



كيمياء المنتجات الطبيعية والبتروولية جزء النواتج الطبيعية

استاذ المادة د / عواطف محمد المغربي

قسم الكيمياء – كلية العلوم

الفرقة الرابعة بكلية التربية تعليم عام – شعبة كيمياء

العام الدراسي ٢٠٢٣-٢٠٢٤ الفصل الثاني

محتوي المقرر

<p>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</p>	
<p>١ - مجموعة الفينيل إيثيل أمين وعلي سبيل المثال هرمون الأدرينالين. 2- مجموعة البيردين ومنها مركب البيرين. ٣ - مجموعة البيروليدين- البيردين ومنها مركب النيكوتين. ٤ - مجموعة الكينولين ومنها مركب الكسبارين. ٥ - مجموعة الأيسوكينولين ومنها مركب البابايرين. ٦ - مجموعة البيروليدين- البيردين المتكاثفة ومنها مركب الاتروبين .</p>	<p>القلويدات</p>
<p>١ - تربينات الأحادية المفتوحة ومنها تربين اللينالول وتربين السترال ٢ - تربينات الأحادية المغلقة أحادية الحلقة ومنها تربينات الليمونين والمنثول ٣ - تربينات الأحادية المغلقة ثنائية الحلقة ومنها تربين الكافور. ٤ - تربينات نصف ثلاثية ومنها الفارنيسول 4- تربينات الثنائية ومنها تربين الريتينول (فيتامين A₁). ٥ - تربينات ثلاثية ورباعية ومنها بيتاكاروتين ٦ - تربينات عديدة ومثال المطاط</p>	<p>التربينات</p>
<p>الاستيروولات مثل : الكوليسترول - الإرجوستيرول - ستجما ستيرول الهرمونات الاستيرويدية مثل : الأوستيرون - الأسترايول - البروجستيرون - الأندروستيرون الأحماض الصفراوية : مشتقات حمض الكولانيك. هرمونات الغدة فوق الكلوية : الكورتيزون - الكورتيزول - الألدوستيرون</p>	<p>الإسترويدات</p>

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 :

- القلويدات (اشباه القلويات)
- التربينات
- الاستيرويدات
- الفلافونويدات والانتوسيانينات
- الكومارينات
- الفينانثرينات
- المضادات الحيوية
- الفيتامينات

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

اما التصنيف الحديث فهو كالتالي

تصنف الي عدد اقل من الطوائف وهي :

- القلويدات
- التربينات
- الاستيرويدات
- المركبات الفينولية

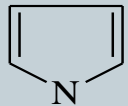
القلويدات *ALKALOIDS*

تعريف القلويدات

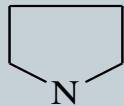
تُوجد تعريفات عديدة للقلويدات (أشباه القلويات)، ففي البداية تم تعريفها على أنها جميع القواعد ذات الأصل النباتي والتي توجد في النباتات ويشمل هذا التعريف مجموعة كبيرة جدا من المركبات. تم تحديث التعريف بواسطة (Konigs) هي مركبات عضوية طبيعية ذات خواص قاعدية تحتوي على حلقة بيريدين، ولكن هذا تعريف محدود للقلويدات، 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 البيروول 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.

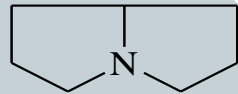
Different heterocyclic rings related to alkaloids



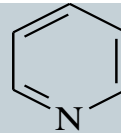
H pyrrole



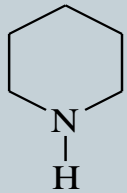
H pyrrolidine



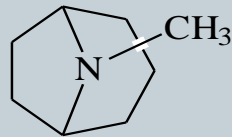
pyrrolizidine



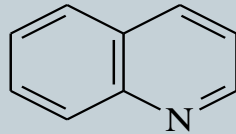
pyridine



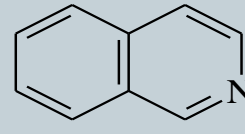
piperidine



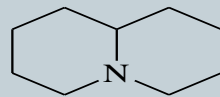
tropane
(piperidine-pyrrolidine)



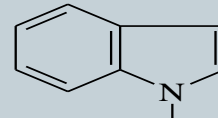
quinoline



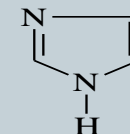
isoquinoline



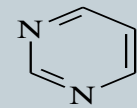
nor-hipinane



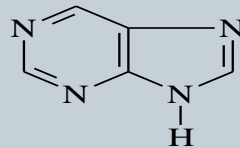
indole
(benzopyrrole)



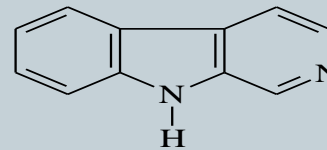
imidazole



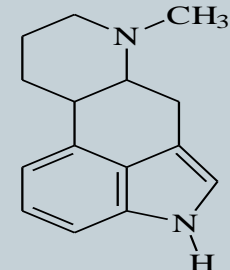
pyrimidine



purine



carboline



indole + hydroquinoline

استخلاص القلويدات



توجد القلويدات بصفة عامه في النباتات علي صورة أملاح متحدة مع بعض الأحماض العضوية مثل حمض المالكيك 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 الأثير والكلوروفورم أو مذيبات عضوية أخرى . يفصل مخلوط القلويدات بطرق مختلفة إلى مواد نقية.

الخواص العامة



القلويدات مواد عديمة اللون وفي صورة متبلورة ولا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية مثل الاثير 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 كيميائي -تحليل كمي - حساب الصيغة الأولية -تعيين الوزن الجزيئي - تعيين الصيغة الجزيئية).

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

٢ - طبيعة ذرة الأكسجين:

في حالة احتواء القلويدات علي أكسجين فإنه تجري التجارب التالية: أ) مجموعة الهيدروكسيل :

يكشف عن مجموعة الهيدروكسيل بواسطة اسيتيك أنهيدريد اوكلوريد الأسيتيل أو كلوريد البنزويل.

وفي حالة وجود مجموعة الهيدروكسيل (أو مجموعات الهيدروكسيل) فإنه يحدد عددها بواسطة

الأسيلة وذلك بتفاعلها مع اسيتيك أنهيدريد، ثم يحدد نوع مجموعة الهيدروكسيل سواء كحولية أو

فينولية.

طبيعة ذرة الأوكسجين



فتكون مجموعة الهيدروكسيل فينولية إذا:

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

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

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

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

طبيعة ذرة الأوكسجين



ب - مجموعة الكربوكسيل :

- ١- الذوبان في محلول كربونات الصوديوم أو هيدروكسيد الأمونيوم .
- ٢- تكوينها الاسترات وذلك يدل علي وجود مجموعة كربوكسيل .

ج - مجموعة الأوكسو :

ويمكن إثبات وجود مجموعة الأوكسو: بواسطة تكوينها للأوكسيم عند تفاعل القلويد مع هيدروكسيل أمين أو سيميكربازون عند التفاعل مع سيميكربازيد أو عن طريق تكوين الفينيل هيدرازون عند التفاعل مع فينيل هيدرازين .

د - بالتحلل المائي 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 زييل :

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



و مجموعة الدايوكسي ميثيلين (-O-CH₂-O-) :

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

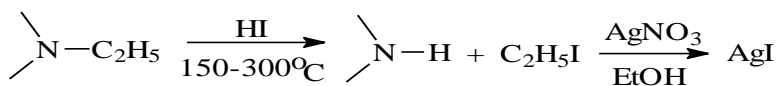
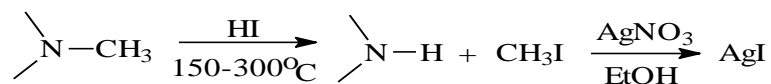


أ – تفاعلات القلويد مع انهيدريد حمض الخليك ، ويوديد الميثيل وحمض النيتروز توضح نوع الامين (اولي – ثانوي – ثلثي) في القلويد.

ب – بتقطير القلويد مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم:

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

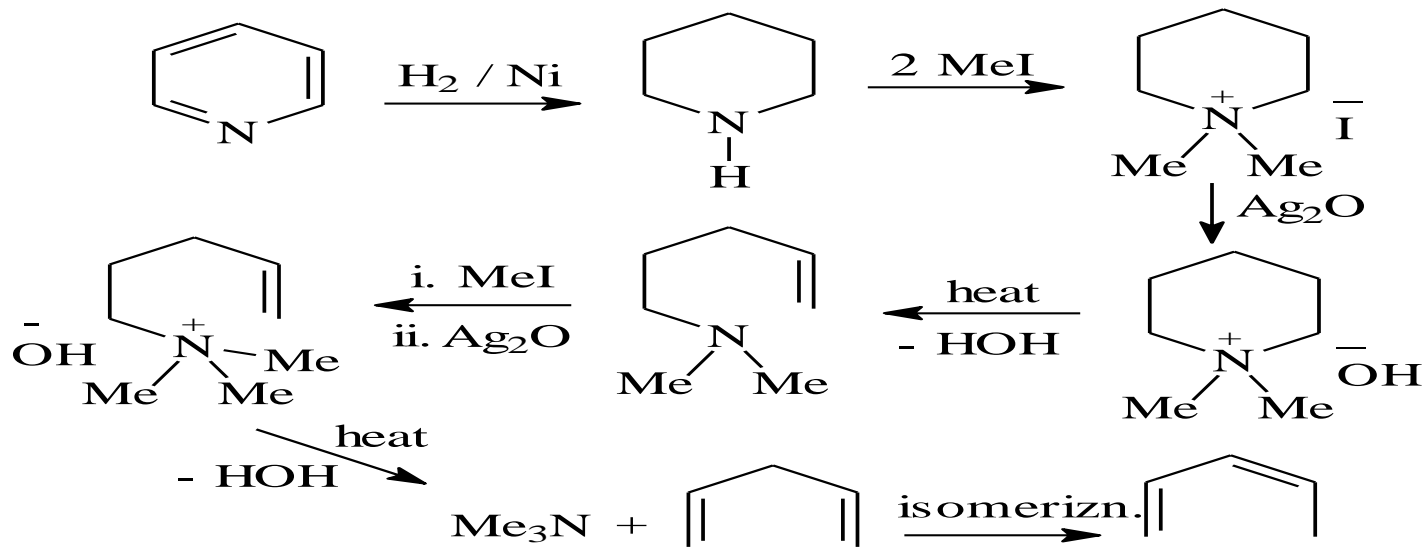
ج_ طريقة Herzig Meyer:



د – التحلل المائي: من نتائجه يمكن أن نعرف ما إذا كان القلويد يحتوي علي أمين أو لاكتام أو بيتين.

٣- طبيعة ذرة النيتروجين

هـ - الميثلة المجهدة لهوفمان:

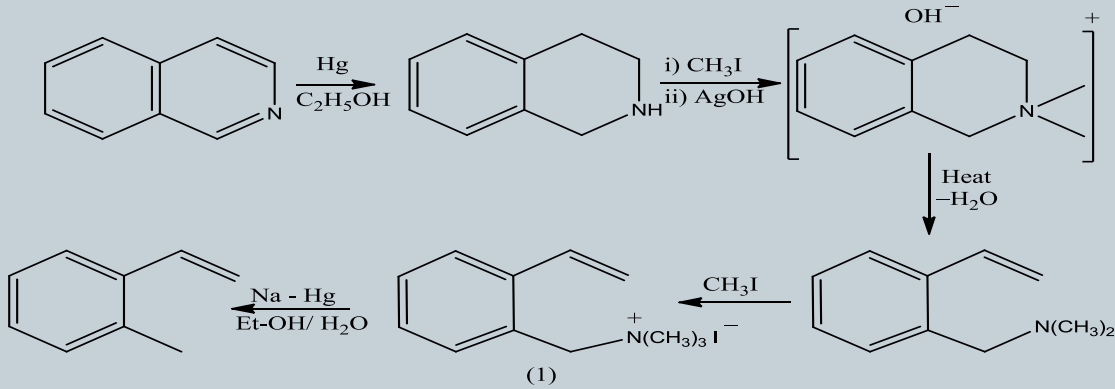


٣- طبيعة ذرة النيتروجين

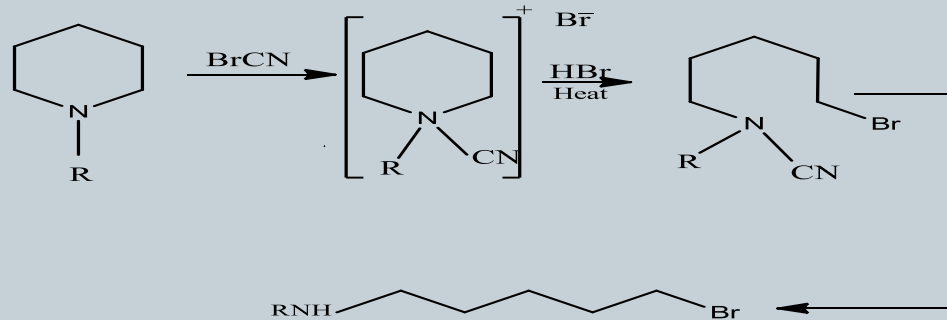
تعيين التركيب



Emid modification تطوير ايميد



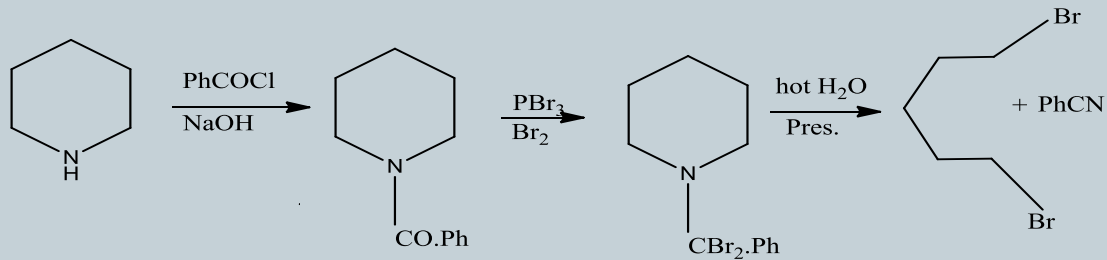
و - طرق أخرى لكسر الحلقات الغير متجانسة التي تحتوي على نيتروجين:
 ١- طريقة فون براون للأمينات الثلاثية



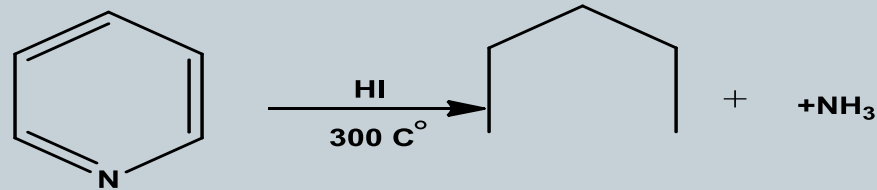
٣- طبيعة ذرة النيتروجين



٢- طريقة فون براون للأيمينات الحلقية الثانوية



ز- باستخدام حمض يوديد الهيدروجين



تعيين التركيب

٤- الكشف عن وجود الروابط الغير مشبعة في القلويدات :

بإضافة البروم أو الأحماض الهالوجينية أو بقابليتها للأكسدة بواسطة برمنجنات البوتاسيوم المحمضة. كما يمكن اختزال الروابط غير المشبعة بواسطة مملغم الصوديوم والكحول أو القصدير وحمض الهيدروكلوريك أو حمض الهيدرواويوديك

٥- أكسدة القلويدات :

وتتم عملية الأكسدة بعدة طرق أهمها :

١- الأكسدة الهادئة بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين والأوزون او -----الخ.

٢- أكسدة متوسطة بواسطة برمنجنات البوتاسيوم الحمضية أو القلوية أو ثالث أكسيد الكروم في حمض الخليك .

٣- الأكسدة القوية وذلك باستخدام بيكرومات البوتاسيوم في حمض الكبريتيك أو ثالث أكسيد الكروم – حمض كبريتيك -----الخ

٦- صهر القلويد مع هيدروكسيد البوتاسيوم الصلبة، حيث يكسر القلويد إلى أجزاء بسيطة وتعطي بذلك معلومات عن طبيعة النواة.

٧- يستخدم تراب الزنك في عمليات تكسير القلويدات ثم فحص نواتج التكسير يفيد في إثبات الشكل التركيبي.

٨- التخليق العضوى المعملى:

واخيرا يمكن إثبات الصيغة التركيبية للقلويدات بالتخليق المعملى لمركبات مشابهة لهذه القلويدات المستخلصة من الطبيعة.

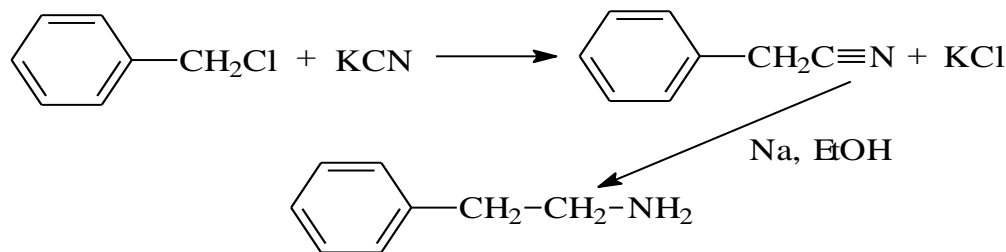
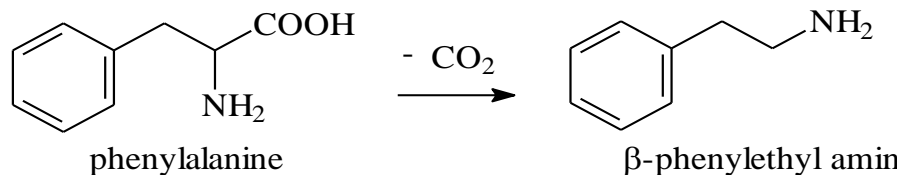
تقسيم القلويدات

قلويدات منتسبة إلى مجموعة الفينيل ايثيل أمين

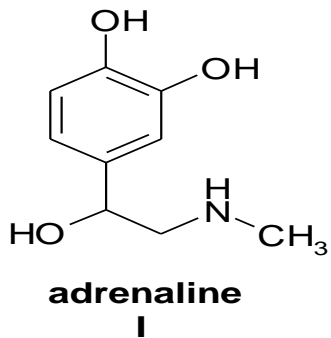
تقسم القلويدات تبعاً لطبيعة النواة أو الأنوية الأساسية الداخلة في التركيب الأساسي لجزيء القلويد الي:

- مجموعة فينيل ايثيل أمين
- مجموعة البيريدين-بيروليدين
- مجموعة البيريدين
- مجموعة كينولين
- مجموعة التروبين (البيريدين والبيروليدين المتكاثفة)
- مجموعة الاندول

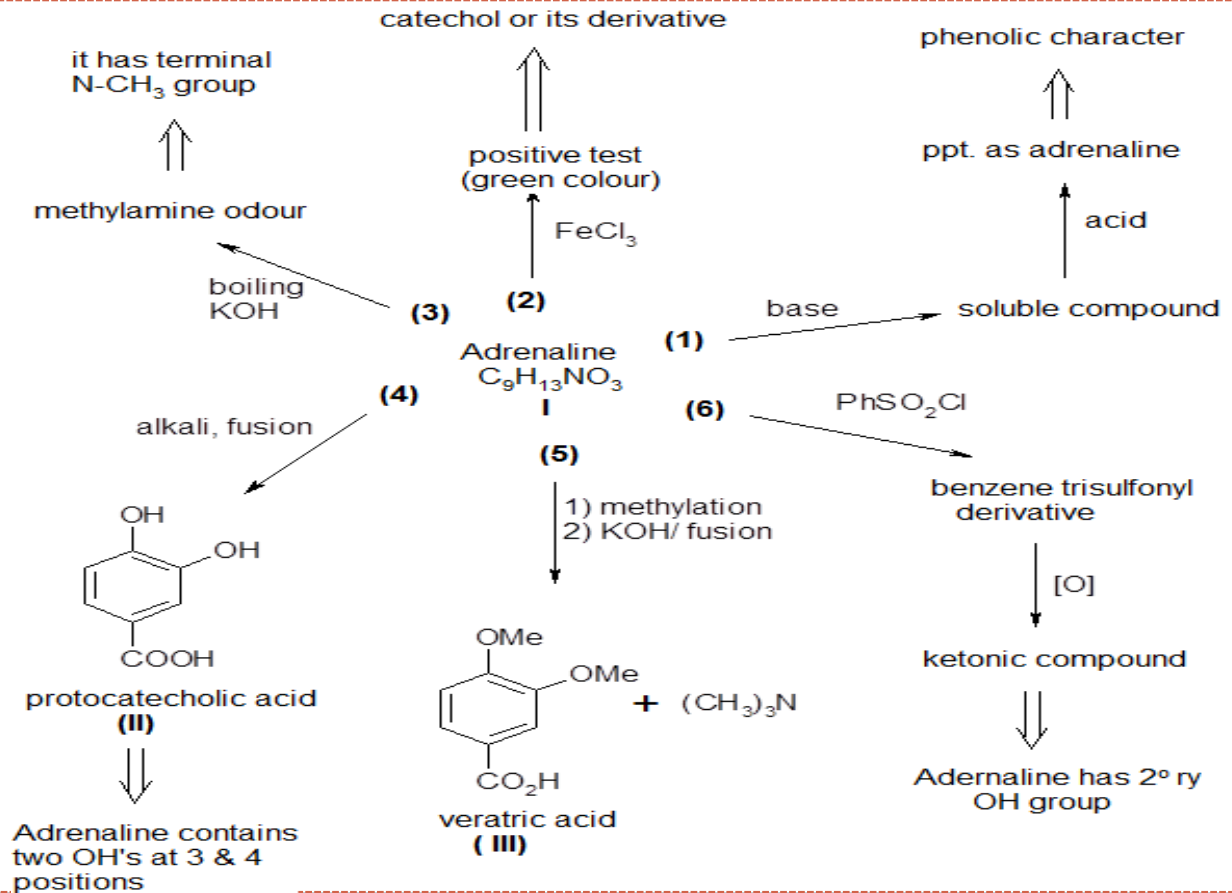
١- مجموعة فينيل ايثيل أمين: بعضها له اصول نباتية والآخر له اصول حيوانية والآخر محضر معمليا ولعل أهم التأثيرات الفيسولوجية لقلويدات هذه المجموعة هو زيادة ضغط الدم في الفقاريات لذلك تعرف بعقاقير الضغط.



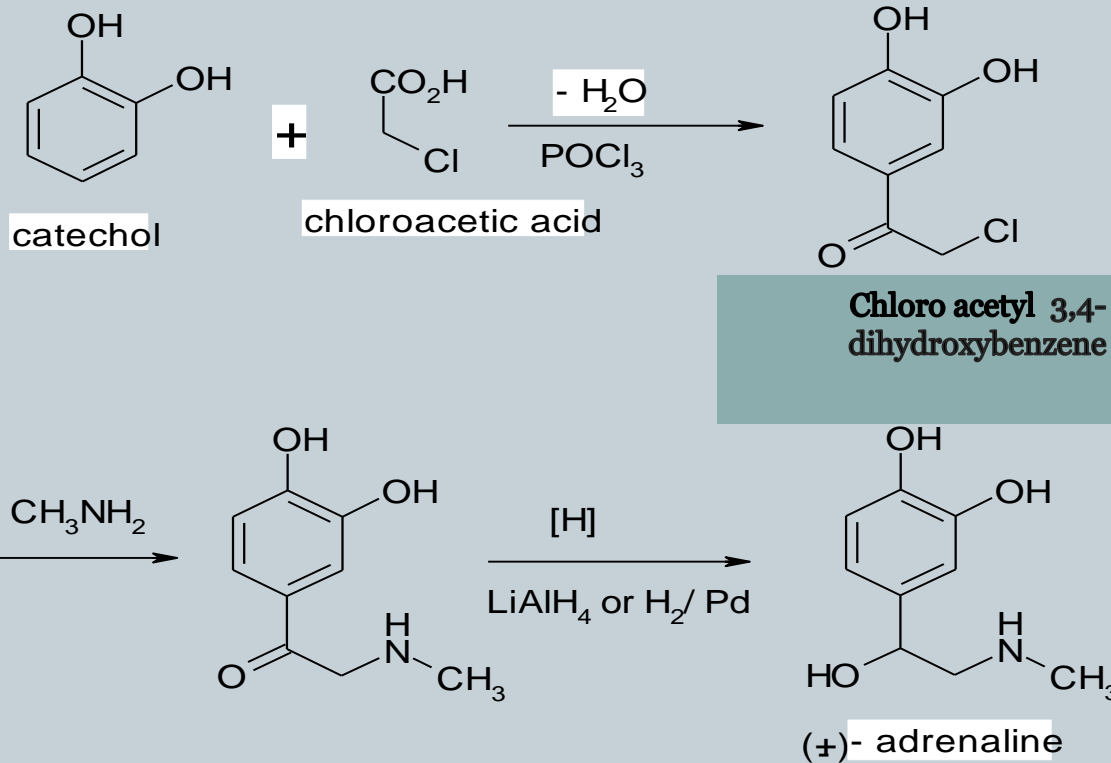
الأدرينالين (C₉H₁₃NO₃)



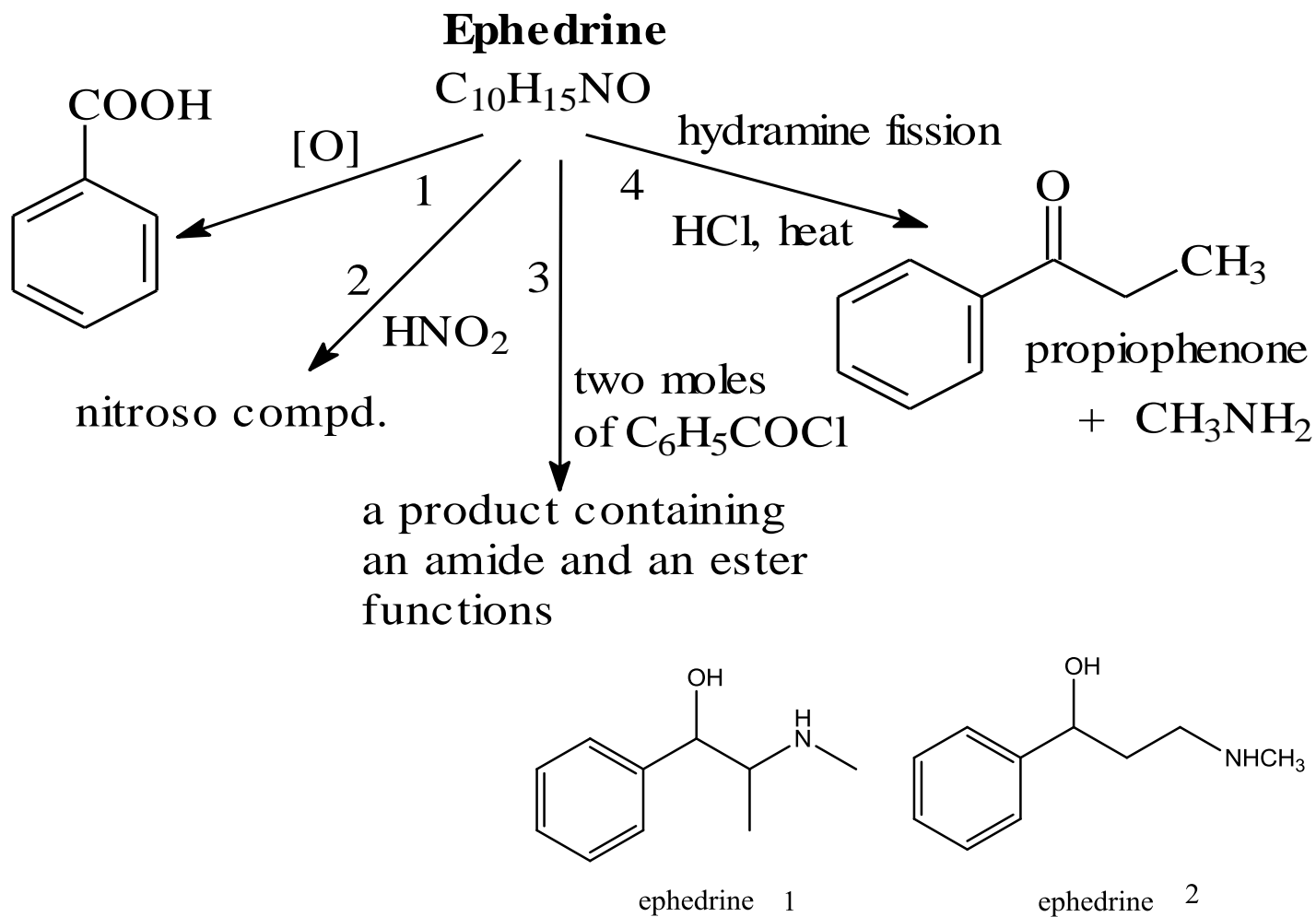
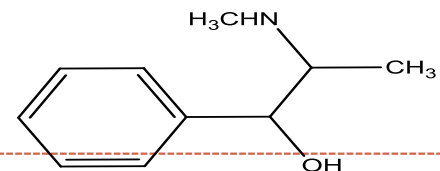
هو هرمون غير استرويدي
 اول هرمون يفصل في
 صورة متبلرة وهو نشيط
 عندما يعطي بالحقن حيث
 يرفع ضغط الدم ويستخدم
 في ايقاف نزيف الدم



