



جامعة جنوب الوادي

كلية التربية بالغردقة

قسم الكيمياء

كيمياء عضوية صناعات بترولية

طلاب الفرقة الرابعة بكلية التربية

شعبة الكيمياء

الترم الثاني 2023/2022

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

محاضرات في كيمياء المنتجات الطبيعية

إعداد

دكتور/ إبراهيم عبدالمطلب موسى
الفرقة الرابعة – كلية التربية – شعبة الكيمياء

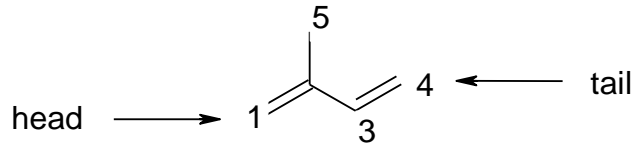
الترم الثاني 2023/2022

الباب الأول

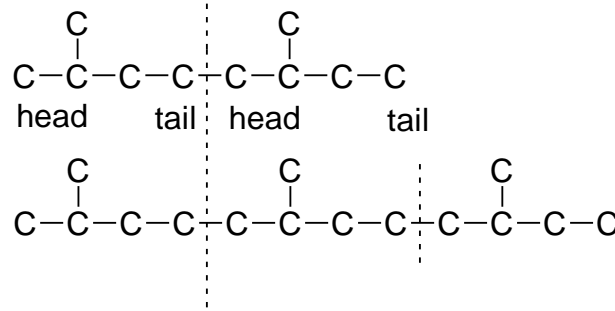
التربينيات (Terpenes)

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.

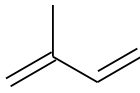


يمكن وضع القانون العام للتربينيات في الصورة $(C_5H_8)_n$ ، بالتالي تُقسم التربينيات تبعاً لقيمة n كما في الجدول التالي:-

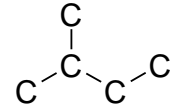
	n	No. of C's	Class	Formula
i	2	10	Monoterpenes	$C_{10}H_{16}$
ii	3	15	Sesquiterpenes	$C_{15}H_{24}$
iii	4	20	Diterpenes	$C_{20}H_{32}$
iv	5	25	Sesterterpenes	$C_{25}H_{40}$
v	6	30	Triterpenes	$C_{30}H_{48}$
vi	8	40	Tetraterpenes	$C_{40}H_{64}$
vii		>40	Polyterpenes	$(C_5H_8)_n$

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

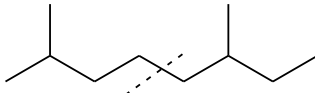
الصيغ الهيكلية للتربينات



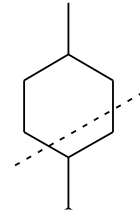
isoprene



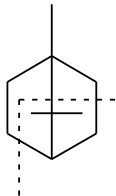
هيكل أيزوبرين



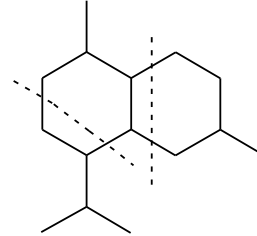
تربينات مفتوحة السلسلة تندرج إلى
2,6- dimethyloctane



تربينات أحادية الحلقة (سلسلة المذئبان) تندرج إلى السيمين
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 راتجية 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 استخداماً وخاصة عند استخلاص التربينات الأحادية والسيسكويتربينات وبعض التربينات الثنائية. وتتلخص طريقة الاستخلاص في طحن الأجزاء النباتية جيداً 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 سبيلكامل) من أنسب طرق الفصل اللوني لفصل التربينات العالية مثل التربينات الثنائية والثلاثية والرابعة.

تعيين التركيب البنائي للتربينات:-

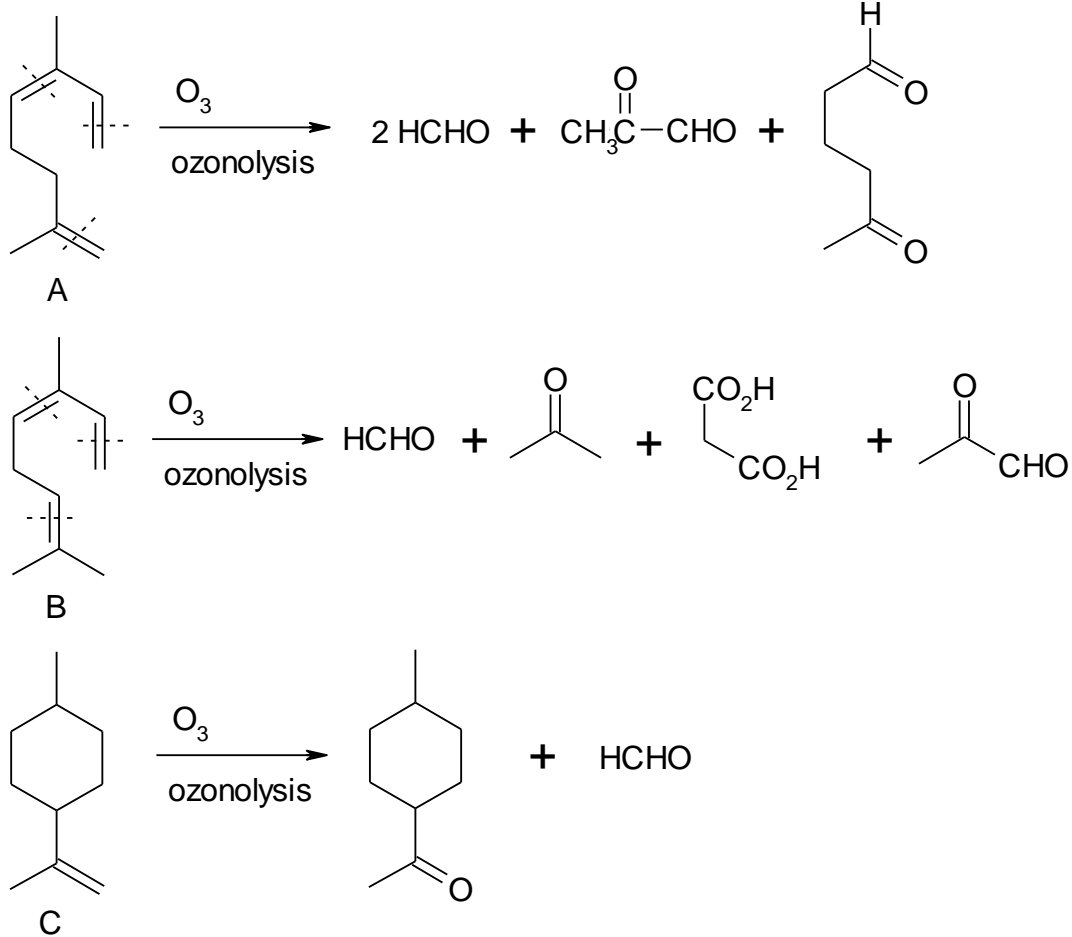
يمكن إتباع الخطوات التالية عند تعيين التركيب البنائي للتربين:-

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 يساهم 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 البروميدي الناتج أو بواسطة الهدرجة كدليل كمي (المحتوى الهيدروجيني للمركب الناتج من الهدرجة يعطي فكرة جيدة عن الهيكل البنائي للمركب الترييني).

4. عند تواجد الروابط الثنائية يمكن إجراء التجارب التالية:-

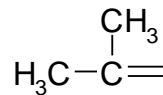
أ- تجربة الأوزونة (ozonolysis) حيث يتم تحويل المركب إلى مركبات كربونيل ذات أوزان جزيئية صغيرة يسهل التعرف عليها وتعطي فكرة عامة عن طبيعة التركيب البنائي للمركب الأصلي كما يتضح من الأمثلة التالية شكل 2:-



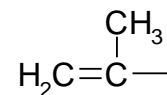
شكل 2

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 ايزوبروبينيل (isopropenyl group).

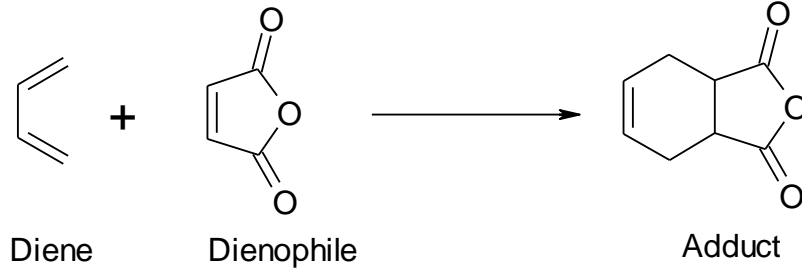


isopropylidene group



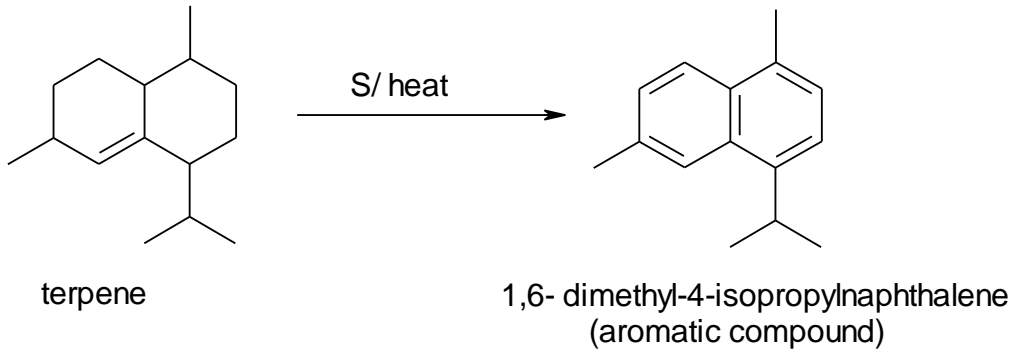
isopropenyl group

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



Diels- Alder Reaction

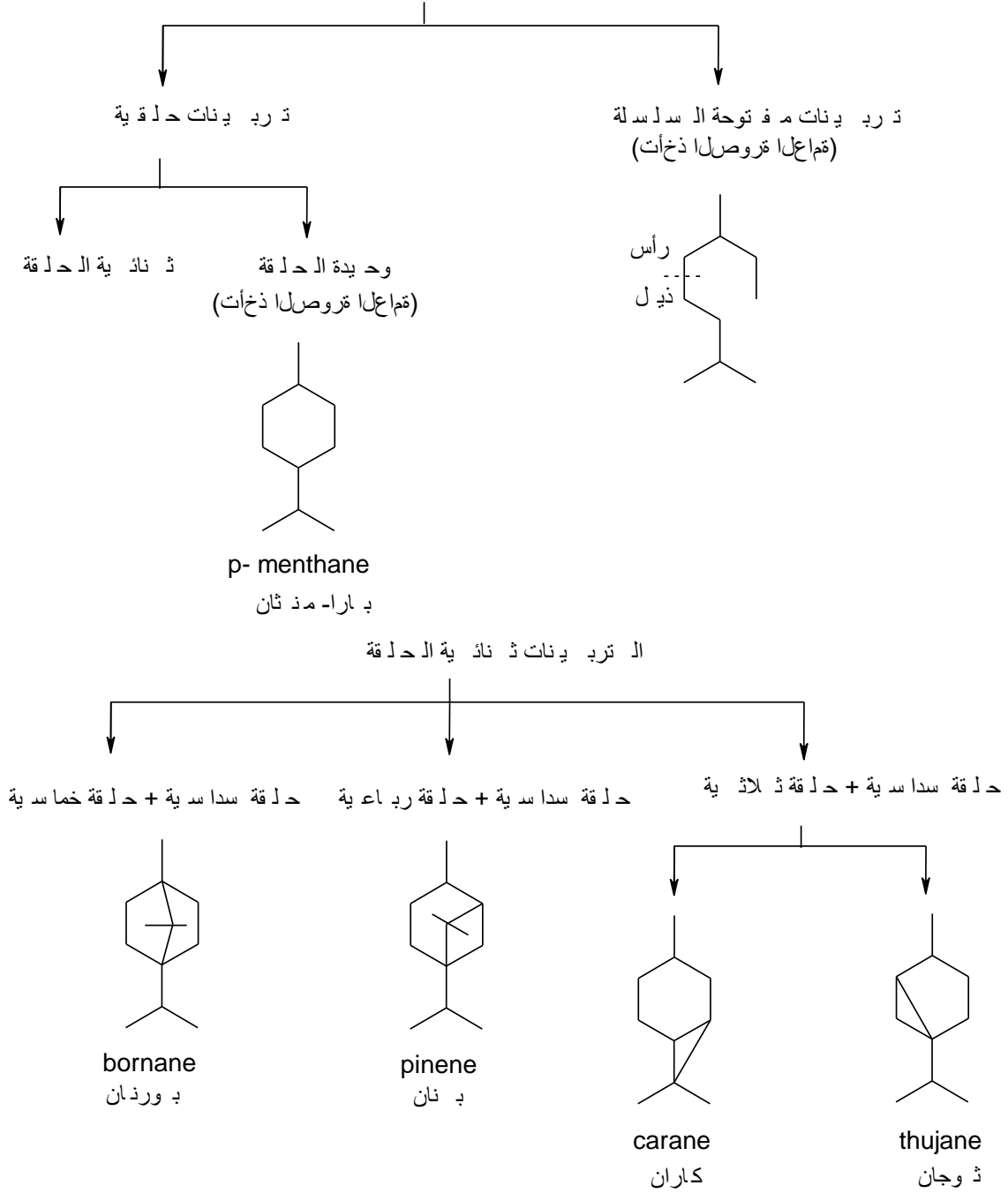
5. تفاعل انتزاع الهيدروجين (dehydrogenation reaction) بواسطة الكبريت أو السلينيوم يُستخدم في التعرف على التربينات الحلقية، إذ يتحول التربين إلى مشتق أروماتي معروف، وتخدم هذه التجربة في إعطاء فكرة عن هيكل التربين. على سبيل المثال:-



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.

التربينات الأحادية (Monoterpenes)

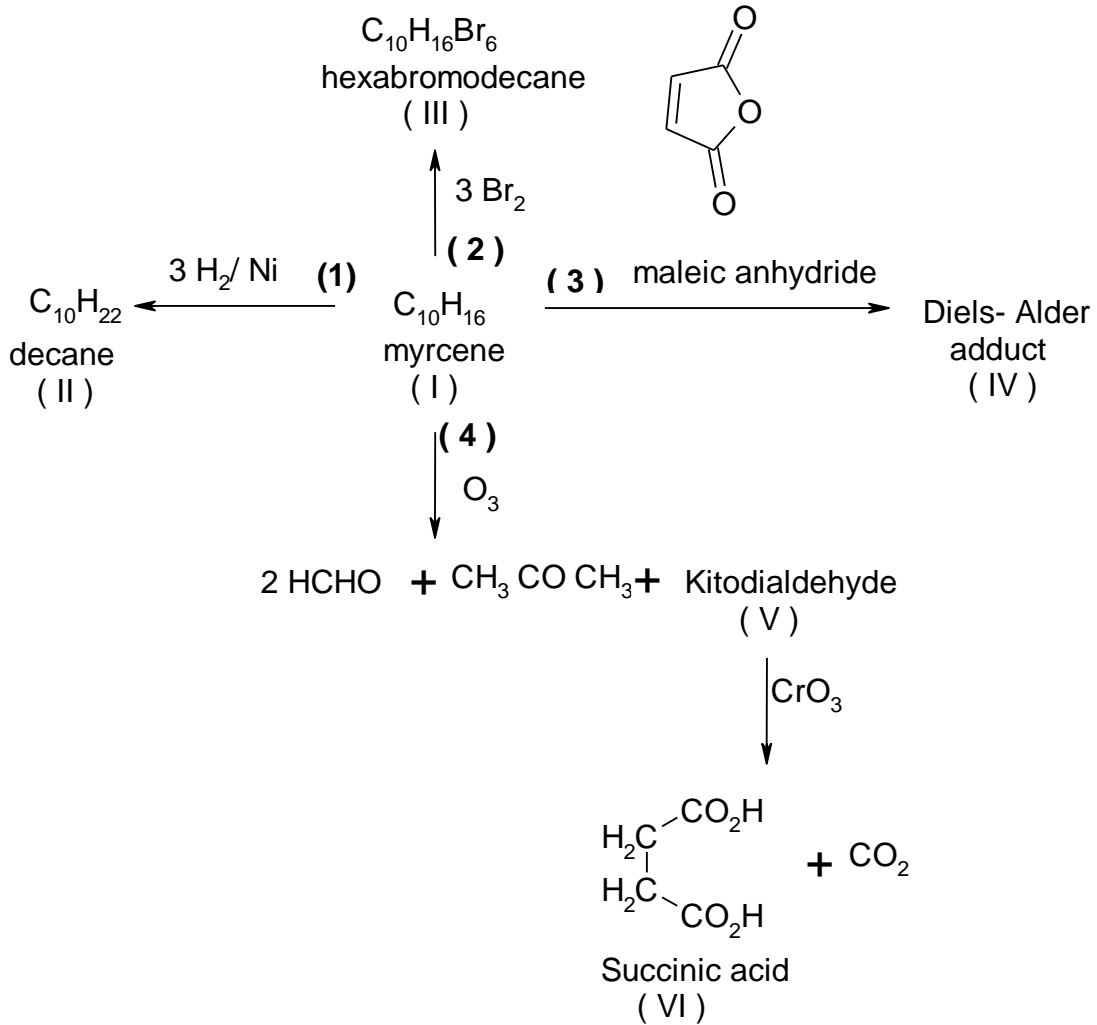
التربينات الأحادية مركبات طيارة يُعزى إليها في المقام الأول الرائحة الذكية التي يتميز بها الكثير من النباتات. العديد من التربينات الأحادية له أهميته التجارية حيث يُستخدم في العطور، ويُستخدم البعض منها في الطب وفي أغراض مختلفة. من التربينات الأحادية الطبيعية ما هو حلقي ومنها المركبات المفتوحة، لذا أمكن تقسيمها كما هو موضح بالشكل رقم 3:-
التربينات الأحادية



شكل 3

(Myrcene) الميرسين

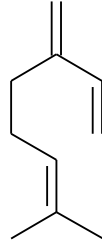
الميرسين هيدروكربون تربيني يوجد في زيوت verbena & bay.



شكل 4

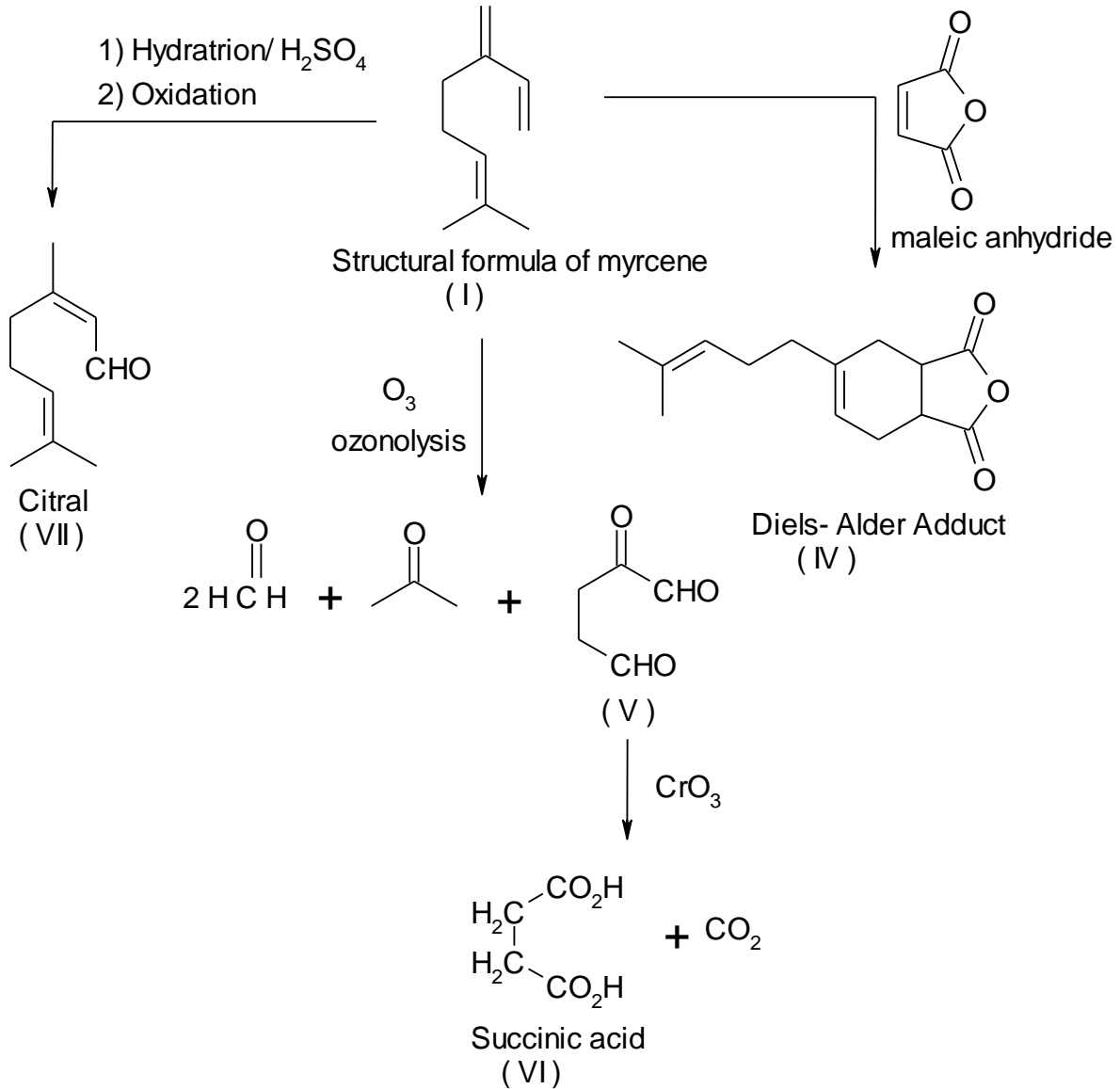
- 1- أثبتت التحاليل الكيميائية الوصفية والكمية أن الصيغة الجزيئية (molecular formula) للميرسين هي $C_{10}H_{16}$ (I).
- 2- تكوين الديكان ($C_{10}H_{22}$ decane) (II) من تفاعل الميرسين مع الهيدروجين في وجود النيكل كعامل حفز (الهدرجة الحفزية catalytic hydrogenation) يدل على أن الميرسين (I) مركب مفتوح السلسلة 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:-



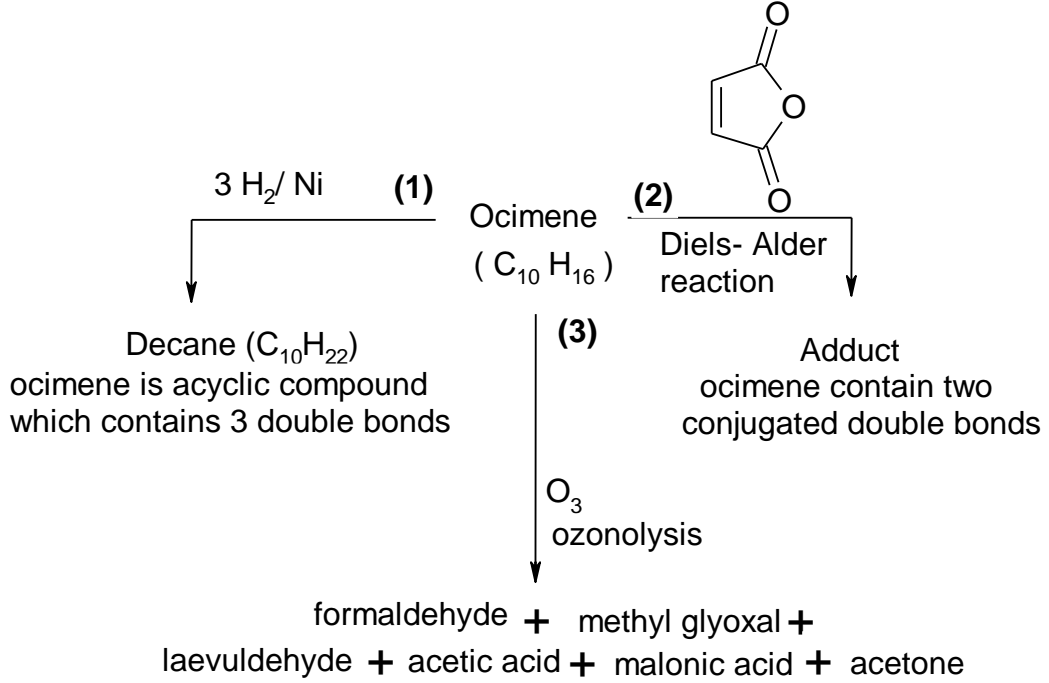
Structural formula of myrcene (I)

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).



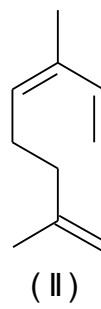
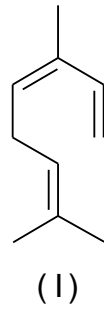
الايوسمين (Ocimene)

الايوسمين (Ocimene, C₁₀ H₁₆, b.p. 81°/ 30 mm) هيدروكربون تربيني يوجد في أوراق Ocimum basilicum، عند هدرجته حفزيا أعطى الديكان (decane = C₁₀H₂₂)، مما يدل على أنه مركب مفتوح السلسلة يحتوي على ثلاث روابط مضاعفة، وحيث إنه يكُون مركب إضافة عند إجراء تفاعل ديلز- الدر (Diels- Alder) عليه فإن رابطتين من الروابط الثلاث المضاعفة في حالة تناوب (شكل 6).



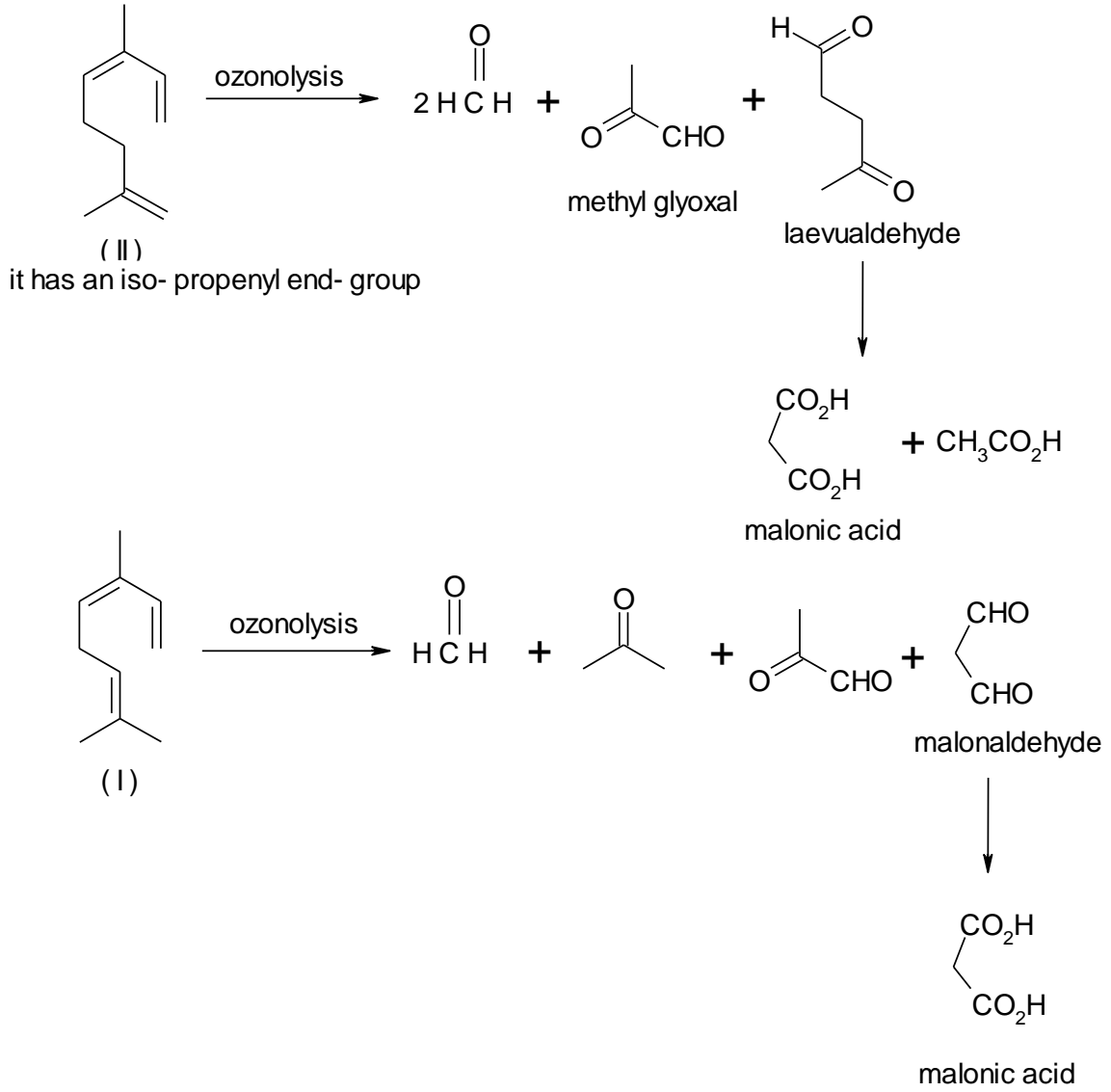
شكل 6

Ocimene has one of the two following structural formula I or II



شكل 7

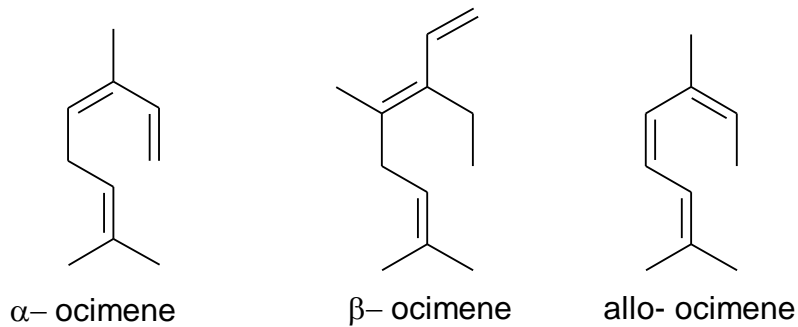
كما هو واضح من شكل 7 فقد أمكن تمثيل الأوسمين بأحد التركيبين البنائين I or II. وللتأكد من أيهما التركيب الحقيقي للأوسمين أجريت عملية الأوزنة، والتي يمكن التعبير عنها بالمعادلات التالية (شكل 8):-



شكل 8

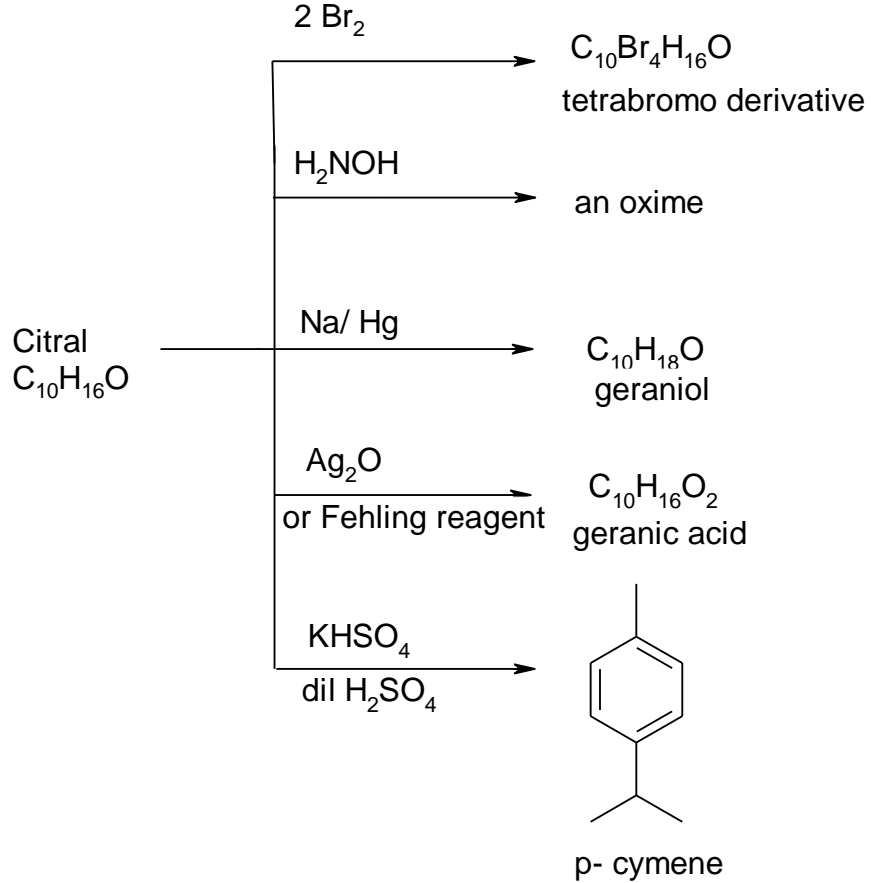
تكوين الأستون (1 مول) والفورمالدهيد (1 مول) يؤكد وجود الأوسمين على هيئة التركيب البنائي (I) .

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)

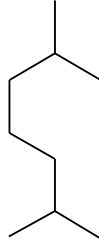
تُعزى رائحة زيت الليمون المميزة إلى السيترال، وهو أحد المكونات الهامة لزيت البرتقال واليوسفي وبعض أنواع زيت الكافور، كما يوجد بوفرة (70% - 80%) في زيت ليمون العشب (lemon grass). وأمكن التعرف على تركيبه البنائي بإجراء التجارب الآتية (شكل 9):



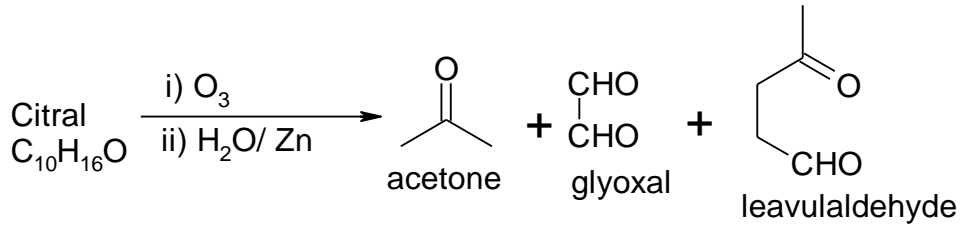
شكل 9

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.

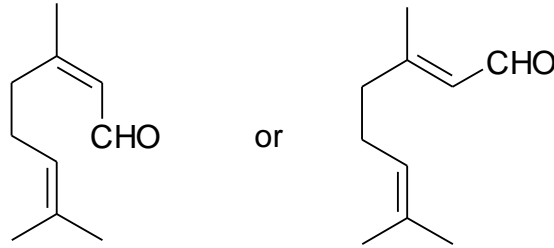
أيضا استنتج سيملر (Semmler) منه أن السيترال مركب مفتوح السلسلة له الهيكل الكربوني التالي:



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



وبالتالي يمكن توقع التركيب البنائي للسيترال على النحو التالي:



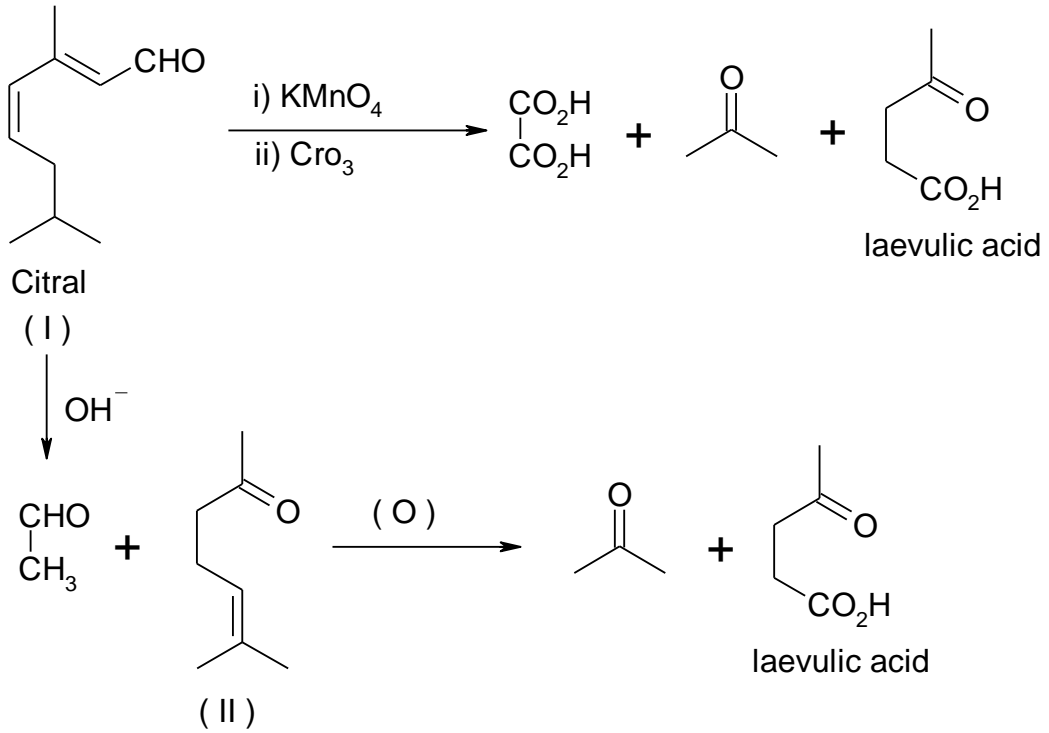
Citral
(I)

7- أكسدة السيترال بواسطة برمنجنات البوتاسيوم ثم بحمض الكروميك إلى الأسيتون 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).

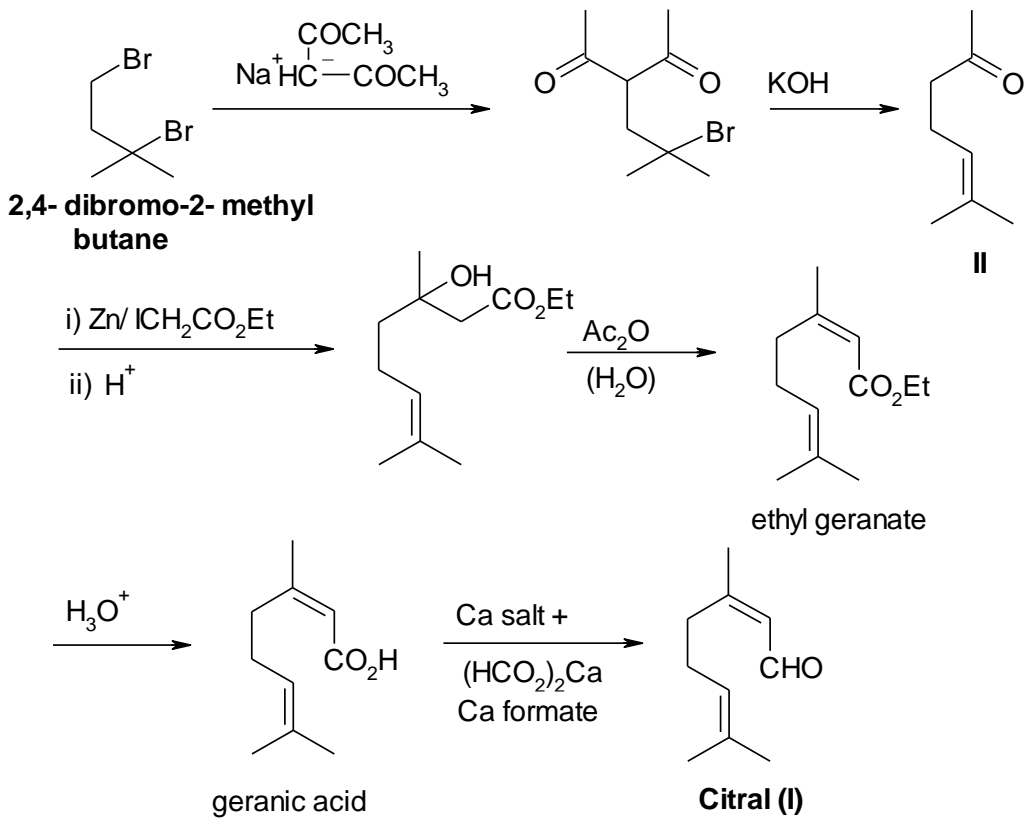
• تكسير الرابطة المزدوجة في الموضع α, β بتأثير محلول قلوي تفاعل مميز لمركبات الكربونيل غير المشبعة في الموضع α, β (α, β - unsaturated carbonyl) (compounds).

• كما أن أكسدة الميثيل هيببتينون (methyl heptenone) (II) إلى الأسيتون وحمض اللايفيليك (laevulic acid) تأكيد على صحة هذا الافتراض (I) لتركيب السيترال البنائي.



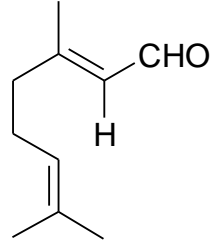
شكل 10

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

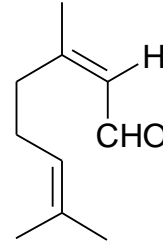


شكل 11

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 والمثليين CH_2 في الحلقة الأساسية. يعرف ايزوميره الترانس باسم "الجرانيال geranial" والسيس باسم "نيرال neral".



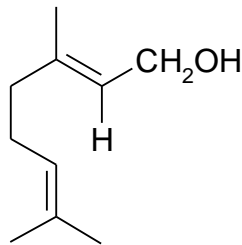
trans (or E)- form
citral-a: geraneal



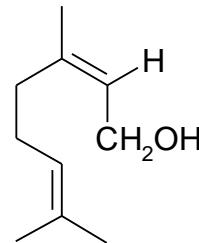
cis (or Z)- form
citral-b: neral

الجرانيول (Geraniol)

الجرانيول (geraniol) ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$) 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".

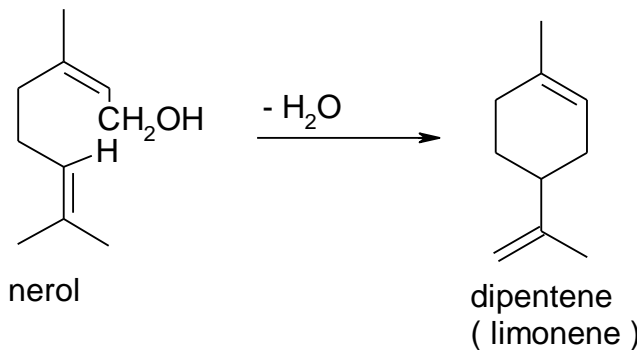


trans (or E)- form
geraniol



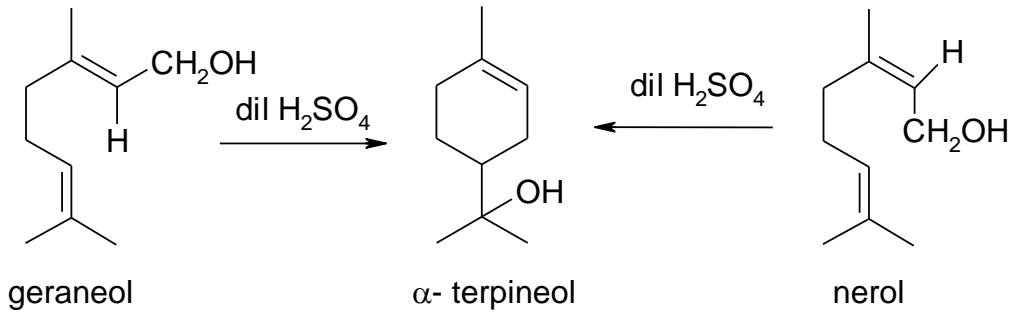
cis (or Z)- form
nerol

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.

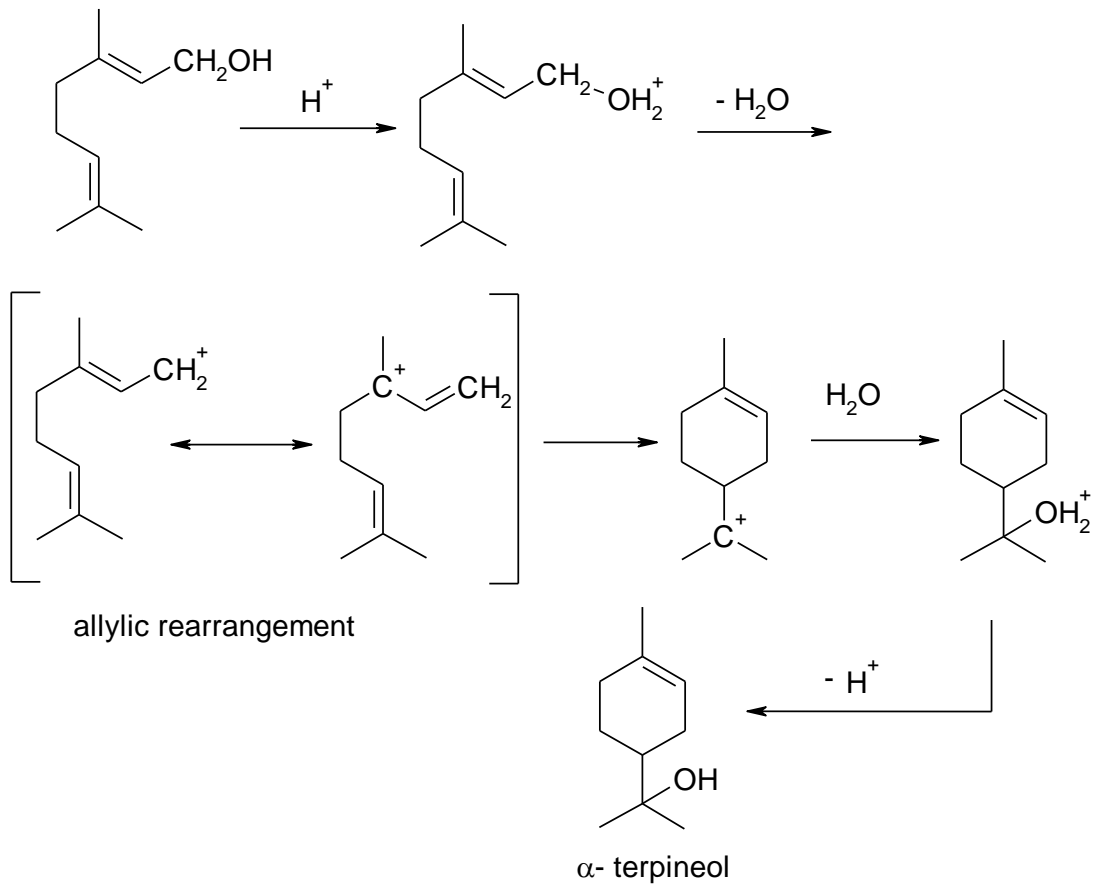


وُجد عمليا أن النيرول يفقد جزئيا من الماء أسرع من الجرانينول ليكون الهيدروكربون الحلقي داي بنتين (dipentene)، مما يدل على أن النيرول لا بد وأن يكون الايزومر السيس بالنسبة إلى الرابطة المزدوجة بين الوضعين 2 و 3.

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 الجرانينول 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.

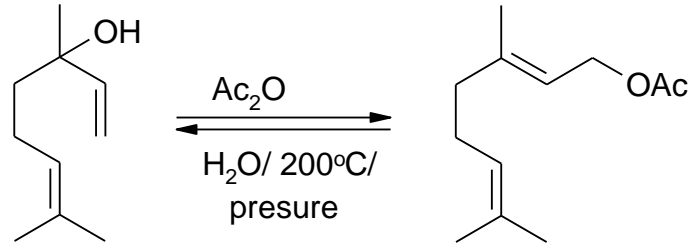


شكل 12

لينالول (Linalool)

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

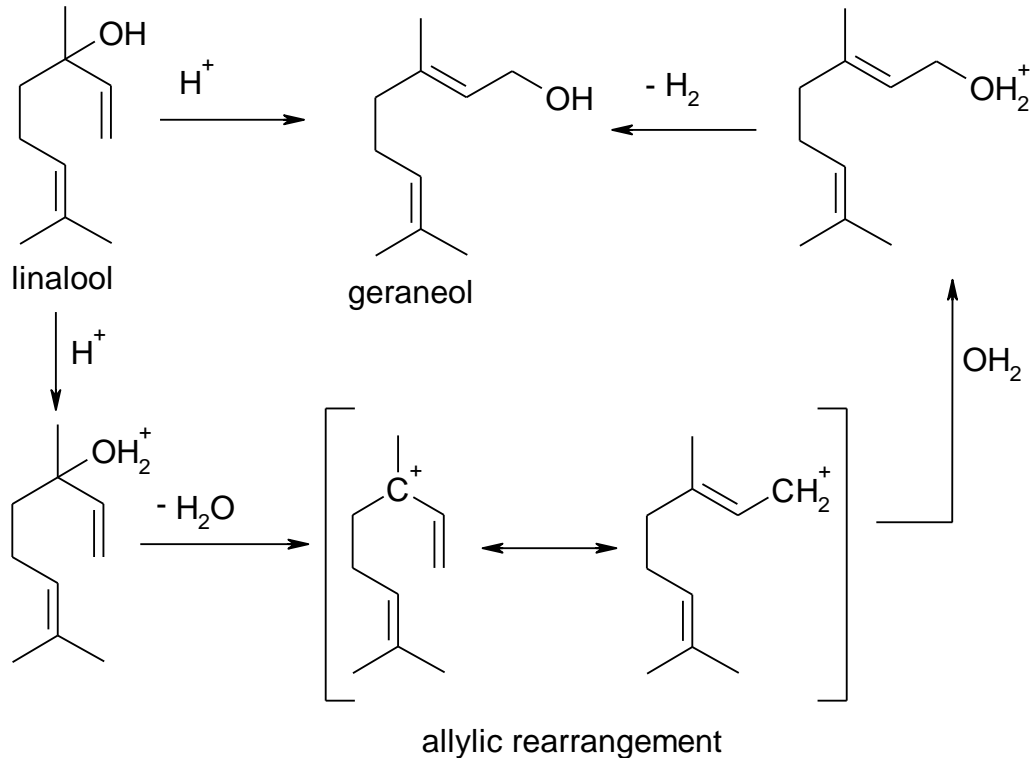
اللينالول كحول ثالثي نشط ضوئياً، في الهدرجة الحفزية (catalytic hydrogenation) يضيف جزئيين من الهيدروجين لاحتوائه على رابطتين مزدوجتين. عند التسخين مع حمض الخليك اللامائي (acetic anhydride) تحول إلى خلات الجيرانيل (geranyl acetate) والتي تعطي اللينالول مرة أخرى عند تسخينها مع بخار الماء تحت ضغط عند 200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

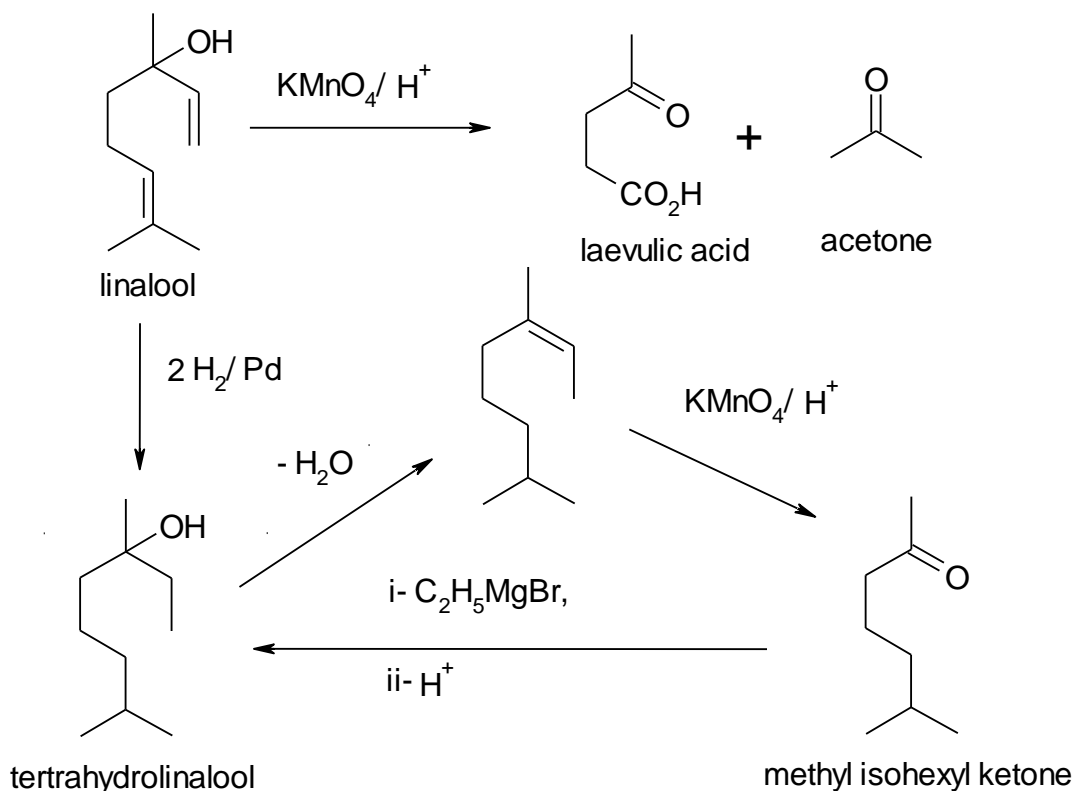


allylic rearrangement

شكل 13

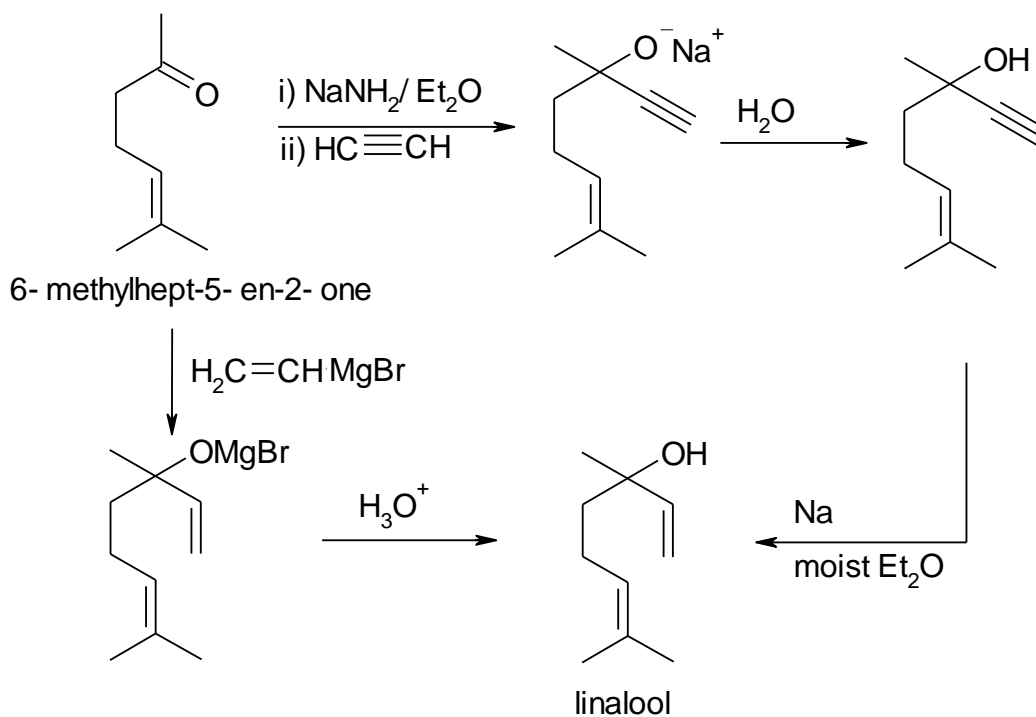
الأكسدة بواسطة برمنجنات البوتاسيوم إلى حمض اللايفليك (laevulic acid) والأسيتون أعطت تأكيداً آخرًا للتركيب البنائي للينالول، كما أن انتزاع جزئ ماء من رباعي هيدرو لينالول (tetrahydro linalool)، ثم أكسدة الالكين الناتج إلى مثيل ايزوهكسيل كيتون (methyl

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



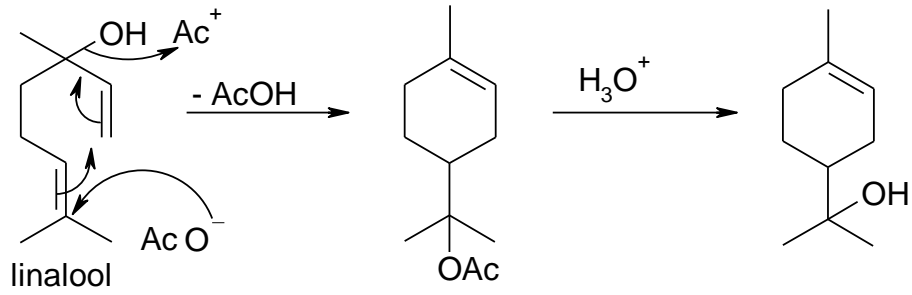
شكل 14

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).

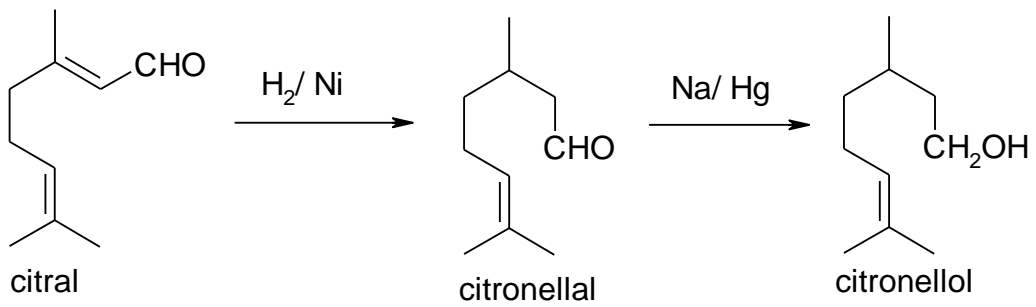


شكل 15

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

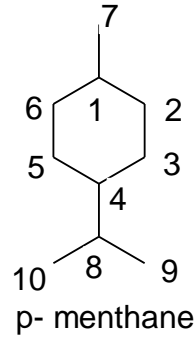


السترونيلول (citronellol) تربين كحولي مفتوح السلسلة، يوجد في زيوت الجيرانيوم والورد، وأمكن التعرف على تركيبه البنائي من خلال تحضيره من السيترال.

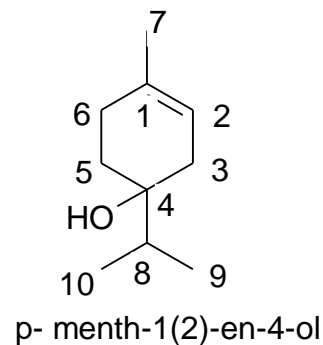
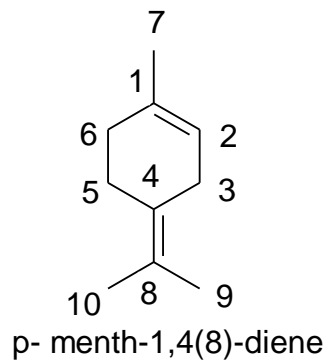
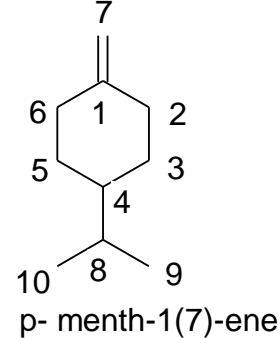
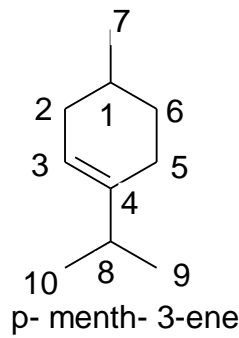
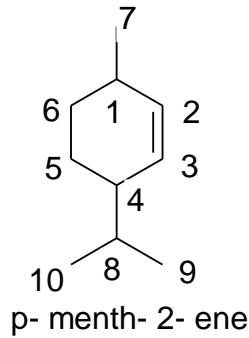


التربينات الأحادية أحادية الحلقة Monocycled Monoterpenes

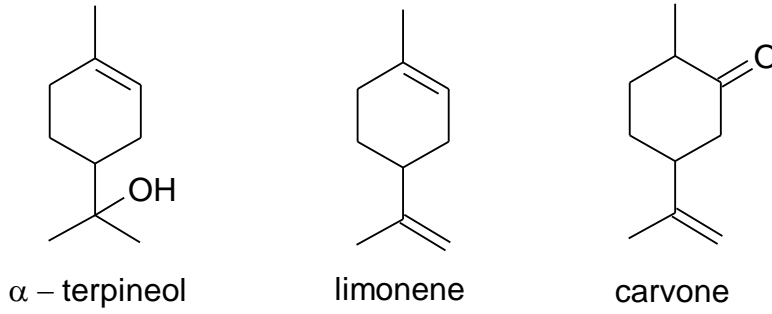
التربينات الأحادية أحادية الحلقة (Monocyclic Monoterpenes) تعتبر أكثر التربينات شيوعاً، وتركيبها البنائي الأساسي هو التركيب البنائي لـ بارا- مثيل ايزوبروبيل سيكلوهكسان (p- methyl isopropylcyclohexane) والمعروف كيميائياً باسم بارا- منثان (p- menthane) حيث يُرقم هذا الهيكل لـ بارا-منثان (p- menthane) وفقاً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



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):

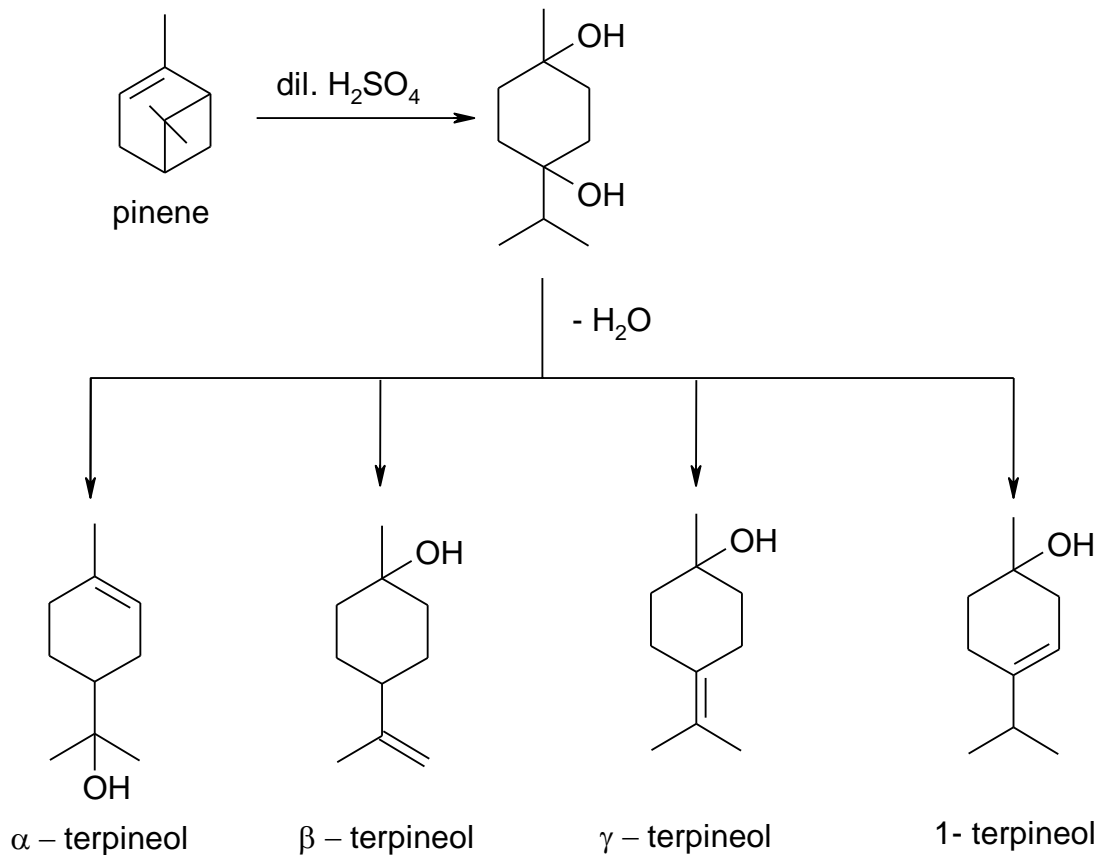


من أمثلة التربينات أحادية الحلقة (Monocyclic monoterpenes) ما يلي:



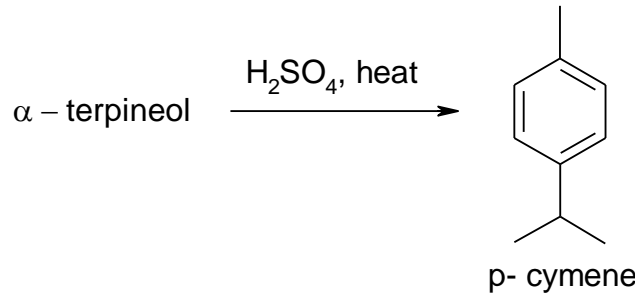
الفـا- تربينيول (α - Terpineol)

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.

