o - quinone

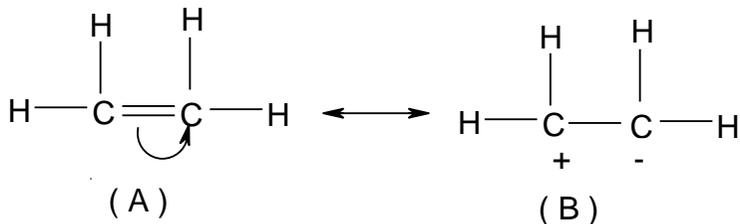
Chromophores and auxochromes

جدول 1

بفحص القائمتين يتضح أن المجموعات الكروموفورية تكون غير مشبعة، وغالبا تكون مستقبلة للالكترونات في حين أن الأوكسوكرومات مجموعات مانحة للالكترونات. يمكن اعتبار أن التركيبات الأرتو- والبارا- كينونية هي حالات خاصة لعديد من مجموعات الايثينيل كما أن مجموعات الكربوكسيل وحمض السلفونيك بالإضافة إلى الهالوجينات كثيرا ما توجد في المركبات الملونة ولكنها قليلة التأثير ككروموفورات أو كاوكسوكرومات.

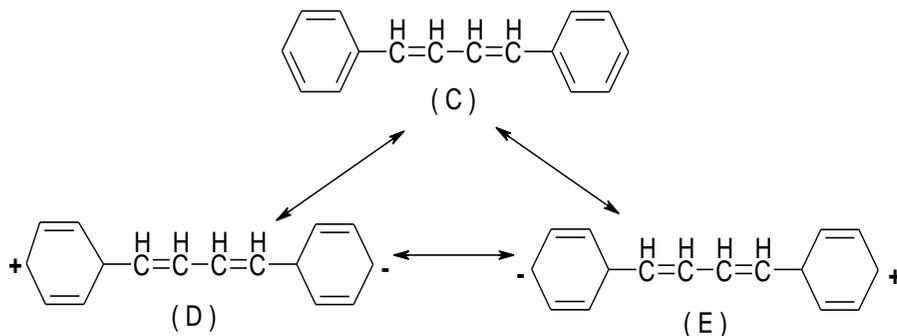
### 3- هيدروكربونات ملونة:-

إن امتصاص الضوء يصاحبه تذبذب الكتروني داخل الجزيء أو الايون، فإذا اتخذنا الاثيلين مثلا فإننا نجد أن الطاقة الممتصة لإزاحة الالكترونات من ترتيبها الموضح في الصيغة ( A ) إلى ذلك الموضح في الصيغة ( B )، إلا أنه نظرا لأن الجزيء يميل للعودة إلى الوضع ( A ) لقصر المسافة بين الشحنتين المتضادتين فإن معدل سرعة تذبذب الالكترونات يكون كبيرا، وعليه فإن حزمة الامتصاص تقع في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة حيث لا تؤثر في عين الإنسان.



أما المركبات مثل ثنائي- فنيل بيوتاديين (diphenylbutadiene) فإن الطاقة الممتصة من الضوء الساقط قد تسبب إزاحة الإلكترونات في الصيغة (C) إلى اليمين، وبذلك تستحدث الصيغة (D)، أما الإزاحة المماثلة إلى اليسار فإنها تنتج التركيب (E).

ويلاحظ في كلا التركيبين المستقطبين للجزئ أن الشحنات المتضادة مبتعدة جدا عن بعضها، وعلى ذلك فإن قوى استعادة الإلكترونات لوضعها الأصلي أقل بكثير منها في حالة جزئ الاثيلين السابق ذكره، كما أن معدل الذبذبة الإلكترونية أقل منها في حالة الاثيلين، وعلى ذلك فحزمة الامتصاص ل ثنائي- فنيل بيوتاديين (diphenylbutadiene)، بالرغم من أنها ما زالت في منطقة الأشعة فوق البنفسجية التي لا تتأثر بها العين فإنها قريبة جدا من الطيف المرئي.

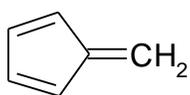


وإذا زاد قليلا طول المجموعة المتزاوجة المشتملة على الروابط الأحادية والمزدوجة بالتبادل بإدخال مجموعة أوليفينية أخرى بين حلقتي البنزين سيجعلها تمتص في منطقة اللون البنفسجي المرئي، ولذا تظهر للعين صفراء اللون (اللون الأصفر هو اللون المكمل للبنفسجي). وقد وُجد أنه بازدياد طول المجموعة المزدوجة بالتبادل كما في حالة ثنائي فينيل بوليينات  $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_x-\text{C}_6\text{H}_5$  فإن لونها يقتم تدريجيا فيكون برتقاليا إذا كانت  $n=10$  وبنفسجيا قاتما إذا كانت  $n=11$ . ولما كنت الألوان لمثل هذه الهيدروكربونات تُفسر قبل عام 1930 على أساس اشتغالها على عدد كبير من مجموعات الايثينيل  $(-\text{CH}=\text{CH}-)$  الكروموفورية، ومع احتفظنا بفكرة المجموعات الكروموفورية إلى الآن فإنها قد عُدلت بحيث يُعزى هذا التغير التدريجي في اللون إلى سهولة

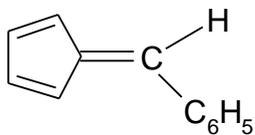
الذنبية الإلكترونية إذا ما نشطت هذه المجموعة المزدوجة بالتبادل بتأثير ما تمتصه من ضوء.

يُعزى لون البوليينات الموجودة في نبات الجزر وبعض المنتجات الغذائية الأخرى إلى تعدد مجموعات الايثينيل المتبادلة- مثل هذه الهيدروكربونات الملونة ليست أصباغاً، إلا أنها تعطينا أمثلة واضحة للعلاقة بين مجموعة الروابط المزدوجة المتبادلة داخل الجزئ وبين لون المركب.

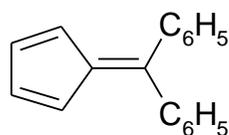
إن كثيراً من الهيدروكربونات الحلقية المشتملة على روابط مزدوجة بالتبادل ملونة، مثلاً الفولفين ( Fulvene ) وهو أحد ايزومرات البنزين ذو لون أصفر، في حين أن مشتقيه أحادي- وثنائي- الفينيل ( phenyl- and diphenylfulvene ) أحمر اللون، ويرجع اختلاف طيف الامتصاص للفولفين عن البنزين إلى أن الروابط المزدوجة في الفولفين لا تصنع مجموعة مزدوجة بالتبادل، وإدخال مجموعتي فينيل في مجموعة المثيلين يزيد في عمق اللون.



Fulvene  
( yellow)



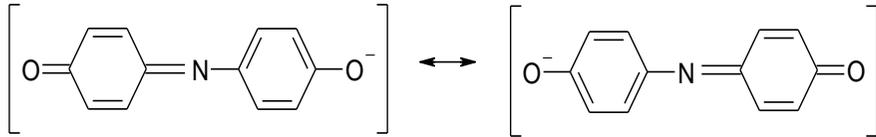
Phenylfulvene  
( red)



Diphenylfulvene  
( red)

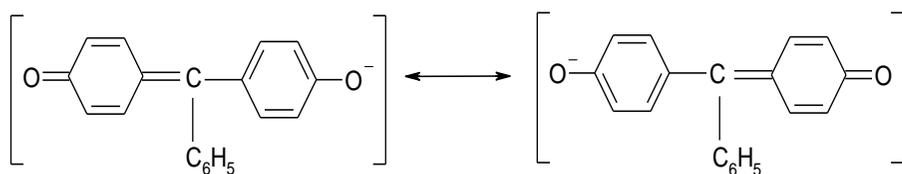
#### 4- مجموعة ذات روابط مزدوجة متبادلة لأيون صبغة:

إن معظم الأصباغ ما هي إلا أملاح لأحماض أو قواعد وفي كلتا الحالين نجد أن أيون الصبغة ذو مجموعة تشتمل على روابط أحادية وثنائية متبادلة، وهي هجين الكتروني لعدد من التراكييب المختلفة. ولهذا فمن المتوقع أن يرجع سبب امتصاص الضوء في هذا الأيون إلى تذبذب الإلكترونات ، وغالبا ما تكون أيونات الصبغة مجموعات متماثلة بها روابط بالتبادل، ويمكن تمثيلها باثنين أو أكثر من الصيغ الإلكترونية المتكافئة؛ فمثلاً في حالة الاندوفينولات التي تُحضر بتكاثف الكينون مع امينو- فينول يلاحظ أنه بالرغم من أنها غير ثابتة ثباتا كافيا يجعلها صالحة للاستخدام كصبغة، فإنها تعطي في المحاليل القلوية ألواناً زرقاء قوية، وعند كتابة صيغة أيون الصبغة يمكننا وضع الشحنة السالبة على أي من ذرتي الأكسجين.



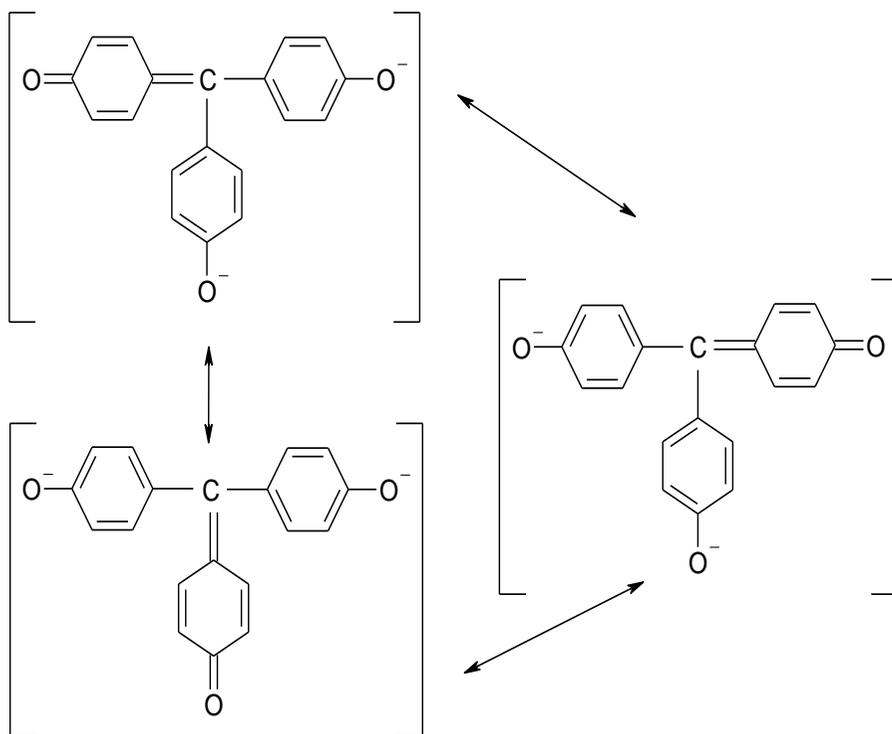
contributing structures in the indophenol anion

يمكن زيادة إيضاح هذه الفكرة بالبنزأورين (benzaurin) فهو مسحوق أحمر مشرب بالصفرة، يكتسب اللون الأزرق في المحاليل القلوية، وقد تكون الشحنة السالبة على أي من ذرتي الأكسجين، كما أن أيوناتها كما هي الحال في الاندوفينول (indophenols) ما هي إلا هجين لرينين الكتروني للتركيبين النهائيين الموضحين بالصيغتين التاليتين:



contributing structures in the benzaurin anion

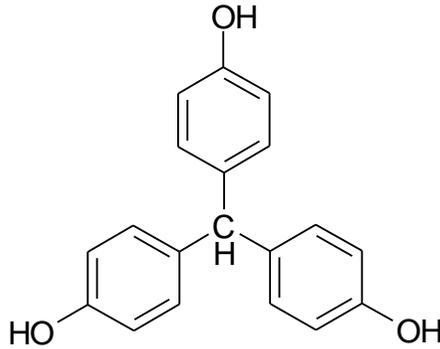
لا تؤثر الاوكسوكرومات في لون الصبغة فقط، بل إنها تساعد أيضا على تثبيتها في النسيج، ويُعزى عدم صلاحية البنزأورين كصبغة لعدم اشتماله على عدد كاف من الاكسوكرومات. بإدخال مجموعة هيدروكسيل إضافية في حلقة البنزين الأخرى تتكون صبغة الأورين، ويتميز ملحها ثنائي الصوديوم بلون أحمر واضح. والأيون السالب لهذه الصبغة يمكن كتابته بأي من الصيغ الآتية، وهو يستعمل لصبغة أوراق الحائط وبعض الأوراق الأخرى.



bivalent aurin anion

## 5- فقدان اللون بالاختزال ( الأصباغ عديمة اللون):

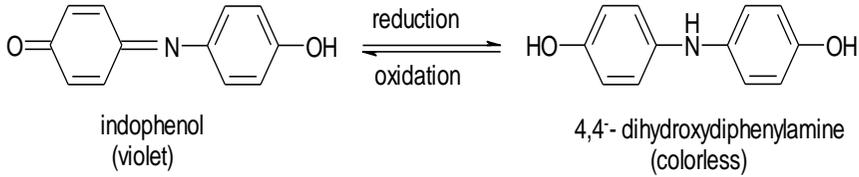
إن طول المجموعات المشتملة على روابط زوجية وأحادية متبادلة لصبغة ما عامل مهم في تكوين اللون، وأي تغيير في تركيب الصبغة يسبب عزل جزء من مجموعة الروابط المزدوجة المتبادلة عن بقية جزئ الصبغة أو (أيونها) يؤدي عادة إلى إزاحة حزمة الامتصاص نحو المنطقة فوق البنفسجية للطيف، وبذلك يختفي اللون المرئي. فمثلاً اختزال مجموعة الكينونويد (quinonoid) في صبغة الأورين إلى حالة البنزينويد (benzenoid) تركز مجموعة الروابط المزدوجة المتبادلة في حلقة البنزين الفردية، وبذلك يزول اللون، ويمكن استرجاع اللون الأصلي ثانياً بالأكسدة.



4,4',4''- trihydroxy triphenyl methane

( white aurin )

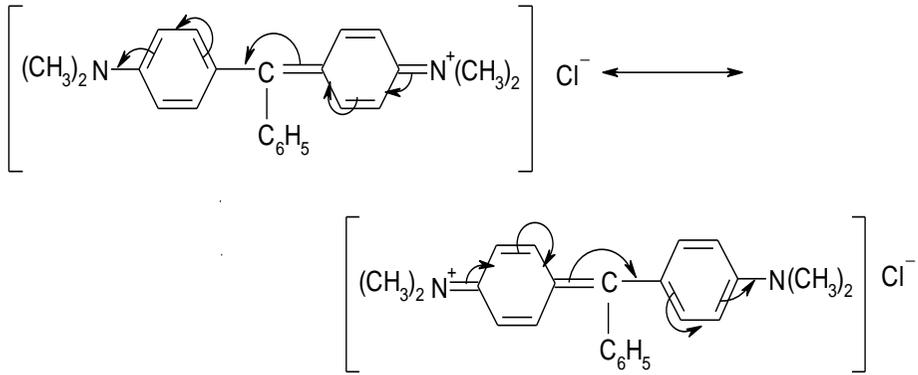
يُطلق على الأشكال المختزلة للأصباغ- وهي عديمة اللون أو ذات ألوان باهتة- بالأصباغ عديمة اللون.



وكذلك عند اختزال صبغة من نوع اندو- فينول ينتج مركب ثنائي- فينيل أمين عديم اللون، فالعملية عكسية، ويمكن استرجاع لون الصبغة ثانيةً بالأكسدة. تستخدم مشتقات ثنائي- فينيل أمين كأدلة اختزالية مؤكسدة في عمليات التحليل الكمي، مثل أملاح النحاسوز مع ثنائي الكرومات.

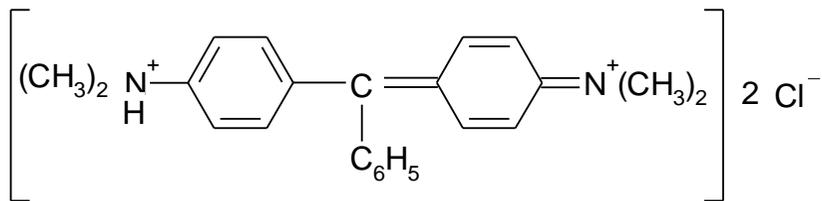
### 6- تغير اللون في المحاليل الحمضية:

إن تغير لون صبغة ما بإضافة حمض يمكن إيضاحه بدراسة إحدى الصبغات المألوفة مثل اخضر الملاكي (Malachite green) التي تعتبر هجيناً لرنين الكتروني للتركيبين الأساسيين الموضحين في الصيغتين الآتيتين:



contributing structures in the malachite green

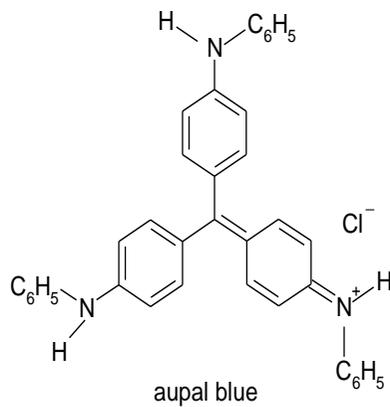
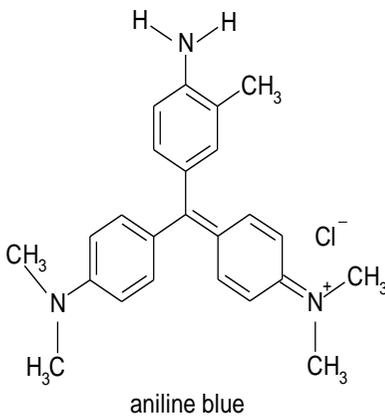
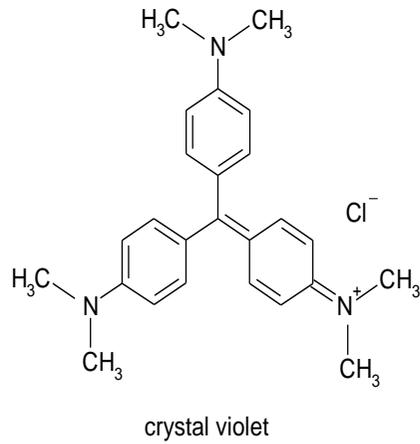
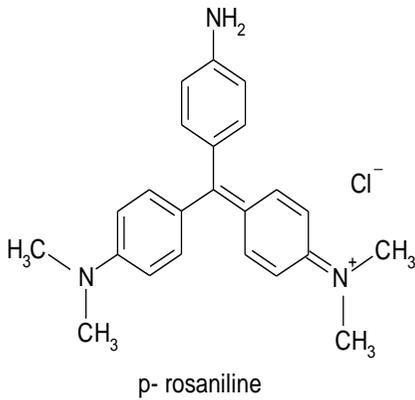
وفيها تتم إزاحة أزواج الإلكترونات كما هو موضح بالأسم. إذا ما أضيف حمض ( وليكن الهيدروكلوريك مثلا) إلى محلول مخفف من هذه الصبغة فإن البروتون يتحد بزوج الإلكترونات الطليق على إحدى ذرتي النتروجين مما يسبب إعاقة الذبذبة الإلكترونية إلى حد كبير فيتحول لون المحلول من الأزرق الضارب للخضرة إلى الأصفر الباهت.



malachite green hydrochloride

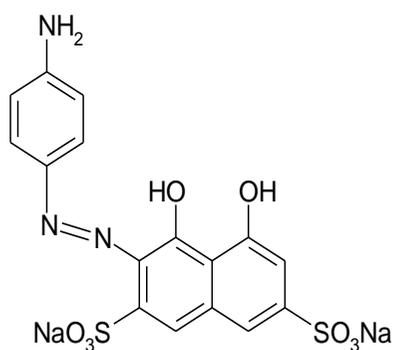
## 7- مجموعة باثوكرميك وهيسوكروميك:

يتأثر لون صبغة ما بإحلال مجموعات باثوكرميك ( مظهرة ) أو مجموعات ذات تأثير عكسي تسمى بمجموعات هيسوكروميك ( مضغفة).  
توضح السلسلة الآتية من الأصباغ التغير اللوني الناتج من إحلال مجموعات باثوكرمومية في مجموعة الأمينو ( وهي مجموعة أوكسوكروم )  
لصبغة بارا- روزانيلين.