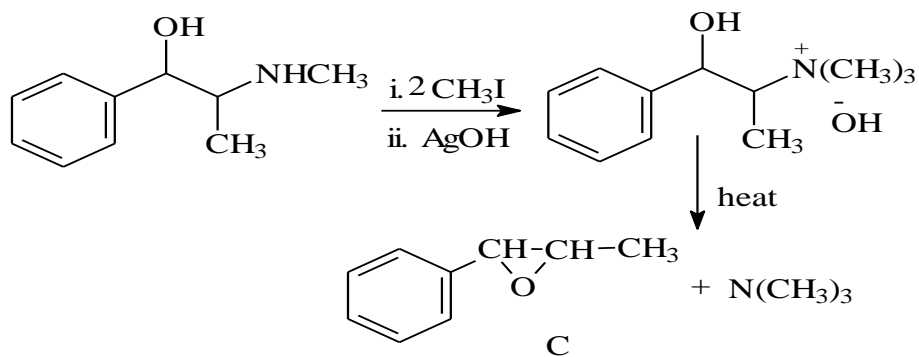
الأدرينالين (C₉H₁₃NO₃)



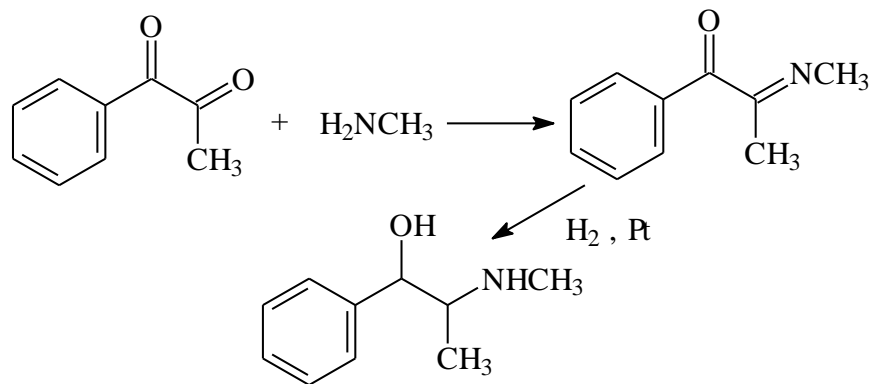
Ephedrine



Ephedrine



المثيلة المجهدة لهوفمان علي الايفيدرين

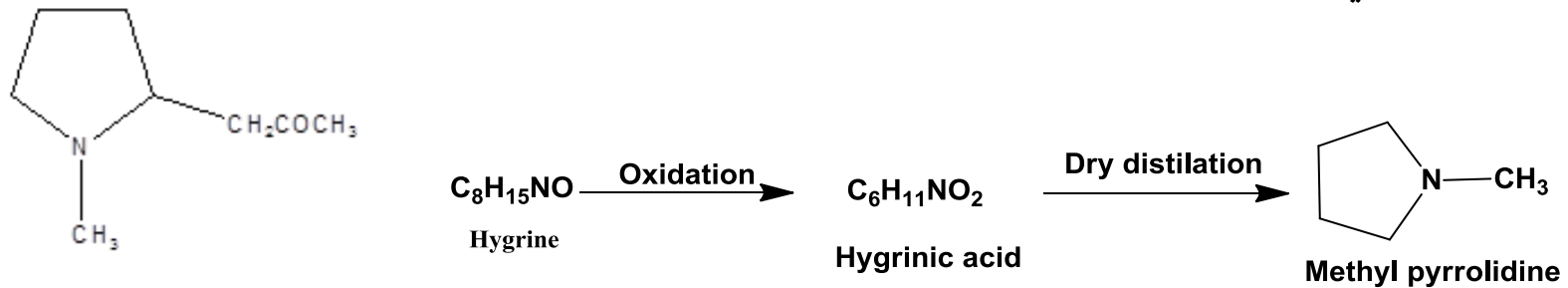


Synthesis of ephedrine
تخليق الايفيدرين

قلويدات مجموعة البيروليدين (Pyrrolidine group) الهيجرين (Hygrine) $C_8H_{15}NO$

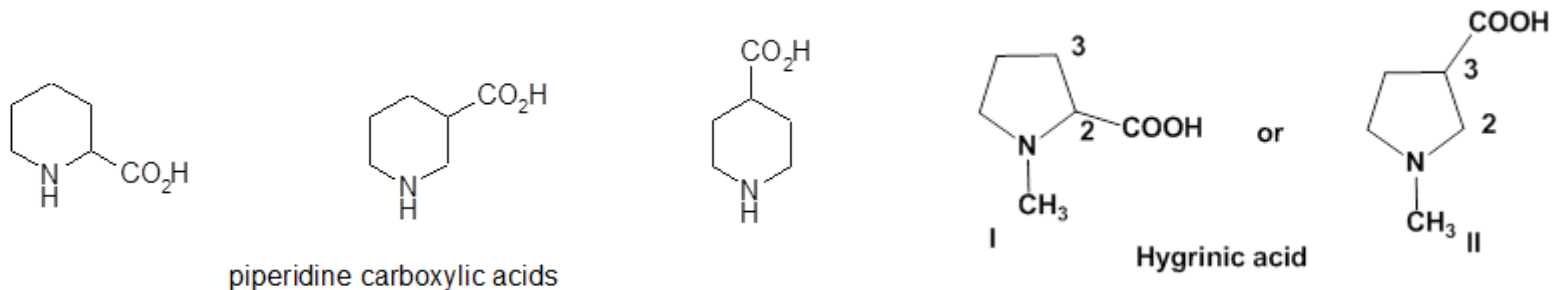
Confirmation of the structure

اثبات الشكل التركيبي للهيجرين :



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.

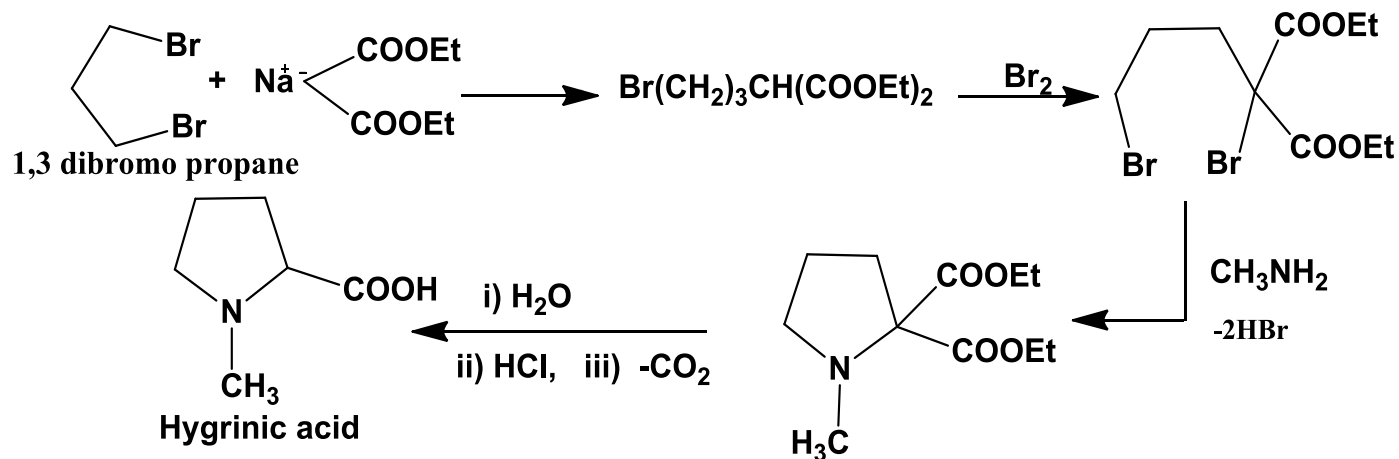
اكسدة الهيجرين كونت حمض الهيجرينيك الذي كان يعتقد انه حمض من احماض البيبيريدين الكربوكسيلية الثلاثة والمقارنة اثبتت عدم صحة هذا الافتراض لان التقطير الجاف لحمض هيجرينيك اعطي ١-ميثيل بيروليدين .



الهيجرين (Hygrine)

تحضير حمض الهيجرينيك

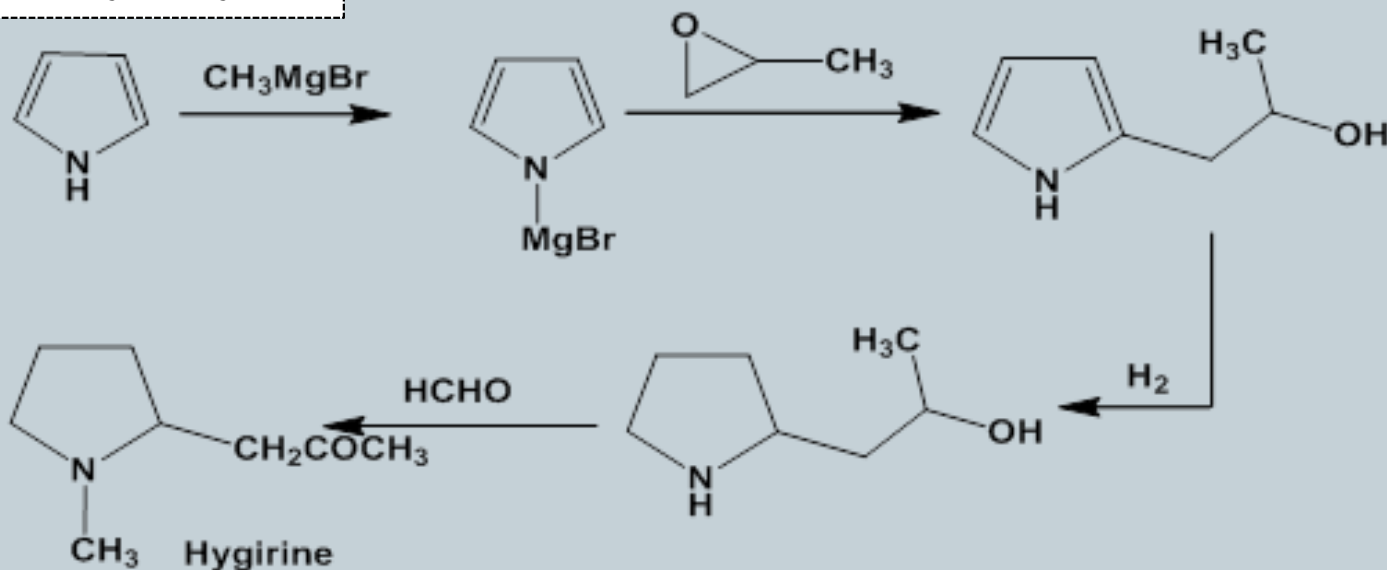
Synthesis of Hygrinic acid(N-methylpyrrolidine carboxylic acid)



Synthesis of Hygrine تحضير الهيجرين

Synthesis of Hygrine

تحضير الهيجرين



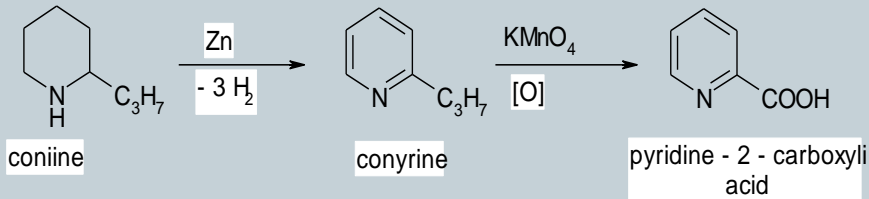
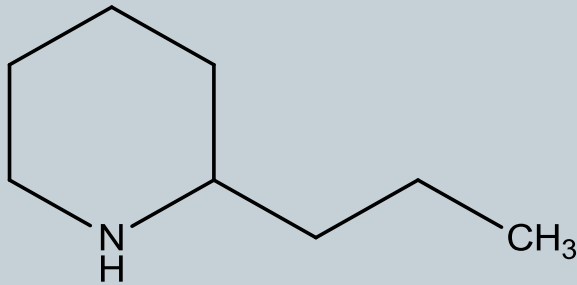
قلويدات مجموعة البيريدين

Pyridine alkaloids

Coniine

الكونيين $C_8H_{17}N$

اثبات الشكل التركيبي للكونيين Confirmation of the structure



- 1-M.F $C_8H_{17}N$
- 2-Dry dist. with zinc dust coniine is converted into conyryne
- 3- Pyridine 2-carboxylic acid (α -picolinic acid)was obtained via oxidation of conyryne
- 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 .

١- الصيغة الجزيئية امكن اثبات انها

$C_8H_{17}N$

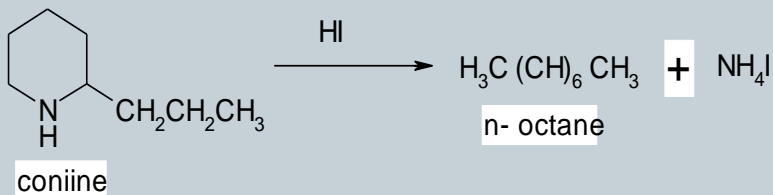
٢-التقطير الجاف مع تراب الخارصين كون كونيرين

٣-اكسدة الكونيرين كونت حمض بيكولينيك

٤- الكونيين يحتوي نواة بيريدين مع سلسلة جانبية تحتوي ٣ ذرات كربون

٥- تسخين كونيين مع حمض هيدرويوديك كون الاوكتان العادي وليس ايزو اوكتان

اذن السلسلة الجانبية هي بروبييل عادي وليس ايزوبروبييل

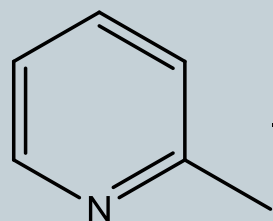


Coniine

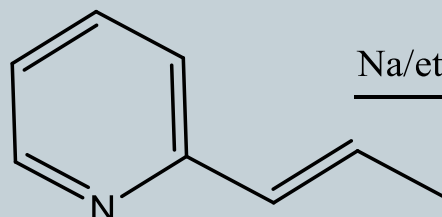
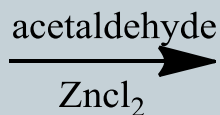
الكونيين $C_8H_{17}N$

Synthesis of Coniine

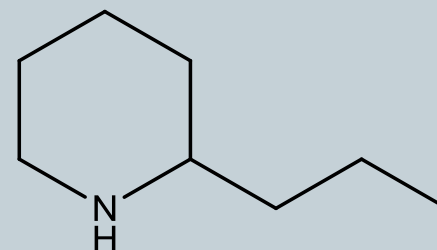
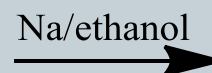
تحضير كونيين



picoline
2- methyl pyridine

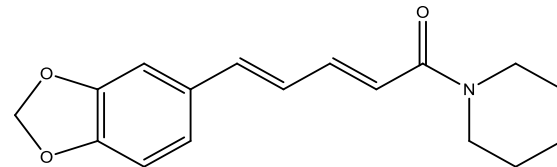


2-propenyl pyridine



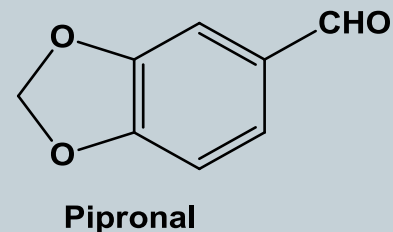
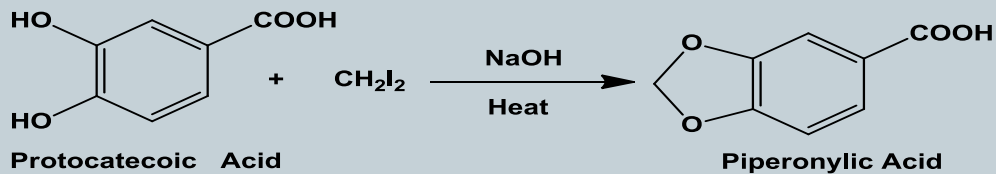
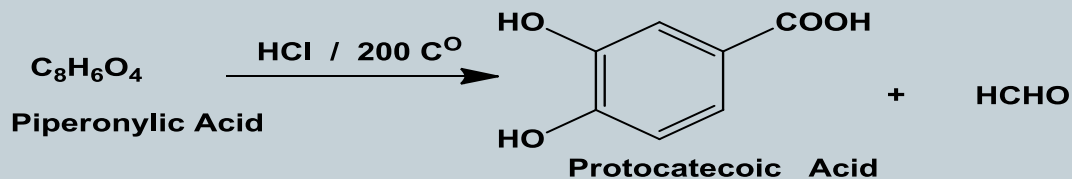
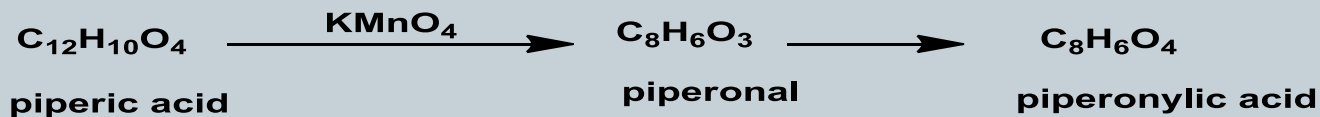
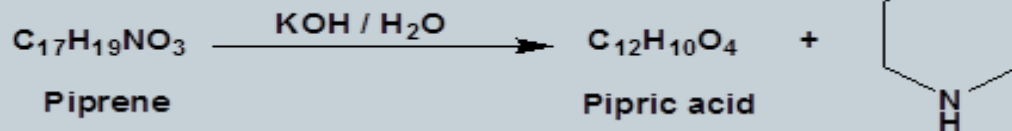
Coniine

قلويدات مجموعة البيريدين - البيرين
Pyridine alkaloids - Piperine

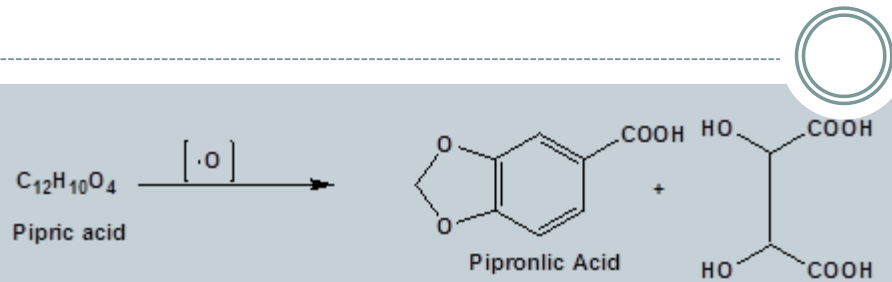


Confirmation of the structure

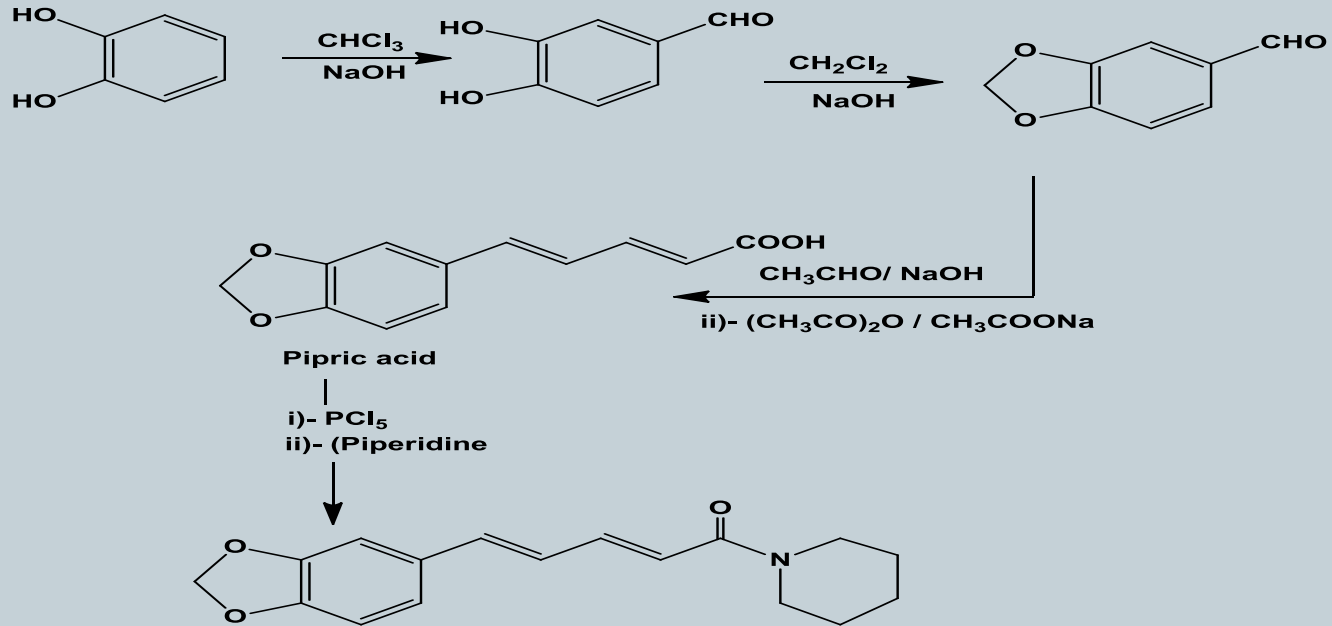
اثبات الشكل التركيبي للبيرين



Piperine البيبرين



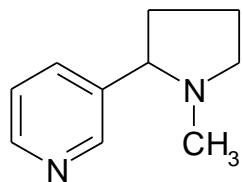
Synthesis of piperine



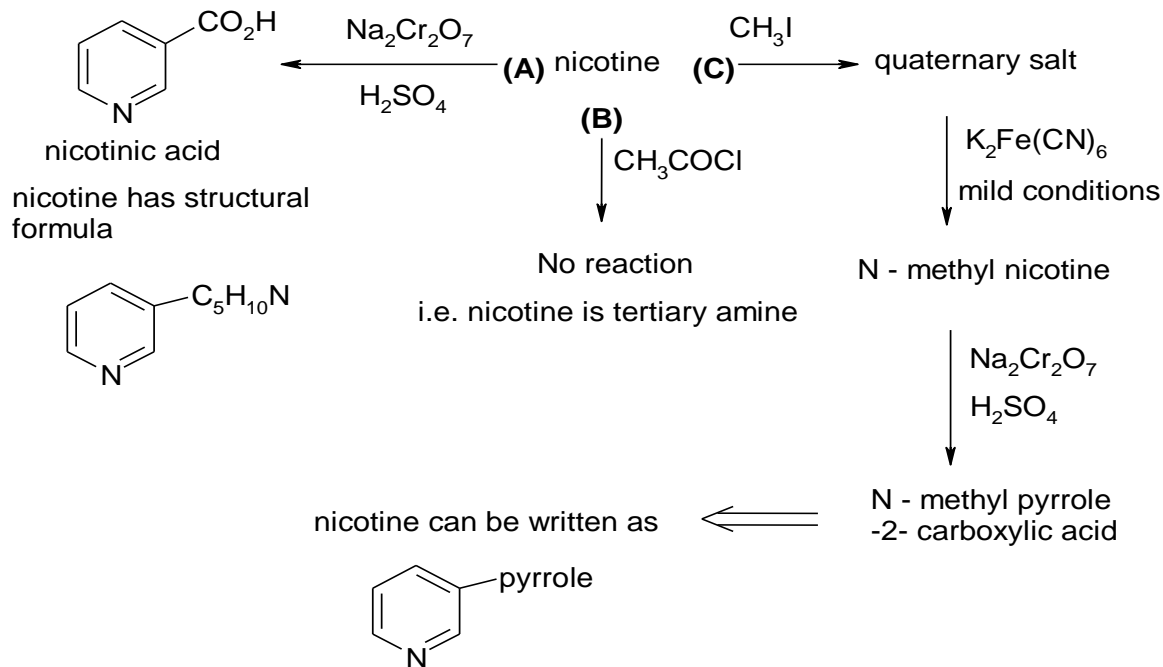
قلويدات مجموعة البيروليدين بيريدين (Pyrrolidine-pyridine group) النيكوتين $(C_{10}H_{14}N_2)$

Confirmation of the structure

اثبات الشكل التركيبي للنيكوتين :



