



جامعة جنوب الوادي
كلية التربية بالغردقة
قسم الكيمياء

كيمياء عضوية 3

طلاب الفرقة الثانية بكلية التربية

شعبة العلوم البيولوجية

الترم الثاني 2023/2022

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

محاضرات في كيمياء المنتجات الطبيعية

إعداد

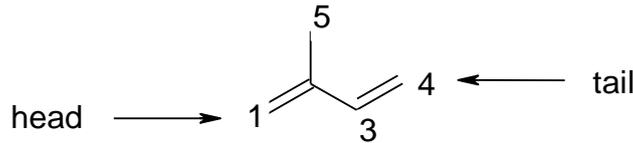
دكتور/ إبراهيم عبدالمطلب موسى
الفرقة الثانية – كلية التربية – شعبة العلوم
البيولوجية و الجيولوجية
الترم الثاني 2022/2021

الباب الأول

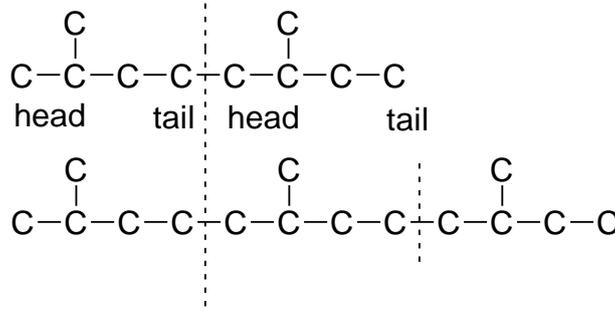
التربينيات (Terpenes)

التربينيات (Terpenes)

التربينيات تمثل المجموعة العظمى من منتجات الخلية النباتية، وتكون نوعاً معيناً من الهيدروكربونات، وتوجد مشتقاتها الأوكسوجينية في الزيوت الطيارة التي تُستخرج بالتقطير البخاري لأزهار وثمار وأوراق وأعواد النباتات من فصائل Coniferae, Myrtaceae, Genus citrus. وأُستخدمت هذه الزيوت كعطور وأدوات تجميل منذ قديم الزمن. في عام 1988م استنتج الدكتور اوتو ولاش (Dr. Otto Wallach) من جامعة جوتنجن (University of Gottingen) إن الصيغ الكيميائية للتربينيات ما هي إلا مضاعفات وحدة الأيزوبرين (isoprene C_5H_8) إما بإضافة أو بدون إضافة الأوكسجين أو الماء، $C_{20}H_{32}$, $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$.



تتصل وحدات الأيزوبرين ببعضها عن طريق موضع رقم 1 (الرأس) في وحدة مع موضع رقم 4 (الذيل) في وحدة أيزوبرين أخرى وتسمى ذلك قاعدة أيزوبرين.

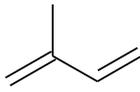


يمكن وضع القانون العام للتربينيات في الصورة $(C_5H_8)_n$ ، بالتالي تُقسم التربينيات تبعاً لقيمة n كما في الجدول التالي:-

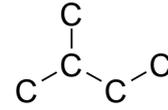
	n	No. of C's	Class	Formula
i	2	10	Monoterpenes	$C_{10}H_{16}$
ii	3	15	Sesquiterpenes	$C_{15}H_{24}$
iii	4	20	Diterpenes	$C_{20}H_{32}$
iv	5	25	Sesterterpenes	$C_{25}H_{40}$
v	6	30	Triterpenes	$C_{30}H_{48}$
vi	8	40	Tetraterpenes	$C_{40}H_{64}$
vii		>40	Polyterpenes	$(C_5H_8)_n$

الصيغ الهيكلية الآتية توضح التراكييب الجزيئية للأقسام الأخرى من أسرة التربين وعلاقتها بالأيزوبرين شكل 1.

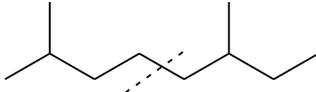
الصيغ الهيكلية للتربينات



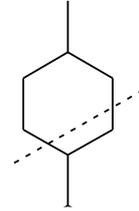
isoprene



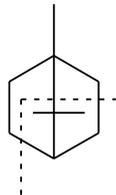
هيكل الأيزوبرين



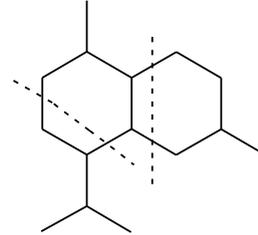
تربينات مفتوحة السلسلة تندرج إلى
2,6- dimethyloctane



تربينات أحادية الحلقة (سلسلة الميثان) تندرج إلى الأيسوبرين
p-cymene (p-methylisopropylbenzene)



تربينات ثنائي الحلقة
(Camphene series)



سدسكويد تربينات
(three isoprene unites)

شكل 1

الخواص العامة للتربينات:-

- معظم التربينات زيوت عديمة اللون ولها رائحة زكية.

- التربينات الأحادية زيوت عطرية طيارة وكذلك السيسكويتربينات، ولكن ابتداء من التربينات الثنائية زيوت عطرية غير طيارة.
- التربينات أخف من الماء ومعاملات انكسارها عالية، تغلي عند درجات حرارة ما بين 150-180° م، وبالتالي يسهل تنقيتها بالتقطير البخاري.
- من الناحية الكيميائية فهي شديدة الفاعلية، والتربينات غير المشبعة تسلك سلوك الأوليفينات وتدخل تفاعلات بالإضافة إلى مواد عديدة من أهمها كلوريد الهيدروجين والبروم وكلوريد النيتروزيل والأوزون. أغلب التربينات تتأكسد بسهولة وتتحول إلى مواد راتنجية بتعرضها للهواء الجوي.
- كثير من التربينات غير المشبعة تعرف في ايزوميراتها السيس والترانس (cis- trans isomers). كما أن بعض التربينات الحلقية المشبعة ذات تشابه هندسي (geometrical isomerism) لوجود مجموعات معينة على جانب واحد أو على جانبي مستوى الحلقة.
- معظم التربينات الموجودة في الطبيعة ذات نشاط ضوئي بالرغم من عدم وجود اتجاه غالب للدوران، فهي دكسترو أو ليفو (dextro or leavo rotatory).

طرق استخلاص وفصل التربينات:-

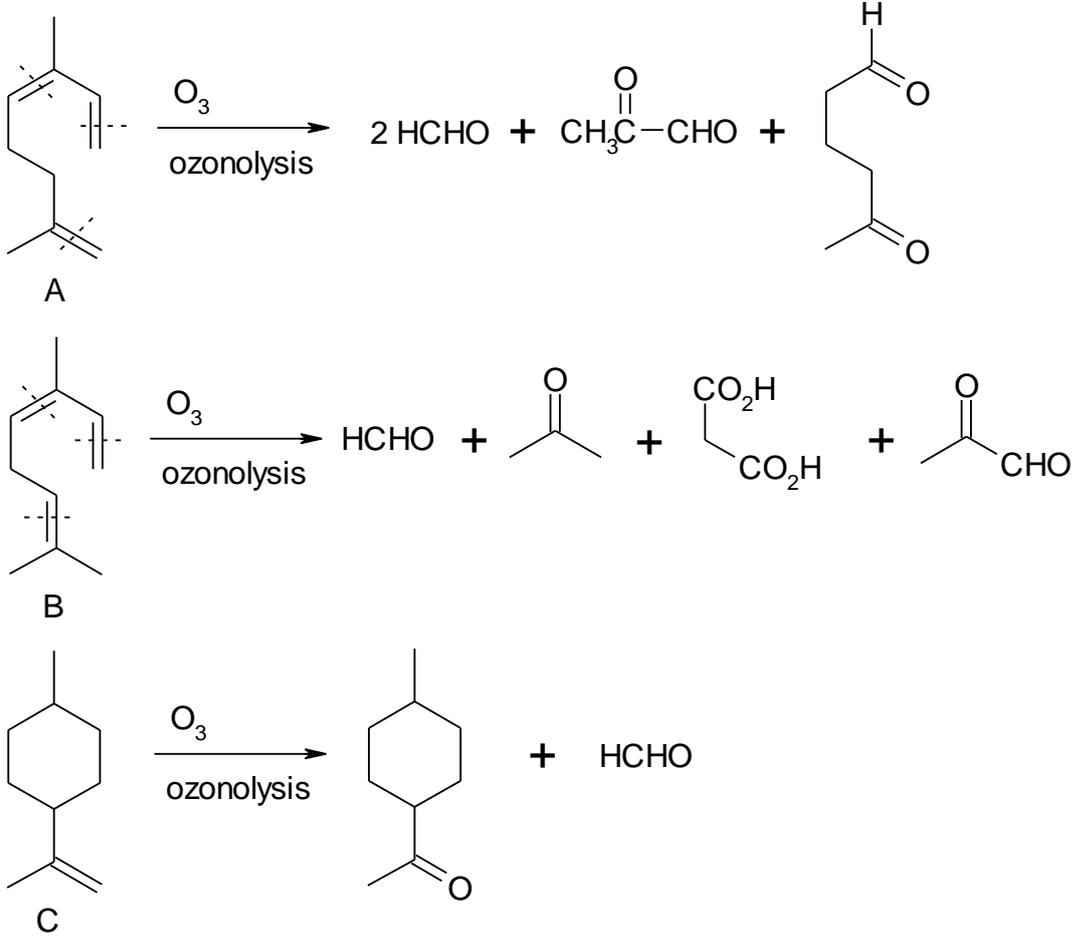
التقطير البخاري أو الاستخلاص بالمذيبات العضوية المتطايرة من أهم الطرق المتعددة المتبعة لاستخلاص التربينات من النباتات، وطريقة التقطير البخاري هي أكثر الطرق استخداما وخاصة عند استخلاص التربينات الأحادية والسيسكويتربينات وبعض التربينات الثنائية. وتتلخص طريقة الاستخلاص في طحن الأجزاء النباتية جيدا ثم تقطر بالبخار، وفي حالة وجود مركب تربيني قابل للتكسير تحت تلك الظروف فإنه يستخلص بالأثير البترولي (petroleum- ether) عند درجة حرارة منخفضة (50°م) ثم يبخر المذيب تحت ضغط منخفض، يتم بعد ذلك فصل خليط الزيوت الطيارة بالتقطير التجزيئي. ومن الطرق المستخدمة على نطاق واسع لفصل التربينات وسيلة الفصل اللوني سواء الطبقة الرقيقة (TLC) أو طريقة العمود (CC) أو HPLC، وتعتبر طريقة العمود (على سليكا جل) من أنسب طرق الفصل اللوني لفصل التربينات العالية مثل التربينات الثنائية والثلاثية والرابعة.

تعيين التركيب البنائي للتربينات:-

يمكن إتباع الخطوات التالية عند تعيين التركيب البنائي للتربين:-

1. يجب تنقية المركب أولاً.
2. تقدر نسب كل من الكربون والهيدروجين والأكسجين باستخدام طرق التحليل الكيميائي الدقيق، ويُحسب الوزن الجزيئي بواسطة مطياف الكتلة، ومن ثم تُحدد الصيغة الجزيئية للمركب.
- تعيين الصيغة الجزيئية بواسطة مقياس الكتلة يساعد في التعرف على طبيعة بعض المجموعات الفعالة، وخاصة إذا وجد الأكسجين في بناء المركب، وعند التعرف على مجموعة فعالة مثل مجموعة هيدروكسيل أو كربونيل يمكن تحضير مشتقات المركب. وإذا كان المركب ذو فعالية ضوئية فإن مقياس كل من معامل الانكسار والدوران النوعي يسهم في التعرف على طبيعة الهيكل الكربوني.
3. يُكشف عن وجود الروابط الثنائية (double bonds) بإضافة ماء البروم أو بالهدرجة الحفزية (catalytic hydrogenation) للتربين، ويُعين عدد تلك الروابط بالتحليل الكمي لمركب البروميد الناتج أو بواسطة الهدرجة كدليل كمي (المحتوى الهيدروجيني للمركب الناتج من الهدرجة يعطي فكرة جيدة عن الهيكل البنائي للمركب التربيني).
4. عند تواجد الروابط الثنائية يمكن إجراء التجارب التالية:-

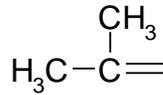
أ- تجربة الأوزنة (ozonolysis) حيث يتم تحويل المركب إلى مركبات كربونيل ذات أوزان جزيئية صغيرة يسهل التعرف عليها وتعطي فكرة عامة عن طبيعة التركيب البنائي للمركب الأصلي كما يتضح من الأمثلة التالية الشكل 2:-



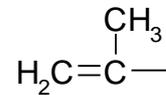
شكل 2

في المعادلات السابقة:-

بمقارنة كمية الفورمالدهيد يمكن التمييز بين المركب A وكل من المركبين B, C، كما يلاحظ إنتاج الأستون يدل على تواجد مجموعة ايزوبروبيليدين (isopropylidene group)، بينما الفورمالدهيد ينشأ من رابطة مضاعفة طرفية أو مجموعة ايزوبروبنيل (isopropenyl group).

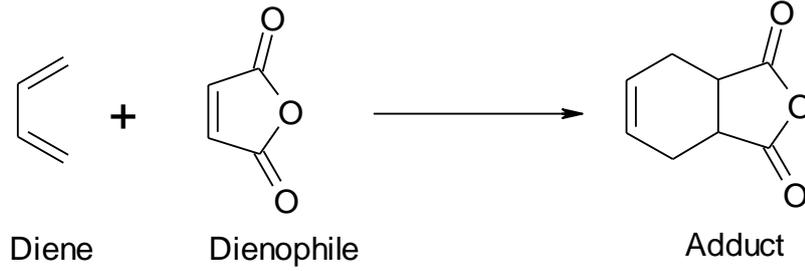


isopropylidene group



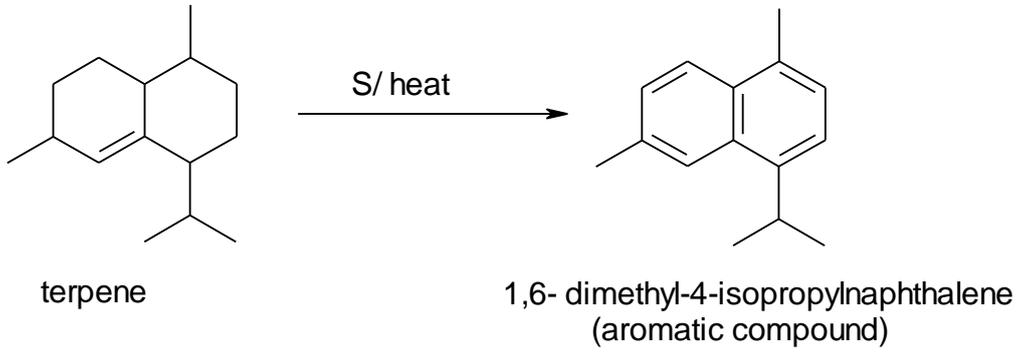
isopropenyl group

ب- يُجرى تفاعل ديلز- الدر (Diels- Alder reaction) للتربينات التي تحوي رابطتين ثنائيتين أو أكثر للتعرف على الروابط المتناوبة.



Diels- Alder Reaction

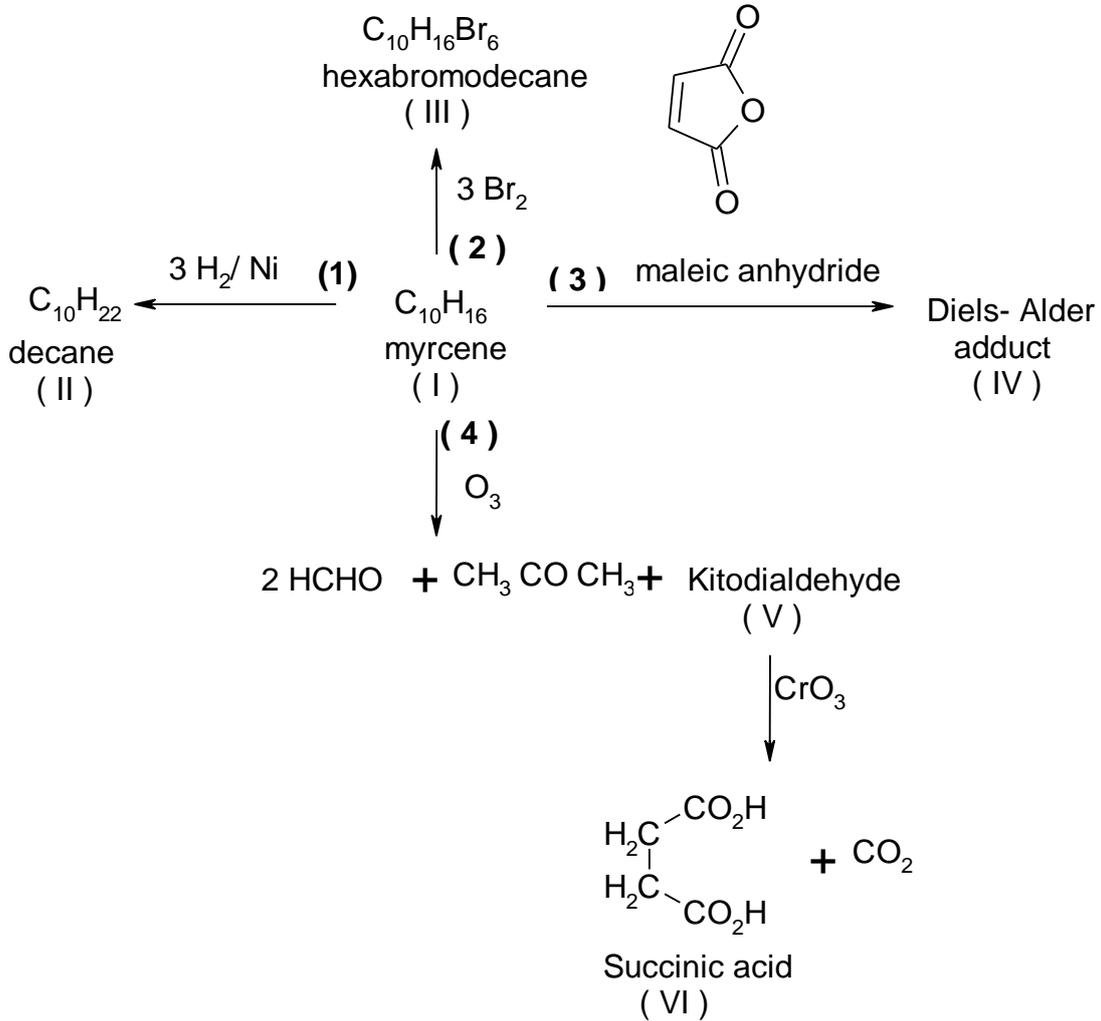
5. تفاعل انتزاع الهيدروجين (dehydrogenation reaction) بواسطة الكبريت أو السلينيوم يُستخدم في التعرف على التربينات الحلقية، إذ يتحول التربين إلى مشتق أروماتي معروف، وتخدم هذه التجربة في إعطاء فكرة عن هيكل التربين. على سبيل المثال:-



6. دراسة نتائج التحليل الطيفي للمركب التربييني حيث أن:-
 أ- الأطياف الإلكترونية UV تعطي فكرة جيدة عن الجزيئات التي تحوي مجموعات فعالة بها إلكترونات حرة أو تلك التي تحتوي على روابط ثنائية متناوبة (conjugated system).
 ب- أطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) تؤدي إلى التعرف على المجموعات الوظيفية التي يحتويها المركب.
 ج- أطياف الطنين النووي المغناطيسي (NMR) تعطي معلومات عن عدد وطبيعة ذرات كل من الهيدروجين والكربون، وبالتالي يُحسم التركيب البنائي للمنتج الطبيعي.
 د- مطياف الكتلة mass spectroscopy يؤدي إلى تقدير الأوزان الجزيئية بالإضافة إلى التأكد من التركيب البنائي للمركب.
 هـ- أشعة اكس X- ray إن أمكن إجراؤها فهي تعطي فكرة جيدة عن الشكل الفراغي للمنتج الطبيعي.

(Myrcene) الميرسين

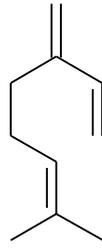
الميرسين هيدروكربون تربيني يوجد في زيوت verbena & bay.



شكل 4

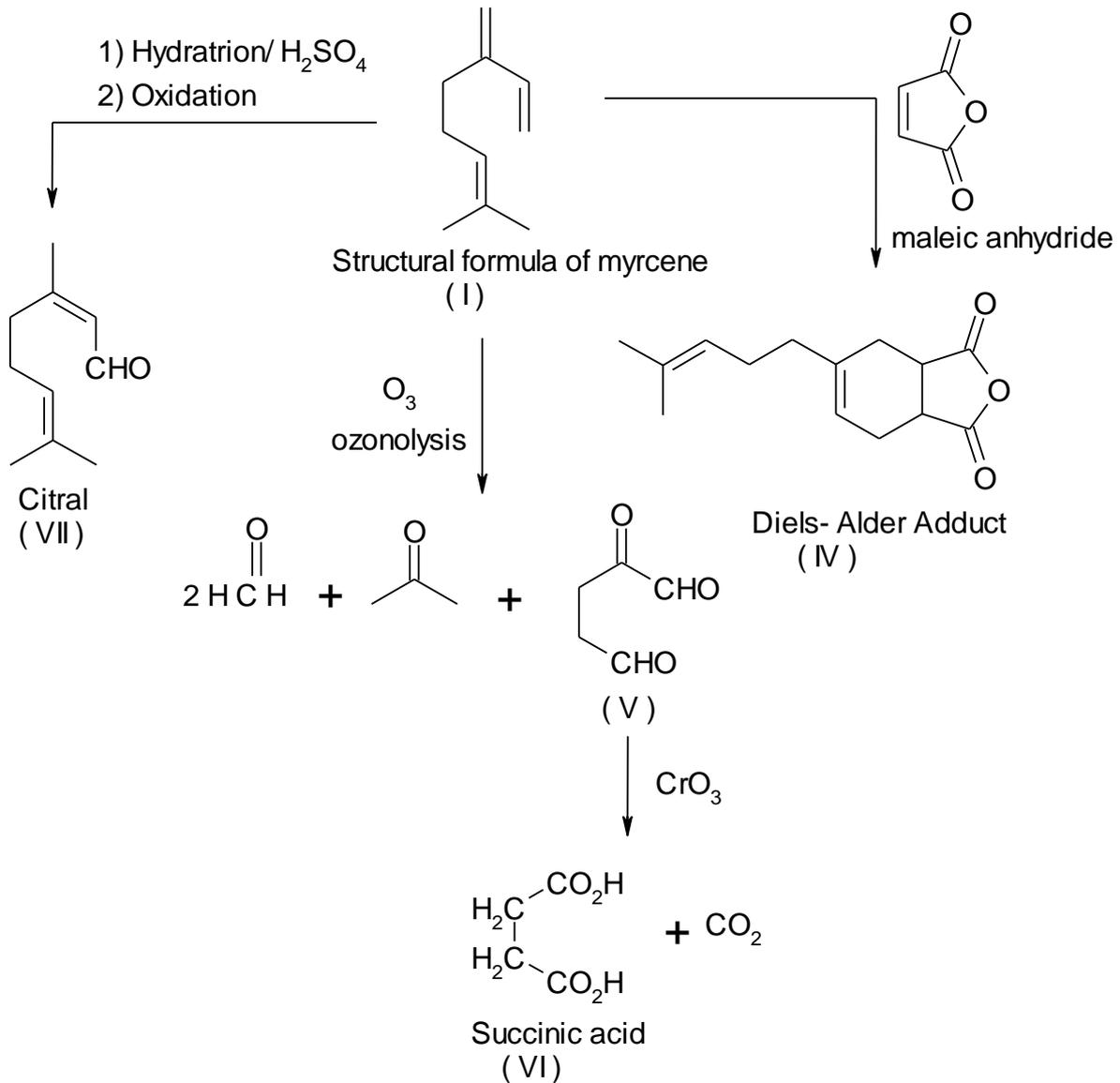
- 1- أثبتت التحاليل الكيميائية الوصفية والكمية أن الصيغة الجزيئية (molecular formula) للميرسين هي $C_{10}H_{16}$ (I).
- 2- تكوين الديكان ($C_{10}H_{22}$ decane) (II) من تفاعل الميرسين مع الهيدروجين في وجود النيكل كعامل حفز (الهدرجة الحفزية catalytic hydrogenation) يدل على أن الميرسين (I) مركب مفتوح السلسلة ويحتوي على ثلاث روابط مزدوجة.
- 3- الحصول على سداسي برومو ديكان (hexabromodecane) (III) من إضافة ثلاث جزئيات بروم يؤكد تواجد الروابط المزدوجة الثلاث في التركيب البنائي للميرسين (I).
- 4- عند إجراء تفاعل ديلز- الدر (Diels- Alder reaction) على الميرسين (I) باستخدام حمض المالك اللامائي (maleic anhydride) أعطى ناتج الإضافة (IV)، مما يدل على أن رابطتين من الروابط المزدوجة الثلاثة في حالة تناوب.
- 5- أوزنه الميرسين (I) أدت إلى تكون جزئ من الأستون وجزئين من الفورمالدهيد وجزئ من كيتو ثنائي الدهيد وهو الفا- كيتوجلوتارالدهيد (α - ketoglutaraldehyde) $(C_5H_6O_3)$ (V) الذي تأكسد بواسطة حمض الكروميك (chromic acid) إلى حمض السكسينيك (succinic acid) (VI) وثنائي أكسيد الكربون.

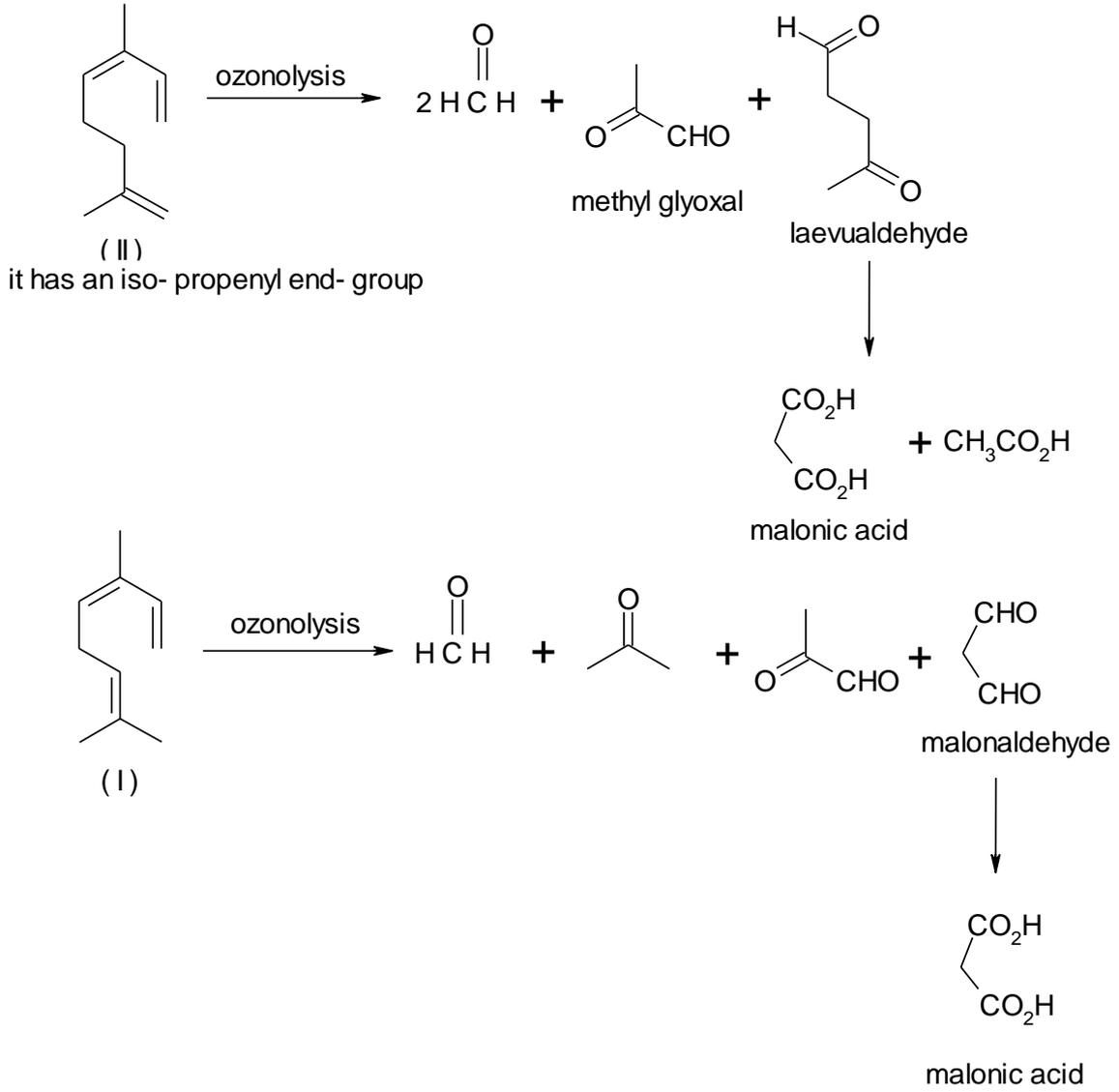
من هذه النتائج أمكن تحديد التركيب البنائي للميرسين كما يلي:-



Structural formula of myrcene (I)

والذي يفسر تفاعلات الأوزنة والأكسدة وديلز- الدر كما يتضح من شكل 5:-
 هيدرة (hydration) الميرسين بتأثير حمض الكبريتيك ثم أكسدة الكحول الناتج إلى السيترال
 (VII) (وهو تربين معروف تركيبه البنائي) تؤكد أن التركيب البنائي رقم I هو التركيب
 الحقيقي للميرسين (انظر شكل 5).

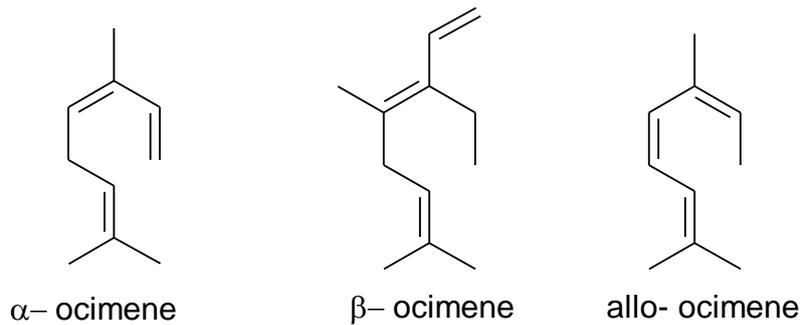




شكل 8

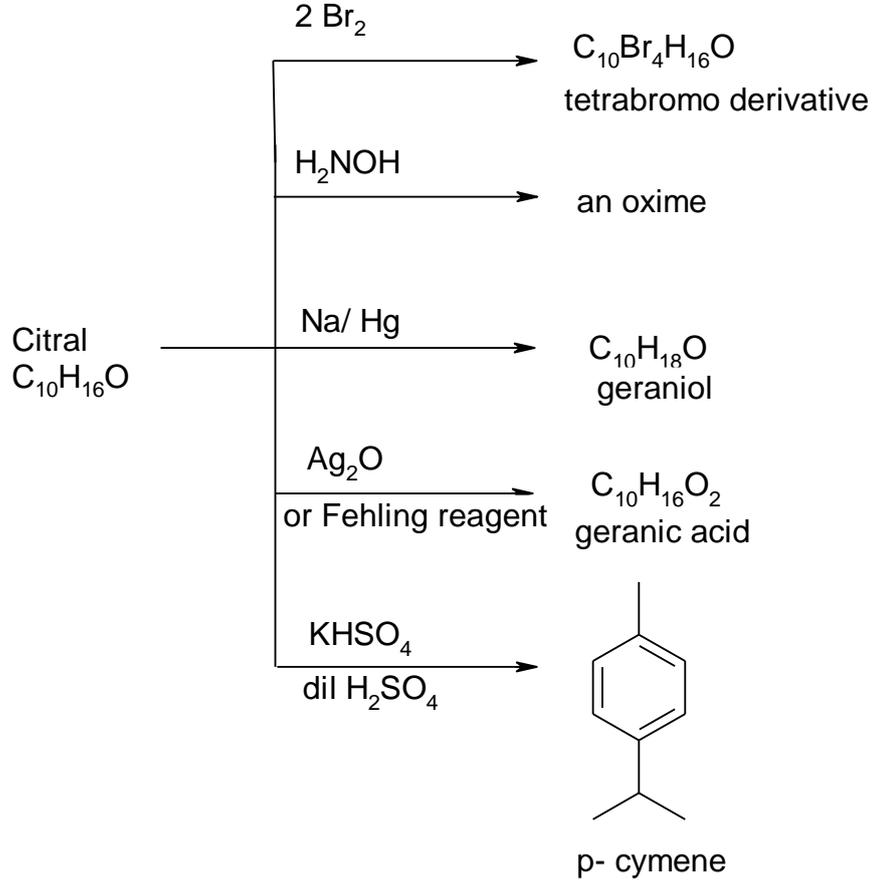
تكوين الأستون (1 مول) والفورمالدهيد (1 مول) يؤكد وجود الأوسمين على هيئة التركيب البنائي (I) .

يوجد الأوسمين على هيئة خليط من الايزومرين الهندسيين α - , β - . الاوسمين مركب غير ثابت وعند تسخينه يتحول إلى الألو- اوسمين (allo- ocimene) (III) ، والذي يحتوي على ثلاث روابط مضاعفة في حالة تناوب .



السيترال (Citral)

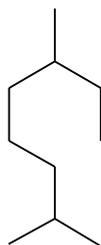
تُعزى رائحة زيت الليمون المميزة إلى السيترال، وهو أحد المكونات الهامة لزيت البرتقال واليوسفي وبعض أنواع زيت الكافور، كما يوجد بوفرة (70% - 80%) في زيت ليمون العشب (lemon grass). وأمكن التعرف على تركيبه البنائي بإجراء التجارب الآتية (شكل 9):



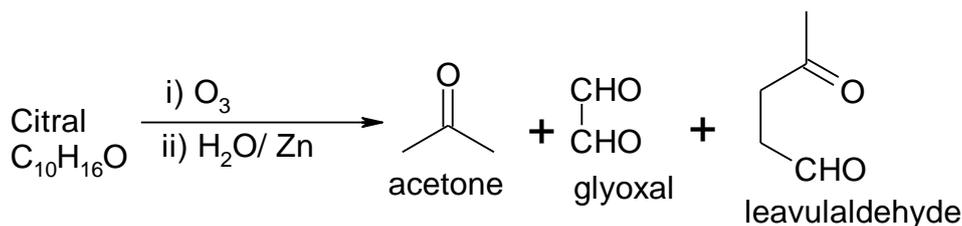
شكل 9

1. التحاليل الكيميائية الوصفية والكمية أثبتت أن الصيغة الجزيئية للسيترال هي $C_{10}H_{16}O$.
2. إضافة جزئيين من البروم تشير إلى احتواء السيترال على رابطتين مزدوجتين.
3. تكاثف السيترال مع الهيدروكسيل أمين مكوناً أوكسيم (oxime) دلالة على تواجد مجموعة كربونيل (- CO - carbonyl group).
4. اختزال السيترال إلى الكحول المقابل جيرانيول (geraniol) بواسطة مملغم الصوديوم، وأكسدته بسهولة إلى حمض جيرانيك (geranic acid) بتأثير أكسيد الفضة، وكذلك اختزاله لمحلول فهلنج (Fehling's A & B) يؤكد أن مجموعة الكربونيل (carbonyl group) توجد على هيئة مجموعة الدهيد (aldehyde group).
5. أي أن السيترال هو الدهيد ثنائي- الأوليفين (dieno-aldehyde) يفقد السيترال جزئياً من الماء بفعل حمض الكبريتيك المخفف وبيكبريتات البوتاسيوم ويتحول إلى البار- سيمين (p- cymene). أستخدم هذا التفاعل لتحديد موضعي كل من مجموعة المثل (methyl group) والأيزوبروبيل (iso- propyl group) في السيترال.

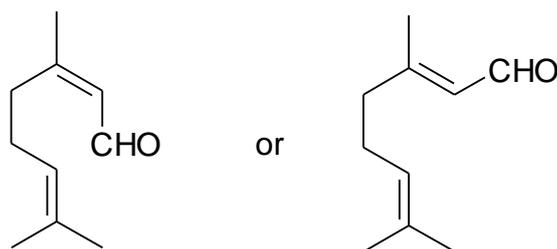
أيضا استنتج سيملر (Semmler) منه أن السيترال مركب مفتوح السلسلة له الهيكل الكربوني التالي:



6. تجربة الأوزنة تشير إلى مواضع الروابط المزدوجة، وكذلك التركيب البنائي الحقيقي للسيترال:-



وبالتالي يمكن توقع التركيب البنائي للسيترال على النحو التالي:

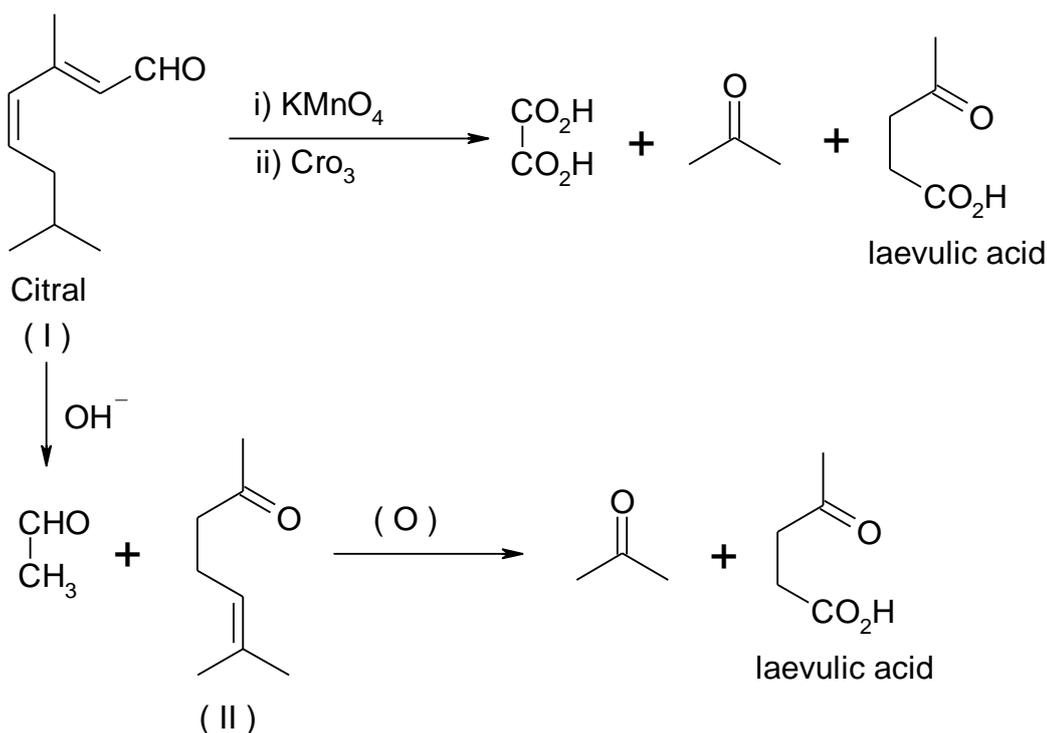


Citral
(I)

7- أكسدة السيترال بواسطة برمنجنات البوتاسيوم ثم بحمض الكروميك إلى الأسيون وحمض الأوكساليك واللايفيليك (oxalic and laevulic acids) تؤكد هذا التركيب البنائي (I) له. (الشكل 10).

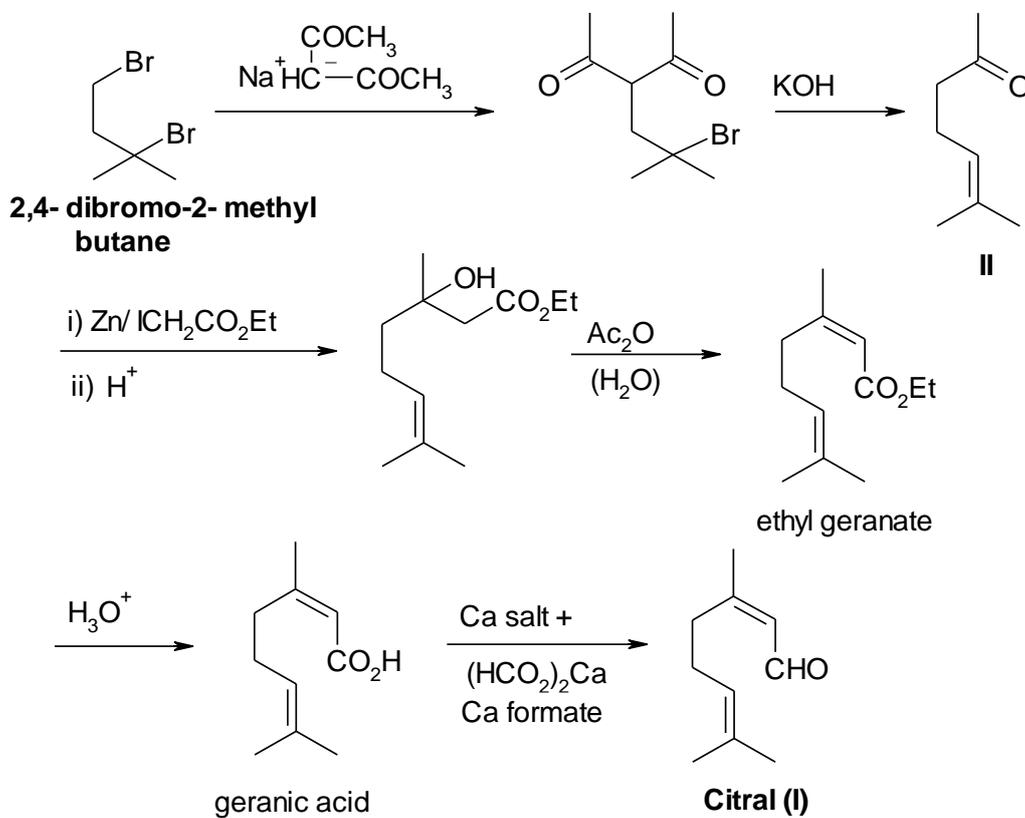
8- أبحاث فيرلي (1897) Verley أكدت أيضا هذا التركيب البنائي (I) للسيترال، حيث أنه حوّل السيترال إلى 6- ميثيل هيببت-5-ين-2-اون (6-methyl hept-5-en-2-one) (II) واسيتالدهيد بتأثير محلول مائي من كربونات البوتاسيوم. (الشكل 10).

- تكسير الرابطة المزدوجة في الموضع α, β بتأثير محلول قلوي تفاعل مميز لمركبات الكربونيل غير المشبعة في الموضع α, β (α, β - unsaturated carbonyl compounds).
- كما أن أكسدة الميثيل هيببتينون (methyl heptenone) (II) إلى الأسيون وحمض اللايفيليك (laevulic acid) تأكيد على صحة هذا الافتراض (I) لتركيب السيترال البنائي.



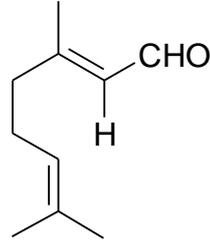
شكل 10

9- وأخيرا تحضير II وتحويله إلى جيرانات الاثيل (ethyl geranate) ثم إلى السيترال إثبات لصحة هذا التركيب البنائي للسيترال كما يتضح من المعادلات التالية (شكل 11):

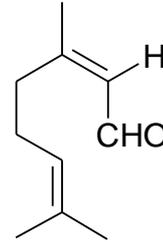


شكل 11

يعطي السيترال الذي يحتوي على رابطة مزدوجة بين الوضعين 2 و 3 تماكب هندسي (geometrical isomerism)، وهذا راجع إلى العلاقة بين مواضع مجموعتي الالدهيد CHO والمثيلين CH₂ في الحلقة الأساسية. يعرف ايزوميره الترانس باسم "الجرانيال geranial" والسيس باسم "نيرال neral".



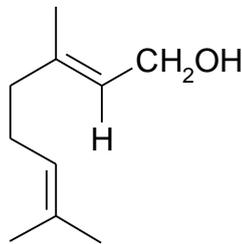
trans (or E)- form
citral-a: geraneal



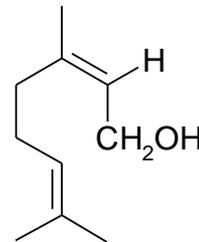
cis (or Z)- form
citral-b: neral

الجرانيول (Geraniol)

الجرانيول (geraniol) (C₁₀H₁₇OH) واسع الانتشار في الطبيعة، ويوجد في زيوت الجرانيوم والورد واللافندر والسترونيل، كما يوجد في الزيوت الطيارة الأخرى. أكسدة الجيرانيول تعطي السيترال- a (citral- a) مما يدل على أنه كحول أولي، بينما إضافة البروم تنتج مشتق رباعي البروميد، أي أن الجرانيول يحتوي على رابطتين مزدوجتين، وتم إثبات أن الموضعين 2 و 7 هما موضعيتي تلك الرابطتين. لوجود الرابطة المزدوجة بين الوضعين 2 و 3 فإنه يوجد له ايزوميران فراغيان، يعرف ايزوميره السيس باسم "النيرول".

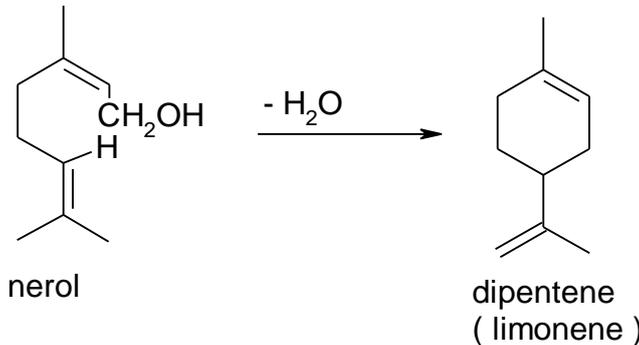


trans (or E)- form
geraniol



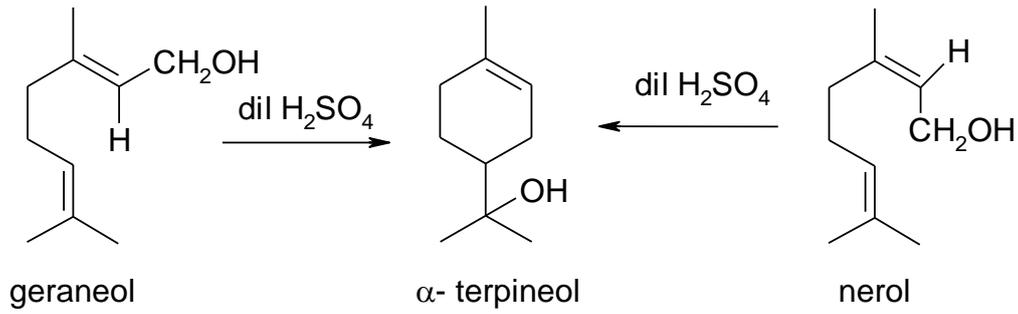
cis (or Z)- form
nerol

ويوجد الأيزوميران معا في الزيوت الطبيعية بنسب متفاوتة، أما زيت الجيرانيوم فإنه يحوي جيرانيول بنسبة أكبر من النيرول والذي يوجد بنسب كبيرة في البيرجاموت والسيكلامن.

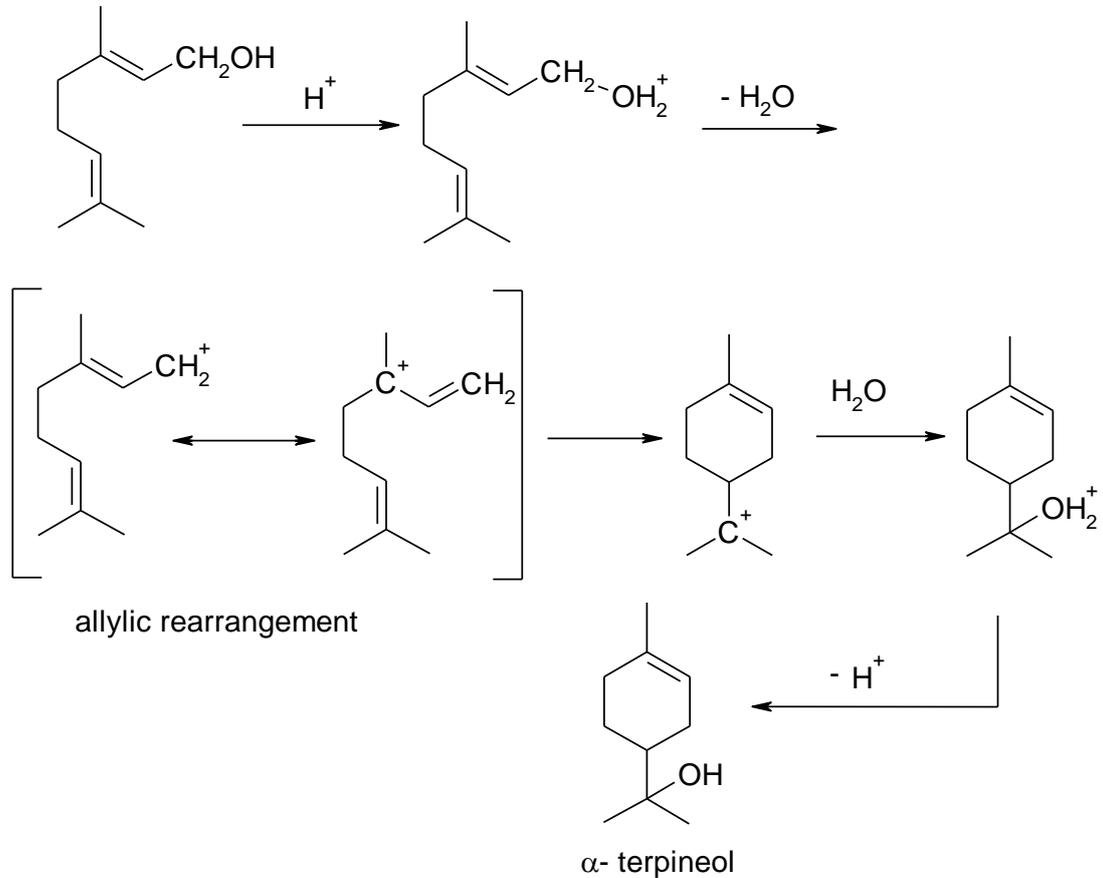


وُجد عمليا أن النيرول يفقد جزئيا من الماء أسرع من الجرانول ليكون الهيدروكربون الحلقي داي بنتين (dipentene)، مما يدل على أن النيرول لا بد وأن يكون الايزومر السيس بالنسبة إلى الرابطة المزدوجة بين الوضعين 2 و 3.

معظم التربينات الأحادية مفتوحة السلسلة تتحول بسهولة عند تسخينها في وسط حمضي، وينتج عندئذ تربينات أحادية حلقة (في الغالب مشتقات بارا- منثنان (p- menthane derivatives)). فمثلا يتحول أي من الجرانول أو النيرول عند التسخين مع حمض الكبريتيك المخفف إلى الفا- ترينول (α - terpineol).



ويعتقد أن ميكانيكية تلك الهيدرة (hydration) تتضمن تكوين أيون اللليل (allyl carbonium ion) كوسيط أثناء سير التفاعل كما يتضح من شكل 12.

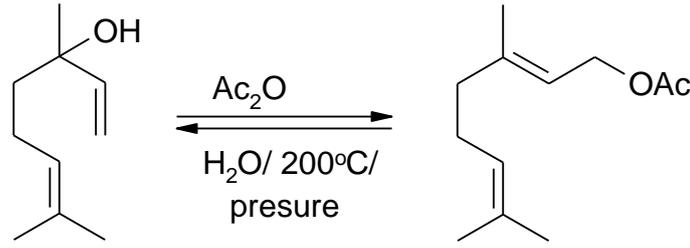


شكل 12

لينالول (Linalool)

يوجد في الكزبرة (coriander) واللينالويس (linaloss) وزيت زهرة البرتقال (neroli) والحبة "الصغيرة" (petit grain) واللوفندر (lavender) والساج (sage) والنعناع (spearmint) وبعض الزيوت الطيارة الأخرى.

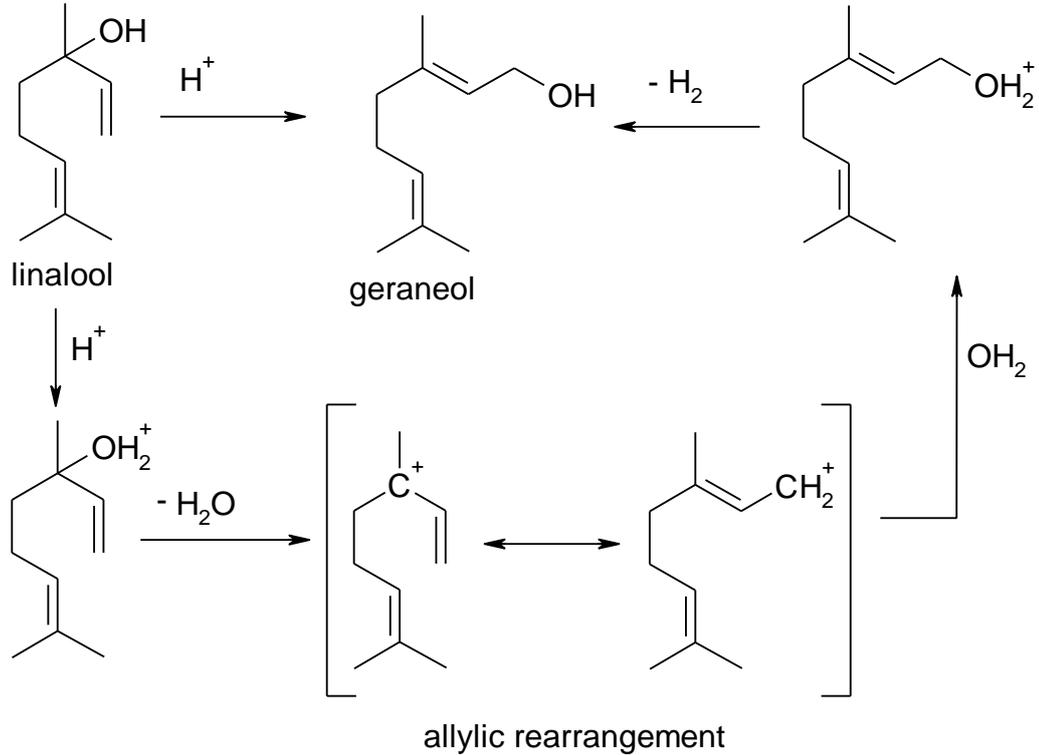
اللينالول كحول ثالثي نشط ضوئياً، في الهدرجة الحفزية (catalytic hydrogenation) يضيف جزئيين من الهيدروجين لاحتوائه على رابطتين مزدوجتين. عند التسخين مع حمض الخليك اللامائي (acetic anhydride) تحول إلى خلات الجيرانيل (geranyl acetate) والتي تعطي اللينالول مرة أخرى عند تسخينها مع بخار الماء تحت ضغط عند 200 م°.



linalool

geranyl acetate

تحت تأثير الأحماض يتحول اللينالول إلى الجيرانيلول ذو التركيب البنائي المعروف من خلال تفاعل إعادة الترتيب لأيون اللاليل الموجب الشحنة (allylic rearrangement) شكل 13.

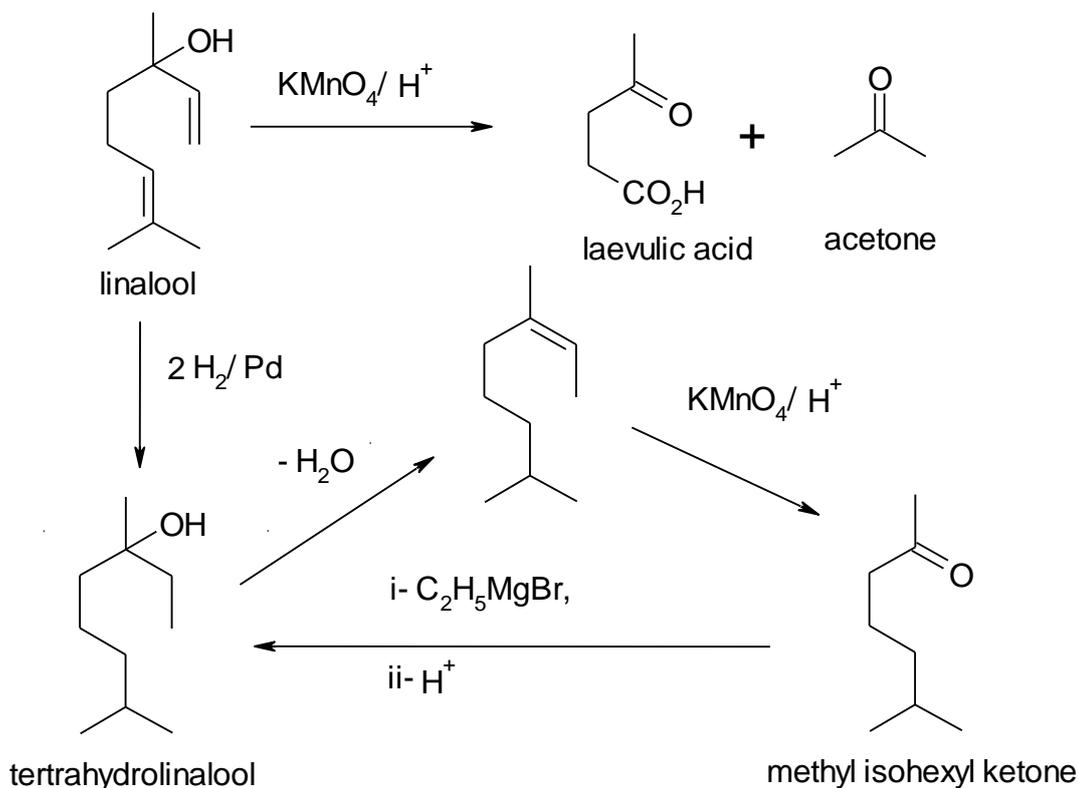


allylic rearrangement

شكل 13

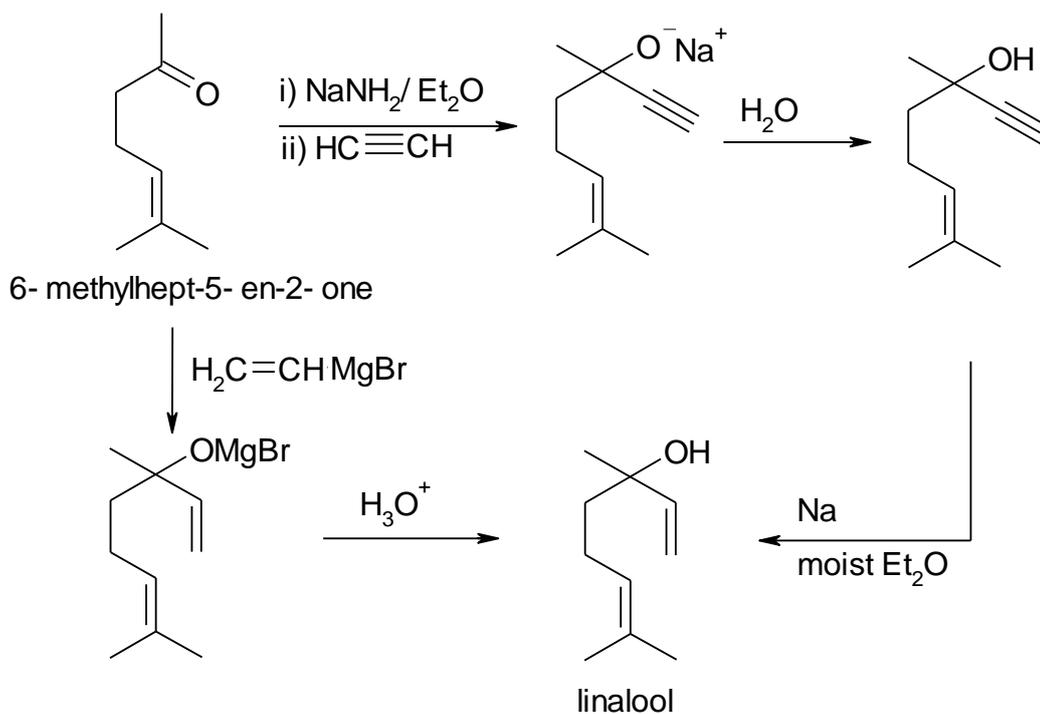
الأكسدة بواسطة برمنجنات البوتاسيوم إلى حمض اللايفليك (laevulic acid) والأسيتون أعطت تأكيداً آخرًا للتركيب البنائي للينالول، كما أن انتزاع جزئ ماء من رباعي هيدرولينالول (tetrahydrolinalool)، ثم أكسدة الالكين الناتج إلى مثيل ايزوهكسيل كيتون (methyl

(tertiary OH group) الثالثية OH المجموعة الـ (isohexyl ketone) أشار إلى تواجد مجموعة الـ الثالثية (tert-OH group) ، وكذلك إلى موضعها في تركيب اللينالول البنائي (شكل 14).



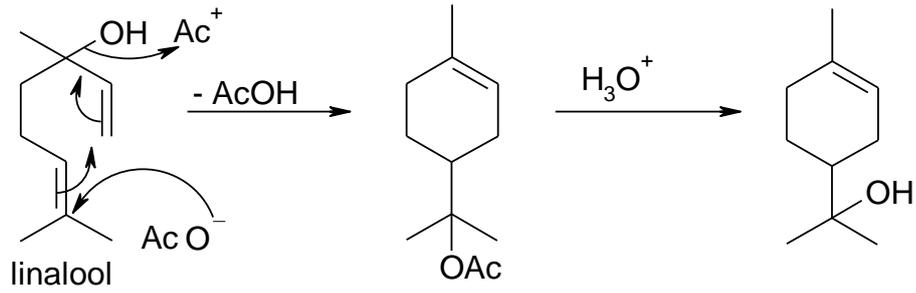
شكل 14

يُحضّر اللينالول بمعالجة مشتق الصوديوم لمثيل هيبنتينون (methyl heptenone) بالاسيتلين ثم اختزال الرابطة الثلاثية اختزالاً جزئياً، أو بتأثير بروميد فينيل الماغنسيوم (vinyl magnesium bromide) على المثيل هيبنتينون (methyl heptenone) (شكل 15).

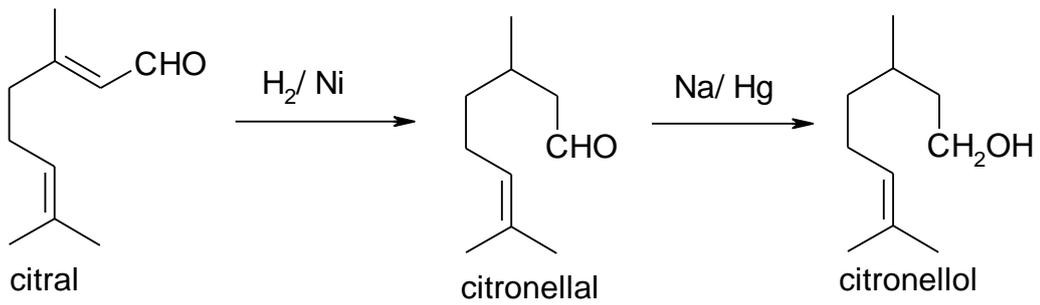


شكل 15

يتحول (-) - لينالول إلى مخلوط من (+) و (-) - تربينول بتأثير حمض الخليك الأمامي.

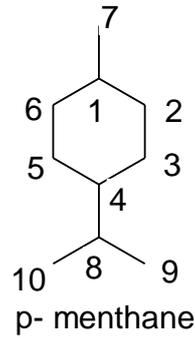


السترونيلول (citronellol) تربين كحولي مفتوح السلسلة، يوجد في زيوت الجيرانيوم والورد، وأمكن التعرف على تركيبه البنائي من خلال تحضيره من السيترال.

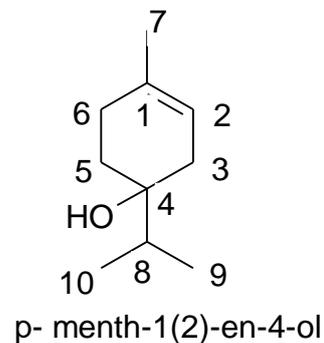
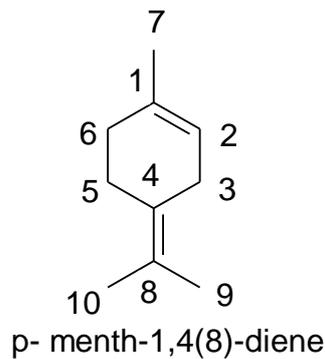
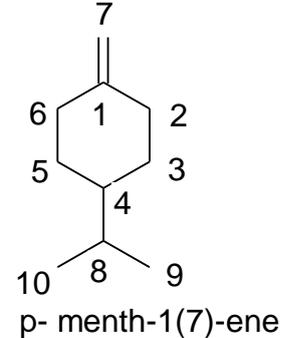
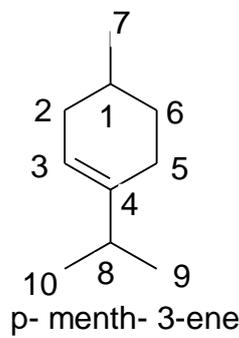
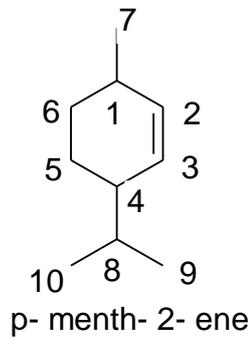


التربينات الأحادية أحادية الحلقة Monocycled Monoterpenes

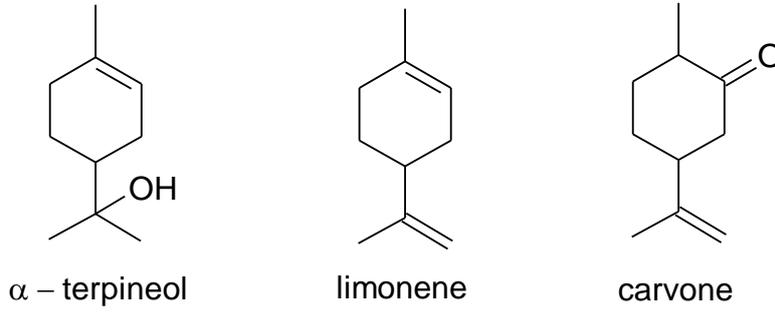
التربينات الأحادية أحادية الحلقة (Monocyclic Monoterpenes) تعتبر أكثر التربينات شيوعاً، وتركيبها البنائي الأساسي هو التركيب البنائي لـ بارا- مثيل ايزوبروبيل سيكلوهكسان (p- methyl isopropylcyclohexane) والمعروف كيميائياً باسم بارا- منثان (p- menthane) حيث يُرقم هذا الهيكل لـ بارا-منثان (p- menthane) وفقاً للترقيم الوارد على صيغته البنائية، وتسمى تلك التربينات كمشتقات بارا- منثان (p- menthane) تبعاً لهذا الترتيب.