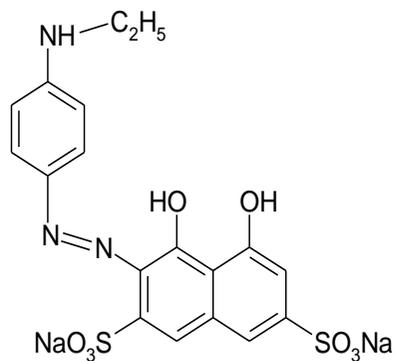


وعلى العموم فمجموعات الألكيل (-R) والأريل (-Ar) هما مجموعتان  
باتوكروموية ( مظهرة اللون ). أما مجموعات الأستيل (-CH<sub>3</sub>CO-)  
والأسيل (-RCO-) فهي مجموعات هيسوكروموية ( مخففة للون)، من  
الواضح أن المجموعات الأخيرة تعيق من الذبذبة الإلكترونية لأيون  
الصبغة لأنها مجموعات قابلة للإلكترونات، فاستبدال مجموعة الأمينو  
بمجموعة اسيتامينو في صبغة بارا- روزانيلين يسبب تخفيفا كبيرا في اللون  
إلى حد أنها تصبح غير صالحة كصبغة، كما أن إتلاف قاعدية مجموعة  
الأمينو يؤدي إلى أن الصبغة تفقد قدرتها على الالتصاق بالنسيج.

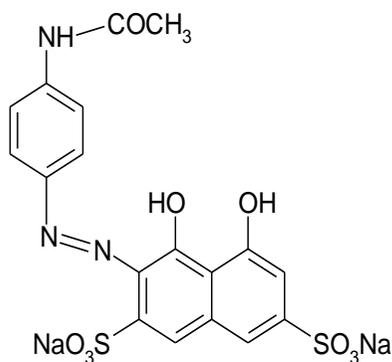
إن مجموعات الهيسوكروميك المخففة للألوان عظيمة الفائدة في حالة  
أصباغ الأزو التي بها عدد كبير من الأكسوكرومات، بأسيلة جزء منها ينتج  
أصباغا أخف لونا. والصبغ الآتية توضح التغير ( في اللون ) عند الكلة ( )  
مجموعة باتوكروموية) أو أسيلة ( مجموعة هيسوكروموية) مجموعة  
الأمينو.



victoria violet



ethyl blue acid



constant red acid

تؤدي أسيلة مجموعة الأمينو إلى إزاحة حزمة الامتصاص للصبغة ناحية الموجات طويلة الموجة، وبذلك يتغير لون الصبغة من البنفسجي إلى الأزرق، وعلى العكس فإن أسيلة مجموعة الأمينو تزيح حزمة الامتصاص نحو موجات الضوء القصيرة، ولذا يتغير لون الصبغة من البنفسجي إلى الأحمر.

## تسمية الأصباغ:

إن كثيرا من الأصباغ ذات تراكيب جزيئية كبيرة، وأسمائها الكيميائية طويلة جدا لا تناسب الاستعمال التجاري، ولذا يضع المنتجون أسماء خاصة للأصباغ التي ينتجونها، ويترتب على ذلك أن صبغة معينة قد تباع في الأسواق تحت أسماء مختلفة عديدة، فمثلا أسماء بارا- روزانيلين (pararosaniline) والماجنتا (magenta) والفوشين (fuchsine) كلها لصبغة واحدة حمراء وردية.

لإزالة هذا التضارب في الأسماء وُضعت مواصفات خاصة لكل صبغة فنشرت جمعية الصباغين والملونين بانجلترا عام 1924 (The Society of Dyers and Colorists, England) « دليل اللون » وفيه عينت رقما خاصا لكل صبغة. أما في ألمانيا فقد وضع شولتز (Schultz) جدولا للمواد الملونة (Farbstofftabellen) ليؤدي نفس الغرض.

## نظرية فيت للألوان

وضع فيت نظريته للألوان على اعتبار أن الصيغة تتكون من ثلاثة أجزاء: (1) **كروموجين** ( منتج اللون) وهي ( مجموعة توجد في الكروموجين) المادة الأب أو الأصل، والتي منها يمكن أن تنشأ الصبغة (2) **كروموفور** ( حامل اللون ) وهي مجموعة توجد في الكروموجين (3) **الاكسوكروم** ( مجموعة مظهرة للألوان) وهي التي يمكن أن تكوّن أملاحا مع الأحماض أو القلويات. توضح صبغة أخضر الملاكيت هذه النظرية بسهولة، وبما أنها أحد مشتقات ثلاثي فنيل-ميثان، فيمكن اعتبار الأخير أنه **الكروموجين** لصبغة أخضر الملاكيت. اعتبر فيت أن التكوين الكينوني هو **الكروموفور**، أما مجموعة ثنائي مثيل-امينو ( وخاصة تلك التي توجد على حلقة البنزينويد) فهي **الاكسوكروم**. ولقد كانت هذه النظرية مفيدة خلال السنوات التي نشأت فيها صناعة الصباغة ( 1875-1920)، ولكنها تحتاج إلى بعض المراجعة لصياغتها ووضعها في الأسلوب الحديث، وحسب الآراء الحديثة فإن الهيدروكربون الأصلي (**كروموجين**) لصبغة أخضر الملاكيت هو مادة ثلاثي فنيل ميثان (**triphenylmethane**) وبذا لا يحتاج الجزء الأول من نظرية فيت إلى أي تعديل، أما الذي يحتاج إلى تعديل فهما الجزءان الثاني والثالث من النظرية ( **Chromophore and**

(auxochrome) واللذان اعتبرهما فيت قسمين مستقلين للصبغة، في حين أنهما بالنسبة للآراء الحديثة جزءان في وحدة تربطهما ظاهرة الرنين الإلكتروني، فالروابط الكينونية محددة المكان داخل إحدى الحلقتين، ولكن المجالات الكهربائية منتشرة حول أيون الصبغة بصفة عامة، والصبغ التي تكتب بها على الورق لا تمثل إلا الحالات القصوى للرنين وتبين فيها الرابطة الكينونية على إحدى الحلقتين.

## تصنيف الأصباغ

إن تكوين الأصباغ أو إنتاجها ينقلنا تلقائيا إلى مشكلة بناء الجزيء ذي المقدرة على أن يكون له رنين الكتروني مماثل لما ذكر آنفا. هناك أنواع عديدة من المواد لها مثل هذه الاحتمالات، ولذا فإن الأصباغ قد تنتمي إلى أصناف مختلفة من المركبات. يمكن تصنيف الأصباغ بعدة طرق تعتمد على وجهات نظر مختلفة، فيمكن تصنيفها حسب طرق استخدامها أو أنواع المواد التي تُستخدم لها مثل القطن والحريير والصوف والجلد والورق وهكذا، أو تُصنف حسب تركيبها الكيميائي، وطريقة التصنيف الأخيرة هي أكثر الطرق صلاحية للغرض الحالي من الدراسة. وسوف نذكر فيما يلي بعض الأصباغ شائعة الاستعمال والتي تنتمي إلى الأصناف الآتية:

- 1- أصباغ نيترو ونيتروزو
- 2- أصباغ آزو
- 3- أصباغ ثلاثي فنيل ميثان
- 4- أصباغ فثالين
- 5- أزين
- 6- أصباغ انثراكينون
- 7- أصباغ الدن أو الأحواض
- 8- أصباغ الأزهار

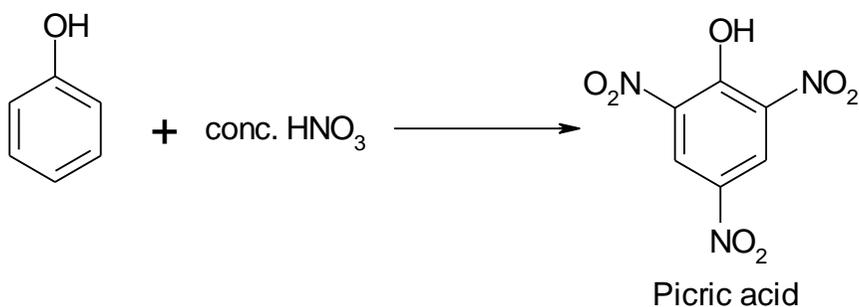
## أصباغ نيترو- و نيتروزو (Nitro- nitroso Dyes)

إن أصباغ هذا الصنف هي مشتقات مركبات نيترو- و نيتروزو فينولات

(nitro- and nitrosophenols).

### i- حمض البكريك (picric acid):

وهو عضو معروف في هذه المجموعة ويحضر من نيترة الفينول:

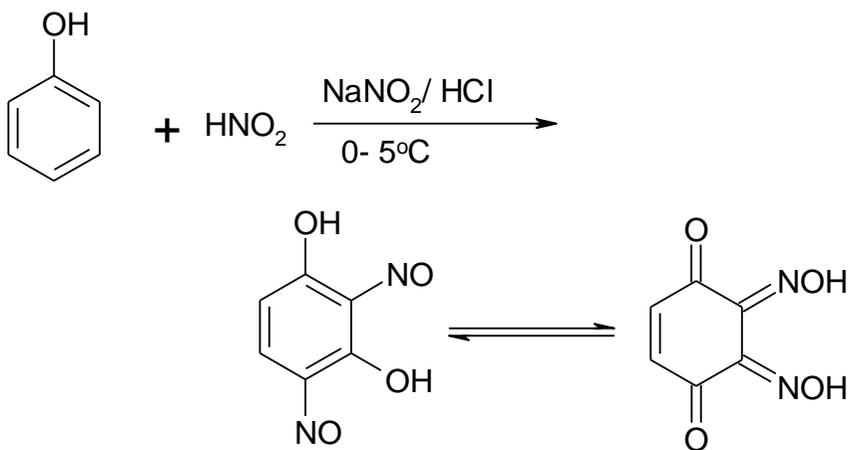


يستخدم لصبغ الحرير والصوف باللون الأصفر، إلا أنه يُستخدم أساسا في

صناعة المتفجرات.

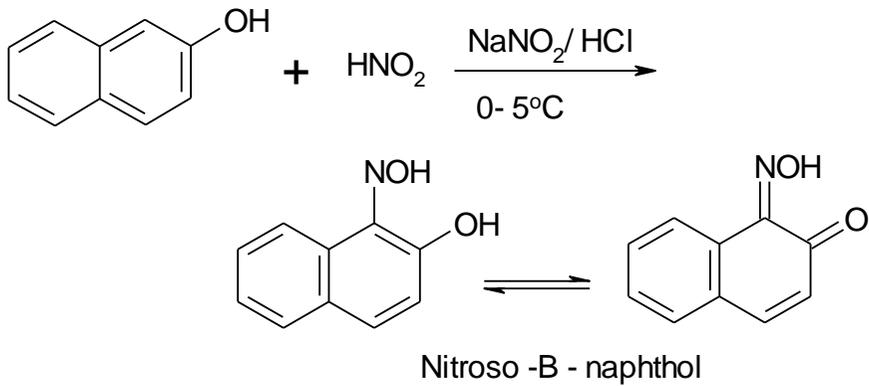
## ii- أخضر ريزورسين (resorcine green):

وهو ثنائي نيتروزو- ريزورسينول ( dinitrosoresorcinol )، يحضر بتأثير حمض النيتروز على الريزورسينول، ويستخدم في العادة لصبغة الأنسجة ويثبت على النسيج بمرسخ من أملاح الحديد. والنيتروزوفينولات مواد توتوميرية (tautomeric) مع الكينون- اوكسيم، وغالبا ما توجد هذه الأصباغ في الصيغة الأخيرة وخاصة عند تحويلها إلى محاليل ملونة بمعالجتها بمرسحات اللون الفلزية.



**iii- أخضر نفثول ي ( naphthol green u ):**

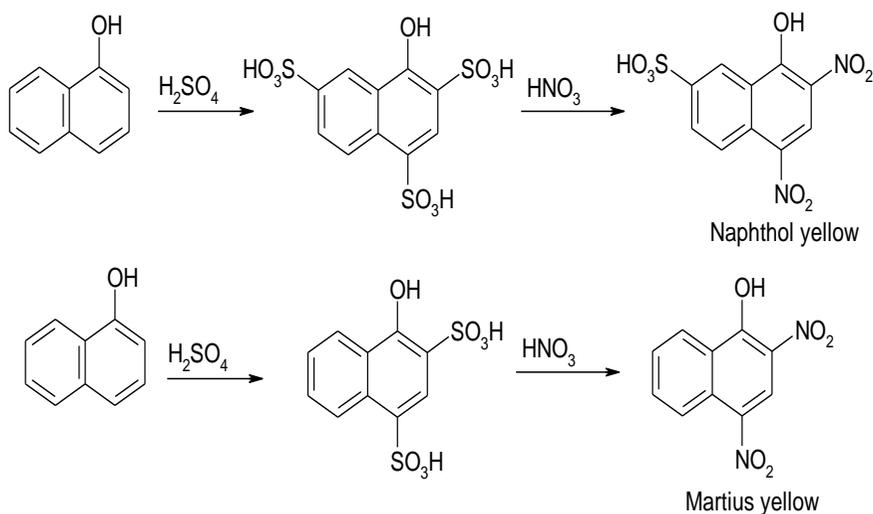
نيتروزو بيتا- نفثول ( nitroso  $\beta$ - naphthol ) صبغة تسمى أخضر نفثول ي أو جامبين ي وبأسماء أخرى عديدة، وتحضر بتأثير حمض النيتروز على بيتا نفثول وتعطي الصوف اللون الأخضر إذا ما استخدم ملح كمرسخ للون، أو اللون البني إذا ما استخدم ملح الكروم أو النيكل أو الكوبالت.



iv- أصفر ماريتوس وأصفر نفتول س ( maretous and naphthol )

:c

من أصباغ النيتروزو الأخرى صبغة أصفر ماريتوس وصبغة أصفر نفتول س، وهى أصباغ مباشرة للصوف وتستخدم عادة للأنسجة في حمام حمضي ضعيف. وينتج أصفر نفتول س عن طريق سلفنه 1- نفتول إلى حمض 1- نفتول- 2,4,6- ثلاثي سلفونيك ( 1- naphthol- 2,4,6- trisulphonic acid) ثم إحلال مجموعتي نيترو محل مجموعتي حمض السلفونيك في الوضعين 2, 4. أما أصفر ماريتوس فيحضر بنفس الطريقة، ولكن بدرجة سلفنه أقل.

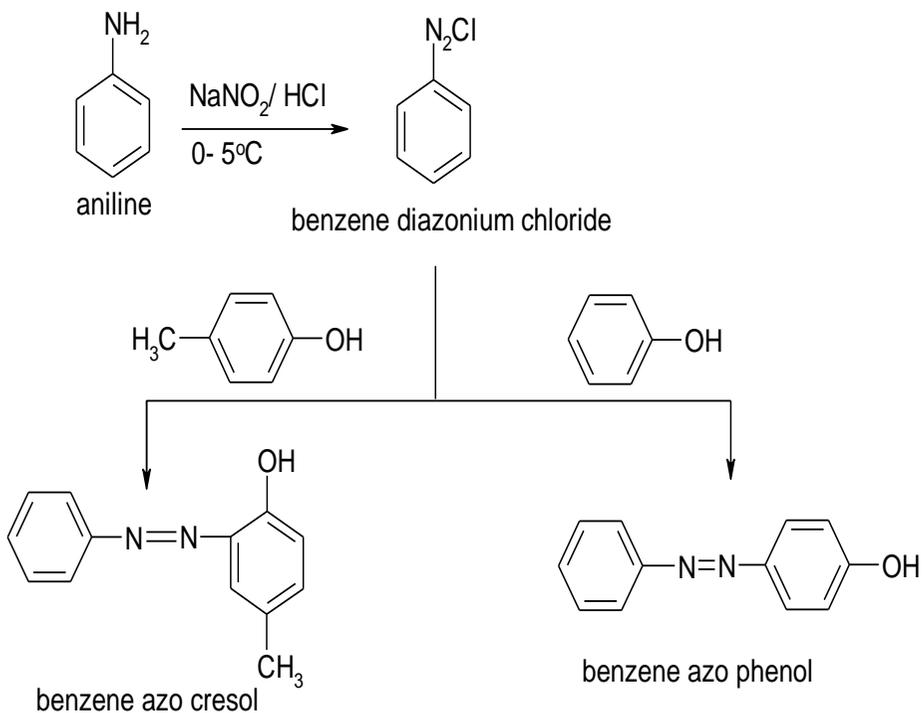


وتبعاً لنظرية فيت تعتبر مجموعات النيترو في هذه الأصباغ مجموعات  
حاملة للألوان ( كروموفورات )، أما مجموعات الهيدركسيل فهي  
مجموعات أوكسوكرومات.

## أصباع الأزو

يمكن بسهولة تحضير مجموعة أصباع الأزو ذات النطاق الواسع في الألوان، وكثير منها ثابت تماما للضوء وعوامل التنظيف، ولهذا فهي تكون إحدى الفصائل الهامة من المواد الملونة. ولتحضير إحدى صبغات الأزو يُختار أمين أروماتي أولي، وتجرى عليه عملية الدستزة (diazotization)، ثم تفاعل الأزواج (coupling) مع فينول أو أمين أروماتي أولي.

z- الأوضاع التي يحدث عندها تفاعل الأزواج: يزدوج ملح الديازونيوم مع الوضع بارا بالنسبة لمجموعات الهيدروكسيل أو الأمين، أما إذا كان الوضع مشغولا بمجموعة أخرى، ففي هذه الحالة يحدث التزاوج (coupling) عند الوضع أرثو بالنسبة للمجموعة الموجهة.



وعادة ما يحدث تفاعل الازدواج بين أملاح الديازونيوم والفا- نفتول

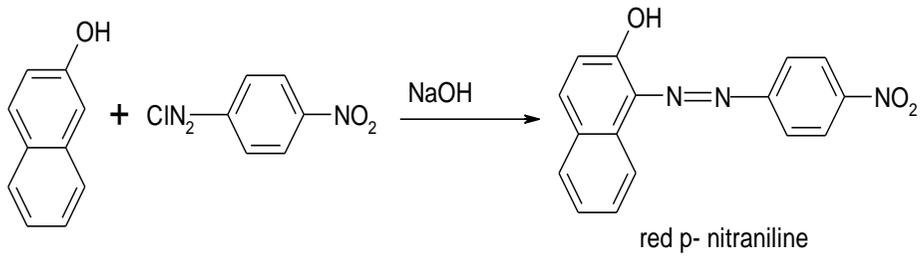
( $\alpha$ - naphthol) أو الفا- نفتيل أمين (  $\alpha$ - naphthylamine ) عند

الوضع (4)، إلا إذا كان الوضع مشغولاً. وفي هذه الحالة يحدث الازدواج

(coupling) عند الوضع (2).



أما بيتا- نفثول ( $\beta$ - naphthol) وبيتا- نفثيل أمين (  $\beta$ - naphthylamine) فإنها تتفاعل بالازدواج عند الوضع 1 فقط. وإذا كان الوضع مشغولا فإن التفاعل لا يحدث إطلاقا.



ii- إثر الاوكسوكرومات على أصباغ الأزو: في صبغة الأزو البسيطة مثل

البارا- هيدروكسي أزو بنزين (  $C_6H_5 - N$  )

p- hydroxyazobenzene:  $C_6H_5 - N$  ) فإن جزئ الأزو بنزين هو الكروموجين (المنتج

للون) لاحتوائه على مجموعة الأزو -  $N = N$  - الكروموفورية (حاملة

للون)، في حين أن مجموعة الهيدروكسيل هي الأكسوكروم والأيون

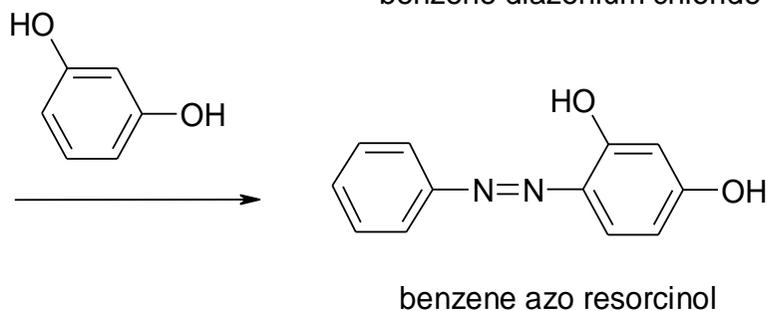
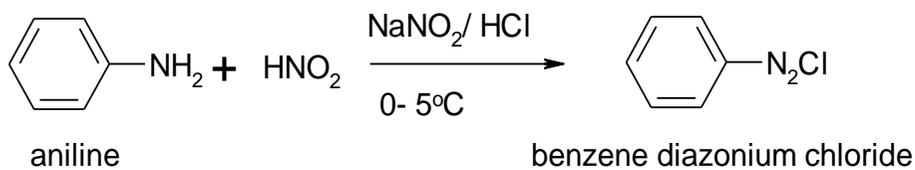
السالب لهذه الصبغة ما هو إلا هجين للتركيب الآتية:



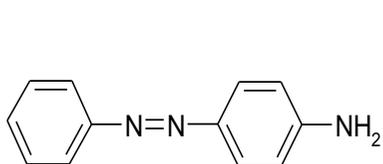
وبإدخال مجموعة هيدروكسيل أخرى ( أكسوكروم ) في الوضع أورثو

لمجموعة الأزو يزيد طاقات الرنين الإلكتروني، ولهذا يكتسب البنزين أزو

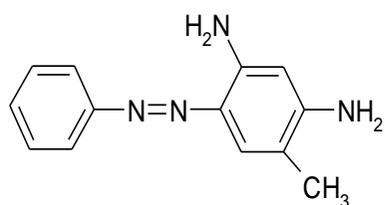
ريزورسينول (benzene azo resorcinol) اللون البرتقالي.