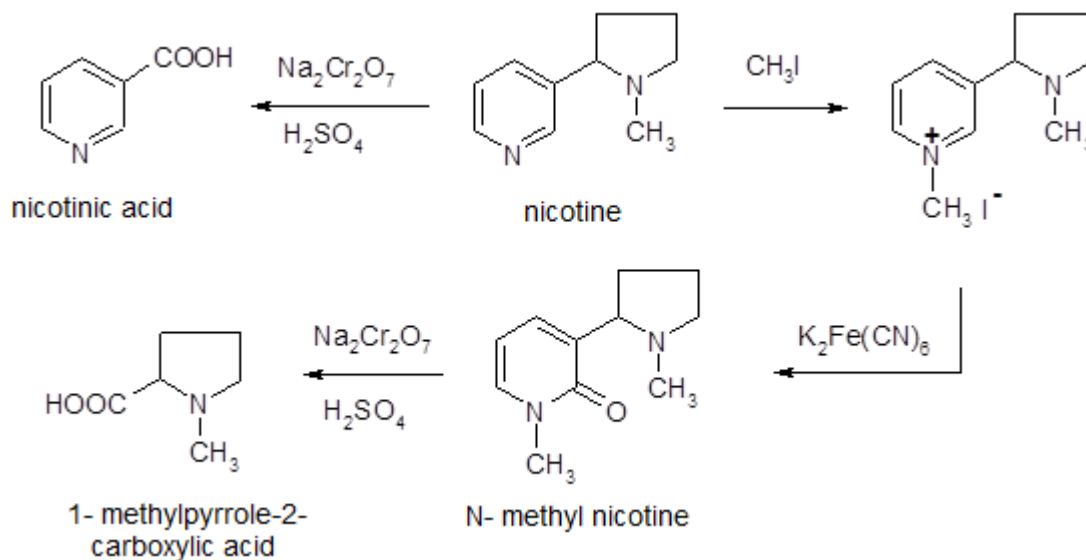
nicotine



Nicotine (C₁₀H₁₄N₂) النيكوتين

Confirmation of the structure

اثبات الشكل التركيبي للنيكوتين

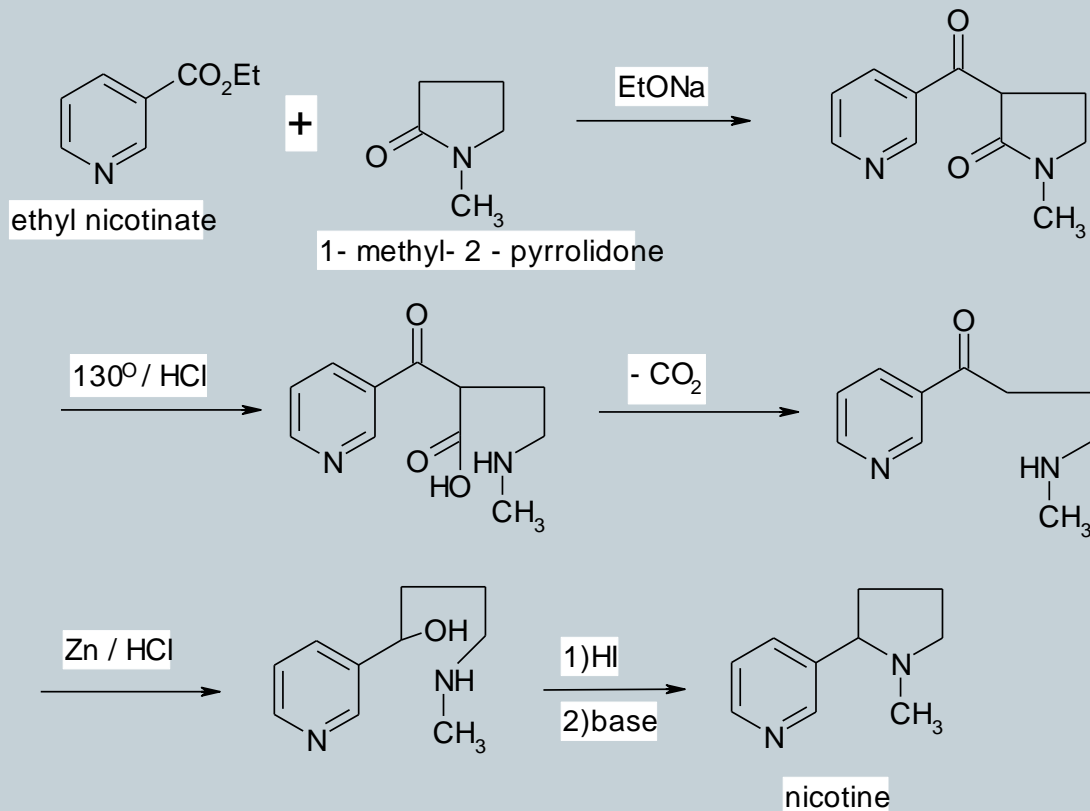


Synthesis of Nicotine تحضير النيكوتين



Synthesis of Nicotine *Spath and Bretschneider*

تحضير النيكوتين طريقة سبات و برتشنيدر

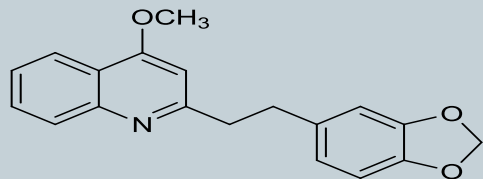


قلويدات مجموعة الكينولين Quinoline alkaloids

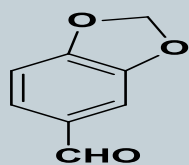
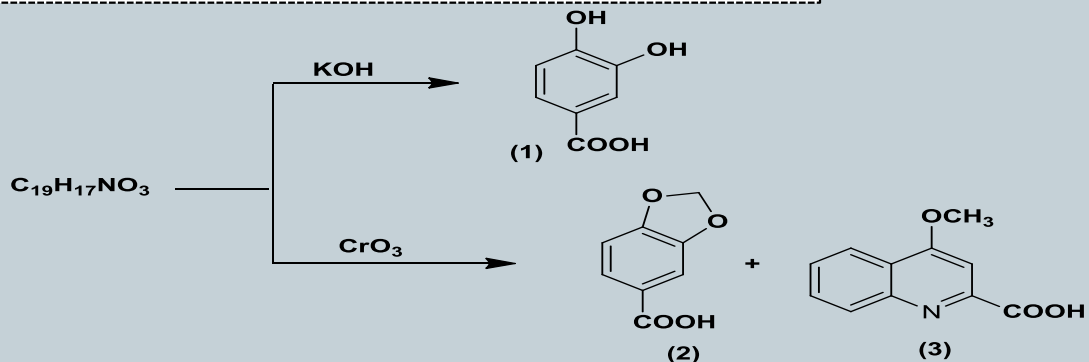
الكسبارين $C_{19}H_{17}O_3N$ Cusparine

Confirmation of the structure

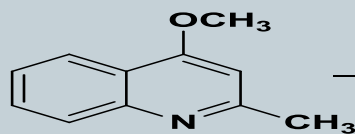
اثبات الشكل التركيبي
للكسبارين



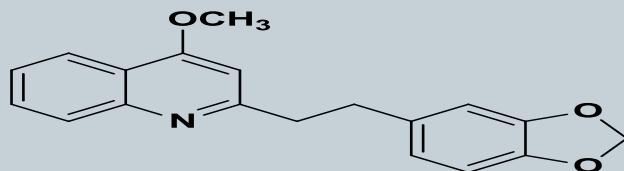
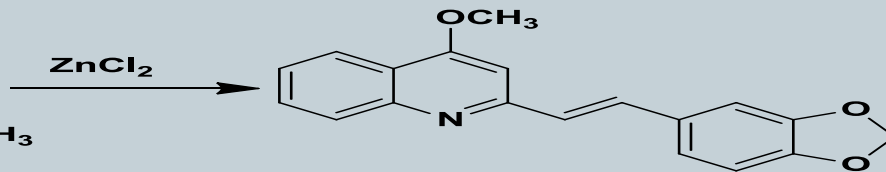
Synthesis of cusparine
تحضير كسبارين



Piperonal



4-Methoxy-2-methylquinoline

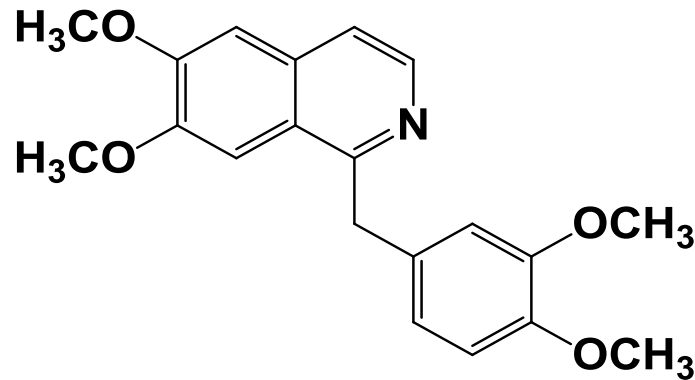


H₂ / Pd - C

قلويدات منتسبة إلى 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 وخاصة السرطان، كما أن لها اثر تدميرى قوى للجهاز العصبى للانسان. وأمثلة قلويدات هذه المجموعة قلويد البابافرين، ويستخلص قلويد البابافرين من نبات الخشخاش الذي عند تعاطيه يسبب الإدمان.

البابافيرين (C₂₀H₂₁NO₄)



البابافيرين (C₂₀H₂₁NO₄)

- البابافيرين مادة صلبة درجة انصهارها ١٤٧ م°، هو أحد القلويدات الغير نشطة ضوئيا فهو لا يحتوي علي أي ذرة كربون غير متماثلة (ذرة كربون كيرالية) .
- وقد استنتجت الصيغة التركيبية لجزئ البابافيرين بواسطة جولد شميث كالآتي :

• إستنباط الصيغة التركيبية والكيميائية للبابافرين:

١ - توضح نتائج التحاليل الكمية الدقيقة وتعيين وزنه الجزيئي أن قانون

البابافرين الجزيئي هي $C_{20}H_{21}NO_4$

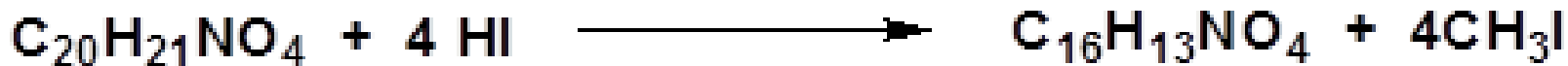
٢ - وحيث أن البابافرين يضيف جزيء واحد من يوديد الميثيل لتكوين ملح يوديد

رباعي فان هذا يدل علي وجود النيتروجين في الحالة الثلاثية.

٣ - بتطبيق طريقة زيزيل أثبت وجود أربعة مجموعات ميثوكسي في جزيء البابافرين

ويعرف المركب الناتج بعد إزالة مجموعات الميثوكسي بالبابافيرولين وإنطلق أربع

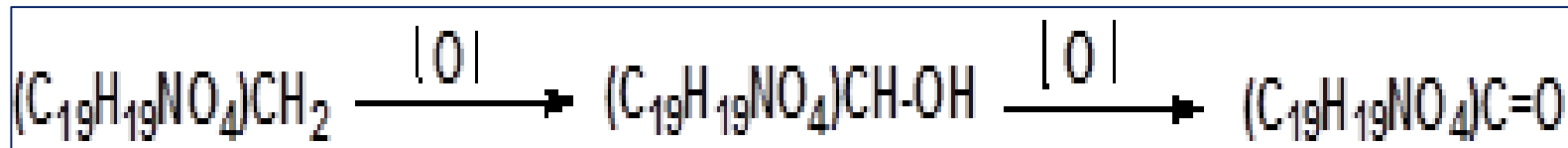
جزيئات من مركب يوديد المثيل.



بابافرين

بابافيرولين

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



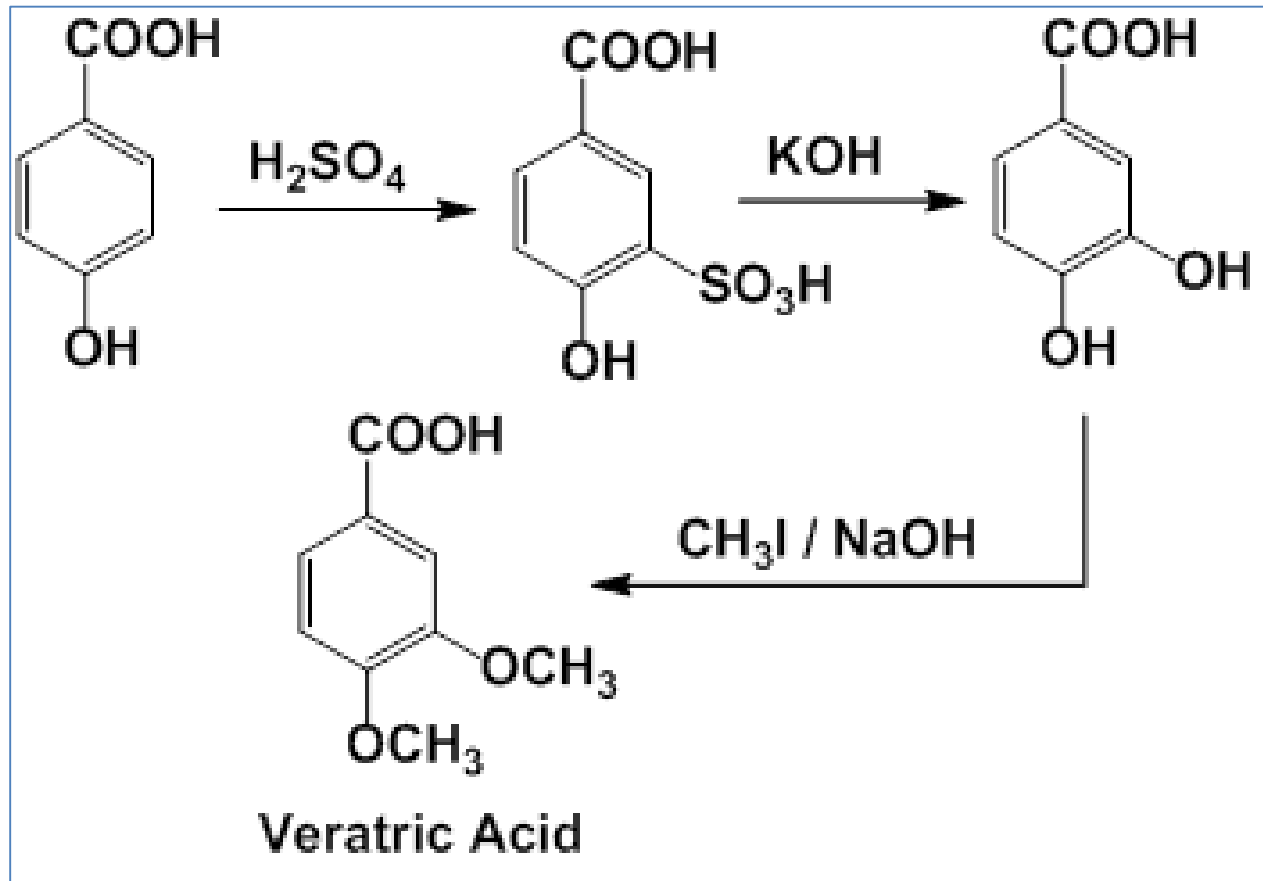
بابافيرالدين بابافيرينول بابافيرين

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

والآن نحاول إثبات التركيب الكيميائي لكل من هذه المركبات كل على حده:

أولاً: 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 الأثرثو ثنائي ميثوكسي البنزين، إذن، فحمض الفيراتريك ما هو 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 :

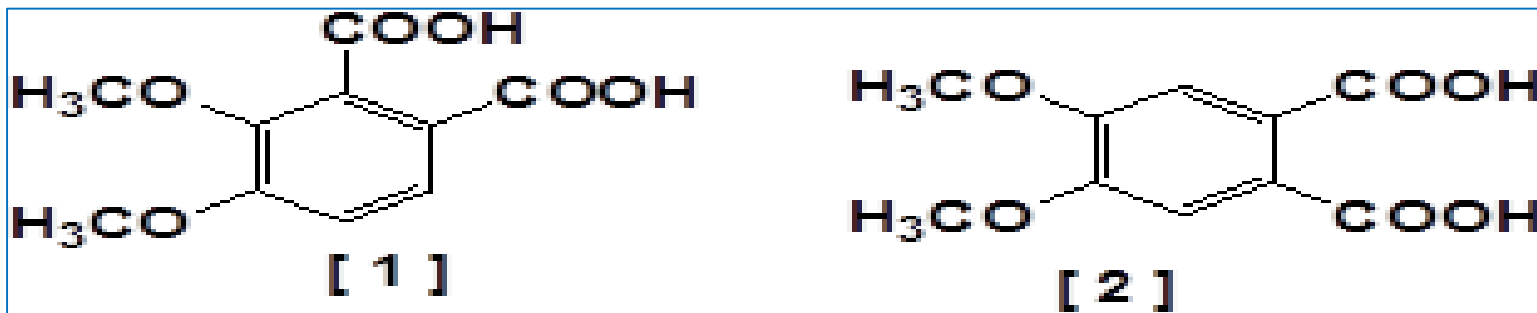


وعلي هذا يكون حمض الفيراتريك هو ال ٣ ر ٤ - ثنائي ميثوكسي حمض البنزويك

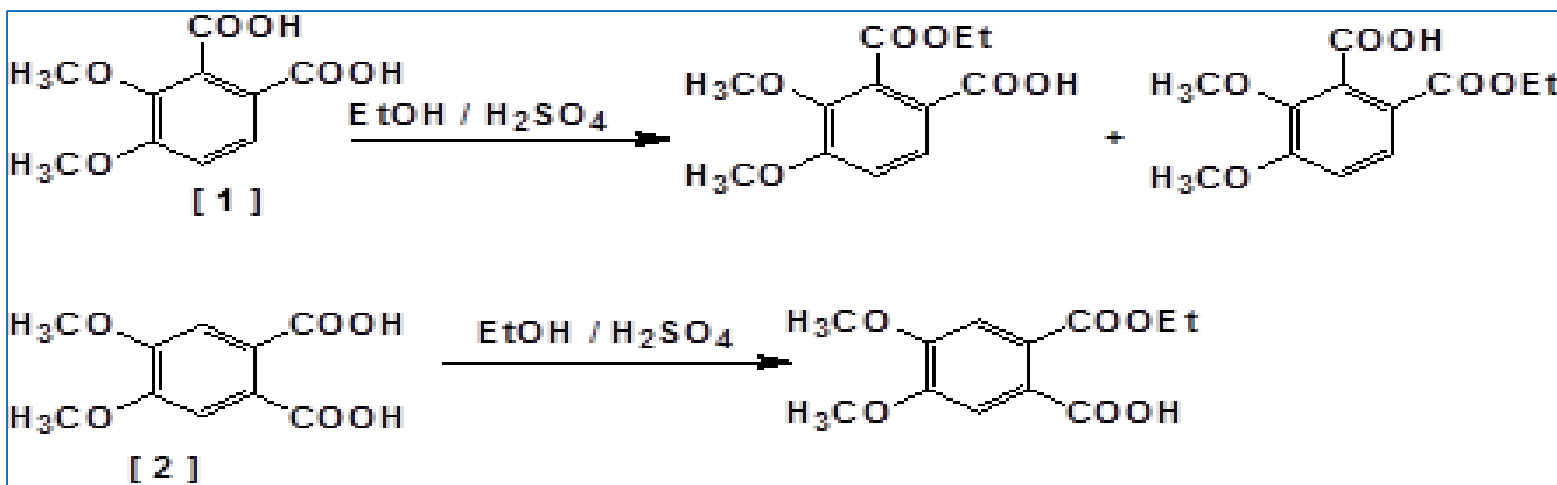
ثانياً: حمض الميتاهيمبينيك :

- ١- هو حمض ثنائي الكربوكسيل ويحتوي علي مجموعتي ميثوكسي.
 - ٢- عند إزالة مجموعات الكربوكسيل بالتسخين مع أكسيد الكالسيوم تكون مركب ١، ٢- ثنائي ميثوكسي البنزين وبالتالي فان حمض الميتاهيمبينيك لابد وان يحتوي علي مجموعتي ميثوكسي في الوضع ارثو بالنسبة لبعضهما.
- وبالتالي فإن حمض الميتاهيمبينيك إما أن يكون بالشكل (١) أو بالشكل (٢) .





٣ - وعند عمل الأسترة لمجموعة كربوكسيل واحدة من مجموعتي حمض الميتا هيميبيك ، فقد تم فصل مركب واحد من الإستر الأحادي. وحيث أن الشكل (١) يسمح بتكوين إسترين مختلفين عند الأسترة الأحادية وذلك حسب موقع مجموعة الكربوكسيل التي يتم لها الأسترة، وبينما الشكل (٢) لا يسمح إلا بتكوين شكل واحد من الأستر الأحادي فقط.



وعليه فان حمض الميتا هيميبينيك 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 ثلاثى القاعدية أى أنه يحتوى على ثلاث مجموعات كربوكسيل وعند إزالة هذه المجموعات من الحمض نتج مركب البيريدين. وهذا يدل على انه هو حلقة بيريدين يتصل بها ثلاث مجموعات كربوكسيل.

٢- وقد تم الحصول على هذا الحمض من أكسدة مركب الليبيدين كما في المعادلة الآتية.

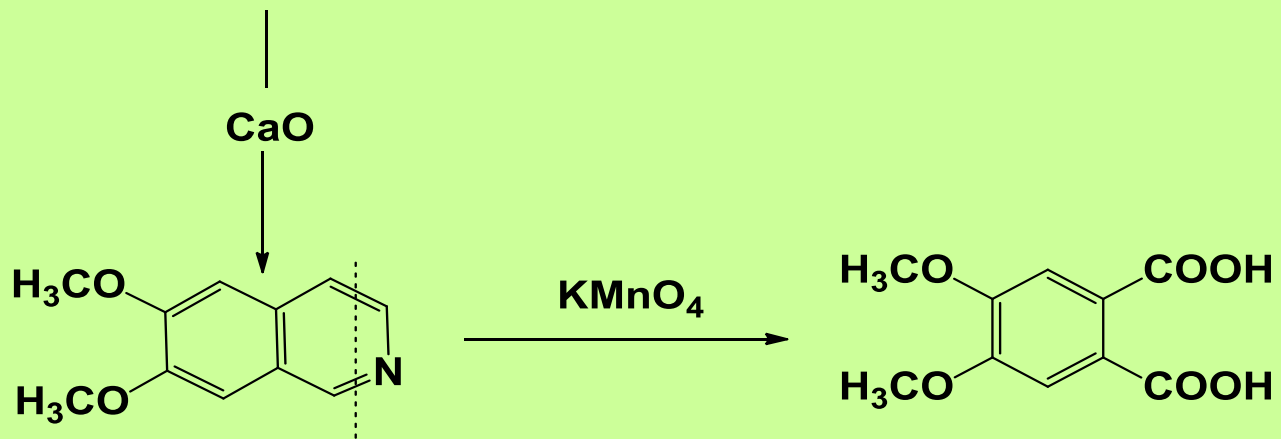
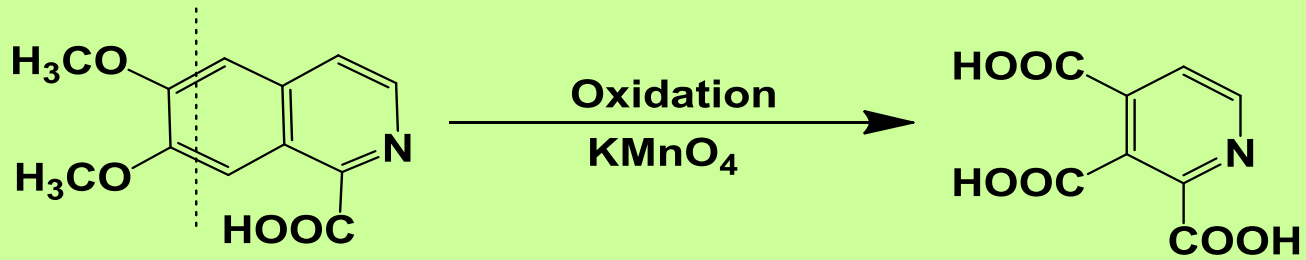


الليبيدين (٤-ميثيل كينولين)

حمض ٢،٣،٤- بيريدين ثلاثي الكربوكسيل

رابعاً: حمض ٦،٧ - داي ميثوكس ايسوكينولين - ١ - كربوكسيل :

- ١ - من تفاعلاته ثبت وجود مجموعة كربوكسيل واحدة ومجموعتي ميثوكسي .
- ٢ - عند أكسدته تكون حمض ٢ ر ٣ ر ٤ - بيريدين ثلاثي الكربوكسيل .
- ٣ - عند إزالة مجموعة الكربوكسيل تكون ثنائي ميثوكسي ايسوكينولين الذي عند أكسدته أعطي حمض ميتاهيمينيك .



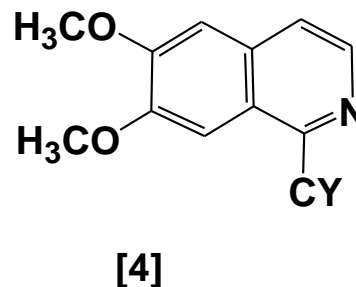
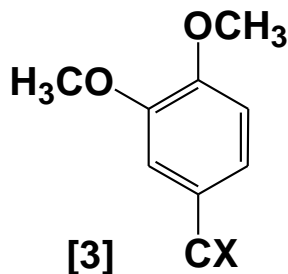
وعلى ضوء ما تقدم يمكننا استنتاج الصيغة الجزئية للبابافرين كالاتى:

١ - فصل حمض الفيراتريك يدل على وجود المجموعة [٣] في البابافرين.

٢ - فصل حمض ٧ر٦ - ثنائي ميثوكسي ايسوكينولين - ١ - كربوكسيليك يدل على وجود المجموعة [٤] في

الجزئي

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



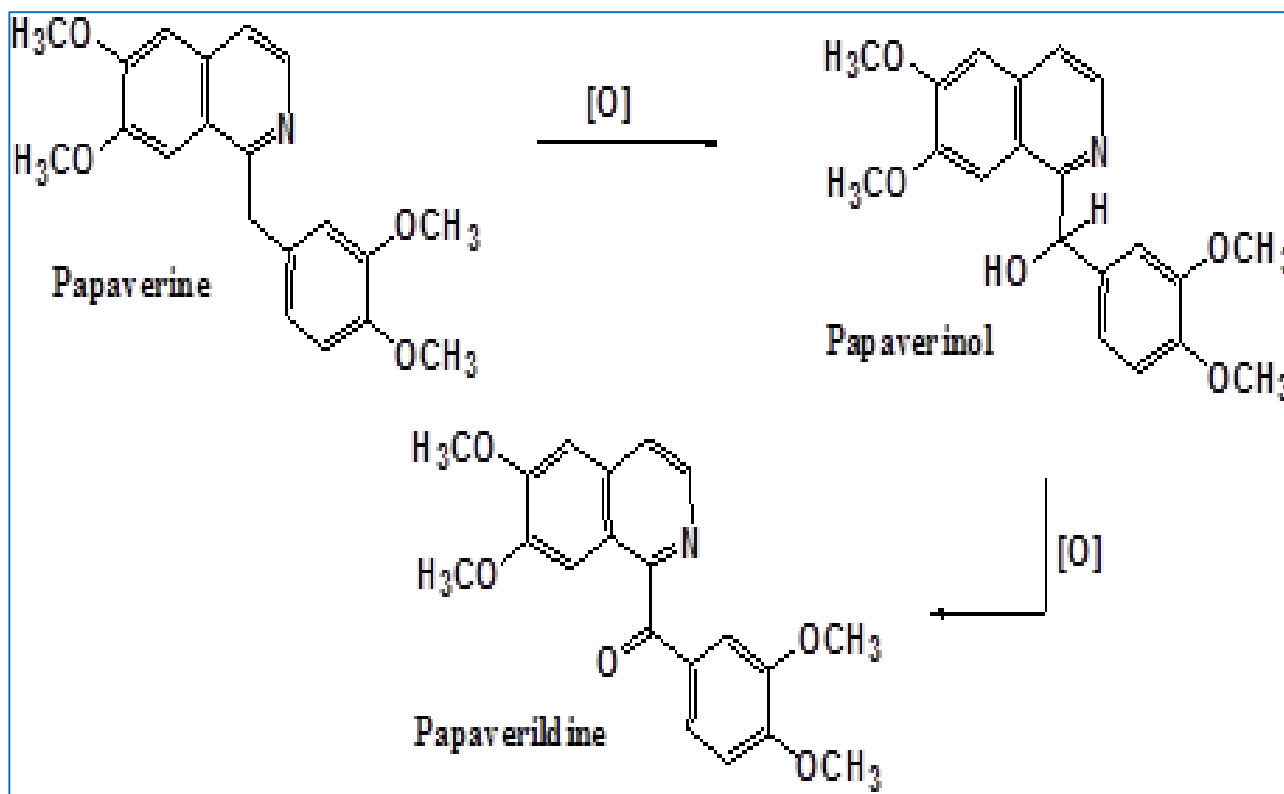
٣ - نظراً أن مجموع عدد ذرات الكربون في المجموعتين [٣] و [٤] هو ٢١ ذرة كربون، وأن البابافرين

يحتوي على ٢٠ ذرة كربون فقط. إذن، فلا بد أن يكون هناك ذرة كربون كرر جمعها في كل من

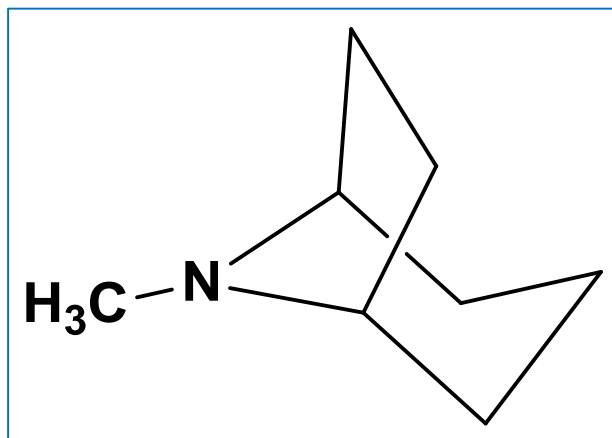
المجموعتان C^x ، C^y . ونظراً ان المركب يحتوى على مجموعة CH_2 (ميثيلين)، اذن من المحتمل أن

تكون هي ذاتها ذرة الكربون المكررة.