يُراعى في حالة وجود رابطة مزدوجة أو أكثر ذكر العدد الذي يشير إلى ذرة الكربون الثانية لتلك الرابطة المزدوجة، وذلك لتلافي الالتباس. والأمثلة التالية توضح كيفية التسمية لبعض مشتقات بارا- منثان (p- menthane):

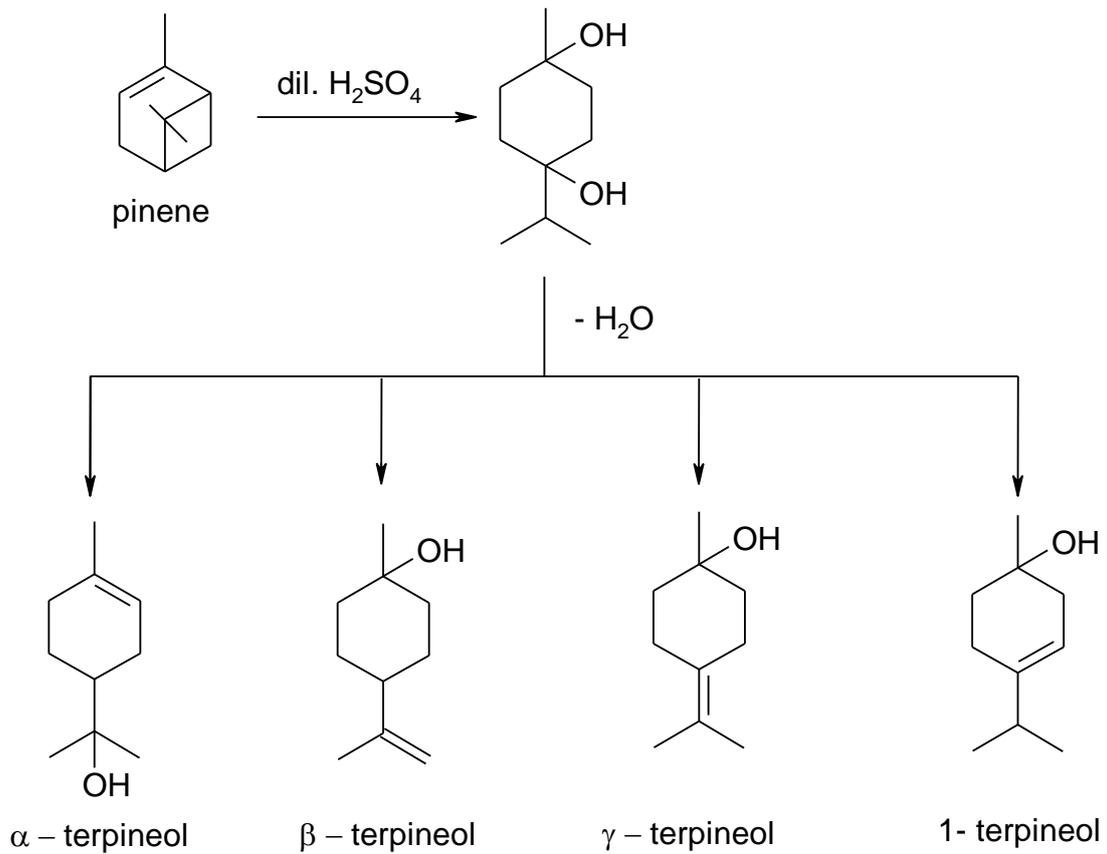


من أمثلة التربينات أحادية الحلقة (Monocyclic monoterpenes) ما يلي:



الفـا- تربينيول (α - Terpineol)

الفـا- تربينيول (α - Terpineol) أحد مكونات زيوت نبات الكاشم (Lovage) والحبهان (Cardamom) والمردقوش (Marjoram) والكاجيبوت (Cajuput)، ويمكن تحضيره بإضافة الماء إلى الليمونيين بواسطة حمض الكبريتيك المخفف، والتربينيول التجاري المصنوع من البينين والمستخدم كعطر الليلق الصناعي خليط من أربعة أيزوميرات.



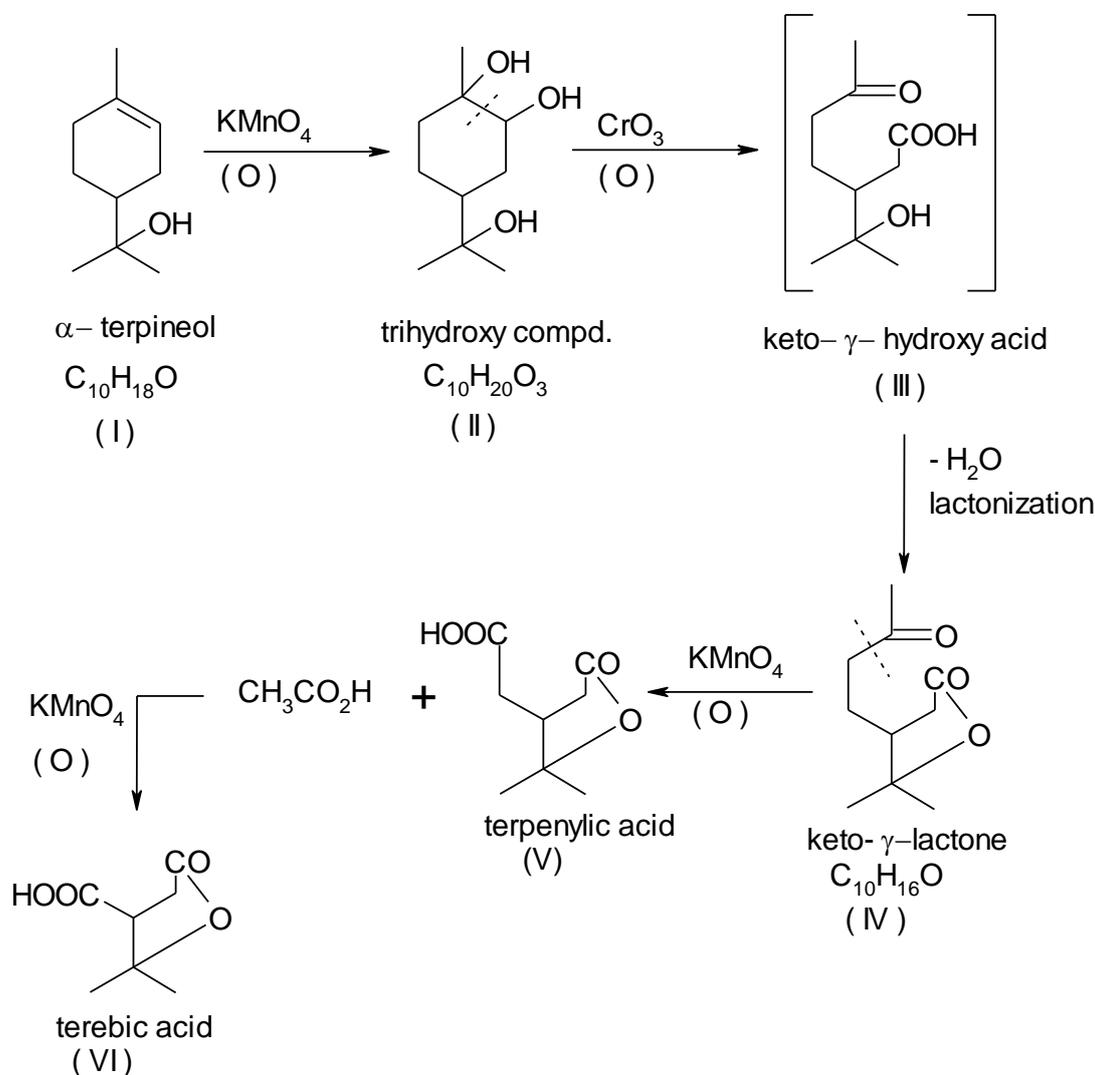
الفـا- تربينيول (α - Terpineol) كحول ثالثي صلب ينصهر مخلوطه الراسمي (\pm) عند 35°C ، ولقد تم إثبات تركيبه الكيميائي بإتباع الخطوات التالية:

مجموعة كربو كسيل، بالتالي المركب IV هو لاكتون لحمض أحادي الكربوكسيل (lactone of monocarboxylic acid).

المركب IV تم فصله مباشرة من أكسدة المركب II دون فصل الحمض III عن طريق كسر رابطة الجليكول بدون فقد أي ذرة كربون، مما يعني تواجد الرابطة المزدوجة داخل الحلقة في الفا- تربينيول (α - Terpineol) (I)، نستنتج أن المركب IV هو γ - لاكتون لحمض γ - هيدروكسي كربوكسيلك (III).

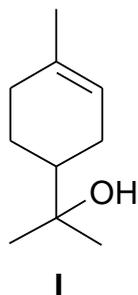
إنتاج حمض الخليك بجانب المركب V من أكسدة IV يعني أن المركب IV هو لاكتون يحتوي على مجموعة مثيل كيتون (acetyl group CH_3CO)، وبدراسة خواص كل من حمض التربينيك (terpenylic acid) V وحمض التريبك (terebic acid) VI اتضح أن كليهما لاكتون لحمض هيدروكسي ثنائي الكربوكسيلك.

وبالتالي يمكن كتابة المعادلات الكيميائية للتفاعلات السابقة باعتبار أن بارا- منثا- 1-ين-8-ول وبالتالي يمكن كتابة المعادلات الكيميائية للتفاعلات السابقة باعتبار أن بارا- منثا- 1-ين-8-ول (p- menth-1-en-8-ol) يُشكل التركيب البنائي لـ الفا- تربينيول (α - Terpineol)، وذلك طبقا لافتراضات وولاش (Wallach) ووجنر (Wagner 1894) كما يلي:-



شكل 16

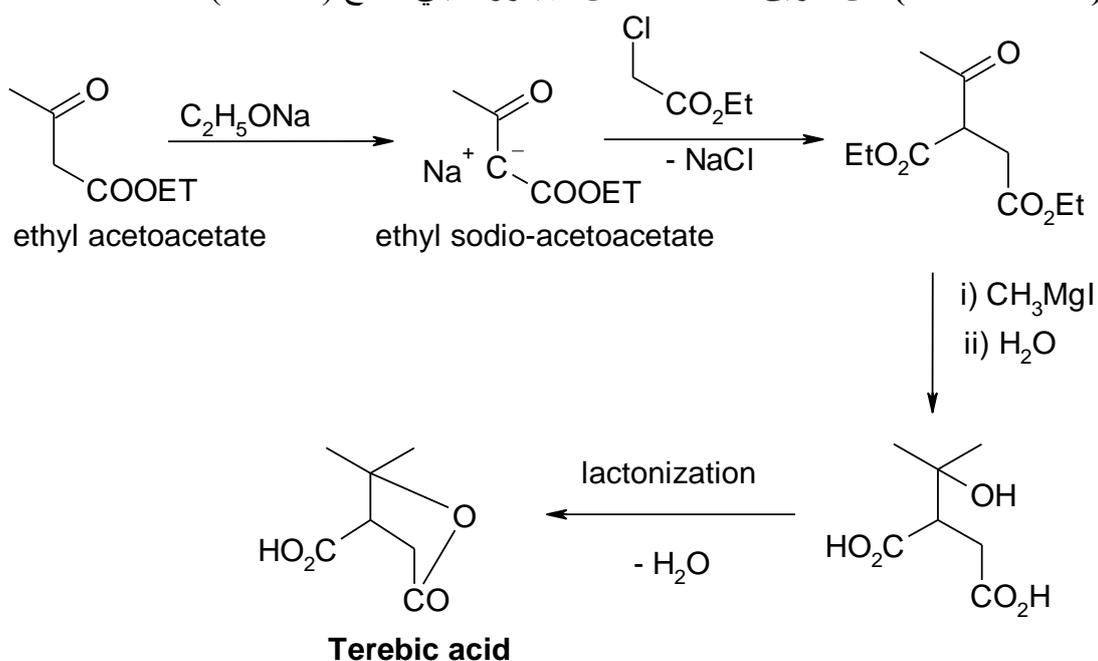
هذه النتائج تؤكد أن التركيب البنائي لـ الفا- تربينيول (α - Terpineol) هو كما يلي:



أيضا تحضير الفا- تربينيول (α - Terpineol) عن طريق الحصول على كل من حمض التربيك VI (terebic acid) وحمض التربينيك V (terpenylic acid) كما يلي في المعادلات الآتية يؤكد صحة التركيب البنائي له.

أولاً: تحضير حمض التربيك (terebic acid) :- (Simonsen 1907)

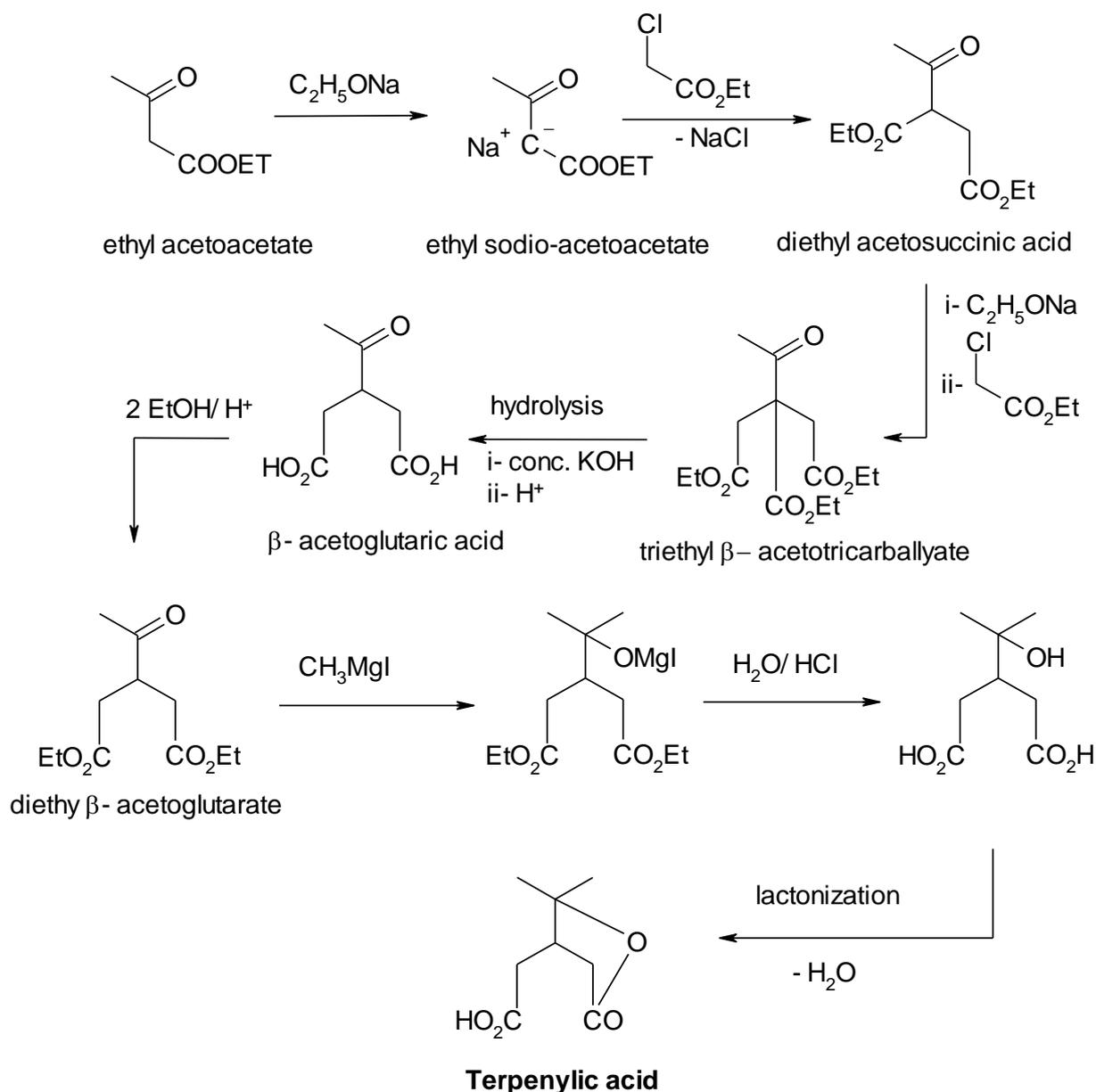
يتفاعل 1 مول من الإثيل اسيتواسيتات (ethyl acetoacetate) ومع 1مول من الإثيل كلورواسيتات (ethyl chloroacetate) ليُعطي 1 مول من الإثيل استيل سكسينات والتي تفاعلت مع 1 مول من يوديد ميثيل الماغنسيوم (Grignard reagent) لتنتج حمض التربيك (terebic acid) عن طريق لاكتنة الحمض الهيدروكسيلي الناتج (شكل 17).



شكل 17

ثانياً: تحضير حمض التربينيك (terpenylic acid) :-

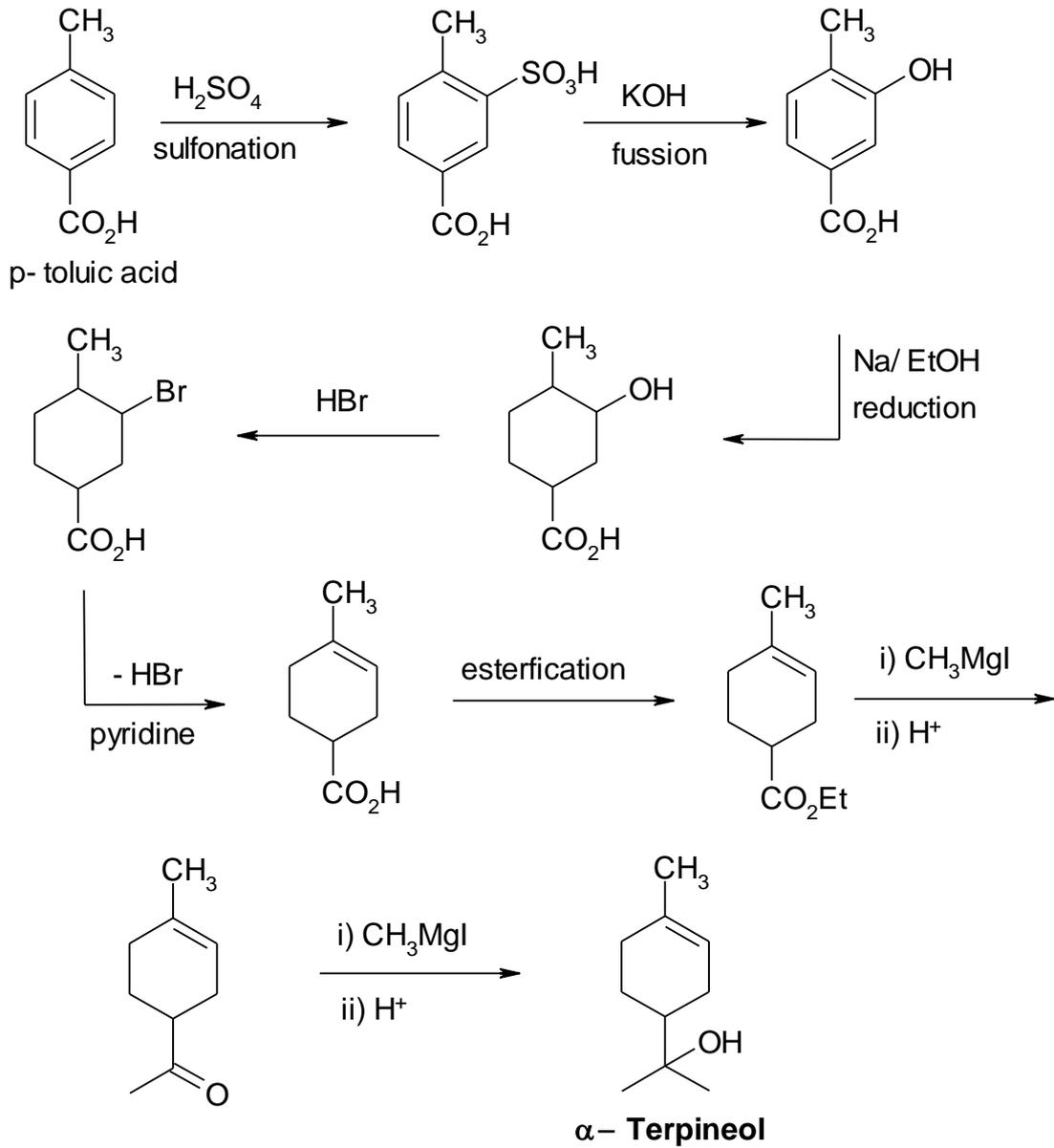
Simonsen (1907) & Sandberg (1957)



شكل 18

ثالثاً: تحضير الفا- تربينيول (α - Terpineol) :-

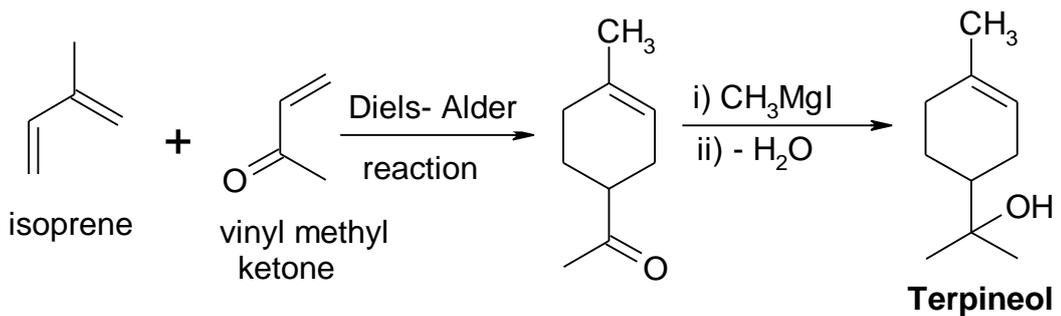
Perkin, Junior, Meldrum, Fisher (1908) الطريقة الأولى:-



شكل 19

الطريقة الثانية:- Alder and Vogt (1949)

وهي من ابسط الطرق التي استخدمت في تحضير الفا- تربينيول والتي طبق فيها تفاعل ديلز- الدر (Diels- Alder reaction) بين الإيزوبرين والمثيل فنيل مثيل كيتون.



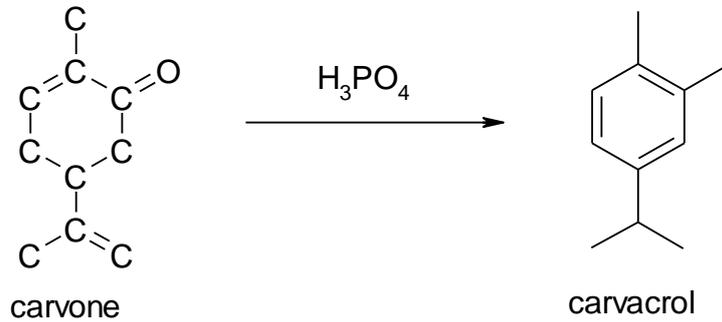
شكل 20

الكارفون (Carvone)

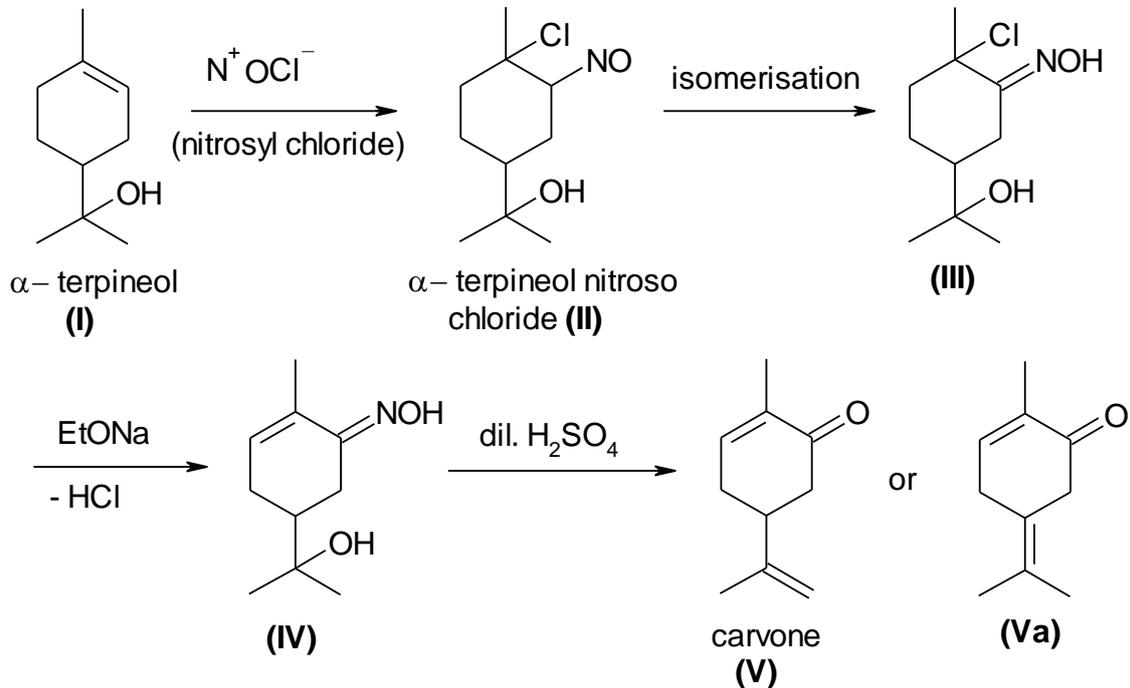
ايزوميرات الكارفون الضوئية ($C_{10}H_{14}O$, b.p. $230^{\circ}C/755mm$) أو مخلوطه الراسمي يوجد في العديد من الزيوت الطيارة مثل زيت النعناع (spearmint) وزيت الكراوية (Caraway).

الكارفون كيتون يتفاعل مع جزيئين من البروم لاحتوائه على رابطتين مزدوجتين، وهو مركب أحادي الحلقة حيث أن الصيغة الجزيئية للهيدروكربون المشبع المقابل $C_{10}H_{20}$ (والتي تعادل الصيغة العامة C_nH_{2n} للألكانات الحلقية).

الكارفون يحتوي على تركيب بارا-سيمين (p-cymene) ومجموعة الكيتون ($C=O$) توجد في الوضع أورثو بالنسبة لمجموعة المثيل لأنه يعطي الكارفاكرول (carvacrol) عند التسخين مع حمض الفوسفوريك.



المعادلات التالية تبين طريقة تحضير الكارفون من α - تربينيول (α -Terpineol):



شكل 21

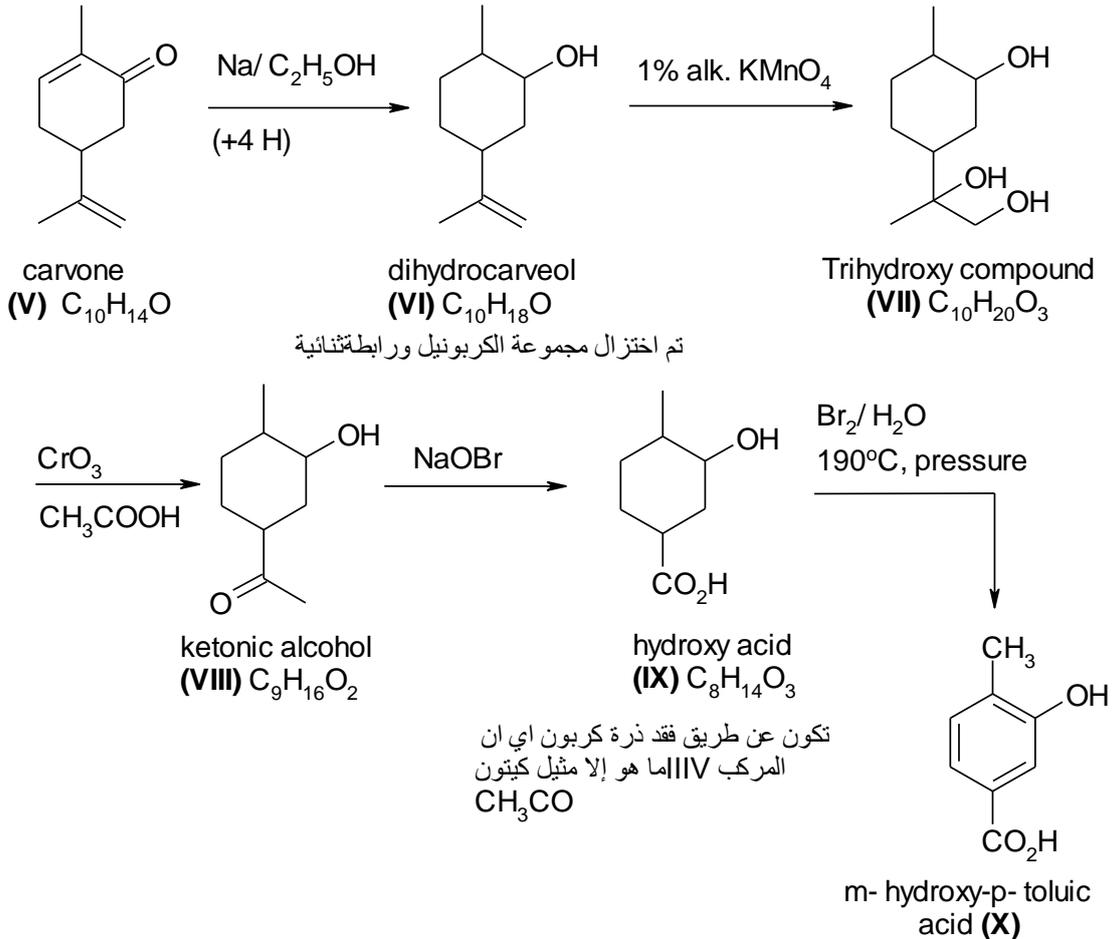
من هذه الطريقة لتحضير الكارفون أمكن استنتاج أن:-

- الكارفون هو بارا-منت-6,8-دايين-2-اون (p-menth-6,8-dien-2-one)
- الكارفون له نفس الهيكل الكربوني لـ α - تربينيول (α -Terpineol).

- مجموعة الكيتون تتصل مباشرة بالحلقة السداسية لتركيب الكارفون البنائي.
- عدم تحديد مواضع الرابطين المزدوجتين بدقة كافية. لذا أجريت الدراسات التالية لتحديد تلك المواضع.

أولاً: إثبات تواجد الرابطة الثنائية في الموضع 8:-

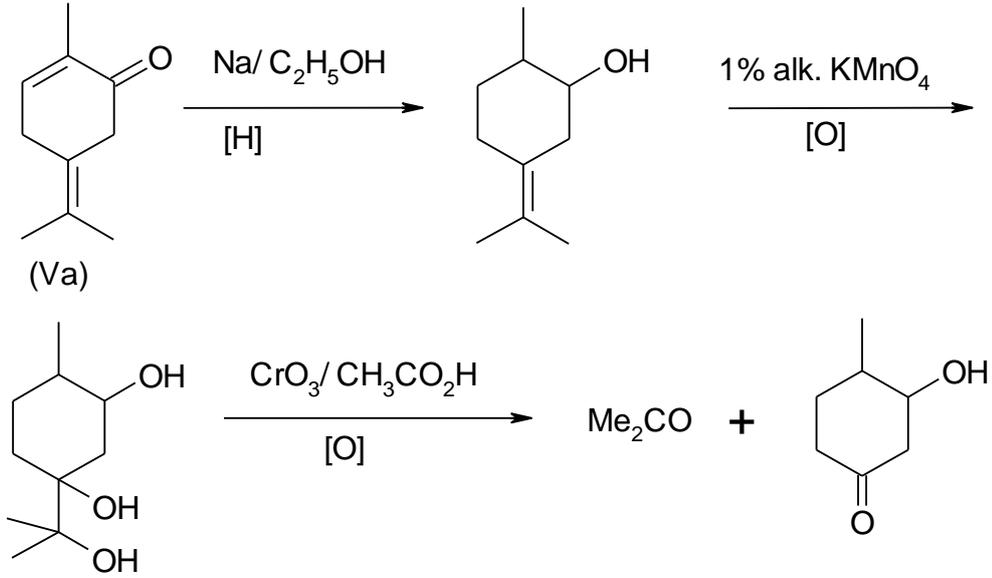
قام كل من (1895) Tiemann and Semmler بشرح التفاعلات التالية والتي اجريها على الكارفون باعتبار تواجد رابطة ثنائية في الموضع 8:-



شكل 22

وتم استبعاد التركيب البنائي (Va) والذي يحتوي على رابطة مزدوجة في الموضع (8) بناءً على:-

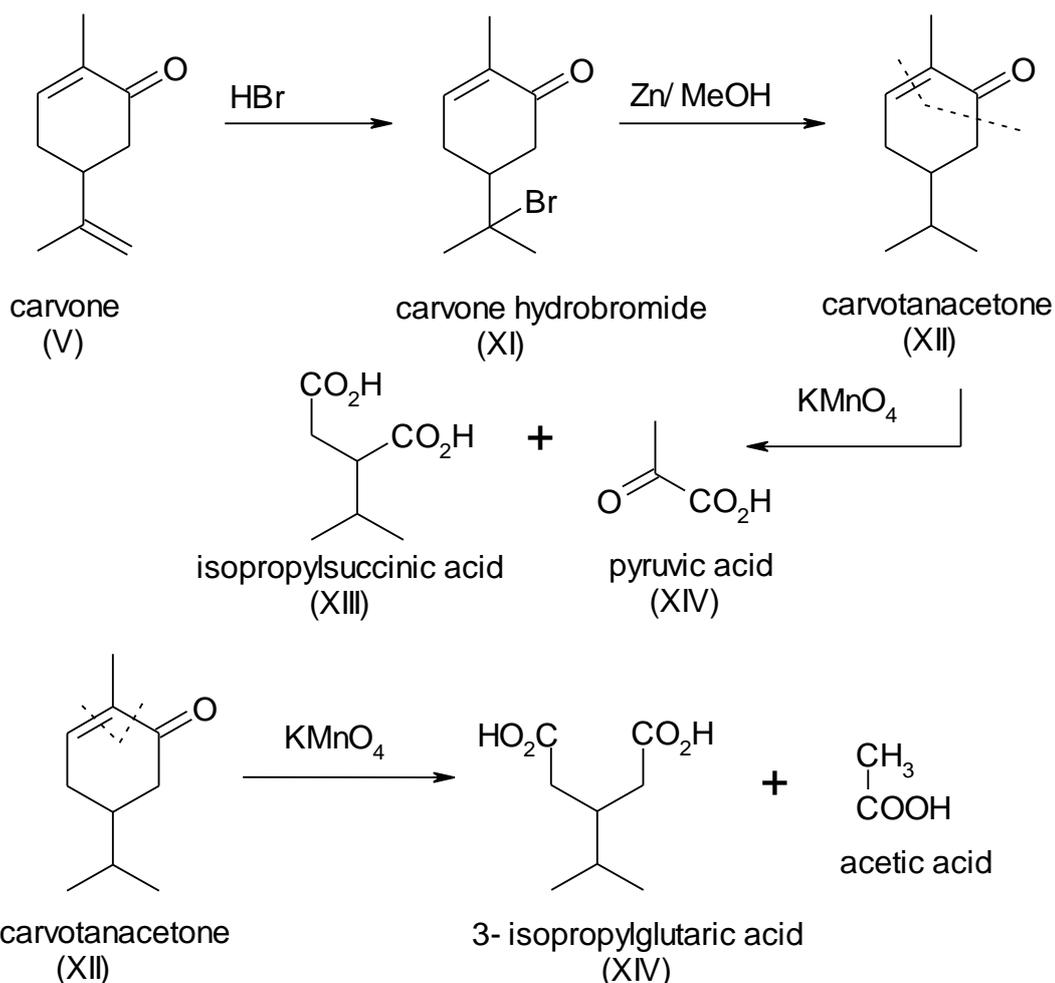
- Va جزئ متمثل غير نشط ضوئياً، في حين أن الكارفون معروف في أشكاله النشطة ضوئياً.
- كما يتضح من المعادلات التالية فإن عملية أكسدة (Va) تستلزم فقد ثلاث ذرات كربون، وبالتالي لا يتم الحصول على المركب VII، ومن ثم المركب X.



شكل 23

ثانياً: إثبات الرابطة الثنائية في الموضع 6:-

يضيف الكارفون جزئ HBr ليعطي هيدروبروميدي الكارفون (XI) (carvone hydrobromide XI)، وتحت تأثير بودرة الزنك في الميثانول يتحول XI إلى كارفوتان اسيتون (XII) (carvotanacetone XII) الذي يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة. لا يتم الحصول على حمض ايزوبريل سكسينيك (XIII) (isopropylsuccinic acid XIII) وحمض البيروفيك (XIV) (pyruvic acid XIV) (Semmler, 1900) أو الحصول على حمض 3- ايزوبروبيل جليوتارك (XV) (3- isopropylglutaric acid XV) وحمض الخليك (Simonsen et. al. 1922) بأكسدة الكارفوتان اسيتون (XII) (carvotanacetone XII) بواسطة برمنجانات البوتاسيوم تحت ظروف مختلفة إلا إذا وجدت رابطة ثنائية في الموضع 6.



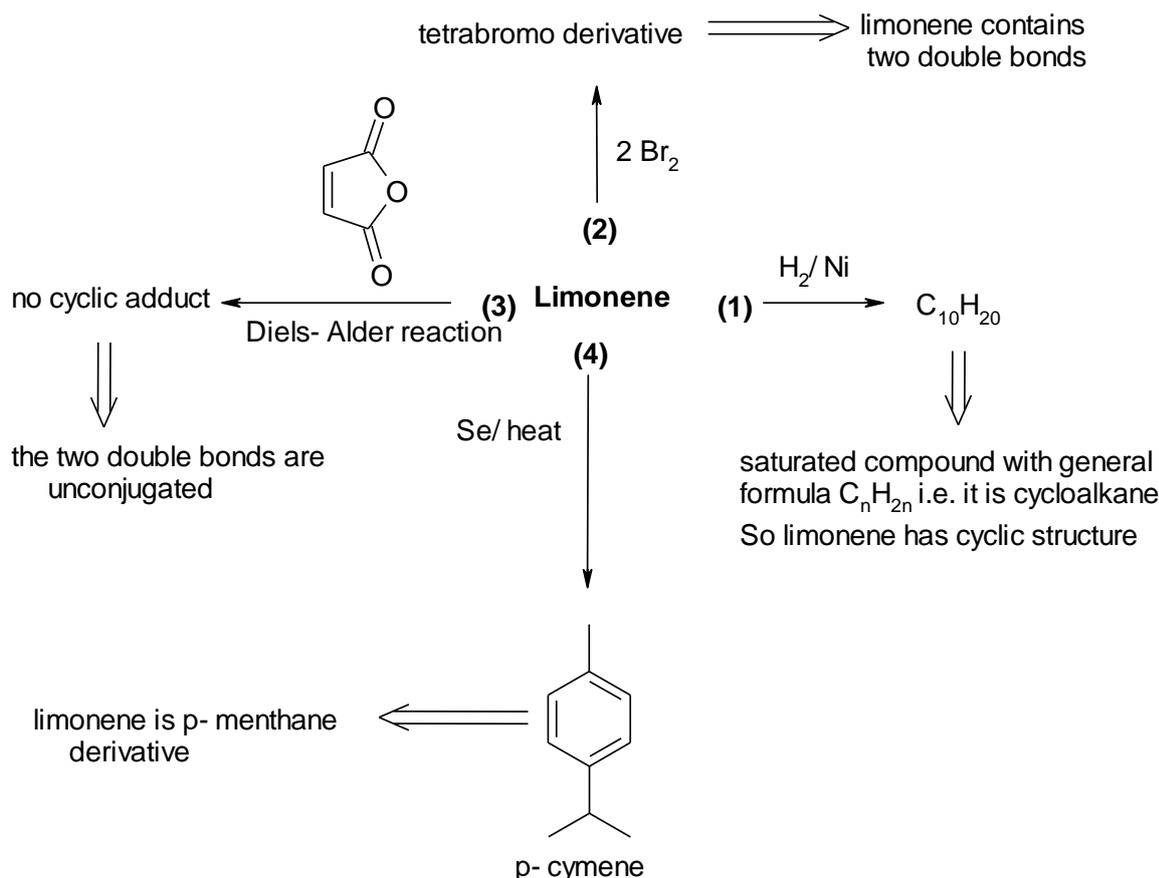
شكل 24

The ultraviolet absorption is in agreement with the structure of an α , β – unsaturated ketone, but does not distinguish (V) from (Va); λ_{max} 235 (ϵ 19000) nm, and the calculated value for both (V) and (Va) is 237 nm. Dihydrocarveol (VI) does not show any maximum in the region 220- 250 nm, and therefore the α , β – unsaturated carbonyl system is absent in this compound. On the other, carvotanacetone (XII) has λ_{max} 235 (ϵ 9150) nm and therefore an α , β – unsaturated carbonyl compound.

The NMR spectrum of carvone shows a multiplet at δ 6.75 for the proton at C-6, a value which is characteristic of a β - position in α , β – unsaturated carbonyl compounds. On the other, the multiplet signal for the C-8(9) methylene group has δ 5.12, which is in the normal range for olefinic protons.

الليمونين (Limonene)

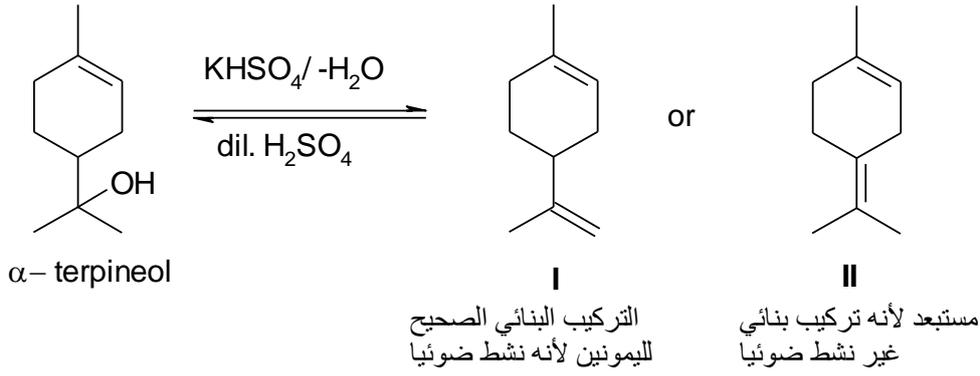
الليمونين يوجد بوفرة في كثير من الزيوت الطيارة، D- ليمونين يوجد في قشر البرتقال وزيت الكاروية، L- ليمونين يوجد في أشواك الصنوبر، أما الصورة الراسيمية والتي تعرف باسم داي بنتين (dipentene) فتوجد في التربنتينا وتغلي عند 175 م° ومعدل دورانها +125°. يمكن التعرف على التركيب البنائي لليمونين بإتباع الخطوات التالية:-



شكل 25

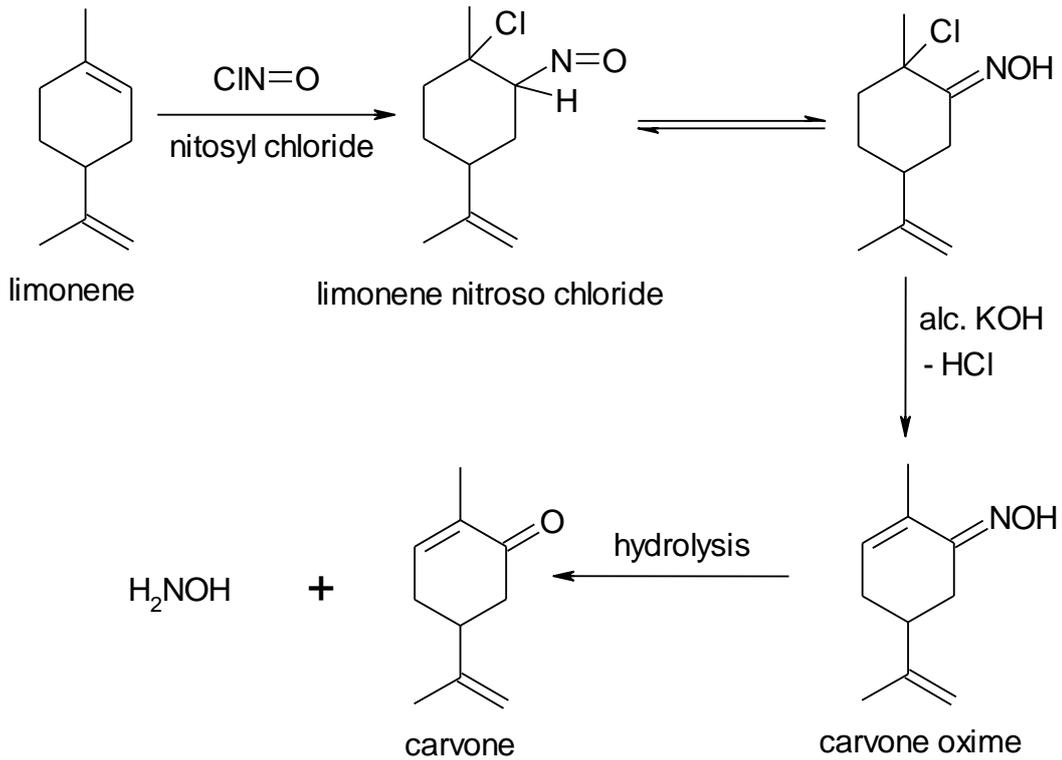
من شكل 25 أمكننا استنتاج أن الليمونين يحوي في تركيبه البنائي على هيكل بارا- منثان (p- menthane) ورابطتان مزدوجتان غير متناوبتان، ولتحديد مواضع الرابطتان المزدوجتان أجريت التفاعلات التالية:-

أ- انتزاع جزئ ماء من الفا- تربينيول (α- terpineol) باستخدام KHSO₄ يؤدي إلى تكوين (+)- ليمونين، والذي يتحول إلى الفا- تربينيول (α- terpineol) مرة أخرى بالرج مع حمض الكبريتيك المخفف.



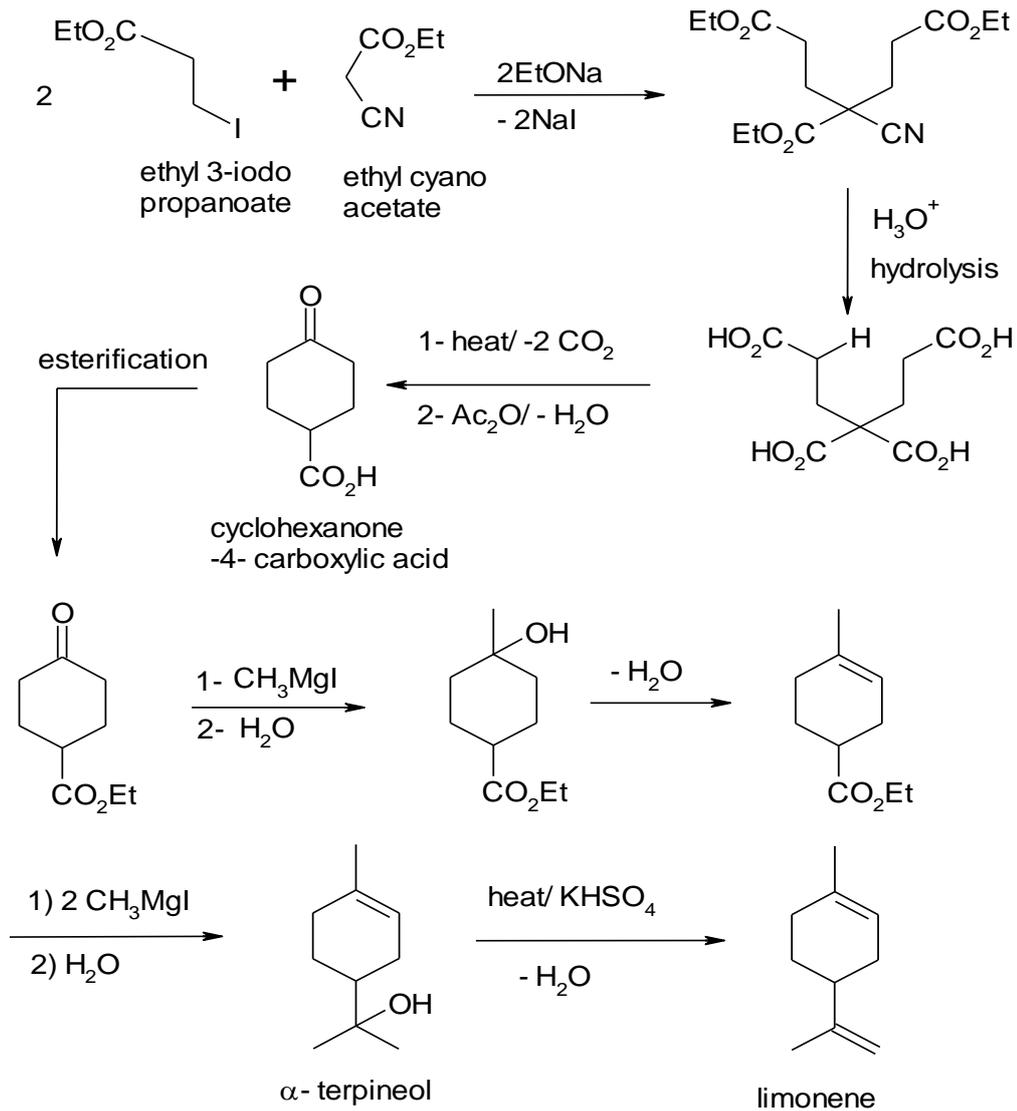
من هذا التفاعل أمكن تحديد الهيكل الكربوني وموضع إحدى الرابطين الثنائيتين في الليمونيين، ولم يتم تحديد موضع الرابطة الثنائية الأخرى حيث أن أي من التركيبين I, II متوقع أن يكون تركيب الليمونيين. لكن التركيب I نشط ضوئياً لاحتوائه على ذرة كربون ألكيرالية وهي الكربون رقم 4، بينما التركيب II متماثل وغير نشط ضوئياً. بالتالي نستطيع استنتاج أن التركيب I هو تركيب الليمونيين البنائي.

ب- أيضاً تحويل الليمونيين إلى الكارفون (carvone) ذو التركيب البنائي المعروف يثبت أن موضع الرابطة الثنائية الثانية في الليمونيين هو (9)8 كما يتضح من المعادلات التالية:



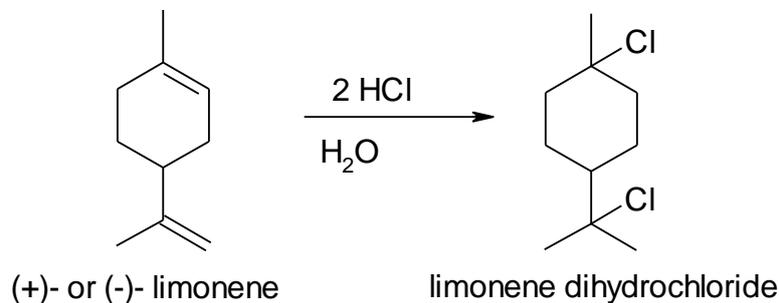
شكل 26

كما أن طريقة تحضير الليمونيين التالية توضح تركيبه البنائي الصحيح:-

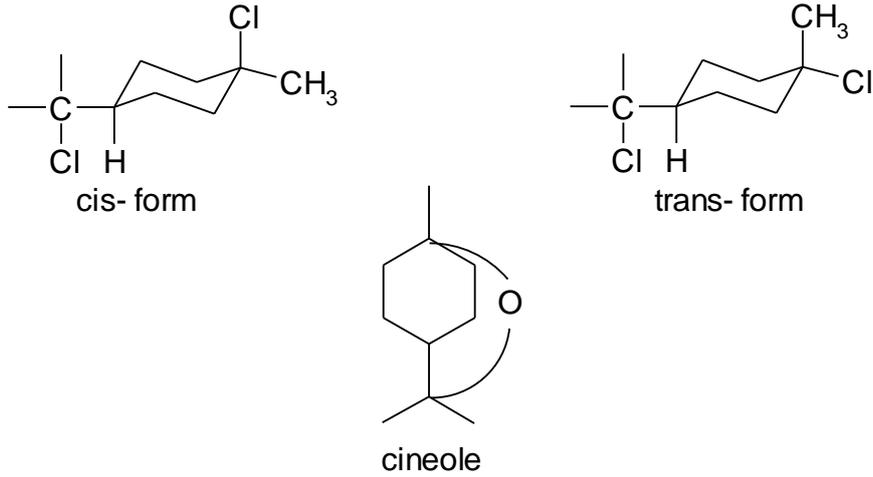


شكل 27

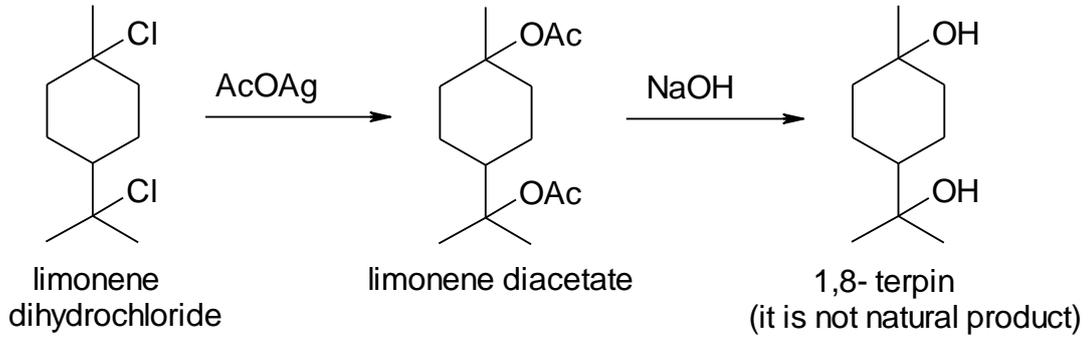
بإضافة كلوريد الهيدروجين المرطب إلى الليمونين يعطي ثنائي هيدروكلوريد الليمونين.



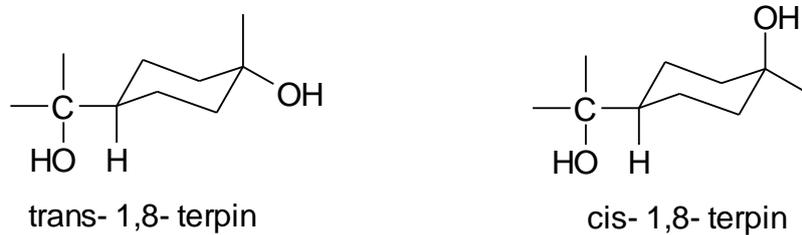
ثنائي هيدروكلوريد الليمونين (limonene dihydrochloride) غير نشط ضوئياً لعدم احتوائه على مركز كيرالي (chiral centre)، ولكنه يُظهر تماكب هندسي (geometrical isomerism) حيث يتم الحصول على الأيزومير سيس (cis- form) من الليمونين والأيزومير ترانس (trans- form) من السنيول (cineol).



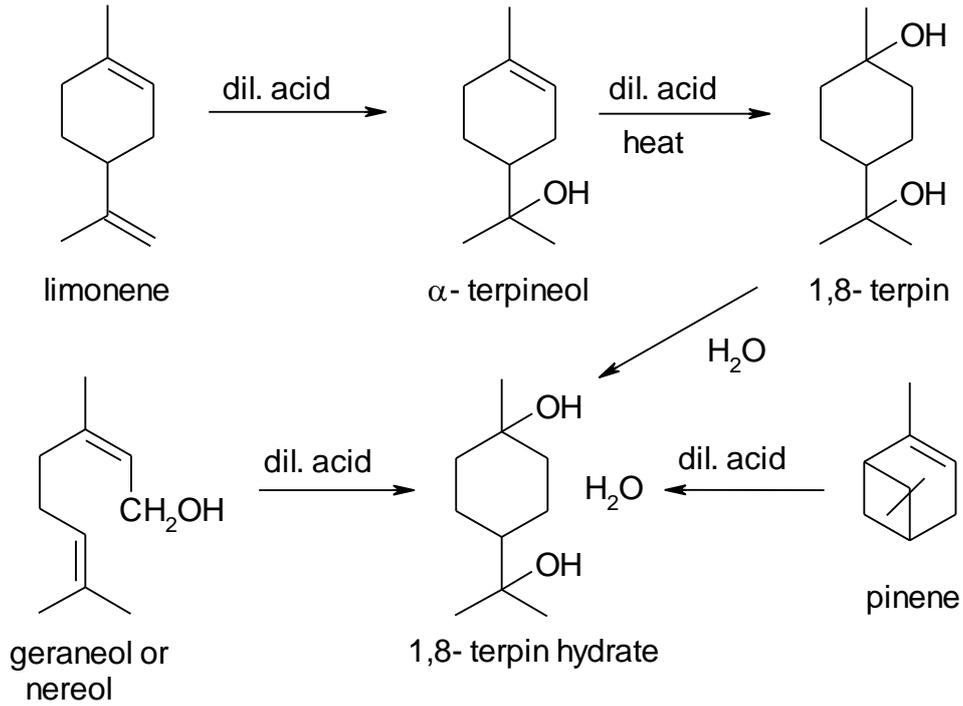
تسخين ثنائي هيدروكلوريد الليمونين مع خلاص الفضة في حمض الخليك وتحلل الأستر الناتج بواسطة NaOH يعطي 1,8- تربين (1,8- terpin).



يمكن الحصول على هيدرات التربين التي استخدمت كعلاج طبي لحالات الالتهابات الرئوية المزمنة بفعل حمض النيتريك المخفف على المحلول الكحولي للتربنتين وهو هيدرات الأيزومير سيس لـ 1,8- تربين.



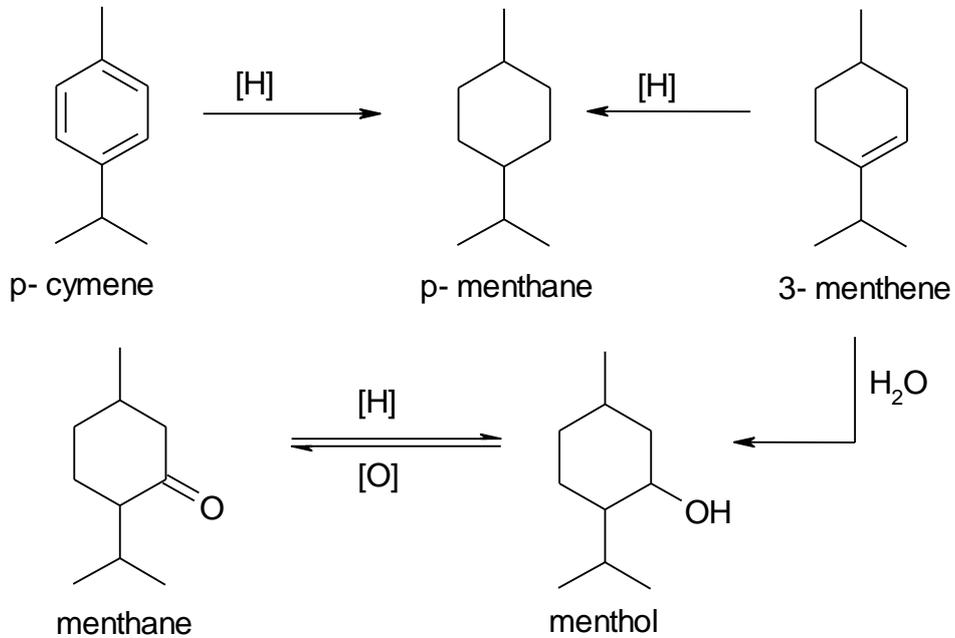
المعادلات الآتية توضح العلاقة بين 1,8- تربين والفا- تربينول وبعض الأعضاء الأخرى من أسرة التربين، ويبدو أن التربين يمثل مركز عام للتربينات مفتوحة السلسلة وأحادية وثنائية الحلقة شكل (28).



شكل 28

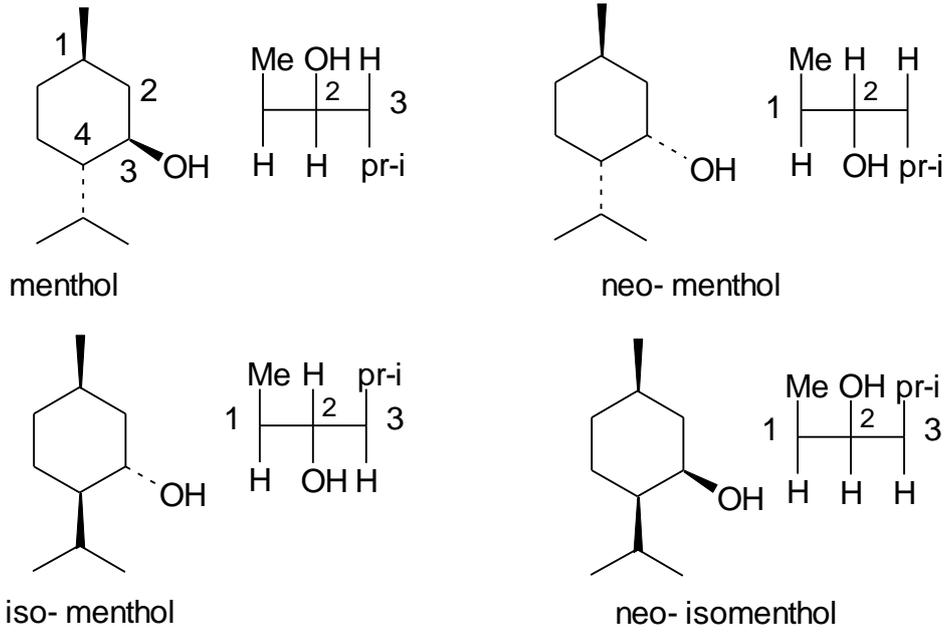
3- مينثين (3- Menthene)

يوجد المينثين في زيت الزعتر (thyme)، ويمكن الحصول عليه بسهولة بانتزاع ماء من المينثول، ورائحة المينثين تشبه رائحة السيمين، ويعرف في صورته غير النشطة ضوئياً وفي صورتيه النشطتين ضوئياً $\pm 112.7^\circ$ ودرجة غليانه 168°م .
توضح المعادلات الآتية العلاقات التركيبية بين المينثين والسيمين والمينثان والمينثول والمينثون (شكل 29):-



شكل 29

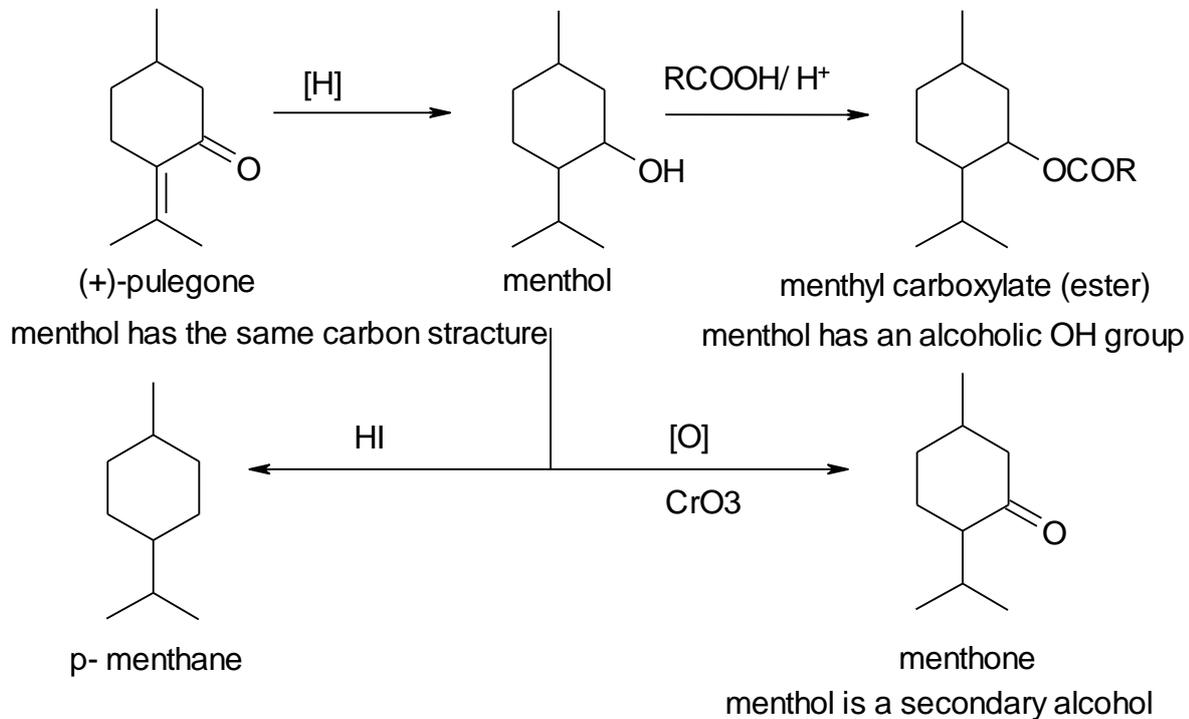
المينثول أهم تربين كحولي من مجموعة المينثان، ويشتمل على 3 ذرات كربون غير متماثلة، لذلك يوجد في ثمان ($8 = 3^2$) ايزوميرات ضوئية، يعرف منها أربعة ايزوميرات فقط.



شكل 30

يوجد المينثول (درجة الانصهار 42°م، ودرجة الغليان 215°م) في صورة ايزوميره اليساري (الليفو) في زيت النعناع، والمينثول ذو قيمة كمضاد للالتهابات العصبية وللصداع، كما أن بخاره المستنشق خلال الأنف يقلل من ألام البرد والالتهابات الرئوية، وإذا ما أُستخدم كدهان للجلد فإنه يحدث شعوراً بالتلطيف يتبعه شعور بالدفء، ولهذا السبب يستخدم في سوائل الحلاقة وبعض مستحضرات التجميل الأخرى.

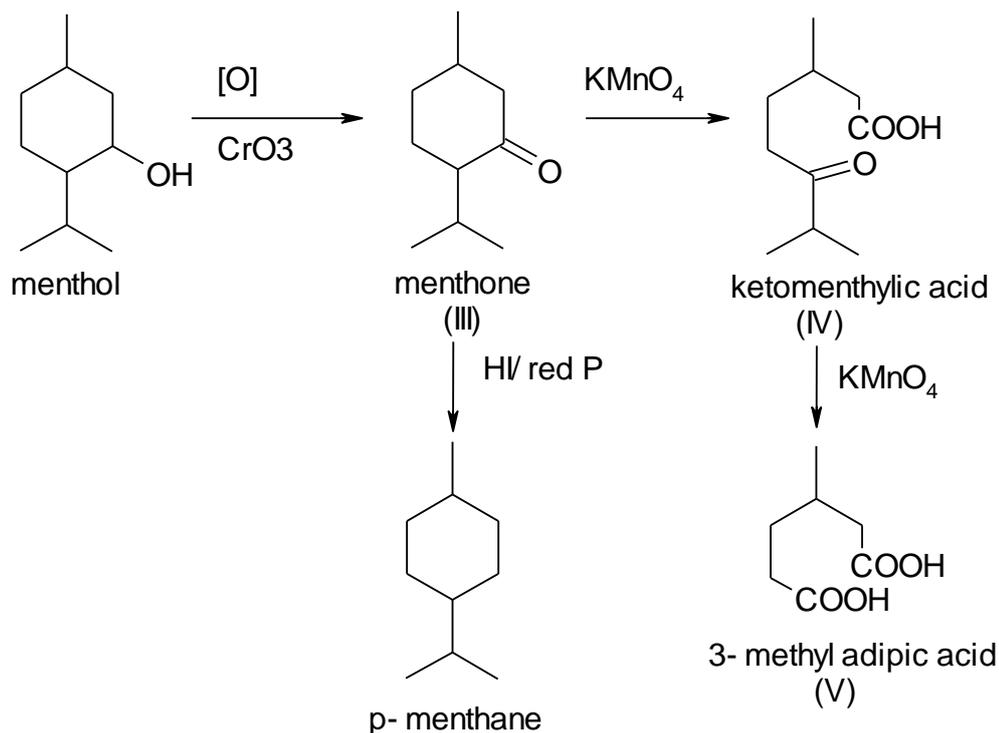
المينثول كحول ثانوي يكون استرات مع الأحماض ويتأكسد إلى الكيتون (المعروف باسم المينثون) ويُختزل إلى بارا- مينثان بواسطة HI، ويُحضر من اختزال البيليجون (pulegone) ذو التركيب البنائي المعروف.



