كيمياء المنتجات الطبيعية والبترولية
جزء النواتج الطبيـــعية

استاذ المادة د /عواطف محمد المغربي

قسم الكيمياء – كلية العلوم

الفرقة الرابعة بكلية التربية تعليم عام – شعبة كيمياء

العام الدراسي ٢٠٢٢-٢٠٢٣الفصل الثاني

محتوي المقرر

	تعريف –الخواص العامة - استخلاص وتنقية المركبات العضوية بالطرق المختلفة - كيفية التعرف على المجموعات الكيميائية النشطة والشكل البنائي لكل من المركبات العضوية بالطرق المعملية والفيزيائية والأجهزة العلمية المختلفة-التقسيم
القلويدات	١- مجموعة الفينيل إيثيل أمين وعلي سبيل المثال هرمون الأدرينالين. 2- مجموعة البيردين ومنها مركب الببرين. ٣- مجموعة البيروليدين- البيردين ومنها مركب النيكوتين. ٤- مجموعة الكينولين ومنها مركب الكسبارين. ٥- مجموعة الأيسوكينولين ومنها مركب البابافيرين. ٦- مجموعة البيروليدين- البيردين المتكاثفة ومنها مركب الاتروبين .
التربينـــات	١- تربينات الأحادية المفتوحة ومنها تربين اللينالول وتربين الستراال ٢- تربينات الأحادية المغلقة أحادية الحلقة ومنها تربينات الليمونين والمنثول ٣- تربينات الأحادية المغلقة ثنائية الحلقة ومنها تربين الكافور. ٤-تربينات نصف ثلاثية ومنهاالفارنيسول 4- تربينات الثنائية ومنها تربين الريتينول (فيتامين A_1). ٥-تربينات ثلاثية ورباعيه ومنها بيتاكاروتين ٦-تربينات عديدة ومثال المطاط
ألإستـرويدات	الاستيرولات مثل : الكوليسترول – الإرجوستيرول –ستجما ستيرول الهرمونات الاستيرويدية مثل :الاوستيرون –الاسترادايول-الاسترايول -البروجستيرون - الاندروستيرون الأحماض الصفراوية : مشتقات حمض الكولانيك. هرمونات الغدة فوق الكلوية :الكورتيزون-الكورتيزول- الالدوستيرون

تعريف النواتج الطبيعية – التقسيم

هي المركبات التي تنتج بواسطة الكائن الحي وقد تكون لها منشأ حيواني او نباتي وجميعها لها دور هام في التفاعلات الايضية.

المواد الاكثر اهمية لدارس الكيمياء العضوية هي التي تفصل من النباتات او الكائنات الحية الدقيقة نظرا لأهميتها للإنسان في مجالات عديدة

هناك طرق عديدة للتقسيم وفقا لمصادرها في الطبيعة او وفقا لتأثيرها الفسيولوجي ووفقا لتركيبها البنائي ويتم دراستها علي شكل مجموعات كالتالي :

- **االقلويدات (اشباه القلويات)**
- **التربينات**
- **الاستيرويدات**
- **الفلافونويدات والانثوسيانينات**
- **الكومارينات**
- **الفينانثرينات**
- **المضادات الحيوية**
- **الفيتامينات**

ويوجد بعض التداخلات علي سبيل المثال فيتامين A فهو مصنف كتربين ثنائي .

اما التصنيف الحديث فهو كالتالي

تصنف الي عدد اقل من الطوائف وهي :

- **القلويدات**
- **التربينات**
- **الاستيرويدات**
- **المركبات الفينوليه**

ALKALOIDS القلويـدات

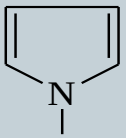
تعريف القلويدات

تـُوجد تعريفات عديدة للقلويدات (أشباه القلويات)، ففي البداية تم تعريفها على أنها جميع القواعد ذات الأصل النباتي والتي توجد في النباتات ويشمل هذا التعريف مجموعة كبيرة جدا من المركبات.

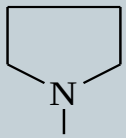
تم تحديث التعريف بواسطة (Konigs) هي مركبات عضوية طبيعية ذات خواص قاعدية تحتوي على حلقة بيريدين، ولكن هذا تعريف محدود للقلويدات، لذلك عُرفت على أنها المركبات العضوية المستخلصة من النبات والتي لها طبيعة قاعدية، وتحتوي على ذرة نتروجين واحدة على الأقل في حلقة غيرمتجانسة (Ladenburg ليدينبورج).

القلويدات ذات تأثيرات فسيولوجية واضحة، وتنتسب من الناحية الكيميائية إلى البيرول والبيريدين والكينولين والأيزو كينولين وغيرها وهي حلقات غير متجانسة مختلفة ، منها ما هو سام إلى درجة كبيرة، ومنها ما يستعمل كعقاقير طبية مثل الكينين المستخدم لعلاج الملاريا والمورفين لإزالة الآلام أو الكوكايين كمخدر موضعي والأتروبين في جراحة وطب العيون.

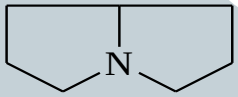
Different heterocyclic rings related to alkaloids



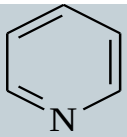
pyrrole



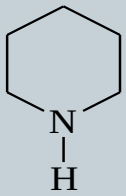
pyrrolidine



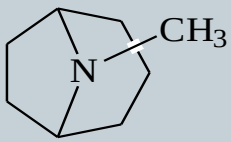
pyrrolizidine



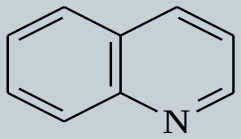
pyridine



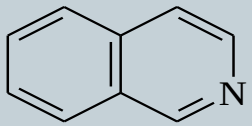
piperidine



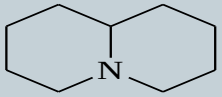
tropane
(piperidine-pyrrolidine)



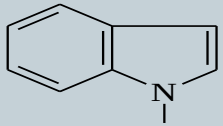
quinoline



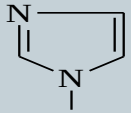
isoquinoline



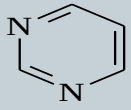
nor-hipinane



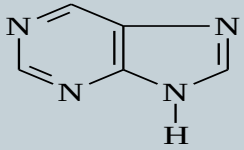
indole H
(benzopyrrole)



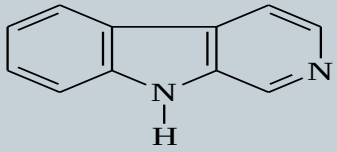
imidazole



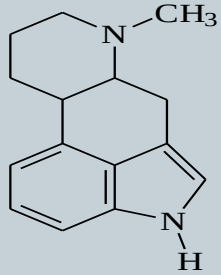
pyrimidine



purine



carboline



indole + hydroquinoline

استخلاص القلويدات

توجد القلويدات بصفة عامه في النباتات علي صورة أملاح متحدة مع بعض الأحماض العضوية مثل حمض الماليك أو الستريك. وتوجد القلويدات بصفة خاصة في الفواكه والبذور وكذلك في قشور الأشجار.

ونستخلص القلويدات من النباتات وذلك بالتقطيع الدقيق للنباتات ثم إضافة محلول حمض الهيدوركلوريك أو الكبريتيك لتكوين املاحها المعدنية المقابله.

ويحدث في هذه العملية أن تتحرر القلويدات (القواعد) من الأحماض العضوية ثم تذوب القلويدات علي صورة محاليل أملاح حمض الهيدوركلوريك أو الكبريتيك مع السكريات وبعض المركبات الأخرى الموجودة في أنسجة النباتات.

وحيث أن القلويدات لاتذوب في الماء، ولذلك يمكن ترسيبها من أملاح الكلوريد أو الكبريتيك بإضافة قواعد مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم .

ففي حالة القلويدات المتطايرة مثل النيكوتين فان محلول الملح أو المادة الخام تعالج بإضافة القلوي (هيدروكسيد الصوديوم) وتعالج بالتقطير البخاري ثم نستخلص القلويدات بواسطة المذيبات العضوية مثل ألا يثير والكلوروفورم أو مذيبات عضوية أخرى . يفصل مخلوط القلويدات بطرق مختلفة إلى مواد نقية.

الخواص العامـــة

القلويدات مواد عديمة اللون وفي صورة متبلورة ولا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية مثل الا يثير والكلوروفورم والكحول الايثيلي ..... الخ .

توجد قلويدات سائلة يمكن أن تمتزج مع الماء مثل الكونين والنيكوتين وبعضها له لون مثل البيبرين ذو اللون الأصفر.

ومعظم القلويدات لها نشاط ضوئي ومذاق مر ،

وتحتوي عامة علي ذرة أو ذرتين من النيتروجين في حالة تكافؤ ثلاثي في حلقة.

وتحتوي معظم القلويدات علي عنصر الاكسجين .

الطرق العامة لتعيين تركيب القلويدات

١ – تعيين الصيغة الجزيئية (فصل-استخلاص –تنقية -تحليل كيفي –تحليل كمي - حساب الصيغة الاولية –تعيين الوزن الجزيئي – تعيين الصيغة الجزيئية).

- ثم يعين لها الدوران النوعي الضوئي إذا كانت المادة لها نشاط ضوئي .

٢ – <u>طبيعة ذرة الأكسجين</u>:

في حالة احتواء القلويدات علي أكسجين فانه تجري التجارب التالية: أ) <u>مجموعة الهيدروكسيل :</u>

يكشف عن مجموعة الهيدروكسيل بواسطةاسيتيك انهيدريد اوكلوريد الأسيتيل أو كلوريد البنزويل.

وفي حالة وجـــود مجموعــة الهيدروكسيل (أو مجموعات الهيدروكسيل) فانه يحدد عددها بواسطة الأسيلة وذلك بتفاعلها مع اسيتيك أنهيدريد، ثم يحدد نوع مجموعة الهيدروكسيل سواء كحولية أو فينوليه.

طبيعة ذرة الأكسجين

فتكون مجموعة الهيدروكسيل فينوليه إذا:

١- ذاب القلويد في هيدروكسيد الصوديوم ثم رسب بواسطة ثاني اكسيد الكربون،

٢- اختبار الألوان مع كلوريد الحديديك حيث يتكون لون مما يدل علي وجود مجموعة هيدروكسيد فينوليه (لكل فينول لون خاص).

وإذا كانت مجموعه الهيدروكسيل غير فينوليه فانه من المحتمل ان تكون كحولية :

فتعالج بواسطة حامض الكبريتيك المركز أو خامس اكسيد الفوسفور حيث ينتزع الماء من الكحولات ثم يجري لها اختبار الأكسدة مع برمنجنات البوتاسيوم في وسط حمضي ويجرى عليها تفاعلات الكحولات لمعرفة نوعها ماإذا كانت أوليه او ثانويه او ثالثيه.

طبيعة ذرة الأكسجين

ب –مجموعة الكربوكسيل :

١- الذوبان في محلول كربونات الصوديوم أو هيدروكسيد الأمونيوم .

٢- تكوينها الاسترات وذلك يدل علي وجود مجموعة كربوكسيل .

ج –مجموعة الاكسو :

ويمكن إثبات وجود مجموعة الاكسو: بواسطة تكوينها للاوكسيم عند تفاعل القلويد مع هيدروكسيل امين أو سيميكربازون عند التفاعل مع سيميكربازيد أو عن طريق تكوين الفنيل هيدرازون عند التفاعل مع فينيل هيدرازين .

د – بالتحلل المائى للقلويدات:

تحلل القلويدات مائيا ثم بفحص النواتج يبين ما إذا كان المركب عبارة عن استر أو لاكتون أو لاكتام.... الخ .

طبيعة ذرة الأكسجين

هـ – مجموعة الميثوكسيد :

يحدد عدد مجموعات الميثوكسيد بواسطة طريقة زيزيـل :

وذلك بتسخين القلويد مع حمض HIالمركز عند درجة غليانه حيث تتحول مجموعة الميثوكسيد إلى يوديد الميثيل الذي يمتص بواسطة نترات الفضة الكحولية حيث يرسب يوديد الفضة الذي يوزن حيث يمكن منـه معرفة عدد ذرات الفضة التي تماثل عدد مجموعات المثيل التي تماثل عدد مجموعات الميثوكسى في القلويد المختبر .

$$R\text{-}OCH_3 + HI \xrightarrow{126^{o}C} ROH + CH_3I \xrightarrow{AgNO_3} AgI\,(ppt.)$$

و –مجموعة الدايوكسى ميثيلين ($-O-CH_2-O-$):

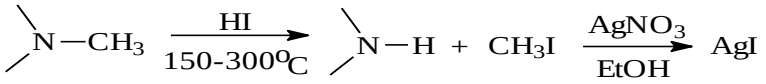
تكـوِن هذه المجموعة مركب الفورمالدهيد عند تسخين القلويد مع حمض الكبريتيك أو مع حمض الهيدروكلوريك المركز وتحت ضغط عالى.

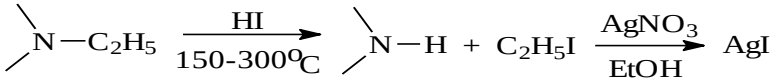
أ ــتفاعلات القلويد مع انهيدريد حمض الخليك ، ويوديد الميثيل وحمض النيتروز توضح نوع الامين (اولي ــثانوي ــثلثي) في القلويـــــد.

ب ــبتقطير القلويد مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم:

يعطي معلومات عن نوع وعدد مجموعات الالكيل المتصلة بالنيتروجين . فتكوُن مركب الميثيل أمين، وثنائي الميثيل أمين، وثلاثي الميثيل أمين يثبت اتصال ذرة النيتروجين بمجموعه مثيل واحدة أو مجموعتين أو ثلاث مجموعات علي التوالي. ثم تكوين ألامونيا يدل علي وجود مجموعة الأمين حره. وعادة تكون ذرة النيتروجين في القلويدات متصلة بمجموعات المثيل.

ج_ طريقة Herzig Meyer:

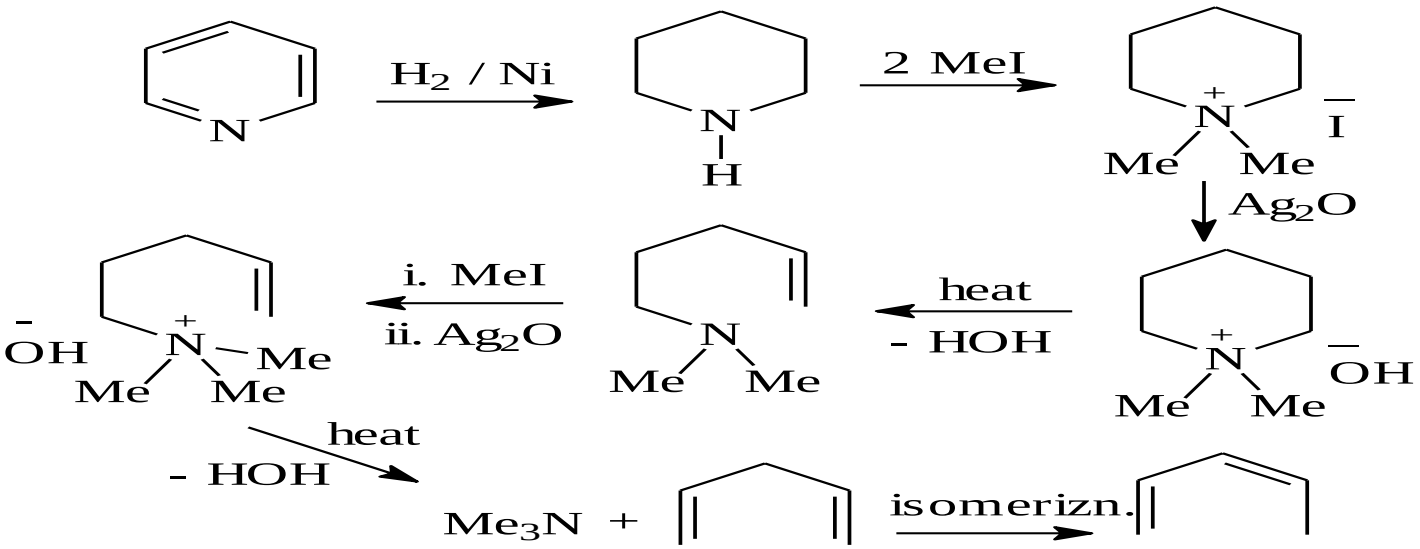




د ــالتحلل المائي: من نتائجه يمكن أن نعرف ما إذا كان القلويد يحتوي علي أمين أو لاكتام أو ببتـــــين.

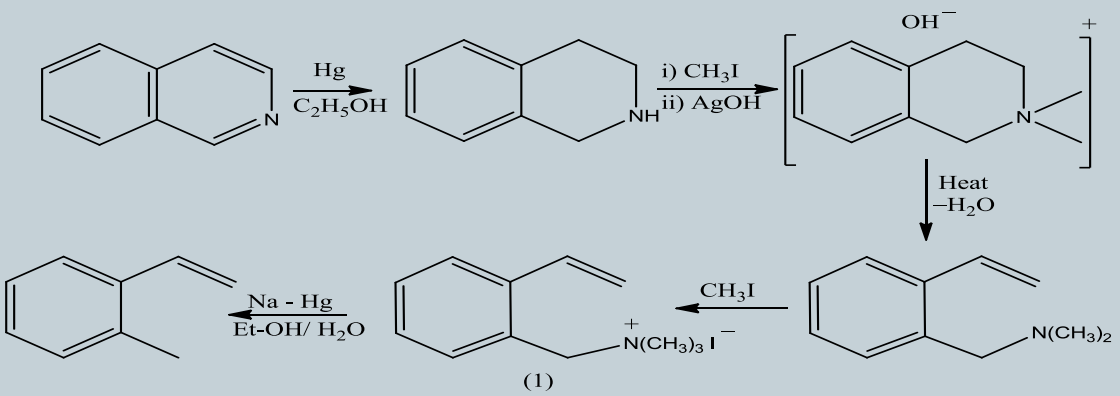
٣-طبيعة ذرة النيتروجين

هـ – الميثلة المجهدة لهوفمان:



تعيين التركيب ٣- طبيعة ذرة النيتروجين

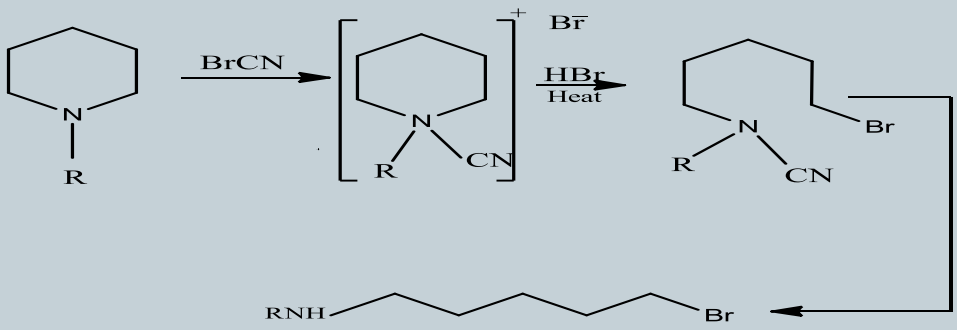
Emid modification تطوير ايميد



(1)

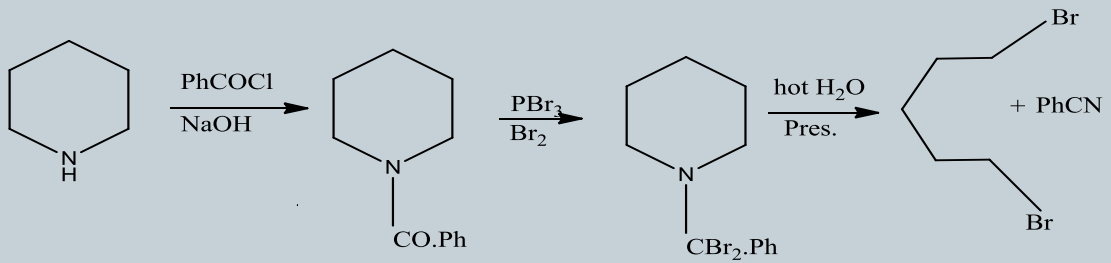
و – طرق أخرى لكسر الحلقات الغير متجانسة التي تحتوى علي نتروجين:

١-طريقة فون براون للأمينات الثلثية

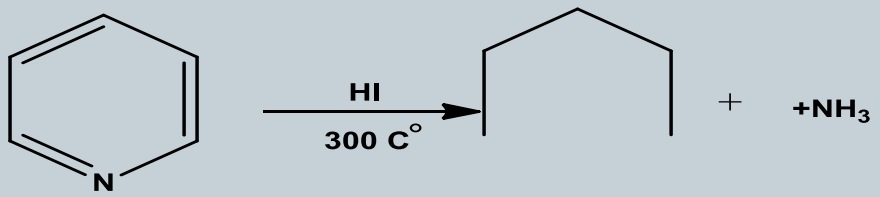


٣- طبيعة ذرة النيتروجين

٢-طريقة فون براون للأمينات الحلقية الثانوية



ز- باستخدام حمض يوديد الهيدروجين



تعيين التركيب

٤ـ *الكشف عن وجود الروابط الغير مشبعة في القلويدات* :
بإضافة البروم اوالأحماض الهالوجينية أو بقابليتها للأكسدة بواسطة برمنجنات البوتاسيوم المحمضة. كما يمكن اختزال الروابط غير المشبعة بواسطة مملغم الصوديوم والكحول أو القصدير وحمض الهيدروكلوريك أو حمض الهيدروايوديك

٥ـأكسدة القلويدات :
وتتم عملية الأكسدة بعدة طرق أهمها :
١ـالأكسدة الهادئة بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين والأوزون او ----------الخ.
٢ـ أكسدة متوسطة بواسطة برمنجنات البوتاسيوم الحمضية أو القلوية أو ثالث أكسيد الكروم في حمض الخليك .
٣ـ الأكسدة القوية وذلك باستخدام بيكرومات البوتاسيوم في حمض الكبريتيك أو ثالث أكسيد الكروم – حمض كبريتيك ------الخ

٦ـ صهرالقلويد مع هيدروكسيد البوتاسيوم الصلبة، حيث يكسر القلويد إلي أجزاء بسيطة وتعطي بذلك معلومات عن طبيعة النواة.
٧ـ يستخدم تراب الزنك فى عمليات تكسير القلويدات ثم فحص نواتج التكسير يفيد في اثبات الشكل التركيبي.
٨ـ التخليق العضوى المعملى:
واخيرا يمكن إثبات الصيغة التركيبية للقلويدات بالتخليق المعملى لمركبات مشابهة لهذه القلويدات المستخلصة من الطبيعة.

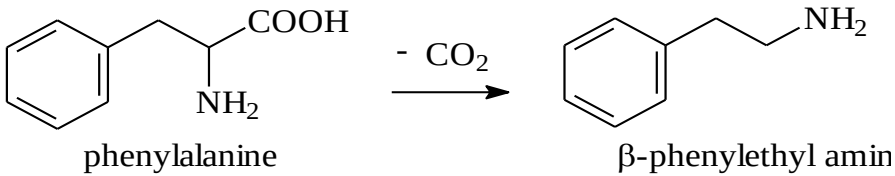
تقسيم القلويــدات

قلويدات منتسبة إلى مجموعه الفينيل ايثيل أمين

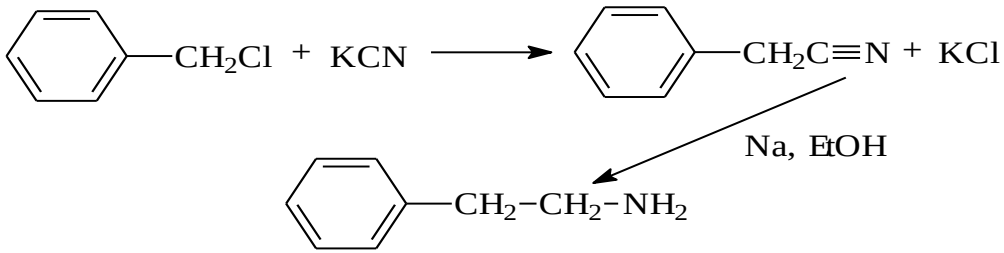
تقسم القلويدات تبعا لطبيعة النواة أو الأنوية الأساسية الداخلة في التركيب ألأساسى لجزيء القلويد الي:

- مجموعة فينيل اثيل أمين
- مجموعة بيروليدين
- مجموعة بيريدين
- مجموعة البيريدين- بيروليدين
- مجموعة كينولين
- مجموعة فينانثرين
- مجموعة ايزوكينولين
- مجموعة التروبين (الببريدين والبيروليدين المتكاثفة)
- مجموعة الاندول

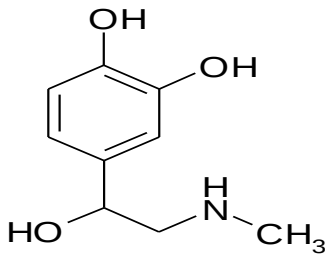
١- مجموعة فينيل اثيل أمين: بعضها له اصول نباتية والاخر له اصول حيوانية والاخر محضر معمليا ولعل أهم التأثيرات الفيسولوجيه لقلويدات هذه المجموعة هو زيادة ضغط الدم فى الفقاريات لذلك تعرف بعقاقير الضغط.



phenylalanine β-phenylethyl amin

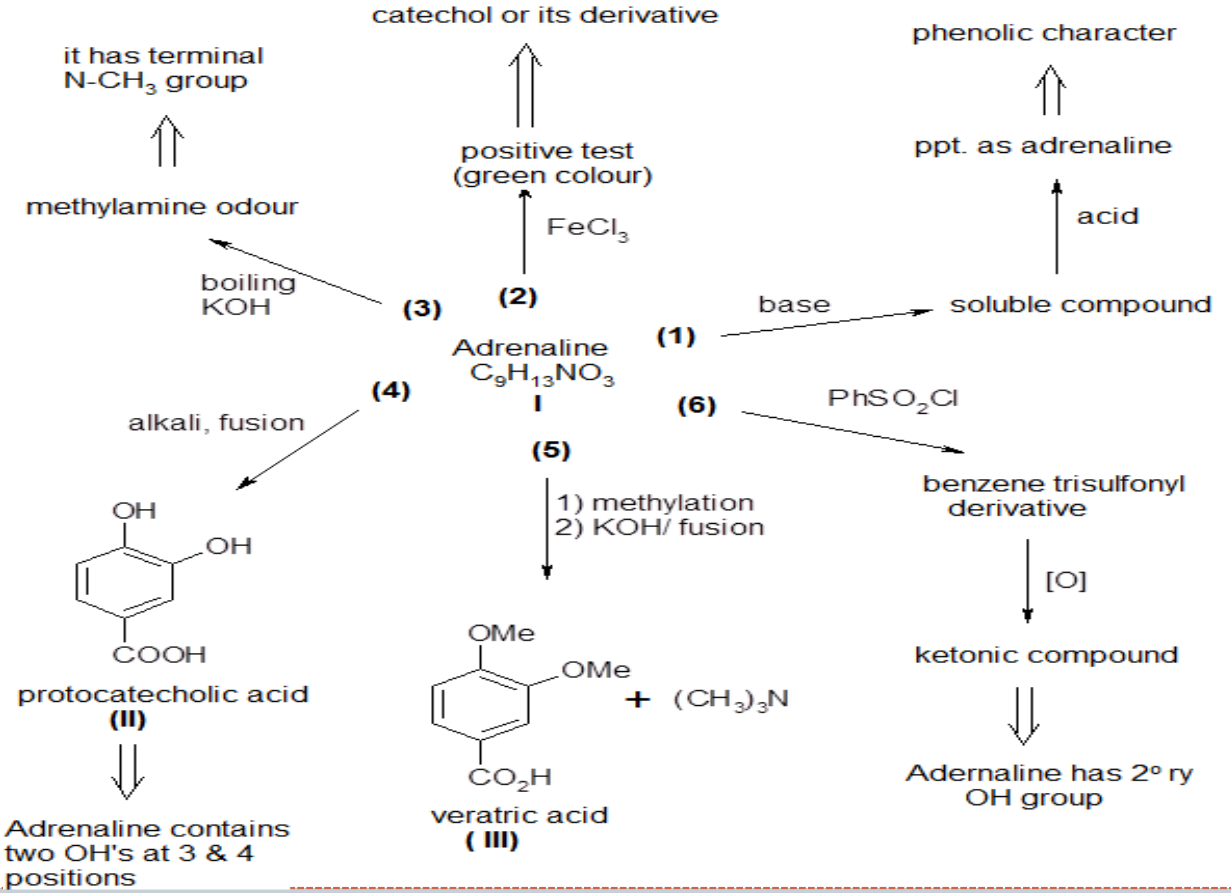


الأدرينالين ($C_9H_{13}NO_3$)

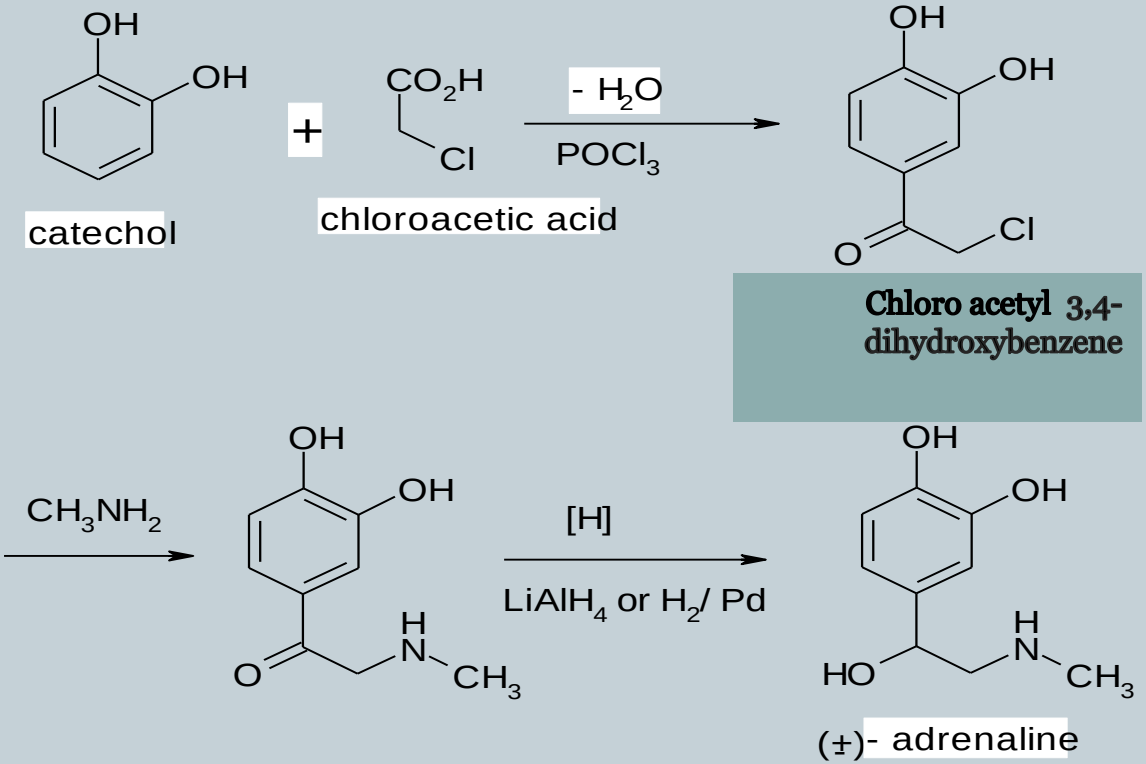


adrenaline
I

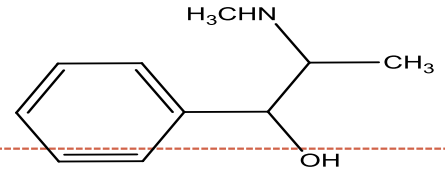
هو هرمون غير استيرويدي
اول هرمون يفصل في
صورة متبلرة وهو نشيط
عندما يعطي بالحقن حيث
يرفع ضغط الدم ويستخدم
في ايقاف نزيف الدم



الأدرينالين ($C_9H_{13}NO_3$)



Ephedrine



Ephedrine

$C_{10}H_{15}NO$

[O]

1

COOH

2

HNO_2

nitroso compd.