فإذا افترضنا أن C^X ، C^Y هما ذرة كربون واحدة والموجودة في مجموعة الميثيلين. إذن، يكون الشكل النهائي للبابافيرين هو $X-CH_2-Y$. عندئذ يكون التركيب التالي للبابافيرين هو الأنسب ويوضح كل الحقائق السابقة



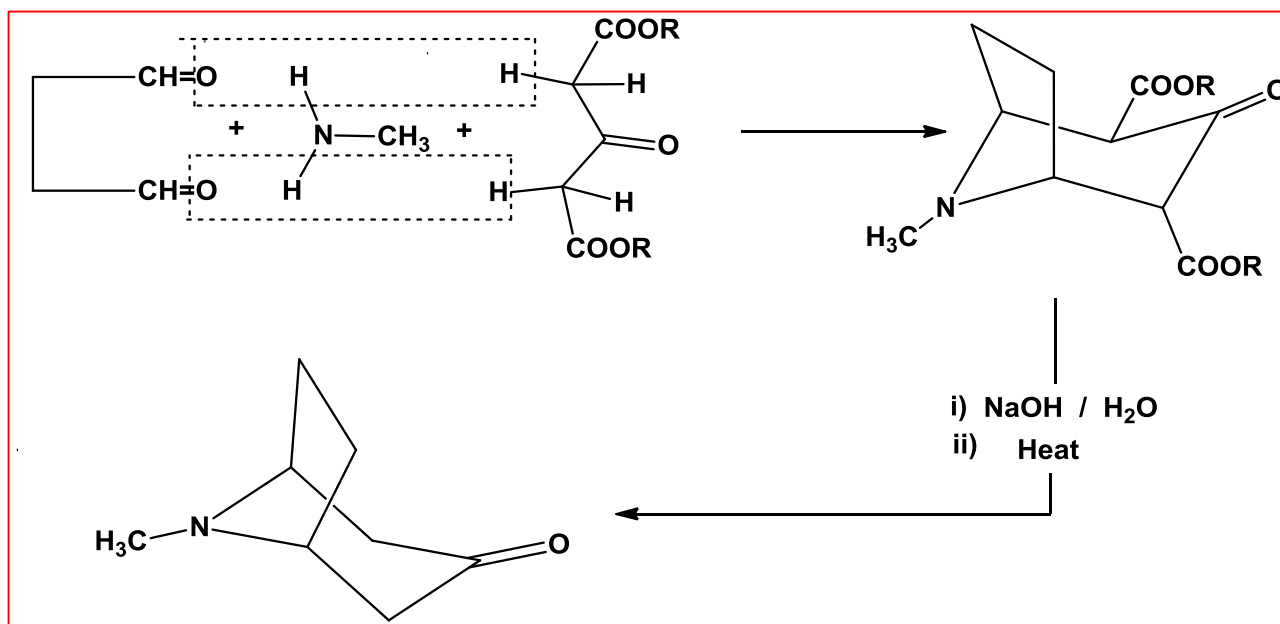
قلويدات البيروليدين - بيريدين المتكاثفة
[قلويدات التروبين]



نواة التروبين

8-methyl-8-azabicyclo[3.2.1]octane

وتعرف قلويدات التروبين [8-methyl-8-azabicyclo[3.2.1]octane] باسم القلويدات الباذنجانية أيضا، وذلك لأنها تستخلص من نباتات العائلة الباذنجانية توجد أغلبها في نبات ست الحسن (الاتروبابلادونا atropa belladonna) ، السكران (hyoscyamus nizer)والهنبان (Datura phenbaneوالداتوره) (stramonium). أهم القلويدات التي يمكن الحصول عليها من هذه المصادر هي عقارات الأتروبين 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
(*atropa belladonna* الاتروبابلادونا)



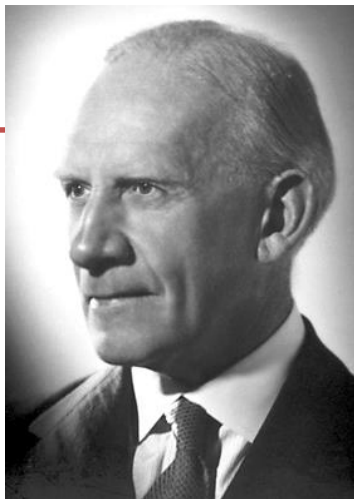
البنج أو السكران (*hyoscyamus niger*)

الداطورا الصفراوية

Datura stramonium



وتحضر غالبية هذه المركبات باستخدام طريقة روبنسون Robinson لتخليق مركب الـ ٣ - تروبانون حيث يتكاثف مركب السكسينالدهيد مع مركب إستر حمض الأسيون-٣،١- ثنائي الكربوكسيل ومركب المثل أمين كما في المعادلات السابقة، ثم تختزل مجموعة الكيتو إما إلى الكحول الثانوي (٣ - تروبانون) أو يتحول إلى حمض هيدروكسيلي بطريقة تخليق سيانوهدرين عن طريق إضافة سيانيد الهيدروجين ثم التحلل المائي لنحصل على الحمض الهيدروكسيلي المقابل. وبهذه الطريقة قد أمكن تخليق الكثير من هذه المركبات والتي لها مثل هذا التركيب الهيكلي لغرض دراسة تأثيرها الفسيولوجي.

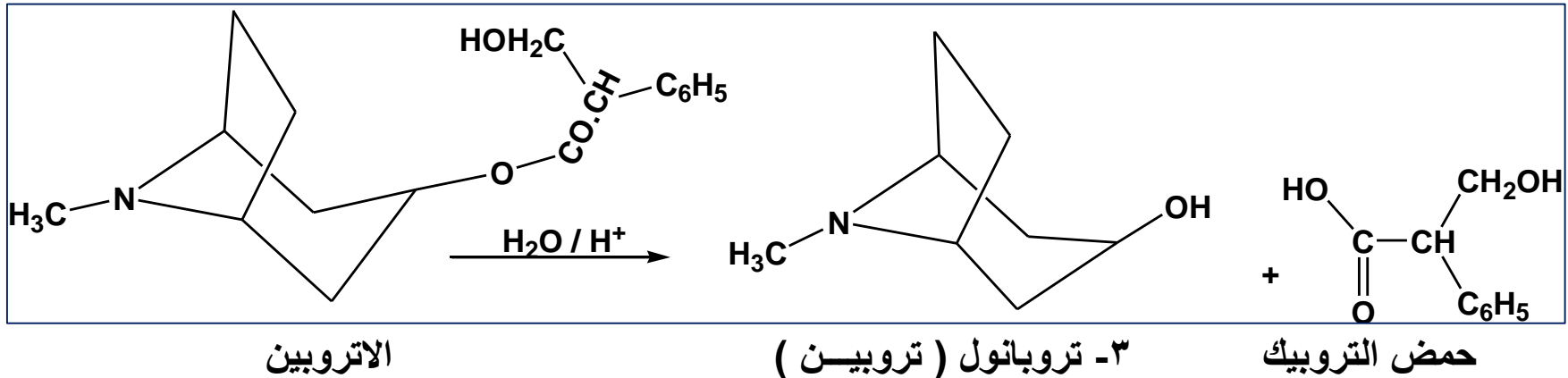


سير روبرت روبنسون جازته نوبل ١٩٤٧ لتحقيقاته في المنتجات

النباتية ذات الأهمية البيولوجية، وخصوصا القلويدات"

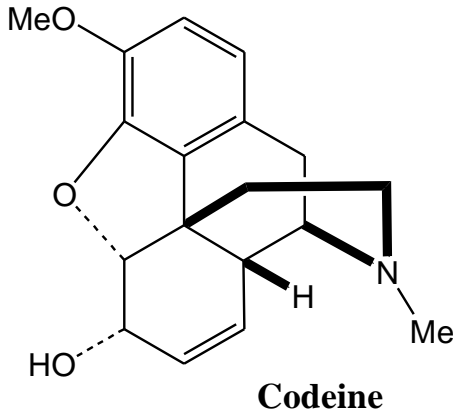
١- الأتروبين:

الأتروبين مادة صلبة تنصهر عند ١١٨م وقد أمكن فصله في عام ١٨٣١ من جذور نبات الاتروبابلاذونا وعرف استخدامه في طب العيون إذ أن محلوله بتركيز ١/٢ - ١ % في الزيت يسبب اتساعا في العين (تأثير انتشاري). وقد أثبت كيميائيا أن الأتروبين عباره عن إستر، إذ يعطي بالتحلل المائي له كحول ال-٣-تروبانول (تروبين) وحمض التروبيك .

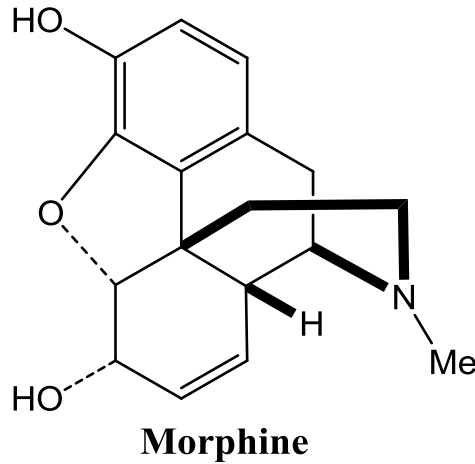


قلويدات منتسبة إلى نواة الفينانثرين

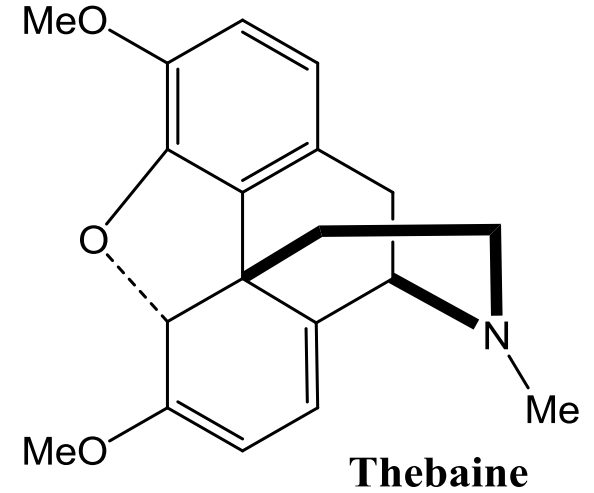
تعتبر العائلة الخشخاشية أهم المصادر الطبيعية لهذه المجموعة من القلويدات والتي من أهمها قلويد المورفين وقلويد الكودين وقلويد الثيبايين والتي تعتبر من أهم العقارات المخدرة والتي تركيبها هو:



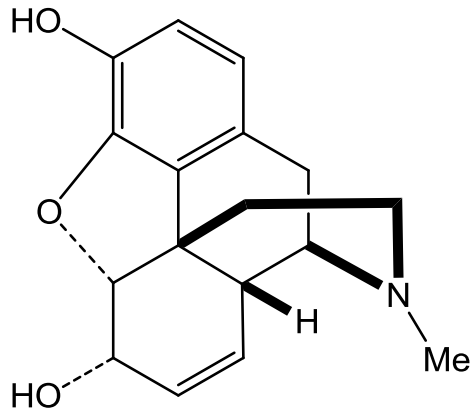
قلويد الكودين



قلويد المورفين



قلويد الثيبايين



Morphine

المورفين

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

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

٢- امكن اثبات ان النيتروجين يوجد في الحالة الثلاثية .

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

٤- الذوبان في هيدروكسيد الصوديوم وتكوين ملح احادي الصوديوم ثم التحول الي مورفين مرة اخري

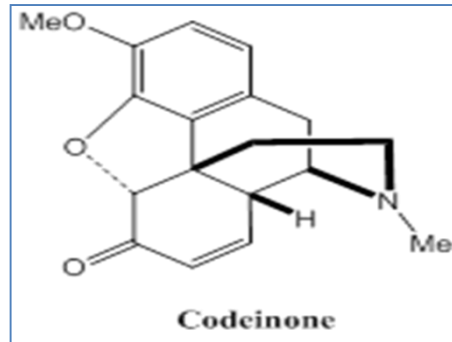
بواسطة ثاني اكسيد الكربون بالاضافة الي ايجابية اختبار كلوريد الحديدك يوضح وجود مجموعة

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.

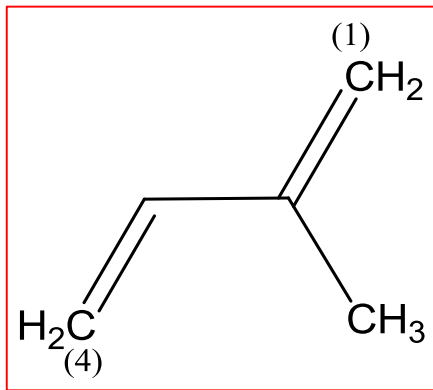
٧-اكسدة الكودين باستخدام حمض الكروميك كونت كودينون وهو كيتون وهذا يثبت ايضا وجود مجموعة الهيدروكسيل الكحولية الثانوية .



النواتج الطبيعية

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 في 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

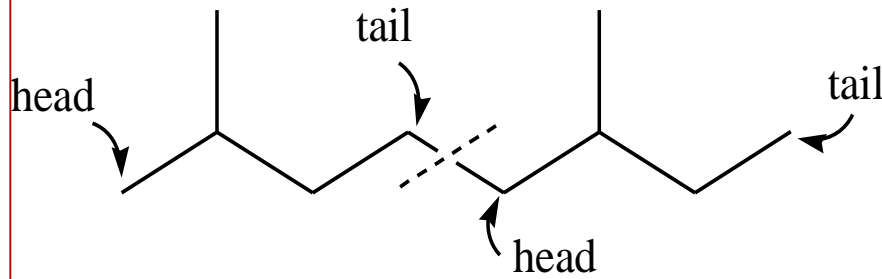


٢- مثيل-١,٣- بيوتاديين (ايزوبرين)

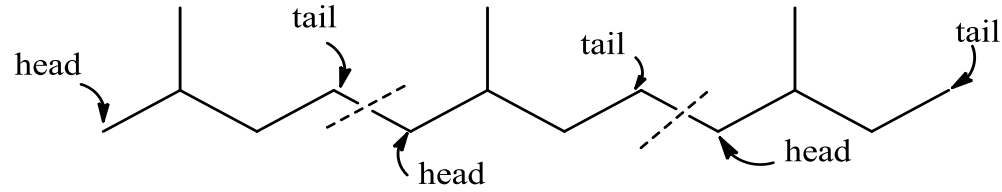
ويرجع الفضل في التعرف على هذه العائلة الى العالم الكيميائي Ruzicka الذي قسم التربينات إلى عدة أقسام حسب عدد وحدات الأيزوبرين (٢- مثل-١,٣- بيوتاديين) C_5H_8 التي تدخل في تكوين هيكلها الكربوني حيث يتضاعف عدد وحدات الأيزوبرين مما جعله هو والمهتمين بكيمياء النواتج الطبيعية توصلوا لقاعدة تعرف **بقاعدة الأيزوبرين** والتي تنص على أن: التربينات تتكون من مضاعفات وحدة الأيزوبرين بحيث يتتابع الإتصال بين الوحدات إما رأسا إلى ذيل أو رأسا إلى رأسا أو ذيل إلى ذيل.

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

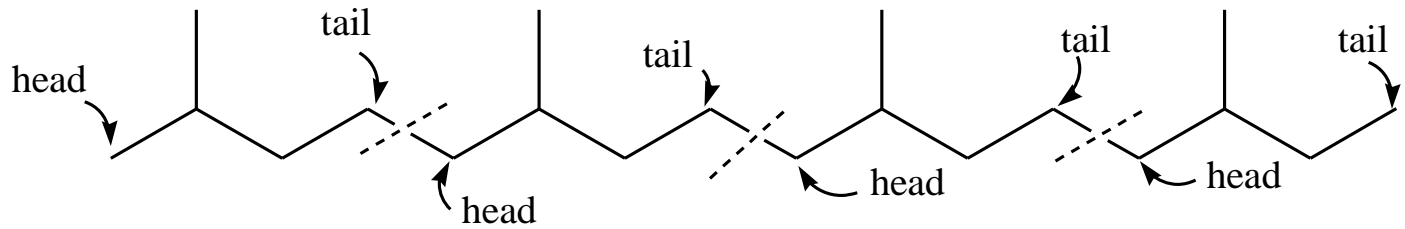
والتربينات النصف ثلاثية تحتوي كل منها علي ١٥ ذرة كربون ويمكن تقسيم هيكلها الي ثلاث وحدات من الايزوبرين ، والتربينات الشائية تحتوي علي ٢٠ ذرة كربون واربع وحدات ايزوبرين والثلاثية والرابعة تحتوي علي مضاعفات من الهيكل الكربوني للتربينات الأحادية والاشكال التالية توضح بعض هذه الأقسام هي:.



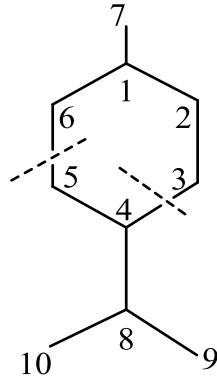
تربين أحادي مفتوح السلسلة



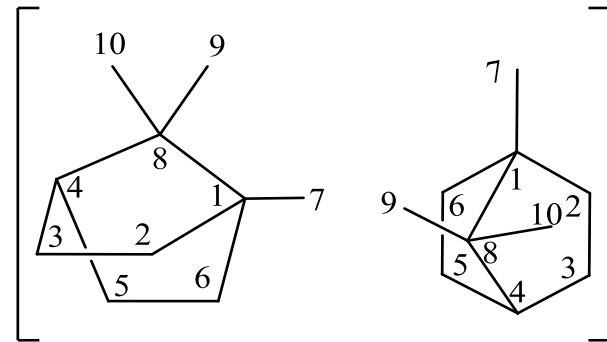
تربين نصف ثلاثي مفتوح السلسلة



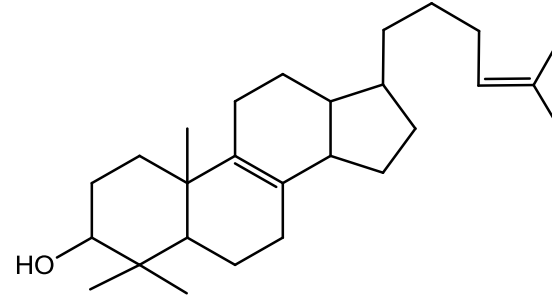
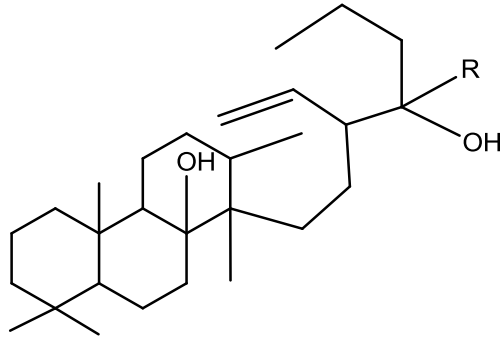
تربين ثنائي مفتوح السلسلة



تربين أحادي الحلقة



تربين أحادي ثنائي الحلقة ملتحم



تربين ثلاثي رباعي الحلقة ملتحم تربين ثلاثي ثلاثي الحلقة ملتحم

ويتضح من دراسة هذه الاشكال أن بعض التربينات تكون ذات هيكل كربوني مفتوح وتسمى بالتربينات المفتوحة وفي البعض الآخر تقوم بعض ذرات بتكوين حلقات ولذلك تصف بالتربينات الحلقية وحسب عدد الحلقات المتكونة تصنف التربينات الحلقية إلى 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 المملكة النباتية هي المصدر الرئيسي والأساسي للتربينات في الطبيعة، حيث أنه قد تم فصل الكثير من المركبات التربينية من مصادرها النباتية وذلك بالعديد من طرق الفصل.

ويعتبر **التقطير البخاري** وكذلك **الإستخلاص بواسطة المذيبات العضوية** المتطايرة أهم هذه الطرق، على أنه يمكن إعتبار أن طريقة التقطير البخاري هي 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 الذي لايمتزج الماء ويطفو فوقه حيث يتم الفصل بواسطة قمع الفصل.

طرق استخلاص وفصل التربينات (تابع)

أما في حالة ما إذا كان المركب التربيني قابل للكسر بهذه الطريقة بسبب إرتفاع درجة الحرارة فإننا نلجأ الى إستخدام طريقة الإستخلاص بواسطة المذيبات العضوية العديدة، حيث يستخدم الإثير البترولي للإستخلاص عند درجة حراره منخفضة (٥٠ م°) 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 .

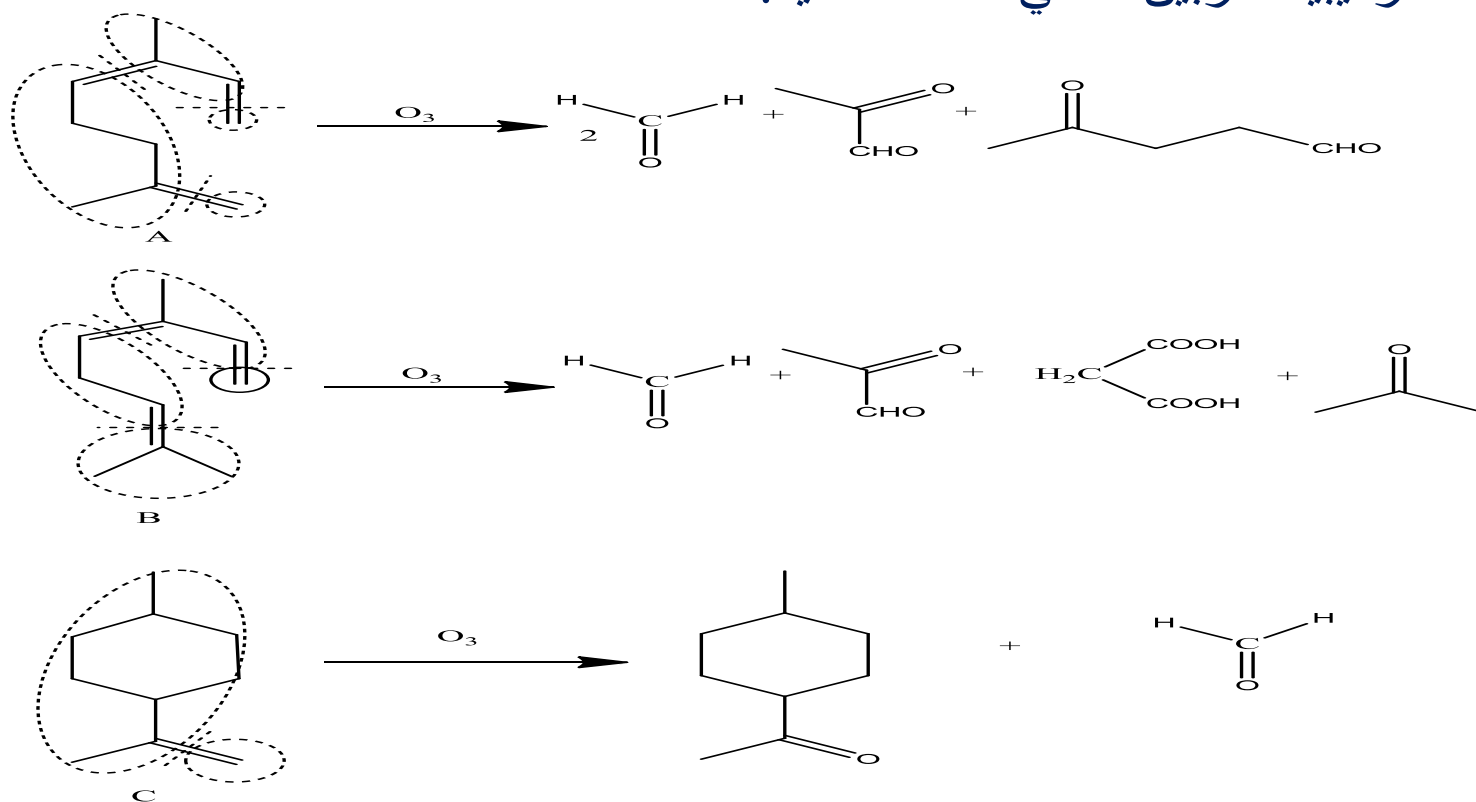
التعرف على الصيغة التركيبية للتربينات:

١. يتم تعيين الصيغة الجزيئية وذلك بعد (الفصل والاستخلاص – التنقية – تعيين الوزن الجزيئي للتربين – التحليل الكيفي – التحليل الكمي – تعيين الصيغة الأولية)
٢. إختبار النشاط الضوئي للمركب لمعرفة قيم الدوران النوعي، وهذا يساعد كثيرا التفرقة بين المركبات ذات الصيغة الجزيئية الواحدة وبها نفس المجموعات الفعالة.
٣. التعرف علي طبيعة الاوكسيجين ان وجد (هيدروكسيل – كربوكسيل - الدهيد- كيتونالخ).
٤. الكشف عن عدم التشبع (الروابط غير المشبعة) وأماكنها على المركب ومعرفة عددها وذلك بواسطة اختبار ماء البروم و الهدرجة الحفزية.

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

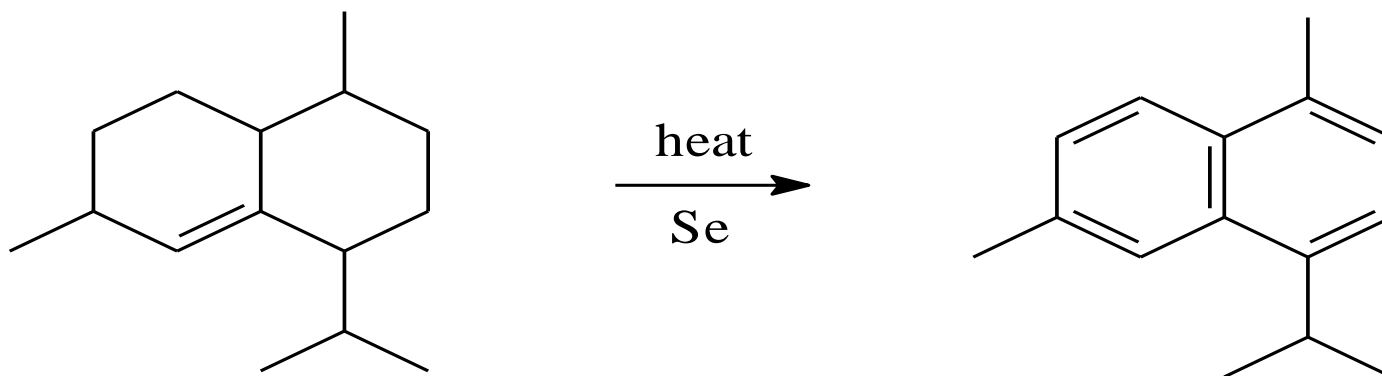
٦- بعد التعرف على الصيغة الجزئية وعدد الروابط الثنائية ونوعها، يمكن معرفة ما إذا كان التربين المستخدم غير حلقى أو يحتوى على حلقات وما نوعها وما عددها.

٧- الأوكسدة التجزيئية باستخدام الأوزون أو برمنجنات البوتاسيوم المتعادلة 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 الثنائية داخل الهيكل الكربوني للتربين، وتفيد الأوكسدة التَّجْزِئِيَّة في التعرف علي طبيعة الصيغة التَّركيبية للتربين كما في الامثلة التالية:

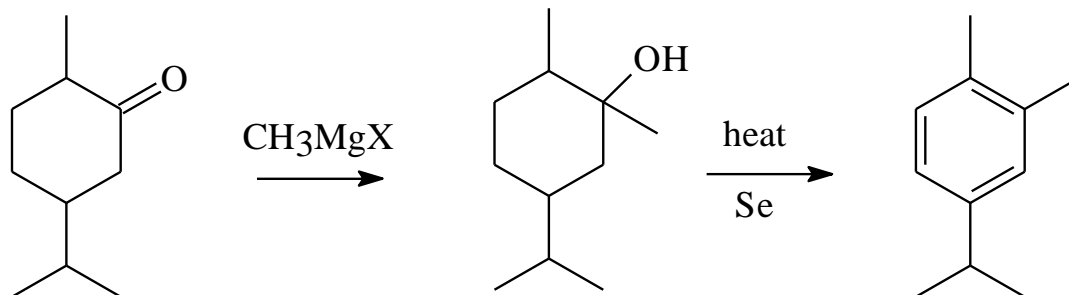


وبالنظر الى نواتج أكسدة المركبات نجد انه في معظم الحالات ينتج من التفاعل مع الازون نوعان من النواتج، أحدهما الفورمالدهيد والذي ينتج من أكسدة مجموعة ميثيلين طرفية ($\text{CH}_2=$) او مجموعة ايزوبروبينيل ($\text{CH}_2=\text{CMe}$)، والأخر هو مركب الأسيتون الذي ينتج من أكسدة مجموعة الأيزوبروبيلدين ($\text{Me}_2\text{C}=\text{C}$) .