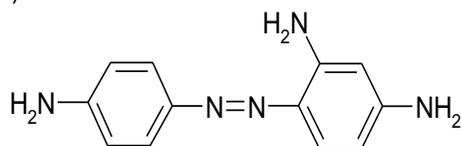
يمكن توضيح أثر الأكسوكروم على الألوان في الأصباغ بدراسة مقارنة للمركبات بارا- أمينو آزوبنزين (p- aminoazobenzene) وكريزو إندين (creso-indene) و2:4:4'- ثلاثي أمينو بنزين (2,4,4'- triaminoazobenzene):



p- amino azo benzene  
(yellow)



creso- indine  
(orange)

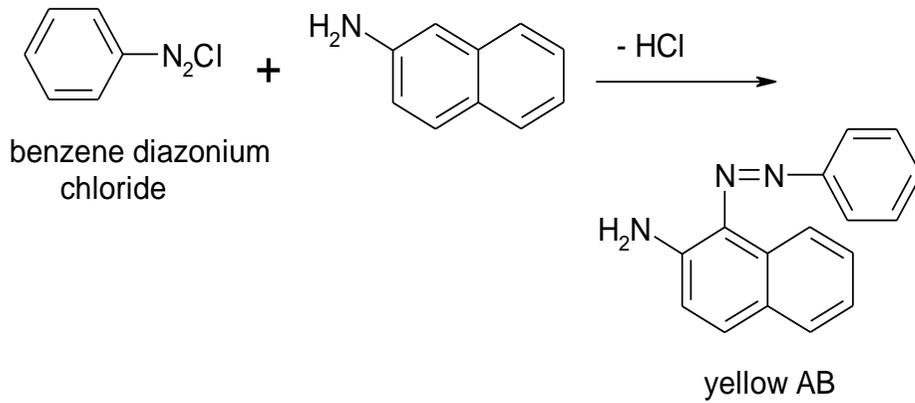


2,4,4'- triamino azo benzene  
(brown)

**iii - أصفر ا. ب (yellow A. B)، أصفر و. ب (yellow W. B):**

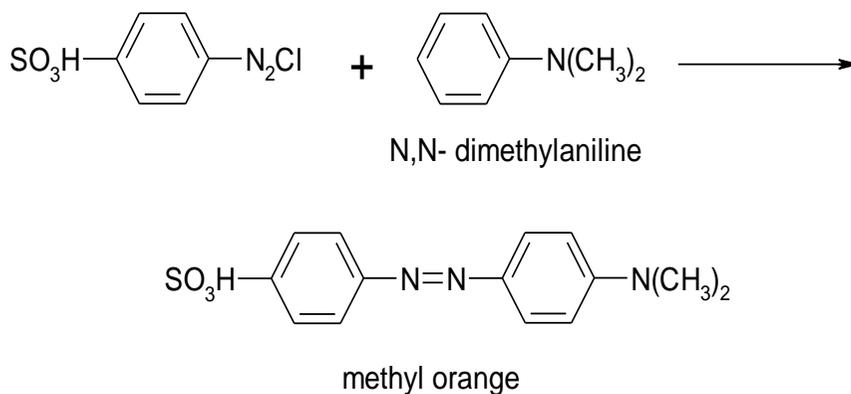
هاتان الصبغتان من الأصباغ التي سُمح بها لتلوين الأطعمة وتستخدمان

لتلوين الزبد والسمن الصناعي.



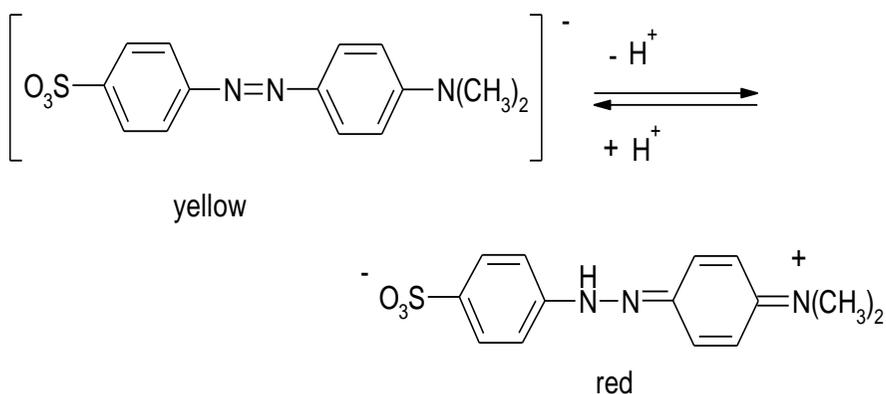
**Iv- الميثيل البرتقالي (methyl orange):** وهو الكشاف الشائع

ويحضر بتفاعل الازدواج لديازو حمض السلفانيليك (diazo-) (sulphanilic acid) مع ثنائي ميثيل أنيلين (N,N-dimethylaniline)، ويُستخدم لصبغة الصوف والحرير باللون البرتقالي، إلا أنه قليل النفع كصبغة لعدم ثباته عند تعرضه للضوء أو للغسيل.



ويُعزى تغير لون الكشاف في المحاليل الحمضية والمحاليل القاعدية إلى

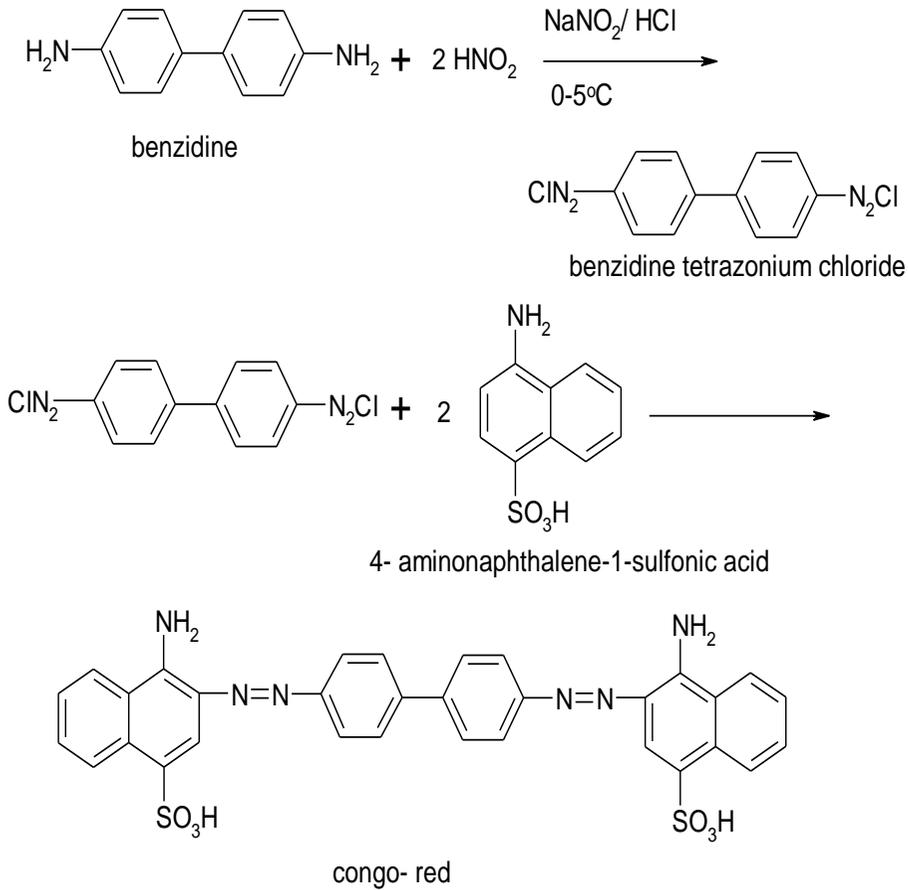
التغير في تركيب أيونه، كما هو واضح في المعادلة الآتية:



يكون الكشاف في لونه الأحمر عبارة عن أيون مزدوج الشحنة (Zwitterion) ويُعرف هيدروكلوريد هذه الصبغة باسم الهيليانثين.

### v- أحمر كونجو (Congo red):

كانت صبغة أحمر كونجو أول صبغة اكتشفت عام 1883م لصبغة القطن صبغة ثابتة مباشرة، وهذه القدرة علي صبغة القطن دون الحاجة إلى النقع بطريقة المرسخ أعطت صبغة أحمر كونجو ومثيلاتها أهمية بالغة، وهي تحضر بكميات كبيرة بعملية تترازوتية للبنزيدين (tetrazotising of benzidine) ثم تفاعلها بالازدواج ( coupling reaction) مع حمض نفتيونيك (naphthenoic acid).

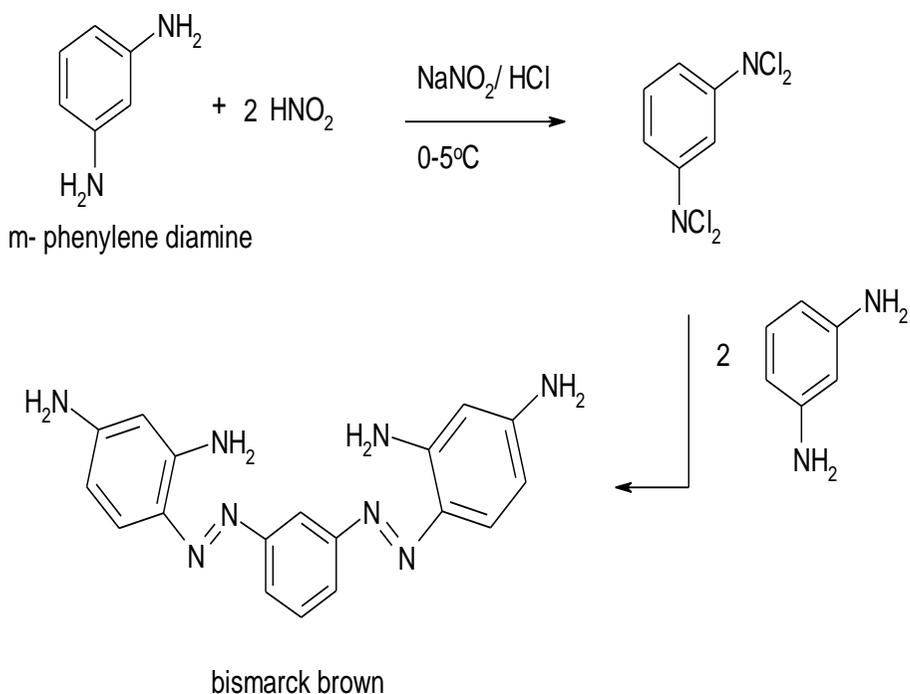


صبغة أحمر كونجو تُستخدم في المعمل ككشاف، وهي تعطي تغيراً في اللون عكس المشاهد في حالة عباد الشمس، فهي تعطي اللون الأحمر في المحاليل القلوية، واللون الأزرق في المحاليل الحمضية.

## vi- بني بسمارك (Bismarck brown):

يمكن الحصول عليها بتفاعل ديازو (diazotization reaction)

لكننا مجموعتي الأمينو في مركب ميتا- فنيلين ثنائي أمين ( m- phenylene diamine)، ثم ازدواجها مع جزيئين إضافيين من نفس المركب، وصبغة بني بسمارك هذه- فضلا عن استعمالها في صبغة المنسوجات فإنها تستخدم لتلوين الخشب قبل معالجته بالورنيش لإنتاج أثاثات مقلدة للماهوجني.

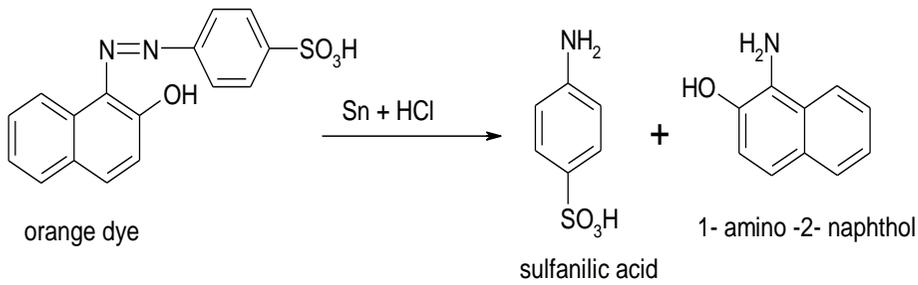


## vii - تعدد أصباغ الأزو:

نرى من الأمثلة السابقة أنه إذا ما توافرت كميات مناسبة من مركبات الأمينو ومركبات الفينول لأمكن تخليق عدد وافر من أصباغ الأزو حيث يمكن إحداث تفاعل دستزة (diazotization reaction) على الأمينات الأولية، ثم تفاعل ازدواج مع مركبات الأمينو ومركبات الفينول الأخرى. والأمينات الأولية التي تستخدم عادة هي الأنيلين، الطولويدينات، الزيليدينات، النتروأنيلينات، حمض السلفانيليك، النفثيل- أمينات، البنزيدين، وغيرها من المركبات.

## 13- كيفية استنباط تركيب صبغة أزو:- تعتمد طريقة استنباط التركيب

لصبغة الأزو غير المعروفة على شطر جزئي الصبغة عند مجموعة أو مجموعات الأزو عن طريق الاختزال، ويتم ذلك باختزال الصبغة أولاً إلى مركب الهيدرازو (R- NH- NH- R') الذي ينشطر عند زيادة اختزاله إلى جزيئين من مركبات الأمينو هما (R- NH<sub>2</sub>)، (R'- NH<sub>2</sub>) وهذه يمكن عزلها ثم تمييزها. والمثال المعلمي المؤلف لطريقة تعيين تركيب صبغة أزو مجهولة هو اختزال صبغة برتقالي 2.



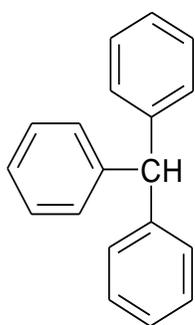
يُفصل حمض السلفانيليك (sulphanilic acid) عن 1- أمينو- 2- نفتول (1- amino- 2- naphthol) عن طريق اختلاف درجة ذوبانها ثم يختبر كل مركب على انفراد، وبذلك يمكن التعرف على كل جزء من شطري صبغة الأزو، ويجب ألا يغيب عن الذهن أن إحدى ذرتي النتروجين في صبغة الأزو جاءت أصلاً من نيتريت الصوديوم الذي أستخدم في تفاعل الديازو على أحد المركبات البينية. وعليه فهناك مجموعة أمينو إضافية في أحد نواتج الاختزال ولم تكن موجودة في أي من المادتين البينيتين، وواضح أنه في حالة صبغة برتقالي 2- المستخدمة كمثال توضيحي لهذه الطريقة- أن مجموعة الأمينو في جزئ مركب النفثول، هي التي يجب إهمالها، حيث إن حذف مجموعة الأمينو من جزئ حمض السلفانيليك (sulphanilic acid) يعطي حمض بنزين- سلفونيك (benzene sulphonic acid)، وهذا لا يستجيب لتفاعل الدسترة

(diazotization reaction) أو لتفاعل الازدواج ( coupling )

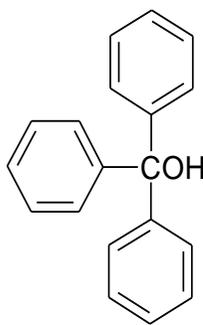
(reaction) مع أملاح الديازونيوم.

## أصبغ ثلاثي- فنيل- ميثان (Triphenylmethane dyes)

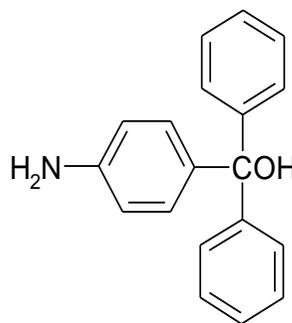
إن مركب ثلاثي فنيل ميثان ( triphenyl methane ) ( I ) وهو هيدروكربون عديم اللون يمثل المادة الأصلية ( كروموجين ) لعدد وفير من الأصباغ، وكذلك فإن مركبي ثلاثي فنيل كاربينول ( triphenyl carbinol ) ( II )، بارا- أمينو ثلاثي فنيل كاربينول ( triphenyl carbinol ) ( III ) عديما اللون.



I

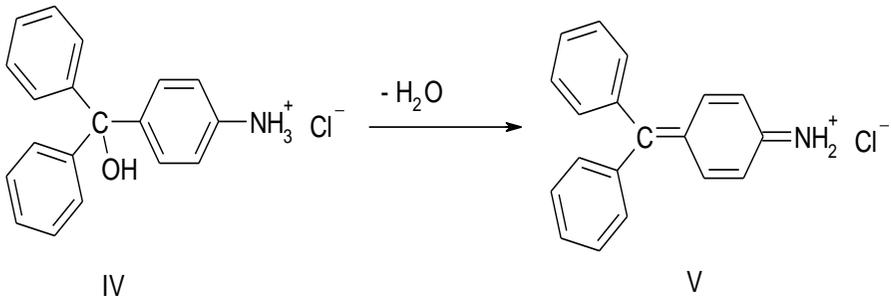


II

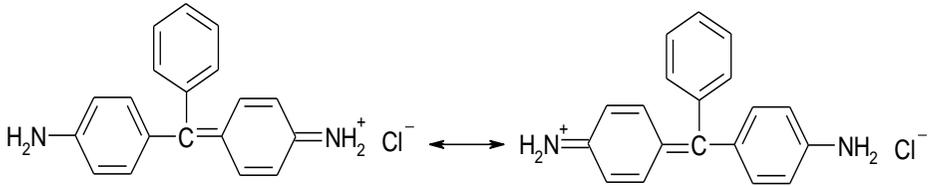


III

يعطي المركب الأخير (III) مع الأحماض المعدنية أملاحا برتقالية حمراء، كما يفقد الهيدروكلوريد (IV) جزئ من الماء متحولا إلى ما يسمى هيدروكلوريد فوكسون - إيمين ( fuchsonimine hydrochloride ) أو كلوريد فوكسونيمونيوم.



بالرغم من أن حلقة واحدة من حلقات بنزين المركب (V) توجد في الشكل الكينوني، فإنه ليست له القدرة على تكوين ألوان زاهية، ويُعزى ذلك كما سبق شرحه إلى أن الروابط الكينونية لا يمكنها أن تنتقل للحلقات الأخرى للمركب، وإدخال مجموعة أمينو ثانية في إحدى الحلقات الأروماتية الأخرى يسمح بتكوين التركيب الكينوني في أي من الحلقتين، وينتج بذلك المركب (VI) وهو صبغة اكتشفها العالم دوبنر في عام 1878، ولذا أطلق عليها اسم بنفسج دوبنر.