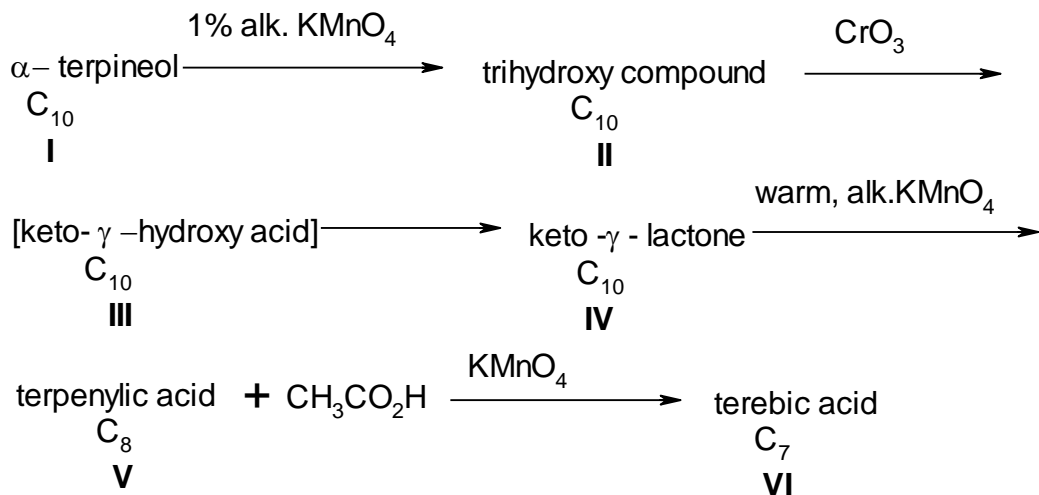


الفـا- تربينيول (α - Terpineol) كحول ثالثي صلب ينصهر مخلوطه الراسمي (\pm) عند 35°C ، ولقد تم إثبات تركيبه الكيميائي بإتباع الخطوات التالية:

- 1- أثبتت التحاليل الكيميائية أن صيغته الكيميائية (molecular formula) هي $C_{10}H_{18}O$. الصيغة الجزيئية للهيدروكربون المشبع المقابل $C_{10}H_{20}$ وهي تعادل الصيغة العامة C_nH_{2n} والتي تخص الهيدروكربونات الحلقية المشبعة (سيكلوالكان cycloalkane)، وبالتالي فإن α - تربينيول مركب أحادي الحلقة.
- 2- عند تفاعله مع كلوريد الأسيتيل (acetyl chloride) أعطى مشتق الأسيتيل على هيئة استر (acetyl derivative as ester)، وبالتالي فإن ذرة الأكسجين توجد على هيئة مجموعة هيدروكسيل كحولية (alcoholic OH group).
- 3- أيضاً وُجد أن الفا- تربينيول (α - Terpineol) يتأكسد بصعوبة، أي أن مجموعة الهيدروكسيل هذه ما هي إلا مجموعة كحولية ثالثية (tertiary alcoholic group).
- 4- أضاف الفا- تربينيول (α - Terpineol) مول واحد من البروم، مما أكد احتواء تركيبه البنائي على رابطة مزدوجة واحدة.
- 5- بتسخينه مع حمض الكبريتيك المركز يفقد الفا- تربينيول (α - Terpineol) جزئ من الماء وجزئين من الهيدروجين معطياً بارا- سيمين (p- cymene).



- من هذه النتائج تأكد أن الفا- تربينيول (α - Terpineol) له نفس هيكل بارا- منثنان البنائي، وأنه يحتوي على رابطة مزدوجة ومجموعة OH ثالثية (tertiary alcoholic group).
- 6- تم التعرف على مواضع كل من الرابطة الثنائية ومجموعة OH من خلال الأكسدة بواسطة $KMnO_4$ ثم CrO_3 والتي أجراها وولاش (Wallach 1893) كما هو واضح من المعادلات التالية:-



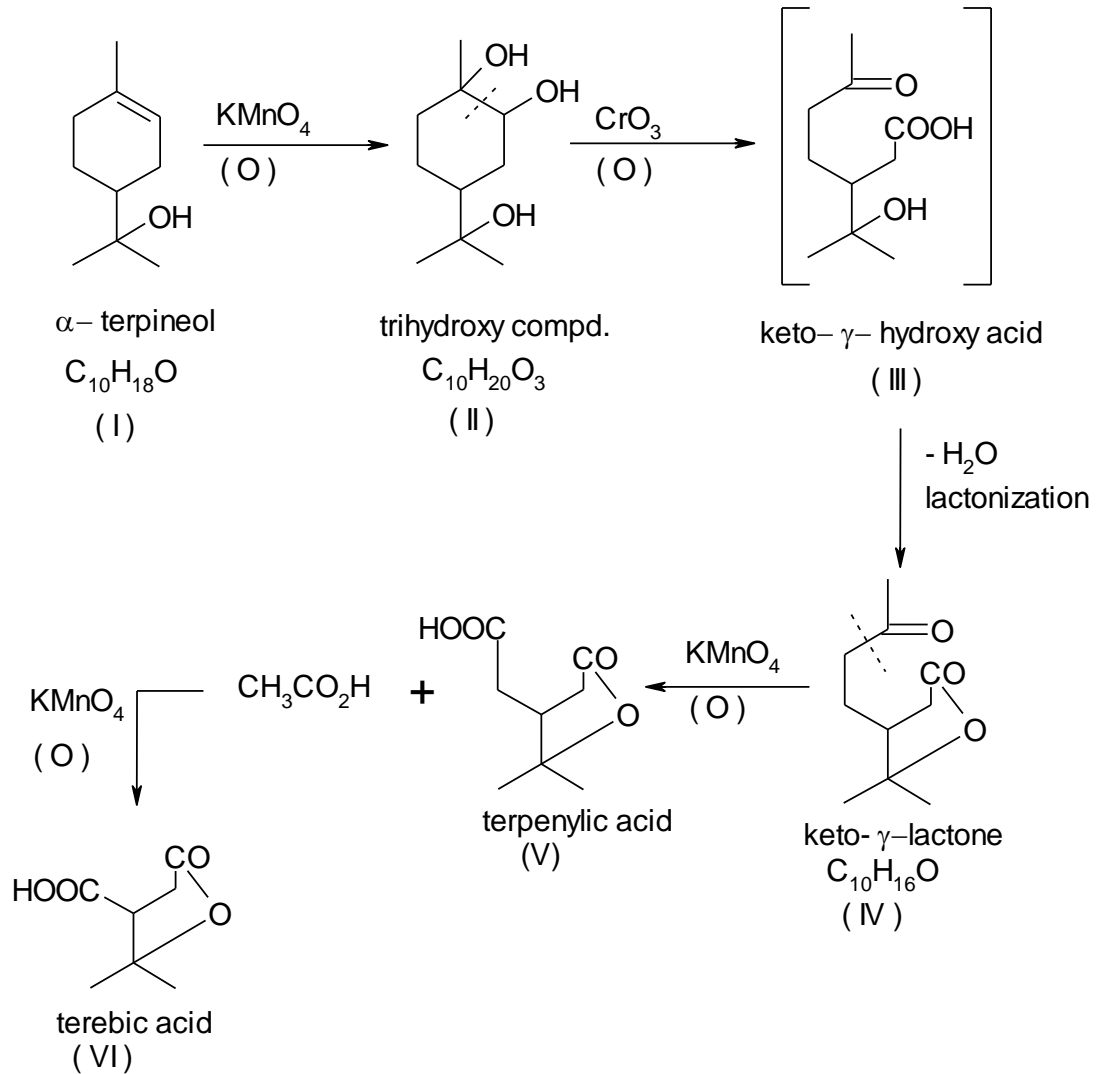
المركب IV يحتوي على مجموعة كيتون، ولا يتفاعل مع محلول كربونات الصوديوم، لكنه يتفاعل مع زيادة من محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم حيث أن الكمية المستهلكة تعادل

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).

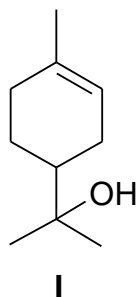
إنتاج حمض الخليك بجانب المركب V من أكسدة IV يعني أن المركب IV هو لاكتون يحتوي على مجموعة مثيل كيتون (acetyl group CH_3CO)، وبدراسة خواص كل من حمض التربينيك (terpenylic acid) V وحمض التريبك (terebic acid) VI اتضح أن كليهما لاكتون لحمض هيدروكسي ثنائي الكربوكسيلك.

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

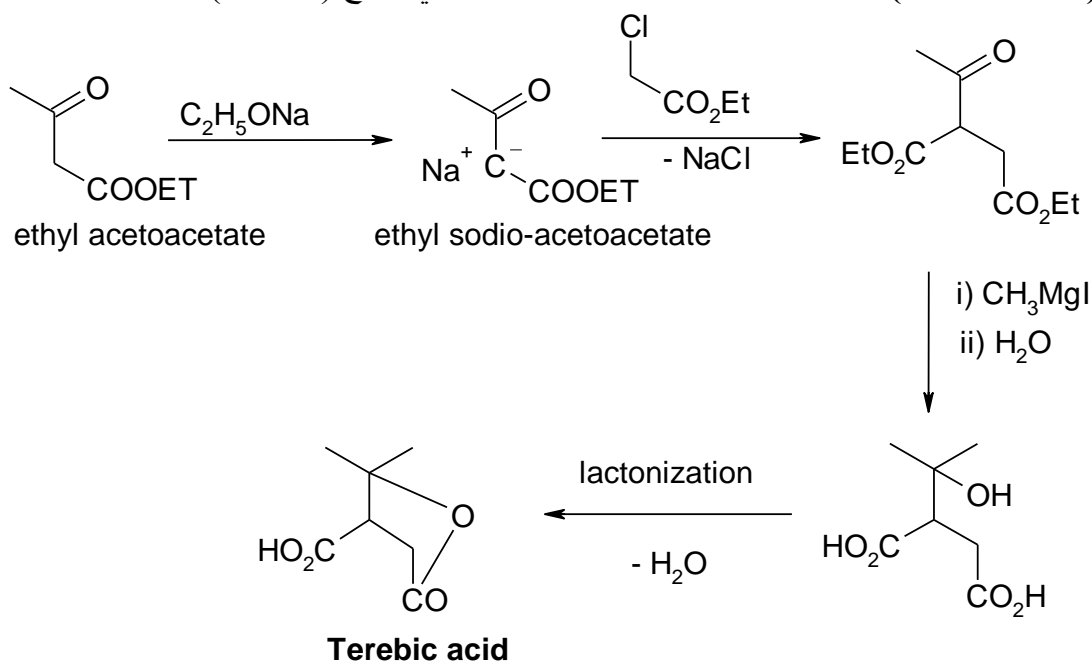
هذه النتائج تؤكد أن التركيب البنائي لـ الفا- تربينيول (α - Terpineol) هو كما يلي:



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)

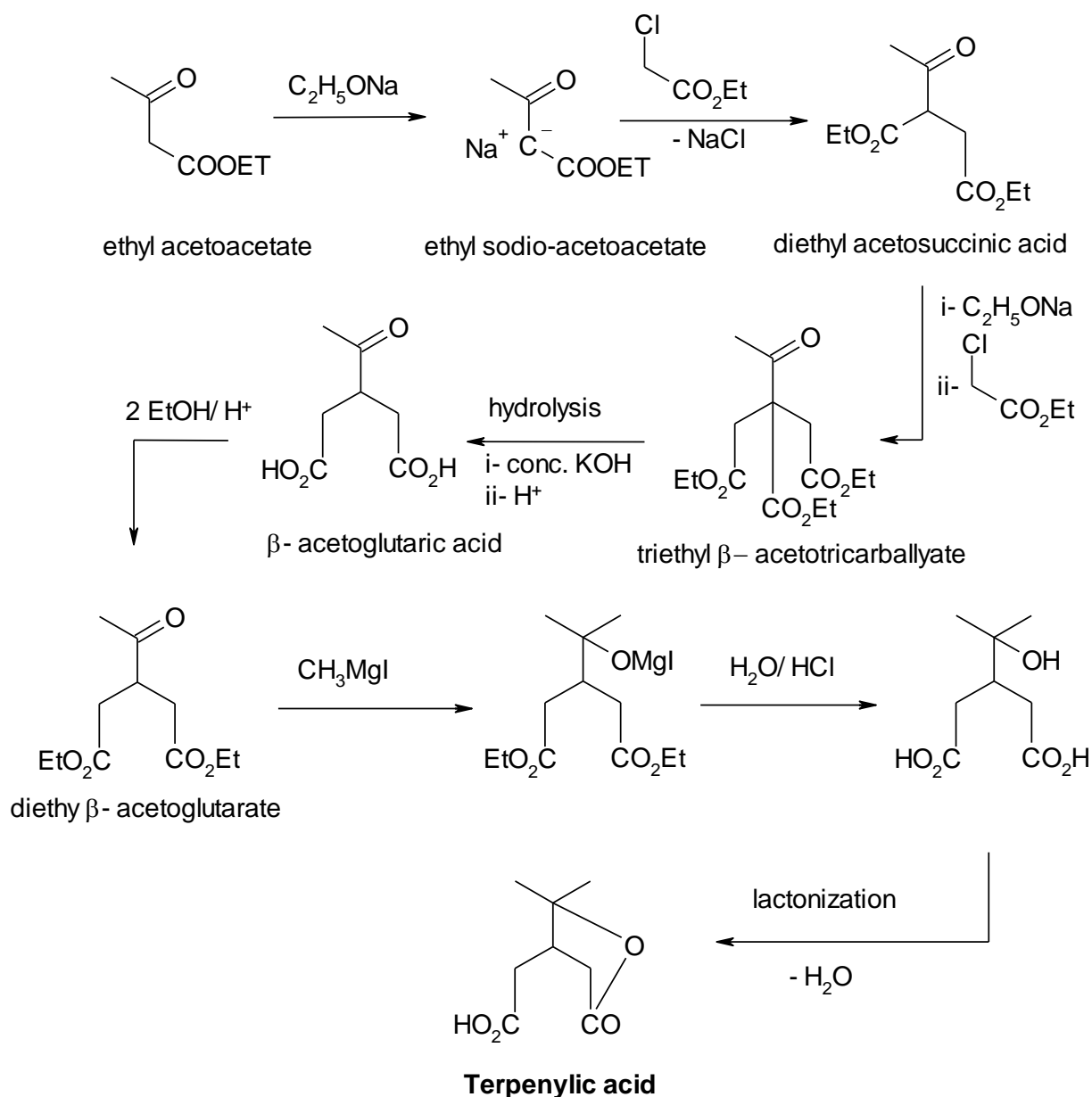
يتفاعل 1 مول من الإثيل اسيتواسيتات (ethyl acetoacetate) ومع 1مول من الإثيل كلورواسيتات (ethyl chloroacetate) ليُعطي 1 مول من الإثيل استيل سكسينات والتي تفاعلت مع 1 مول من يوديد مئيل الماغنسيوم (Grignard reagent) لتنتج حمض التربيك (terebic acid) عن طريق لاكتنة الحمض الهيدروكسيلي الناتج (شكل 17).



شكل 17

ثانياً: تحضير حمض التربينيك (terpenylic acid) :-

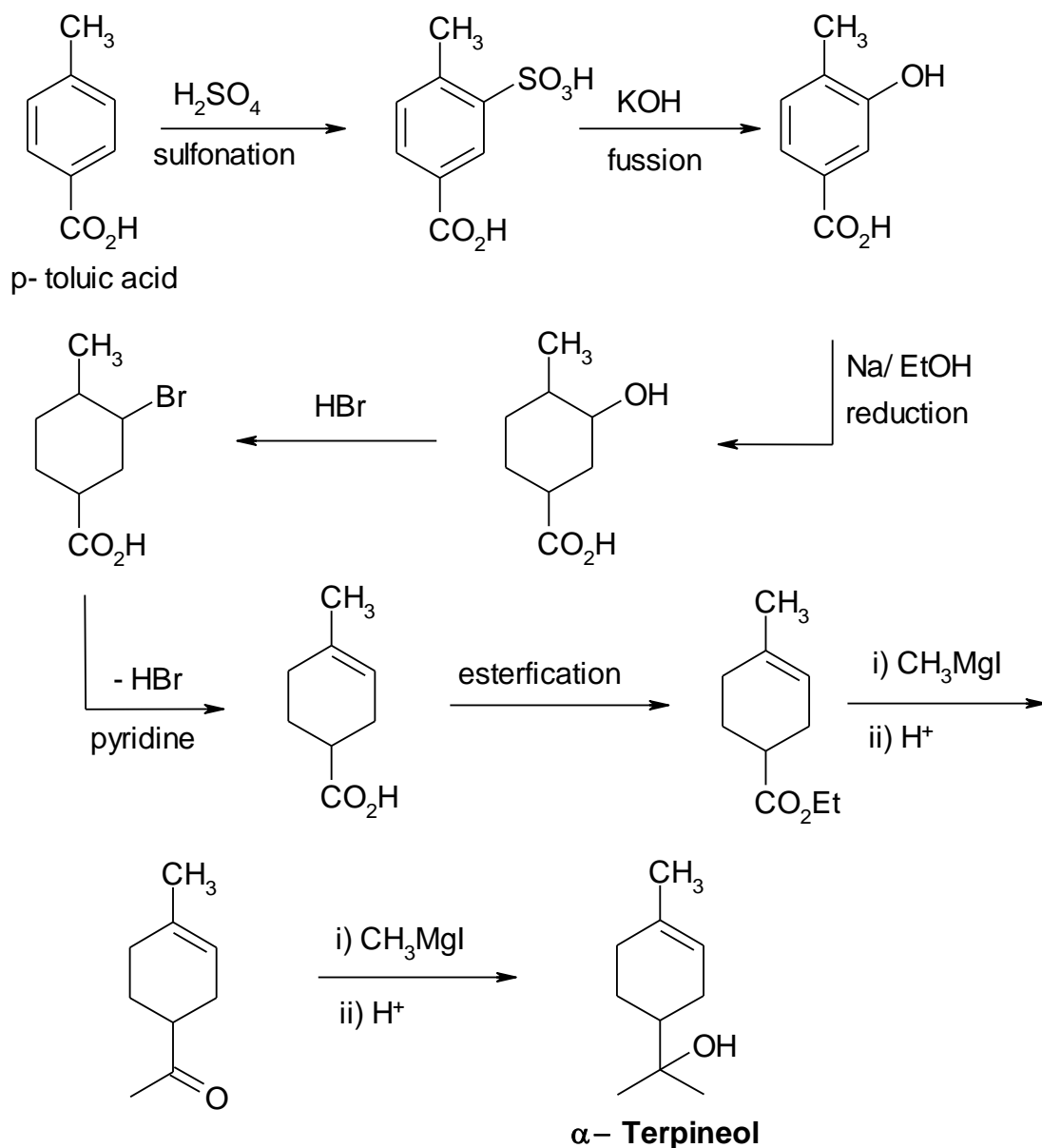
Simonsen (1907) & Sandberg (1957)



شكل 18

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

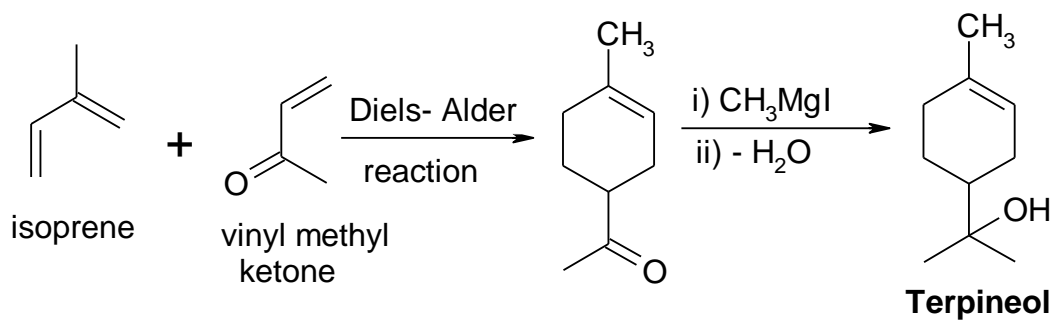
Perkin, Junior, Meldrum, Fisher (1908) الطريقة الأولى:-



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.



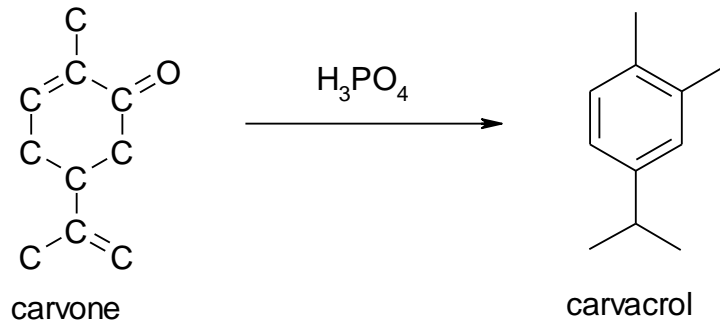
شكل 20

الكارفون (Carvone)

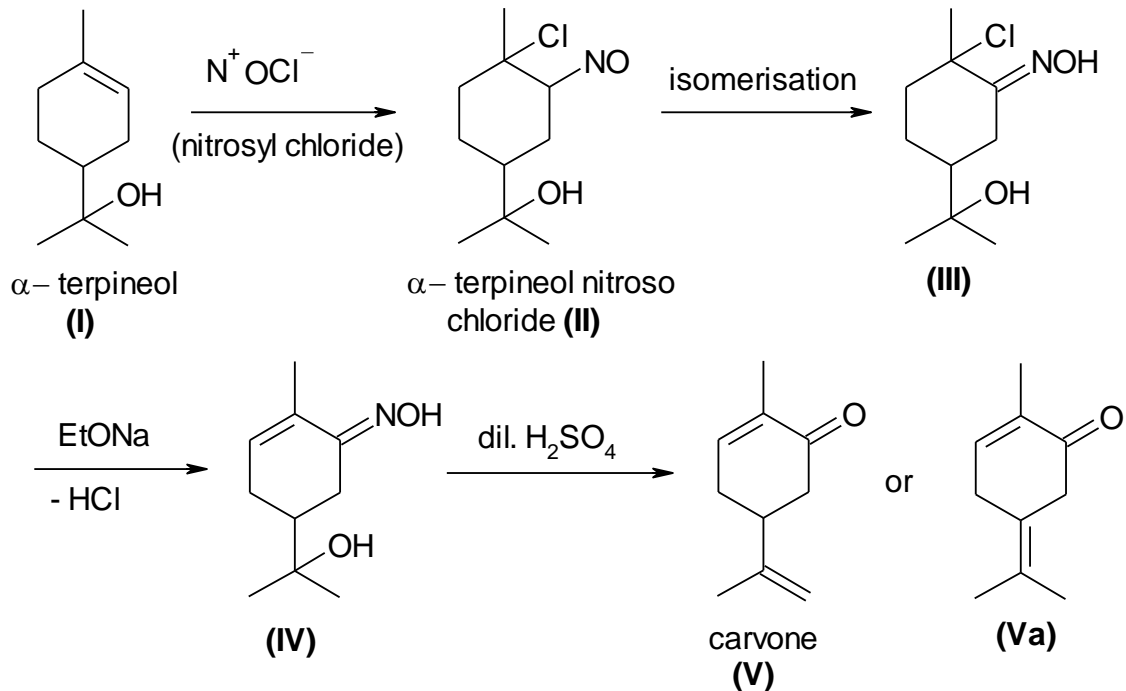
أيزوميرات الكارفون الضوئية ($C_{10}H_{14}O$, b.p. $230^{\circ}C/755mm$) أو مخلوطه الراسمي يوجد في العديد من الزيوت الطيارة مثل زيت النعناع (spearmint) وزيت الكراوية (Caraway).

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 المثلث لأنه يعطي الكارفاكرول (carvacrol) عند التسخين مع حمض الفوسفوريك.



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



شكل 21

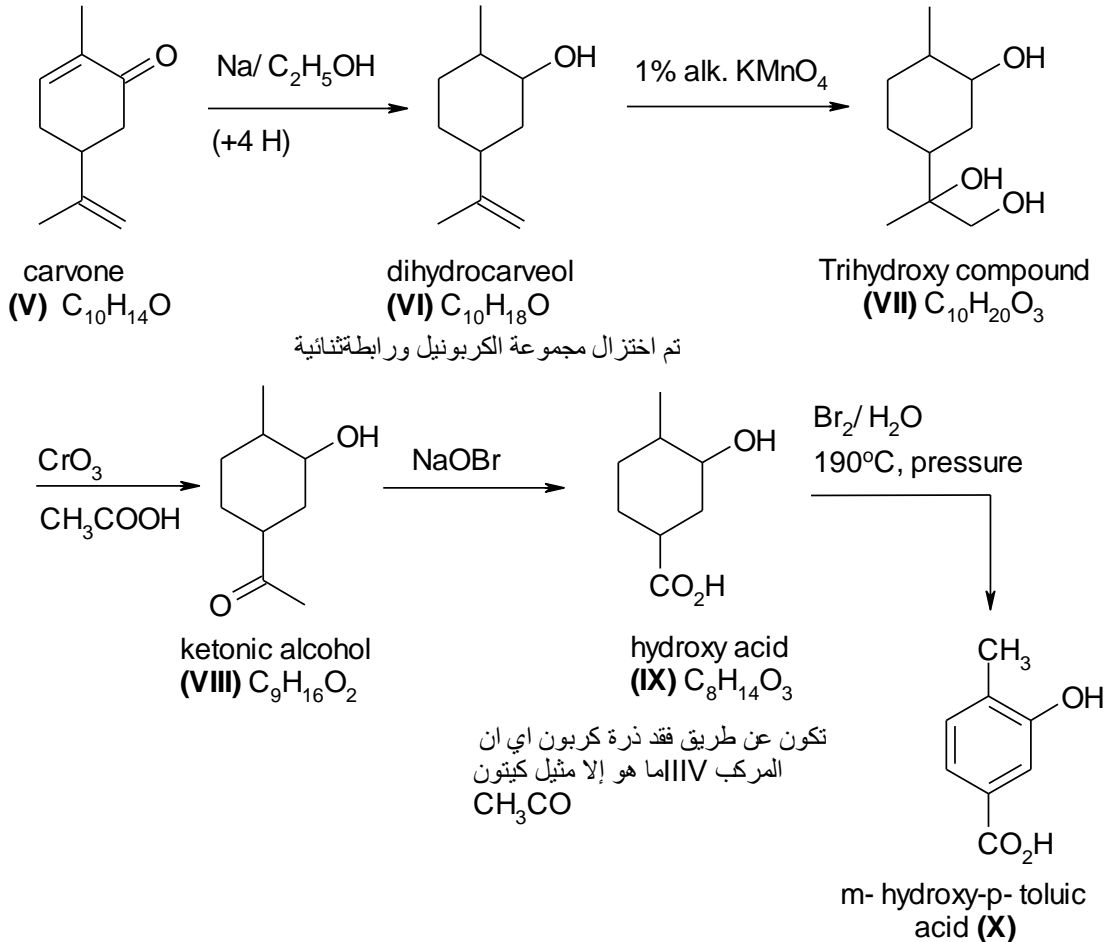
من هذه الطريقة لتحضير الكارفون أمكن استنتاج أن:-

- 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:-

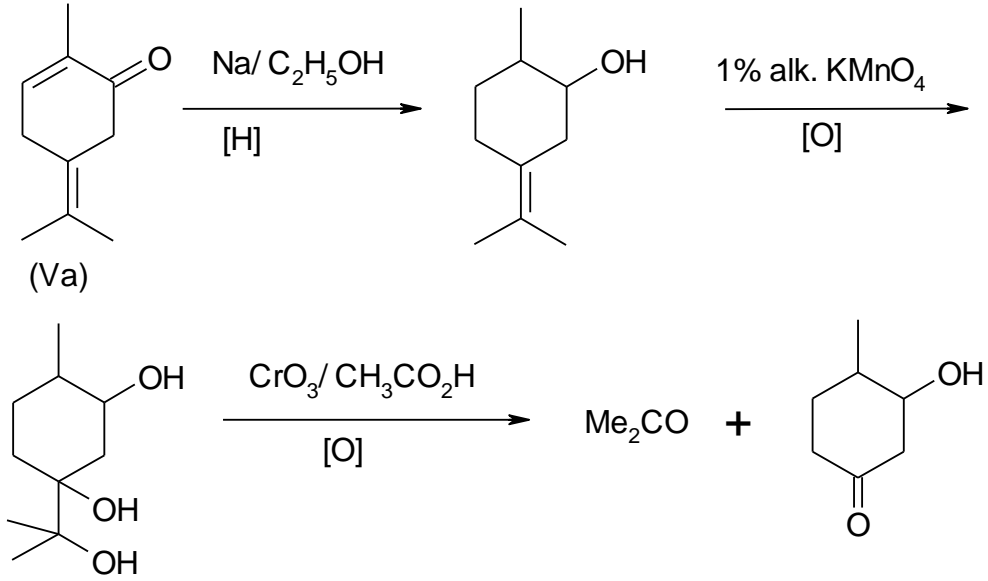
قام كل من (1895) Tiemann and Semmler بشرح التفاعلات التالية والتي اجريها على الكارفون باعتبار تواجد رابطة ثنائية في الموضع 8:-



شكل 22

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

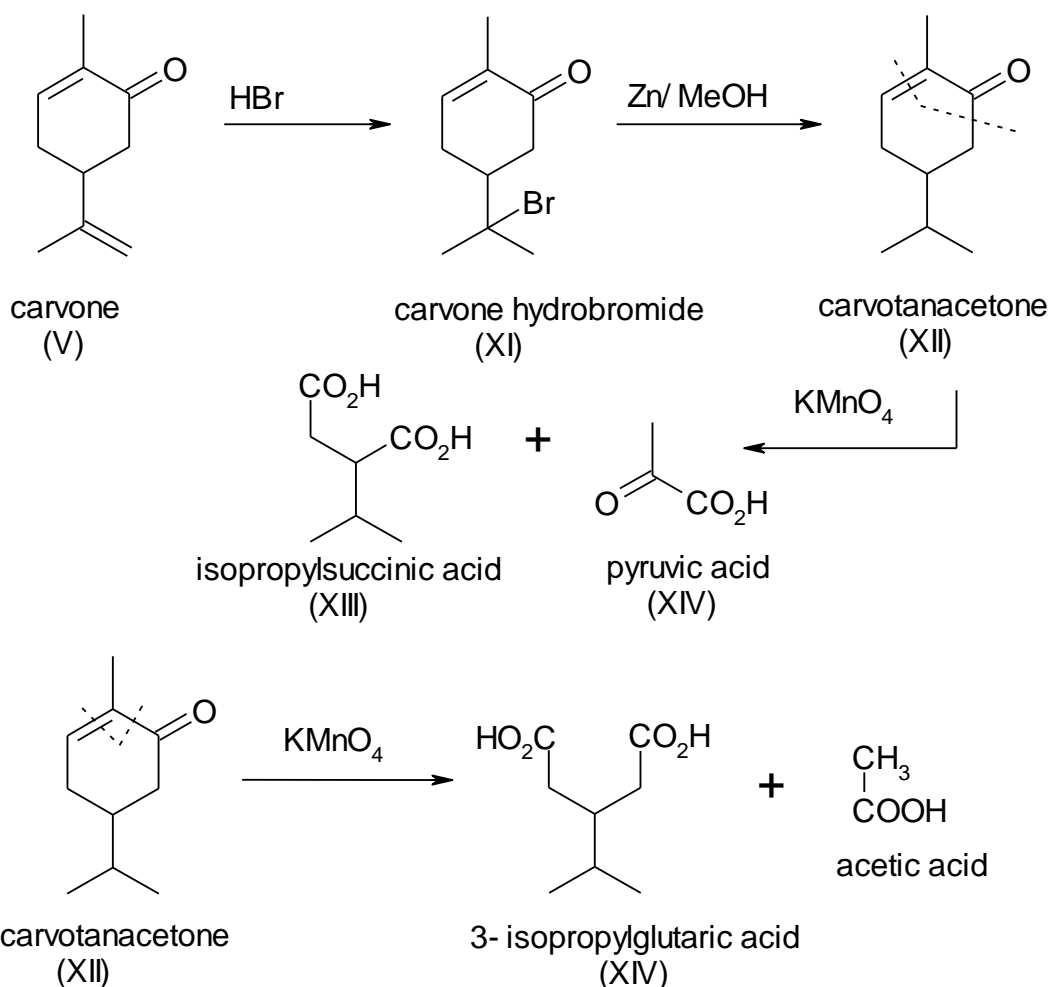
- Va جزئ متمثل غير نشط ضوئياً، في حين أن الكارفون معروف في أشكاله النشطة ضوئياً.
- كما يتضح من المعادلات التالية فإن عملية أكسدة (Va) تستلزم فقد ثلاث ذرات كربون، وبالتالي لا يتم الحصول على المركب VII، ومن ثم المركب X.



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 علي 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 (carvotanacetone XII) بواسطة برمنجانات البوتاسيوم تحت ظروف مختلفة إلا إذا وُجدت رابطة ثنائية في الموضع 6.



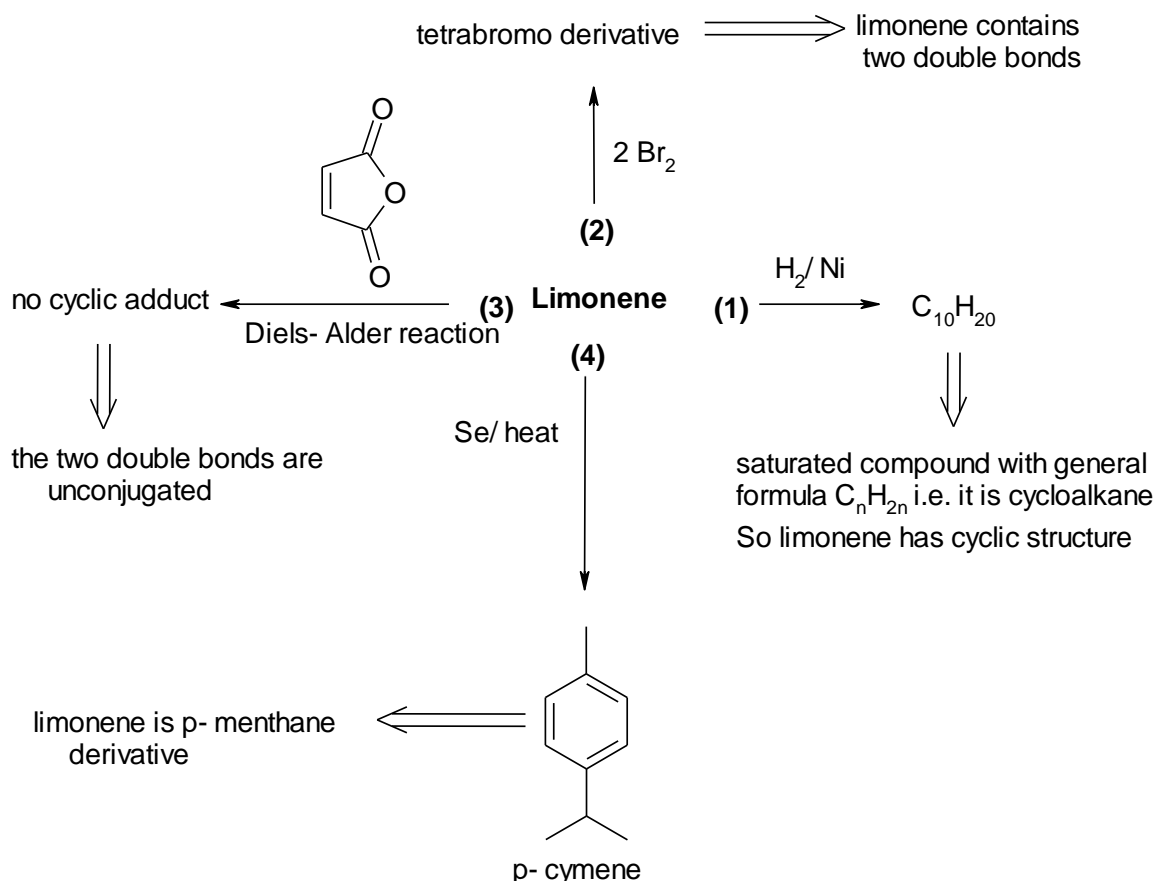
شكل 24

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)

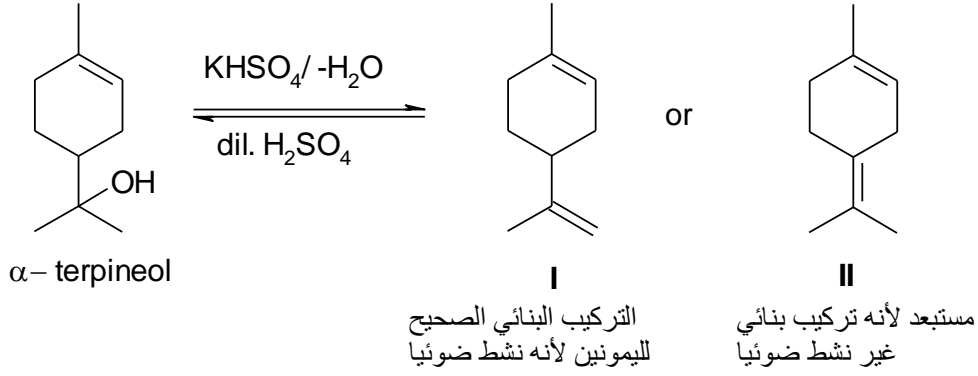
الليمونين يوجد بوفرة في كثير من الزيوت الطيارة، D- ليمونين يوجد في قشر البرتقال وزيت الكاروية، L- ليمونين يوجد في أشواك الصنوبر، أما الصورة الراسيمية والتي تعرف باسم داي بنتين (dipentene) فتوجد في التربنتينا وتغلي عند 175 م° ومعدل دورانها +125°.
 أمكن التعرف على التركيب البنائي لليمونين بإتباع الخطوات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



شكل 25

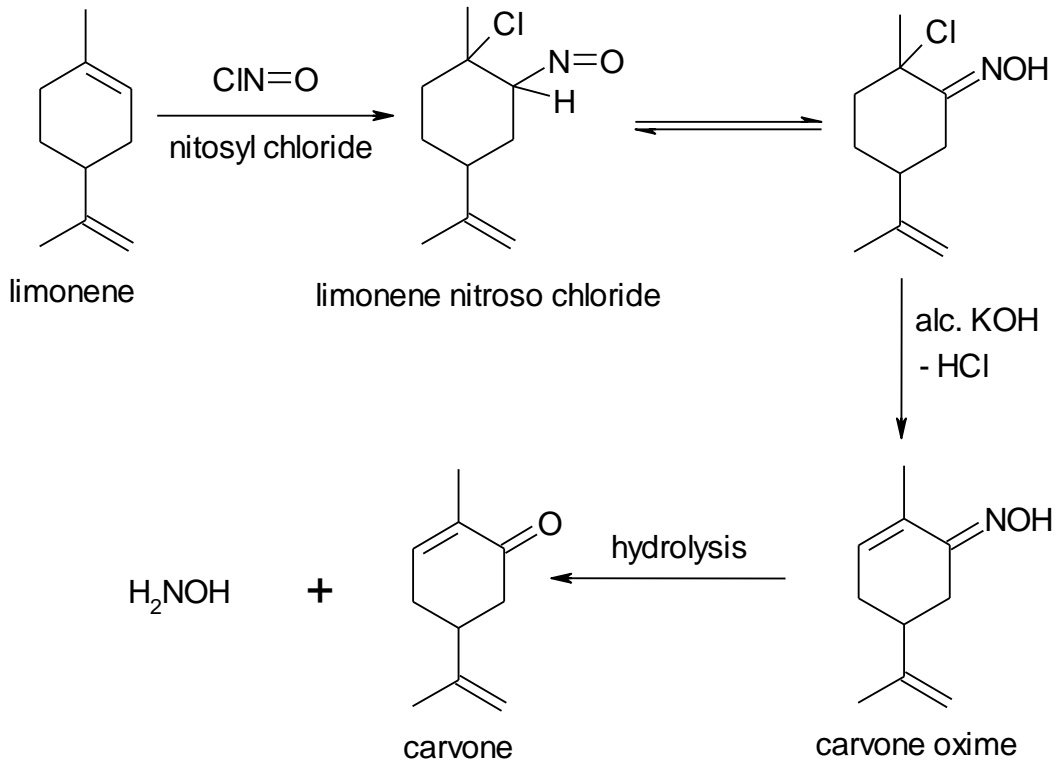
من شكل 25 أمكننا استنتاج أن الليمونين يحوي في تركيبه البنائي على هيكل بارا- منثان (p- menthane) ورابطتان مزدوجتان غير متناوبتان، ولتحديد مواضع الرابطتان المزدوجتان أجريت التفاعلات التالية:-

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.



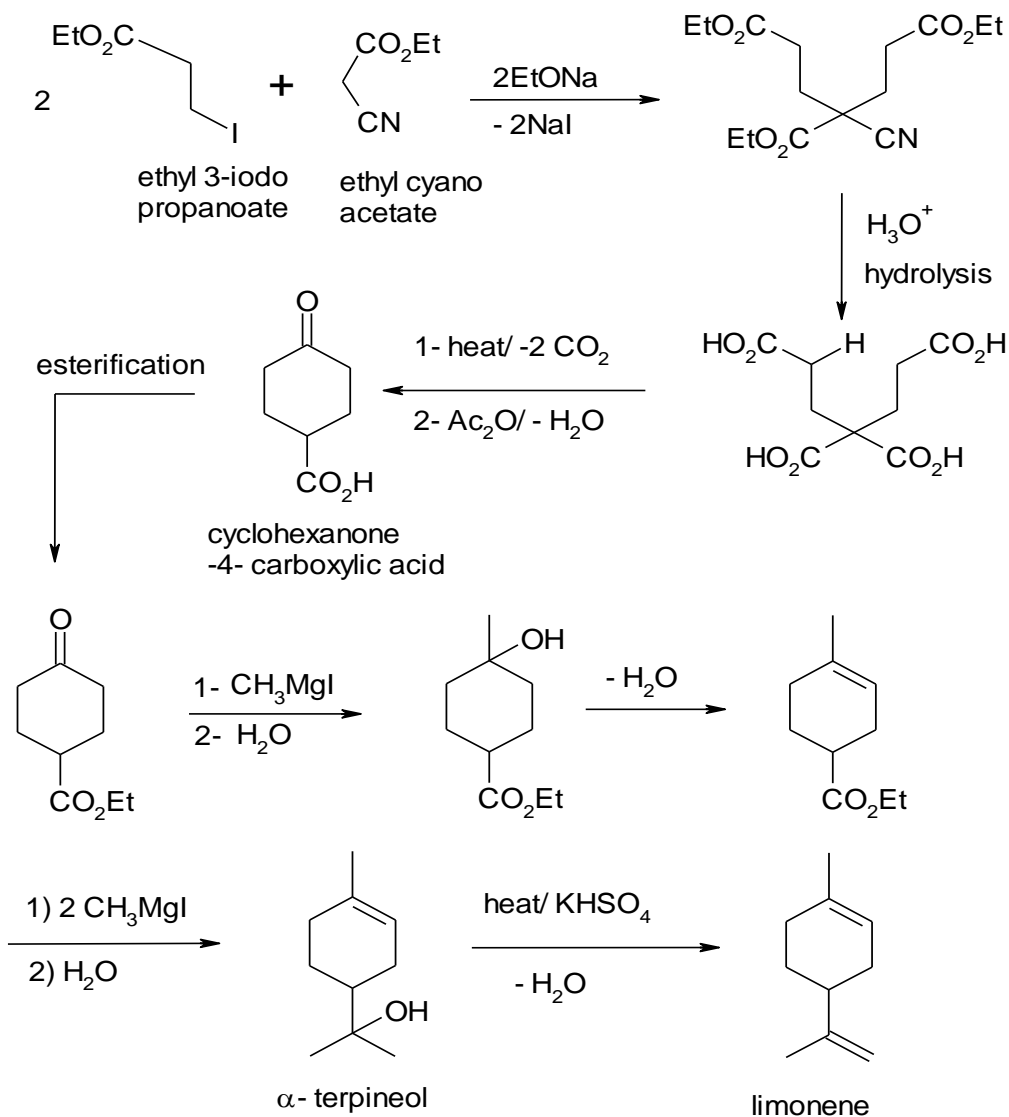
من هذا التفاعل أمكن تحديد الهيكل الكربوني وموضع إحدى الرابطين الثنائيتين في الليمونين، ولم يتم تحديد موضع الرابطة الثنائية الأخرى حيث أن أي من التركيبين I, II متوقع أن يكون تركيب الليمونين. لكن التركيب I نشط ضوئياً لاحتوائه على ذرة كربون ألكيرالية وهي الكربون رقم 4، بينما التركيب II متماثل وغير نشط ضوئياً.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

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



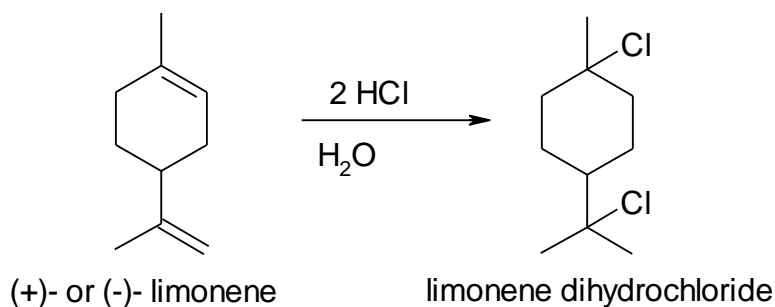
شكل 26

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

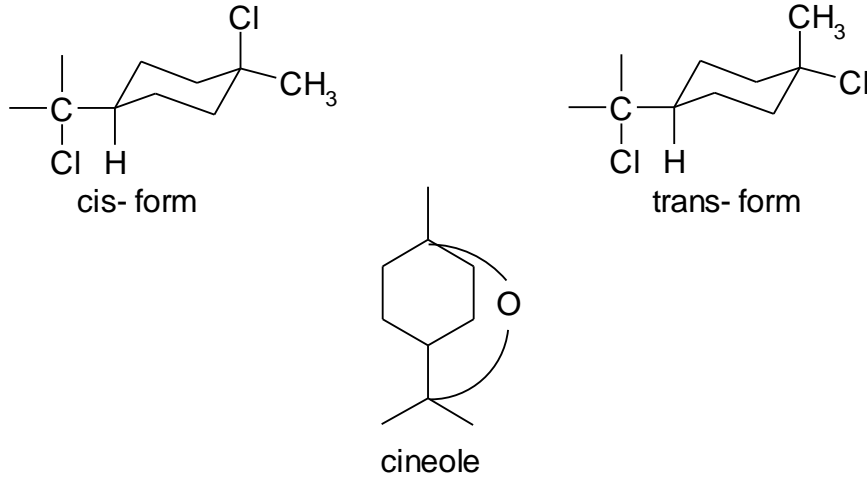


شكل 27

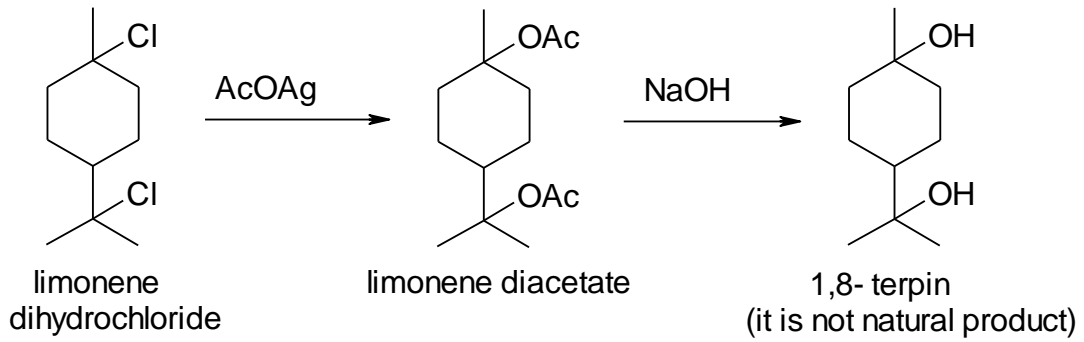
بإضافة كلوريد الهيدروجين المرطب إلى الليمونين يعطي ثنائي هيدروكلوريد الليمونين.



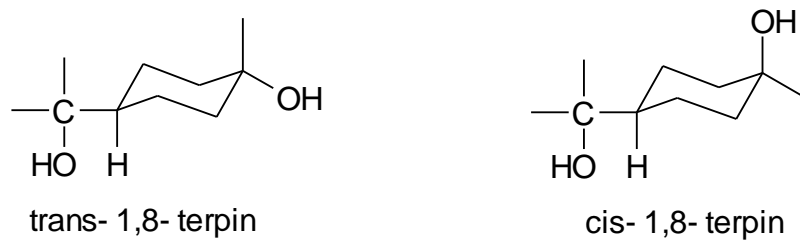
ثنائي هيدروكلوريد الليمونين (limonene dihydrochloride) غير نشط ضوئياً لعدم احتوائه على مركز كيرالي (chiral centre)، ولكنه يُظهر تماكب هندسي (geometrical isomerism) حيث يتم الحصول على الأيزومير سيس (cis- form) من الليمونين والأيزومير ترانس (trans- form) من السنيول (cineol).



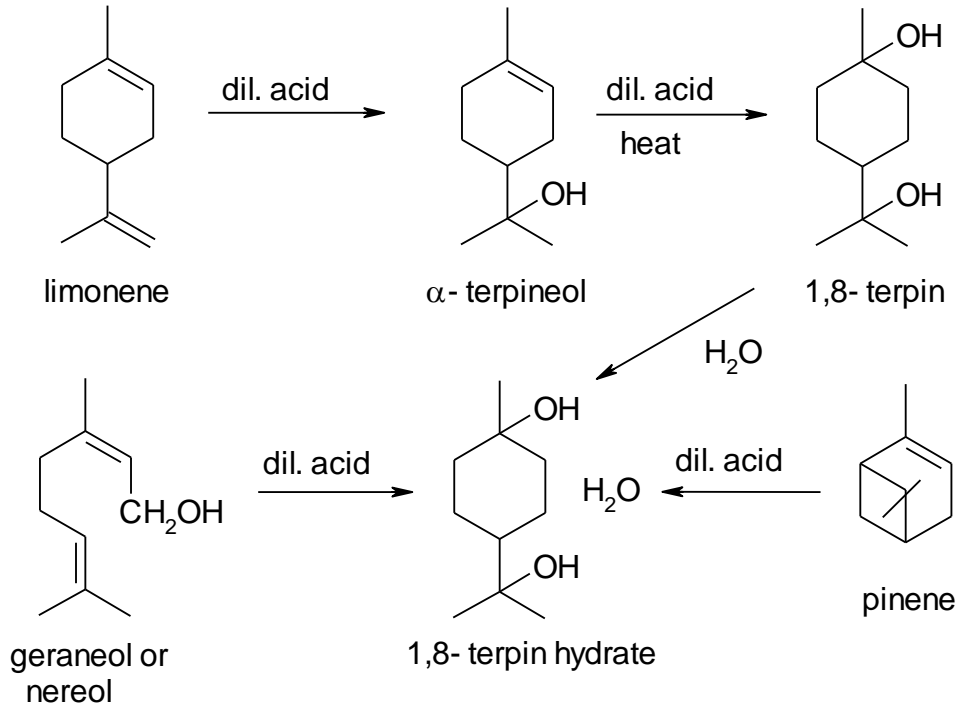
تسخين ثنائي هيدروكلوريد الليمونيين مع خلاات الفضة في حمض الخليك وتحلل الأستر الناتج بواسطة NaOH يعطي 1,8- تربين (1,8- terpin).



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.



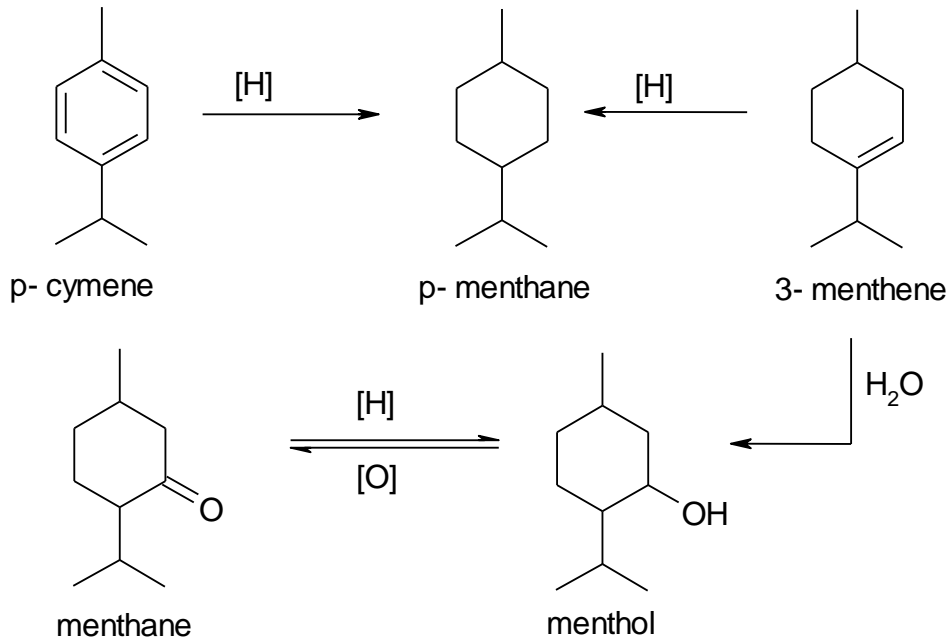
المعادلات الآتية توضح العلاقة بين 1,8- تربين والفا- تربينول وبعض الأعضاء الأخرى من أسرة التربين، ويبدو أن التربين يمثل مركز عام للتربينات مفتوحة السلسلة وأحادية وثنائية الحلقة شكل (28).



شكل 28

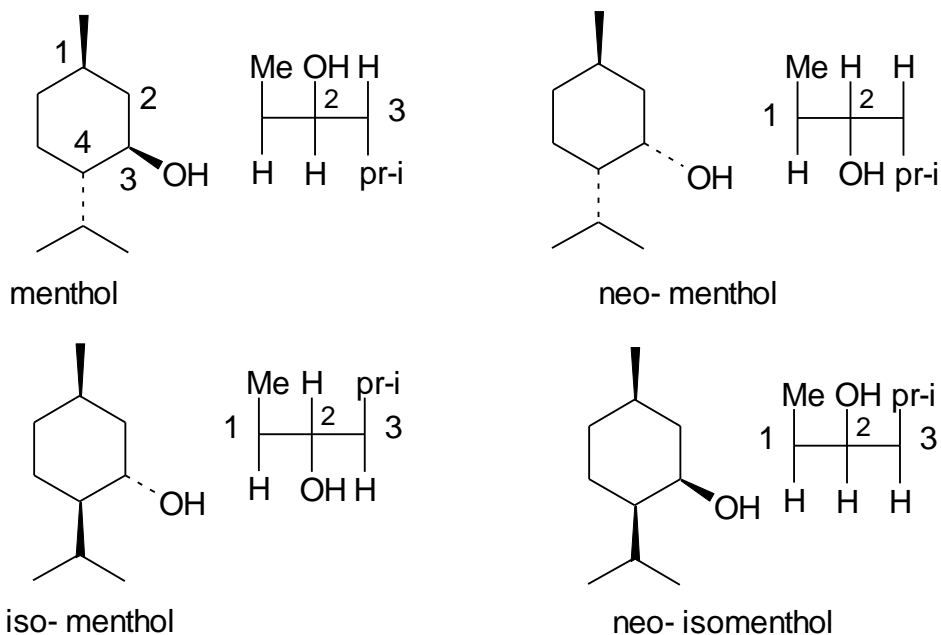
3- مينثين (3- Menthene)

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

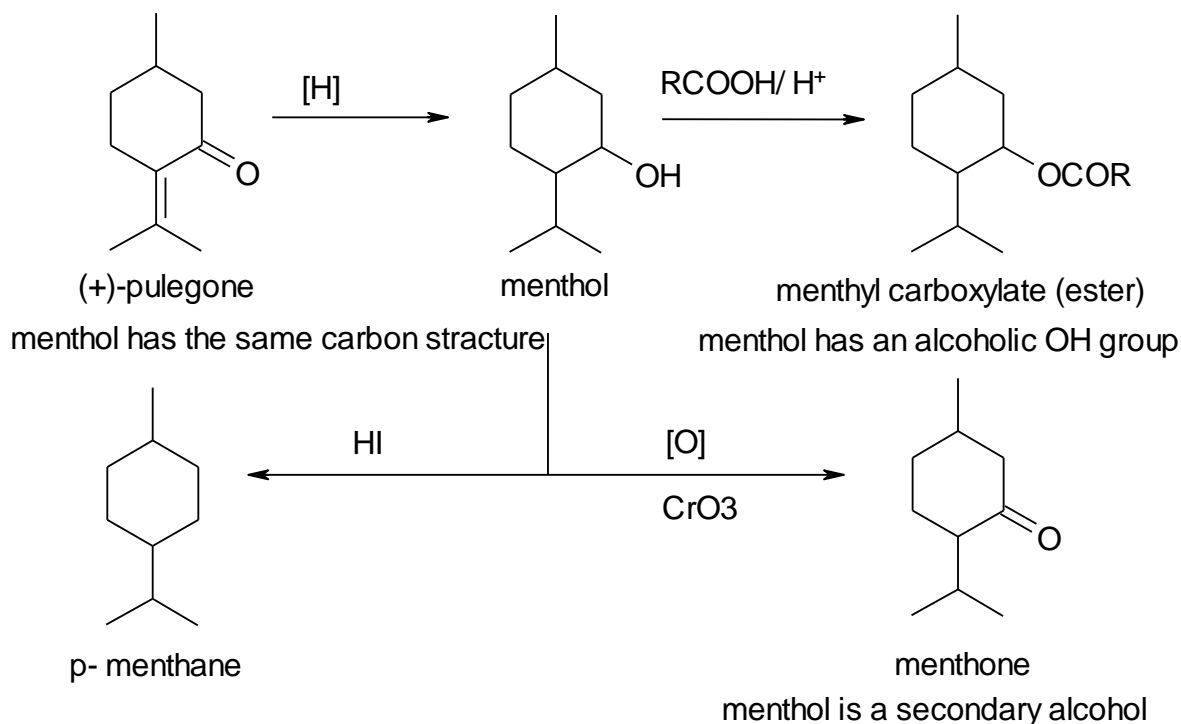
المينثول أهم تربين كحولي من مجموعة المينثان، ويشتمل على 3 ذرات كربون غير متماثلة، لذلك يوجد في ثمان ($8 = 3^2$) ايزوميرات ضوئية، يعرف منها أربعة ايزوميرات فقط.



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.

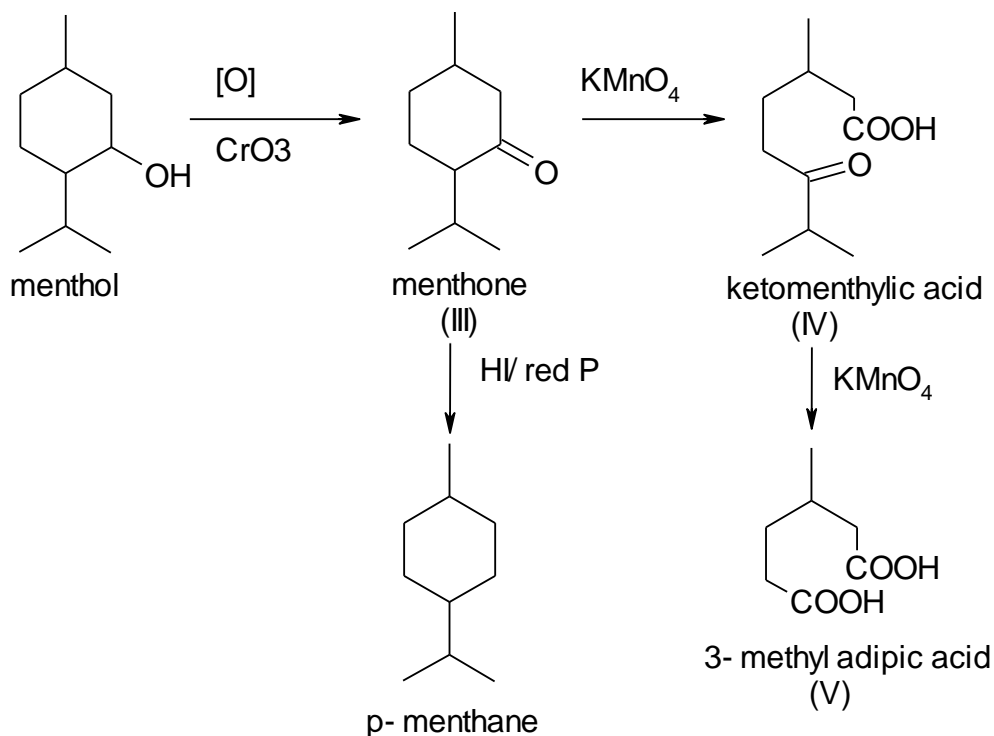
المينثول كحول ثانوي يكون استرات مع الأحماض ويتأكسد إلى الكيتون (المعروف باسم المينثون) ويُختزل إلى بارا- مينثان بواسطة HI، ويُحضر من اختزال البيليجون (pulegone) ذو التركيب البنائي المعروف.



شكل 31

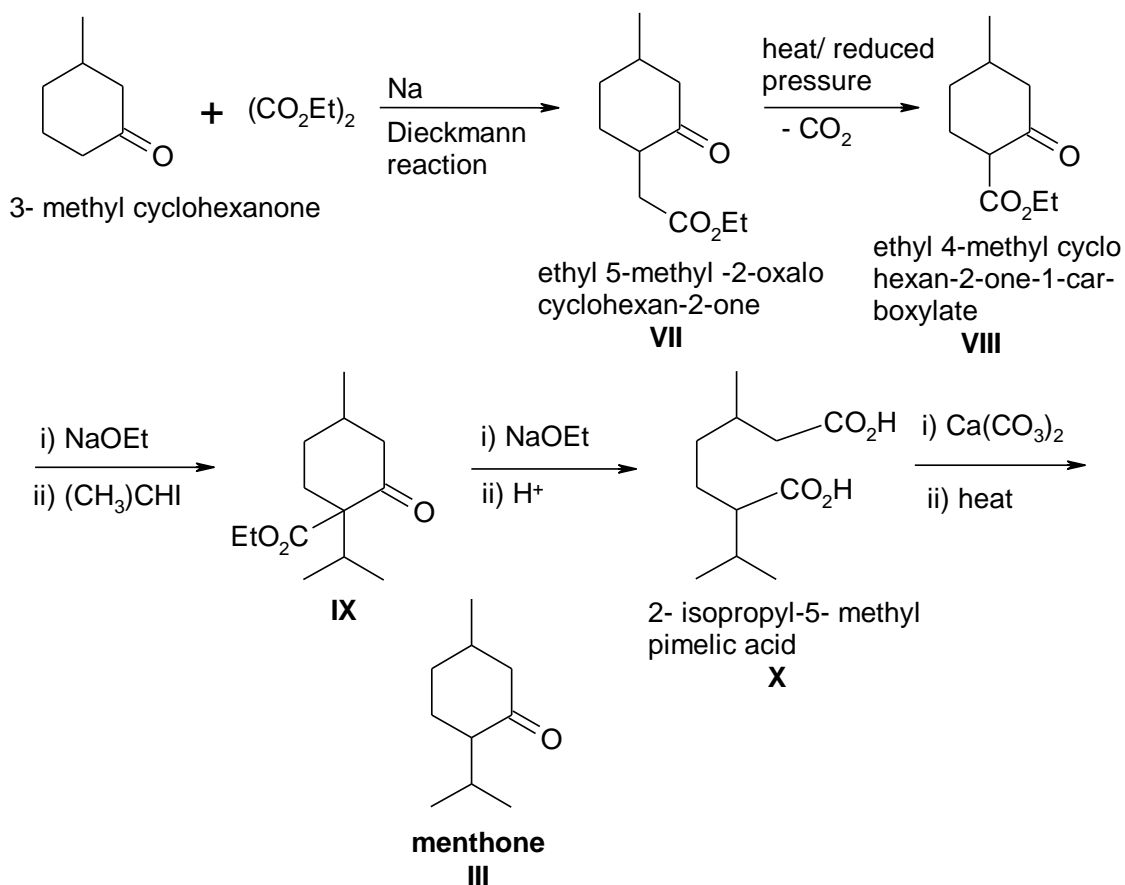
المينثون (Menthone):-

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 الهيدروبيوديك (hydriodic acid) في وجود الفسفور الأحمر، وبرمنجنات البوتاسيوم تأكسده إلى حمض 3- ميثيل أدبيك (3-methyladipic acid) V وبعض الأحماض الأخرى.
باعتبار أن التركيب III هو التركيب البنائي للمينثون، إذن يمكن التعبير عن التفاعلات السابقة بالمعادلات التالية:-



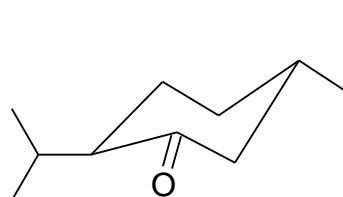
شكل 32

تم تحضير المينثون (menthone) (Kötz and Schwarz 1907) من 2- ميثيل-5- ميثيل بيميلات الكالسيوم (X) (calcium 2-isopropyl-5-methyl pimelate) والذي يمكن الحصول عليه من تكاثف 3-ميثيل سيكلوهكسان (VI) مع ثنائي إيثيل الاوكسالات في وجود إيثواكسيد الصوديوم طبقاً لشروط تفاعل تكاثف ديكمان (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.

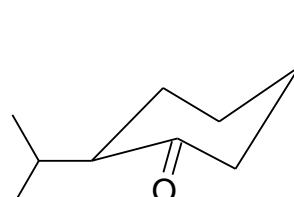


شكل 33

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



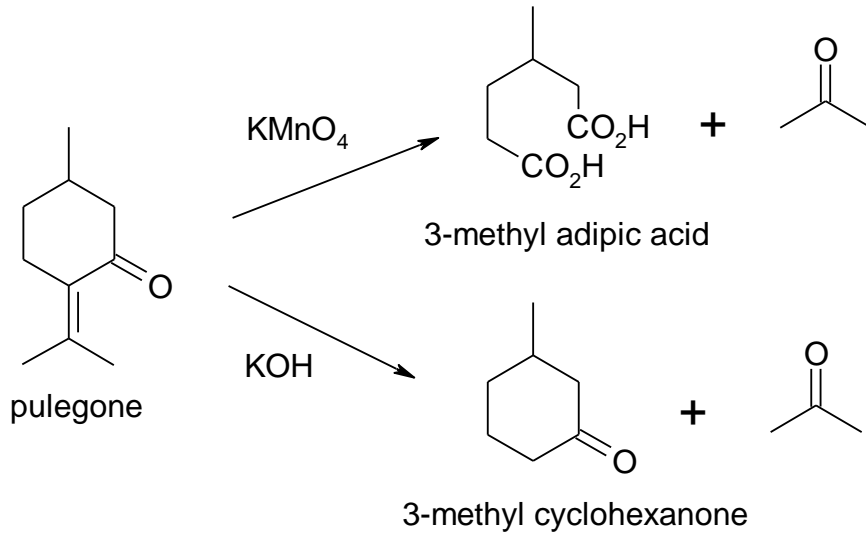
trans- isomer
menthone
(it has 2 enantiomers)



cis- isomer
menthone
(it has 2 enantiomers)

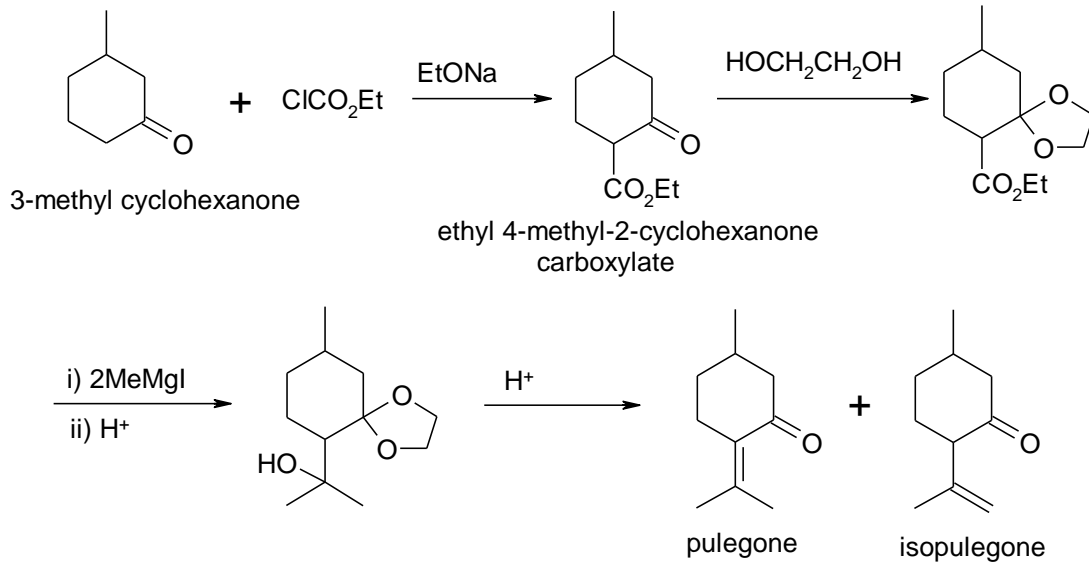
بيليجون ((+)-Pulegone)

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.