- كما ان ازاله الهروجين 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 في المركب الترييني.



٩- وحديثا، وبواسطة أجهزة التحليل الطيفي الحديثة مثل أجهزة طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) ، والرنين المغناطيسي (NMR)، ومطياف الكتلة (MS) وطيف الأشعة 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 .

التربينات الأحادية Monoterpenoids

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

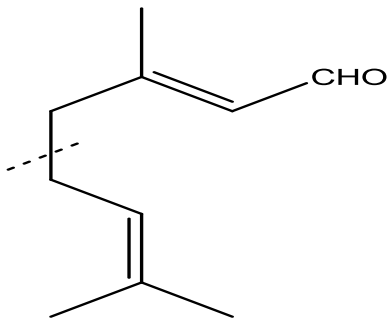
➤ يتكون كل منها من وحدتي ايزوبرين بحث تتصل رأس إحدى الوحدتين (C_1) بذيل الأخرى (C_4) وتحتوى التربينات الاحادية على العديد من الانواع فمنها الهيدروكربون ومنها والكحول ، والدهيد وغيرها ، كما أنها قد تكون في صورة سلسلة مفتوحة او مغلقة أحادية الحلقة او ثنائية الحلقة .

التربينات الأحادية Monoterpenoids

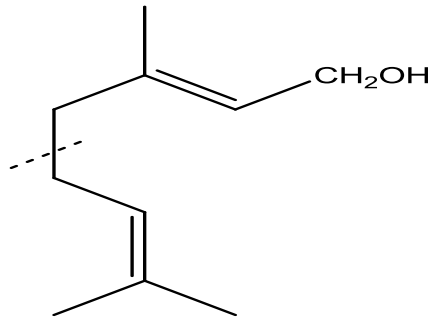
كما أن التربينات الاحادية ثنائية الحلقة تنقسم الى ثلاثة أقسام رئيسية وذلك وفقا لحجم الحلقات الداخلة في بناء الهيكل الكربوني للتربين وهي كما يلي:-

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

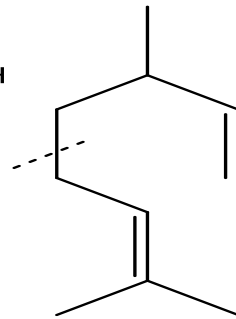
تربينات أحادية مفتوحة السلسلة



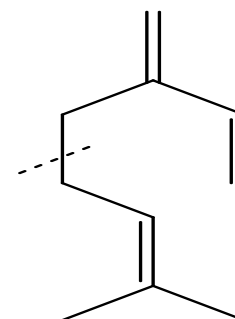
سترال
(زيت البرتقال)



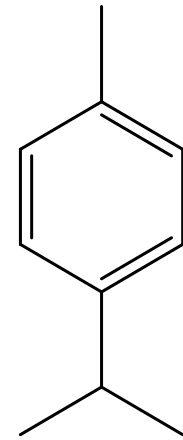
جيرانيول
(زيت الورد)



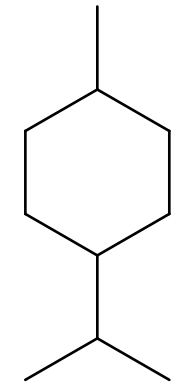
أوسمين
(زيت الريحان)



مايرسين
(نبات الشمعة)

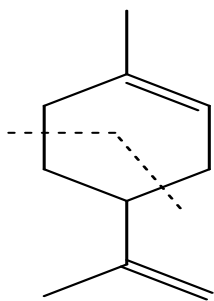


P-cymene

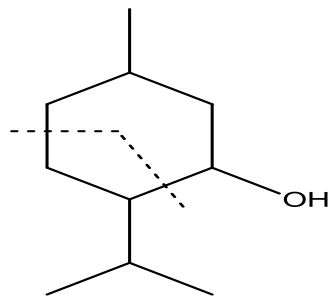


P-menthane

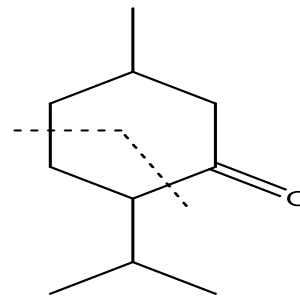
تربينات أحادية مغلقة السلسلة أحادية الحلقة



(زيت البرتقال والليمون)

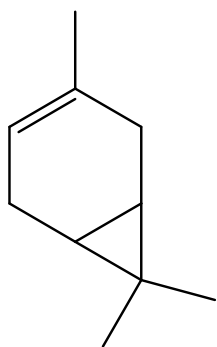


(زيت النعناع)

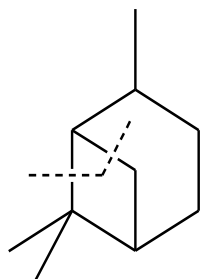


(زيت النعناع)

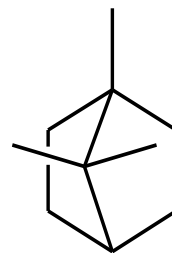
تربينات أحادية مغلقة السلسلة ثنائية الحلقة



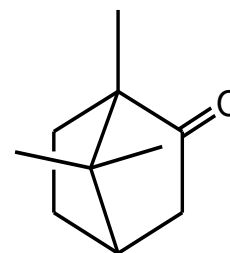
كارين [3 + 6] (زيت الصنوبر)



باينان [4 + 6]

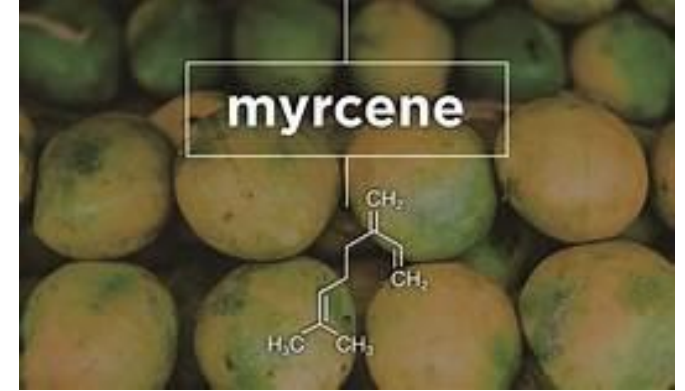
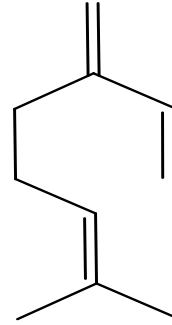


كامفان [5 + 6]



كامفور [5 + 6]

الميرسين (C₁₀H₁₆) Myrcene



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

إستنتاج الصيغة التركيبه والكيميائية للميرسين:

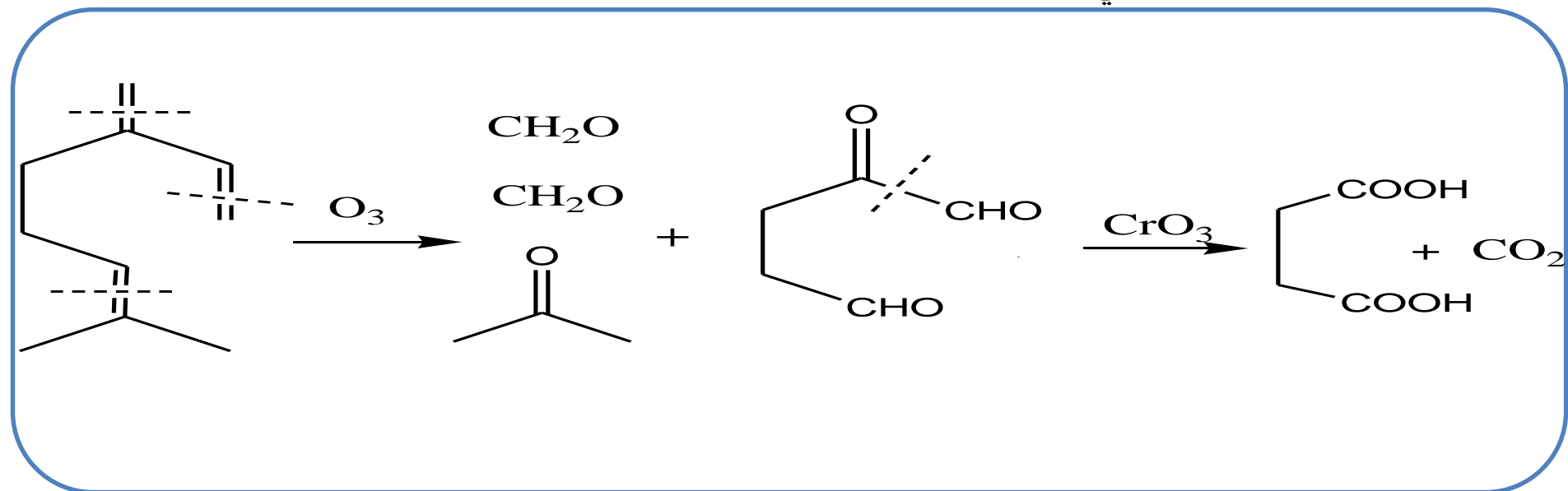
١- ويوجد الميرسين في زيت نبات الشمعية كمادة زيتية، وليس له نشاط ضوئي. صيغته الجزيئية هي (C₁₀H₁₆).

٢- عند هدرجته تم الحصول على الألكان المشبع (C₁₀H₂₂) وهذا يعني أنه يحتوى على ثلاث روابط ثنائية أليفاتيه غير مشبعة (π) موزعة على هيكله الكربوني.

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

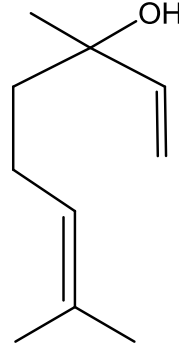
الميرسين (C₁₀H₁₆)

٤- عند أكسدة الميرسين بالأوزون أعطى جزيء واحد فقط من الأستون وجزيئين من الفورمادهيد وجزيء واحد فقط من مركب به خمس ذرات من الكربون ويحتوى على مجموعة كيتونية ومجموعتين من مجموعات الفورميل (كيتون ثنائي الألهيد) صيغته C₅H₆O₃ والذي عند أكسدته بواسطة حمض الكروميك أعطى جزيء ثاني أكسيد الكربون وجزيء واحد من حمض السكسينيك كما في المعادلات التالية.



اللينالول (C₁₀ H₁₈ O) Linalool

هو كحول اليفاتى زيتى القوام درجة غليانه ١٩٨-١٩٩ درجة مئوية، وله نشاط ضوئي ذو تدوير يمينى وكذلك تدوير يساري حسب نوع المصدر الطبيعي الذي يستخلص منه التربين ويستخلص التتومر ذو التدوير اليميني من زيت البرتقال أما التتومر ذو التدوير اليساري من زيت الورد.



التعرف على الصيغة التركيبه والكيميائية لتربين الينالول:

١- أمكن التعرف على وجود مجموعة هيدروكسيل كحولية ثالثة .

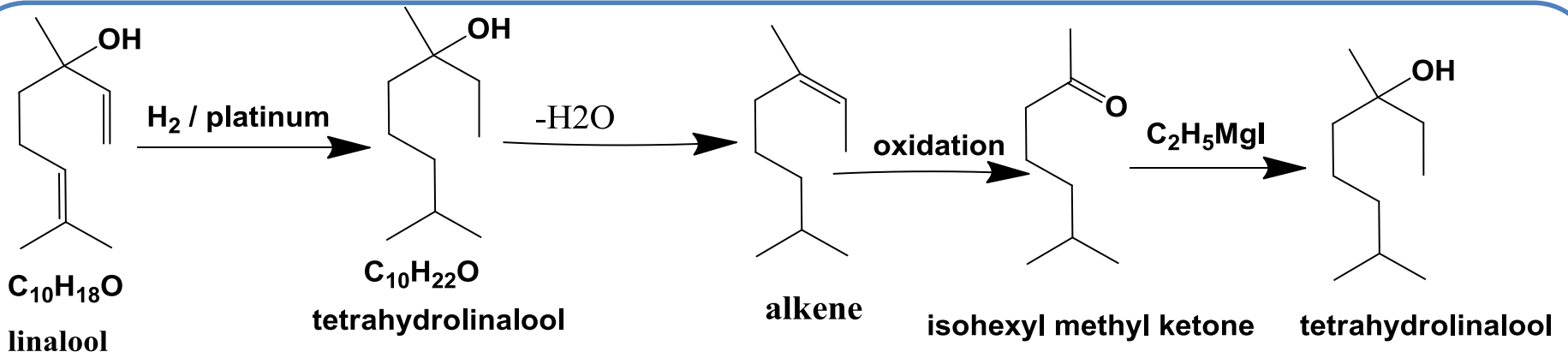
٢- ونظرا أنه أضاف جزيئين من الهيدروجين أثناء عمل الهدرجه الحفزيه له، وايضا هو لم يعطى

نتيجة ايجابية عند تفاعله انهيدريد حمض المالىك، اذن هو يحتوى على رابطتين غير

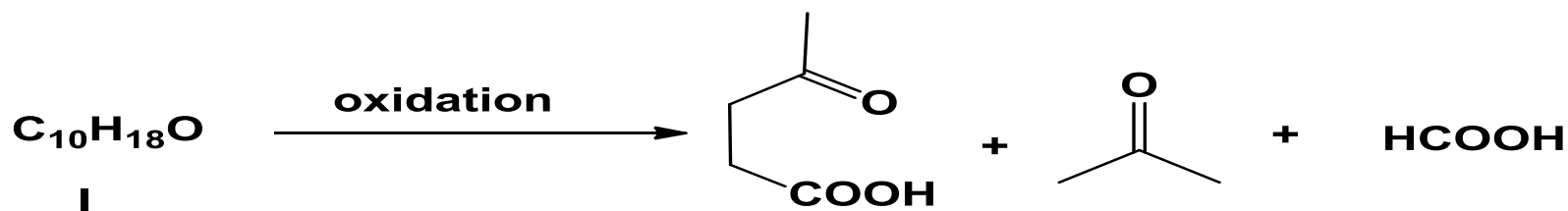
مشبعتين غير متبادلتين.

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

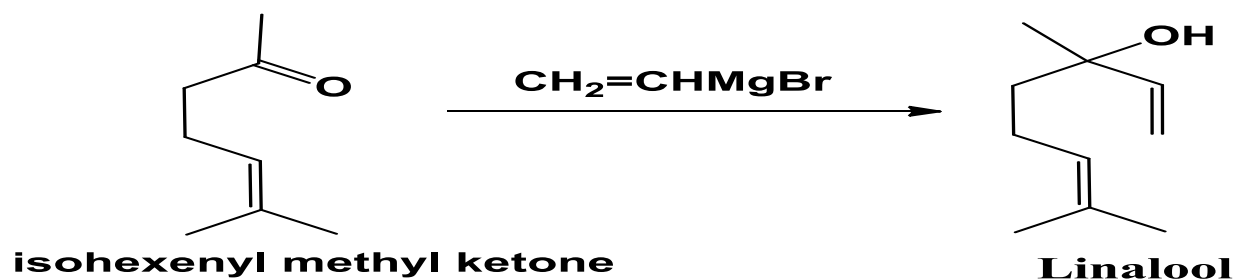
٤- عند هدرجة اللينالول هدرجة حفزية تم الحصول على كحول مشبع ذو $C_{10}H_{21}OH$ الذي أعطى بدوره الكين به عشر ذرات كربون وعشرون ذرة من الهيدروجين، والذي تم أكسدته كذلك بواسطة برمنجنات البوتاسيوم إلى مركب الأيزوهكسينيل ميثيل كيتون، والذي تفاعل بدوره مع كاشف الاثيل ماغنسيوم أيوديد ليعطي المركب المعروف سابقا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



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

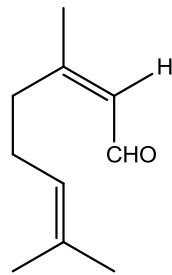
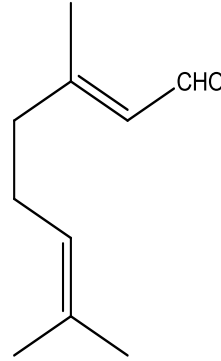


٦- أمكن تخليق تربين اللينالول بطريقة نورمانت Normant في خطوة واحدة من مركب ايزوهكسينيل ميثيل كيتون مع فاينيل ماغنسيوم بروميد كما يلي:

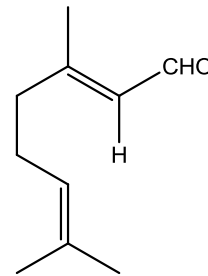


السترال (C₁₀H₁₆O)

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



cis form
cital b or neral



trans form
cital a or geranial

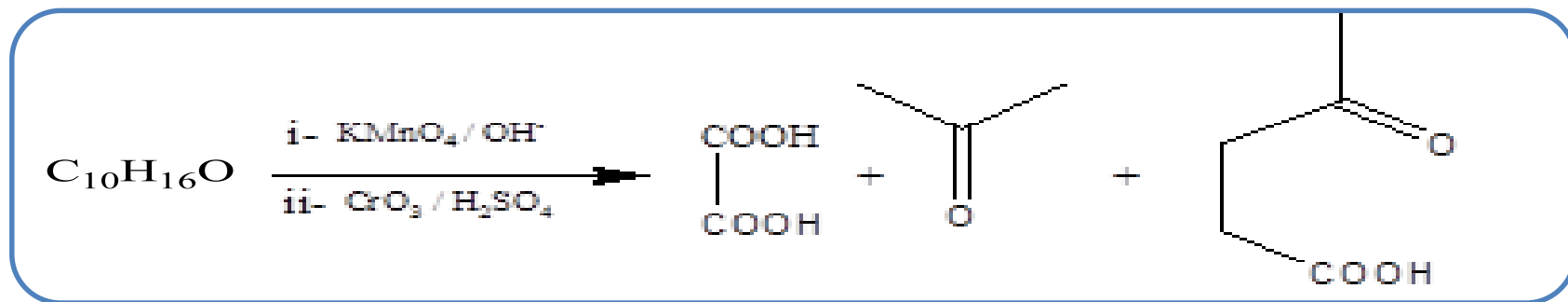


السترال (C₁₀H₁₆O)

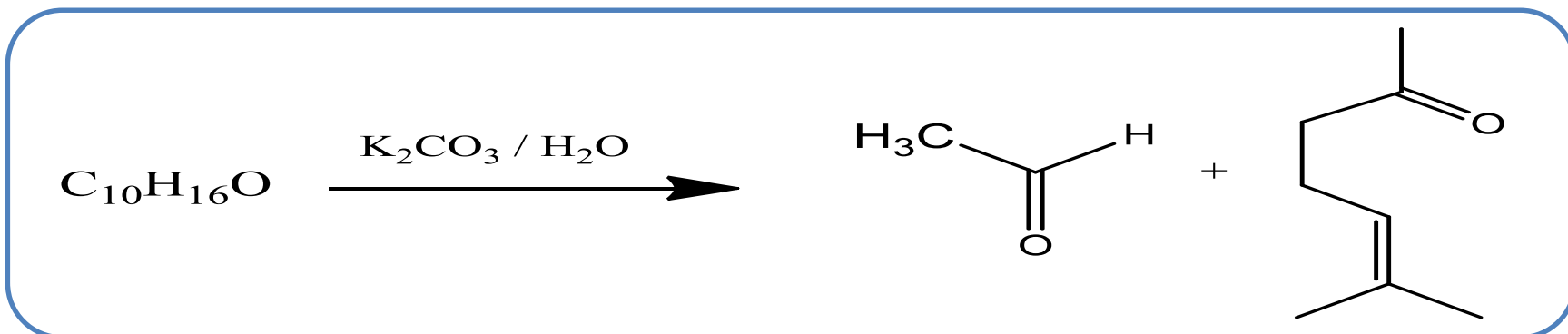
إستنتاج الصيغة التركيبية والكيميائية لتربين السترال:

- ١- بواسطة وسائل التحليل الدقيق أُثبت أن الصيغة الجزيئية له هي: C₁₀H₁₆O
- ٢- وبالكشف على ذرة الأكسجين فقد وجد أنها تعطي الأكزيم وذلك بتفاعل المركب مع الهيدروكسيل الأمين أى أنه إما الدهيد او كيتون .
- ٣- وعند إختزال السترال بواسطة مملغم الصوديوم أعطى كحول الجيراننيول [C₁₀H₁₈O].
فى حين أنه عند أكسدته بواسطة أكسيد الفضة تم الحصول على حمض الجيراننيك C₁₀H₁₆O₂ وهو حمض كربوكسىلى به نفس العدد من ذرات الكربون إذن، فالسترال عبارة عن الدهيد .

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

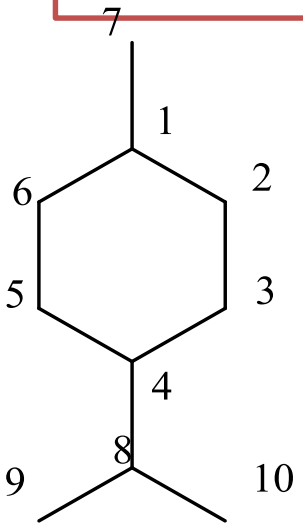


5- وبمعاملة السترال بمحلول كربونات البوتاسيوم المائى يتحول الى مركب ٦- مثيل هبت-٥-اين-٢-أون المعروف بالإضافة الى مركب الأسييتالدهيد .

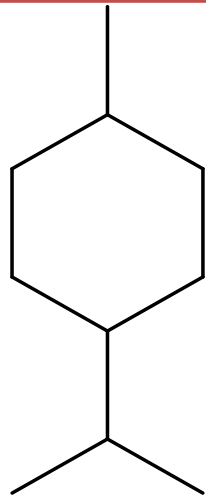


التربينات الأحادية ذات الحلقة الواحدة

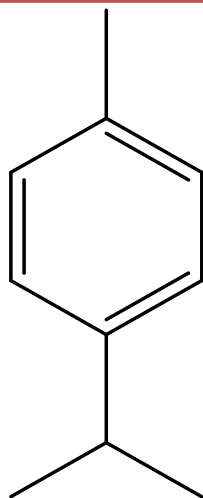
التربينات الأحادية أحادية الحلقة (Monocyclic Monoterpenes) تنقسم الي نوعين الاول له هيكل كربوني يشبه بارا سيمين والثاني الاقل انتشارا له هيكل كربوني يشبه ميتا سايمين وتركيب النوع الاول هو التركيب البنائي لـ بارا- ميثيل ايزوبروبيل سيكلوهكسان (p- methyl isopropylcyclohexane) والمعروف كيميائياً باسم بارا- منثان (p- menthane C₁₀H₂₀)، حيث يُرقم هذا الهيكل لـ بارا-منثان (p- menthane) وفقا للترقيم الموضح ، و تسمى تلك التربينات كمشتقات بارا- منثان (p- menthane) تبعاً لهذا الترقيم، كما يسمى هكسا هيدرو باراسايمين .



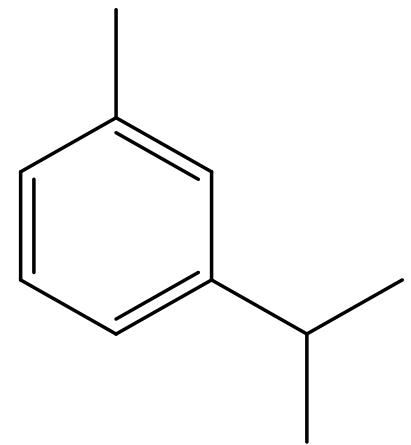
P-menthane



P-cymene

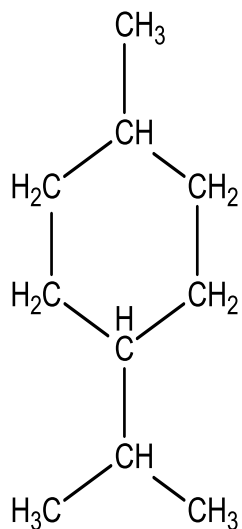
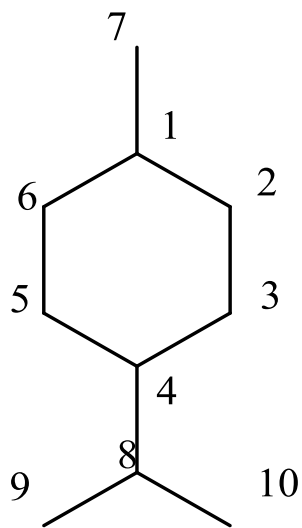


m-menthane

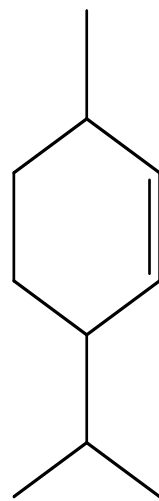


m-cymene

Nomenclature تسمية التربينات الاحادية الحلقة



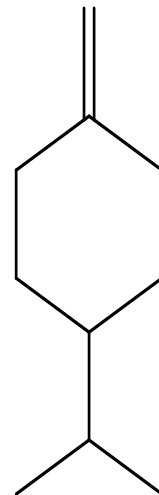
P-menthane



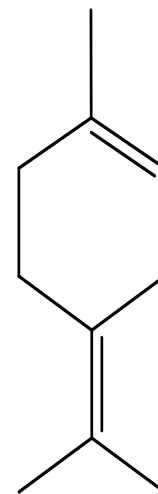
P-menthene-2

2-P-menthene

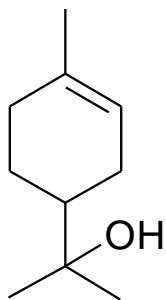
P-meth-2-ene



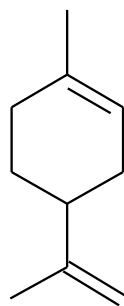
P-mentha-1(7) ene



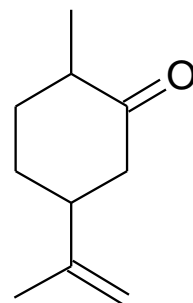
P-meth-1,4(8)diene



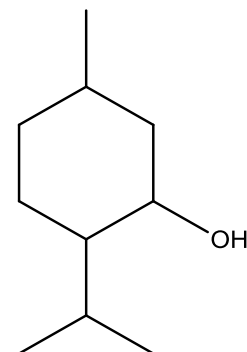
α - terpineol



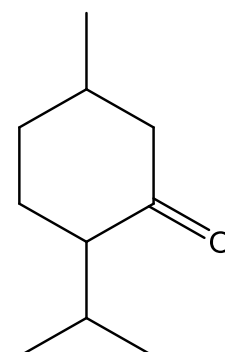
limonene



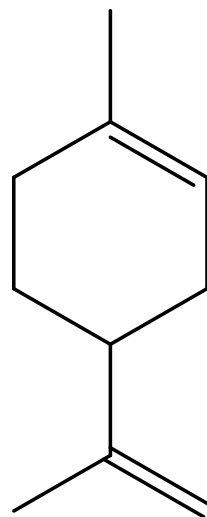
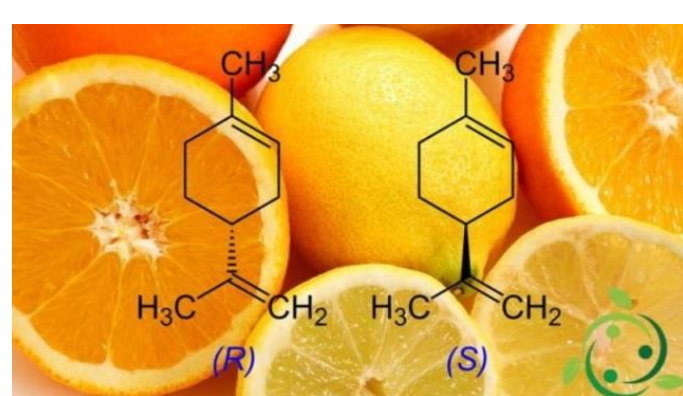
carvone