3

two moles of C_6H_5COCl

a product containing an amide and an ester functions

4

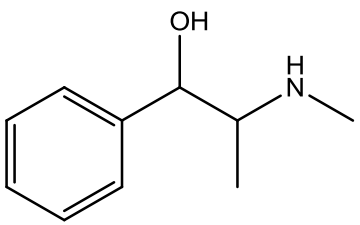
hydramine fission

HCl, heat

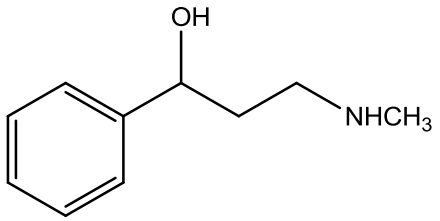
O

CH_3

propiophenone + CH_3NH_2

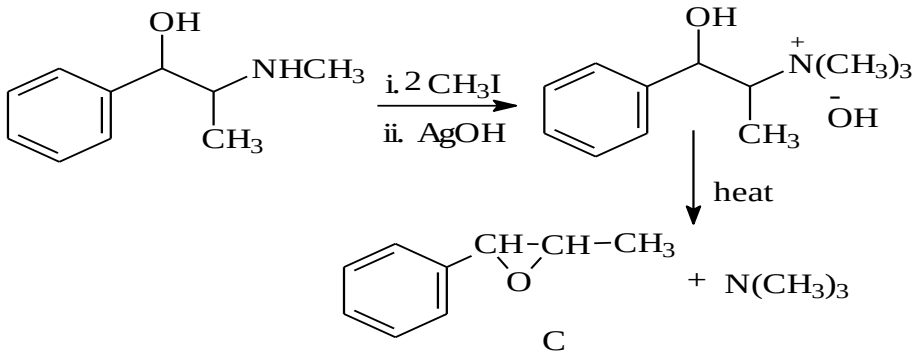


ephedrine 1

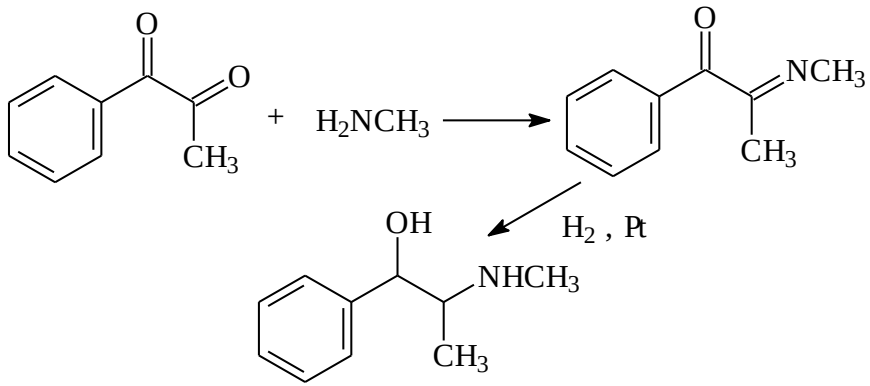


ephedrine 2

Ephedrine



المثيلة المجهدة لهوفمان علي الايفيدرين



Synthesis of ephedrine

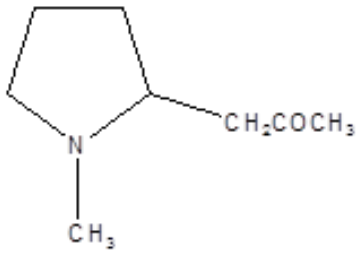
تخليق الايفيدرين

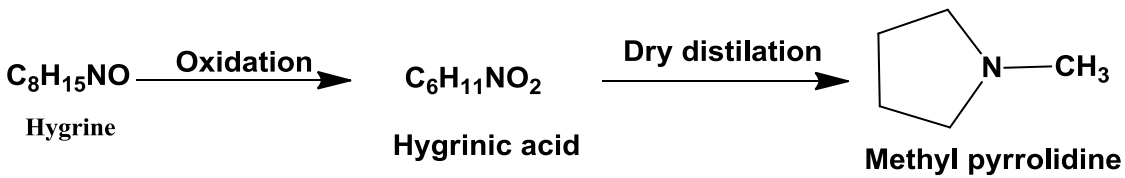
قلويدات مجموعة البيروليدين (Pyrrolidine group)

الهيجرين (Hygrine) $C_8H_{15}NO$

Confirmation of the structure

اثبات الشكل التركيبي للهيجرين :

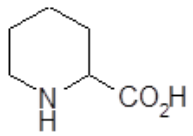


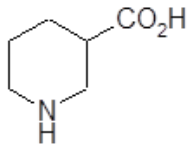


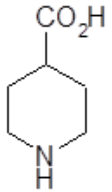
Hygrine — Hygrinic acid — Methyl pyrrolidine

On oxidation of Hygrine ,Hygrinic acid is formed . Hygrinic acid was first believed to be a one from piperidine carboxylic acids but comparison with the three acids showed this was incorrect.

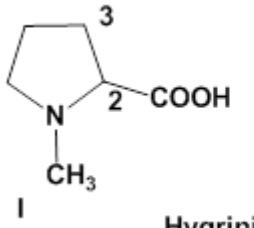
اكسدة الهيجرين كونت حمض الهيجرينيك الذي كان يعتقد انه حمض من احماض البيبريدين الكربوكسيلية الثلاثة والمقارنة اثبتت عدم صحة هذا الافتراض لان التقطير الجاف لحمض هيجرينيك اعطي ١-ميثيل بيروليدين .





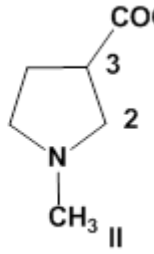


piperidine carboxylic acids



I

or



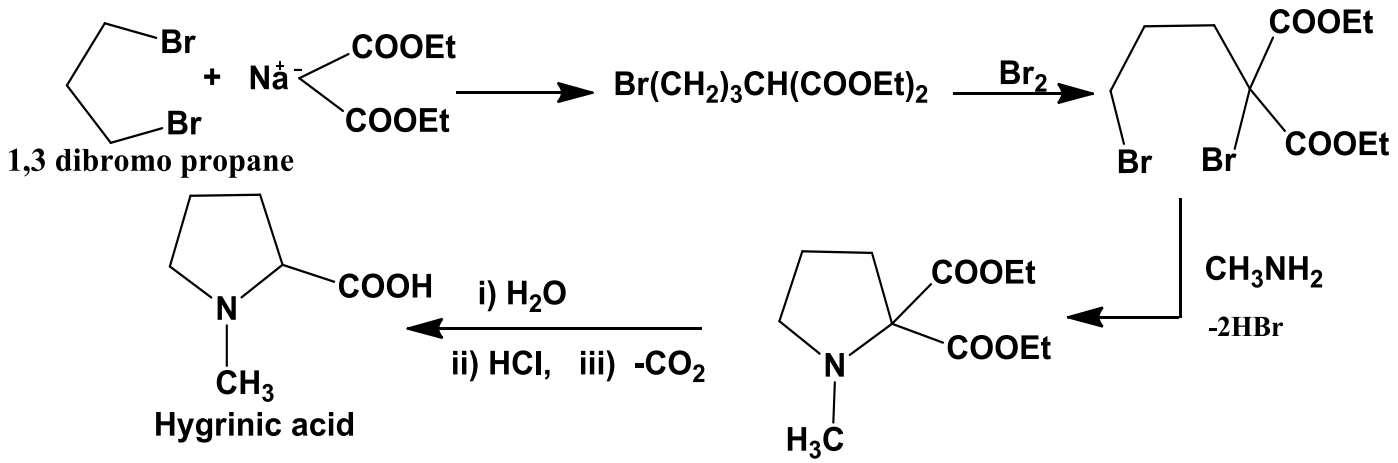
II

Hygrinic acid

الهيجرين (Hygrine)

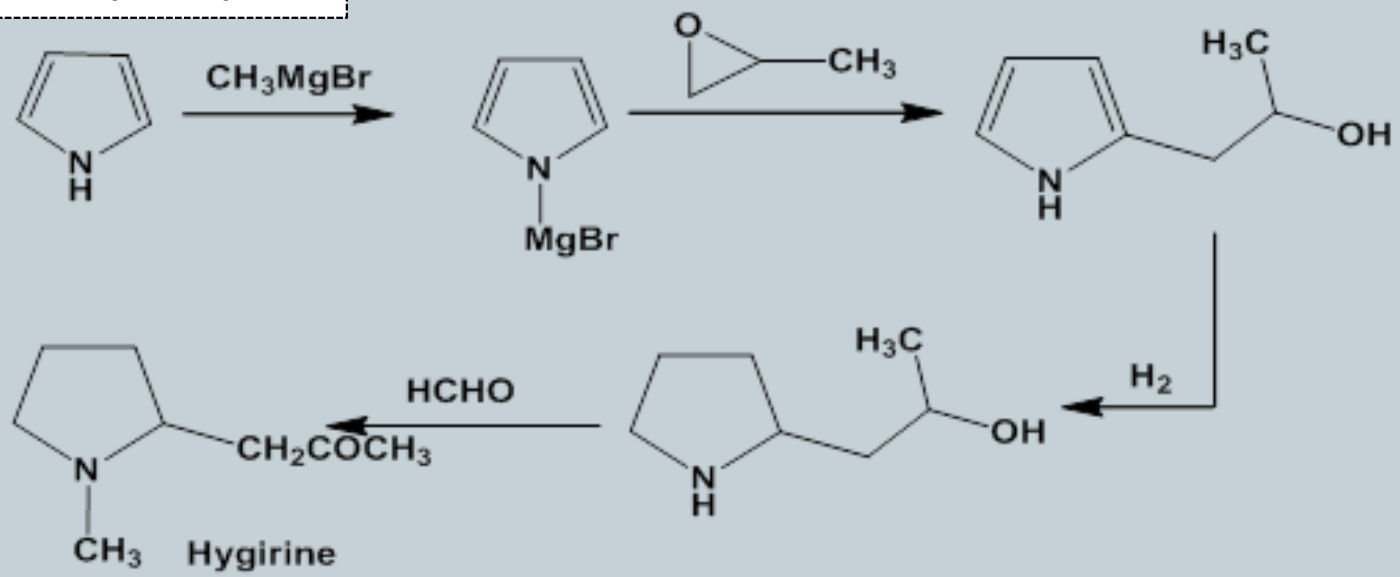
تحضير حمض الهيجرينيك

Synthesis of Hygrinic acid(N-methylpyrrolidine carboxylic acid)



Synthesis of Hygrine تحضير الهيجرين

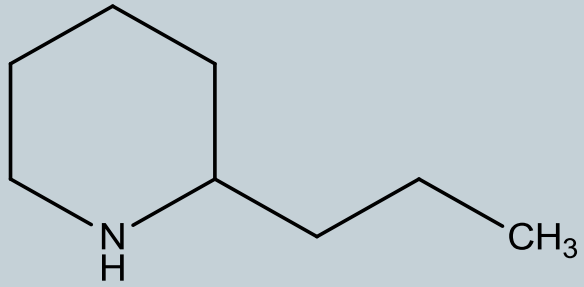
Synthesis of Hygrine
تحضير الهيجرين

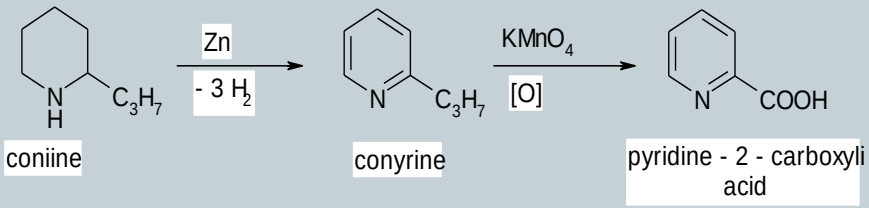


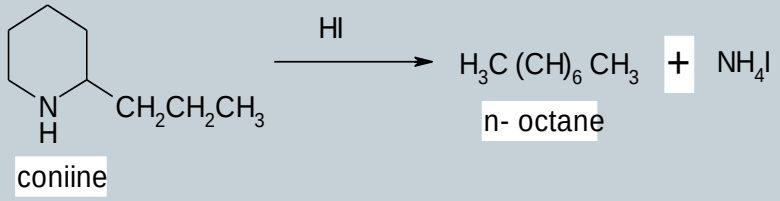
قلويدات مجموعة البيريدين

Pyridine alkaloids Coniine الكونييـن $C_8H_{17}N$

Confirmation of the structure اثبات الشكل التركيبي للكونيين





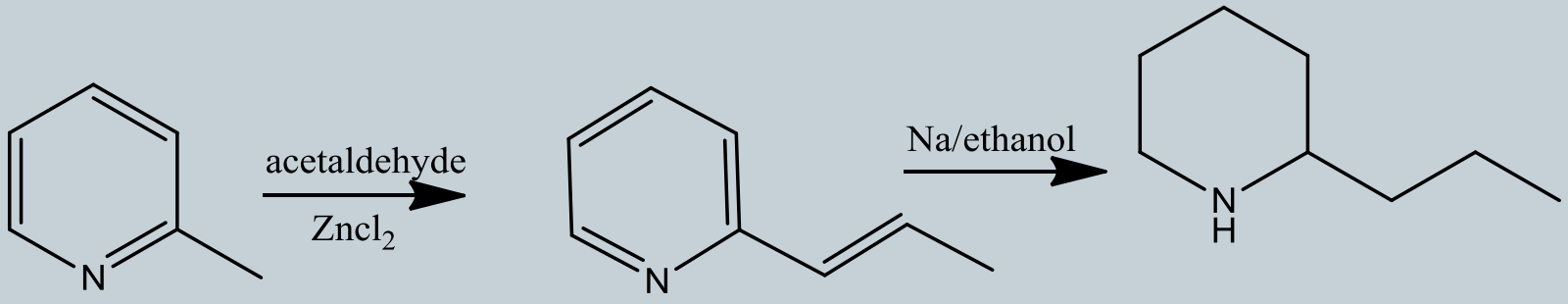


1-M.F $C_8H_{17}N$
2-Dry dist. with zinc dust coniine is converted into conyrine
3- Pyridine 2-carboxylic acid (α-picolinic acid)was obtained via oxidation of conyrine
4- Coniine is may be piperidine with side chain with three carbon atom
5- the side chain either n-propyl or iso propyl ,it may be n-propyl (heating coniine with hydroiodic produces n-octane not iso –octane,so Coniine acid is 2-n-propylpiperidine which confirmed by synthesis .

١ـ الصيغة الجزيئية امكن اثبات انها
$C_8H_{17}N$
٢ـالتقطير الجاف مع تراب الخارصين كون كونيرين
٣ـاكسدة الكونيرين كونت حمض بيكولينيك
٤ـ الكونيين يحتوي نواة بيريدين مع سلسلة جانبية تحتوي ٣ ذرات كربون
٥ـ تسخين كونيين مع حمض هيدرويوديك كون الاوكتان العادي وليس ايزو اوكتان
اذن السلسلة الجانبية هي بروبيل عادي وليس ايزوبروبيل

Coniine $C_8H_{17}N$ الكونييـن

Synthesis of Coniine
تحضير كونيين



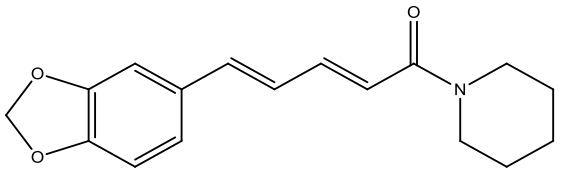
picoline
2- methyl pyridine

2-propenyl pyridine

Coniine

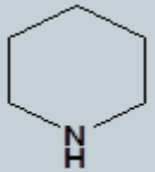
قلويدات مجموعة البيريدين - البيبـــرين $C_{17}H_{19}NO_3$

Pyridine alkaloids - Piperine

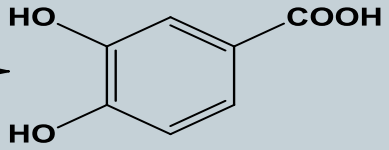


Confirmation of the structure

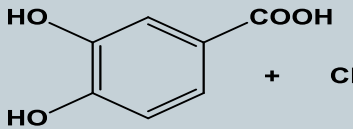
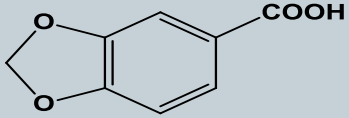
اثبات الشكل التركيبي للبيبرين

$C_{17}H_{19}NO_3$ (Piprene) $\xrightarrow{KOH / H_2O}$ $C_{12}H_{10}O_4$ (Pipric acid) + 

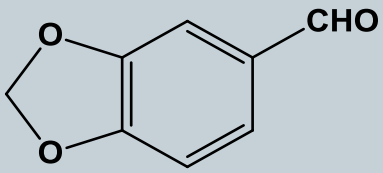
$C_{12}H_{10}O_4$ (piperic acid) $\xrightarrow{KMnO_4}$ $C_8H_6O_3$ (piperonal) $\longrightarrow$ $C_8H_6O_4$ (piperonylic acid)

$C_8H_6O_4$ (Piperonylic Acid) $\xrightarrow{HCl \ / \ 200\ C^o}$  + HCHO

Protocatecoic Acid

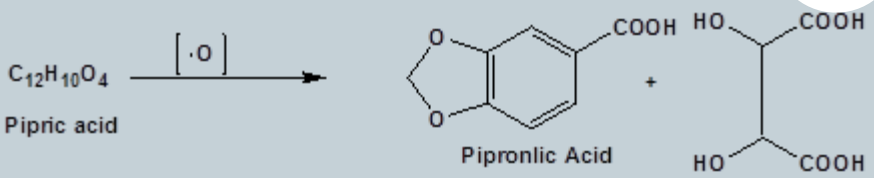
 + CH_2I_2 $\xrightarrow[Heat]{NaOH}$ 

Protocatecoic Acid — Piperonylic Acid

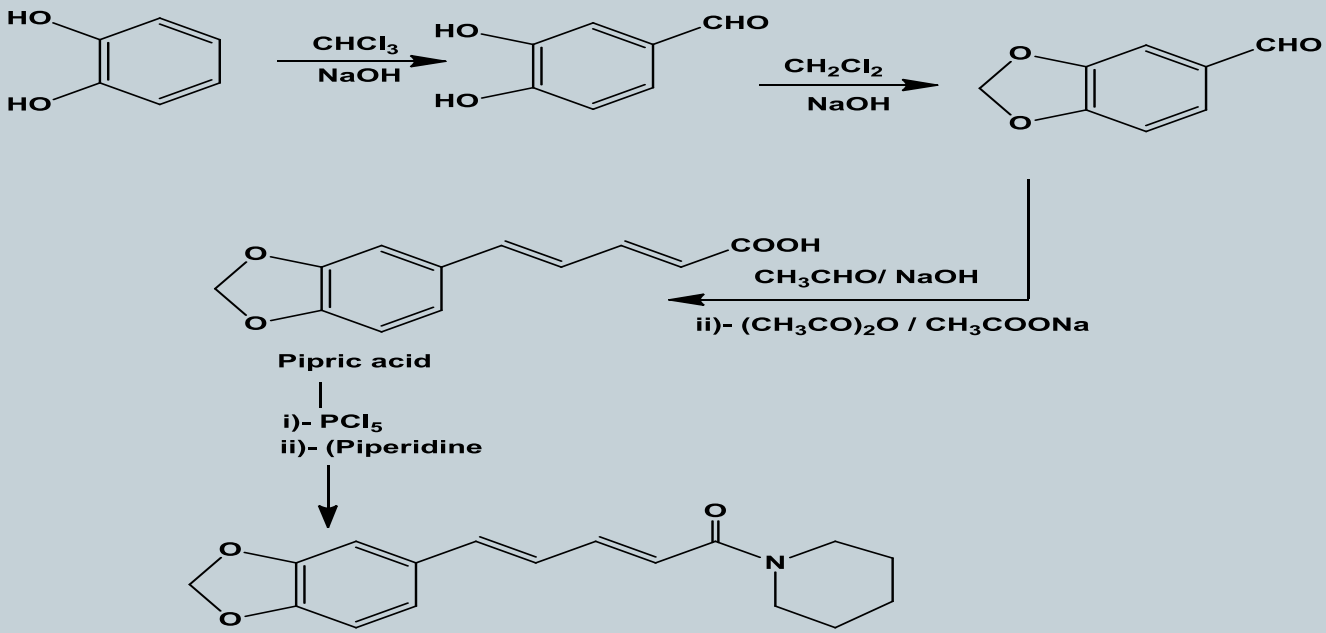


Pipronal

Piperine البيبرين

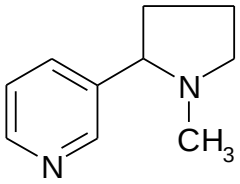


Synthesis of piperine

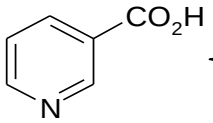


(Pyrrolidine-pyridine group) قلويدات مجموعة البيروليدين بيريدين
Nicotine($C_{10}H_{14}N_2$) النيكوتيـن

Confirmation of the structure
اثبات الشكل التركيبي للنيكوتين :



nicotine



nicotinic acid

$Na_2Cr_2O_7$ / H_2SO_4

(A) nicotine

(B) CH_3COCl

No reaction

i.e. nicotine is tertiary amine

(C) CH_3I

quaternary salt

$K_2Fe(CN)_6$

mild conditions

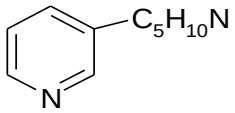
N - methyl nicotine

$Na_2Cr_2O_7$

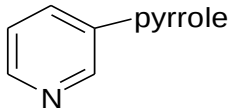
H_2SO_4

N - methyl pyrrole -2- carboxylic acid

nicotine has structural formula



nicotine can be written as

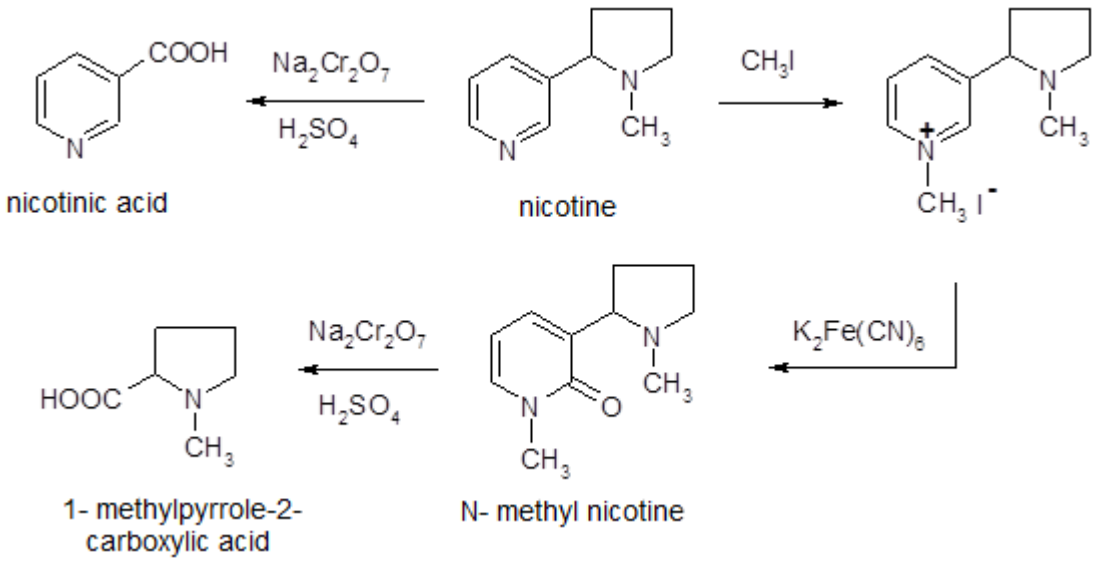


pyrrole

Nicotine $(C_{10}H_{14}N_2)$ النيكوتيــن

Confirmation of the structure

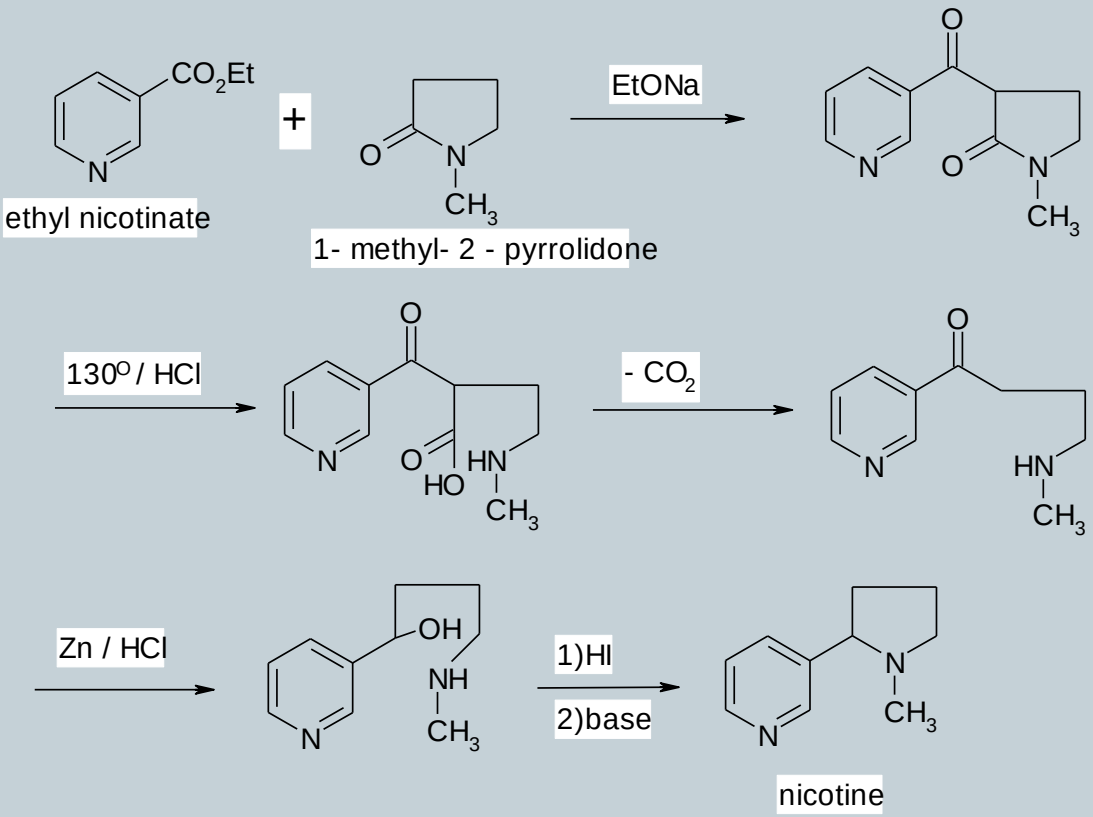
اثبات الشكل التركيبي للنيكوتين



Synthesis of Nicotine تحضير النيكوتين

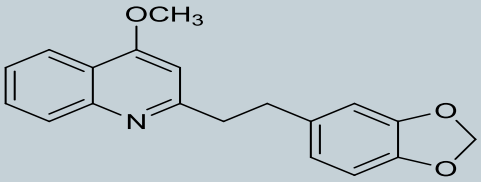
Synthesis of Nicotine ***Spath and Bretsvchneider***

تحضير االنيكوتين طريقة سباث و برتشنيدر

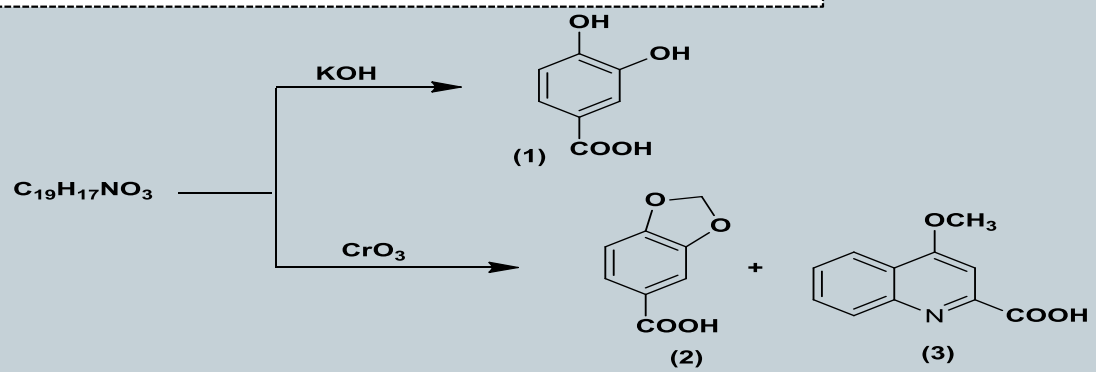


قلويدات مجموعةالكينولين الكسبارين $C_{19}H_{17}O_3N$

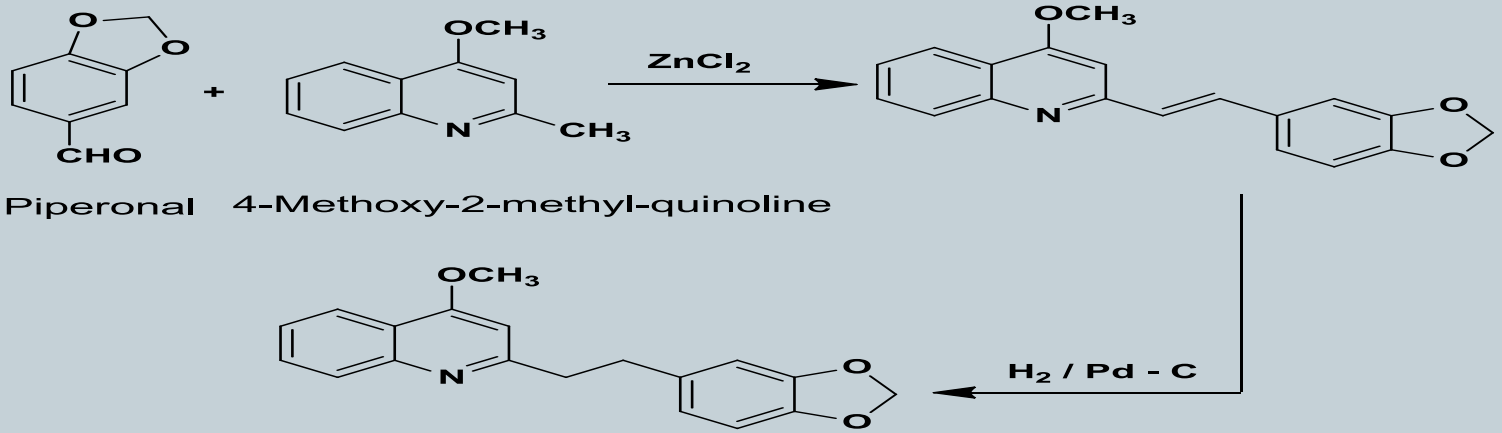
Quinoline alkaloids *Cusparine*



Confirmation of the structure اثبات الشكل التركيبي للكسبارين



Synthesis of cusparine
تحضير كسبارين

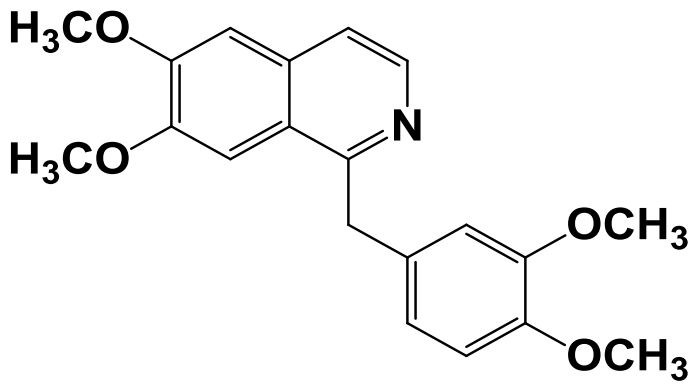


Piperonal 4-Methoxy-2-methyl-quinoline

قلويدات منتسبة إلي حلقة الايزوكينولين

وتحتوى قلويدات هذه المجموعة في تركيبها الرئيسي على نواة الأيزوكينولين. وأغلب أفراد هذه المجموعة ذات اثر فسيولوجى سام ومسبب لكثير من الأمراض لكثير من أنسجة الجسم وخاصا السرطان، كما أن لها اثر تدميرى قوى للجهاز العصبى للانسان. وأمثلة قلويدات هذه المجموعة قلويد البابافريــن، ويستخلص قلويد البابافـريــن من نبات الخشخاش الذي عند تعاطيــه يسبب الإدمان.