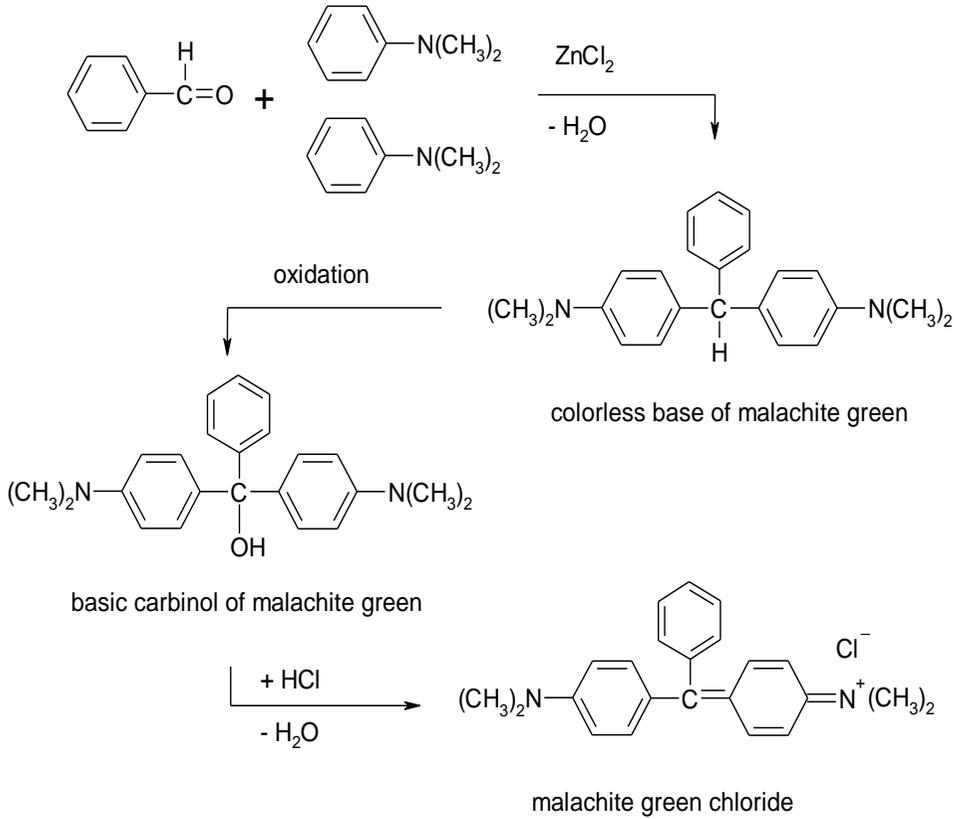


ولا تُستخدم حالياً هذه الصبغة إلا أن مشتقها رباعي المثيل أخضر ملاكيت ذو أهمية اقتصادية للأغراض الصناعية، كما أنه أكثر الأمثلة شيوعاً من الوجهة التعليمية لبيان طريقة تحضير صبغة من أصباغ ثلاثي- فنيل- ميثان.

**i- أخضر ملاكيت (Malachite green):** يحضر بتسخين البنزالدهيد

مع ثنائي-ميثل-أنيلين (N, N- dimethyl aniline) في وجود كلوريد  
الخاصين المصهور كعامل منتزع للماء، ثم بأكسدة القاعدة عديمة اللون  
المتكونة بثنائي أكسيد الرصاص وحمض الهيدروكلوريد إلى الصبغة  
المعروفة.

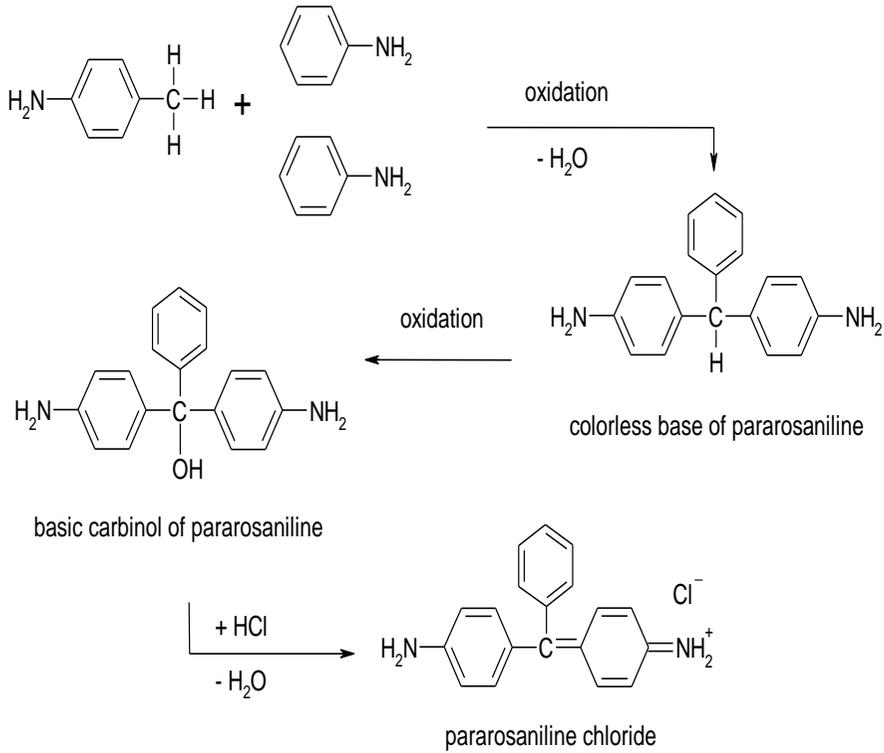
وقد ذكر سبب زوال لون أخضر ملاكيت بفعل حمض الهيدروكلوريد،  
كما أن هذه الصبغة تفقد لونها أيضا إذا أصبحت محاليلها واضحة القلوية،  
حيث يتحول ملح الصبغة بفعل هيدروكسيد الصوديوم إلى قاعدة الصبغة  
(أي إن أيون الكلوريد قد استبدل بأيون هيدروكسيد)، وبذلك يتحول تدريجيا  
أيون الصبغة القاعدي إلى أيون كربينول غير متأين، وهذا ينفصل من  
المحلول على شكل أبيض.



ترجع تسمية صبغة أخضر ملاكيت إلى أن لونها الأخضر المشرب بالزرقة يشبه لون خام النحاس المعروف باسم ملاكيت، ويتكون أساسا من كربونات النحاس القاعدية وتضفي هذه الصبغة ألوانا جميلة خضراء مشربة بالزرقة على الصوف والحريز، أما إذا أستخدمت لصبغة القطن فإنها تحتاج إلى النقع مع حمض التانيك المرسخ.

**ii- بارا- روز- أنيلين (pararosaniline) :-** وهو مثال آخر من أصباغ

ثلاثي فنيل ميثان القاعدية، ويحضر مباشرة من الأكسدة المباشرة لمخلوط من كلوريد الأنيلين والبارا- طولويدين.



تصبغ الصوف والحريز بلون أحمر وردي، ولكنها في حالة القطن

تحتاج إلى استخدام مرسخ مثل حمض التانيك.

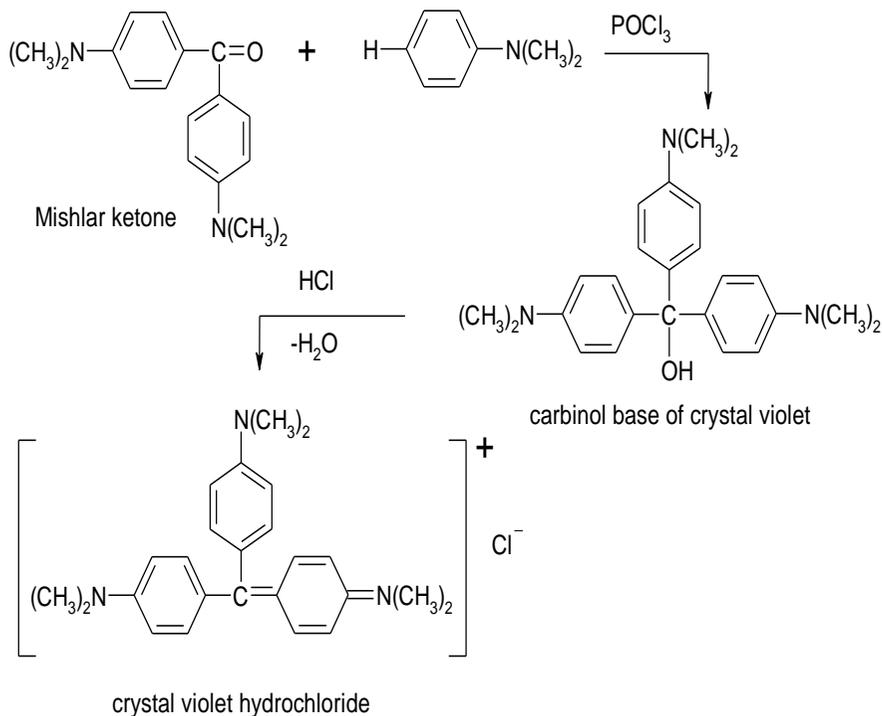
### iii- بنفسج كريستال ( Crystal violet ):- يمكن تحضير صبغة بنفسج

كريستال ( هكسا مثيل روزانيلين) بطرق مشابهة لتلك التي استخدمت في

تحضير أخضر ملاكيت أو بارا- روزانيلين.

وهناك طريقة تخليقية أخرى تستحق العناية، وتبدأ باستخدام كيتون

ميشلر مع ثنائي مثيل أنيلين طبقا للمعادلات التالية:-



صبغة بنفسج كريستال صبغة ممتازة للصوف والحريز، إلا أنها تشبه

أصباغ أخضر ملاكيت والفيوكسين في أنها تحتاج إلى مرسحات إذا ما

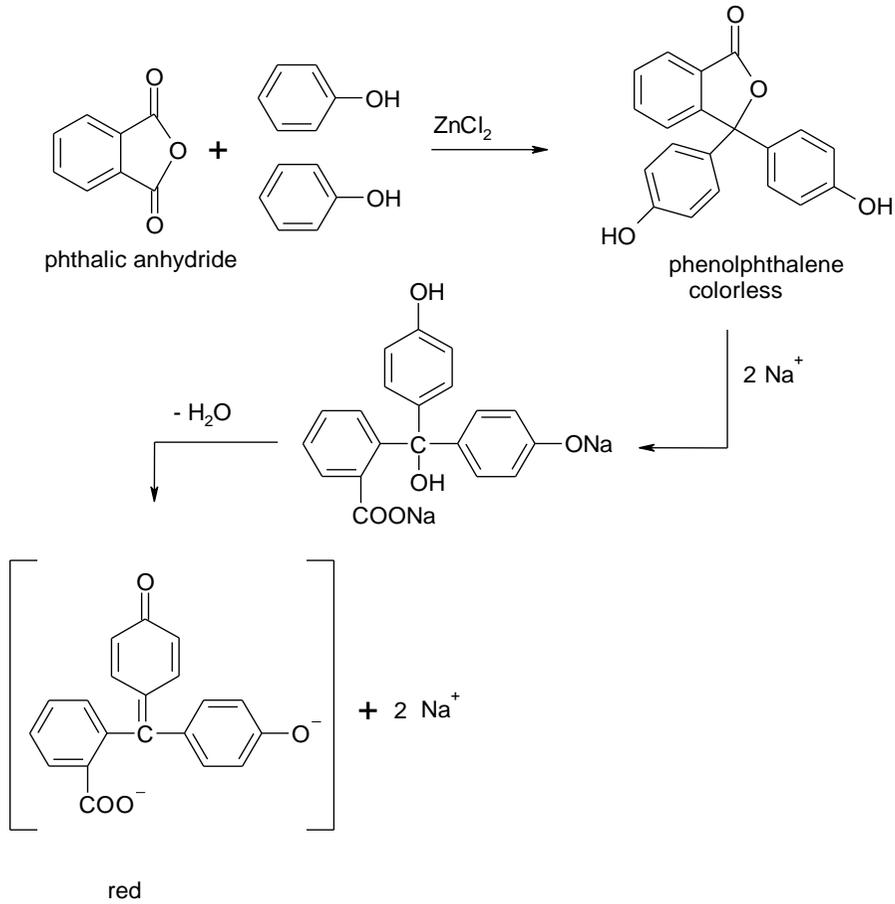
أستخدمت لصبغة القطن.

## الفثاليينات (phthalenes)

تشتق الأصباغ من نوع فثالين من انهيدريد الفثاليك ( phthalic anhydride) بتكافئه مع المركبات الفينولية، وبعض أعضاء هذه المجموعة أعلى قيمة كموا كشافه منها كأصباغ.

### i- فينولفثالين (phenolphthalene):

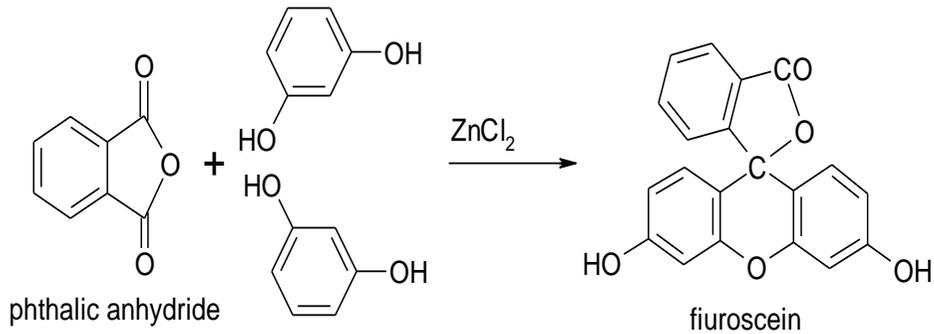
يمكن الحصول عليه بتسخين الفينول مع انهيدريد الفثاليك في وجود حمض الكبريتيك أو كلوريد الخارصين. والشكل عديم اللون للفينولفثالين والذي يتكون أولا يتحول إلى اللون الأحمر بإضافة قلوي. أما إذا زادت نسبة تركيز أيونات الهيدروكسيد فإن اللون الأحمر يزول نتيجة لتكون قاعدي عديم اللون.



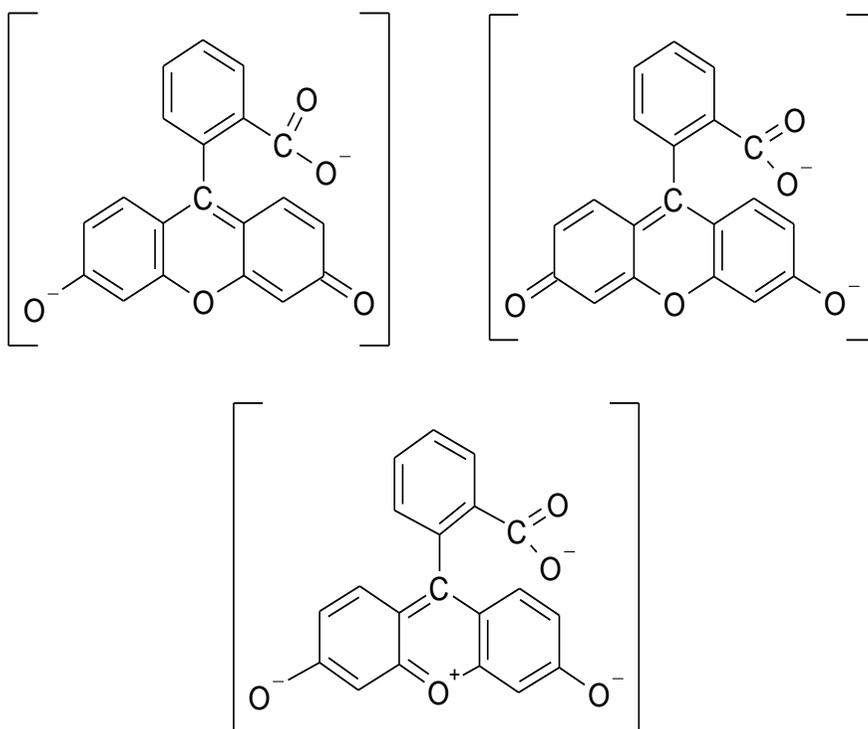
والفينولفتالين هام ككشاف إلا أنه عديم القيمة كصبغة، كما يستخدم في الطب كمسهل، ولأنه شحيح الذوبان جدا في الماء فيستخدم محلوله الكحولي بنسبة 1 % ككشاف.

## ii- فلورسين (Flourescein):

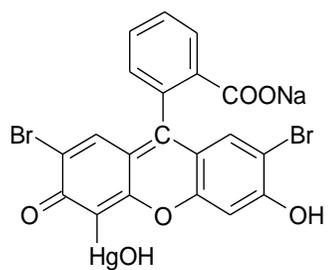
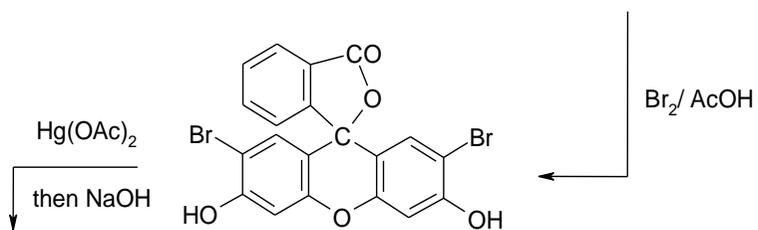
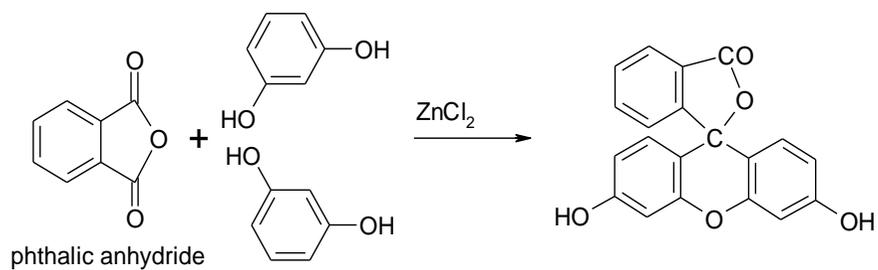
يمكن الحصول عليه بتسخين مخلوط من أنهيدريد حمض الفثاليك وريزورسينول في وجود كلوريد خارصين لامائي لمدة 10 ساعات عند درجة 190-200°م، ويمكن أن يطلق عليه اسم "ريزورسينول-قثالين".



والفلورسين مسحوق برتقالي اللون يذوب في المحاليل القلوية ليعطي لونا أخضر شديد الوضوح. ويظهر هذا المحلول باللون الأصفر إذا مر خلاله الضوء، وبالضوء الأخضر في الضوء المنعكس، وتُعزى خاصية الالصف هذه إلى وجود « قنطرة » أكسجين تصل حلقتي البنزين لهذا الفلورين. يُطلق على الفلورسين اسم  $4,4'$ -ثنائي هيدروكسي فلورين، تتحلل حلقة اللاكتون مائيا بالقلويات لتعطي ايون الصبغة الذي يمكن اعتباره هجيناً لرنين إلكتروني لتراكيب مساهمة توضح الصيغ الآتية ثلاثاً منها، كما يطلق أحيانا على الملح الصوديومي للفلورسين اسم " يوارنين "

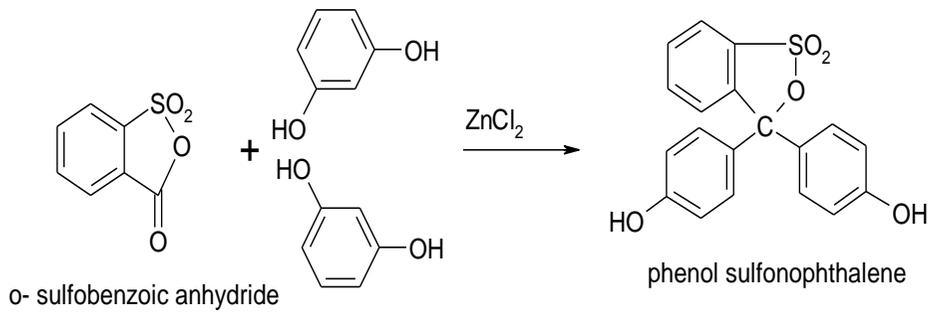


تؤدي زئبقية ثنائي بروميد الفلورسين إلى تكوين المادة المشهورة  
 ميركيروكروم، وتتم برومة محلول الفلورين في حمض الخليك بسهولة، ثم  
 يزئبق ثنائي بروميد الفلورسين بخلات الزئبق، ثم بعد ذلك يعالج الناتج  
 بمحلول هيدروكسيد الصوديوم فينتج الميركيروكروم، الذي يستخدم محلوله  
 المائي بنسبة 2 % كمطهر.



## السلفون- فتاليينات (Sulfonophthalene):-

كثير من السلفون- فتاليك مفيد جدا كمواد كشافه، ويُستخدم لتحضيرها أنهيدريد- أرثو- سلفوبنزويك (o- sulfobenzoic anhydride) بدلا من أنهيدريد حمض الفتاليك، وفيما يلي الصيغ الكيميائية للفينول- سلفون- فتالين ورباعي بروموفينول- سلفون- فتالين. يستخدم الملح أحادي الصوديوم للفينول- سلفون- فتالين للكشف التشخيصي على وظيفة الكلية.



## انثراكينون (Anthraquinone)

يمكن تقسيم الأصباغ المنتمة لهذا النوع إلى قسمين:-

1- مشتقات انثراكينون هيدروكسيلية ( مثل اليزارين )

وتستخدم مع أملاح الفلزات كمرسحات.