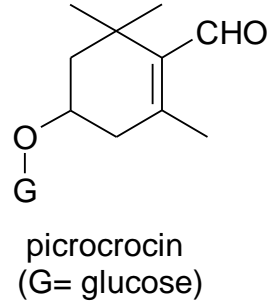
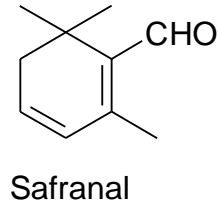


شكل 35

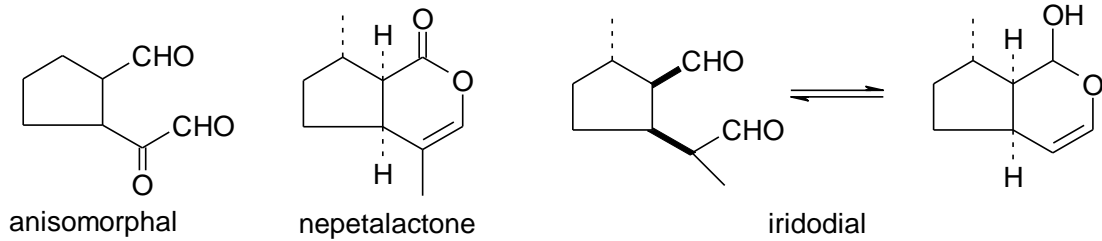
يتحول الايزوبيليجون إلى البيليجون بتأثير القلويات، وبالتالي يتكون البيليجون في صورته النقية بمعالجة مخلوطهما بإيثواكسيد الصوديوم.

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)



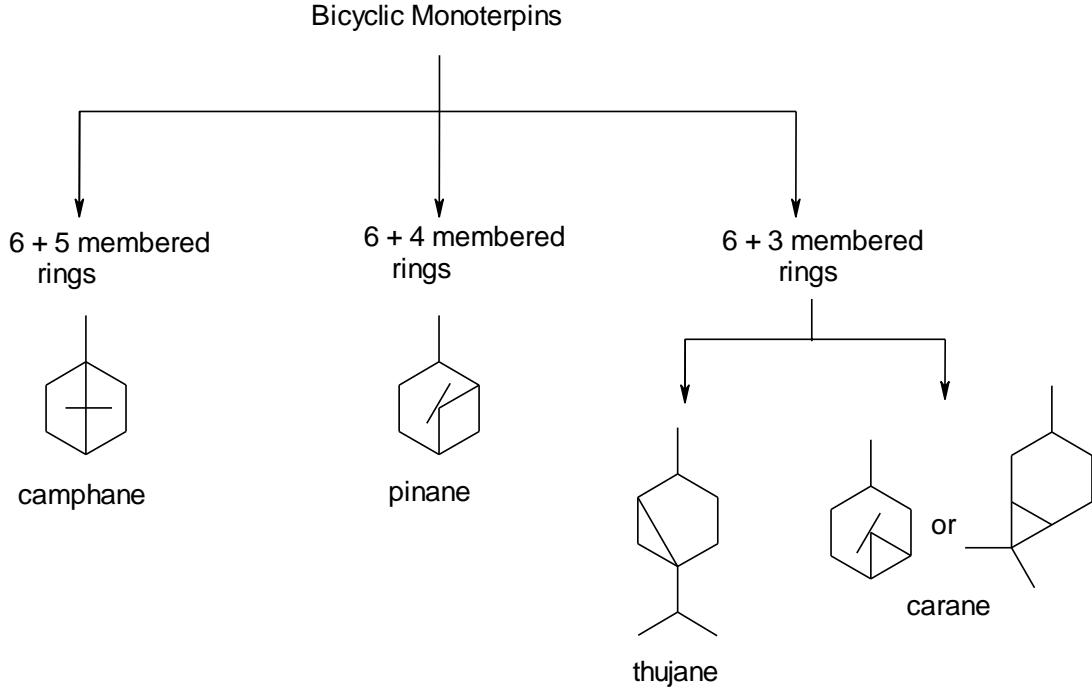
ب- تربينات تحتوي على حلقة خماسية ملتحمة بحلقة لاكتون وتعرف بالتربينات الأحادية خماسية الحلقة (cyclopentanoid monoterpenoids) أو الأيريديويدات (Iridoids).



التربينات الأحادية ثنائية الحلقة

Bicycled Monoterpins

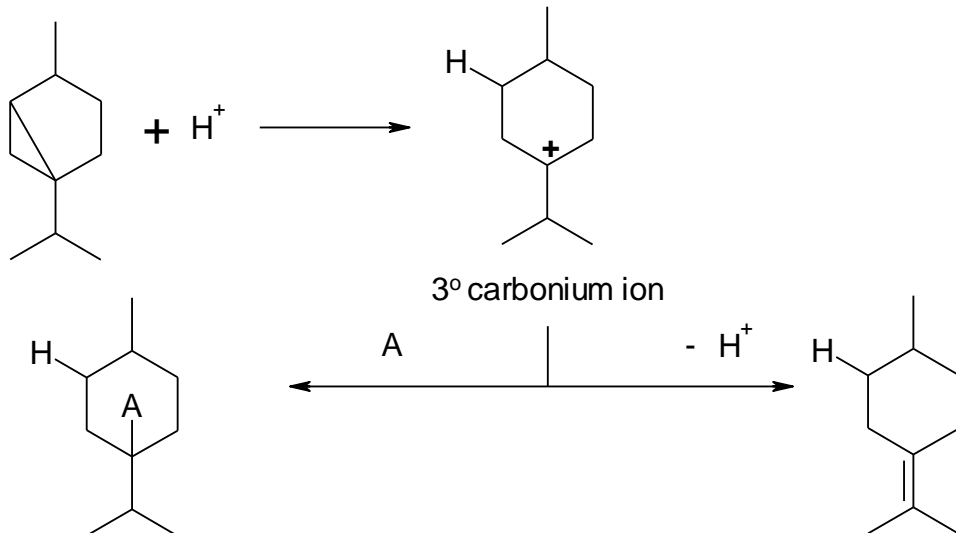
التربينات الأحادية ثنائية الحلقة (Bicyclic Monoterpins) تُقسم إلى 3 أقسام طبقاً لحجم الحلقة الثانية حيث أن الحلقة الأولى هي حلقة سداسية دائماً. أي أن التربينات ثنائية الحلقة هي أيضاً مشتقات ل بارا- منثان (p- menthane derivative).



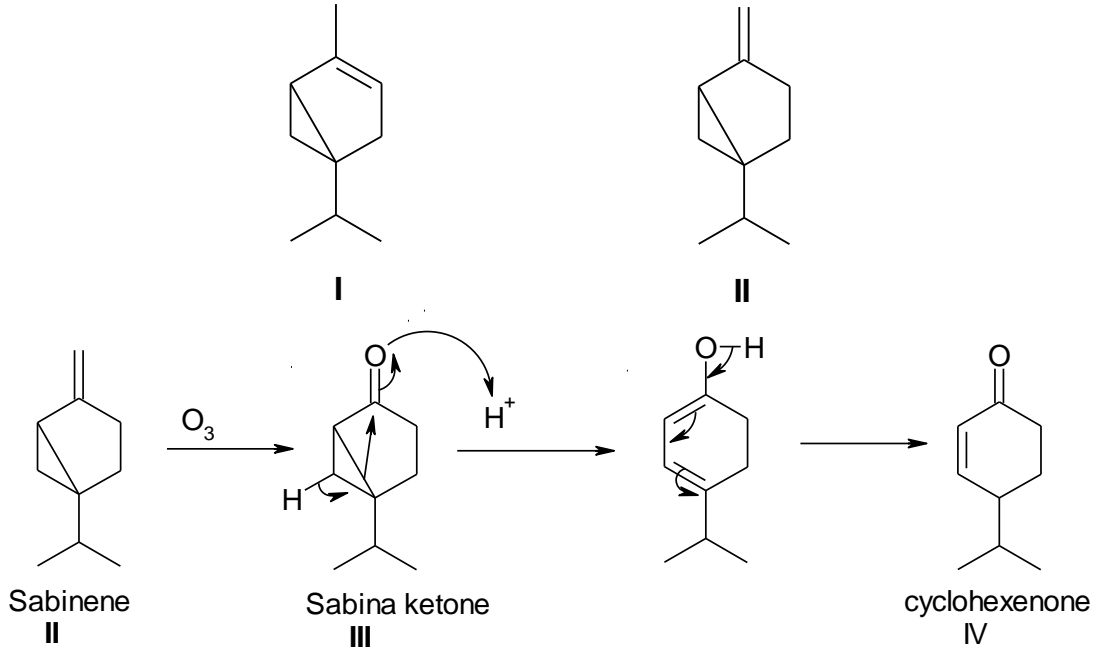
التربينات الأحادية (سداسية + ثلاثية) الحلقة:-

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.

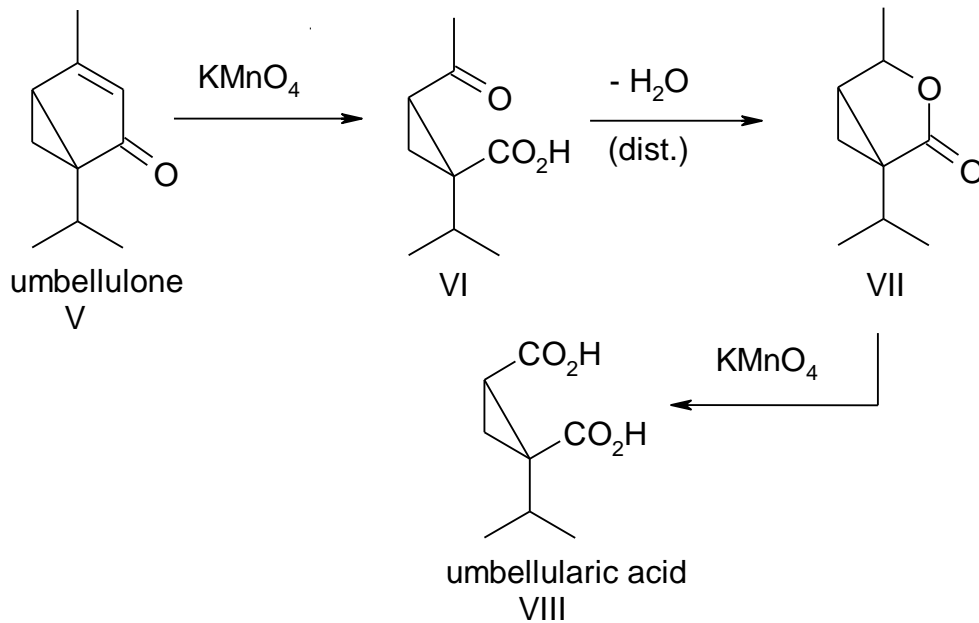


يتواجد الثوجين (I) (Thujene) في زيت التربينتين (turpentine oils) و (eucaly puts) ، أما السابنين (II) (Sabinene) فيوجد في Savin oil. ولقد تم إثبات التركيب البنائي للسابنين (II) عن طريق أوزنته إلى كيتون سابينا (Sabina ketone) (III)، والذي أعطى مشتق السيكلووهكسينون (IV) (cyclohexenone) تحت تأثير حمضي بفتح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



شكل 36

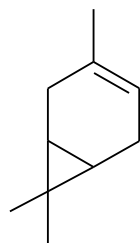
تم الاستدلال على التركيب البنائي للأمبيلليلون (Umbellulone) المتواجد في أوراق California Laurel من خلال طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV. Spectroscopy) وتفاعله مع الهيدروكسيل أمين، وكذلك أكسدته إلى حمض الأمبيللياريك (umbellularic acid) (VIII) بواسطة برمنجانات البوتاسيوم.



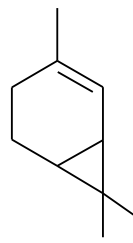
شكل 37

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.



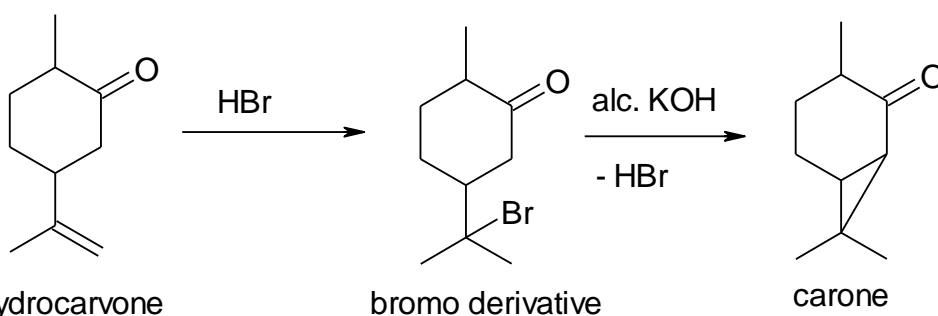
car-3- ene
IX



car-2- ene
X

الكارون (carone)

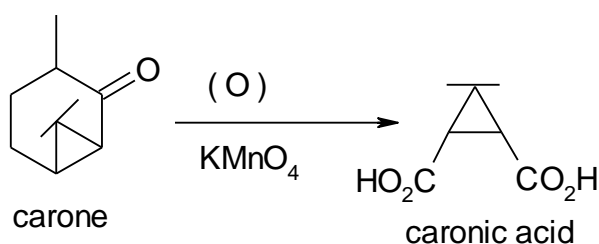
الكارون (carone) مثال للتربينات الأحادية ثنائية الحلقة، والتي تحتوي على حلقة سداسية وحلقة ثلاثية. وتم التعرف على تركيبه البنائي بتحضيره من ثنائي هيدروكارفون (dihydrocarvone)، وكذلك من خلال أكسدته بتأثير البرمنجانات إلى حمض الكارونيك (caronic acid).



dihydrocarvone

bromo derivative

carone



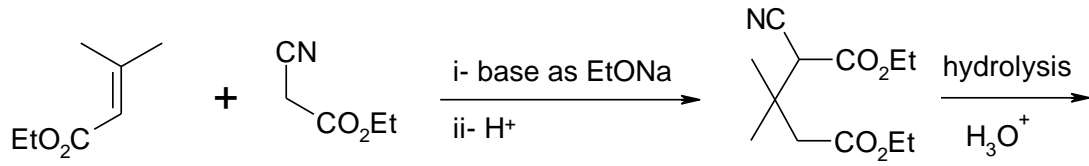
carone

caronic acid

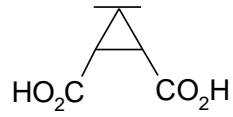
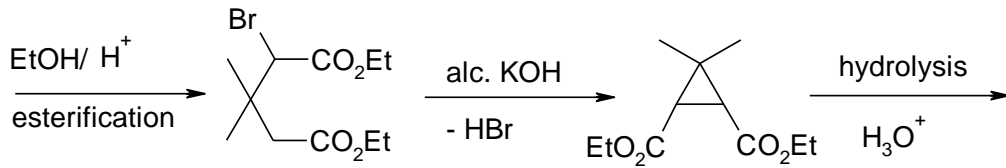
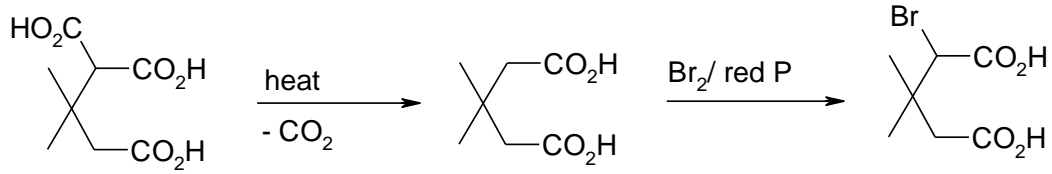
(dimethylpropane dicarboxylic acid)

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

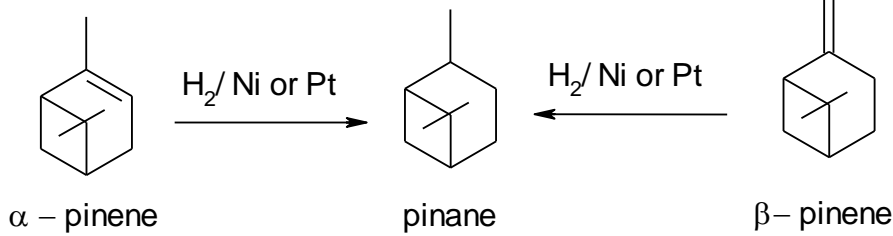


caronic acid
(dimethylpropane dicarboxylic acid)

شكل 39

مجموعة بينين (Pinene group)

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

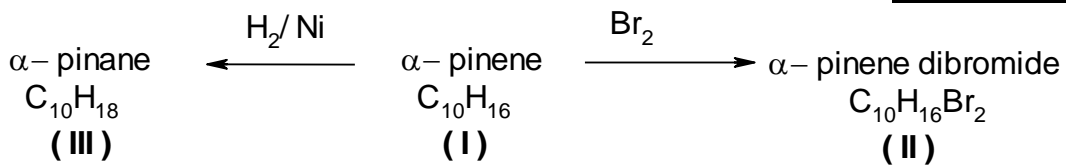


الفـا- بينين (α - Pinene)

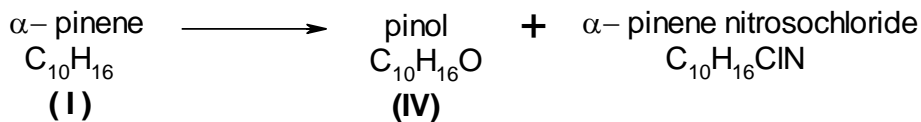
الفـا- بينين (α - Pinene) من أهم المواد الهيدروكربونية من أسرة التربين بأكملها. ويوجد في جميع الزيوت الطيارة تقريبا، وأهم مصادر البينين هو أوليوريزن التربنتين الخام الذي يمكن الحصول عليه بتشريح قلف عدة أنواع من الأشجار الصنوبرية (coniferous)، وأهم مصادره في الولايات المتحدة الأمريكية هي أشجار الصنوبر 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).

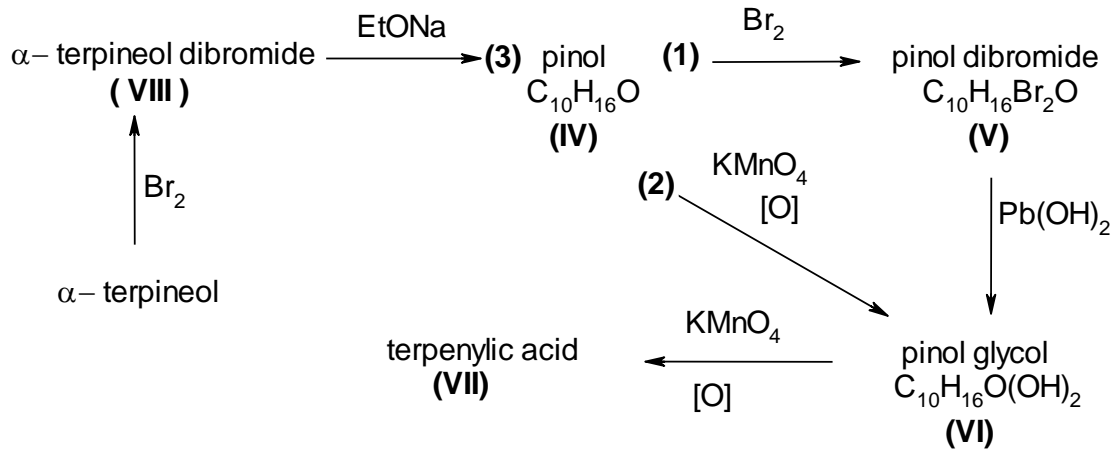
يوجد α - d بينين (d - α -pinene) بكمية عالية في التربينات الأمريكية، في حين أن أيزوميره الليفو يوجد بوفرة في التربنتين الفرنسي. وتستخدم التربينات بكثرة في عمليات زيوت الدهان وفي الورنيش، وهو يشبه زيت بذرة الكتان المغلي في قدرته على امتصاص أكسجين الهواء ليكون أولا بيروكسيد الذي يتحول بعد ذلك إلى راتنج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

الطريقة الأولى:-



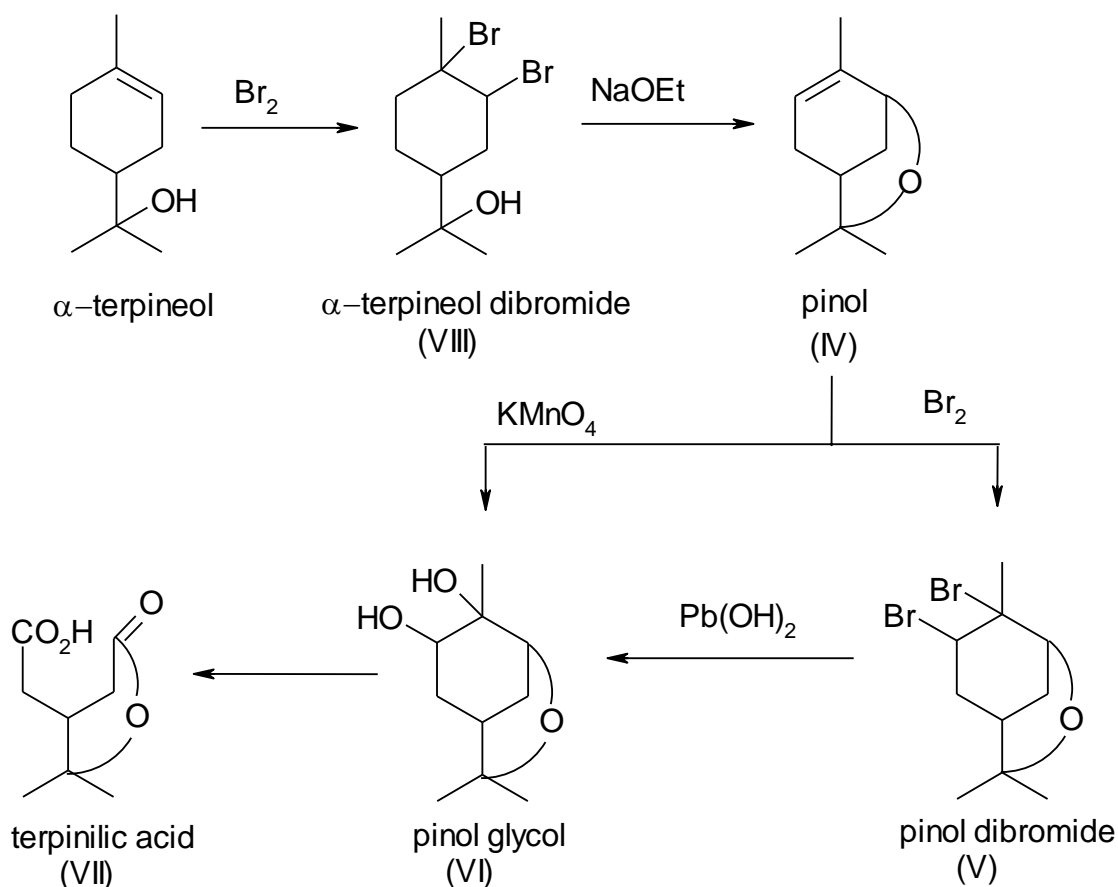
1- الحصول على α - بينين ثنائي البروميد (α - pinene dibromide) (II) يدل على أن الفـا- بينين (α - Pinene) يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة، وأن الصيغة الجزيئية له $C_{10}H_{18}$ والتي تقابل الصيغة العامة (C_nH_{2n-2}) للهيدروكربونات الحلقية ثنائية الحلقة.





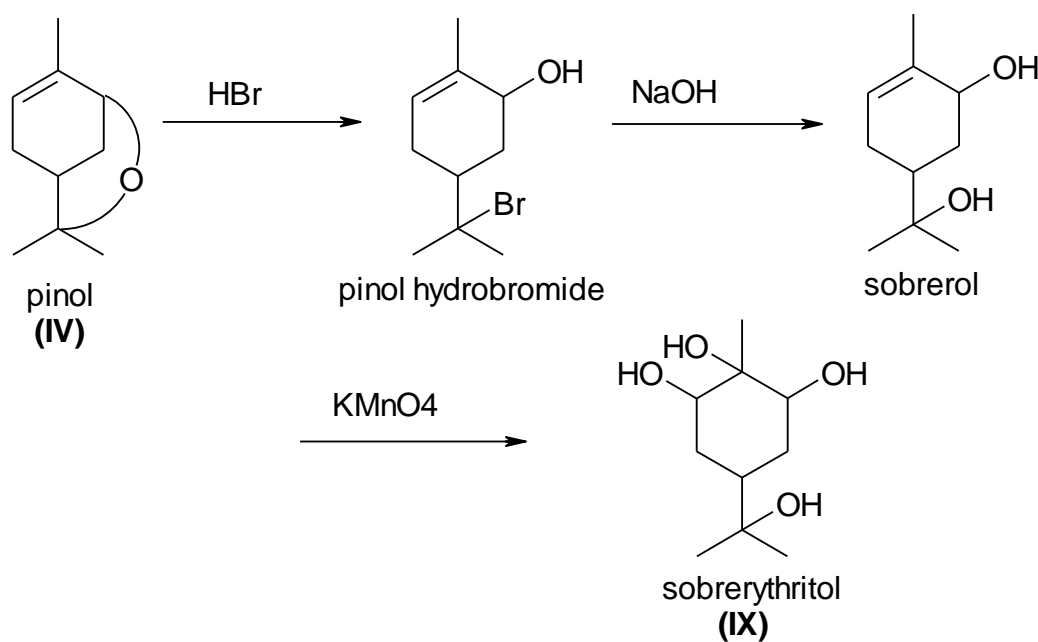
شكل 40

- تم الحصول على البينول (pinol) (IV) كنتاج إضافي (جانبي) عند تفاعل α - بينين (α - pinene) (I) 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 (dibromo derivative) (V) 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 (terpinic acid) (VII) ذو التركيب البنائي المعروف.
 ج - تحضير البينول (IV) من α - تربينيول (α - terpineol) عن طريق برمنته (bromination) إلى α - تربينيول ثنائي البروميد (α - terpineol dibromide) (VIII).
 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:-



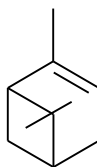
شكل 41

تأكيداً على صحة هذا التركيب البنائي (IV) فقد تم تحويل البينول (pinol) إلى السوبرال (sobrerol) (IX) وهو مركب معروف أنفاً طبقاً للمعادلات التالية:



شكل 42

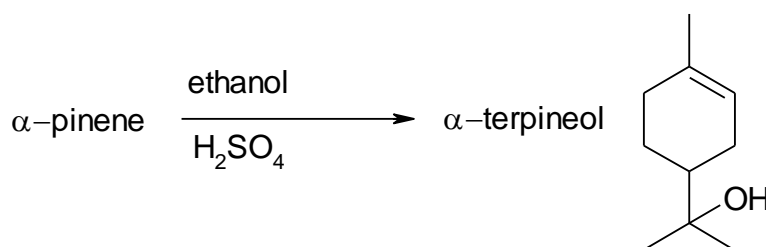
في ضوء هذا الإثبات للبينول أمكن وضع الصيغة البنائية الآتية لـ α -بينين (α -Pinene) ، والتي تكون قادرة على تفسير التفاعلات الكيميائية التي أجريت عليه.



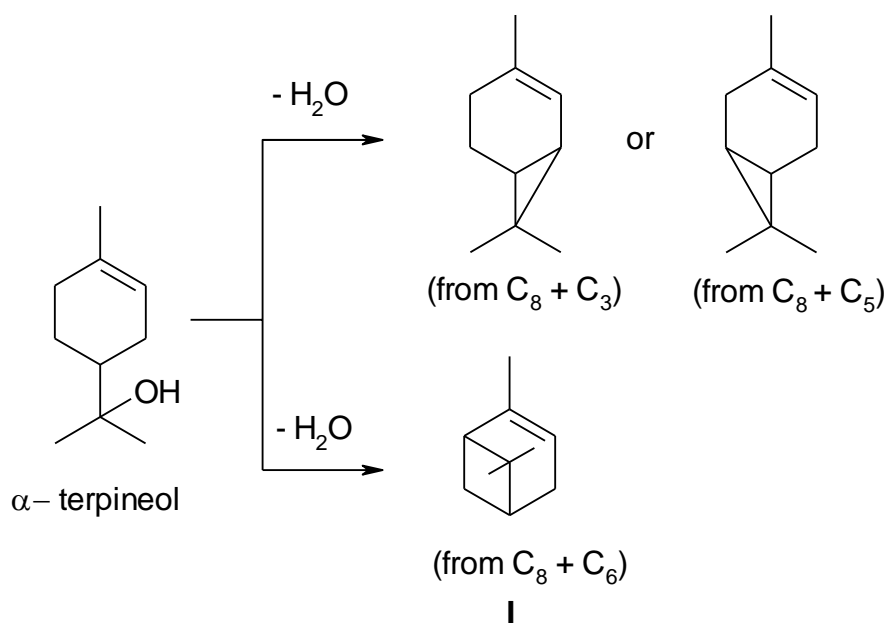
α -pinene
(I)

الطريقة الثانية:-

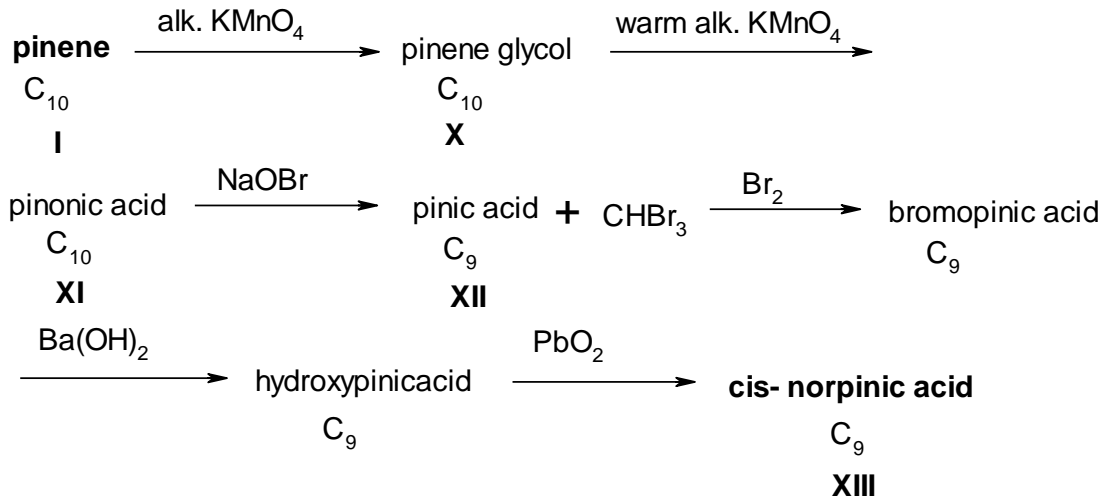
تبين في الطريقة الأولى إيضاح أن α -بينين (α -Pinene) يحتوي على حلقتين في تركيبه البنائي، وتأكيدا لهذا التركيب البنائي أجريت الخطوات التالية على α -بينين (α -Pinene):-



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:



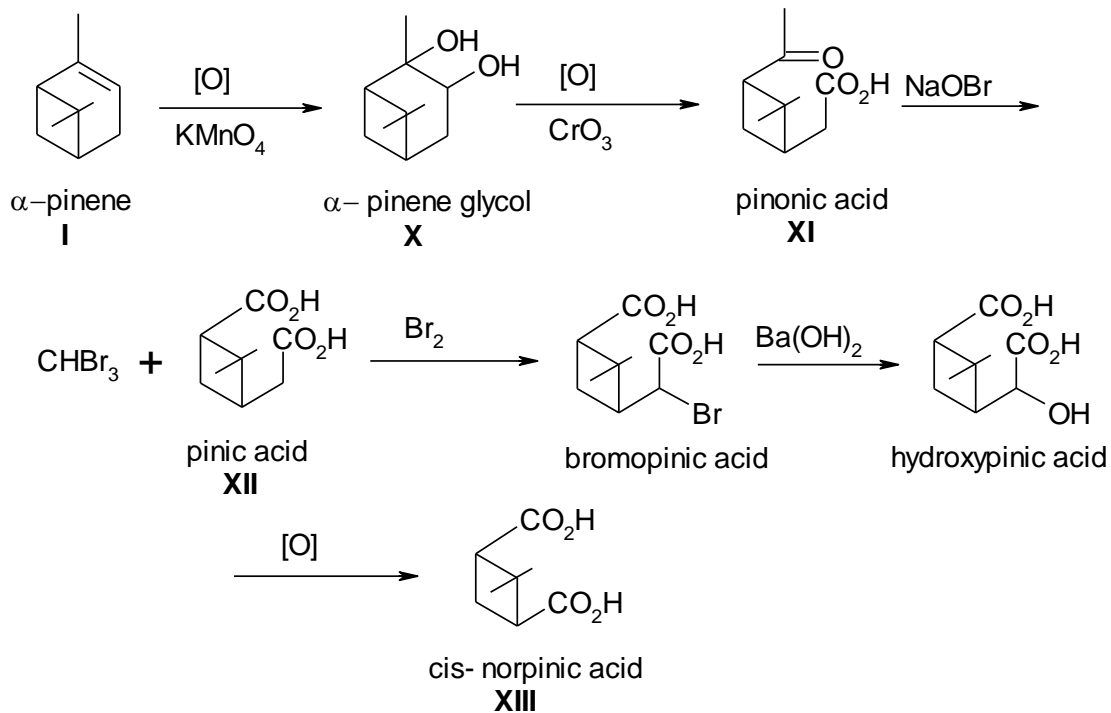
حيث أن الحلقة الرباعية أكثر ثباتا من الحلقة الثلاثية، إذن الاحتمال الذي يؤدي إلى تكوين التركيب I هو الأكثر حدوثا. بإتباع الأكسدة التدريجية لـ α -بينين (α -Pinene) أمكن إثبات وجود الحلقة الرباعية كما يلي:



شكل 43

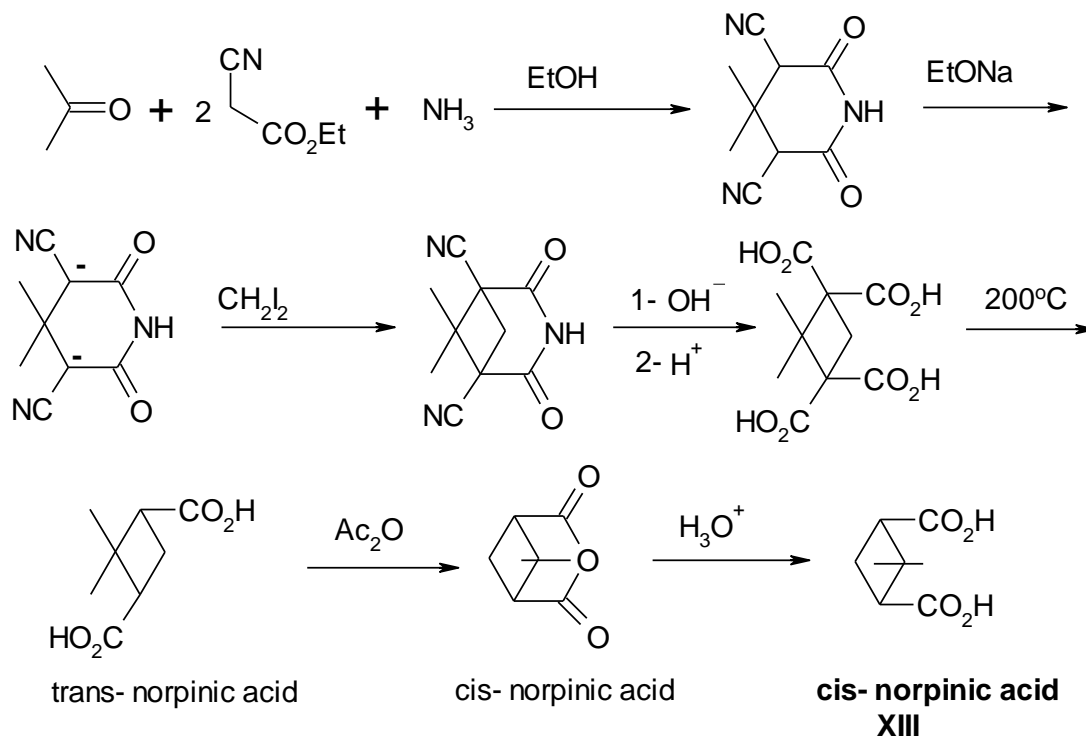
من خلال تلك السلسلة من التفاعلات نستنتج الآتي:-

- 1- حمض البينونيك (XI) (pinonic acid) هو حمض كربو كسيلي مشبع يحتوي على مجموعة استيل (CH_3CO acetyl group)
 - 2- حمض النوربينك (XIII) (norpinonic acid) 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 (XII) (pinic acid) هو حمض مشتق من السيكلوبيوتان الذي يحتوي على مجموعة $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ كسلسلة جانبية.
- ويقبل باير الصيغة I لتمثل التركيب البنائي لـ α - بينين (α - Pinene) تمكن من تفسير التفاعلات السابقة طبقا للمعادلات التالية:



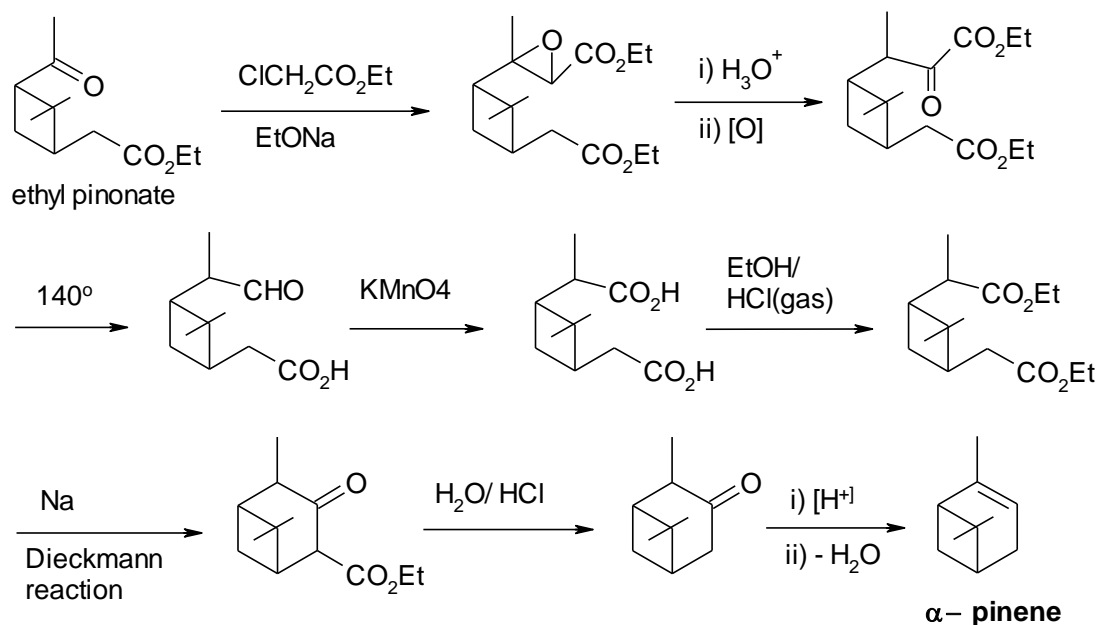
شكل 44

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

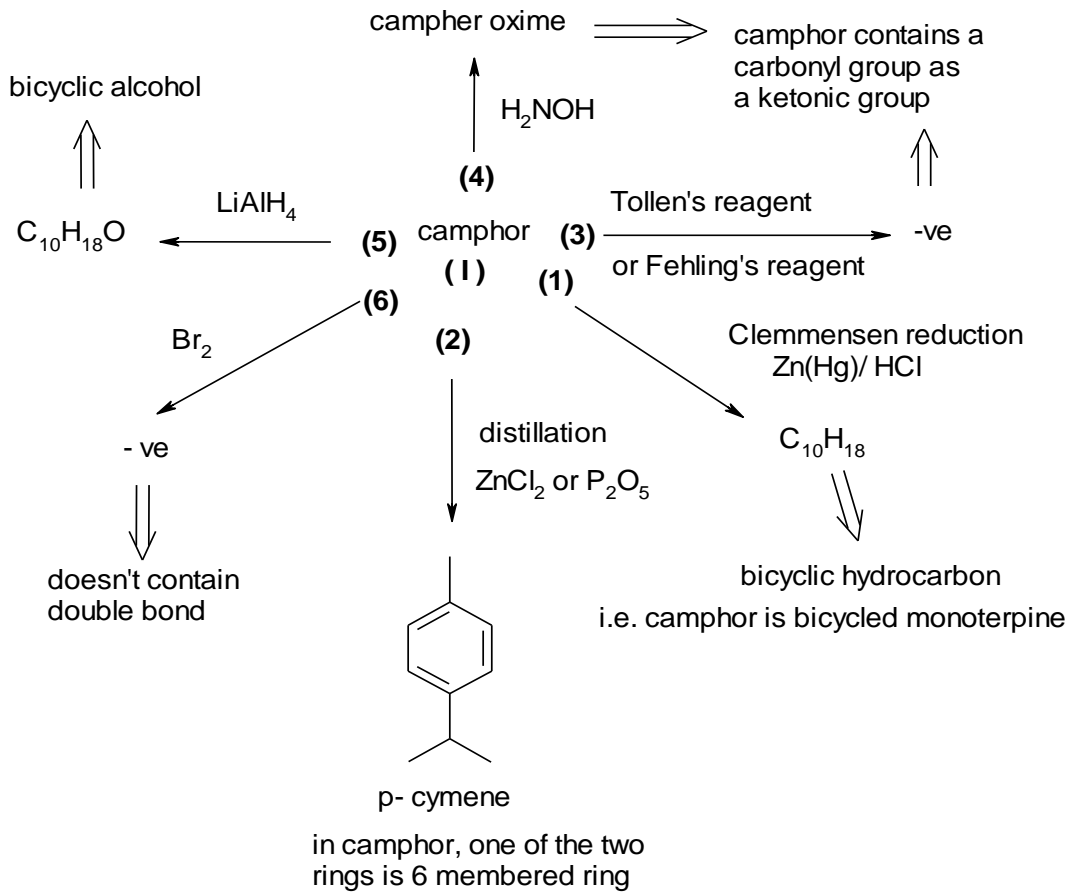
(Camphor) الكافور

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.

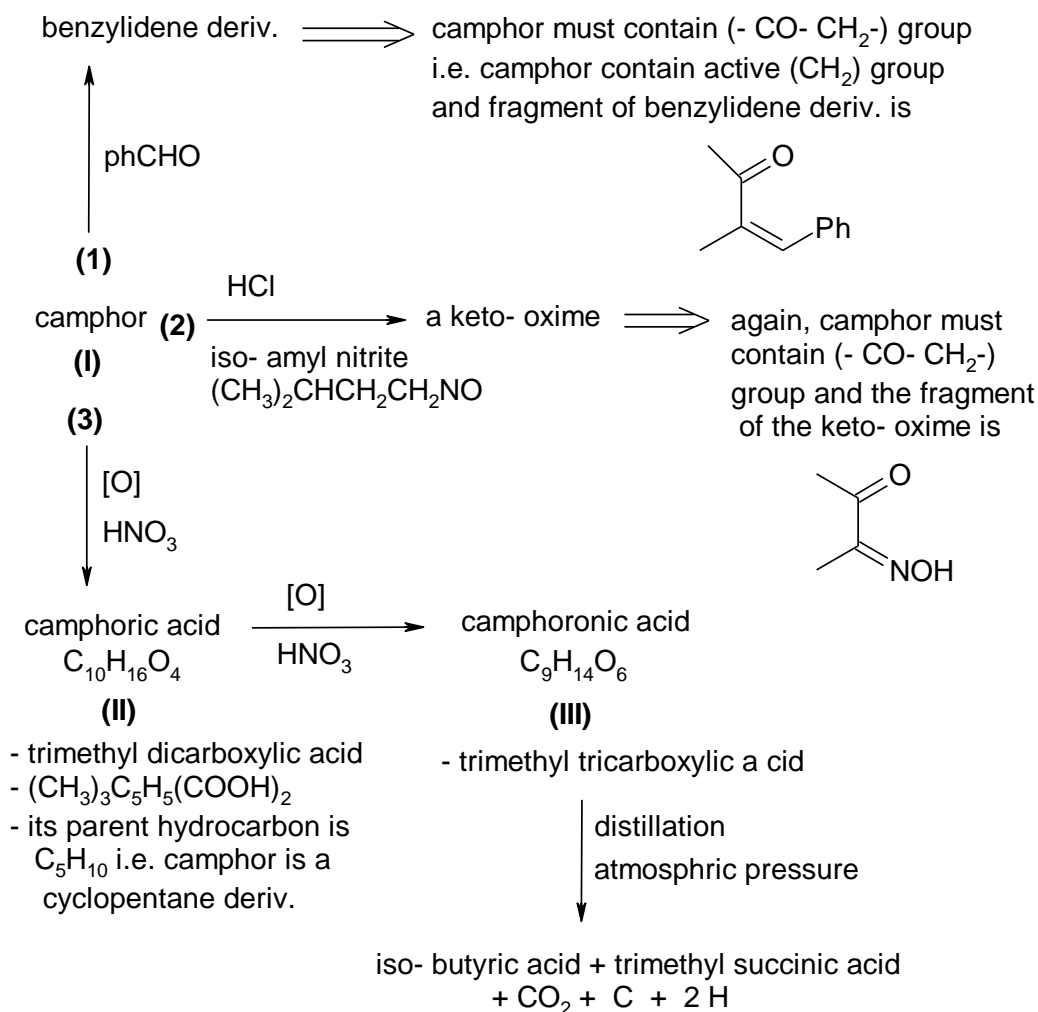
الاستخدام الأساسي للكافور هو استعماله كملدن في صناعة السليلوز وقطن البارود (نيترات السليلوز)، وهو مسحوق يحترق دون أن يكون دخانا، وهو ذو قيمة كمضاد للالتهابات وكمطهر وكمخدر موضعي إلى حد ما. أما في المعامل الكيميائية فإنه يستخدم كمذيب في تجارب تعيين الوزن الجزيئي، حيث إن له ثابت انصهار أو تجمد 40 وهي قيمة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

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



شكل 47

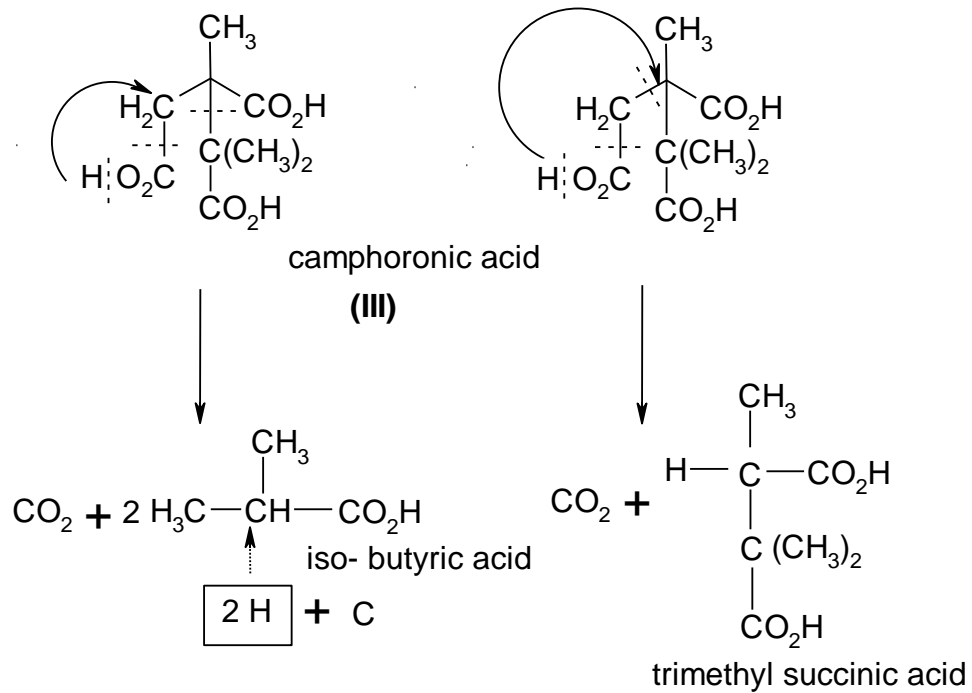
من هذه التفاعلات (شكل 47) يتضح أن الكافور (camphor) (I) مركب ثنائي الحلقة، وأن إحداها حلقة سداسية، ويحتوي على مجموعة كربونيل كاتونية، ولا يحتوي على أي رابطة مزدوجة.



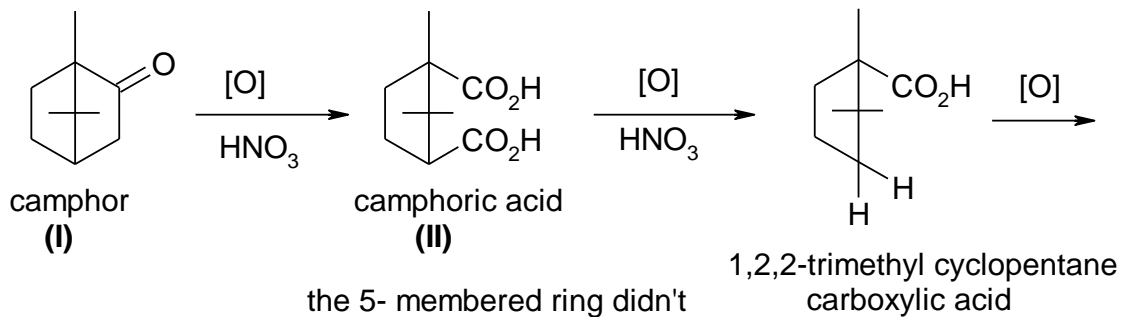
شكل 48

من شكل 48 نستنتج أن:-

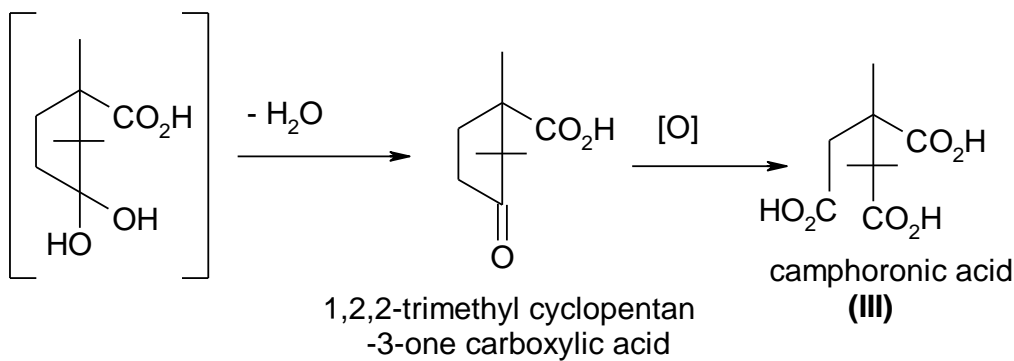
1. الكافور (camphor) (I) يحتوي على المجموعة - CH₂ - CO - في تركيبه البنائي.
2. حمض الكامفورك (camphoric acid) (II) هو حمض ثنائي الكربوكسيل، والذي يمكن كتابة صيغته الجزيئية في الصورة: (CH₃)₃C₅H₅(COOH)₂، أي أن الكافور (camphor) (I) مشتق من السيكلوبنتان (cyclopentane derivative).
3. حمض الكامفورونك (camphoronic 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



في ضوء هذه الاستنتاجات أمكن وضع صيغة التركيب البنائي التالية للكافور (I) (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

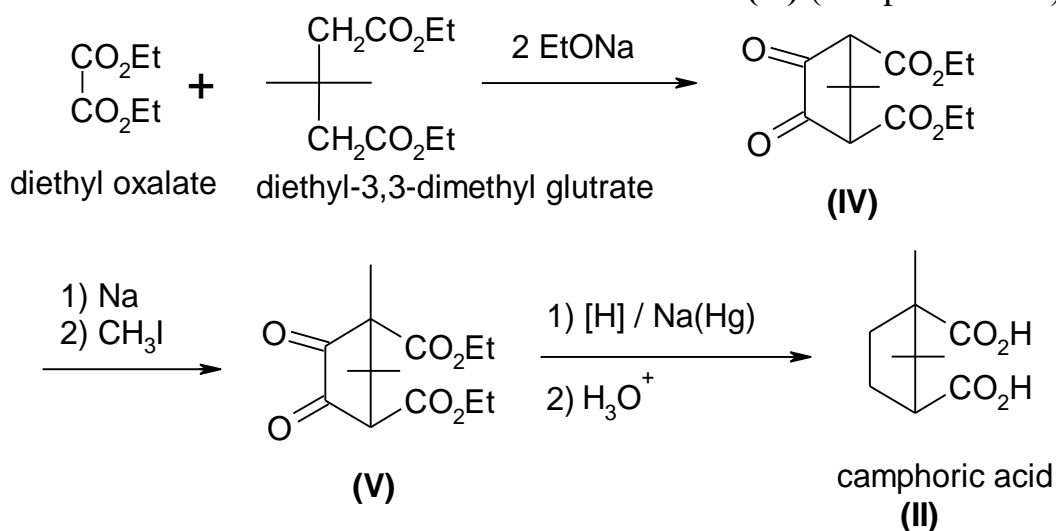


شكل 49

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):-

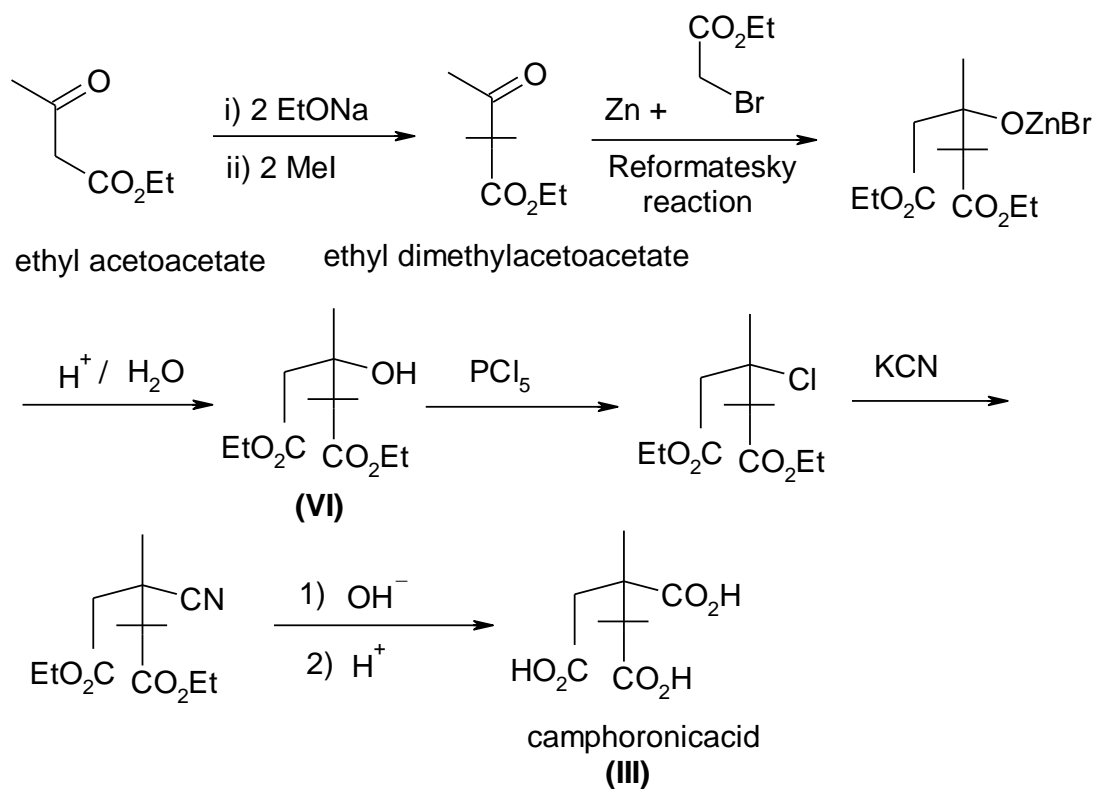
يتكاتف ثنائي اثيل اوكسالات (diethyl oxalate) مع ثنائي اثيل β,β -ثنائي مثيل جليوترات (diethyl β,β -dimethyl glutrate) تحت ظروف تفاعل ديكمان (Dieckmann reaction's conditions) ليعطي ثنائي اثيل 5,5-ثنائي مثيل سيكلوبنتا-3,2-دايون ثنائي الكربوكسيلات (diethyl 5,5-dimethyl cyclopenta-2,3-dicarboxylate) (IV)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



شكل 50

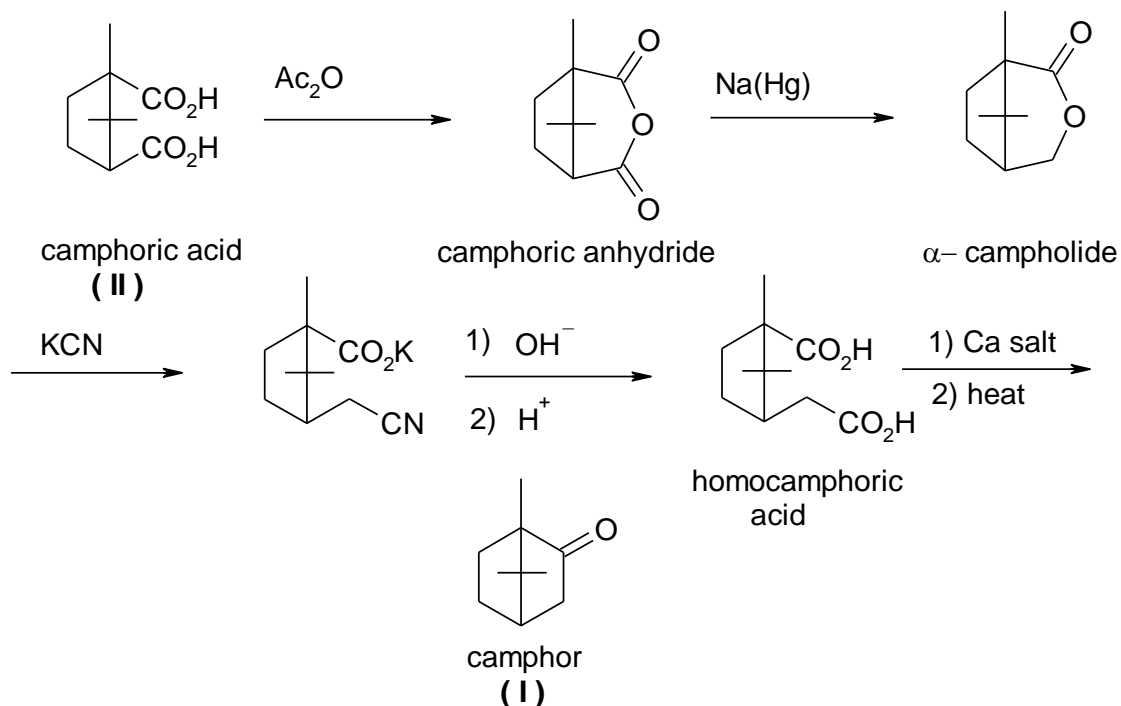
ثانياً: طريقة تحضير حمض الكامفورونك (III) (Synthesis of Camphoronic acid):-

ألكلة إثيل أسيثوأسيتات (1 مول) بيوديد المثل (2 مول) أعطت إثيل α,α -ثنائي مثيل أسيثوأسيتات 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

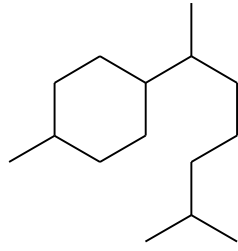
ثالثاً: طريقة تحضير الكافور (I) (Synthesis of Camphor) :-
باتباع الخطوات المذكورة في شكل 52 أمكن تحضير الكافور (I) (camphor) معملياً من حمض الكامفورك (II) (camphoric acid).