البابافيريــن ($C_{20}H_{21}NO_4$)



البابافيريــن ($C_{20}H_{21}NO_4$)

- **البابا فيرين مادة صلبة درجة انصهارها ١٤٧ م°، هو أحد القلويدات الغير نشطة ضوئيا فهو لايحتوي علي أي ذرة كربون غير متماثلة (ذرة كربون كيرالية) .**
- **وقد استنتجت الصيغة التركيبية لجزئ البابافرين بواسطة جولد شميث كالأتي :**

- **إستنباط الصيغة التركيبه والكيميائية للبابافرين:**

١ – توضح نتائج التحاليل الكمية الدقيقة وتعيين وزنه الجزيئي أن قانون البابافرين الجزيئي هى $C_{2O}H_{21}NO_4$

٢ – وحيث أن البابافيرين يضيف جزيء واحد من يوديد الميثيل لتكوين ملح يوديد رباعي فان هذا يدل علي وجود النيتروجين في الحالة الثلثية.

٣– بتطبيق طريقة زيزيل أثبت وجود أربعة مجموعات مثيوكسي فى جزئ البابافرين ويعرف المركب الناتج بعد إزالة مجموعات الميثوكسي بالبابافيرولين وإنطلق أربع جزيئات من مركب يوديد المثيل.

$$C_{20}H_{21}NO_4 + 4\,HI \longrightarrow C_{16}H_{13}NO_4 + 4CH_3I$$

بابافيرين **بابافيرولين**

٤ – وعند أكسدة البابافيرين بواسطة محلول مخفف بارد من برمنجنات البوتاسيوم يتحول البابافرين إلي الكحول الثانوي البابافيرينول ($C_{20}H_{21}NO_5$)والذى عند أكسدته بواسطة محلول مخفف ساخن من برمنجنات البوتاسيوم تحول إلى كيتون البابافيرالدين ذو الصيغة الجزيئة ($C_{20}H_{19}NO_5$)، وهذا يثبت أن البابافيرينول ما هو إلا كحول ثانوي.

$$(C_{19}H_{19}NO_4)CH_2 \xrightarrow{[O]} (C_{19}H_{19}NO_4)CH\text{-}OH \xrightarrow{[O]} (C_{19}H_{19}NO_4)C{=}O$$

بابافيرالدين　　بابافيرينول　　بابافيرين

٥– وعند أكسدة البابافيرين بمحلول مركز ساخن من البرمنجنات (أو أكسدة اىٍ من النواتج المذكورة سابقا) يتكون حمض الفيراتريك ، حمض الميتاهيميبينيك ، حمض ٢,٣,٤- بيردين ثلاثي الكربوكسيل وحمض ٦,٧ ثنائي ميثوكس ايسوكينولين ١- كربوكسليك.

والآن نحاول إثبات التركيب الكيميائى لكل من هذه المركبات كلٍ على حده:

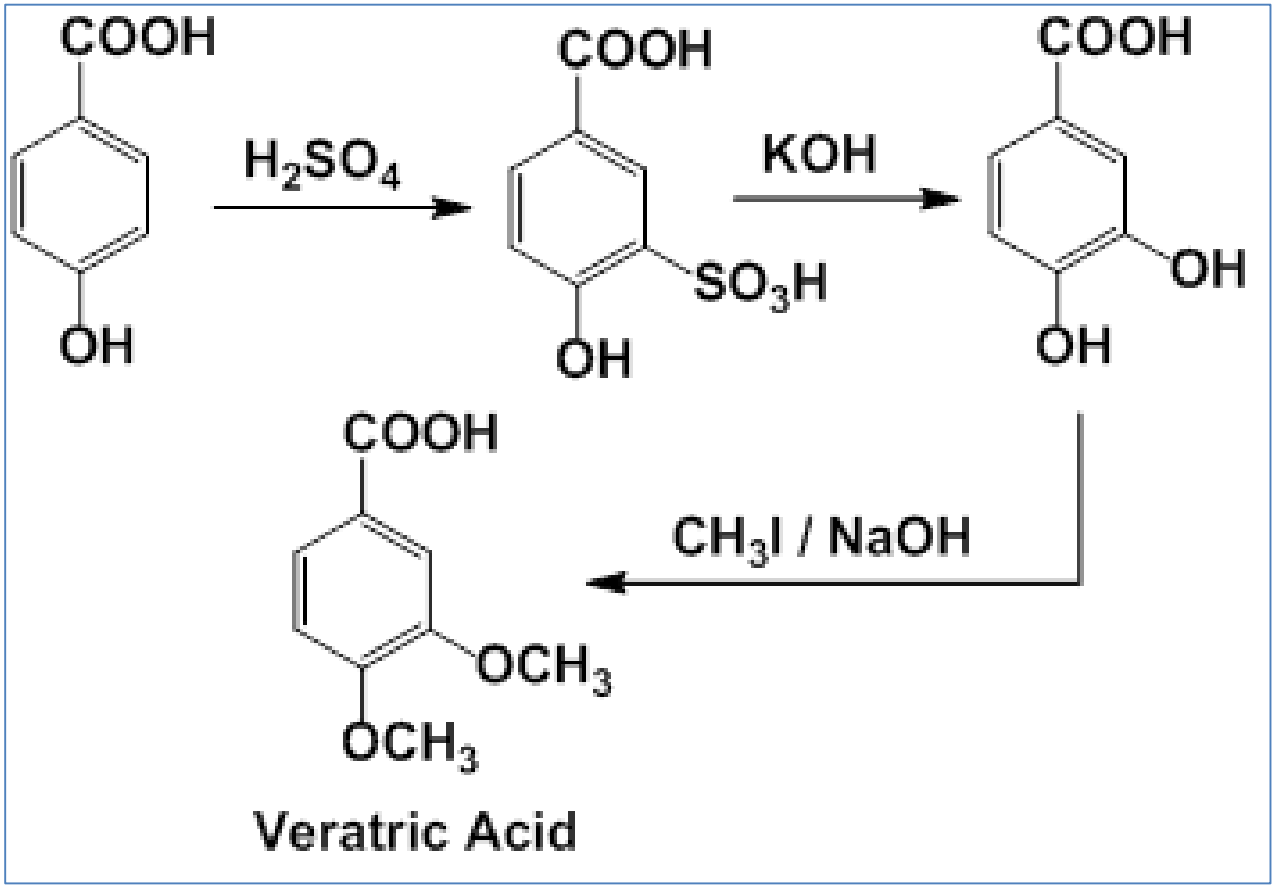
أولا: حمض الفيراتريك :

١- امكن اثبات وجود مجموعة كربوكسيل ومجموعتي ميثوكسي.

٢ – عند إزالة مجموعة الكربوكسيل من حمض الفيراتريك تكون الفيراترول. وحيث ان الفيراترول هو نفسه مركب الأرثو ثنائي ميثوكسي البنزين، إذن، فحمض الفيراتريك ماهو إلا ثنائي ميثوكسي حمض البنزويك .

٣– وقد أمكن تحديد موضع مجموعة الكربوكسيل بالنسبة لمجموعتي الميثوكسي عن طريق تخليق الحمض نفسه على النحو التالي :

اجراء سلفنة لحمض باراهيدروكسي بنزويك ثم معاملته بهيدروكسيد البوتاسيوم ليكون حمض البروتوكاتيكويك ثم اجراء مثيلة باستخدام يوديد الميثيل وهيدروكسيد الصوديوم ليتكون حمض الفيراتريك كما في المعادلات الاتية :



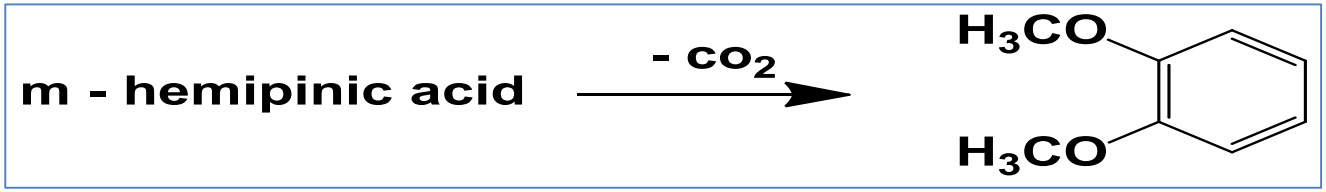
وعلي هذا يكون حمض الفيراتريك هو ال ٣ر٤ – ثنائي ميثوكسي حمض البنزويك

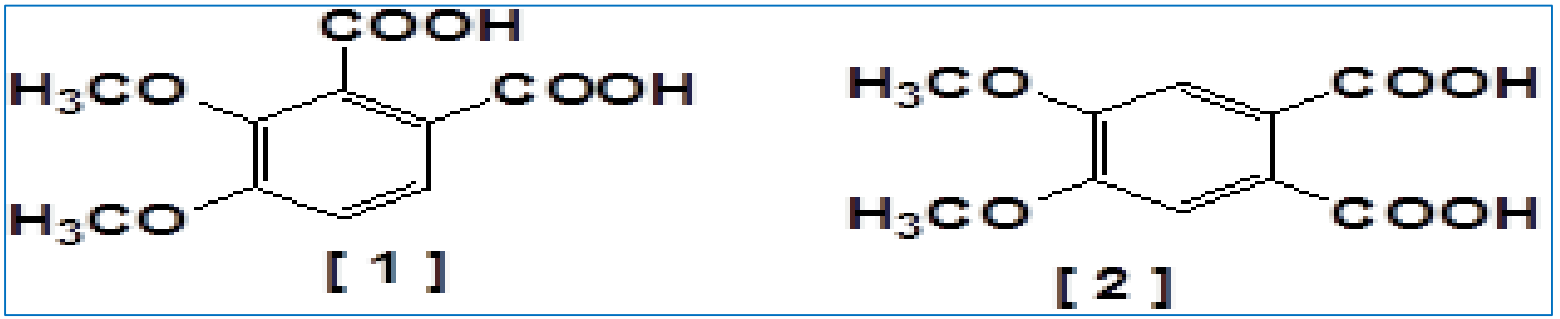
ثانيا: حمض الميتاهيمبينيك :

١– هو حمض ثنائي الكربوكسيل ويحتوي علي مجموعتي ميثوكسي.

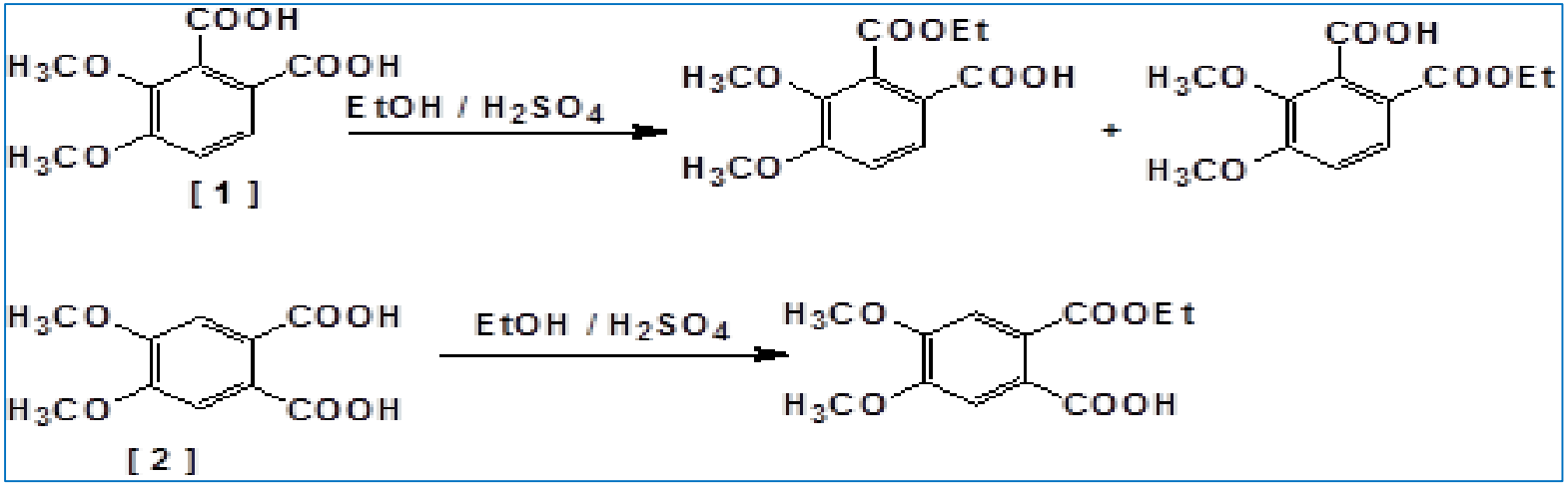
٢– عند إزالة مجموعات الكربوكسيل بالتسخين مع أكسيد الكالسيوم تكون مركب ١، ٢- ثنائى ميثوكسى البنزين وبالتالي فان حمض الميتاهيمبينيك لابد وان يحتوي علي مجموعتي ميثوكسي في الوضع ارثو بالنسبة لبعضهما.

وبالتالي فإن حمض الميتاهيميبنك إما أن يكون بالشكل (١) أو باشكل (٢) .





٣ – وعند عمل ألأستره لمجموعة كربوكسيل واحدة من مجموعتى حمض الميتا هيميبنيك ، فقد تم فصل مركب واحد من الإستر الأحادي. وحيث أن الشكل (١) يسمح بتكوين إسترين مختلفين عند ألاسترة الأحادية وذلك حسب موقع مجموعة الكربوكسيل التى يتم لها الاسترة، وبينما الشكل (٢) لا يسمح إلا بتكوين شكل واحد من الاستر الأحادي فقط.



وعليه فان حمض الميتا هيميبنيك له الشكل رقم (٢) وليس الشكل رقم (١) كما فى المعادلات السابقة.

ثالثا: حمض ٢،٣،٤ – بيريدين ثلاثي الكربوكسيل :

١– من تفاعلات الحمض المفصول ثبت أنه ثلآثى القاعدية أى أنه يحتوى على ثلاث مجموعات كربوكسيل وعند إزالة هذه المجموعات من الحمض نتج مركب البيريدين. وهذا يدل علي انه هو حلقة بيريدين يتصل بها ثلاث مجموعات كربوكسيل.

٢ –وقد تم الحصول على هذا الحمض من أكسدة مركب الليبيدين كما فى المعادلة الآتية.

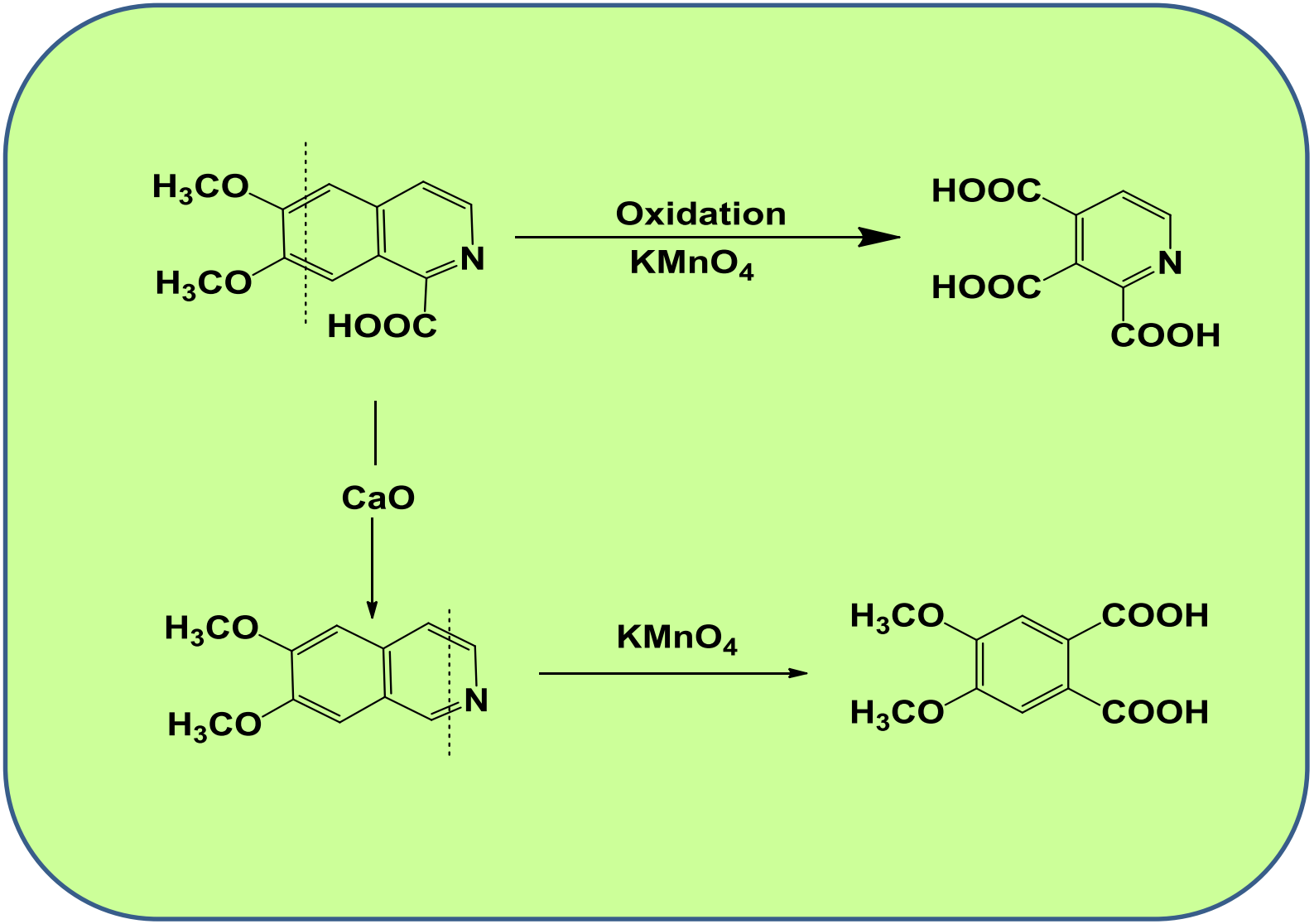
حمض ٢،٣،٤- بيريدين ثلاثى الكربوكسيل الليبيدين (٤-ميثيل كينولين)

رابعا: حمض ٦،٧ – داي ميثوكس ايسوكينولين – ١- كربوكسيل :

١ – من تفاعلاته ثبت وجود مجموعة كربوكسيل واحدة ومجموعتي ميثوكسي .

٢ – عند أكسدته تكون حمض ٢ر٣ر٤ – بيريدين ثلاثي الكربوكسيل .

٣ – عند إزالة مجموعة الكربوكسيل تكون ثنائي ميثوكسي ايسوكينولين الذي عند أكسدته أعطي حمض ميتاهيمينيك .

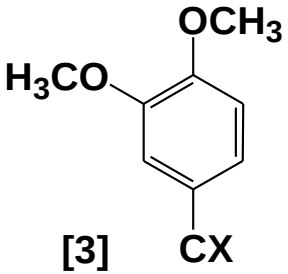

H3CO
H3CO
HOOC
N
Oxidation
KMnO4
HOOC
HOOC
COOH
N
CaO
H3CO
H3CO
N
KMnO4
H3CO
H3CO
COOH
COOH

وعلى ضوء ما تقدم يمكننا استنتاج الصيغة الجزئية للبابافرين كالاتى:

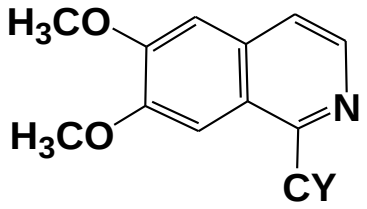
١ – فصل حمض الفيراتريك يدل علي وجود المجموعة [٣] في البابافيرين.

٢ – فصل حمض ٦ر٧ – ثنائي ميثوكسي ايسوكينولين – ١ – كربوكسيليك يدل علي وجود المجموعة [٤] في الجزيء

أي انه يعزي فصل هذه المركبات من التفاعلات السابقة الي وجود هاتين المجموعتين .



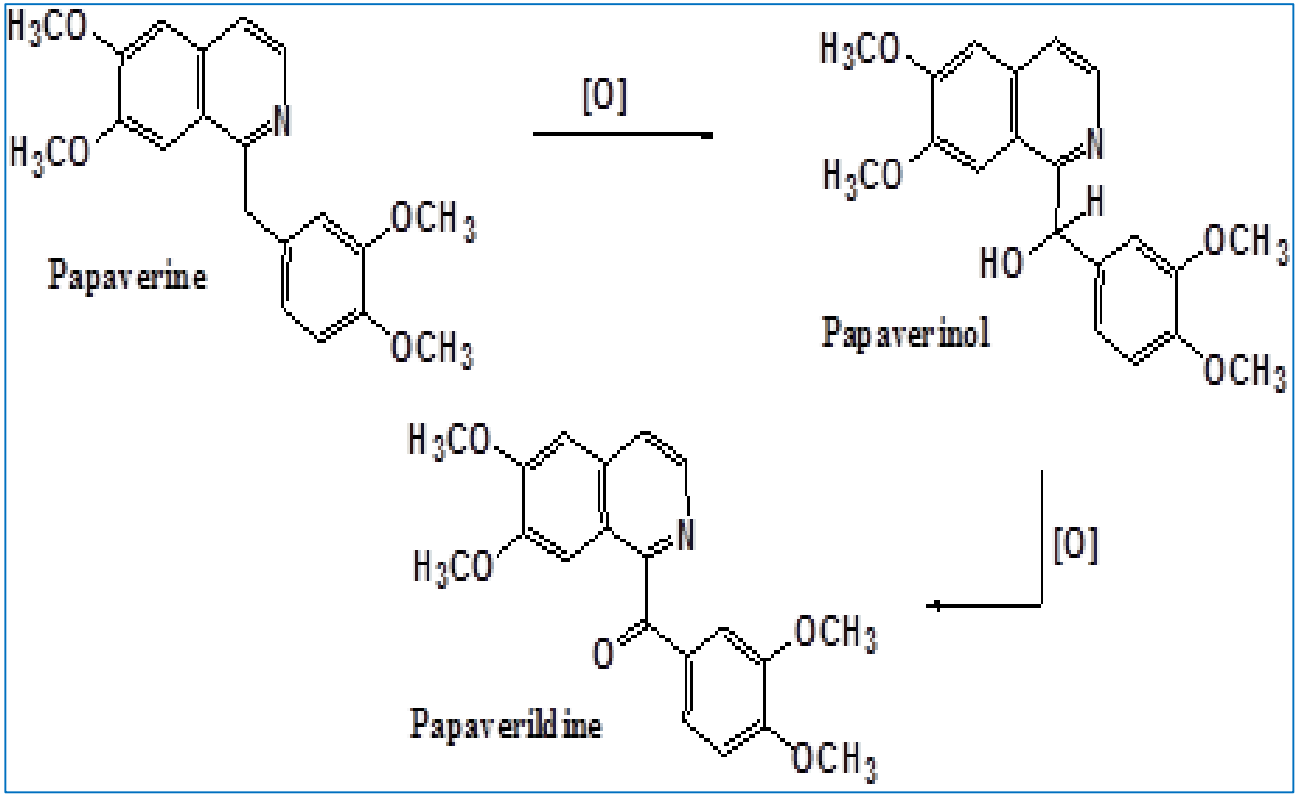
[3]



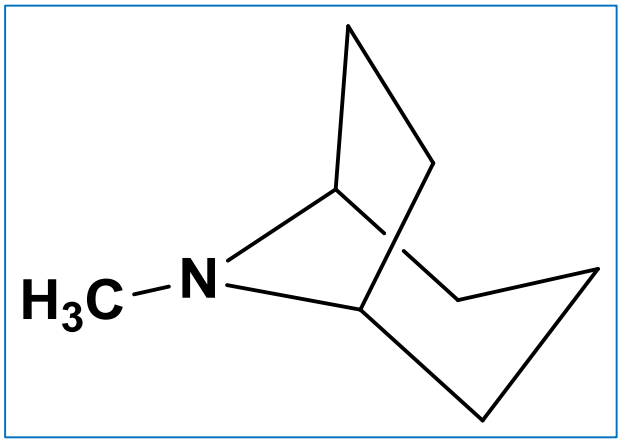
[4]

٣ – نظراً أن مجموع عدد ذرات الكربون في المجموعتين [٣] و [٤] هو ٢١ ذرة كربون، وأن البابافيرين يحتوي علي ٢٠ ذرة كربون فقط. إذن، فلابد أن يكون هناك ذرة كربون كرر جمعها فى كل من المجموعتان C^X، C^Y.ونظراً ان المركب يحتوى على مجموعة CH_2(ميثيلين)، اذن من المحتمل أن تكون هى ذاتها ذرة الكربون المكررة.

فإذا افترضنا أن C^X، C^Y هما ذرة كربون واحدة والموجودة في مجموعة الميثيلين. إذنْ، يكون الشكل النهائى للبابافيرين هو $X\text{-}CH_2\text{-}Y$. عندئذ يكون التركيب التالي للبابافيرين هو الأنسب ويوضح كل الحقائق السابقه



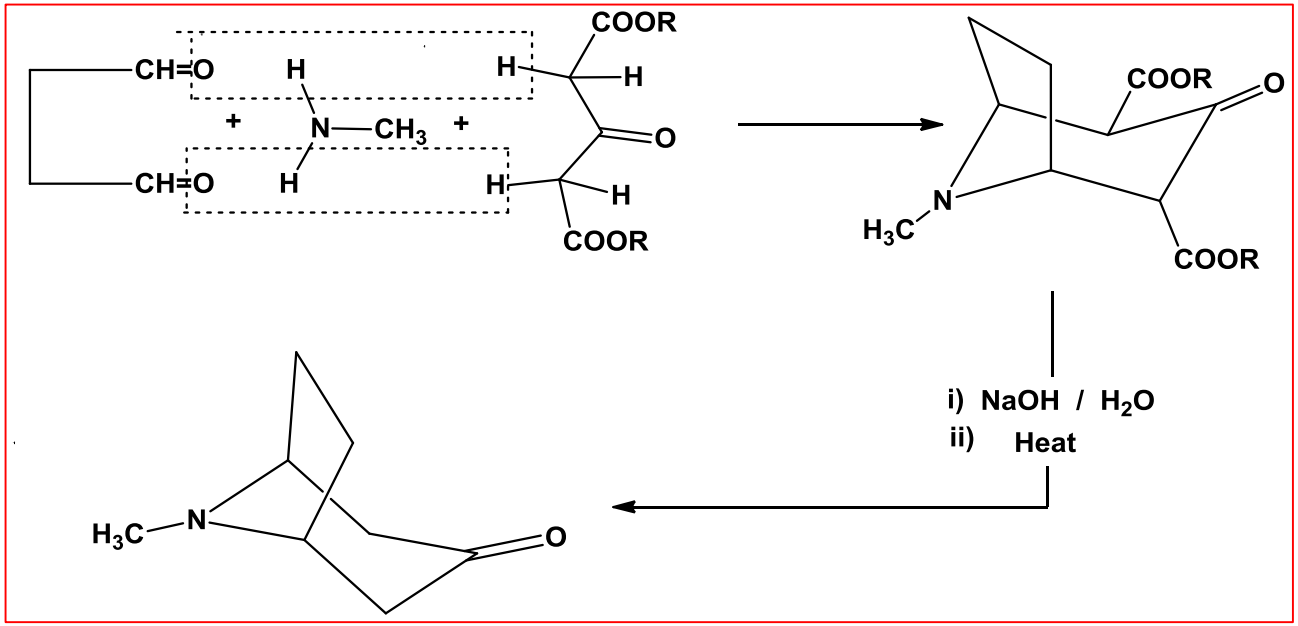
قلويدات البيروليدين - بيريدين المتكاثفة
[قلويدات التروبين]



نواة التروبين

8-methyl-8-azabicyclo[3.2.1]octane

وتعرف قلويدات التروبين [8-methyl-8-azabicyclo[3.2.1]octane] باسم القلويدات الباذنجانيه أيضا، وذلك لأنها تستخلص من نباتات العائلة الباذنجانية توجد أغلبها في نبات ست الحسن (الاتروبابلادونا atropa belladonna) ، السكران (hyoscyamus nizer)والهنبان ((henbaneوالداتوره (Datura stramonium). أهم القلويدات التي يمكن الحصول عليها من هذه المصادر هي عقارات ألأتروبين والهايوسكاي أمين وسكوبولامين وغيرها. وقلويدات التروبين مزدوجة الحلقة الملتحمة غير المتجانسه إذ أنها تتكون من التحام النواة البيريدين مع نواة البيرول. كما انه يمكن أن تنسب جميع هذه القلويدات الي مركب التروبان.