2- أصباغ أنثراكينون من نوع « الدن أو الفات» والتي

يجب اختزالها قبل معالجة النسيج بها.

### اليزارين (Alizarin):-

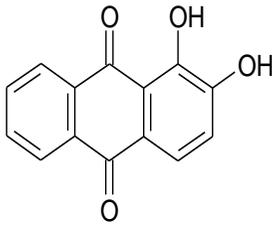
يوجد على شكل جلوكوزيد (هو حمض روبيرثريك) في جذور نبات

العفلق. ولقد عرفه واستخدمه الأقدمون، وكانوا يستخلصونه من المصادر

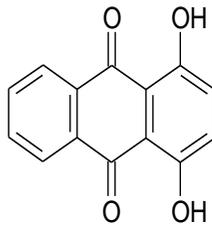
النباتية حتى الأزمنة الحديثة. وفي عام 1869 اكتشف العلمان جرييه

ولبيرمان Graebe and Liebermann طريقة لتخليقه في أثناء دراستهما

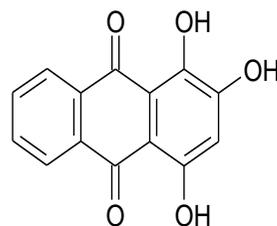
لتحضير مشتقات للأنثراكينون.



Alizarin



Quinizarin



Purpurin

ويمكن تلخيص الخطوات الأساسية التي أدت إلى إثبات صيغة وتركيب

الأليزارين، ومنها أمكن تخليقه فيما يلي:-

1- بتقطير الأليزارين مع برادة الخارصين يُختزل إلى الأنثراسين.

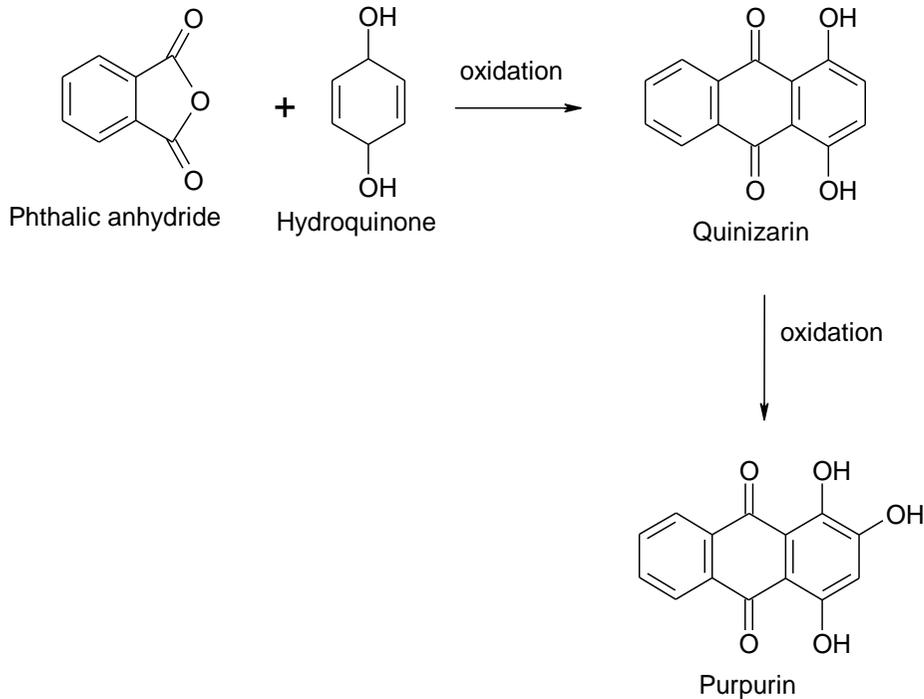
2- بتكثيف انهيديد الفثاليك (phthalic anhydride) مع

الهيدروكينون (hydroquinone) يتكون الكوينزارين

(quinizarin) الذي إذا ما أُكسد باحتراس أنتج البيريورين

(purpurin). وهي صبغة توجد مصاحبة للأليزارين في جذور

نبات العفلق.



ولابد من أن تكون مجموعتا الهيدروكسيل في الكوينيزارين في وضع بارا-  
إحدهما بالنسبة إلى الأخرى (أي 1 ، 4) لأنها حُضرت من الهيدروكينون،  
ومن المحتمل أن تكون مجموعة الهيدروكسيل الأخرى في الوضع (2).

3- إذا أُكسد الأليزارين بنفس الاحتياط أنتج بيريبورين أيضا، ولهذا  
فمن الاحتمالات القوية أن يكون تركيب الأليزارين هو 1,2- ثنائي

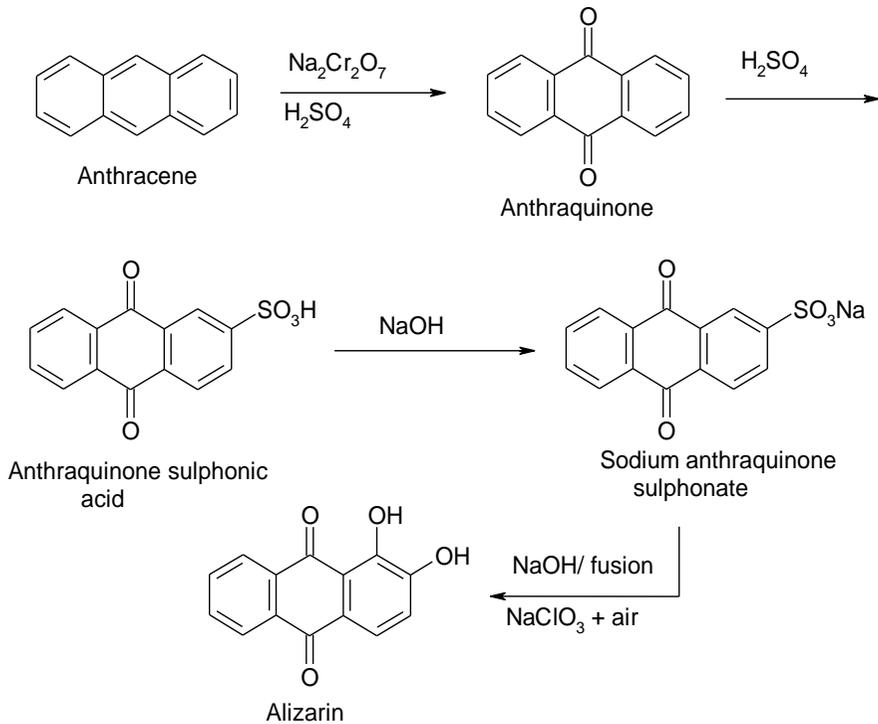
هيدروكسي انثراكينون (1,2- dihydroxy

anthraquinone).

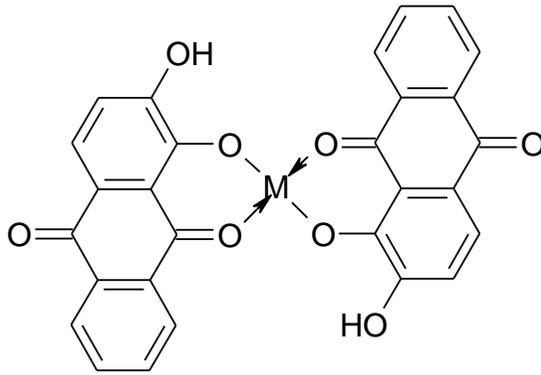
4- أخيرا يمكن الحصول على الأليزارين من أنهيدريد الفثاليك  
والكاتيكول. ويُستخلص من ذلك أن مجموعتي الهيدروكسيل في  
الأليزلرين لابد أن تكون في الوضعين (1) ، (2) أو الوضعين (2)  
(3)، ألا أن الاحتمال الأخير يُستبعد بناء على النتائج العملية  
المذكورة في البندين الثاني والثالث آنفا، وعلى هذا فلا بد أن يكون  
تركيب الأليزارين هو 1,2- ثنائي هيدروكسي انثراكينون ( 1,2-  
dihydroxyanthraquinone).

يُحضر الأليزارين تجاريا عن طريق أكسدة الأنتراسين إلى الانثراكينون،  
ثم سلفنة الأخير إلى حمض انثراكينون – بيتا- سلفونيك الذي يُصهر بعد

ذلك مع القلوي في الهواء الجوي، وتُضاف عادة كمية ضئيلة من كلورات الصوديوم كعامل مؤكسد إضافي في أثناء عملية الصهر. والألزارين نفسه صبغة ضعيفة بالرغم من أن لونه أصفر، ولكنه يكون محاليل زاهية مع أملاح الألومنيوم والكالسيوم والحديد وغيرها من الفلزات، والأنسجة المرسخة بأملاح الألومنيوم والكالسيوم والقصدير تكتسب اللون الأحمر عند معالجتها بالألزارين.



تعطي مرسخات الحديد محاليل بنفسجية قاتمة، أما أملاح الكروم فتعطي ألوانا بنية ضاربة للحمرة، وينفع النسيج في العادة قبل صباغته في زيت أحمر- تركي (زيت خروج معالج بحمض الكبريتيك) ويعتقد أن المحاليل المعدنية للأليزارين ذات تراكيب تناسقية تشبه تراكيب المشتقات الفلزية للأكسيمات.



## أصباغ الدن

أصباغ الدن مركبات ملونة عديمة الذوبان إلا أنها تعطي بالاختزال نواتج غير ملونة (Leuco) قابلة للذوبان، وقد تكون نواتج الاختزال مواد ملونة أو لا لون لها؛ وهي ذات قابلية واضحة لألياف الأنسجة. وإذا ما أُريد استخدام إحدى صبغات الدن فيجب اختزال الصبغة بهيدروكبريتيت الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) أو بعامل اختزال آخر مناسب في معزل عن الهواء الجوي، ثم ينقع النسيج في محلول الصبغة المختزلة، ثم إذا عرض النسيج بعد ذلك للهواء الجوي أو أي عامل مؤكسد آخر فإن الصبغة تتأكسد إلى التركيب الملون عديم الذوبان، الذي يظل عالقاً بقوة بألياف النسيج.

**وصبغة النيلة أو الانديجو (Indigo)** هي أحد الأمثلة الكلاسيكية لأصباغ الدن. ولقد ثبت أن الأنسجة التي وجدت بأهرامات مصر مصبوغة بها. لا توجد صبغة النيلة طليقة في النبات، بل على شكل جلوكوزيد غير ملون يعرف باسم " انديكان " وهذا يعطي عند تحلله مادتي الجلوكوز والاندوكسيل، وهذا المركب الأخير يعطي النيلة (Indigo) بالأكسدة.

**تركيب النيلة (الأنديجو):** يمكن تلخيص أهم النقاط التي أستخدمت

لإثبات تكوين صبغة النيلة فيما يلي:-

(أ) أثبتت التحاليل الكمية والوصيفة وتعيين الوزن

الجزئي أن القانون الجزيئي للصبغة هو  $C_{16}H_{10}O_2N_2$ .

(ب) أن التقطير الإتلافي للصبغة يعطي انيلين.

(ت) أن صهر الصبغة مع القلويات إما أن يعطي

انثرانيليك وإما انيلين حسب درجة الحرارة المستخدمة،

ويمكن تفسير ذلك بأن حمض الانثرانيليك يتكون أولاً،

ولكن بموالة تسخينه عند درجات حرارة أعلى يفقد

الحمض مجموعة كربوكسيل، وبذلك يتحول إلى انيلين.

(ث) التأكسد القوي لصبغة النيلة ينتج جزيئين من

الايزاتين (Isatin): وعلى هذا فإن جزئ الصبغة يتكون

من وحدتين ( $C_6H_5ON$ ) مرتبطين معا.

(ج) يتوقف ناتج اختزال الايزاتين (Isatin) على

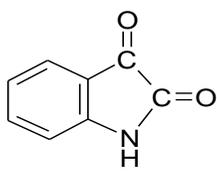
الشروط المستخدمة، فتعطي أحد المركبات الثلاثة الآتية:

ثنائي-أكسيندول ( $C_8H_7O_2N$ ) وأكسيندول ( $C_8H_7ON$ )

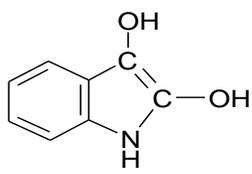
أو اندول ( $C_8H_7N$ ).

(ح) يعطي الاندوكسيل ( وهو أحد ايزوميرات

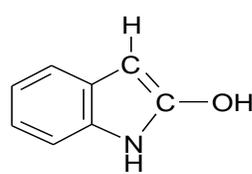
الاكسيندول) صبغة النيلة بالأكسدة.



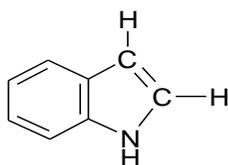
Alizarin



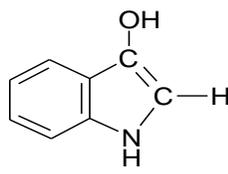
Dioxindole



Oxindole



Indole

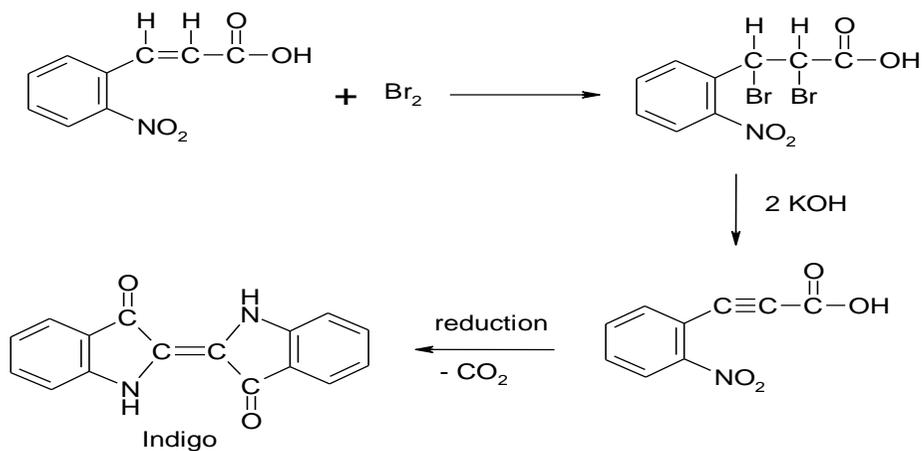


Indoxyl

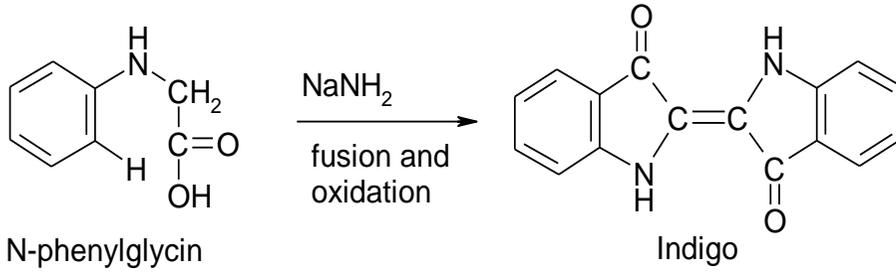
أُلفت هذه المشاهدات وغيرها الخاصة بصبغة النيلة ونواتج تحطيمها ضوءاً على تركيب النيلة، الذي أمكن التحقق منه بالوسائل التخليقية.

تخليق النيلة (الانديجو): استخدمت عدة طرق لتخليق النيلة بعد الاستعانة بما حصل عليه من معلومات خاصة بنواتج تحطيمها.

### (أ) من حمض أرثو- نيتروسيناميك (o- Nitrocinammic acid):

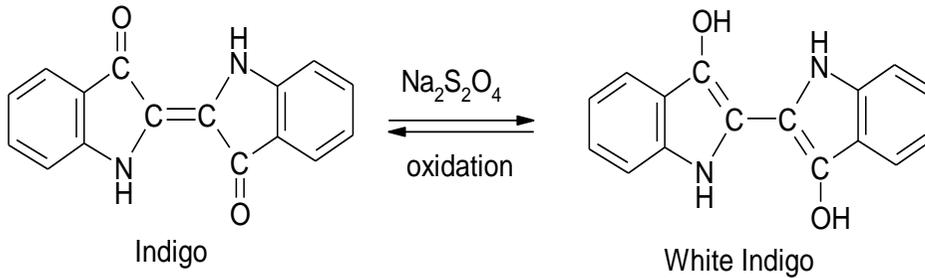


(ب) من فنيل جليسين (phenyl glycin):



صبغة النيلة تعطي عند اختزالها أبيض النيلة القابل للذوبان، وإذا ما

تشرب ثوب بهذا المحلول ثم أُكسد اكتسب لونا أزرق ثابتا.



## المراجع

- 1- Color chemistry (synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments (third edition), Heinrich Zollinger, 2001.**
- 2- Natural dyes, Chetan P. Mahajan, S. S. Surana, 2011.**
- 3- Chemistry of dyes and pigments, Shekh md. Mamun kabir, 2013.**
- 4- Metal-free synthetic organic dyes (1<sup>st</sup> edition), Ghodsi Ziarani, Razich Moradi, Negar Lashgari, hendrik G. Kruger, 2018.**
- 5- Synthetic dyes, Gurdeep R. Chatwal, 2016.**
- 6- Dyeing (processes, techniques and applications) Jie Fu, PH.D, 2014.**
- 7- Sustainable innovations in textile chemistry and dyes, Subramanian Senthilkannan Muthu, 2018.**

- 8- Dyeing and chemical technology of textile fibers, E. R. Trotman, 1985.**
- 9- A text-book of dye chemistry: the chemistry of dyes-stuff (classic reprint), George Cornelius, 2018.**
- 10-The chemistry of synthetic dyes, K. Venkataraman, 2021.**



SOUTH VALLEY UNIVERSITY



FACULTY OF SCIENCE  
AT QENA

# كيمياء علاجية

اعداد

د. امنية سيد زكي  
كلية العلوم – قسم الكيمياء  
العام الجامعي  
٢٠٢٣

**الكلية :- كلية التربية**

**الفرقة :- الرابعة**

**المحتوي :-**

**مقدمة عن الكيمياء العلاجية**

**مركبات السلفا**

**خافضات الحرارة ومسكنات الالم**

**مضادات الالتهاب**

**مضادات الحساسية**

**مدرات البول**

**التخدير الموضعي**

**علاجات مرض السكر**

**مضادات الطفيليات**

**مضادات الفطريات**

**المضادات الحيوية**

### الكيمياء العلاجية

بول إيرليش (١٩٠٧) هو أول عالم قدم مصطلح "العلاج الكيميائي". النباتات العليا هي التي صنعت أول دواء تم اكتشافها ، كانت العلاجات العشبية مهمة عبر تاريخ البشرية ، المنتجات النباتية الخام مثل الأفيون والبلادونا (نبات ست الحسن ) كانت ذات قيمة لقرون.

لقد تغير هذا المجال عندما تم اكتشاف المضادات الحيوية وتحولت إلى التخليق الحيوي للأدوية.

في الاعوام الأخيرة ، تجاوز إدخال المستحضرات الصيدلانية التركيبية الجديدة مثلتها في المنتجات الطبيعية. علاوة على ذلك ، حلت المادة الفعالة المعزولة والمنقاة محل تحضير العقار الخام الأصلي.

أدت هذه العوامل إلى تقليل التركيز على العلاج الكيميائي في مناهج الصيدلة وغالبًا إلى دمجها مع الكيمياء الطبية.

### تقسيم الادوية الطبية طبقا لمصادرها

١- دواء من أصل طبيعي: من أصل عشبي أو نباتي أو معدني ، وبعض المواد الدوائية من أصل بحري.

٢- دواء من أصل كيميائي وكذلك طبيعي: مشتق من التركيب الكيميائي العشبي وتم عليه تعديلات كيميائية ، مثل العقاقير الستيرويدية.

٣-دواء مشتق من التركيب الكيميائي.

٤-دواء مشتق من أصل حيواني: مثل الهرمونات والإنزيمات.

٥- دواء مشتق من أصل جرثومي: مضادات حيوية

٦- دواء مشتق من التقنية الحيوية والهندسة الوراثية مثل تقنية الورم الهجين

( hybridoma technique)

٧- الأدوية المشتقة من المواد المشعة

### امثلة على بعض الادوية التي يتم دراستها

١-خافضات الحرارة: تقليل الحمى

٢-المسكنات: تخفيف الآلام (مسكنات الآلام).

٣-الأدوية المضادة للملاريا: علاج الملاريا

٤-المضادات الحيوية: تثبط نمو الجراثيم

٥- المطهرات: تمنع نمو الجراثيم بالقرب من الحروق والجروح



### تعريف الكيمياء الطبية

الكيمياء الطبية هي العلم الذي يتعامل مع التركيب الكيميائي للدواء، و طريقة عمل الدواء ، والتحاليل الكيميائية لمادة الدواء .