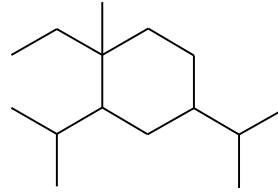
شكل 52

سيسكويتربينات (Sesquiterpens)

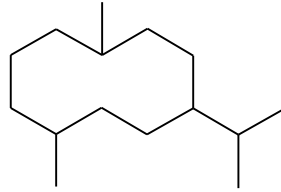
الزيوت الطيارة في النباتات العطرية ما هي إلا تريينات أحادية وسيسكويتربينات، وتؤلف السيسكويتربينات ذلك الجزء من الزيت الطيار الذي له درجة غليان أعلى. السيسكويتربينات مركبات يدخل في هيكلها 15 ذره كربون أي 3 وحدات ايزوبرين، تتحد هذه الوحدات مع بعضها بطرق مختلفة، وينتج عن هذا الاتحاد سيسكويتربينات مختلفة 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:



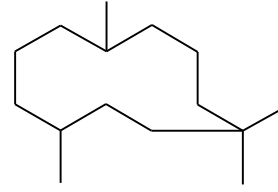
Bisabolane



Elemene

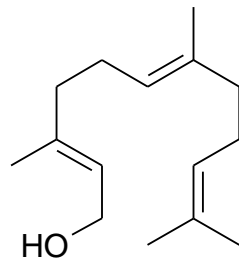


Germacrane

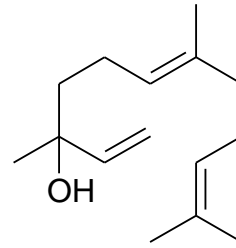


Humulane

ومن أمثلتها:-



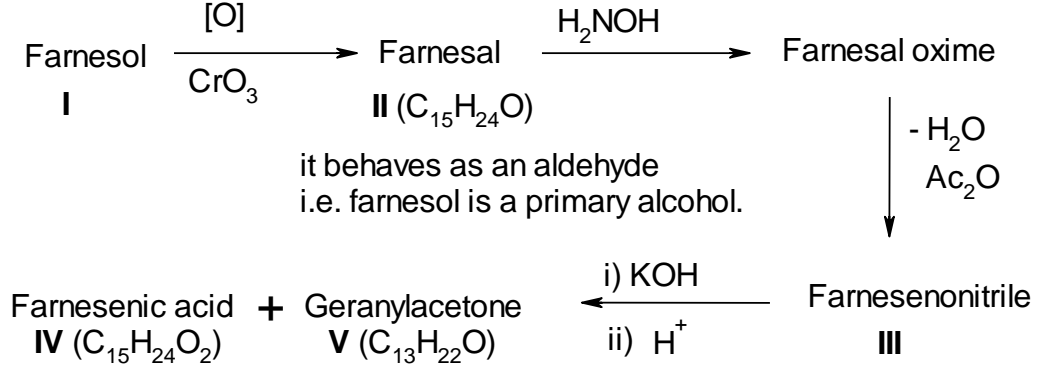
Farnesol



Nerolidol

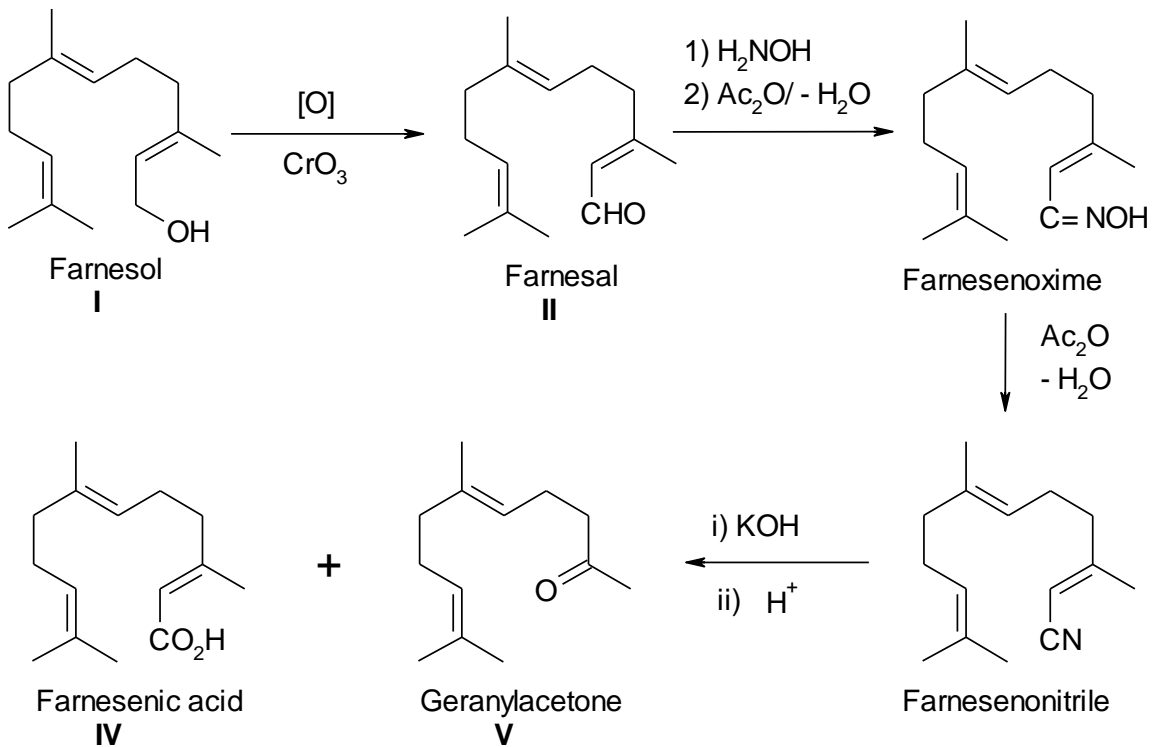
السيكويتربينات المفتوحة (Acyclic Sesquiterpins)
فارينسول (Farnesol)

أمكن التعرف على التركيب البنائي للـ فارينسول (farnesol) كما يلي:



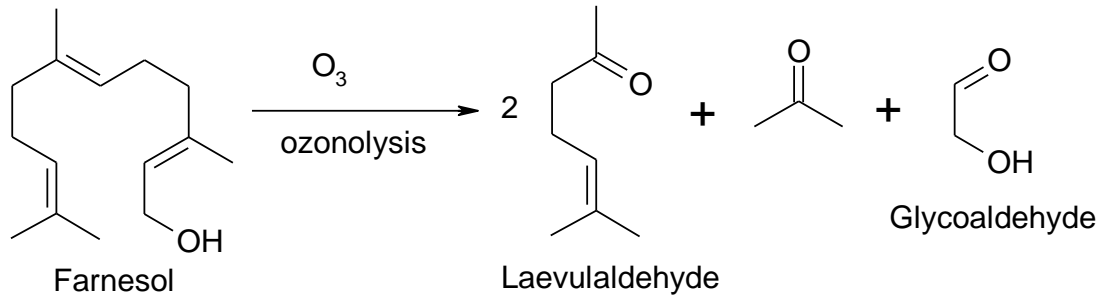
شكل 53

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

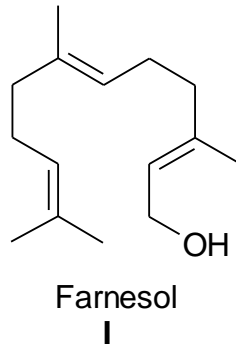


شكل 54

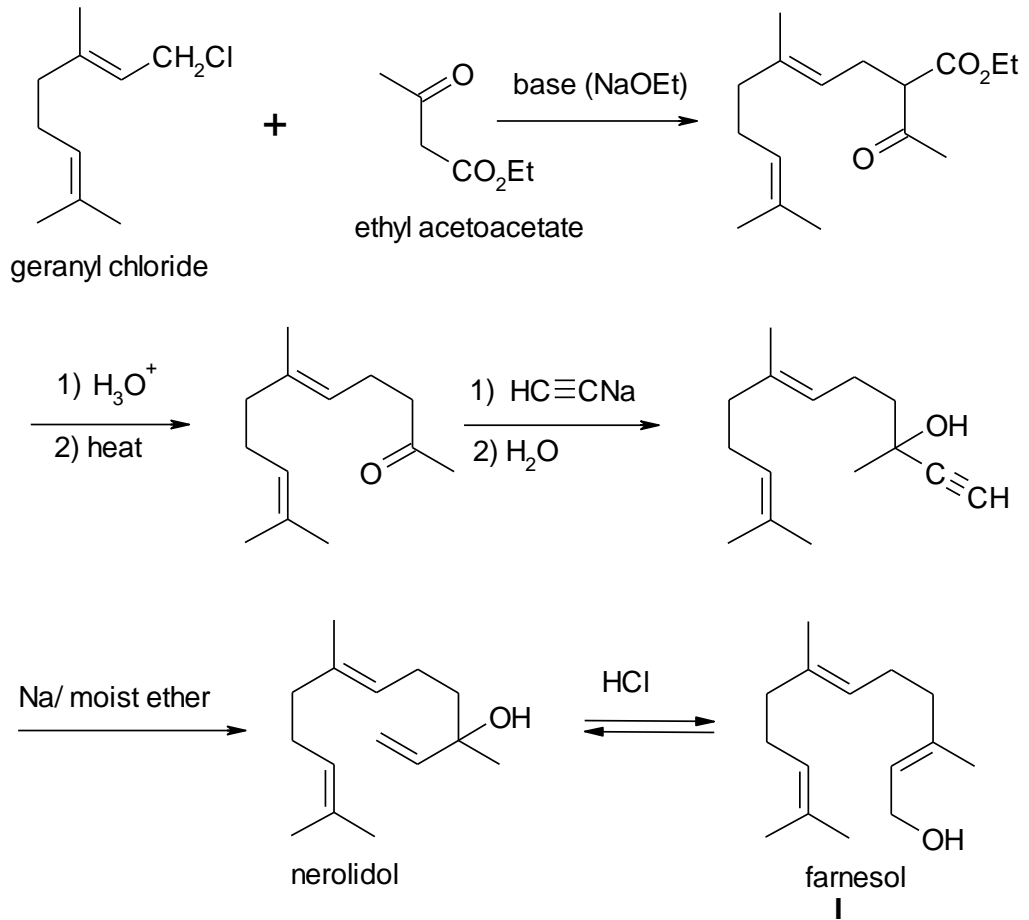
أوزنة الفارنيسول (farnesol) (I) أعطت المركبات التالية:-



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

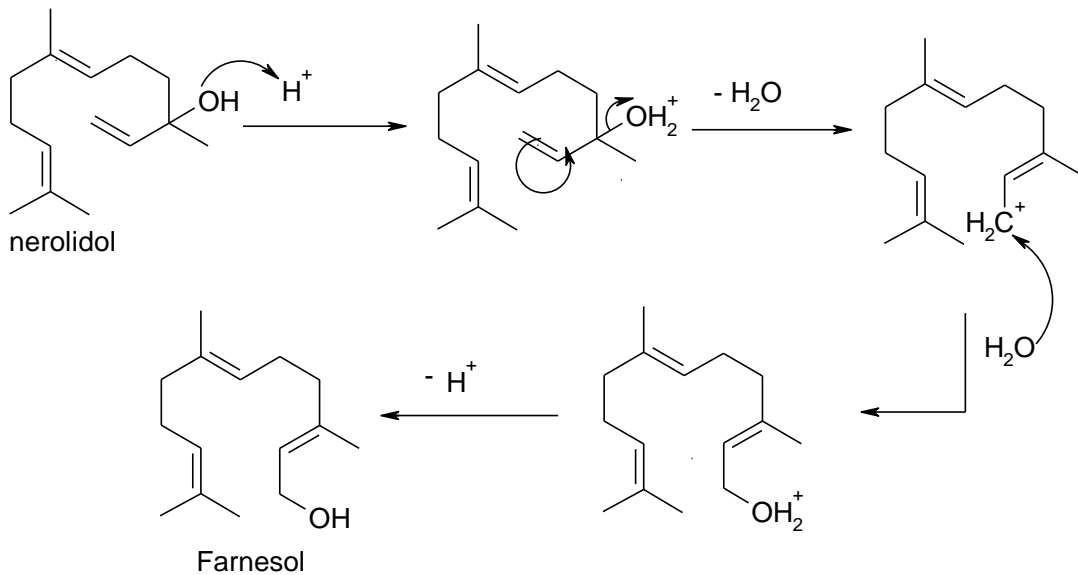


طريقة تحضير الفارنيسول (farnesol) (I) التالية دلت أيضا على صحة استنتاج تركيبه البنائي:-



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 البيروول 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 لونها 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

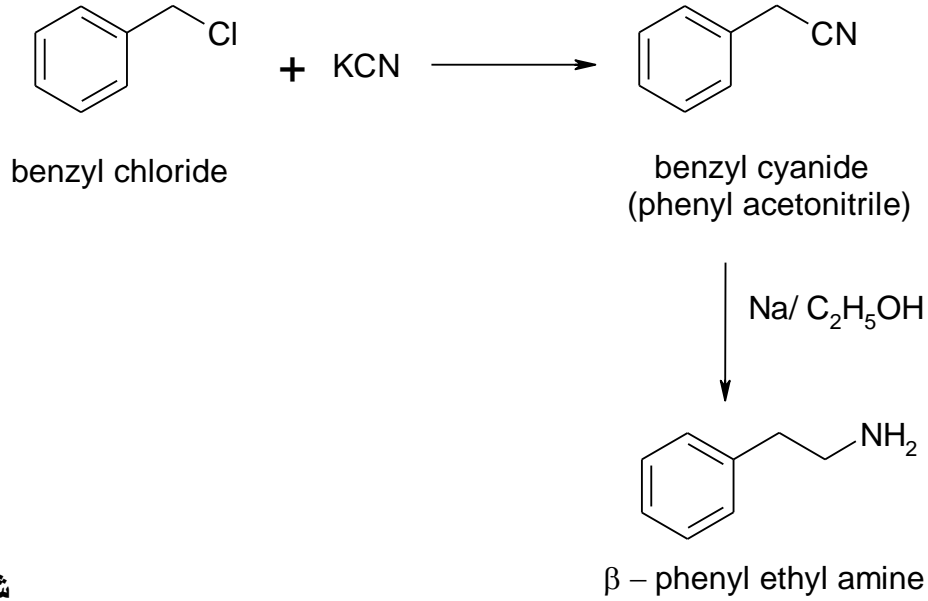
التقسيم. هذا وهناك تصنيف جامع إلى حد ما لأنواع المختلفة من القلويدات، إذ تُقسم إلى ثلاثة أقسام رئيسية هي:

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 الستيريودية 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 طبقاً للمعادلة الكيميائية التالية:-



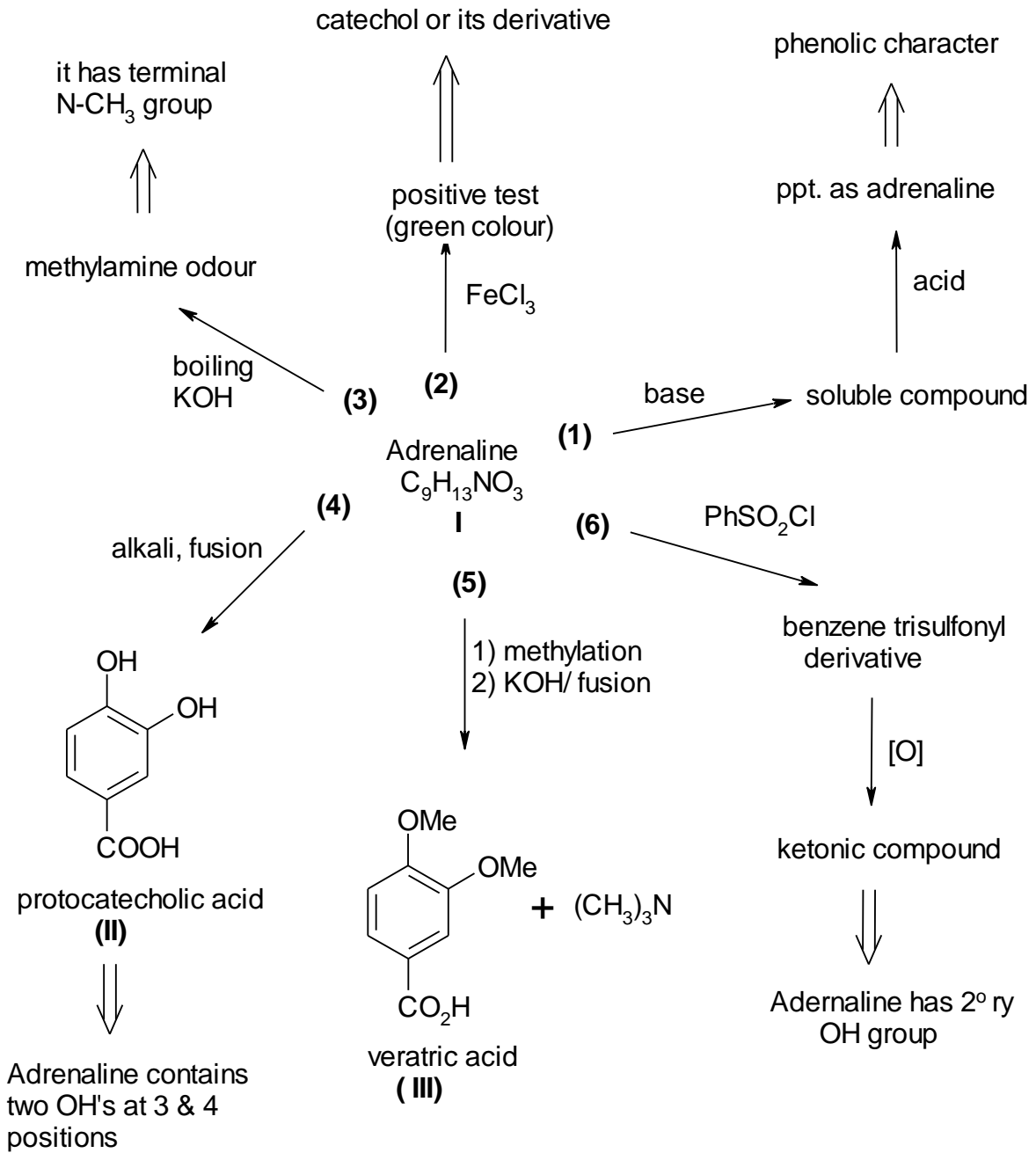
شكل 57

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 $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3$
2. الأدرنالين (I) يذوب في هيدروكسيد الصوديوم، ويعاد ترسيبه بواسطة ثاني أكسيد الكربون، وذلك يرجع إلى خاصيته الفينولية.
3. ويعطي لون أخضر مع كلوريد الحديدك، 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.

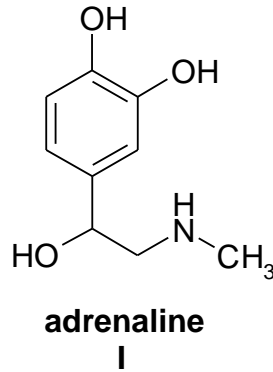


شكل 58

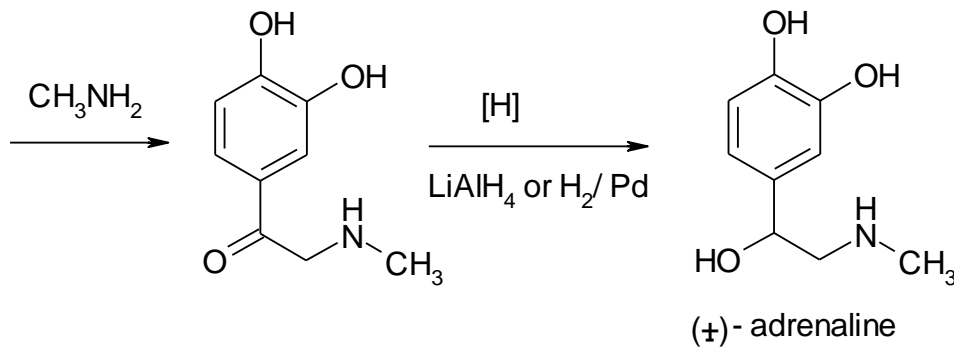
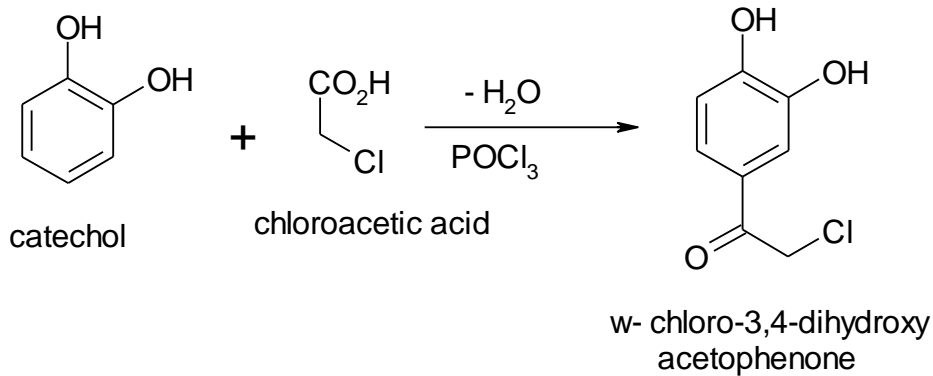
5. تكوين حمض البروتوكاتيكويك (**II**) (protocatechuic acid) بانصهار الأدرنالين (**I**) مع هيدروكسيد البوتاسيوم دلالة على احتوائه على مجموعتي OH في الوضعين 3 و 4.
6. الحصول على ثلاثي مثيل أمين المصاحب لحمض الفيراتريك (**III**) (veratric acid) عن طريق مثيلة الأدرنالين ثم انصهار الناتج مع هيدروكسيد البوتاسيوم 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):-



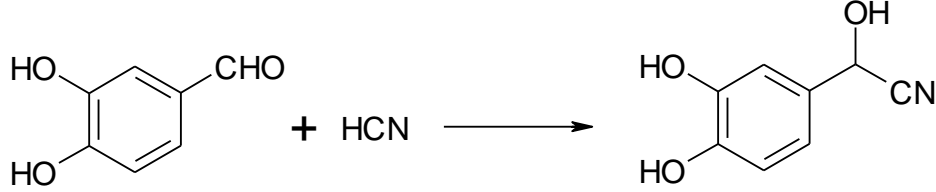
9. تم التأكد من صحة هذا التركيب للأدرنالين (I) بتحضيره معمليا بالطريقة الآتية:-



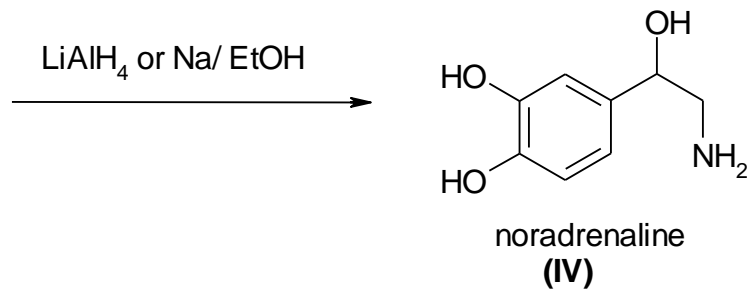
شكل 59

أمكن فصل الأدرنالين (I) إلى المتشابهين النشطين 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

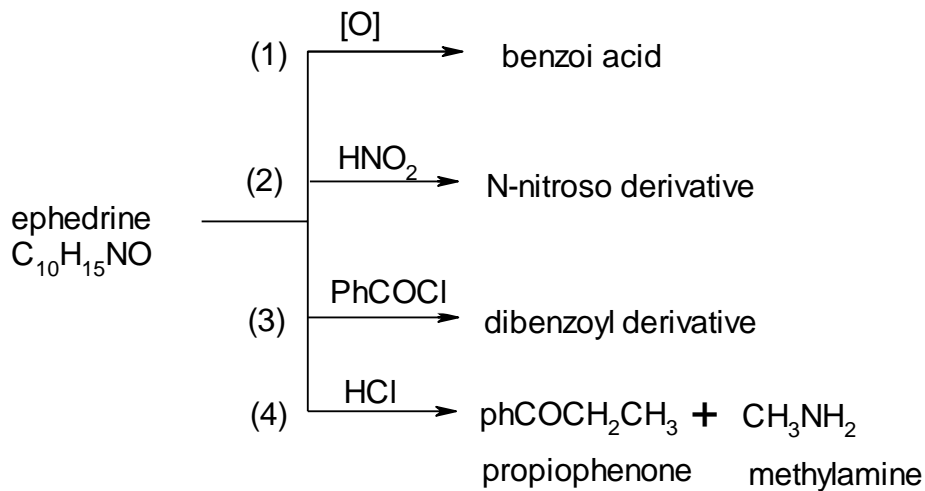


شكل 60

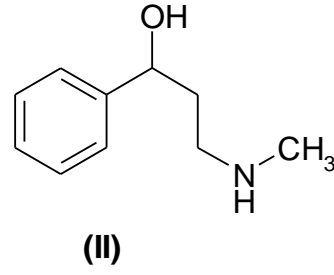
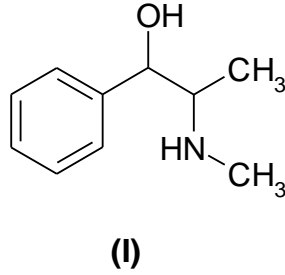
الإفيدرين (D(-)- Ephedrine)

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

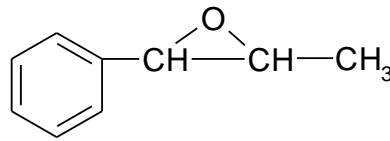
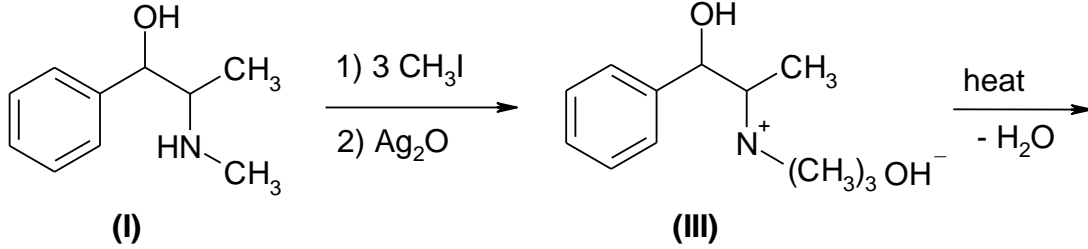
وتم إثبات الصيغة الجزيئية للإفيدرين (I) (ephedrine) بإتباع الخطوات الآتية:-



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:-



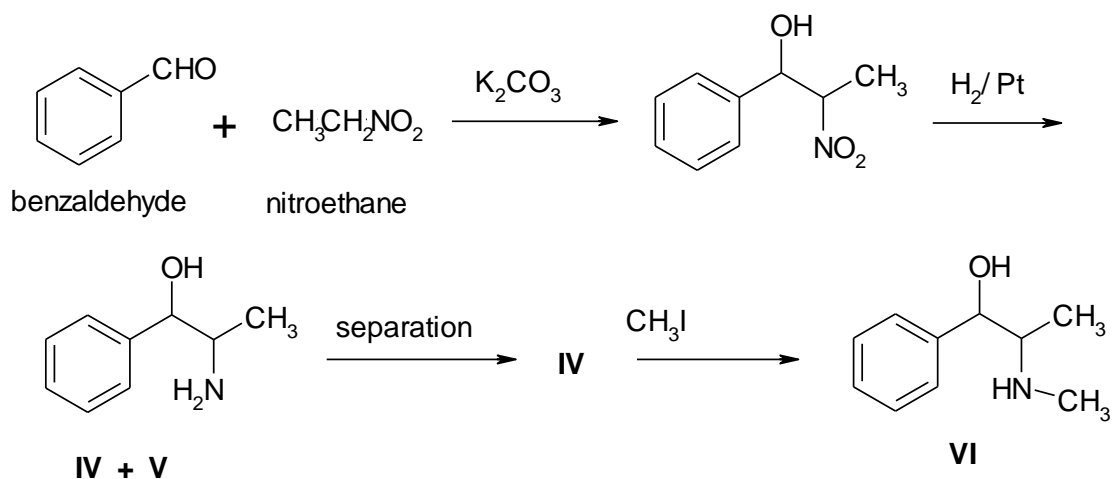
5. يلاحظ أن الصيغة (I) هي الأقرب للتركيب الحقيقي للإفيدرين حيث أنها تتحلل هيدروأمينيا (hydramine fission) بالتسخين مع حمض HCl وتعطي البروبيوفينون والمثيل أمين. وتأكيدا لذلك تكوين مشتق أكسيد الايثلين (III) بإجراء تفاعل Hofmann exhaustive methylation للمركب (I)، لا يمكن الحصول على المركب (III) من الصيغة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



1,2- methyl phenyl ethylene oxide

شكل 61

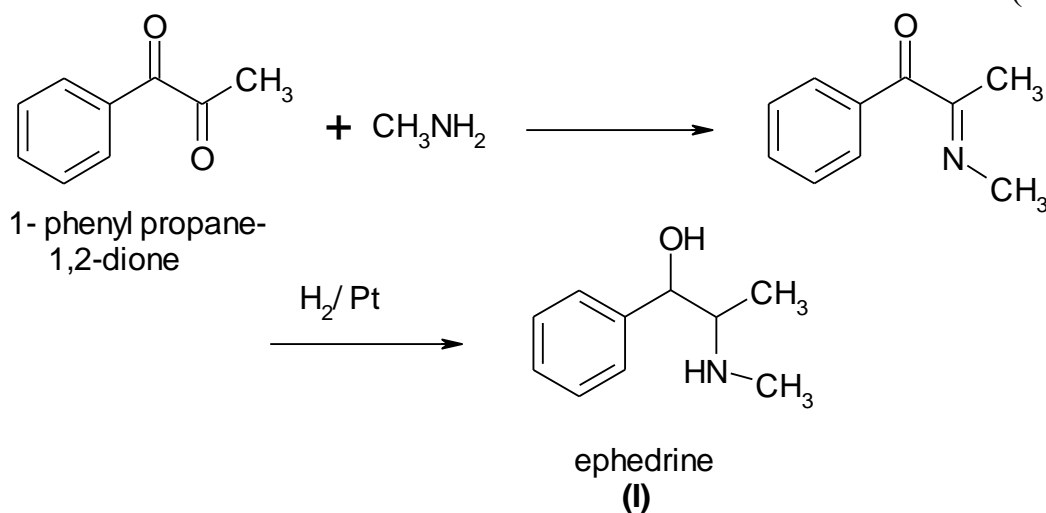
6. تتصف كل من الصيغتين (I) و (II) بالفعالية الضوئية، لاحتواء الصيغة (I) على ذرتي كربون الكيراليتين والصيغة (II) على ذرة كربون الكيرالية، ووجد عمليا أنه عند استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الإفيدرين (ephedrine) (I) بذرة هيدروجين كان الناتج هو ديوكسي إفيدرين (deoxyephedrine) الفعال ضوئيا، وذلك لا يمكن الحصول 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.

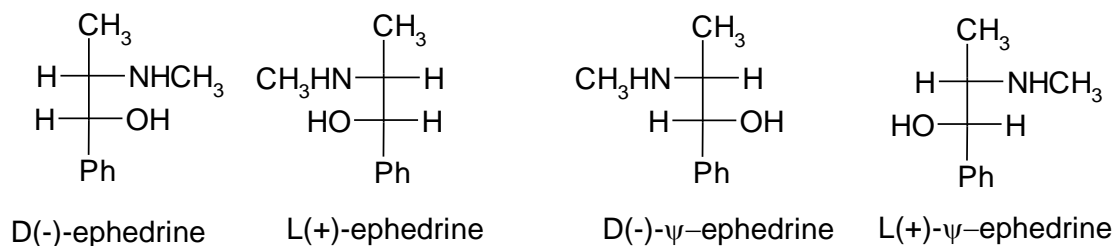
شكل 62

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



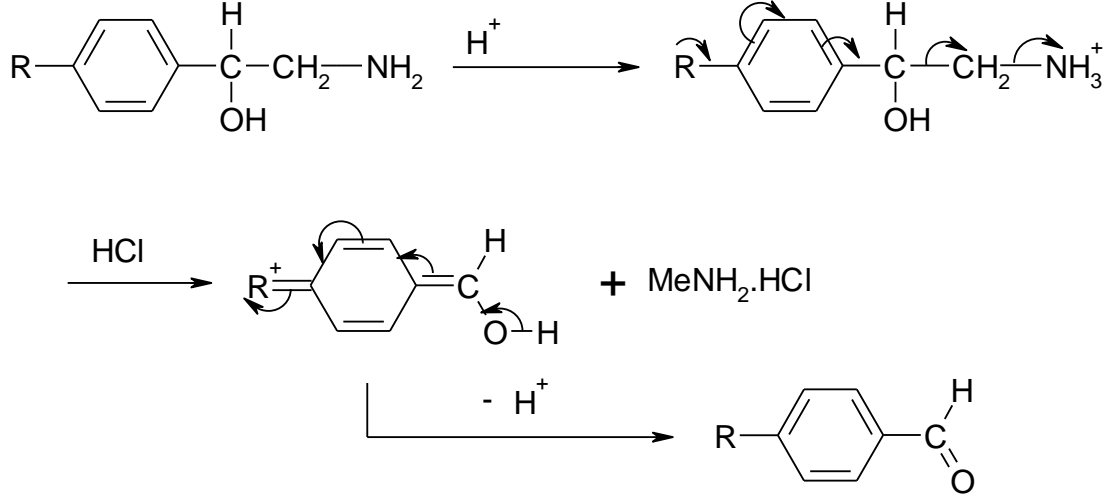
شكل 63

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



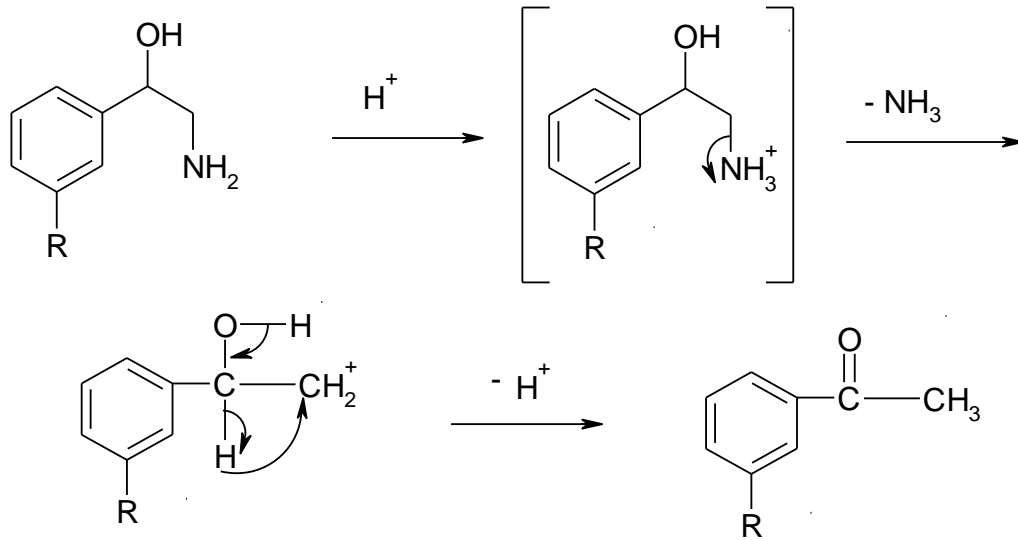
الإفيدرين (I) (ephedrine) يتواجد على هيئة الايثرو (erythro- configuration) بينما الـψ- الإفيدرين (ephedrine) يوجد على هيئة الثرو (threo- configuration).
9. تتم عملية التحلل الهيدروأميني (hydramine fission) طبقاً لأي من الميكانيكيتين التاليتين وذلك حسب نوع المجموعات المتصلة بحلقة البنزين.

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.

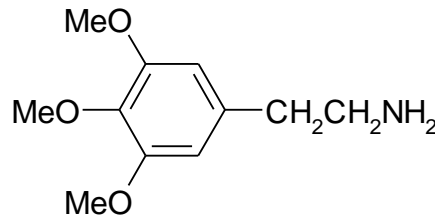
شكل 64 ب

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

الميسكالين (Mescaline)

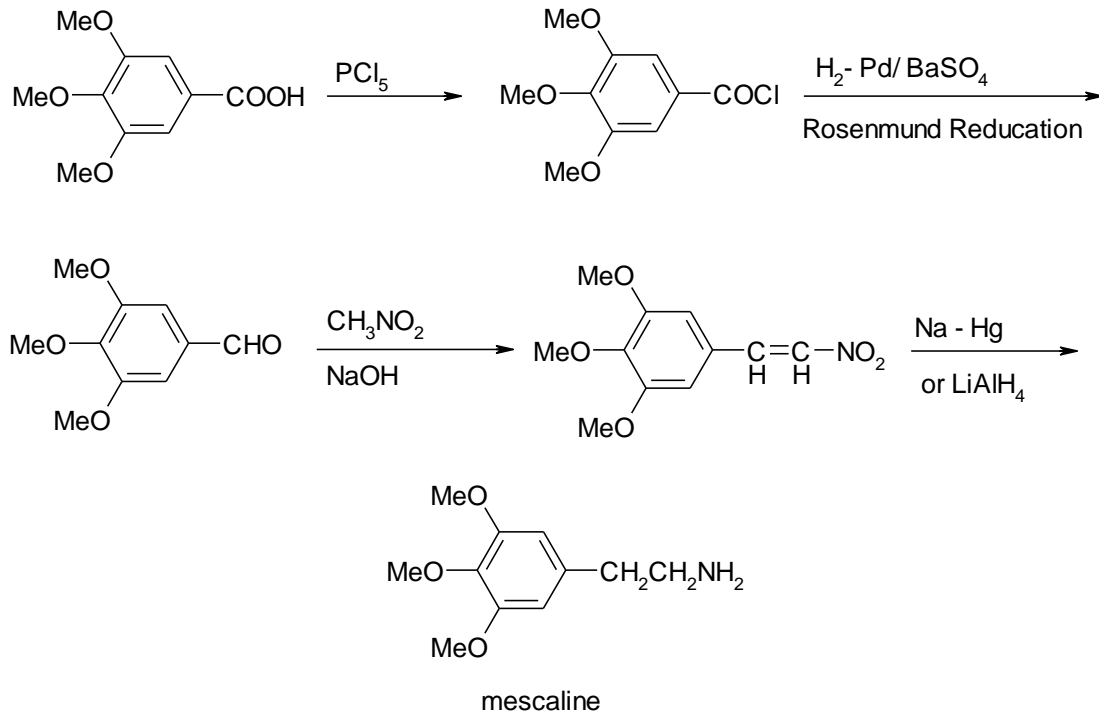
يتوافر الميسكالين (Mescaline) في الطبيعة منفردا أو مع بعض مشتقاته مثل مشتق الاستيل والمثيل، كما أنه يتوافر في نبات بيوت (Peyote lophophora Williamsi) التابع للفصيلة الشوكية، وتعرف أشباه قلويات مسكالين ومشتقاته بأشباه قلويات بيوت، و الميسكالين (Mescaline) يسبب الهلوسة.

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:-



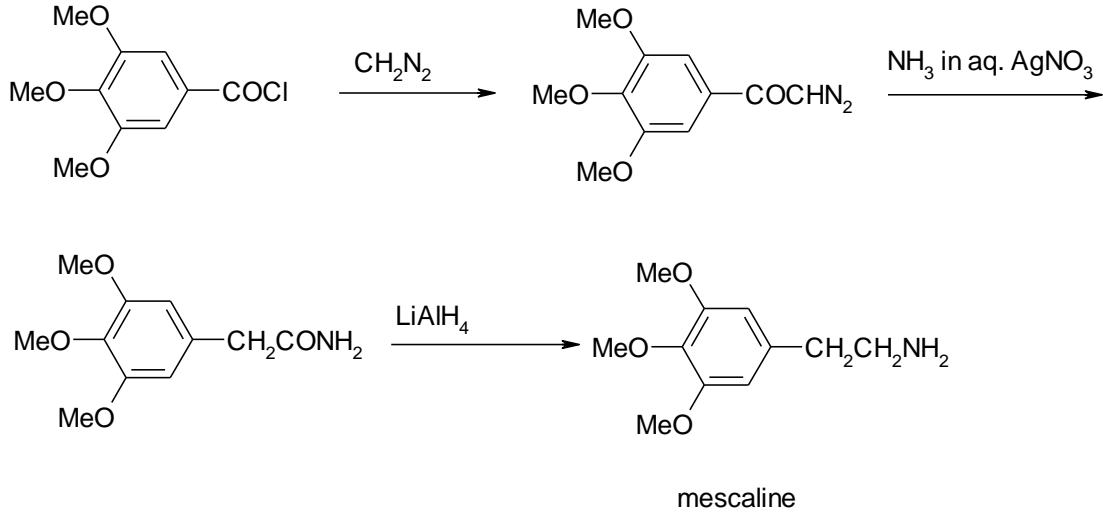
mescaline

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



شكل 65

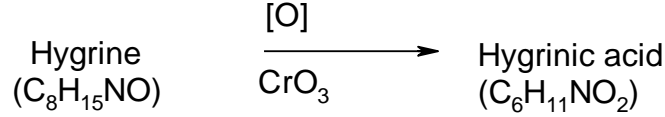
وُجد أن استخدام خلات الأمونيوم وحمض اسيتيك (حمض الخليك) في خطوة التكتيف مع الألدheid (بدلا من نتروميثان) واستخدام هيدريد الليثيوم الومنيوم (LiAlH₄) أدى إلى الحصول على مردود جيد من الميسكالين (Mescaline).



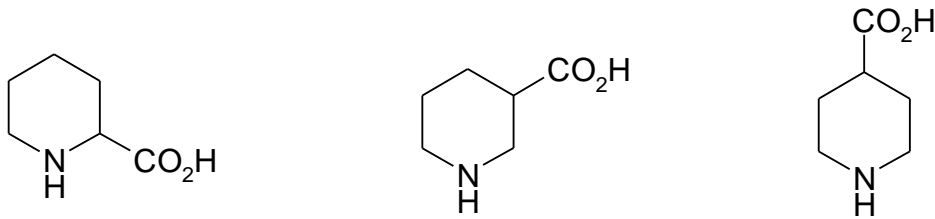
شكل 66

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 ثالثية، وعند أكسدته بحمض الكروميك انتج حمضا سُمي بحمض هيجرينيك (Hygrinic acid).

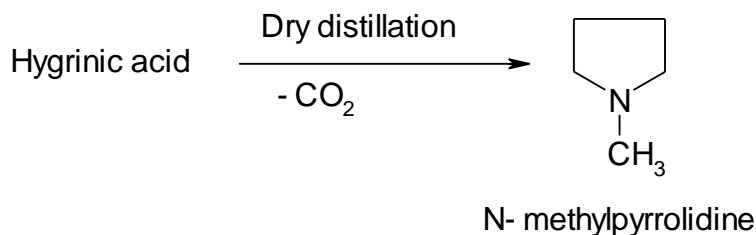


وأعتقد أن هذا الحمض الكربوكسيلي هو أحد متشابهات حمض بيبريدين كربوكسيليك (piperidine carboxylic acid) الذي له نفس الصيغة الجزيئية.

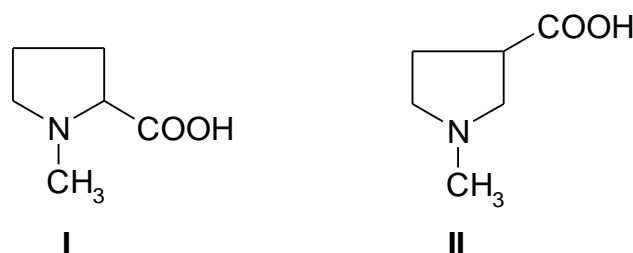


piperidine carboxylic acids

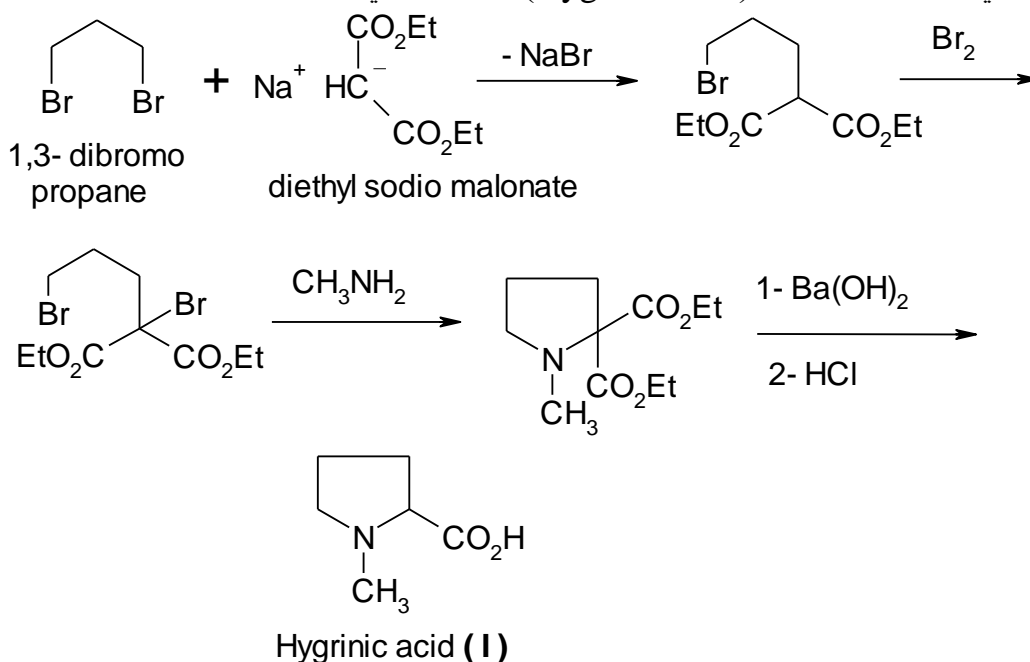
وعند مقارنة حمض الهيجرينيك بهذه المتشابهات الثلاثة اتضح أنه يختلف عنها في خواصه ولا يشابه ايا منها. و تقطير حمض هيجرينيك (Hygrinic acid) تحت الظروف الجافة يعطي N- ميثيل بيروليدين (N- methyl pyrrolidine) (أي يحدث إزالة لمجموعة الكربوكسيل).



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

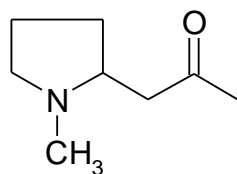


ونظرا لأن إزالة مجموعة الكربوكسيل تحدث بسهولة في الأحماض الأمينية من نوع الفا، فقد افترض أن حمض هيجرينيك (Hygrinic acid) هو حمض 1- ميثيل بيروليدين-2- كربوكسيلك (1- methylpyrrolidine-2- carboxylic acid) أي الصيغة I. وتم إثبات هذا التركيب البنائي لحمض هيجرينيك (Hygrinic acid) بتحضيره في المختبر من قبل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



شكل 67

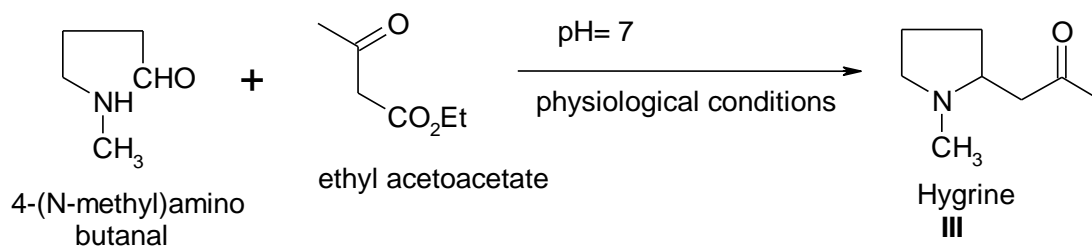
بعد إثبات التركيب البنائي لحمض الهيجرينيك (Hygrinic acid) فإن تركيب الهيجرين (Hygrine) يتمثل في الصيغة III التالية حيث أنه يعطي اختبار الهالوفورم:-



Hygrine

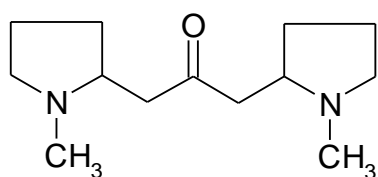
III

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

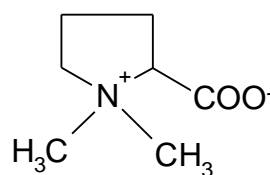


شكل 68

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

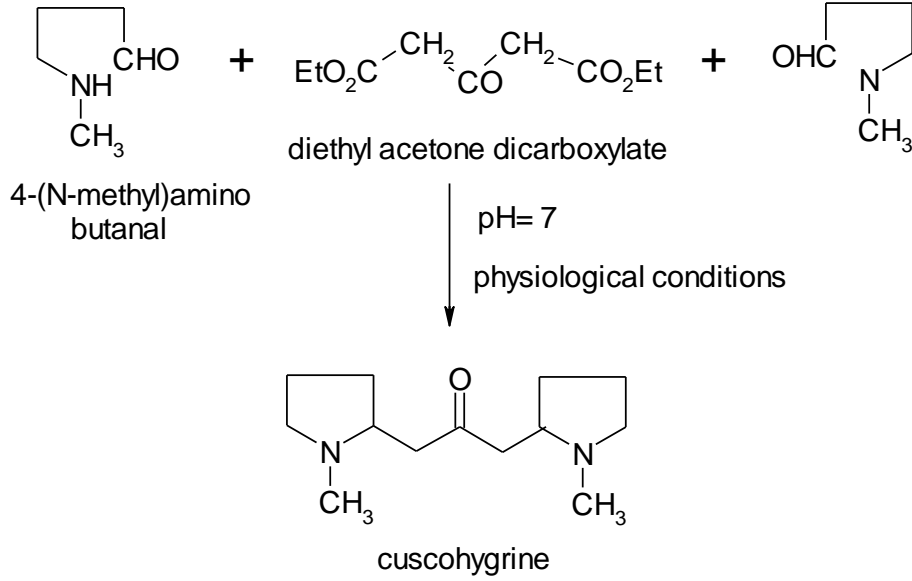


cuscohygrine



stachydrine

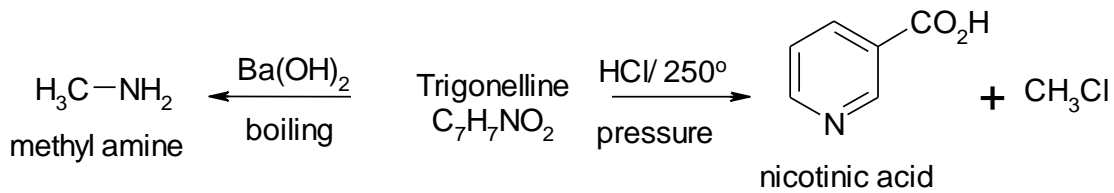
وأمكن تحضير كوسكوهيجرين من تفاعل تكاثف جاما- ميثيل امينو بيوترالدهيد (γ - methylamino butyraldehyde) مع ثنائي ايثيل أسيتون ثنائي الكربوكسيلات (diethyl acetone dicarboxylate).



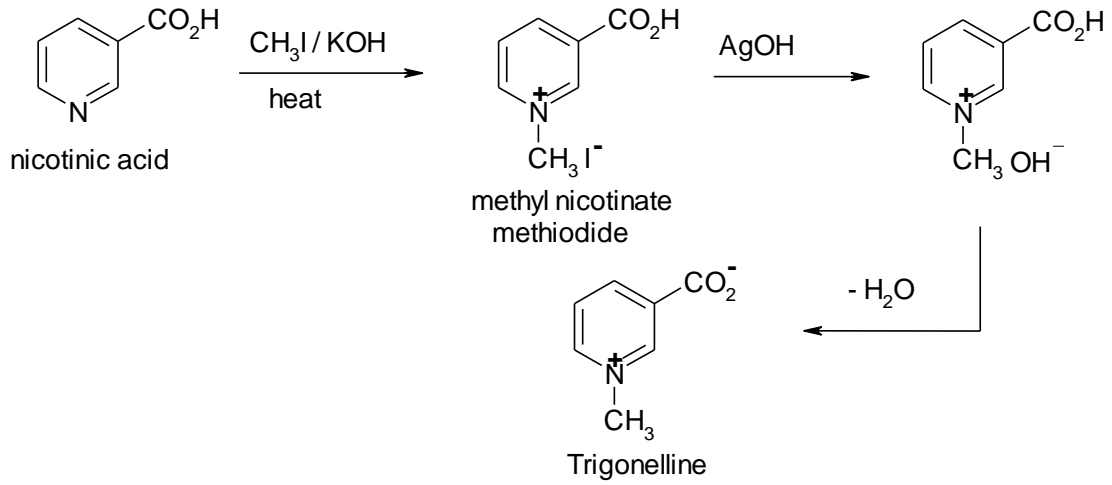
شكل 69

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.



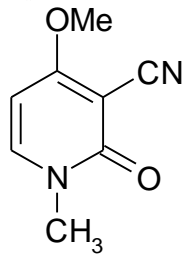
وطريقة التحضير التالية تؤكد ذلك الاستنتاج للتركيب البنائي للترايجونيلين (trigonelline):-



شكل 70

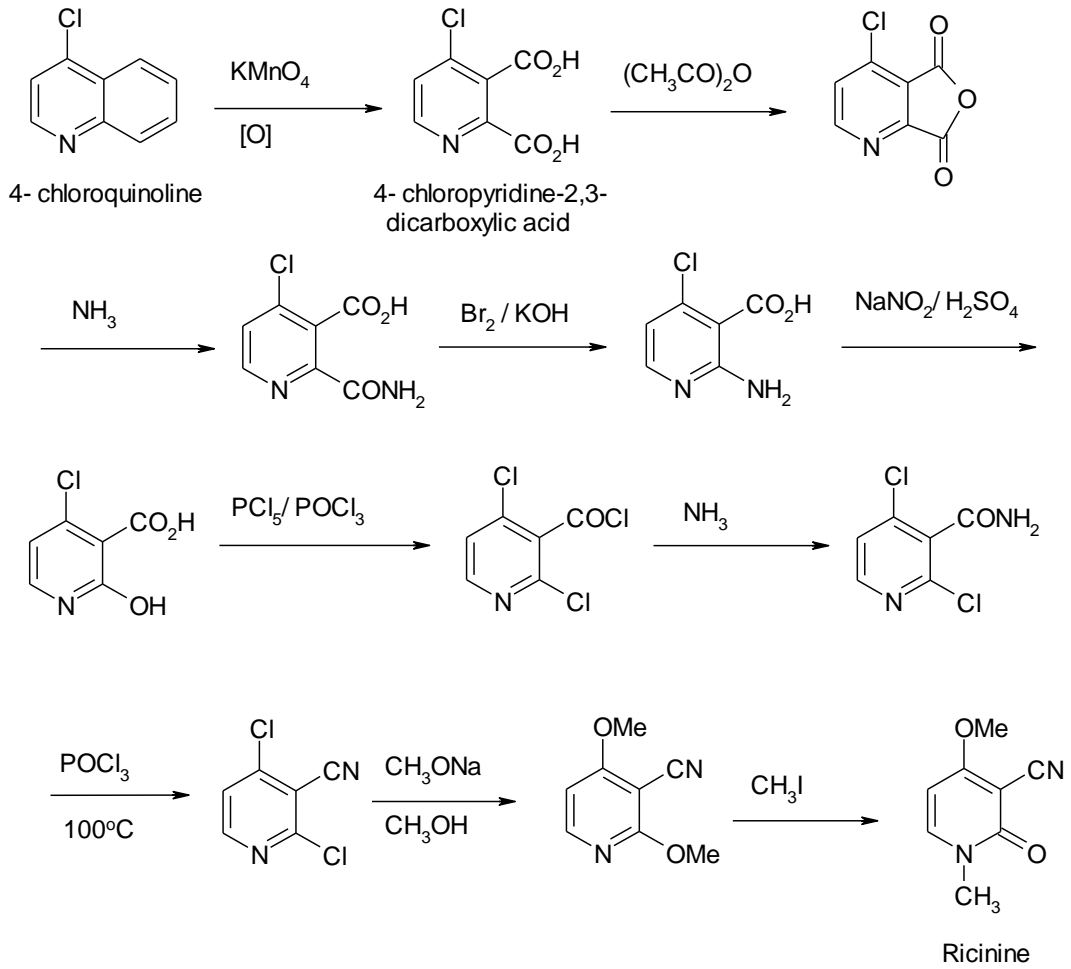
ريسنين (Ricinine)

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



Ricinine

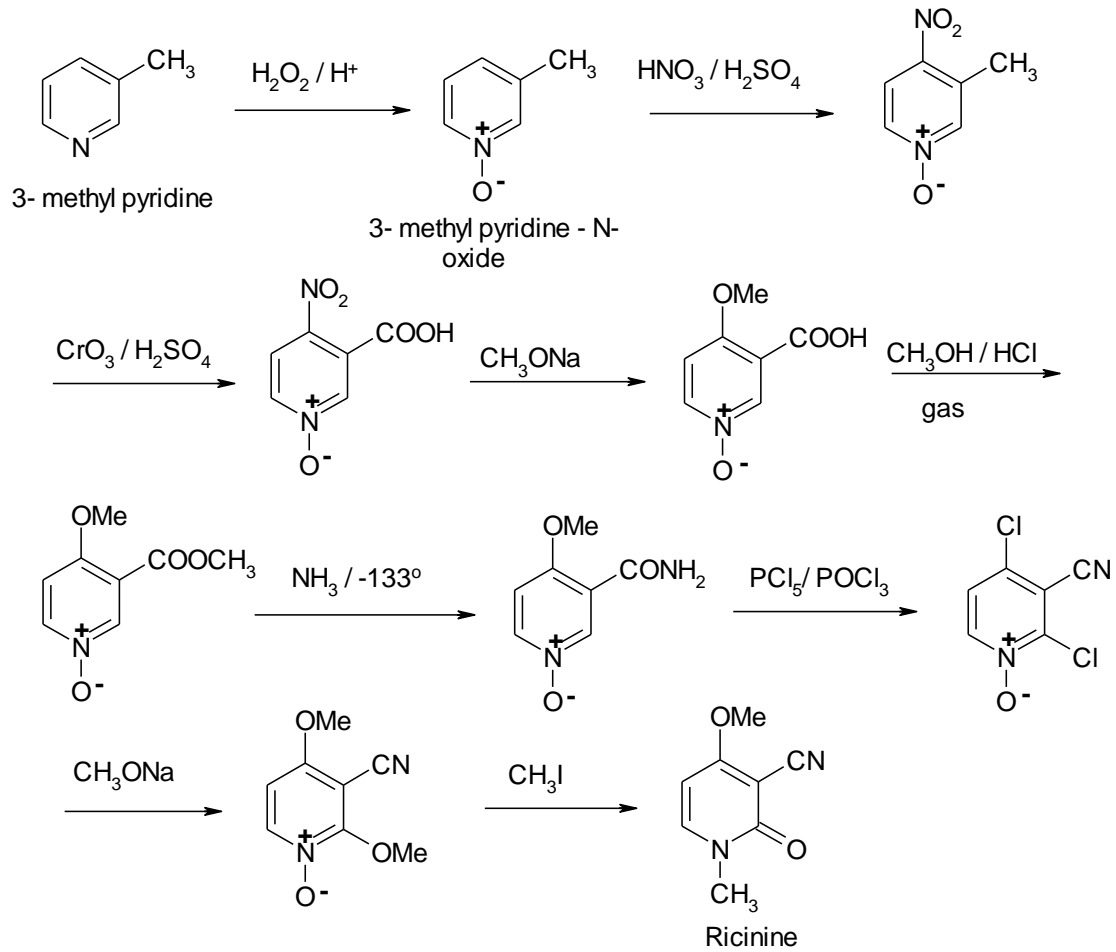
عن طريق تحضيره بطرق عديدة منها:-
الطريقة الأولى:-



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.



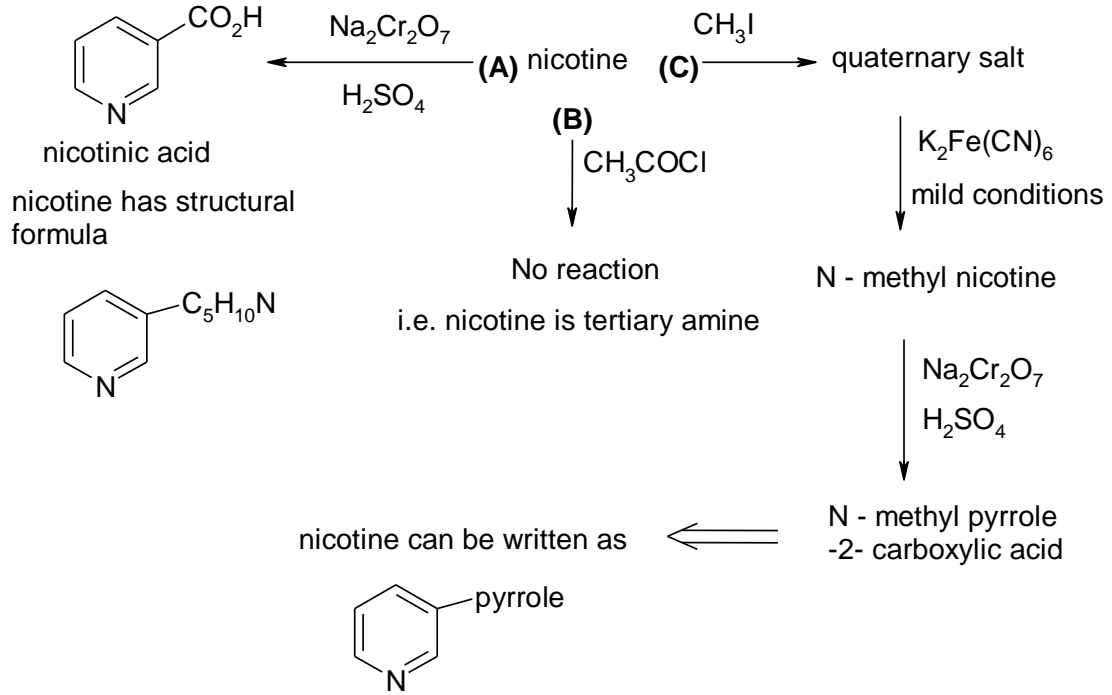
شكل 72

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 ويثقى بعد ذلك بالتقطير التجزيئي، يغلي النيكوتين النقي عند 246°C ، 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).

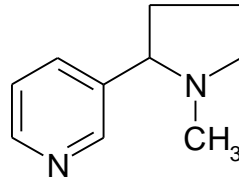
توضح نتائج التحاليل الكمية الدقيقة وتعيين وزنه الجزيئي أن قانونه الجزيئي هو $(C_{10}H_{14}N_2)$ كما يمكن استنباط تركيبه الجزيئي من التفاعلات الآتية:-



شكل 73

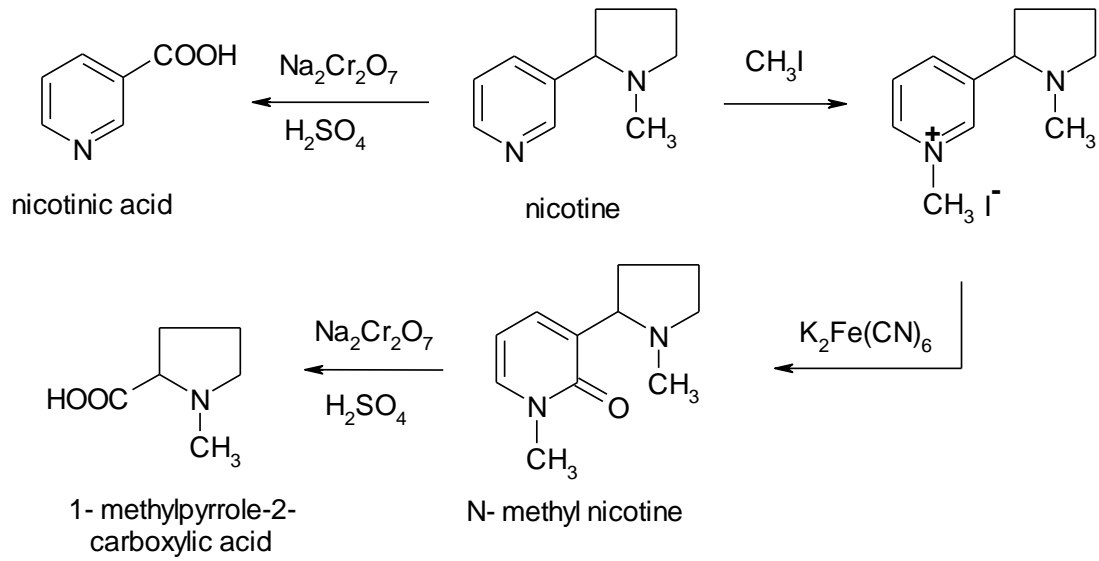
(أ) تعطي أكسدة النيكوتين بفعل ثاني كرومات الصوديوم وحمض الكبريتيك حمض بيتا-بيريدين كربوكسيليك (حمض نيكوتينيك nicotinic acid)، ونستنتج من هذا التفاعل أن جزئ النيكوتين يحتوي على نواة بيريدين بها سلسلة جانبية في الوضع بيتا- ومكونه من مجموعة (C₅H₁₀N).

(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



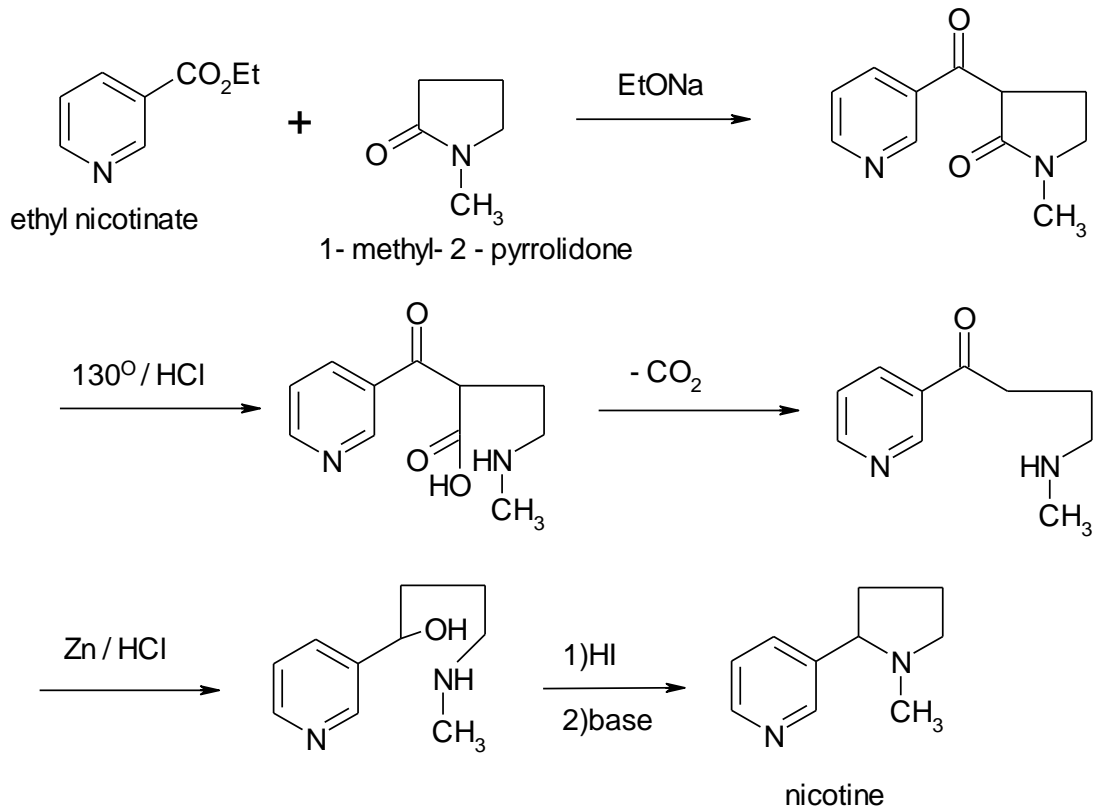
nicotine

والتي تفسر التفاعلات السابقة طبقاً للمعادلات الآتية.



شكل 74

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



شكل 75

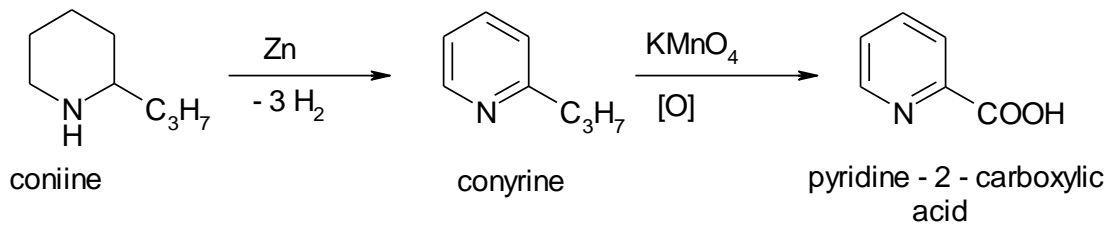
كونيين (Coniine) – (+)

- الكونيين (coniine) هو أحد القلويدات الموجودة في حبوب الشوكران (الشيكرا Hemlock) المزرکش 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.

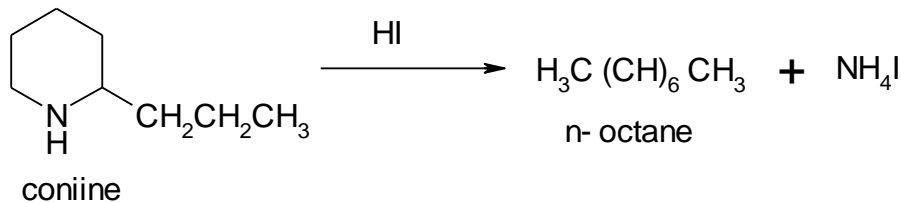
الصيغة الكيميائية للكونيين (The Chemical Formula of coniine):-

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 اخر 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].

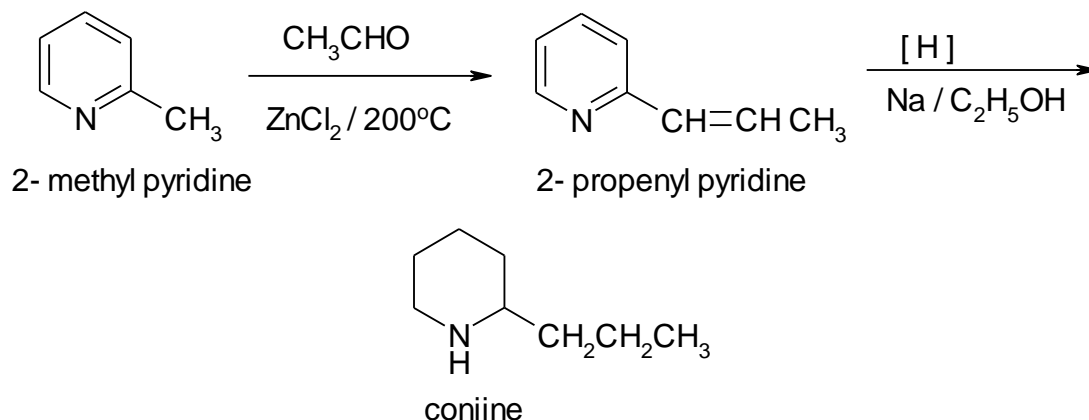


3. يؤدي اختزال الكونيين (coniine) بواسطة الهيدروجين إلى تكوين الامونيا مع الاوكتان العادي (n- octane)، أي أن مجموعة البروبيل هي مجموعة بروبيل عادي (n- propyl) وليس ايزوبروبيل (isopropyl).