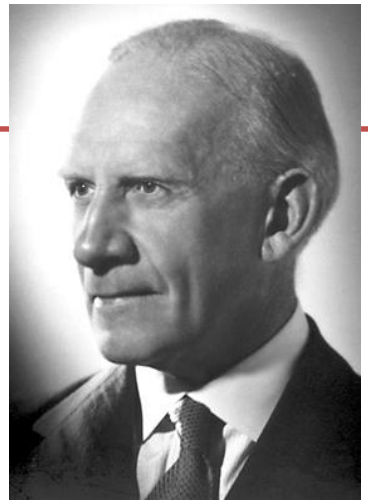
طريقة روبنسون Robinson's method

نبات ست الحسن
(الاتروبابلادونا atropa belladonna)

البنج أو السكران (hyoscyamus nizer)

الداتورا الصفراوية
Datura stramonium

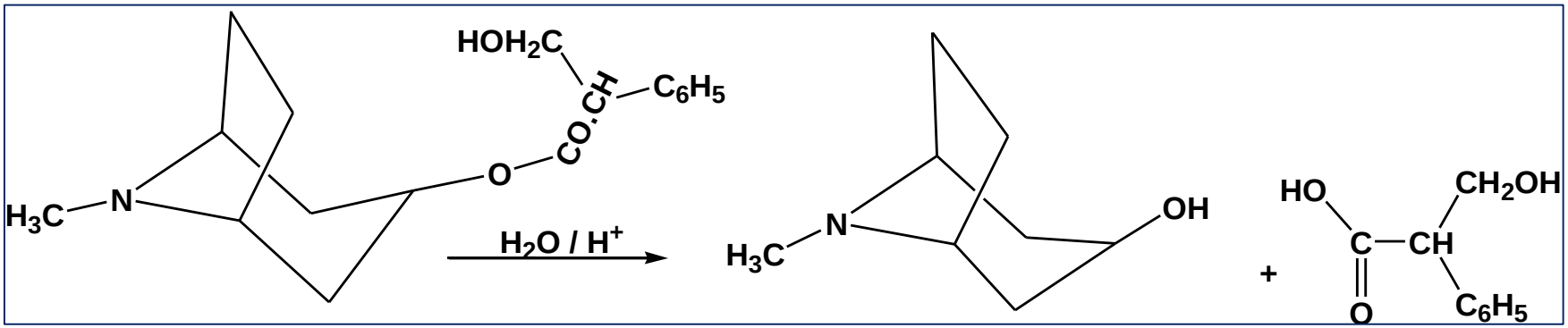
وتحضر غالبية هذه المركبات باستخدام طريقة روبنسون Robinson لتخليق مركب ال٣ – تروبانون حيث يتكاثف مركب السكسينالدهيد مع مركب إستر حمض الأسيتون-١،٣- ثنائي الكربوكسيل ومركب المثيل أمين كما فى المعادلآت السابقة، ثم تختزل مجموعة الكيتو إما إلي الكحول الثانوي (٣ – تروبانول) أو يتحول إلي حمض هيدروكسيلي بطريقة تخليق سيانوهيدرين عن طريق اضافة سيانيد الهيدروجين ثم التحلل المائي لنحصل علي الحمض الهيدروكسيلي المقابل. وبهذه الطريقة قد أمكن تخليق الكثير من هذه المركبات والتي لها مثل هذا التركيب الهيكلي لغرض دراسة تأثيرها الفسيولوجي.



سير روبرت روبنسون جائزه نوبل ١٩٤٧ لتحقيقاته فى المنتجات النباتية ذات الأهمية البيولوجية، وخصوصا القلويدات"

١– الأتروبيـــن:

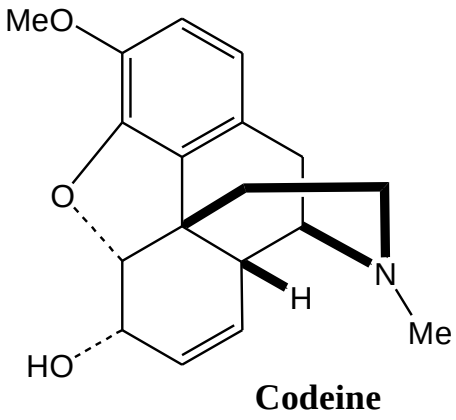
الأتروبيـن مادة صلبـة تنصـهر عند ١١٨مْ وقد أمكن فصله في عام ١٨٣١ من جذور نبات الاتروبابلادونا وعرف استخدامه في طب العيون إذ أن محلوله بتركيز ½ - ١ % في الزيت يسبب اتساعا في العين (تأثير انتشاري). وقد أثبت كيميائيا أن الأتروبين عباره عن إستر، إذ يعطي بالتحلل المائي له كحول ال٣–تروبانول (تروبين) وحمض التروبيك .



الاتروبين ٣- تروبانول (تروبيـن) حمض التروبيك

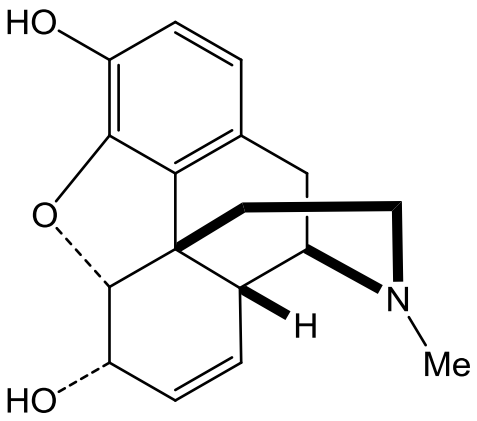
قلويدات منتسبة إلى نواة الفينانثرين

تعتبر العائلة الخشخاشية أهم المصادر الطبيعية لهذة المجموعة من القلويدات والتى من أهمها قلويد المورفين وقلويد الكودين وقلويد الثيبايين والتى تعتبر من أهم العقارات المخدرة والتى تركيبها هو:



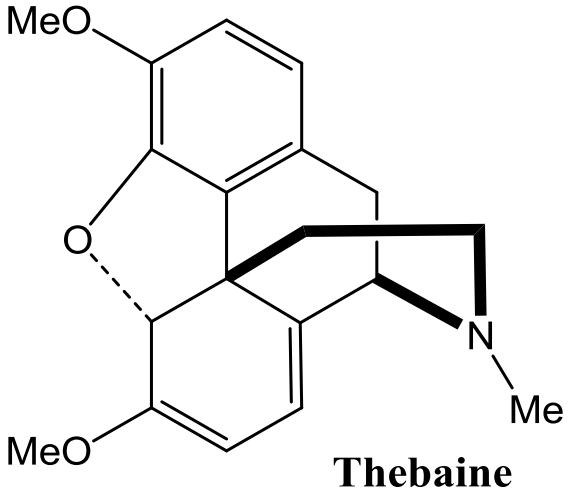
Codeine

قلويد الكودين



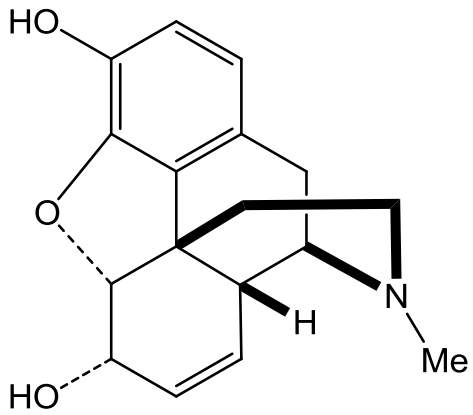
Morphine

قلويد ا لمورفين



Thebaine

قلويد الثيبايين



Morphine

المورفين

١ـ امكن اثبات ان الصيغة الجزيئية هي $C_{17}H_{19}NO_3$

(وذلك عن طريق التحاليل الكيفية والكمية وتعيين الوزن الجزيئي وتعيين الصيغة الاولية) .

٢ـامكن اثبات ان النيتروجين يوجد في الحالة الثلثية .

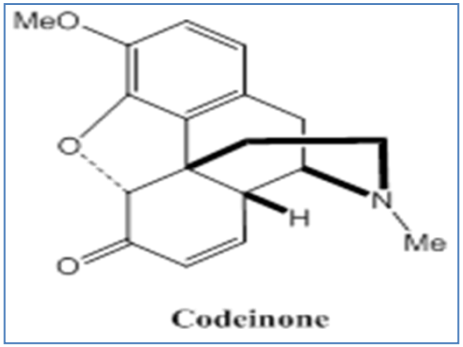
٣ـاستلة مورفين كونت مورفين داي اسيتات (هيروين) وهذا يثبت وجود مجموعتي هيدروكسيل.

٤ـالذوبان في هيدروكسيد الصوديوم وتكوين ملح احادي الصوديوم ثم التحول الي مورفين مرة اخري بواسطة ثاني اكسيد الكربون بالاضافة الي ايجابية اختبار كلوريد الحديديك يوضح وجود مجموعة هيدروكسيل فينولية .

٥- مجموعة الهيدروكسيل الثانية كحولية ثانوية واثبت ذلك بالتفاعل مع حمض هالوجيني فاعطي مشتق احادي الهالوجين حيث استبدلت مجموعة الهيدروكسيل بالهالوجين .

٦-مثيلة المورفين اعطت كودين(ميثوكسي مورفين) باستخدام يوديد الميثيل وهيدروكسيد البوتاسيوم والمثيلة تمت علي الهيدروكسيل الفينولية.

٧-اكسدة الكودين باستخدام حمض الكروميك كونت كودينون وهو كيتون وهذا يثبت ايضا وجود مجموعة الهيدروكسيل الكحولية الثانوية .

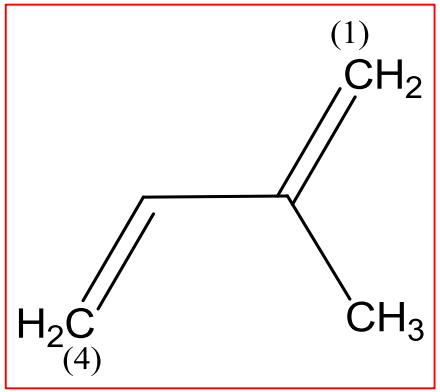


Codeinone

النواتج الطبيـــعية

ثانياً: التربينات

تعزي الرائحة المميزة لكثير من الزهور والورود وكذلك ألوان ثمار بعض النباتات مثل ثمار الجزر والطماطم وغيرها إلى عائلة هامة من المركبات العضوية تعرف باسم التربينات. وتؤلف التربينات معظم منتجات المملكة النباتية وتدخل فى تركيب الكثير من الزيوت الطيارة وتدخل كذلك في صناعة العطور والأدوية ونكهات الأطعمة. وينتمي إلى هذه العائلة أيضا المطاط الطبيعي الذي نحصل عليه في صورة كسائل أبيض من شجر المطاط

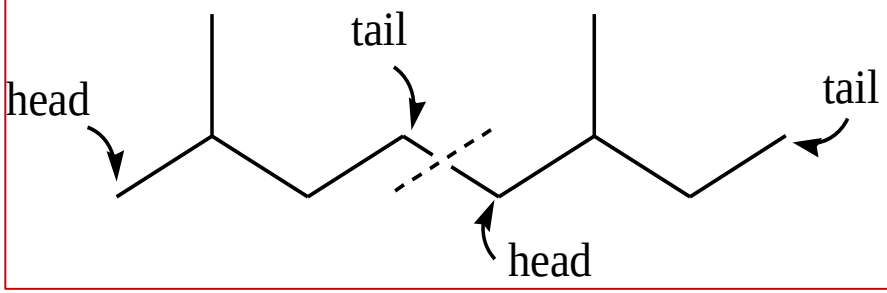


٢- مثيل-١,٣- بيوتادايين(ايزوبرين)

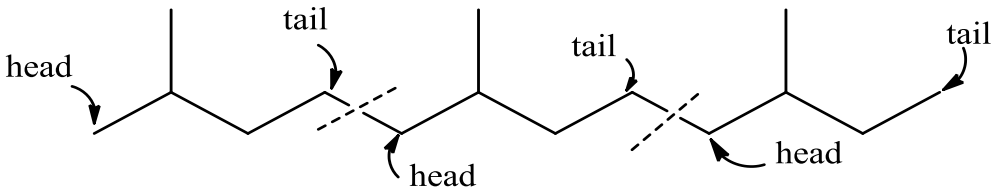
ويرجع الفضل فى التعرف على هذه العائله الى العالم الكيميائى Ruzicka الذى قسم التربينات إلى عدة أقسام حسب عدد وحدات الأيزوبربين (٢- مثيل-١,٣- بيوتادايين) C_5H_8 التي تدخل في تكوين هيكلها الكربونى حيث يتضاعف عدد وحدات الايزوبرين مما جعله هو والمهتمين بكيمياء النواتج الطبيعية توصلوا لقاعدة تعرف بقاعدة الأيزوبربين والتى تنص على أن: التربينات تتكون من مضاعفات وحدة الايزوبربين بحيث يتتابع الإتصال بين الوحدات إما رأسا إلى ذيل أو رأسا إلى رأسا أو ذيلا إلى ذيل.

وقد يحدث أن تختل القاعدة من ناحية الاتّصال بين الوحدات مع بعضها البعض، بحيث خلط بين هده الأنواع الثلاثة من الاتصال في المركب الواحد. وأبسط التربينات هي التربينات الأحادية حيث يتكون كل منها من ١٠ ذرات من الكربون ووحدتي ايزوبرين .

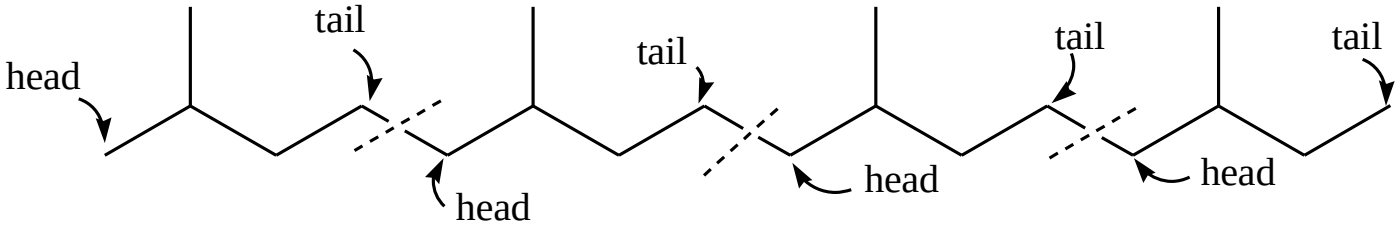
والتربينات النصف ثلاثية تحتوي كل منها علي ١٥ ذرة كربون ويمكن تقسيم هيكلها الي ثلاث وحدات من الايزوبرين ، والتربينات الثنائية تحتوي علي ٢٠ ذرة كربون واربع وحدات ايزوبرين والثلاثية والرباعية تحتوي علي مضاعفات من الهيكل الكربوني للتربينات الأحادية والاشكال التالية توضح بعض هذه الأقسام هي:.



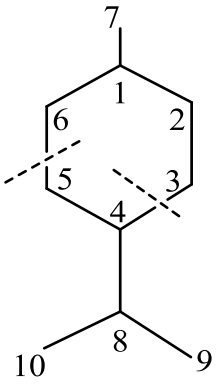
تربيـن أحادى مفتـوح السلسلـة



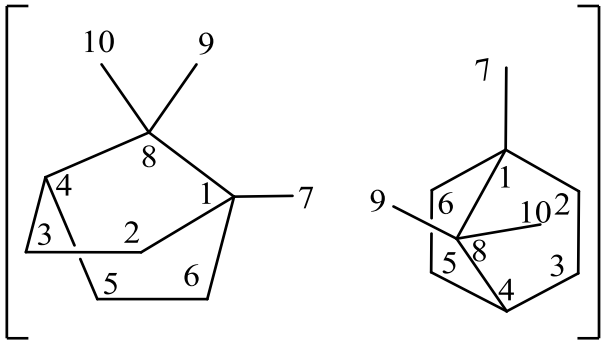
تربين نصف ثلاثي مفتوح السلسلة



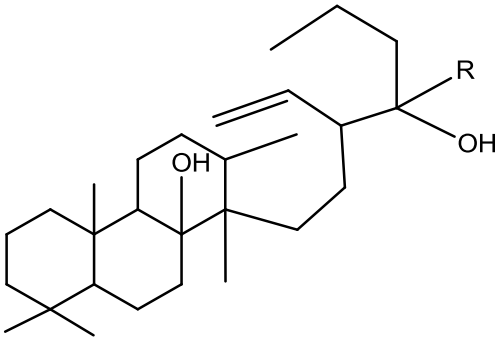
تربيـن ثنائي مفتـوح السلسلـة

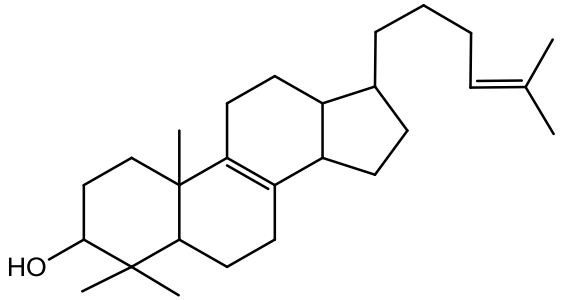


تربيـن أحـادى الحلقـة



تربيـن أحـادى ثنائي الحلقـة ملتحـم





تربيـن ثلاثى رباعي الحلقـة ملتحـم تربيــن ثلاثي ثلاثى الحلقـة ملتحم

ويتضح من دراسة هذه الاشكال أن بعض التربينات تكون ذات هيكل كربوني مفتوح وتسمي بالتربينات المفتوحة وفى البعض الآخر تقوم بعض ذرات بتكوين حلقات ولذلك تصف بالتربينات الحلقية وحسب عدد الحلقات المتكونة تصنف التربينات الحلقية إلي تربينات أحادية الحلقة وثنائية الحلقة أو عديدة الحلقة.

طرق استخلاص وفصل التربينات:

على الرغم من أنه قد تم عزل القليل من التربينات من مصادر طبيعية غير نباتية إلا أنه يمكن إعتبار أن المملكه النباتية هى المصدر الرئيسى والأساسى للتربينات فى الطبيعة، حيث أنه قد تم فصل الكثير من المركبات التربينية من مصادرها النباتية وذلك بالعديد من طرق الفصل.

ويعتبر التقطير البخارى وكذلك الإستخلاص بواسطة المذيبات العضوية المتطايرة أهم هذه الطرق، على أنه يمكن إعتبار أن طريقة التقطير البخاري هى الأكثر إستخداما وعلى الأخص عند إستخلاص الزيوت الطيارة حيث تسحق الأجزاء النباتية جيدا ثم يمر عليها بخار الماء الساخن فيحمل معه الزيت الطيار عبر المكثف فيتم تكثيف البخار والزيت الطيار الذى لايمتزج الماء ويطفو فوقه حيث يتم الفصل بواسطة قمع الفصل.

طرق استخلاص وفصل التربينات(تابع)

أما فى حالة ما إذا كان المركب التربينى قابل للكسر بهذه الطريقة بسب إرتفاع درجة الحرارة فإننا نلجأ الى إستخدام طريقة الإستخلاص بواسطة المذيبات العضوية العديدة، حيث يستخدم الإثير البترولى للإستخلاص عند درجة حراره منخفضة (٥٠مْ) ولمدة تكفى لإستخلاص كل أنواع التربينات او على الأقل معظمها، ومن ثم يتم تقطير الإثير عند ضغط منخفض وذلك للحفاظ على التربين بدون تكسير. ثم بعد ذلك يتم فصل خليط الزيوت الطيارة بواسطة التقطير التجزيئى تحت ضغط منخفض أو بواسطة كروماتوجرف العمود.

وهناك طريقة العصر لاستخراج السوائل وطريقة الامتصاص في شحم نقي وهما من الطرق الهامة لفصل التربينات .

التعرف على الصيـغة التركيـبية للتربينات:

١. يتـم تعييـن الصيـغة الجزيئية وذلك بعد (الفصل والاستخلاص – التنقية - تعيين الوزن الجزيئي للتربين - التحليل الكيفي – التحليل الكمي – تعيين الصيغة الاولية)

٢. إختبـار النشـاط الضوئي للمركب لمعرفـة قيـم الدوران النوعي، وهذا يسـاعد كثيـرا التفرقة بين المركبات ذات الصيغة الجزيئية الواحدة وبها نفس المجموعات الفعالة.

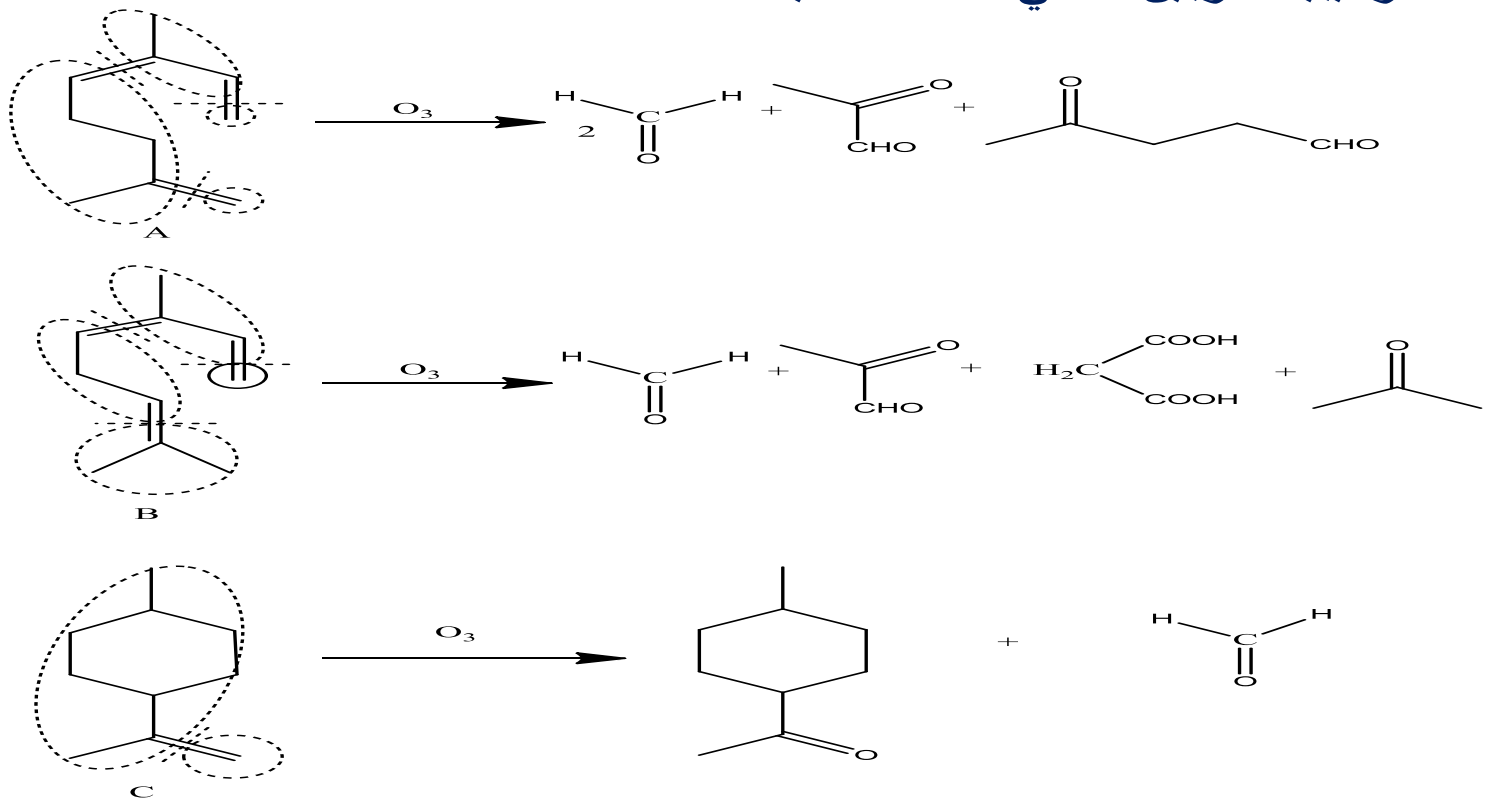
٣. التعرف علي طبيعة الاوكسيجين ان وجد (هيدروكسيل – كربوكسيل - الدهيد- كيتـون .....الخ).

٤. الكشف عن عدم التشبع (الروابط غير المشبعة) وأماكنها على المركب ومعرفـه عددهـا وذلك بواسطة اختبـار مـاء البـروم و الهدرجه الحفزية.

٥- التعرف علي وجود الروابط الأولفينيه المتبادلة باختبار تفاعل ديلز ـ ألدر، فعندما يعطى المركب التربينى ناتجا مع انهيدريد حمض الماليك فإن ذلك يدل على أن التربين يحتوى في بنائه على رابطتين أُوليفينيتين متبادلتين. وكذلك يمكن بواسطة الأشعة فوق البنفسجية تحديد قيم الامتصاص الطيفي للمركب ومنها يمكن التعرف على الدّايينات المتبادلة وكذلك مركبات الكربونيل الغير مشبعة.

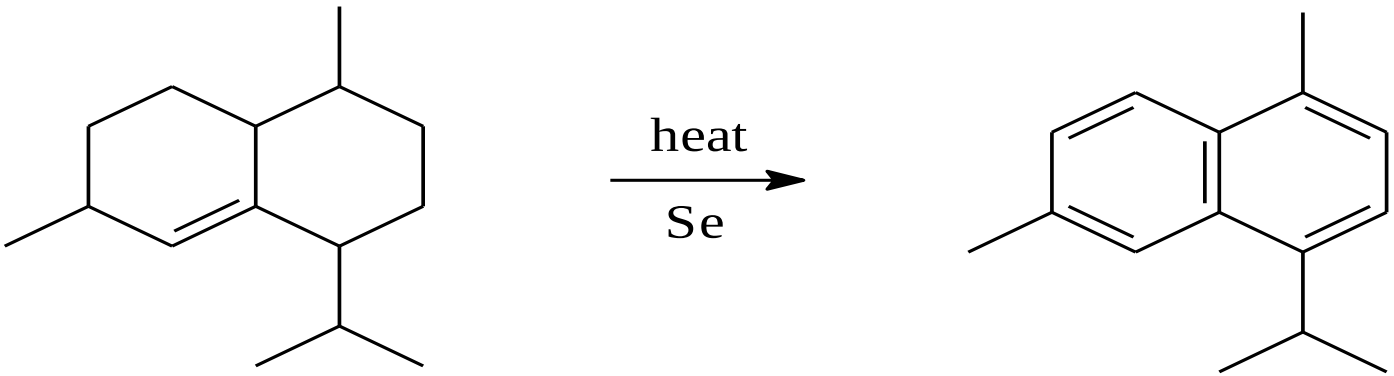
٦- بعد التعرف على الصيغة الجزئية وعدد الروابط الثنائية ونوعها، يمكن معرفة ما إذا كان التربين المستخدم غير حلقى أو يحتوى على حلقات وما نوعها وما عددها.

٧- الأكسدة التجزيـئية باستخدام الأوزون أو برمنجنـات البوتاسيـوم المتعـادلة أو القلوية، أو حمض الكروميك أو حمض النتريك أو أي عوامل مؤكسدة أخرى حيث يتم تحويل التربين الى مركبات كربونيل ذات جزيئات صغيرة يسهل التعرف عليها حيث يمكننا بواسطتها التعرف على أماكن الروابط الثنـائية داخل الهيكل الكربوني للتربين، وتفيد الأكسدة التَجْزيئية في التعرف علي طبيعة الصيغة التَّركيبية للتربين كمافي الامثلة التالية:

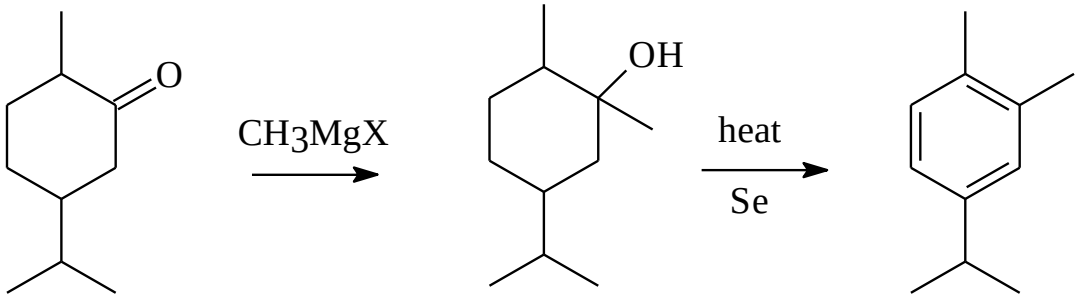


وبالنظر الى نواتج أكسدة المركبات نجد انه فى معظم الحالات ينتج من التفاعل مع الاوزون نوعان من النواتج، أحدهما الفورمالدهيد والذى ينتج من أكسدة مجموعة ميثيلين طرفية ($CH_2=$) او مجموعة ايزوبروبينيل ($CH_2=CMe$)، والأخر هو مركب الأسيتون الذى ينتج من أكسدة مجموعة الأيزوبروبيليدين ($Me_2C=$) .

- كما ان ازاله الهدروجين عن طريق تسخين التربين مع الكبريت او السيلينيوم تحوله الي المركب الاروماتي المقابل الذي يسهل التعرف عليه



٨- تساعد كواشف جرينيارد في التعرف على موضع مجموعة الكربونيل إن وجدت، وعلى الأخص إذا كانت هذه المجموعة هي أحد أركان الحلقة فى المركب التربينى.



٩- وحديثا، وبواسطة أجهزة التحليل الطيفي الحديثة مثل أجهزة طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) ، والرنين المغناطيسي(NMR)، ومطياف الكتلة (MS) وطيف الاشعة فوق البنفسجية (UV) وأجهزه تحليل أشعة X يمكن التعرف على الصيغة التركيبية الحقيقية للتربين المستخلص.

١٠- واخيرا يمكن إثبات كل ما سبق بتحضير المركب في المعمل من مركبات أولية واجراء التحاليل الطيفية المختلفة .