شكل 31

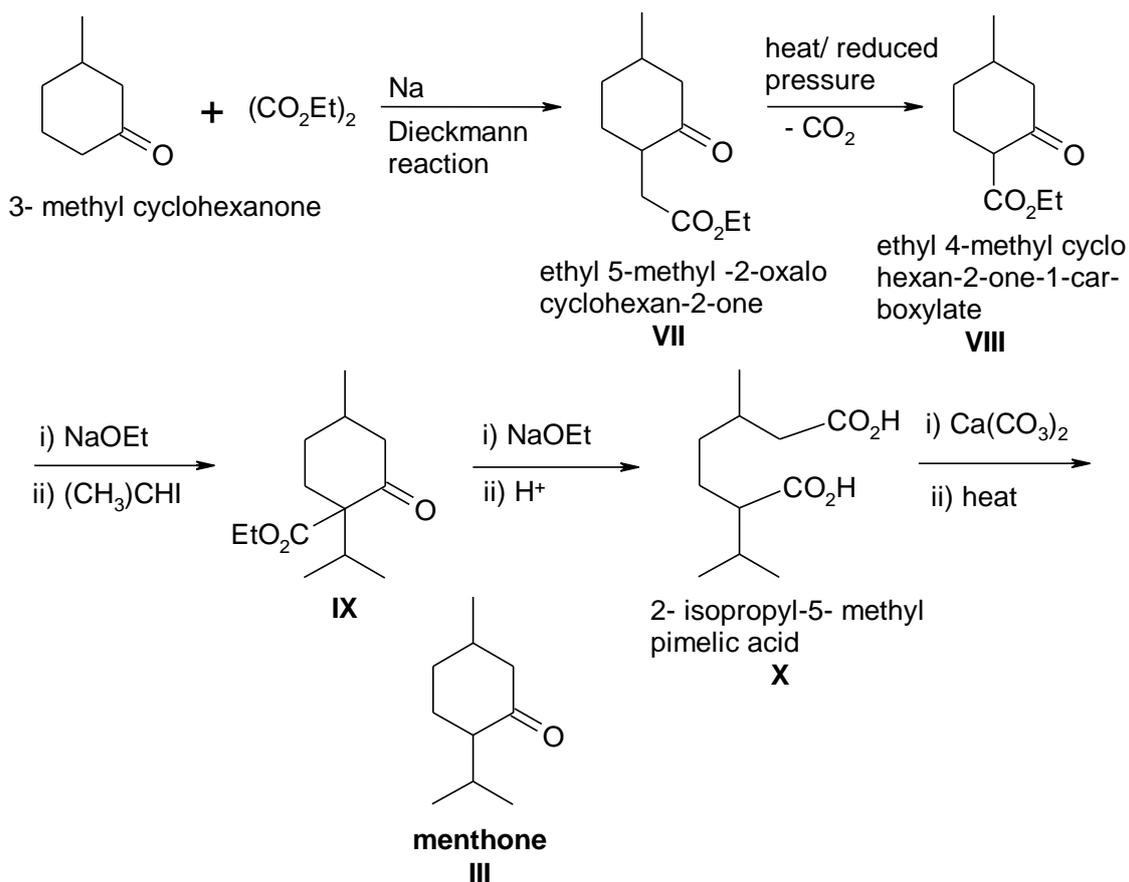
المينثون (Menthone):-

له مركزان لعدم التماثل، ويوجد ايزوميرا الدكسترو والليفو في بعض الزيوت الطيارة، والموجود في زيت النعناع فهو ايزوميره الليفو (درجة الغليان 208°م).
المينثون مركب مشبع يحتوي على مجموعة كيتون (C=O)، ويُحضر بأكسدة المينثول بواسطة حمض الكروميك، ويختزل إلى بارا- مينثان بتأثير حمض الهيدروبيديك (hydriodic acid) في وجود الفسفور الأحمر، وبرمنجنات البوتاسيوم تأكسده إلى حمض 3- مثل أديك (3-methyladipic acid) V وبعض الأحماض الأخرى.
باعتبار أن التركيب III هو التركيب البنائي للمينثون، إذن يمكن التعبير عن التفاعلات السابقة بالمعادلات التالية:-



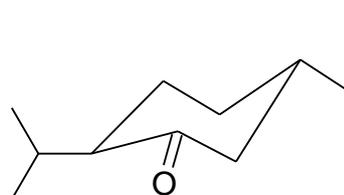
شكل 32

تم تحضير المينثون (menthone) (Kötz and Schwarz 1907) من 2- مثل-5- مثل بيميلات الكالسيوم (X) (calcium 2-isopropyl-5-methyl pimelate) والذي يمكن الحصول عليه من تكاثف 3-مثل سيكلوهكسان (VI) مع ثنائي إيثيل الاوكسالات في وجود إيثواكسيد الصوديوم طبقاً لشروط تفاعل تكاثف ديكرمان (Dieckmann condensation reaction)، وبتسخين ناتج التفاعل VII تحت ضغط منخفض أعطى الاستر VIII، ثم ألكلة الاستر VIII بواسطة يوديد الايزوبروبيل (isopropyl iodide) تحوّل إلى مشتق الايزوبروبيل سيكلوهكسانون (IX) الذي تم غليانه مع ايثواكسيد الصوديوم ثم تحميص الناتج.

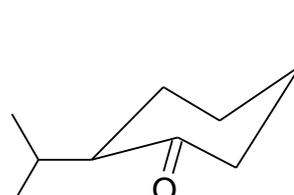


شكل 33

التركيب III يحتوي على مركزين لعدم التماثل وهما C-1, C-4. بالتالي يوجد له 4 أيزوميرات نشطة ضوئياً (له مخلوطان راسيميان)، وجميعها معروفة.



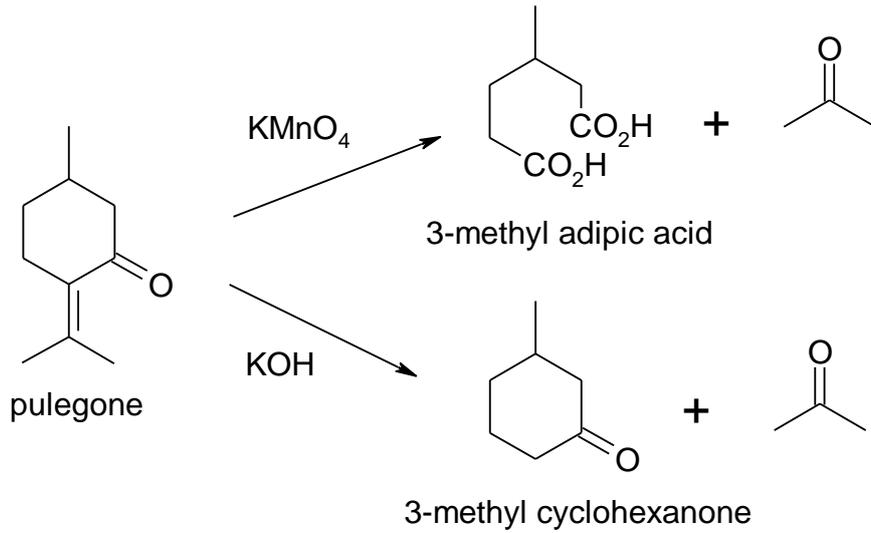
trans- isomer
menthone
(it has 2 enantiomers)



cis- isomer
menthone
(it has 2 enantiomers)

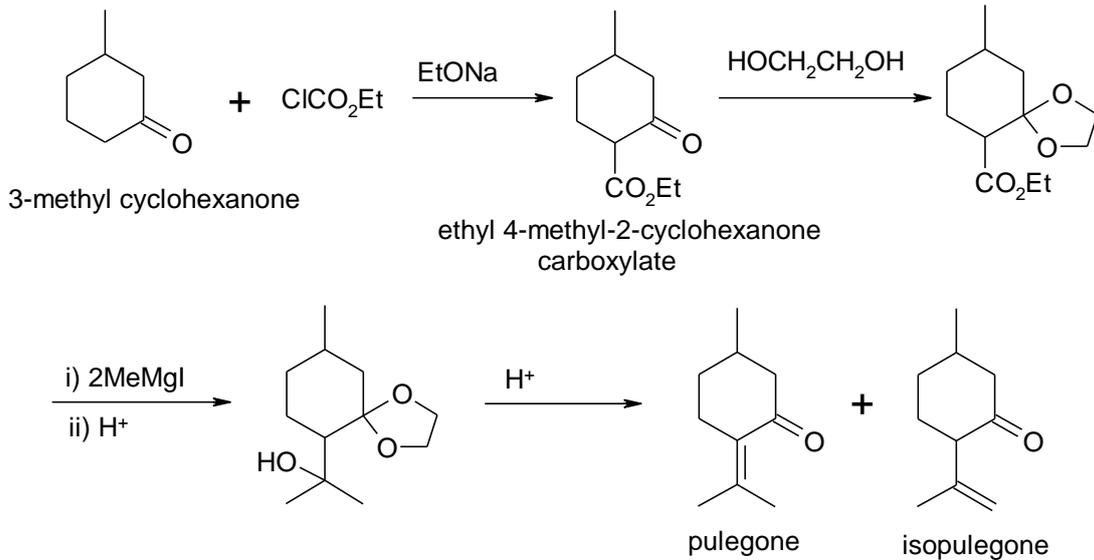
بيليجون ((+)-Pulegone)

يتواجد البوليغون في Pennyroyal oil، ويحتوي على رابطة ثنائية، وكيميائياً يسلك سلوك الكيتونات. باختزال البوليغون يعطي المينثون الذي يُختزل بدوره إلى المينثول، كما أنه يعطي الأستون وحمض 3- ميثيل أديك (3- methyl adipic acid) عند أكسدته بواسطة برمنجانات البوتاسيوم، ويتكون الأستون مع السيكلوهكسانون بغليان البيليجون في محلول مائي من هيدروكسيد البوتاسيوم. هذه النتائج تبين أن التركيب البنائي للبيليجون هو بارا- مينث - 4(8) - (p-menth-4(8)-en-3-one).



شكل 34

تحضير البوليغون مبتدئاً بـ 3-ميثيل سيكلوهكسانون يؤكد صحة تركيبه البنائي المستنتج.

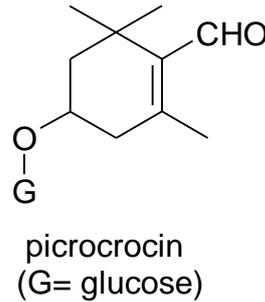
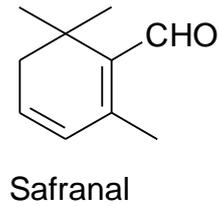


شكل 35

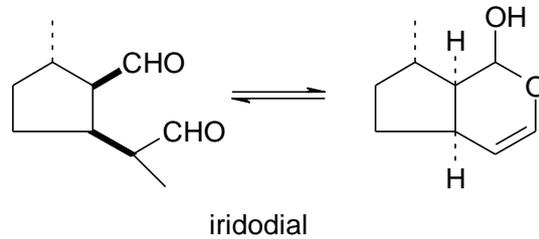
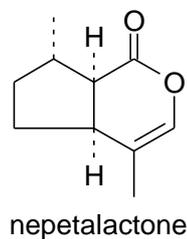
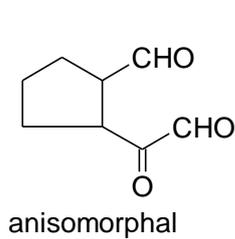
يتحول الايزوبيليجون إلى البيليجون بتأثير القلويات، وبالتالي يتكون البيليجون في صورته النقية بمعالجة مخلوطهما بإيثواكسيد الصوديوم.

The structure of pulegone is in agreement with the ultraviolet absorption maximum; obs., 252 (ϵ 5130)nm, calc., $215 + 10 + 2 \times 2 = 249$ nm. Isopulegone has no conjugated system.

توجد بعض التربينات أحادية الحلقة ليس لها نفس الهيكل البنائي لـ بارا- مينثان، وتنقسم إلى نوعين:-
 أ- تربينات لها الهيكل الكربوني لـ 3,1,1- ثلاثي مثيل سيكلوهكسان (1,1,3- trimethyl)
 -: (cyclohexane)



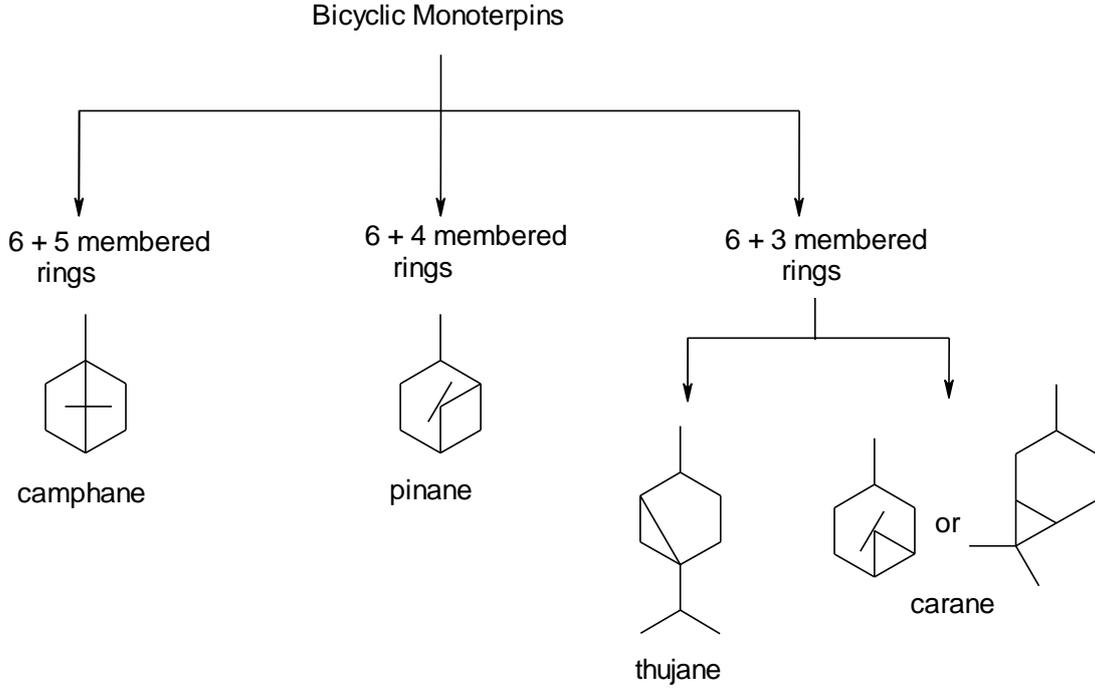
ب- تربينات تحتوي على حلقة خماسية ملتحمة بحلقة لاكتون وتعرف بالتربينات الأحادية خماسية الحلقة (cyclopentanoid monoterpenoids) أو الأيريديويدات (Iridoids).



التربينات الأحادية ثنائية الحلقة

Bicycled Monoterpins

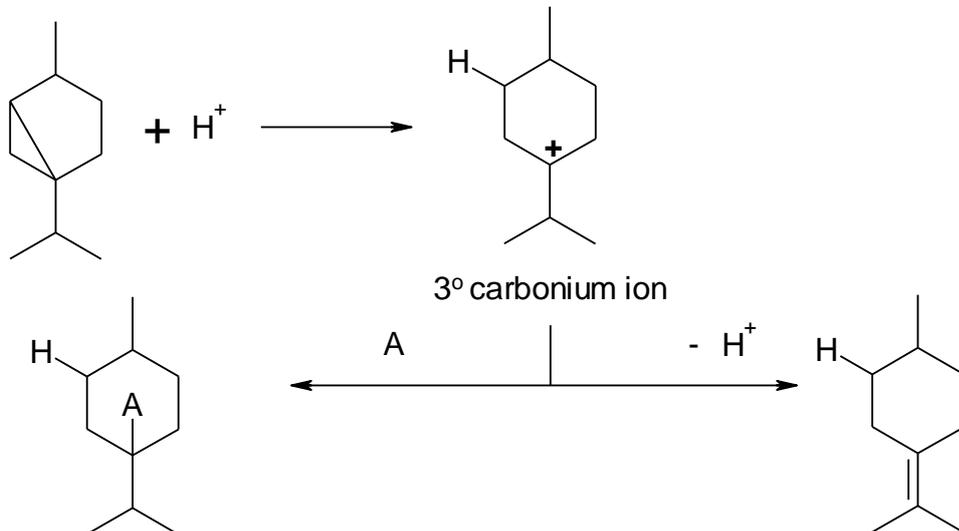
التربينات الأحادية ثنائية الحلقة (Bicyclic Monoterpins) تُقسم إلى 3 أقسام طبقاً لحجم الحلقة الثانية حيث أن الحلقة الأولى هي حلقة سداسية دائماً. أي أن التربينات ثنائية الحلقة هي أيضاً مشتقات ل بارا- منثان (p- menthane derivative).



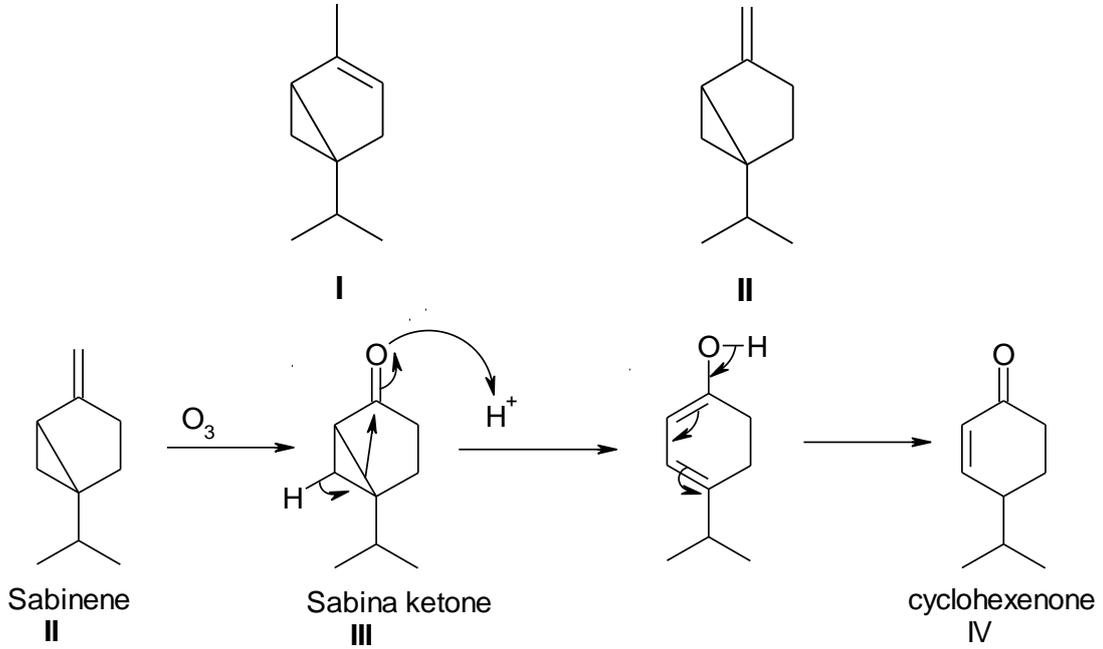
التربينات الأحادية (سداسية + ثلاثية) الحلقة:-

مجموعة ثوجان (Thujane group):-

تتميز هذه المجموعة من التربينات بسهولة كسر وفتح الحلقة الثلاثية تحت ظروف حمضية، حيث يضاف البروتون طبقاً لقاعدة ماركونيكوف (Markownikoff's rule) معطياً أيون كربونيوم ثالثي وهو الأكثر ثباتاً، ثم يضاف بعد ذلك أنيون أو يفقد بروتون لتتكون رابطة مزدوجة.

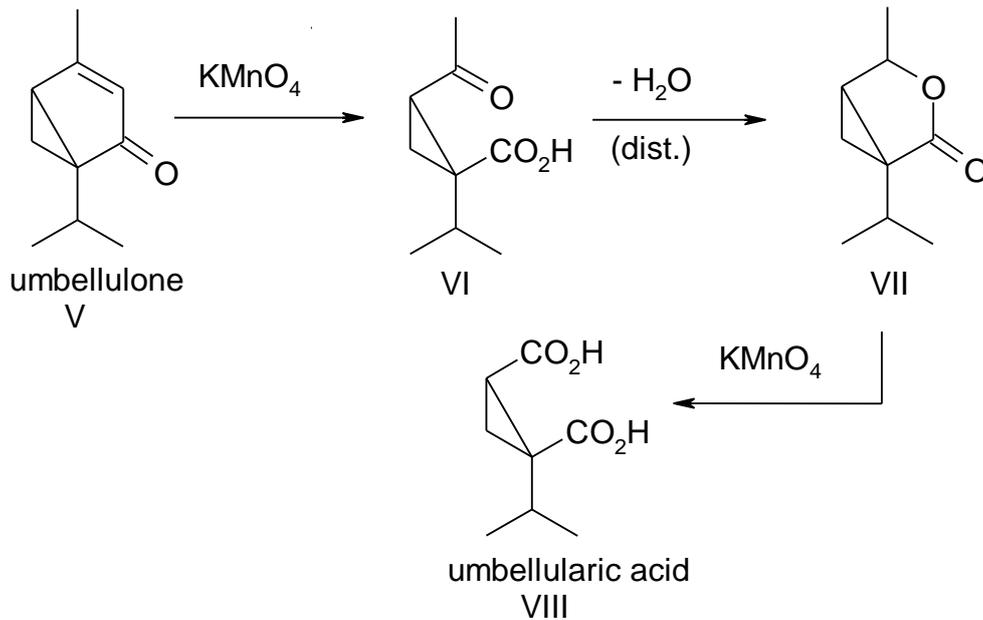


يتواجد الثوجين (I) (Thujene) في زيت التربينتين (turpentine oils) و (eucaly puts) ، أما السابنين (II) (Sabinene) فيوجد في Savin oil. ولقد تم إثبات التركيب البنائي للسابنين (II) عن طريق أوزنته إلى كيتون سابينا (Sabina ketone) (III)، والذي أعطى مشتق السيكلوهكسينون (IV) (cyclohexenone) تحت تأثير حمضي بفتح الحلقة الثلاثية طبقا لقاعدة ماركونيكوف.



شكل 36

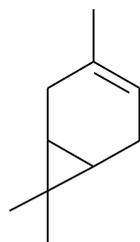
تم الاستدلال على التركيب البنائي للأمبيليلون (Umbellulone) المتواجد في أوراق California Laurel من خلال طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV. Spectroscopy) وتفاعله مع الهيدروكسيل أمين، وكذلك أكسدته إلى حمض الأمبيليلاريك (umbellularic acid) (VIII) بواسطة برمنجانات البوتاسيوم.



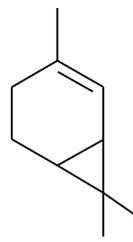
شكل 37

مجموعة كاران (Carane group):-

يوجد في الطبيعة مشتقان فقط من الكاران هما كار-3-ين (car-3-ene) ويوجد في Swedish pine needle oil، والكار-2-ين (car-2-ene) والموجود في العديد من essential oils.



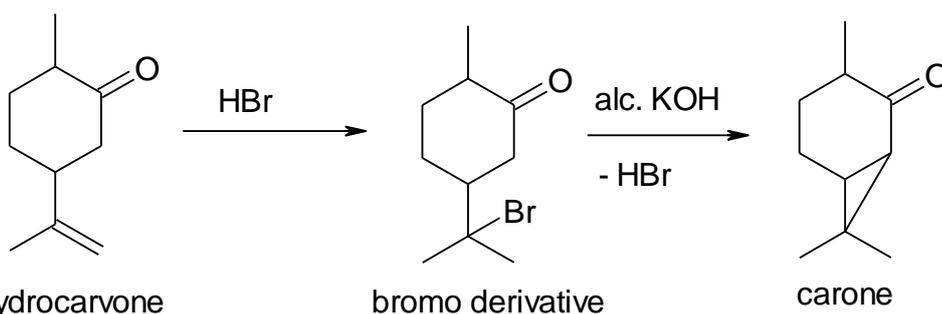
car-3- ene
IX



car-2- ene
X

الكارون (carone)

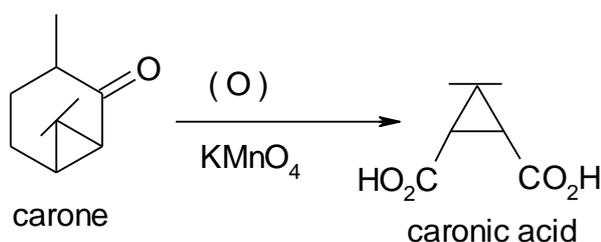
الكارون (carone) مثال للتربينات الأحادية ثنائية الحلقة، والتي تحتوي على حلقة سداسية وحلقة ثلاثية. وتم التعرف على تركيبه البنائي بتحضيره من ثنائي هيدروكارفون (dihydrocarvone)، وكذلك من خلال أكسدته بتأثير البرمجانات إلى حمض الكارونيك (caronic acid).



dihydrocarvone

bromo derivative

carone



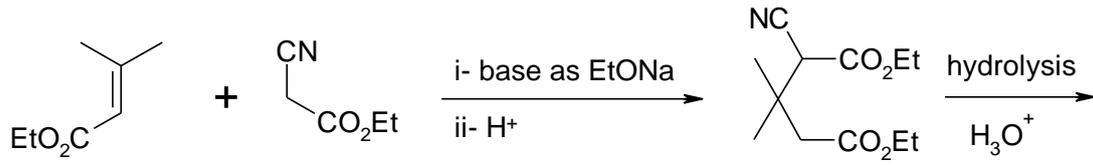
carone

caronic acid

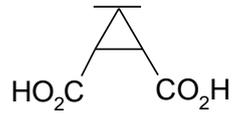
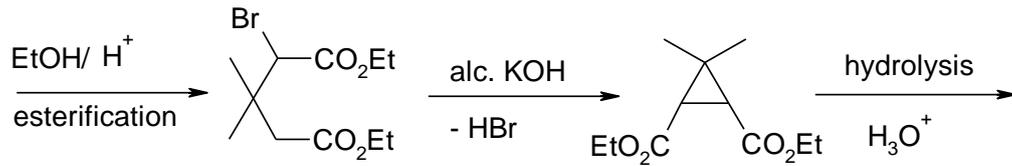
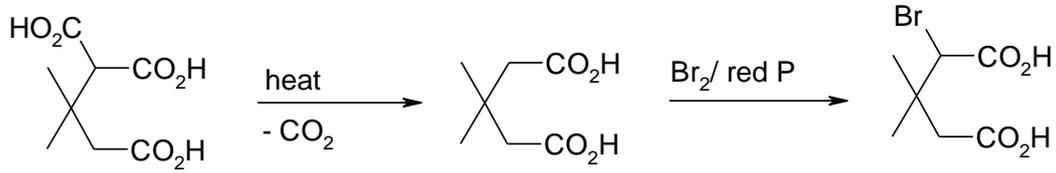
(dimethylpropane dicarboxylic acid)

شكل 38

وبتحضير حمض الكارونيك (caronic acid) من تفاعل إضافة اثيل سيانواستات (ethyl cyanoacetate) إلى اثيل β,β -ثنائي ميثيل اكريلات (ethyl β,β - dimethyl acrylate) تحت ظروف تفاعل مايكل (Michael addition reaction) تأكيد قوي على صحة تركيبه البنائي وأنه مشتق من السيكلوبروبان (Perkin, Junior, and Thorpe, 1899) كما في شكل 39:-



ethyl dimethyl acrylate

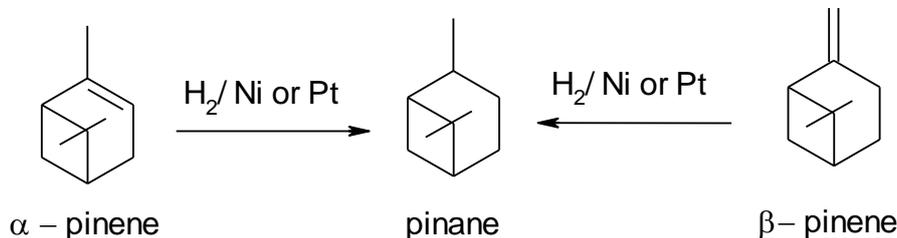


caronic acid
(dimethylpropane dicarboxylic acid)

شكل 39

مجموعة بينين (Pinene group)

المركب الأم لهذه المجموعة بينان pinane، والذي تم تحضيره بدرجة أي من α أو β - بينين (α - or β - pinene) هدرجة حفزية.

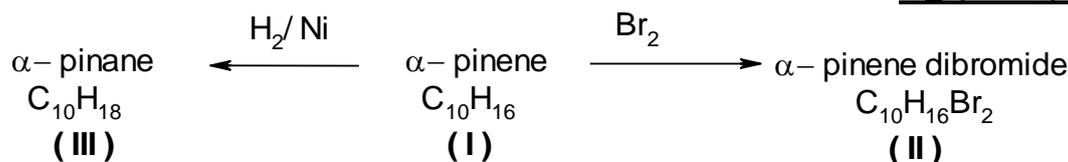


الفا- بينين (α - Pinene)

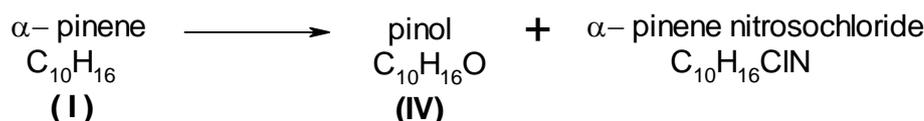
الفا- بينين (α - Pinene) من أهم المواد الهيدروكربونية من أسرة التربين بأكملها. ويوجد في جميع الزيوت الطيارة تقريبا، وأهم مصادر البينين هو أوليوريزن التربنتين الخام الذي يمكن الحصول عليه بتشريح قلف عدة أنواع من الأشجار الصنوبرية (coniferous)، وأهم مصادره في الولايات المتحدة الأمريكية هي أشجار الصنوبر ذات الأوراق الطويلة التي تنمو في جنوب أمريكا. بتعريض المادة الخام للتقطير البخاري تنفصل مادة الزيت الطيار للتربنتين عن الراتنج غير الطيار وهو القلفونية (colophony).

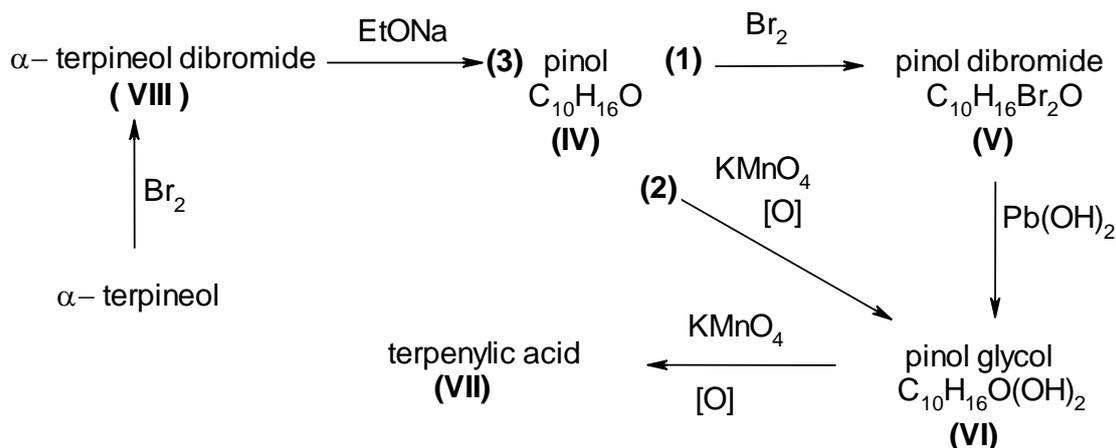
يوجد α - d- بينين (d - α -pinene) بكمية عالية في التربينات الأمريكية، في حين أن أيزوميره الليفو يوجد بوفرة في التربنتين الفرنسي. وتستخدم التربينات بكثرة في عمليات زيوت الدهان وفي الورنيش، وهو يشبه زيت بذرة الكتان المغلي في قدرته على امتصاص أكسجين الهواء ليكون أولا بيروكسيد الذي يتحول بعد ذلك إلى راتنج صلب، وعلى هذا فزيت التربنتينا مثل زيت بذرة الكتان يستخدم كمادة لاصقة للأصباغ الملونة للطلاء. ولقد تم إثبات التركيب البنائي لـ الفا-بينين بطريقتين، حيث تعتبر كل طريقة تأكيدية للأخرى في إثبات ذلك التركيب البنائي.

الطريقة الأولى:-



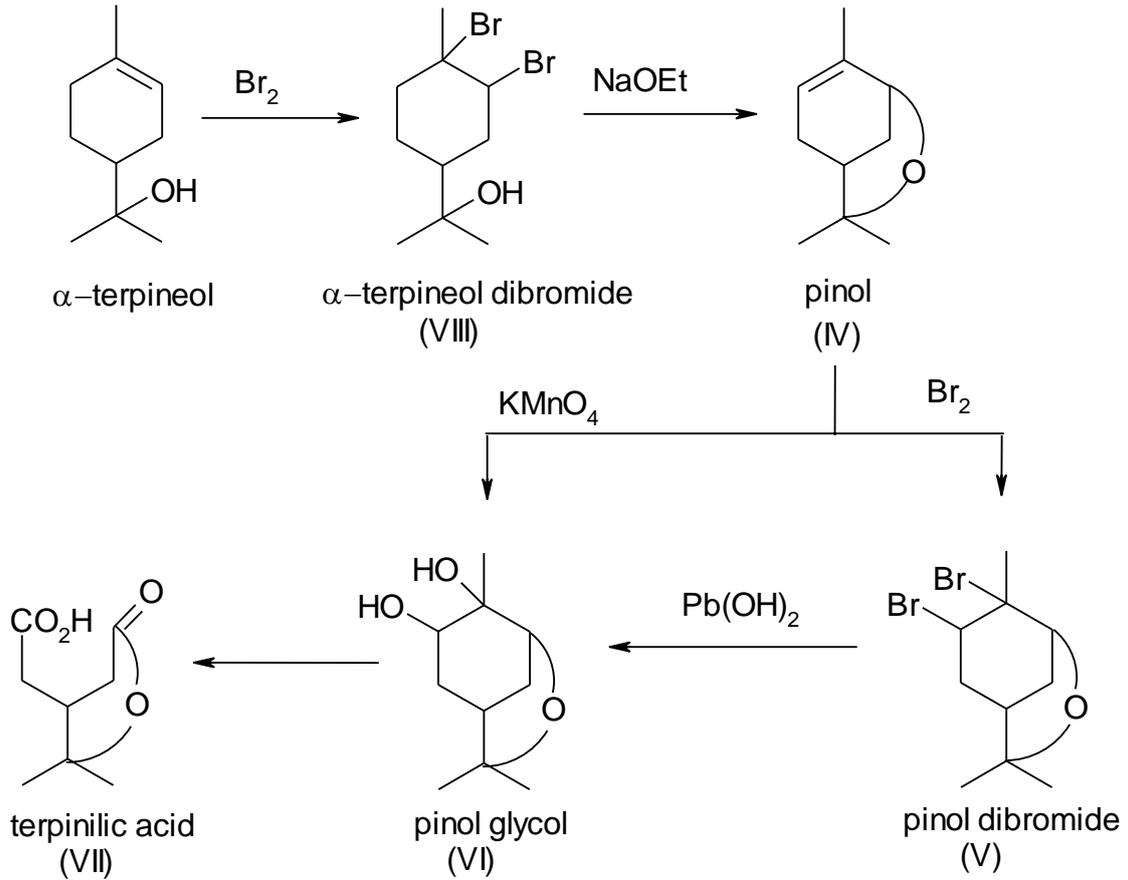
1- الحصول على α - بينين ثنائي البروميد (α - pinene dibromide) (II) يدل على أن الفا- بينين (α - Pinene) يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة، وأن الصيغة الجزيئية له $C_{10}H_{18}$ والتي تقابل الصيغة العامة (C_nH_{2n-2}) للهيدروكربونات الحلقية ثنائية الحلقة.





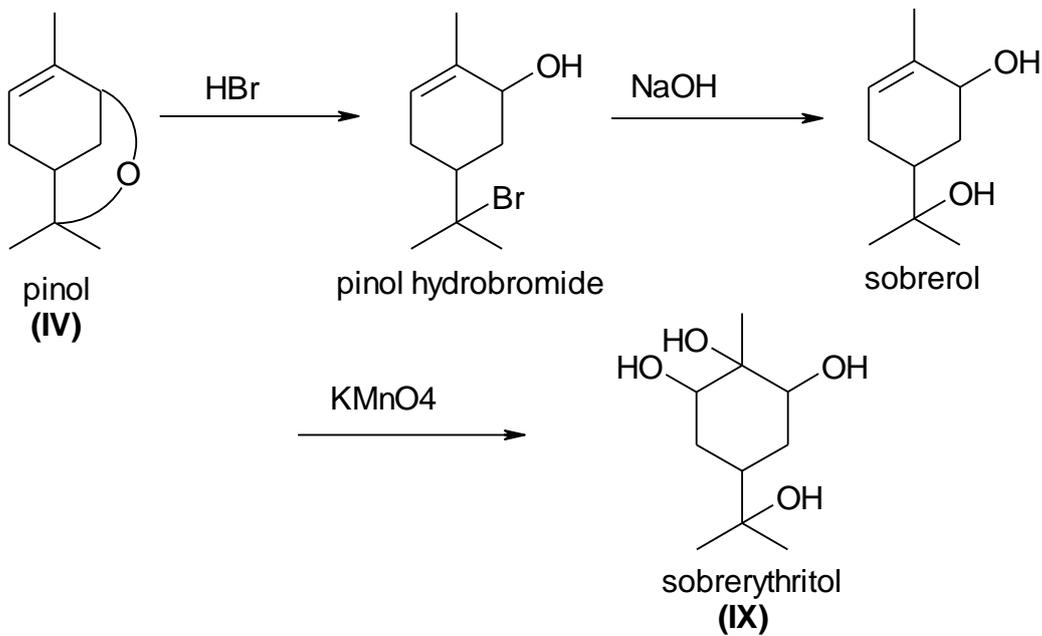
شكل 40

- تم الحصول على البينول (pinol) (IV) كنتاج إضافي (جانبي) عند تفاعل α - بينين (I) (pinene) مع كلوريد النيتروزيل (nitrosyl chloride).
 - ثم أجريت سلسلة التفاعلات في شكل 40 لاستنتاج التركيب البنائي لـ البينول (pinol) حيث:
 ا - الحصول على مشتق ثنائي البروميد (V) (dibromo derivative) دلالة على وجود رابطة مزدوجة واحدة، بمعالجة (V) مع هيدروكسيد الرصاص (lead hydroxide) أعطى البينول جليكول (pinol glycol) (VI)، والذي أمكن الحصول عليه بالأكسدة المباشرة للبينول.
 ب - أكسدة المركب (VI) إلى حمض التربينيك (VII) (terpinic acid) ذو التركيب البنائي المعروف.
 ج - تحضير البينول (IV) من α - تربينيول (α -terpineol) عن طريق برمنته (bromination) إلى α - تربينيول ثنائي البروميد (VIII) (α -terpineol dibromide).
 لشرح تلك التفاعلات أمكن وضع التصور التالي للتركيب البنائي للبينول طبقاً لطريقة تحضيره من α - تربينيول (α -terpineol) (ذلك التربين المعروف تركيبه البنائي) كما يلي:-



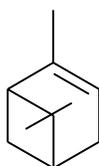
شكل 41

تأكيداً على صحة هذا التركيب البنائي (IV) فقد تم تحويل البينول (pinol) إلى السوبرإر ثريتول (sobrerithrol) (IX) وهو مركب معروف أنفا طبقاً للمعادلات التالية:



شكل 42

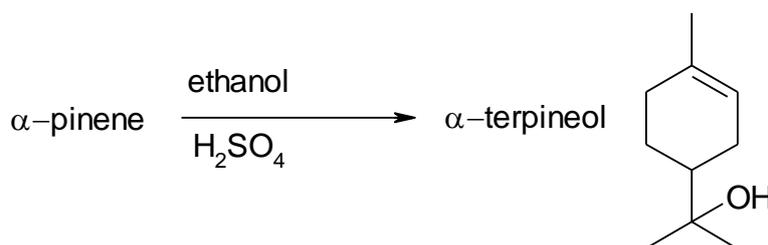
في ضوء هذا الإثبات للبينول أمكن وضع الصيغة البنائية الآتية لـ α -بينين (α -Pinene) ، والتي تكون قادرة على تفسير التفاعلات الكيميائية التي أجريت عليه.



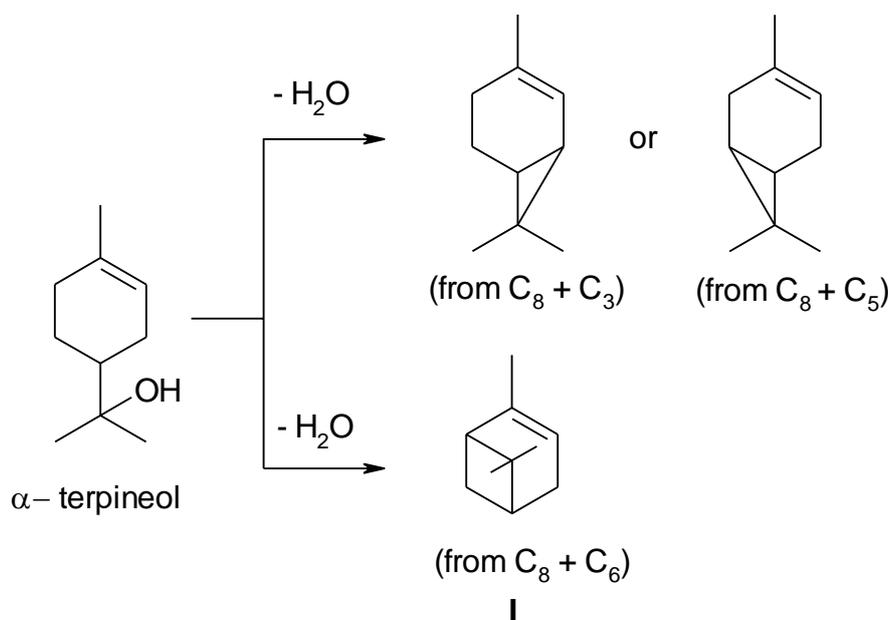
α -pinene
(I)

الطريقة الثانية:-

تبين في الطريقة الأولى إيضاح أن α -بينين (α -Pinene) يحتوي على حلقتين في تركيبه البنائي، وتأكيدا لهذا التركيب البنائي أجريت الخطوات التالية على α -بينين (α -Pinene):-

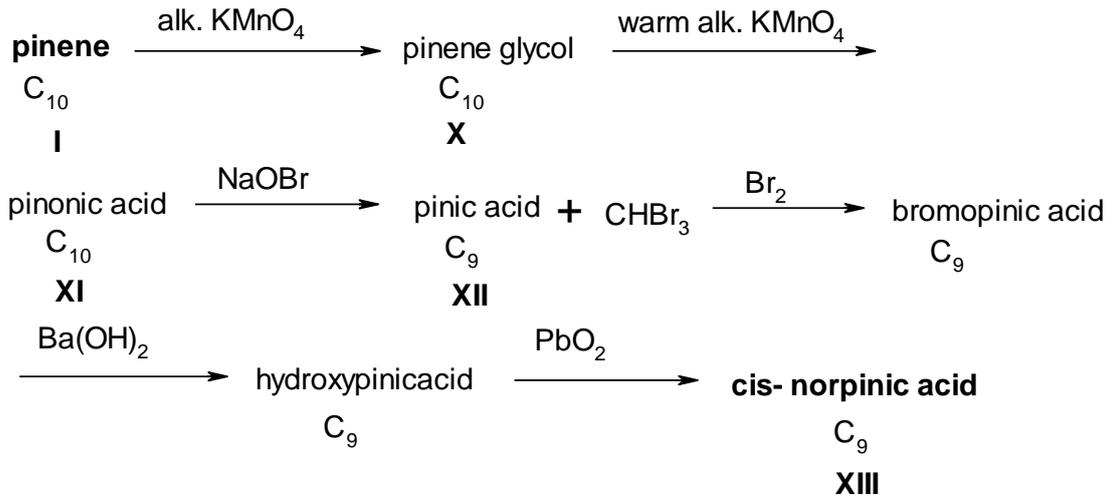


تحول α -بينين (α -Pinene) إلى α -تربينول (α -terpineol) بإضافة جزئ ماء يوضح أن إحدى حلقتي α -بينين (α -Pinene) هي حلقة سداسية، ولاستنتاج الحلقة الأخرى قام باير (1896) بإجراء السلسلة التالية من التفاعلات، والتي استطاع من خلالها إثبات احتواء α -بينين (α -Pinene) على الحلقة الرباعية في تركيبه البنائي، حيث كان هناك ثلاث احتمالات لشكل تلك الحلقة الثانية كما يتضح من المعادلة التالية:



حيث أن الحلقة الرباعية أكثر ثباتا من الحلقة الثلاثية، إذن الاحتمال الذي يؤدي إلى تكوين التركيب I هو الأكثر حدوثا.

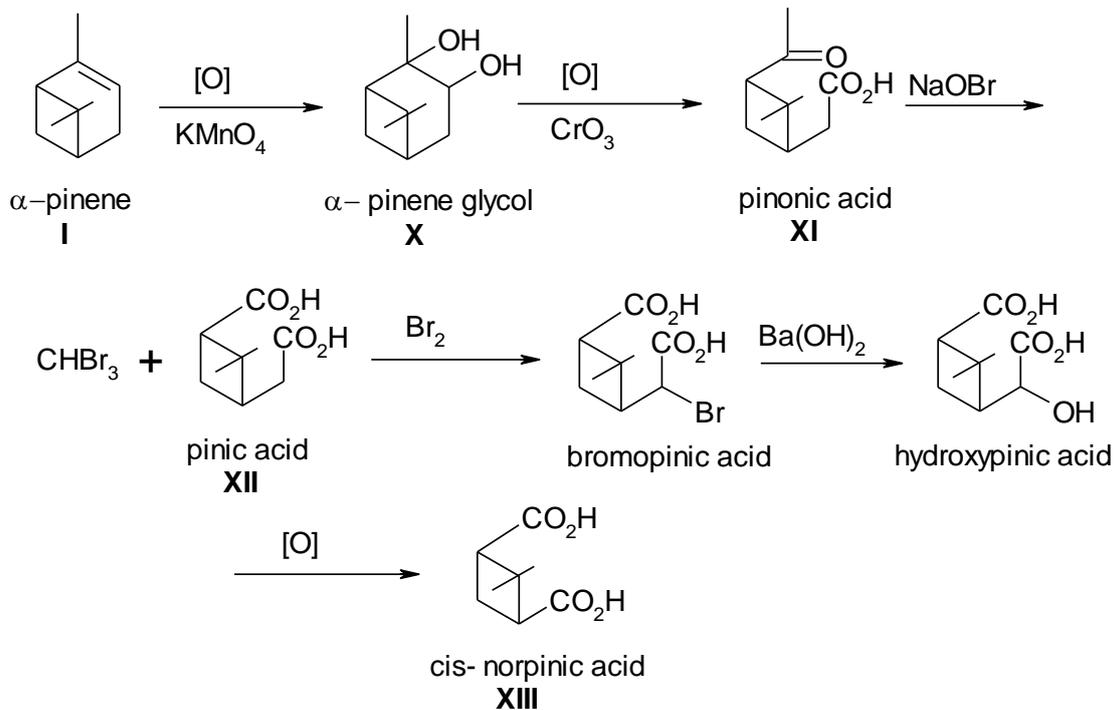
بإتباع الأكسدة التدريجية لـ α -بينين (α -Pinene) أمكن إثبات وجود الحلقة الرباعية كما يلي:



شكل 43

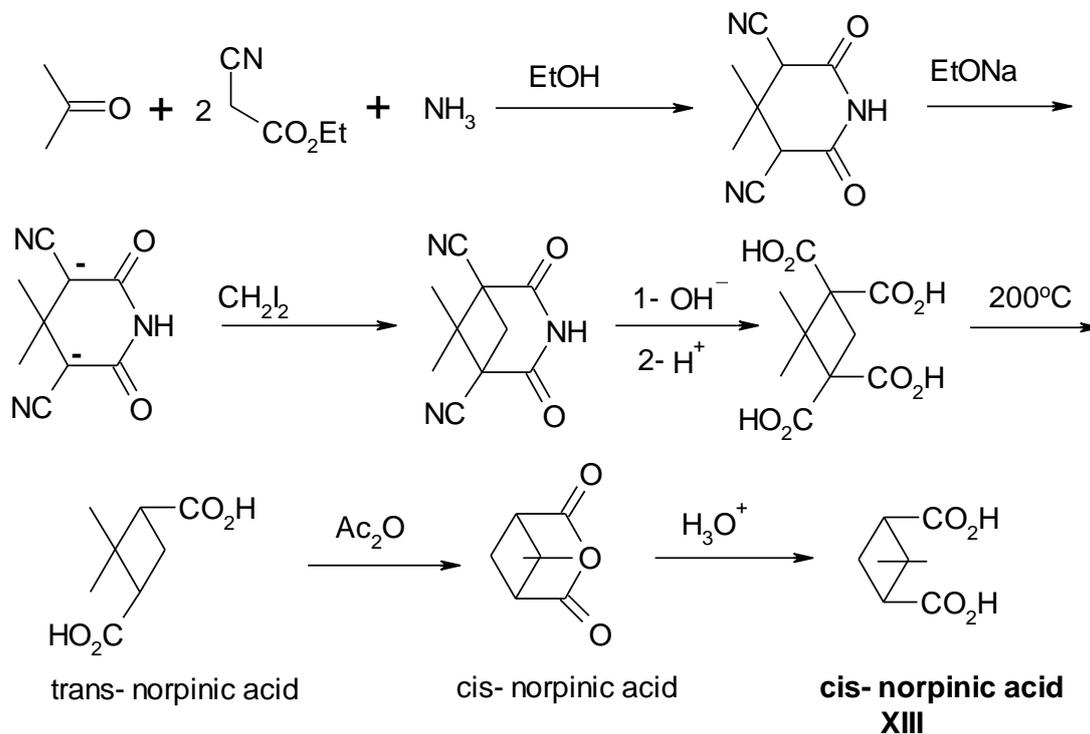
من خلال تلك السلسلة من التفاعلات نستنتج الآتي:-

- 1- حمض البينونيك (pinonic acid) (XI) هو حمض كربو كسيلي مشبع يحتوي على مجموعة استيل (CH_3CO acetyl group)
 - 2- حمض النوربينك (norpinic acid) (XIII) هو أيضا حمض ثنائي الكربوكسيلك مشبع، ويمكن كتابة صيغته الكيميائية في الصورة $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ أي أنه هو dimethyl cyclobutane dicarboxylic acid
 - 3- حمض البينك (pinic acid) (XII) هو حمض مشتق من السيكلوبيوتان الذي يحتوي على مجموعة $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ كسلسلة جانبية.
- وبقبول باير الصيغة I لتمثل التركيب البنائي لـ α - بينين (α - Pinene) تمكن من تفسير التفاعلات السابقة طبقا للمعادلات التالية:



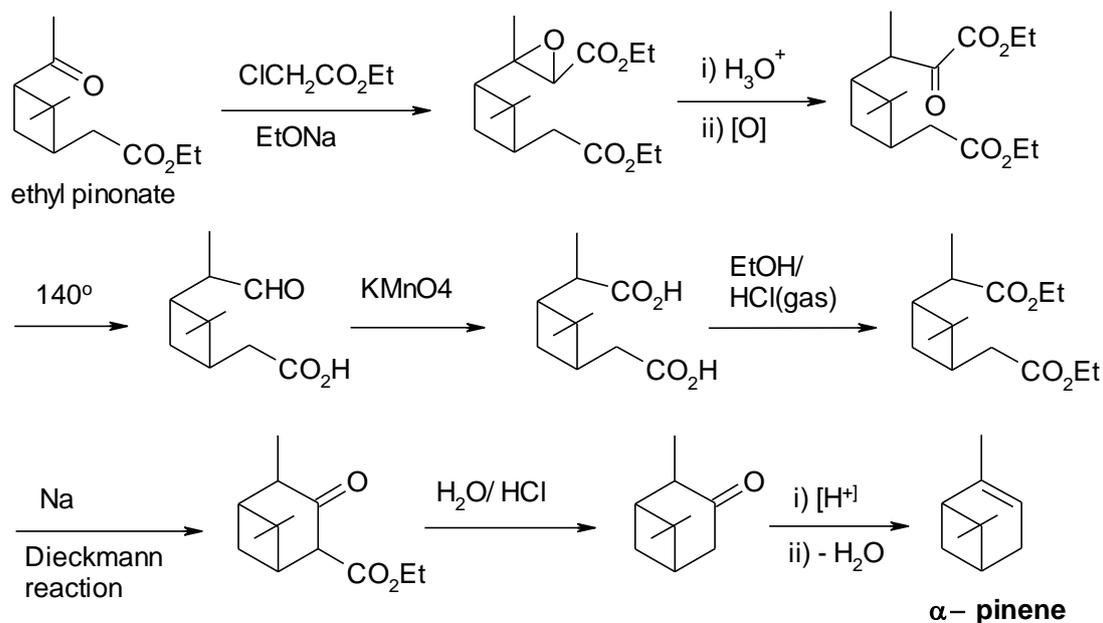
شكل 44

تأكيدا للتفاعلات السابقة أمكن تحضير حمض النوربينيك (norpinic acid) بالطريقة التالية:



شكل 45

وكذلك تم تحضير α -بينين (α -Pinene) (I) بالطريقة التالية:



شكل 46

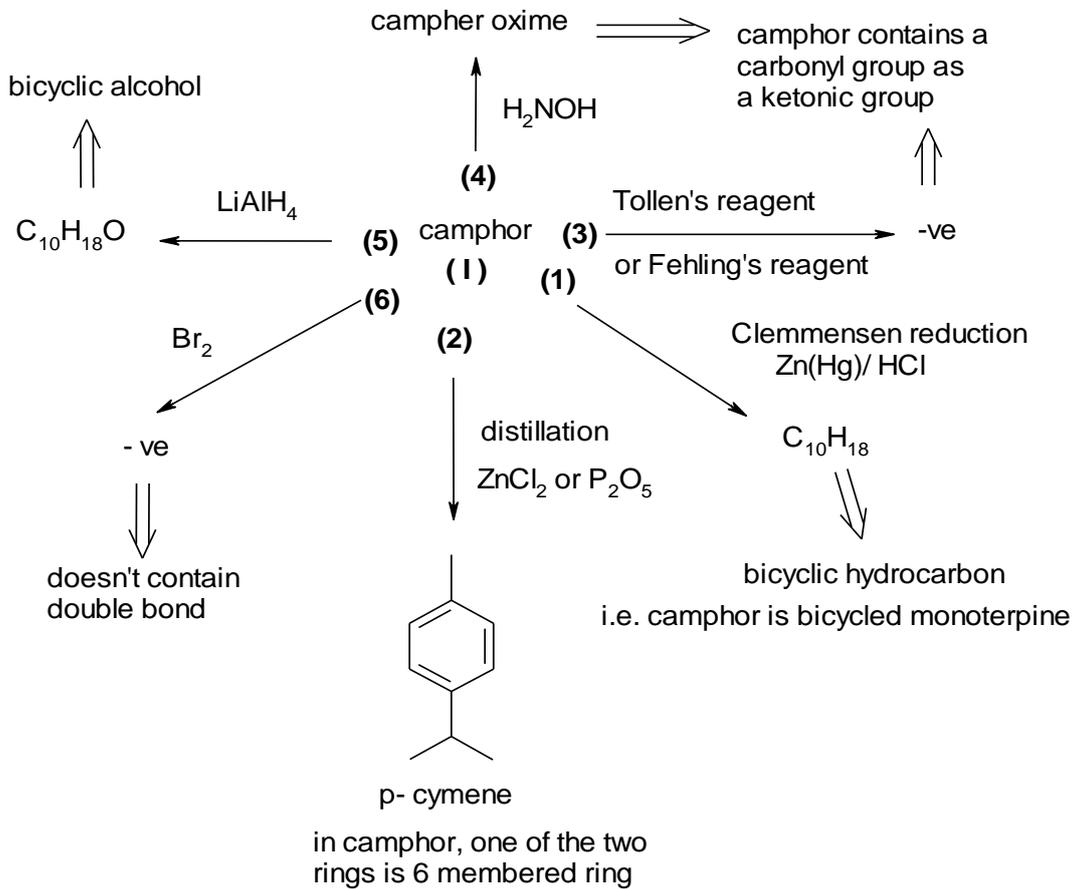
(Camphor)

يمكن الحصول على الكافور الشائع أو الكافور الياباني من كافور شجرة القار (camphor Laurel) وأسمها العلمي (cinnamomum camphora)، وهي شجرة توجد في اليابان وفورموزا والصين الوسطى.

الكافور مادة صلبة تنصهر في درجة 175 °م، وتغلي في درجة 204 °م ، الكافور الياباني ذو دوران يميني (دكسترو dextro) قيمته 44,3°، أما ايزوميره اليساري (ليفو leavo) يندر تواجده في الزيوت الطبيعية بالرغم من أنه يمكن إنتاجه بأكسدة L-بورنيول.

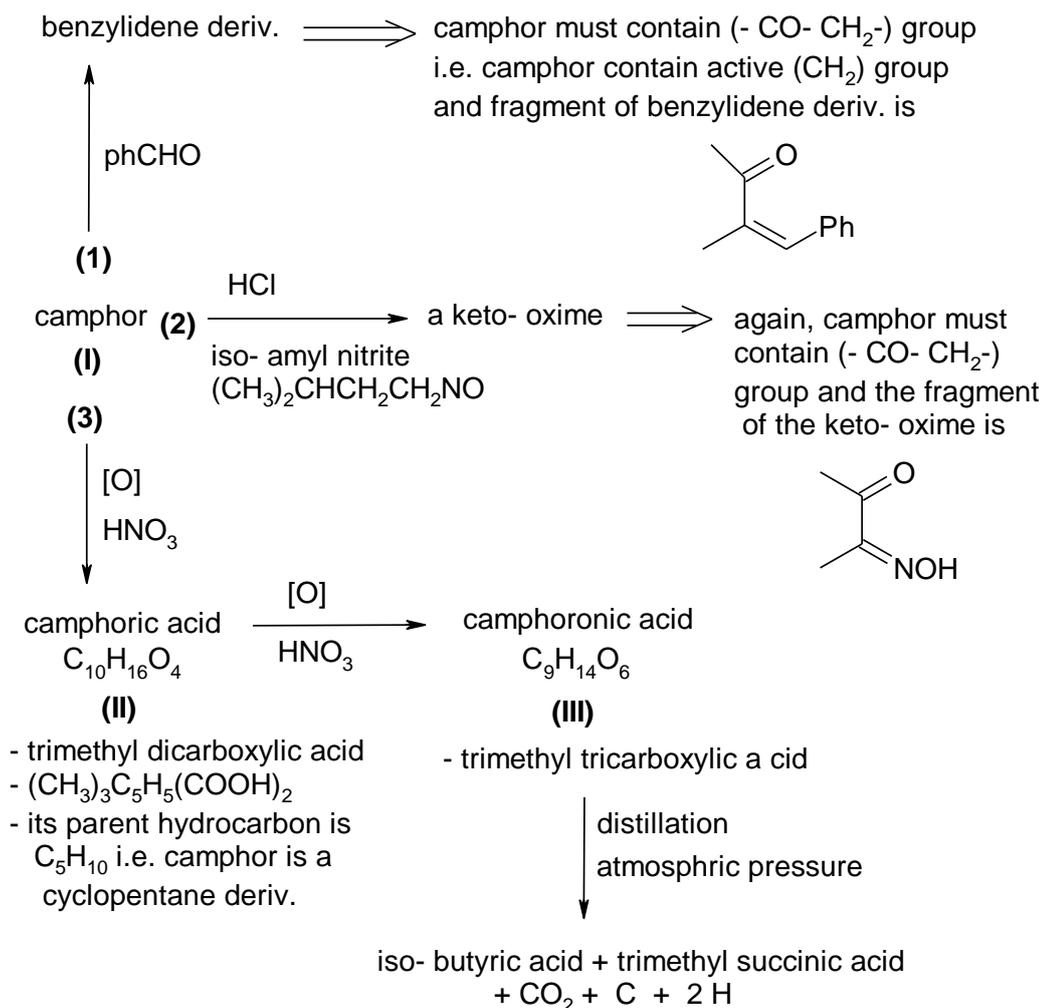
الاستخدام الأساسي للكافور هو استعماله كملدن في صناعة السليلوز وقطن البارود (نيترات السليلوز)، وهو مسحوق يحترق دون أن يكون دخاناً، وهو ذو قيمة كمضاد للالتهابات وكمطهر وكمخدر موضعي إلى حد ما. أما في المعامل الكيميائية فإنه يستخدم كمذيب في تجارب تعيين الوزن الجزيئي، حيث إن له ثابت انصهار أو تجمد 40 وهي قيمة عالية إذا قورنت بثابتي انصهار الماء والبنزين، وهي 1,86، 5,1 على التوالي.

وأمکن إثبات التركيب البنائي للكافور (camphor) بالطرق التالية:-



شكل 47

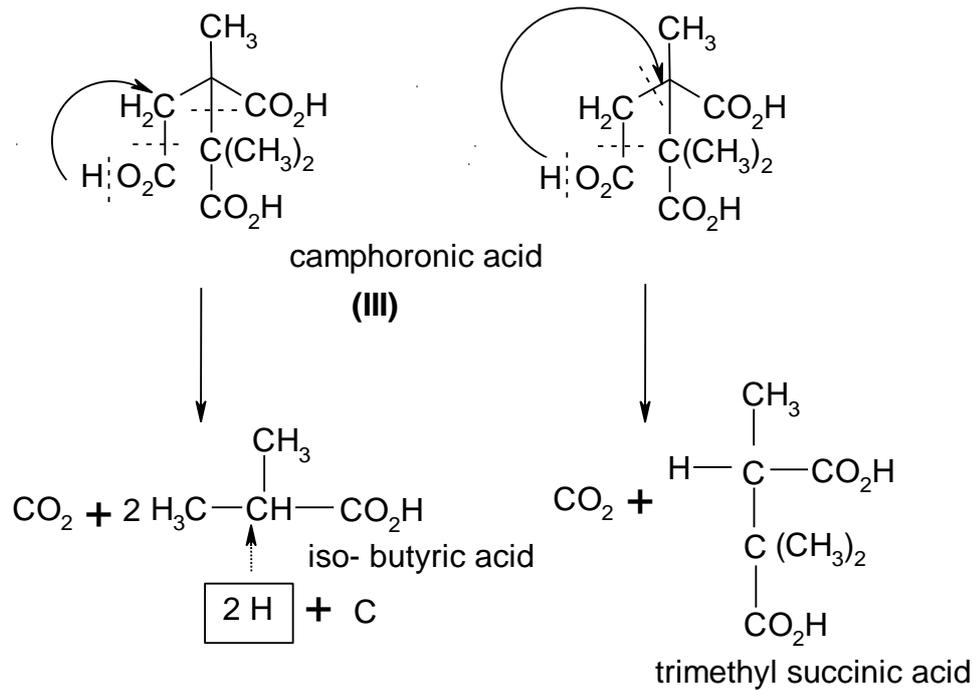
من هذه التفاعلات (شكل 47) يتضح أن الكافور (camphor) (I) مركب ثنائي الحلقة، وأن إحداها حلقة سداسية، ويحتوي على مجموعة كربونيل كاتونية، ولا يحتوي على أي رابطة مزدوجة.