طريقة تحضير الكونيين (Preparation of Coniine)

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



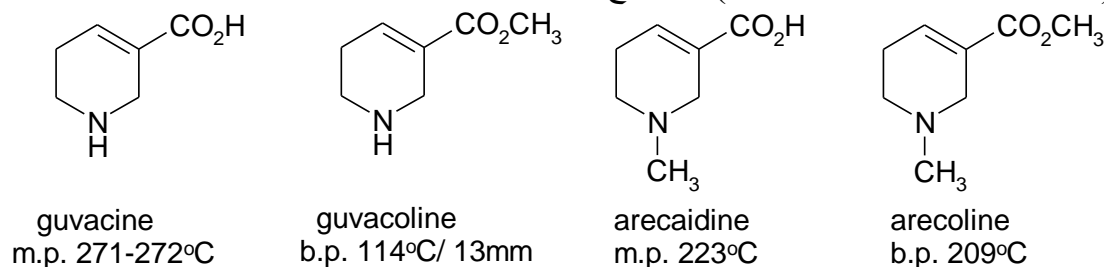
شكل 76

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.

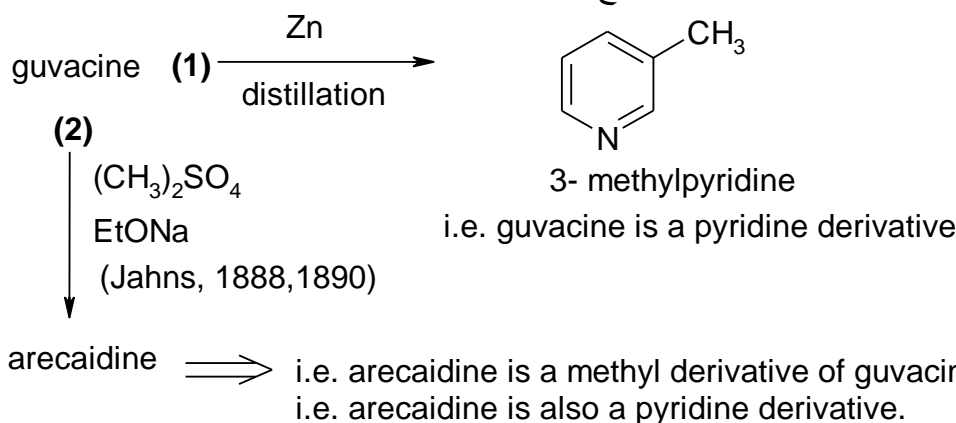
الاريكدين (Arecaidine)

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:-



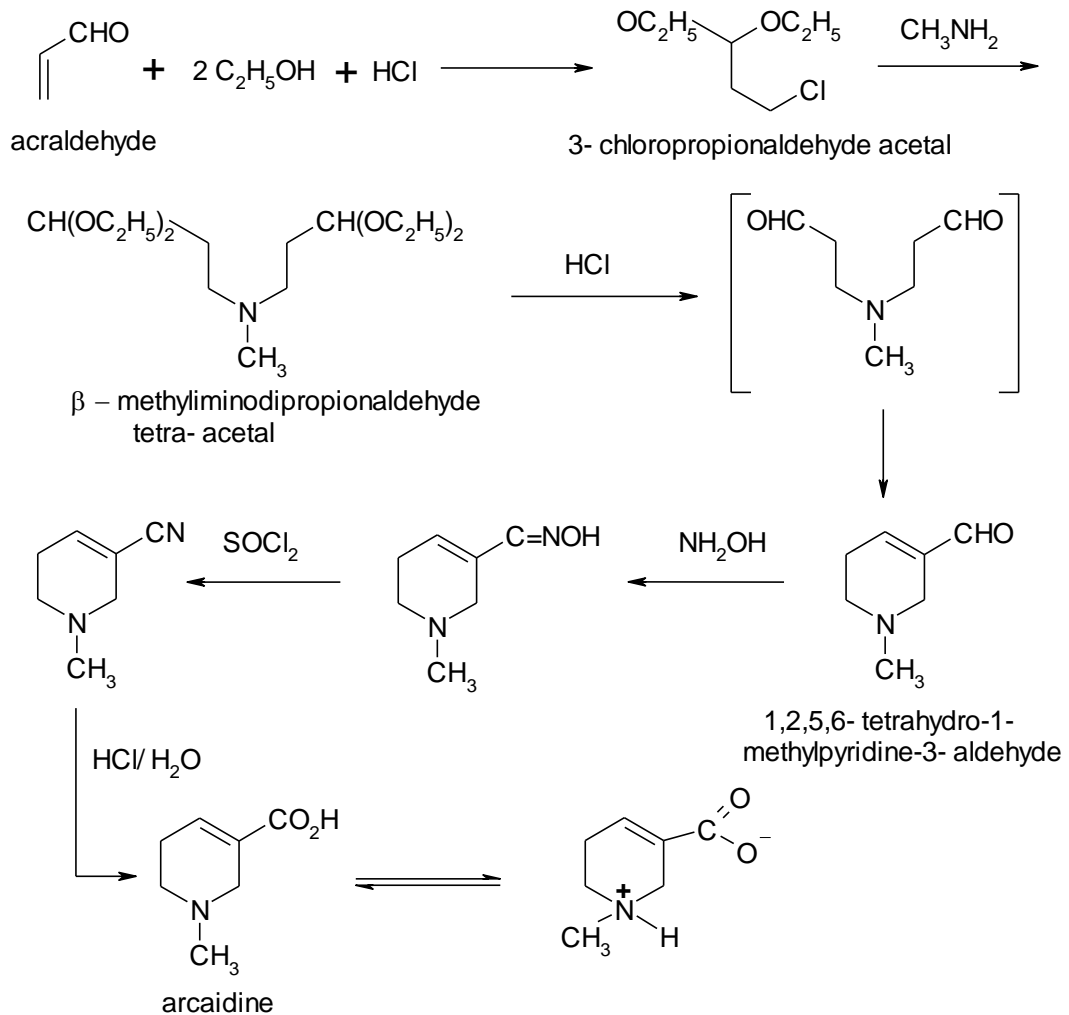
شكل 77

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:-



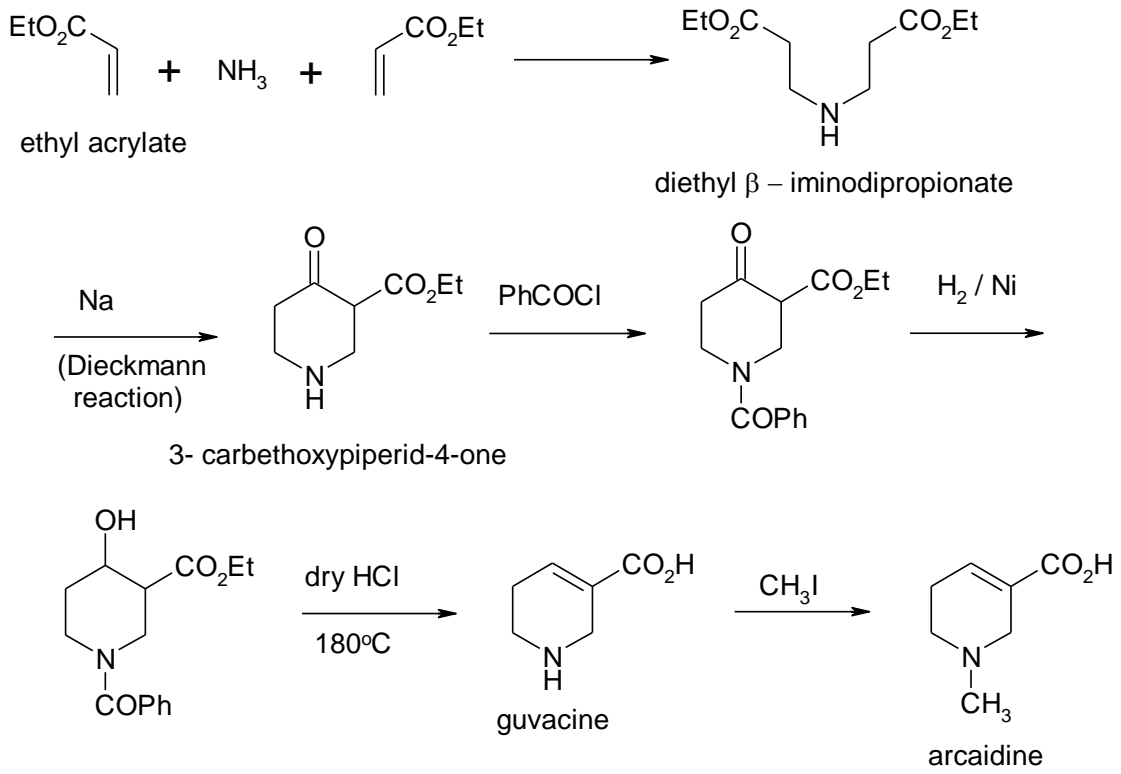
وحيث أن الاريكدين مشتق من البيريدين، إذن الصيغة C_5H_7N هي صيغة رباعي هيدرو البيريدين (tetrahydropyridine)، وطرق تحضيره التالية توضح موضع كل من مجموعة الكربوكسيل والرابطة الثنائية، وتؤكد تركيبه البنائي أيضا.

أولاً: طريقة ووهل (Wohl 1907):-



شكل 78

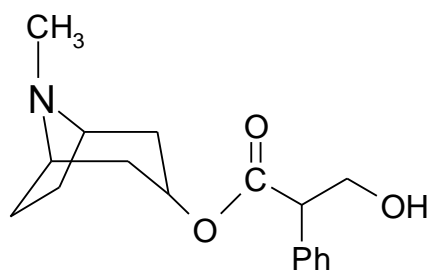
ثانياً: طريقة مكالفين (McElvain 1946):



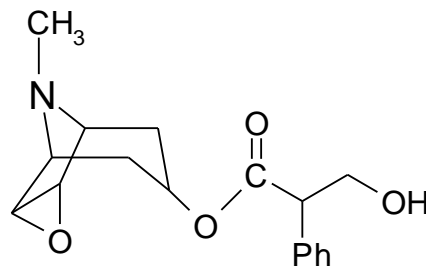
شكل 79

الأتروبين (Atropine)

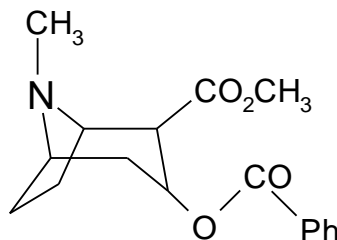
تنتشر أشباه القلويات المحتوية على حلقة تروبان على نطاق واسع في نباتات الفصيلة الباذنجانية، علماً بأن بعض أشباه القلويات هذه تنتشر في الأقلية من الأفراد النباتية لفصائل أخرى مثل الفصيلة العليقية (Convolvulaceae). وفيما يلي بعض الأمثلة على أشباه قلويات تروبان التي سبق استخلاصها من مصادر طبيعية.



Atropine



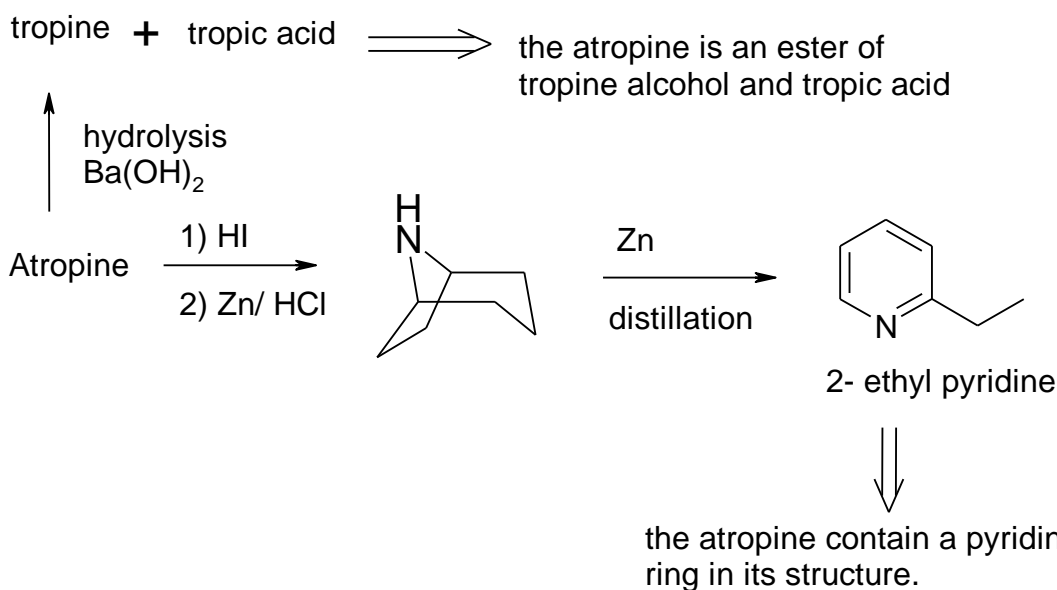
Hyoscine



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.

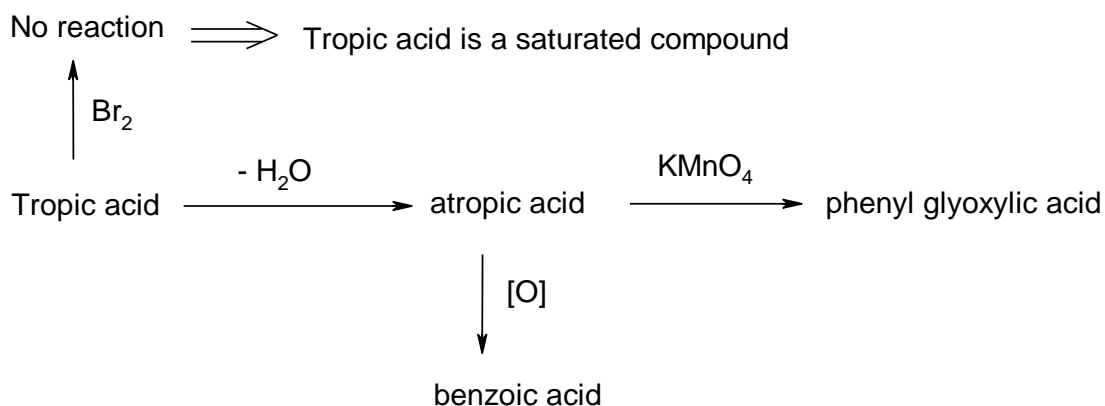
الأتروبين (Atropine, C₁₇H₂₃NO₃, m.p. 118°C) :-
قد تم إثبات التركيب البنائي للأتروبين باتباع الخطوات التالية:



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.

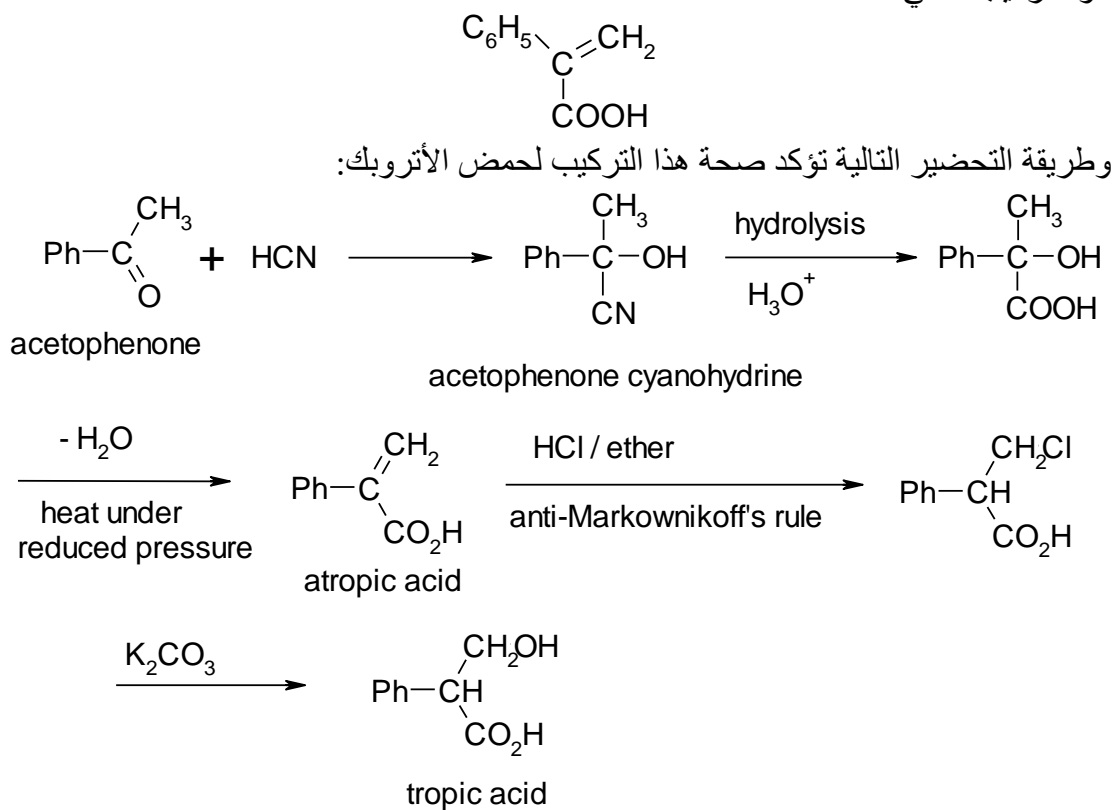
التركيب البنائي لحمض التروبك (Tropic acid structure) :-



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

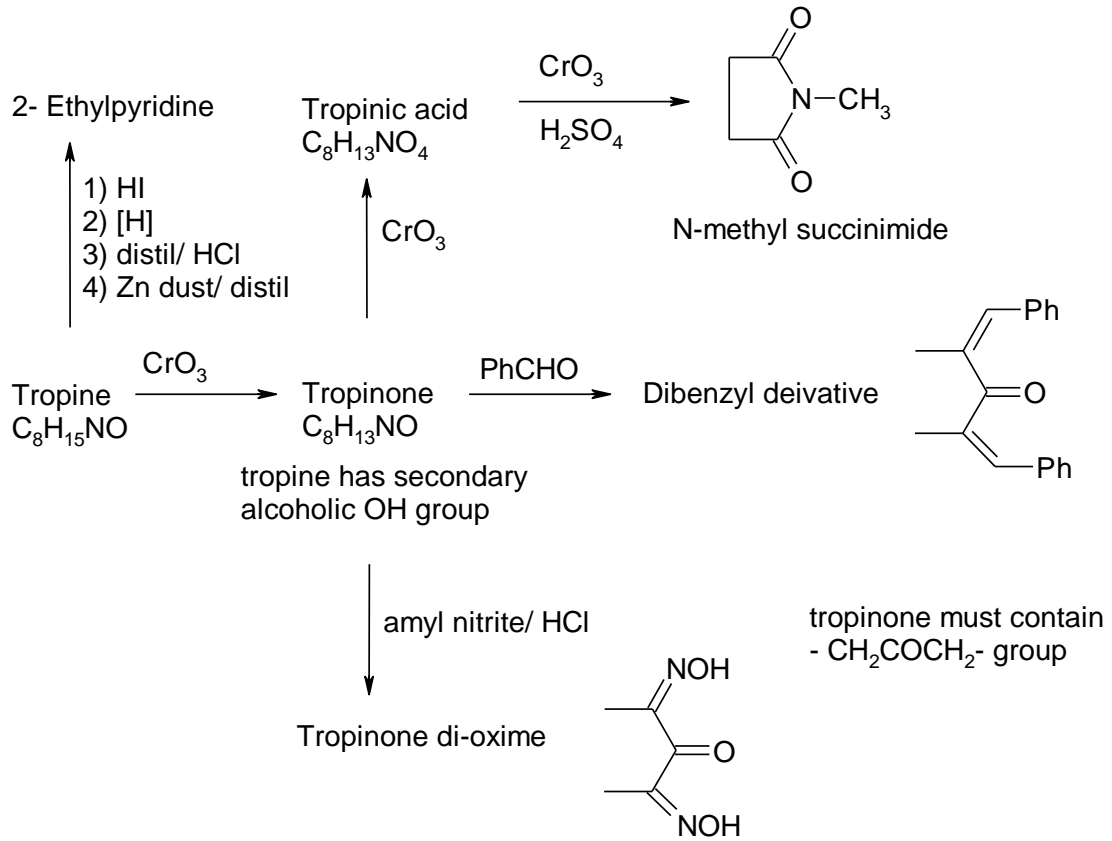
شكل 81

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



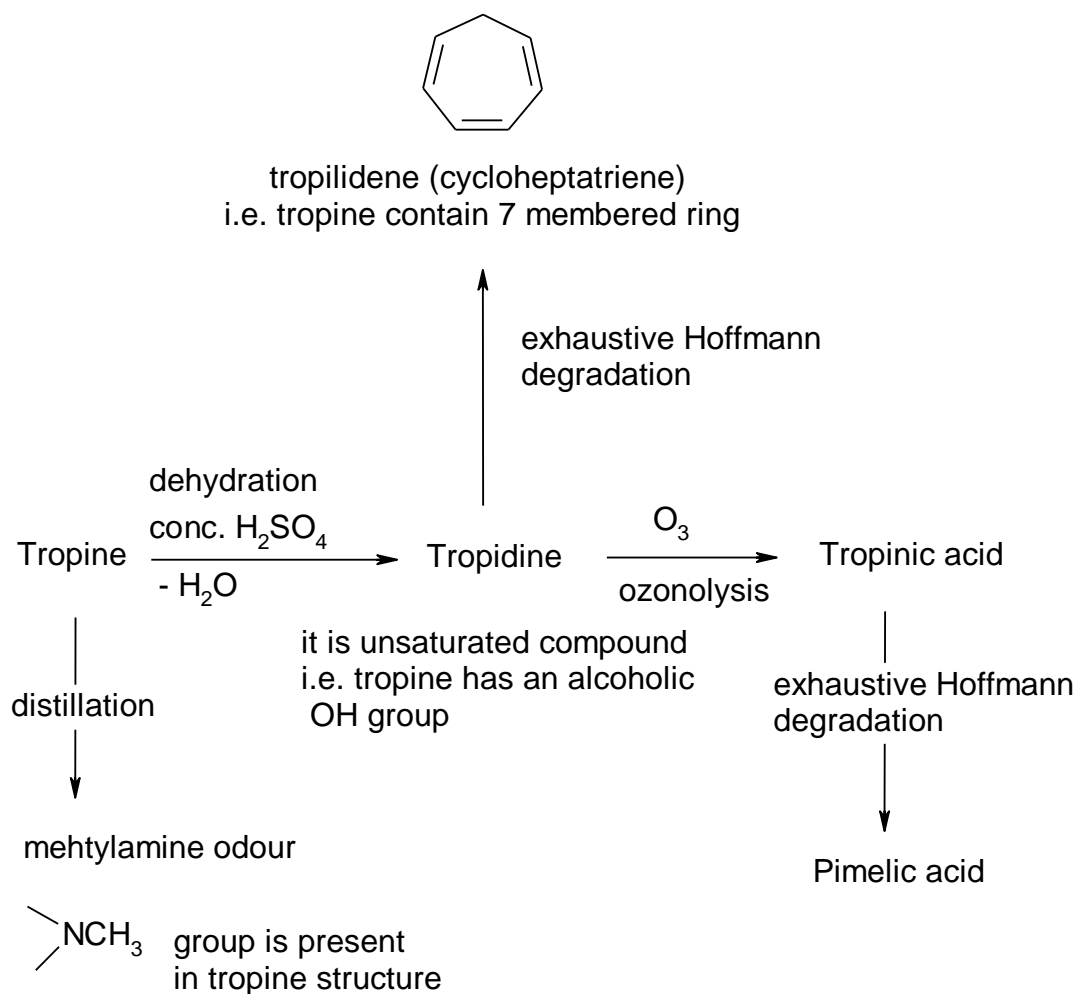
شكل 82

التركيب البنائي للتروبين (Tropine structure):-



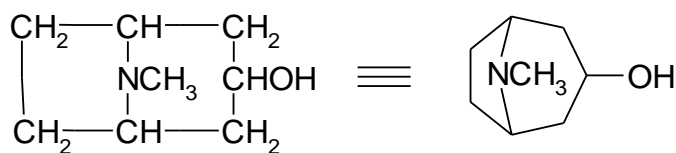
شكل 83

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



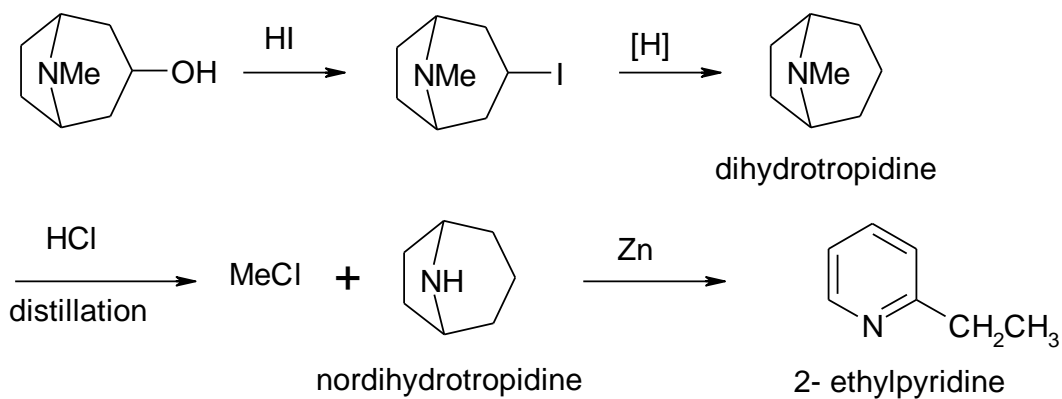
شكل 84

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

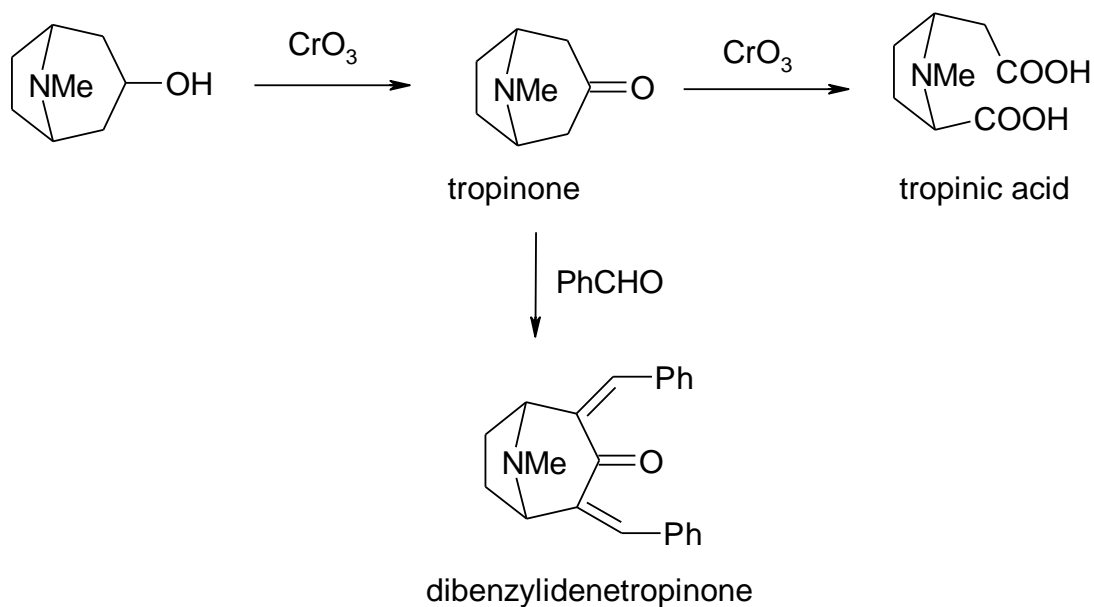


Tropine (tropanol)

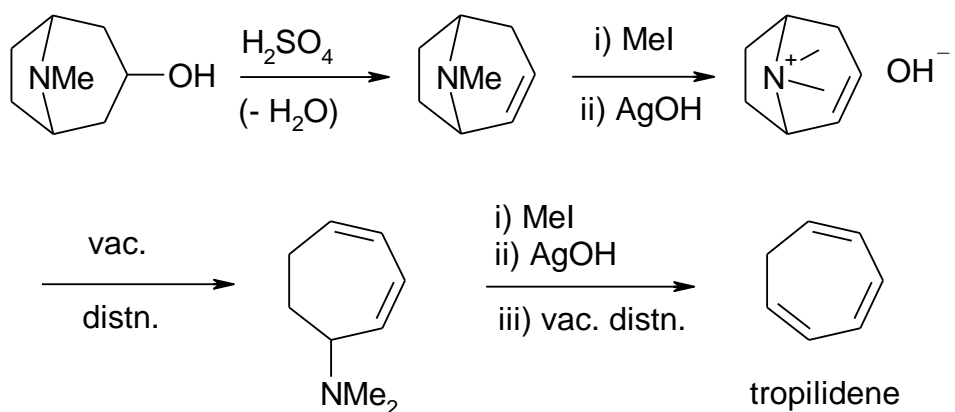
والتي فسرت التفاعلات السابقة كما يلي:-
 1. تكوين 2- إيثيل بيريدين من التروبين



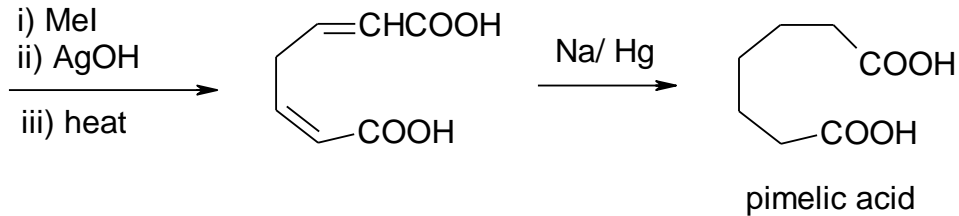
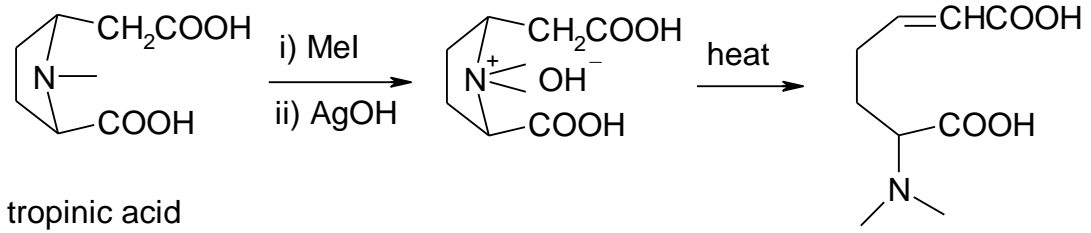
2. تكوين التربينون وحمض التربينيك من التربين



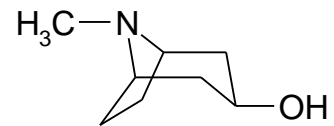
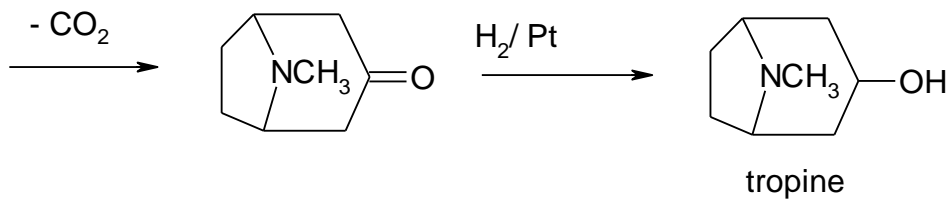
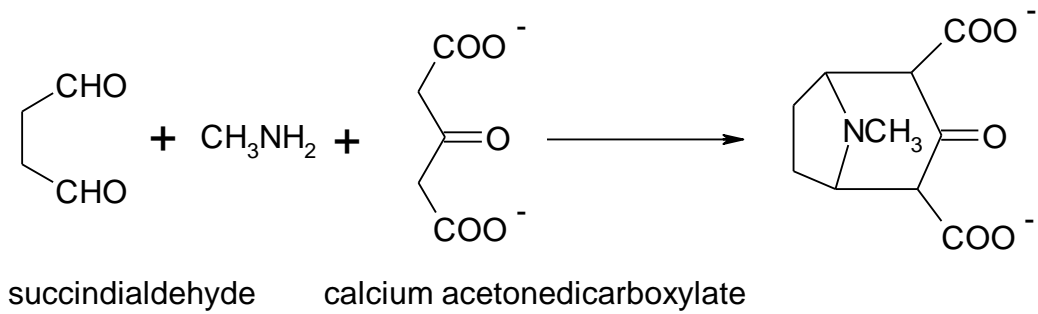
3. تكوين التربوليدين من التربين



4. تكوين حمض البيميليك من حمض التربينيك

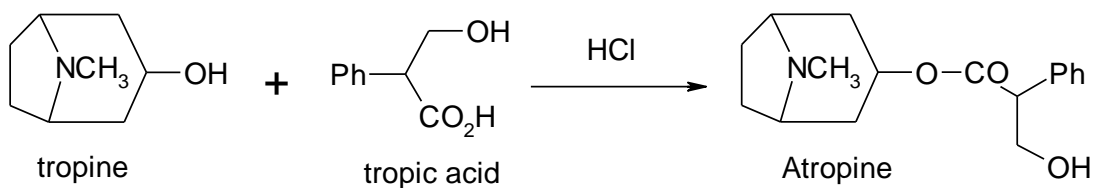


وقد تم التأكد من صحة هذا التركيب البنائي عن طريق تحضير التروبين بواسطة كل من ويلستتير (Willstätter 1900- 1903) وروبسون (Robinson 1917).
طريقة روبسون (Robinson 1917) لتحضير التروبين:-



شكل 85

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

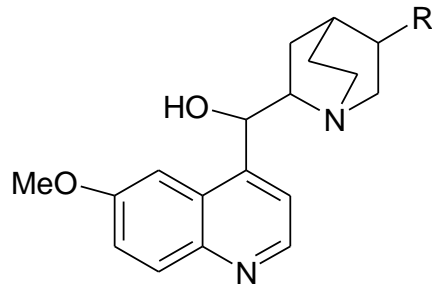
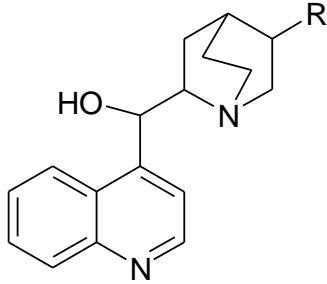


شكل 86

مجموعة كينولين (Quinoline group)

أشباه قلويات السينكونا (Cinchona alkaloids):-

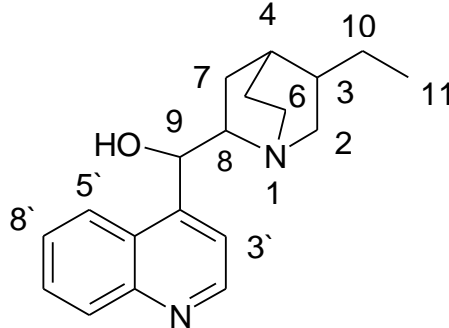
تعتبر قشرة نبات السينكونا المصدر الرئيسي لأشباه قلويات سينكونا، في حين أن الأوراق لا تحوي إلا كميات ضئيلة من هذه المركبات، ولا يقتصر وجود القلويدات السينكونا على نوع واحد من النبات، وأكثر هذه القلويدات انتشارا في الطبيعة شبه القلوي سينكونين، وشبه القلوي كينين، وأهمها على الإطلاق الكينين. ومن الأمثلة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



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

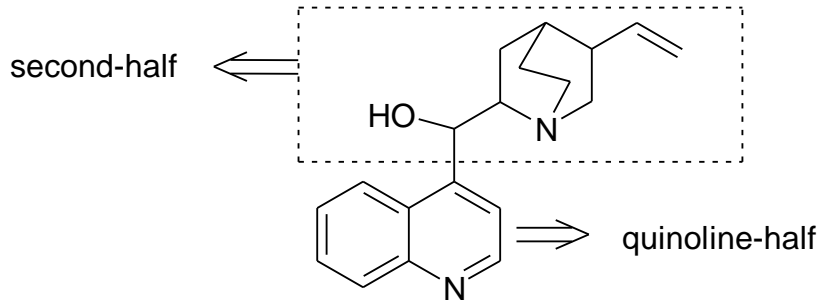
- Quinine, $\alpha -158^\circ$ (R = - CH= CH₂)
- Quinidine, $\alpha 243.5^\circ$ (R = -CH=CH₂)
- Dihydroquinine (R = -CH₂CH₃)

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

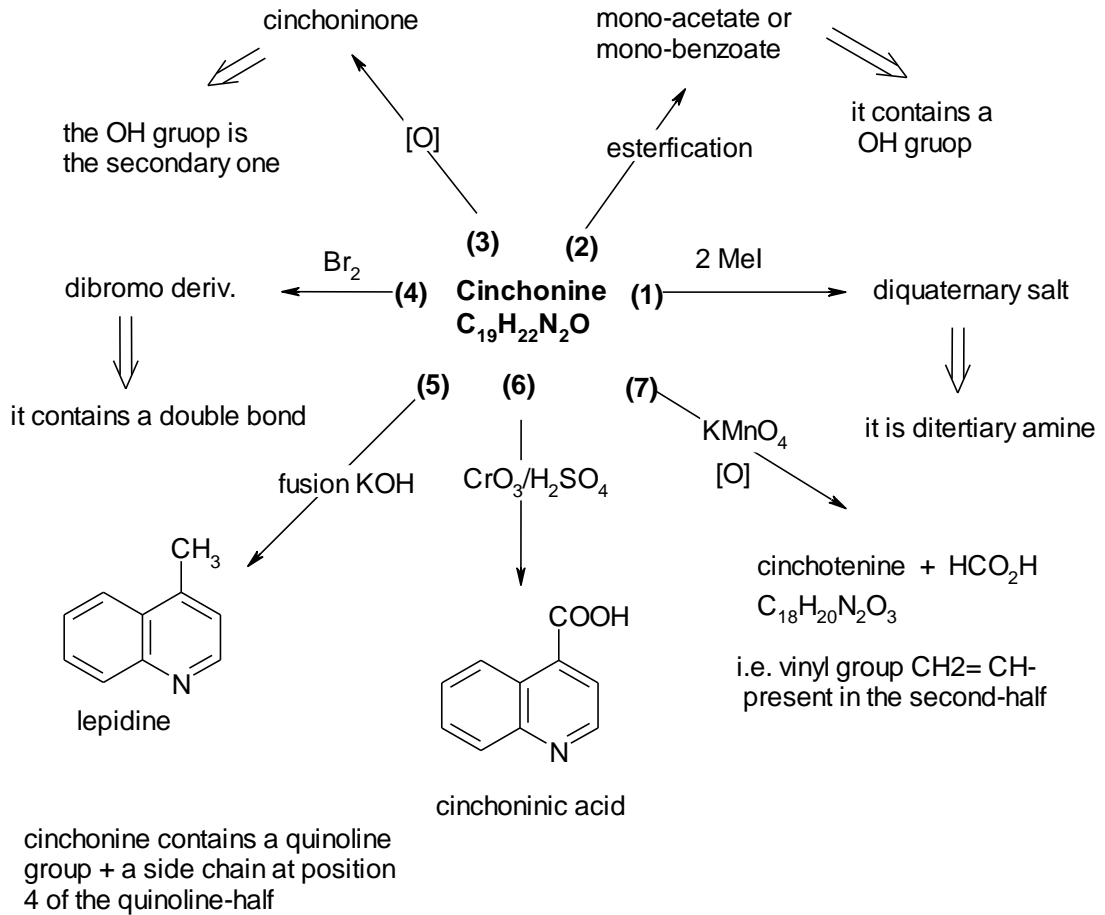


أشباه قلويات السينكونا مركبات صلبة لها درجات انصهار عالية، كما أن المادة الرئيسية فيها الكينين مادة غير ذوابة في الماء. يتميز الكينين بطعم مر ويستعمل في علاج حمى الملاريا، وهو العلاج الوحيد المستخدم لهذا الغرض حتى عام 1966م، وذلك عندما تم تحضير عقار لعلاج الملاريا يفوق في تأثيره مركب كينين.

السينكونين (Cinchonine):-



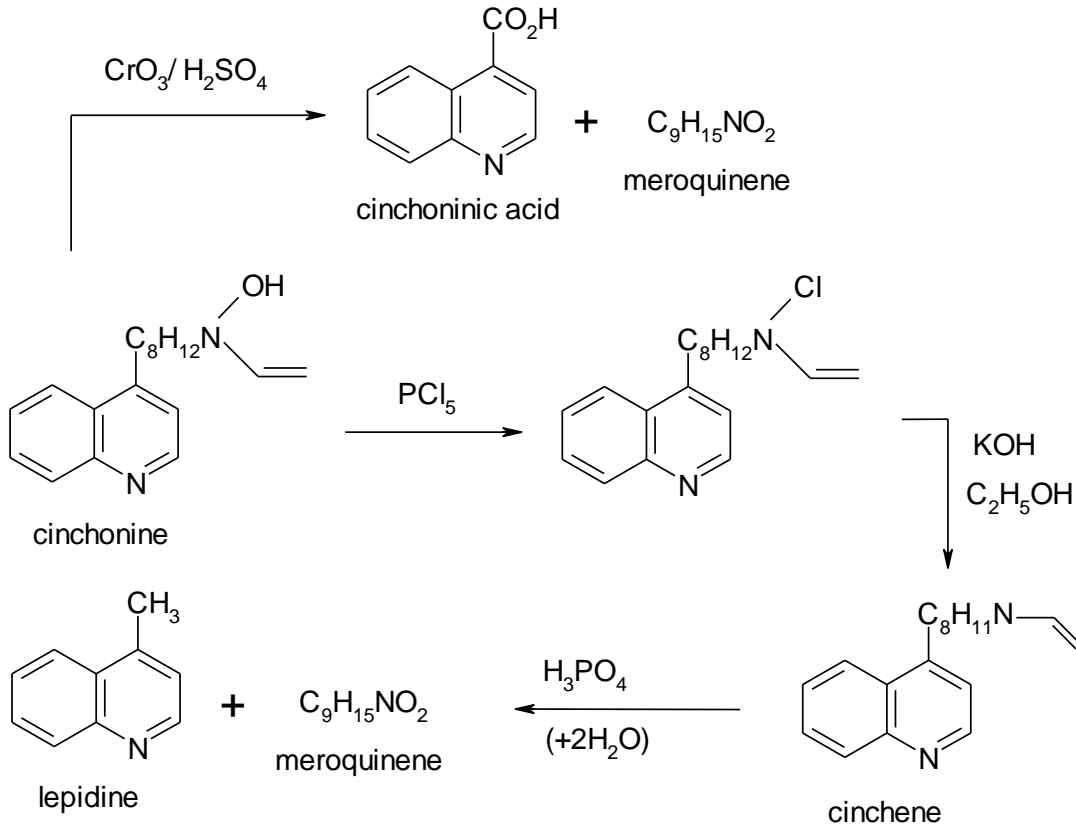
لإثبات التركيب البنائي للسينكونين أجريت الدراسات التالية:-
أولاً:-



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.

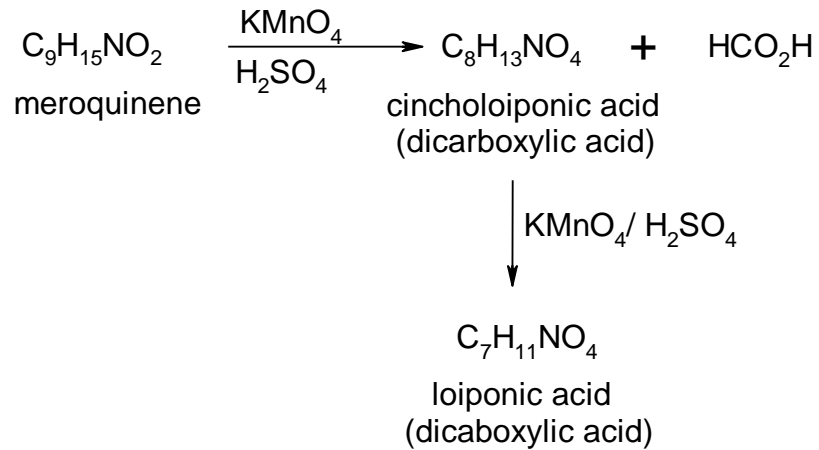
ثانياً:- من الدراسة التي تمثلها المعادلات التالية يتبين أن الميروكينين (meroquinene) يمثل النصف الثاني من السينكونين، وبالتالي يمكن معرفة التركيب البنائي لهذا النصف الثاني من خلال إثبات تركيب الميروكينين (meroquinene).



شكل 88

كيفية التعرف على التركيب البنائي للميروكينين (meroquinene):-

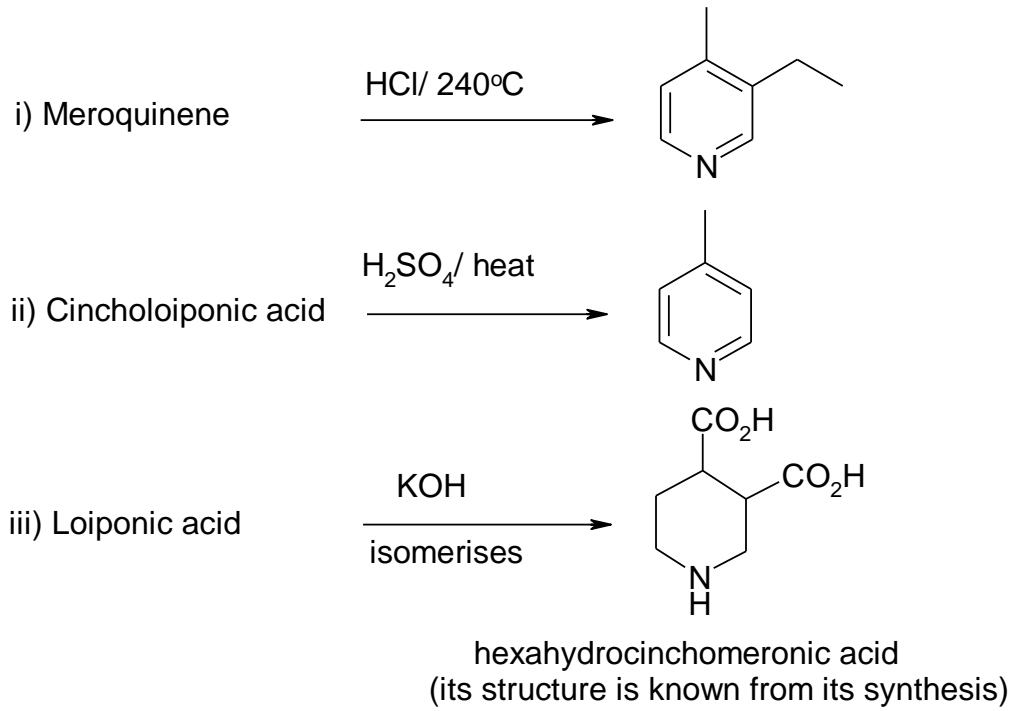
- 1 - أظهرت الدراسات التقليدية احتواء الميروكينين (meroquinene) على مجموعة كربوكسيل ورابطة ثنائية، ووجود هذه الرابطة الثنائية يشير إلى تواجد مجموعة الفيناييل كسلسلة جانبية في الميروكينين (meroquinene).
- 2-



شكل 89

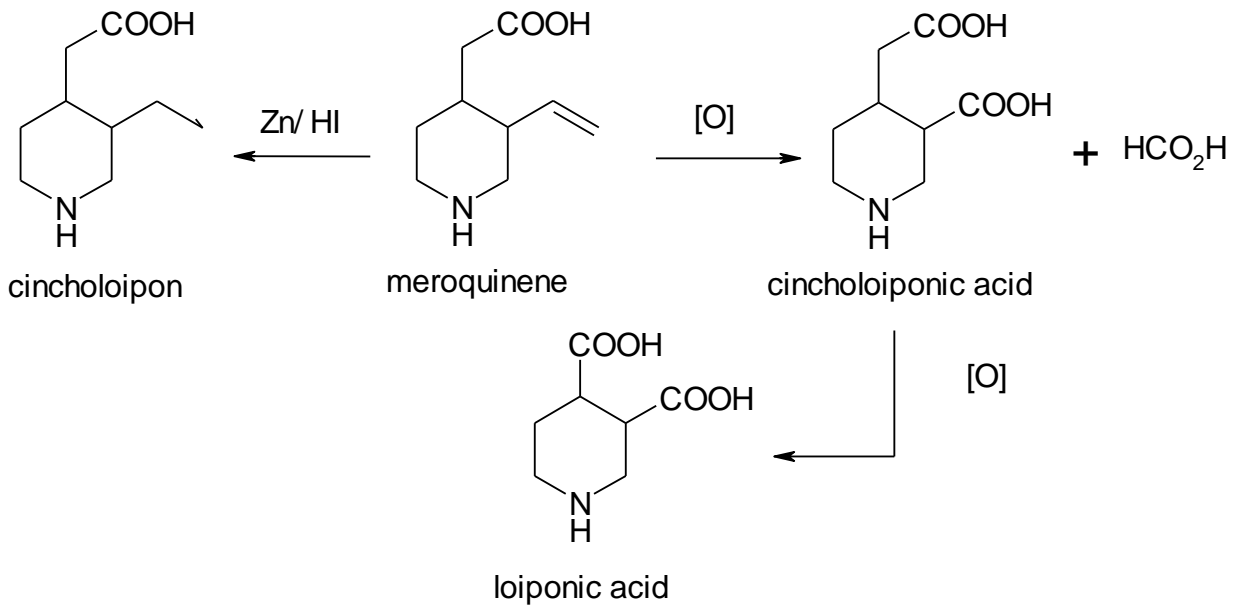
وحيث أن حمض ليوبونيك (loiponic acid) يحتوي على مجموعة CH_2 أقل من حمض سينكوليوبونيك (cincholioiponic acid)، إذن حمض سينكوليوبونيك (cincholioiponic acid) يحتوي على المجموعة CH_2COOH - في تركيبه.

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.



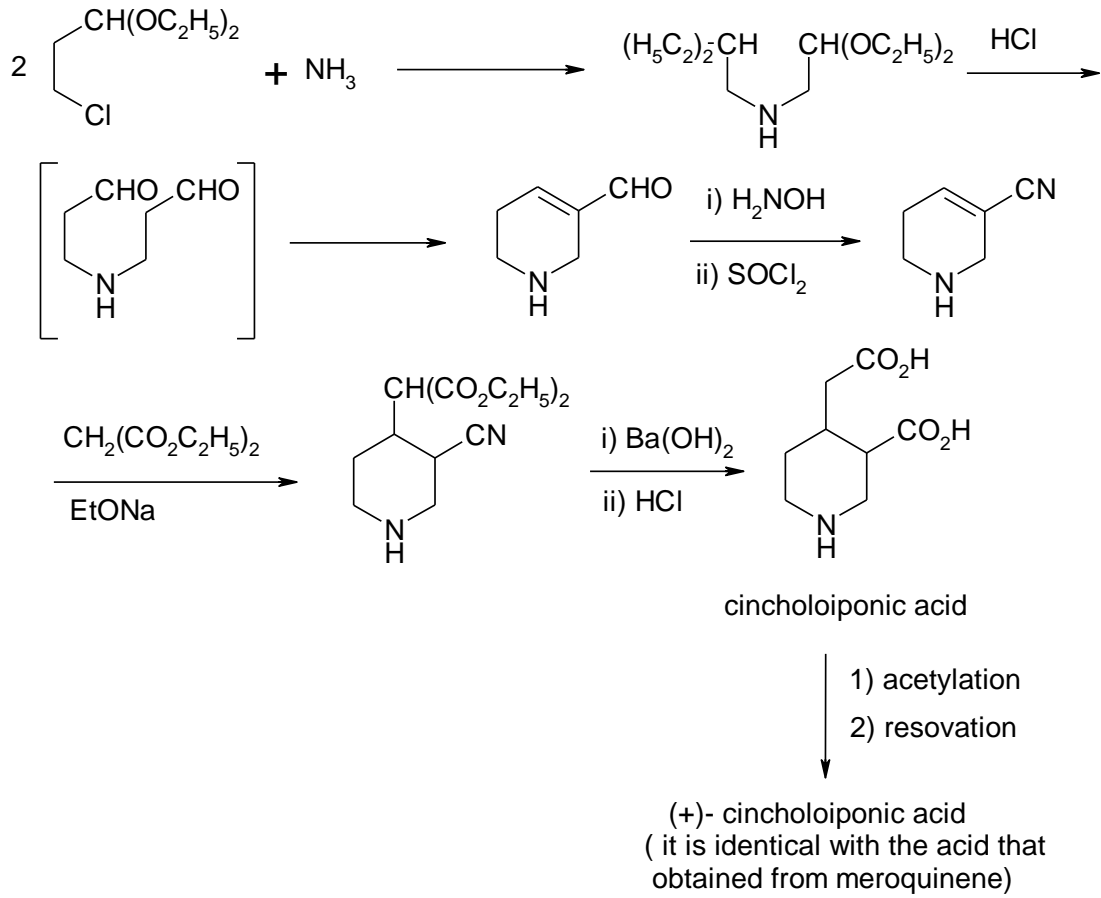
شكل 90

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



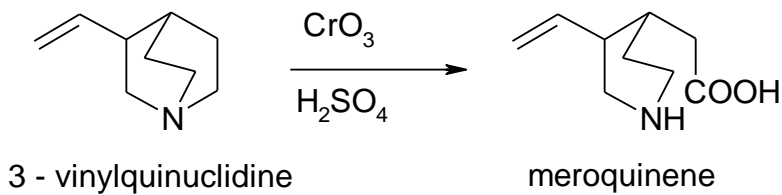
شكل 91

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

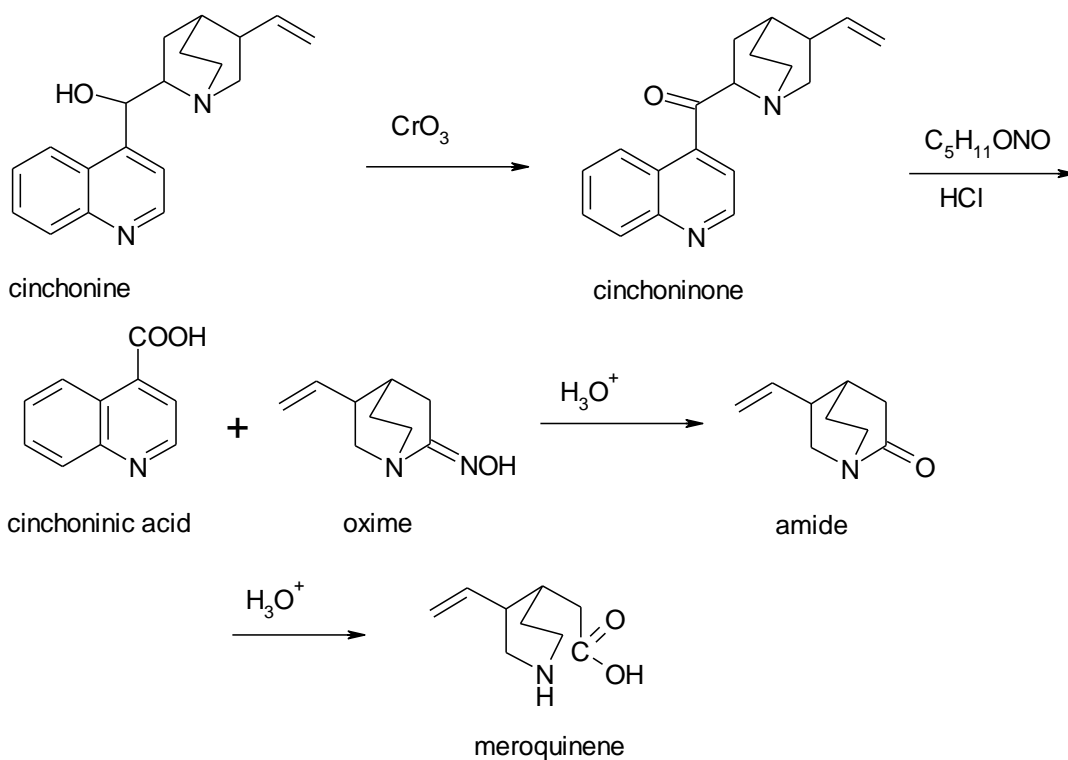


شكل 92

- 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:



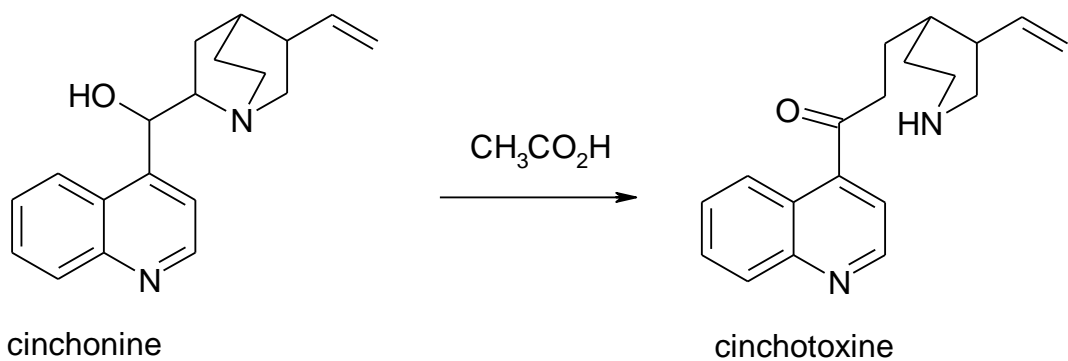
- إذن في السينكونين الموضع رقم 4 في النصف الكينوليني يتصل بالموضع رقم 8 في النصف الثاني.
- 7- أمكن استنباط موضع مجموعة الهيدروكسيل في النصف الثاني من السينكونين من خلال التفاعلات التالية:-

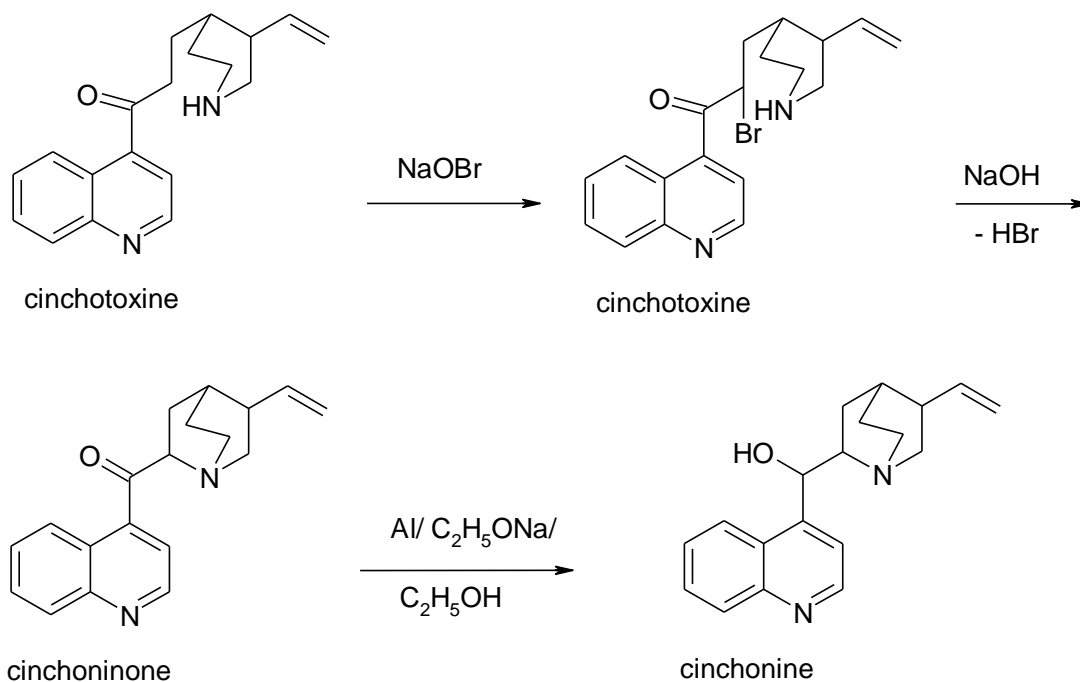


شكل 93

طريقة تحضير السينكونين:-

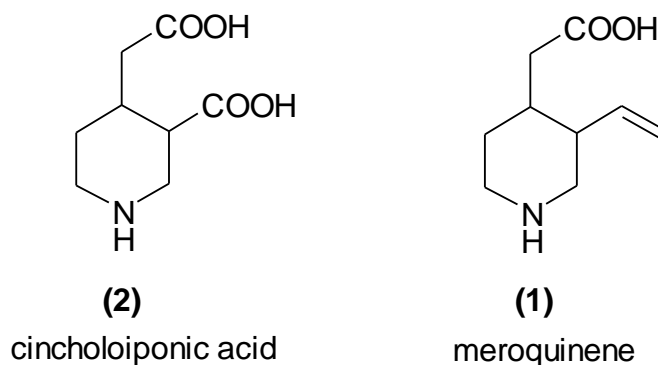
حُضِر السينكونين تحضيراً جزئياً مبتدئاً من السينكوتوكسين (cinchotoxine)، والذي تم تحضيره بتأثير حمض الخليك على السينكونين لمدة طويلة.





شكل 94

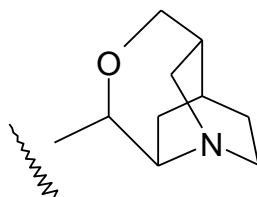
تحتوي أشباه قلويات سينكونا في بنائها أربع ذرات كربون غير متناظرة، هذا وقد أظهرت تجربة التكرس (Degradation) على أشباه قلويات سينكونا السائدة (كينين وكينيدين وسينكونين وسينكونيديين) أن النواتج هي الشيء نفسه في جميع الحالات، إذ تنتج المركبات (1) و (2) النشطة ضوئياً، الأمر الذي يشير إلى أن الهيئة الفراغية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



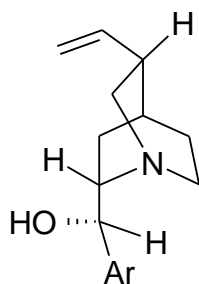
وإذا ما اختزلت مجموعة الهيدروكسيل التي على ذرة الكربون رقم 9 إلى مجموعة مثيلين (CH_2) في شبه القلوي سينكونين فإن الناتج يختلف تماماً من ناتج اختزال المجموعة نفسها في مركب سينكونيديين (كل من الناتجين له دوران نوعي مختلف). وعليه فإن شبه القلوي سينكونين يختلف عن نظيره سينكونيديين في الكيمياء الفراغية عند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

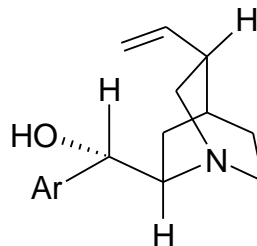
لكل من سينكونين وكينيدين القدرة على تكوين إيثر حلقي (وهذا مميز لأشباه القلويدات من نوع Dextro)، وهذا لا يمكن أن يحدث إلا إذا كان البديل على كل من ذرتي الكربون رقم 3، 8 هي وضع سيس لبعضهما.