التربينــات الأحادية Monoterpenoids

- والتربينات الأحادية مواد ذات قوام زيتي طياره ويرجع إليها فى المقام الأول الروائح الزكية التي تميز الكثير من النباتات وهى ذات قيمة اقتصادية حيث أنها تدخل فى صناعة العطور، كما يستخدم الكثير منها في الطب وكذلك فى أغراض أخرى مختلفة .

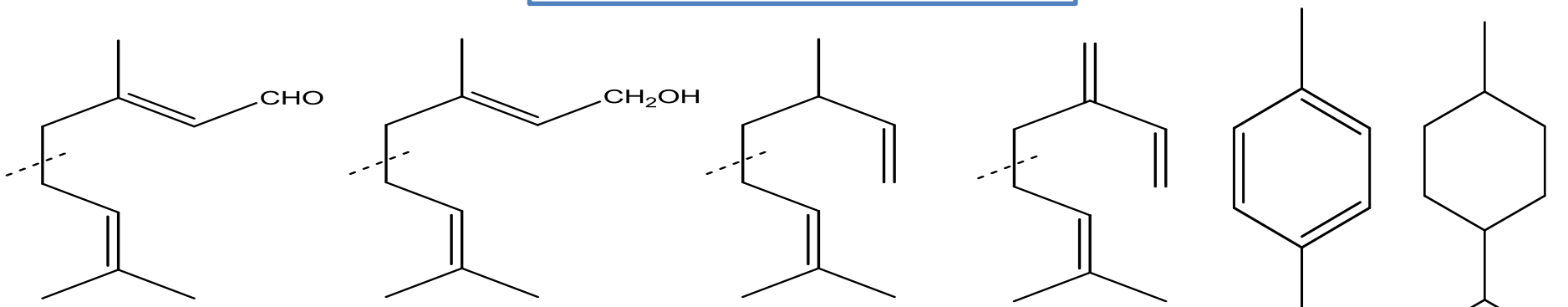
- يتكون كل منها من وحدتي ايزوبرين بحث تتصل رأس إحدى الوحدتين (C_1) بذيل الأخرى (C_4) وتحتوى التربينات الاحادية على العديد من الانواع فمنها الهيدروكربون ومنها والكحول ، والدهيد وغيرها ، كما أنها قد تكون في صورة سلسلة مفتوحة او مغلقة أحادية الحلقة او ثنائية الحلقة.

التربينــات الأحادية Monoterpenoids

كما أن التربينات الاحادية ثنائية الحلقة تنقسم الى ثلاثة أقسام رئيسية وذلك وفقا لحجم الحلقات الداخلة في بناء الهيكل الكربوني للتربين وهى كما يلى:-

- ثنائية الحلقة : أحدهما سداسية والأخرى ثلاثية .
- ثنائية الحلقة : أحدهما سداسية والأخرى رباعية .
- ثنائية الحلقة : أحدهما سداسية والأخرى خماسية .

تربينات أحادية مفتوحة السلسلة



مايرسين (نبات الشمعة)

أوسمين (زيت الريحان)

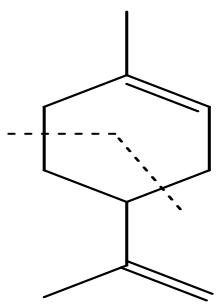
جيرانيول (زيت الورد)

سترال (زيت البرتقال)

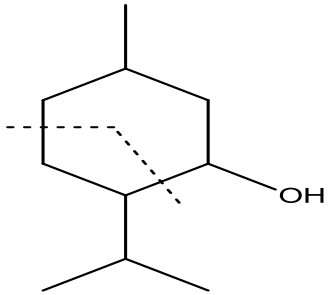
P-cymene

P-menthane

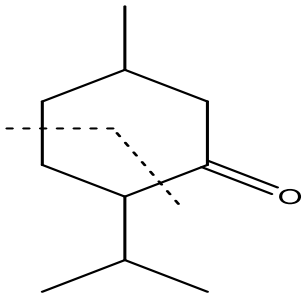
تربينات أحادية مغلقة السلسلة أحادية الحلقة



(زيت البرتقال والليمون)

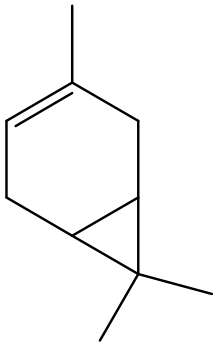


(زيت النعناع)

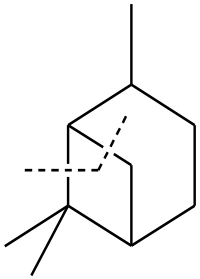


(زيت النعناع)

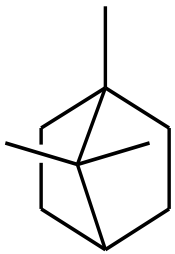
تربينات أحادية مغلقة السلسلة ثنائية الحلقة



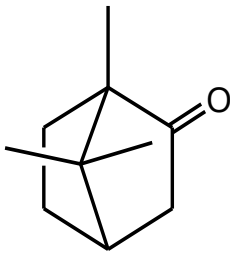
كارين [٦ + ٣] (زيت الصنوبر)



بايينان [6 + 4]

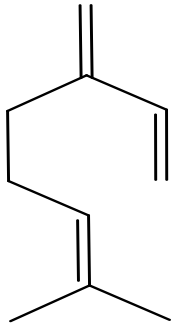


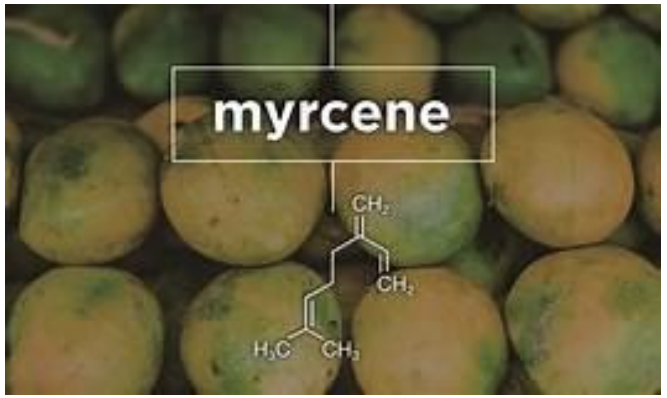
كامفان [6 + 5]



كامفور [6 + 5]

المـايرسيـــــن Myrcene ($C_{10}H_{16}$)





7-methyl-3-methylene-octa-1,6-diene

إستنتاج الصيغة التركيبه والكيميائية للمايرسين:

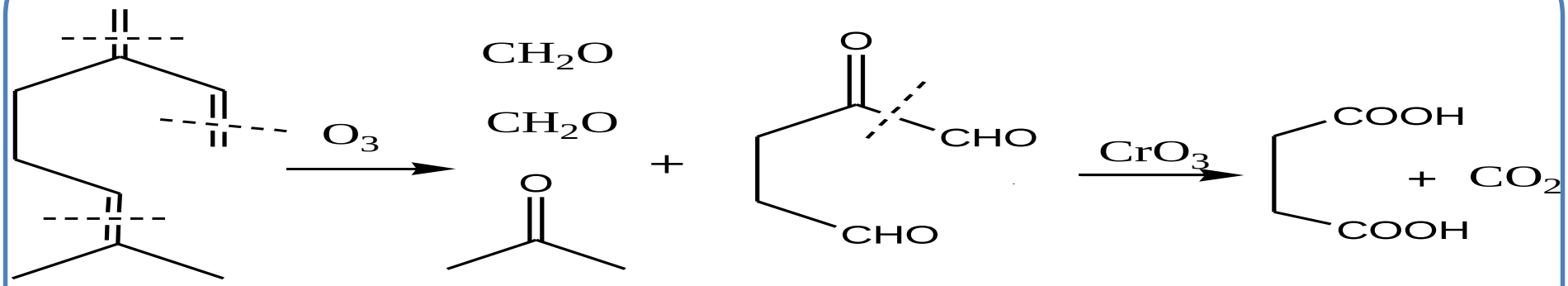
١ - ويوجد المايرسين في زيت نبات الشمعية كمادة زيتية، وليس له نشاط ضوئي. صيغته الجزئية هي ($C_{10}H_{16}$).

٢- عند هدرجته تم الحصول على الألكان المشبع ($C_{10}H_{22}$) وهذا يعنى أنه يحتوى على ثلاث روابط ثنائية أليفاتيه غير مشبعة (π) موزعة على هيكلة الكربوني.

٣- ونظرا لأنه يعطى نتيجة موجبة مع انهيدريـد حمض الماليك إذن فهو يحتوى على رابطتين ثنائيتين متبادلتين، وعلى هدا تكون الرابطة الثالثة منعزلة.

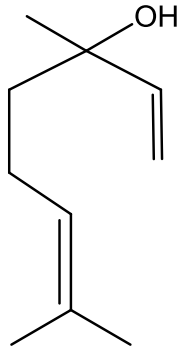
المـايرسيـــــن Myrcene ($C_{10}H_{16}$)

٤- عند أكسدة المـايرسين بالأوزون أعطى جزيء واحد فقط من الأسيتون وجزيـئين من الفورمــادهيد وجزئ واحد فقط من مركب به خمس ذرات من الكربون ويحتوى على مجموعة كيتونية ومجموعتين من مجموعات الفورميل (كيـتون ثنائي الألدهيـد) صيغته $C_5H_6O_3$ والذى عند أكسدته بواسطة حمض الكروميك أعطى جزيء ثاني أكسيد الكربون وجزئ واحد من حمض السكسنيـك كما في المعادلات التــالية.



اللينـــالـــول Linalool ($C_{10}H_{18}O$)

هو كحول اليفاتى زيتـى القوام درجة غليانه ١٩٨-١٩٩ درجة مئوية، وله نشـاط ضوئي ذو تدوير يمينى وكذلك تدوير يساري حسب نوع المصدر الطبيعي الذى يستخلص منه التربين ويستخلـص التتومر ذو التدوير اليميني من زيت البرتقـال أما التتومر ذو التدوير اليساري من زيت الورد.



3,7-Dimethyl -octa-1,6-diene 3 -ol

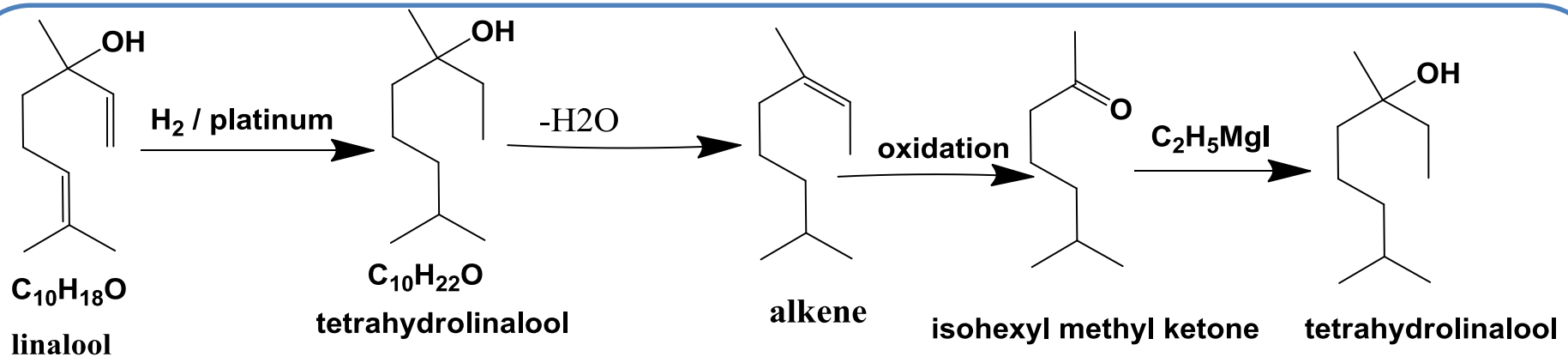
التعرف على الصيغة التركيبه والكيميائية لتربين الينالول:

١- أمكن التعرف على وجود مجمـوعة هيدروكسيـل كحولية ثـالثية .

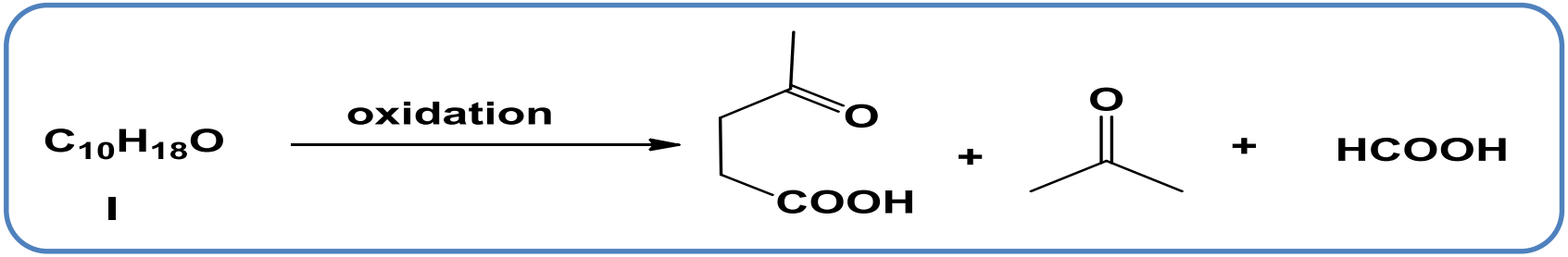
٢- ونظرا أنه أضـاف جزيئين من الهيدروجـين أثناء عمل الهدرجه الحفزيه له، وايضا هو لم يعطى نتيجة ايجـابية عند تفاعـله انهيدريد حمض الماليك، اذن هو يحتـوى على رابطتـين غير مشبعتـين غير متبـادلتين.

٣- وعند تسخينه مع انهيدريد حمض الخليك، فقد حول اللينالول إلى إستر أسيتات الجيرانيل، والتي حولت هي مرة أخرى إلي اللينالول وذلك بتسخينها تحت ضغط وعند درجة حرارة ٢٠٠ درجه مئوية. وكذلك تم تحويل اللينالول إلي تربين الجيرانيول وذلك بتسخينه في وسط حمضي.

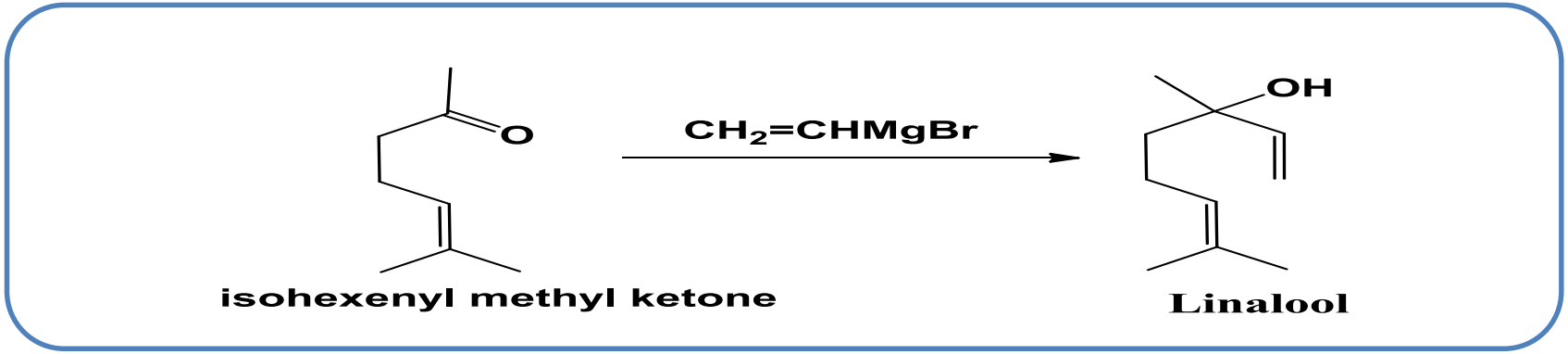
٤- عند هدرجة اللينالول هدرجة حفزية تم الحصول على كحول مشبع ذو $C_{10}H_{21}OH$ الذى أعطى بدوره الكين به عشر ذرات كربون وعشرون ذرة من الهيدروجين، والذى تم أكسدته كذلك بواسطة برمنجنات البوتاسيوم الى مركب الأيزوهكسينيل ميثيل كيتون، والذى تفاعل بدوره مع كاشف الاثيل ماغنسيوم أيوديد ليعطي المركب المعروف سابقا وهو رباعي هيدرو اللينالول كما فى المعادلات.



٥- أكسدة اللينالول بواسطة برمنجنات البوتاسيم المركزه تم الحصول على مركبات الأسيتون، حمض الفورميك، والحمض الليفولينيك كما فى المعادلات:

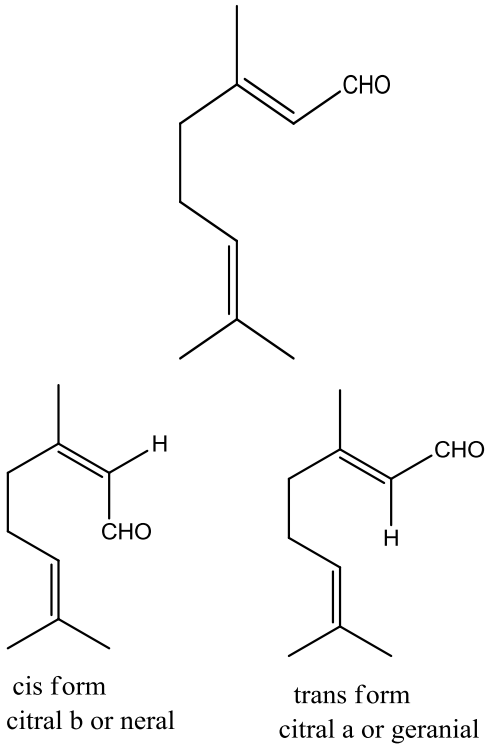


٦- أمكن تخليق تربين اللينالول بطريقة نورمانت Normant في خطوة واحدة من مركب ايزوهكسينيل ميثيل كيتون مع فاينيل ماغنسيوم بروميد كما يلي:



الســترال $(C_{10}H_{16}O)$

والسترال من التربينات الأحادية غير الحلقية. ويستدل من الاِسم على أنه الدهيد ويعرف ايضا باسم الجيرانيال وهو عبارة عن ٣,٧ – داي ميثيل - ٢,٦ – أوكتاداييِنال. ويمثل السيترال نسبة تتراوح من ٦٠ – ٨٠ % من مكونات زيت نبات حشيشة الليمون ذو رائحة ثمار الليمون. كما أنه أحد المكونات الهامه لزيت البرتقال واليوسفي، وقد أمكن فصل متشابهين من الزيت الطبيعى للسترال وهما على هيئة الترانس (جيرانيال) والأخر على هيئة السيس (نيرال).



cis form
citral b or neral

trans form
citral a or geranial

الســترال ($C_{10}H_{16}O$)

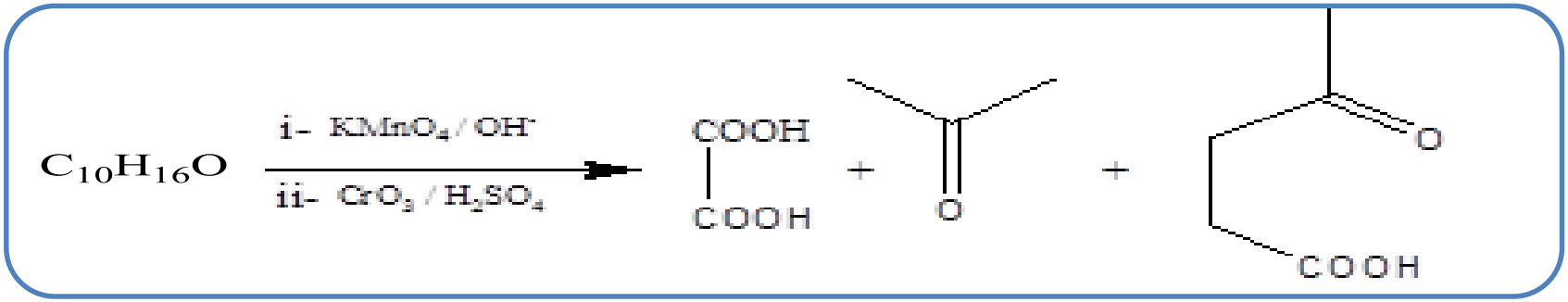
إستنتاج الصيغة التركيبه والكيميائية لتربين السترال:

١- بواسطة وسائل التحليل الدقيق أُثبت أن الصيغة الجزيئية له هي: $C_{10}H_{16}O$

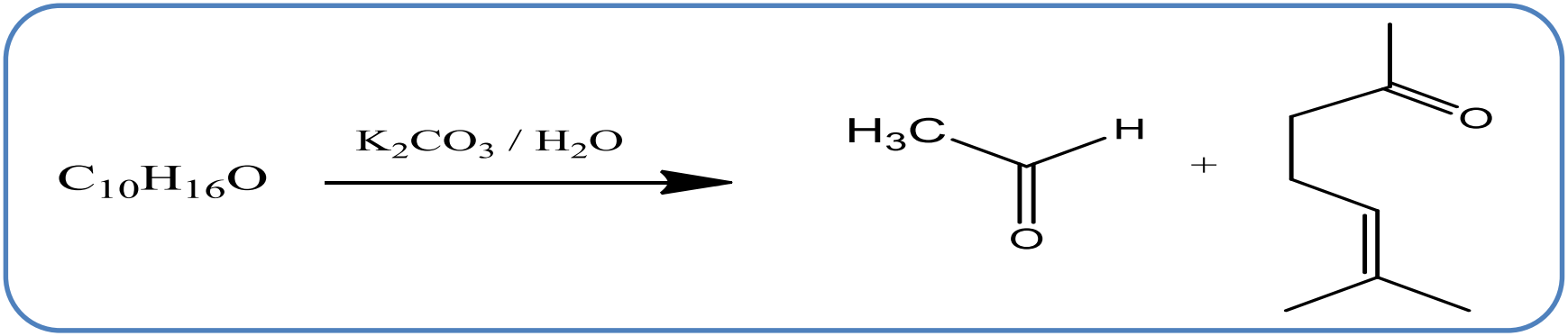
٢- وبالكشف على ذرة الأكسجين فقد وجد أنها تعطى الأكزيم وذلك بتفاعل المركب مع الهيدروكسيل الأمين أى أنه إما الدهيد او كيتون .

٣- وعند إختزال السترال بواسطة مملغم الصوديوم أعطى كحول الجيرانيول [$C_{10}H_{18}O$]. فى حين أنه عند أكسدتة بواسطة أكسيد الفضة تم الحصول على حمض الجيرانيك $C_{10}H_{16}O_2$ وهو حمض كربوكسيلى به نفس العدد من ذرات الكربون إذن، فالسترال عبارة عن الدهيد .

٤- وبمعاملة الستزال بمحلول برمنجنات البوتاسيوم فى وسط قلوى ثم مع حمض الكروميك، كان الناتج هى مركبات الأسيتون وحمض الأكساليك وحمض الليفولينيك (وهو حمض كربوكسيلى كيتونى خماسى ذرات الكربون).

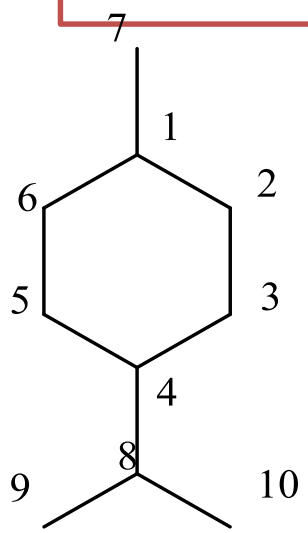


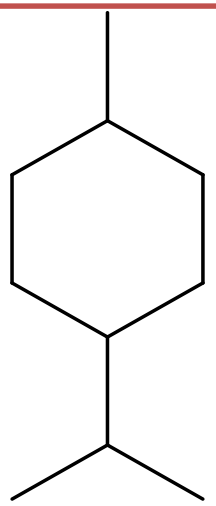
5- وبمعاملة الستزال بمحلول كربونات البوتاسيوم المائي يتحول الى مركب ٦- مثيل هبت-٥-إين-٢- أون المعروف بالإضافة الى مركب الأسيتالدهيد .



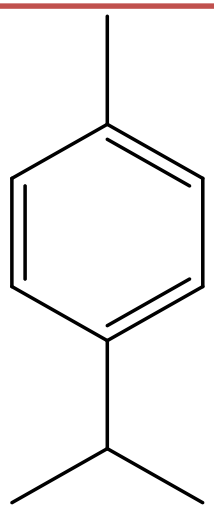
التربينات الأحادية ذات الحلقة الواحدة

التربينات الأحادية أحادية الحلقة (Monocyclic Monoterpenes) تنقسم الي نوعين الاول له هيكل كربوني يشبه بارا سيمين والثاني الاقل انتشارا له هيكل كربوني يشبه ميتا سايمين وتركيب النوع الاول هو التركيب البنائي لـ بارا- مثيل ايزوبروبيل سيكلوهكسان (p- methyl isopropylcyclohexane) والمعروف كيميائياً باسم بارا- منثان ($C_{10}H_{20}$ p- menthane)، حيث يُرقم هذا الهيكل لـ بارا-منثان (p-menthane) وفقا للترقيم االموضح ، و تسمى تلك التربينات كمشتقات بارا- منثان (p- menthane) تبعا لهذا الترقيم،كما يسمي هكسا هيدرو باراسايمين .

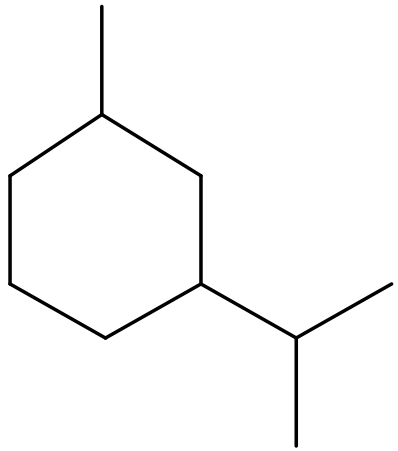




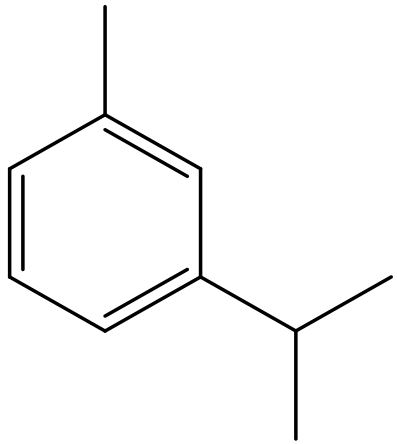
P-menthane



P-cymene

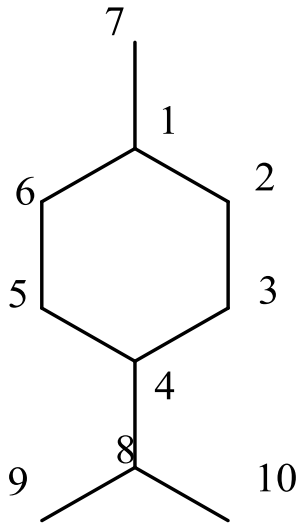


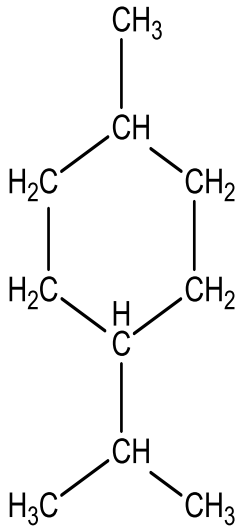
m-menthane



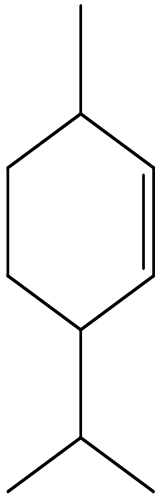
m-cymene

تسمية التربينات الاحادية احادية الحلقة Nomenclature

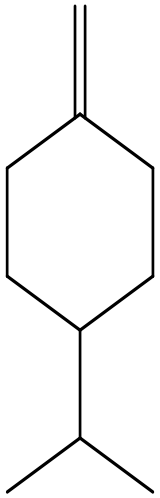




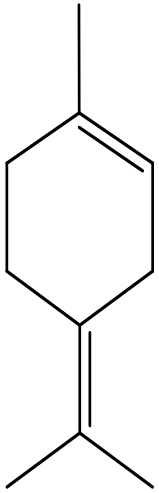
P-menthane



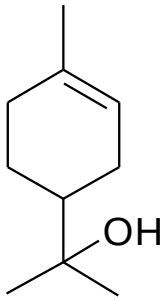
P-menthene-2
2-P-menthene
P-meth-2-ene



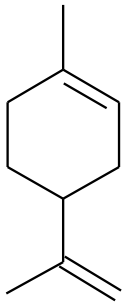
P-mentha-1(7) ene



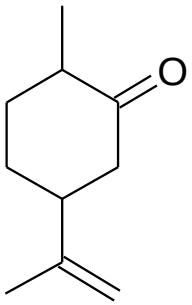
P-meth-1,4(8)diene



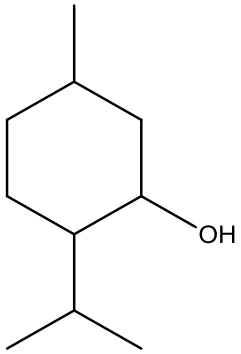
α – terpineol



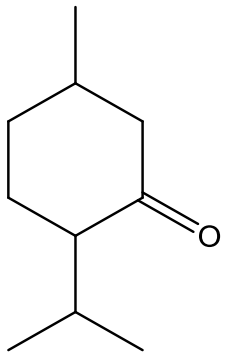
limonene



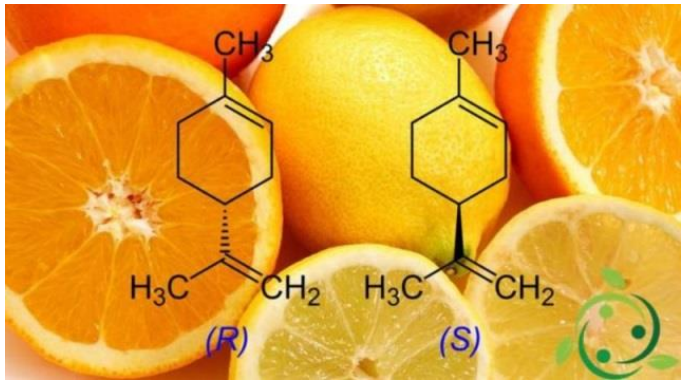
carvone

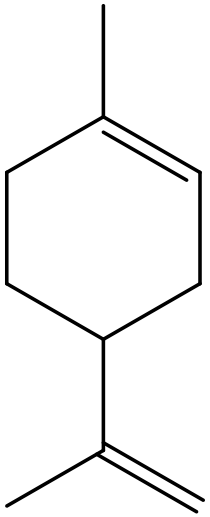


Menthol



Menthone





Limonene
الليمونيـن
$C_{10}H_{16}$

الليمونين
P-menth1,8(10)diene
Limonene
١،٨ باراماينثاداايين

الليمونين يوجد في كثير من الزيوت الطيارة، اليميني الدوران يوجد في قشر البرتقال وزيت الكراوية، ,اليساري الدوران يوجد في أشواك الصنوبر، أما الشكل الراسيمي و يعرف باسم داي بنتين (dipentene) فيوجد في زيت التربنتين ودرجة غليانه ١٧٥ .
أمكن التعرف على التركيب البنائي لليمونين بإتباع الخطوات التالية:-

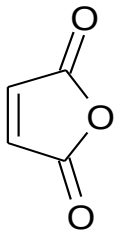
.