Menthol



Menthone



Limonene

الليمونين

$C_{10}H_{16}$

الليمونين

P-menth1,8(10)diene

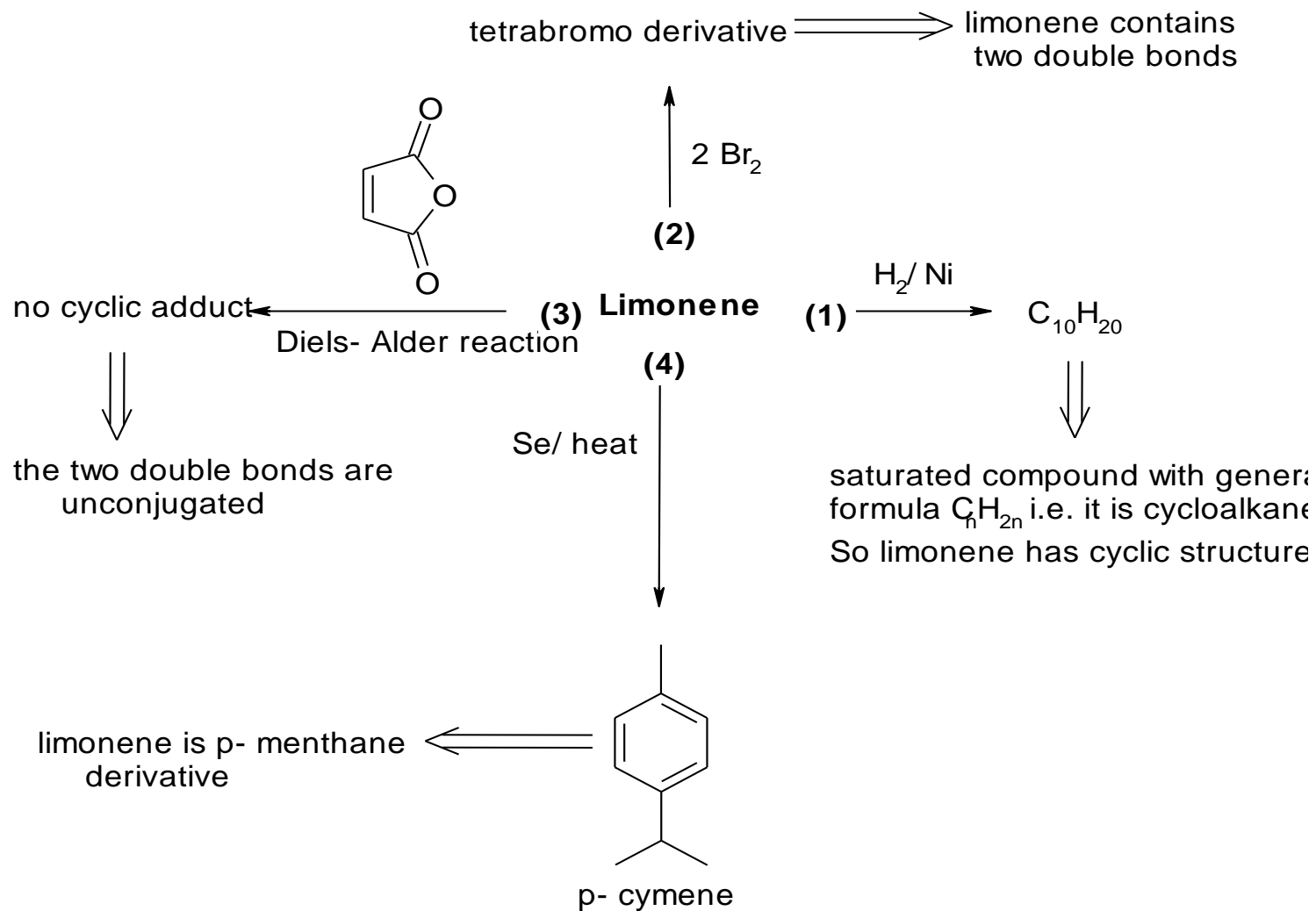
Limonene

١،٨ بارامينثا داين

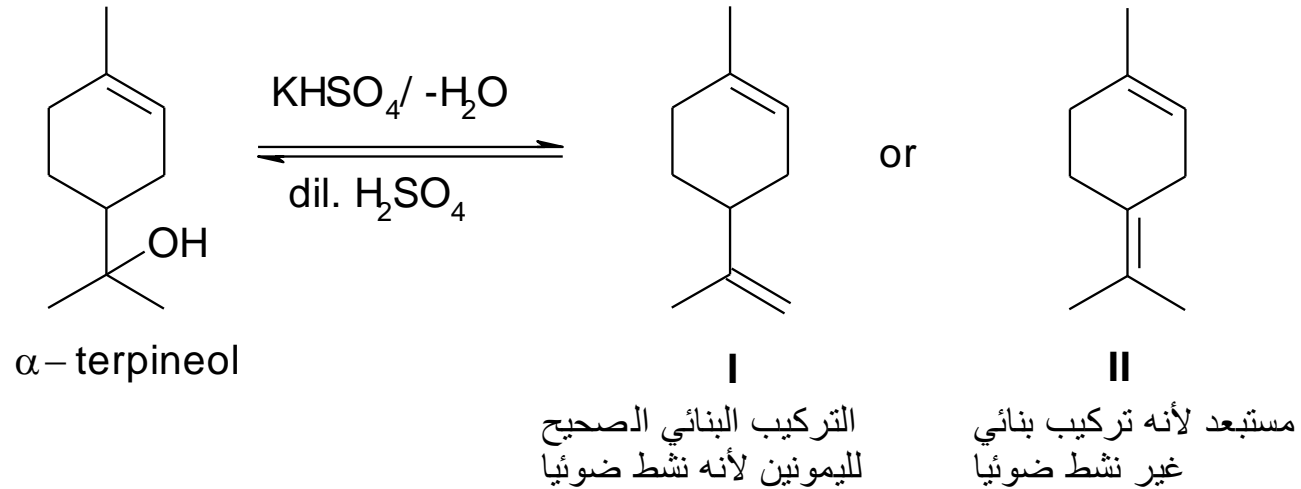
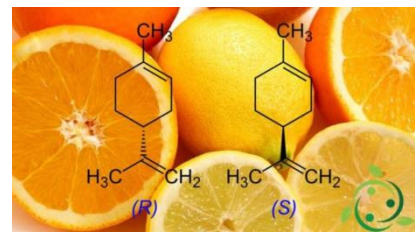
الليمونين يوجد في كثير من الزيوت الطيارة، اليميني الدوران يوجد في قشر البرتقال وزيت الكراوية، اليساري الدوران يوجد في أشواك الصنوبر، أما الشكل الراسيمي و يعرف باسم داي بنتين (dipentene) فيوجد في زيت التربنتين ودرجة غليانه ١٧٥ .
يمكن التعرف على التركيب البنائي لليمونين بإتباع الخطوات التالية:-



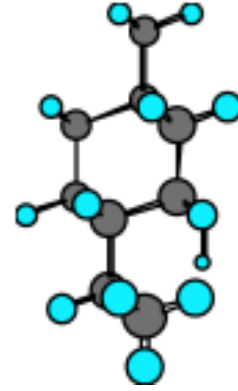
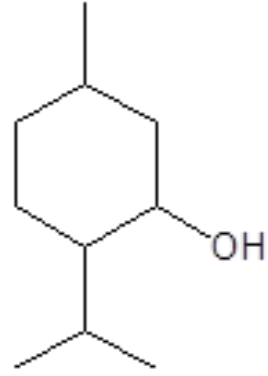
اثبات الشكل التركيبي لليمونين



تابع اثبات الشكل التركيبي لليمونين



- 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 الرابطين الثنائيتين في الليمونين، ولم يتم تحديد موضع الرابطة الثنائية الأخرى حيث أن أي من التركيبين I, II متوقع أن يكون تركيب الليمونين. لكن التركيب I نشط ضوئياً لاحتوائه على ذرة كربون الكيرالية وهي الكربون رقم ٤، بينما التركيب II متماثل وغير نشط ضوئياً. بالتالي نستطيع استنتاج أن التركيب I هو تركيب الليمونين البنائي.



المنثول

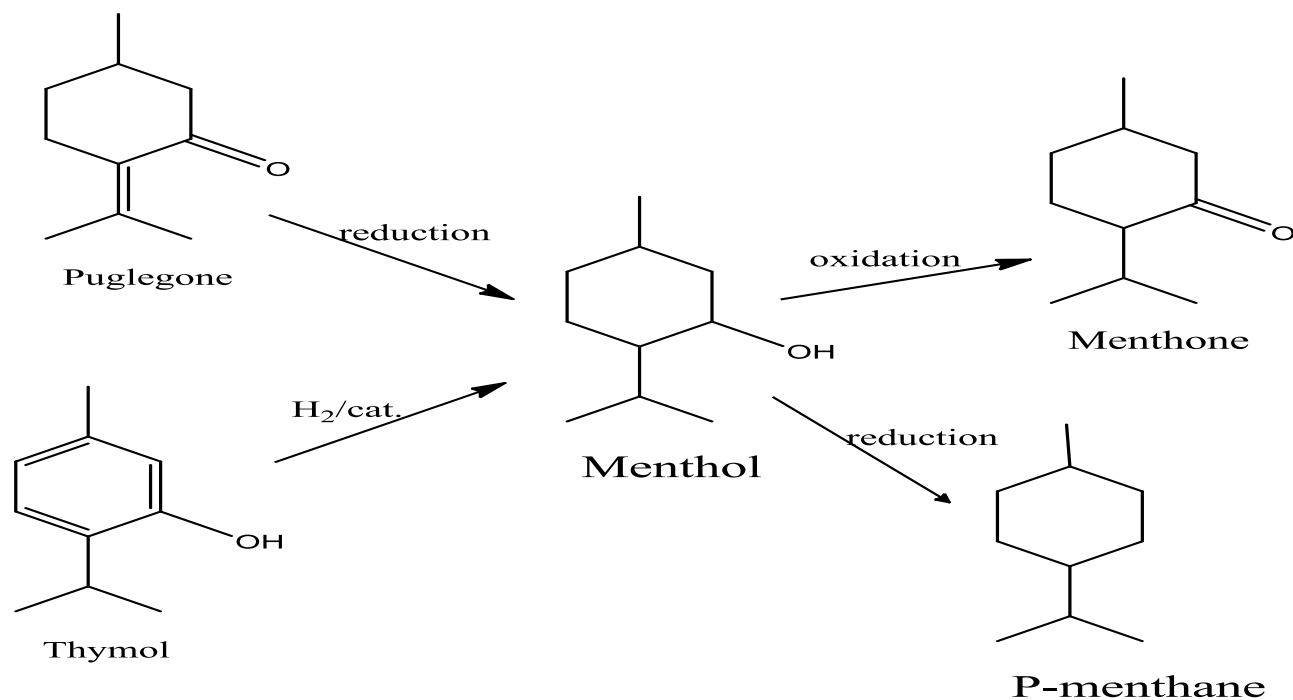
Menthol

$C_{10}H_{20}O$

- المنثول هو التربين الرئيسي لزيت النعناع وللمنثول إستخدامات طبية عديدة فهو يستخدم كمضاد للإلتهابات العصبية وكذلك مزيل للصداع، وإستنشاق بخاره عن طريق الأنف يعمل علي تقليل آلام البرد والإلتهابات الرئوية. كما أنه إذا أستخدم كدهان للجلد فإنه يحدث شعورا بالبرودة يتبعه شعور بالدفء، ولذلك يستخدم في سوائل الحلاقة وبعض مستحضرات التجميل وهو كما في الشكل عبارة عن مركب
- ٣ - هيدروكسي - ٤ - ايزوبروباييل - ١ - ميثيل سايكلو هكسان وهو من أهم التربينات الكحولية الأحادية الحلقة ويحتوي علي ثلاث ذرات كربون كيرالية وبذلك يمكن أن يوجد له ثمانية متشكلات ضوئية.

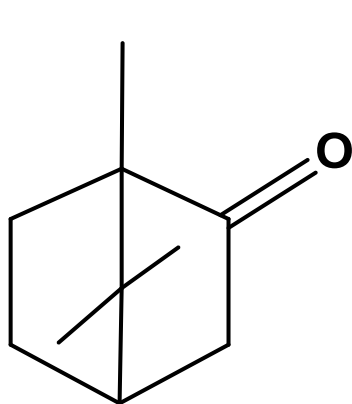
اثبات الشكل التركيبي للمينثول

- ١- بواسطة طرق التحليل المختلفة أمكن اثبات ان الصيغة الجزيئية هي $C_{10}H_{20}O$.
- ٢- وعند أكسدة المنثول تكون تريين المنثون الكيتوني ، أما عند إختزاله بواسطة الهيدروجين تكون مركب البارامنتان . وعلى ذلك يكون المنثول كحول ثانوى ذو هيكل كربونى يطابق الهيكل الكربونى للبارامنتان .
- ٣- إختزال البوليغون يكون المينثول .
- ٤- يمكن تحضيره بالهدرجة الحفزية لمركب الشيمول (٣-هيدروكسي بارا سايمين) .



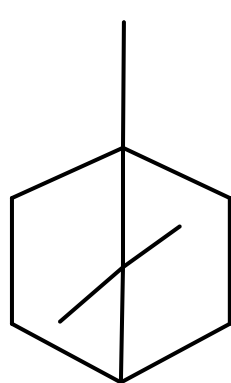
التربينات الأحادية ثنائية الحلقة

Bicyclic monoterpenoids



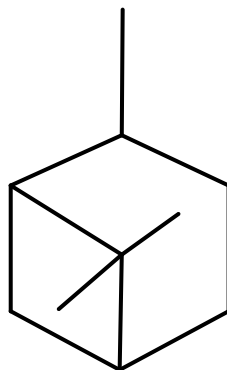
camphor

6+5



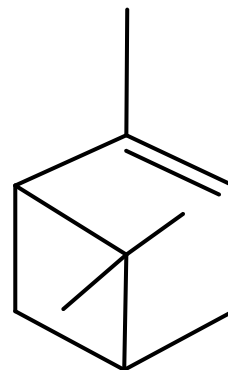
**camphane
bornan**

6+5



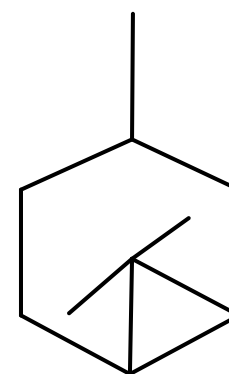
Pinane

6+4



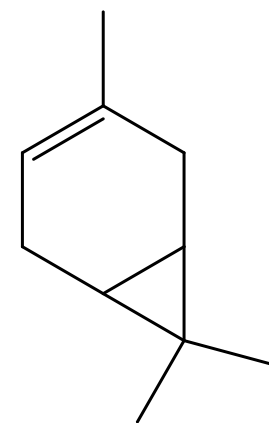
Pinene

6+4



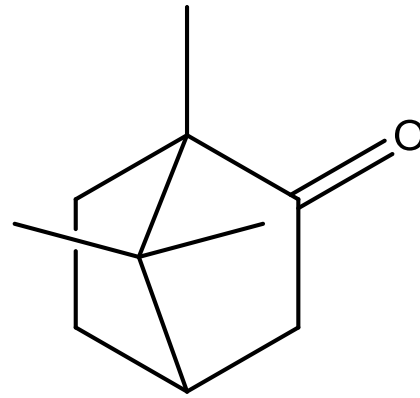
carane

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 م، له نشاط ضوئي ويوجد في الطبيعة منه الصورتان (+) و (-) أما الكافور الذي 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.

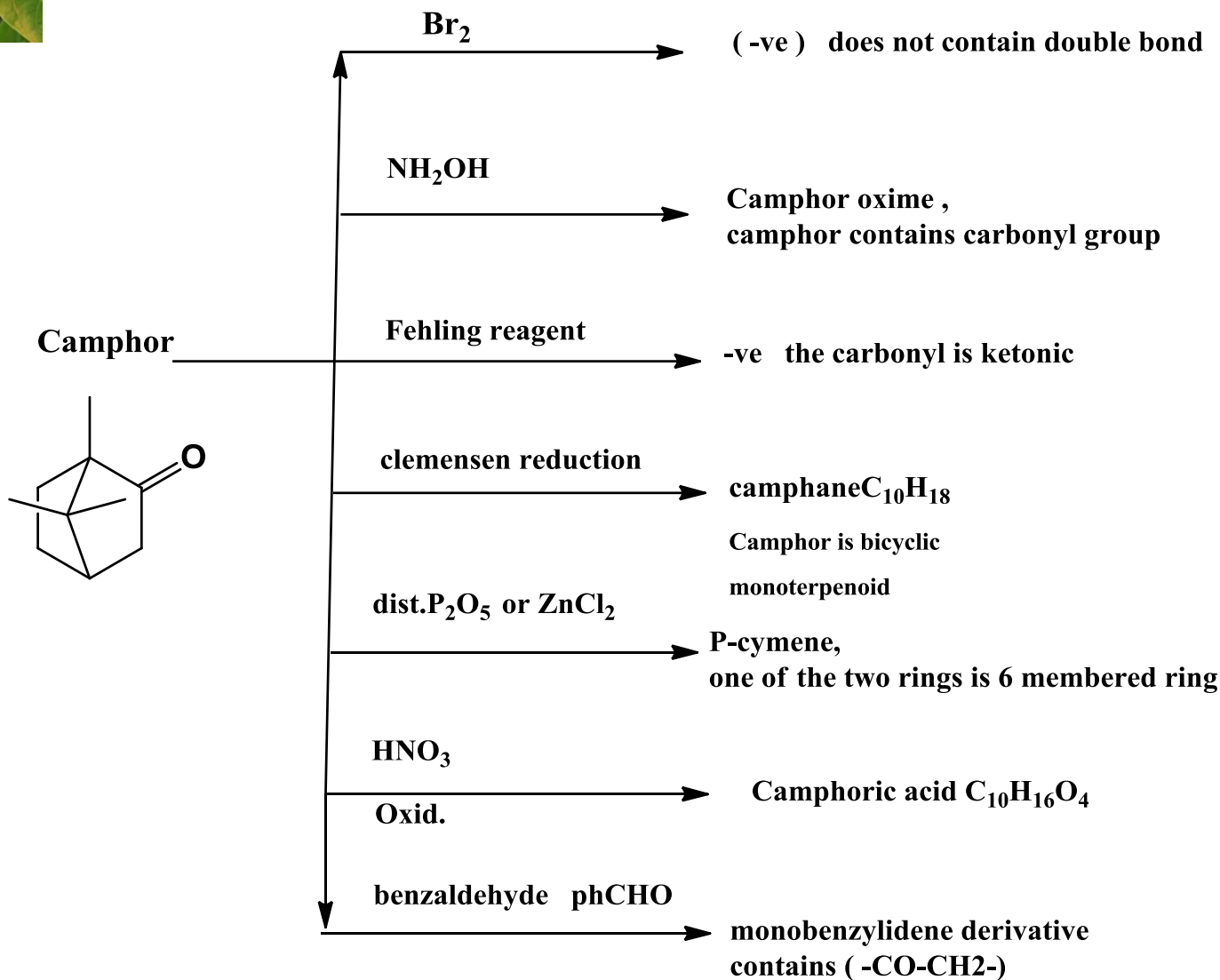
٢-له استخدامات طبية عديدة منها أنه يستخدم كمطهر وكمخدر موضعي.

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

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

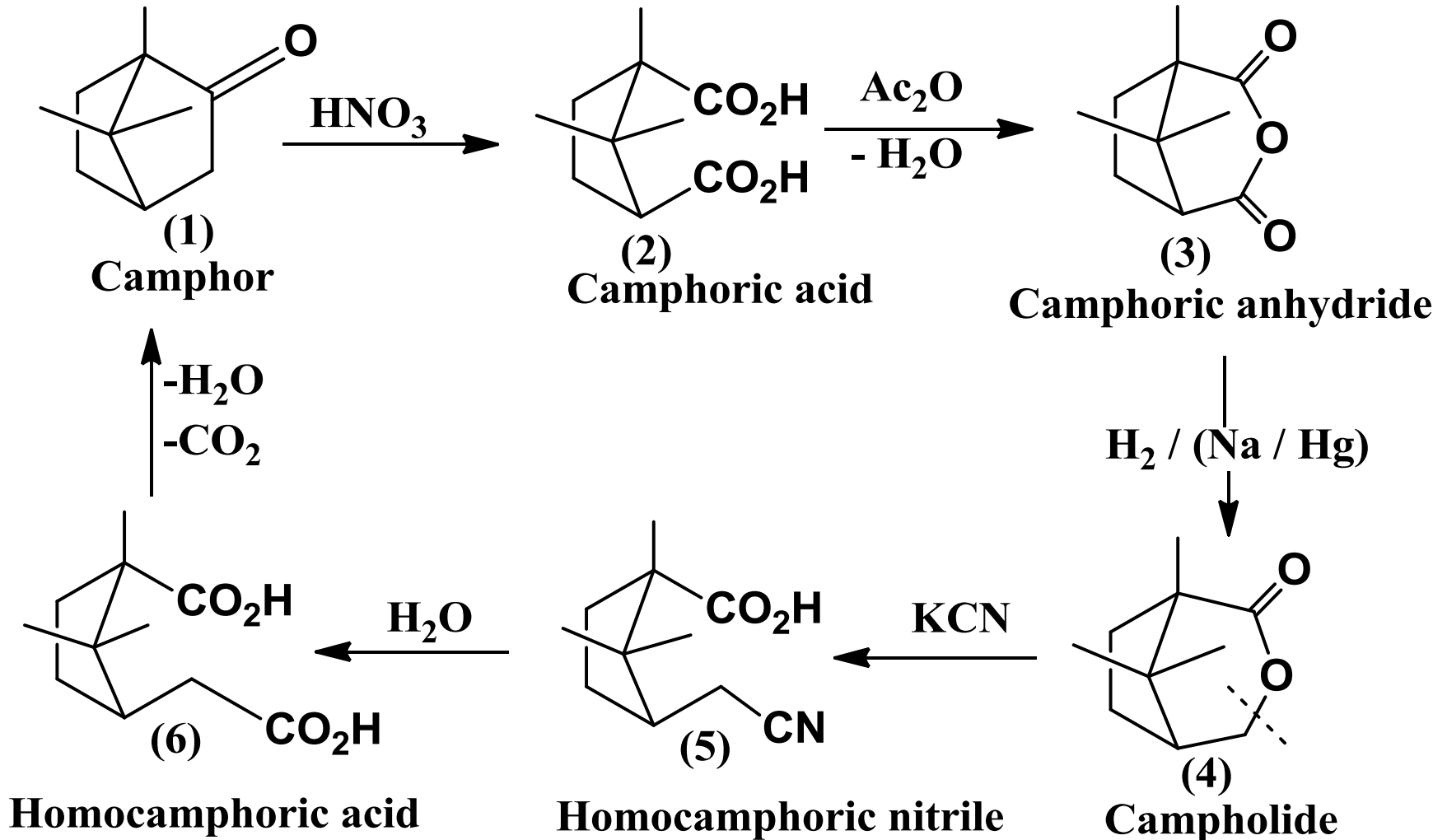


اثبات الشكل التركيبي للكافور





اثبات الشكل التركيبي للكافور



التربينات النصف ثلاثية (السيكوتربينات)

هي زيوت طيارة تتواجد في النباتات العطرية مختلطة مع التربينات الأحادية، وهي تمثل الجزء ذو درجة الغليان الأعلى من الزيت الطيار.

ويحتوي هيكلها الكربوني على خمسة عشر ذرة كربون ويتكون من ثلاث مجموعات أيزوبرين وتتقسم الي :

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

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

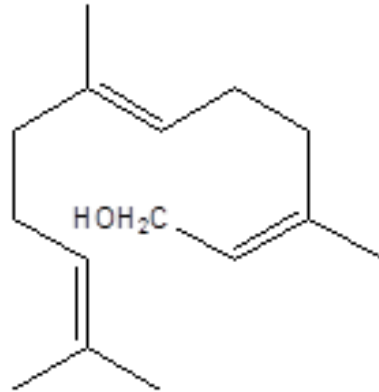
٣- تربينات نصف ثلاثية ثنائية الحلقة وتحتوي علي رابطتين مزدوجتين وحلقتين مثل سيلاينين ويوجد في زيت الكرفس .

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



Cedarwood Oil



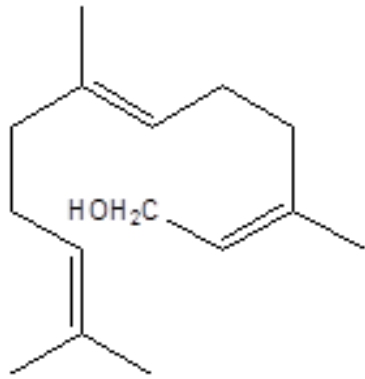


الفارنيسول $C_{15}H_{26}O$

الفارنيسول من التربينات النصف ثلاثية (السيكو يتربينات) مفتوحة السلسلة والتي تحتوى خمسة عشر ذرة كربون في صورة ثلاث مجموعات أيزوبرين وهو كحول أولي له أهميته خاصة في صناعة العطور ويوجد في أزهار زنبق الماء وبعض زيوت الأزهار الأخرى .

استنتاج الصيغة التركيبية للفرانيسول

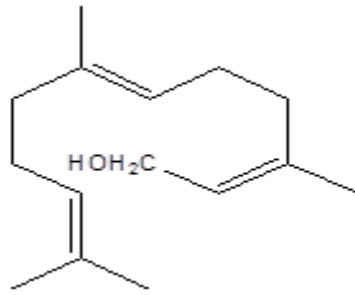
- ١- بواسطة طرق التحليل الدقيق وتعيين الوزن الجزيئي له أمكن التعرف على أن صيغته الجزيئية هي $[C_{15}H_{26}O]$.
- ٢- عند أكسدة الفارنيسول أعطى ألدهيد به نفس العدد من ذرات الكربون ويعرف بالفارنيسال وصيغته الجزيئية هي $C_{15}H_{24}O$ إذن فالفرانيسول كحول أولي.



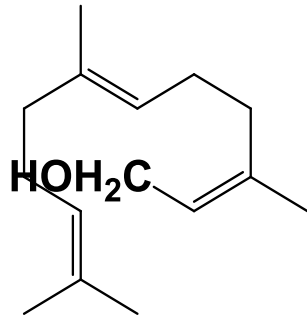
الفارنيسول $C_{15}H_{26}O$

٣- وعند إختزال الفارنيسول بواسطة الهيدروجين، فقد امتص ثلاث جزيئات من الهيدروجين ليتكون كحول سداسي 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 انهدريد (تفاعل ديلز-الدر).

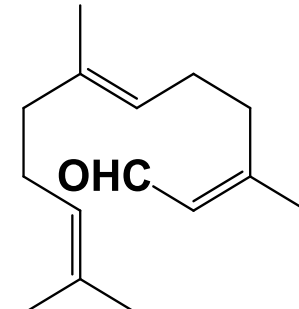
٤- اكدت الفارنيسول بحمض الكروميك كون الدهيد الفارنيسال الذي تفاعل مع هيدروكسيل امين ليكون الاوكزيم المقابل والذي يتفاعل مع اسيتيك انهدريد ليكون مشق السيانيد والذي يتحلل بالتسخين ليعطي حمض الفارنيسينيك بالإضافة الي جيرانيل اسيتون .