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:



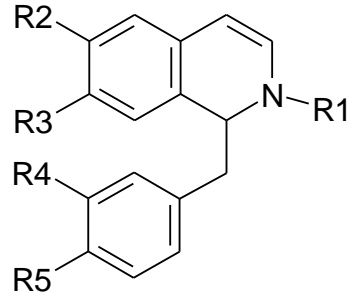
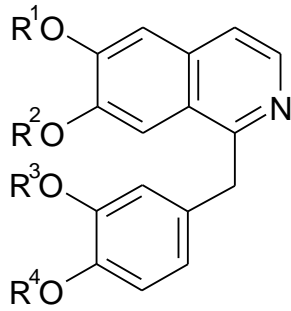
(-) - cinchonine
(-) - quinine



(+) - cinchonine
(+) - quinidine

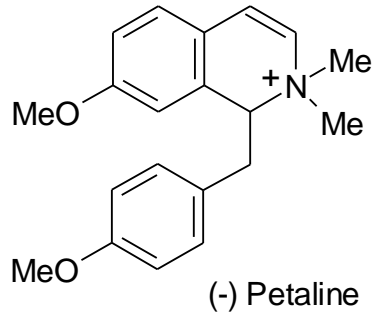
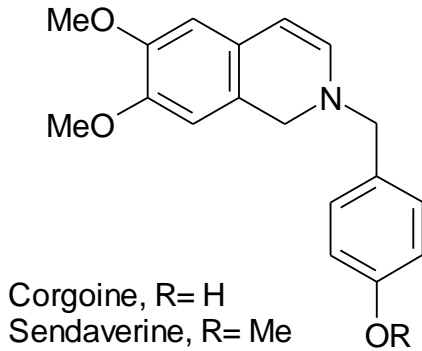
مجموعة أيزوكينولين (Isoquinoline group)
بابافرين (Papaverine)

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
Papverine	Me	Me	Me	Me
Pacodine	Me	H	Me	Me
Palaudine	Me	Me	H	Me
Savanine	Me	H	-CH ₂ -	

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



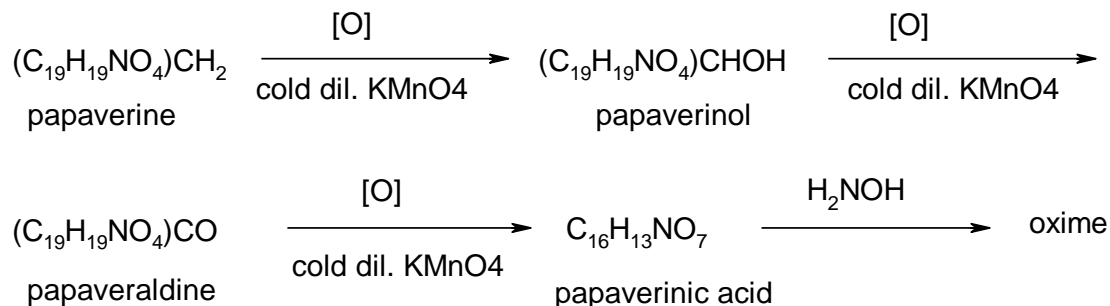
شكل 95

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

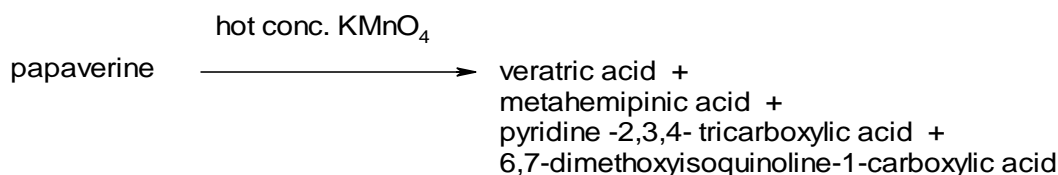


البابافرين يحتوي على ذرة نيتروجين ثاليثية واربع مجموعات ميثوكسي (OCH₃).
-2



شكل 96

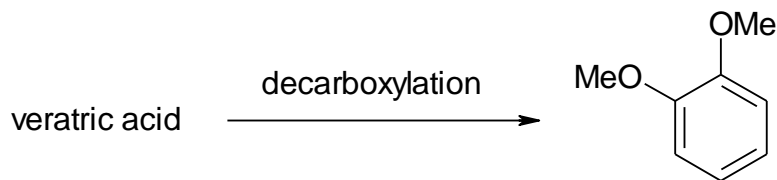
أكسدة البابافرينول تثبت أنه كحول ثانوي، كما أن الحصول على الأوكسيم (oxime) يؤكد احتواء حمض البابافرينيك على مجموعة ميثيلين (CH₂) ومجموعتين ميثوكسي (OCH₃) ومجموعة كربونيل (CO).
-3



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:-

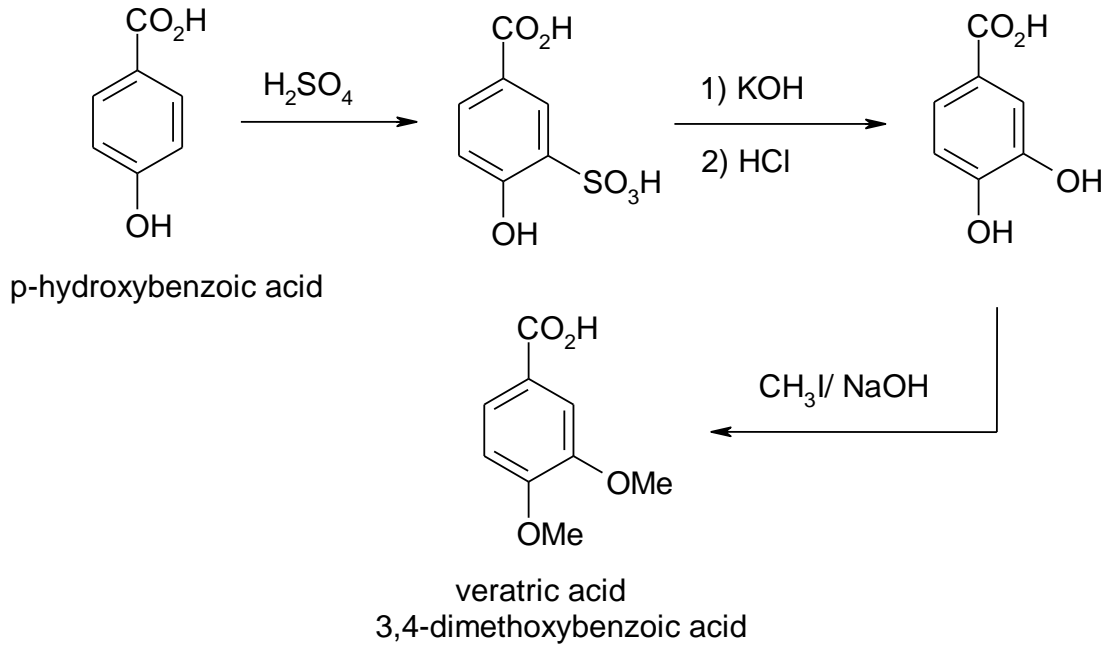
-1



veratrole
(o-dimethoxybenzene)

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

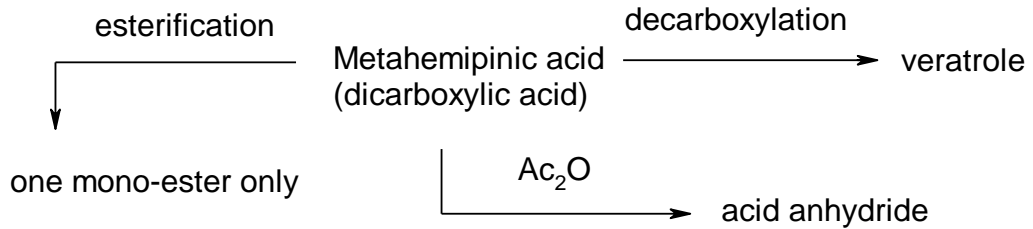
-2 وللتعرف على موضع مجموعة الكربوكسيل بالنسبة لمجموعتي الميثوكسي تم تحضير حمض الفيرتريك بالطريقة التالية:-



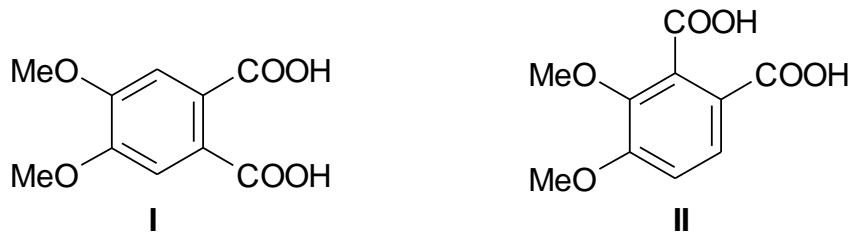
شكل 97

B: The chemical structure of Metahemipinic acid:-

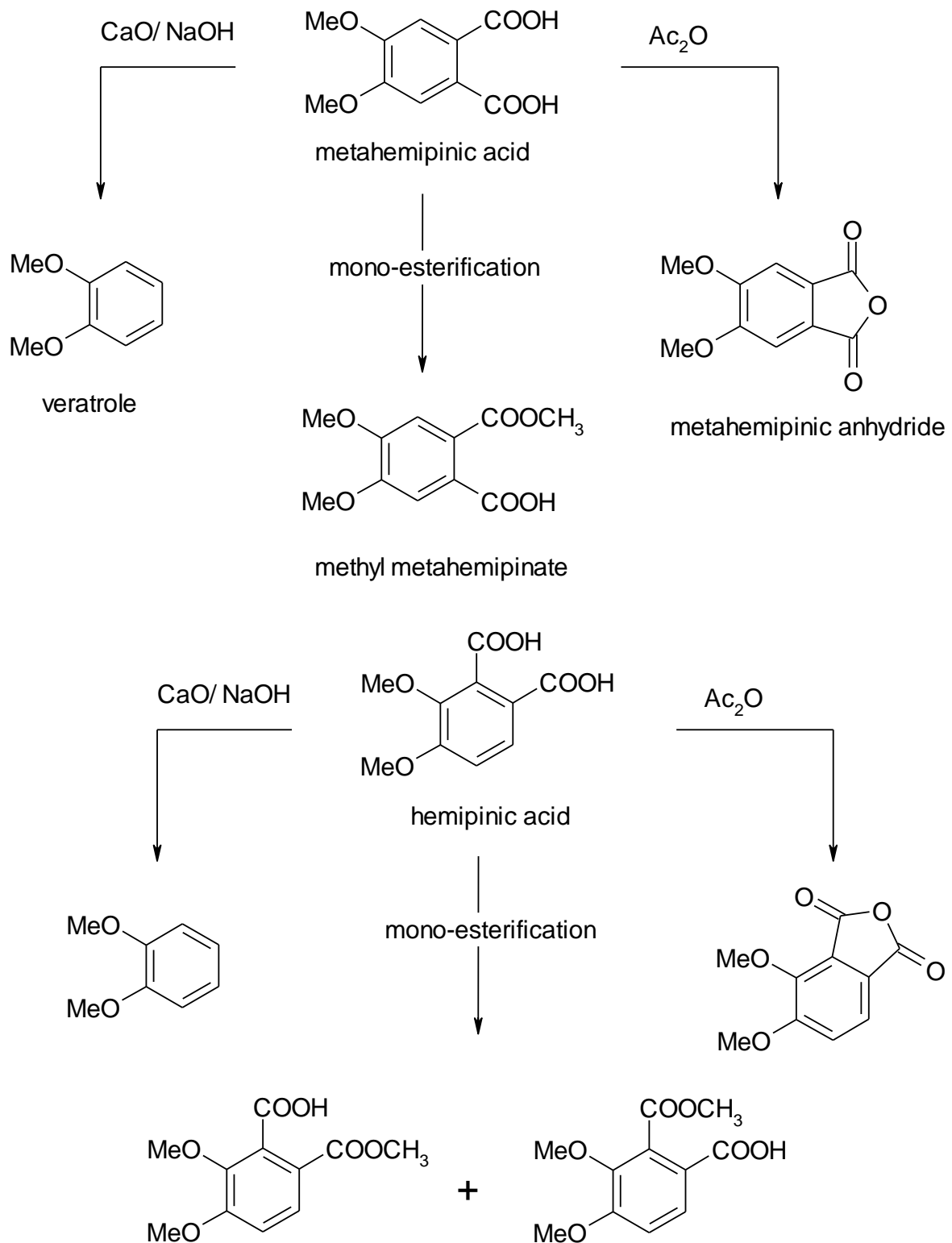
1- نستنتج من التفاعلات التالية



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.

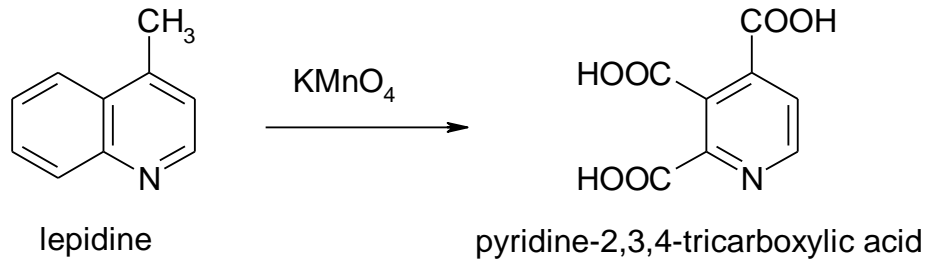


شكل 98

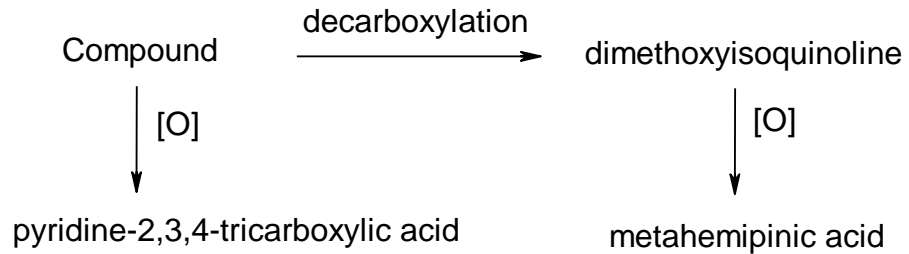
C: The chemical structure of pyridine-2,3,4-tricarboxylic acid



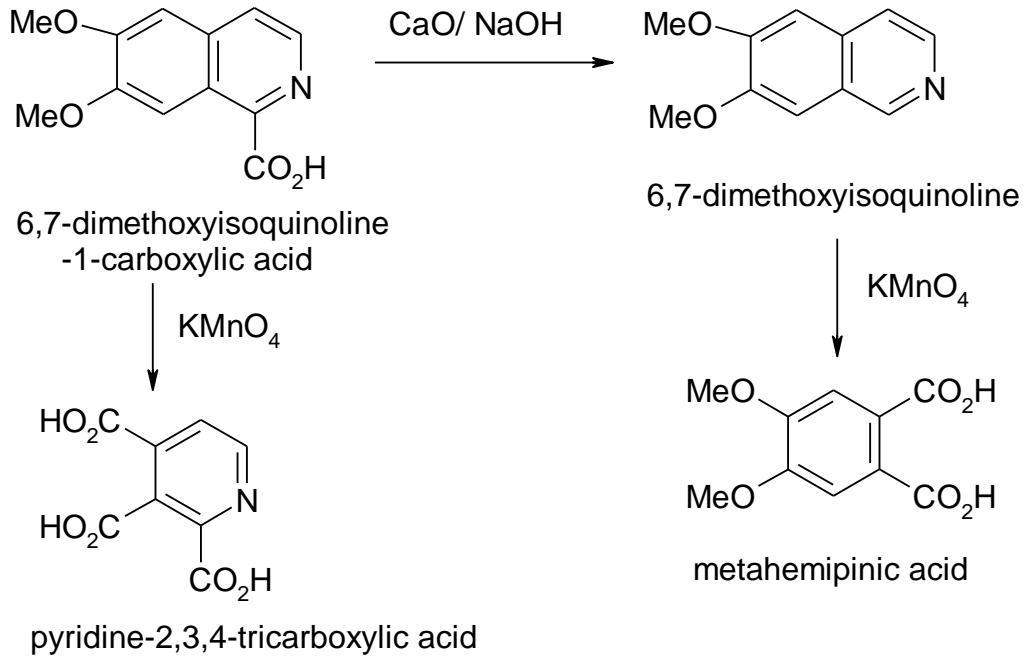
بالإضافة إلى هذا التفاعل أثبتت الاختبارات التقليدية احتواء ذلك الحمض على ثلاث مجموعات كربوكسيل، وبالتالي أمكن التأكد من أن هذا الحمض هو حمض بيريدين ثلاثي كربوكسيلك (pyridine tricarboxylic acid)، ولتحديد مواضع مجموعات الكربوكسيل بدقة فقد تم تحضير ذلك الحمض من التفاعل التالي:-



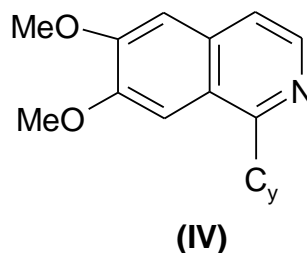
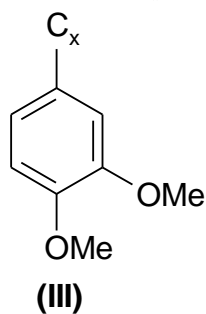
D: The chemical structure of 6,7- Dimethoxyisoquinoline-1-carboxylic acid:-



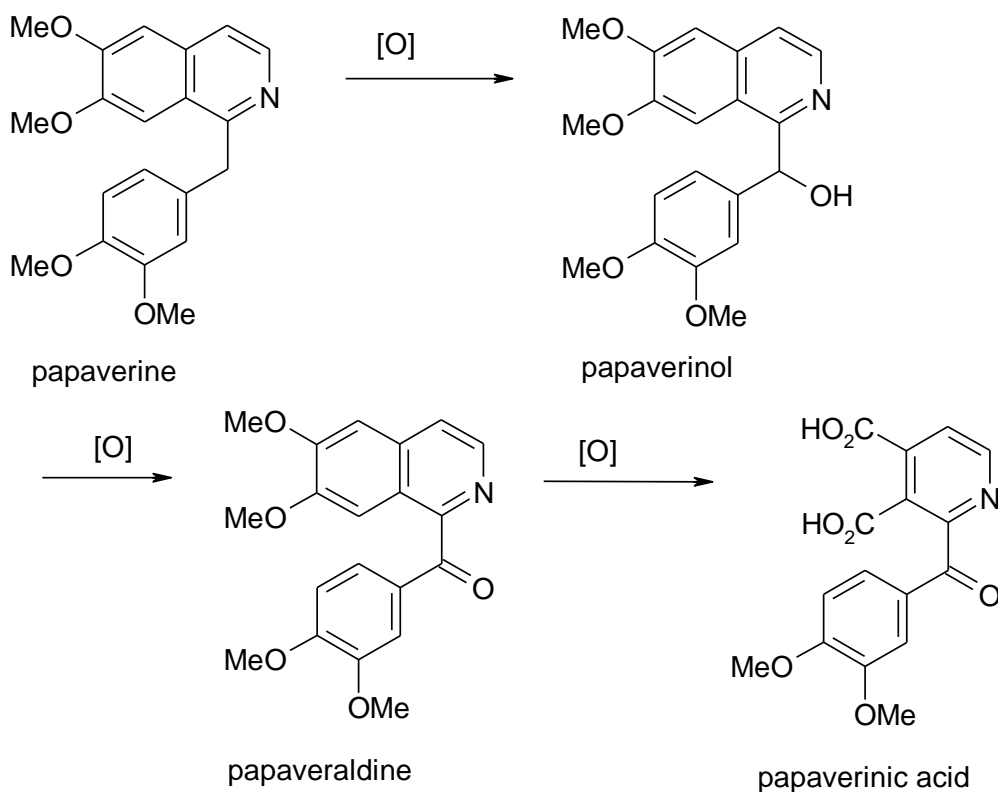
يتضح من تلك التفاعلات أن ذلك المركب مشتق من الأيزوكينولين ويحتوي على مجموعتي ميثوكسي ومجموعة كربوكسيل تتواجد في الموضع رقم 1 في الأيزوكينولين، وبالتالي يمكن القول بأن هذا المركب هو حمض 6,7-ثنائي ميثوكسي ايزوكينولين-1-كربوكسيلك والذي يوضح التفاعلين السابقين كما يلي:-



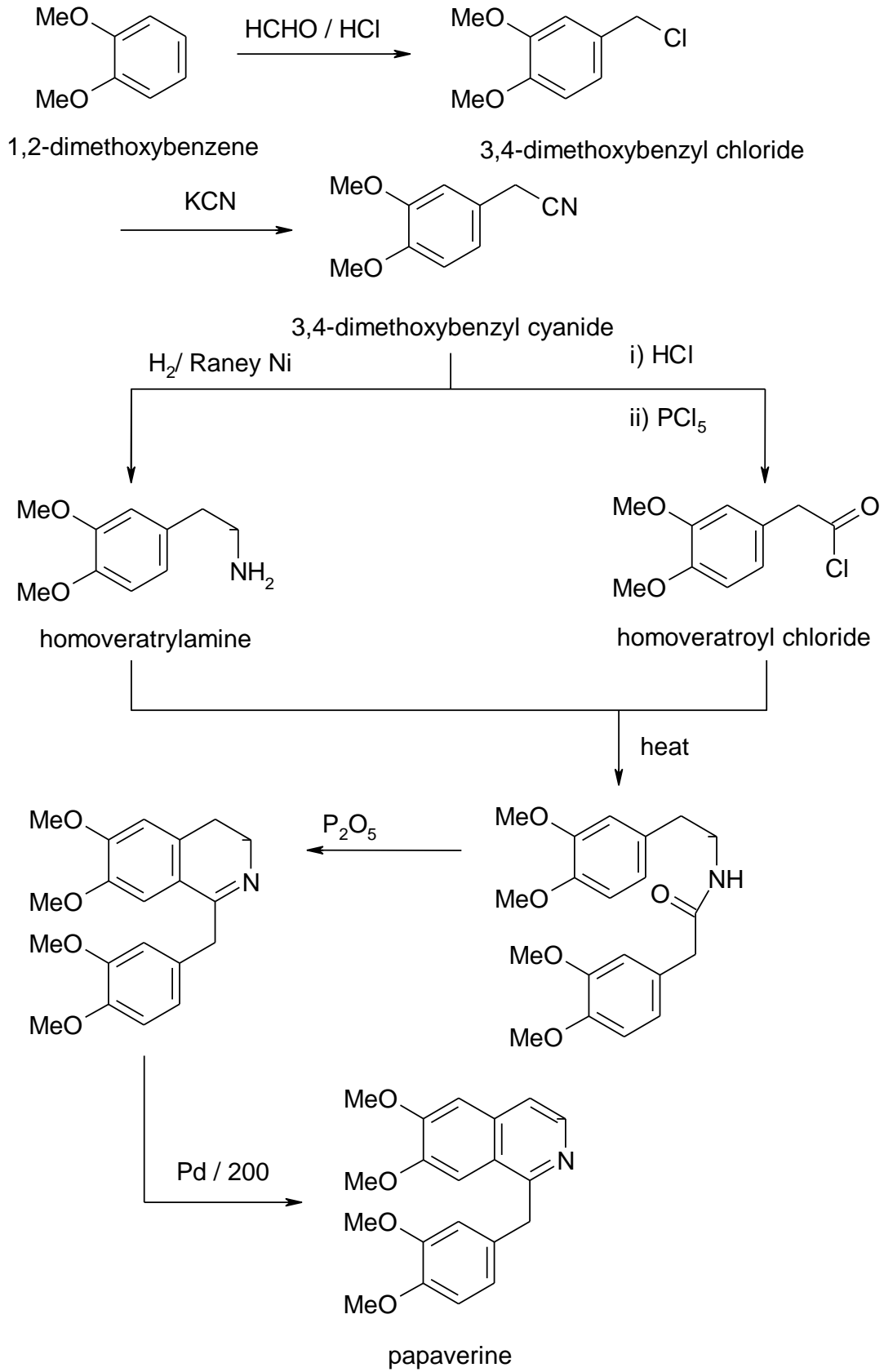
من استنتاجات التفاعلات السابقة أمكن تقرير التركيب البنائي للبابافرين كما يلي:-



- 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)]



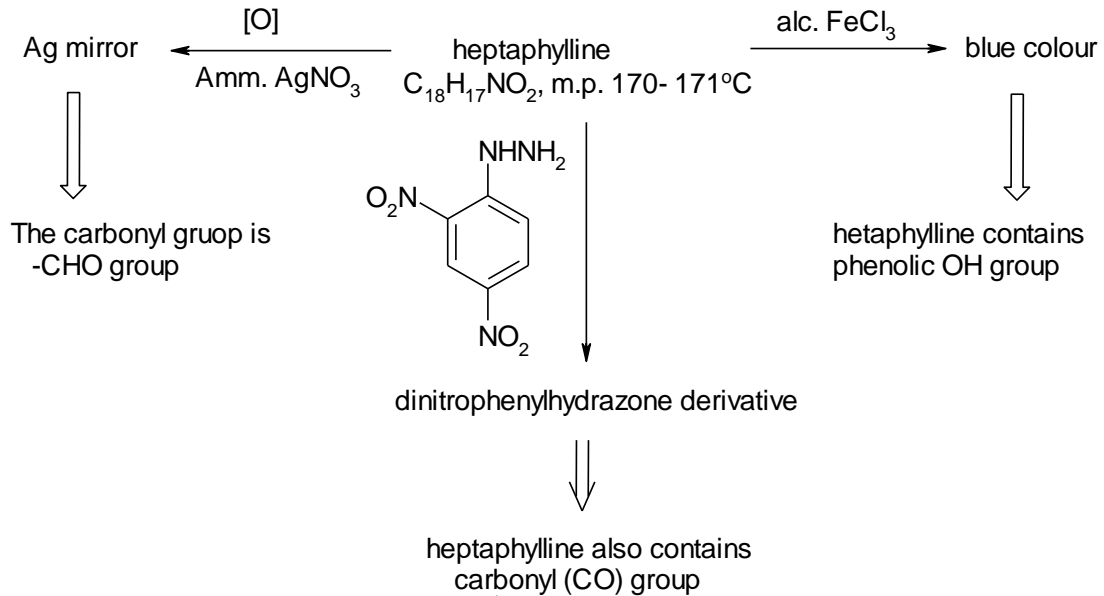
شكل 101
هيبتافيلين (Heoptaphylline)

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:-

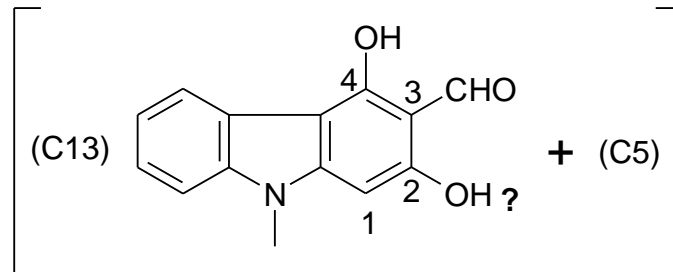
1- دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية (The ultraviolet spectrum) أعطت حزماً ضوئية (bands) عند 234, 278, 298, 346 nm، دلالة على وجود نواة الكربازول. ومما يؤكد ذلك فإن الهيبتافيلين يعطي لون أخضر عند تفاعله مع حمضي الكبريتيك والنتريك المركزين.

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:-

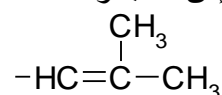


إذن مجموعة OH إما أن توجد على الموضع 2 أو الموضع 4، وذلك حتى تستطيع تكوين رابطة هيدروجينية مع مجموعة الفورميل.

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

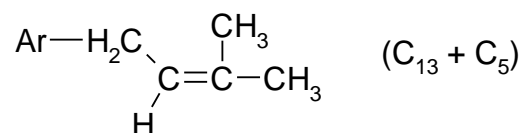


توجد في تركيب الهيبتافيلين.

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)

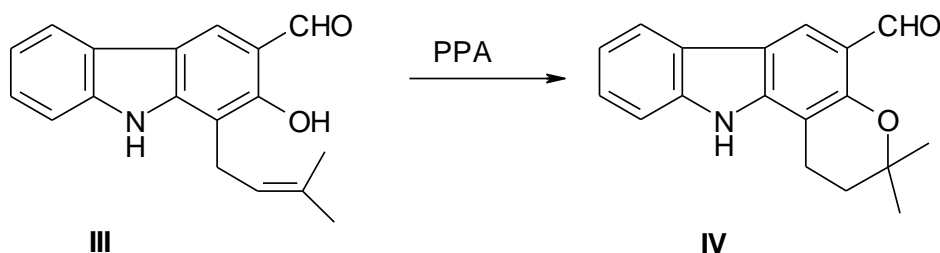
vii- 9.00 (s, 1H, CH) formyl proton

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

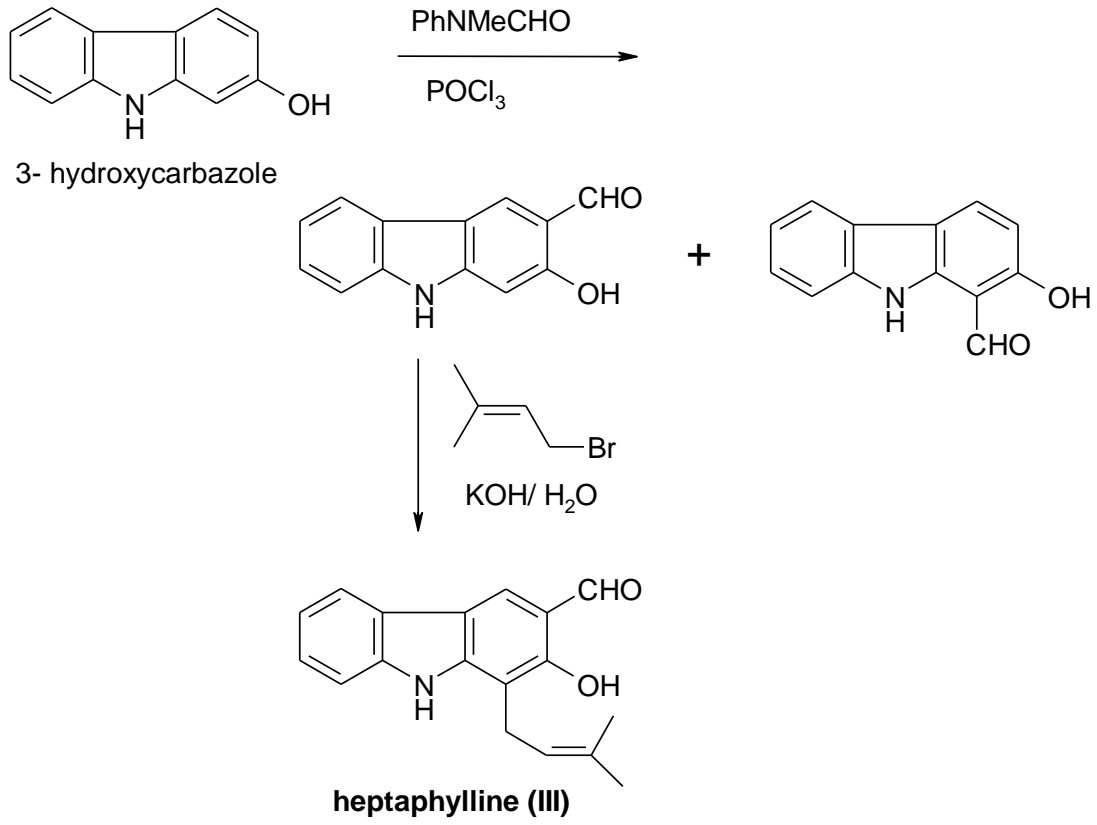
2 equivalent CH₃ groups;

= 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

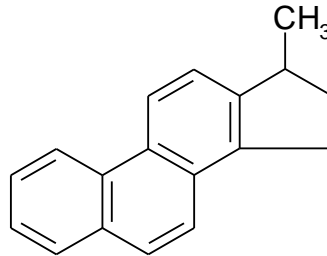
الستيرويدات (Steroids)

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".

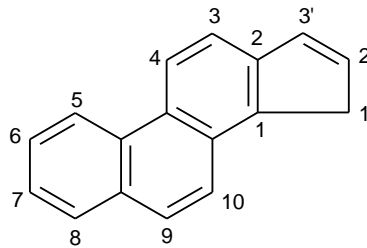
وتشتمل الستيروولات على العديد من المجموعات مثل فيتامين D وأشباه القلويات الستيرويدية والهرمونات الجنسية والأحماض الصفراوية والستيروولات (sterols) والكاردينولات واليوفادينولات وغير ذلك من المجموعات. ولعل أكبر مجموعة من الستيرويدات في عددها الستيروولات، وهي الأخرى مركبات كحولية.

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



Diel's hydrocarbon

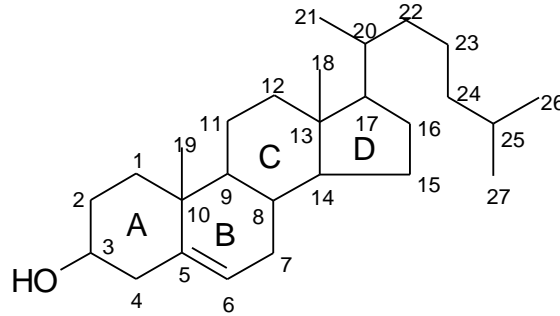
وبالتالي يقال أن أساس التركيب الهيكلي للستيروولات هو 1,2- سيكلوبنتينوفيننثارين (-1,2) (cyclopentenophenanthrene)



1,2- cyclopentenophenanthrene

الستيرولات (Sterols) :-

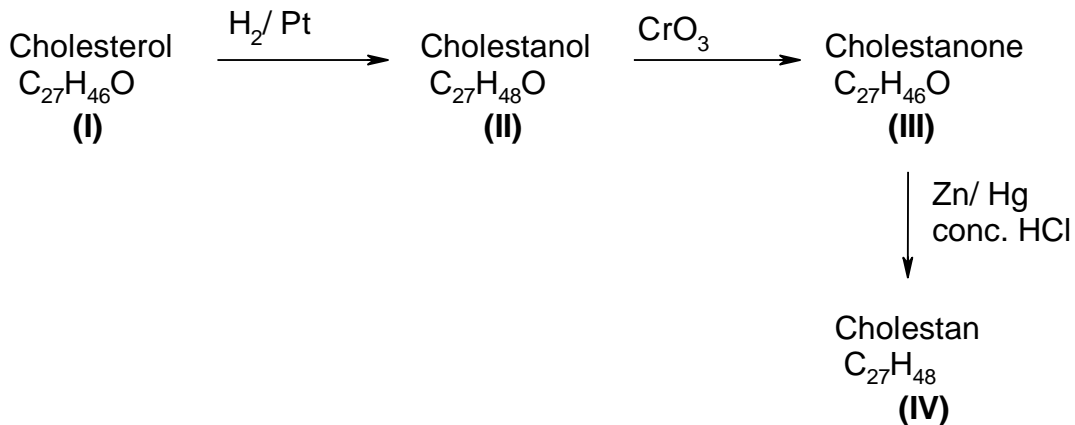
يمثل الكولسترول أبرز مثال على مجموعة الستيرولات، ويتوافر في جميع أنسجة الجسم وعلى الأخص الدماغ والحبل الشوكي والحصوات الصفراوية. هذا ويحوي جسم الإنسان حوالي نصف رطل من الكولسترول. وإذا ما ترسبت مشتقات الكولسترول في شرايين الجسم فإن ذلك يؤدي إلى تصلب الشرايين وارتفاع ضغط الدم. ويتضح بناء الكولسترول من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

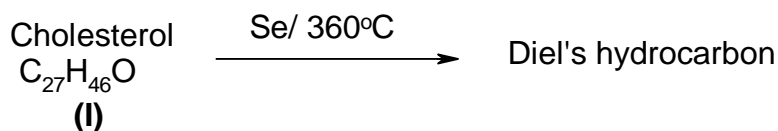
1- التعرف على التركيب الهيكلي للحلقات الأربعة:-

The Structure of the ring system:-

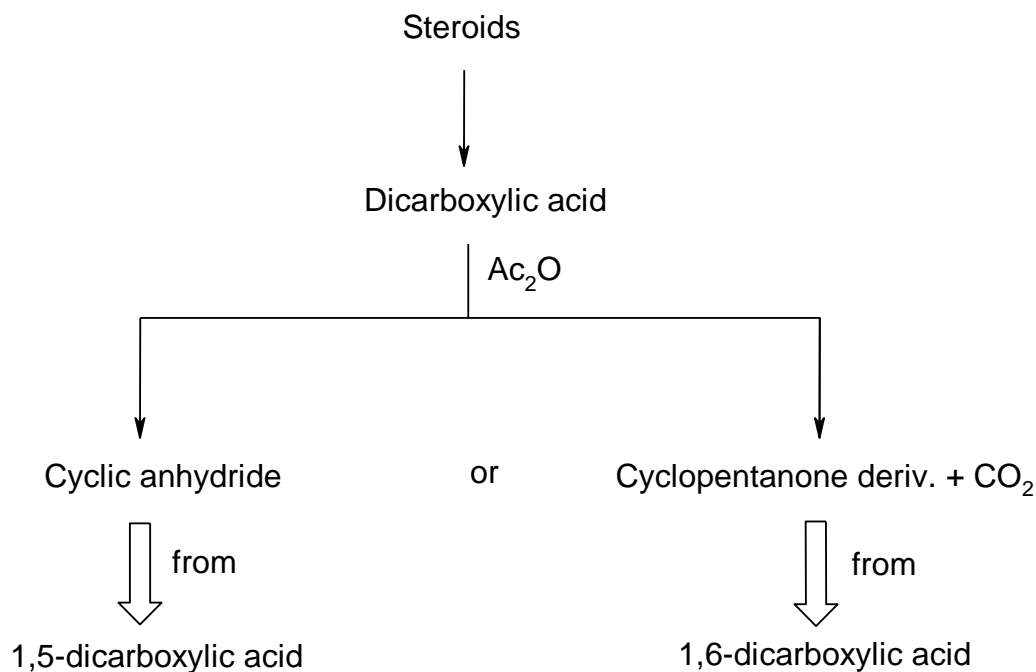
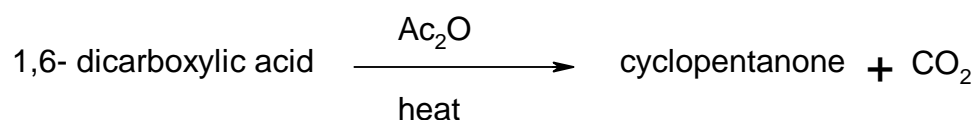
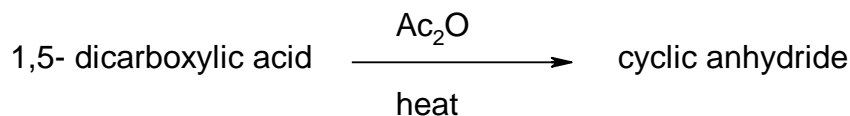


1- أ - اختزال I إلى II يشير إلى تواجد رابطة ثنائية في المركب I.
 ب - أكسدة II إلى III تبرهن على أن مجموعة OH مجموعة كحولية ثانوية.
 ج - الكولستان IV هيدروكربون مشبع صيغته العامة هي $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ والتي تقابل مركب رباعي الحلقة.

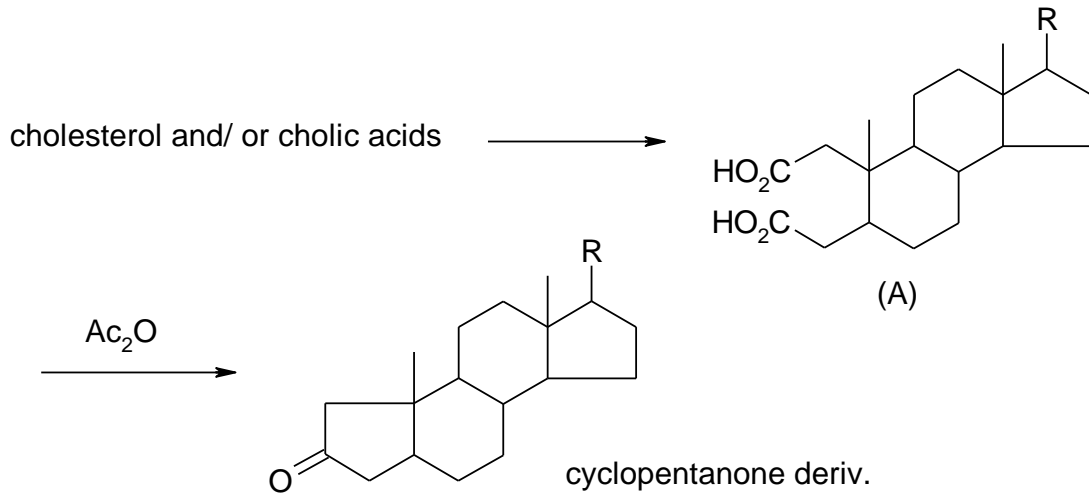
2- بانتزاع الهيدروجين من الكولسترول اعطى



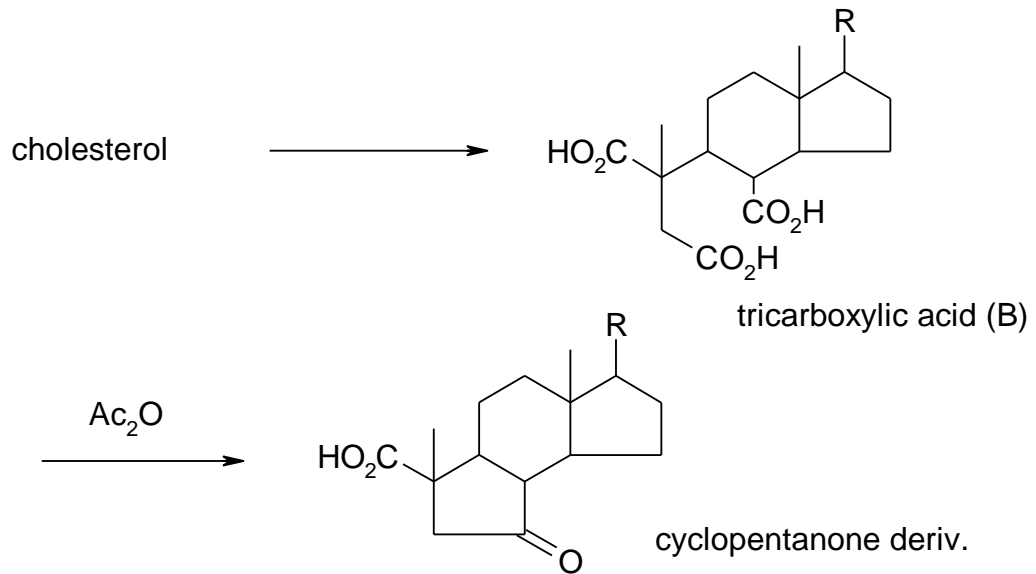
إذن الكولسترول يحتوي على السيكلوبنتينوفنتارين في تركيبه البنائي، وتم التأكد من ذلك من خلال تفسير نواتج أكسدة السترولات والأحماض الصفراوية ومن تحضير الكولسترول. 3- نواتج تفاعلات الأكسدة التي أدت إلى فتح حلقات هيكل السترولات البنائي هي أحماض ثنائية الكربوكسيل، وتم تحديد مواضع مجموعتي الكربوكسيل بالنسبة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



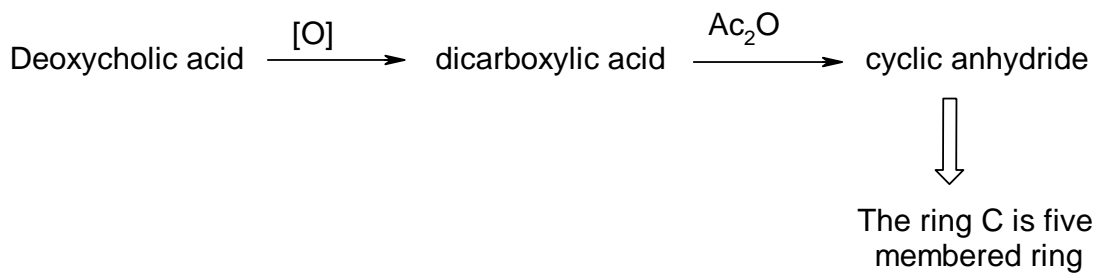
أولاً: تحديد حجم الحلقة A:-



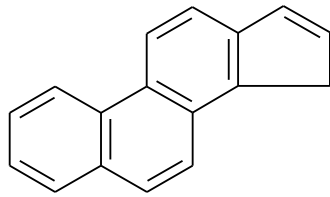
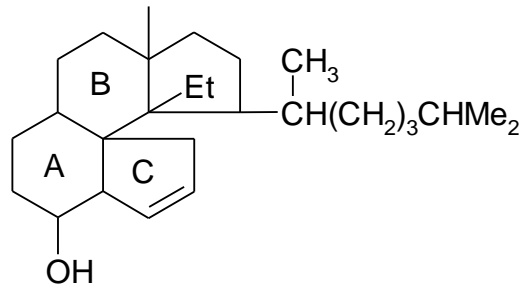
إذن الحلقة A في الستيرويدات (الكولسترول) والأحماض الصفراوية (حمض كولييك cholic acid) تكون حلقة سداسية.
ثانياً: تحديد حجم الحلقة B:-



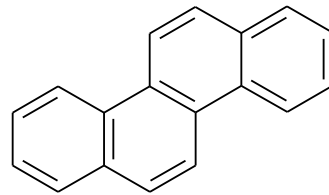
ايضا الحلقة B في الكولسترول تكون حلقة سداسية.
ثالثاً: تحديد حجم الحلقة C:-



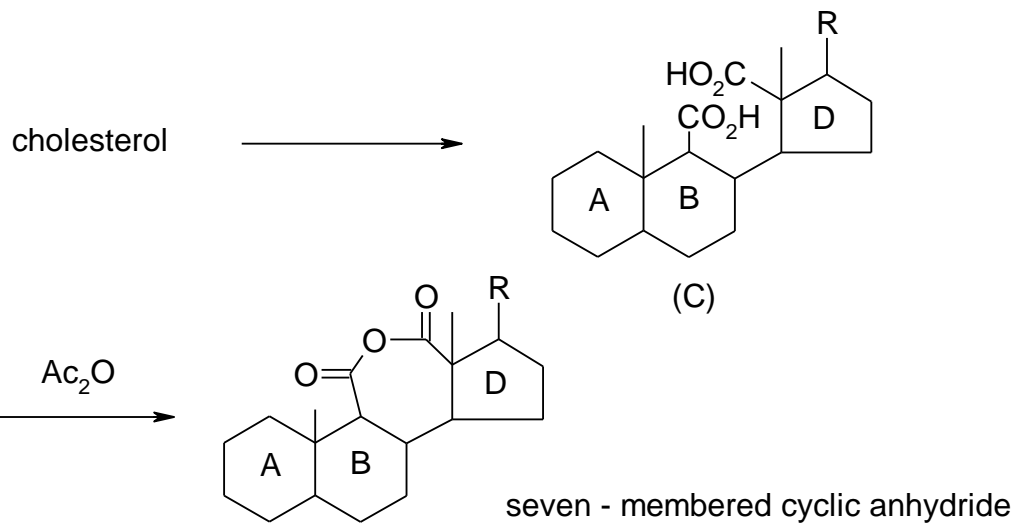
في ضوء هذا الاستنتاج لحجم الحلقة C على أنها حلقة خماسية اقترح Windaus & Wieland التركيب البنائي التالي للكولسترول:-

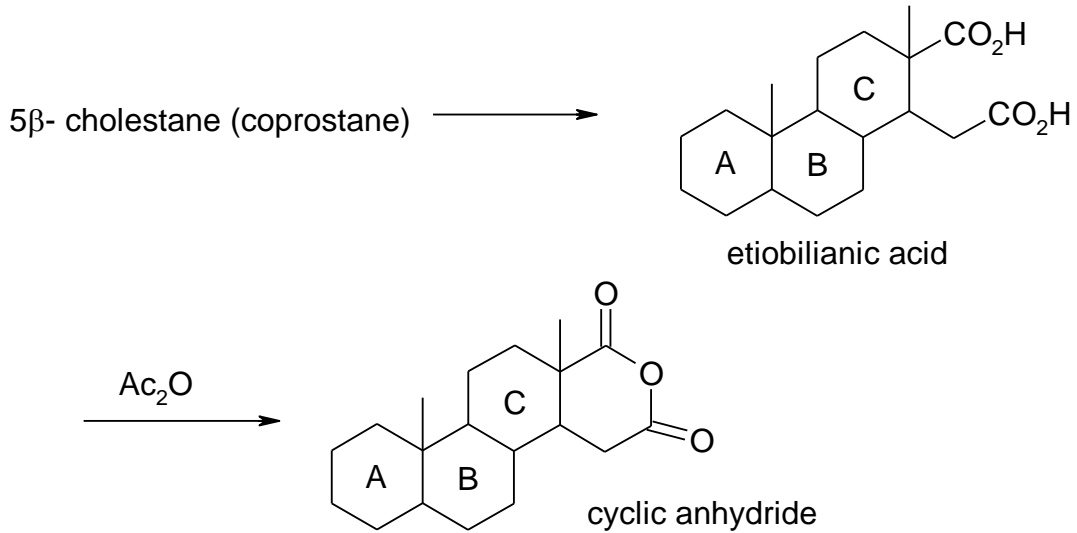


cyclopentenophenanthrene



chrysene



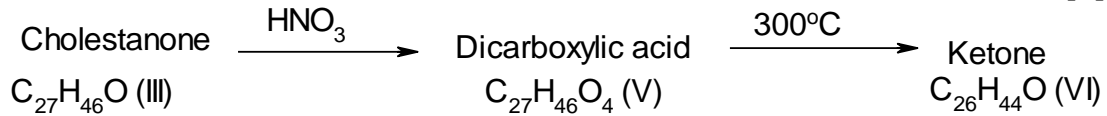


2- تحديد موضع كل من مجموعة OH والرابطة الثنائية

-(Positions of the hydroxyl group and double bond)

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

-:[1]



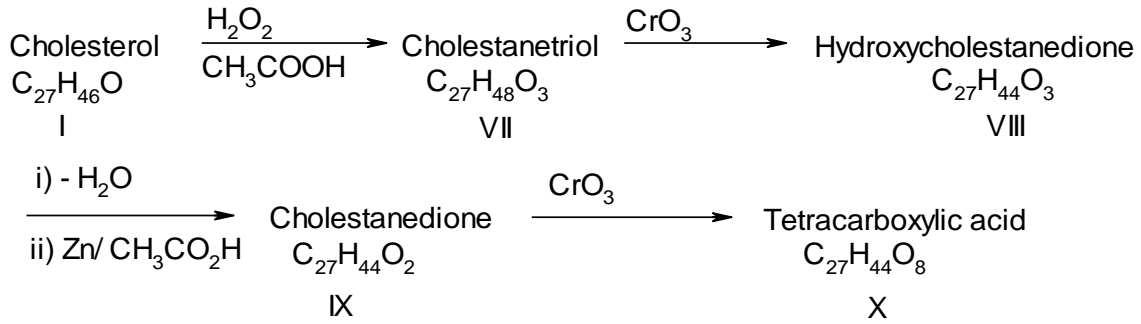
أ- احتواء الحمض V على نفس عدد ذرات الكربون في الكيتون III يعني تواجد مجموعة الكيتون (CO) في إحدى الحلقات الأربعة.

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.

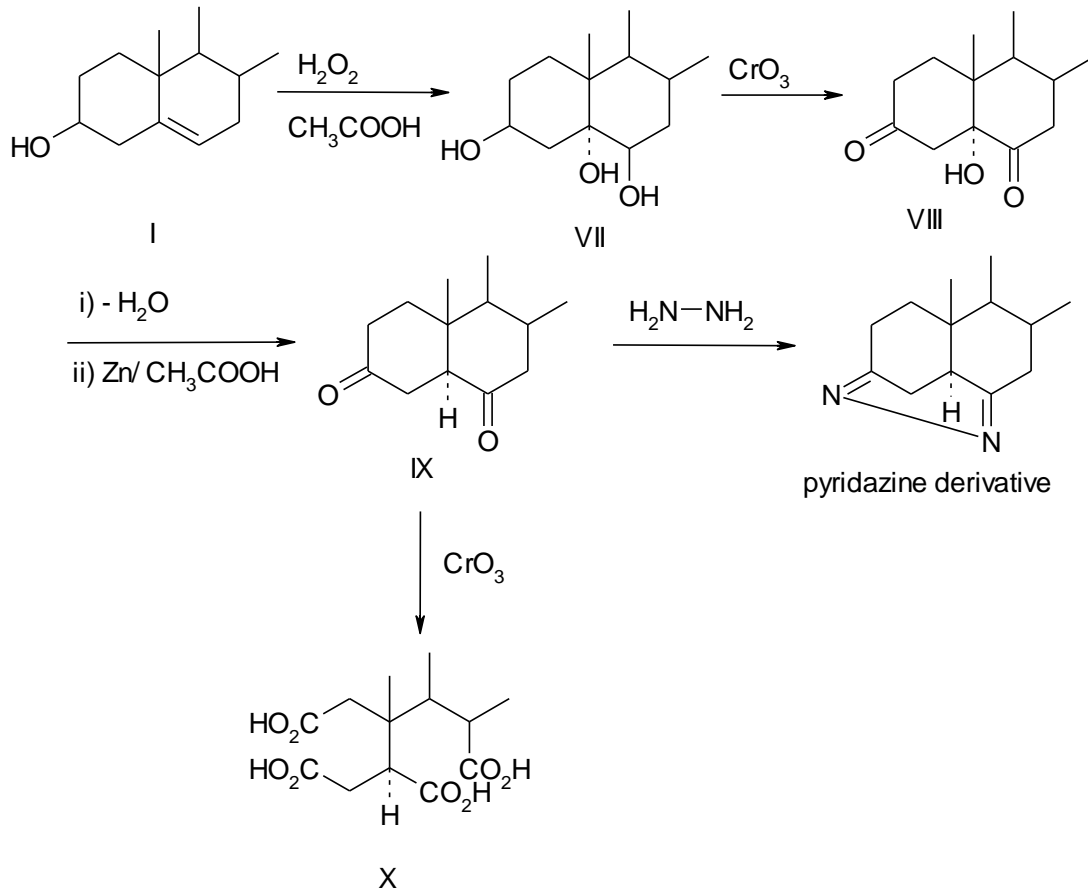
ج- الكولستيرول يحتوي على 3 حلقات سداسية بالإضافة إلى حلقة خماسية من ذرات الكربون. وبالتالي يتم الحصول على الحمض V عن طريق فتح إحدى الحلقات السداسية الثلاثة A, B, C، أي أن مجموعة OH في الكولستيرول متواجدة في إحدى هذه الحلقات.

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.

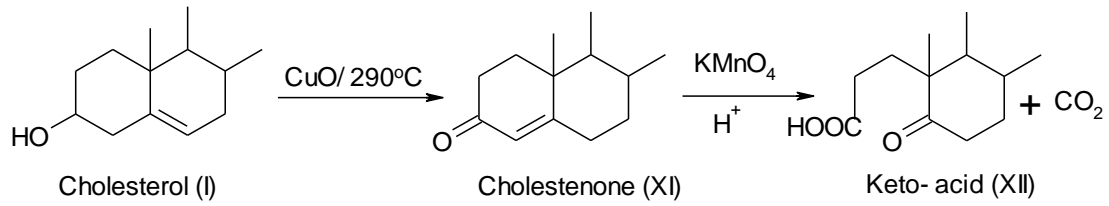
-:[2]



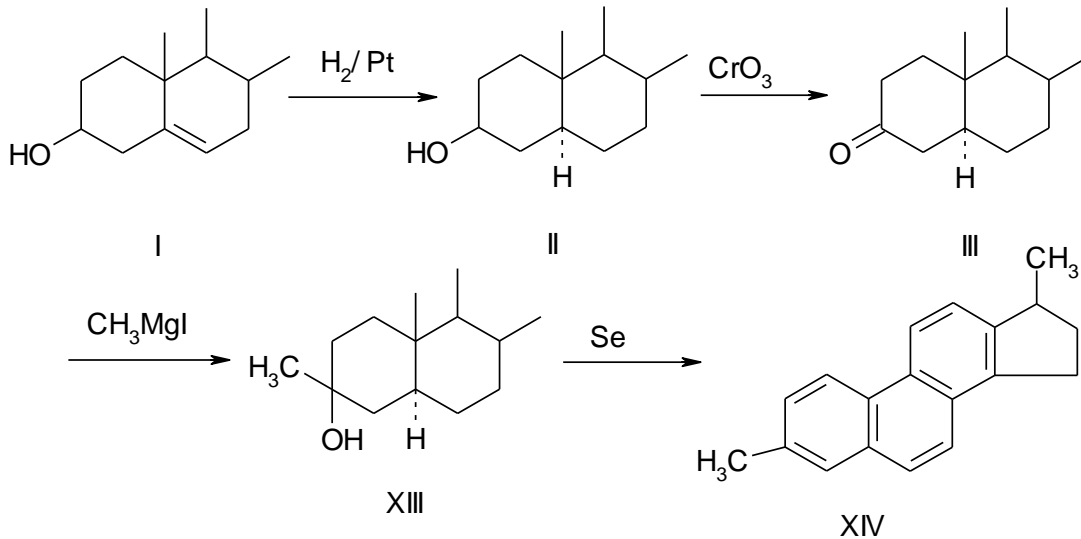
أ - تحول I إلى VII تم عن طريق هيدروكسلة الرابطة الثنائية.
 ب - الحصول على الدايون (VIII) من أكسدة مجموعتي OH في VII يعني احتواء الترايول (VII) على مجموعتي OH ثانويتين ومجموعة OH ثالثية.
 ج - انتزاع ماء من VIII ثم اختزال الرابطة الثنائية الناتجة أعطى الكولستان دايون (IX) الذي تأكسد إلى الحمض (X) رباعي الكربوكسيل بدون فقد أي من ذرات الكربون يدل على تواجد مجموعتي الكربونيل (CO) في الدايون (IX) في حلقتين مختلفتين.
 نستنتج من ذلك تواجد مجموعة OH والرابطة الثنائية في حلقتين مختلفتين. وتأكيدا على ذلك الحصول على مشتق البيريدازين (pyridazine derivative) من تفاعل الدايون (IX) مع الهيدرازين دلالة على إنه جاما - ثنائي الكيتون (δ - diketone).
 د - حيث أنه تم إثبات وضعية مجموعة OH في الحلقة A فلا يمكننا فهم التفاعلات السابقة فهما كاملاً إلا إذا كانت مجموعة OH في الموضع 3 والرابطة الثنائية بين الموضعين 5 و 6. وبالتالي أمكننا كتابة المعادلات الكيميائية التالية لشرح سلسلة التفاعلات السابقة:-



[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.



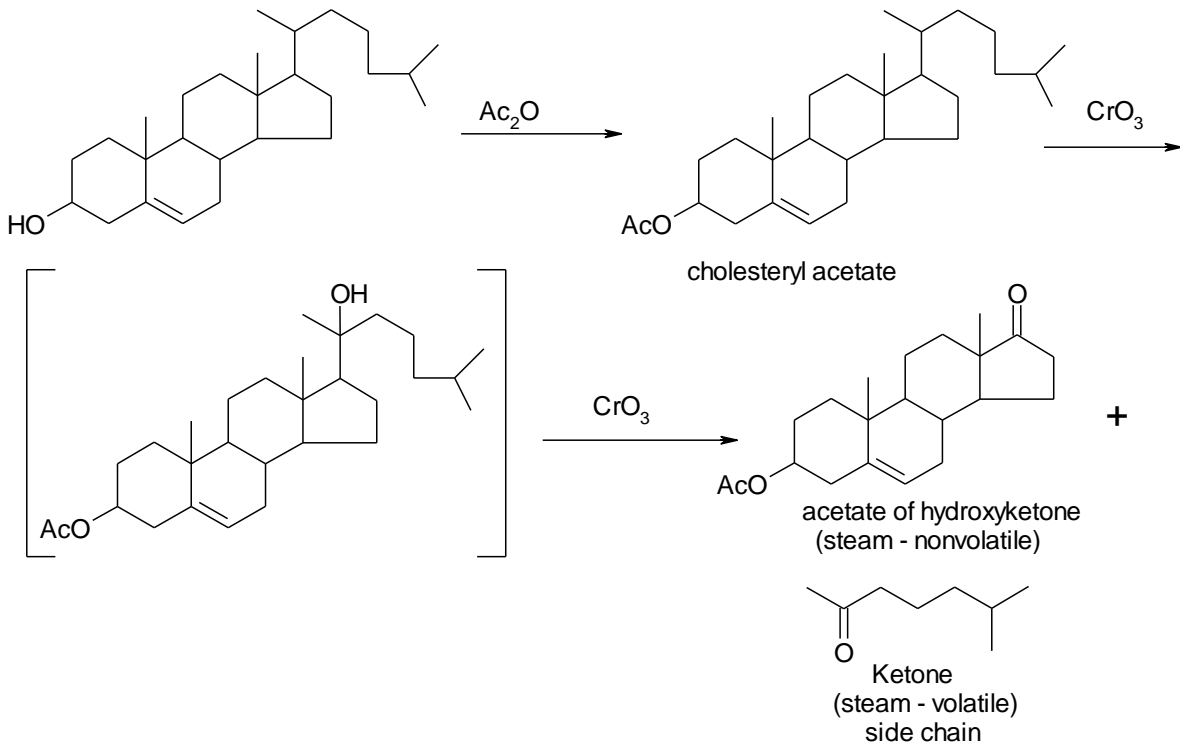
تم التأكد من التركيب البنائي للمركب XIV عن طريق تحضيره معملياً.

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

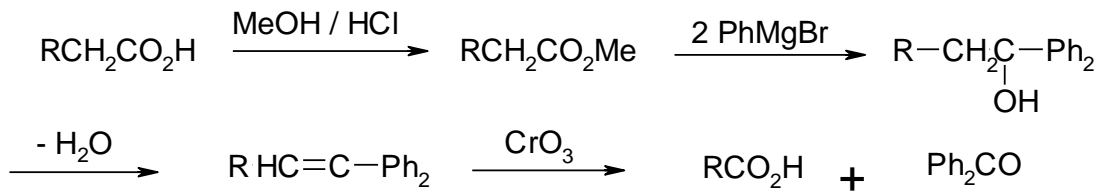
1- أسيلة الكولسترول أعطت خلات الكولستيريل (cholesteryl acetate) التي تأكسدت بواسطة CrO₃ إلى مادتين إحداهما كيتون يتطاير بخارياً والأخرى مشتق الخلات لهيدروكسي كيتون.

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.

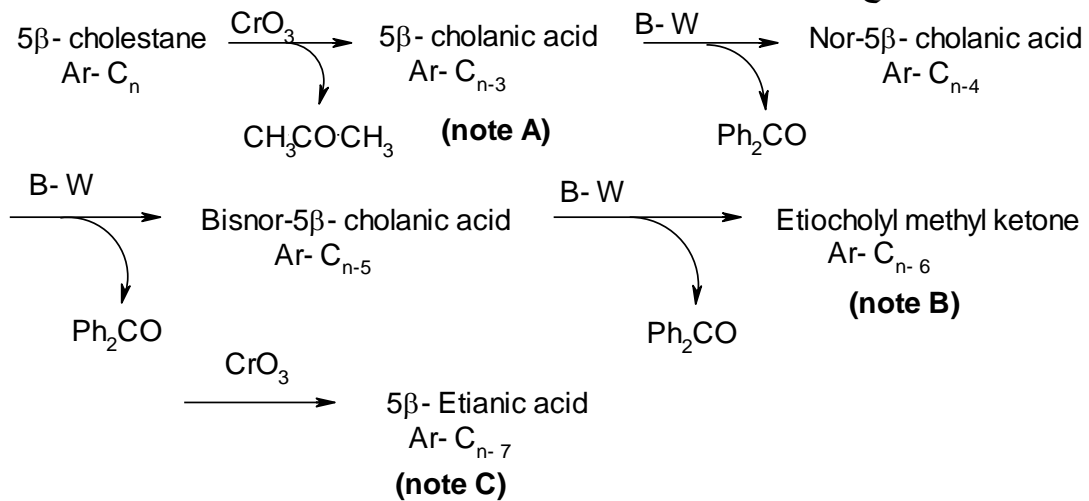
3- هذه النتائج لا توضح موضع اتصال هذه السلسلة الجانبية بهيكل الكولسترول، ولكن إذا توقعنا أن هذا الموضع هو رقم 17 فيمكننا صياغة التفاعلات السابقة كما يلي:-



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



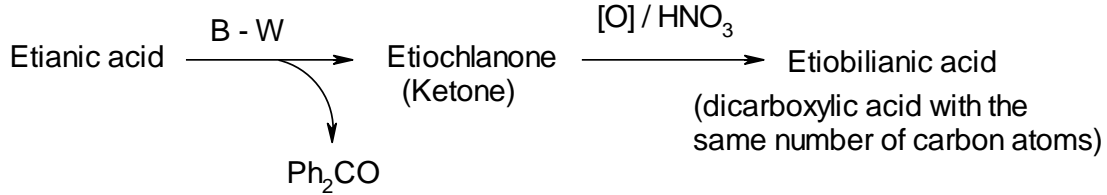
5- بتطبيق تفاعل B - W على 5β- cholestane (coprostane) والذي يُحصل عليه من الكلوسترول نستنتج الملاحظات التالية:-



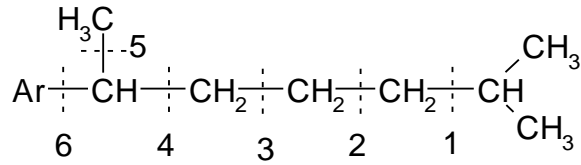
(note A) - السلسلة الجانبية تنتهي بمجموعة ايزوبروبيل $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ isopropyl group

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

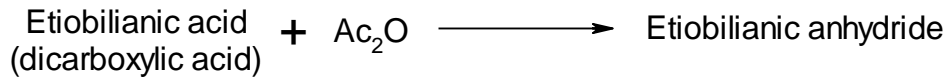
(note C) - حيث أنه فقدت ذرة كربون، إذن الكيتون $Ar - C_{n-6}$ هو مثيل كيتون $-CH_3CO$. وبالتالي فإن مجموعة الألكيل على الـ الفا- كربون في الحمض $Ar - C_{n-5}$ هي مجموعة مثيل $(CH_3 \text{ group})$.
-6



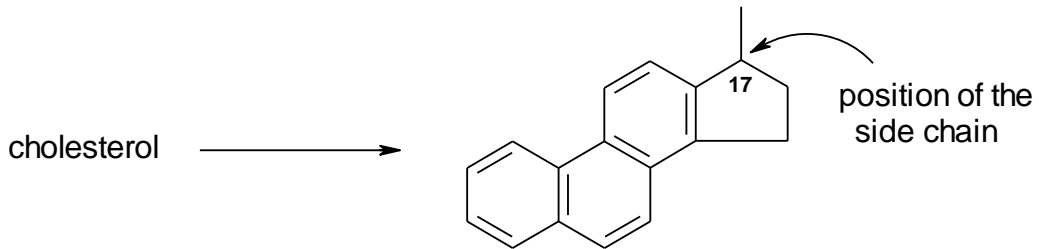
إذن الكيتون (etiochlanone) لأبد أن يكون كيتون حلقي، وبالتالي يوجد 8 ذرات كربون في السلسلة الجانبية، والتي تشتمل على التركيب البنائي الآتي:-



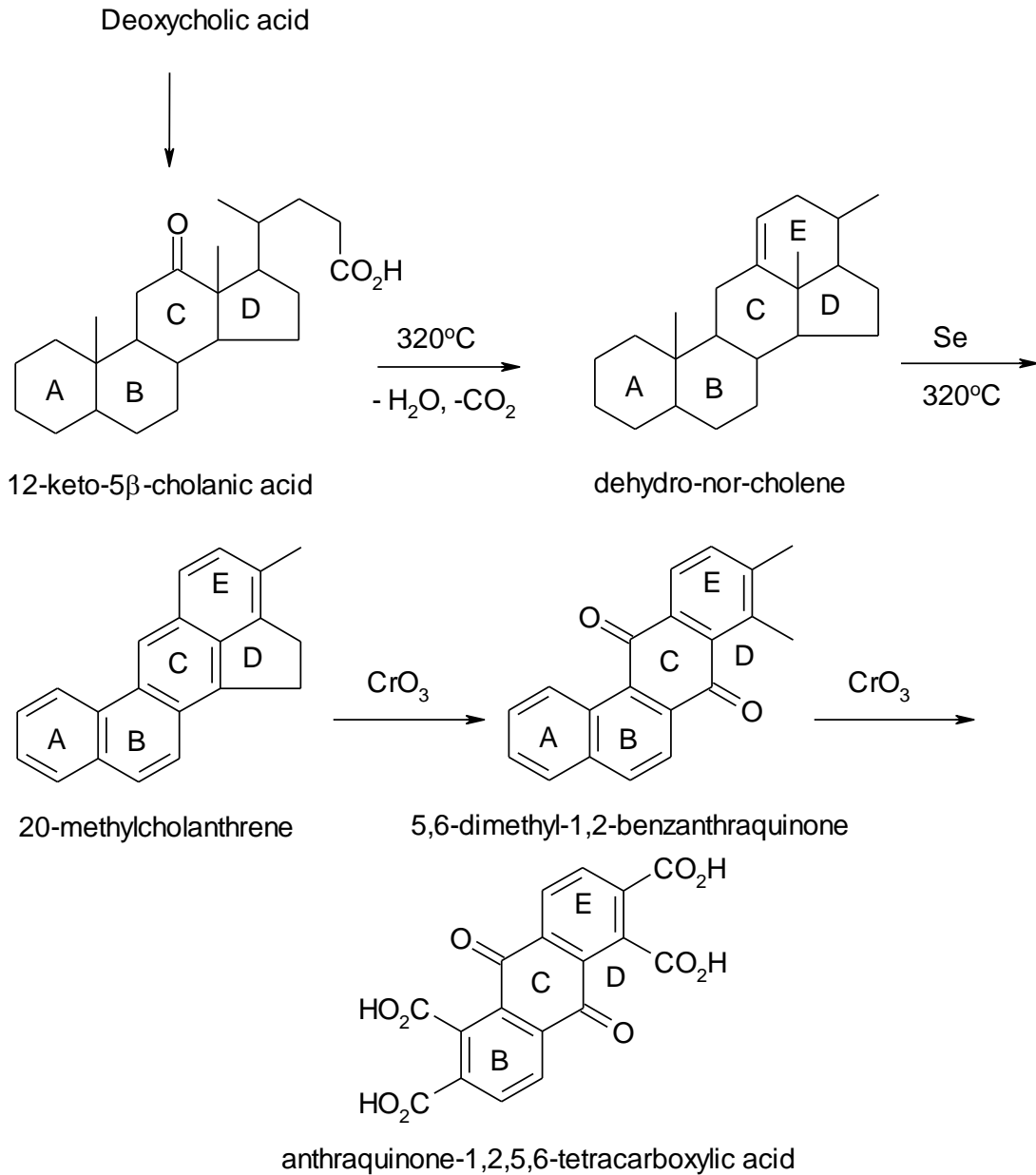
7- لتحديد موضع السلسلة الجانبية أجريت الدراسات الآتية:-
أ-



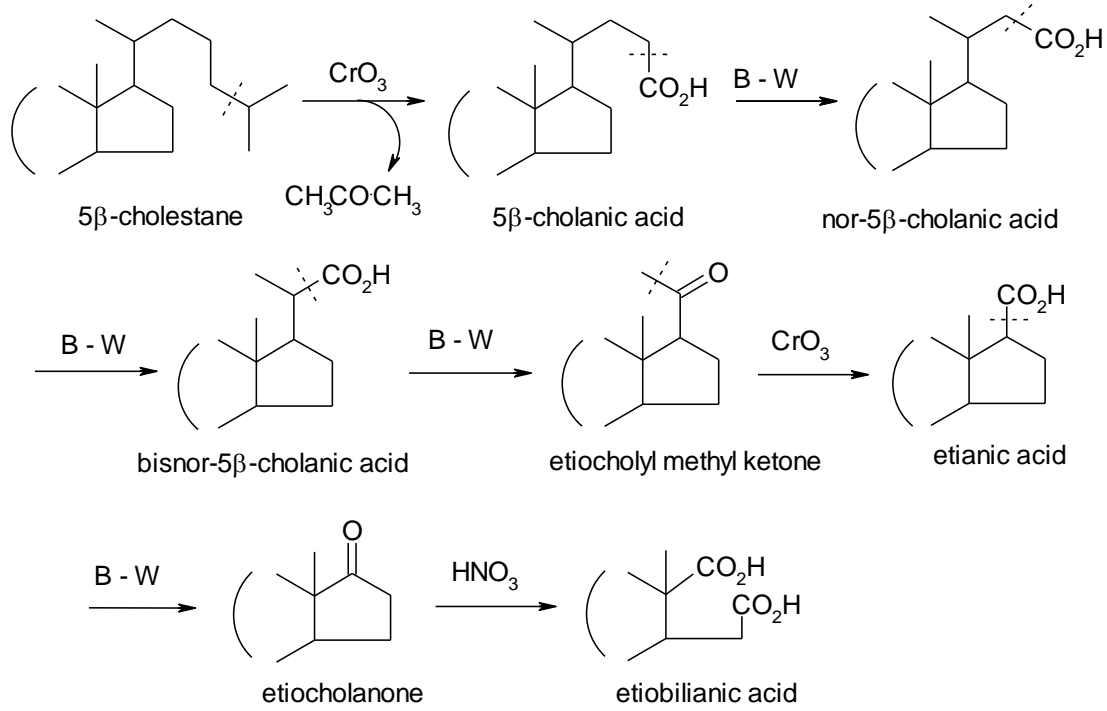
أي أن الكيتون (etiochlanone) خماسي الحلقة وذلك طبقاً لقاعدة بلانك، وبالتالي فالسلسلة الجانبية تكون متصلة بالحلقة D من الهيكل البنائي للكولسترول.
ب -



إذن السلسلة الجانبية متفرعة من الموضع 17 في الكولسترول.
د - إضافة إلى طيف أشعة X - فإن موضع السلسلة الجانبية تأكد من التفاعلات التالية:-
I- الحصول على 5β - cholanic acid من كل من الكولستان وحمض اليوكسيكوليك يبرهن على أن السلسلة الجانبية فيهما متفرعة من نفس الموضع.