اثبات الشكل التركيبي لليمونين

tetrabromo derivative ⟹ limonene contains two double bonds

2 Br_2

(2)



no cyclic adduct ⟵ (3) **Limonene** ⟶ (1) $C_{10}H_{20}$ (H_2/ Ni)

Diels- Alder reaction

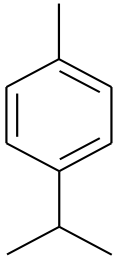
(4)

Se/ heat

the two double bonds are unconjugated

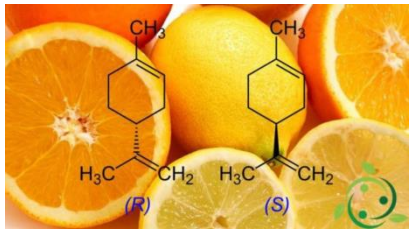
saturated compound with genera formula C_nH_{2n} i.e. it is cycloalkane

So limonene has cyclic structure

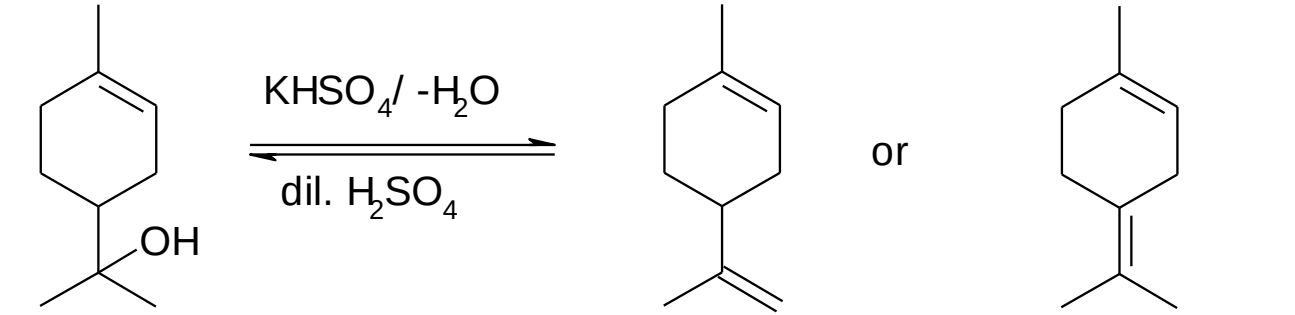


limonene is p- menthane derivative

p- cymene



تابع اثبات الشكل التركيبي لليمونين



α – terpineol

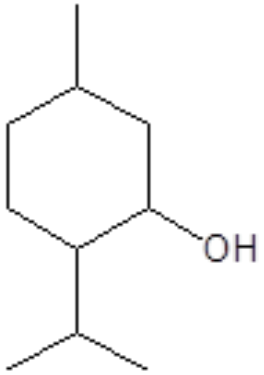
I

التركيب البنائي الصحيح لليمونين لأنه نشط ضوئيا

II

مستبعد لأنه تركيب بنائي غير نشط ضوئيا

- انتزاع جزئ ماء من الفا- تربينيول (α- terpineol) باستخدام $KHSO_4$ 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 الرابطتين 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 ضوئيا لاحتوائه على ذرة كربون ألكيرالية وهى الكربون رقم ٤، بينما التركيب **II** متماثل وغير نشط ضوئيا. بالتالي نستطيع استنتاج أن التركيب **I** هو تركيب الليمونين البنائي.



المنثول
Menthol
$C_{10}H_{20}O$

- المنثول هو التربين الرئيسى لزيت النعناع وللمنثول إستخدامات طبية عديدة فهو يستخدم كمضاد الإلتهابات العصبية وكذلك مزيل للصداع، وإستنشاق بخاره عن طريق الأنف يعمل علي تقليل آلآم البرد والإلتهابات الرئوية. كما أنه إذا أُستخدم كدهان للجلد فإنه يحدث شعورا بالبروده يتبعه شعور بالدفء، ولذلك يستخدم في سوائل الحلاقة وبعض مستحضرات التجميل وهوكما فى الشكل عبارة عن مركب
- ٣ – هيدروكسي – ٤ – ايزوبروبايل – ١ – ميثيل سايكلو هكسان وهو من أهم التربينات الكحوليه الأحادية أحادية الحلقة ويحتوي علي ثلاث ذرات كربون كيراليه وبذلك يمكن أن يوجد له ثمانيه متشكلات ضوئيه.

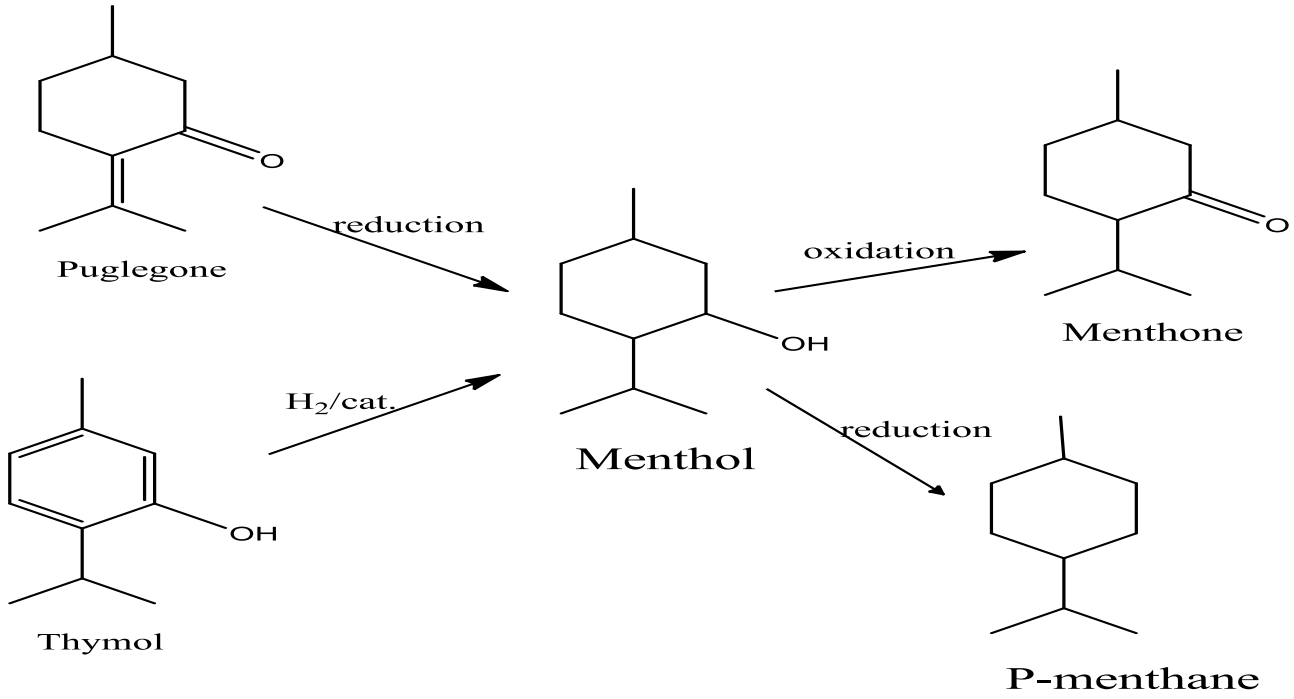
اثبات الشكل التركيبي للمينثول

١–بواسطة طرق التحليل المختلفة أمكن اثبات ان الصيغة الجزيئية هى $C_{10}H_{20}O$.

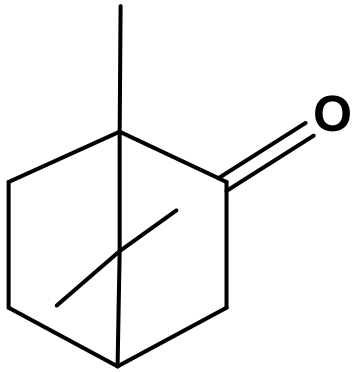
٢–وعند أكسدة المنثول تكون تربين المنثون الكيتونى ، أما عند إختزاله بواسطة الهيدروجين تكون مركب البارامنثان.
وعلى ذلك يكون المنثول كحول ثانوى ذو هيكل كربونى يطابق الهيكل الكربونى للبارامنثان .

٣–اختزال البوليجون يكون المينثول .

٤–يمكن تحضيره بالهدرجة الحفزية لمركب الثيمول (٣–هيدروكسي بارا سايمين).

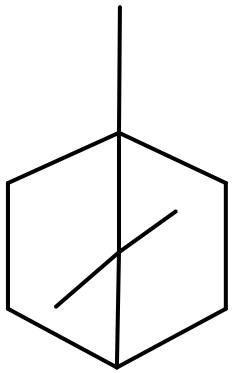


التربينات الأحادية ثنائية الحلقة
Bicyclic monoterpenoids



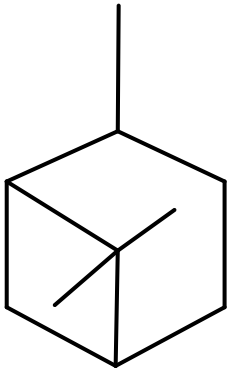
camphor

6+5



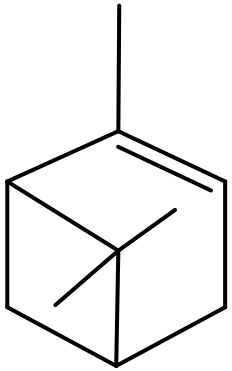
camphane
bornan

6+5



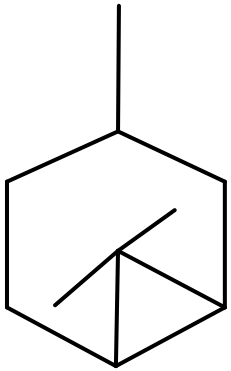
Pinane

6+4



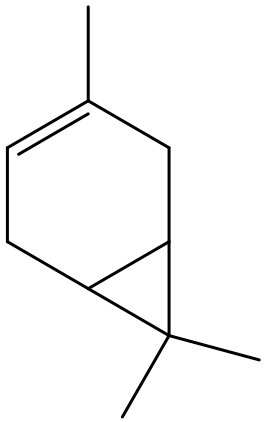
Pinene

6+4

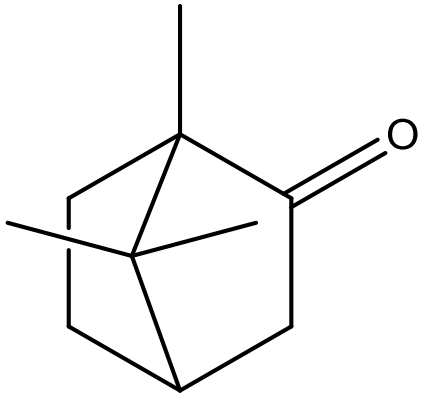


carane

6+3



Carene
6+3



الكافور Camphor

الكافور $C_{10}H_{16}O$

والكافور (الكامفور) وهو تربين أحادي ثنائي الحلقة يوجد في صورة مادة صلبة لها درجة انصهار تساوى ١٨٠ مْ، له نشاط ضوئي ويوجد في الطبيعة منه الصورتان (+) و (-) أما الكافور الذى يخلق معمليا فيكون في صورته الراسيمية ويمكن الحصول علي المتشكل اليميني من شجرة الكافور في بلاد فورموزا واليابان أما المتشكل اليساري للكافور فهو نادر الوجود في الزيوت الطبيعية.

ويستخدم الكافور في : ١-صناعة السليلوز.

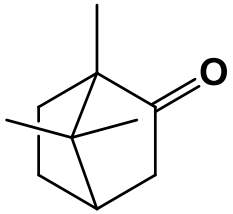
٢-له استخدامات طبيه عديدة منها أنه يستخدم كمطهر وكمخدر موضعي.

٣- وفي المعامل يستخدم كمذيب في تجارب تعيين الوزن الجزيئي للمركبات العضوية وقد أمكن التعرف على الصيغة التركيبية للكافور كمايلى :-

-امكن اثبات ان الصيغة الجزيئية للكافور هي $C_{10}H_{16}O$ وذلك عن طريق التحاليل الكيفية والكمية المختلفة وتعيين الوزن الجزيئي وتعيين الصيغة الاولية.

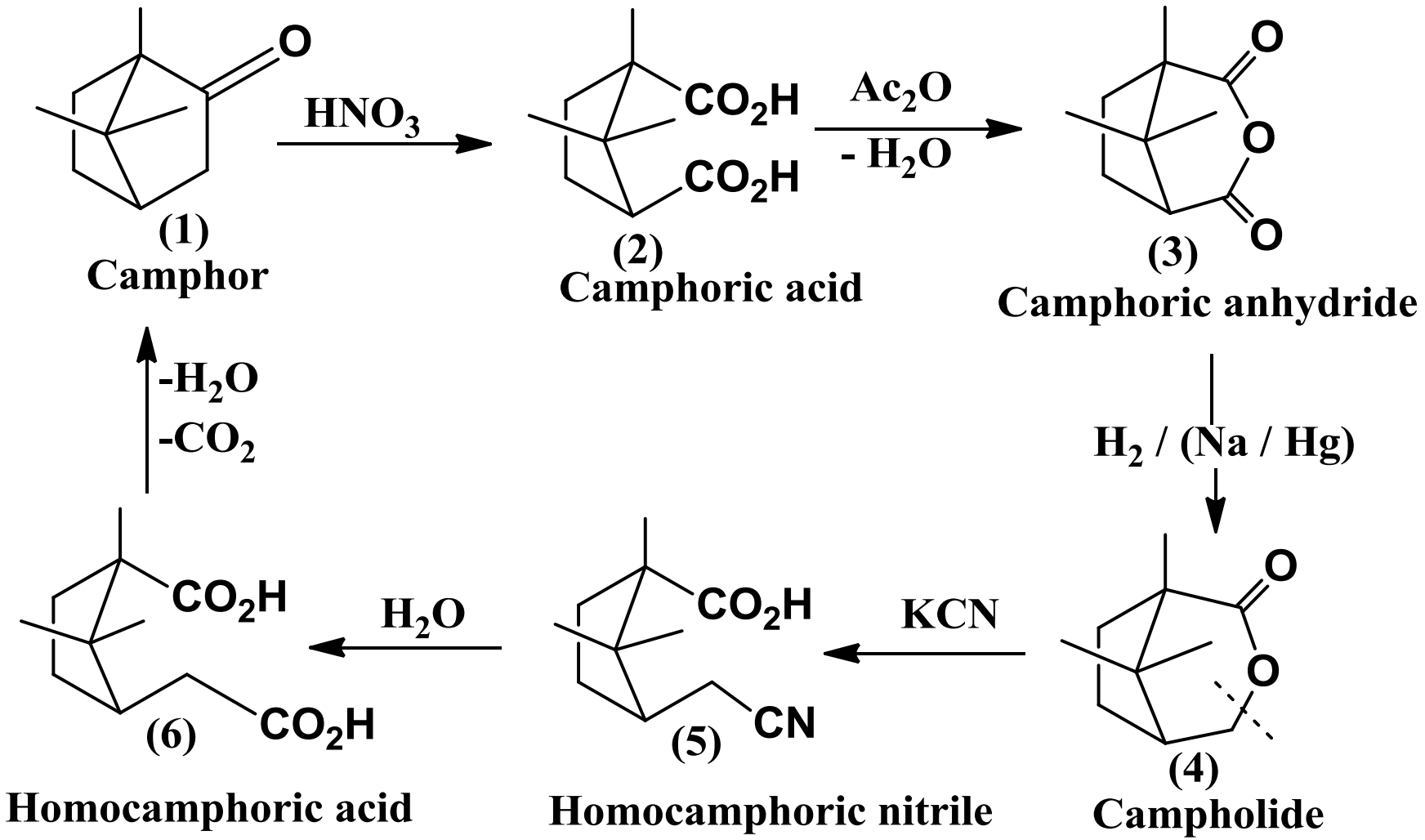
اثبات الشكل التركيبي للكافور

Camphor



- Br_2 → **(-ve) does not contain double bond**
- NH_2OH → **Camphor oxime , camphor contains carbonyl group**
- **Fehling reagent** → **-ve the carbonyl is ketonic**
- **clemensen reduction** → **camphane $C_{10}H_{18}$**
  Camphor is bicyclic monoterpenoid
- **dist.P_2O_5 or $ZnCl_2$** → **P-cymene, one of the two rings is 6 membered ring**
- HNO_3 **Oxid.** → **Camphoric acid $C_{10}H_{16}O_4$**
- **benzaldehyde phCHO** → **monobenzylidene derivative contains (-CO-CH2-)**

اثبات الشكل التركيبي للكافور



التربينات النصف ثلاثيــة(السيسكوتربينات)

هى زيوت طيارة تتواجد فى النباتات العطرية مختلطة مع التربينات الأحاديـة، وهى تمثل الجزء ذو درجة الغليان الأعلى من الزيت الطيـار.

ويحتوى هيكلها الكربونى على خمسة عشر ذرة كربون ويتكون من ثلاث مجموعات أيزوبرين وتنقسم الي :

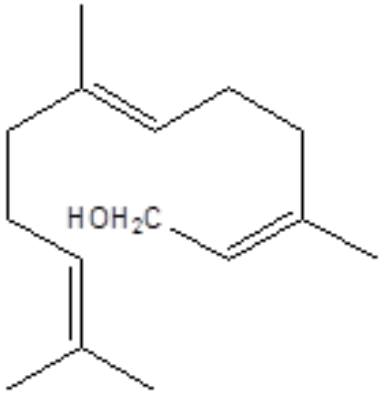
١-تربينات نصف ثلاثية لا حلقية وتحتوي علي اربع روابط مزدوجة مثل فارنيسين.

٢ـ تربينات نصف ثلاثية احادية الحلقة تحتوي علي ثلاث روابط مزدوجة وحلقة مثل زنجبرين يوجد في زيت الزنجبيل .

٣-تربينات نصف ثلاثية ثنائية الحلقة وتحتوي علي رابطتين مزدوجتين وحلقتين مثل سيلاينين ويوجد في زيت الكرفس .

٤-تربينات نصف ثلاثية ثلاثية الحلقة وتحتوي رابطة مزدوجة واحدة وثلاثة حلقات مثل السدرول ويوجد في زيت خشب الارز .

.



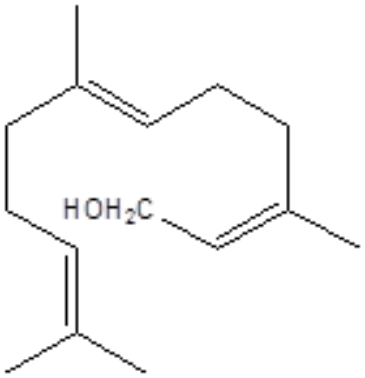
الفارنيسول $C_{15}H_{26}O$

الفارنيسول من التربينات النصف ثلاثيــة (السيسكو يتربينات) مفتوحة السلسلة والتي تحتوى خمسة عشر ذرة كربون فى صورة ثلاث مجموعات أيزوبرين وهو كحول أولي له أهميته خاصة في صنـاعة العطـور ويـوجد في أزهـار زنبق المـاء وبعض زيوت الأزهار الأخرى .

استنتاج الصيغة التركيبية للفارنيسول

١ـ بواسطة طرق التحليـل الدقيق وتعيـين الوزن الجزيئي له أمكن التعرف على أن صيغته الجزيئية هي [$C_{15}H_{26}O$].

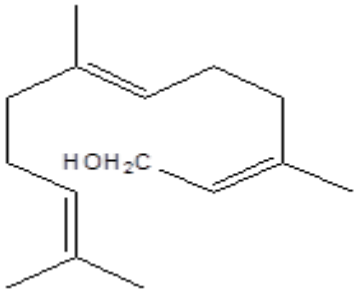
٢ـ عند أكسدة الفارنيسول أعطى ألدهيد به نفس العدد من ذرات الكربون ويعرف بالفارنيسال وصيغته الجزيئية هي $C_{15}H_{24}O$ إذن فالفارنيسول كحول أولى.



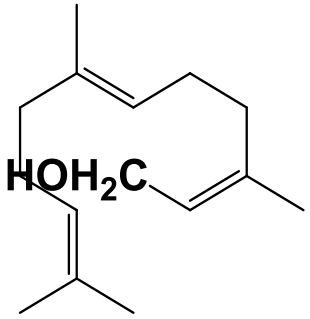
الفارنيسول $C_{15}H_{26}O$

٣- وعند إختزال الفارنيسول بواسطة الهيدروجين، فقد امتص ثلاث جزيئات من الهيدروجين ليتكون كحول سداسى هيدروفارنيسول المشبع وعلى هذا فالفارنيسول كحول غير مشبع يحتوى على ثلاث روابط مزدوجة غير متبادلة وذلك كما أظهرت القياسات الطيفية كما اعطي سالب مع ماليك انهيدريد(تفاعل ديلز-الدر).

٤-اكسدةالفارنيسول بحمض الكروميك كون الدهيد الفارنيسال الذي تفاعل مع هيدروكسيل امين ليكون الاوكزيم المقابل والذي يتفاعل مع اسيتيك انهيدريد ليكون مشق السيانيد والذي يتحلل بالتسخين ليعطي حمض الفارنيسينيك بالإضافة الي جيرانيل اسيتون .



$C_{15}H_{26}O$ الفارنيسول

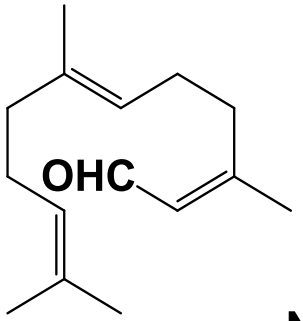


$C_{15}H_{26}O$

Farnesol

(1)

CrO_3

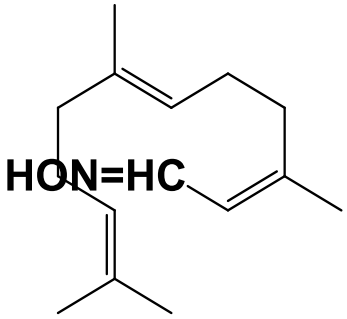


$C_{15}H_{24}O$

Farnesal

(2)

NH_2OH

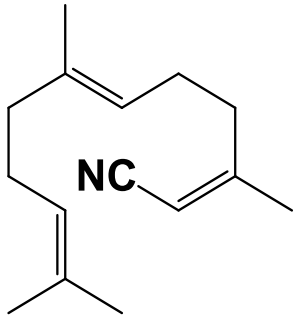


$C_{15}H_{25}NO$

Farnesal Oxime

(3)

$(Ac)_2O$



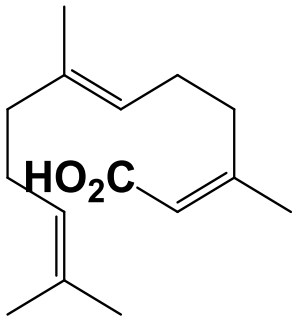
$C_{15}H_{23}N$

farnesal cyanide

(4)

i)- KOH

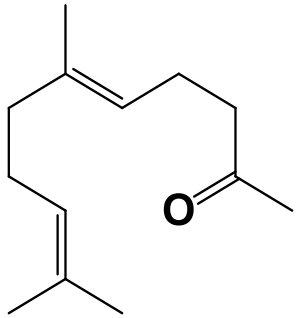
ii) - H^+



Farnesenic acid

(5)

+

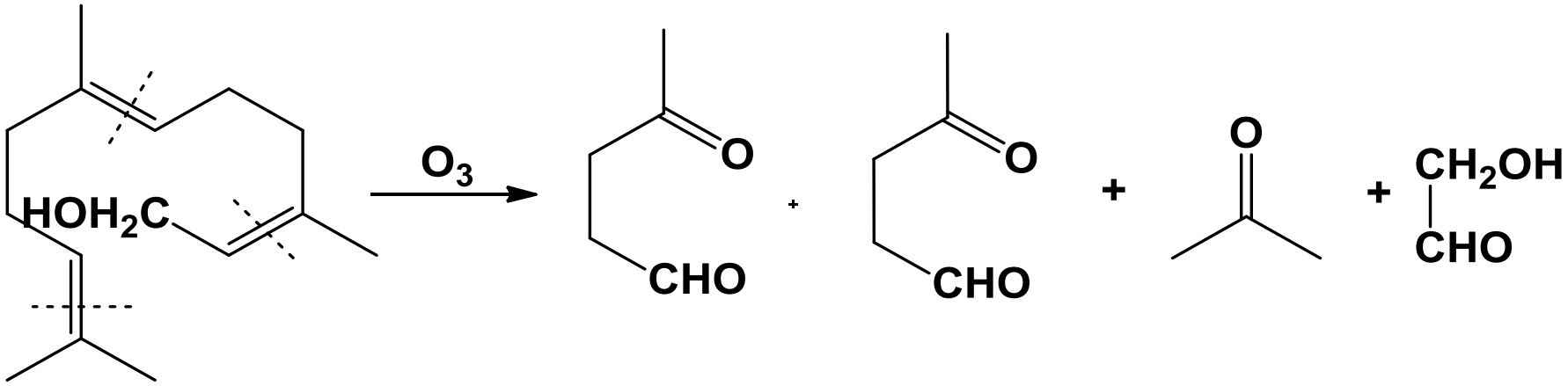


Geranylacetone

(6)

اثبات الشكل التركيبي للفارنيسول ($C_{15}H_{26}O$)

٥- االتفاعل مع الاوزون ثم التحلل المائي لثلاثي الاوزونيد اعطي ٢جزيئ من الدهيد الليفولينيك والاسيتون بالاضافة الي جليكول الدهيد.

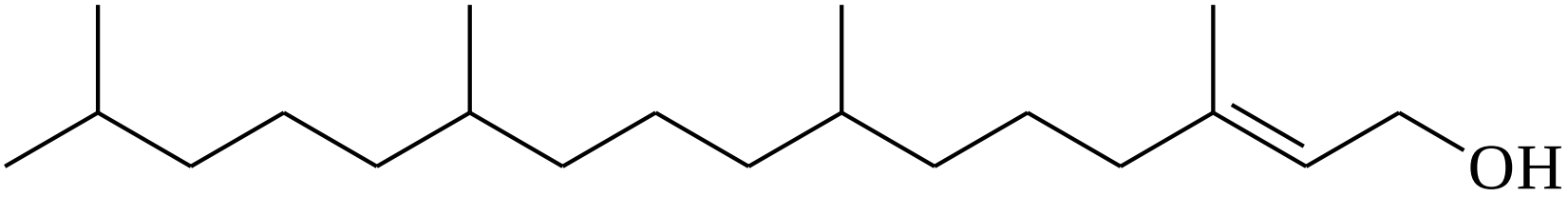


التربينات الثنائية (الداي تربينات)
Diterpenoids

تحتوي كل من هذه التربينات علي أربع وحدات أيزوبرين وعشرون ذرة من الكربون. وتوجد التربينات الثنائية بأشكال وهياكل بنائية متعددة ، فمنها التربينات المفتوحة ومنها التربينات أحادية الحلقة والثنائية والثلاثية والرباعية الحلقات ويتغير المحتوى البنائى للتربين وفقا لنوع النبات وكذلك الفصل من السنة الذى يجمع فيه النبات.
ومن التربينات الثنائية ذات السلسة المفتوحة العديد من الأمثلة، منها كحول الفايتول الذى يتوافر فى الهيكل البنائى لصبغ الكلوروفيل الموجود فى أوراق النباتات ومن التربينات الثنائية احادية الحلقة تربين الريتينول (فيتامين A1) .

تربينات ثنائية لاحلقية

Phytol$C_{20}H_{40}O$ (الفايتول)



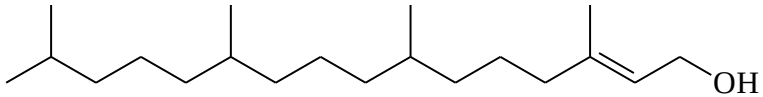
Phytol
is produced from hydrolysis of chlorophyll

تربين ثنائي لاحلقي ينتج من التحلل المائي للكلوروفيل ويشكل جزء من تركيب فيتامين Eوفيتامين K .

اثبات الشكل التركيبي

١- امكن اثبات ان الصيغةالجزيئية هي $C_{20}H_{40}O$وانه كحول اولي.

٢-الهدرجة الحفزية كونت داي هيدروفايتول وهو هيدروكربون مشبع $C_{20}H_{42}O$ لذا الفايتول تربين ثنائي لا حلقي ويحتوي رابطة واحدة مزدوجة .