### تعريف الدواء

الدواء هو أي مادة يتم تقديمها لعلاج أو الوقاية من المرض لدى البشر أو الحيوانات. يمكن استخدامه أيضًا لإجراء تشخيص طبي أو لاستعادة الوظائف الفسيولوجية أو تصحيحها أو تعديلها.

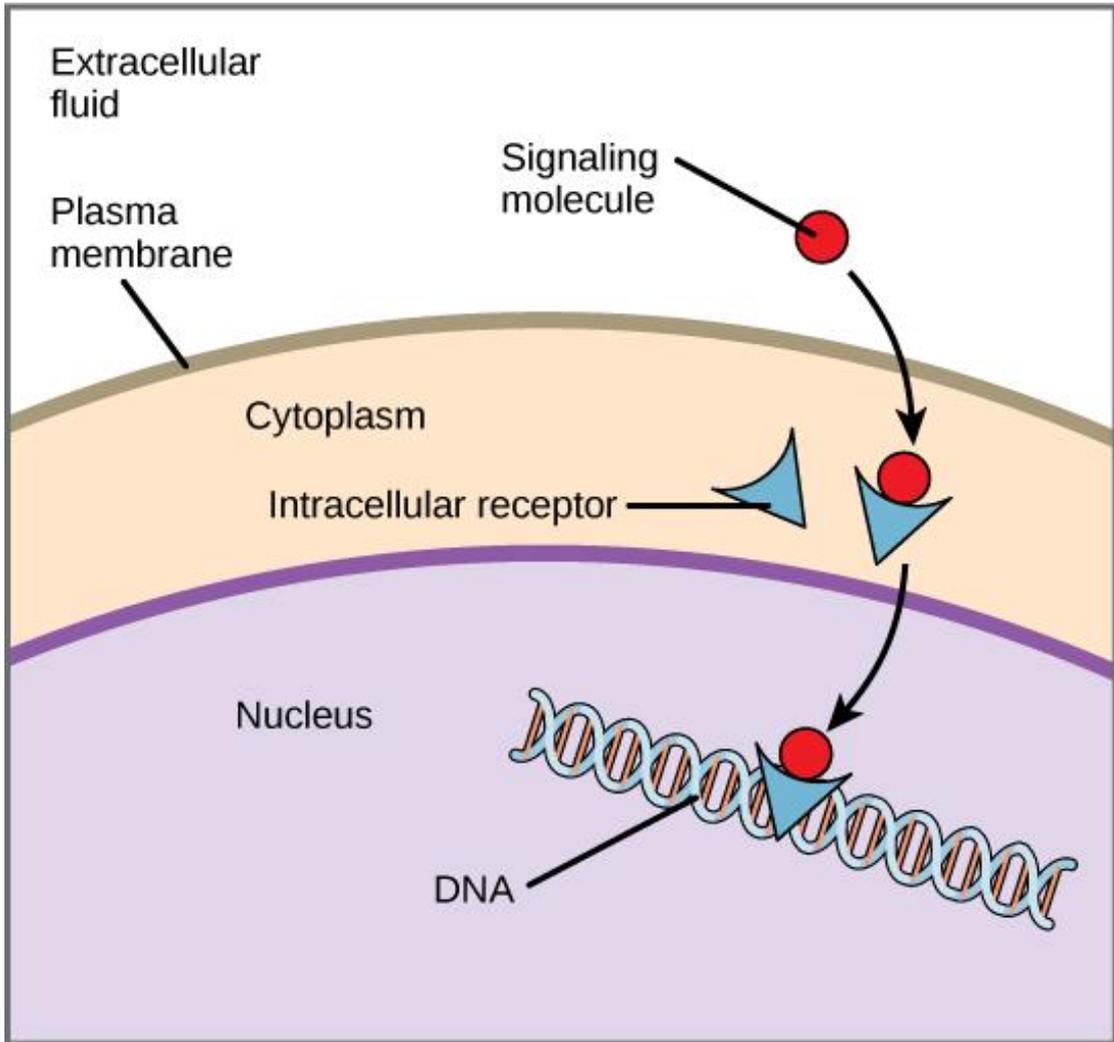


### تعريف المستقبلات

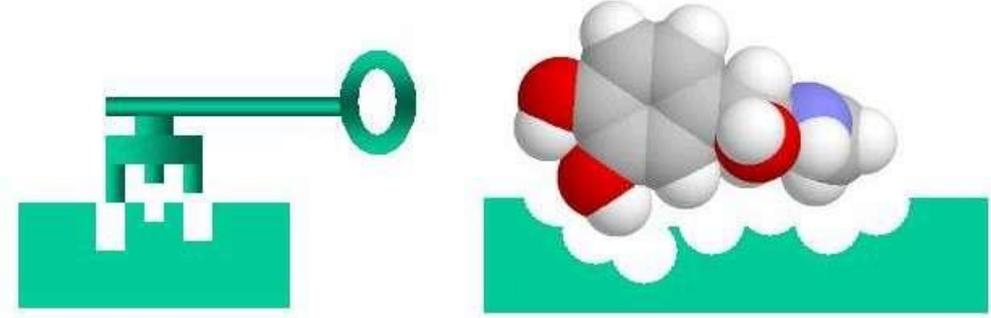
المستقبلات عبارة عن بروتينات وظيفية تتركز أساسا على الغلاف السيتوبلازمي الخارجي للخلايا الحية أو ضمن السيتوبلازم أو على نواة الخلية،

## كيمياء علاجية

وتعمل على استقبال مواد حيوية مثل الرسائل الخلوية والنواقل الخلوية والهرمونات. ارتباط هذه المواد الحيوية بهذه البروتينات يؤدي إلى استجابة هذه المستقبلات بطرق متنوعة تؤدي إلى تغيرات ضمن الخلية له نتائج متعددة. يعمل نظام المناعة بأنواع كثيرة من المستقبلات، وبالتالي في علاج الأمراض وهذه المستقبلات هي نفسها التي تستهدف من قبل الأدوية لإحداث تأثير بيولوجي مطلوب أو إعاقة استجابة حيوية غير مرغوبة.



طريقة عمل المستقبلات مثل القفل والمفتاح



انواع الروابط الخمسة التي تتكون بين المستقبلات والدواء

١. قوي تجاذب فان در فال

٢. الرابطة الهيدروجينية

٣. الرابطة الايونية

٤. الرابطة ثنائية القطب

٥. الرابطة التساهمية

قوي تجاذب فان در فالس

(Van der Waals force) : وهي قوى التأثيرات المتبادلة

بين جزيئات المادة الواحدة المتعادلة كهربياً مع بعضها البعض، وتنتج من تجاذب

أنوية الذرات في جزيء معين مع إلكترونات التكافؤ في جزيء مجاور، وتوجد عادة

في جزيئات المركبات التساهمية غير القطبية وهو نوع من أنواع الترابط

بين الجزيئات غير القطبية

وهو ينشأ من الحركة العشوائية للإلكترونات في الجزء مما يؤدي إلى تكوين أقطاب كهربائية لحظية على الجزء وخاصة في الجزيئات التي تمتلك عددا كبيرا من الإلكترونات لأن ذلك يزيد فرصة الإستقطاب اللحظي وهذا النوع من الترابط يلعب دورا حيويا هاما في احدى مراحل تكوين البروتين مما يسهم في تطوير البروتين والوصول إلى شكل البروتين المطلوب لأن شكل البروتين مهم جدا لقيام البروتين بوظيفته بشكل صحيح..

تتضمن هذه القوى كل من:

## • ٢- الرابعة الهيدروجينية.

هو ترابط يحدث بين الجزيئات التي تحتوي على رابطة تساهمية قطبية يشترط فيها تواجد احدى الذرات ذات الكهروسالبية العالية مثل فلور، اوكسجين أو نيتروجين مرتبط إلى الهيدروجين، ونظرا لصغر حجم ذرة الهيدروجين فان المزدوج الإلكتروني سوف يجذب مع بروتون ذرة الهيدروجين الموجب مكون هذا النوع من الترابط.

## • ٣- التأثيرات المتبادلة من نوع ثنائي القطب-ثنائي القطب.

**قوى ترابط بين جزيء قطبي – وجزيء قطبي آخر ( Dipole Dipole forces )**

ترتبط الجزيئات القطبية مع بعضها البعض عن طريق قوى «Dipole Dipole» مثل ترابط جزيئات كبريتيد الهيدروجين  $H_2S$  مع كلوريد الميثيل.  $CH_3Cl$



#### ٤- الرابطة الايونية

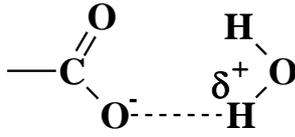
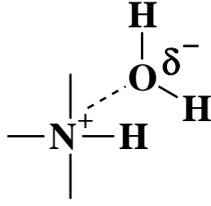
الرابطة الأيونية هي الرابطة التي تنشأ بين ذرتين تختلفان في المقدرة على كسب أو فقد الإلكترونات وتكون بين أيوني هاتين الذرتين الموجب والآخر السالب الشحنة فتنشأ قوة جذب كهربائي بينهما، وتختلف نسبة الأيونات المفقودة والمكتسبة



#### الرابطة الايونية ثنائية القطب

- كهرباء بين الكاتيون / الأنيون وثنائي القطب
- قوي نسبياً (١-٥ سعرة حرارية / مول)
- انخفاض درجة الحرارة والاعتماد على المسافة
- جذب مهم بين OMA's (العوامل الطبية العضوية) و H2O

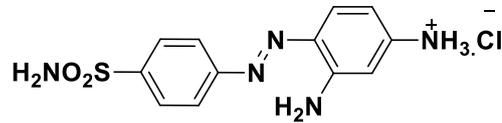
- hydrophilic.....water loving
- lipophobic.....lipid hating
- lipophilic.....lipid loving
- hydrophobic.....water hating



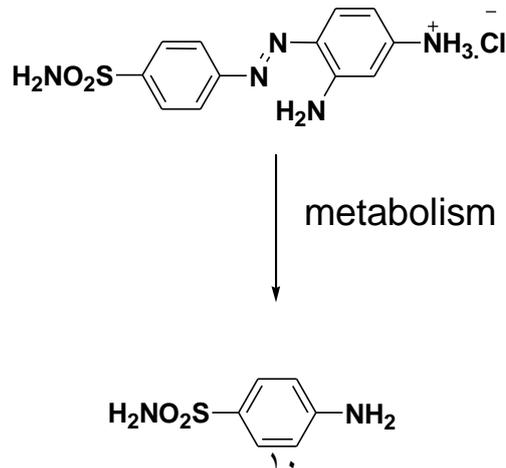
### ادوية السلفا

#### Sulfonamides:-

مركب السلفوناميد ليس من أصل طبيعي لذلك يسمى "مضادات الميكروبات" وليس من المضادات الحيوية. كان من أول الأدوية المضادة للبكتيريا التي لم تكن سامة بشكل مباشر للإنسان.

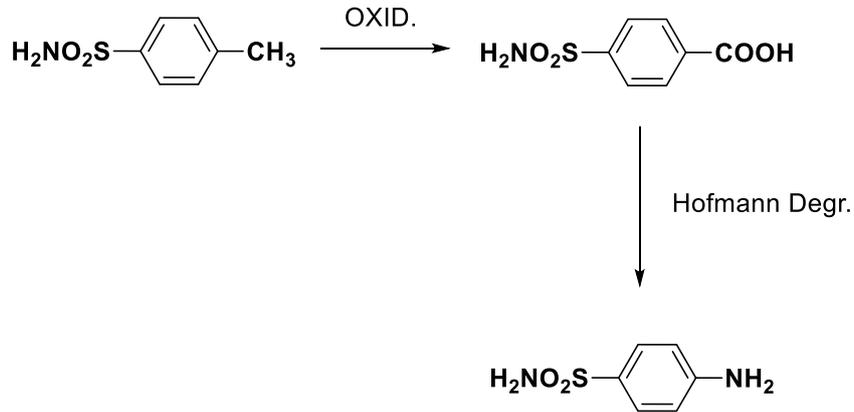


**Prontosil** which is 2,4-diamino-4-sulphamyl azobenzen hydrochloride was the first sulpha drug to be used in medicine ,it is red dye and metabolized in the body to p-aminobenzene sulphonamide.



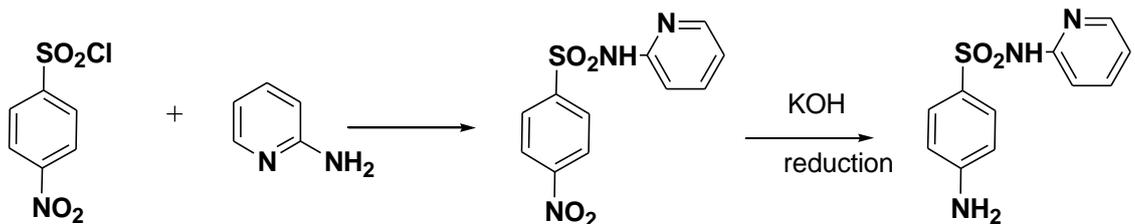
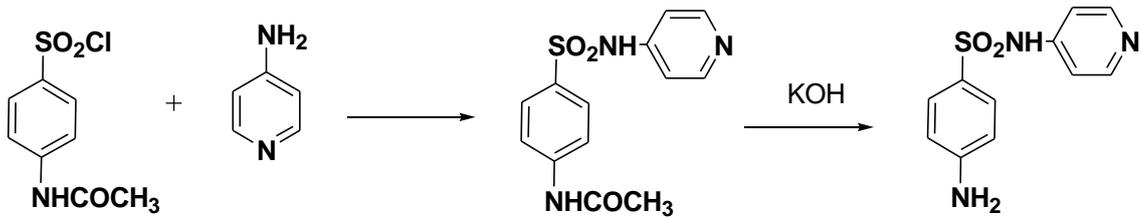
**Synthesis of sulphanilamides derivative :-**

Oxidation of p-toluenesulphonamide to p-sulphamidobenzoic acid followed by Hoffmann degradation.



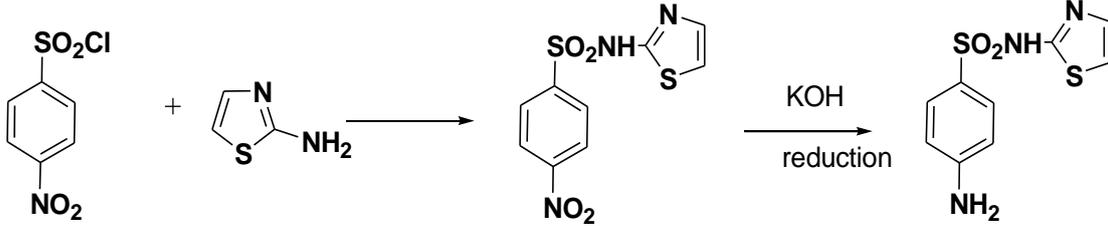
**سلفا بيريدين**

بدا استخدامة لعلاج الالتهاب الرئوي (المكورات) ولكنه كان عالي السمية عند الرجال لذلك اصبح من النادران يستخدم بعد الآن.



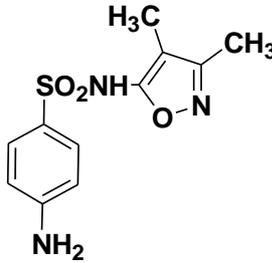
السلفا سيازول

٢-ثيازوليل سلفونالميد أكثر فاعلية من سلفابيريدين وأقل سمية ، وهو أكثر الأدوية المضادة للجراثيم التي لها مكانة دائمة في المستحضرات الصيدلانية



سلفا ايزو اوكسازول

قابل للذوبان في نطاق واسع من الأس الهيدروجيني ، والذي يتميز بأعلى نشاط كمضاد بكتيري وإفراز سريع عبر الكلى

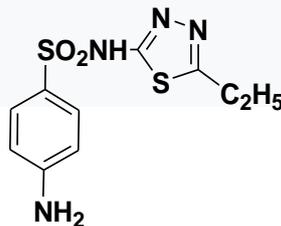


سلفا سيادايازول

2-sulphanilamide-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole

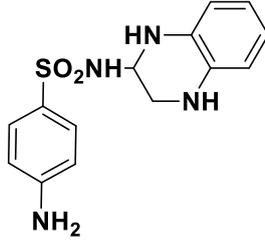
قابل للذوبان بدرجة عالية ويتم إفرازه بسرعة من الكلى في البول لذلك يعتبر الأنسب

لعدوى المسالك البولية.



سلفا كينواكسالين

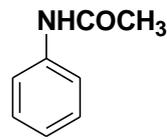
يستخدم على نطاق واسع في علاج عدوى الكوكسيديا التي تسببها Eimeria tenella في الدواجن .



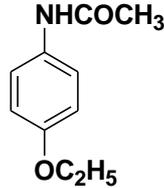
خافضات الحرارة ومسكنات الألم

Aniline and p-aminophenol derivative

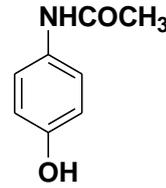
لديهم نشاط مسكن مشابه لنشاط الأسبرين ولكن ليس لديهم نشاط مضاد للالتهابات على سبيل المثال أسيتانيليد ، باراسيتامول وفيناسيتين.



acetanilide



phenacetine



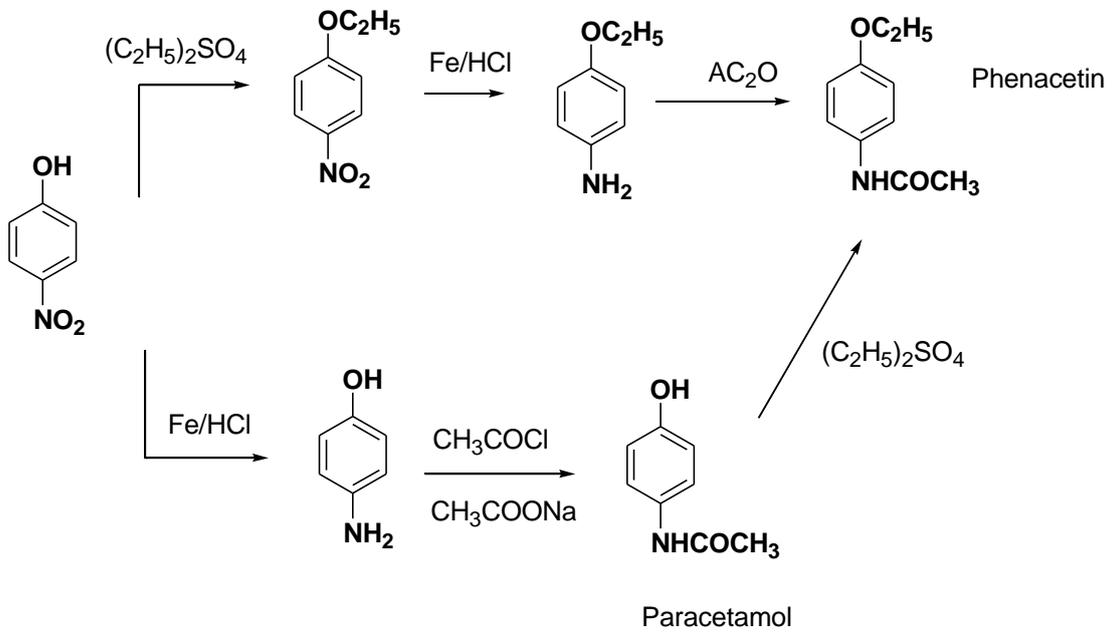
paracetamol

تم إدخال الأسيتانيليد في العلاج في عام ١٨٨٦ كمسكن خافض للحرارة ولكنه وجد لاحقاً انه شديد السمية.