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).



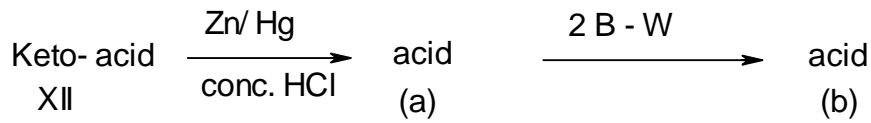
4- تحديد مواضع مجموعتي مثيل الزاوية:-

(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:-

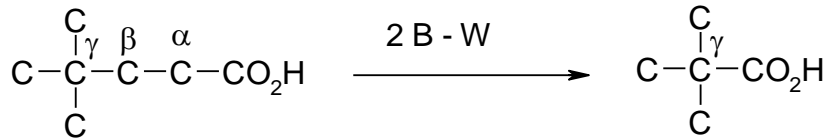
-1



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

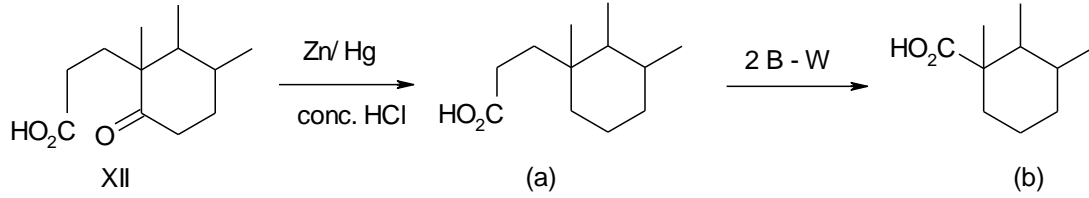
- إذن الحمض (b) يحتوي على مجموعة COOH - متصلة بذرة كربون ثاليثية.

- إذن السلسلة الجانبية في المركب XII من النوع:-

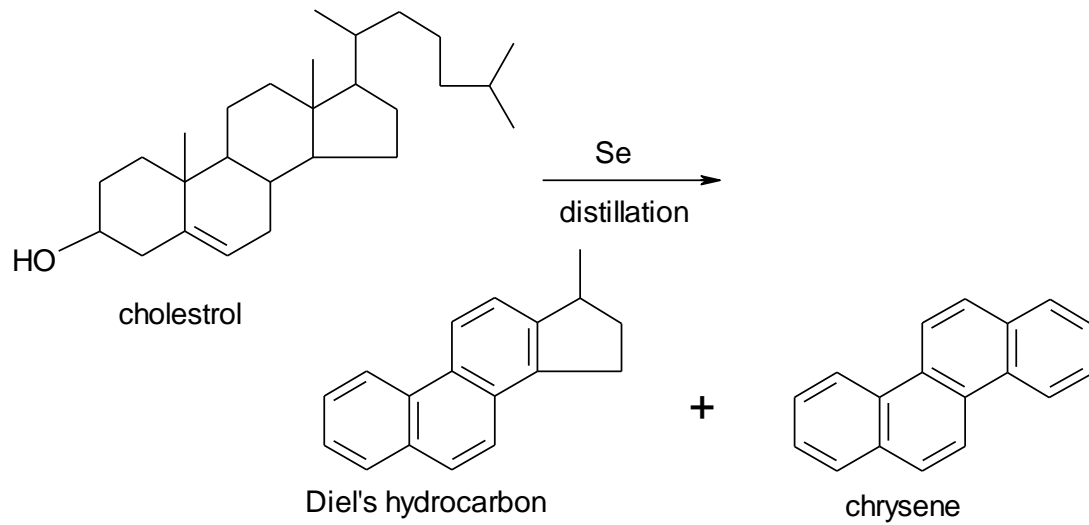


- يُستنتج من ذلك وجود مجموعة إيثيل أو مثيل على ذرة الكربون رقم 10، في حالة ما تكون مجموعة الميثيل هي الموجودة بالموضع 10 فإن هناك مجموعة مثيل أخرى سيتم إثبات موضعها فيما بعد.

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

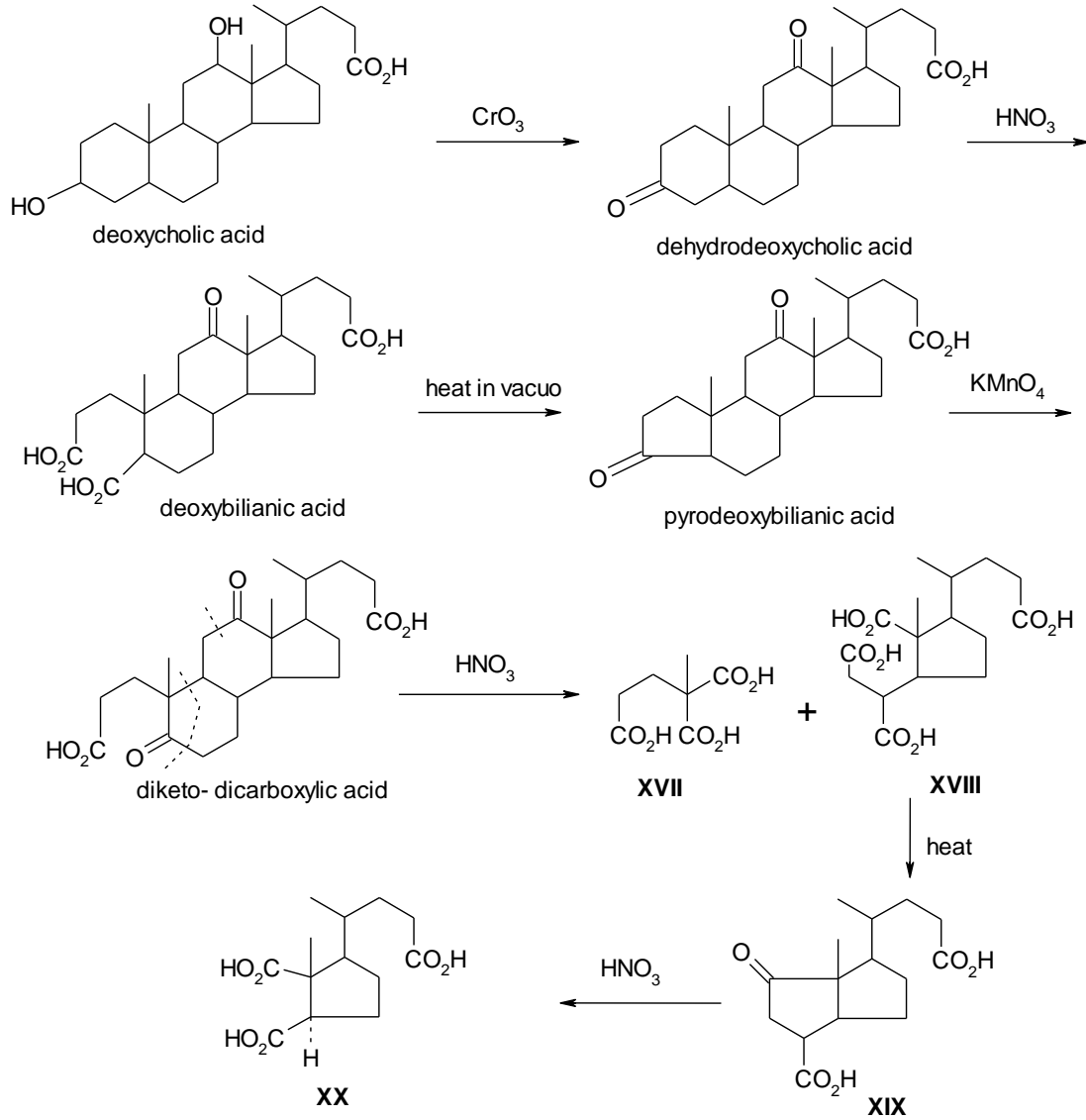


2- أمكن التعرف على موضع مجموعة مثيل الزاوية الأخرى من سلسلة التفاعلات التالية:-



لشرح تكوّن الكريسين (chrysene) بتسخين الكولسترول مع السيلينيوم هو احتواء الكولسترول على مجموعة مثيل 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 مثيل الزاوية الثانية، حيث أن وجودها في الموضع 14 يؤدي إلى نفس النتائج في التفاعل السابق.

3- تجارب التكسر التالية توضح مواضع مجموعتي مثيل 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.

كيمائية صناعية

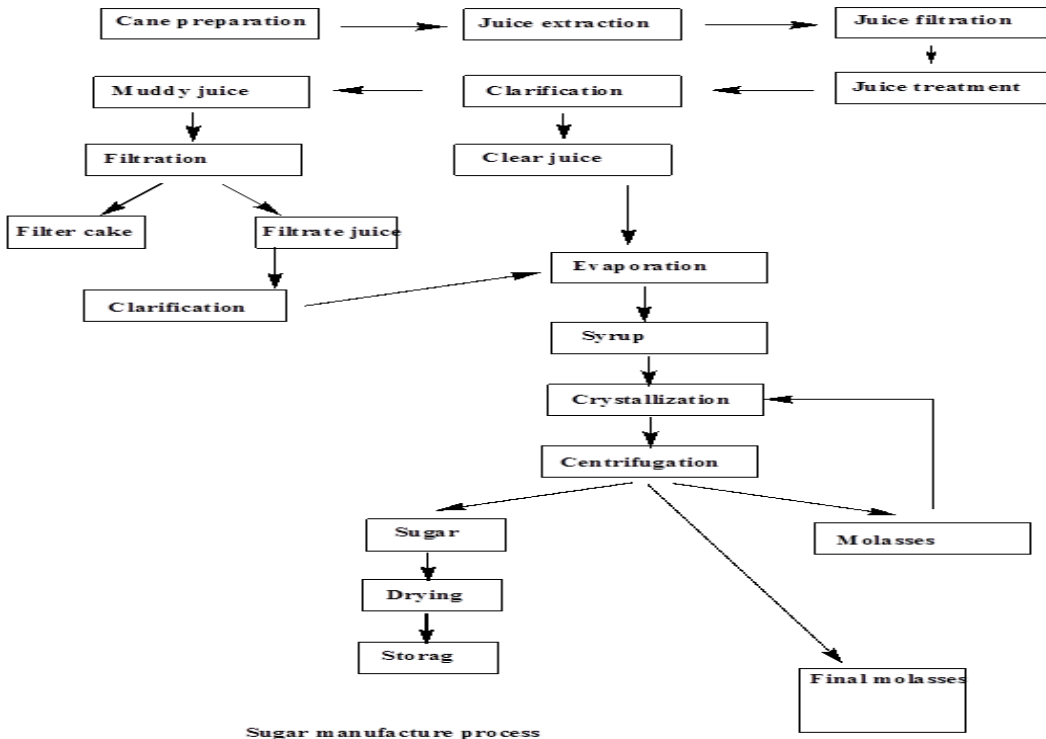
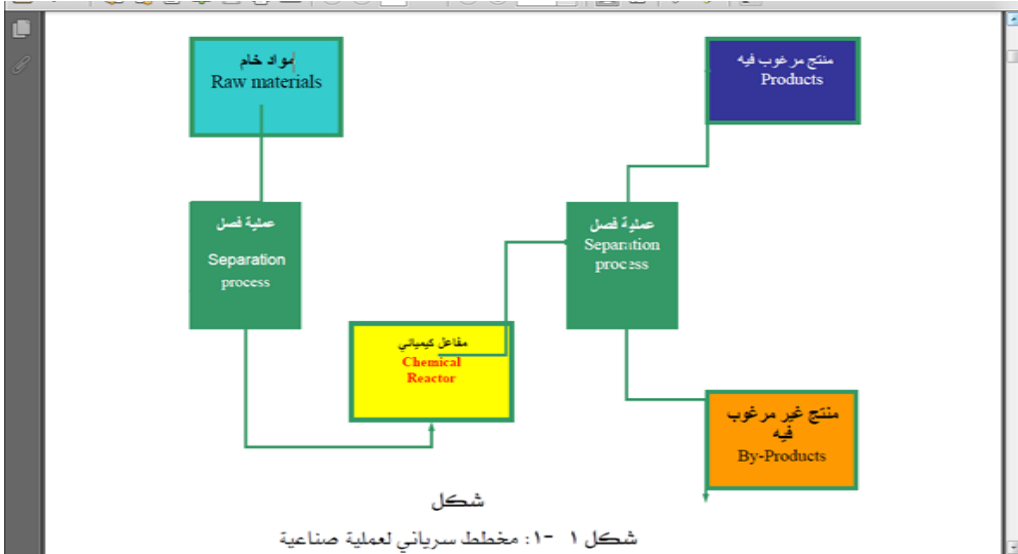
الفرقة الرابعة – كلية التربية

شعبة الكيمياء

ترم ثانى 2023/2022

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

صناعة السكر



تصنيع السكر ينتمي السكر إلى فئة الأطعمة المعروفة باسم المواد الكربوهيدراتية والتي يعتبر سكر الطعام أشهرها، وينتج السكر عن عملية التركيب الضوئي التي يتم من خلالها صنع الغذاء في النباتات، والسكر من الكربوهيدرات التي تتكون من الكربون والهيدروجين والأكسجين. يستخرج السكر من قصب السكر ومن البنجر، ويستخدم في الكثير من الأطعمة والحلويات، حيث يضفي مذاقاً حلواً للمأكولات، بالإضافة إلى أنه يزود الجسم بالطاقة، ويستعمل كمادة حافظة للمساعدة في الحفاظ على لون أنواع المربى المختلفة، إلا أنه يجب الحرص على الإكثار من تناول السكر لأنه يؤدي إلى زيادة الوزن بالإضافة إلى الكثير من الأمراض الصحية التي قد يكون بعضها خطيراً.

مراحل تصنيع السكر:

مراحل تصنيع السكر من البنجر:

- 1- إحضار البنجر إلى مصانع السكر.
- 2- استبعاد ثمار البنجر التالفة والتي تحوي كدمات أو خدوش.
- 3- غسل ثمار البنجر للتأكد من خلوها من الحجارة والأتربة التي قد تكون علقت بها.

- 4- تقطع ثمار البنجر إلى شرائح رقيقة بحيث يظهر اللب.
- 5- وضع شرائح البنجر الرقيقة في الماء الذي يجب أن تكون درجة حرارته 70 درجة مئوية. يظهر بعد مدة من وضع شرائح البنجر في الماء عصير لونه أصفر باهت وسماكته قليلة، حيث يجب غليه مع كمية من الماء لتزيد سماكته ويصبح لونه جميلاً.
- 6- يوضع العصير المكثف في مضخات غليان ضخمة لتبدأ مرحلة إظهار بلورات السكر، وعندها تفصل هذه البلورات عن السائل المتكون عن طريق جهاز خاص بالطرد المركزي .
- 7- يتم غلي السائل الناتج عن عملية الفصل، وإعادة تكثيفه لاستخراج أكبر كمية ممكنة من السكر.

مراحل تصنيع السكر من قصب السكر:

- 1- تجمع عيدان قصب السكر وترسل للمصنع.
- 2- تعصر عيدان قصب السكر من خلال آلات مخصصة بذلك لإخراج العصير السائل الذي يتميز بلونه الأخضر ومذاقه الحلو.
- 3- يصفى السائل من الشوائب ، وتضاف إليه بعض أنواع الأحماض .
- 4- تبدأ عملية ترشيح للعصير وتكثيفه عن طريق غليه لحين يتبلور.
- 5- تكرير المادة الناتجة عن الغليان، ثم إعادة غسلها وتجفيفها.

- 6- تغريل البلورات التي تنتج بعد التجفيف وتصب في قوالب.
- 7- يتم سحق القوالب الكبيرة للحصول على سكر ناعم، أو تقطيعها إلى مربعات صغيرة.

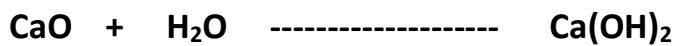
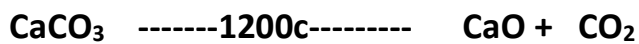
أنواع السكر:

- السكر البني: وهو محلول بني يميل للون الأسود، ويتم إنتاجه عن طريق تكرير قصب السكر وسكر البنجر.
- سكر القصب: والذي يصنع من قصب السكر.
- سكر الفاكهة: وهو السكر الموجود طبيعياً في الفواكه.
- سكر الشعير: الذي يحصل عليه من الشعير.
- سكر البنجر: الذي يحصل عليه من ثمار البنجر.
- سكر الخروع: وهو مجموعة من كريسستالات السكر الأبيض.
- سكر البلح: الذي يحصل عليه من البلح.

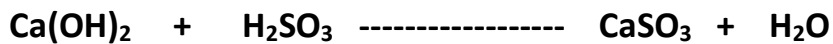
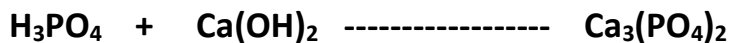


المعالجة الكيميائية

1- Lime and milk of lime:



2- Phosphoric acid:



H_2SO_3 (Sulphurous acid) has bleaching effect on color of the juice.

CaSO_3 (Calcium sulfite) adsorbed colloidal and coloring matters and some impurities.

معامل الأمان للتخزين

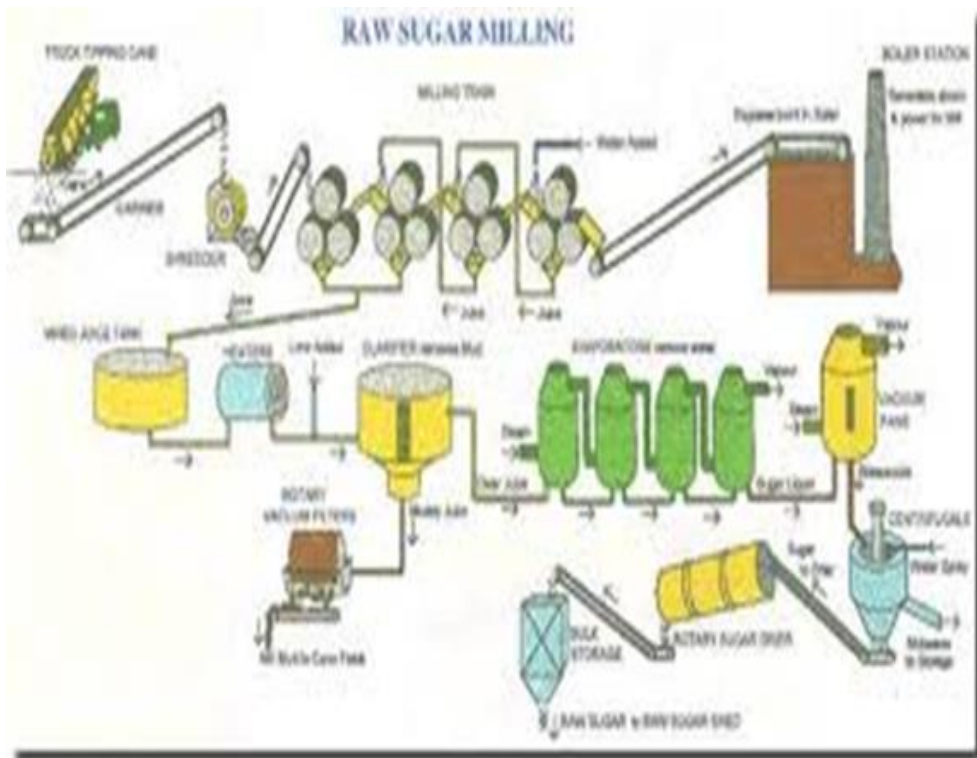
Moisture % in sugar

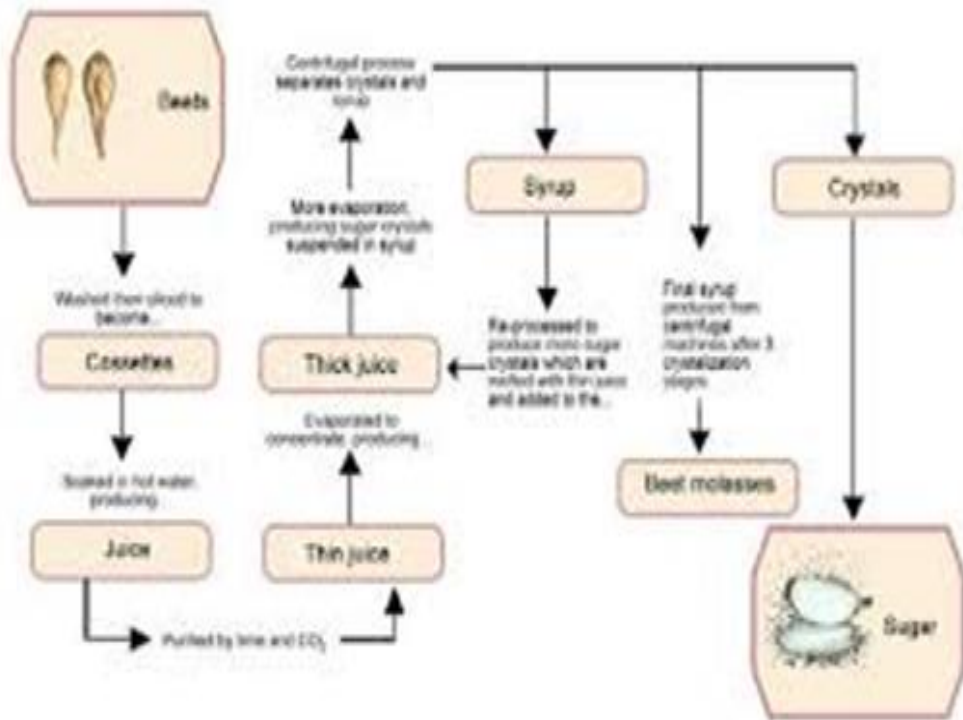
Safety factor = -----

100 – Polarization

0.2 in case of white sugar.

0.25 in case of raw sugar.







Downloaded from
Dreamstime.com



BY-NC-ND
4.0 International License

صناعة الايثانول

Ethanol ما هو الايثانول

(الايثانول مركب عضوي من الكحوليات

C_2H_5OH صيغته الكيميائية

. ويسمى بشكل عام الكحول

هو سائل عديم اللون قابل للاشتعال كثافته اقل من الماء يمتزج مع الماء

بشكل كامل وهو مذيب يمتزج مع عدد من المذيبات العضوية كالأسيون

. وحمض الخل و الكلوروفورم

الايثانول مركب قطبي يشكل روابط هيدروجينية بين جزيئاته ومع جزيئات

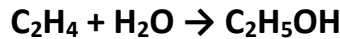
. الماء

- يستخدم في العطور وبنزين السيارات وفي المعقمات
- يستخدم كمادة مذيية في الصناعات الدوائية
- يستخدم كمادة مطهرة اولية

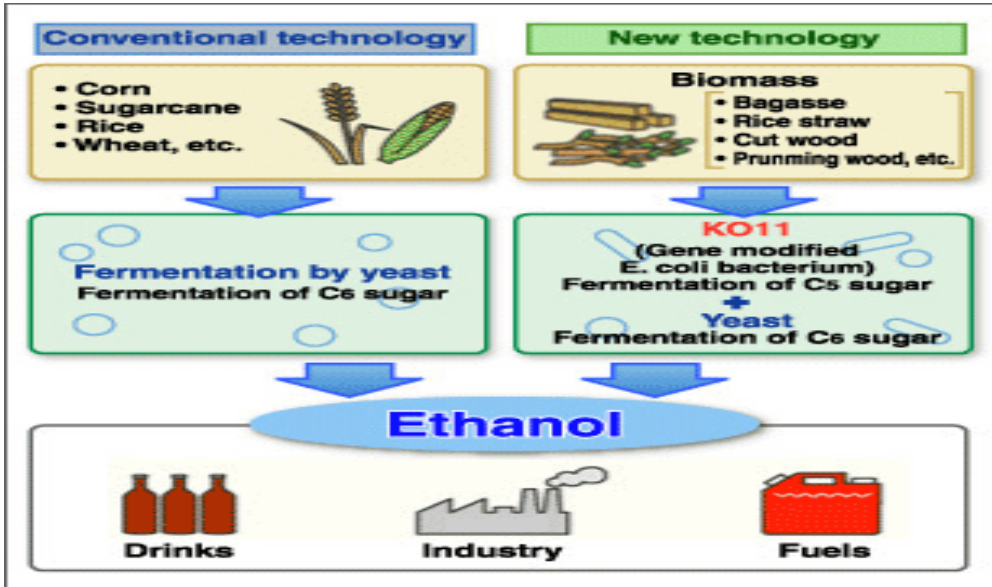
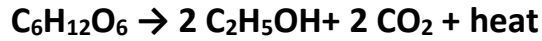
صناعة الايثانول:

هناك طريقتين لصناعة الايثانول:

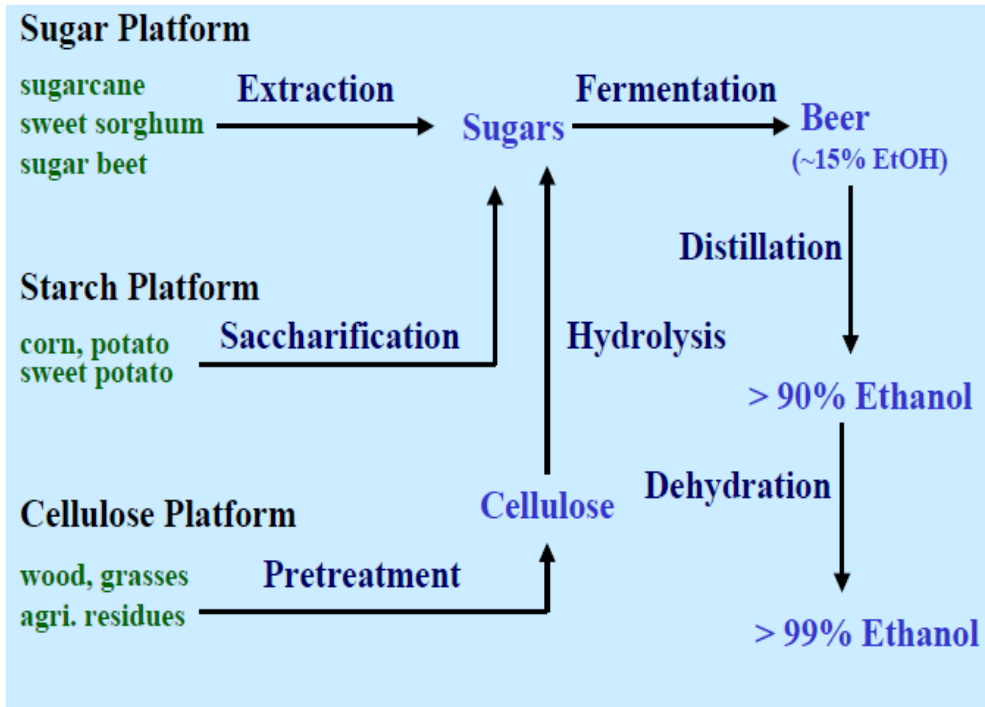
1- الطريقة الكيميائية (اضافة الماء الى الايثيلين في وسط حمضي).



2- الطريقة الحيوية (تخمير السكريات)

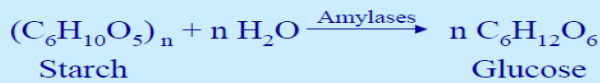


الطريقة الحيوية لصناعة الايثانول

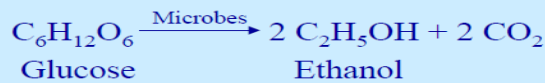


Starch-to-Ethanol Process

✓ Hydrolysis



✓ Fermentation



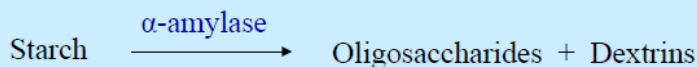
Starch-to-Ethanol Process

Starch-rich biomass: Corn, wheat, barley, sorghum, rice, potato, sweet potato

Chemical composition:

	Water %	Starch %	Proteins %	Fat %	Fiber %	Minerals %
Corn	7-16	65-70	8-10	3-5	1-1.5	1.5-2
Potato	68-85	9-25	1-3.5			0.5-1.8
Sweet Potato	60-80	10-30	Sugar 5%			

Liquefaction



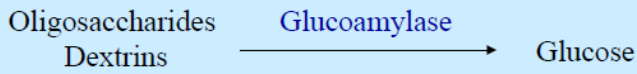
α -amylase

- Sources: Grain – malt
Fungi – *Aspergillus spp.*
Bacteria – *Bacillus subtilis*

- Optimum conditions:

	from Fungi	from Bacteria
Temperature:	60 – 65 °C (140 - 150°F)	65 – 70 °C (150 - 158°F)
pH	5.0 – 6.5	6.0 – 7.5

Saccharification



Glucoamylase

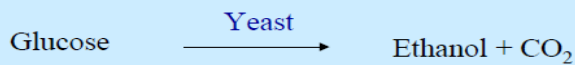
- Optimum conditions:

Temperature: 58 – 60 °C

pH 4.0 – 4.5

* Saccharification can be combined with fermentation.

Fermentation



Yeast

- Growth conditions:

Temperature:	-5 – 38 °C	Optimum ~ 30 °C
--------------	------------	--------------------

pH	2.0 – 8.0	4.8 – 5.0
----	-----------	-----------

Cellulose-to-Ethanol Process

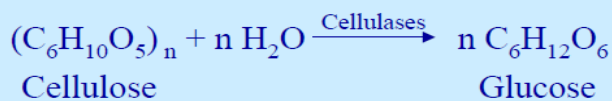
Cellulosic biomass:

- ✓ Woody biomass (trees):
Pine, aspen, willow, etc.
- ✓ Herbaceous biomass (grasses):
Switch grass, Bermuda grass, corn stover, wheat straw, etc.
- ✓ Waste cellulosic materials:
Waste paper, solid waste, etc.

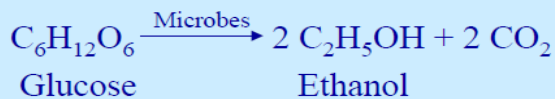


Cellulose-to-Ethanol Process

- ✓ Enzymatic hydrolysis (saccharification)

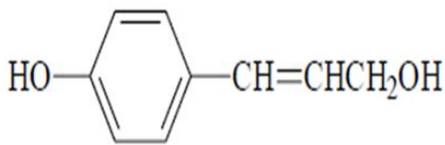


- ✓ Fermentation

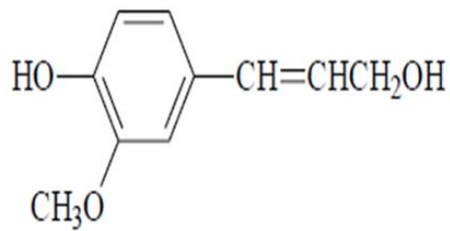


Lignin

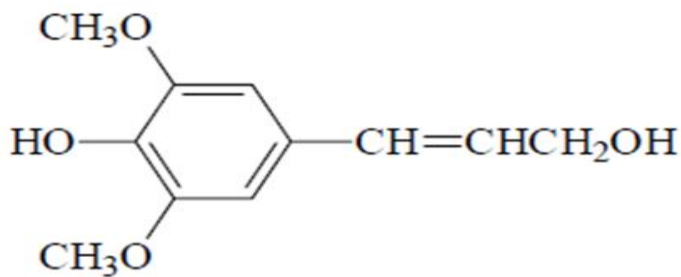
- ✓ A complex polymer: Branched polymer/polydisperse
- ✓ Hold the fibers together
- ✓ Provide support for the trees and grasses



trans-p-coumarol

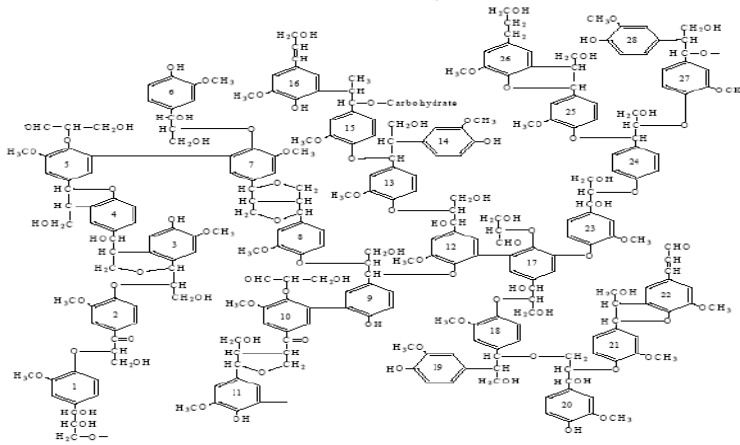


trans-coniferol



trans-sinapol

Proposed Softwood Lignin Structure Sakakibara, 1980



Pretreatment

Purpose:

- ✓ Remove lignin and/or hemicellulose
- ✓ Reduce crystallinity of the cellulose
- ✓ Increase the porosity of the materials

Pretreatment

Requirements:

- ✓ Improve the formation of sugars or the ability to subsequently form sugars by hydrolysis
- ✓ Avoid the degradation or loss of carbohydrates
- ✓ Avoid the formation of byproducts inhibitory to the subsequent hydrolysis and fermentation
- ✓ Be cost-effective

✓ Chemical Pretreatment

• Ozonolysis:

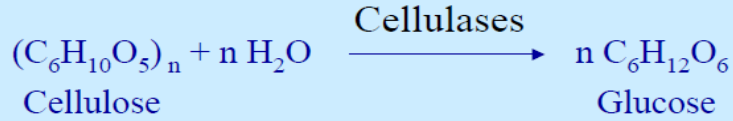
Ozone removes lignin
 slightly attacks hemicellulose
 hardly affect cellulose

❖ Advantages:

- Effectively remove lignin
- Do not generate inhibitory compounds
- Reactions at room temperature and atmospheric pressure

❖ Disdvantage: Cost

Enzymatic Hydrolysis



- Low cost compared to acid or alkaline hydrolysis

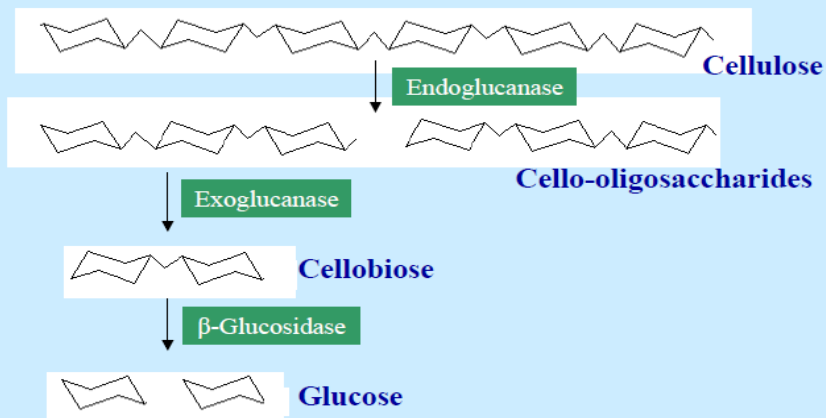
Cellulases: β -(1 \rightarrow 4) glycoside hydrolases

Cellulase (Endoglucanase)

Cellobiohydrolase (Exoglucanase)

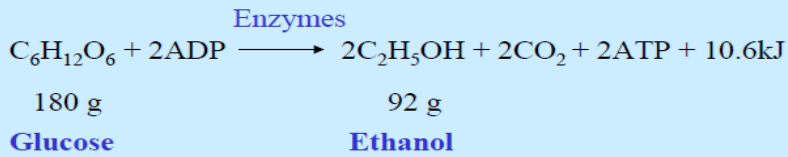
β -Glucosidase

Enzymatic Hydrolysis

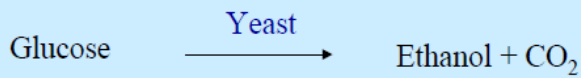


Ethanol Production: Fermentation

Overall Reactions:



Fermentation



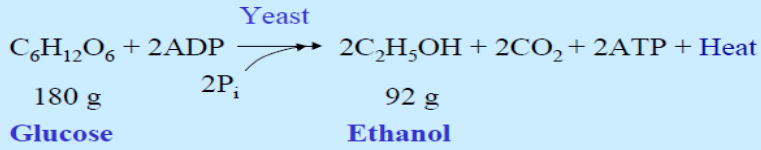
Yeast

- Growth conditions:

		Optimum
Temperature:	-5 – 38 °C	~ 30 °C
pH	2.0 – 8.0	4.8 – 5.0

Discussion: T; pH

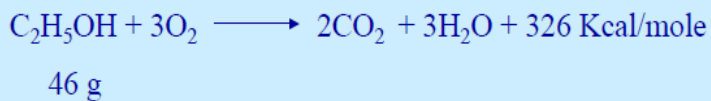
Heat Production



- ✓ Overall net heat production for all stages: 157 kJ/mole
- ✓ Energy storage in ATP: 2 x 31 = 62 kJ
- ✓ Overall heat can be produced: 157 + 62 = 219 kJ/mole

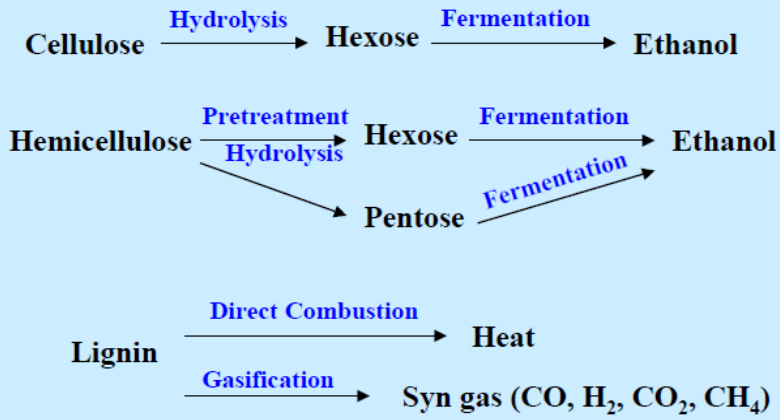
Energy Balance

- ✓ Energy production from combustion of ethanol:



$$1 \text{ Kcal} = 4.18 \text{ kJ} = 3.97 \text{ B.t.u.}$$

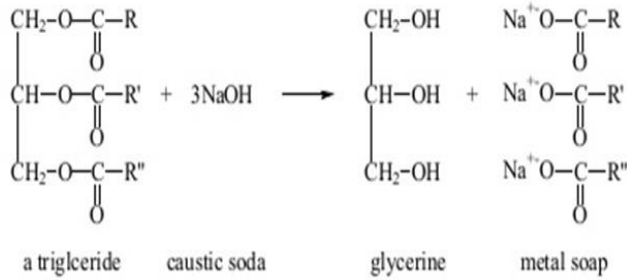
Lignocellulosic Biomass



صناعة الصابون و المنظفات الصناعية

THE SOAP MANUFACTURING PROCESS

The essence of soap production is the saponification reaction:



This reaction is exothermic, and progresses quickly and efficiently at around 125°C inside an autoclave type reactor.

Table 1 - Fatty acids present in oil

	Tallow	Coconut oil	Palm kernel oil
lauric acid (dodecanoic acid - C ₁₂ H ₂₄ O ₂)		☐	
myristic acid (tetradecanoic acid - C ₁₄ H ₂₈ O ₂)	☐	☐	
palmitic acid (hexadecanoic acid - C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	☐	☐	☐
stearic acid (octadecanoic acid - C ₁₈ H ₃₆ O ₂)	☐	☐	☐
oleic acid (9-octadecenoic acid - C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	☐		
linoleic acid (9,12-octadecadienoic acid - C ₁₈ H ₃₂ O ₂)	☐		☐

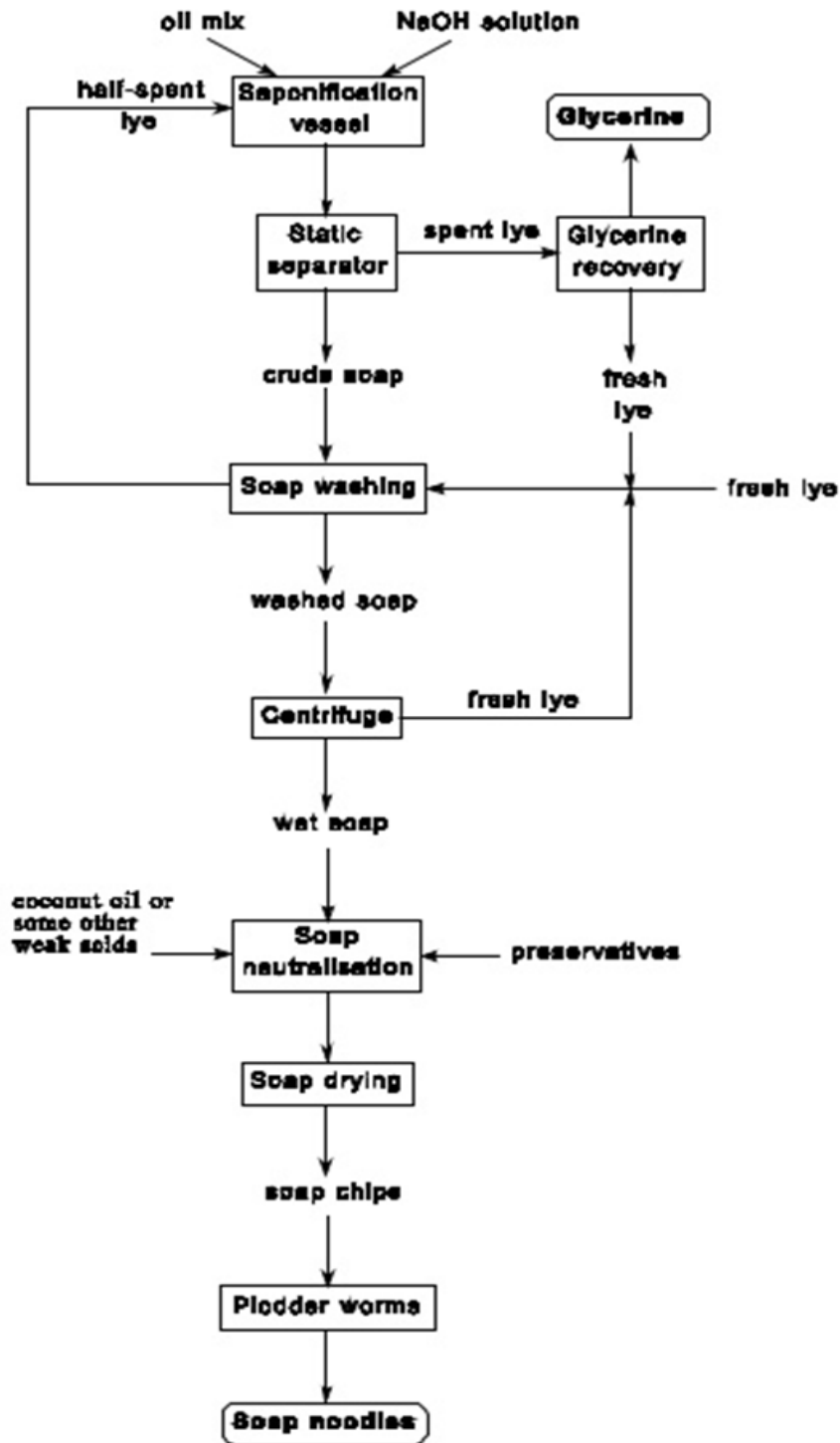


Figure 1 - The Colgate Palmolive continuous soap manufacturing process

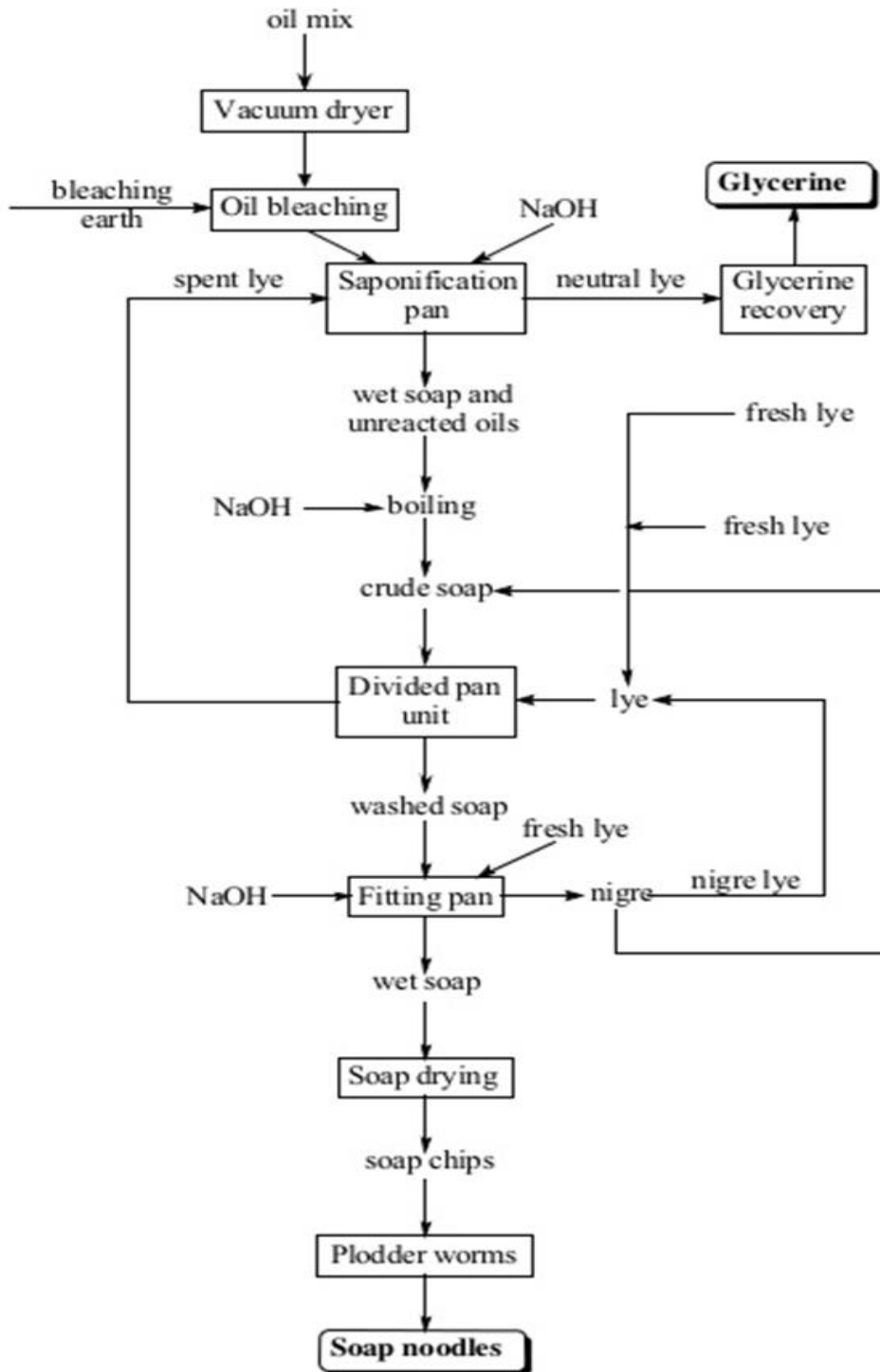
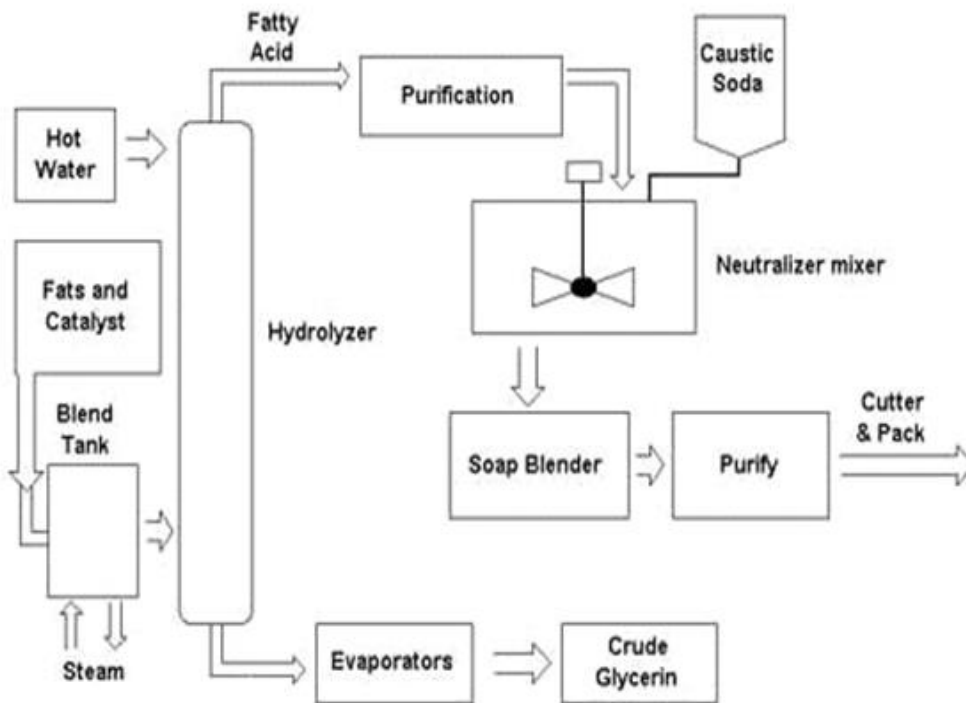


Figure 2 - The Lever Rexona soap manufacturing batch process



Process diagram of Soap

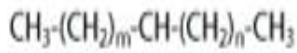
المنظفات الصناعية

Composition

% by weight

Alkyl benzene sulphonate	9.8
Nonionic surfactant 1)	13.1
Sodium triphosphate	40.9
Sodium carbonate	8.2
CP5-polymer ex BASF 2)	1.7
Alkaline sodium silicate	7.4
Minors	1.6
Moisture	17.3

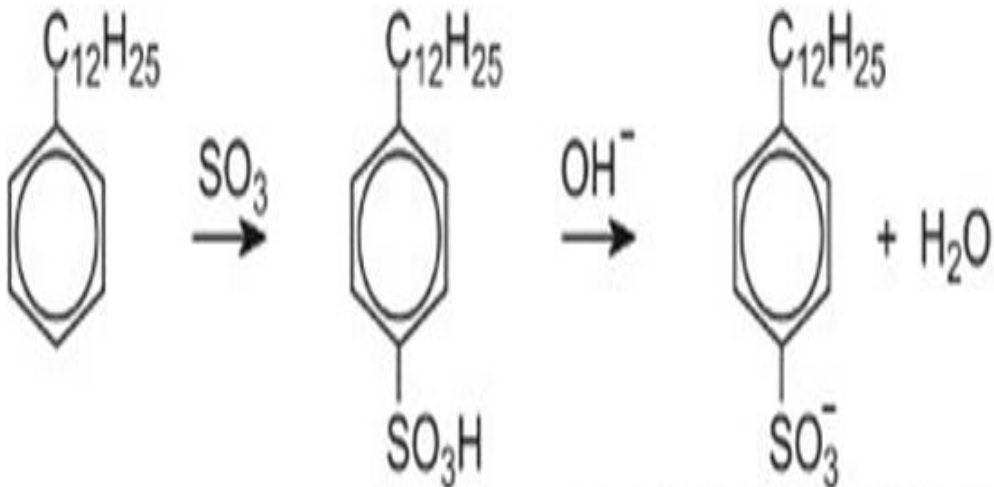
THE MOLECULE



CAS Number : 68411-30-3

EINECS Number : 270 - 115 - 0

- $m+n = 7-10$
- Linear Alkyl chain
- Benzene ring randomly distributed in all positional isomers except 1-phenyl.
- Sulphonate group in *para* position
- Average Molecular Weight = 342



an alkylbenzene sulfonate

صناعة الورق

– تقوم صناعة الورق على السليلوز الموجود في أخشاب الأشجار وبعض أجزاء النباتات أو بعض المخلفات النباتية مثل قش الأرز ومصاصة القصب.

– السليلوز عبارة عن كربوهيدرات سكر عديد يتكون من وحدات من الجلوكوز مرتبطة مع بعضها البعض بروابط جليكوزيدية. تحميص المحلول ولا يترسب الجاما ويطلق على البيتا والجاما سليلوز الهيميسليلوز، ويطلق على الأنواع الثلاثة الهلوسليلوز.

– يمكن الحصول على السليلوز من ألياف الخشب بعد إزالة اللجنين منها. واللجنين هو المادة التي تربط ألياف السليلوز ببعضها البعض. ويوجد اللجنين بنسب مختلفة في الأخشاب والألياف النباتية الأخرى، ويختلف تركيبه باختلاف المصدر.

– تمر صناعة الورق بمرحلتين رئيسيتين كما يلي:

(1) عملية تحضير اللب (تحويل ألياف الخشب الصلبة الجافة إلى اللب).

(2) تحويل اللب إلى ورق.

المرحلة الأولى/ عملية تحضير اللب

– يقصد بها تحويل ألياف الخشب الصلبة إلى عجينة (اللب).

– ويسبق هذه العملية تقطع الخشب وتقسطيه إلى شرائح تنظف وتنقع في ماء ساخن ليسهل تقشيريه.

– ويتم تحضير اللب بإحدى الطرق الآتية كما يلي:

(1) الطريقة الكيميائية لتحضير اللب:

توجد عدة طرق كيميائية يمكن من خلالها تحضير اللب اللازم لصناعة الورق كما يلي:

(أ) طريقة كرافت

– وفيها يتم خلط ألياف الخشب بهيدروكسيد الصوديوم وكبريتيد الصوديوم وكربونات الصوديوم بنسب تعتمد على نوعية الخشب المستخدم.

– تتم عملية الطبخ في أواني دوارة عند درجة حرارة 50-120° م وضغط 1-2 جو ولمدة 4-5 ساعات.

– بعدها تغسل العجينة للتخلص من المواد الكيميائية الزائدة.

– يعمل هيدروكسيد الصوديوم في هذه الطريقة على إذابة السكريات الخماسية. ويعادل الأحماض الناتجة من عملية الطبخ. ويساعد في إذابة السكريات الخماسية. ويعادل الأحماض الناتجة من عملية الطبخ ويساعد في إذابة اللجنين ويحلله.

– يعمل كبريتيد الصوديوم على الإسراع في عملية إذابة اللجنين.

– تعمل كربونات الصوديوم على توازن محاليل الطبخ وتقلل من معدل تكسير السكريات العديدة.

- هذه الطريقة تعطي ورق أسمر اللون قوى الألياف صعب التبييض لوجود اللجنين ويصنع منه علب التغليف وورق الكرتون.

(ب) طريقة الصودا

– فيها يتم معالجة ألياف الخشب بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 30% عند درجة حرارة 80-90°م وتحت ضغط من 6-8 جو.

– تستمر عملية الطبخ من 3-4 ساعات وبعدها تغسل العجينة للتخلص من هيدروكسيد الصوديوم الزائدة.

– الورق المصنوع من هذه الطريقة يكون ضعيف قصير الألياف.

- عادة ما يستخدم مخلوط بأنواع أخرى طويلة الألياف لتصنيع أوراق

الكتب والمجلات.

(ج) طريقة الكبريتيت الحامضية

- فيها يتم معالجة ألياف الخشب باستخدام ثاني أكسيد الكبريت SO_2 الناتج من حرق الكبريت في الهواء.
- يعمل حمض الكبريتوز HSO_3 المتكون على إزالة جزء من اللجنين وجزء من البيتا والجاما سليلوز.
- تستمر عملية الطبخ من 6-12 ساعة عند درجة حرارة $30-180^\circ C$ وتحت ضغط 2-3 جو.
- بعدها يتم غسل العجينة بماء ساخن للتخلص من الأملاح.
- هذه الطريقة تعطى ورق سهل التبييض ضعف وقصير الألياف يستخدم في صناعة ورق الكتابة وأوراق التغليف.
- (2) الطريقة الميكانيكية
- يتم فيها تقطيع الأخشاب إلى كتل مناسبة ثم تقشر وينزع اللحاء بطريقة ميكانيكية، بأن تمر كتل الخشب على آلات ذات سكاكين حادة موضوعة أفقياً في مواجهة قرص دوار مثبت عليه عدد من السكاكين.
- بعد إزالة اللحاء توضع الكتل الخشبية في مواجهة قرص مسنون يدور بسرعة كبيرة يعمل على تفتيت الخشب الذي يتم حمله بواسطة تيار من الماء إلى مصافي سلكية تسمح بمرور فتات الخشب فقط.
- ألياف هذه الطريقة صالحة لصناعة أنواع غير جيدة من الورق لأن السليلوز لازال متحد باللجنين وبه بعض الشوائب الأخرى.
- تستخدم هذه الطريقة في إنتاج ورق الصحف والأوراق الرخيصة.
- (3) الطريقة نصف الكيمائية
- فيها يتم معالجة اللب الميكانيكي الناتج من الطريقة السابقة بالسلفنة للتخلص من جزء من اللجنين ويتبع ذلك تحلل مائياً للهمسيلوز.
- بعد ذلك تتم عملية طبخ لللب بإحدى الطرق الكيمائية ولكن لزمن أقل من 30-50 دقيقة.

- يفقد اللب في هذه الطريقة من 15-35% من مكوناته.
- عادة ما تستخدم هذه الطريقة للأخشاب القوية لإنتاج الأوراق القوية السمكية والتي تستخدم في المجلات وغلاف الكتب.

المرحلة الثانية/ تحويل اللب إلى ورق

– يوجد نوعين من اللب كما يلي:

• اللب القصير الألياف (Hard pulp (Long fiber pulp)

• اللب طويل الألياف (Short pulp (Short fiber pulp)

– وتتم عملية تحويل اللب إلى ورق بمراحل مختلفة كما يلي:

مراحل تحويل اللب إلى ورق

(1) عملية التبييض

– أثناء عملية تحضير اللب لا يمكن التخلص من جميع المواد العضوية الموجودة في ألياف الخشب ومنها اللجنين ولذا تجرى عمليات التبييض للتخلص من المواد العضوية واللجنين عن طريق إمرار غاز الكلور على اللب المطبوخ المبلل.

– يلي ذلك المعالجة بالصودا الكاوية ثم محلول هيبوكلوريت الكالسيوم حيث يتولد الأكسجين الذي يتحد مع الشوائب والمواد العضوية، ويعطى مواد ذائبة في الماء يمكن إزالتها بالغسيل المتكرر.

(2) تحضير ألواح اللب

– يمر معلق اللب في الماء على شبكة سلكية متحركة تعمل على تصفية الماء وترسيب الألياف على هيئة غشاء سميك يتم عصره بالضغط لشطف الماء منه فتتحول الألياف إلى شكل ألواح سميكة تنقل إلى حيث يصنع الورق.

(3) عملية تفكيك اللب وتجانسه

- يتم فيها تحويل ألواح الألياف السليلوزية إلى ألياف قصيرة متفككة ومتجانسة باستخدام العجانات.
 - العجانة عبارة عن اسطوانة معدنية توزع على سطحها سكاكين طويلة تمر الألياف بين السكاكين والتي تدور بسرعة عالية فتحدث لها التفكك والتجانس المطلوب.
 - وقد تخلط الألياف ببعض الإضافات لتحسين خواص الورق.
 - تضاف المواد المائلة مثل بودرة التلك والتي تعمل على ملأ الفراغات بين الألياف وتقليل تلصقها.
 - وتضاف مواد رابطة مثل النشا تعمل على تجميع الألياف القصيرة.
 - وتضاف مواد قاتلة ومانعة لنمو البكتريا والفطريات لمنع تعفن الورق أثناء النقل والتخزين.
- (4) عملية إعداد الورق
- بعد تفتيت اللب وتجانسه يسحب إلى الخزانات حيث يتم خلط الألياف الطويلة بالألياف القصيرة بالنسب المطلوبة حسب نوع المنتج النهائي.
 - ويضاف الماء إلى المخلوط ويمزج به حتى يصبح اللب في صورة عالق.
 - ويتم سحب معلق اللب ورشه على شبكة من السلك الضيق يسمح بتصفية الماء وترسيب اللب على هيئة شريحة (Sheet) منتظمة السمك.
 - تمر هذه الشريحة على عدة درافيلات تعمل على عصر وضغط وكبس اللب على صورة شريط يمر شريط الورق المكبوس على درافيل ساخن للتجفيف بعدها يمر الورق الجاف (نسبة رطوبة 5-8%) على اسطوانات للصلقل ثم يلف الورق على بكر أو يقطع شرائح حسب الحجم والشكل المطلوب.
 - تستغرق مرحلة تحويل اللب إلى ورق حوالي ساعتين.

الاختبارات الخاصة في صناعة الورق

(1) تعيين سمك الورق

– يعرف سمك الورقة على أنه المسافة العمودية بين الوجهين الأساسيين للورقة.

– يقاس أوتوماتيكياً باستخدام الميكروميتر حيث يقطع من العينة الواحدة عشرة شرائح بطول 4 سم وتأخذ على الشريحة خمسة قراءات على أبعاد متساوية 6 مل في اتجاه خط عمودي على الجهاز ثم نأخذ المتوسط.

(2) تعيين نسبة الرطوبة

– تؤثر نسبة الرطوبة تأثيراً ملموساً على الخواص الفيزيائية للورق.
– تعين نسبة الرطوبة للورق بأن توزن العينة في إناء مغلق وزناً دقيقاً ثم يرفع الغطاء وتوضع العينة في الفرن عند درجة حرارة 105°م ولمدة ساعة ثم تغلق وتترك لتبرد إلى درجة حرارة الغرفة ويراعي فتح الغطاء عدة مرات للسماح بدخول الهواء.

– تحسب الرطوبة كنسبة مئوية من الوزن الأصلي.

(3) اختبار قوة الشد والاستطالة

– تعرف قوة الشد على أنها أكبر قوة شد لكل وحدة طول تتحملها شريحة من الورق قبل أن تنقطع عند ظروف التجربة.
– تعرف الاستطالة على أنها الاستجابة للشد التي تحدثها شريحة من الورق قبل تمزقها عند ظروف التجربة.

– يستخدم لذلك ماكينة شد خاصة حيث تربط شريحة طويلة من الورق في الفك العلوي للجهاز ثم يؤثر على طرفها الآخر بشد ميكانيكي يتدرج حتى يحدث القطع وتكرر التجربة عدة مرات ويأخذ المتوسط.

– تقاس أقصى استطالة لشريحة قبل القطع وتأخذ قراءات الشد عند القطع.