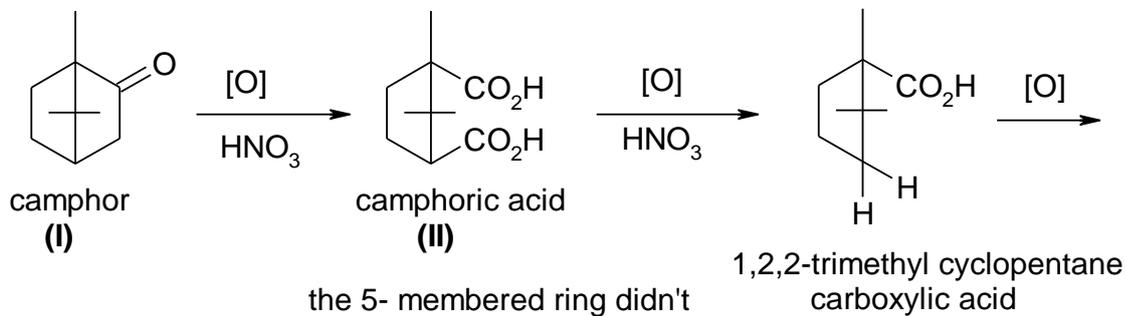
شكل 48

من شكل 48 نستنتج أن:-

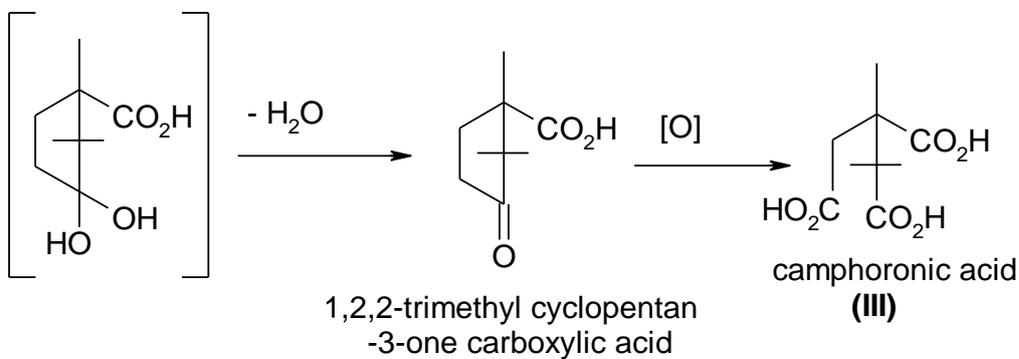
1. الكافور (camphor) (I) يحتوي على المجموعة - CH₂ - CO - في تركيبه البنائي.
2. حمض الكامفورك (camphoric acid) (II) هو حمض ثنائي الكربوكسيل، والذي يمكن كتابة صيغته الجزيئية في الصورة: (CH₃)₃C₅H₅(COOH)₂، أي أن الكافور (camphor) (I) مشتق من السيكلوبنتان (cyclopentane derivative).
3. حمض الكامفورونك (camphoronic acid) (III) يحتوي على 3 مجموعات كربوكسيل، ومن تحوله إلى حمض الأيزوبوتريك + حمض ثلاثي مثيل السكسينيك يمكن وضع الصيغة التالية لتركيبه البنائي والتي تفسر هذا التحول كما يتضح في المعادلات التالية



(I) (camphor) في ضوء هذه الاستنتاجات أمكن وضع صيغة التركيب البنائي التالية للكامفور (camphor) والتي استطاعت تمثيل خطوات أكسدته إلى كل من حمضي الكامفورك (camphoric acid) (II) والكامفورونك (camphoronic acid) (III) كما يتضح في المعادلات الآتية:



the 5- membered ring didn't affected with oxidation i.e. it present in the parent structure formula of camphor

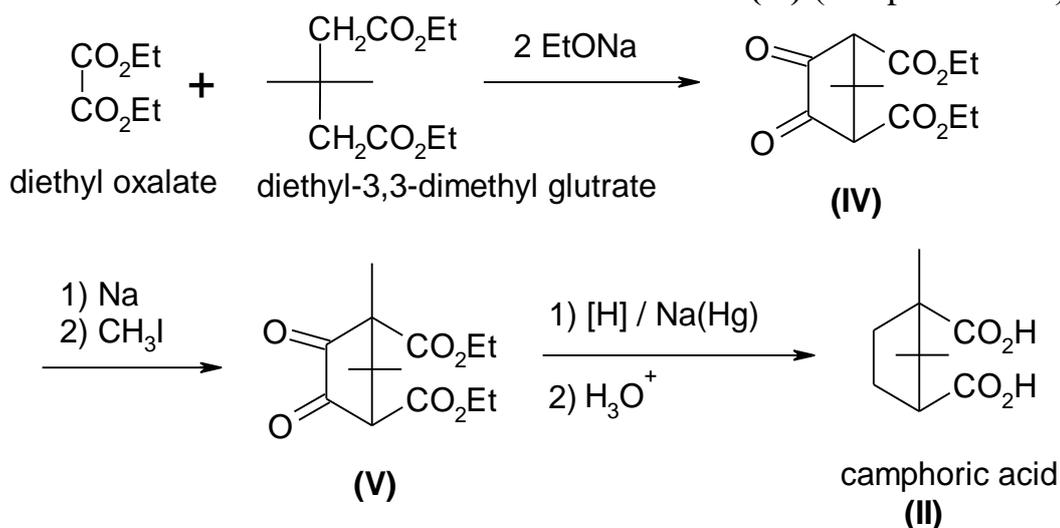


شكل 49

تأكيداً لصحة هذه الصيغ التركيبية لكل من حمضي الكامفورك (II) والكامفورونك (III) (camphoric & camphoronic acids) والكامفور (I) فقد أمكن تحضير هذه المركبات بالطرق الكيميائية الآتية:-

أولاً: طريقة تحضير حمض الكامفورك (II) (Synthesis of Camphoric Acid):-

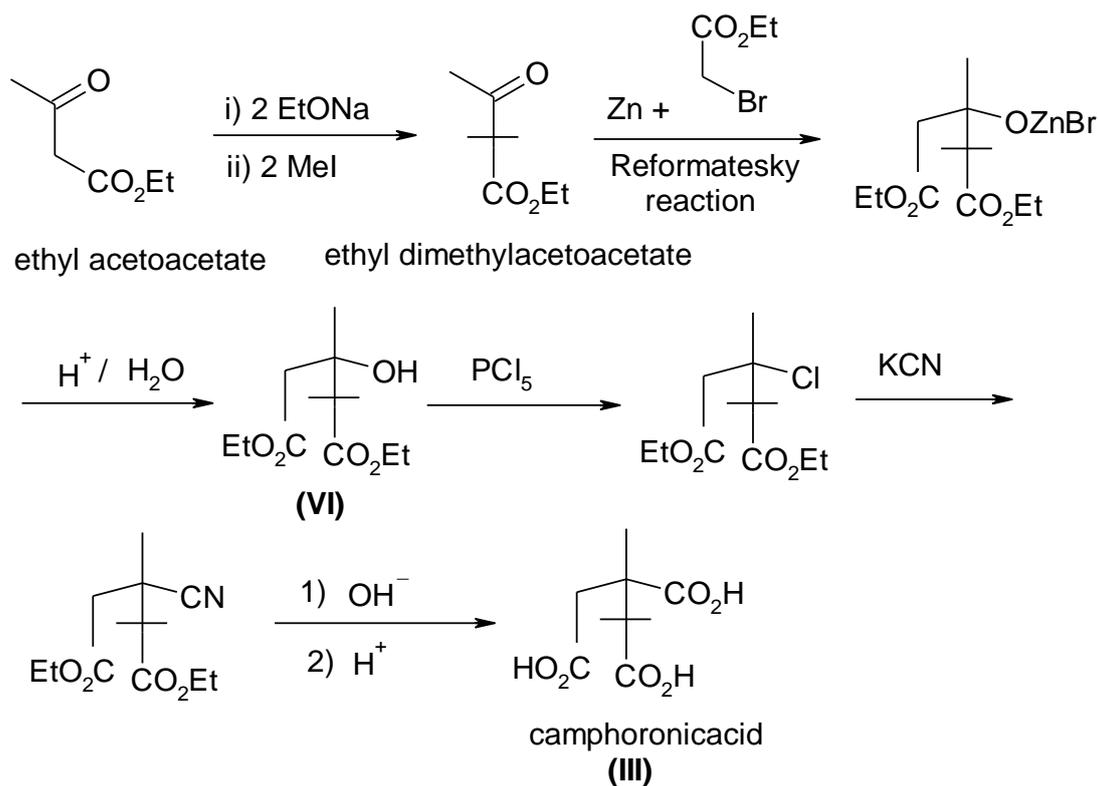
يتكاتف ثنائي اثيل اوكسالات (diethyl oxalate) مع ثنائي اثيل β,β -ثنائي مثيل جليوترات (diethyl β,β -dimethyl glutrate) تحت ظروف تفاعل ديكمان (Dieckmann reaction's conditions) ليعطي ثنائي اثيل 5,5-ثنائي مثيل سيكلوبنتا-3,2-دايون ثنائي الكربوكسيلات (diethyl 5,5-dimethyl cyclopenta-2,3-dicarboxylate) (IV) الذي تم الكلته بيوديد المثل، ثم اختزال الناتج وإتباع ذلك بالتحلل المائي منتجاً حمض الكامفورك (II) (camphoric acid).



شكل 50

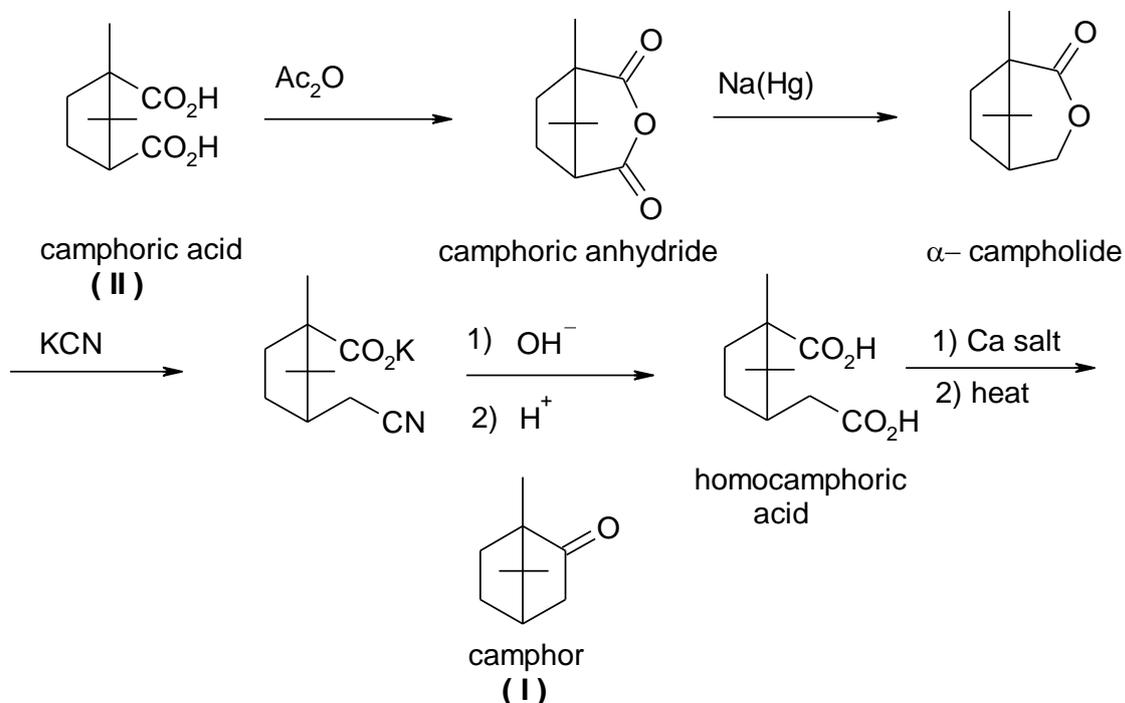
ثانياً: طريقة تحضير حمض الكامفورونك (III) (Synthesis of Camphoronic acid):-

ألكلة إثيل أسيتواسيتات (1 مول) بيوديد المثل (2 مول) أعطت إثيل α,α -ثنائي مثيل أسيتواسيتات الذي خضع لتفاعل ريفورماتسكي (Reformatsky reaction) ليعطي ثنائي إثيل β -هيدروكسي α,α,β -ثلاثي مثيل جليوترات (diethyl β -hydroxy- α,α,β -trimethyl glutrate) (VI)، المركب الأخير تم مفاعله على خطوات متتالية مع خامس كلوريد الفوسفور ثم سيانيد البوتاسيوم ثم تعرض للتحلل المائي ليكون الناتج النهائي هو حمض الكامفورونك (III) (camphoronic acid).



شكل 51

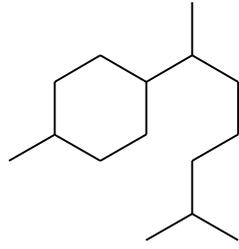
ثالثاً: طريقة تحضير الكافور (I) *(Synthesis of Camphor)* :-
 باتباع الخطوات المذكورة في شكل 52 أمكن تحضير الكافور (I) معملياً من حمض الكامفورك (II) (camphoric acid).



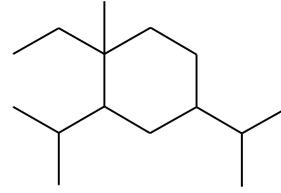
شكل 52

سيسكويتربينات (Sesquiterpens)

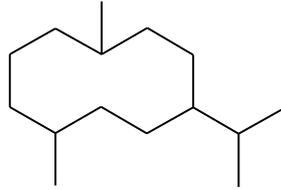
الزيوت الطيارة في النباتات العطرية ما هي إلا تريبنات أحادية وسيسكويتربينات، وتؤلف السيسكويتربينات ذلك الجزء من الزيت الطيار الذي له درجة غليان أعلى. السيسكويتربينات مركبات يدخل في هيكلها 15 ذره كربون أي 3 وحدات ايزوبرين، تتحد هذه الوحدات مع بعضها بطرق مختلفة، وينتج عن هذا الاتحاد سيسكويتربينات مختلفة البناء، قد تكون مفتوحة أو حلقة، أحادية أو ثنائية أو ثلاثية الحلقة. السيسكويتربينات أحادية الحلقة أكثر انتشارا في الطبيعة من نظيرتها غير الحلقة، إذ يعرف منها الكثير وتتمثل صيغ معظمها في أربعة هياكل بنائية هي:



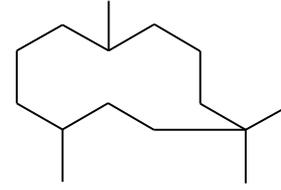
Bisabolane



Elemene

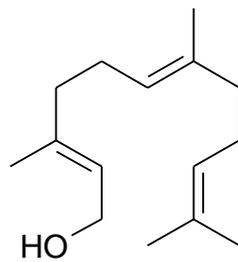


Germacrane

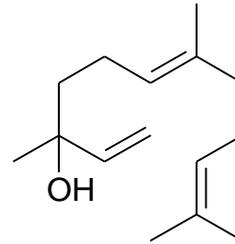


Humulane

ومن أمثلتها:-



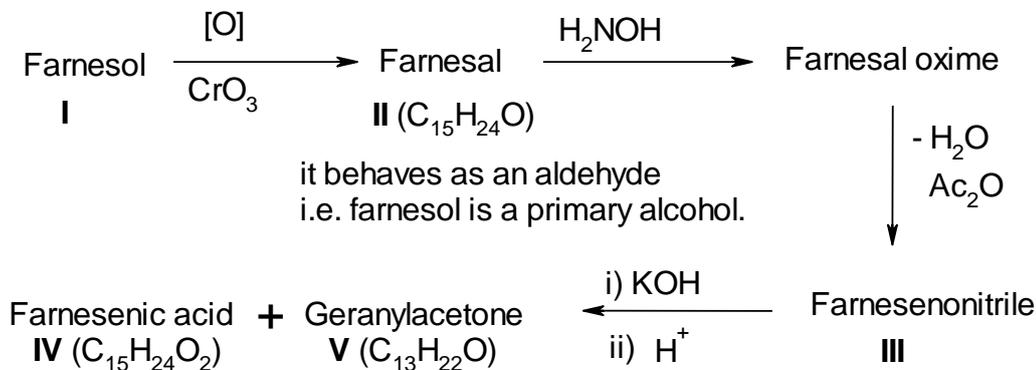
Farnesol



Nerolidol

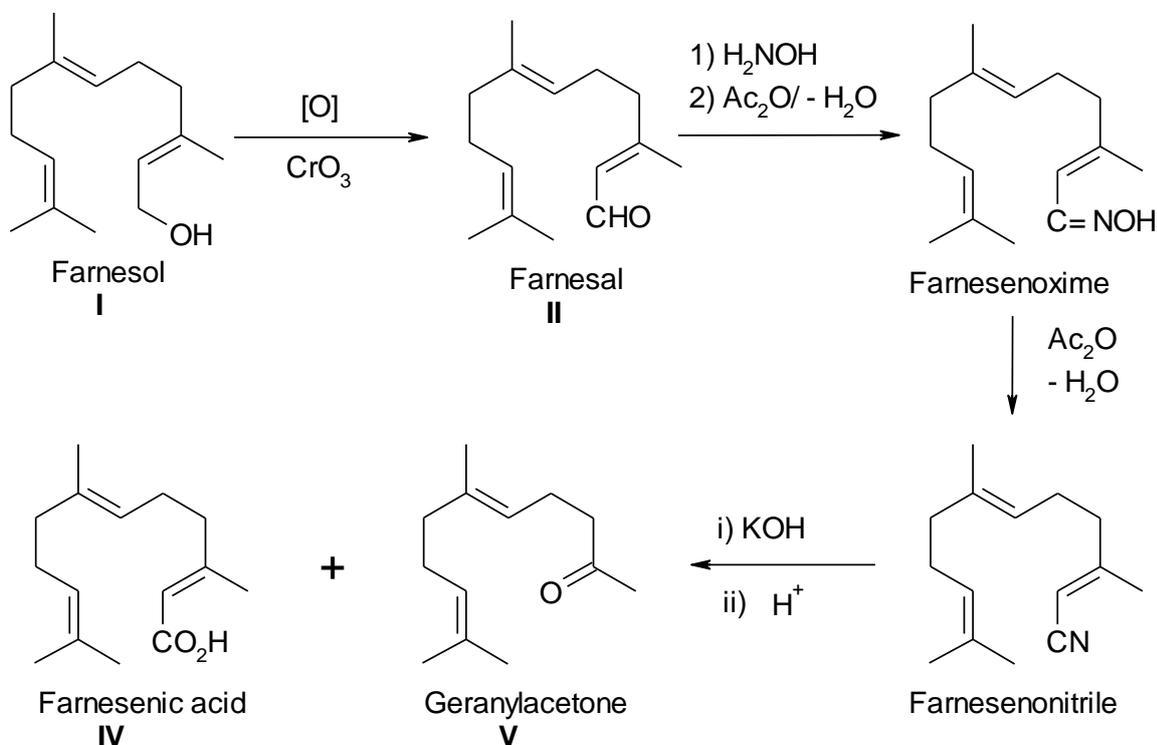
السيكويتربينات المفتوحة (Acyclic Sesquiterpines)
فارنيسول (Farnesol)

أمكن التعرف على التركيب البنائي للفارنيسول (farnesol) كما يلي:



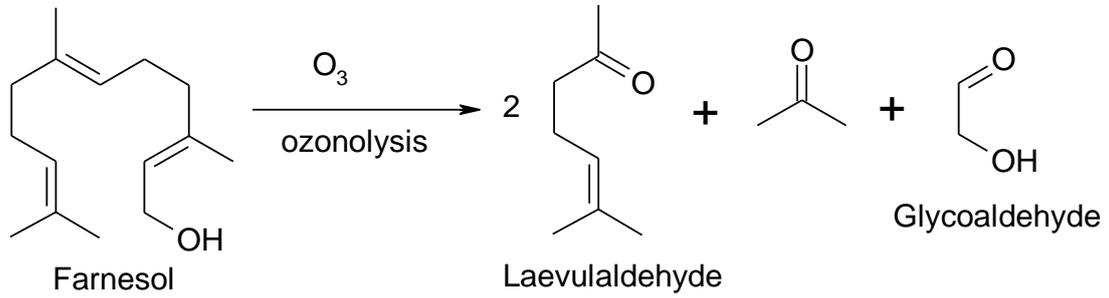
شكل 53

يتضح من هذه التفاعلات (شكل 53) أن الفارنيسول (I) كحول أولي (primary alcohol)، وحيث أن التفاعل الأخير من التفاعلات المميزة للمركبات الكربونيلية غير المشبعة بين موضعى β,α - بالنسبة لمجموعة الكربونيل (unsaturated carbonyl compounds) أو مشتقاتها، إذن حمض الفارنيسيك (IV) (farnesenic acid) ومشتق النتريل (Farnesenitrile) (III) مشتق من مركبات غير مشبعة في الموضع β,α . وبالتالي أمكننا تمثيل سلسلة التفاعلات السابقة بالمعادلات التالية:

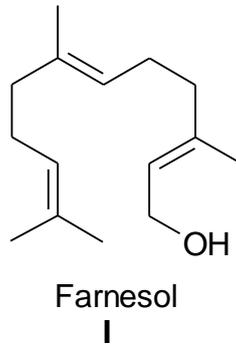


شكل 54

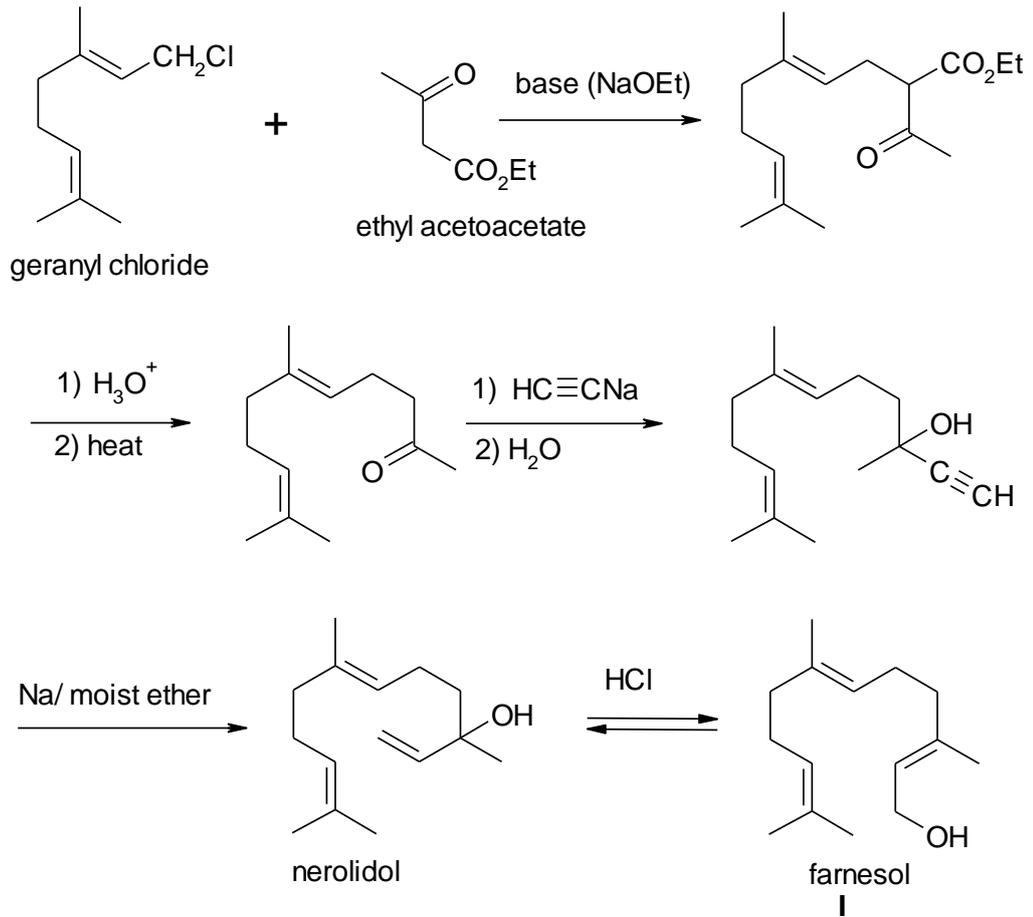
أوزنة الفارنيسول (farnesol) (I) أعطت المركبات التالية:-



هذا التفاعل يشير إلى وجود مجموعة ايزوبروبينيل (isopropenyl group)، ويؤكد التركيب البنائي التالي للفارنيسول (farnesol) (I):-

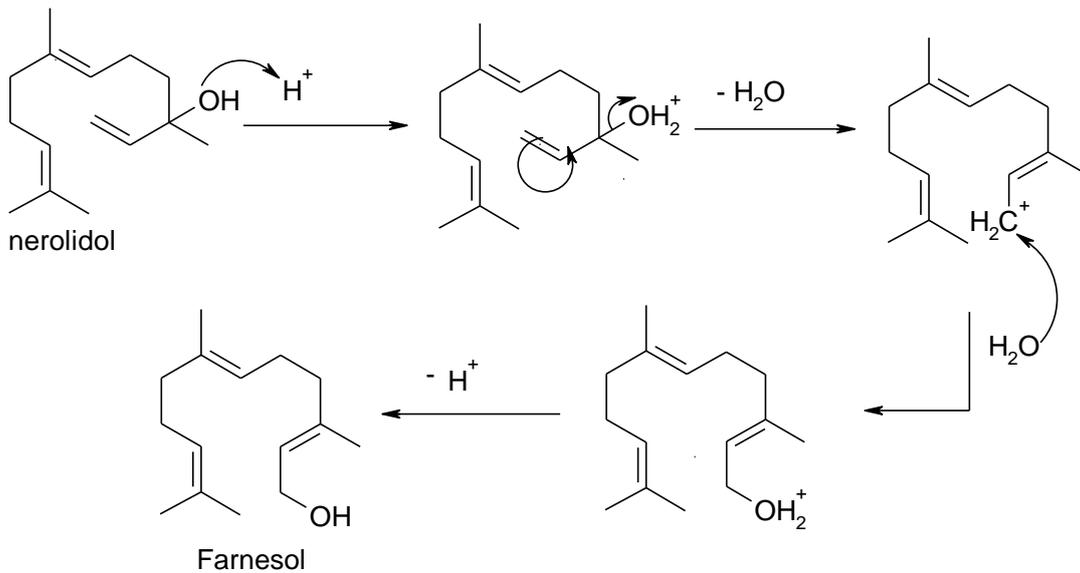


طريقة تحضير الفارنيسول (farnesol) (I) التالية دلت أيضا على صحة استنتاج تركيبه البنائي:-



شكل 55

شكل 56 يوضح ميكانيكية تحول النيروليدول (nerolidol) إلى الفارنيسول (farnesol):-



شكل 56

الباب الثاني

القلويدات (أشباه القلويات) (Alkaloids)

القلويدات (أشباه القلويات)

Alkaloids

مقدمة:-

تُوجد تعريفات عديدة للقلويدات (أشباه القلويات)، ففي البداية تم تعريفها على أنها مركبات عضوية طبيعية ذات خواص قاعدية تحتوي على حلقة بيريدين، ولكن هذا تعريف محدود للقلويدات، لذلك عُرفت على أنها المركبات العضوية المستخلصة من النبات والتي لها طبيعة قاعدية، وتحتوي على ذرة نتروجين واحدة على الأقل في حلقة غير متجانسة. القلويدات ذات تأثيرات فسيولوجية واضحة، وتنتسب من الناحية الكيميائية إلى البيرول والبيريدين والكينولين والأيزوكينولين، منها ما هو سام إلى درجة كبيرة، ومنها ما يستعمل كعقاقير طبية مثل الكينين المستخدم لعلاج الملاريا والمورفين لإزالة الآلام أو الكوكايين كمخدر موضعي والأثروبين في جراحة وطب العيون.

الخواص العامة للقلويدات:-

- معظم القلويدات مواد صلبة متبلورة ذات طعم شديد المرارة.
 - القلويدات عديمة الذوبان في الماء وتذوب في المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم والكحول والإيثر والبنزين، هيدروكلوريداتها وكبريتاتها وغيرها من الأملاح تذوب في الماء ولا تذوب في المذيبات العضوية غير المستقطبة.
 - يتم ترسيب القلويدات من محاليلها بواسطة أنواع معينة من الكواشف والتي تكون معها أملاحاً غير قابلة للذوبان في الماء، من أمثلة هذه الكواشف أحماض التانيك والبيكريك والفسفومولبيديك والفسفوتانجستيك.
- ولهذا فإن حمض التانيك غالباً ما يستخدم كمضاد للتسمم بالقلويدات لأن ملح التانات عديم الذوبان ولا يسهل امتصاصه في القناة الهضمية، ومن مرسبات القلويدات أيضاً كاشف ماير (Meyer's reagent) وهو يوديد بوتاسيوم زئبقيكي.
- تستخدم العوامل المنتجة للألوان وبخاصة العوامل المؤكسدة منها في التعرف على درجة نقاوة القلويدات، فمثلاً يُخلط البيروسين مع حمض النيتريك لينتج لون أحمر دموي، وإضافة بلورة صغيرة من ثاني كرومات الصوديوم إلى بضع قطرات من محلول الأستركينين في حمض الكبريتيك المركز يعطي تلاعباً لونياً يبدأ بالأزرق وسرعان ما يتحول إلى البنفسجي فالأحمر، وأخيراً إلى لون أصفر معتم.

تصنيف القلويدات:-

قد تلجأ بعض المصادر إلى تصنيف أشباه القلويات وفقاً للفصائل النباتية المستخلصة منها، ولكن تزايد اكتشاف المئات من هذه المركبات في الوقت الحاضر حال دون استخدام مثل هذا

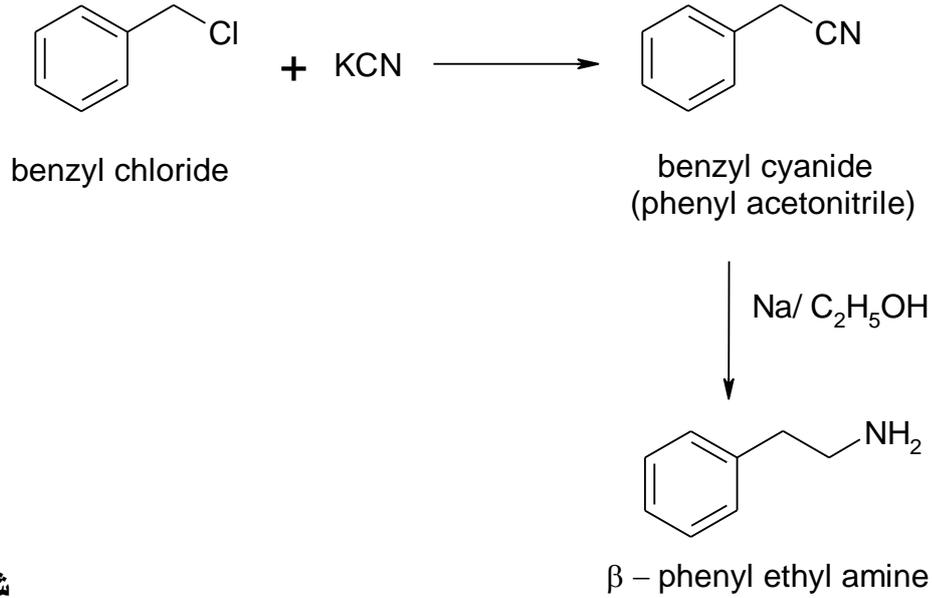
التقسيم. هذا وهناك تصنيف جامع إلى حد ما لأنواع المختلفة من القلويدات، إذ تُقسم إلى ثلاثة أقسام رئيسية هي:

1. أشباه القلويات الحقيقية (True alkaloids):- يُمثل هذا القسم تلك القلويدات التي تكون ذرة نتروجينها جزءا من الحلقة غير المتجانسة، وفي الغالب تتكون في الطبيعة (في النباتات) على هيئة أملاح، كما أنها تُشتق من الأحماض الأمينية، ويُشكل أفراد هذا القسم الأكثرية في أشباه القلويات وهي متباينة في تركيبها البنائي.
2. Proto alkaloids - ويضم هذا القسم تلك الأفراد الأمينية البسيطة التركيب، وفيها ذرة نتروجين لا تشكل جزءا من الحلقة غير المتجانسة، ويطلق أحيانا على أشباه القلويات التي تنتمي إلى هذا القسم الأمينات البيولوجية.
3. أشباه القلويات الكاذبة (Pseudo alkaloids):- يُقصد بها تلك القلويدات التي لا تُشتق من الأحماض الأمينية، على الرغم من أنها تتصف بالخاصية القاعدية، ويندرج تحت هذا القسم أشباه القلويات الستيررويدية وأشباه قلويات بيورينات (purines). لعل هذا التقسيم مقبول لمعالجة أفراد هذه الطائفة من المنتجات الطبيعية على الرغم من أن هناك بعض الشذوذ لأفراد قليلة من هذه المركبات، هذا وتنتهج غالبية المصادر تقسيم القلويدات إلى مجموعات تبعا لتركيبها البنائي، حيث يُؤخذ بعين الاعتبار طبيعة النوى غير المتجانسة الموجودة بجزئيات هذه المركبات، وهذا التقسيم يتناسب مع ما نحن بصدد، لذا سوف نتبعه في هذا المقرر، إذ سنقوم بدراسة أشباه القلويات التابعة للمجموعات التالية:

- مجموعة فنيل إثيل أمين (phenyl ethyl amine group)
- مجموعة بيروليدين - بيريدين (pyrrolidine – pyridine group)
- مجموعة بيروليدين (pyrrolidine group)
- مجموعة ببيريدين وبيريدين (piperidine and pyridine group)
- مجموعة كينولين (quinoline group)
- مجموعة أيزوكينولين (isoquinoline group)
- مجموعة الإندول (indole group)
- أشباه قلويات أخرى (another alkaloids)

مجموعة فينيل إيثيل أمين Phenyl ethyl amine

أفراد هذه المجموعة من القلويدات (أشباه القلويدات) مشتقات من بيتا- فينيل إيثيل أمين (β- phenyl ethyl amine)، والذي يتواجد في اللحوم الفاسدة (المتحللة) نتيجة لفقدان مجموعة الكربوكسيل (-COOH) من الحمض الأميني فينيل الانين (phenyl alanine). و بيتا- فينيل إيثيل أمين (β- phenyl ethyl amine) سائل عديم اللون يغلي عند 197°م، ويتم تحضيره طبقا للمعادلة الكيميائية التالية:-



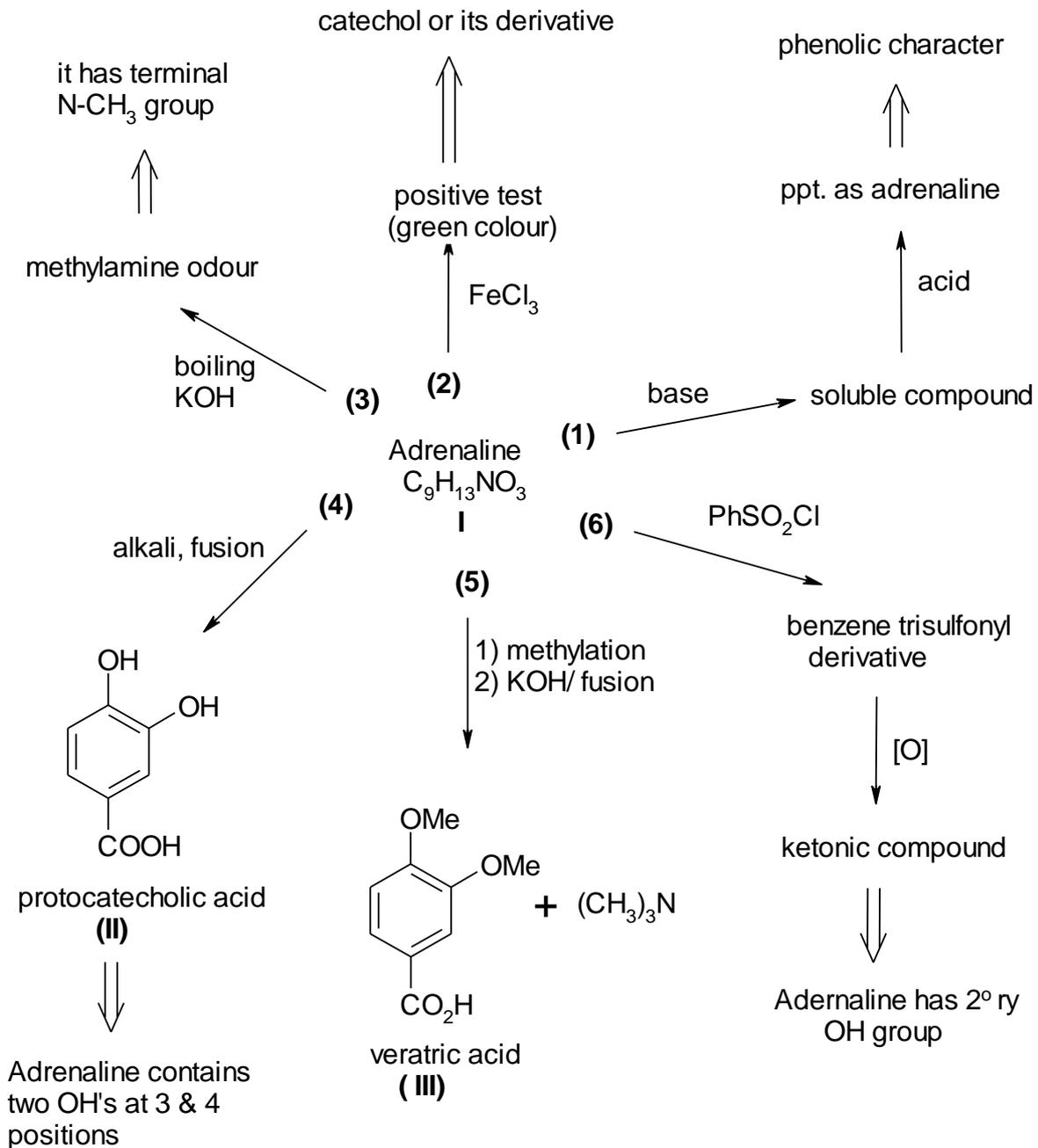
شكل 57

يتبع هذه المجموعة الكثير من المركبات منها الأدرنالين والتيرامين والمسكالين والأفيدرين وغيرها، والتي تتصف بالأهمية البيولوجية، ويشار إلى هذه المركبات بعقاقير الضغط (pressure drugs)، وذلك لأثرها الفسيولوجي المهم في رفع ضغط الدم، ويطلق على أفراد هذه المجموعة في كثير من المصادر العلمية الأمينات البيولوجية.

الأدرنالين (Adrenaline)

ينتشر الأدرنالين على نطاق واسع في المملكة الحيوانية ويندر وجوده في المملكة النباتية، وهو أول هرمون يُفصل على شكل بللوري، وينصهر عند 211°م وله صفة رفع ضغط الدم. الأدرنالين لا يذوب في الماء، ولكنه يذوب في كل من الأحماض والقلويات، ذو فعالية ضوئية $[\alpha]_D -53.5^\circ$. تم تحديد تركيبه البنائي كما يلي:-

1. صيغته الجزيئية $C_9H_{13}NO_3$
2. الأدرنالين (I) يذوب في هيدروكسيد الصوديوم، ويعاد ترسيبه بواسطة ثاني أكسيد الكربون، وذلك يرجع إلى خاصيته الفينولية.
3. ويعطي لون أخضر مع كلوريد الحديديك، مما يدل على أن الأدرنالين (I) مشتق من الكاتيكول (catechol derivative).
4. بالغليان مع محلول مائي لهيدروكسيد البوتاسيوم تتصاعد رائحة الميثيل أمين، وبالتالي فإن الأدرنالين (I) يحتوي على مجموعة $-NCH_3$ في موضع طرفي.

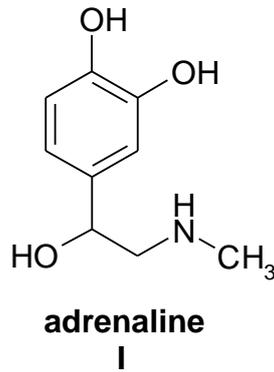


شكل 58

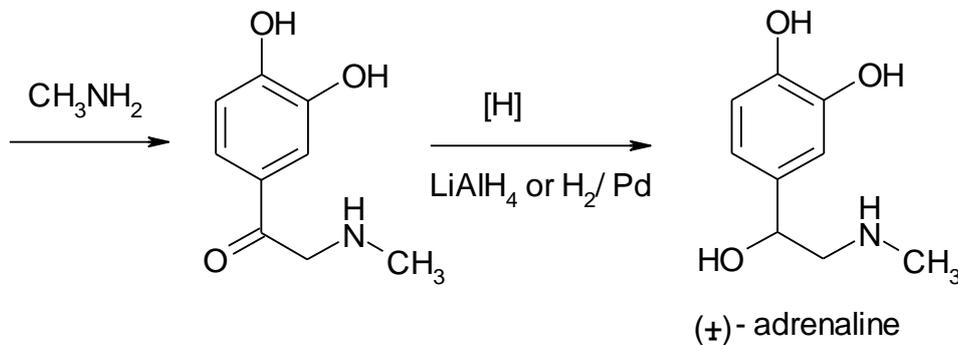
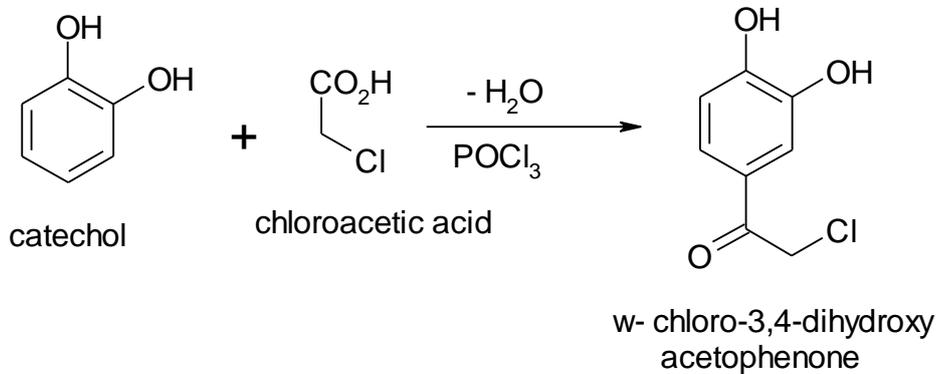
5. تكوين حمض البروتوكاتيكويك (II) (protocatechuic acid) بانصهار الأدرنالين (I) مع هيدروكسيد البوتاسيوم دلالة على احتوائه على مجموعتي OH في الوضعين 3 و 4.
6. الحصول على ثلاثي مثيل أمين المصاحب لحمض الفيراتريك (III) (veratric acid) عن طريق مثيلة الأدرنالين ثم انصهار الناتج مع هيدروكسيد البوتاسيوم يشير إلى وقوع ذرة النيتروجين في نهاية السلسلة الجانبية.
7. الأدرنالين (I) يحتوي على ذرة كربون الكيرالية حيث أنه مركب فعال ضوئياً. ويحتوي على ثلاث مجموعات OH، اثنتان منهما مجموعات هيدروكسيل فينولية (كما هو واضح من المركبين II & III).

الحصول على مركب كيتوني بأكسدة مشتق بنزين ثلاثي السلفونيل (benzene trisulfonyl derivative) والذي تم الحصول عليه من تفاعل الأدرنالين (I) مع كلوريد سلفونيل البنزين يدل على أن مجموعة OH الثالثة هي مجموعة هيدروكسيل كحولية ثانوية. من هذه الملاحظات نستنتج أن الأدرنالين (I) يحوي في تركيبه البنائي مجموعة -CH₂CHOH - .

8. نستنتج أن المجموعة -CHOH - متصلة مباشرة بحاقة البنزين من خلال أكسدة الأدرنالين (I) إلى مشتق حمض البنزويك. لأنه إذا كان الأدرنالين (I) يحتوي على المجموعة -CH₂CHOH - لكان ناتج الأكسدة هو مركب مشتق لحمض فنيك الخليك (phenyl acetic acid). كل هذه الحقائق تؤدي إلى استنتاج أن الصيغة البنائية للأدرنالين هي الصيغة رقم (I):-



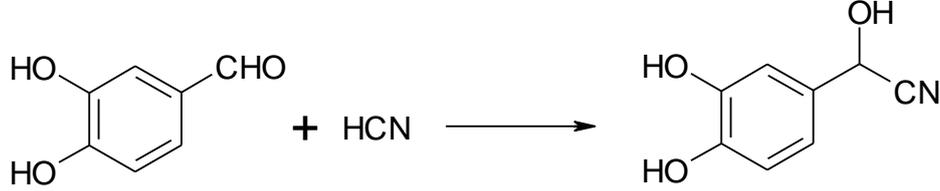
9. تم التأكد من صحة هذا التركيب للأدرنالين (I) بتحضيره معملياً بالطريقة الآتية:-



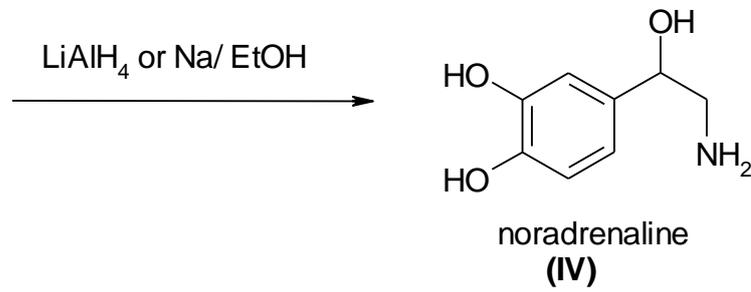
شكل 59

أمكن فصل الأدرنالين (I) إلى المتشابهين الناشطين ضوئياً باستخدام حمض نشط ضوئياً مثل (+)- حمض الطرطريك.

النورأدرنالين الطبيعي (IV) والموجود في adrenal medulla مركب فعال ضوئياً (-) وهو اقوي مركب معروف رافع لضغط الدم، وقد تم إثبات تركيبه البنائي بتحضيره معملياً بعدة طرق، وتتلخص إحداها في المعادلات الكيميائية التالية:-



3,4- dihydroxybenzaldehyde

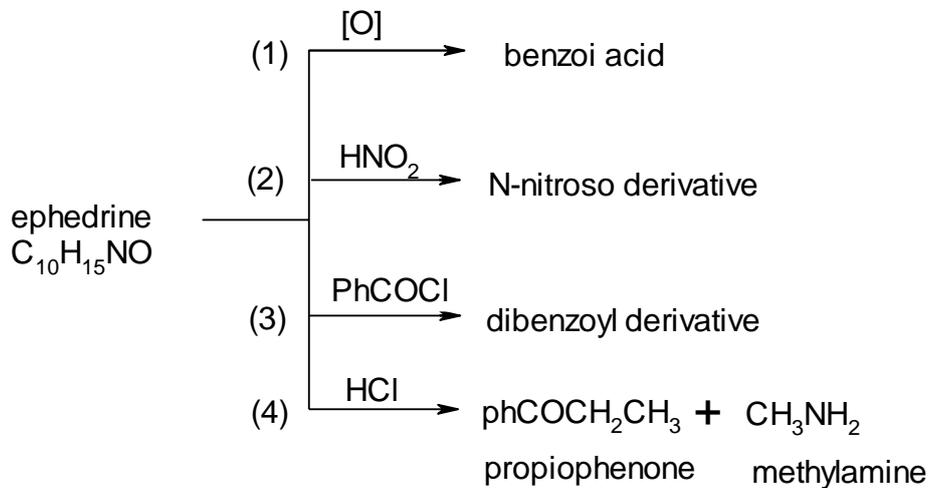


شكل 60

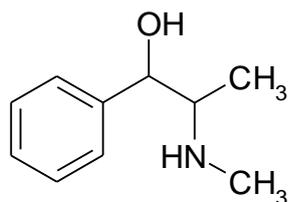
الإفيدرين (D(-)- Ephedrine)

يتوافر (-)-D الإفيدرين (D(-)-ephedrine, m.p. 38.1°, $[\alpha]_D -6.3^\circ$)، وتأثيره الفسيولوجي يماثل تأثير الأدرنالين ويمكن تعاطيه عن طريق الفم، كما أنه يستعمل في علاج hay fever, bronchial asthma, etc.

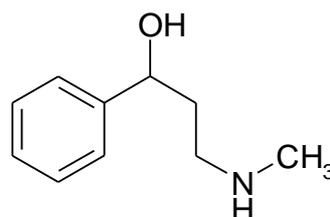
وتم إثبات الصيغة الجزيئية للإفيدرين (I) (ephedrine) بإتباع الخطوات الآتية:-



1. أكسدة الإفيدرين (ephedrine) (I) إلى حمض البنزويك تدل على احتوائه على حلقة بنزين مستبدلة في موضع واحد.
2. تكوين مشتق النيتروزو عند معالجة الإفيدرين (ephedrine) (I) بحمض النيتروزو تعني اشتماله على مجموعة أمين ثانوية.
3. الحصول على مشتق ثنائي البنزويل من تفاعل الإفيدرين (ephedrine) (I) مع كلوريد البنزويل يؤكد على تواجد مجموعة OH كحولية في تركيبه البنائي.
4. نستنتج من تكوين البروبيوفينون والمثيل أمين عند تسخين الإفيدرين (ephedrine) (I) مع حمض الهيدروكلوريك أن صيغته البنائية لا بد وأن تكون إحدى الصيغتين التاليتين:-

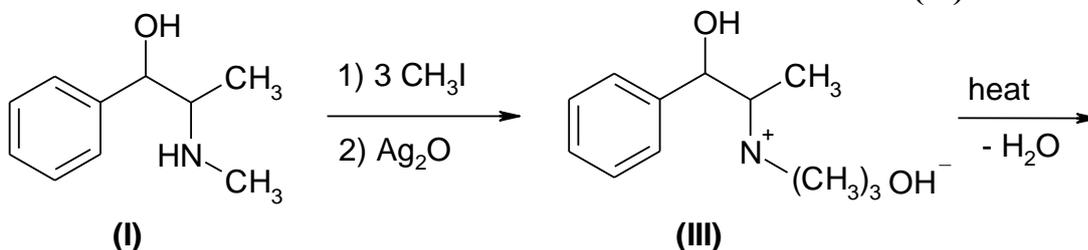


(I)



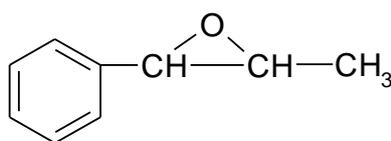
(II)

5. يلاحظ أن الصيغة (I) هي الأقرب للتركيب الحقيقي للإفيدرين حيث أنها تتحلل هيدروأمينيا (hydramine fission) بالتسخين مع حمض HCl وتعطي البروبيوفينون والمثيل أمين. وتأكيدا لذلك تكوين مشتق أكسيد الايثلين (III) بإجراء تفاعل Hofmann exhaustive methylation للمركب (I)، لا يمكن الحصول على المركب (III) من الصيغة (II).



(I)

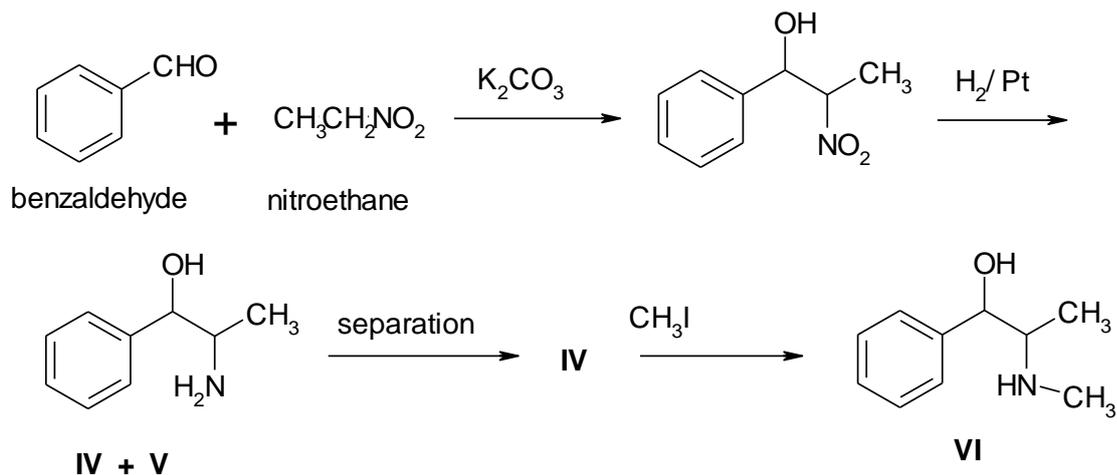
(III)



1,2- methyl phenyl ethylene oxide

شكل 61

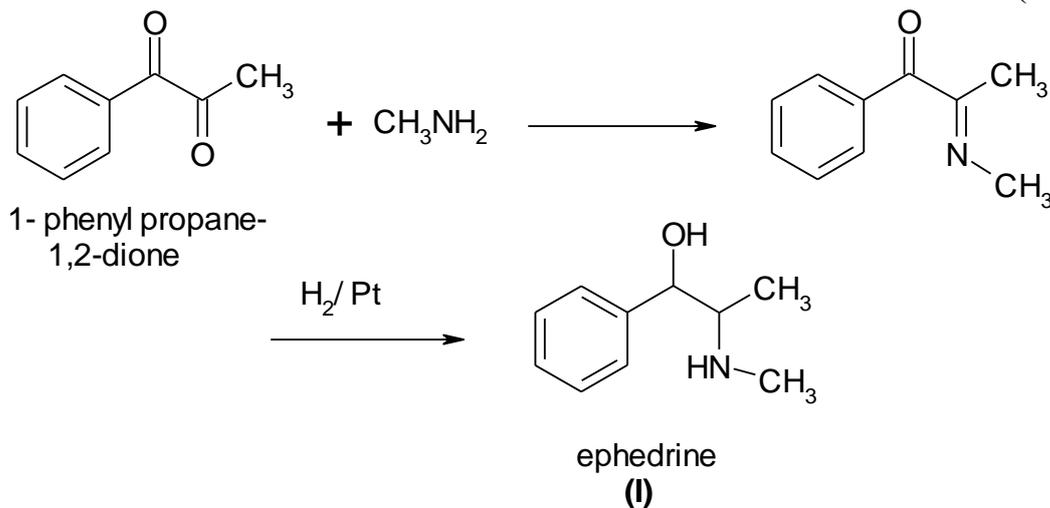
6. تتصف كل من الصيغتين (I) و (II) بالفعالية الضوئية، لاحتواء الصيغة (I) على ذرتي كربون الكيراليتين والصيغة (II) على ذرة كربون الكيرالية، ووجد عمليا أنه عند استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الإفيدرين (ephedrine) (I) بذرة هيدروجين كان الناتج هو ديوكسي إفيدرين (deoxyephedrine) الفعال ضوئيا، وذلك لا يمكن الحصول عليه إلا إذا كانت الصيغة (I) هي التركيب الحقيقي للإفيدرين (ephedrine) (I). وقد تم إثبات صحة هذا التركيب البنائي للإفيدرين (ephedrine) (I) بتحضيره في المختبر طبقا للمعادلات الآتية:-



IV = (±) - norephedrine; V = (±) - nor-ψ- ephedrine.
VI = (±) - ephedrine.

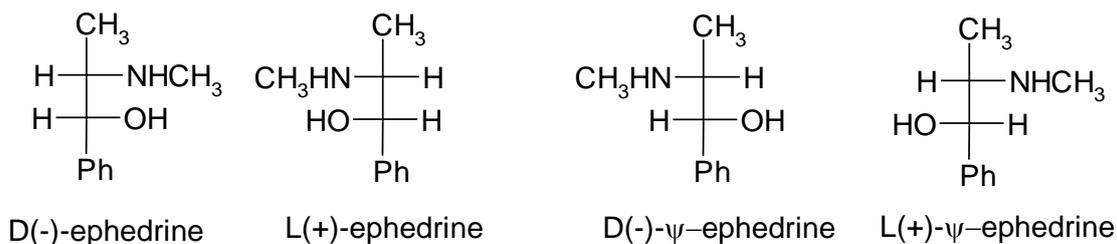
شكل 62

7. وأمكن الحصول على الإفيدرين (I) (ephedrine) أيضا بالطريقة التالية (Manske et. al.):-



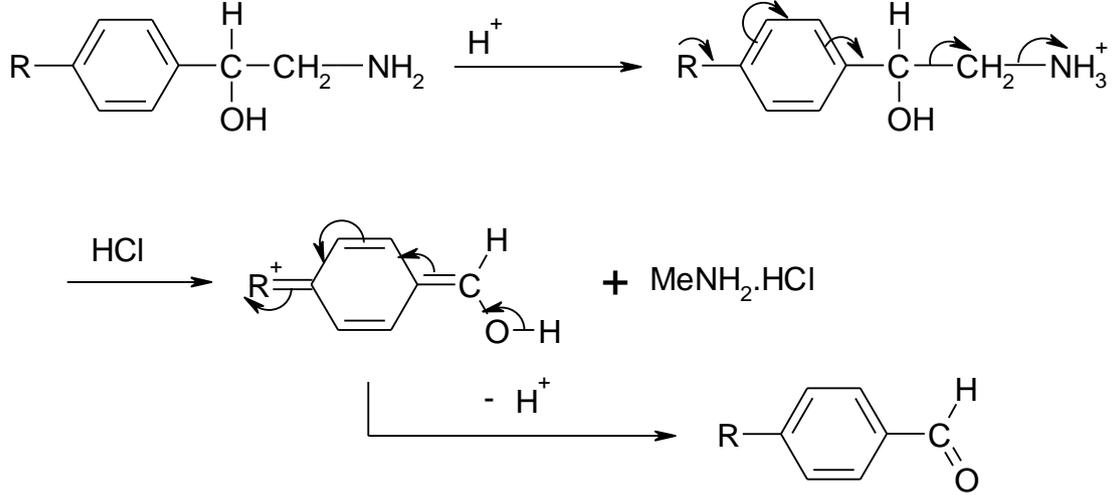
شكل 63

8. الإفيدرين (I) (ephedrine) يحوي ذرتي كربون الكيراليتين (غير متماثلتين) وبالتالي يوجد 4- متشكلات (ايزوميرات) من الناحية النظرية:-



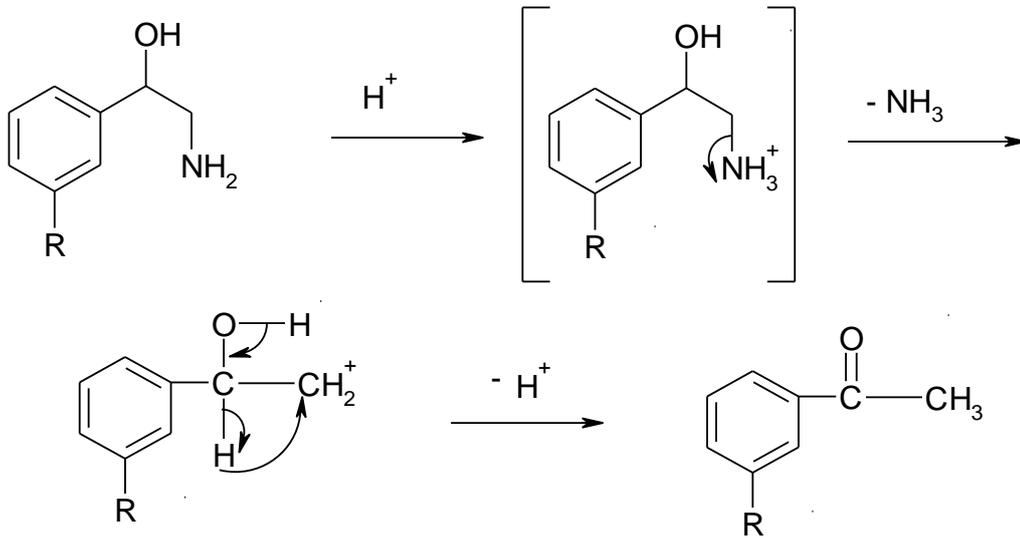
الإفيدرين (I) (ephedrine) يتواجد على هيئة الايثرو (erythro- configuration) بينما الـψ- الإفيدرين (ephedrine) يوجد على هيئة الثرو (threo- configuration).
9. تتم عملية التحلل الهيدرواميوني (hydramine fission) طبقاً لأي من الميكانيكيتين التاليتين وذلك حسب نوع المجموعات المتصلة بحلقة البنزين.

R is in the o-, and/ or p- position:-



شكل 64 أ

ii) R is in the m- position:-



acetophenone derivative

R= Me, OH, OMe i.e. R is electron donating group.

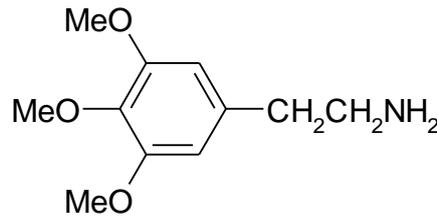
شكل 64 ب

التحلل الهيدرواميوني يعطي الدهيد أو كيتون تبعاً لطبيعة ومكان المجموعة R المتصلة بحلقة البنزين.

الميسكالين (Mescaline)

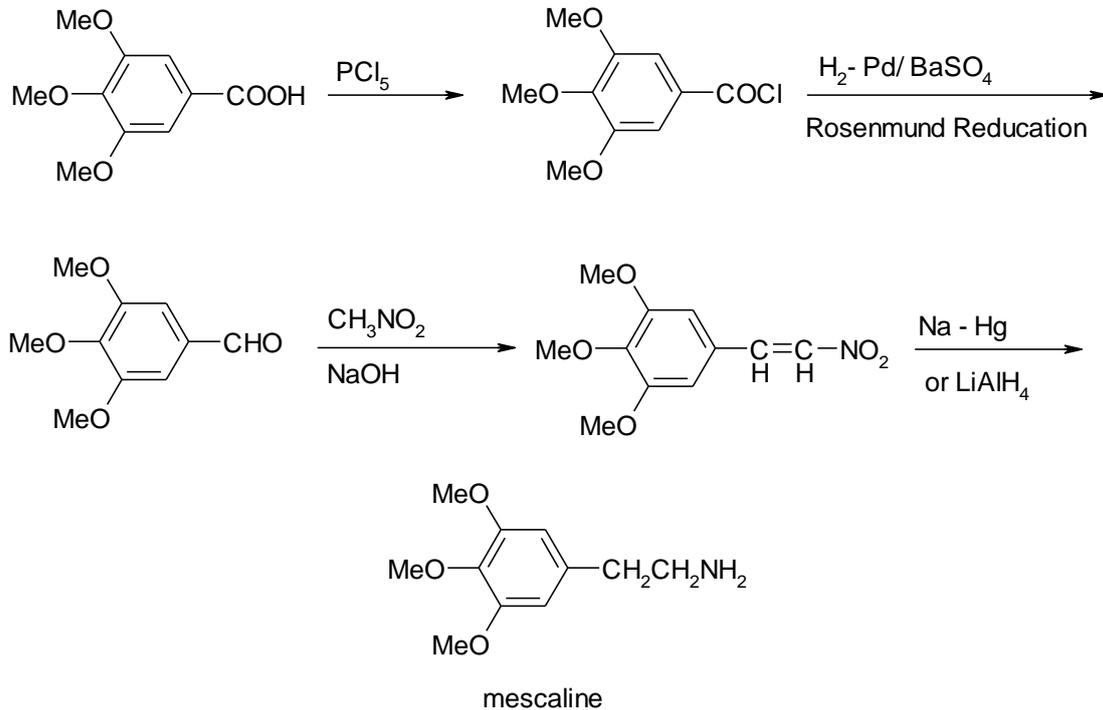
يتوافر الميسكالين (Mescaline) في الطبيعة منفردا أو مع بعض مشتقاته مثل مشتق الاستيل والمثيل، كما أنه يتوافر في نبات بيوت (Peyote lophophora Williamsi) التابع للفصيلة الشوكية، وتعرف أشباه قلوبات مسكالين ومشتقاته بأشبه قلوبات بيوت، و الميسكالين (Mescaline) يسبب الهلوسة.

الميسكالين (Mescaline) يحتوي على مجموعة أمين أليفاتية وثلاث مجموعات ميثوكسي، وأكسده بواسطة برمنجانات البوتاسيوم تعطي حمض 3,4,5- ثلاثي ميثوكسي البنزويك (3,4,5- trimethyl benzoic acid)، وبالتالي يحتمل أن تكون صيغته البنائية كما يلي:-



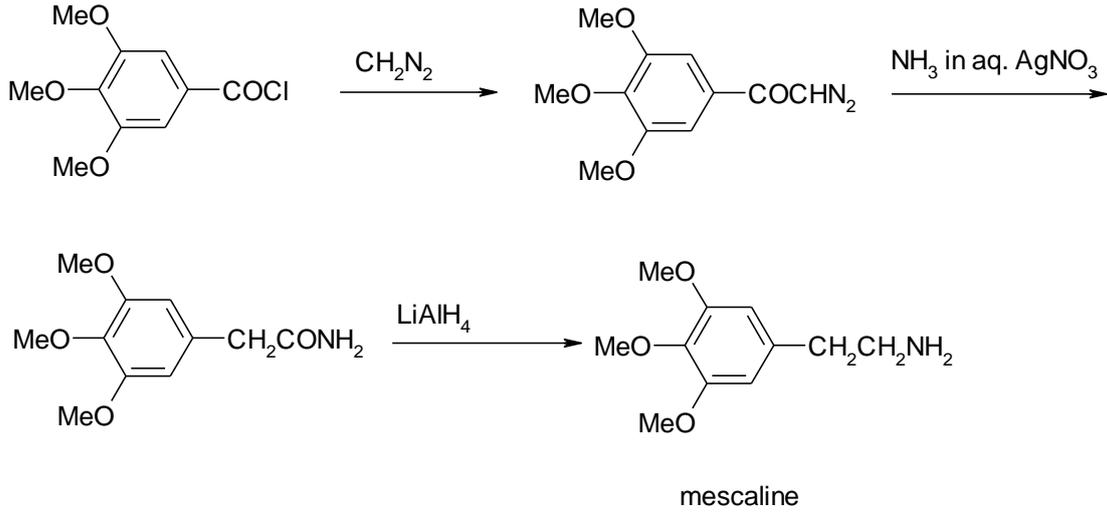
mescaline

ولقد تم تأكيد صحة هذا الاحتمال للتركيب البنائي للميسكالين (Mescaline) بتحضيره في المختبر بالطريقة التالية:-



شكل 65

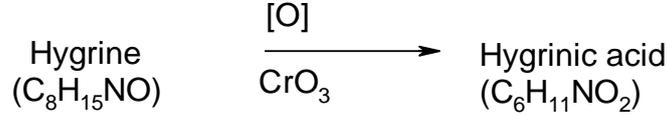
وُجد أن استخدام خلات الأمونيوم وحمض اسيتيك (حمض الخليك) في خطوة التكتيف مع الألدheid (بدلا من نتروميثان) واستخدام هيدريد الليثيوم الومنيوم (LiAlH₄) أدى إلى الحصول على مردود جيد من الميسكالين (Mescaline).



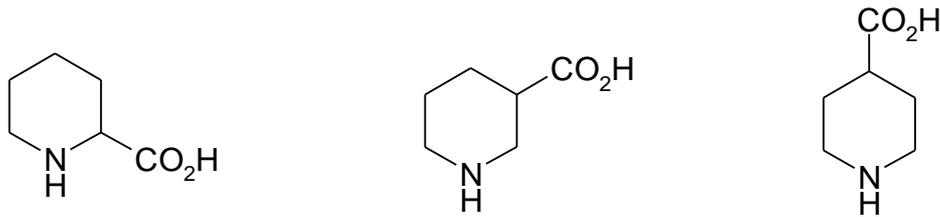
شكل 66

مجموعة بيروليدين (Pyrrolidine group) الهيجرين (Hygrine)

شبه القلوي هيجرين (Hygrine) $C_8H_{15}NO$ سائل يغلي عند درجة 193-195 $^{\circ}C$ ، وهو أحد أشباه قلويات كوكا (Coca)، وتفاعلاته الكيميائية أظهرت احتوائه على مجموعة كيتون وذرة نيتروجين ثاليثية، وعند أكسدته بحمض الكروميك انتج حمضا سُمي بحمض هيجرينيك (Hygrinic acid).

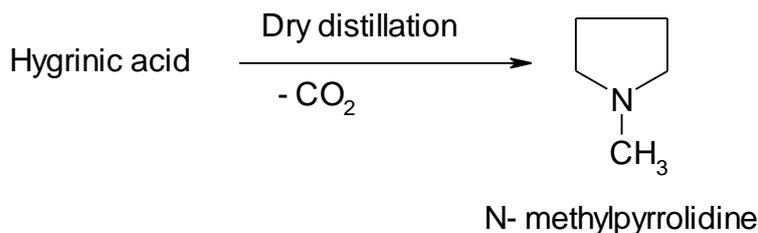


وأعتقد أن هذا الحمض الكربوكسيلي هو أحد متشابهات حمض بيبيريدين كربوكسيليك (piperidine carboxylic acid) الذي له نفس الصيغة الجزيئية.