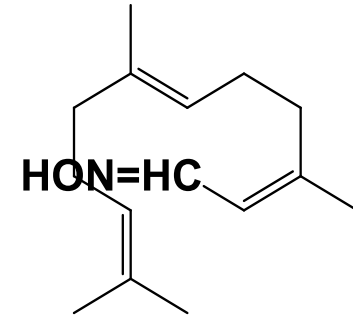
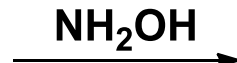
الفارنيسول $C_{15}H_{26}O$



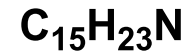
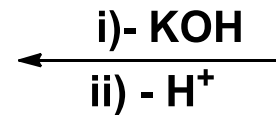
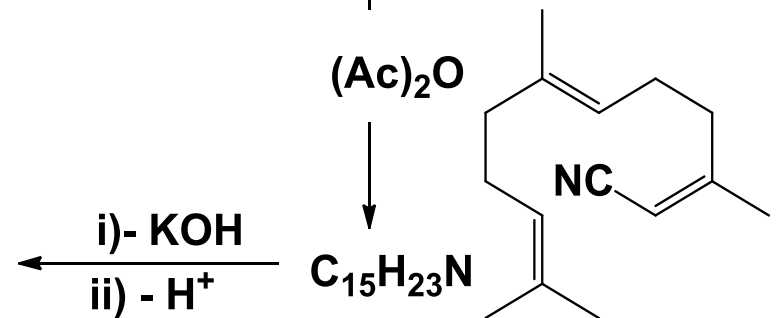
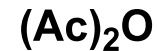
$C_{15}H_{26}O$
Farnesol
(1)



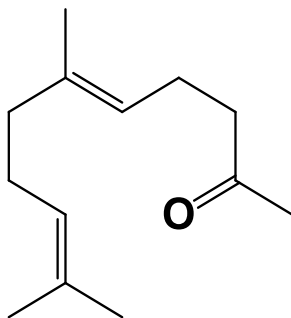
$C_{15}H_{24}O$
Farnesal
(2)



$C_{15}H_{25}NO$
Farnesal Oxime
(3)

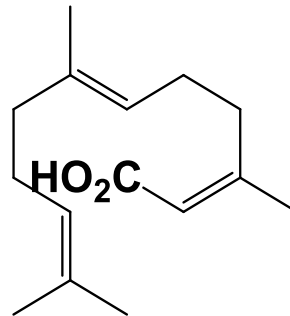


farnesal cyanide
(4)



Geranylacetone
(6)

+



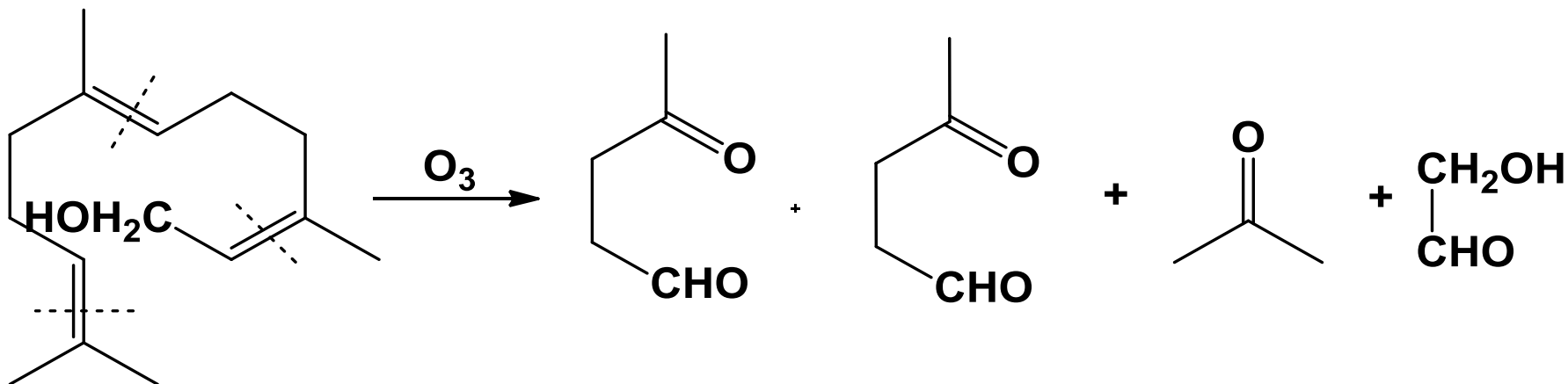
Farnesenic acid
(5)



alamy stock photo

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

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





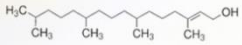
التربينات الثنائية (الداي تربينات)

Diterpenoids

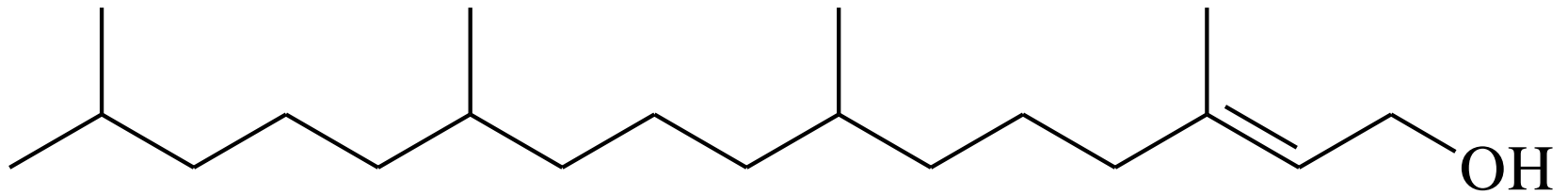


تحتوي كل من هذه التربينات علي أربع وحدات أيزوبرين وعشرون ذرة من الكربون. وتوجد التربينات الثنائية بأشكال وهياكل بنائية متعددة ، فمنها التربينات المفتوحة ومنها التربينات أحادية الحلقة والثنائية والثلاثية والرباعية الحلقات ويتغير المحتوى البنائي للتربين وفقا لنوع النبات وكذلك الفصل من السنة الذي يجمع فيه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

Phytol



تربينات ثنائية لاحقية Phytol (الفيتول) $C_{20}H_{40}O$



Phytol

is produced from hydrolysis of chlorophyll

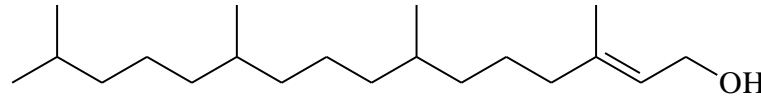
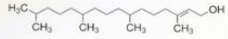
تربين ثنائي لاحقي ينتج من التحلل المائي للكلوروفيل ويشكل جزء من تركيب فيتامين E وفيتامين K .

اثبات الشكل التركيبي

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

٢- الهدرجة الحفزية كونت داي هيدروفيتول وهو هيدروكربون مشبع $C_{20}H_{42}O$ لذا الفيتول تربين ثنائي لاحقي ويحتوي رابطة واحدة مزدوجة .

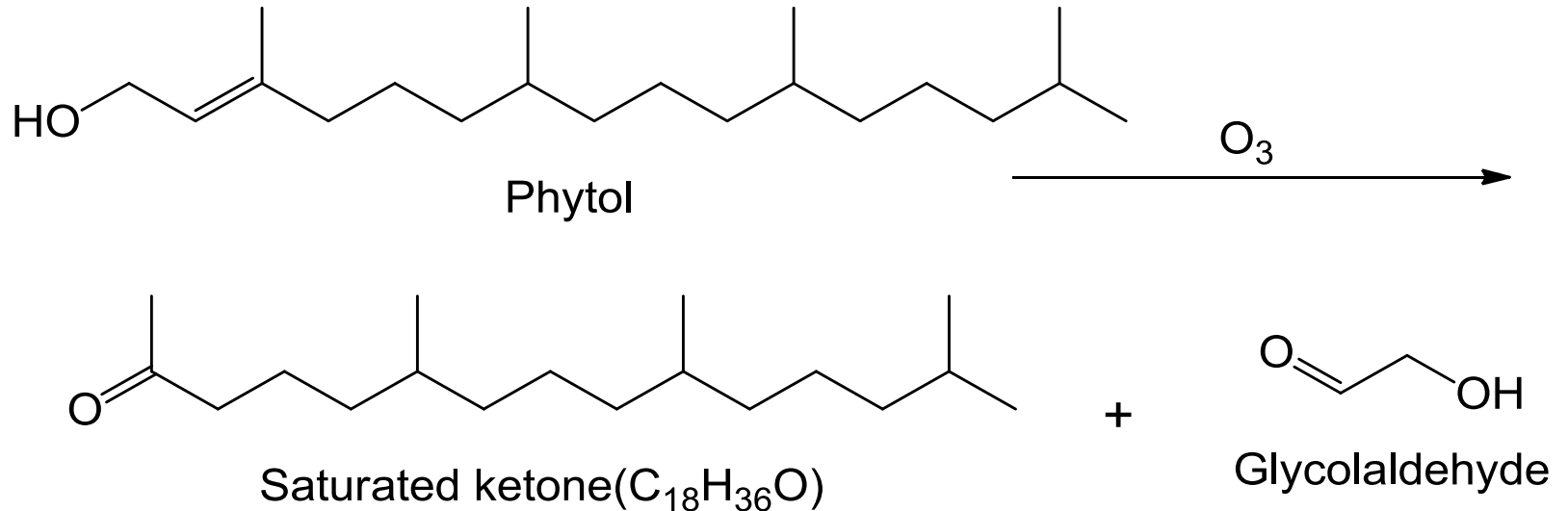
Phytol



Phytol
is produced from hydrolysis of chlorophyll

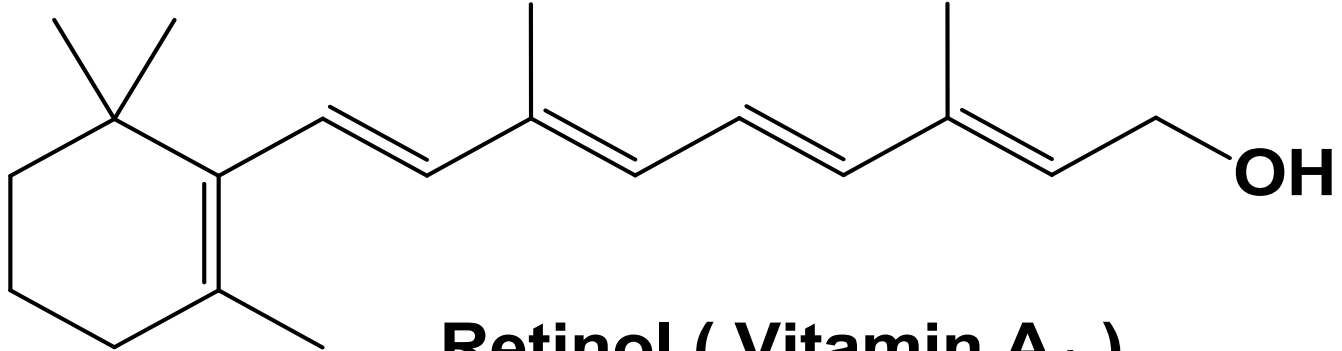
اثبات الشكل
التركيبى للفايتول

٣- التفاعل مع الاوزون ثم التحلل المائي يكون جليكول الدهيد $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHO}$ بالإضافة الي كيتون مشبع له صيغة جزيئية $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$.
٤- يتكون الفاييتول من اربعة وحدات ايزوبرين متصلة بطريقة (رأس-ذيل).





تربينات ثنائية أحادية الحلقة الريتينول (فيتامين A₁) $C_{20}H_{30}O$



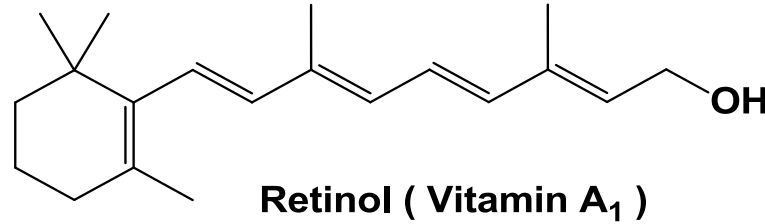
Retinol (Vitamin A₁)

الريتينول (فيتامين A₁) 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 الذي عند تناوله يتحلل مائياً في الجسم الى جزيئين من فيتامين A₁ .

كما يوجد كذلك حراً أو في شكل استر كما في زيت كبد الحوت وكذلك في دمه ويساعد فيتامين A₁ على مقاومة الجسم للأمراض، حيث ان نقصه يتسبب في مرض العشي الليلي عند الإنسان كما ان الريتينول قد فصل في أول الأمر في شكل زيت أصفر لزج ، ولكن ومؤخراً أمكن الحصول عليه في صورة بلورية ذات درجة انصهار ٦٤ م.



الريتينول (فيتامين A) $C_{20}H_{30}O$



إستنتاج الصيغة التركيبه لتربين الريتينول:

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

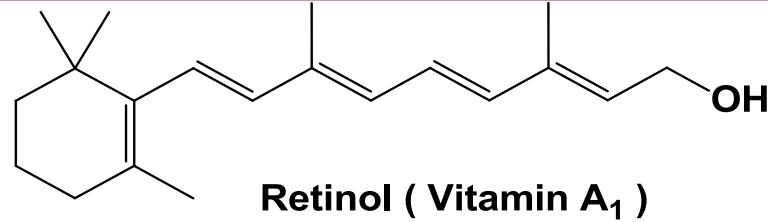
٢- وبأكسدة الريتينول في ظروف بسيطة أمكن الحصول على الالدهيد المقابل صيغته الجزيئية هي $(C_{20}H_{28}O)$ ريتينال وهذا يعني ان الريتينول كحول اولي غير مشبع.

٣- وبالهدرجة الحفزية للريتينول تم الحصول على 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 المزدوجة اي أن الريتينول يحتوى على خمس روابط ثنائية متبادلة وعلي هذا فإن الريتينول هو تربين ثنائي أحادي الحلقة في صورة كحول أولى عديد الأوليفين المتبادل.



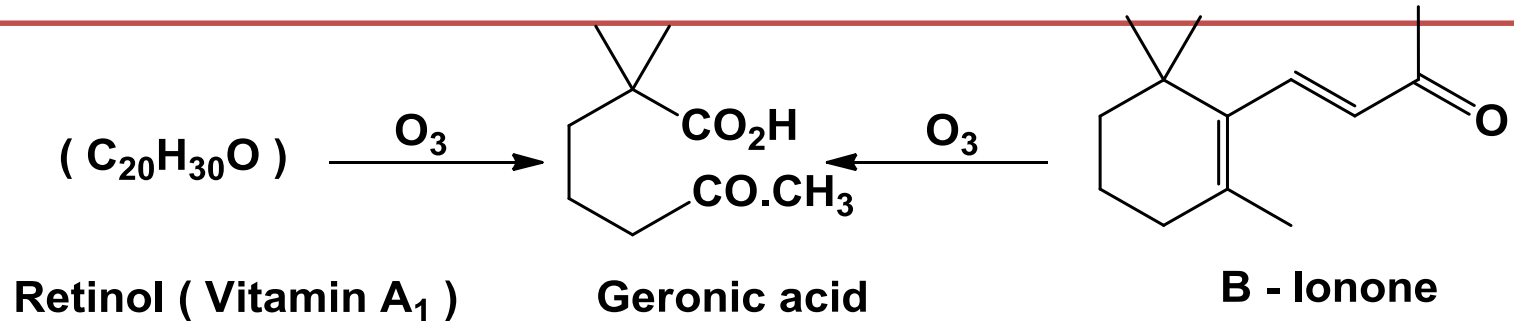
اثبات الشكل التركيبي الريتينول (فيتامين A₁)



4- ومن الأوكسدة التجزيئية له بواسطة الأوزون، أمكن الحصول على حمض الجيرونيك الذي ينتج كذلك من أكسدة مركب البيتا-أيونون (B-Ionone) المعروف وعلى هذا يكون مركب البيتا-أيونون (B-Ionone) هو جزء من التركيب البنائي للترينين .

وبتطبيق قاعدة الأيزوبرين على تربين الريتينول امكن اثبات التركيب البنائي له.
5- تم التحقق من التركيب البنائي لترينين الريتينول (فيتامين A₁) وذلك بتخليقه من مركب البيتا-أيونون (B-Ionone)

6-فيتامين A₁ يمكن الكشف عنه بتكوين لون ازرق مع محلول ثلاثي كلوريد الانتيمون في الكلوروفورم





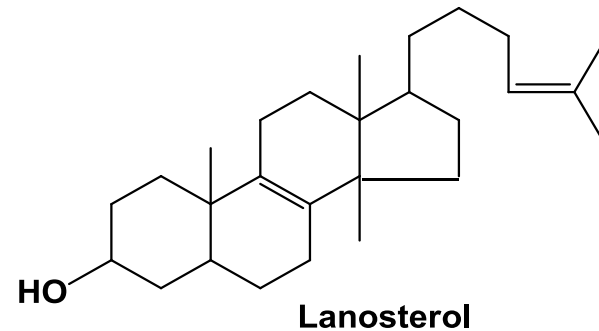
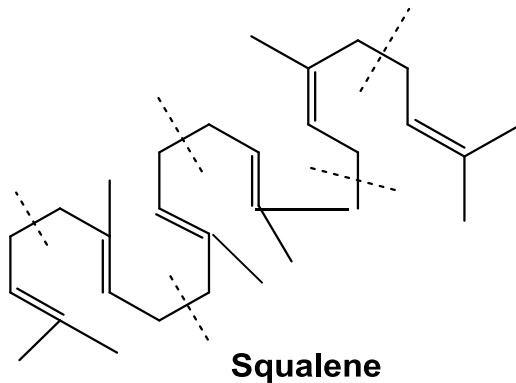
squalene

Triterpenoids التربينات الثلاثية

Olives
are also
a good,
natural
source of
squalene



- تحتوي في بنائها الكيميائي على ثلاثون ذرة من الكربون العضوى وعلى شكل ستة وحدات من الأيزوبرين في هيكل سلسلة مفتوحة أو مغلقة، في شكل أربع أو خمس حلقات، إلا أن التربينات خماسية الحلقة هي الأكثر شيوعا في الطبيعة وخاصة في المملكة النباتية، والبعض له أصل حيوانى.
- وتتوافر التربينات الثلاثية في الطبيعة في 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 في 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 الهرمونات في الجسم الحيوانى.



التربينات الرباعية (التترا تربينات) الكاروتينات

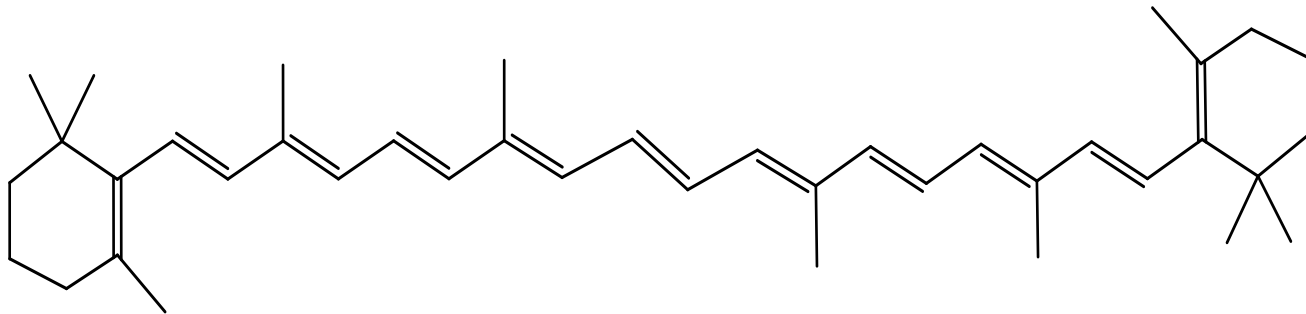


shutterstock.com • 1669182919

Tetraterpenoids

(التربينات الرباعية) التترا تربينات

- ١- هي مجموعة التربينات التي تحتوى على أربعين ذرة من الكربون فى صورة ثمانية وحدات من وحدات الأيزوبرين والمتصلة مع بعضها البعض فى سلاسل مفتوحة او مغلقة. وتُمثِّل هذه المجموعة من التربينات مُعظَم الصبغات الطبيعية المنتشرة فى النبات والحيوان.
- ٢- تعرف عامة كذلك باسم الكاروتينات ومنها مركب البيتا-كاروتين $C_{40}H_{56}$ وهو أكثر التربينات الرباعية انتشارا فى الطبيعة. ويوجد هذا التربين فى جذور نبات الجزر والذى يرجع له اللون الأحمر او البرتقالي لهذه الجذور.



B - Carotene



© CanStockPhoto.com - csp52360564



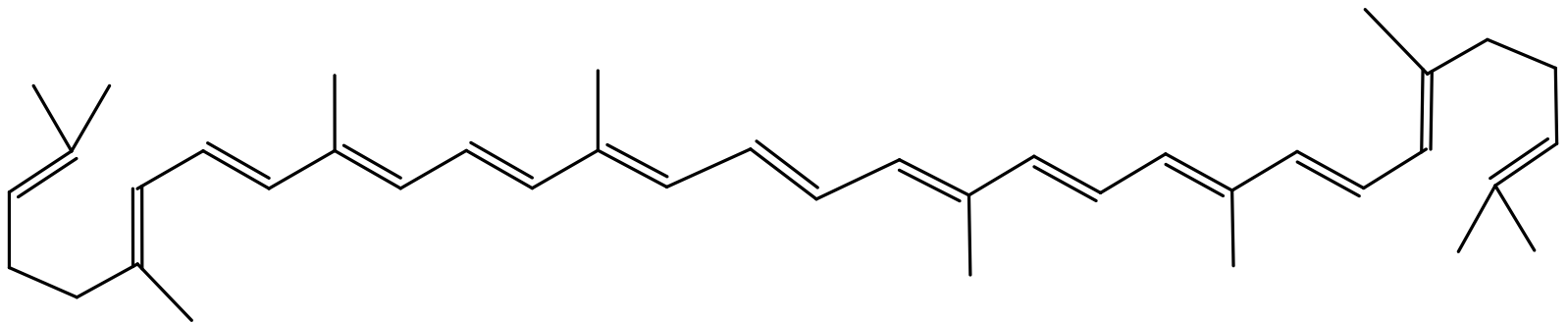
التربينات الرباعية (التترا تربينات) الكاروتينات (Carotenoids) Tetraterpenoids

٣- كما أن وجود إحدى عشر رابطة مزدوجة متبادلة في التركيب البنائي لهذا الصبغ يؤدي إلى امتصاص الضوء في المنطقة المرئية منه.

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

٥- ويعتبر هذا التربين المتشكل اللاحقي لمركب البيتا-كاروتين الذي يعتبر المركب السلف لفيتامين A₁ أثناء تخليقه حيويًا داخل الخلية الحية.

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



Lycopene C₄₀H₅₆



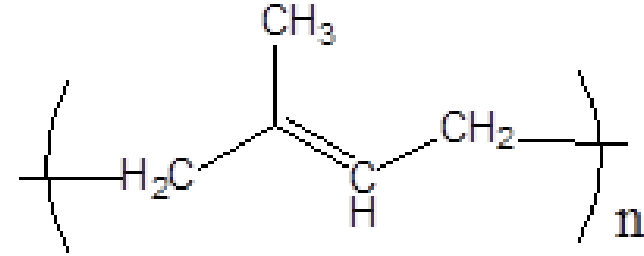
التربينات العديدة

Poly terpenes-Rubber

- يحتوي هذا النوع من التربينات العديد من وحدات الأيزوبرين متصلة مع بعضها في سلاسل مستقيمة او متفرعة ويختلف طولها وتفرعها باختلاف نوع المركب وكذلك المصدر الطبيعي له .
- من أهم امثلتها المطاط الطبيعي، والذي يستخرج علي هيئة سائل أبيض لزج من شجر المطاط المتواجد في المناطق الاستوائية وشبه الاستوائية، ويتكون تربين المطاط الطبيعي 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 بامرار تيار من الهواء الدافئ.



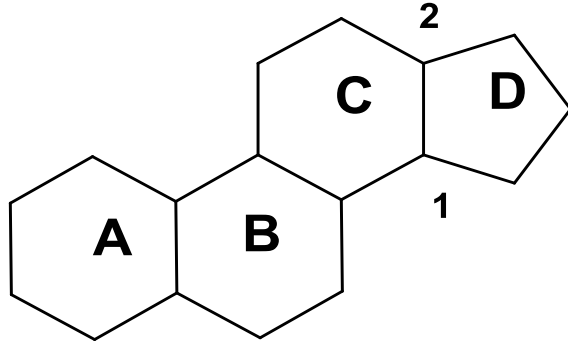
المطاط الطبيعي (بولي ايزوبرين)



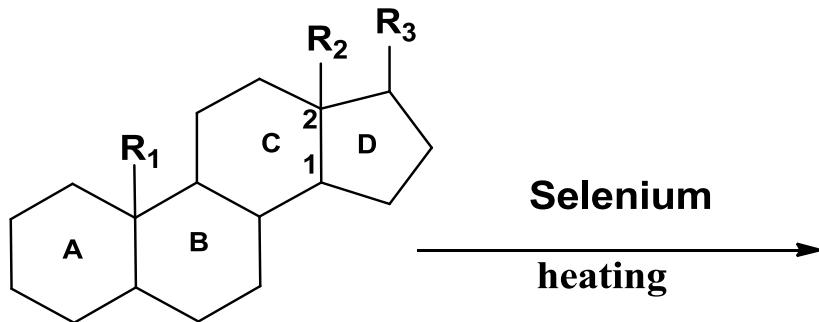
اثبات الشكل التركيبي للمطاط

- ويتكون تربين المطاط الطبيعي من الآلاف من وحدات الايزوبرين المتصلة مع بعضها.
- ١-التقطير الاتلافي للمطاط الطبيعي اعطي الايزوبرين كنتاج للتقطير وهذا يعني ان المطاط مكون من وحدات الايزوبرين وصيغته $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$.
 - 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 او هيدروبروميد المطاط.

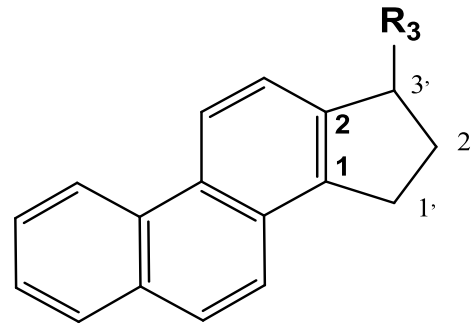
الاستيرويدات



Perhydro-1,2-cyclopentanophenanthrene



Steroid



$R_3 = \text{Me}$ (Diels hydrocarbon)

3'-methyl-1:2-cyclopentenophenanthrene

$R_3 = \text{H}$ 1:2-cyclopentenophenanthrene

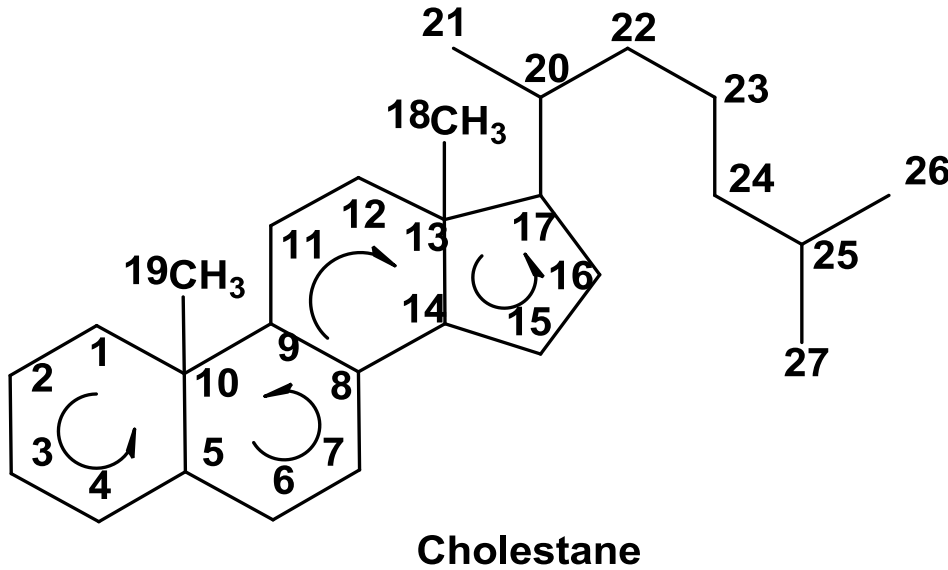
تعريف الاستيرويدات

- 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 التشعب وايضا في شكل المجموعات المستبدلة R_1, R_2, R_3 غالبا مجموعات ميثيل وتختفي R_1 في الهرمونات الانثوية لان الحلقة الاولى تكون اروماتية وقد تختفي R_3 في بعض المركبات الاستيرويدية.