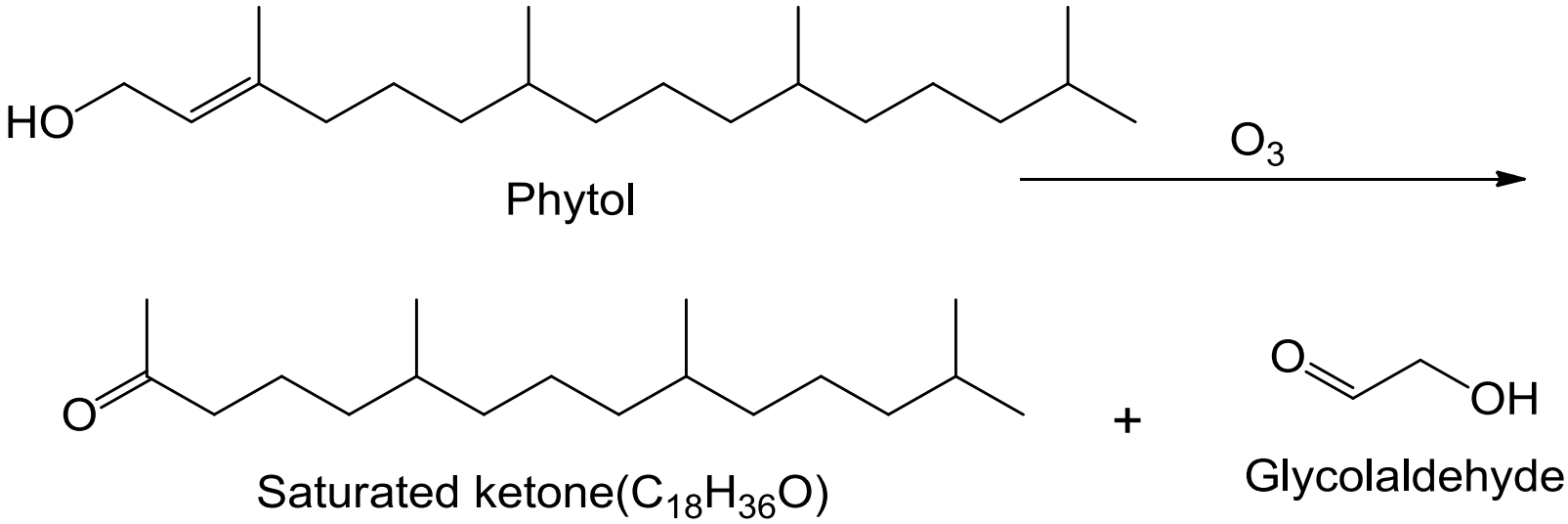


Phytol
is produced from hydrolysis of chlorophyll

اثبات الشكل التركيبي للفايتول

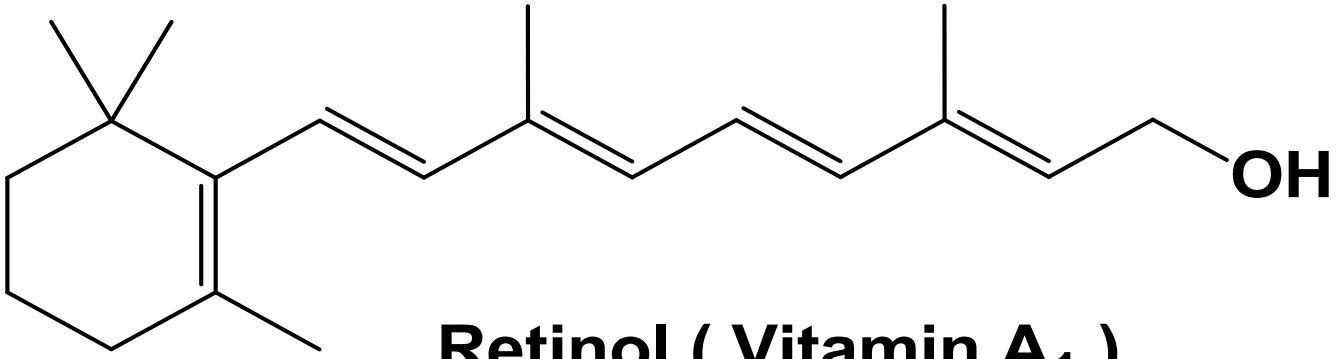
٣-التفاعل مع الاوزون ثم التحلل المائي يكون جليكول الدهيد $CH_2OH.CHO$ بالإضافة الي كيتون مشبع له صيغة جزيئية $C_{18}H_{36}O$.

٤-يتكون الفايتول من اربعة وحدات ايزوبرين متصلة بطريقة (رأس-ذيل).



تربينات ثنائية أحادية الحلقة

الريتينول (فيتامين A١) $C_{20}H_{30}O$

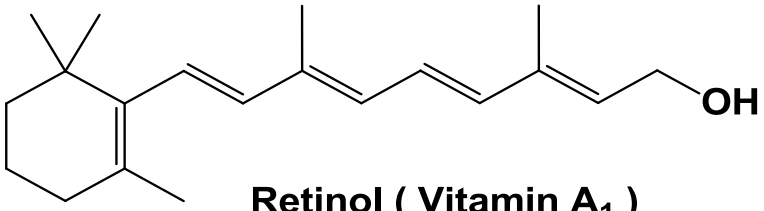


Retinol (Vitamin A_1)

الريتينول (فيتامين A١) تربين ثنائي أحادي الحلقة يتواجد في الكثير من الأزهار والثمار النباتية الملونة وخاصة الصفراء منها كما يوجد في جذور نبات الجزر على هيئة صبغ البيتا-كاروتين الذى عند تناوله يتحلل مائيا في الجسم الى جزيئين من فيتامين A_1 .

كما يوجد كذلك حرا أو في شكل استر كما في زيت كبد الحوت وكذلك في دمه ويساعد فيتامين A_1 على مقاومة الجسم للأمراض، حيث ان نقصه يتسبب في مرض العشي الليلى عند الإنسان كما ان الريتينول قد فُصِل في أول الأمر في شكل زيت أصفر لزج ، ولكن ومؤخرا أمكن الحصول عليه في صورة بلورية ذات درجة انصهار ٦٤ مْ.

الريتينول (فيتامين A ١) $C_{20}H_{30}O$



Retinol (Vitamin A_1)

إستنتاج الصيغة التركيبه لتربين الريتينول:

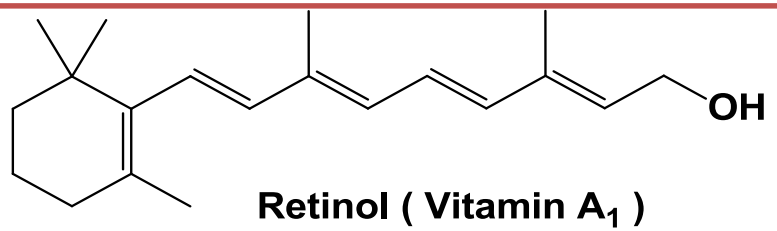
١ـ بواسطة طرق التحليل الدقيق وتعيين الوزن الجزيئي له أمكن التعرف علي صيغته الجزيئية والتي هي $C_{20}H_{30}O$ ويحتوى على أربع مجموعات أيزوبرين متصلة في سلاسل غير مشبعة.

٢ـ وبأكسدة الريتينول في ظروف بسيطة أمكن الحصول على الالدهيد المقابل صيغته الجزيئية هي ($C_{20}H_{28}O$) ريتينال وهذا يعني ان الريتينول كحول اولي غير مشبع.

٣ـ وبالهدرجة الحفزية للريتينول تم الحصول علي كحول أولى مشبع صيغته الجزيئية هي $C_{20}H_{40}O$. وهذا يعني أن الريتينول يحتوى على خمس روابط ثنائية.

وقد أظهرت القياسات الطيفية بأجهزة الأشعة فوق البنفسجية للريتينول وجود تبادل في الروابط المزدوجه اي أن الريتينول يحتوى على خمس روابط ثنائية متبادلة وعلي هذا فإن الريتينول هو تربين ثنائي أحادي الحلقة فى صورة كحول أولى عديد الأوليفين المتبادل.

اثبات الشكل التركيبي الريتينول (فيتامين A ١)



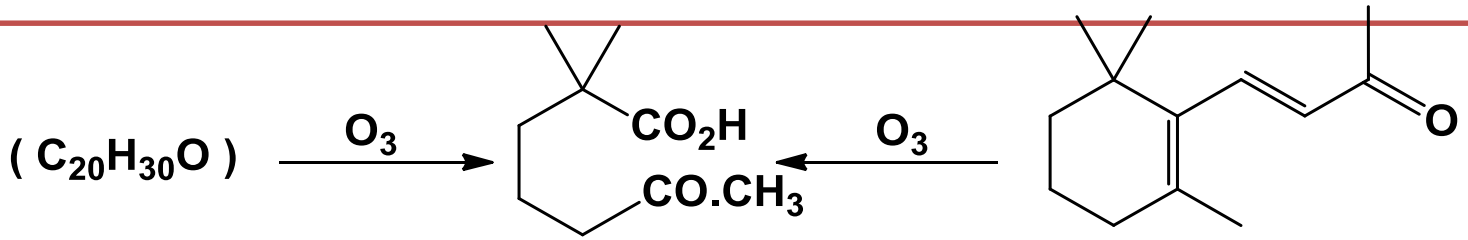
Retinol (Vitamin A_1)

4- ومن الأكسدة التجزيئية له بواسطة الأُوزون، أمكن الحصول على حمض الجيرونيك الذى ينتج كذلك من أكسدة مركب البيتا-أيونون (B -Ionone) المعروف وعلى هذا يكون مركب البيتا-أيونون (B -Ionone) هو جزء من التركيب البنائى للتربين .

وبتطبيق قاعدة الأيزوبرين على تربين الريتينول امكن اثبات التركيب البنائى له.

٥- تم التحقق من االتركيب البنائي لتربين الريتينول (فيتامين A_1) وذلك بتخْلِيقَه من مركب البيتا-أيونون (B -Ionone)

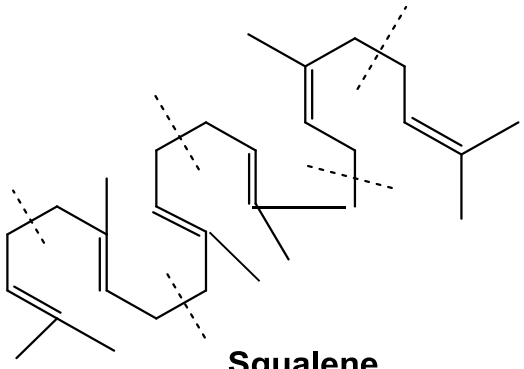
٦-فيتامين A_1 يمكن الكشف عنه بتكوين لون ازرق مع محلول ثلاثي كلوريد الانتيمون في الكلوروفورم

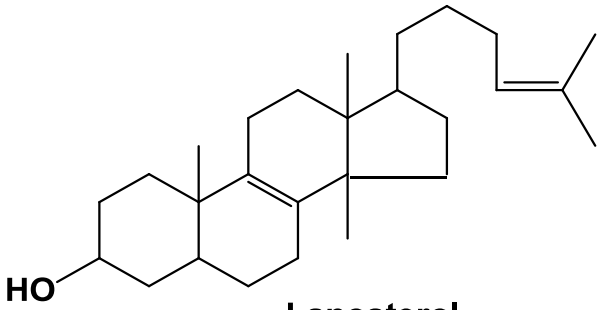


Retinol (Vitamin A_1) Geronic acid B - Ionone

Triterpenoids
التربينات الثلاثية

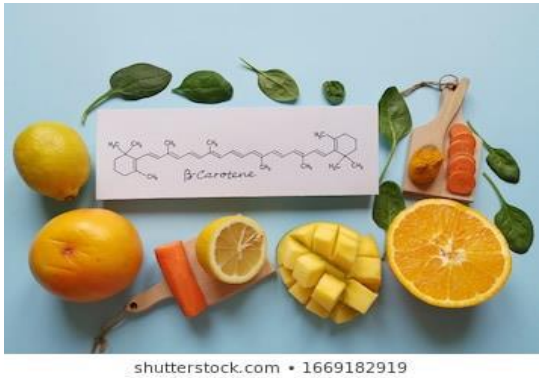
- تحتوى في بنائها الكيميائى على ثلاثون ذرة من الكربون العضوى وعلى شكل ستة وحدات من الأيزوبرين فى هيكل سلسلة مفتوحة أو مغلقة، في شكل أربع أو خمس حلقات، إلا أن التربينات خماسية الحلقة هى الأكثر شيوعا فى الطبيعة وخاصة فى المملكة النباتية، والبعض له أصل حيوانى.
- وتتوافر التربينات الثلاثية فى الطبيعة فى شكل حر أو على هيئة إسترات أو على هيئة جلسريدات
- من التربينات الثلاثية. ذات السلسلة المفتوحة الموجودة في الطبيعة المركب المعروف باسم الأسكوالين والذي يوجد فى الكثير من الخضروات وبكمية كبيرة كذلك في زيت كبد أسماك القرش. ويعتبر هذا التربين المركب السلف لهرمون للكوليسترول اثناء تخليق الأخير حيويا في الخلية الحية.
- كما أن مركب اللانوستيرول وهو التربين الثلاثي الشائع هو من أصل حيوانى، ويعتبر المصدر الطبيعي والأساسي للاسترويدات، حيث أنه يتحول الى العديد من الهرمونـات فى الجسم الحيواني.


Squalene



Lanosterol

التربينات الرباعية (التترا تربينات)
الكاروتينات

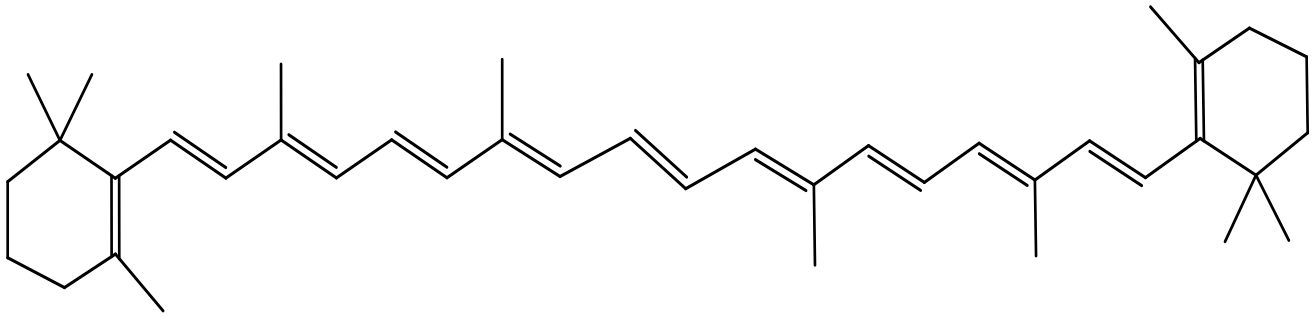


Tetraterpenoids

(التربينات الرباعية) التترا تربينات

١ -هى مجموعة التربينات التى تحتوى على أربعين ذرة من الكربون فى صورة ثمانية وحدات من وحدات الأيزوبرين والمتصلة مع بعضها البعض فى سلاسل مفتوحة او مغلقة. وتُمَثِلْ هذه المجموعة من التربينات مُعْظَمْ الصبغات الطبيعية المنتشرة فى النبات والحيوان.

٢ -تعرف عامة كذلك باسم الكاروتينات ومنها مركب البيتا-كاروتين $C_{40}H_{56}$وهو أكثرالتربينات الرباعية انتشارا فى الطبيعة. ويوجد هذا التربين في جذور نبات الجزر والذى يرجع له الون الأحمر او البرتقالي لهذه الجذور.



B - Carotene

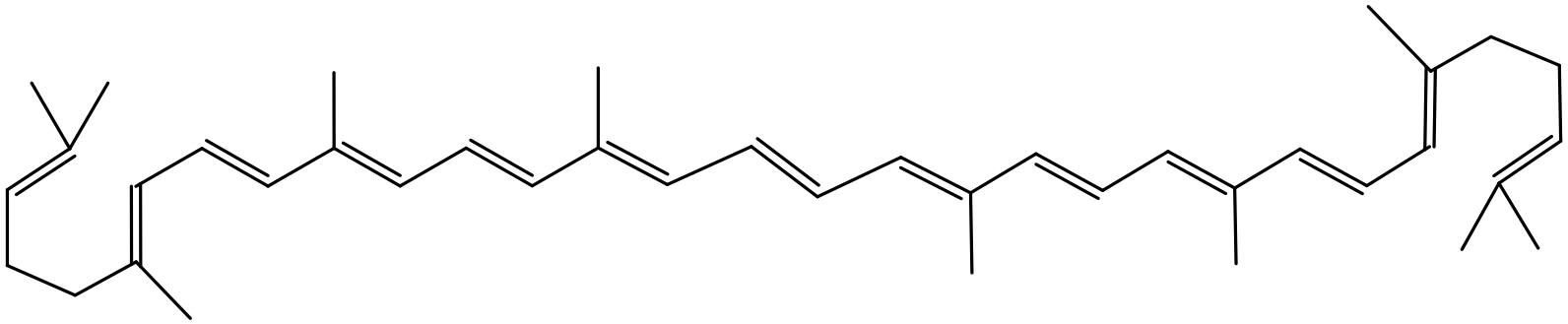
التربينات الرباعية (التترا تربينات) الكاروتينات
(Carotenoids) Tetraterpenoids

٣-كما أن وجود إحدى عشر رابطه مزدوجة متبادلة فى التركيب البنائى لهذا الصبغ يؤدي إلي امتصاص الضوء في المنطقة المرئية منه.

٤-ينتمي لهذه العائلة من التربينات مركب الليكوبين وهي المادة الملونه في الطماطم

٥-ويعتبر هذا التربين المتشكل اللاحلقي لمركب البيتا-كاروتين الذى يعتبر المركب السلف لفيتامين A_1 أثناء تخليقه حيويا داخل الخلية الحية.

٦-يمكن الكشف عن الكاروتينات بتكوين لون ازرق داكن مع محلول ثلاثي كلوريدالانتيمون في الكلوروفورم.



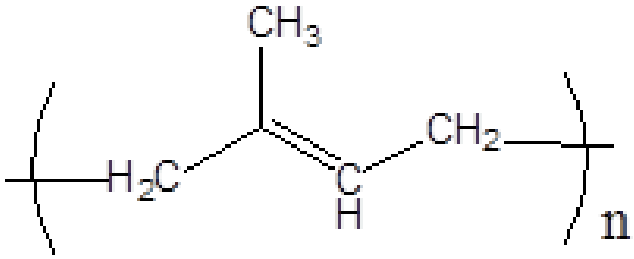
Lycopene $C_{40}H_{56}$

التربينات العديدة

Poly terpenes-Rubber

- يحتوي هذا النوع من التربينات العديد من وحدات الأيزوبرين متصلة مع بعضها فى سلاسل مستقيمة او متفرعة ويختلف طولها وتفرعها باختلاف نوع المركب وكذلك المصدر الطبيعى له .
- من أهم امثلتها المطاط الطبيعي، والذى يستخرج علي هيئة سائل أبيض لزج من شجر المطاط المتواجد فى المناطق الاستوائية وشبه الاستوائية، ويتكون تربين المطاط الطبيعى من الآلاف من وحدات الايزوبرين المتصلة مع بعضها.
- اضافة حمض الخليك تساعد في تخثر المطاط الذي يتم فصله من السائل اما عن طريق الضغط علي شكل كتل او يلف علي شكل رقائق واخيرا يجفف بإمرار تيار من الهواء الدافيء.

المطاط الطبيعي (بولي ايزوبرين)



اثبات الشكل التركيبي للمطاط

ويتكون تربين المطاط الطبيعى من الآلاف من وحدات الايزوبرين المتصلة مع بعضها.

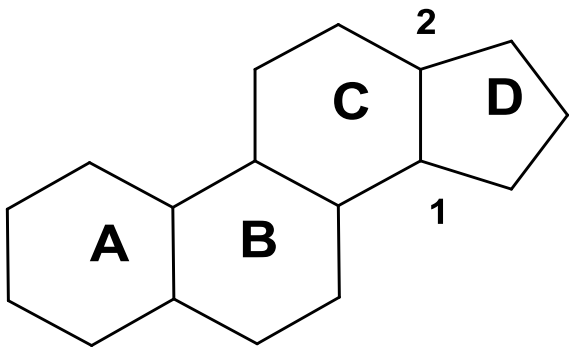
١-التقطير الاتلافي للمطاط الطبيعي اعطي الايزوبرين كناتج للتقطير وهذا يعني ان المطاط مكون من وحدات الايزوبرين وصيغته $(C_5H_8)_n$.

٢-المطاط هيدروكربون غير مشبع والهدرجة الحفزية عند درجة حرارة مرتفعة وتحت ضغط هدرجة كاملة تؤدي الي مركب هو هيدرومطاط وهو مادة مرنة صلبة مقاومة للأكسدة.

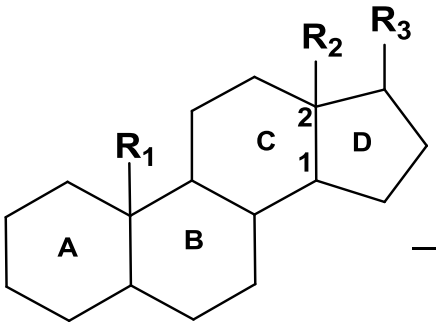
٣-اضافة كلوريد الهيدروجين او بروميد الهيدروجين تتم علي المطاط طبقا لقاعدة ماركونيكوف علي الرابطة المزدوجة ليعطي هيدروكلوريد المطاط اوهيدروبروميد المطاط .

الاستيرويدات

- تعريف الاستيرويدات
- الاستيرويدات هي مجموعة من المركبات واسعة الانتشار في النبات والحيوان تتميز بوجود هيكل كربوني ملتحم رباعي الحلقة والحلقات A,B,C سداسية اما الحلقة D فتكون خماسية وتختلف الاستيرويدات عن بعضها في درجة التشبع وايضا في شكل المجموعات المستبدلة.R_1,R_2,R_3 غالبا R_1,R_2 و مجموعات ميثيل
و تختفي R_1 في الهرمونات الانثوية لان الحلقة الاولي تكون أروماتية وقد تختفي R_3في بعض المركبات الاستيرويدية.



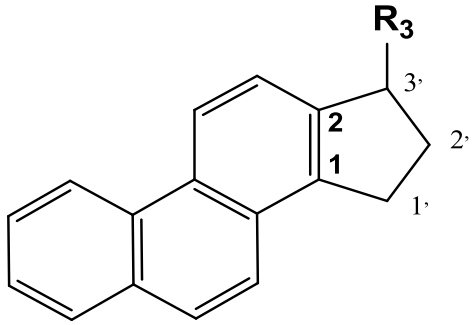
Perhydro-1,2-cyclopentanophenanthrene



Steroid

Selenium

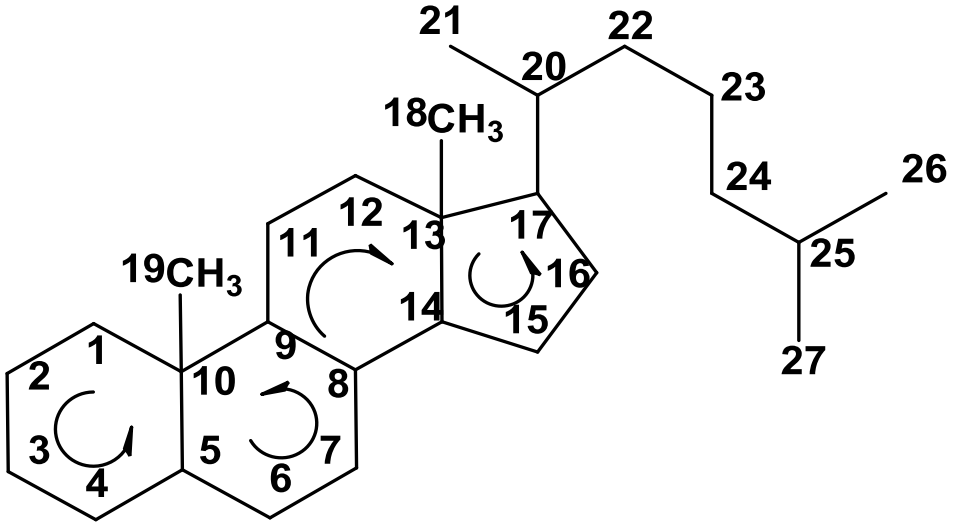
heating



R_3=Me (Diels hydrocarbon)
3'-methyl-1:2-cyclopentenophenanthrene
R_3 = H 1: 2-cyclopentenophenanthrene

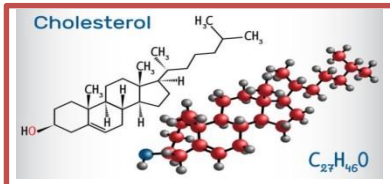
كما تعرف الاستيرويدات بانها اي مركب يعطي عند تسخينه مع السيلينيوم هيدروكربون يعرف بمركب ديلز هيدروكربون الاروماتي بالاضافة الي نواتج اخري .

الستيرويدات
تقسيم الستيرويدات



Cholestane

- يعتبر مركب كوليستان هو النموذج الاساسي في ترقيم كافة الستيرويدات بجميع انواعها .



تقسيم الستيرويدات

تقسم الاستيرويدات الي عدة اقسام اهمها

١-الاستيرولات (الكوليسترول) Sterols

٢- فيتامينD (فيتامين D2) VitaminD

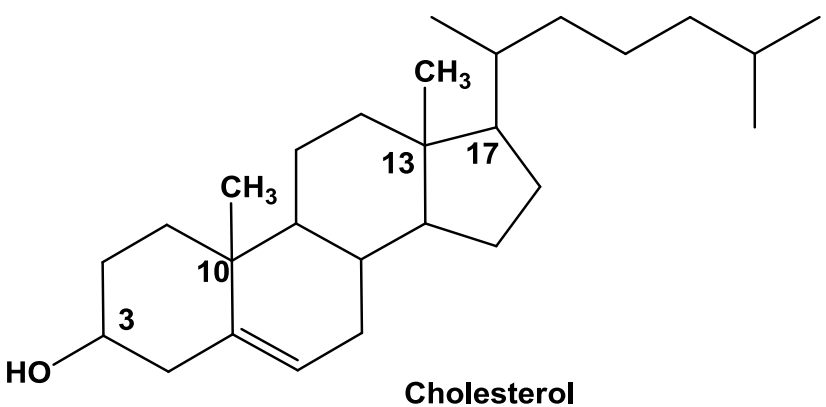
٣-الاحماض الصفراوية (حمض الكوليك) Bile Acids

٤-الهرمونات الاستيرويدية (بروجستيرون)Steroidal Hormones or Sex Hormones

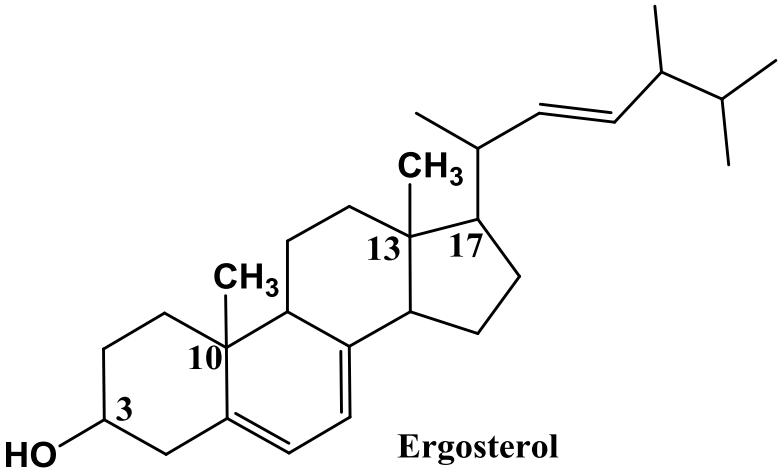
٥-هرمونات الغدة الكظرية (الفوق كلوية) (كورتيزون) Adrenocortical hormones

Sterols الستيرويلات

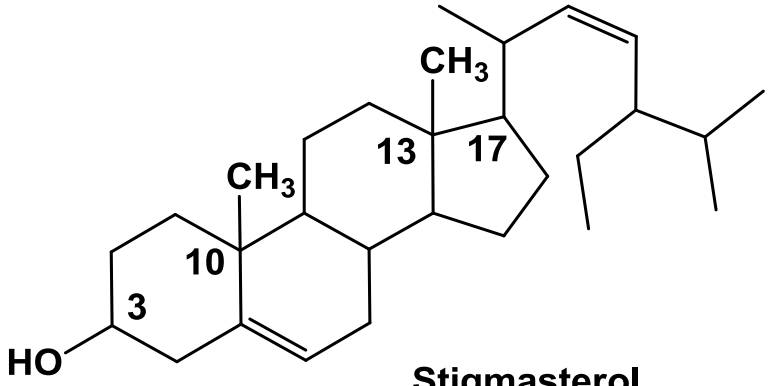
الستيرولات هي استيرويدات كحولية تحتوي علي سلسلة جانبية في ذرة الكربون ١٧ في الحلقة الخماسية وهي مركبات بللورية واسعة الانتشار في عدة مصادر طبيعية وتقسم الي استيرولات حيوانية توجد في الانسجة الحيوانية (كوليسترول) واستيرولات نباتية توجد في الانسجة النباتية(ستجماستيرول) و الميكوستيرولات وتوجد في الفطريات والخمائر(ارجوستيرول) والمارين استيرولات وتوجد في انسجة الطحالب البحرية .