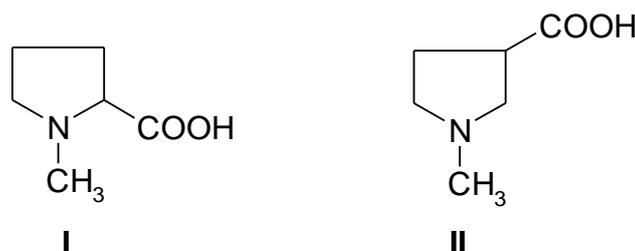


piperidine carboxylic acids

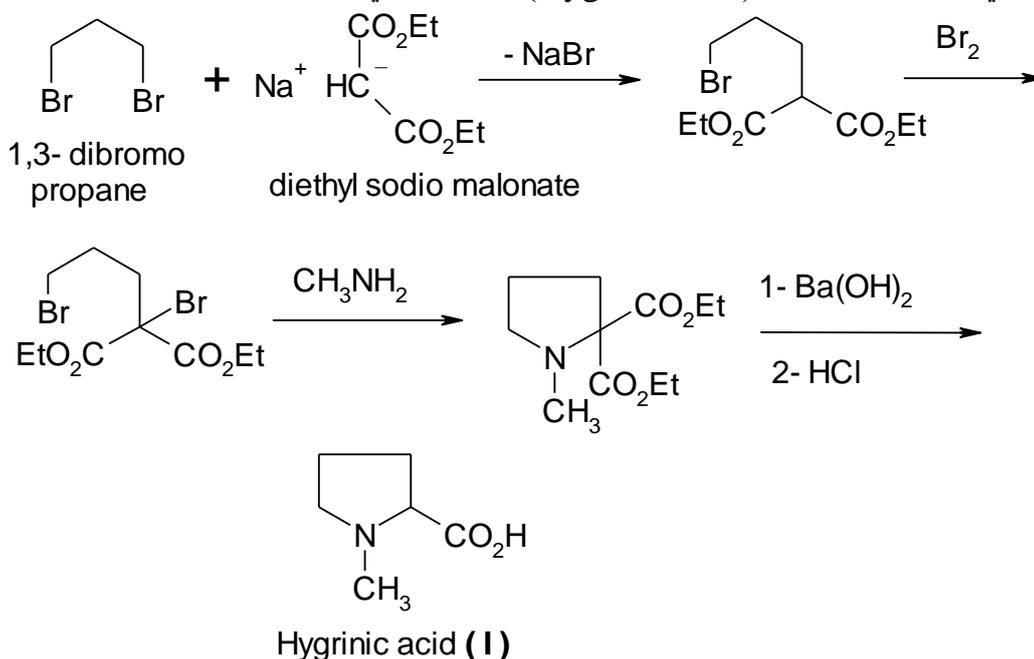
وعند مقارنة حمض الهيجرينيك بهذه المتشابهات الثلاثة اتضح أنه يختلف عنها في خواصه ولا يشابه ايا منها. و تقطير حمض هيجرينيك (Hygrinic acid) تحت الظروف الجافة يعطي N- ميثيل بيروليدين (N- methyl pyrrolidine) (أي يحدث إزالة لمجموعة الكربوكسيل).



من التجربة السابقة اتضح أن حمض الهيجرينيك (Hygrinic acid) لابد أن يكون أحد المتشابهين التاليين:-

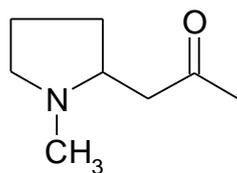


ونظرا لأن إزالة مجموعة الكربوكسيل تحدث بسهولة في الأحماض الأمينية من نوع الفا، فقد افترض أن حمض هيجرينيك (Hygrinic acid) هو حمض 1- ميثيل بيروليدين-2- كربوكسيلك (1- methylpyrrolidine-2- carboxylic acid) أي الصيغة I. وتم إثبات هذا التركيب البنائي لحمض هيجرينيك (Hygrinic acid) بتحضيره في المختبر من قبل Willstalter.



شكل 67

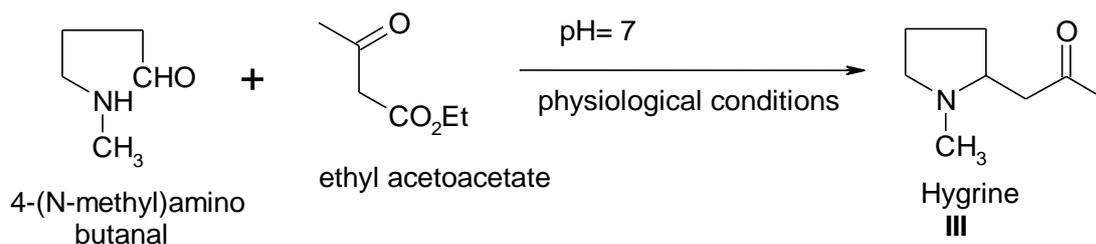
بعد إثبات التركيب البنائي لحمض الهيجرينيك (Hygrinic acid) فإن تركيب الهيجرين (Hygrine) يتمثل في الصيغة III التالية حيث أنه يعطي اختبار الهالوفورم:-



Hygrine

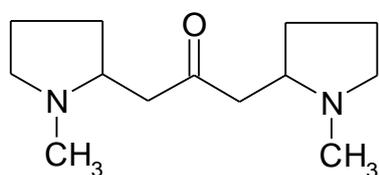
III

وقد تم تحضير شبه القلوي هيجرين (Hygrine) (III) وفقا للطريقة التالية:-

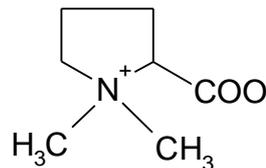


شكل 68

يطلق على أشباه القلويات التي لها تركيب مشابه لمركب هيجرين (Hygrine) (III) مجموعة الهيجرين، ومن أمثلة هذه المركبات أشباه القلويات كوسكوهيجرين (cuscohygrine) وستاكيدين (stachydrine).

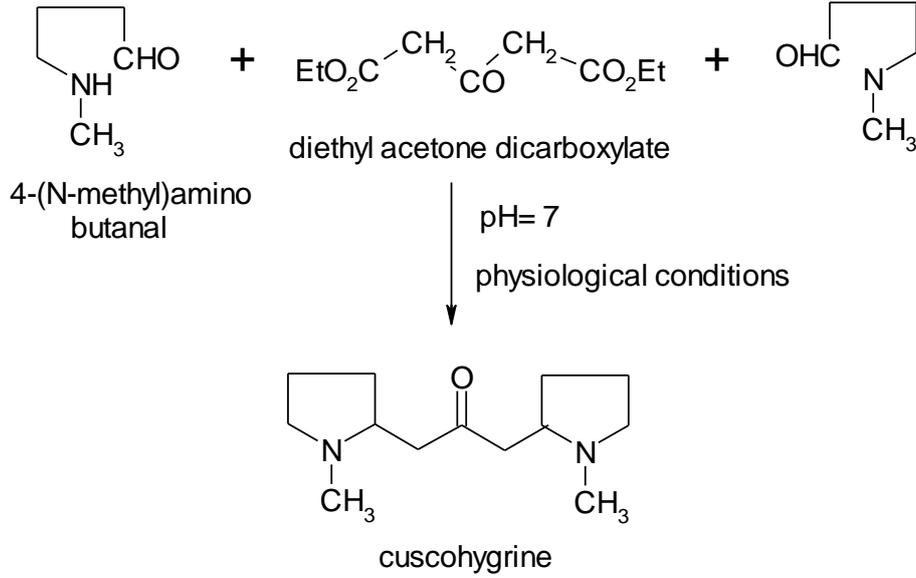


cuscohygrine



stachydrine

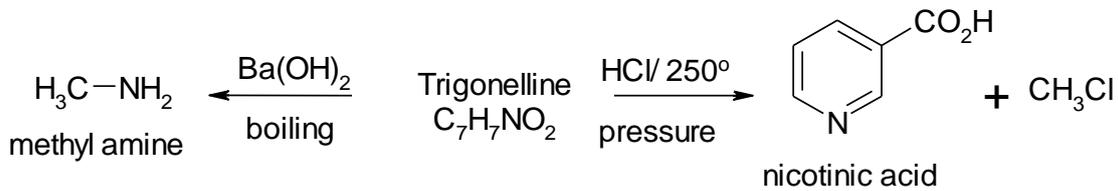
وأمكن تحضير كوسكوهيجرين من تفاعل تكاثف جاما- ميثيل امينو بيوترالدهيد (γ - methylamino butyraldehyde) مع ثنائي ايثيل أسيتون ثنائي الكربوكسيلات (diethyl acetone dicarboxylate).



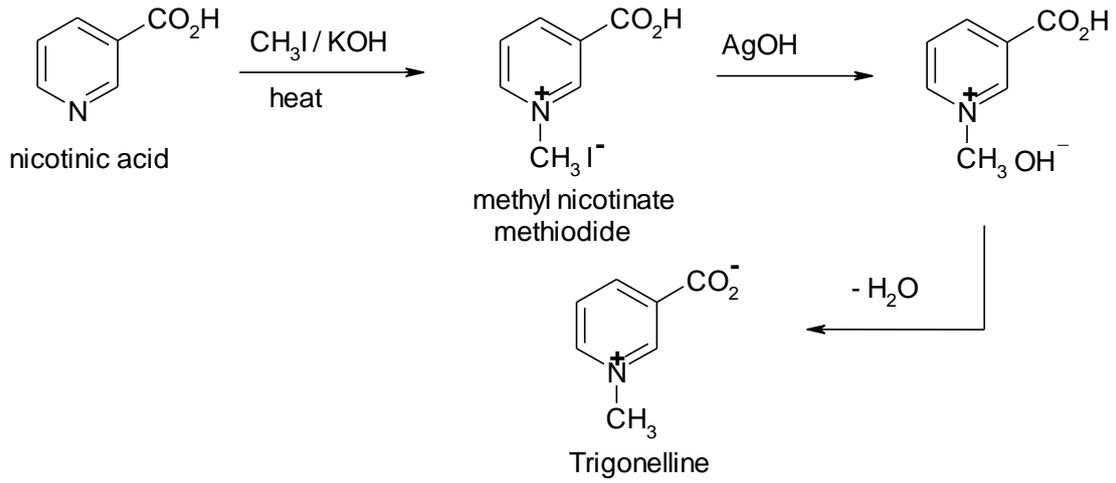
شكل 69

مجموعة بيريدين (pyridine group) ترايجونيلين (Trigonelline)

يتواجد الترايجونيلين (trigonelline) بانتشار واسع في النباتات، وبذور القهوة (Coffee bean) من أهم مصادر الحصول عليه. الترايجونيلين (trigonelline) ما هو الا مثيل بيتين لحمض النيكوتينيك (methyl betaine of nicotinic acid)، حيث أنه بالغليان مع هيدروكسيد الباريوم يعطي المثيل أمين، وبالتسخين مع حمض الهيدروكلوريك عند 250°م تحت ضغط يتكون حمض النيكوتينيك وكلوريد المثيل.



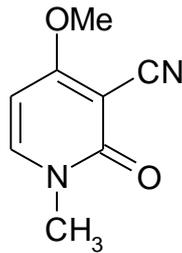
وطريقة التحضير التالية تؤكد ذلك الاستنتاج للتركيب البنائي للترايجونيلين (trigonelline):-



شكل 70

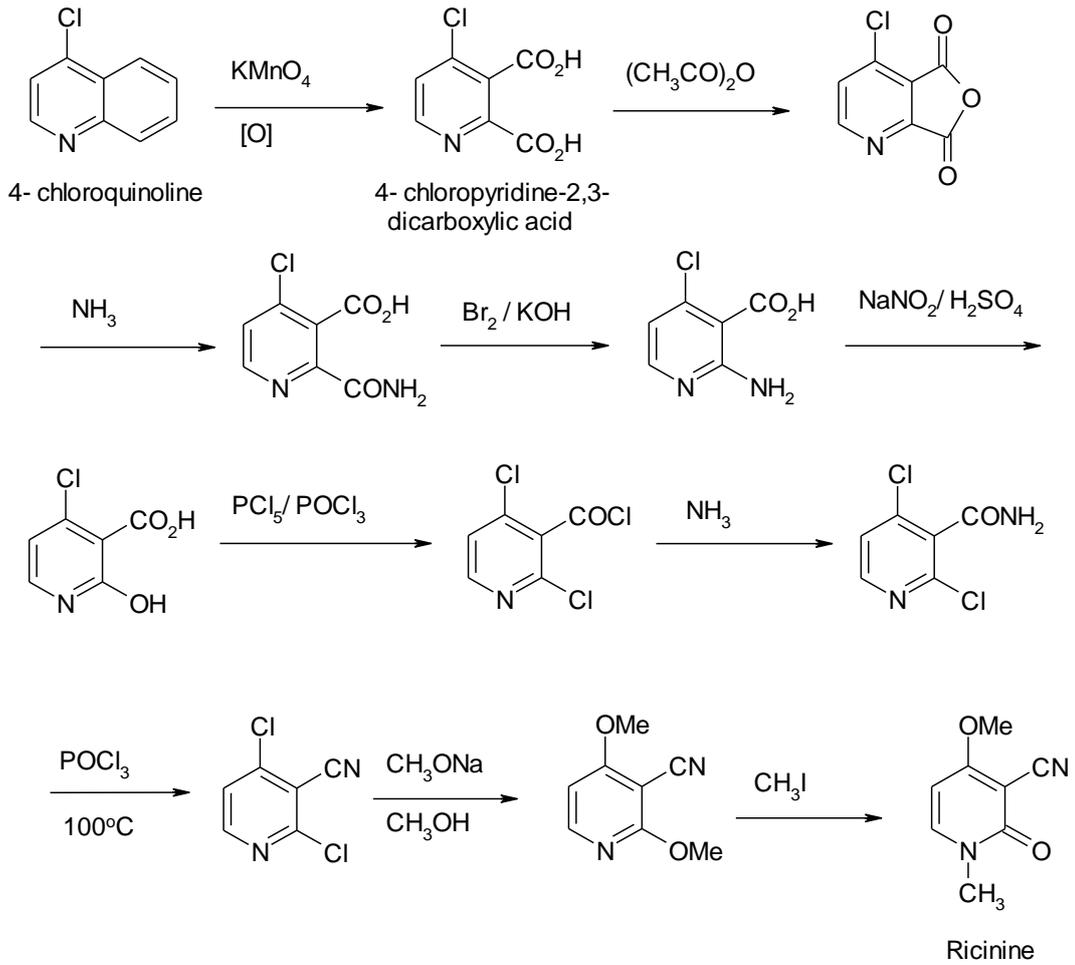
ريسنين (Ricinine)

- يتوافر هذا المركب في بذور نبات الخروع وسميته معتدلة.
- تم استنتاج والتأكد من صحة تركيبه البنائي التالي



Ricinine

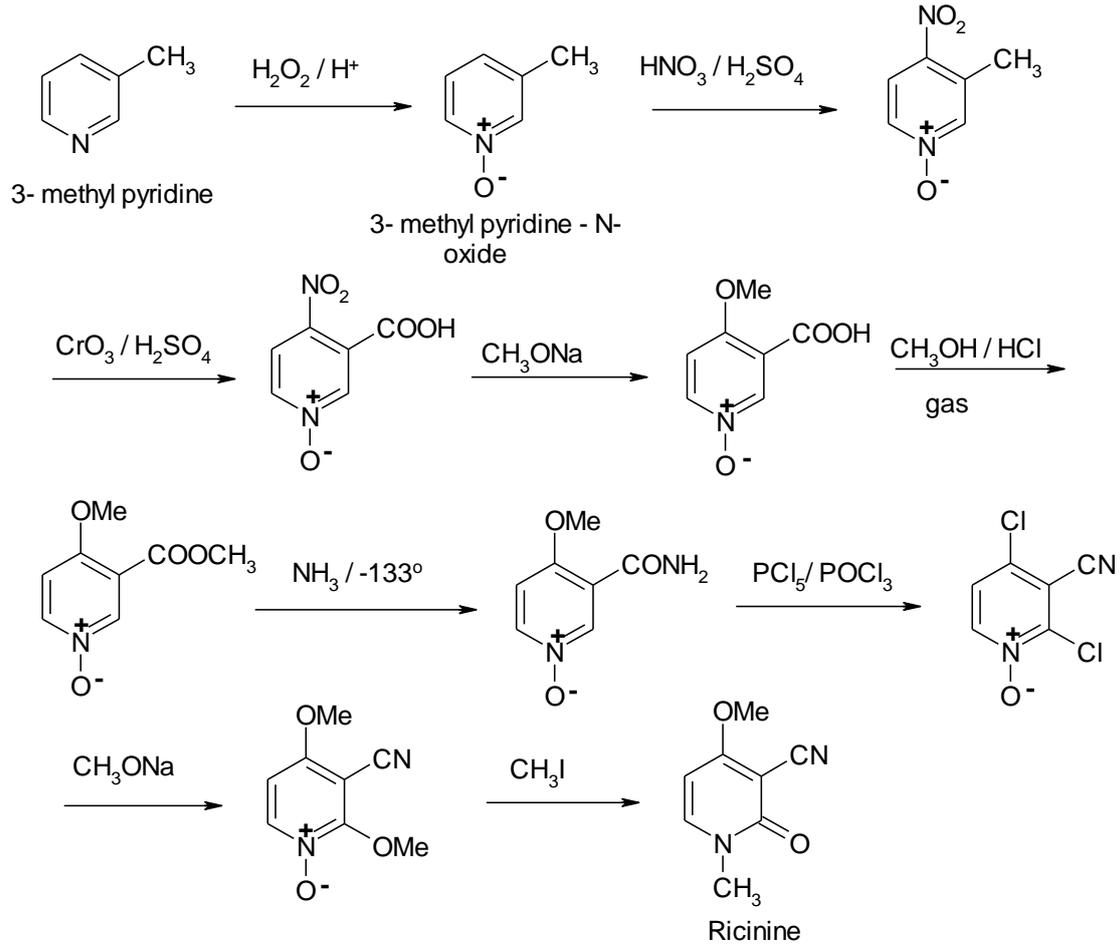
عن طريق تحضيره بطرق عديدة منها:-
الطريقة الأولى:-



شكل 71

الطريقة الثانية:-

في هذه الطريقة استطاع تايلور من تحضير الريسينين (Ricinine) من 3- ميثيل بيريدين، وذلك بتحويله إلى مشتق الأكسيد لتنشيط حلقة البيريدين تجاه الكواشف الإلكتروفيلية وخاصة في موضعي 2 و4.



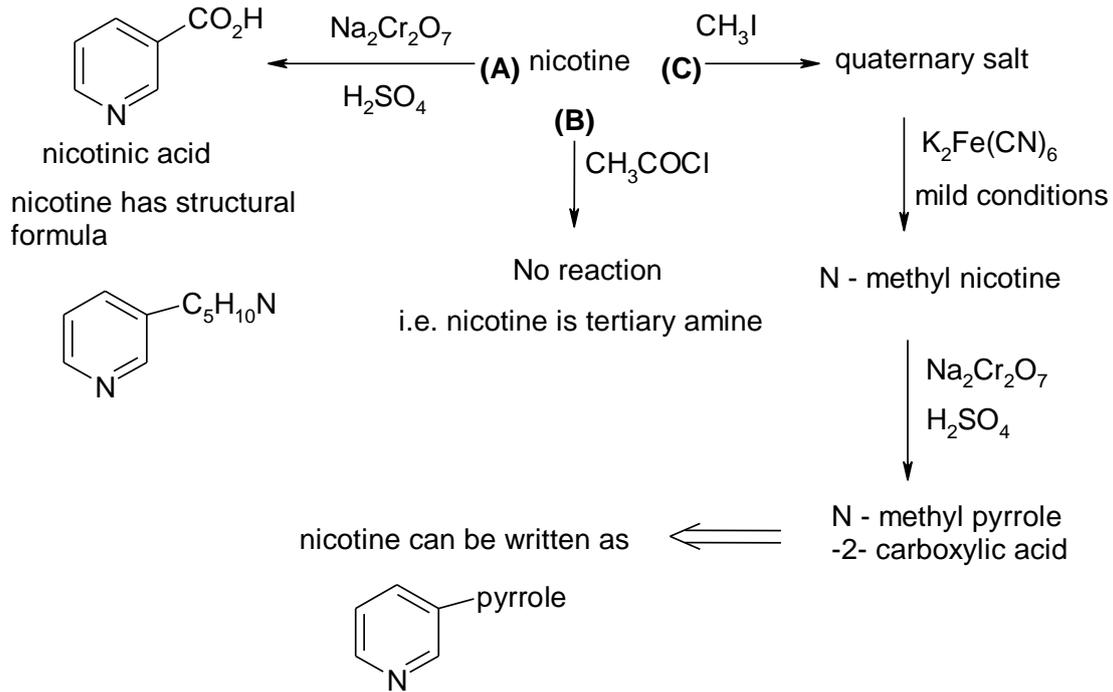
شكل 72

النيكوتين (Nicotine)

يوجد النيكوتين في أوراق التبغ مصاحبا لكميات ضئيلة من نيكوتيرين وأنيابازين وبعض القلويدات الأخرى، وتتراوح نسبة النيكوتين بين 4 - 5 % من وزن الأوراق الجافة ومنها يمكن استخلاصه بمحاليل حمضية مخففة.

يُحضر النيكوتين بإضافة قلوي لهذا المستخلص الحمضي، ثم يُقطر الناتج بخاريا ويُنقى بعد ذلك بالتقطير التجزيئي، يغلي النيكوتين النقي عند 246°م، وقوة تدويره - 168°. وهو من اقوي السموم فتكا، ولذا فإن المستخلص الخام للتبغ والذي يحوي النيكوتين وبعض القلويدات الأخرى يستعمل كمضاد للحشرات (insecticide) ومضاد للطحالب (fungicide).

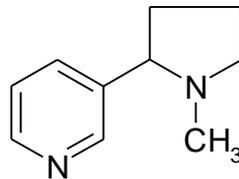
توضح نتائج التحاليل الكمية الدقيقة وتعيين وزنه الجزيئي أن قانونه الجزيئي هو (C₁₀H₁₄N₂) كما يمكن استنباط تركيبه الجزيئي من التفاعلات الآتية:-



شكل 73

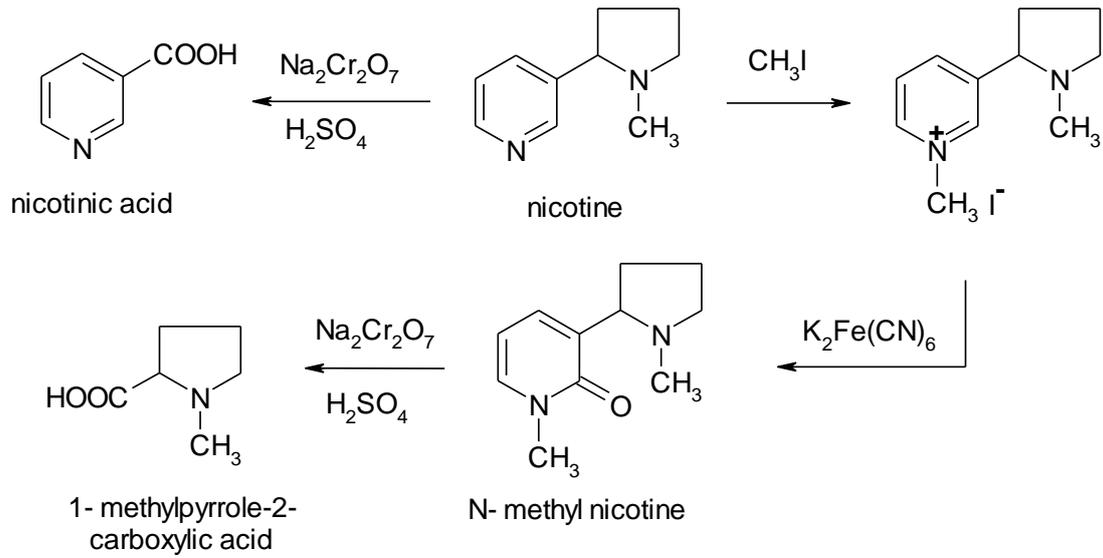
(أ) تعطي أكسدة النيكوتين بفعل ثاني كرومات الصوديوم وحمض الكبريتيك حمض بيتا-بيريدين كربوكسيليك (حمض نيكوتينيك nicotinic acid)، ونستنتج من هذا التفاعل أن جزئ النيكوتين يحتوي على نواة بيريدين بها سلسلة جانبية في الوضع بيتا- ومكونه من مجموعة $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})$.

(ب) لا يكون النيكوتين مشتق الاستيل ومعنى هذا أنه أمين ثالثي (tertiary amine).
 (ج) إذا أضيف يوديد المثلث إلى النيكوتين فإنه يتفاعل مع جزئ البيريدين فيه ليكون ملحاً رباعياً، وبالتأكسد الهين لهذا الملح الرباعي بفعل محلول حديدي سيانيد البوتاسيوم يتكون N-مثيل نيكوتين (N- methyl nicotine) الذي يتحول بالأكسدة القوية بفعل حمض الكروميك إلى 1- مثيل - 2- بيرول كربوكسيليك (1- methyl pyrrole-2- carboxylic acid).
 نستنتج من هذه التفاعلات أن النيكوتين يحتوي على نواة البيريدين ونواة البيروول، وأن ذرة الكربون في الوضع بيتا- من حلقة البيريدين تتصل بذرة الكربون في الوضع الفا- من حلقة البيروول. وبالتالي يمكن وضع التركيب البنائي للنيكوتين في الصورة التالية



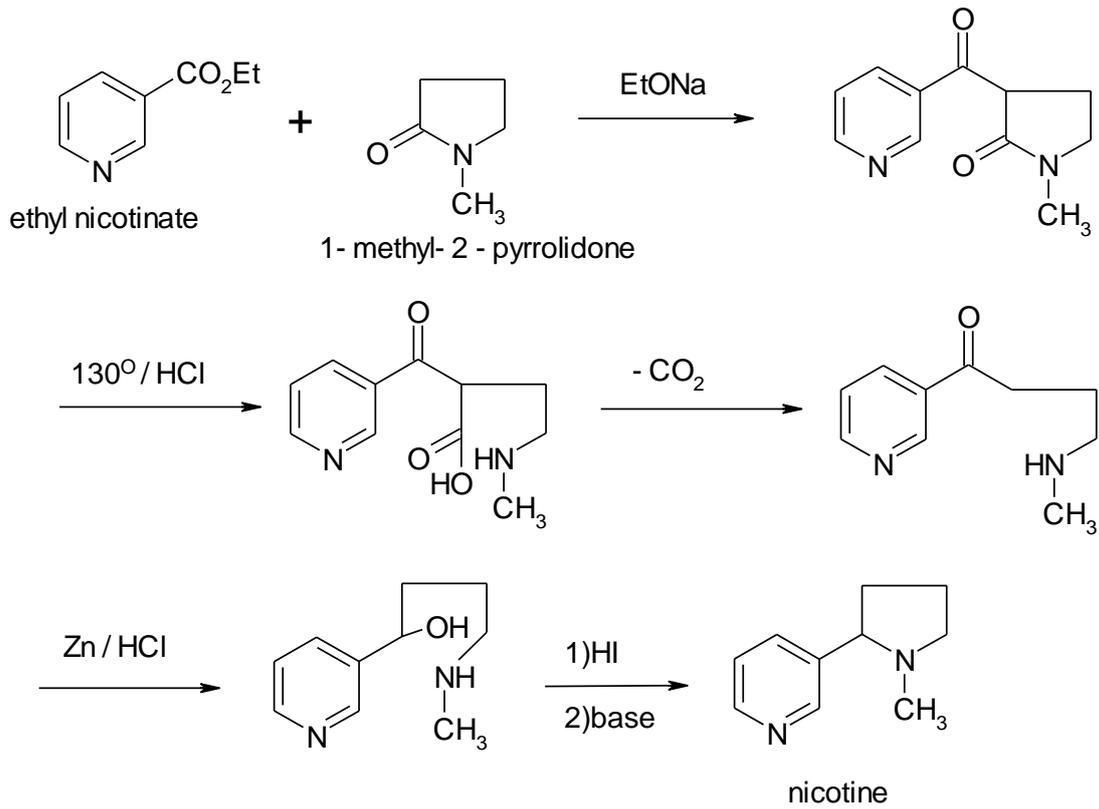
nicotine

والتي تفسر التفاعلات السابقة طبقاً للمعادلات الآتية.



شكل 74

وإثباتا لصحة هذه التركيب البنائي فقد تم تحضير النيكوتين كما يلي:-



شكل 75

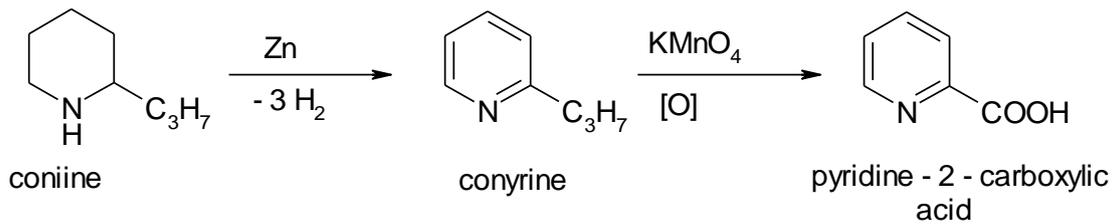
كونيين (Coniine) – (+)

- الكونيين (coniine) هو أحد القلويدات الموجودة في حبوب الشوكران (الشوكران Hemlock) المزركش وفي بعض أجزائه الأخرى.
- ترجع طرافته إلى ملابسته لحادث وفاة سقراط.
- اكتشف جيزيكي (Giesecke) في عام 1827 وجود الكونيين (coniine) في حبوب نبات الشوكران على شكل سائل زيتي عديم اللون ذي قوة تدوير يسارية (dextro ratory)، يغلي عند 167°م، و كلاً القاعدة وملحها سام ومميت، وتنتج الوفاة عن طريق إصابة أطراف الجهاز العصبي بالشلل مع هبوط في الجهاز العصبي المركزي.

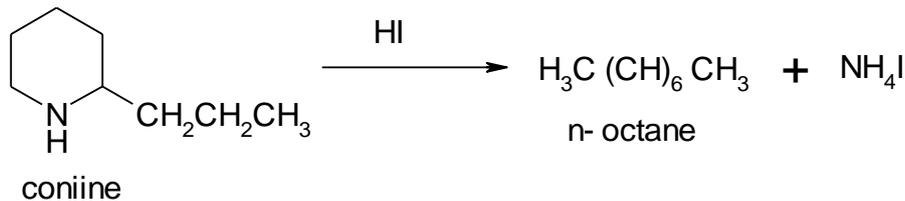
الصيغة الكيميائية للكونيين (The Chemical Formula of coniine):-

لقد أمكن استنتاج التركيب البنائي (الجزئي) للكونيين (coniine) (هوفمان عام 1881م) من الملاحظات الآتية:-

1. أدى التحليل الكمي الدقيق وتعيين الوزن الجزيئي إلى استنباط قانونه الجزيئي كما يلي $C_8H_{17}N$.
2. تقطير الكونيين (coniine) مع الخارصين يعطي ثلاث جزئيات من الهيدروجين مع مركب آخر يسمى كونيرين (conyryne) وقانونه الجزيئي $C_8H_{11}N$ ، وهذا يعطي عند أكسدته بيرمنجانات البوتاسيوم حمض الفا-بيريدين كربوكسيليك (= α - pyridine carboxylic acid) نستنتج من هذا أن الكونيرين ما هو إلا أحد مشتقات البيريدين المشتمل على سلسلة واحدة جانبية مكونة من 3 ذرات كربون في الوضع الفا (الوضع 2) بالنسبة لذرة النيتروجين.
- لذلك يتحتم أن يكون الكونيرين (conyryne) إما الفا-بروبيل بيريدين [α -(n- propyl) pyridine] أو الفا- ايزوبروبيل بيريدين (α - isopropyl pyridine).
- وحيث أن الكونيين (coniine) يختلف عن الكونيرين بمقدار ست ذرات من الهيدروجين إذن الكونيين (coniine) هو الفا-بروبيل بيريدين [α - (n- propyl) piperdine].

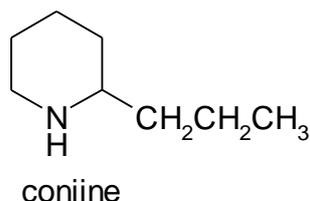
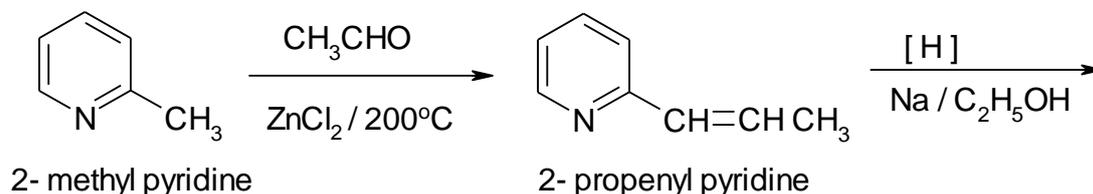


3. يؤدي اختزال الكونيين (coniine) بواسطة الهيدروجين إلى تكوين الامونيا مع الاوكتان العادي (n- octane)، أي أن مجموعة البروبيل هي مجموعة بروبييل عادي (n- propyl) وليس ايزوبروبيل (isopropyl).



طريقة تحضير الكونيين (Preparation of Coniine)

يعتبر تشييد الكونيين بواسطة لاندينبرج (Landenburg; 1986) أول تشييد لقلويد طبيعي، وتوضح المعادلات الآتية الخطوات العملية لهذه الطريقة:-



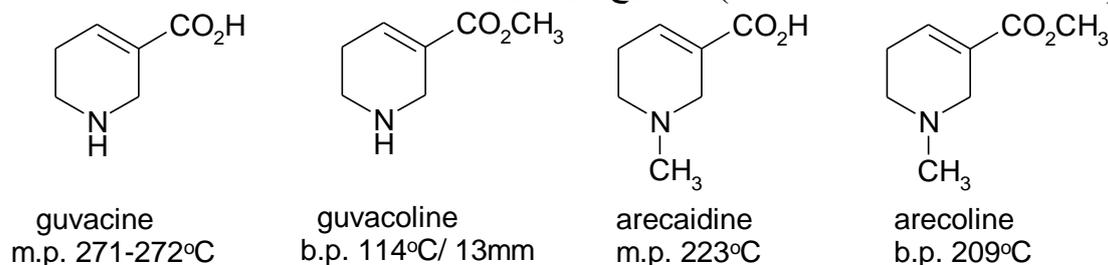
شكل 76

الكونيين (coniine) الناتج مخلوط راسيمي يتم فصله إلى ايزوميراته الدكسترو (dextro) والليفو (leavo) ببلورة الملح الناتج من اتحاد (+)L - حمض الطرطريك مع القاعدة الراسيمية، فيترسب أولاً ملح الدكسترو- كونيين لأنه أقل ذوباناً من الليفو- كونيين، وبمعالجة الملح الأول بقلوي ما يتحرر القلويد الدكسترو، وقد وجد أنه مشابه للكونيين الموجود في الطبيعة.

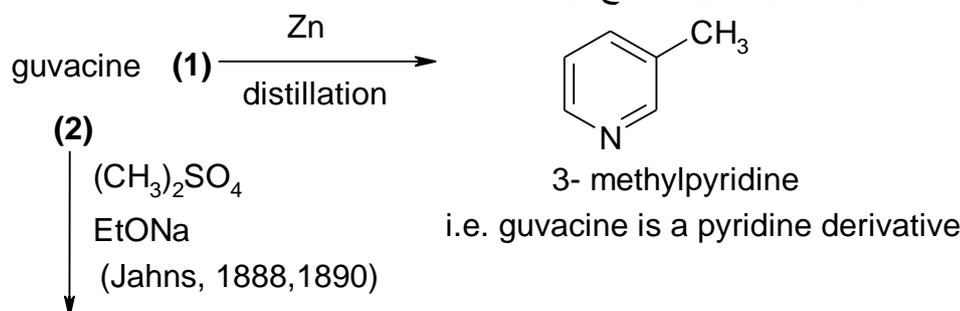
الاريكدين (Arecaidine)

أشباه قلويات الجوز (البندق)

البندق مصدر لعدد من القلويدات التي لا تعدو أن تكون مشتقات لحمض نيكوتينيك (nicotinic acid derivatives) المهدرج جزئياً ومنها:-



ومن التفاعلين التاليين أمكن استنتاج أن:-



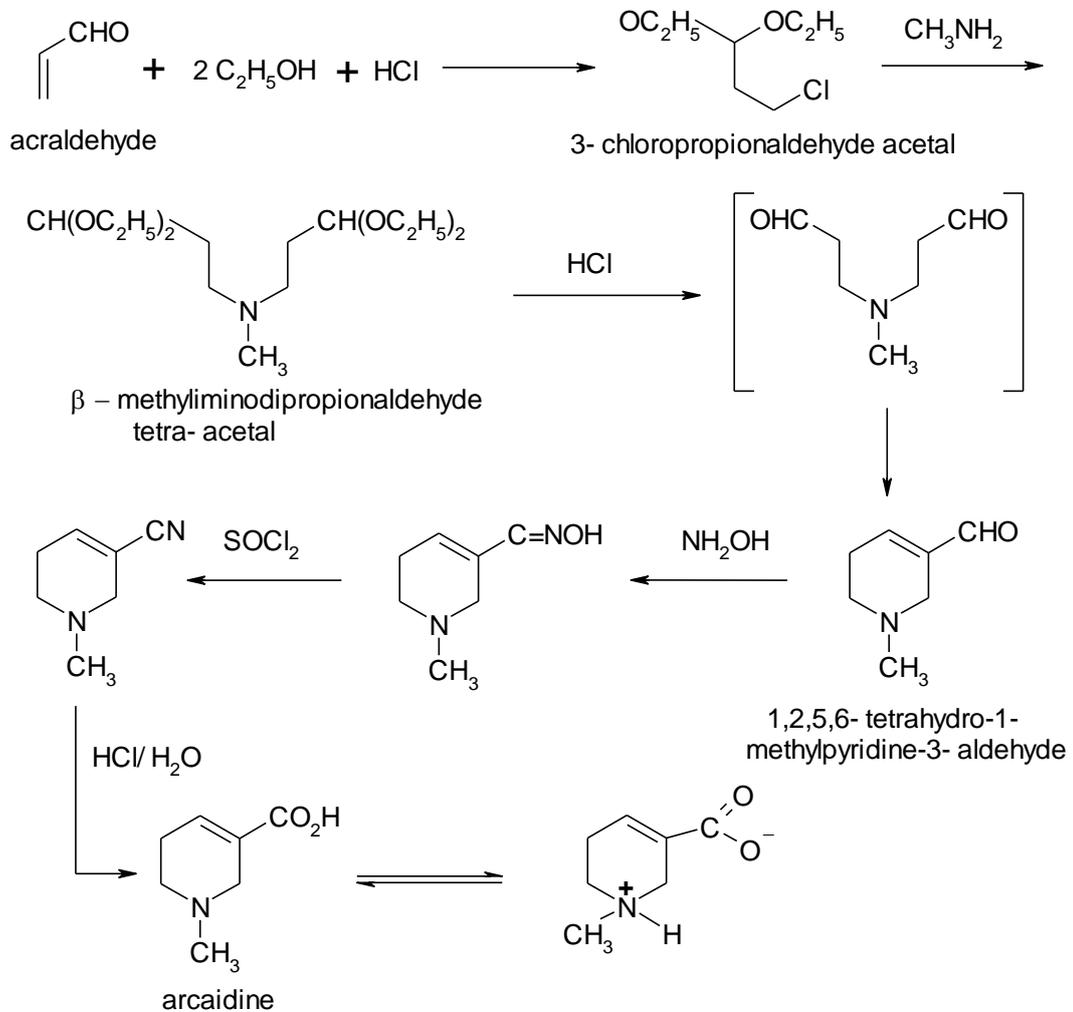
شكل 77

الاريكدين عبارة عن مشتق المثل للجوفاسين (methyl guvacine) (تفاعل 1)، والجوفاسين مشتق من البيريدين (تفاعل 2)، أي أن الاريكدين مشتق من البيريدين أيضا. الاريكدين يحتوي على مجموعة كربوكسيل ورابطة ثنائية وذلك من خلال تفاعلاته الكيميائية، وبالتالي يمكن كتابة صيغته البنائية في الصورة التالية:-



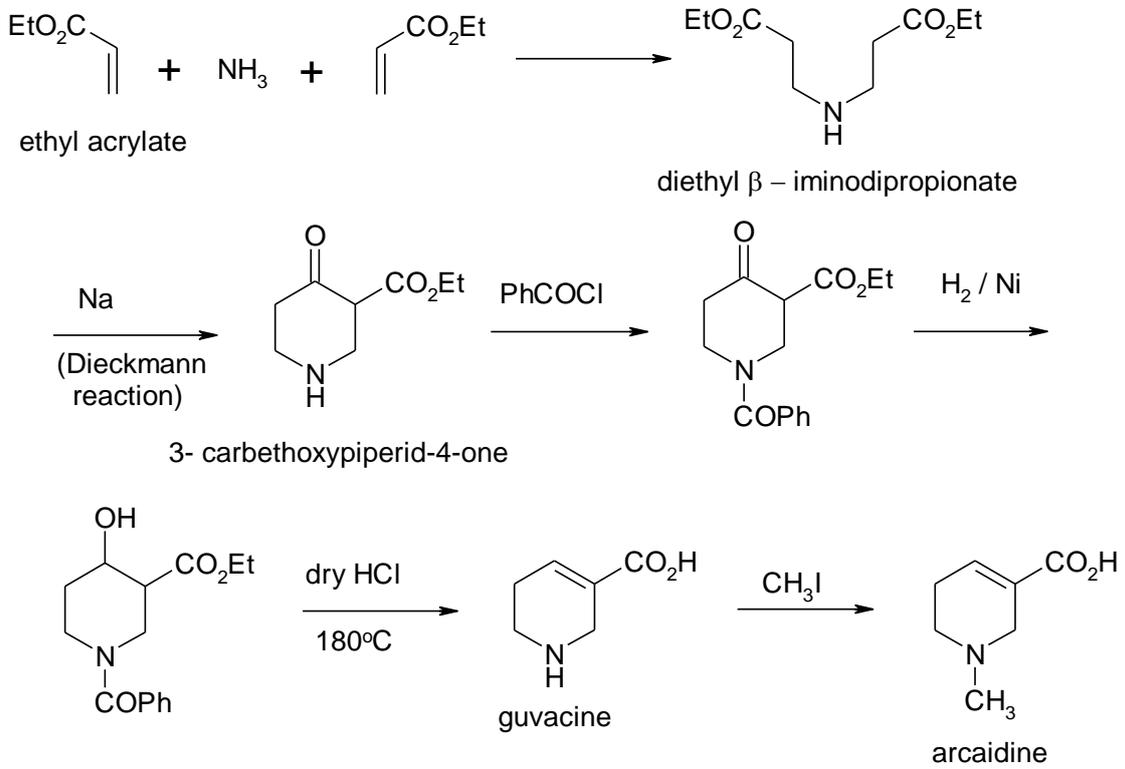
وحيث أن الاريكدين مشتق من البيريدين، إذن الصيغة C_5H_7N هي صيغة رباعي هيدرو البيريدين (tetrahydropyridine)، وطرق تحضيره التالية توضح موضع كل من مجموعة الكربوكسيل والرابطة الثنائية، وتؤكد تركيبه البنائي أيضا.

أولاً: طريقة ووهل (Wohl 1907):-



شكل 78

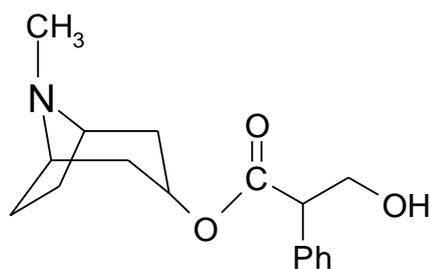
ثانياً: طريقة مكالفين (McElvain 1946):



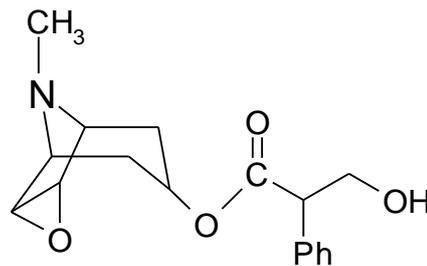
شكل 79

الأتروبين (Atropine)

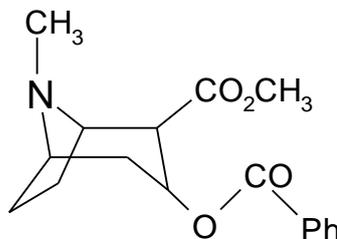
تنتشر أشباه القلويات المحتوية على حلقة تروبان على نطاق واسع في نباتات الفصيلة الباذنجانية، علماً بأن بعض أشباه القلويات هذه تنتشر في الأقلية من الأفراد النباتية لفصائل أخرى مثل الفصيلة العليقية (Convolvulaceae). وفيما يلي بعض الأمثلة على أشباه قلويات تروبان التي سبق استخلاصها من مصادر طبيعية.



Atropine



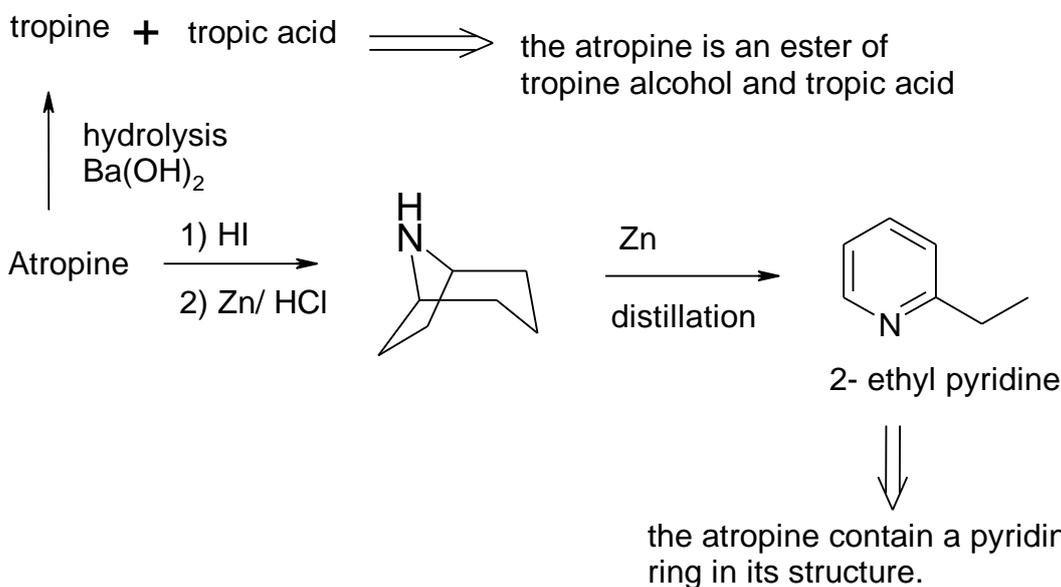
Hyoscine



cocaine

كما يبدو من الصيغ البنائية لأشباه قلوبات تروبان أنها مركبات استريه في الغالب لحمض عضوي مع كحول 3- تروبانول (3-Tropanol) أو مشتقاته، والتي قد تكون الهيئة الفراغية لمجموعة الهيدروكسيل فيه هي ألفا أو بيتا. يُستخدم أتروبين في جراحة وطب العيون حيث يعمل على توسعة حدقة العين، أما الكوكين فهو مخدر.

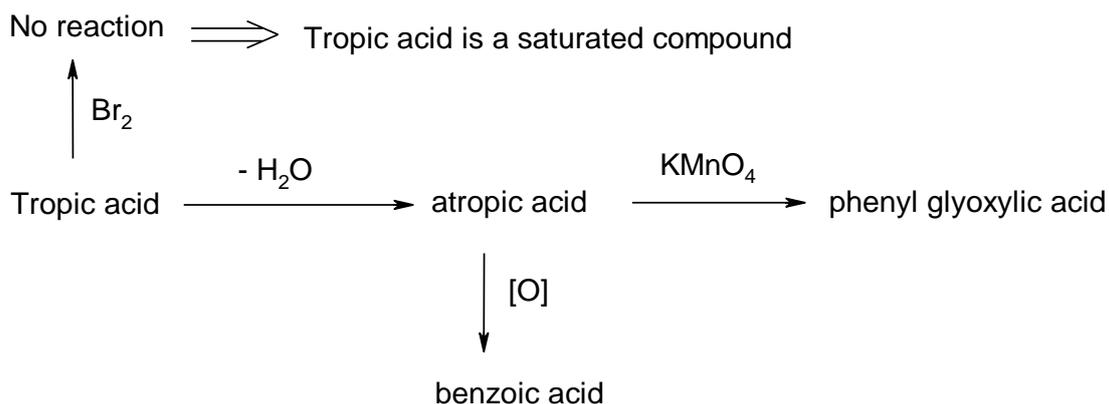
الأتروبين (Atropine, C₁₇H₂₃NO₃, m.p. 118°C) :-
قد تم إثبات التركيب البنائي للأتروبين باتباع الخطوات التالية:



شكل 80

من هذه التفاعلات يتضح أن الأتروبين عبارة عن أستر مكون من حمض التروبك (Tropic acid) وكحول تروبين (Tropine)، ولذا يمكن استنباط تركيب الأتروبين من خلال إثبات التركيب البنائي لكل من حمض التروبك والتروبين.

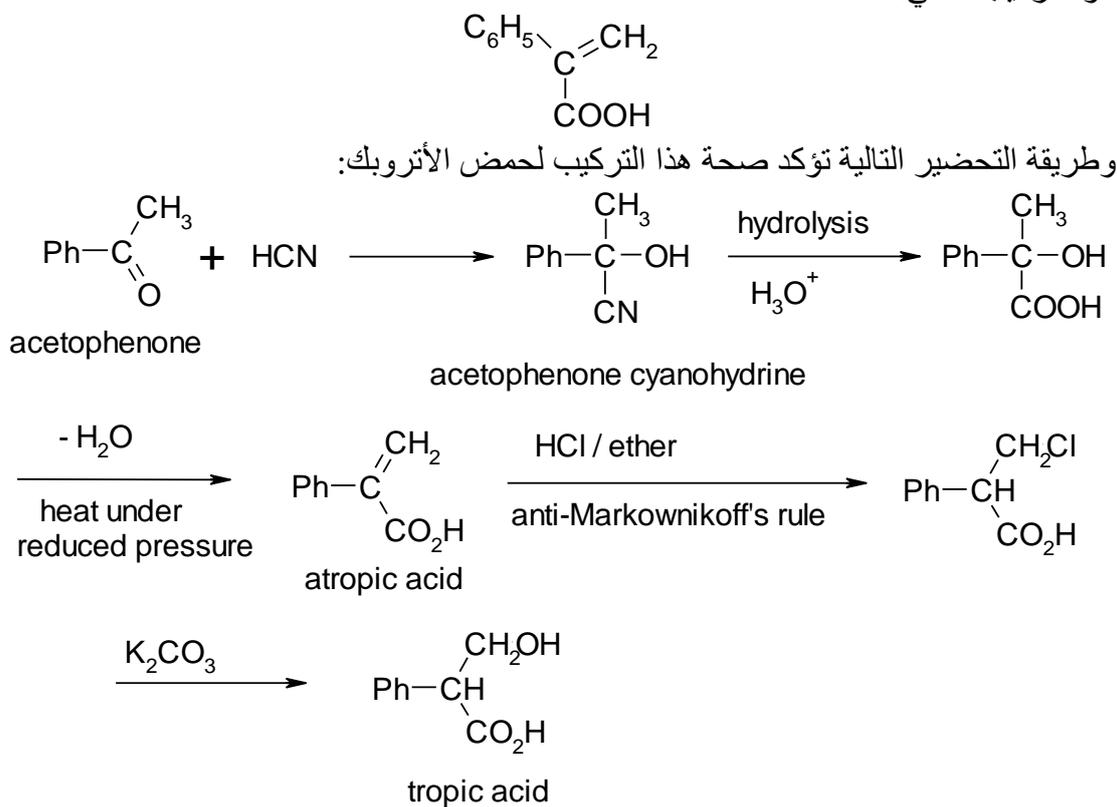
التركيب البنائي لحمض التروبك (Tropic acid structure) :-



i.e. both tropic acid & atropic acid contain a benzene ring with one side chain.

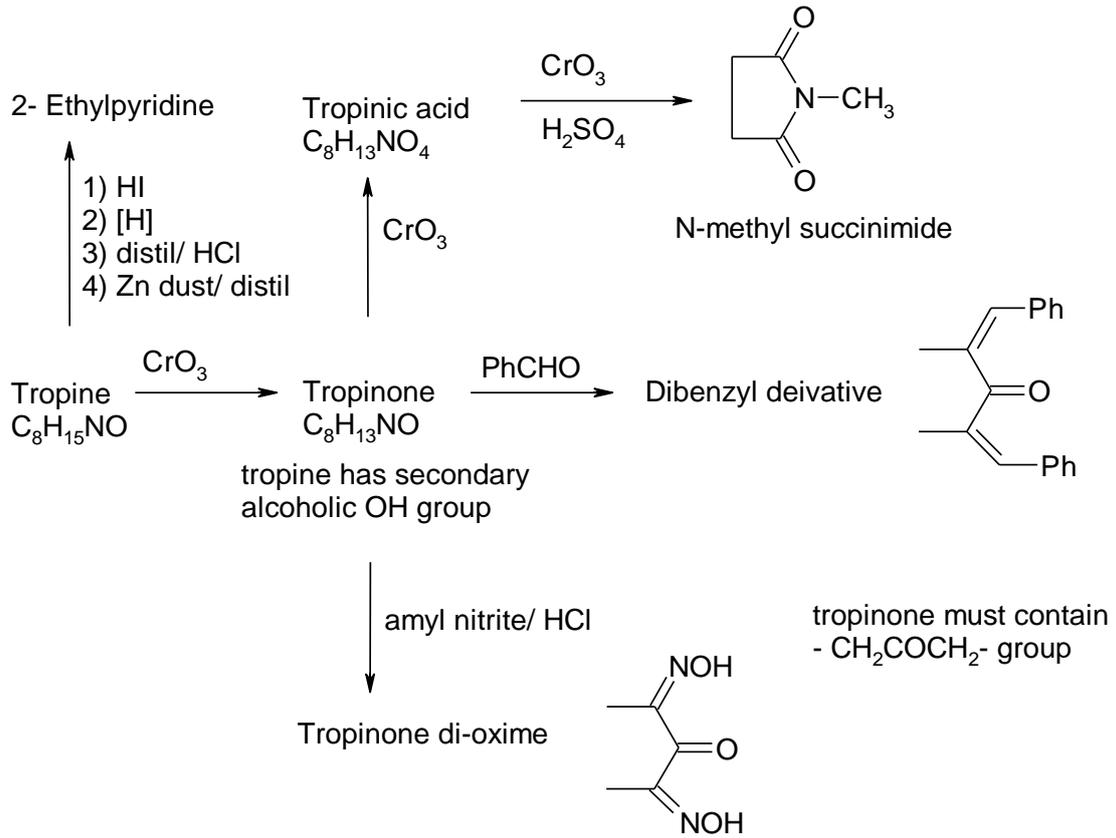
شكل 81

من هذه التفاعلات يتضح أن التركيب البنائي لحمض الأتروبك (Atropic acid) لابد أن يكون هو التركيب التالي:-



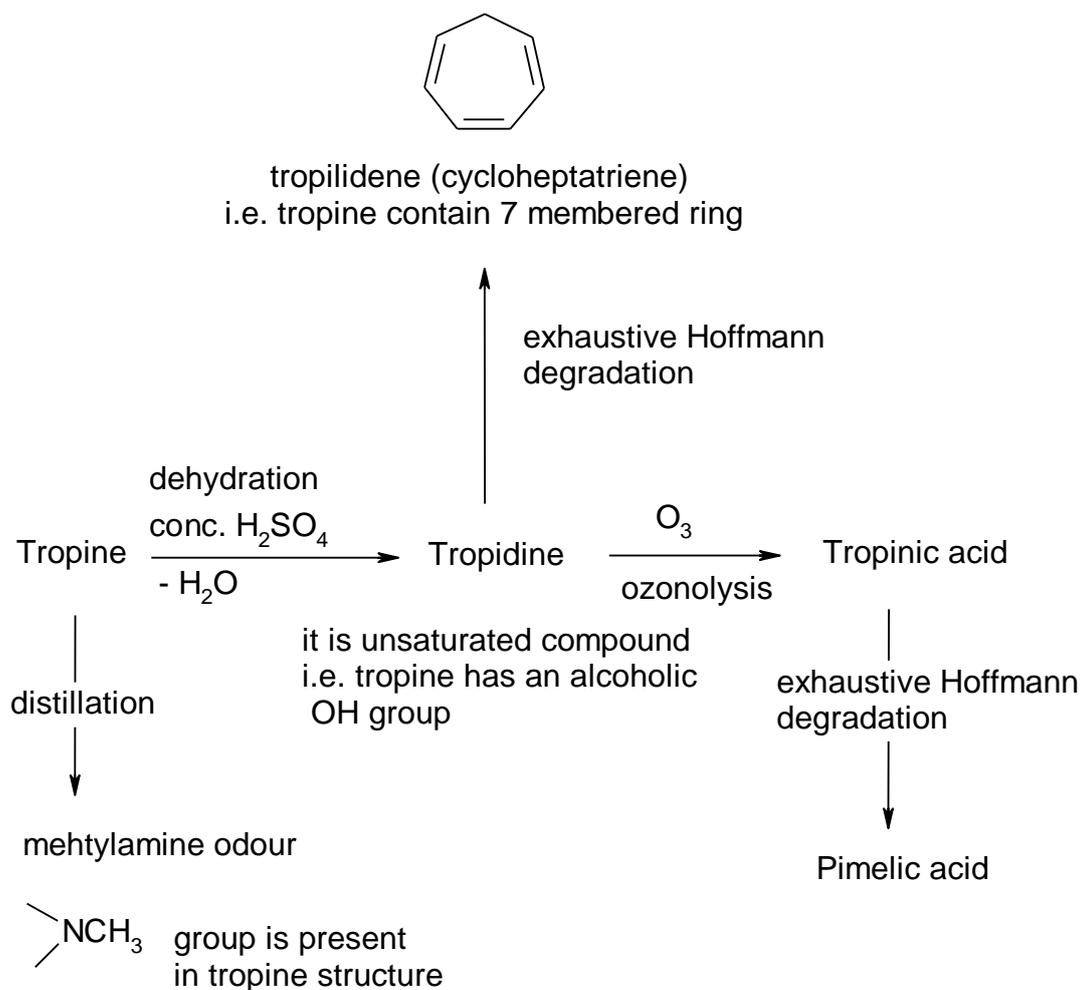
شكل 82

التركيب البنائي للتروبين (Tropine structure):-



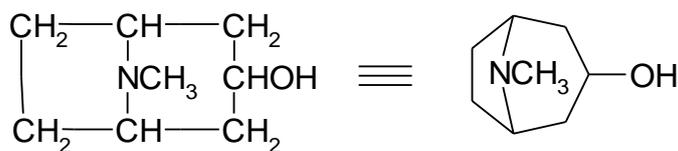
شكل 83

من هذه التفاعلات استنتج ويلستتير (Willstätter 1897) أن التروبين يحتوي في تركيبه البنائي على المجموعة - $CH_2CHOHCH_2$ - وحلقة بيريدين وحلقة بيروليدين.



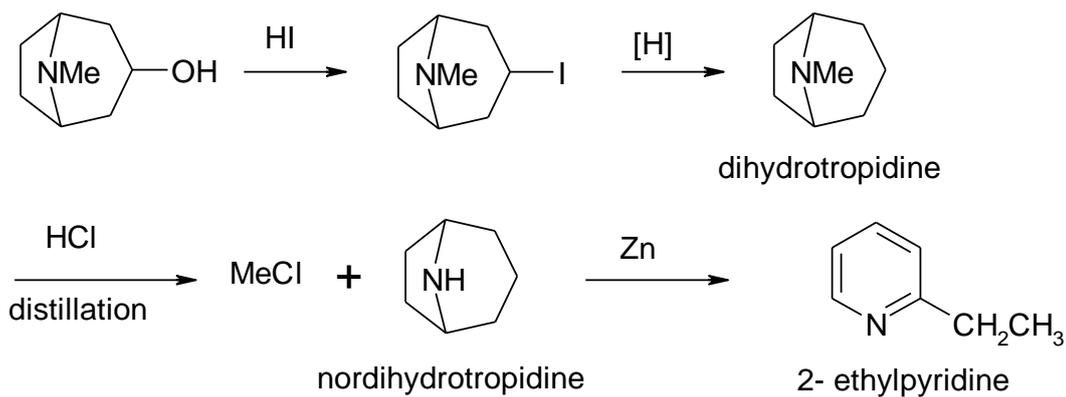
شكل 84

ومن هذه التفاعلات استنتج وجود حلقة سيكلوهيبتاترايين (cycloheptatriene)، وبالتالي اقترح ويللستتير (Willstätter 1897) التركيب البنائي التالي للتروبين:-

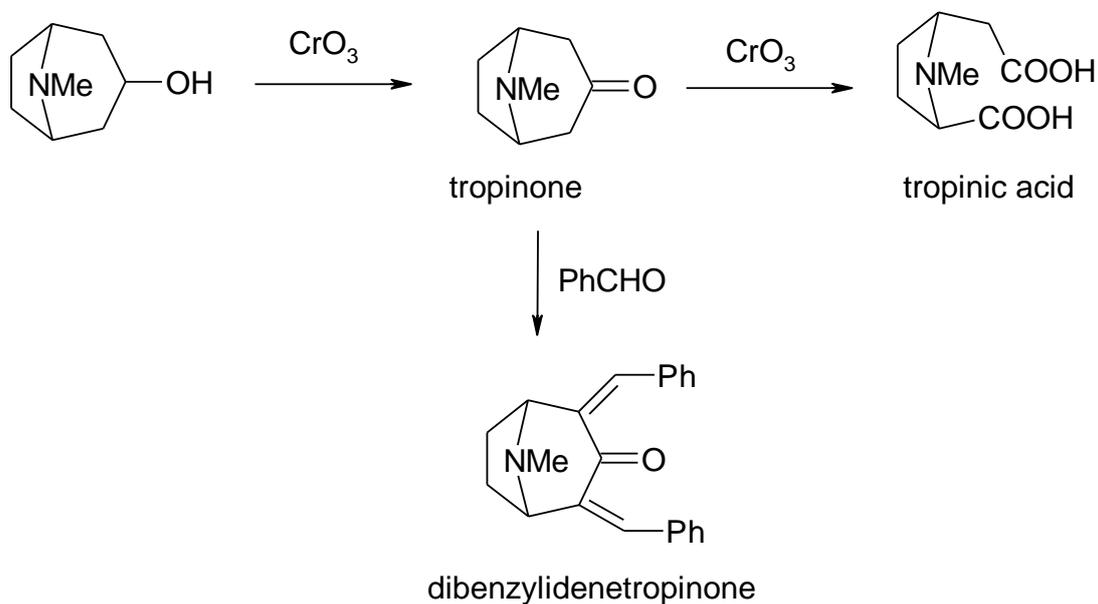


Tropine (tropanol)

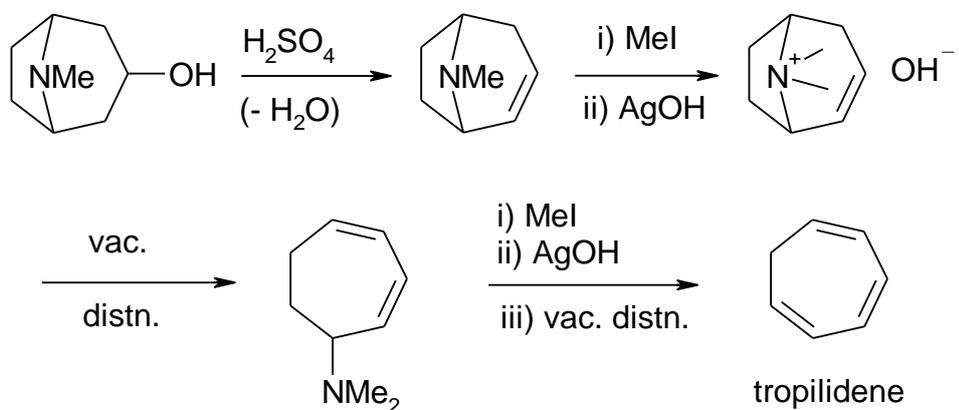
والتي فسرت التفاعلات السابقة كما يلي:-
 1. تكوين 2- إيثيل بيريدين من التروبين



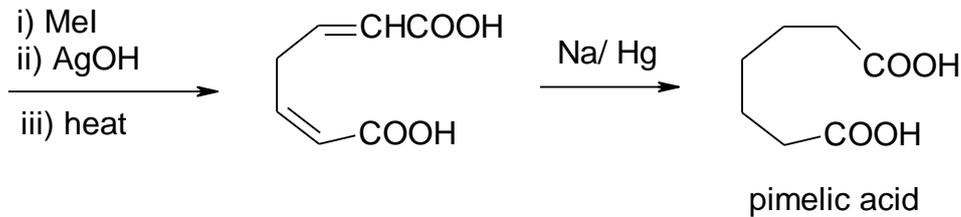
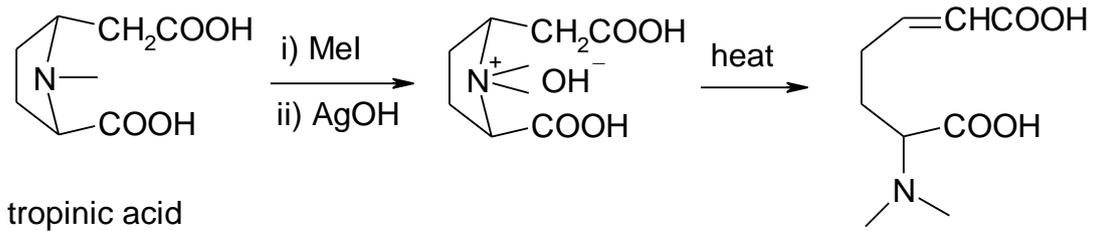
2. تكوين التربينون وحمض التربينيك من التربين



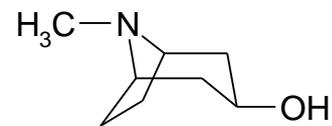
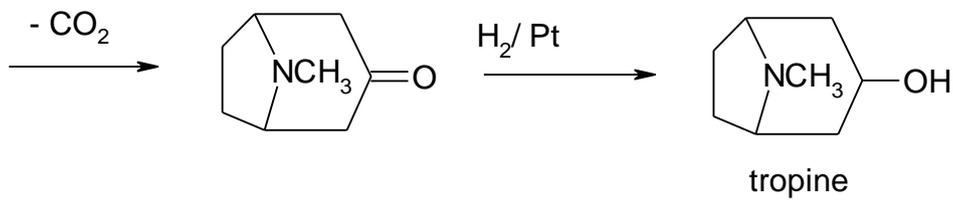
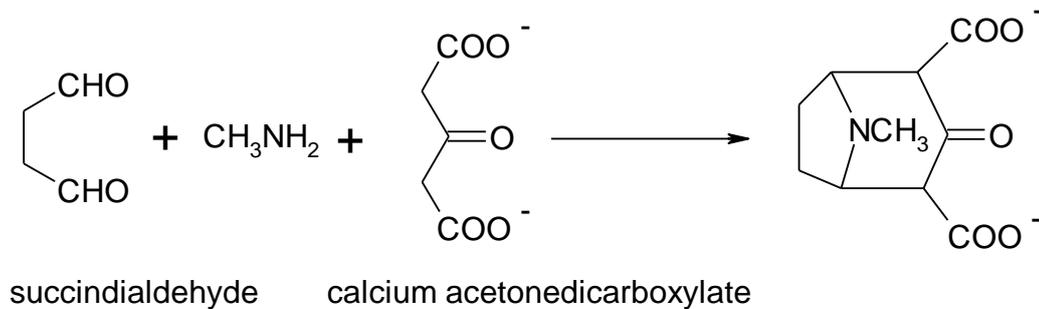
3. تكوين التربوليدين من التربين



4. تكوين حمض البيميليك من حمض التربينيك

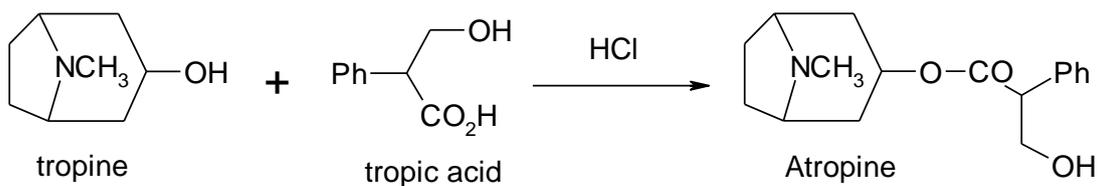


وقد تم التأكد من صحة هذا التركيب البنائي عن طريق تحضير التروبين بواسطة كل من ويلستتير (Willstätter 1900- 1903) وروبسون (Robinson 1917).
طريقة روبسون (Robinson 1917) لتحضير التروبين:-



شكل 85

واخيراً أمكن تحضير الأتروبين وبالتالي التأكد من تركيبه البنائي كما يلي:

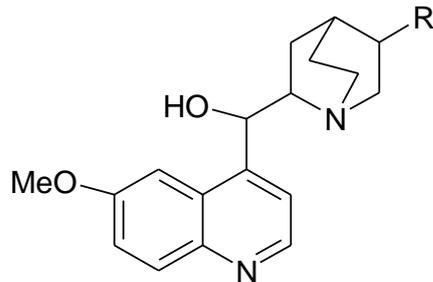
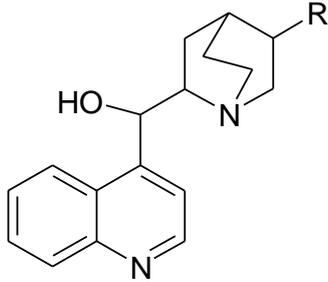


شكل 86

مجموعة كينولين (Quinoline group)

أشباه قلويات السينكونا (Cinchona alkaloids):-

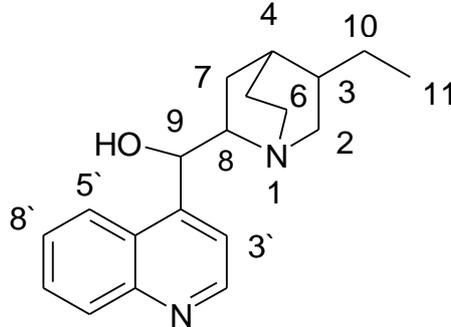
تعتبر قشرة نبات السينكونا المصدر الرئيسي لأشباه قلويات سينكونا، في حين أن الأوراق لا تحوي إلا كميات ضئيلة من هذه المركبات، ولا يقتصر وجود القلويدات السينكونا على نوع واحد من النبات، وأكثر هذه القلويدات انتشارا في الطبيعة شبه القلوي سينكونين، وشبه القلوي كينين، وأهمها على الإطلاق الكينين. ومن الأمثلة على أشباه قلويات السينكونا، القلويدات التالية:



- Cinchonine, $\alpha +224^\circ$ (R = - CH= CH₂)
- Cinchonidine, $\alpha -111^\circ$ (R = -CH=CH₂)
- Dihydrocinchonine (R = -CH₂CH₃)

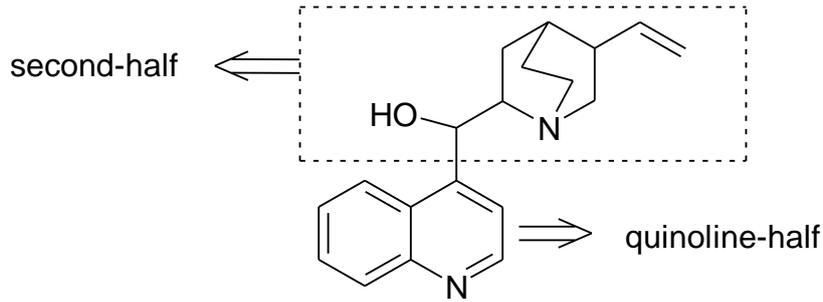
- Quinine, $\alpha -158^\circ$ (R = - CH= CH₂)
- Quinidine, $\alpha 243.5^\circ$ (R = -CH=CH₂)
- Dihydroquinine (R = -CH₂CH₃)

تُرَقَم الحلقة الأساسية في أشباه قلويات سينكونا وفقا للترقيم التالي، علما بأن هناك نظام آخر للترقيم.