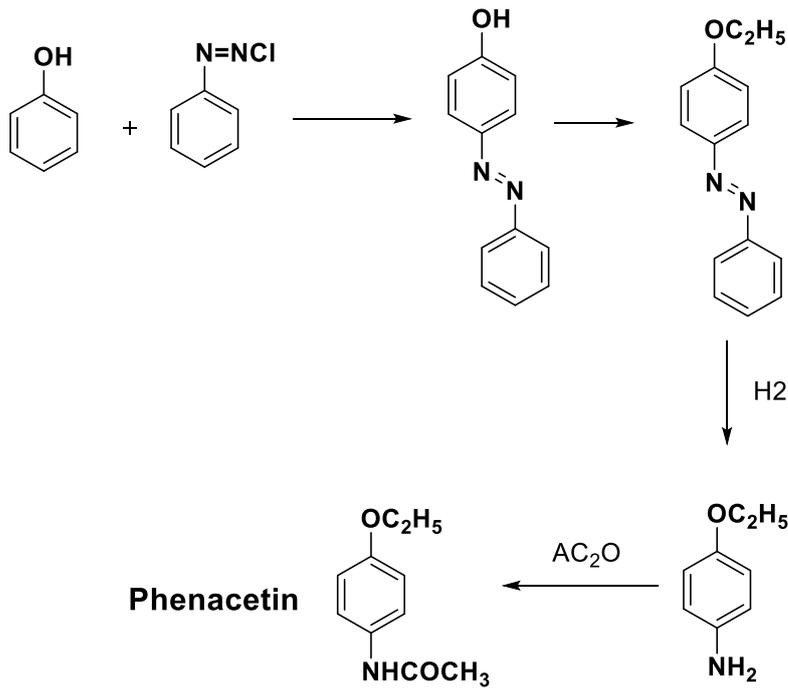
تم تقديم الفيناسيتين في العام التالي واستخدم على نطاق واسع ولكنه وجد انه بسبب تسمم كلوي مؤخرًا.

تم إدخال الباراسيتامول في عام ١٨٩٣ ولا يزال العامل الوحيد الشائع لهذه المجموعة .

### Synthesis of paracetamol

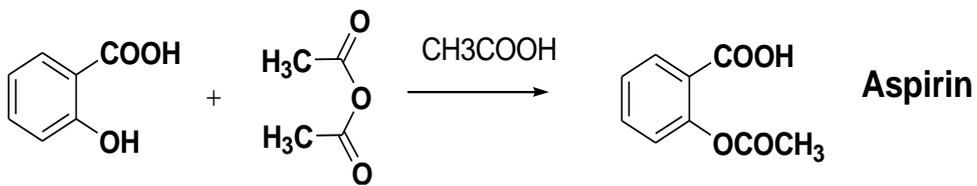


الطريقة الصناعية



Salicylic acid derivatives

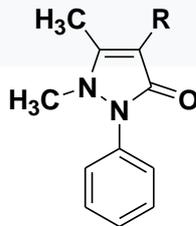
من الفئات الكيميائية الرئيسية للساليسيلات المستخدمة في الطب هي الإستر ،  
والأكثر شيوعاً هو الأسبرين .



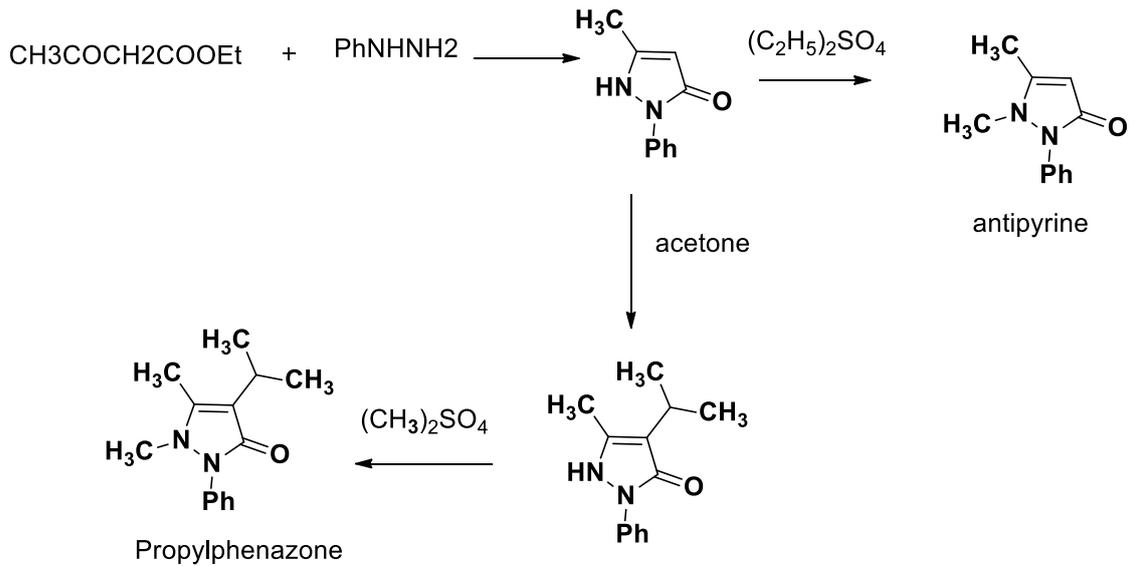
**3-pyrazolone derivatives**

Antipyrine(phenazone) and propylphenazone

لها أنشطة مسكنة وخافضة للحرارة ومضادة للروماتيزم مماثلة لتلك الخاصة بالأسبرين وتستخدم لنفس الغرض .

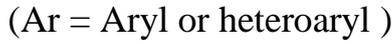
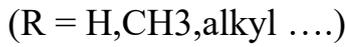


**Synthesis of antipyrine**



## مضادات الالتهاب الغير استرويدية

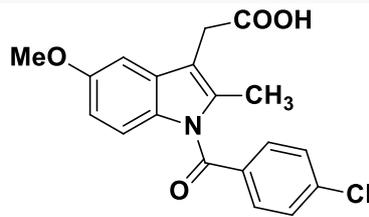
تمثل هذه الفئة من المركبات أكبر مجموعة من مضادات الالتهاب غير الستيرويدية NSAID (مضادات الالتهاب غير الستيرويدية). لديهم التركيب الكيميائي العام التالي .



### Indoleacetic acid derivative

#### 1- indomethacin

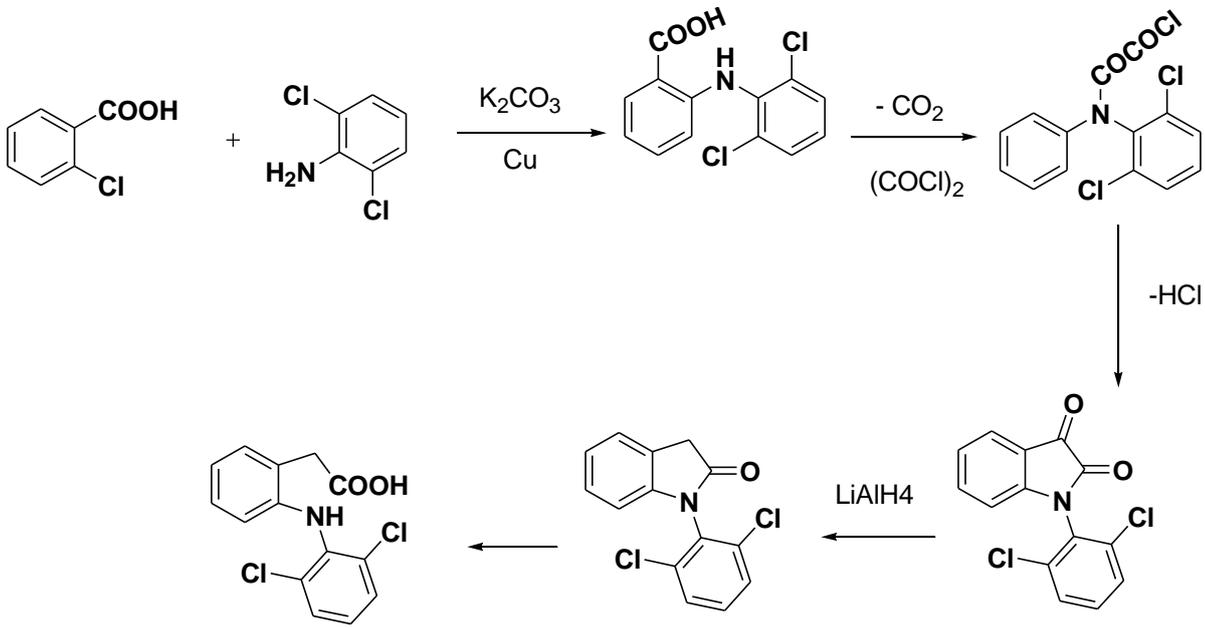
إنديميثاسين Indemethacin هو أحد أقوى مضادات الالتهاب غير الستيرويدية. يؤدي استبدال مجموعة الميثيل على ذرة الكربون التي تفصل مركز الحمض عن الحلقة العطرية إلى زيادة مجموعات النشاط المضادة للالتهابات.



### Phenylacetic acid derivatives (diclofenac sodium)

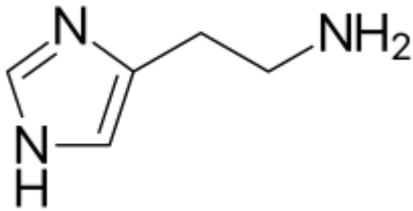
يتوفر ديكلوفيناك في ١٢٠ دولة مختلفة وهو أكثر مضادات الالتهاب غير الستيرويدية استخدامًا في العالم. إنه أقوى بست مرات من الإندوميثاسين و ٤٠ مرة أقوى من الأسبرين كمضاد للحرارة.

**Synthesis of diclofenac**



**مضادات الهستامين**

**الهستامين**



الهستامين مركب نيتروجين عضوي يشارك في الاستجابات المناعية المحلية ، ويتم إنتاج الهستامين بواسطة الخلايا القاعدية والخلايا البدينة الموجودة في الأنسجة الضامة القريبة. يزيد الهستامين من نفاذية الشعيرات الدموية إلى خلايا الدم البيضاء وبعض البروتينات ، للسماح لها بإشراك مسببات الأمراض في الأنسجة المصابة.

فتح اكتشاف مستقبلات الهستامين المضاد H1 و H2 في أوائل عام ١٩٧٠ افاقا جديدة في تاريخ محاولة شرح العمليات الفسيولوجية المتعلقة بالهستامين .

### مضادات الهستامين

مضادات الهستامين هي أدوية تعالج التهاب الأنف التحسسي ونزلات البرد والإنفلونزا وأنواع الحساسية الأخرى. عادة ، يأخذ الناس مضادات الهستامين على أنها دواء غير مكلف ، وليس حاصل على براءة اختراع (عام) ، ويمكن شراؤه بدون وصفة طبية ويخفف من احتقان الأنف أو العطس أو خلايا النحل التي تسببها حبوب اللقاح أو عث الغبار أو حساسية الحيوانات مع القليل من الآثار الجانبية. عادة ما تكون مضادات الهستامين كعلاج قصير الأمد.

### ميكانيزمة عمل مضادات الهستامين

- ١-مضادات الهستامين هي الأدوية التي توقف عمل الهستامين سواء عن طريق حصر مستقبلات الهستامين أو بإيقاف صنع الهستامين H1 على الأنسجة ، مثل الجلد والشعب الهوائية والعين ... إلخ.
- ٢- مضادات الهستامين عبارة عن الأدوية التي توقف عمل الهستامين سواء عن طريق حصر مستقبلات الهستامين أو بإيقاف صنع الهستامين H2. على الأنسجة ، مثل المعدة والأمعاء .... إلخ.
- ٣-العديد من مضادات الهستامين تمتلك أيضًا تأثير مضاد لهرمون الأدرينالين وبالتالي يكون لها تأثير مخدر .

(الأدرينالين Adrenaline) هو هرمون وناقل عصبي تفرزه الغدة الكظرية وهي

تقع فوق الكلية، وهو يعمل على زيادة نبض القلب وانقباض الأوعية الدموية

وبالمجمل يؤدي إلى تحضير الجسم لحالات الكر والفر.

٤- العديد من مضادات الهيستامين التقليدية (الجيل الأول) تمتلك بعض التأثيرات

المهدئة ومضادة للمسكارين ( تأثير معاكس في ضغط الدم. يؤدي تسرع القلب وتحفيز

المركز المحرك الوعائي إلى زيادة ضغط الدم.)

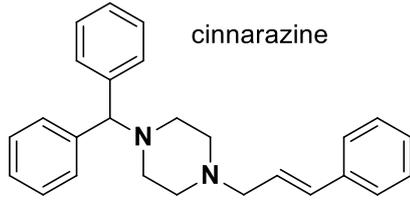
٥- تم تطوير مضادات الهيستامين (الجيل الثاني) الخالية من هذه الآثار الجانبية

والتي تعرف باسم "مضادات الهيستامين غير المسكنة".

٦- يعمل البعض مثل سينارازين (الجيل الثاني) عن طريق تثبيط نقل أيونات

الكالسيوم من الخارج إلى داخل الخلية لذلك فهو ذو قيمة في امراض دوار الحركة

واضطرابات الأوعية الدموية



٧- تؤثر البدائل الموجودة في أحد الأريل على فاعلية مضادات الهيستامين



**Pheniramine chlorpheniramine**

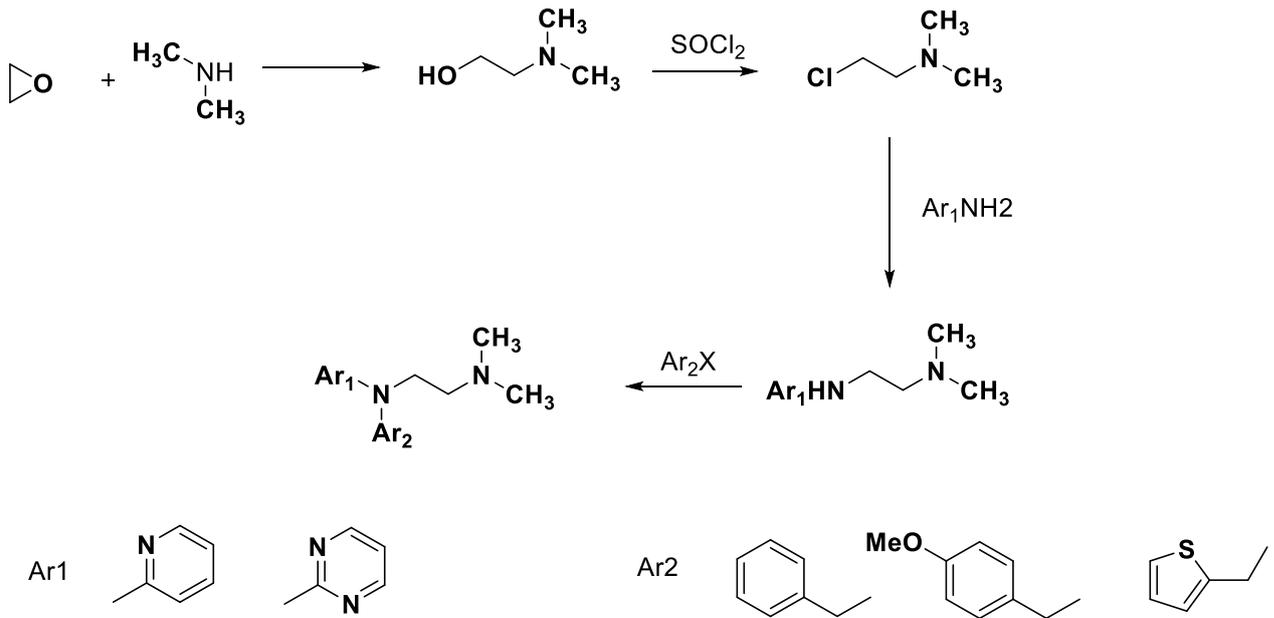
الجرعة المعتادة هي ٤-٢ مجم. الجرعة المعتادة هي ٤٠-٢٠ مجم

ثلاث مرات يوميا

ثلاث مرات يوميا

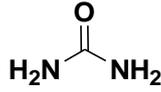
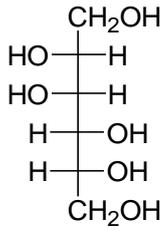
٨- أنتازولين مضاد هيستامين ضعيف ولكنه مخدر موضعي فعال يستخدم في حالات حساسية العين.

**General Synthesis of Antazoline derivatives**



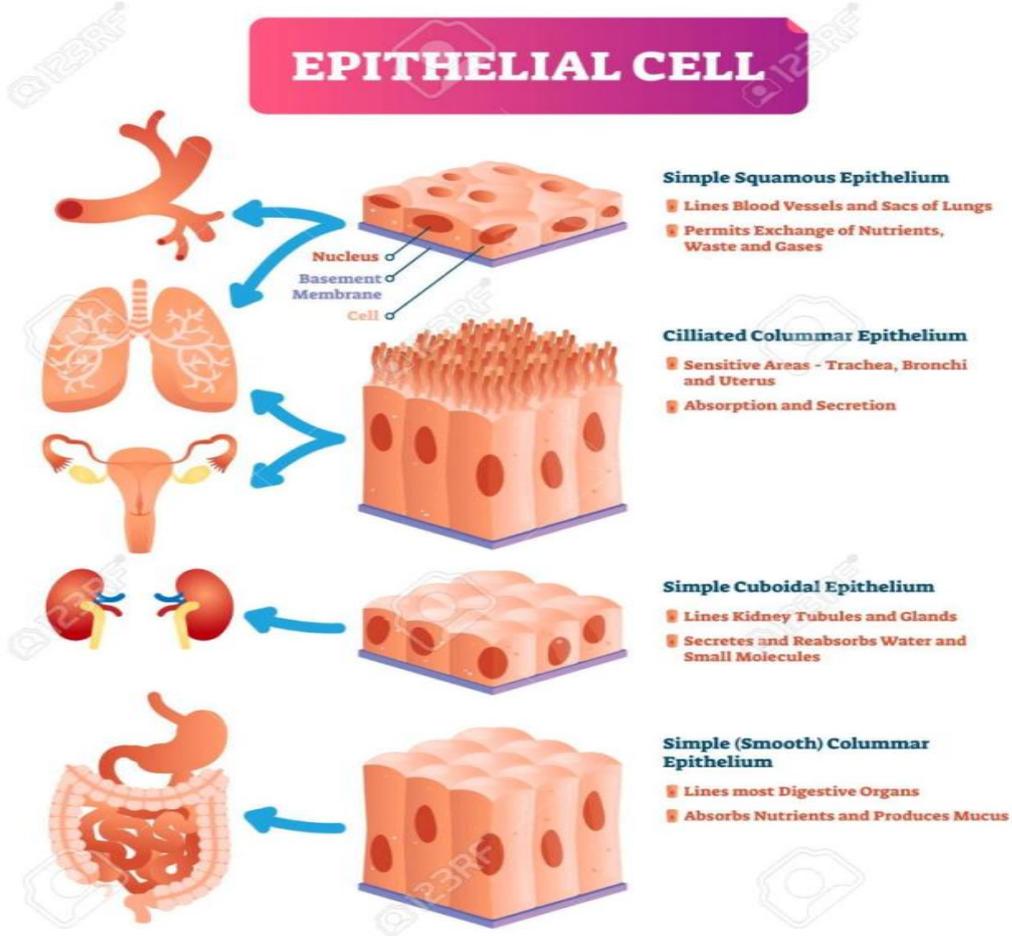
## مدرات البول

مدر للبول هو أي مادة تعزز إنتاج البول في الطب ، تستخدم مدرات البول لعلاج قصور القلب وتليف الكبد والأنفلونزا والتسمم المائي وبعض أمراض الكلى.



### مدرات البول الاسموزية

المدرات الإسموزية هي نوع من المدرات التي تثبط وتمنع إعادة امتصاص الماء والصوديوم. إنها مواد خاملة دوائيا وتعطى عن طريق الوريد. تعمل على زيادة الدم الكلوي والفلترية الكلوية إسموزيا. في الخلايا الابسيلية **epithelial cell** . مثالان على المدرات الإسموزية هما: مانيتول (mannitol) و اليوريا



### ميكانيكية العمل

١- مدرات البول تقلل ضغط الدم بشكل فعال

٢- مدرات البول هي مجموعة متنوعة من المركبات التي إما تحفز أو تثبط

الهرمونات المختلفة التي تحدث بشكل طبيعي في الجسم لتنظيم إنتاج البول عن

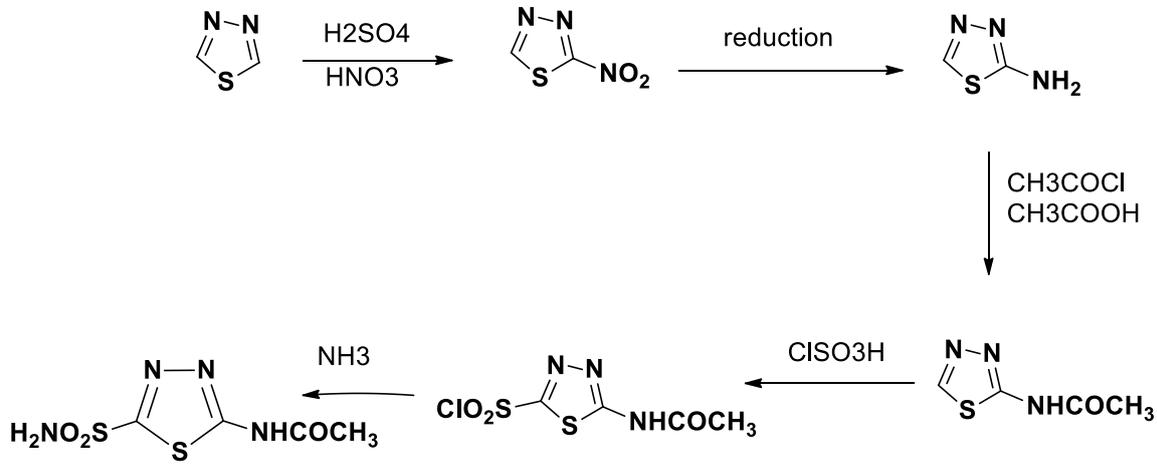
طريق الكلى.