Cholesterol
Zoo sterol



Ergosterol
mycosterol
occurs in yeast



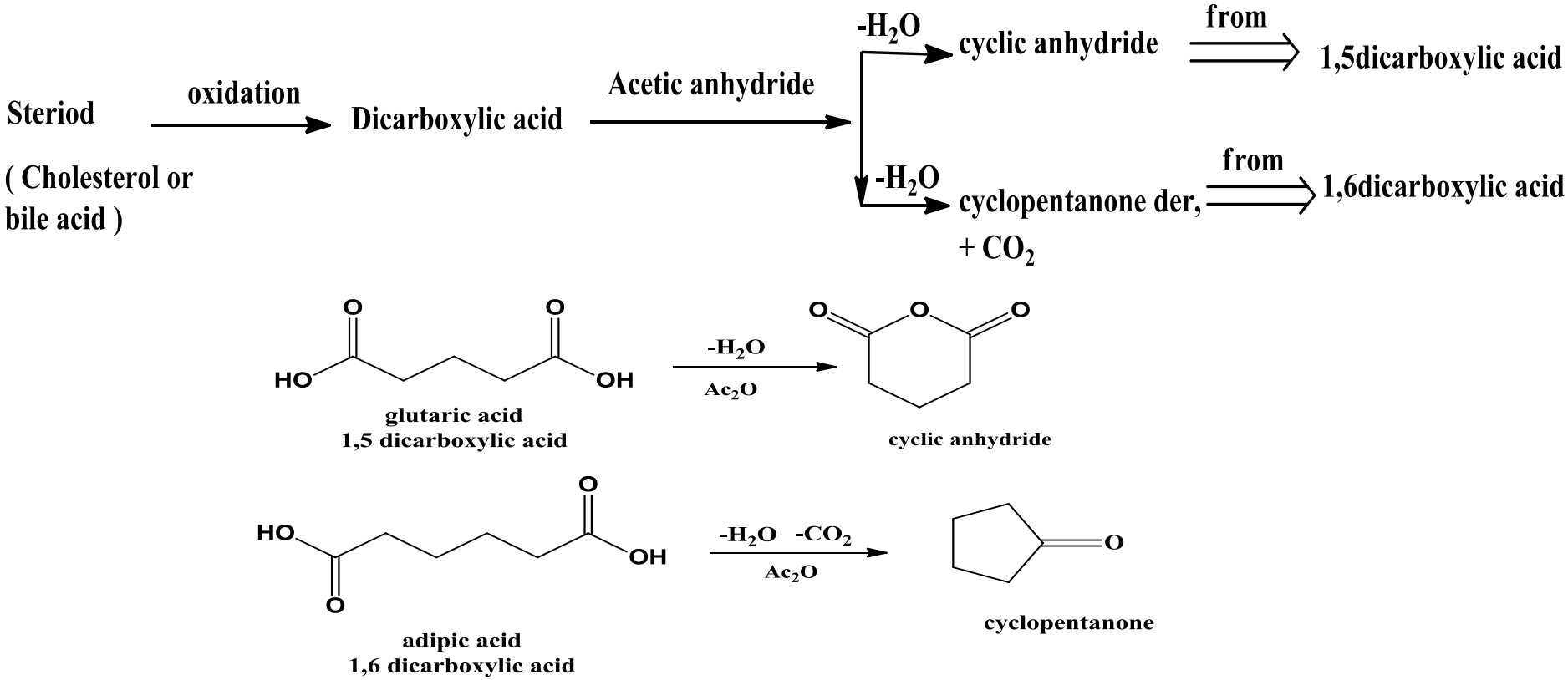
Stigmasterol
Phytosterol
obtained from soya bean oil

تحديد الحلقات في الستيرويدات –قاعدة بلانك
Determination of the nucleus - Blanc Rule

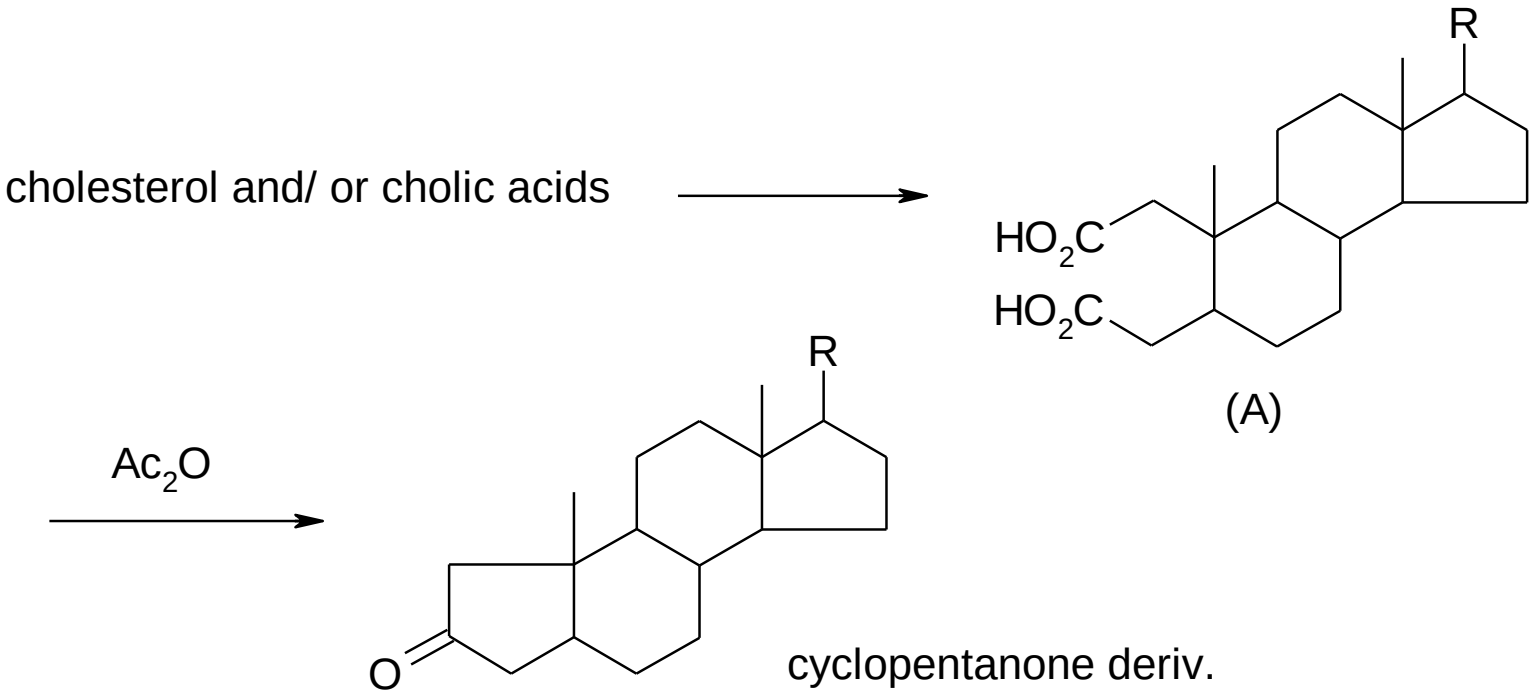
كل الستيرويدات تتكون من هيكل كربوني رباعي الحلقة (سيكلوبنتان بيرهيدرو فينانثرين) وهذا تم اثباته عند تسخين الستيرويد مع السيلينيوم ليعطي مشتق سيكلوبنتينوفينانثرين .

ولإثبات حجم كل حلقة في الستيرويدات تجري الاكسدة للستيرويد فتفتح الحلقات لتعطي احماض ثنائية الكربوكسيل ولمعرفة طبيعة هذه الاحماض تطبق قاعدة بلانك والتي تنص علي :

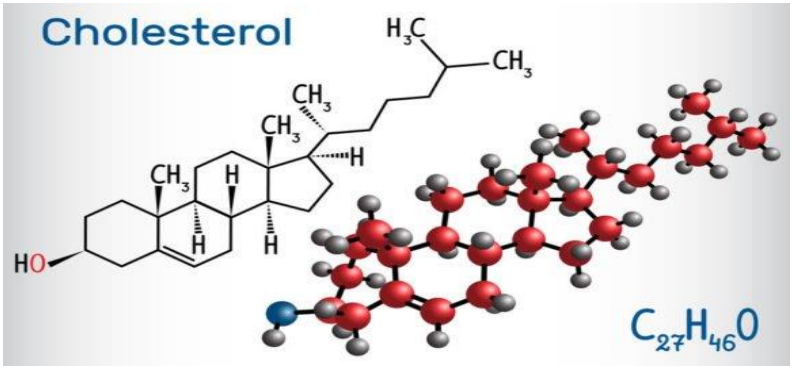
عند التسخين مع اسيتيك انهيدريد الاحماض ١،٥ داي كربوكسيليك تكون انهيدريد حلقي مع فقد ماء اما الاحماض ١،٦داي كربوكسيليك فتكون سيكلوبنتانون مع فقد ثاني اكسيد الكربون بالإضافة لفقد الماء.



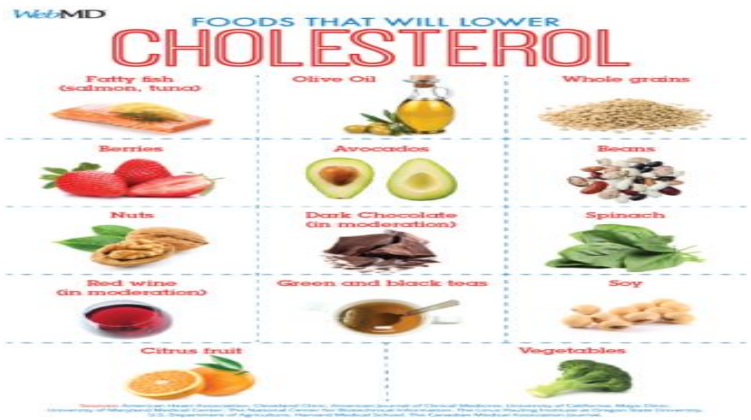
تحديد حجم الحلقة A في الكوليسترول وحمض الكوليك

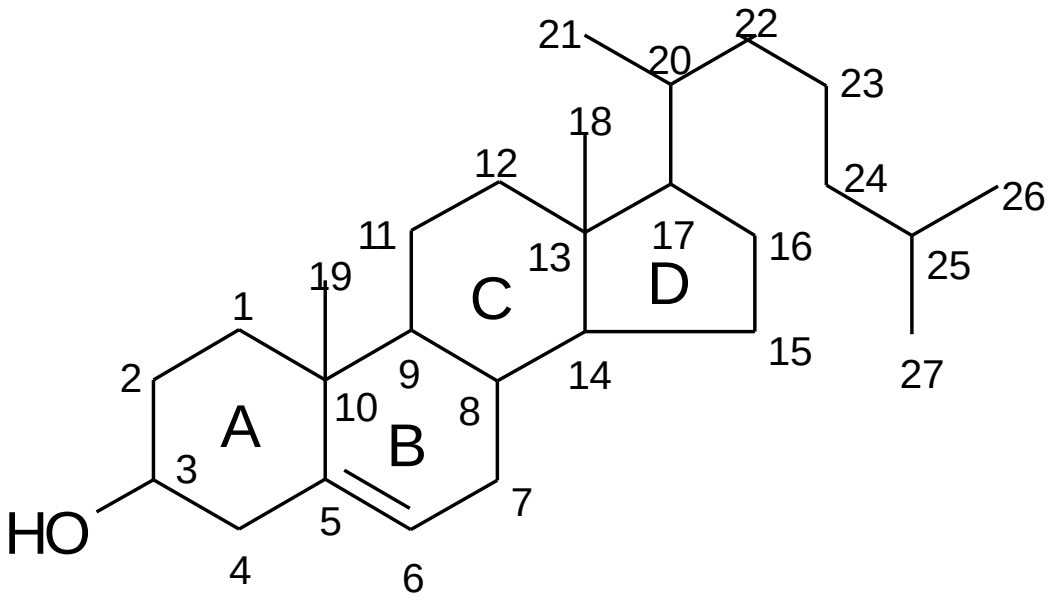


تتم اكسدة كوليسترول او حمض الكوليك ليتكون حمض ثنائي الكربوكسيل (A)وبتسخينه مع اسيتيك انهيدريد يتكون مشتق سيكلوبنتانون وبتطبيق قاعدة بلانك يكون الحمض ١،٦ داي كربوكسيليك وتكون الحلقة Aسداسية وذلك كما في المخطط السابق .



Cholesterol كوليسترول





تركيب الكوليستيرول

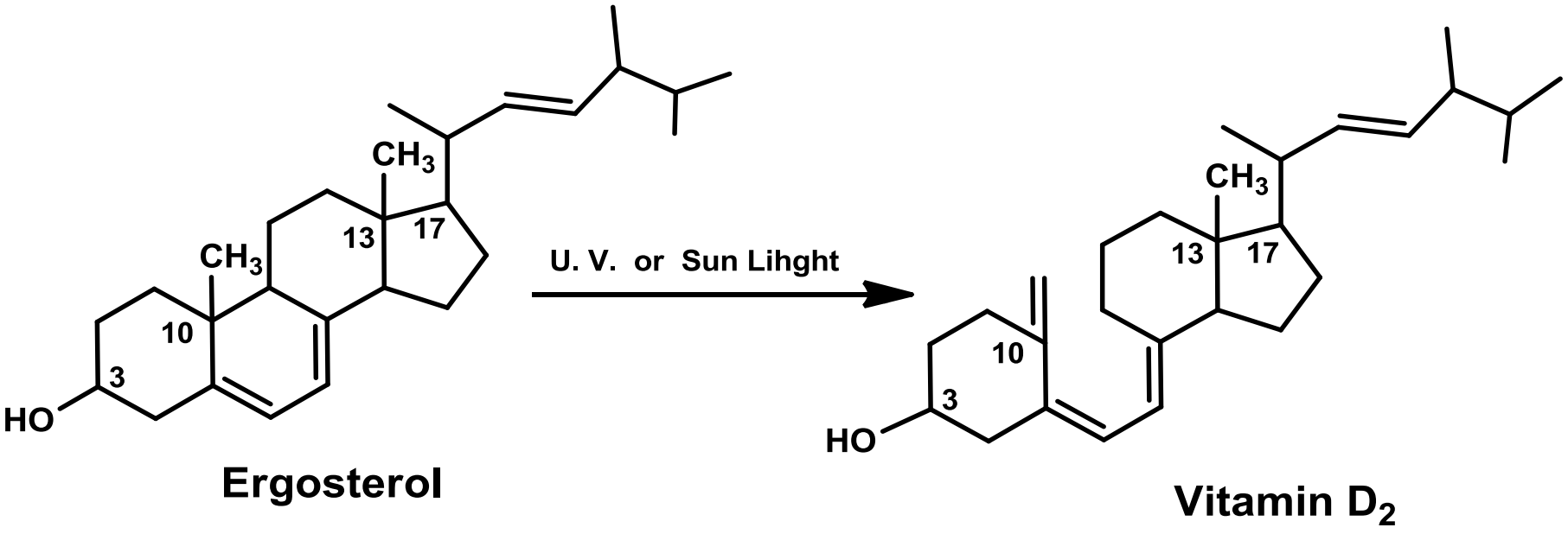
١-تتكون نواة الكوليسترول من هيكل كربوني رباعي الحلقة ، ثلاث حلقات سداسية A,B,Cوحلقة خماسية D .

٢- توجد مجموعة هيدروكسيل ثانوية عند ذرة الكربون رقم ٣ ورابطة مزدوجة بين C-5 and C-6 حيث ان الهدرجة الحفزية للكوليسترول كونت الكوليستانول وهو كحول ثانوي مشبع وباكسدته بحمض الكروميك اعطي كوليستانون وهو كيتون وباختزال الكيتون باختزال كلمنسون اعطي الهيدروكربون المشبع كوليستان $C_{27}H_{48}$.

٣- هناك مجموعتان ميثيل زاويتان في C-10وC-13، وسلسلة جانبية مشبعة C8H17عند C-17 .

Ergocalciferol
Vitamin D2

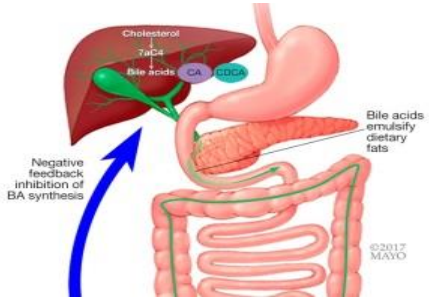
تحويل ارجوستيرول الي فيتامين D_2



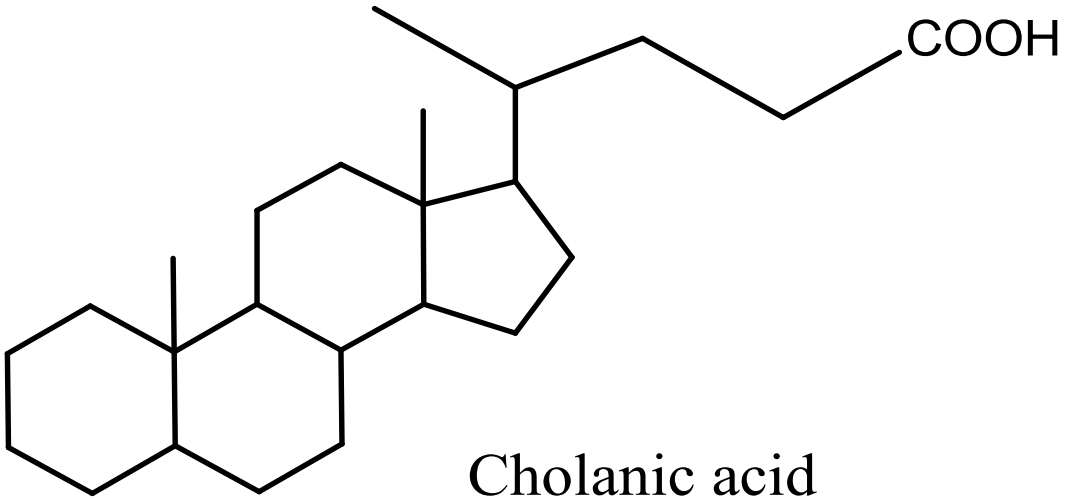
Ergosterol

Vitamin D_2

فيتامين D_2 (كالسيفيرول)هو المسئول عن تكوين العظام في الجسم ويمكن تحويل ارجوستيرول الي فيتامين D_2 وذلك عن طريق تعرضه للاشعة فوق البنفسجية ويتم فتح الحلقة B ولذلك يعتبر النسيج الجلدي للحيوانات من اغني الانسجة بفيامينD_2 وذلك لتعرضه للشمس .

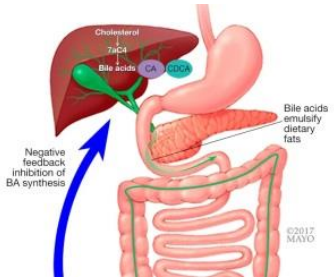


الأحماض الصفراوية Bile acids

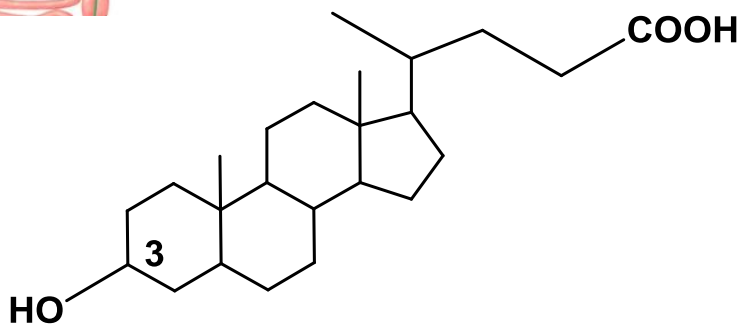


Cholanic acid

والأحماض المرارية الطبيعية هى مشتقات هيدروكسيلية لحمض الكولانك Cholanic acidالذى يعد المصدر الأساسى لهذه الأحماض حيث تشتق منه داخل الكبد ، أو من خلال تحولات حيوية تحدث لمركب الكولستيرول وتوجد هذه الاحماض داخل الحوصلة المرارية والاحماض هي حمض ليثوكوليك (٣-هيدروكسي حمض كولانيك)وحمض دي اوكسي كوليك وحمض شينودي اوكسى كوليك وحمض الكوليك.

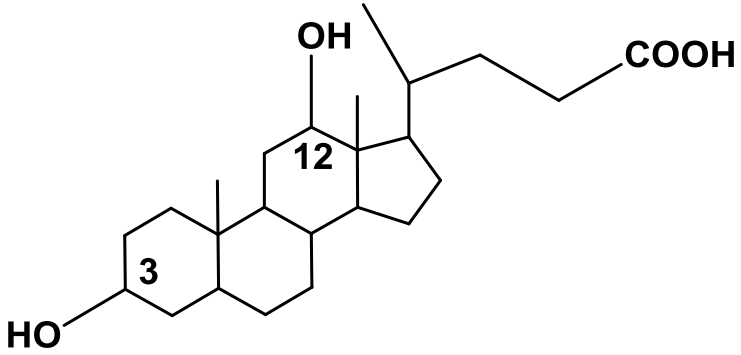


Bile acids الأحماض الصفراوية



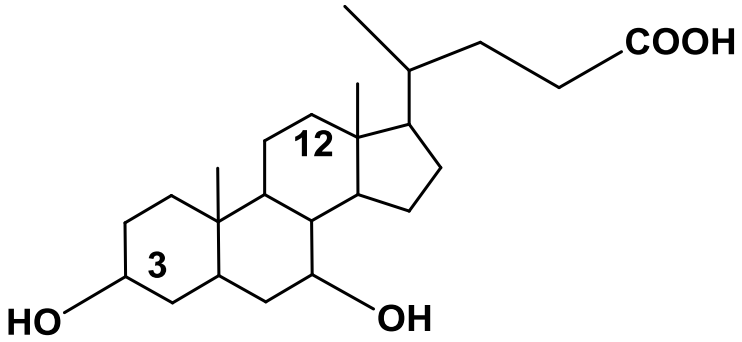
3-Hyrdroxycholanic acid

Lithocholic acid



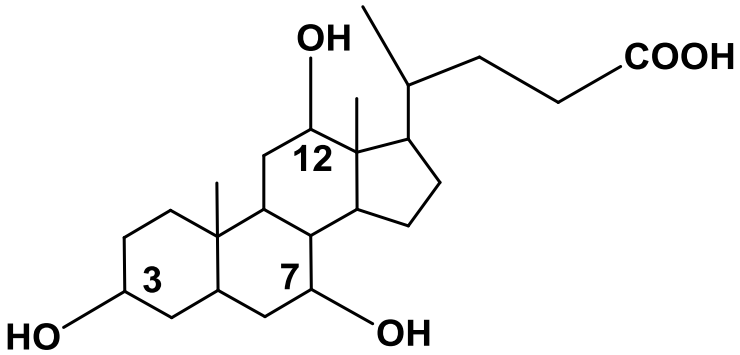
3,12-dihyrdroxycholanic acid

Deoxycholic acid



3,7-Dihyrdroxycholanic acid

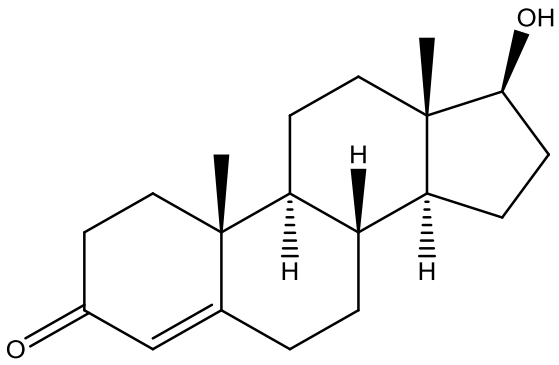
Chenodeoxycholic acid



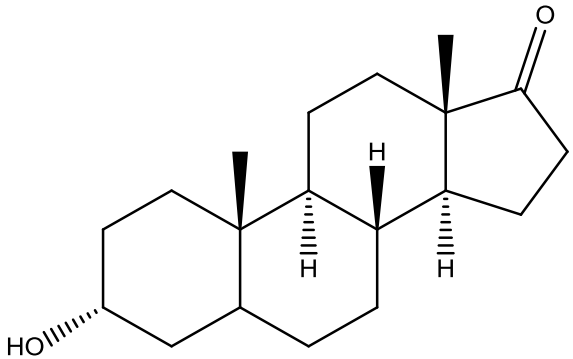
3,7,12-Trihyrdroxycholanic acid

Cholic acid

الهرمونات الجنسية Sex Hormones
١-الهرمونات الذكرية (الاندروستيرون- التستوستيرون)

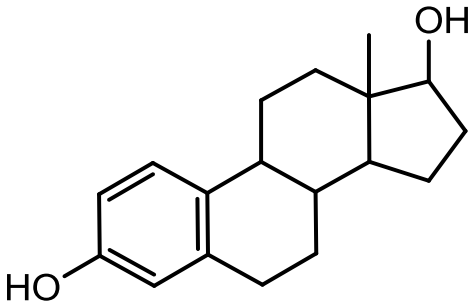


Testosterone

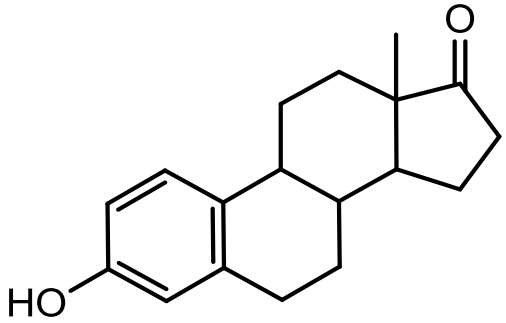


Androsterone

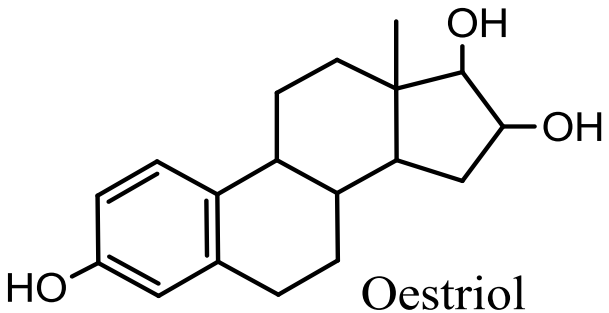
٢-الهرمونات الأنثوية او الأستروجينات
Oestrogens(Female Hormones)



Oestradiol

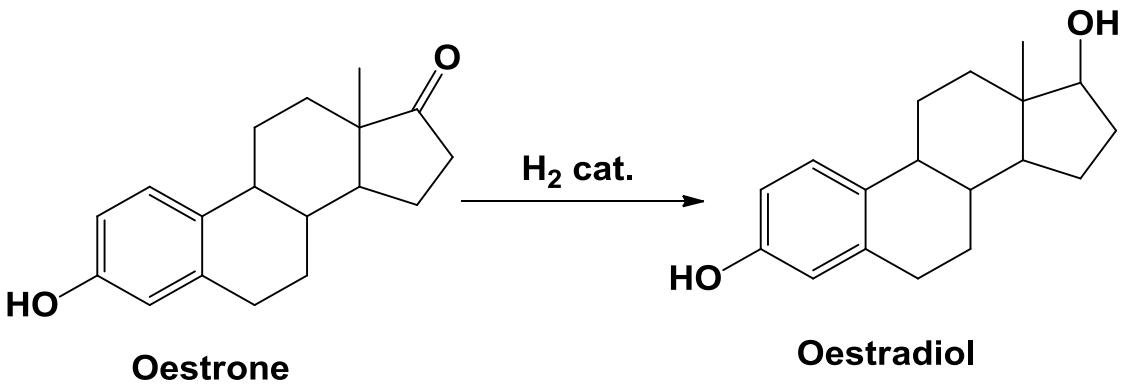


Oestrione



Oestriol

الأستروجينات او الهرمونات الأنثوية وتشترك في وجود مجموعة هيدروكسيل فينولية علي ذرة الكربون رقم ٣ كما امكن تخليقها من مركب D.E.A (ديهيدرو ابياندروستيرون)الذي يتم اشتقاقه من الكوليستيرول.



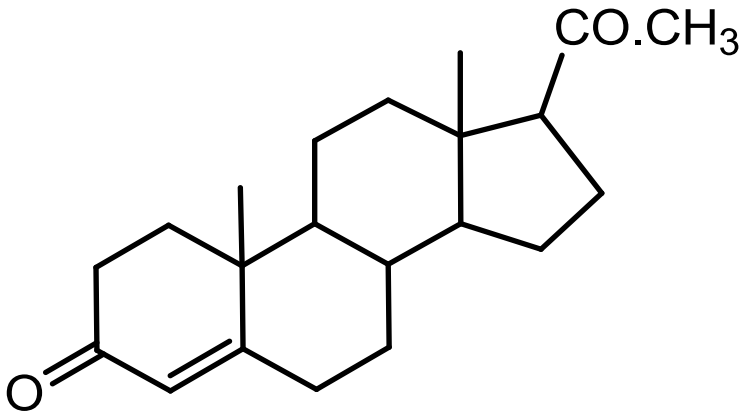
Oestrone

Oestradiol

(Oestrogens)

الاستيروجينات

يشتق هرمون الاسترادايول من الهدرجة الحفزية للاوستيرون او باستخدام ليثيوم الومنيوم هيدريد .



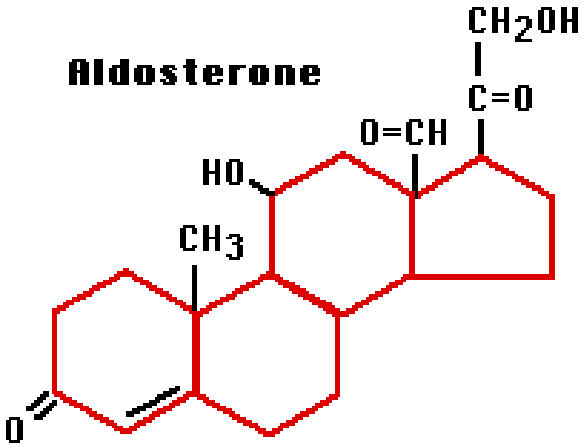
Progesterone

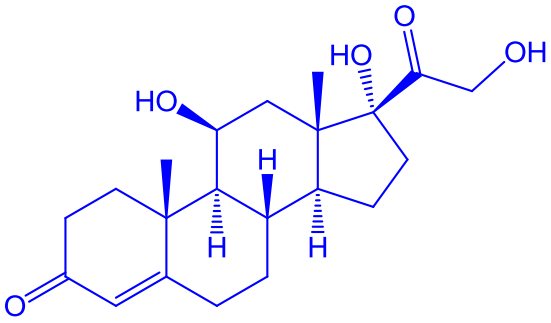
هرمونات الحمل او الجستوجينات (Gestogens)-Progesterone

- البروجستيرون هو اهم هرمونات الحمل.
- البروجستيرون هو الفاوبيتا كيتون غير مشبع ويمكن تخليقه من كل من ارجوستيرول (D.E.A).

هرمونات الغدة الكظرية (فوق الكلوية)
Adrenocortical hormones

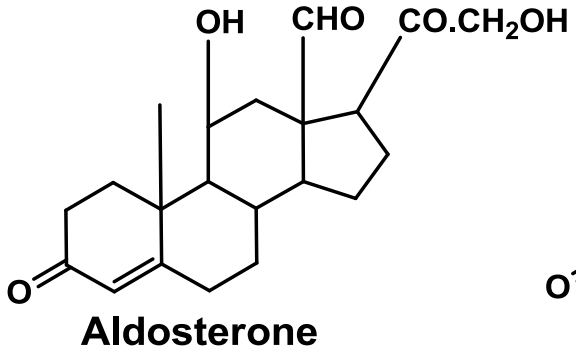
تفرز بواسطة الغدة الكظرية (فوق الكلوية) وهي تعمل علي توازن الماء والاملاح الذائبة فيه (المحاليل الالكتروليتية) وتؤثر في هضم السكريات والبروتينات ومن امثلتها الالدوستيرون والكورتيزول والكورتيزون .
كما يستخدم الكورتيزون في علاج امراض الحساسية والامراض المناعية.



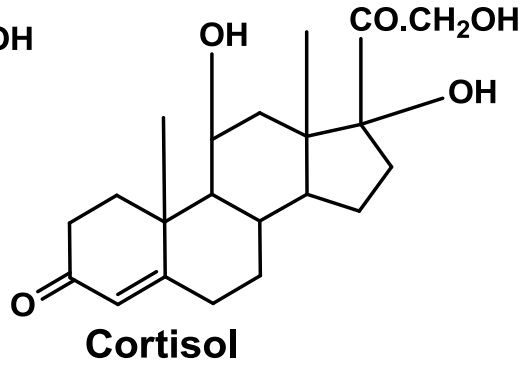


cortisol (stress hormone)

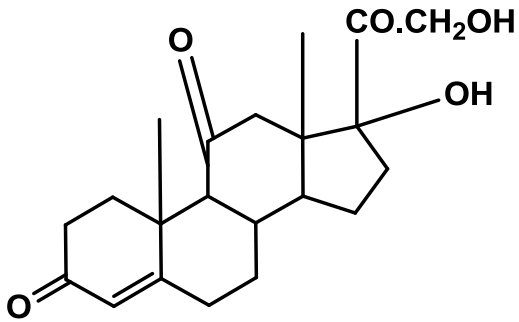
Download from Dreamstime.com



Aldosterone



Cortisol



Cortisone

المراجع

1- I.L.FINAR Organic Chemistry VOL2