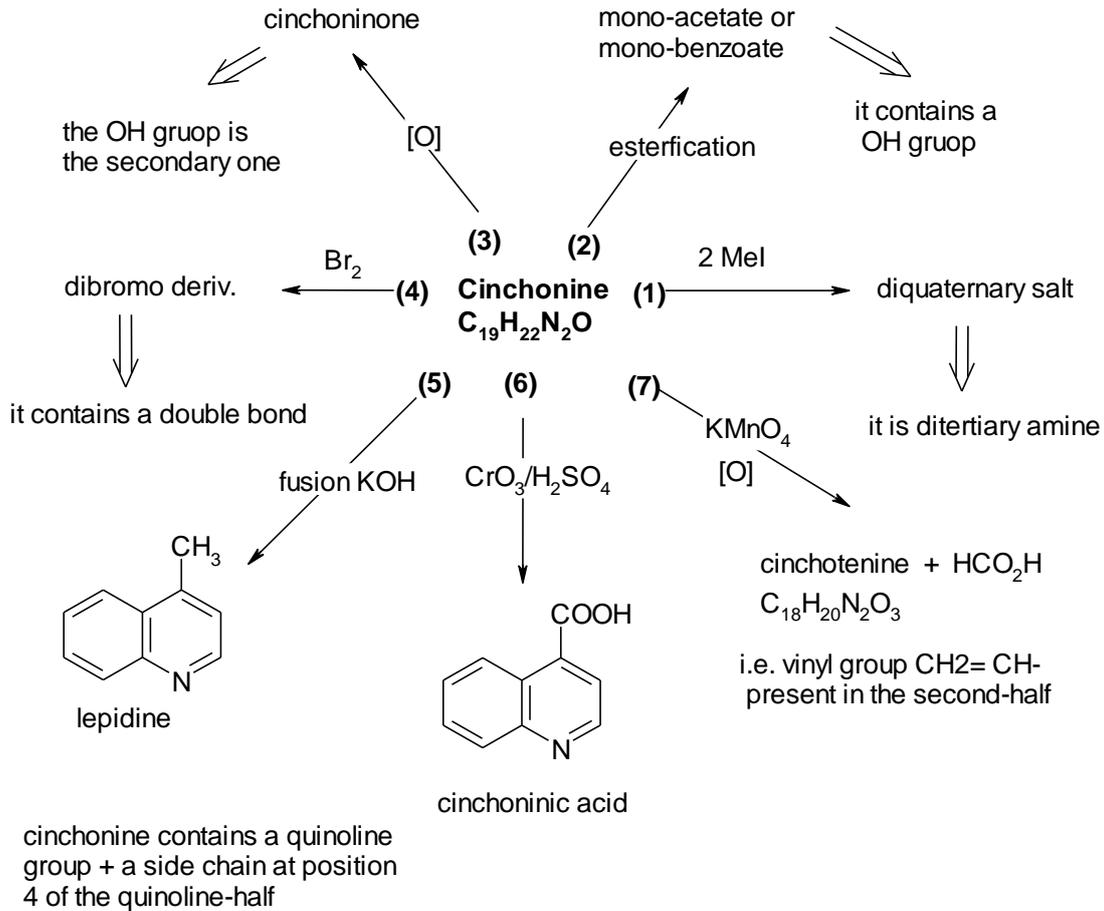


أشباه قلويات السينكونا مركبات صلبة لها درجات انصهار عالية، كما أن المادة الرئيسية فيها الكينين مادة غير ذوابة في الماء. يتميز الكينين بطعم مر ويستعمل في علاج حمى الملاريا، وهو العلاج الوحيد المستخدم لهذا الغرض حتى عام 1966م، وذلك عندما تم تحضير عقار لعلاج الملاريا يفوق في تأثيره مركب كينين.

السينكونين (Cinchonine):-



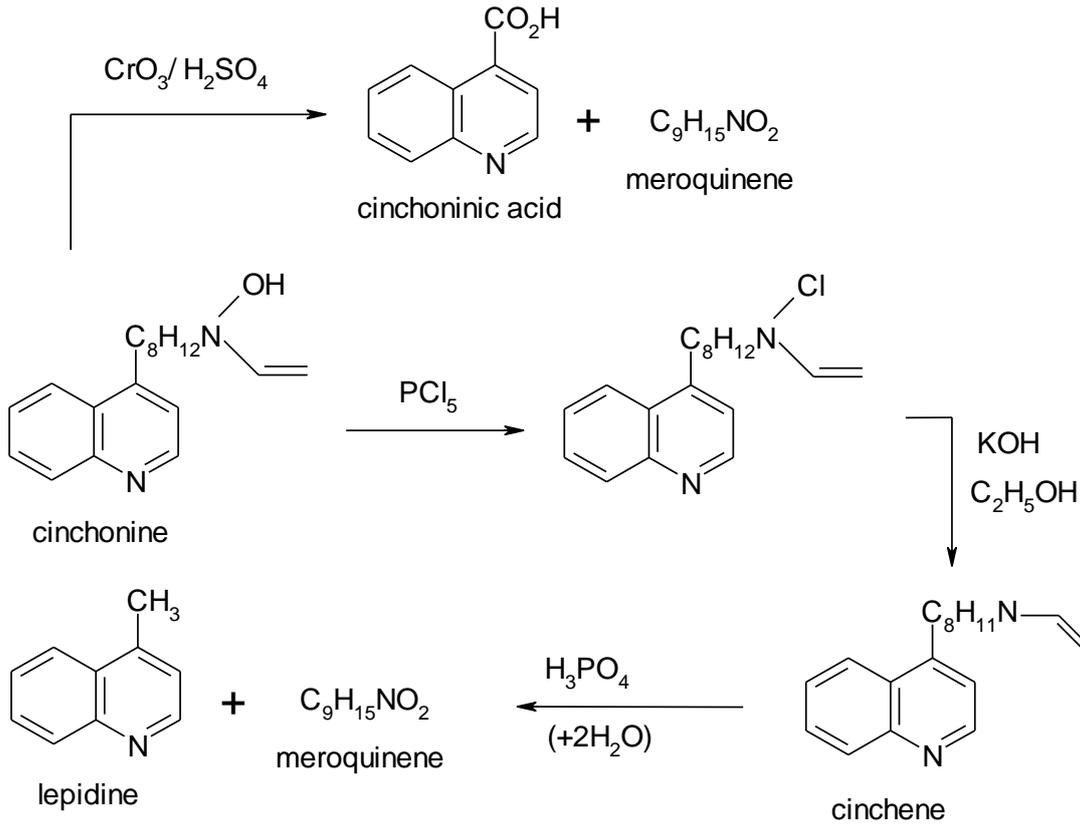
لإثبات التركيب البنائي للسينكونين أجريت الدراسات التالية:-
أولاً:-



شكل 87

يتضح أن السينكونين يحتوي في تركيبه البنائي على حلقة كينولين وسلسلة جانبية متفرعة من الموضع 4 في هذه الحلقة (وهذه السلسلة تمثل النصف الثاني)، إضافة إلى مجموعة فينايل (vinyl group) متواجدة في النصف الثاني ومجموعة OH كحولية ثانوية.

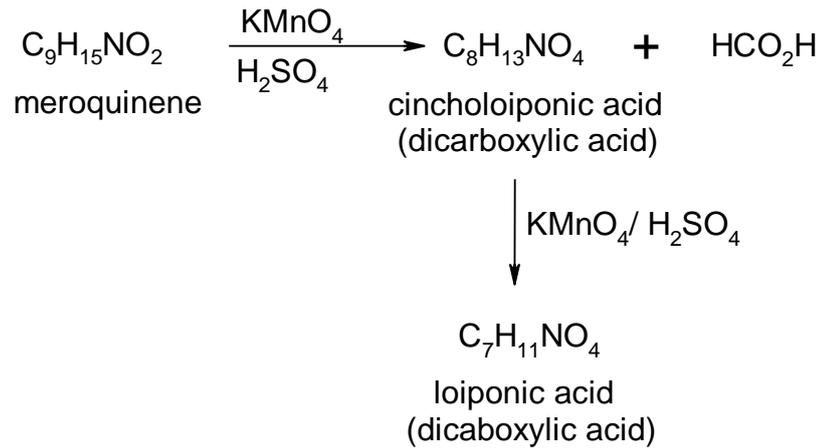
ثانياً:- من الدراسة التي تمثلها المعادلات التالية يتبين أن الميروكينين (meroquinene) يمثل النصف الثاني من السينكونين، وبالتالي يمكن معرفة التركيب البنائي لهذا النصف الثاني من خلال إثبات تركيب الميروكينين (meroquinene).



شكل 88

كيفية التعرف على التركيب البنائي للميروكينين (merquinene):-

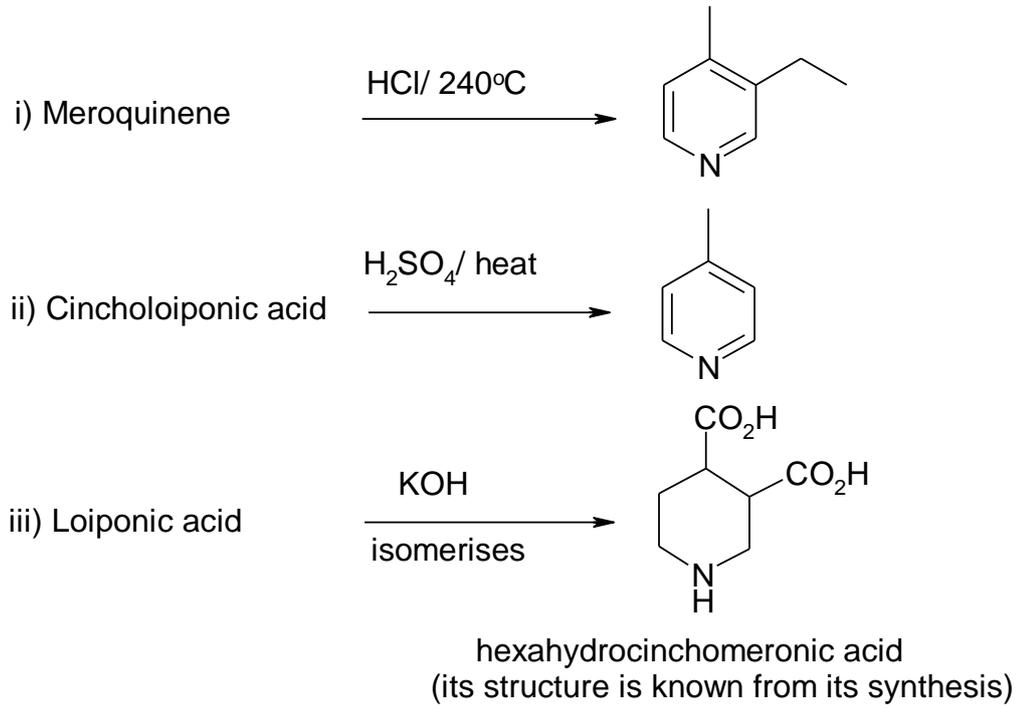
- 1 - أظهرت الدراسات التقليدية احتواء الميروكينين (merquinene) على مجموعة كربوكسيل ورابطة ثنائية، ووجود هذه الرابطة الثنائية يشير إلى تواجد مجموعة الفيناييل كسلسلة جانبية في الميروكينين (merquinene).
- 2-



شكل 89

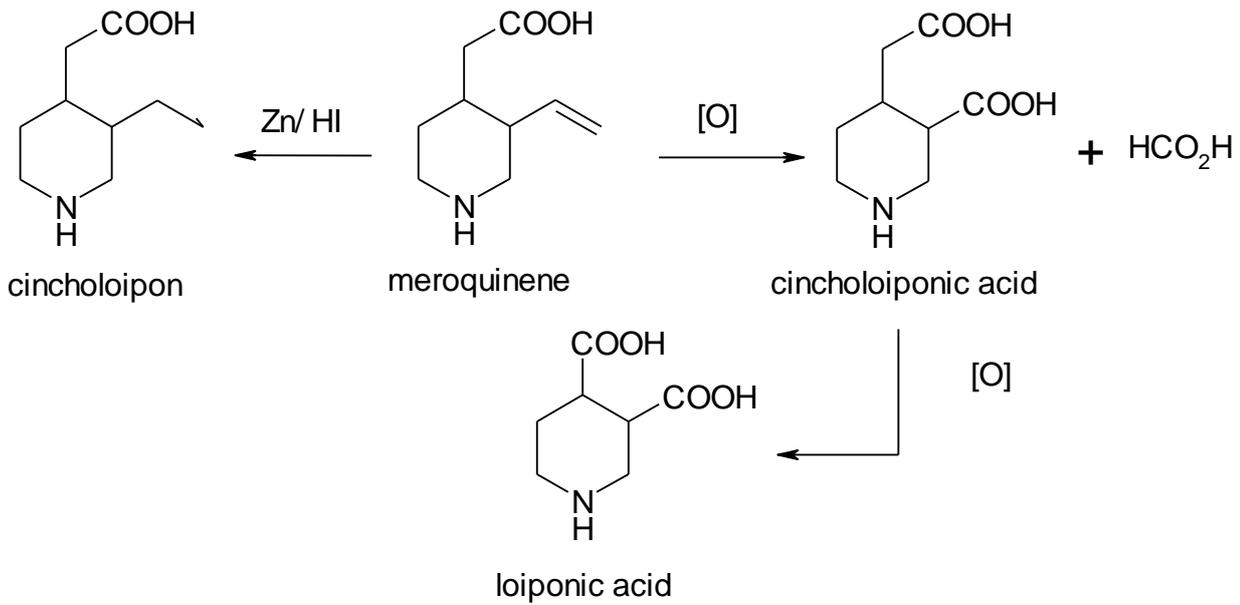
وحيث أن حمض ليوبونيك (loiponic acid) يحتوي على مجموعة CH₂ أقل من حمض سينكوليوبونيك (cincholioiponic acid)، إذن حمض سينكوليوبونيك (cincholioiponic acid) يحتوي على المجموعة CH₂COOH - في تركيبه.

3- من التفاعلات التالية يتضح أن كل من الميروكينين وحمض السينكوليوبونيك وحمض الليبونيك يحتوي على حلقة بيريديين (piperidine ring)، أي أن هذه المركبات ما هي إلا قواعد أمينية ثانوية.



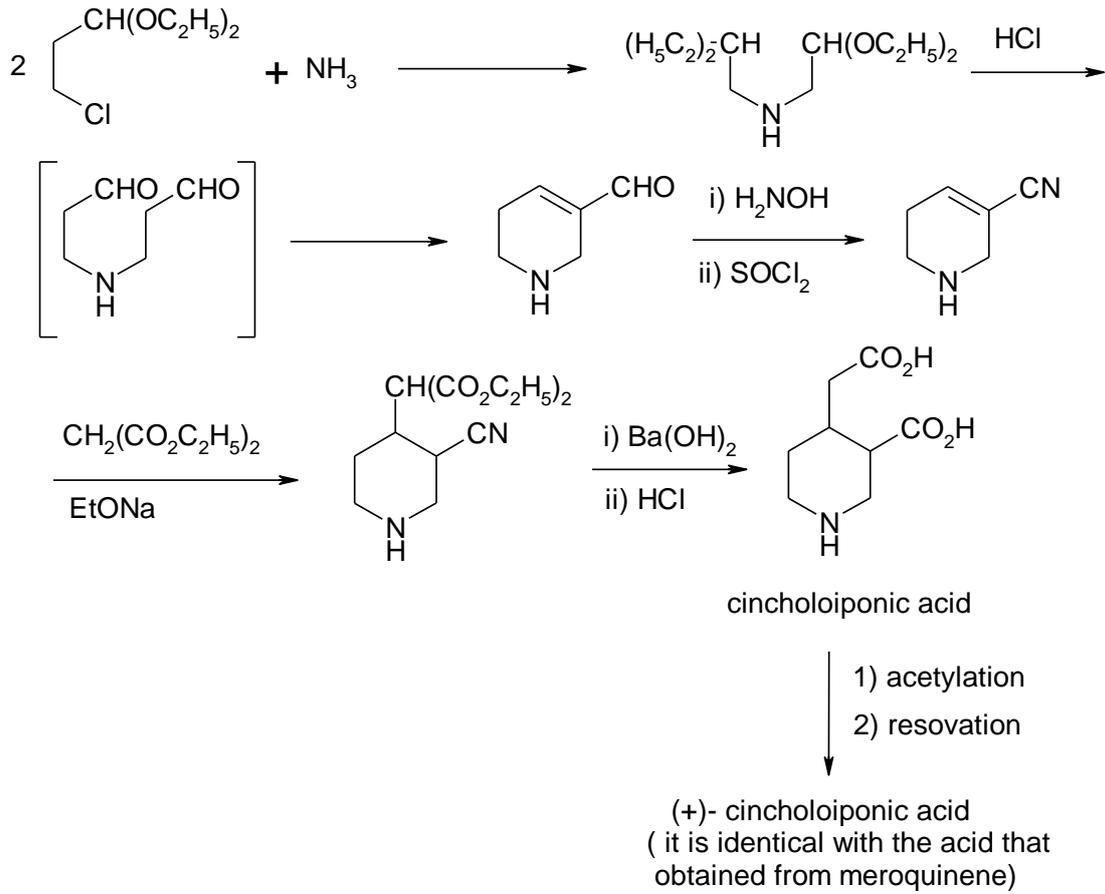
شكل 90

4- التركيب البنائي التالي للميروكينين يفسر تلك التفاعلات السابقة كما هو واضح في المعادلات الكيميائية الآتية:-



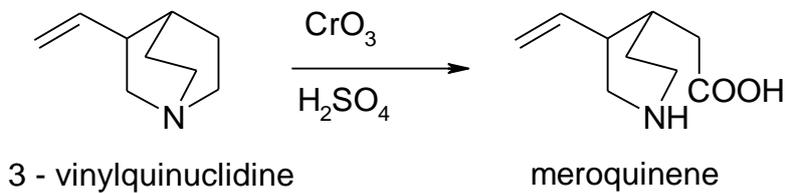
شكل 91

5- وتأكيدا لهذه الصيغة تم تحضير حمض سينكوليوبونيك (cincholoiponic acid) بالطريقة التالية وهو يشابه الحمض الذي تم الحصول عليه من الميروكينين:-

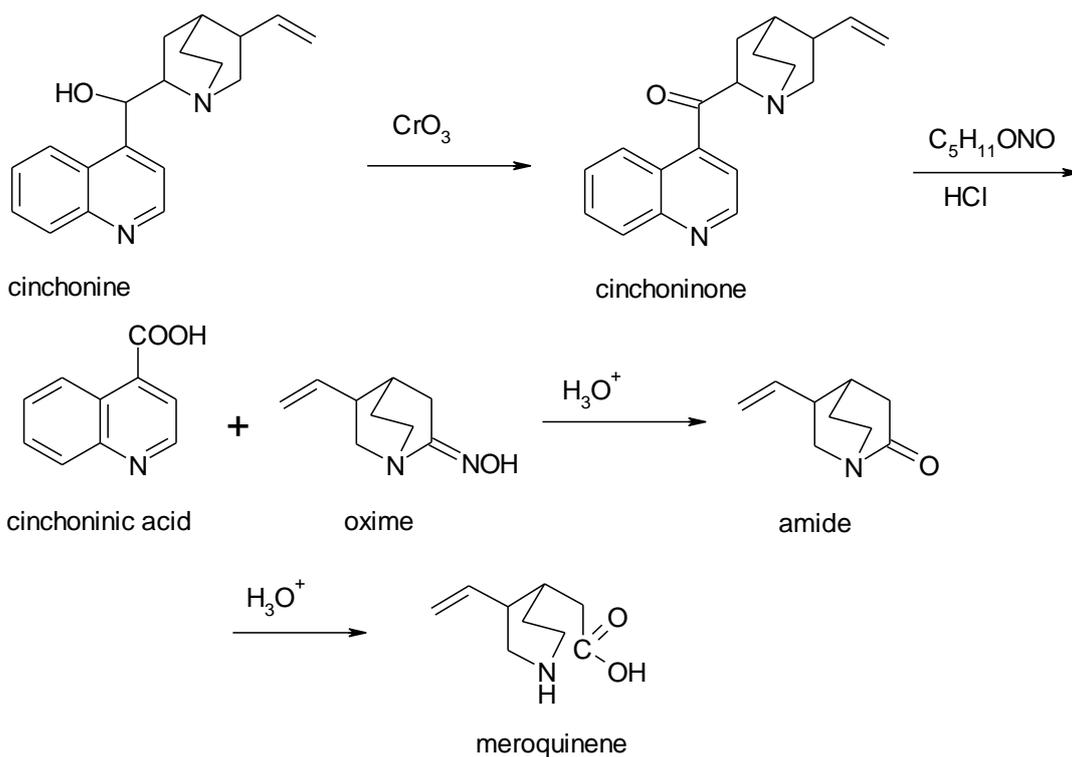


شكل 92

- 6- أكسدة السينكونين إلى الميروكينين دلت على أن نقطة اتصال النصف الكينوليني مع النصف الثاني هي ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل.
- السينكونين يحتوي على ذرتي نيتروجين ثالثيتين، وإحداها توجد في النصف الثاني وهذه تحولت إلى ذرة النيتروجين الثانوية في الميروكينين أثناء تكوين مجموعة الكربوكسيل.
 - هذا السلوك يتضح فهمه في ضوء التفاعل التالي:



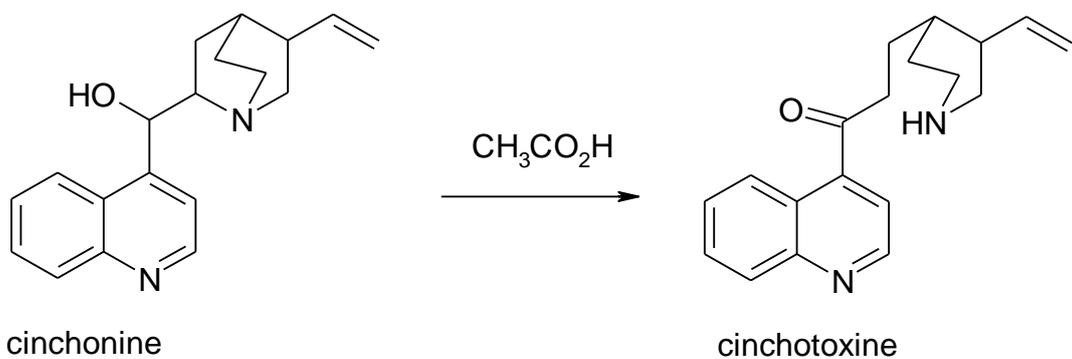
- إذن في السينكونين الموضع رقم 4 في النصف الكينوليني يتصل بالموضع رقم 8 في النصف الثاني.
- 7- أمكن استنباط موضع مجموعة الهيدروكسيل في النصف الثاني من السينكونين من خلال التفاعلات التالية:-

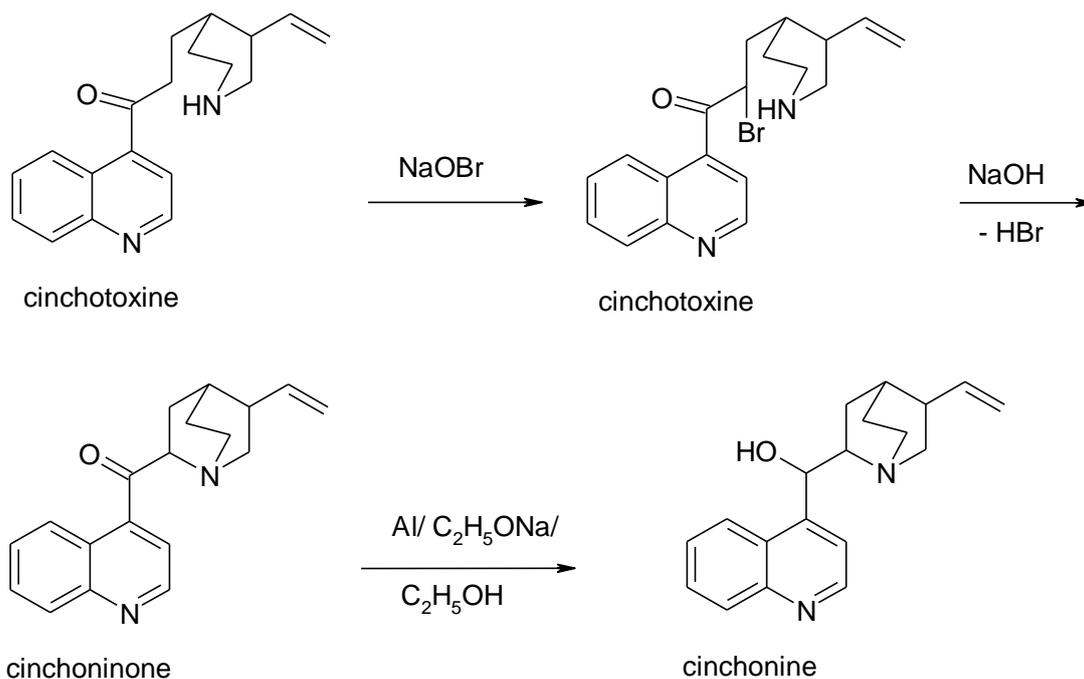


شكل 93

طريقة تحضير السينكونين:-

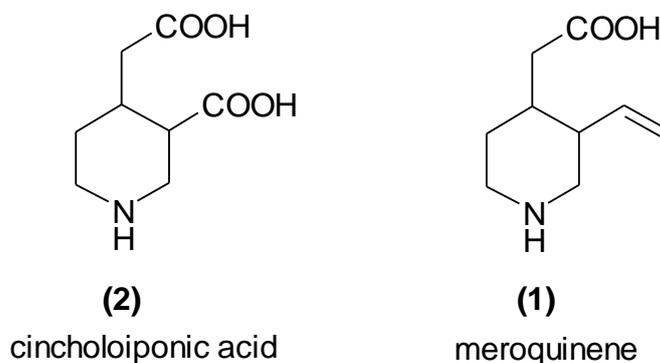
حُضر السينكونين تحضيراً جزئياً مبتدئاً من السينكوتوكسين (cinchotoxine)، والذي تم تحضيره بتأثير حمض الخليك على السينكونين لمدة طويلة.





شكل 94

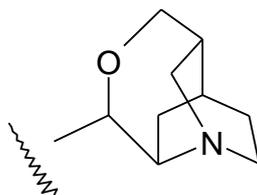
تحتوي أشباه قلويات سينكونا في بنائها أربع ذرات كربون غير متناظرة، هذا وقد أظهرت تجربة التكرس (Degradation) على أشباه قلويات سينكونا السائدة (كينين وكينيدين وسينكونين وسينكونيديين) أن النواتج هي الشيء نفسه في جميع الحالات، إذ تنتج المركبات (1) و (2) النشطة ضوئياً، الأمر الذي يشير إلى أن الهيئة الفراغية واحدة عند كل من ذرتي الكربون 3، 4 في كل من المركبات الأنفة الذكر.



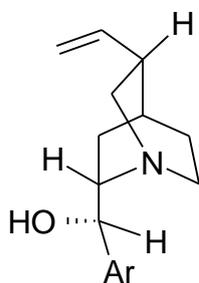
وإذا ما اختزلت مجموعة الهيدروكسيل التي على ذرة الكربون رقم 9 إلى مجموعة مثيلين (CH_2) في شبه القلوي سينكونين فإن الناتج يختلف تماماً من ناتج اختزال المجموعة نفسها في مركب سينكونيديين (كل من الناتجين له دوران نوعي مختلف). وعليه فإن شبه القلوي سينكونين يختلف عن نظيره سينكونيديين في الكيمياء الفراغية عند ذرة الكربون رقم 8.

cinchonine	$\xrightarrow{[H]}$	deoxycinchonine (α , 179.3°)
cinchonidine	$\xrightarrow{[H]}$	deoxycinchonidine (α , -9.9°)
quinine	$\xrightarrow{[H]}$	deoxyquinine (α , -97.7°)
quinidine	$\xrightarrow{[H]}$	deoxyquinidine (α , 211.1°)

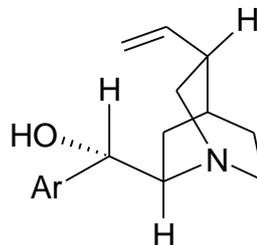
لكل من سينكونين وكينيدين القدرة على تكوين إيثر حلقي (وهذا مميز لأشباه القلويدات من نوع Dextro)، وهذا لا يمكن أن يحدث إلا إذا كان البديل على كل من ذرتي الكربون رقم 3، 8 هي وضع سيس لبعضهما.



أما ذرات الهيدروجين على كل من ذرتي الكربون رقم 3، 8 فهما ترانس لبعضهما في كل من كينين وسينكونين، حيث أنه ليس لأيهما القدرة على تكوين إيثر حلقي، ومما سبق ذكره من تفاعلات أشباه قلويدات سينكونا، فإنه يمكن كتابة الكيمياء الفراغية لهذه القلويدات على النحو التالي:



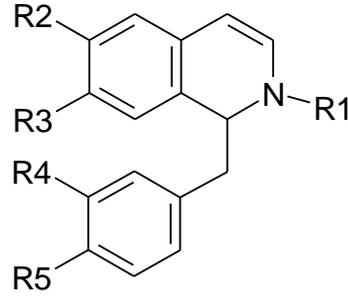
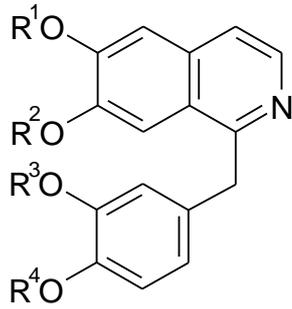
(-) - cinchonine
(-) - quinine



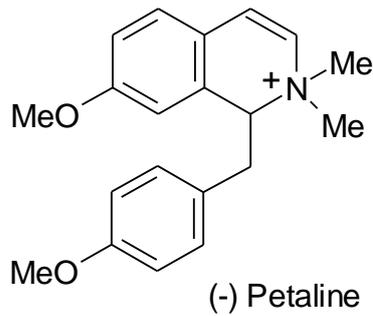
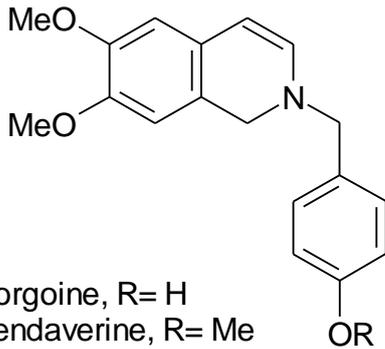
(+) - cinchonine
(+) - quinidine

مجموعة أيزوكينولين (Isoquinoline group)
بابافرين (Papaverine)

يعتبر شبه القلوي بابافرين من إحدى المكونات الرئيسية لأشباه قلويات الأفيون (Opium) التي تتركز في نبات الخشخاش (Papaver somniferum) التابع للفصيلة الخشخاشية. وهناك الكثير من أشباه القلويات التي تشابه في بنائها التركيب البنائي لشبه القلوي بابافرين، والتي تم استخلاص معظمها من أفراد الفصيلة الخشخاشية. وأكثر المجموعات البديلة شيوعاً في بناء هذه القلويدات مجاميع هيدروكسيلية، وبعضها يحدث في الطبيعة على هيئة أملاح. لم يتم فصل أي من هذه المركبات بمجموعات بديلة في الموضع 3 أو الموضع 4، كما أنه لا يعرف من هذه المركبات إلا القليل التي توجد بها مجموعة بنزيل على ذرة نتروجين أيزوكينولين. ويضم شكل 95 بعض الأمثلة النموذجية من هذه القلويدات.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
Papverine	Me	Me	Me	Me	Coclaurine	H	OMe	OH	OH	H
Pacodine	Me	H	Me	Me	Isococlaurine	H	OH	OMe	OH	H
Palaudine	Me	Me	H	Me	Reticuline	Me	OMe	OH	OMe	OH
Savanine	Me	H	-CH ₂ -		Laudanosine	Me	OMe	OMe	OMe	OMe
					Codamine	Me	OMe	OH	OMe	OMe
					Romneine	Me	-O-CH ₂ -O-	OMe	OMe	



شكل 95

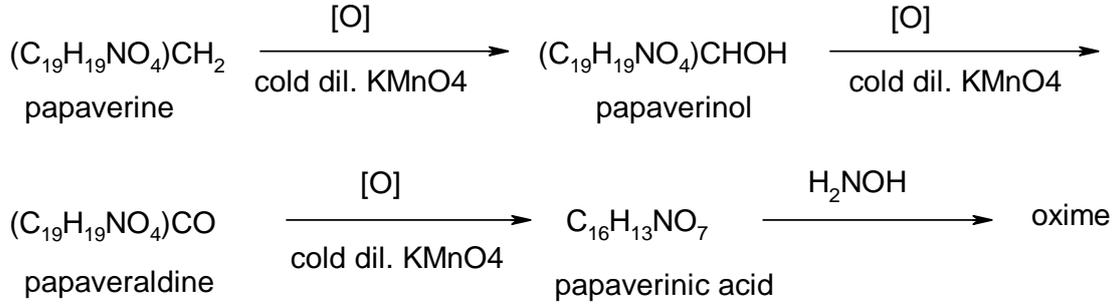
وأهم هذه المركبات من ناحية الاستخدام الطبي هو شبه القلوي بابافرين، ويستخدم على هيئة أملاح. بابافرين مركب لا يذوب في الماء ويتوافر في الطبيعة في نبات الخشخاش (عصير الثمار) بنسبة 1%، ولكن هذه النسبة لا تفي بالاحتياجات اللازمة لاستخدامه، الأمر الذي أدى إلى حتمية التعرف على تركيبه البنائي وإيجاد الطرق المختبرية لتحضيره، ولقد تم ذلك بإتباع الخطوات التالية:-

-1



البابافرين يحتوي على ذرة نيتروجين ثاليثية واربع مجموعات ميثوكسي (OCH₃).

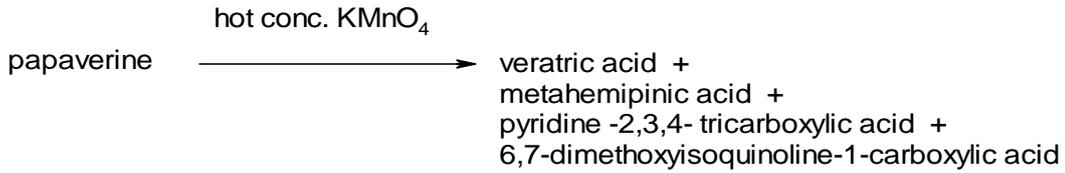
-2



شكل 96

أكسدة البابافرينول تثبت أنه كحول ثانوي، كما أن الحصول على الأوكسيم (oxime) يؤكد احتواء حمض البابافرينيك على مجموعة ميثيلين (CH₂) ومجموعتين ميثوكسي (OCH₃) ومجموعة كربونيل (CO).

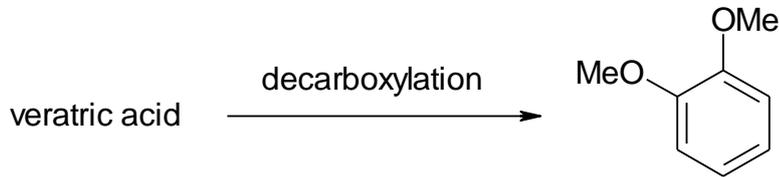
-3



بالتالي من خلال إثبات التركيب البنائي لتلك المركبات الناتجة من الأكسدة القوية يمكن استنتاج التركيب البنائي للبابافرين، وذلك كما يلي:-

A: The chemical structure of Veratric acid:-

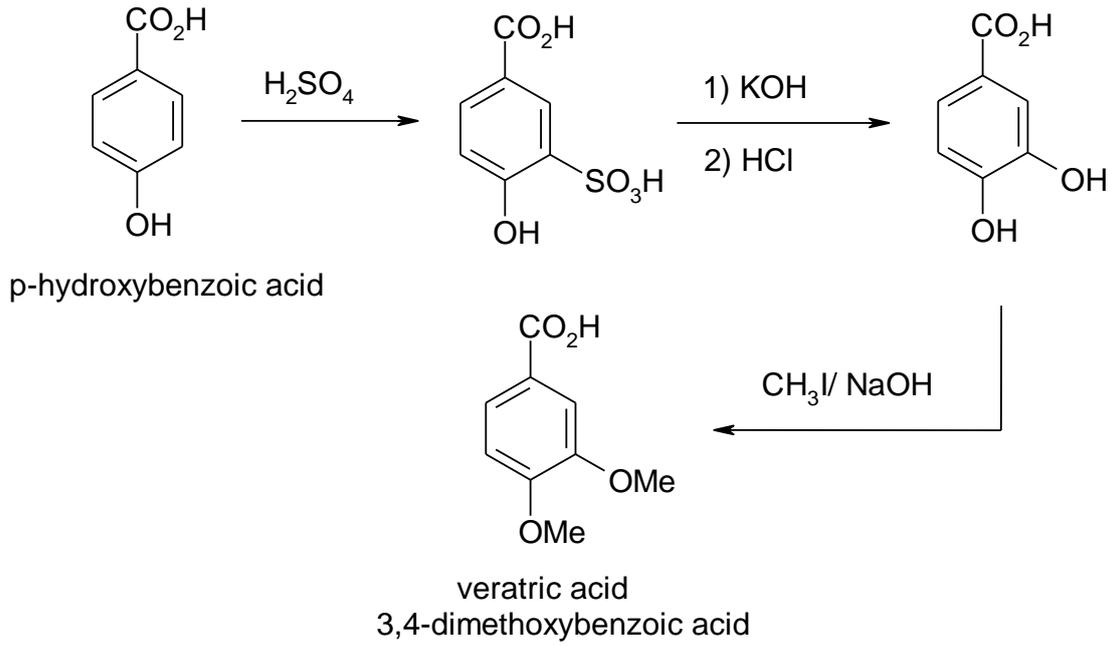
-1



veratrole
(o-dimethoxybenzene)

إذن حمض الفيرتريك (veratric acid) ما هو إلا حمض ثنائي ميثوكسي البنزويك (dimethoxybenzoic acid).

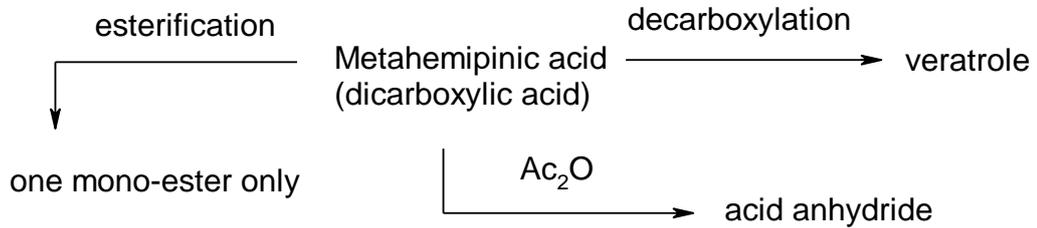
2- وللتعرف على موضع مجموعة الكربوكسيل بالنسبة لمجموعتي الميثوكسي تم تحضير حمض الفيرتريك بالطريقة التالية:-



شكل 97

B: The chemical structure of Metahemipinic acid:-

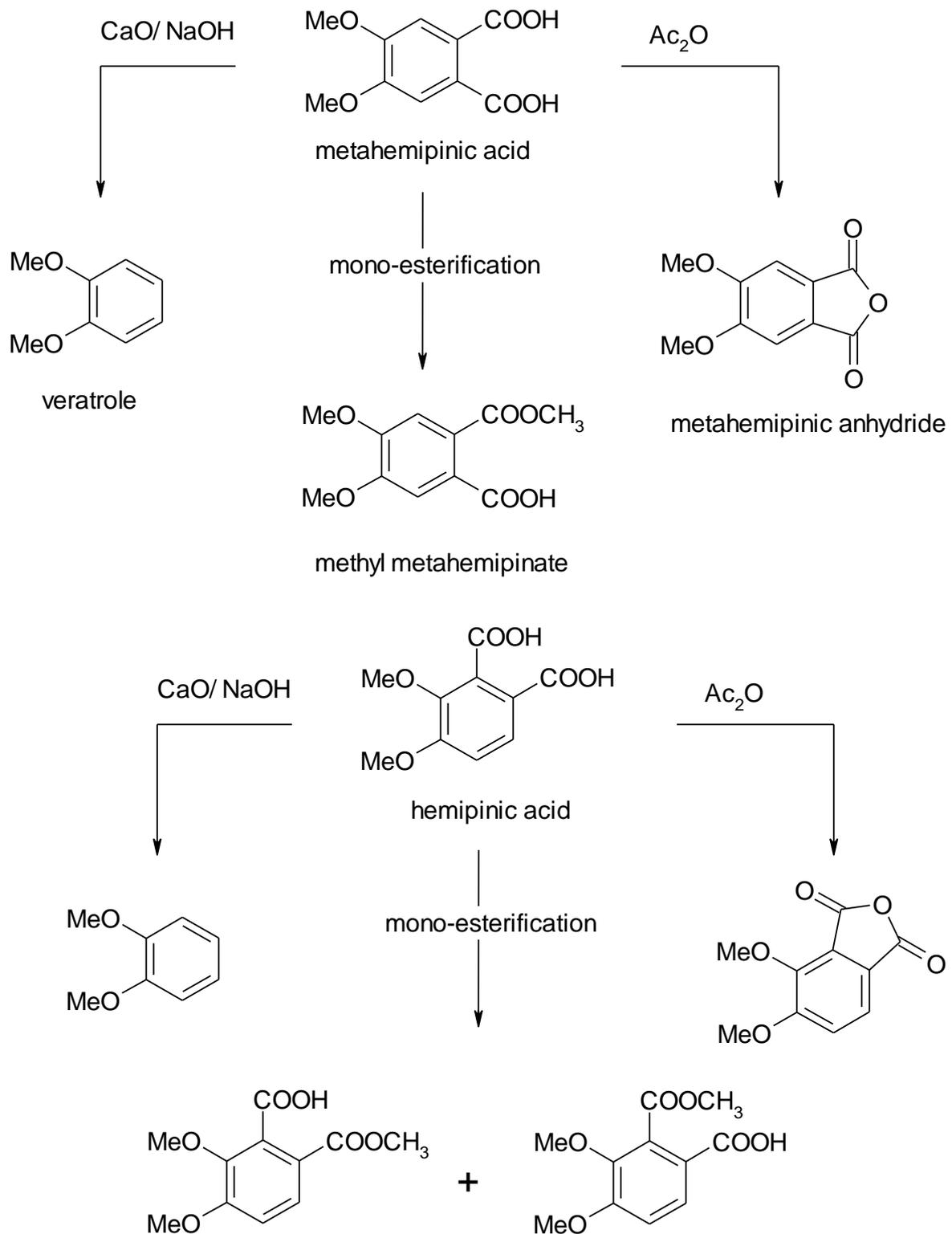
1- نستنتج من التفاعلات التالية



أن حمض ميتاهيميبينيك (metahemipinic acid) يحتوي على مجموعتي ميثوكسي في وضع أورثو بالنسبة لبعضهما، وكذلك مجموعتي كربوكسيل في الوضع أورثو أيضاً، مما يؤكد أن التركيب البنائي I هو التركيب الصحيح لحمض ميتاهيميبينيك (metahemipinic acid) وليس التركيب البنائي II .



والمعادلات الكيميائية التالية توضح تلك التفاعلات السابقة وتؤكد صحة استنتاج التركيب البنائي.

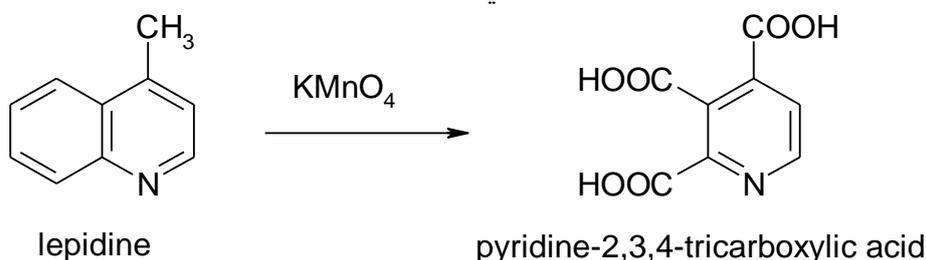


شكل 98

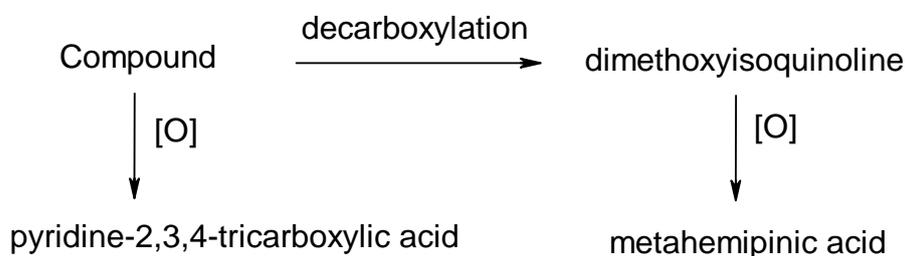
C: The chemical structure of pyridine-2,3,4-tricarboxylic acid



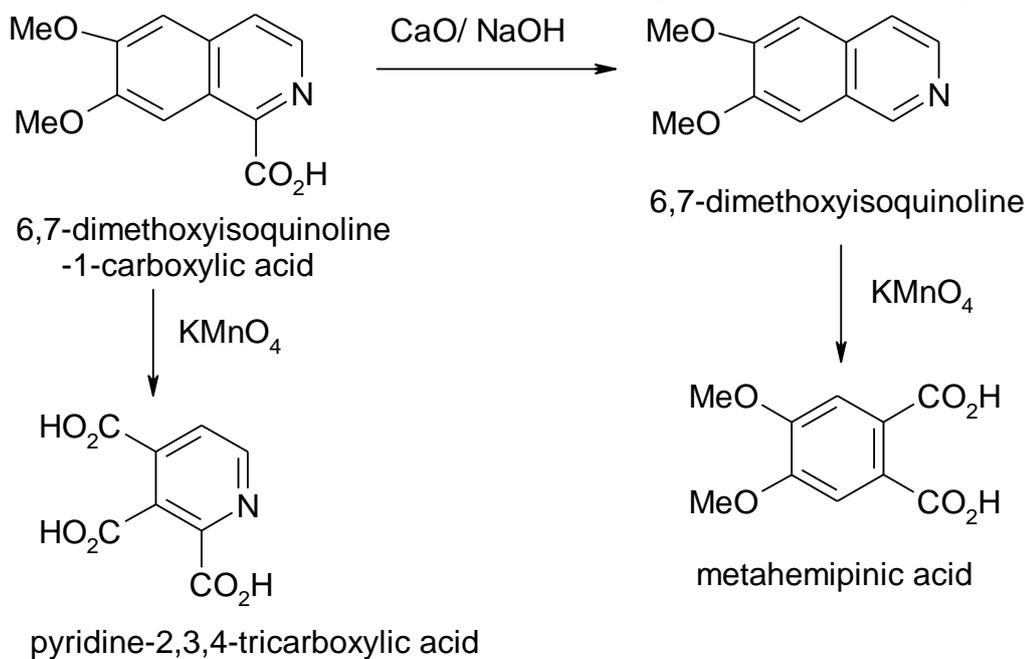
بالإضافة إلى هذا التفاعل أثبتت الاختبارات التقليدية احتواء ذلك الحمض على ثلاث مجموعات كربوكسيل، وبالتالي أمكن التأكد من أن هذا الحمض هو حمض بيريدين ثلاثي كربوكسيلك (pyridine tricarboxylic acid)، ولتحديد مواضع مجموعات الكربوكسيل بدقة فقد تم تحضير ذلك الحمض من التفاعل التالي:-



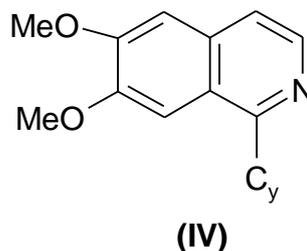
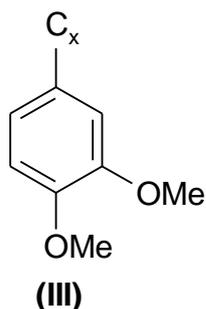
D: The chemical structure of 6,7- Dimethoxyisoquinoline-1-carboxylic acid:-



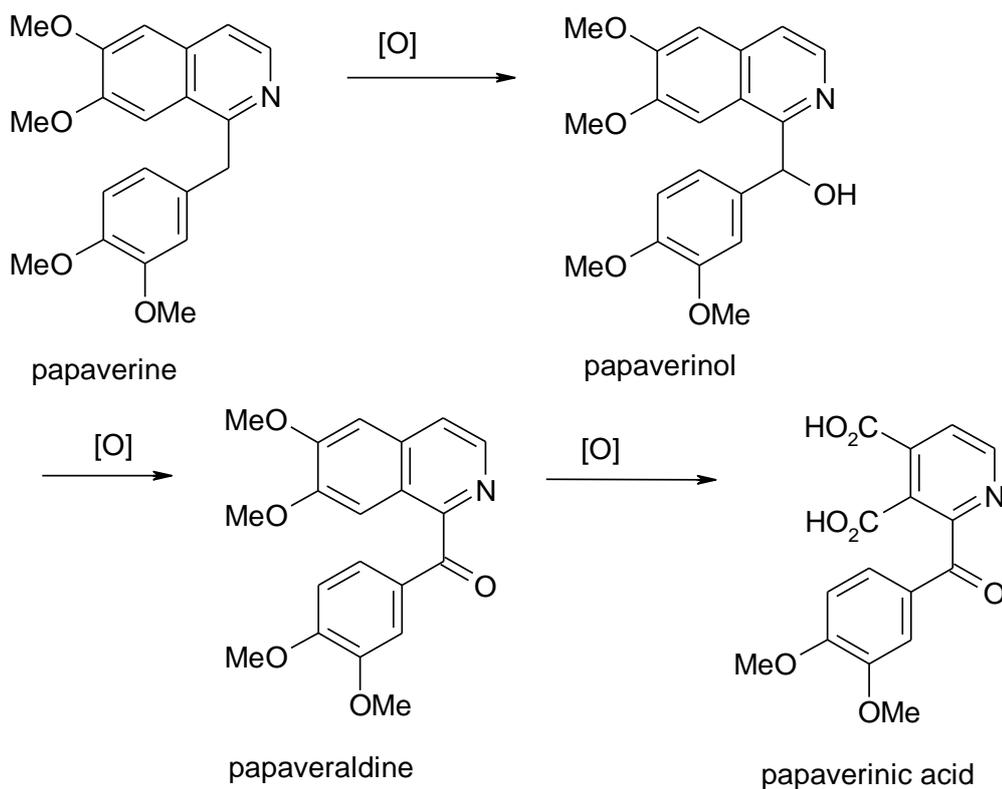
يتضح من تلك التفاعلات أن ذلك المركب مشتق من الأيزوكينولين ويحتوي على مجموعتي ميثوكسي ومجموعة كربوكسيل تتواجد في الموضع رقم 1 في الأيزوكينولين، وبالتالي يمكن القول بأن هذا المركب هو حمض 6,7-ثنائي ميثوكسي ايزوكينولين-1-كربوكسيلك والذي يوضح التفاعلين السابقين كما يلي:-



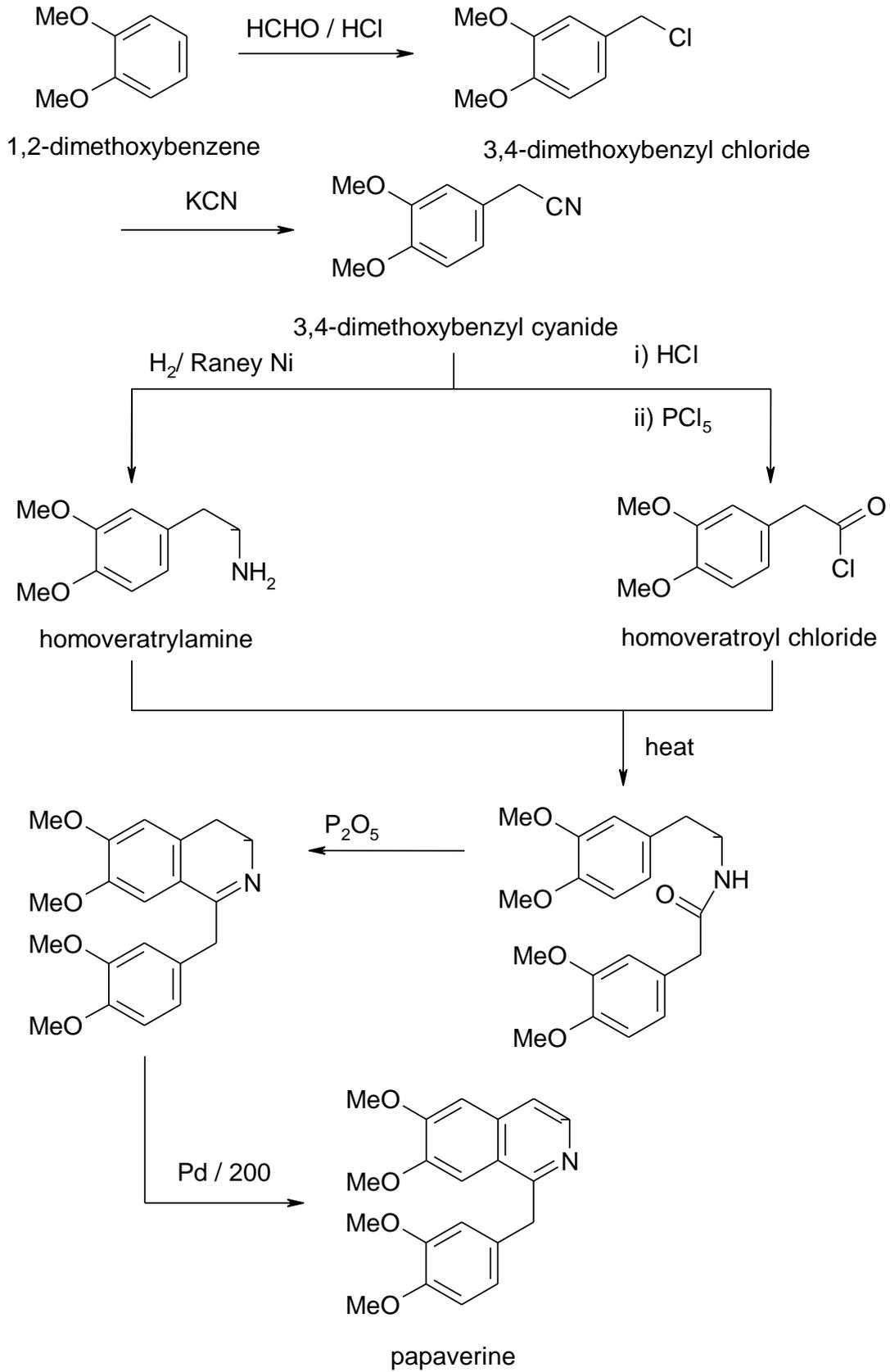
من استنتاجات التفاعلات السابقة أمكن تقرير التركيب البنائي للبابافرين كما يلي:-



- i- فصل حمض الفيرتريك (veratric acid) يشير إلى احتواء البابافرين على المجموعة (III).
- ii- فصل حمض 6,7-ثنائي ميثوكسي ايزوكينولين-1-كربوكسيلك (6,7-dimethoxyisoquinoline-1-carboxylic acid) إشارة إلى احتواء البابافرين على المجموعة (IV).
- iii- مجموع ذرات الكربون في التركيبين III + IV يساوي 21 ذرة كربون، ولكن البابافرين يحتوي على 20 ذرة كربون فقط. إذن ذرة الكربون x في III هي نفس ذرة الكربون y في IV ، وهي نفسها مجموعة CH₂ في البابافرين. إذن يمكن وضع التركيب البنائي التالي للبابافرين والذي يفسر الحقائق السابقة كما يلي:-



طريقة تشييد البابافرين (Synthesis of papaverine):-
[Bide and Wilkinson (1945)]



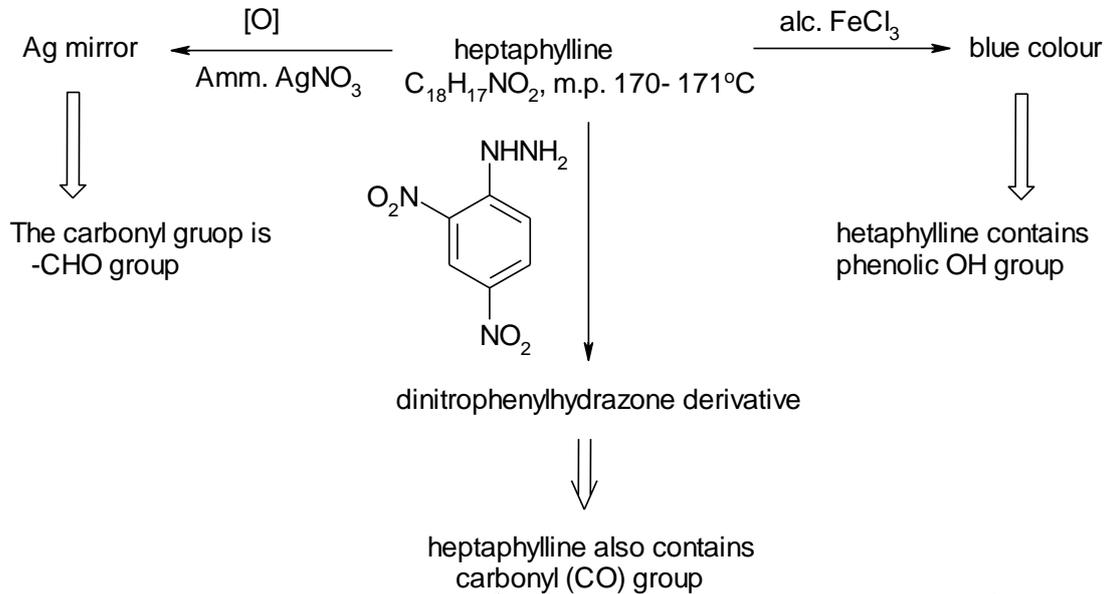
شكل 101
هيبتافيلين (Heoptaphylline)

استخلص هذا الألقويد غير النشط ضوئياً من جذور نبات *Clausena heptaphylla* بعد فصله بالطرق الكروماتوجرافية على سيلكاجل (Joshi *et al.*, 1967). وقد استطاع هؤلاء العلماء إثبات التركيب البنائي للهيبتافيلين بواسطة الطرق الفيزيائية بإتباع الخطوات التالية:-

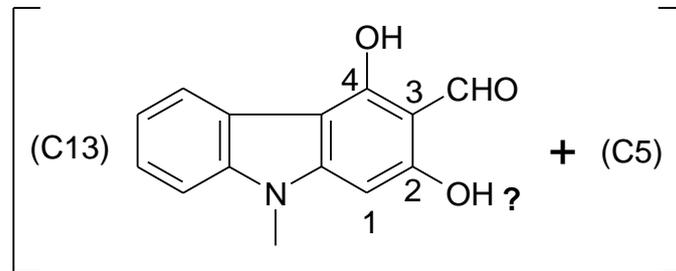
1- دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية (The ultraviolet spectrum) أعطت حزماً ضوئية (bands) عند 234, 278, 298, 346 nm، دلالة على وجود نواة الكربازول. ومما يؤكد ذلك فإن الهيبتافيلين يعطي لون أخضر عند تفاعله مع حمضي الكبريتيك والنتريك المركزين.

2- في طيف الأشعة تحت الحمراء (The infrared spectrum) ظهرت الحزم (bands) التالية:-

- i- 3300 cm^{-1} (NH and/ or OH group).
 - ii- 2740 cm^{-1} (formyl H- atom).
 - iii- 1640 cm^{-1} (intramolecularly hydrogen- bonded CO).
 - iv- $1618\text{ \& } 1590\text{ cm}^{-1}$ (an aromatic system).
- 3



4- حيث أن طيف UV للهيبتافيلين قريب الشبه جداً لطيف UV لـ 3- فورميل كاربازول (3-formyl carbazole)، إذن مجموعة الألدهيد (-CHO) تكون متفرعة من الموضع رقم 3 في الكربازول، وبالتالي يمكن كتابة التركيب البنائي للهيبتافيلين كما يلي:-

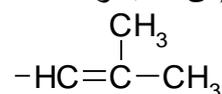


إذن مجموعة OH إما أن توجد على الموضع 2 أو الموضع 4 ، وذلك حتى تستطيع تكوين رابطة هيدروجينية مع مجموعة الفورميل.

5- طيف الرنين النووي المغنطيسي NMR للهيبتافيلين اظهر الأشارات (signals) التالية:-
 i- 1.66 (d, 3H, CH₃)

ii- 1.83 (d, 3H, CH₃)

إذن المجموعة

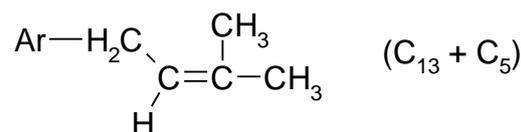


توجد في تركيب الهيبتافيلين.

iii- 3.60 (d, 2H, CH₂) indicates to benzylic methylene group i.e. Ar- CH₂.

iv- 5.35 (bt, 1H, CH) indicates to - C = CH [bt = broad triplet]

إذن يمكن كتابة التركيب البنائي للخمس ذرات كربون في السلسلة الجانبية كما يلي:-



v- 7.1 – 8.3 (m, 4H, aromatics)

vi- 8.25 (s, 1H, NH)

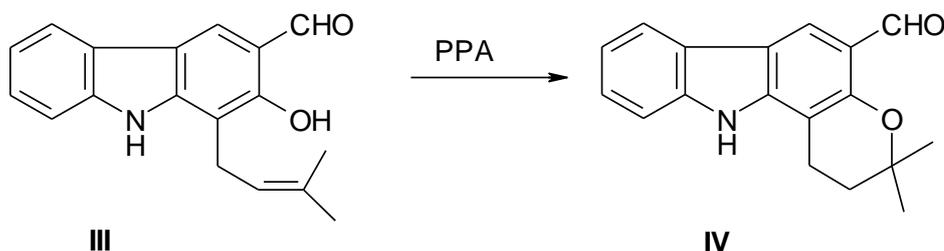
vii- 9.00 (s, 1H, CH) formyl proton

viii- 11.4 (s, 1H); 11.6 (s, 1H) indicates to OH or NH

إذن نواة الكربازول تحتوي على ذرة هيدروجين لمجموعة أمينو NH.

6- عند إجراء تجربة الحلوة بتفاعل الهيبتافيلين مع حمض بولي فوسفوريك (PPA) تم

الحصول على المركب IV.