مثبطات الأنهيدريز الكربوني: (Carbonic anhydrase inhibitors): تعمل على زيادة إخراج الصوديوم، البوتاسيوم، البيكربونات، والمياه، ومن بعض أنواع مثبطات الأنهيدريز الكربوني:

ميثازولاميد (Methazolamide):

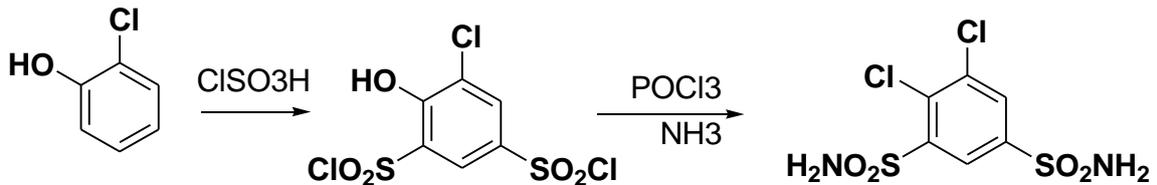
أسيتازولاميد (Acetazolamide):

**carbonic anhydride inhibitors (acetazolamide)**



2-acetyl-5-sulfamoyl-1,3,4-thiadiazole

**dichlorphenamide ( Daranide )**

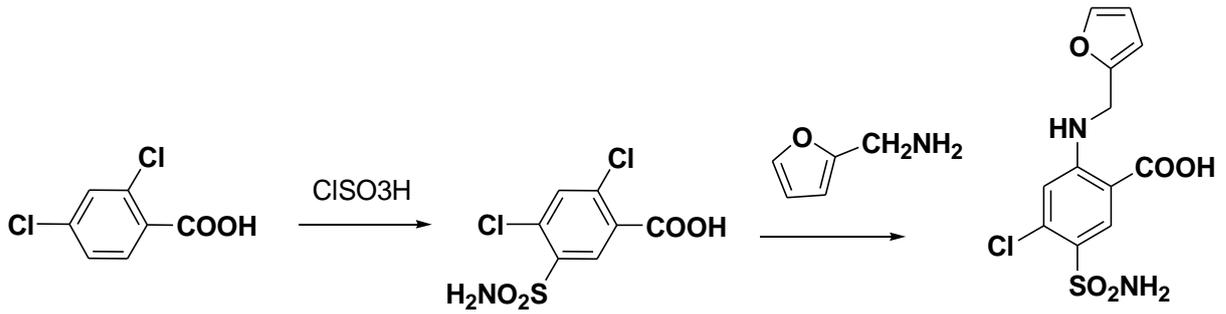


4,5-Dichloro-2-chlorobenzenesulfonamide

## Lasix

هو الدواء المفضل لإفراز البول

(يقلل من محتوى الماء في الجسم والأملاح غير المرغوب فيها)



## التخدير الموضعي

هي أي تقنية للحث على غياب الإحساس في جزء معين من الجسم عن طريق منع توليد وتوصيل النبضات التناظرية للألياف العصبية .

## اهميتها

يسمح للمرضى بالخضوع لعملية جراحية وتخدير النخاع الشوكي وإجراءات الأسنان مع تقليل الألم والضيق تقليل الألم الناجم عن الحروق الطفيفة ولدغ الحشرات والاستجابة للحساسية.

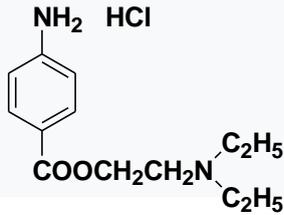
**Chemistry**

١- مشتقات الإستر مثل الكوكايين التي لا تخترق الجرعة الجلد ولكنها تمتص من

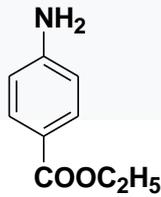
الأغشية المخاطية

٢-amino benzoic acid derivative-

أ- بروكايين procaine.HCl



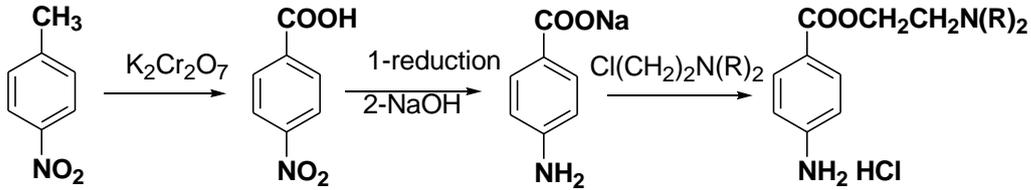
فعال عند تلامس الجلد أو الغشاء المخاطي



ب- Ethyl p-aminobenzoate

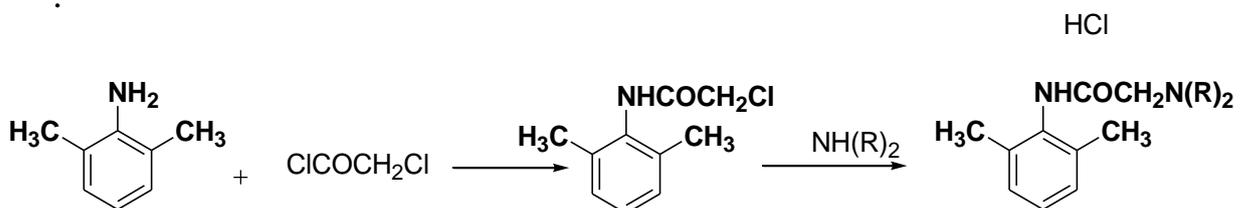
يستخدم في شكل مرهم وكريم

**synthesis of procaine and it's derivative**



**amide derivatives -٣**

ليدوكائين الذي يستعمل في الحقن ، المرهم ، قطرة للعين



## مرض السكري

مرض السكري هو مرض يحدث عندما يكون مستوى الجلوكوز في الدم مرتفعاً جداً. جلوكوز الدم هو المصدر الرئيسي للطاقة ويأتي من الطعام الذي تتناوله. الأنسولين ، وهو هرمون يفرزه البنكرياس ، يساعد الجلوكوز من الطعام في الوصول إلى الخلايا لاستخدامها في الطاقة. في بعض الأحيان لا ينتج جسمك ما يكفي من الأنسولين - أو لا ينتج أي الأنسولين أو لا يستخدم الأنسولين جيداً. ثم يبقى الجلوكوز في دمك ولا يصل إلى خلاياك.

## علاجات مرض السكري

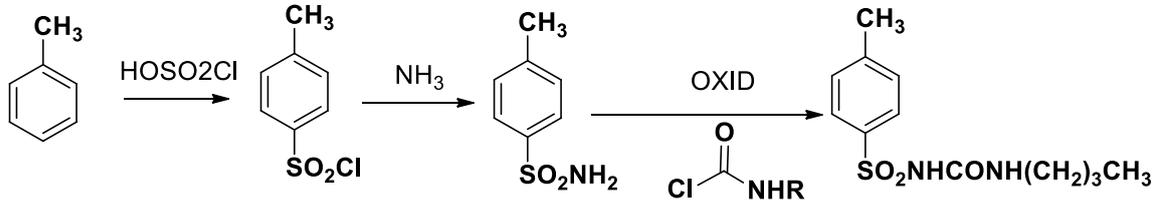
الأدوية المستخدمة في مرض السكري تعالج مرض السكري عن طريق خفض مستويات الجلوكوز في الدم على سبيل المثال: -

١- مرض السكري من النوع الأول هو حالة يقوم فيها جهازك المناعي بتدمير الخلايا المنتجة للأنسولين في البنكرياس. هذه تسمى خلايا بيتا. عادة ما يتم تشخيص الحالة عند الأطفال والشباب الذين يعالجون بالأنسولين.

٢- مرض السكري من النوع ٢ ، حيث لا يستجيب جسمك للأنسولين الذي يتم علاجه بأنواع مختلفة من الأدوية مثل

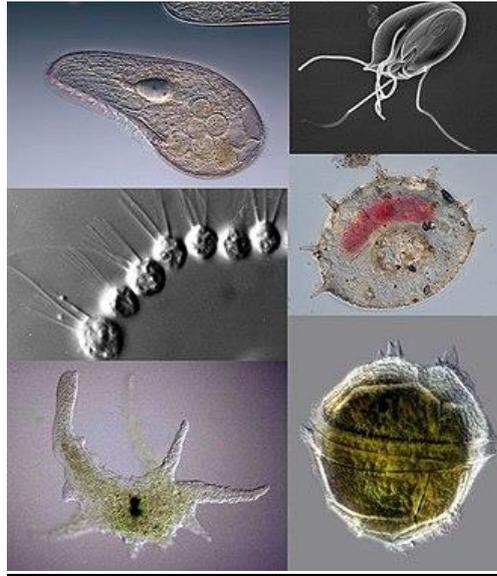
سلفونيل يوريا (تولبوتاميد)

## Synthesis of tolbutamide



## Anti protozoa drugs

### مضادات الطفيليات



البروتوزوا تاريخيًا ، كان يُنظر إلى البروتوزوا على أنها "حيوانات وحيدة الخلية" ،

إما حرة أو طفيلية التغذية ، وهي تتغذى على المواد العضوية مثل الكائنات الحية

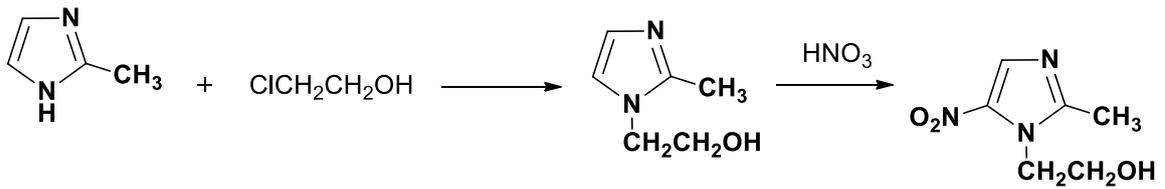
الدقيقة الأخرى أو الأنسجة العضوية

يعبر عنها بالأمراض الاستوائية

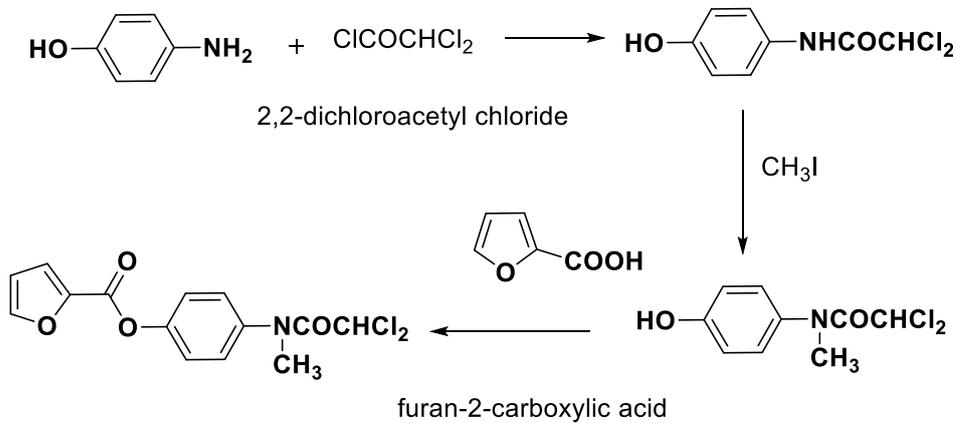


**Treatment:-**

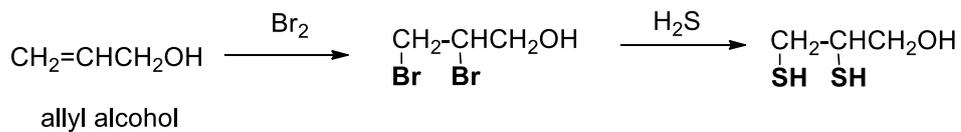
1-Metronidazole (M) مترونيدازول



**Diloxanide furoate** دلوكسنايد فيوريت



**ثنائي المركبتال** Dimercaptal



## مضادات الفطريات

تصيب الفطريات الجلد والرتتين وتسبب الأمراض

يشمل علاج الفطريات: -

١- البوليبيينات: - جزيء متعدد الروابط المزدوجة

٢- ثيازول

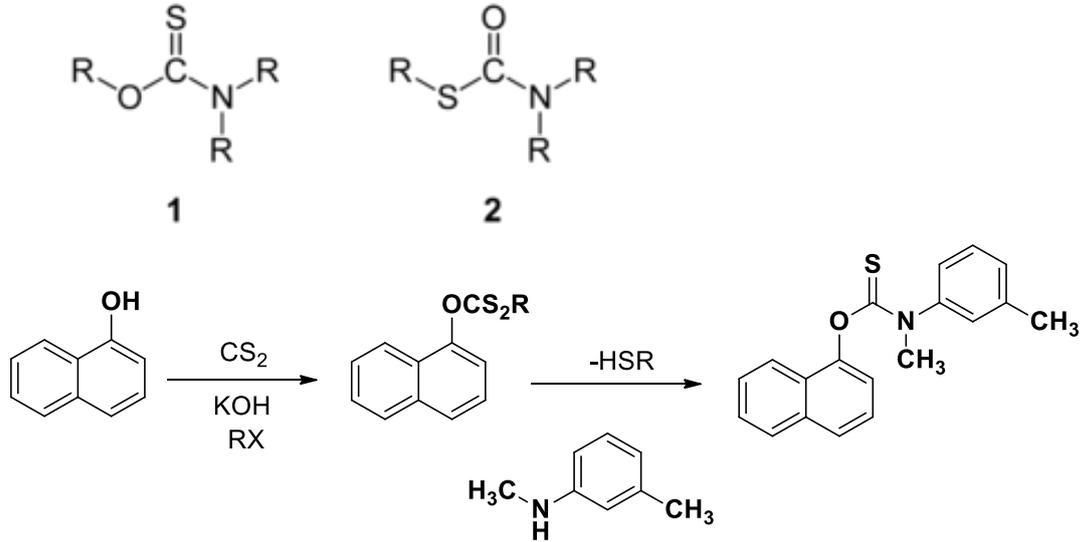
٣- الأحماض الدهنية غير المشبعة المشتقة من زيت الخروع الطبيعي

٤- الايميدازول

٥- تولنافتيت - مضاد للفطريات ثيوكربامات

تولنافتيت synthesis of tolinaftate

**Tolnaftate** is a synthetic thiocarbamate



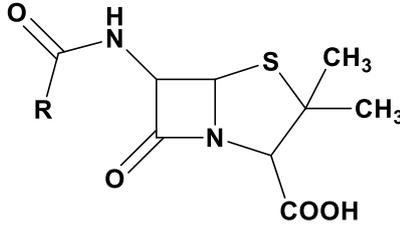
## المضادات الحيوية

المضادات الحيوية أو مضادات الجراثيم هي نوع من مضادات الميكروبات المستخدمة في علاج العدوى البكتيرية والوقاية منها. قد تقتل أو تمنع نمو البكتيريا. العديد من المضادات الحيوية فعالة أيضاً ضد الفطريات والأوليات ، وبعضها سام للإنسان والحيوان ، حتى عند تناوله بجرعات علاجية. المضادات الحيوية ليست فعالة ضد الفيروسات مثل نزلات البرد أو الأنفلونزا ، وقد تكون ضارة عند تناولها بشكل غير مناسب

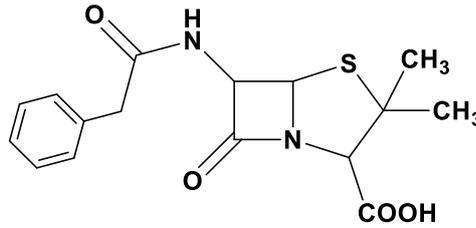
البنسلين (PCN أو القلم) هو مجموعة من المضادات الحيوية التي تشمل البنسلين G (للاستخدام في الوريد) ، والبنسلين V (عن طريق الفم) ، والبنسلين البنسلين (الاستخدام العضلي). وهي مشتقة من فطريات البنسليوم. كانت المضادات الحيوية البنسلين من بين الأدوية الأولى التي أثبتت فعاليتها ضد العديد من الالتهابات البكتيرية التي تسببها المكورات العنقودية والمكورات العقدية. لا يزال البنسلين مستخدماً على نطاق واسع حتى يومنا هذا ، على الرغم من أن العديد من أنواع البكتيريا قد طورت مقاومة بعد الاستخدام المكثف. جميع البنسلينات هي مضادات حيوية بيتا لاكتام.

أفاد حوالي ١٠٪ من الأشخاص أنهم يعانون من حساسية تجاه البنسلين

## Pencilline derivative



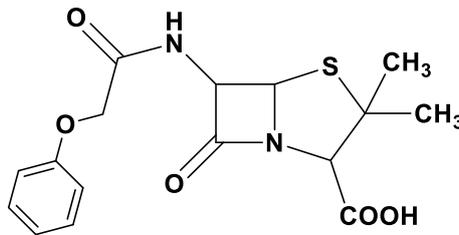
## Pencilline G Benzylpenicillin



كمضاد حيوي ، لوحظ أن البنسلين G يمتلك فعالية بشكل أساسي ضد الكائنات الدقيقة

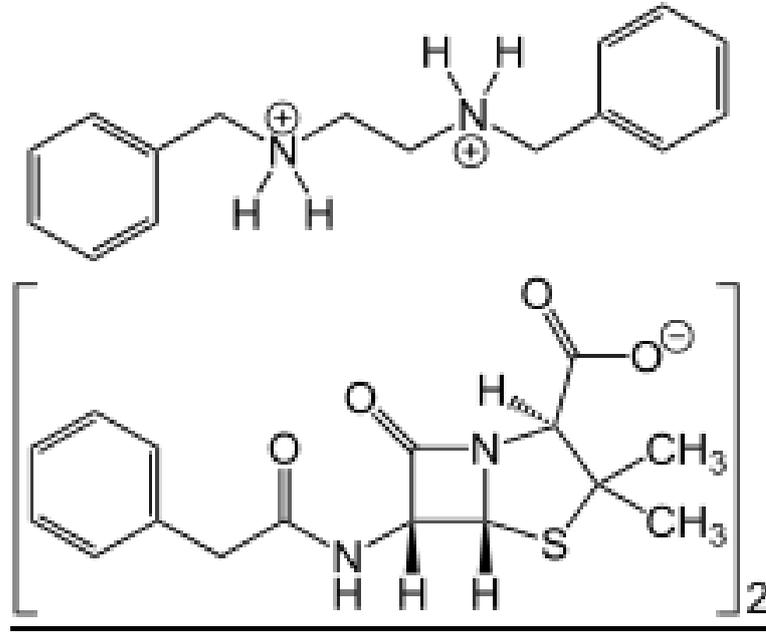
إيجابية الجرام و بعض الكائنات الدقيقة سالبة الجرام

## Pencilline v Phenoxymethylpenicillin



البنسلين V مضاد حيوي مفيد في علاج عدد من الالتهابات البكتيرية. إنه بنسلين G نشط عن طريق الفم. وهو أقل نشاطاً من بنزيل بنسلين (البنسلين G) ضد البكتيريا سالبة الجرام.

**benzathine penicillin**  
**Benzathine benzylpenicillin**



يتم امتصاصه ببطء في الدورة الدموية ، بعد الحقن العضلي ، ويتحلل بالماء إلى بنزيل بنسلين في الجسم الحي. إنه الدواء المفضل عندما تكون التركيزات المنخفضة لفترات طويلة من البنزيل بنسلين مطلوبة ومناسبة ، مما يسمح بعمل مضاد حيوي طويل الأمد على مدى ٢-٤ أسابيع بعد جرعة واحدة من العضل تشمل الاستخدامات الطبية للبنسلين البنزاثين: الوقاية من الحمى الروماتيزمية