(4) اختبار قوة الانفجار

– يتم فيها عمل شريحة من الورق وتثبت على رأس أسطوانة مفرغة ويضغط عليها بهواء مضغوط من الداخل حتى تنفجر شريحة الورق.
– بقراءة ضغط الهواء يتم تحديد قوة الانفجار وتكرر التجربة عدة مرات ويأخذ المتوسط.

(5) تعيين درجة البياض

– تستخدم هذه الطريقة لتعيين درجة البياض للورق الأبيض والغير مصبوغ.

– تعتبر درجة البياض مقياس لمعامل الانعكاس بالمقارنة مع مادة قياسية مثل أكسيد الماغنسيوم.

– وفي التجربة يتم إسقاط شعاع ضوئي معلوم الشدة على سطح عينة من الورق ثم يقاس شدة الإشعاع الضوئي المنعكس عند 45°م. وتقارن هذه الشدة بشدة الشعاع المنعكس من المادة القياسية وتعين درجة البياض كنسبة مئوية.

(6) تعيين نسبة الالفاسليلوز

– يعرف الالفاسليلوز هنا على أنه الجزء من ألياف الورق الذي يذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم 17.5%.

– وفي التجربة تتم معاملة وزن معلوم من الورق بمحلول 17.5% هيدروكسيد صوديوم ولمدة 10 دقائق.

– يجفف بعدها الخليط بالماء المقطر وحتى يصل تركيز هيدروكسيد الصوديوم إلى 7.3% ثم تترك لمدة ساعة.

– يتم بعدها فصل الالفاسليلوز بالترشيح وتعيين كميته حجماً بعد أكسدته بثاني كرومات البوتاسيوم.

(7) تعيين نسبة الرماد المتبقي بعد الحرق

– الرماد المتبقي بعد الحرق يمثل المكونات المعدنية التي قد تكون موجودة في اللب الذي صنع منه الورق أو مواد غير عضوية تخلفت عن كيميائيات تصنيع الورق أو مواد غريبة التقطت بواسطة الورق خلال عملية التصنيع.

– وتجرى تجربة تعيين نسبة الرماد المتبقي بعد الحرق كما يلي:

- أوزن بوتقة فارغة وتغطيتها ثم حرقها عند 900°م حتى ثبات الوزن.
- اترك البوتقة لتبرد في جو جاف ثم تنقل إليها عينة من الورق ويعاد وزنها.
- ضع البوتقة وما فيها في الفرن الحراري عند 100°م وبدون غطاء.
- ارفع درجة الحرارة تدريجياً إلى 900°م.
- أحسب نسبة الرماد المتبقي إلى نسبة العينة الخالية من الرطوبة.

الاسترجاع: (كفاءة الاختزال)



Reduction efficiency (%) = -----



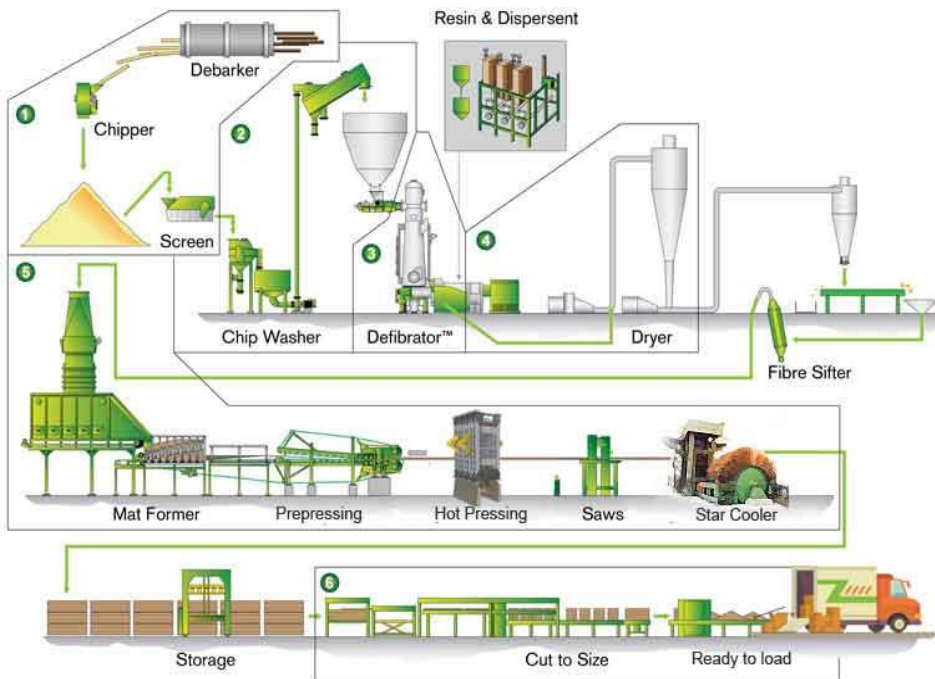
صناعة الفايبر بورد

MDF, Medium Density Fiberboard

(Interior-use Engineered Wood Panel Product, Manufactured from Wood Fibres)

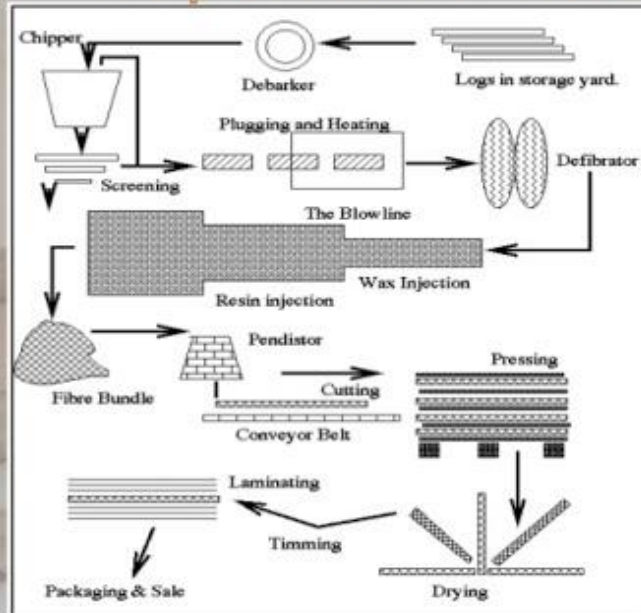
Manufacturing Plant, Detailed Project Report, Profile, Business Plan, Industry Trends, Market Research, Survey, Manufacturing Process, Machinery, Raw Materials, Feasibility Study, Investment Opportunities, Cost and Revenue, Plant Economics, Production Schedule, Working Capital Requirement, Plant Layout, Process Flow Sheet, Cost of Project, Projected Balance Sheets, Profitability Ratios, Break Even Analysis

www.entrepreneurindia.co

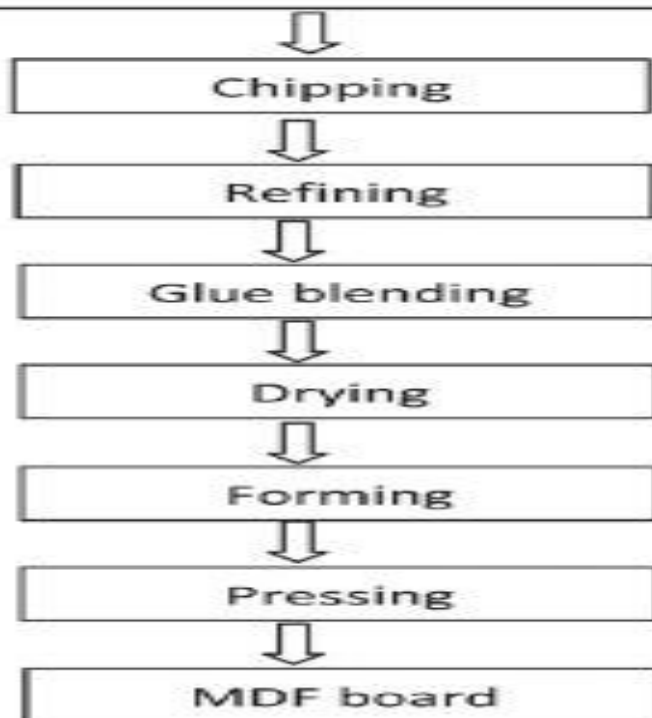


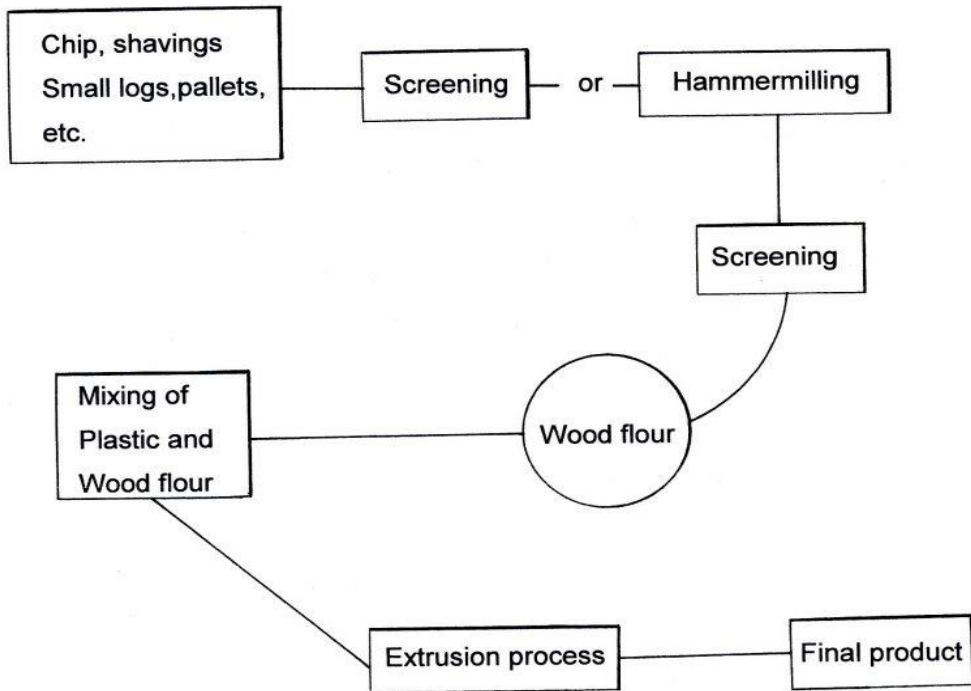
Schematic of the MDF production Process

1. DEBARKING
2. CHIPPING
3. PULPING
4. THE BLOW LINE
5. MAT FORMATION
6. PRESSING
7. FINISHING



Oil Palm Biomass OPT, OPF and EFB





Recycled PP and PE material: 

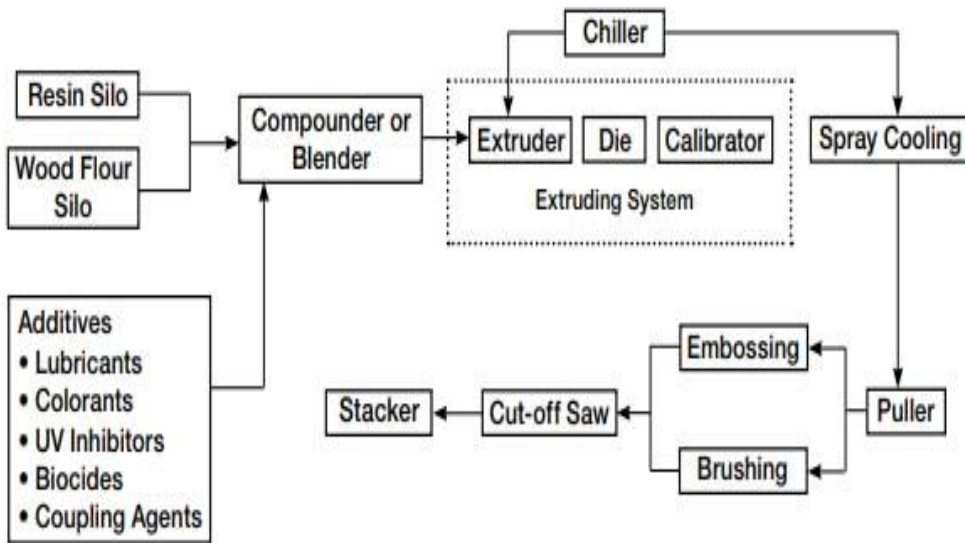
Wood powder : made from rice husk/rice straw/wheat straw/wood sawdust/chipped wood 

Processing: mixing → granulating → extrusion and molding → WPC products

Application of WPC products: decking, fence, pergola, gazebo, house wall



This section shows the raw materials and the resulting WPC products. On the left, there are bales of recycled polypropylene (PP) and polyethylene (PE) material. On the right, there is wood powder made from various agricultural and wood waste sources. The processing steps are mixing, granulating, extrusion, and molding. The final products are shown in various colors and shapes, including decking, fences, pergolas, gazebos, and house walls.



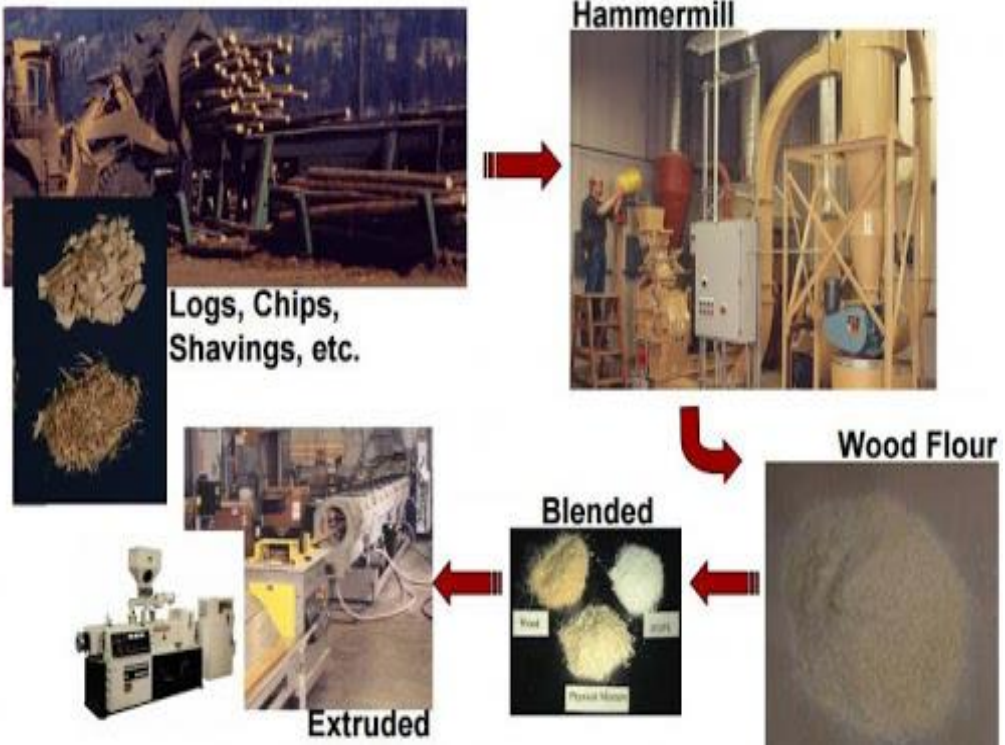
The WPC manufacturing process, with extrusion forming

Organic Fiber /Saw Dust + **Plastic / Virgin polymer PP/PE** → **AB Wood™**

AB Wood™ Manufacturing Technology

Application

- 100% Water Proof Warranty
- 100% Termite Damage Proof Warranty



صناعة العطور

طرق استخلاص المواد الأولية في صناعة العطور

قبل أن يحصل صانعي العطور على المكونات اللازمة لإنشاء العطور، يتم القيام بعمليات مختلفة لاستخراج المواد الأولية العطرية. بعضها قديمة جداً وبعضها أكثر حداثة. تستخدم بعض الطرق لاستخراج الزيوت العطرية.

الاستخراج بالمذيبات المتطايرة في صناعة العطور:

تم تطوير طريقة الاستخراج هذه خلال القرن التاسع عشر ولا تزال حتى يومنا هذا الأكثر استخداماً للحصول على الزيوت العطرية الحساسة.

ترتكز على وضع المواد التي تشتمل على الجزيئات العطرية، مثل بتلات الورد، في خزان كبير يحتوي على مذيب، عموماً، الهكسان "لأن هذا هو المعروف عن تطايره السريع. ثم يغسل عدة مرات من أجل استخراج أقصى كمية من جزيئاته المعطرة. بمجرد الانتهاء من هذه الخطوة، يتبخّر المذيب و نحصل على مادة تسمى الأساس .

يتم غسل الأساس بالكحول لتخليصه من الشوائب التي تحتوي عليها. يمكن أن تكون هذه عبارة عن شمع أو مواد أخرى. بمجرد الانتهاء من الغسل بالكحول، يتبخّر هذا الأخير، وتكون المادة المتبقية مركزة، و هو الزيت العطري الحساس.

عمليات استخراج الزيوت العطرية في صناعة العطور:

تعتبر الزيوت الأساسية، إلى جانب الزيوت العطرية الحساسة، المواد الأولية الأكثر استخداماً في صناعة العطور. هناك عمليتان رئيسيتان لاستخراج الزيوت العطرية في صناعة العطور .

التقطير في صناعة العطور:

يعد التقطير بالبخار أكثر طرق الاستخلاص استخدامًا للحصول على الزيوت الأساسية في صناعة العطور. هذه العملية موجودة منذ عدة قرون وتم تقديمها إلى أوروبا من قبل العرب في القرن العاشر تقريبًا .

توضع المواد الطبيعية كالأزهار في إنبيق إما مباشرة أو على رفوف لها ثقب لمنع الزهور من سحق بعضها البعض. يتم بعد ذلك إدخال بخار ماء، من أجل سحب الجزيئات العطرية الموجودة في الأزهار أثناء مرور البخار بها. يرتفع البخار بعد ذلك في عنق الإنبيق ويتم تبريده في عمود تبريد من أجل استرجاع الحالة السائلة للماء .

من هنا يتم الحصول على خليط من الزيت العطري و المياه التي من شأنها أن تكون مفصولة. هذه العملية بسيطة نسبيًا. باعتبار الزيت العطري غير قابل للذوبان في الماء، لأنه أكثر كثافة، يطفو بشكل طبيعي فوق هذا الزيت. الماء المتبقي أسفل الزيت العطري له رائحة خفيفة، ولهذا يطلق عليه اسم الماء الزهري.

التقطير المائي في صناعة العطور:

التقطير المائي هو عملية استخراج موجودة منذ العصور القديمة. يأتي أصله من استخدامه لإنتاج ماء الورد في المملكة الفارسية، والذي بدأ منذ حوالي 2000 عام .

يشبه مبدأ التقطير المائي عملية التقطير بالبخار. يكمن الاختلاف الوحيد في وضع المواد الخام المراد استخراجها في إنبيق يتم ملؤه بالماء بدلا من انبيق فارغ. لذلك فإن أزهار الورد، على سبيل المثال، تنقع في إنبيق مملوء بالماء و يتم تسخينها حتى الغليان. البخار الذي يخرج يحتوي على

جميع الجزيئات العطرية للوردة وسيتم بعد ذلك تبريده في لفائف من أجل استعادة حالته السائلة والحصول على الزيت العطري و ماء الورد.

الضغط البارد في صناعة العطور، عملية خاصة بالحمضيات:

طريقة استخراج الزيت العطري بالضغط البارد بدأت خلال القرن 19 في إيطاليا. وقد تم تطوير هذه التقنية للسماح باستخراج الزيوت الأساسية للحمضيات ك البرتقال، والتي لا تتقبل التقطير .

الزيوت الأساسية للحمضيات موجودة على بشرتها، وبشكل أكثر دقة في قشورهم . يمكنك بسهولة رؤية الثقوب الصغيرة الموجودة على جلد ثمار الحمضيات والتي هي في الواقع نوع من الجيوب التي تحتوي على الزيت العطري. توضع ثمار الحمضيات في آلات كبيرة تقوم بالضغط على جلدتها لاستخراج جوهرها بالكامل. يتم بعد ذلك ترشيح الجوهر الذي يتم تجفيفه بواسطة الماء من أجل الاحتفاظ فقط بالزيت الأساسي للحمضيات المعنية .

في حالات قليلة نادرة، يتم عصر ثمار الحمضيات بأكملها! هذا يجعل من الممكن الحصول على الزيت العطري وعصير الفاكهة. ثم يتم فصلهم باستخدام طاردة.

استخراج المواد العطرية بثاني أكسيد الكربون فوق الحرج في صناعة العطور:

الاستخراج بثان أكسيد الكربون فوق الحرج تقنية جديدة تستخدم بشكل هامشي في صناعة العطور بسبب تكاليفها الباهظة. في الممارسة العملية، تتكون من استخدام ثاني أكسيد الكربون كمادة مذيبة من أجل انتزاع الجزيئات العطرية من المواد الأولية الطبيعية .

في الطبيعة، هناك ثلاث حالات للمادة يعرفها الجميع : الغازية والسائلة والصلبة. الحالة فوق الحرجة هي الحالة الرابعة التي يمكن أن يكون عليها المائع. هذه، وفقًا للكيميائيين، حالة زائفة للمادة تقع بين السائلة والغازية .

يتم الحصول على ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج من خلال الآلات التي تبقيه تحت ضغط مرتفع للغاية، وفي درجات حرارة منخفضة. يمر ثاني أكسيد الكربون عبر المادة الأولية ويدخل جميع الجزيئات العطرية في فاصل. سيتم بعد ذلك إجراء تخفيف الضغط من أجل فصل ثاني أكسيد الكربون عن المستخلص. وهكذا يستعيد ثاني أكسيد الكربون حالته الغازية ويمكن إعادة استخدامه .



جامعة جنوب الوادي

كلية التربية بالغردقة

قسم الكيمياء

كيمياء البترول

الفرقة الرابعة بكلية التربية شعبة الكيمياء

الترم الثاني 2023/2022

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

المحتوي

- تعريف البترول
- استكشاف البترول (التنقيب عن البترول)
- التركيب الكيميائي للبترول
- تقييم البترول
- عمليات معالجة خام البترول
- تكرير البترول
- التحويل في منتجا البترول
- معالجة منتجات البترول (رفع رقم الأوكتان)
- البتروكيماويات
- البترول و مشكلات الطاقة

تعريف البترول

- يعرف البترول على أنه سائل معدني متواجد طبيعيا في باطن الأرض.
- و يختلف لونه بين اللون البني الفاتح الى الأسود الداكن وهو ذات رائحة كبريتية مميزة.
- و لقد اشتقت كلمة البترول (petroleum) من كلمتين لاتينيتين هما الزيت و الصخر و لهذا يسمى بزيت الصخور أو الزيت الصخري.
- أما كلمة نفط فهي من عربية الأصل.
- و البترول هو التسمية العامة لمزيج عدد هائل من المواد الكيميائية لطبيعية التي تعرف بالهيدروكربونات.
- هذه المواد مركبة من تجمع ذرات الكربون و ذرات الهيدروجين في جزيئات مختلفة الحجم و الترتيب و النسبة.

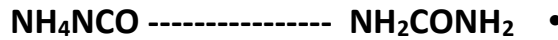
أهمية البترول:

- ترجع أهمية البترول إلى أنه:
- احد مصادر الطاقة الهامة و الأساسية و لكنها غير متجددة مما يدعو إل تعظيم الاستفادة منه الى أكبر قدر ممكن. إن الآلات و الماكينات تعتمد اليوم على البترول في كل احتياجاتها كمصدر للطاقة و مصدر لزيوت التشحيم.

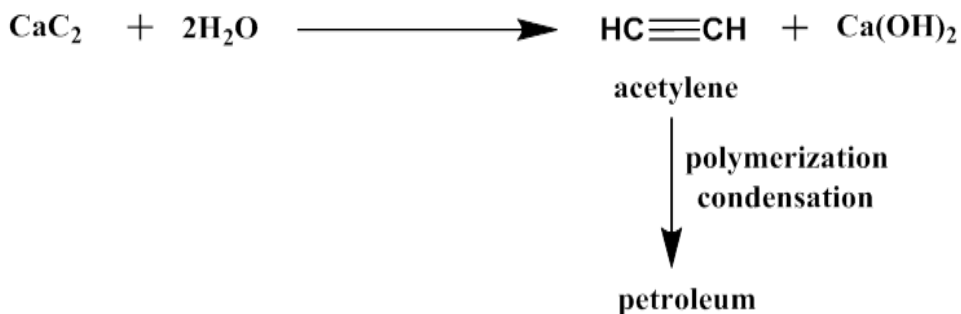
- كما تعتمد عليه البتروكيماويات و ما تنتجه من مواد كيميائية اولية و وسيطة و نهائية.

أصل البترول

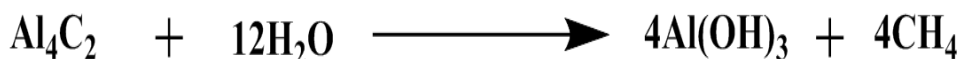
- النظرية غير العضوية:
- فوهلر عام 1828م
- قام بتحضير اليوريا عن طريق تسخين سيانات الأمونيوم و كان المعتقد السائد أن اليوريا و هي أحد المركبات العضوية التي لا يمكن تحضيرها في المعمل و تحضر فقط داخل أعضاء الكائنات الحية.



- بارثلوث عام 1866م
- حضر الأستيلين من تفاعل كربونات الكالسيوم مع المعادن القلوية حيث يتكون كربيد الكالسيوم الذي بدوره يتفاعل مع الماء لينتج الأستيلين.
- و من الأستيلين يتم تكوين البترول عن طريق سلسلة من التفاعلات الألكلة و البلمرة و التكثيف.



- - مندليف 1876م:
- اقترح ان المركبات الهيدروكربونية النفطية تتكون في باطن الأرض من تأثير بخار الماء الساخن على كربيد المعادن و تتم التفاعلات بتأثير الحرارة و العوامل المساعدة.
- تم تحضير الميثان من إماهة كربيد الألومنيوم.



النظرية العضوية

- عام 1886م:
- افترضوا أن النفط الخام تكون نتيجة لتحلل الحيوانات البحرية الكبيرة بفعل حرارة باطن الأرض حيث تم تحللها إلى جزيئات دهنية صغيرة و بعد عمليات كيميائية متسلسلة تحولت إلى مكونات النفط الخام.

- اعتبر بعض الباحثين أن أصل النفط عبارة عن مواد نباتية و مما يؤيد ذلك:
- 1- وجود النفط الطبيعية نتيجة التحلل الحراري للنباتات و الغابات المندثرة في باطن الأرض.
- 2- التحلل الحراري للفحم الحجري و تحوله إلى مكونات هيدروكربونية.
- 3- تكون غاز الميثان نتيجة لتفكك السيليلوز.
- 4- التحلل البكتيري للكربوهيدرات لينتج الميثان.
- 5- وجود بعض الصبغات المشتقة من أصل نباتي مثل الكلوروفيل و الكاروتين و قد أثبت ذلك الدراسات الميكروسكوبية للنفط الخام.
- 6- وجود كائنات حية في النفط الخام.

مراحل تكون البترول

- المرحلة الأولى:
- تتجمع أجزاء النباتات و الحيوانات الميتة في قاع البحيرات و البحار و يتوالى دفنها مع استمرار ترسيب حبيبات الصخور و الرمال الناتجة من عوامل التعرية المختلفة لسطح القشرة الأرضية.
- ثم تتفاعل البكتريا و الحيوانات الدقيقة مع معظم المواد الكربوهيدراتية البسيطة و البروتينات الذائبة في الماء و تحللها إلى مكونات غازية أو مركبات تذوب في الماء.
- ثم تتجمع المخلفات الناتجة و تدفن على أعماق متزايدة مع استمرار عملية الترسيب.

المرحلة الثانية:

- تتعرض البقايا النباتية و الحيوانية التي قاومت عمليات التحلل البكتيري لمعدلات مختلفة من الضغط و الحرارة مما ينتج عنها خروج ثاني أكسيد الكربون من الأحماض العضوية الأليفاتية الناتجة من التحلل المائي للشحوم الحيوانية و الزيوت النباتية.
- و كذلك تفقد الكحولات الطبيعية جزئ الماء و تتكون نتيجة لذلك خليط هيدروكربوني.
- و باستمرار تعرض الهيدروكربونات الناتجة لمزيد من الحرارة و الضغط تتكسر هذه الجزيئات إلى مكونات هيدروكربونية ذات وزن جزيئي منخفض نسبيا و غنية بالمواد الغير مشبعة.

المرحلة الثالثة:

و باستمرار تعرض البترول المتكون في مرحلة الأولى لمزيد من الضغط و الحرارة و تحركه من خلال مسام الصخور الرسوبية و احتكاكه بالعديد من العناصر و المواد الحفازة الطبيعية الموجودة في باطن الأرض و التي تعمل كعوامل مساعدة للكثير من التفاعلات العضوية مثل البلمرة و الألكلة و التكتيف و تبادل الهيدروجين و التي تؤدي إلى تكون العديد من المركبات البرافينية و النافثينية و الاسفلتية.

- و كذلك يتكون العديد من الهيدروكربونات الحلقية غير المتجانسة و التي تحتوي على الكبريت و النيتروجين و الأكسجين.
- و على هذا الأساس فإنه باختلاف طبيعة النباتات و الحيوانات المترسبة و كذلك باختلاف طبيعة و مكونات الصخور الرسوبية الحاوية للبترول يختلف البترول الناتج في الكثير من صفاته الطبيعية و الكيميائية.

عمليات استكشاف البترول

عمليات التنقيب

أنواع آبار البترول:

- 1- بترول متدفق:
- موجود على سطح اليابسة و هو ليس له شأن اقتصادي مهم و ذلك يعود إلى عدة أسباب تتعلق بكمية و نوعية هذا البترول و قد يكون:
- أ- راكد.
- ب- متدفق.
- 2- بترول جوفى:
- وجود مصائد طبيعية ذات جوانب عازلة فيتجمع فيها البترول.

عمليات استكشاف البترول (عمليات التنقيب)

- قديما كان يعتمد على الدلائل السطحية لأثار البترول و بتقدم العلوم أصبح هناك عدة طرق تستخدم منها:
- 1- المسح الجوي:
- يتم التصوير من الجو باستخدام طائرات مجهزة تجهيزا خاصا في ممرات جوية و تأخذ من الصور المتداخلة أو عن طريق الأقمار الصناعية. و يستفاد منها في:
- معرفة ترتيب الطبقات الأرضية.

- أشكال التربة.
- مسالك المياه.
- أثار الغازات و البترول.
- 2- دراسات أرضية:
- تعد دراسة الخرائط عن طريق علم الجيولوجيا لمعرفة ترتيب طبقات الأرض و معرفة أعمارها و تحديد الأماكن التي يتواجد فيها البترول و أشكالها كما يجرى تحاليل كيميائية لمعرفة التركيب الكيميائي لهذه الصخور و مدى قابليتها لتجميع النفط بداخلها.
- 3- استخدام الطرق الجيوفيزيائية:
- تستخدم على أسس علم الفيزياء لدراسة جيولوجيا الأرض و لقياس سمك الترسبات الأرضية و أشكالها. مثل:
 - أ- قياس الجاذبية الأرضية:
 - يتم قياس الجاذبية الأرضية لطبقات الأرض حيث وجد أن الطبقات الرسوبية أقل من الجاذبية الأرضية من باقي الطبقات.
 - ب- قياس المجال المغناطيسي:
 - وجد أن المجال المغناطيسي للطبقات الرسوبية أقل من باقي الطبقات.

- ج- المسح الزلزالي:
- و يتم بإدخال مكبرات او متفجرات على أبعاد مختلفة في أعماق الطبقات الأرضية و تفجيرها من على بعد و استقبال الأصوات الصادرة منها و المنعكسة.

حفر أبار البترول

- 1- الحفر بالدق المتتالي:
- تتلخص هذه الطريقة في رفع آلة الحفر فوق سطح التربة ثم إسقاطها عليها فيفتت جزء منها و يعاد رفع آلة الحفر و إسقاطها عدة مرات إلى أن تتفتت التربة و يخرج الأجزاء المتفتتة و يعاد الدق مرات عديدة حتى يتم الانتهاء من عملية الحفر.
- 2- الحفر بالدوران:
- يتم الحفر في هذه الطريقة بدوران آلة الحفر فوق سطح التربة فيفتت جزء من التربة بتأثير الضغط الواقع عليها و ينفصل جزء آخر منها على هيئة قشور بفعل أسنة آلة الحفر الحادة.

طرق إنتاج البترول

- 1- الآبار المتدفقة:
- تكون معظم حقول البترول في فجر حياتها ذات ضغوط عالية و لذلك عند حفر أي بئر يندفع البترول بقوة تكفي لرفعه إلى سطح الأرض خلال أنبوبة تعمل قريبا من قاع البئر.

- 2- الرفع الغازي:
- يضغط بعض الغازات المستخرجة من بئر قريب داخل مواسير التبتين ليضغط على البترول و يدفعه داخل مواسير الإنتاج.
- 3- رفع بواسطة مضخات:
- يتم رفع البترول الخام بتركيب رافعات أو مضخات آلية بدلا من الغاز أو اي طرق أخرى.

التركيب الكيميائي للبترول

- يتركب البترول من مواد هيدروكربونية و هذه المواد عبارة عن خليط من مركبات كيميائية عضوية (صلبة و سائلة و غازية) و يتكون كل مركب من اتحاد عنصري الكربون و الهيدروجين بنسب متفاوتة كما يتحد هذين العنصرين أحيانا مع أنواع عديدة من عناصر أخرى مثل (النيتروجين و الكبريت و الأكسجين) لتكوين مشتقات الهيدروكربونات.

C: 84-87%
H: 11-14%
S: 0.4-0.5%
N: 0.1-0.5%
O: 0.1-0.5%

- و يطلق على الزيت الخام الذي يحتوي على مركبات الكبريت مثل (H₂S) و المركبتان بالزيت المر.
- بينما الخام الذي يحتوي على كمية ضئيلة جدا من مركبات الكبريت مثل (H₂S) و المركبتان بالزيت الحلو.
- و يتميز البترول بوجود ثلاثة أنواع من المواد الهيدروكربونية تدخل في تركيبه و هي:
 - برفينات.
 - نافثينات.
 - مركبات أروماتية (العطريات).
- و يمكن تقسيم البترول الى أربع أقسام حسب طبيعة مركبات الكربون و الهيدروجين السائدة:
 - 1- الزيت الخام بارافيني التركيب:
 - يحتوي على نسبة عالية من البارافينات ذات السلاسل المستقيمة أو المتفرعة و هذه السلاسل مكونه من ذرات كربون يصل عددها إلى أكثر من 44 ذرة كربون ترتبط فيما بينها بروابط أحادية.
 - و توجد هذه السلاسل في الحالة الغازية (C₁-C₄)
 - و الحالة السائلة (C₅-C₁₅)
 - و الحالة الصلبة (C₁₆- ---)

- و جميعها توجد ذائبة في البترول مثل الميثان و الإيثان و البروبان و البيوتان
- يسمى البترول البارافيني بالخاص الخفيف و من أهم مكوناته الجازولين الطبيعي
- 2- الزيت الخام النافثيني القاعدة:
- يحتوي هذا النوع على نسبة عالية من النافثينات أو البارافينات الحلقية مثل البنجان الحلقى و الهكسان الحلقى.



- وجود هذه المركبات بنسبة كبيرة يكسب الزيت الخام مزيدا من اللزوجة لذا يطلق عليه الخام الثقيل.
- أهم مكونات هذه المجموعة الجازولين ذو رقم الأوكتان العالي و الكيروسين و الديزل و زيوت التشحيم و القار (الأسفلت).
- 3- الزيت الخام مختلط التركيب:
- يحتوي الزيت الخام من هذا النوع على خليط من المكونات البارافينية و المكونات النافثينية بنسب متقاربة و قليل من الهيدروكربونات الاروماتية و هذا النوع من الزيت الخام يمثل أغلب الزيت الخام.

- 4- الزيت الخام اسفلتي التركيب:
- يسود في هذا النوع من الزيوت الخام المركبات الاروماتية و يحتوي على نسبة عالية من الأسفلت.

تقييم البترول

- تتفاوت الخامات البترولية في خواصها الطبيعية و الكيميائية حسب:
- تنوع مصادر إنتاج الصخور.
- اعمار تكوين الصخور.
- الخواص الطبيعية.
- الخواص الكيميائية للصخور الحاوية له.
- اختلاف اعماق الطبقات الحاوية للخام و تراكيبها الجيولوجية و المعدنية.

1- تجربة تعيين الكثافة النوعية للبترول الخام:

- الكثافة المطلقة (ث): كتلة وحدة الحجم لمادة معينة عند درجة حرارة معينة و وحدتها جم/سم³.
- الكثافة النوعية (G): حاصل قسمة الكثافة المطلقة للمادة على كثافة الماء عند نفس درجة الحرارة.
- درجة الكثافة النوعية (API):

$$\text{API Gravity} = \frac{141.5}{G} - 131.5$$

- حيث G: كثافة البترول عند درجة حرارة 15م
- عندما تكون الكثافة النوعية عالية يكون اجود و أعلى سعر.
- 2- تعيين معامل اللزوجة للبترول الخام:
- معامل اللزوجة (VI): يصف مدى التغير في اللزوجة للمنتجات البترولية مثل زيوت التزييت مع التغير في درجة الحرارة.
- يعتبر مقياسا لمدى مقاومة الزيت للسريان و كذلك مدى مقدرته على تزييت السطوح.
- المنتجات البترولية التي لها معامل لزوجة عالي هي أقل تأثير بالتغير مع درجة الحرارة, و العكس صحيح.
- درجات الحرارة القياسية هي 100-40م.

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

- L = قيمة مقدرة بالجدول مقابلة لقيمة اللزوجة المقاسة عند 100م.
- H = قيمة مقدرة بالجدول مقابلة لقيمة اللزوجة المقاسة عند 100م.
- U = اللزوجة المقاسة عند 40م.

3- نقطة الانسكاب (F):

- نقطة الانسكاب: هي أقل درجة حرارة تتوقف عندها حركة السوائل أثناء التبريد.
- نقطة التغبش: هو درجة الحرارة التي عندها تتكون جزيئات دقيقة من الشموع و البرافينات.

4- تعيين نقطة الأنيلين:

- هي درجة الحرارة التي يتم عندها امتزاج حجمين متساويين من الأنيلين و المنتج البترولي.
- تصف الهيدروكربونات في صورها النقية أو المخلوطة للمنتجات البترولية و المذيبات الهيدروكربونية و التي لها دلالة في الكيروسين.
- تتناسب نقطة الأنيلين عكسيا مع نسبة الهيدروكربونات الأروماتية في المنتجات البترولية.
- معامل الديزل (D.I.): يدل على كفاءة الاحتراق لوقود الديزل
- معامل الديزل = (نقطة الأنيلين X درجة الكثافة النوعية (API)) ÷

150

5- معامل التميز (K):

$$K = \frac{(T_B)^{1/3}}{G}$$

- حيث:
- T_B : متوسط درجة الغليان.
- G : الكثافة النوعية عند 15م.
- كلما ارتفعت قيمة (K) كان النفط برفيني التركيب.

6- دليل العلاقة (CI):

$$C.I. = \frac{87552}{T_B} + (473.7 \times G - 456.8)$$

- T_B : متوسط درجة الغليان.
- G : الكثافة النوعية عند 15م.
- كلما كانت قيمة (CI) صغيرة كان النفط برفيني التركيب.
- كلما كانت قيمة (CI) كبيرة كان النفط أروماتي أو برفيني التركيب.

7- الكربون المتبقي:

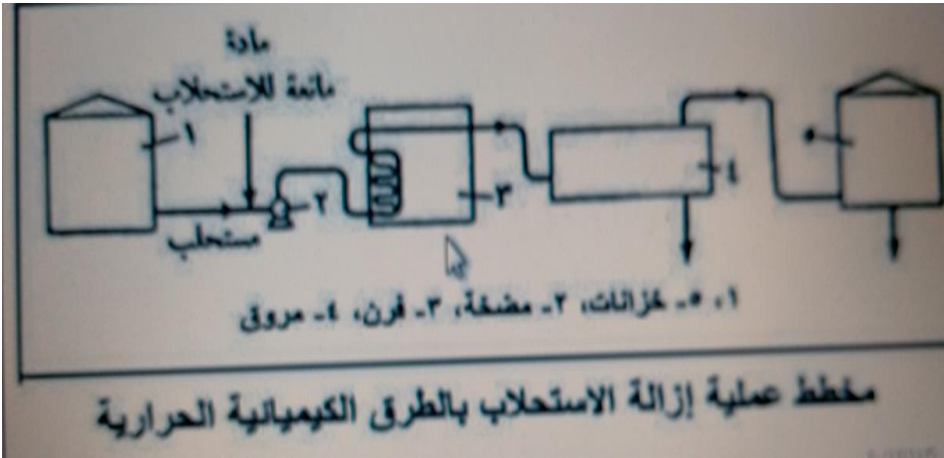
- الكربون المتبقي من عملية التفحم بعد التقطير في عدم وجود الهواء له علاقة بالمحتوى الأسفلتي و عموما الخامات قليلة الكربون تعتبر خامات أكثر قيمة.

عمليات معالجة خام البترول

- يصاحب البترول أثناء خروجه من البئر على:
 - غازات.
 - أملاح.
 - مياه.
 - شوائب ميكانيكية (رمال و طين).
- و لذا يجب فصل هذه الأشياء جزئيا في الحقل, و كليا بعد ذلك في معمل التكرير.
- و يتم فصل الغازات المصاحبة في حقول البترول في أجهزة خاصة (مصايد) ثم تدفع إلى وحدة الجازولين لفصل المكثفات الخفيفة التي تكون غالبا مصاحبة للغازات, و التي يتم فصلها بتكثيفها و تسمى (الجازولين الطبيعي).
- ثم يدفع الخام بعد ذلك إلى مستودعات ترسيب, حيث يتم فصل الشوائب الميكانيكية بالترسيب.

- بعد ذلك يتم نزع الأملاح من البترول عن طريق غسل الأملاح بالماء العذب بنسبة 10-15% من الماء مرتين أو ثلاث مرات.
- يفصل الماء من البترول في بعض الأحيان بسهولة نسبيا. و لكن غالبا ما يكون مستحلبات ثابتة (الماء في البترول أو البترول في الماء) صعبة الفصل, خصوصا خلال عمليات الضخ و النقل في أنابيب بسرعة كبيرة مما يصعب التخلص منه.
- الطرق الصناعية لإزالة استحلاب البترول:
- 1- الطرق الميكانيكية:
- تتم بالترويق أو الطرد المركزي أو الترشيح, و لكن تستخدم هذه الطرق على نطاق واسع.
- 2- الطرق الحرارية:
- يتم تسخين المستحلب فتتمدد الطبقة المثبتة للمستحلب و تتكسر و ينزع الماء و يتجمع في خزانات. تستخدم هذه الطريقة لمعالجة المستحلبات غير الثابتة فقط, و هي تؤدي إلى فقد كمية كبيرة من قطفات البترول الخفيفة في حالة الإحكام غير الكافي.
- 3- الطرق الكيميائية:
- باستخدام مواد كيميائية مانعة للاستحلاب تكون رخيصة و ذات فاعلية كافية, و هذه المواد تضعف الغشاء المغلف لقطرات الماء بحيث يسهل فصل الماء.

• 4- الطرق الكيميائية الحرارية:



لماذا يتم إزالة الشوائب من الخام قبل عملية التكرير:

- 1- إذا لم يتم فصل الشوائب من الخام فإنها تترسب على سطح التسخين, مما يؤدي إلى خفض كفاءة المبادلات الحرارية.
- 2- أثناء مرور البترول في الأنابيب بسرعات كبيرة يكون للجسيمات تأثير على تآكل الأجهزة.
- 3- بقاء الشوائب الميكانيكية (رمال و طين) في المتبقيات البترولية بعد التقطير يؤدي إلى خفض جودة هذه المتبقيات و زيادة نسبة الرماد فيها (وقود الغلايات و الكوك), مما يؤدي لعدم مطابقته للمواصفات العالمية.
- 4- يتبخر الماء الموجود في الخام داخل أجهزة التسخين مما يؤدي إلى رفع الضغط في الأجهزة و الإخلال بالوحدة.

- 5- يحتوي الماء الموجود في الخام على كميات كبيرة من الأملاح مثل (NaCl, MgCl₂, Ca₂).
- 6- يتكون حمض الهيدروكلوريك من تحلل هذه الأملاح مما يتسبب في عمليات التآكل للأجهزة.
- و يتضح مما سبق أن البترول بعد الحصول عليه من الآبار, يجب أن يخضع لمعالجة إعدادية لتوفير درجة نقاوته المطلوبة.

تكرير البترول

تكرير النفط

- **تكرير النفط** هي العمليات الضرورية التي يمكن معالجة الزيت الخام بها، واستخلاص المركبات العديدة المرغوبة منه، وتحويلها إلى منتجات صالحة للاستهلاك، إذ ليس من الممكن استعمال زيت البترول الخام بالصورة التي يوجد بها باطن الأرض.
- والمقصود بالتكرير تكسير الزيت الخام إلى مكوناته وجزئياته الأصلية وإعادة ترتيبها لتكون مجموعات تختلف عن الموجودة في الزيت الخام، أي تصنيعها إلى منتجات نهائية صالحة للاستخدام.





التحويل لمنتجات البترول

Conversions of petroleum Products



Thermal Cracking

التكسير الحراري :

تكسير الجزيئات الهيدروكربونية الكبيرة إلى جزيئات صغيرة بتأثير الحرارة العالية والمواد الحافزة.

مثال

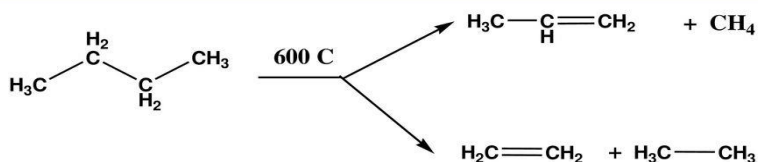
لديك مادة نفطية هيدروكربونية صيغتها الجزيئية $C_{12}H_{26}$ بتوفير الظروف اللازمة لعملية التكسير يتم الكسر على الرابطة الثانية : لتعطي مركبات ناتجة عن الكسر هي..

تكسير النواتج الثقيلة

أ- التكسير الحرارى Thermal Cracking

وقد استخدمت طريقة التكسير على نطاق تجاري للمرة الأولى في عام 1913م، فيتعرض الزيت الخام إلى درجات حرارة مرتفعة (500-600)، وتحت ضغوط عالية تحدث عملية تكسير الجزيئات الهيدروكربونية الكبيرة إلى جزيئات أصغر. وبهذه الطريقة، أمكن تحويل المنتجات الثقيلة إلى منتجات خفيفة مثل الجازولين. ومن أهم نواتج التكسير الحرارى التى تحتوى على ذرات كربون لا تزيد عن 4 ذرات مثل الميثان والإيثان والبروبان والبيوتان.

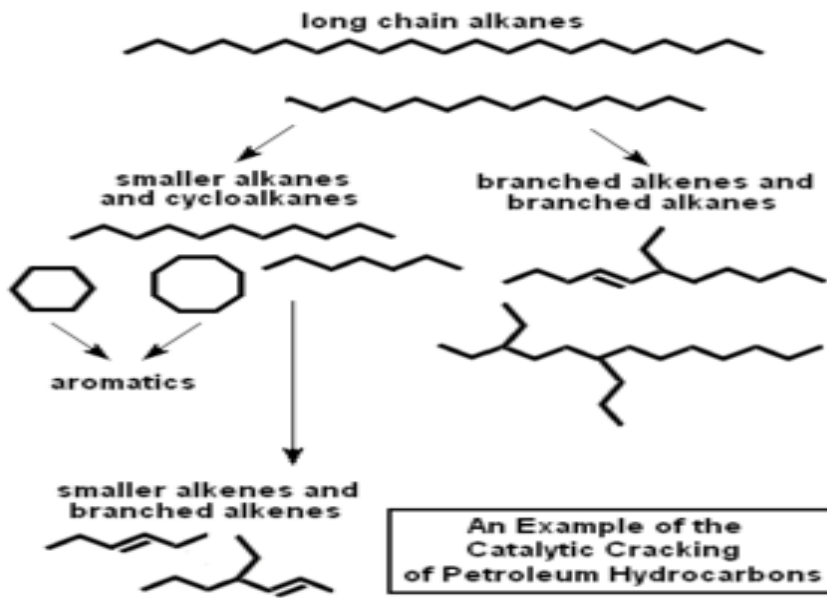
مثال : تكسير البيوتان العادى عند 600 درجة مئوية.



2- التكسير الحفزي (Catalytic Cracking):



↓
غازات



معالجة منتجات البترول

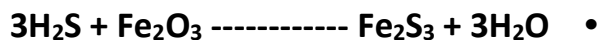
Treatment of Petroleum Products

Treatment of water, CO₂, and H₂S. •

Water: By Al₂O₃ or H₂SO₄. •

CO₂: By methanol gas. •

H₂S: By dry method: •



• رقم الأوكتان (Octane Number):

• هو النسبة بين الأيزواوكتان و الهبتان في الجازولين, و هذا دل على جودة الجازولين, كلما كان رقم الأوكتان عالي كلما كان الجازولين أفضل و يقل عدد الخططات في آلة الاحتراق.

• مثال: جازولين 90 يعني:

• أن هذا الجازولين عبارة عن خليط من 90% أيزواوكتان و 10% هبتان.

طرق تحسين جودة الجازولين

Methods for improvement of gasoline

1- إضافة رباعي ايثيل الرصاص ((Et)₄Pb):

يضاف 5 مل/ جالون

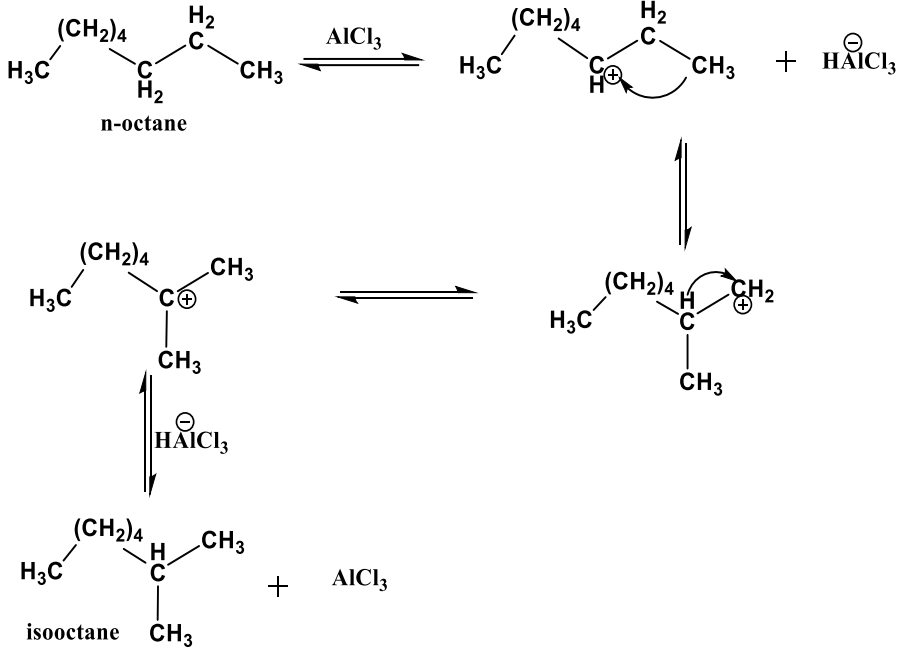
يمنع استخدامه حاليا لأن عنصر الرصاص ملوث للبيئة و هو من العناصر الثقيلة و يؤثر على النباتات و الكائنات الحية الأخرى.

2- استخدام عامل حفاز:

عن طريق تسخين الجازولين ذو رقم الأوكتان المنخفض في درجات حرارة مرتفعة و ضغط مرتفع في وجود عامل حفاز مثل سيليكات الأمونيوم يتم تحويل السلاسل الكربونية المستقيمة الى سلاسل كربونية متفرعة (بها تفرعات).

3- الأسمرة (Tanning):

تستخدم عملية الأسمرة لتحويل السلاسل الكربونية المستقيمة في الهيدروكربونات المشبعة مثل الجازولين الى سلاسل كربونية متفرعة و ذلك بالتسخين مع كلوريد الألمنيوم (AlCl₃), و لكن هذه الطريقة مكلفة جدا (غالية الثمن).

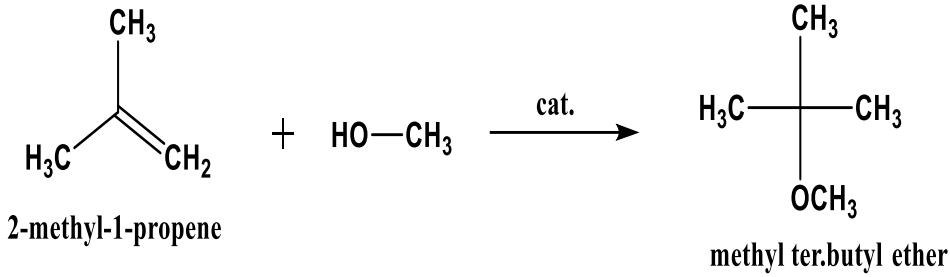


4- الألكلة (Alkylation):

هذه الطريقة تستخدم في تحويل الألكينات ذو السلاسل الكربونية القصيرة الى سلاسل كربونية متفرعة طويلة في وجود عامل حفاز

5- إضافة ايثير ميثيل-بيوتيل ثالثي:

يضاف من 5-10% من ايثير ميثيل-بيوتيل ثالثي لتحسين رقم الأوكتان, و يمكن تحضير ايثير ميثيل-بيوتيل ثالثي من تفاعل الأيزوبيوتين مع الميثانول.



البتروكيماويات

العمليات التي يستخدم فيها البترول او الغاز الطبيعي او مشتقاتهم لانتاج العديد من المركبات الكيميائية تعرف بالبتروكيماويات.

خطوات انتاج البتروكيماويات:

هناك أربع خطوات هي:

الخطوة الأولى:

يتم فيها تحويل مشتقات البترول مثل الميثان و الايثان و البيوتان والنفثا الى البتروكيماويات الأساسية مثل الميثانول و الأمونيا و الايثيلين و البروبيلين و البيوتادايين و البنزين.

الخطوة الثانية:

يتم فيها انتاج البتروكيماويات الوسيطة عن طريق تحويل البتروكيماويات الأساسية الى البتروكيماويات الوسيطة مثل كلوريد الفينيل (vinyl chloride) و أكسيد الايثيلين.

الخطوة الثالثة:

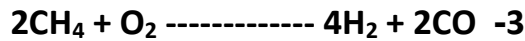
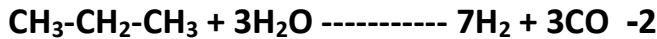
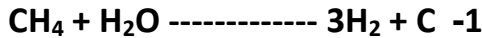
يتم فيها انتاج البتروكيماويات النهائية عن طريق تحويل البتروكيماويات الوسيطة الى البتروكيماويات النهائية مثل البولي ايثيلين و البولي بروبيلين و البولي كلوريد الفينيل (PVC) و البولي استيرين.

الخطوة الرابعة:

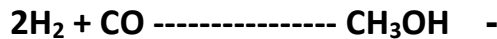
يتم فيها انتاج المواد المستهلكة عن طريق تحويل البتروكيماويات النهائية الى المواد المستهلكة مثل البلاستيك و زجاجات المياه.

البتروكيماويات من الميثان

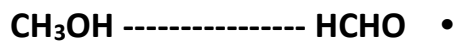
- غاز التخليق:

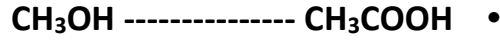


- الميثانول:

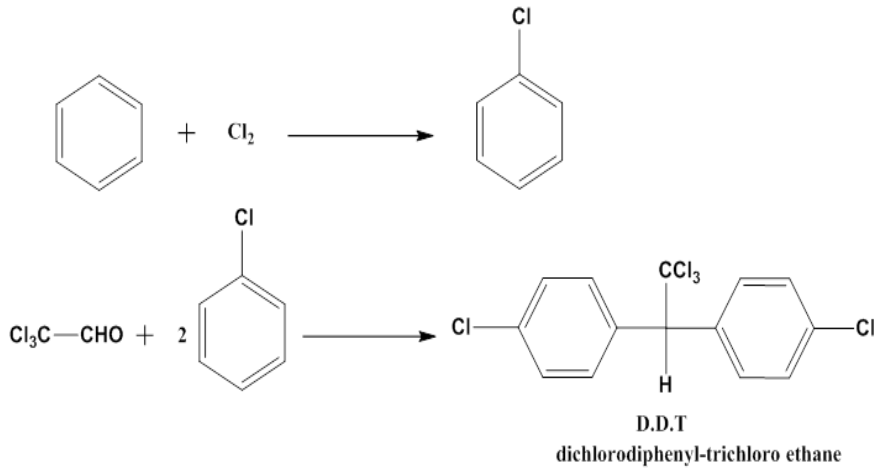


البتروكيماويات من الميثانول



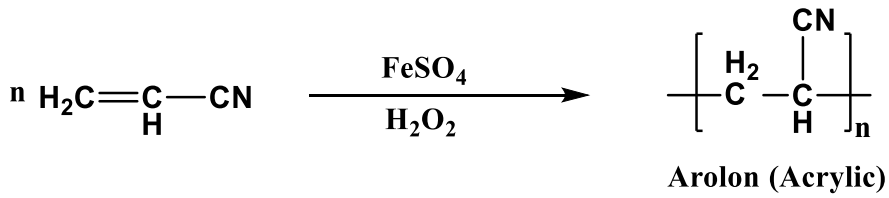


المبيدات الحشرية

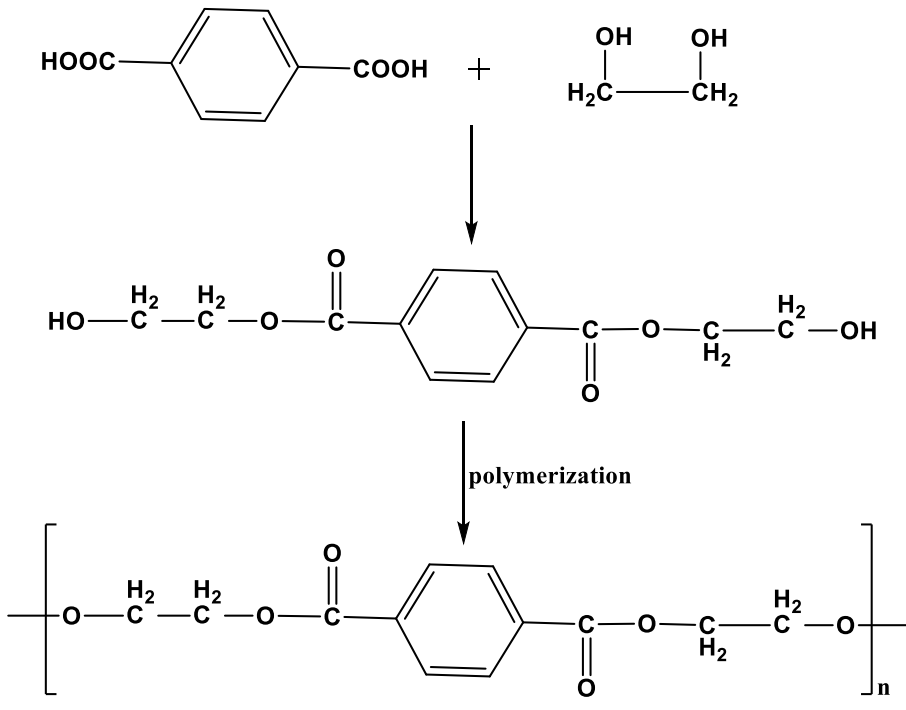


الألياف التخليقية

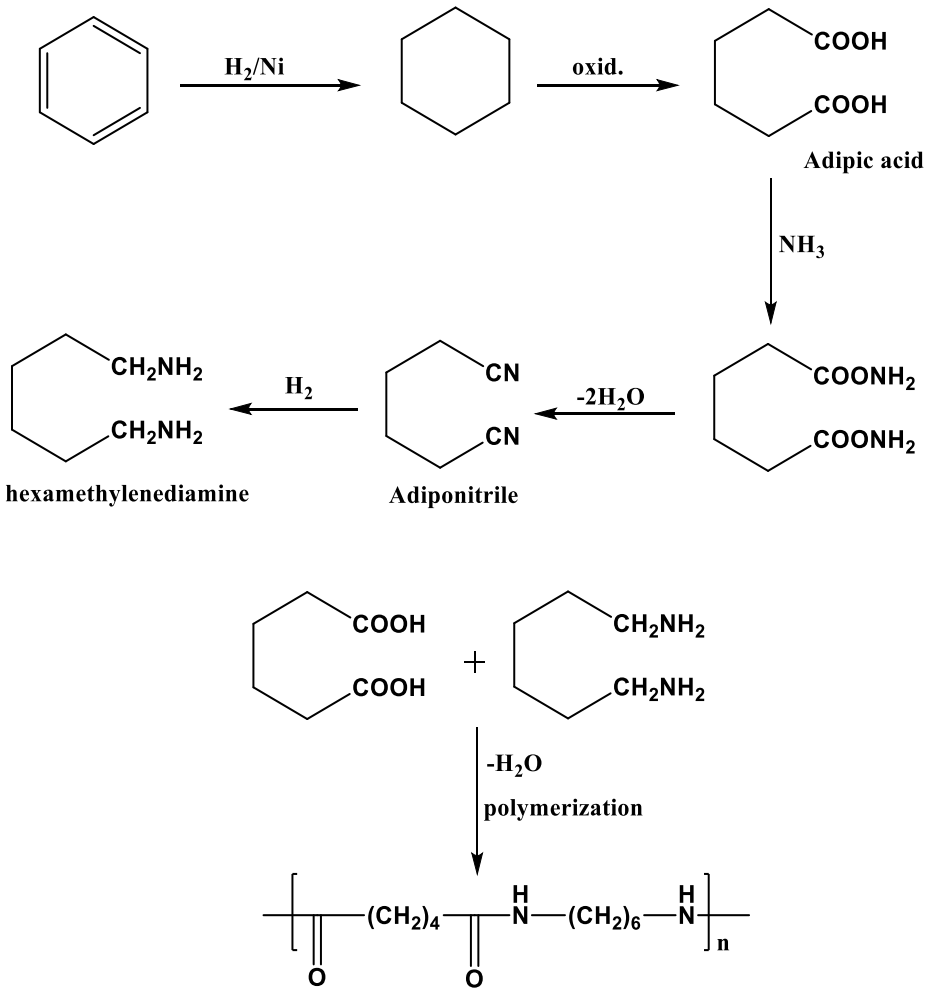
- الياف الأكريليك:



- البياف البولي استر:



- الياف نايلون 6,6:



البترول و مشكلات الطاقة

- مقدمة:
- الطاقة الشمسية: لأغراض التدفئة و تسخين الأطعمة و التجفيف.
- إيقاد النار من الشجر: لأغراض التدفئة و غلي الماء و طهي الطعام و الإضاءة.
- الفحم الحجري: الألة البخارية.
- البترول: أكثر مصادر الطاقة أهمية في العام اليوم.

مشكلات الطاقة المعتمدة على البترول

المشكلة الأولى

- 1- انبعاث كميات من الغازات للهواء مثل (CO_2 , NO_2 , NO , CO) , وبعض الهيدروكربونات) عند حر الوقود النفطي أو الغاز الطبيعي التي تتسبب في عدد من الظواهر البيئية منها:
 - (الاحتباس الحراري – الأمطار الحامضية – الضباب الدخاني)
 - الحل:
- 1- تطوير الات الاحتراق الداخلي في المحركات (احتراق الوقود احتراق كامل) لتحويل الكربون الى ثاني أكسيد الكربون و ليس أول أكسيد الكربون الأكثر سمية.

- 2- تطوير مرشحات عوادم وسائل النقل و المصانع.
- 3- استخدام وقود نفطي من انتاج الطاقة ذو تركيب صديق للبيئة أو أقل ضررا على البيئة.
- 4- على المستوى الدولي: التعاون الدولي في مواجهة المخاطر البيئية العالمية.
- 5- على المستوى المحلي: سن القوانين و الأنظمة المحلية التي تمنع حدوث التلوث بأنواعه.
- 6- على مستوى الأفراد: توصيات للأفراد باتباع عادات حياتية تقلل من التلوث منها:
 - (تقليل استخدام السيارات و تشجيع رياضة المشي و ركوب الدراجات).

المشكلة الثانية

- انسكاب كميات كبيرة من البترول في البحار و المحيطات خلال عمليات نقله.
- انتشار طبقات كبيرة من البترول فوق سطح البحر نتيجة لعمليات تنظيف خزانات الناقلات أو بعد تفريغها من مياه التوازن.
- تسبب هذه المشاكل تدهور للبيئة البحرية و تضرر للكائنات الحية التي تعيش فيها أو تعتمد على العيش منها.
- الحل:
 - سن الأنظمة و القوانين الدولية:
 - لتنظيم التخلص من مياه التوازن في ناقلات البترول.
 - وضع أقصى العقوبات على من يتسبب في تلوث مياه البحار و المحيطات بالبترول و غير البترول.

- 2- تشديد الرقابة على ناقلات البترول و إيقاع العقوبات الشديدة على المخالفة.

المشكلة الثالثة

- البترول مصدر للطاقة غير متجدد (متوقع أن ينضب خلال فترة زمنية محددة) فما هو البديل:
- الحل:
- البحث عن مصادر بديلة للطاقة مثل:
- 1- الطاقة الشمسية.
- 2- طاقة المياه (تحول الطاقة الحركية الى كهربائية)
- 3- طاقة البخار: التي تنتج عند تحلية مياه البحار.
- 4- طاقة الرياح.
- 5- الطاقة النووية.

دورة الطاقة في الكون

- تتحول الطاقة من النبات (البناء الضوئي) الى أكلة العشب و هكذا تتسلسل انتقال الطاقة من مخلوق الى آخر عبر السلسلة الغذائية

حتى يموت الكائن الحي و يتحلل جسمه و يطمر في الأرض ثم تتحول إلى البقايا العضوية بمرور الزمن و تحت ضغط و حرارة معزول عن الهواء تعود الطاقة و تتكون في باطن الأرض على هيئة بترول و غاز طبيعي.

المراجع

- 1- أسس كيمياء السطوح, أ.د/ محمد مجدي واصل 2007.
- 2- The chemistry and technology of petroleum, James G. Speight, 5th edition 2014.
- 3- Petrochemicals in nontechnical language 4th edition, Donald L. Burdick and William L. Leffler 2021.
- 4- Fossil hydrocarbons chemistry and technology, Norbert Berkowitz 2021.
- 5- Chemistry of petrochemical processes 2nd edition, Sami Matar and Lewis F. Hatch 2001.
- 6- Chemistry of fossil fuels and biofuels, Harold H. Schobert 2013.