C₁₈H₁₇NO₂, m.p.=250°C

IR = 1670 cm⁻¹ indicates to

- C =O aromatic aldehyde

NMR = 1.42 (s, 6H, 2CH₃) indicates to

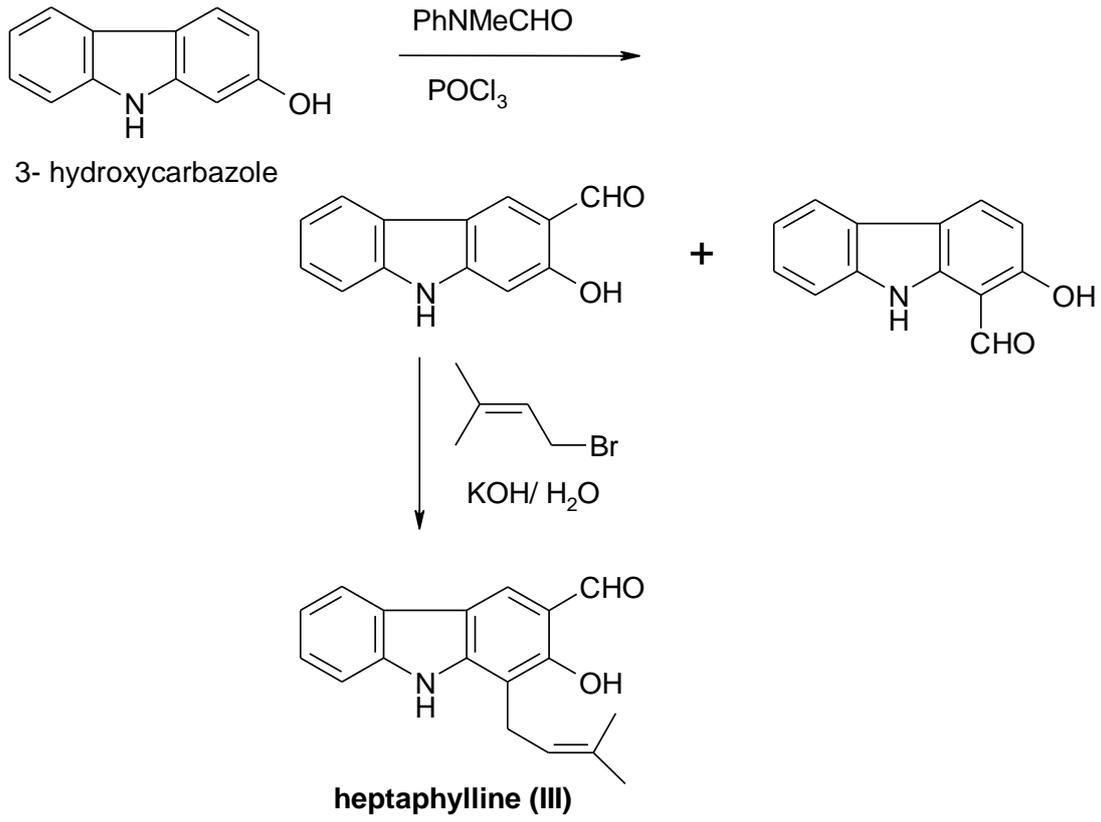
2 equivalent CH₃ groups;

= 2.00 (t, 2H, CH₂); 2.95 (t, 2H, CH₂);

there is a Ar - CH₂ - CH₂ - group.

اختفاء singlet signal لمجموعة الفانيل (vinyl group) الموجودة في التركيب III، دلالة على أن عملية الحلوة تمت من تفاعل مجموعة OH مع الرابطة الثنائية في السلسلة الجانبية، أي أن هذه المجموعات في وضع أورثو بالنسبة لبعضها، أي أن مجموعة OH تكون في الموضع 2، والسلسلة الجانبية في الموضع 1، إذن التركيب III يكون التركيب البنائي للهيبتافيلين.

7- تم التأكد من هذا التركيب عن طريق تحضير الهيبتافيلين كما يلي:-



شكل 102

الباب الثالث

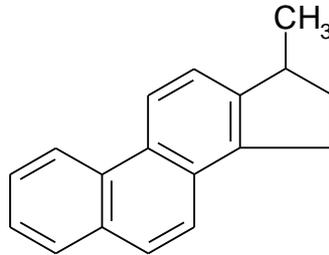
الستيرويدات (Steroids)

الستيرويدات (Steroids)

لقد عُرف منذ زمن طويل أن معظم الدهون النباتية والحيوانية تحتوي على جزء غير قابل للتصين، وهو يتكون من هيدروكربونات كجزء وكحولات صلبة كجزء آخر. وتعرف هذه الكحولات الصلبة " بالستيروولات" (ستيروس باليوناني يعني صلب و"ول" تدل على الكحول). وتسمى الستيروولات الناتجة من مصادر حيوانية "زوستيروولات" والناتجة من النباتات " فيتوستيروولات" وتلك الموجودة في الخمائر والفطريات " ميكوستيروولات".

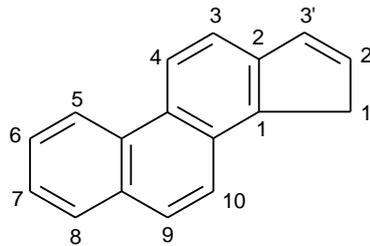
وتشتمل الستيروولات على العديد من المجموعات مثل فيتامين D وأشباه القلويات الستيرويدية والهرمونات الجنسية والأحماض الصفراوية والستيروولات (sterols) والكاردينولات واليوفادينولات وغير ذلك من المجموعات. ولعل أكبر مجموعة من الستيرويدات في عددها الستيروولات، وهي الأخرى مركبات كحولية.

وتعرف الستيروولات بالمركبات العضوية التي تعطي هيدروكربون ديلز (Diel's hydrocarbon) بانتزاع الهيدروجين (Dehydrogenation) عند تسخينها مع السيليبيوم عند 360°.



Diel's hydrocarbon

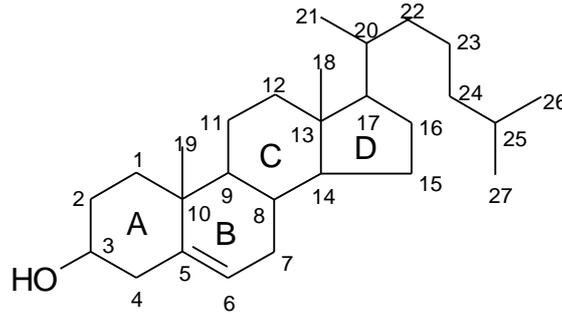
وبالتالي يقال أن أساس التركيب الهيكلي للستيروولات هو 1,2- سيكلوبنتينوفيننثارين (-1,2) (cyclopentenophenanthrene)



1,2- cyclopentenophenanthrene

الستيرولات (Sterols) :-

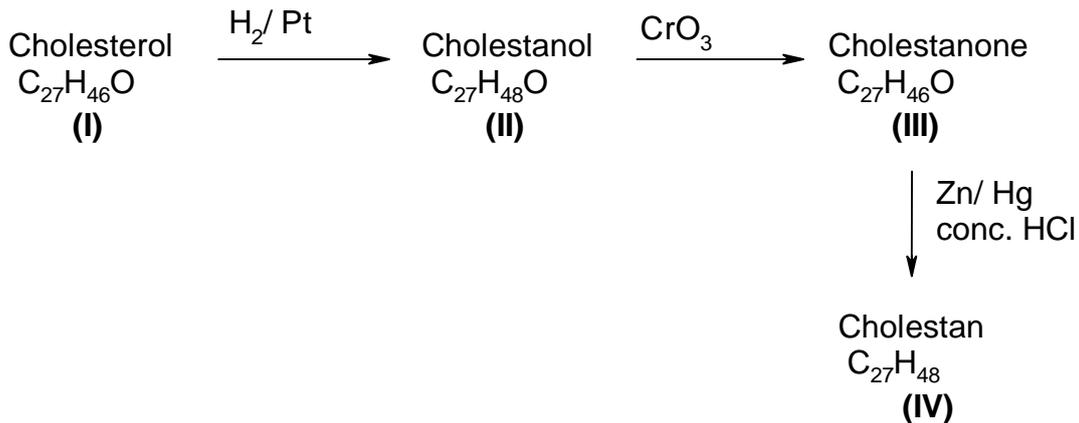
يمثل الكولسترول أبرز مثال على مجموعة الستيرولات، ويتوافر في جميع أنسجة الجسم وعلى الأخص الدماغ والحبل الشوكي والحصوات الصفراوية. هذا ويحوي جسم الإنسان حوالي نصف رطل من الكولسترول. وإذا ما ترسبت مشتقات الكولسترول في شرايين الجسم فإن ذلك يؤدي إلى تصلب الشرايين وارتفاع ضغط الدم. ويتضح بناء الكولسترول من صيغته التالية:-



ترقم ذرات كربون الكولسترول وفقا للترقيم الوارد على صيغته، وتجدر الإشارة إلى أن نمط الترقيم هذا هو المتبع في حالة الستيرولات بصفة عامة. والجزئ يتكون من سلسلة جانبية وتركيب هيكلي مكون من 4 حلقات، وغالبا ما يشار إلى هذه الحلقات بالرموز A, B, C, D كما هو موضح أعلاه، إضافة إلى مجموعتي مثيل الزاوية (two angular methyl groups) عند ذرتي الكربون رقمي 10 و13. وهذا وقد أجريت الدراسات المعملية التالية للتعرف واستنتاج التركيب البنائي للكولسترول:-

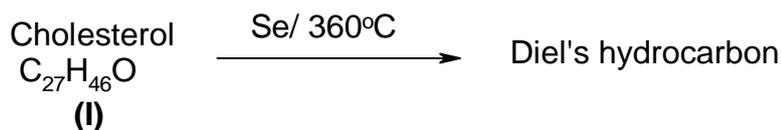
1- التعرف على التركيب الهيكلي للحلقات الأربعة:-

The Structure of the ring system:-

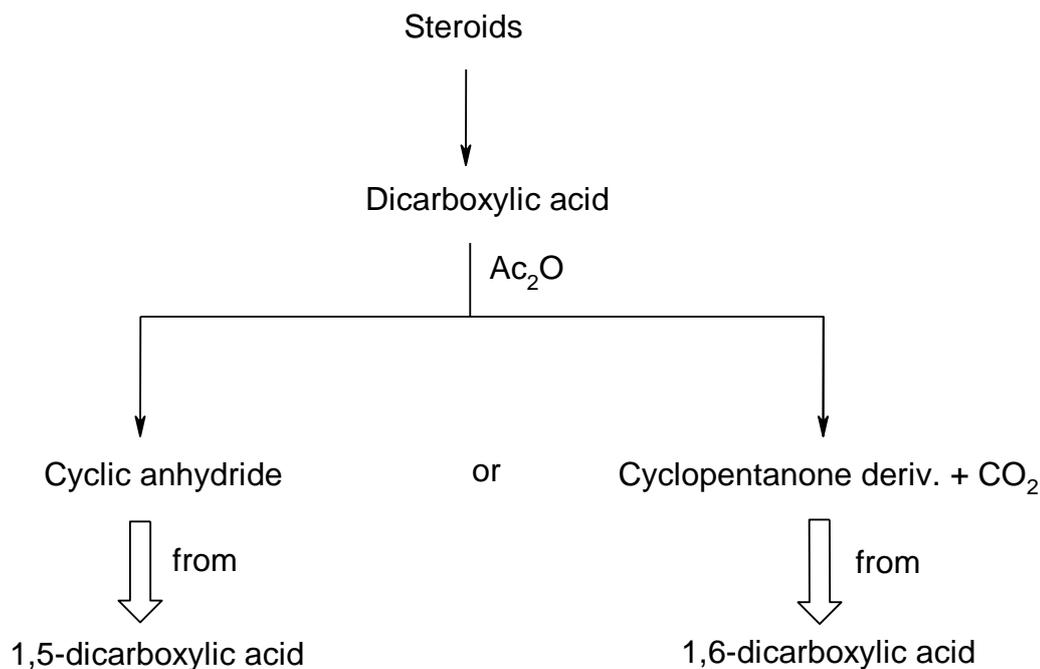
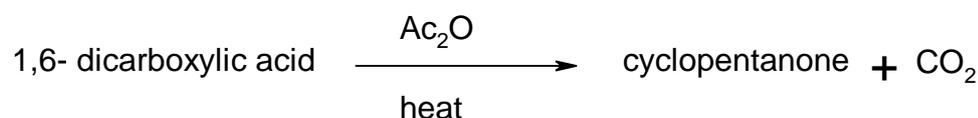
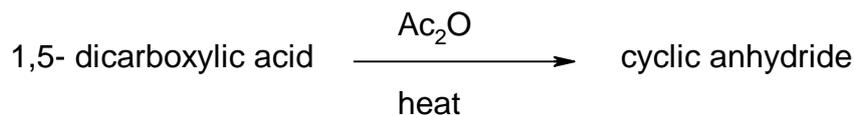


1- أ - اختزال I إلى II يشير إلى تواجد رابطة ثنائية في المركب I.
 ب - أكسدة II إلى III تبرهن على أن مجموعة OH مجموعة كحولية ثانوية.
 ج - الكولستان IV هيدروكربون مشبع صيغته العامة هي $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ والتي تقابل مركب رباعي الحلقة.

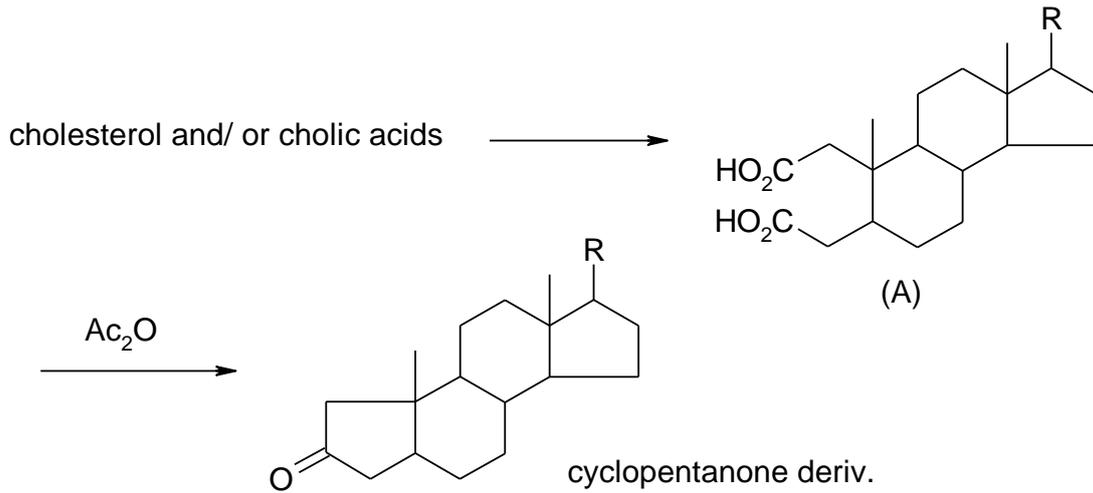
2- بانتزاع الهيدروجين من الكولسترول اعطى



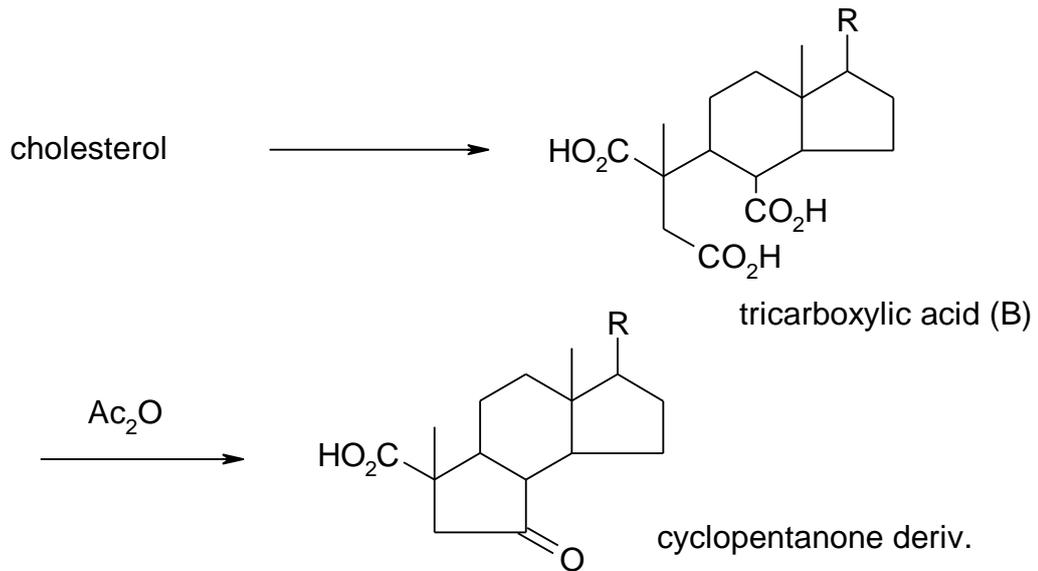
إذن الكولسترول يحتوي على السيكلوبنتينوفنتارين في تركيبه البنائي، وتم التأكد من ذلك من خلال تفسير نواتج أكسدة السترولات والأحماض الصفراوية ومن تحضير الكولسترول. 3- نواتج تفاعلات الأكسدة التي أدت إلى فتح حلقات هيكل السترولات البنائي هي أحماض ثنائية الكربوكسيل، وتم تحديد مواضع مجموعتي الكربوكسيل بالنسبة لبعضهما في هذه النواتج بتطبيق قاعدة بلانك (Blanc's rule) والتي يتضح نصها في التفاعلات الآتية:-



أولاً: تحديد حجم الحلقة A:-



إذن الحلقة A في الستيرويدات (الكولسترول) والأحماض الصفراوية (حمض كولييك cholic acid) تكون حلقة سداسية.
ثانياً: تحديد حجم الحلقة B:-

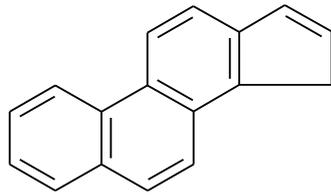
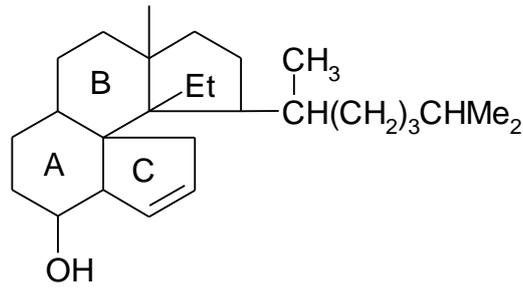


ايضا الحلقة B في الكولسترول تكون حلقة سداسية.
ثالثاً: تحديد حجم الحلقة C:-

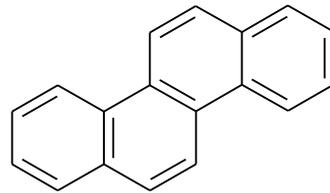


The ring C is five membered ring

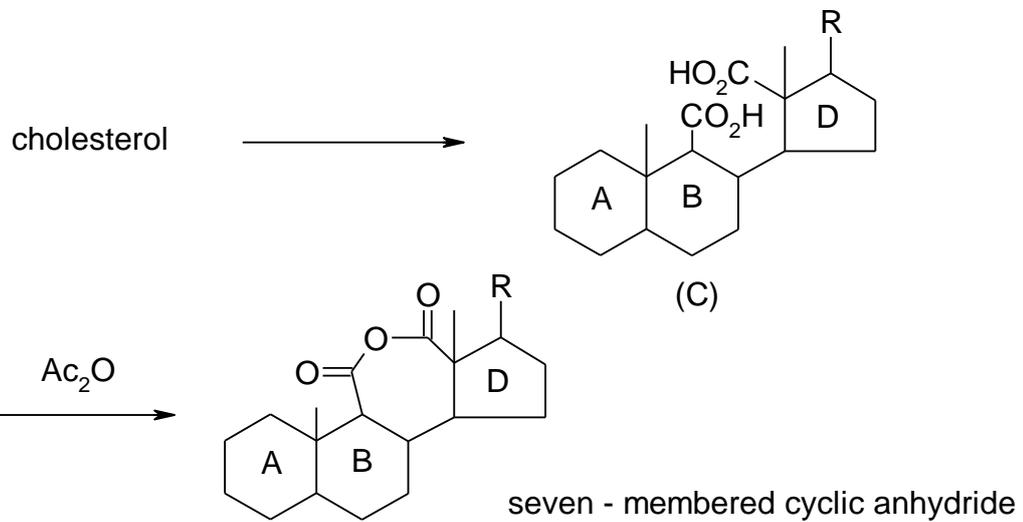
في ضوء هذا الاستنتاج لحجم الحلقة C على أنها حلقة خماسية اقترح Windaus & Wieland التركيب البنائي التالي للكولسترول:-

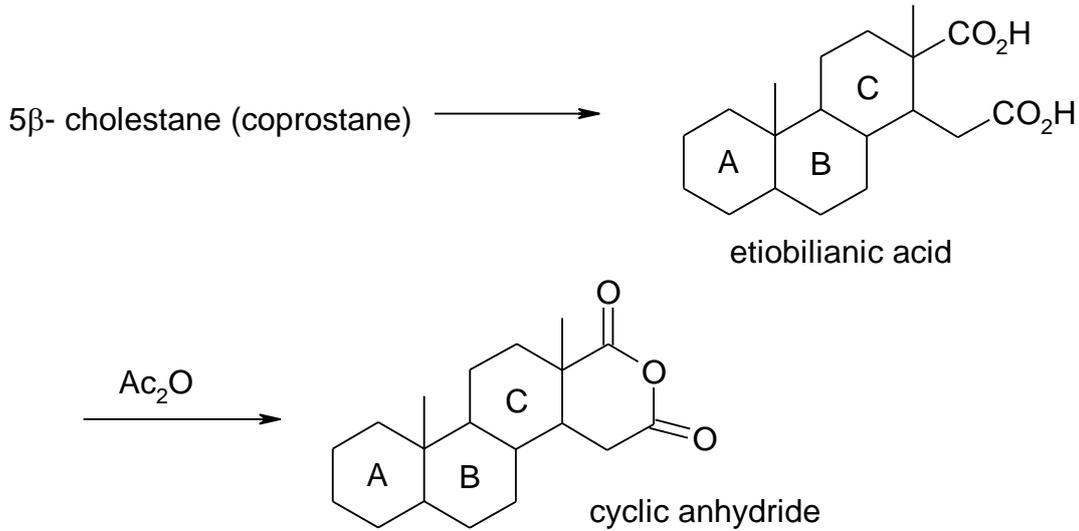


cyclopentenophenanthrene



chrysene



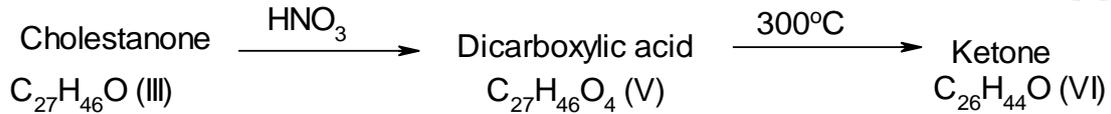


2- تحديد موضع كل من مجموعة OH والرابطة الثنائية

-(Positions of the hydroxyl group and double bond)

لتحديد موضعي مجموعة الـ OH والرابطة الثنائية في الكولستيرول أجريت الدراسات التالية:-

-:[1]



أ- احتواء الحمض V على نفس عدد ذرات الكربون في الكيتون III يعني تواجد مجموعة الكيتون (CO) في إحدى الحلقات الأربعة.

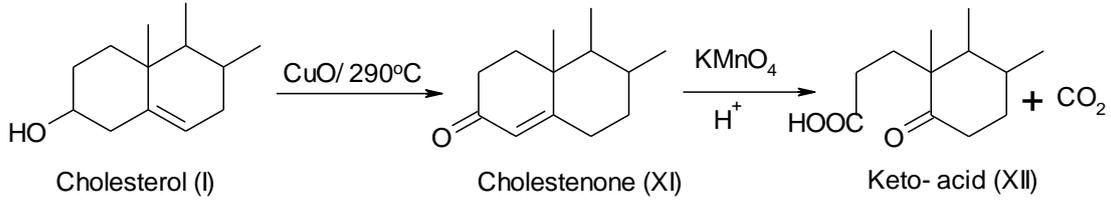
ب- طبقا لقاعدة بلانك الحمض V هو حمض 6,1- أو 7,1- ثنائي الكربوكسيل (-1,6 or 1,7-dicarboxylic acid) حيث أن الكيتون VI يحتوي على ذرة كربون واحدة أقل من الحمض V.

ج- الكولستيرول يحتوي على 3 حلقات سداسية بالإضافة إلى حلقة خماسية من ذرات الكربون. وبالتالي يتم الحصول على الحمض V عن طريق فتح إحدى الحلقات السداسية الثلاثة A, B, C، أي أن مجموعة OH في الكولستيرول متواجدة في إحدى هذه الحلقات.

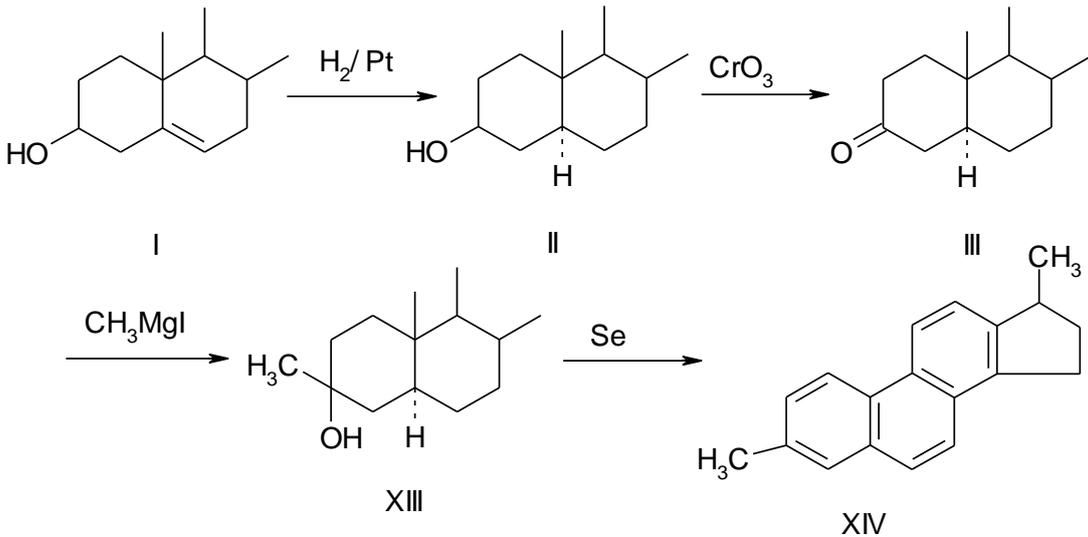
د- الحصول على متشابهين للحمض ثنائي الكربوكسيل (two isomeric of dicarboxylic acid) من أكسدة الكولستانون (III) يشير إلى تواجد المجموعة -CH₂COCH₂- في تركيبه البنائي. وهذا لا يتأتى إلا من تواجد مجموعة OH في الحلقة A.

-:[2]

[3]- تأكيداً للاستنتاج السابق لتحديد موضعي OH والرابطة الثنائية في الكولستيرول أجريت التفاعلات التالية:-



- الحمض الكيتوني XII يشير إلى احتواء الكولستينون XI على مجموعة الكربونيل (CO) والرابطة الثنائية (C = C) في نفس الحلقة.
- من طيف UV ($\lambda_{\text{max}} = 240\text{nm}$) للمركب XI يتضح أن C=O، C=C في حلة تناوب.
ويرجع ذلك إلى هجرة الرابطة الثنائية في الكولستيرول ليعطي XI، ويعزى ذلك إلى حقيقة تواجد مجموعة OH في الموضع 3 والرابطة الثنائية C=C ما بين 5 و 6، والموضع 5 يكون مشترك بين الحلقتين A و B في الكولستيرول.
[4] من خلال التجارب التالية والتي قام بها العالم كون (1937، 1939) تم التأكد نهائياً من أن موضع مجموعة OH في الكولستيرول هو الموضع 3 فعلاً.



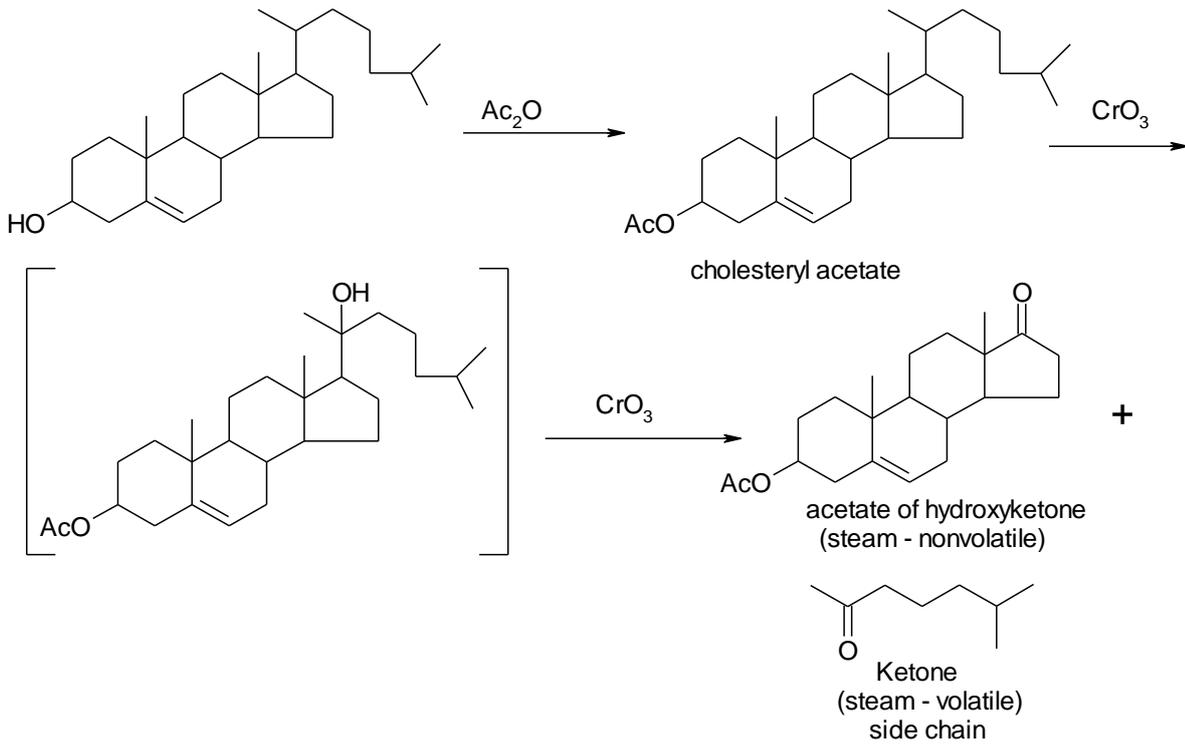
تم التأكد من التركيب البنائي للمركب XIV عن طريق تحضيره معملياً.

3- طبيعة وموقع السلسلة الجانبية (Nature and position of the side - chain):-

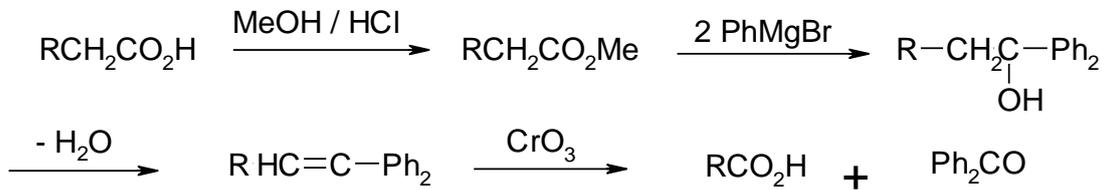
1- أسيلة الكولسترول أعطت خلات الكولستيريل (cholesteryl acetate) التي تأكسدت بواسطة CrO₃ إلى مادتين إحداهما كيتون يتطاير بخارياً والأخرى مشتق الخلات لهيدروكسي كيتون.

2- هذا الكيتون وهو أيزوهكسيل ميثيل كيتون (isohexyl methyl ketone) $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ يمثل السلسلة الجانبية في الكولسترول، وتمثل ذرة كربون مجموعة الكربونيل نقطة اتصاله بالهيكل الكربوني للكولسترول.

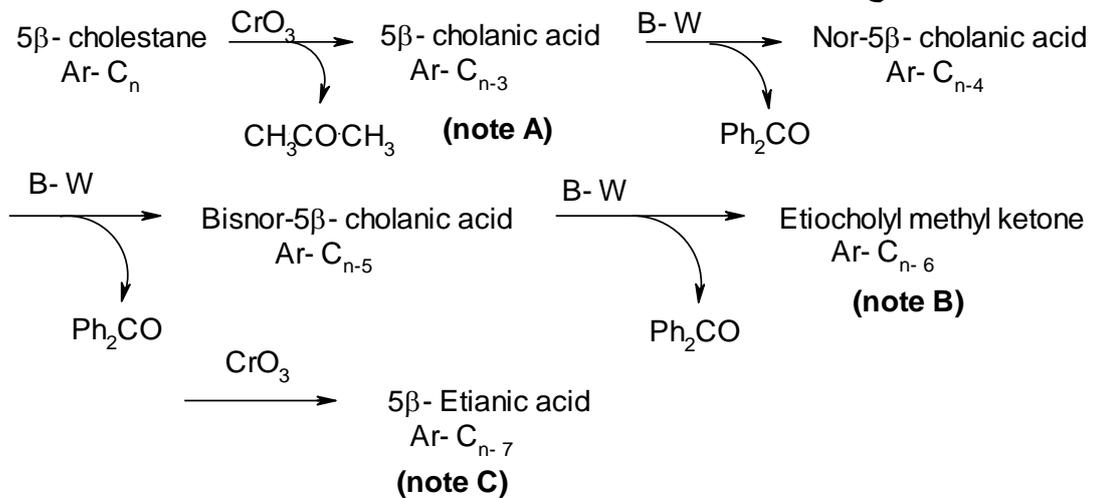
3- هذه النتائج لا توضح موضع اتصال هذه السلسلة الجانبية بهيكل الكولسترول، ولكن إذا توقعنا أن هذا الموضع هو رقم 17 فيمكننا صياغة التفاعلات السابقة كما يلي:-



4- استنتاج طبيعة السلسلة الجانبية وتحديد الحلقة المتفرعة منها في الهيكل البنائي للكلسترول تم بتطبيق تفاعل تكسر باربير- فيلاند (Barbier- Wieland degradation) والذي يمكن توضيحه بالمعادلات التالية:-

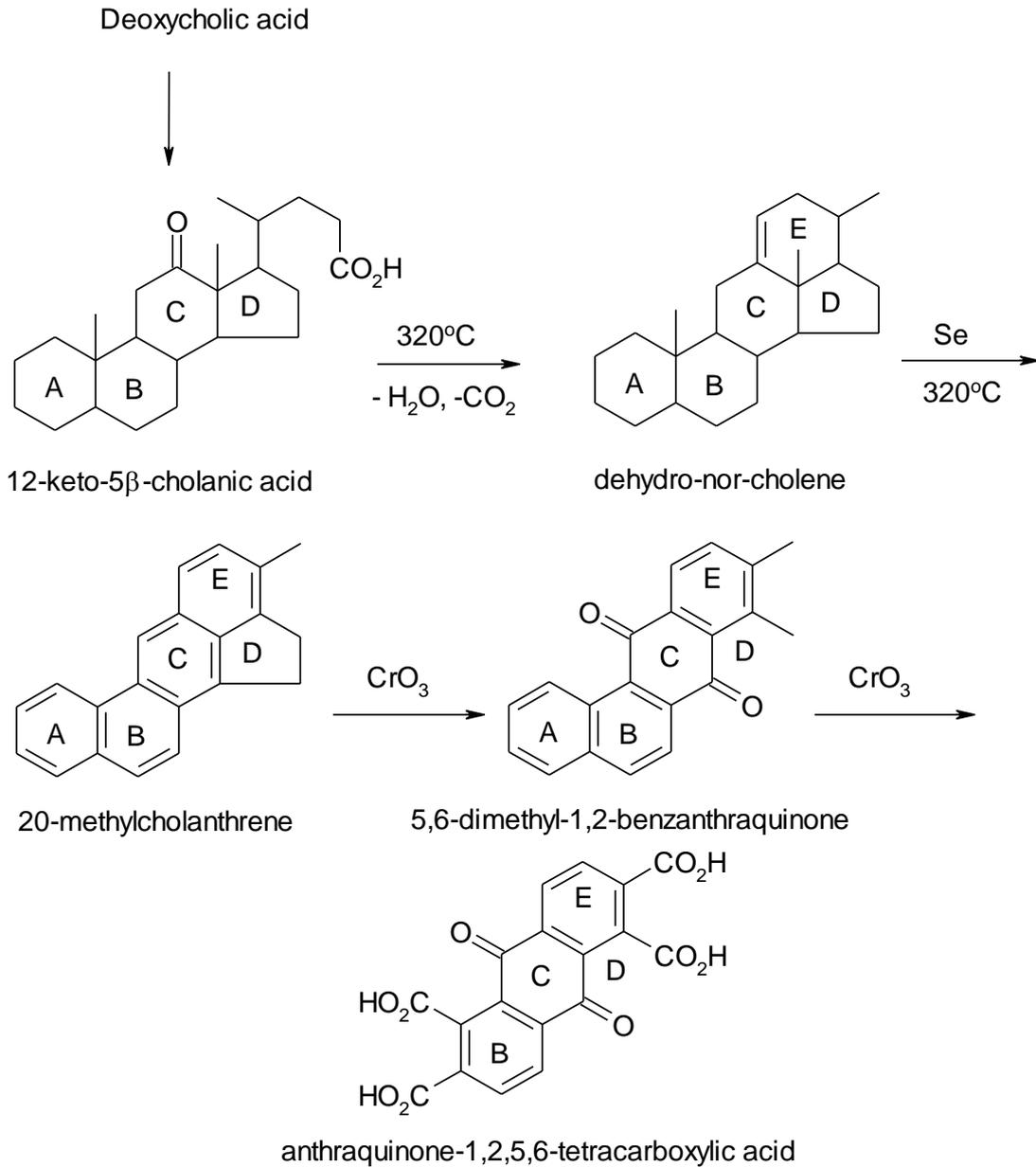


5- بتطبيق تفاعل B - W على 5 β - cholestane (coprostane) والذي يُحصل عليه من الكلسترول نستنتج الملاحظات التالية:-

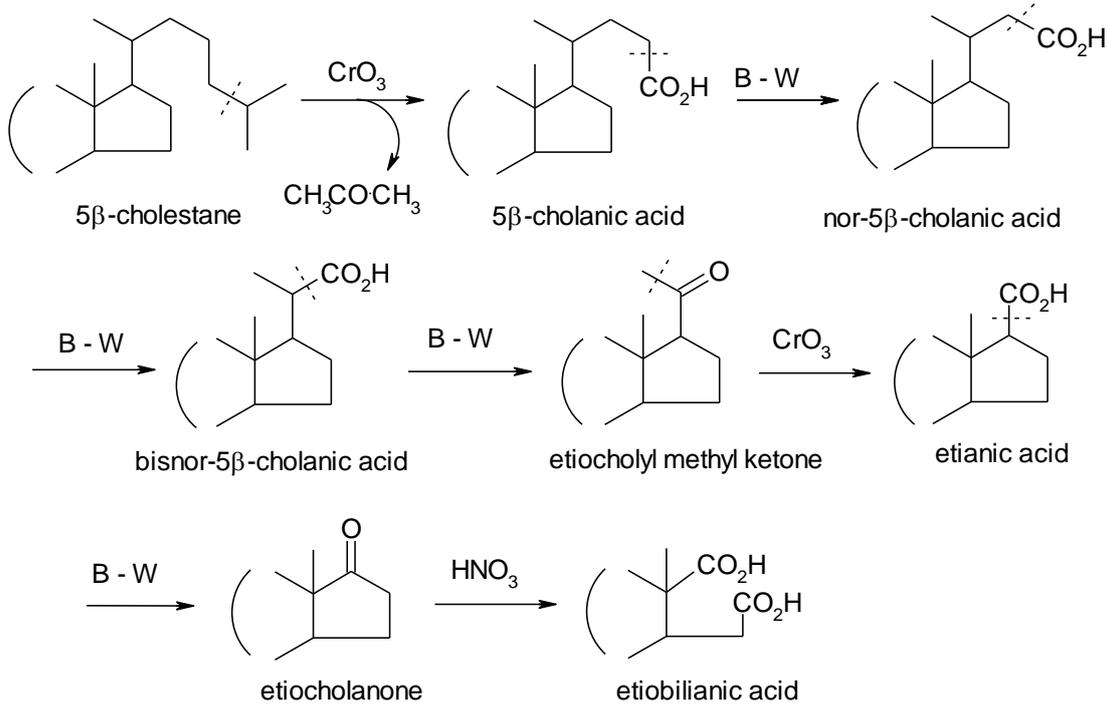


(note A) - السلسلة الجانبية تنتهي بمجموعة ايزوبروبيل $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ isopropyl group

(note B) - توجد مجموعة الكيل على الـ الفا- كربون في المركب Ar-C_{n-5} .



8- في ضوء التعرف على طبيعة وموضع السلسلة الجانبية يمكننا كتابة المعادلات الكيميائية التالية والتي تشير لتحول الكولستان (5β -cholestane) إلى حمض الإيتوبلانك (etiobilanic acid).



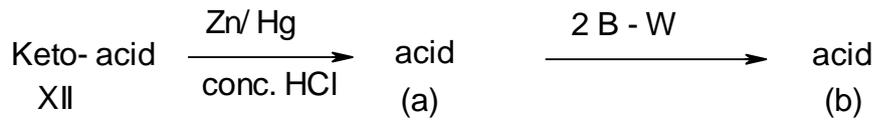
4- تحديد مواضع مجموعتي مثيل الزاوية:-

(iv) Positions of the Two Angular Methyl Groups:-

في السابق تم استنباط أن الكولسترول $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ يحتوي على هيكل السيكلوبنتينوفيننتارين (cyclopentenophenanthrene) (C_{17}) وسلسلة جانبية (C_8)، وبالتالي تتبقى ذرتي كربون تمثلان الفارق بين الصيغة الجزيئية للكولسترول ومجموع عدد ذرات الكربون في السيكلوبنتينوفيننتارين (cyclopentenophenanthrene) والسلسلة الجانبية، هاتان الذرتان تمثلان مجموعتي مثيل الزاوية.

أجريت الدراسات التالية لاستنتاج موضعي هاتين المجموعتين:-

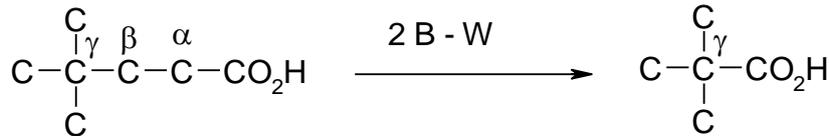
-1



أ - من الصعب أسترة الحمض (b) الذي فقد CO_2 عند تدفئته مع حمض الكبريتيك المركز.

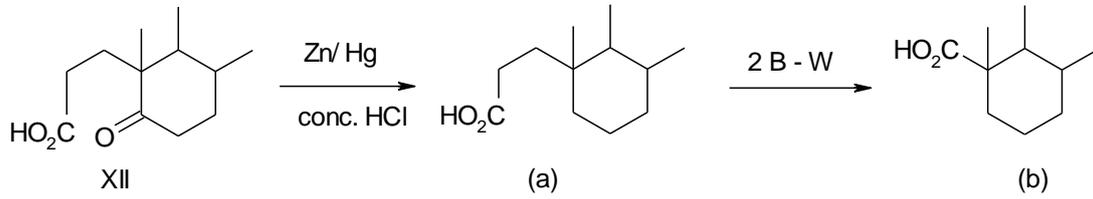
- إذن الحمض (b) يحتوي على مجموعة COOH - متصلة بذرة كربون ثاليثية.

- إذن السلسلة الجانبية في المركب XII من النوع:-

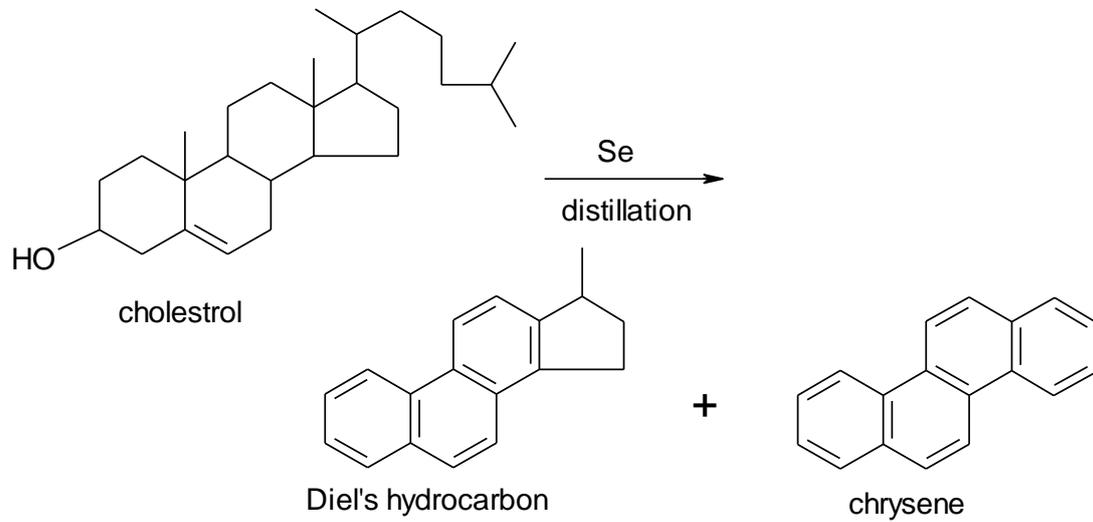


- يُستنتج من ذلك وجود مجموعة إيثيل أو مثيل على ذرة الكربون رقم 10، في حالة ما تكون مجموعة الميثيل هي الموجودة بالموضع 10 فإن هناك مجموعة مثيل أخرى سيتم إثبات موضعها فيما بعد.

ب- في ضوء ذلك أمكن كتابة المعادلات التالية لتفاعل تكسر باربير - فيلاندا للمركب XII:-

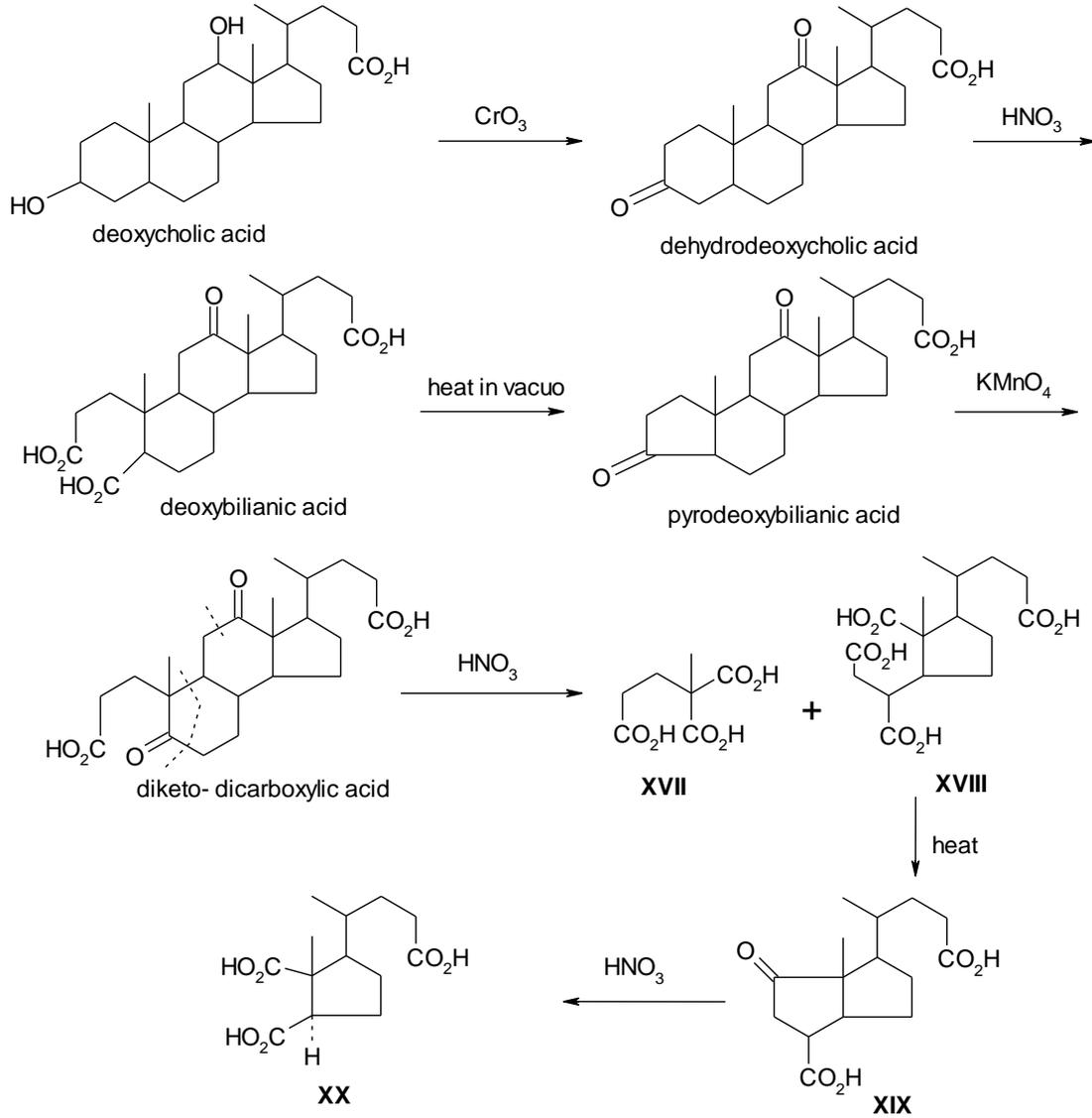


2- أمكن التعرف على موضع مجموعة ميثيل الزاوية الأخرى من سلسلة التفاعلات التالية:-



لشرح تكوّن الكريسين (chrysene) بتسخين الكولسترول مع السيلينيوم هو احتواء الكولسترول على مجموعة ميثيل الزاوية في الموضع 13، ومجموعة الميثيل هذه تدخل الحلقة الخماسية D لتحولها إلى حلقة سداسية. ولكن هذا لا يؤكد أن الموضع 13 هو الموضع الصحيح لمجموعة ميثيل الزاوية الثانية، حيث أن وجودها في الموضع 14 يؤدي إلى نفس النتائج في التفاعل السابق.

3- تجارب التكسر التالية توضح مواضع مجموعتي ميثيل الزاوية في الكولسترول.



أ - المركب XVII هو حمض بيوتان - 4,2,2- ثلاثي كربو كسيليك، مما يعني تواجد مجموعة مثيل الزاوية عند الموضع 10.

ب - المركب XVIII حمض رباعي الكربوكسيل يحتوي على حلقة سيكلوبنتان متصلة بالسلسلة الجانبية $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ -، بالتالي هذا المركب مشتق من الحلقة D.

ج - المركب XX حمض ثلاثي الكربوكسيل مشتق من السيكلوبنتان، وإحدى مجموعات الكربوكسيل فيه متصلة بذرة كربون ثاليثية، إذن توجد مجموعة مثيل متفرعة من الموضع 13 أو 14.

د - * المركب XX متواجد في الهيئة ترانس، مما يشير إلى أن حلقتي المركب XIX تكونان في الوضع ترانس (مجموعة المثيل CH_3 وذرة الهيدروجين عند موضعي التحام الحلقتين على هيئة ترانس بالنسبة لبعضهما)

* اعتبارات التوتر لأيزوميرات سيس - ترانس للمركب XIX تؤكد اتصال مجموعة المثيل بالموضع 14 عندما يكون المركب في الهيئة سيس، بالتالي فالهيئة ترانس تحتوي على مجموعة مثيل الزاوية عند الموضع 13. تأكيداً على هذا الاستنتاج تم الحصول على 1,2-ثنائي مثيل فننثارين (1,2-dimethylphenanthrene) بانتزاع الهيدروجين من حمض إيتوبلانك (etiobilanic acid XV) بواسطة السيلينيوم Se.

المراجع

- 1- Introduction to natural products chemistry-Routledge, Rensheng Xu, Yang Ye, Weimin Zhao, 2011.
- 2- The chemistry of natural products, R. H. Thomson, 2014.
- 3- Organic chemistry of natural products volume I, Gurdeep R. Chatwal, 2017.
- 4- Organic chemistry of natural products volume II, O. P. Agarwal, 2018.
- 5- Chemistry of natural products, jaswant Kaur, 2019.
- 6- Chemistry of natural products (A unified approach) second edition, N. R. Krishnaswamy, 2020.
- 7- Pharmaceutical, Medicinal and Natural product chemistry, P. S. Kalsi, Sangeeta Jagtab, 2021.
- 8- Chemistry of natural products, S. V. Bhat, B. A. Nagasampagi, M. Sivakumar, 2019.
- 9- Natural products (chemistry & applications) Sujata V. Bhat, B. A. Nagasampagi, S. meenakshi, 2021.
- 10- Comperhensive natural products chemistry volume 7, Sir Derek Barton, Koji Nakanishi, 2020.

جامعة جنوب الوادي
كلية التربية بالغردقة
قسم الكيمياء

محاضرات فى الأصباغ

إعداد

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

لطلاب الفرقة الثانية بكلية التربية شعبة

العلوم البيولوجية

الترم الثانى 2023/2022

الأصباغ

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 السوري (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 تبدأ 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

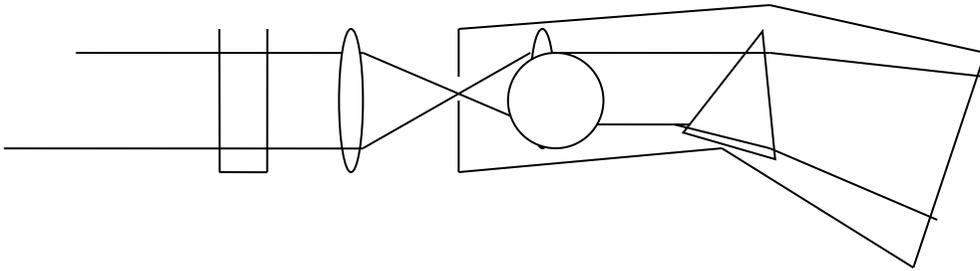
الأحمر، ولذا فإنها تظهر للعين في اللون المكمل للأحمر، وهو الأزرق الضارب للخضرة، ويبين الجدول التالي أزواج الألوان المكملة.

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 المكمل
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:



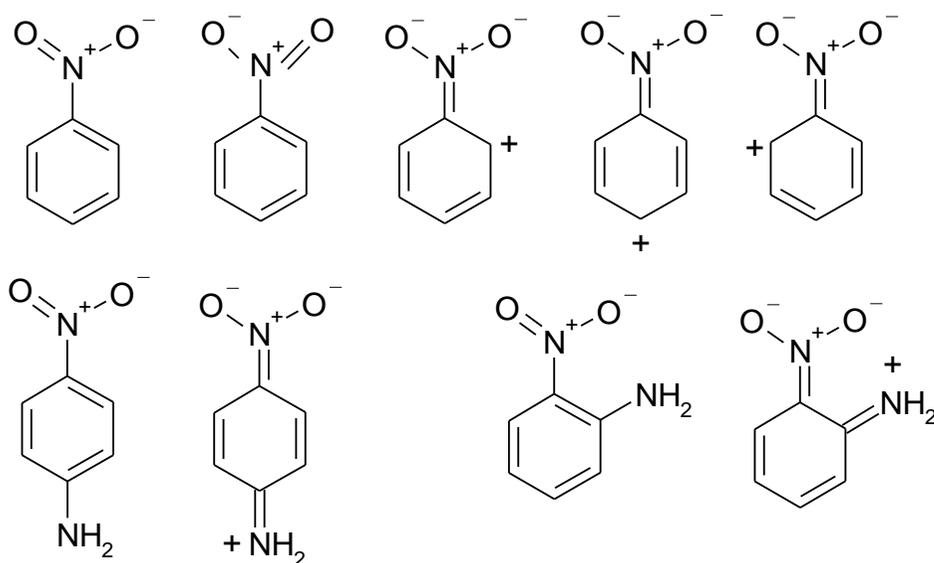
(شكل 1)

إذا مر ضوء من المصدر (L) جلال خلية فارغة من الكوارتز ثم خلال منشور بالمطيف فإنه يخرج منتشراً 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، ولتسجيل امتصاص الطيف لسائل ما ثُملاً 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 للبتروول 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 (°)، ويُصاحب هذا الامتصاص تذبذب الالكترونات في الجزيء نتيجة لإزعاجها بأشعة ضوئية ذات تردد معين، ويمكن مقارنة هذه الحالة بظاهرة التردد التآثري لشوكة رنانة أو وتر البيانو إذا ما نشطت بنغمة لها نفس التردد صادرة من آلة مجاورة. وعلى هذا فإن جزءاً 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.

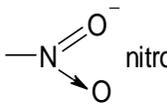
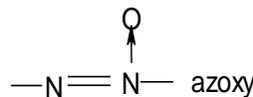
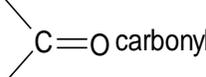
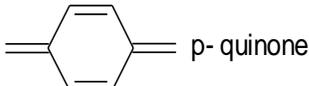
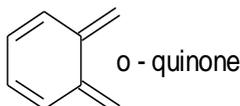
أما في حالة النيترو- بنزين فإن المطياف يوضح أن الضوء البنفسجي والنيلي قد أمتصا امتصاصا كاملا تقريبا، ولذلك فإنه يظهر بلونه المكمل وهو الأصفر، وامتداد حزمه الامتصاص من فوق البنفسجي إلى الجزء المرئي من الطيف له علاقة بازدياد التذبذب الالكتروني الذي تعكسه مجموعة النيترو على حلقة البنزين، وحيث إن النيترو 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 الميمنة 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 يرتقالي 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 ₂ amino	—N=O nitroso	—CH=N— azomethine
—NHR monoamino	 carbonyl	—CH=CH— ethenyl
—NR ₂ diamino	 thiocarbonyl	—N=N— azo
	 p- quinone	 o - quinone

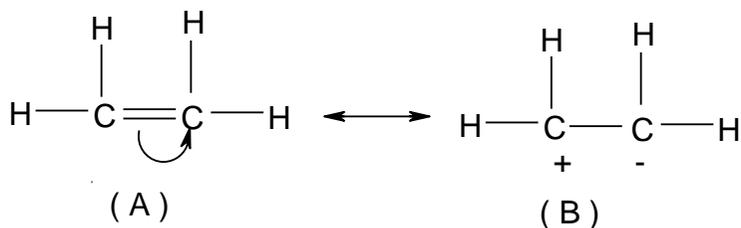
Chromophores and auxochromes

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 لعدد 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.



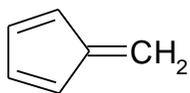
أما المركبات مثل ثنائي- فنيل بيوتاديين (diphenylbutadiene) فإن الطاقة الممتصة من الضوء الساقط قد تسبب إزاحة الإلكترونات في الصيغة (C) إلى اليمين، وبذلك تستحدث الصيغة (D)، أما الإزاحة المماثلة إلى اليسار فإنها تنتج التركيب (E).

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.

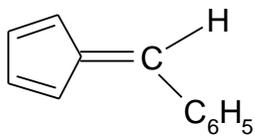
الذنبية الإلكترونية إذا ما نشطت هذه المجموعة المزدوجة بالتبادل بتأثير ما تمتصه من ضوء.

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.

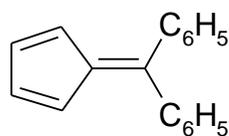
إن كثيراً من الهيدروكربونات الحلقية المشتملة على روابط مزدوجة بالتبادل ملونة، مثلاً الفولفين (Fulvene) وهو أحد ايزومرات البنزين ذو لون أصفر، في حين أن مشتقيه أحادي- وثنائي- الفينيل (phenyl- and diphenylfulvene) أحمر اللون، ويرجع اختلاف طيف الامتصاص للفولفين عن البنزين إلى أن الروابط المزدوجة في الفولفين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



Fulvene
(yellow)



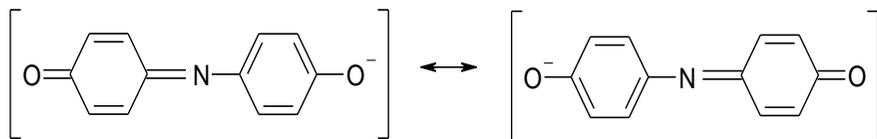
Phenylfulvene
(red)



Diphenylfulvene
(red)

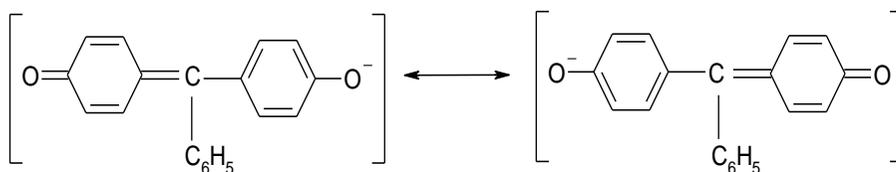
4- مجموعة ذات روابط مزدوجة متبادلة لأيون صبغة:

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 التراكيب 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 بتكاتف 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 لرنين الكتروني للتركيبين النهائيين الموضحين بالصيغتين التاليتين:

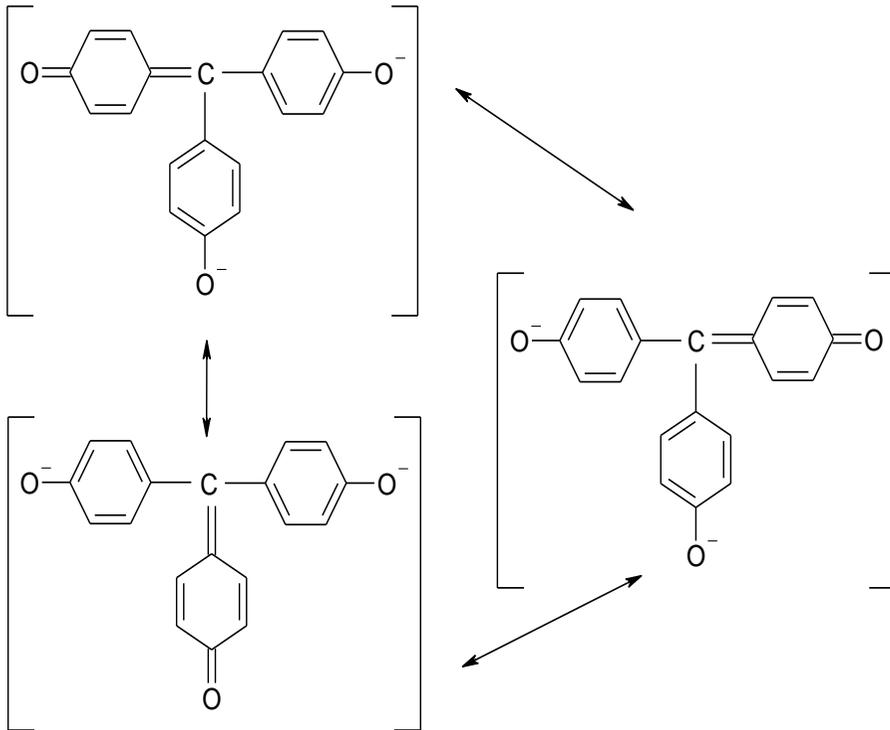


contributing structures in the benzaurin anion

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

كتابتته بأي من الصيغ الآتية، وهو يستعمل لصبغة أوراق الحائط وبعض

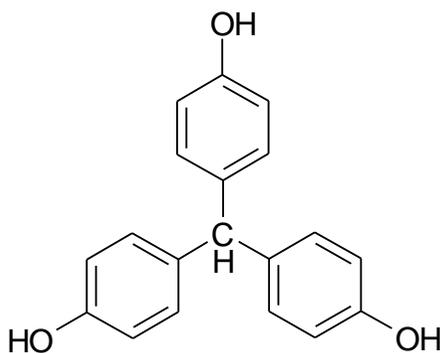
الأوراق الأخرى.



bivalent aurin anion

5- فقدان اللون بالاختزال (الأصباغ عديمة اللون):

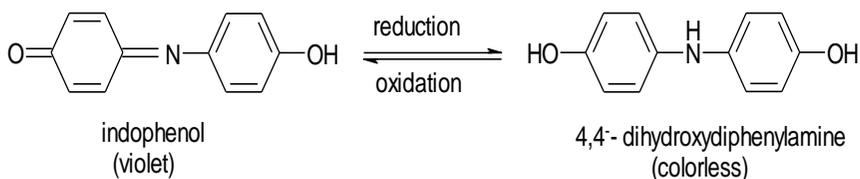
إن طول المجموعات المشتمة على روابط زوجية وأحادية متبادلة لصبغة ما عامل مهم في تكوين اللون، وأي تغيير في تركيب الصيغة يسبب عزل جزء من مجموعة الروابط المزدوجة المتبادلة عن بقية جزئ الصبغة أو (أيونها) يؤدي عادة إلى إزاحة حزمة الامتصاص نحو المنطقة فوق البنفسجية للطيف، وبذلك يختفي اللون المرئي. فمثلاً اختزال 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)

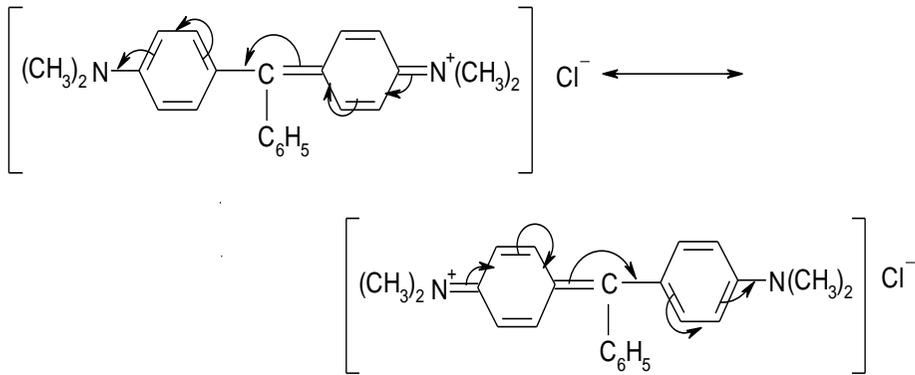
يُطلق على الأشكال المختزلة للأصباغ- وهي عديمة اللون أو ذات ألوان باهتة- بالأصباغ عديمة اللون.



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.

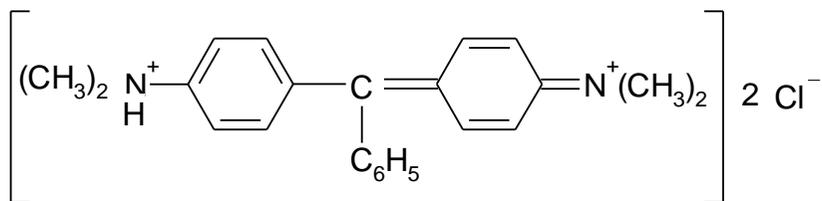
6- تغير اللون في المحاليل الحمضية:

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



contributing structures in the malachite green

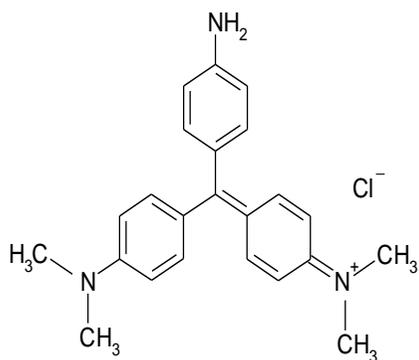
وفيها تتم إزاحة أزواج الإلكترونات كما هو موضح بالأسم. إذا ما أضيف حمض (وليكن الهيدروكلوريك مثلا) إلى محلول مخفف من هذه الصبغة فإن البروتون يتحد بزواج الإلكترونات الطليق على إحدى ذرتي النتروجين مما يسبب إعاقة الذبذبة الإلكترونية إلى حد كبير فيتحول لون المحلول من الأزرق الضارب للخضرة إلى الأصفر الباهت.



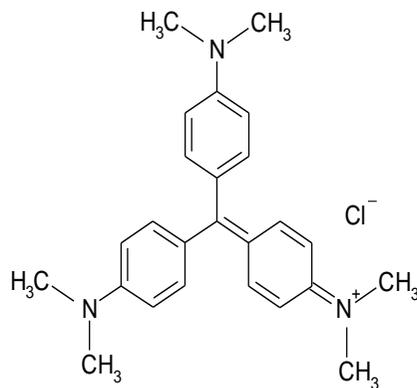
malachite green hydrochloride

7- مجموعة باثوكرميك وهيبسوكروميك:

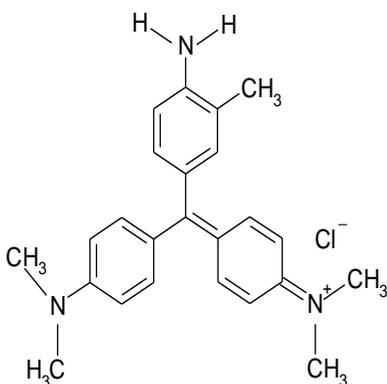
يتأثر لون صبغة ما بإحلال مجموعات باثوكرميك (مظهرة) أو مجموعات ذات تأثير عكسي تسمى بمجموعات هيبسوكروميك (مضغفة).
توضح السلسلة الآتية من الأصباغ التغير اللوني الناتج من إحلال مجموعات باثوكرميه في مجموعة الأمينو (وهي مجموعة أوكسوكروم)
لصبغة بارا- روزانيلين.



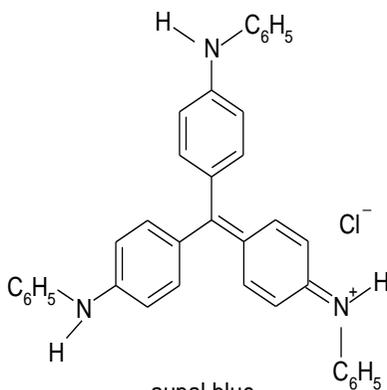
p- rosaniline



crystal violet



aniline blue

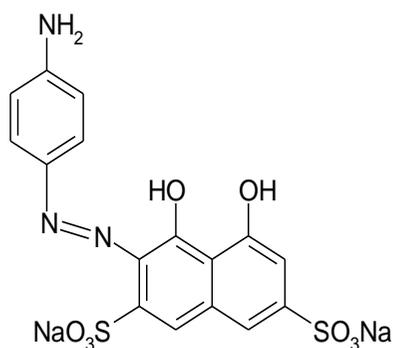


aupal blue

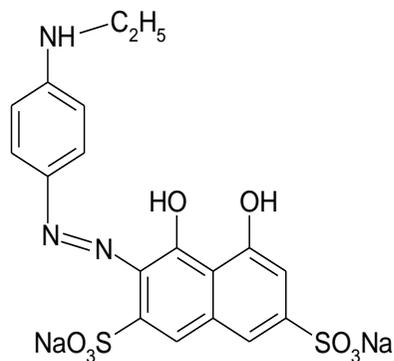
وعلى العموم فمجموعات الألكيل (-R) والأريل (-Ar) هما مجموعتان
 باثوكروموية (مظهرة اللون). أما مجموعات الأستيل (-CH₃CO-) والأسيل (-RCO-) فهي مجموعات هيسوكروموية (مخففة للون)، من
 الواضح أن المجموعات الأخيرة تعيق من الذبذبة الإلكترونية لأيون
 الصبغة لأنها مجموعات قابلة للإلكترونات، فاستبدال مجموعة الأمينو
 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.

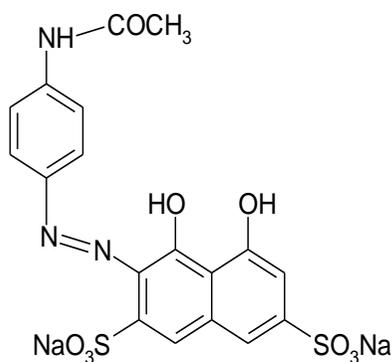
إن مجموعات الهيسوكروميك المخففة للألوان عظيمة الفائدة في حالة أصباغ الأزو التي بها عدد كبير من الأكسوكرومات، بأسيلة جزء منها ينتج أصباغا أخف لونا. والصيغ الآتية توضح التغير (في اللون) عند الكلة (مجموعة باثوكرومية) أو أسيلة (مجموعة هيسوكرومية) مجموعة الأمينو.



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 الأصبغ:

إن كثيرا من الأصبغ ذات تراكيب جزيئية كبيرة، وأسمائها الكيميائية طويلة جدا لا تناسب الاستعمال التجاري، ولذا يضع المنتجون أسماء خاصة للأصبغ 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 الصبغة 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) والذان اعتبرهما فیت قسمین مستقلین 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 الأصبغ

إن تكوين الأصبغ أو إنتاجها ينقلنا تلقائياً إلى مشكلة بناء الجزيء ذي المقدرة على أن يكون له رنين الكتروني مماثل لما ذكر آنفاً. هناك أنواع عديدة من المواد لها مثل هذه الاحتمالات، ولذا فإن الأصبغ قد تنتمي إلى أصناف مختلفة من المركبات. يمكن تصنيف الأصبغ بعدة طرق تعتمد على وجهات نظر مختلفة، فيمكن تصنيفها حسب طرق استخدامها أو أنواع المواد التي تُستخدم لها مثل القطن والحرير 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 الأصبغ شائعة الاستعمال والتي تنتمي إلى الأصناف الآتية:

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

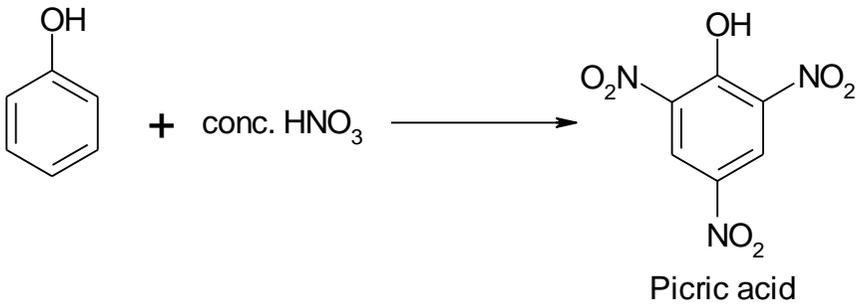
أصباغ نيترو- ونيتروزو (Nitro- nitroso Dyes)

إن أصباغ هذا الصنف هي مشتقات مركبات نيترو- ونيتروزو فينولات

(nitro- and nitrosophenols).

i- حمض البكريك (picric acid):

وهو عضو معروف في هذه المجموعة ويحضر من نيترة الفينول:

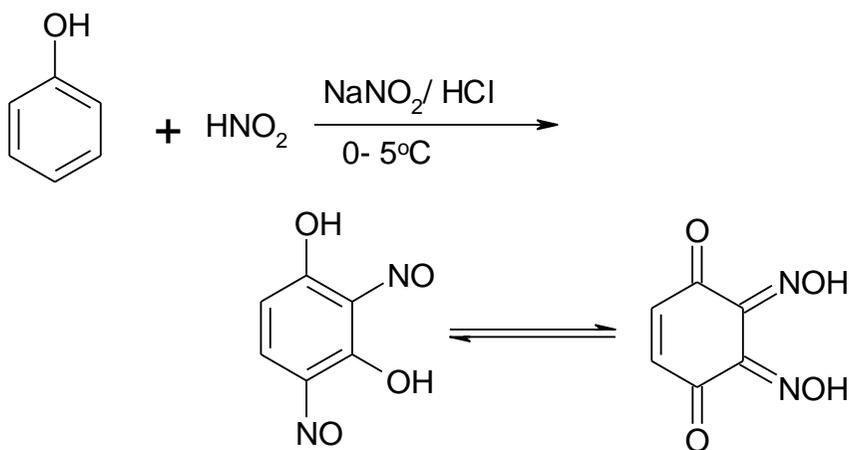


يستخدم لصبغ الحرير والصوف باللون الأصفر، إلا أنه يُستخدم أساسا في

صناعة المتفجرات.

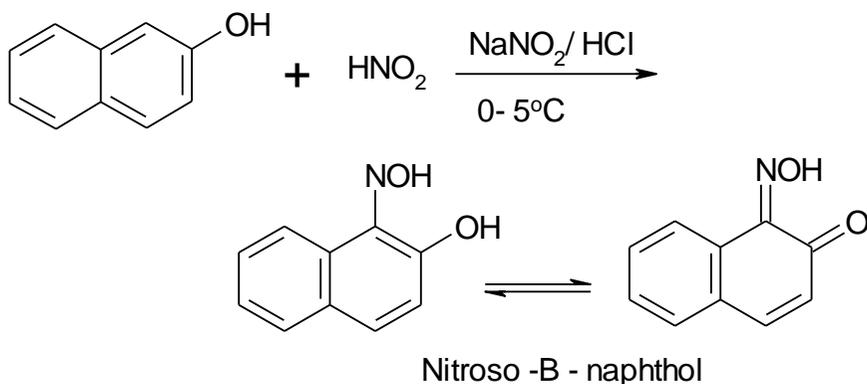
ii- أخضر ريزورسين (resorcine green):

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):

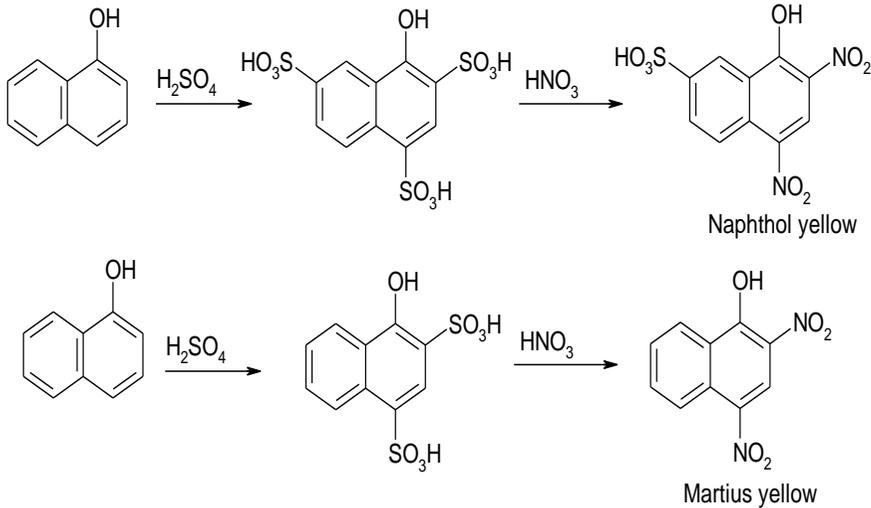
نيتروزو بيتا- نفثول (nitroso β - naphthol) صبغة تسمى أخضر نفثول ي أو جامبين ي وبأسماء أخرى عديدة، وتحضر بتأثير حمض النيتروز على بيتا نفثول وتعطي الصوف اللون الأخضر إذا ما استخدم ملح كمرسخ للون، أو اللون البني إذا ما استخدم ملح الكروم أو النيكل أو الكوبالت.



iv- أصفر ماريتوس وأصفر نفثول س (*maretos and naphthol*)

:c

من أصباغ النيتروزو الأخرى صبغة أصفر ماريتوس وصبغة أصفر نفثول س، وهى أصباغ مباشرة للصوف وتستخدم عادة للأنسجة في حمام حمضي ضعيف. وينتج أصفر نفثول س عن طريق سلفنه 1- نفثول إلى حمض 1- نفثول- 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.

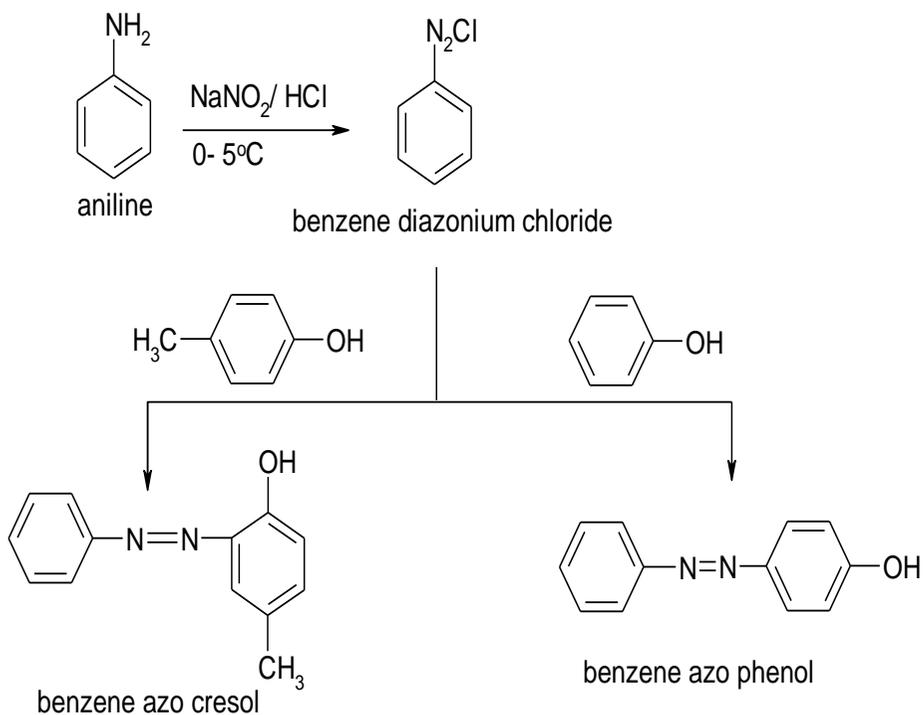


وتبعا لنظرية فيت تعتبر مجموعات النيترو في هذه الأصباغ مجموعات
حاملة للألوان (كروموفورات)، أما مجموعات الهيدركسيل فهي
مجموعات أوكسوكرومات.

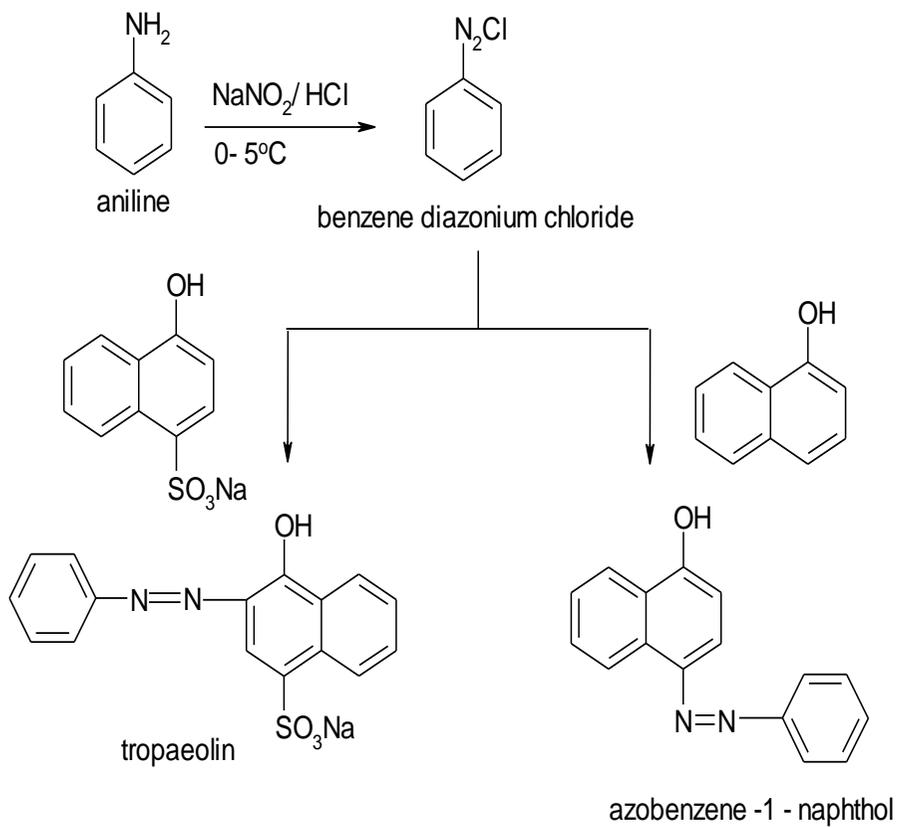
أصباغ الأزو

يمكن بسهولة تحضير مجموعة أصباغ 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.

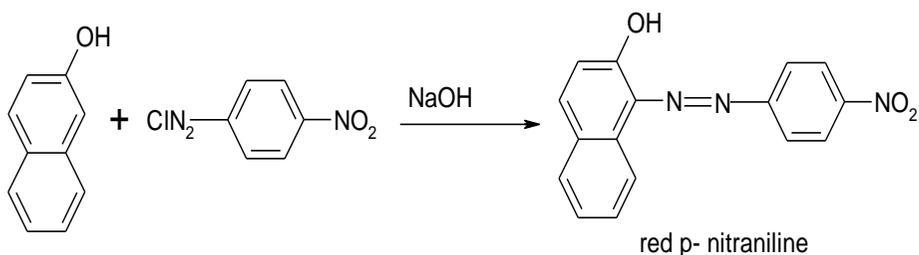
z- الأوضاع التي يحدث عندها تفاعل الأزواج: يزدوج ملح الديازونيوم مع الوضع بارا بالنسبة لمجموعات الهيدروكسيل أو الأمين، أما إذا كان الوضع مشغولا بمجموعة أخرى، ففي هذه الحالة يحدث التزاوج (coupling) عند الوضع أورثو بالنسبة للمجموعة الموجهة.



وعادة ما يحدث تفاعل الازدواج بين أملاح الديازونيوم والفا- نفتول (α - naphthol) أو الفا- نفتيل أمين (α - naphthylamine) عند الوضع (4)، إلا إذا كان الوضع مشغولاً. وفي هذه الحالة يحدث الازدواج (coupling) عند الوضع (2).



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



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

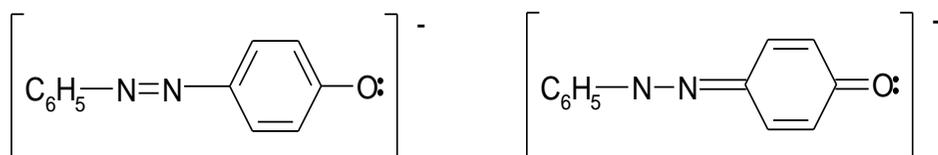
البارا- هيدروكسي آزو بنزين ($C_6H_5 - N$ - hydroxyazobenzene:)

(= $N - C_6H_4OH$) فإن جزئ الآزو بنزين هو الكروموجين (المنتج

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

للون)، في حين أن مجموعة الهيدروكسيل هي الأكسوكروم والأيون

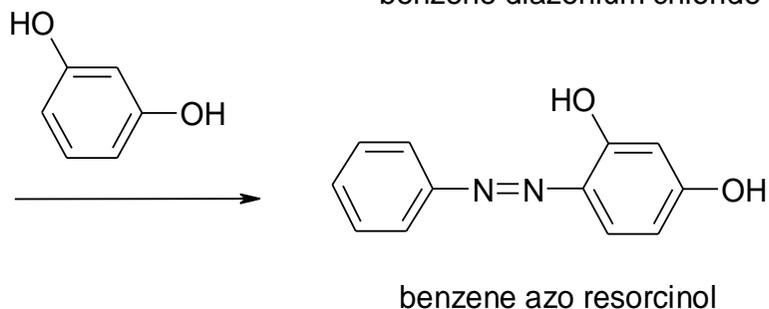
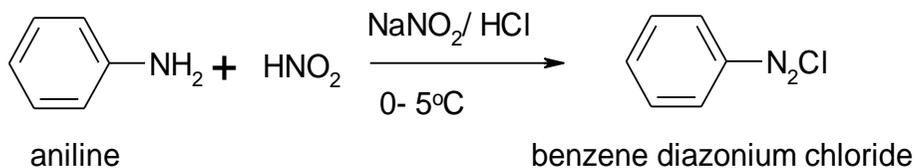
السالب لهذه الصبغة ما هو إلا هجين للتركيب الآتية:



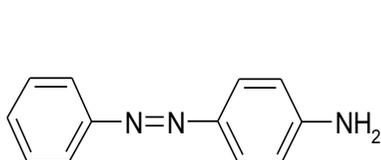
وبإدخال مجموعة هيدروكسيل أخرى (أكسوكروم) في الوضع أورثو

لمجموعة الآزو يزيد طاقات الرنين الإلكتروني، ولهذا يكتسب البنزين آزو

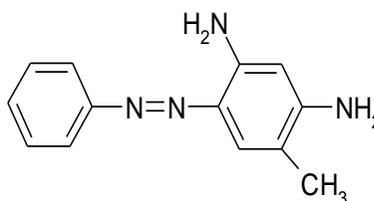
ريزورسينول (benzene azo resorcinol) اللون البرتقالي.



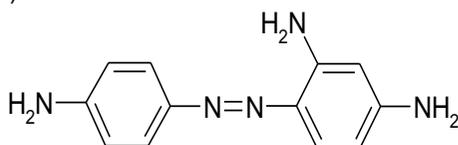
يمكن توضيح أثر الأكسوكروم على الألوان في الأصباغ بدراسة مقارنة للمركبات بارا- أمينو آزوبنزين (p- aminoazobenzene) وكريزو إندين (creso-indene) و2:4:4'- ثلاثي أمينو بنزين (2,4,4'- triaminoazobenzene):



p- amino azo benzene
(yellow)



creso-indine
(orange)

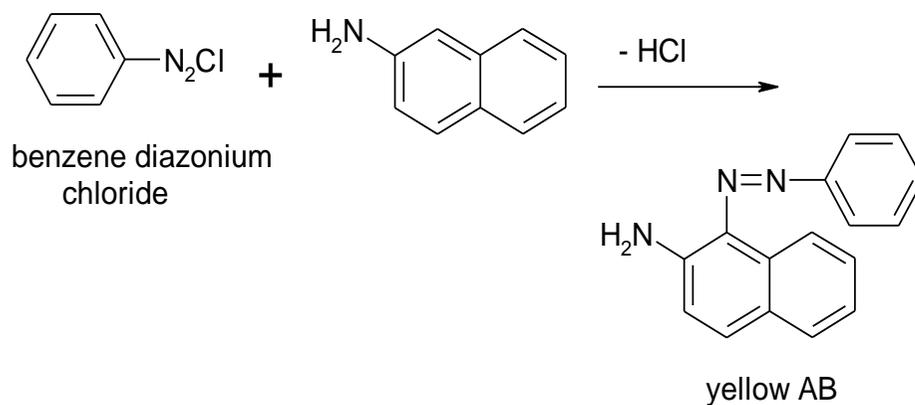


2,4,4'- triamino azo benzene
(brown)

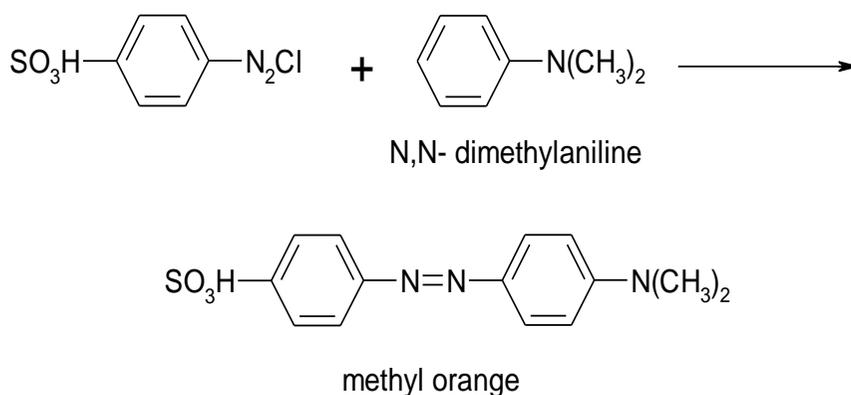
iii - أصفر ! ب (yellow A. B)، أصفر و. ب (yellow W. B):

هاتان الصبغتان من الأصباغ التي سُمح بها لتلوين الأطعمة وتستخدمان

لتلوين الزبد والسمن الصناعي.

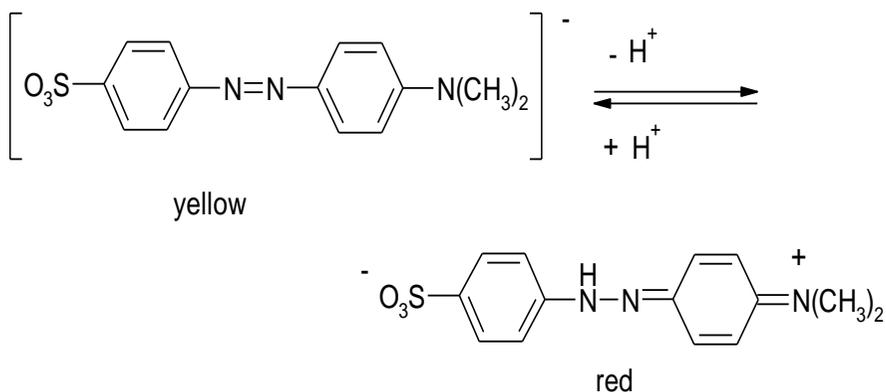


Iv- الميثيل البرتقالي (methyl orange): وهو الكشاف الشائع ويحضر بتفاعل الازدواج لديازو حمض السلفانيك (diazo-) (sulphanilic acid) مع ثنائي ميثيل أنيلين (N,N-dimethylaniline)، ويُستخدم لصبغة الصوف والحريز باللون البرتقالي، إلا أنه قليل النفع كصبغة لعدم ثباته عند تعرضه للضوء أو للغسيل.



ويُعزى تغير لون الكشاف في المحاليل الحمضية والمحاليل القاعدية إلى

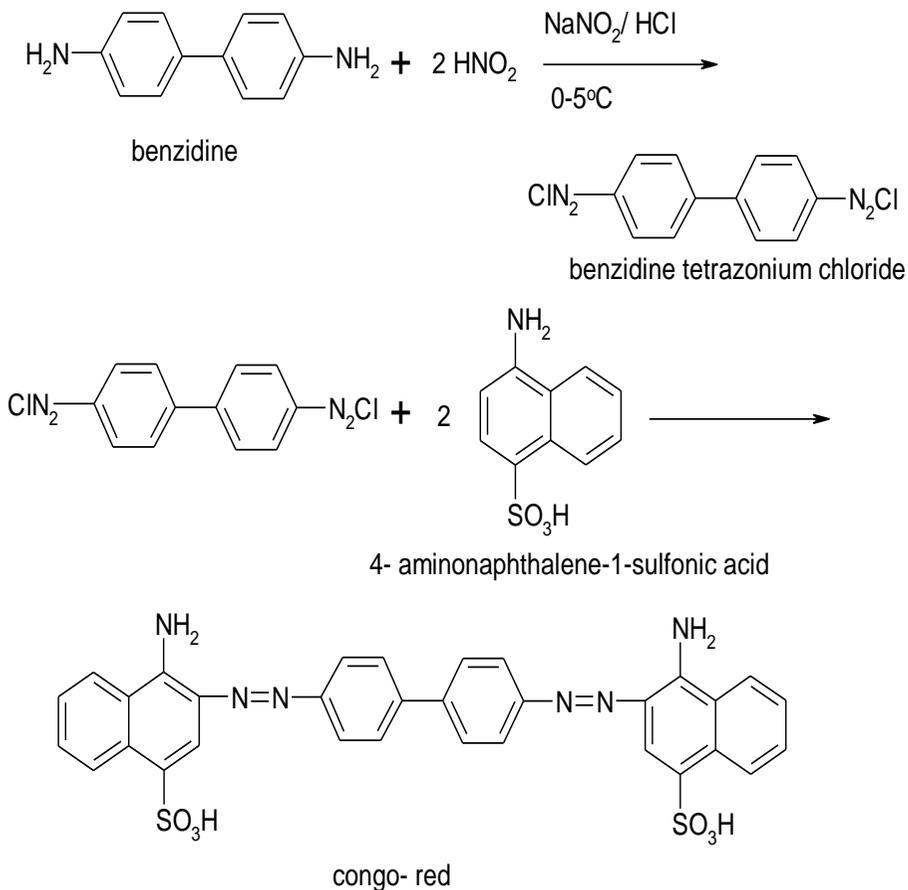
التغير في تركيب أيونه، كما هو واضح في المعادلة الآتية:



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 لصباغة القطن صباغة ثابتة مباشرة، وهذه القدرة علي صباغة 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

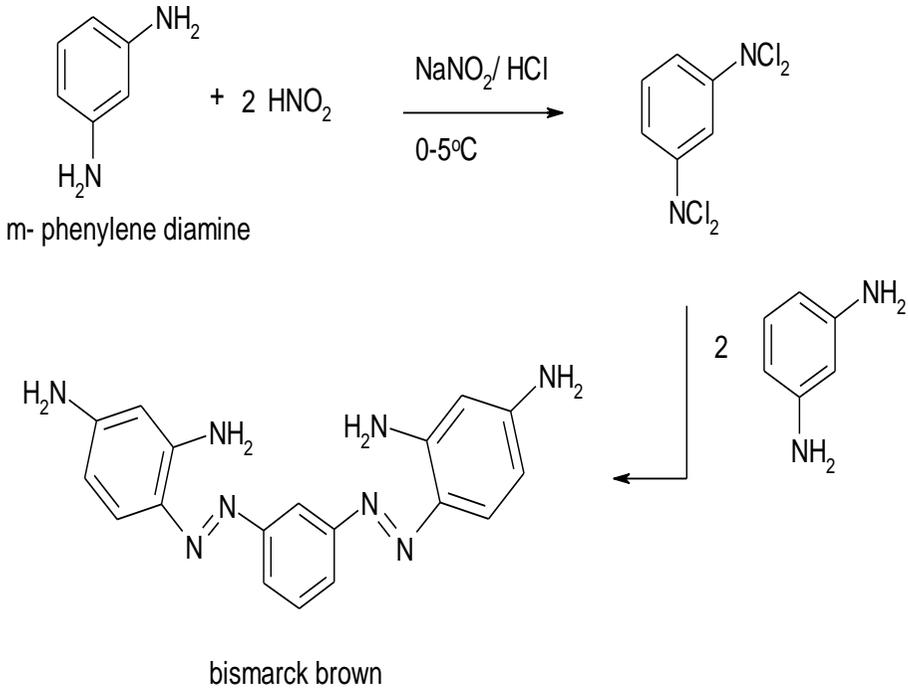
اللون عكس المشاهد في حالة عباد الشمس، فهي تعطي اللون الأحمر في

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 جزئين 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.

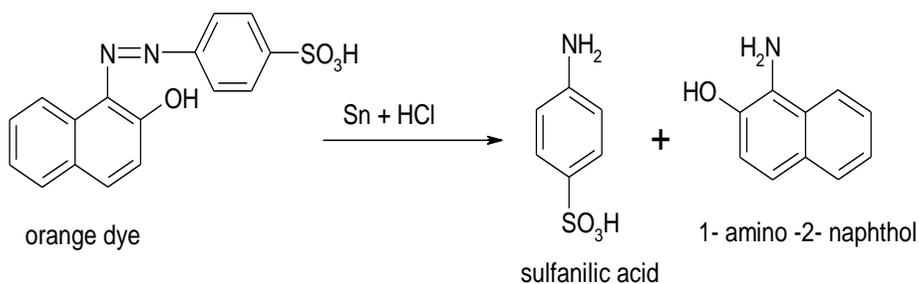


vii - تعدد أصبغ الأزو:

نرى من الأمثلة السابقة أنه إذا ما توافرت كميات مناسبة من مركبات الأمينو ومركبات الفينول لأمكن تخليق عدد وافر من أصبغ 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 (hydrazo compound R- NH- NH- R') الذي ينشطر عند زيادة اختزاله إلى جزيئين من مركبات الأمينو هما (R- NH₂)، (R'- NH₂) وهذه يمكن عزلها ثم تمييزها. والمثال المعلمي المألوف لطريقة تعيين تركيب صبغة أزو مجهولة هو اختزال صبغة برتقالي 2.



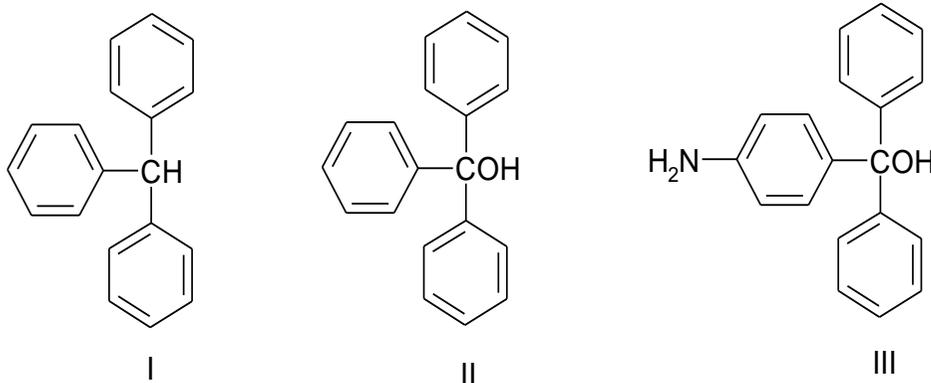
يُفصل حمض السلفانيليك (sulphanilic acid) عن 1- أمينو- 2- نفتول (1- amino- 2- naphthol) عن طريق اختلاف درجة ذوبانها ثم يختبر كل مركب على انفراد، وبذلك يمكن التعرف على كل جزء من شطري صبغة الأزو، ويجب ألا يغيب عن الذهن أن إحدى ذرتي النتروجين في صبغة الأزو جاءت أصلاً من نيتريت الصوديوم الذي أستخدم في تفاعل 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 الدستزة

(diazotization reaction) أو لتفاعل الازدواج (coupling

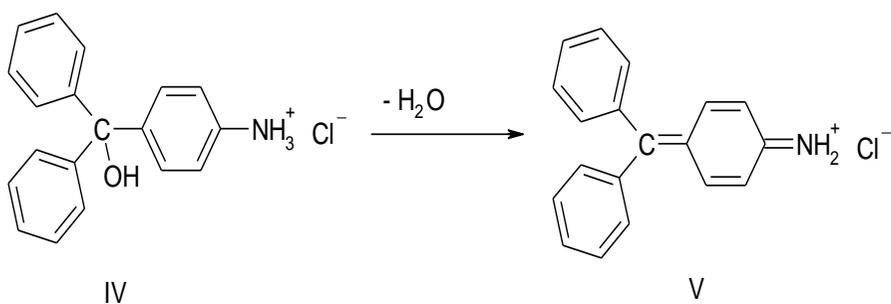
reaction) مع أملاح الديازونيوم.

أصباغ ثلاثي- فنيل- ميثان (Triphenylmethane dyes)

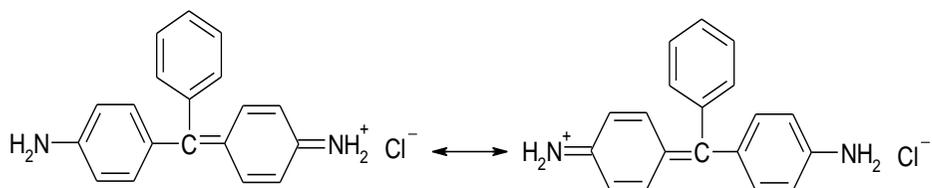
إن مركب ثلاثي فنيل ميثان (triphenyl methane) (I) وهو هيدروكربون عديم اللون يمثل المادة الأصلية (كروموجين) لعدد وفير من الأصباغ، وكذلك فإن مركبي ثلاثي فنيل كاربينول (triphenyl carbinol) (II)، بارا- أمينو ثلاثي فنيل كاربينول (triphenyl carbinol) (III) عديما اللون.



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.



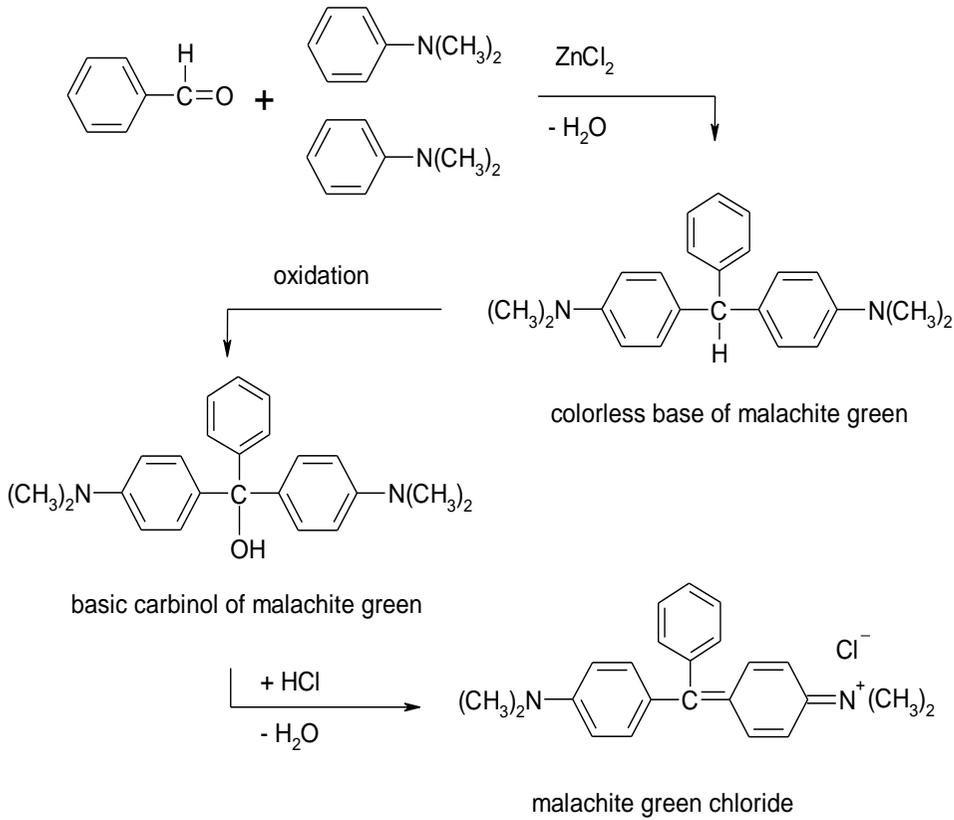
بالرغم من أن حلقة واحدة من حلقات بنزين المركب (V) توجد في الشكل الكينوني، فإنه ليست له القدرة على تكوين ألوان زاهية، ويُعزى ذلك كما سبق شرحه إلى أن الروابط الكينونية لا يمكنها أن تنتقل للحلقات الأخرى للمركب، وإدخال مجموعة أمينو ثانية في إحدى الحلقات الأروماتية الأخرى يسمح بتكوين التركيب الكينوني في أي 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 الواجهة التعليمية لبيان طريقة تحضير صبغة من أصباغ ثلاثي- فنيل- ميثان.

i- أخضر ملاكيت (Malachite green): يحضر بتسخين البنزaldehid مع ثنائي-ميثل- أنيلين (N, N- dimethyl aniline) في وجود كلوريد الخارصين المصهور كعامل منتزع للماء، ثم بأكسدة القاعدة عديمة اللون المتكونة بثاني 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.

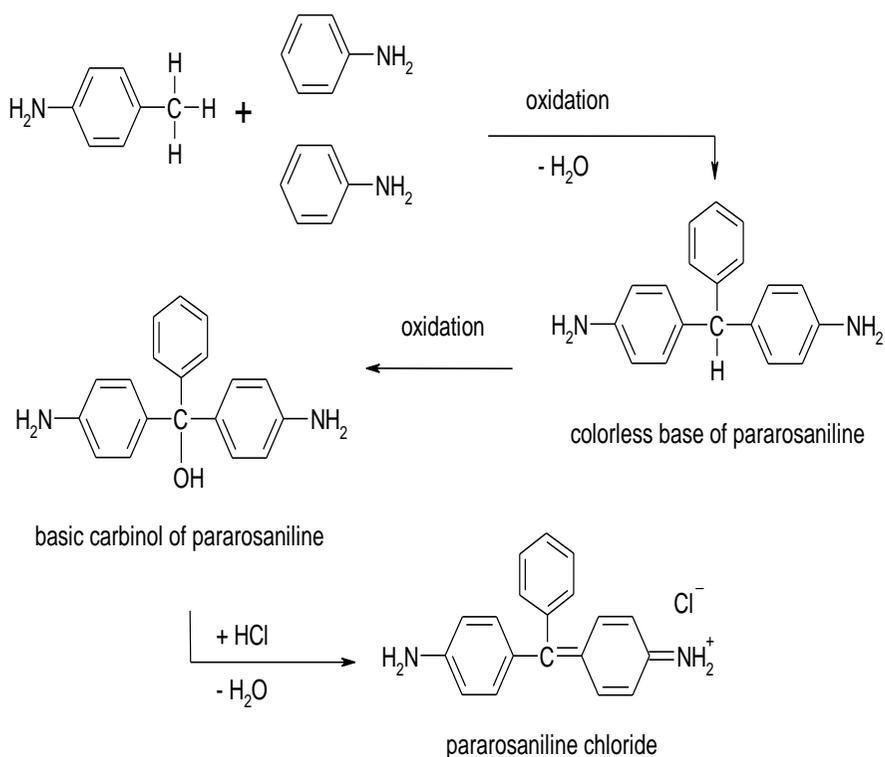


ترجع تسمية صبغة أخضر ملاكيت إلى أن لونها الأخضر المشرب بالزرقة يشبه لون خام النحاس المعروف باسم ملاكيت، ويتكون أساسا من كربونات النحاس القاعدية وتضفي هذه الصبغة ألوانا جميلة خضراء مشربة بالزرقة على الصوف والحريير، أما إذا أستخدمت لصبغة القطن فإنها تحتاج إلى النقع مع حمض التانيك المرسخ.

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

ثلاثي فنيل ميثان القاعدية، ويحضر مباشرة من الأكسدة المباشرة لمخلوط

من كلوريد الأنيلين والبارا- طوليدين.



تصبغ الصوف والحريز بلون أحمر وردي، ولكنها في حالة القطن

تحتاج إلى استخدام مرسخ مثل حمض التانيك.

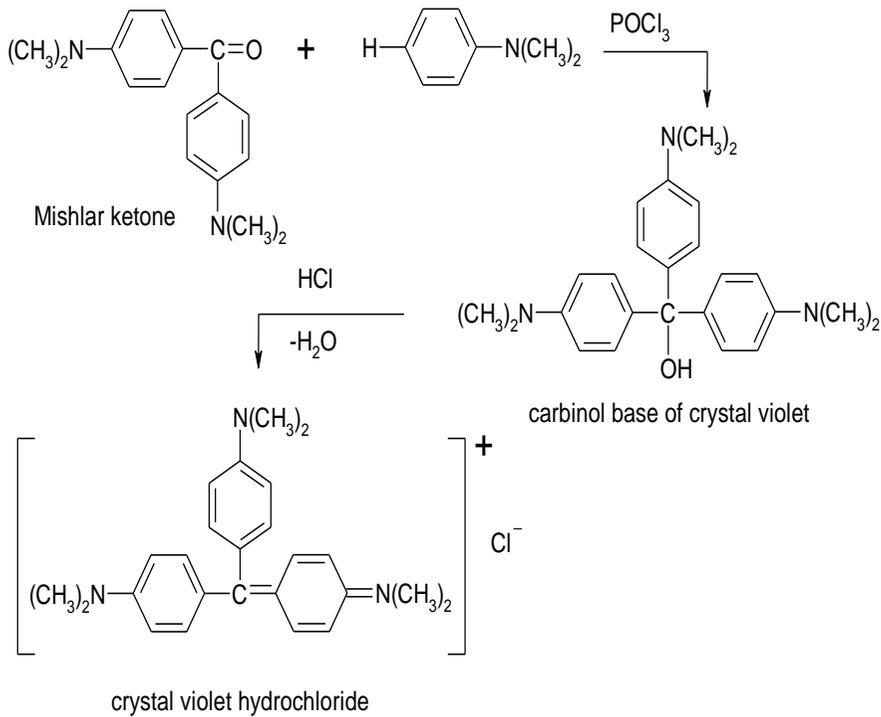
iii- بنفسج كريستال (Crystal violet) :- يمكن تحضير صبغة بنفسج

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 طبقاً للمعادلات التالية:-



صبغة بنفسج كريستال صبغة ممتازة للصوص والحريز، إلا أنها تشبه

أصباغ أخضر ملاكيت والفوكسين في أنها تحتاج إلى مرسحات إذا ما

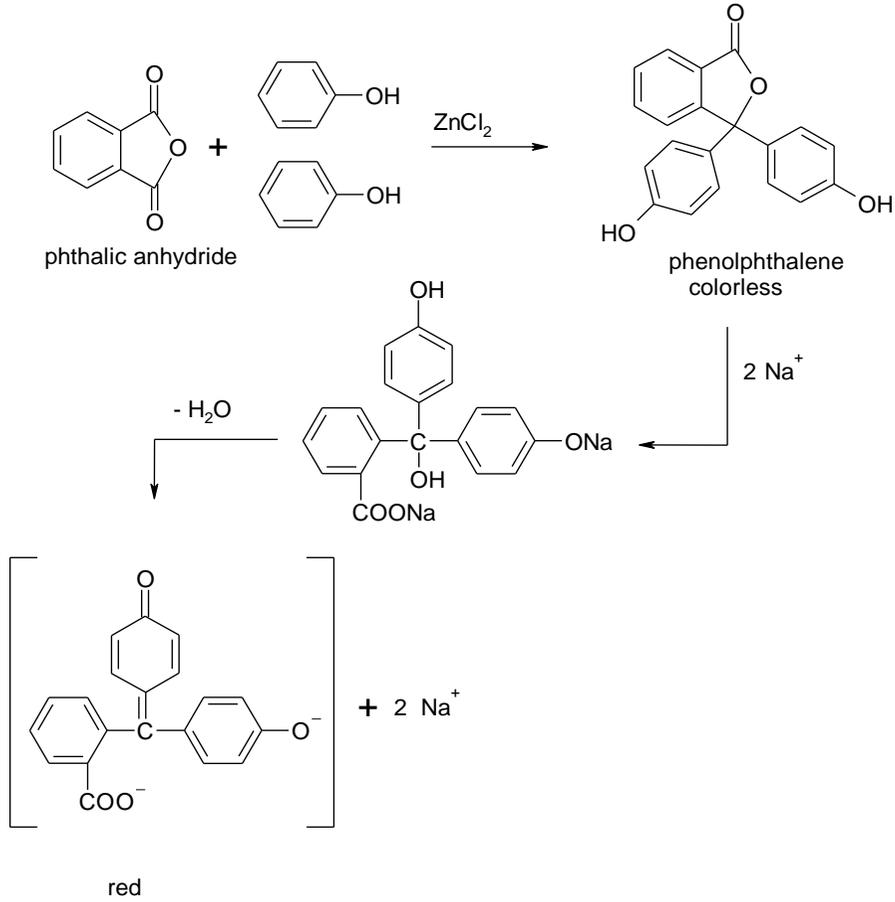
أُستخدمت لصبغة القطن.

الفثالينات (phthalenes)

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

i- فينولفثالين (phenolphthalene):

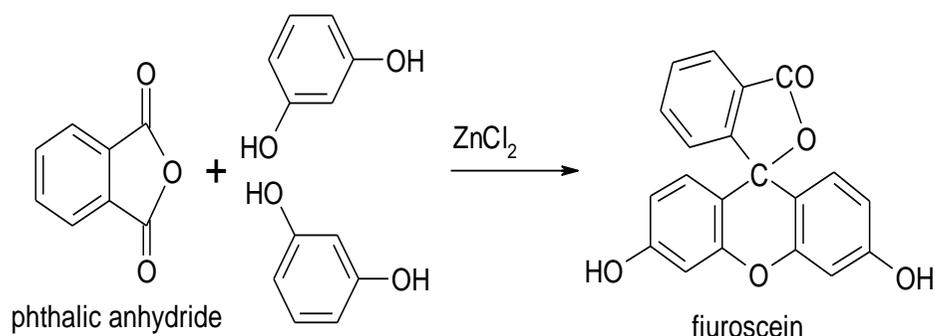
يمكن الحصول عليه بتسخين الفينول مع انهيدريد الفثاليك في وجود حمض الكبريتيك أو كلوريد الخارصين. والشكل عديم اللون للفينولفثالين والذي يتكون أولاً يتحول إلى اللون الأحمر بإضافة قلوي. أما إذا زادت نسبة تركيز أيونات الهيدروكسيد فإن اللون الأحمر يزول نتيجة لتكون قاعدي عديم اللون.



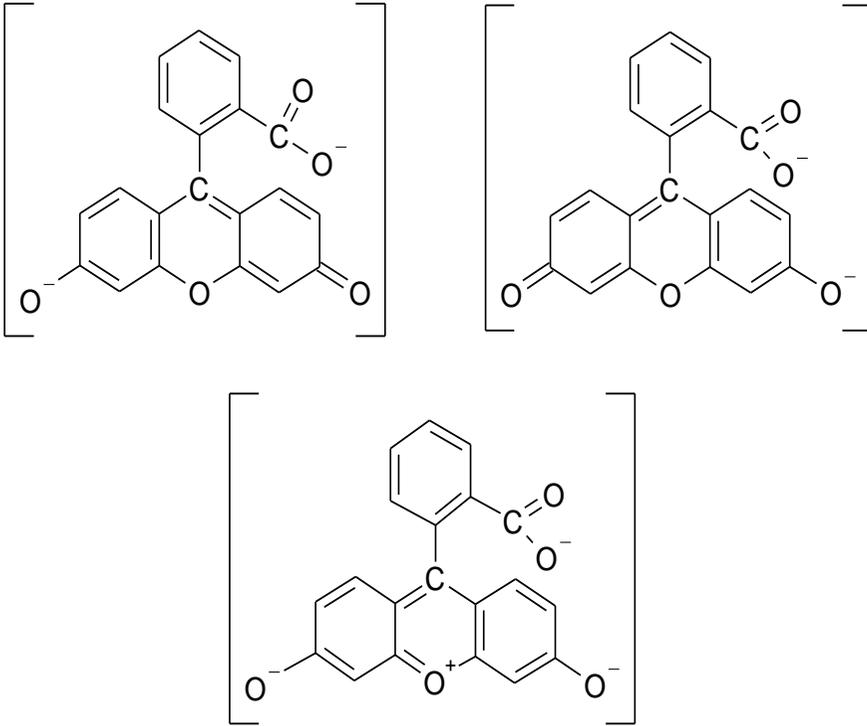
والفينولفتالين هام ككشاف إلا أنه عديم القيمة كصبغة، كما يستخدم في الطب كمسهل، ولأنه شحيح الذوبان جدا في الماء فيستخدم محلوله الكحولي بنسبة 1 % ككشاف.

ii- فلورسئين (Flourescein):

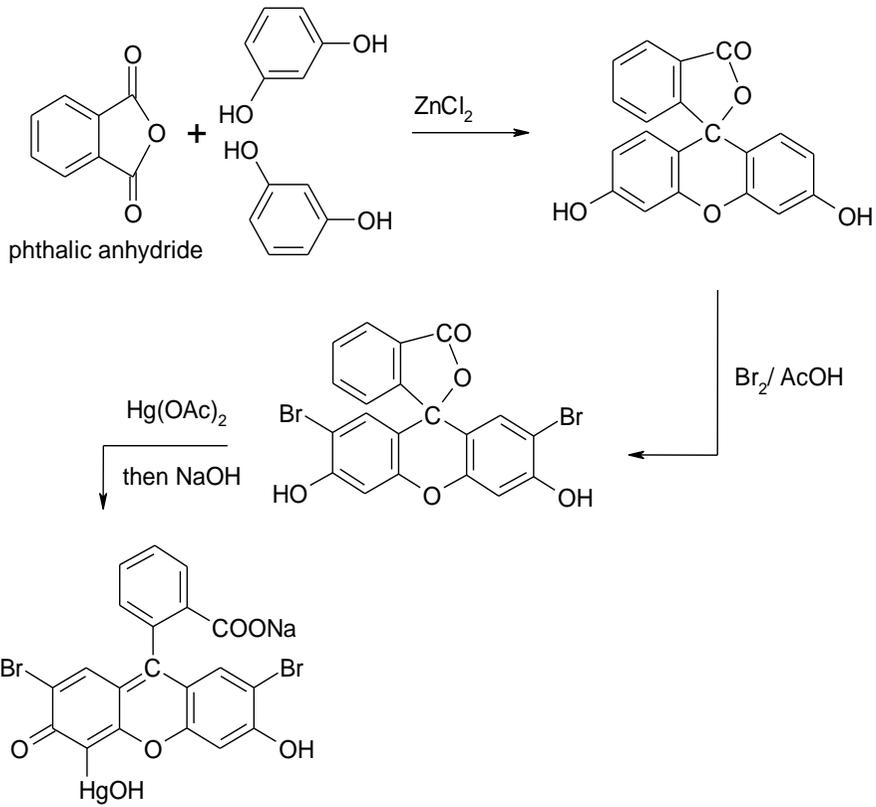
يمكن الحصول عليه بتسخين مخلوط من أنهيدريد حمض الفثاليك وريزورسينول في وجود كلوريد خارصين لامائي لمدة 10 ساعات عند درجة 190-200م°، ويمكن أن يطلق عليه اسم "ريزورسينول-فثالين".



والفلورسئين 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 اللفظ هذه إلى وجود « قنطرة » أكسجين تصل حلقتي البنزين لهذا الفلورين. يُطلق على الفلورسئين اسم $4,4'$ -ثنائي هيدروكسي فلورين، تتحلل حلقة اللاكتون مائيا بالقلويات لتعطي ايون الصبغة الذي يمكن اعتباره هجينا لرنين إلكتروني لتراكيب مساهمة توضح الصيغ الآتية ثلاثا منها، كما يطلق أحيانا على الملح الصوديومي للفلورسئين اسم " يوارنين "

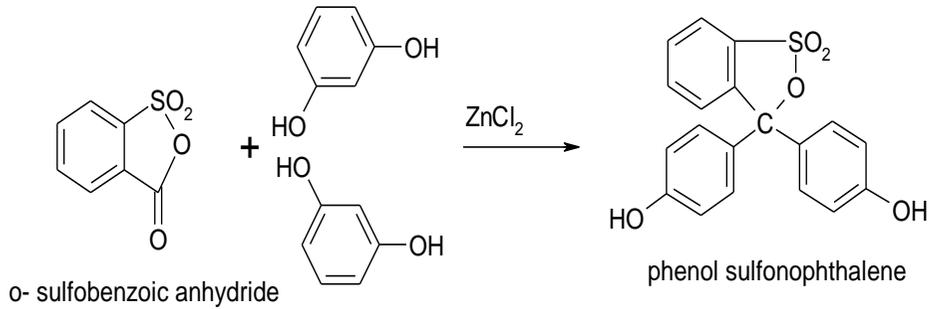


تؤدي زئبقية ثنائي بروميد الفلورسين إلى تكوين المادة المشهورة
ميركيروكروم، وتتم برومة محلول الفلورين في حمض الخليك بسهولة، ثم
يزئبق ثنائي بروميد الفلورسين بخلات الزئبق، ثم بعد ذلك يعالج الناتج
بمحلول هيدروكسيد الصوديوم فينتج الميركيروكروم، الذي يستخدم محلوله
المائي بنسبة 2 % كمطهر.



السلفون- فتاليينات (Sulfonophthalene):-

كثير من السلفون- فتاليك مفيد جدا كمواد كشافة، 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 المنتمية 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):-

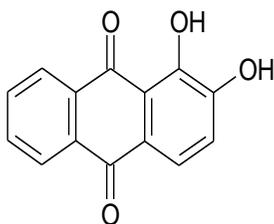
يوجد على شكل جلوكوزيد (هو حمض روبيثريك) في جذور نبات

العفلق. ولقد عرفه واستخدمه الأقدمون، وكانوا يستخلصونه من المصادر

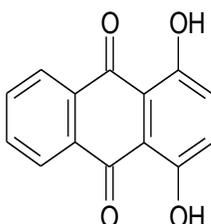
النباتية حتى الأزمنة الحديثة. وفي عام 1869 اكتشف العلمان جرييه

ولبيرمان Graebe and Liebermann طريقة لتخليقه في أثناء دراستهما

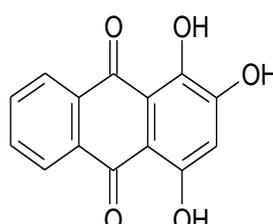
لتحضير مشتقات للأنثراكينون.



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 الأنتراسين.

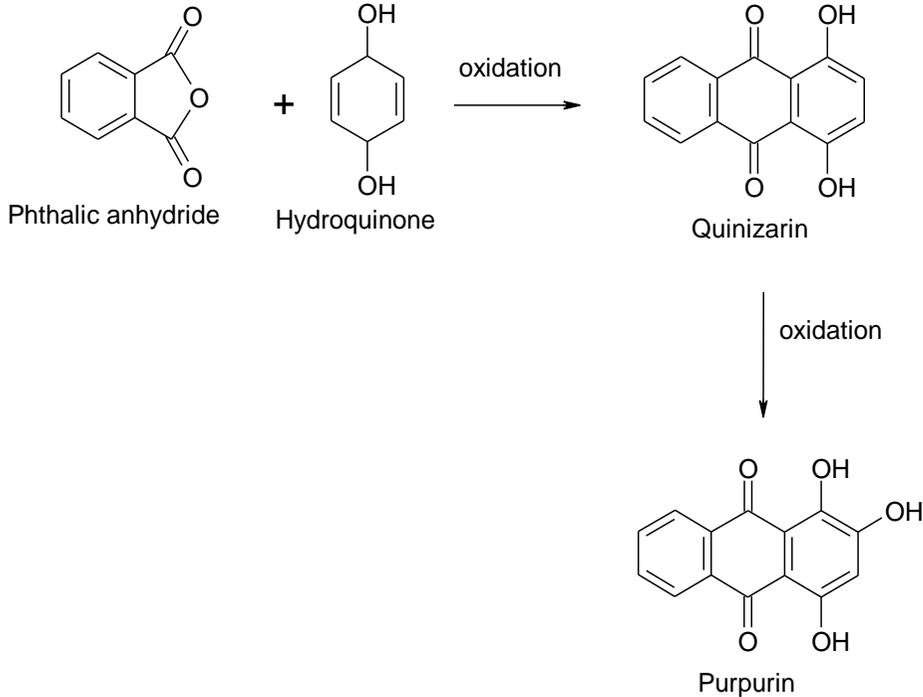
2- بتكثيف انهدريد الفثاليك (phthalic anhydride) مع

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).

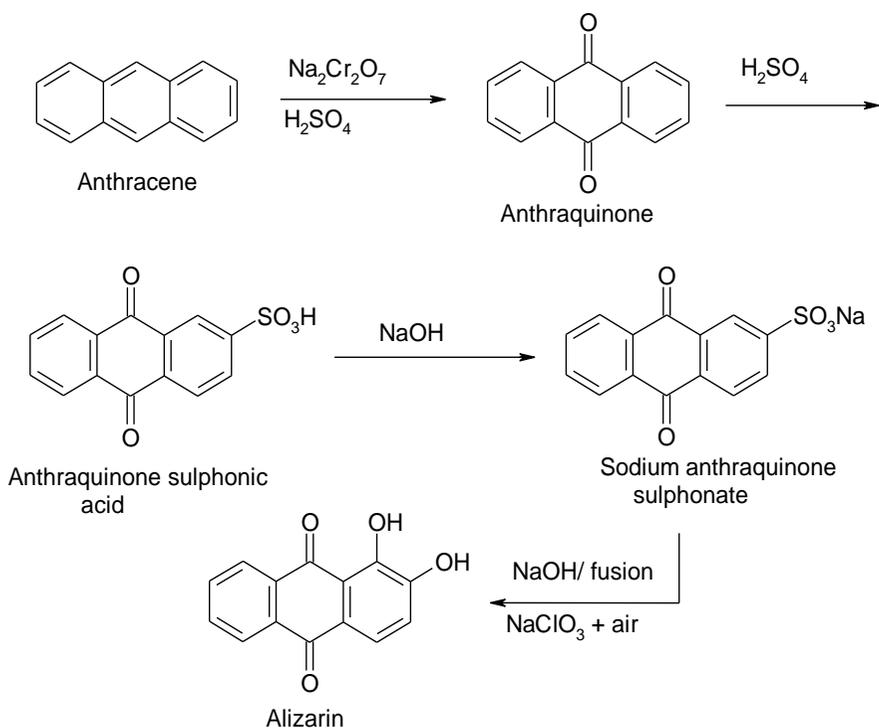
4- أخيرا يمكن الحصول على الأليزارين من أنهيدريد الفثاليك
والكاتيكول. ويُستخلص من ذلك أن مجموعتي الهيدروكسيل في
الأليزلرين لابد أن تكون في الوضعين (1) ، (2) أو الوضعين (2)
(3)، ألا أن الاحتمال الأخير يُستبعد بناء على النتائج العملية
المذكورة في البندين الثاني والثالث آنفا، وعلى هذا فلا بد أن يكون
تركيب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

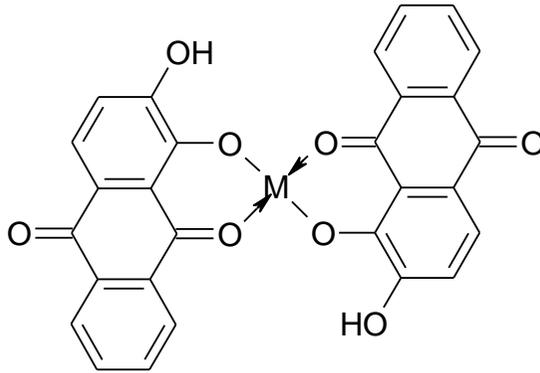
ذلك مع القلوي في الهواء الجوي، وتُضاف عادة كمية ضئيلة من كلورات الصوديوم كعامل مؤكسد إضافي في أثناء عملية الصهر.

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 بالأليزارين.



تعطي مرسخات الحديد محاليل بنفسجية قاتمة، أما أملاح الكروم فتعطي ألوانا بنية ضاربة للحمرة، وينقع 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 بموالاته 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

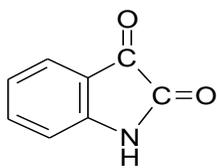
الشروط المستخدمة، فتعطي أحد المركبات الثلاثة الآتية:

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

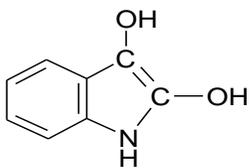
أو اندول (C_8H_7N).

(ح) يعطي الاندوكسيل (وهو أحد ايزوميرات

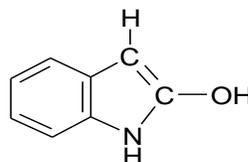
الأكسيندول) صبغة النيلة بالأكسدة.



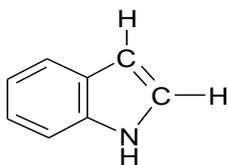
Alizarin



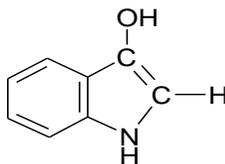
Dioxindole



Oxindole



Indole

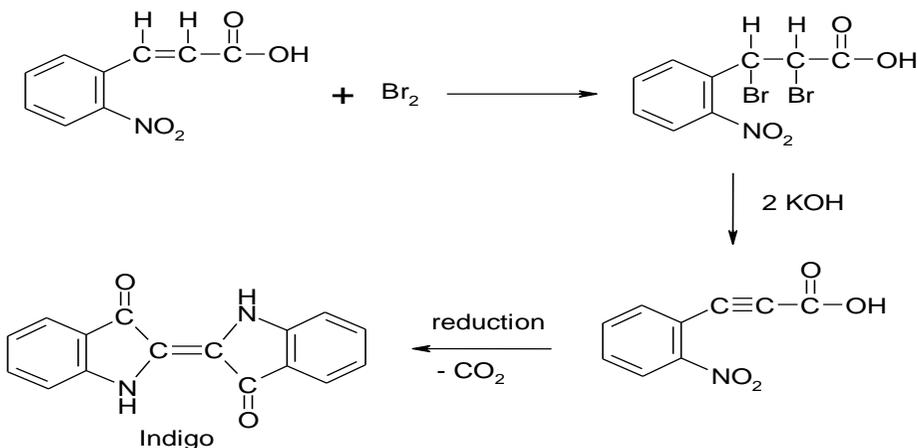


Indoxyl

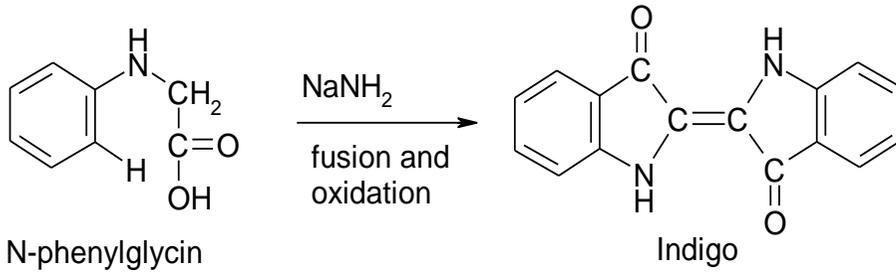
أُلفت هذه المشاهدات وغيرها الخاصة بصبغة النيلة ونواتج تحطيمها ضوءاً على تركيب النيلة، الذي أمكن التحقق منه بالوسائل التخليقية.

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

(أ) من حمض أرثو- نيتروسيناميك (o-Nitrocinnamic acid):

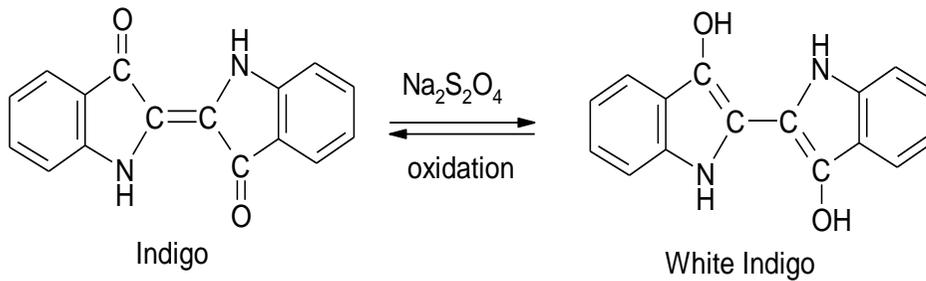


(ب) من فنيل جليسين (phenyl glycin):



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 (1st 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.**