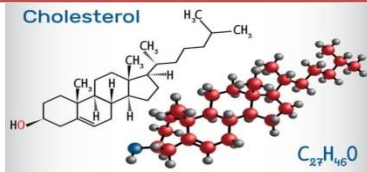
كما تعرف الاستيرويدات بانها اي مركب يعطي عند تسخينه مع السيلينيوم هيدروكربون يعرف بمركب ديلز هيدروكربون الاروماتي بالاضافة الي نواتج اخري .

الستيرويدات

تقسيم الستيرويدات



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



تقسيم الستيرويدات

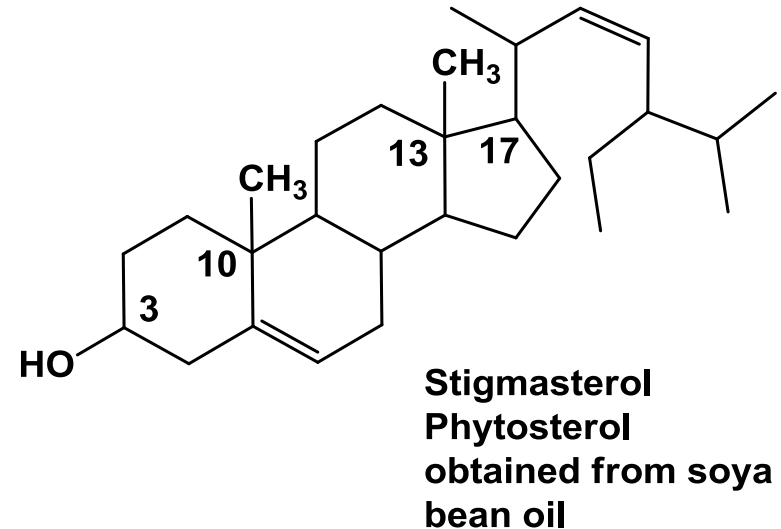
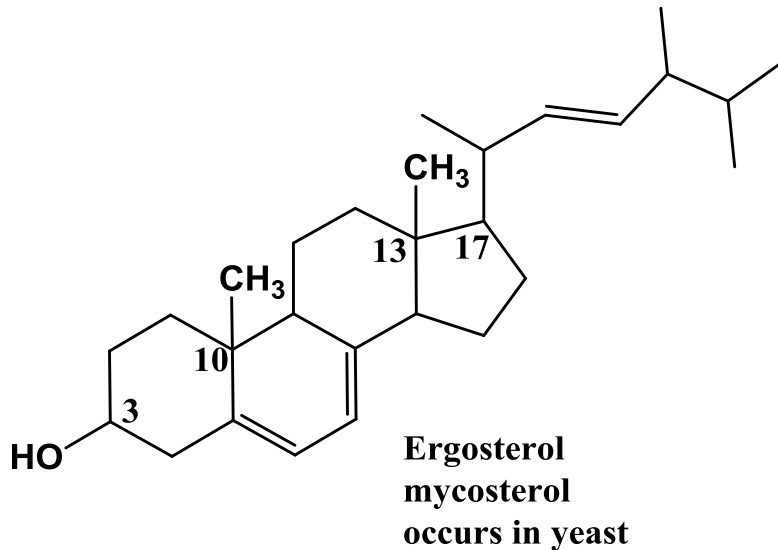
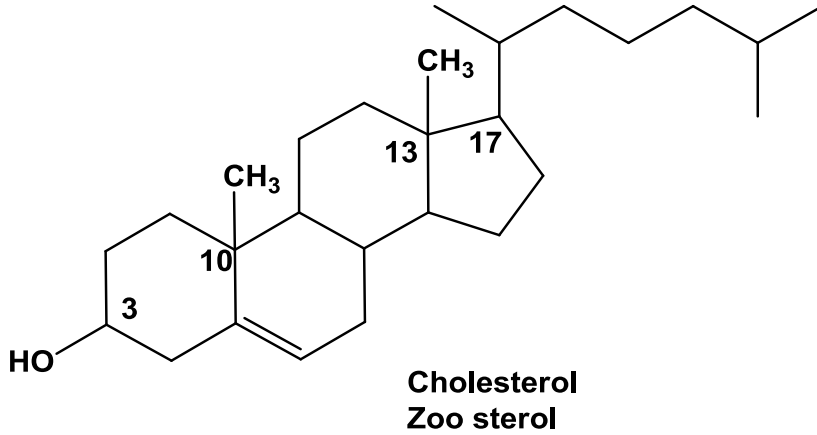
- تقسم الستيرويدات الي عدة اقسام اهمها
- 1- الستيرويدات (الكوليسترول) Sterols
 - 2- فيتامين D (فيتامين D2) VitaminD
 - 3- الاحماض الصفراوية (حمض الكولييك) Bile Acids
 - 4- الهرمونات الستيرويدية (بروجستيرون) Steroidal Hormones or Sex Hormones
 - 5- هرمونات الغدة الكظرية (الفوق كلوية) (كورتيزون) Adrenocortical hormones



Sterols الستيرويدات



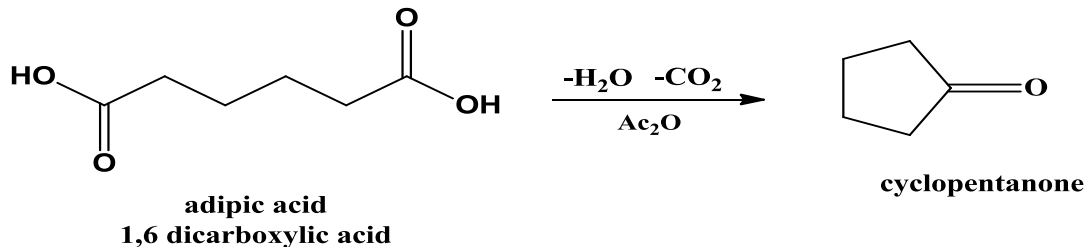
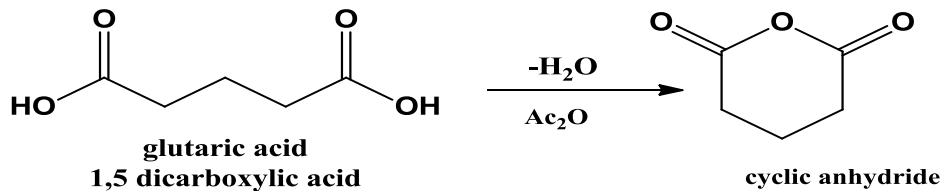
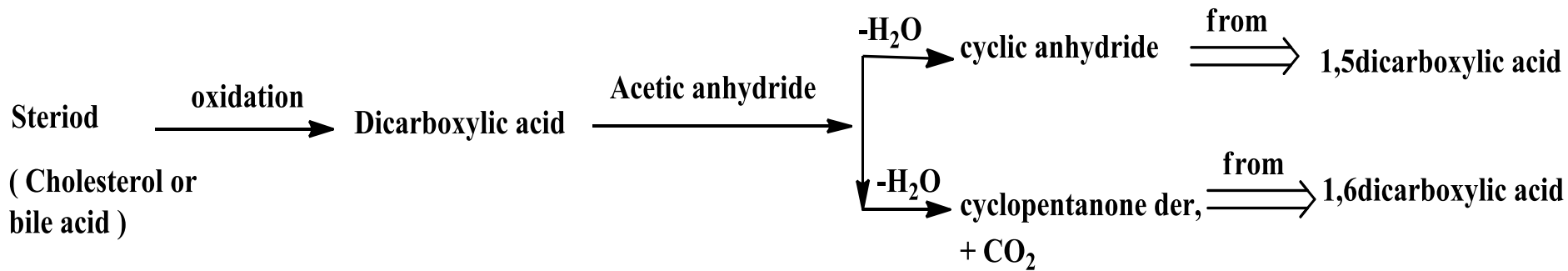
الستيرويدات هي استيرويدات كحولية تحتوي علي سلسلة جانبية في ذرة الكربون ١٧ في الحلقة الخماسية وهي مركبات بلورية واسعة الانتشار في عدة مصادر طبيعية وتقسم الي استيرويدات حيوانية توجد في الانسجة الحيوانية (كوليسترول) واستيرويدات نباتية توجد في الانسجة النباتية (ستيغماستيرول) و الميكوستيرويدات وتوجد في الفطريات والخمائر (ارجوستيروول) والمارين استيرويدات وتوجد في انسجة الطحالب البحرية .



تحديد الحلقات في الستيرويدات - قاعدة بلانك

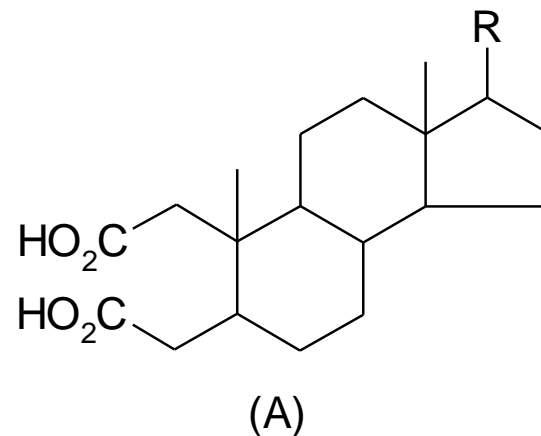
Determination of the nucleus - Blanc Rule

كل الستيرويدات تتكون من هيكل كربوني رباعي الحلقة (سيكلوبنتان بيرهيدرو فينانثرين) وهذا تم اثباته عند تسخين الستيرويد مع السيلينيوم ليعطي مشتق سيكلوبنتينو فينانثرين .
 ولإثبات حجم كل حلقة في الستيرويدات تجري الأكسدة للستيرويد فتفتح الحلقات لتعطي أحماض ثنائية الكربوكسيل ولمعرفة طبيعة هذه الأحماض تطبق قاعدة بلانك والتي تنص علي :
 عند التسخين مع اسيتيك انهيدريد الأحماض ١،٥ داي كربوكسيليك تكون انهيدريد حلقي مع فقد ماء اما الأحماض ١،٦ داي كربوكسيليك فتكون سيكلوبنتانون مع فقد ثاني أكسيد الكربون بالإضافة لفقد الماء.

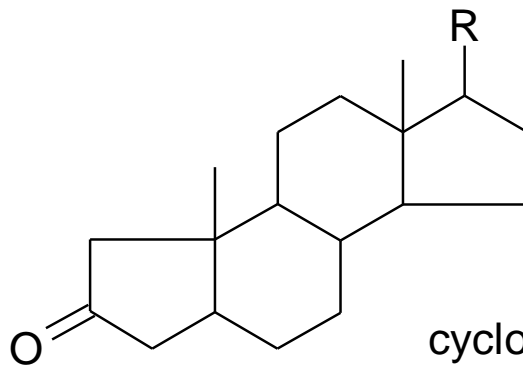


تحديد حجم الحلقة A في الكوليسترول وحمض الكوليك

cholesterol and/ or cholic acids



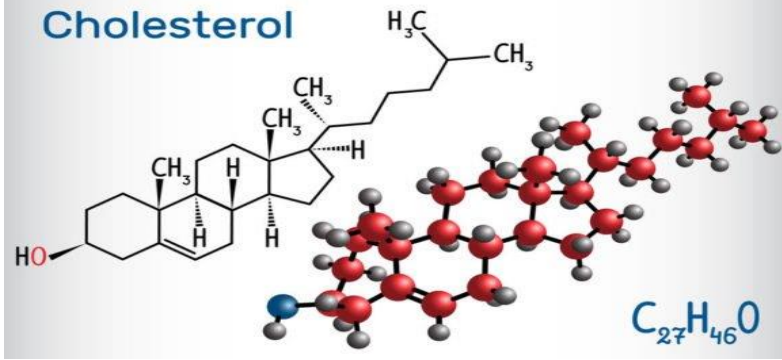
Ac_2O



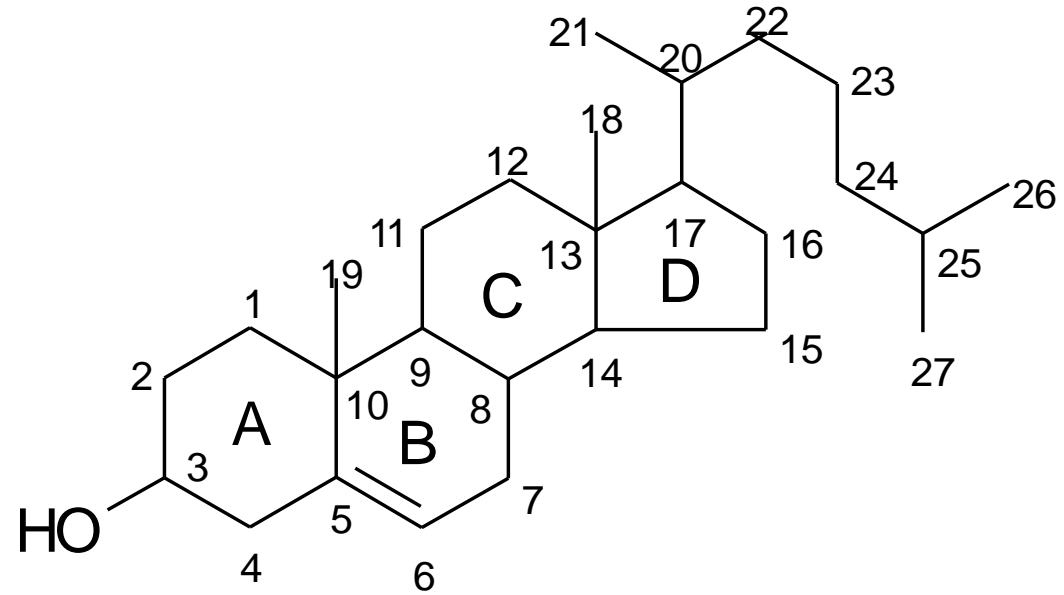
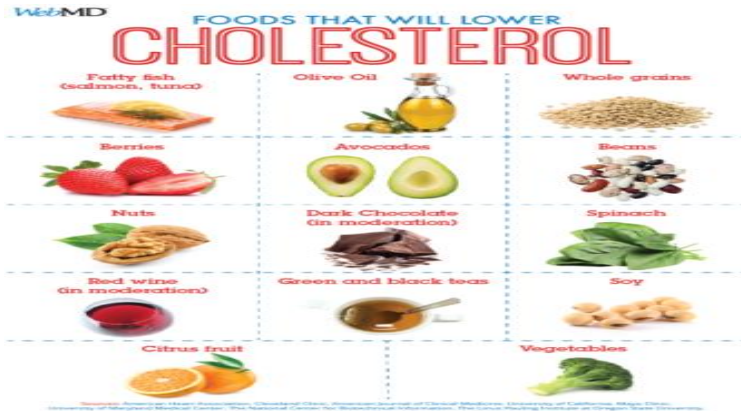
cyclopentanone deriv.

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

Cholesterol



كوليسترول Cholesterol

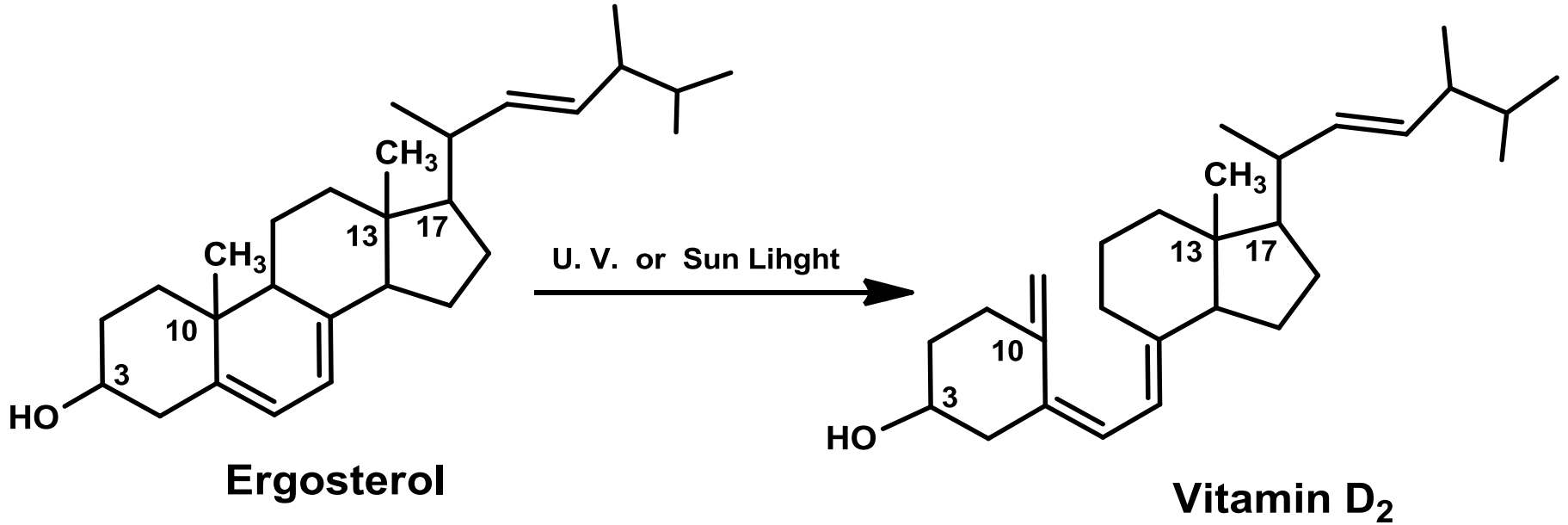


تركيب الكوليستيرول

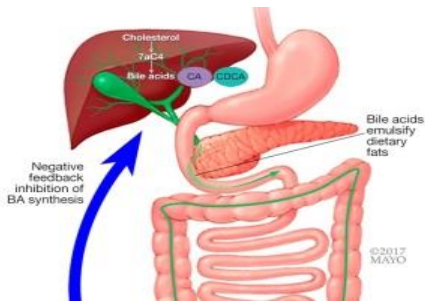
- تتكون نواة الكوليستيرول من هيكل كربوني رباعي الحلقة ، ثلاث حلقات سداسية A,B,C وحلقة خماسية D .
- توجد مجموعة هيدروكسيل ثانوية عند ذرة الكربون رقم ٣ ورابطة مزدوجة بين C-5 and C-6 حيث ان الهدرجة الحفزية للكوليستيرول كونت الكوليستانول وهو كحول ثانوي مشبع وباكسدته بحمض الكروميك اعطي كوليستانون وهو كيتون وباختزال الكيتون باختزال كلمنسون اعطي الهيدروكربون المشبع كوليستان $C_{27}H_{48}$.
- هناك مجموعتان ميثيل زاويتان في C-10 و C-13 ، وسلسلة جانبية مشبعة C_8H_{17} عند C-17 .

Ergocalciferol Vitamin D₂

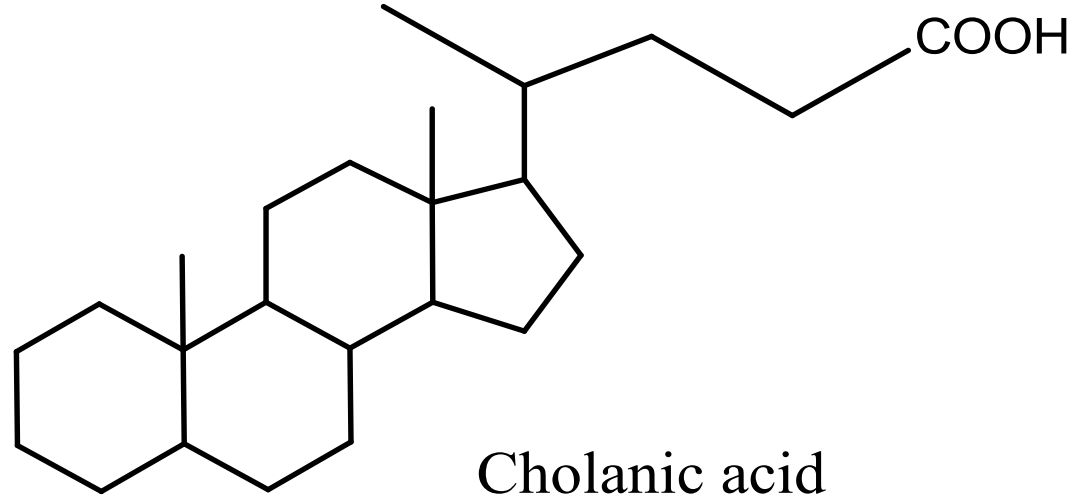
تحويل ارجوستيرول الي فيتامين D₂



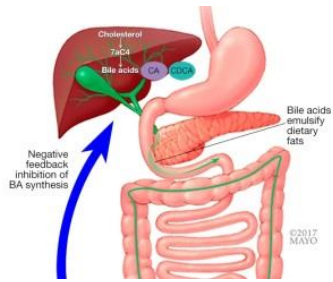
فيتامين D₂ (كالسيفيرول) هو المسئول عن تكوين العظام في الجسم ويمكن تحويل ارجوستيرول الي فيتامين D₂ وذلك عن طريق تعرضه للاشعة فوق البنفسجية ويتم فتح الحلقة B ولذلك يعتبر النسيج الجلدي للحيوانات من اغني الانسجة بفيتامين D₂ وذلك لتعرضه للشمس .



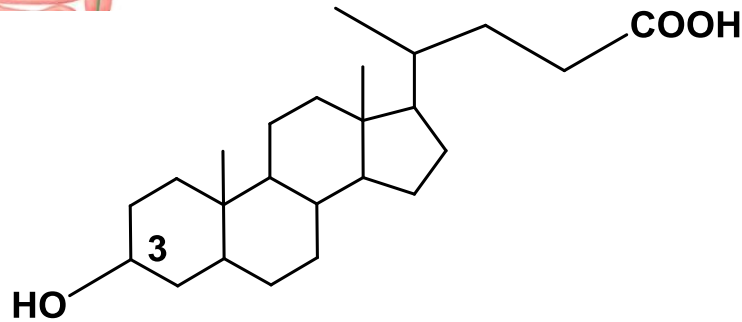
الأحماض الصفراوية Bile acids



والأحماض المرارية الطبيعية هي مشتقات هيدروكسيلية لحمض الكولانك Cholanic acid الذي يعد المصدر الأساسي لهذه الأحماض حيث تشتق منه داخل الكبد ، أو من خلال تحولات حيوية تحدث لمركب الكولستيرول وتوجد هذه الأحماض داخل الحوصلة المرارية والأحماض هي حمض ليثوكوليك (3-هيدروكسي حمض كولانيك) وحمض دي اوكسي كوليك وحمض شينودي اوكسي كوليك وحمض الكوليك.

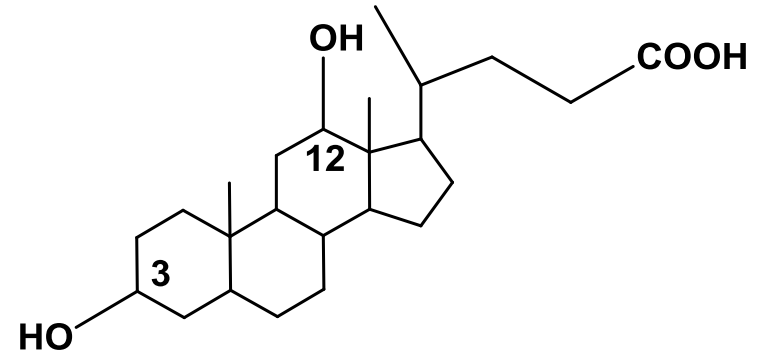


الأحماض الصفراوية Bile acids



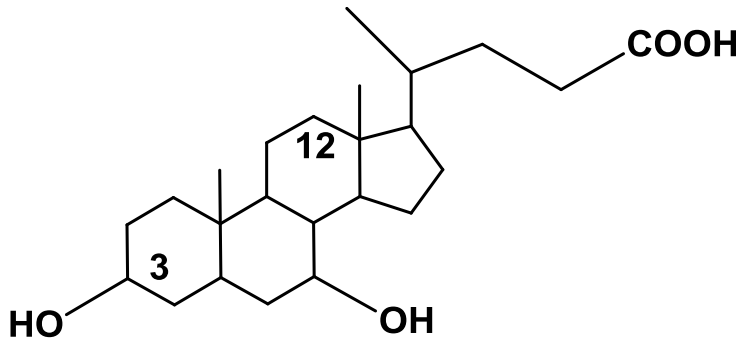
3-Hydroxycholanic acid

Lithocholic acid



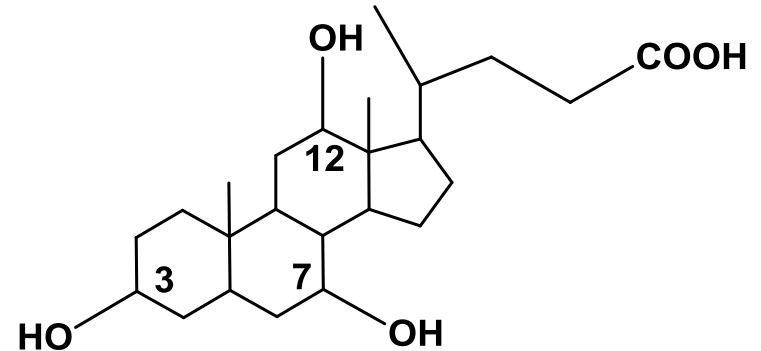
3,12-dihydroxycholanic acid

Deoxycholic acid



3,7-Dihydroxycholanic acid

Chenodeoxycholic acid

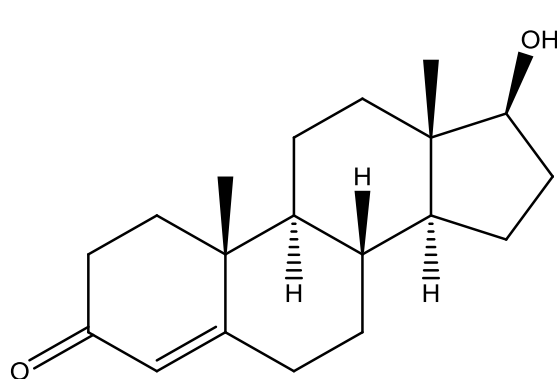


3,7,12-Trihydroxycholanic acid

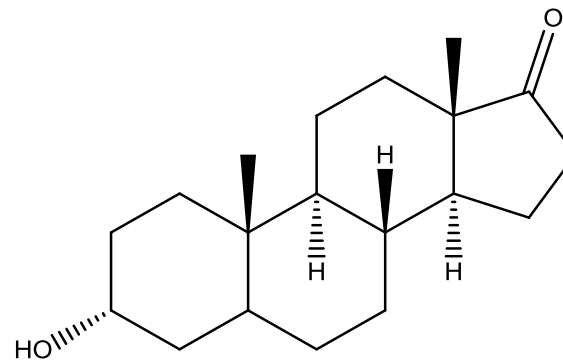
Cholic acid

Sex Hormones الهرمونات الجنسية

١- الهرمونات الذكورية (الاندروستيرون- التستوستيرون)

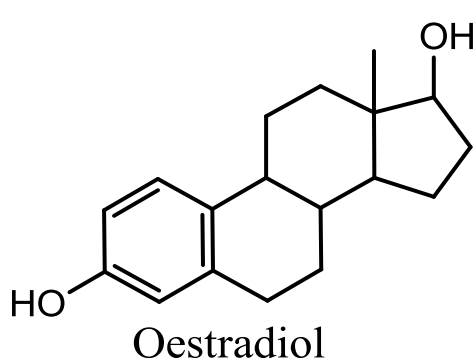


Testosterone

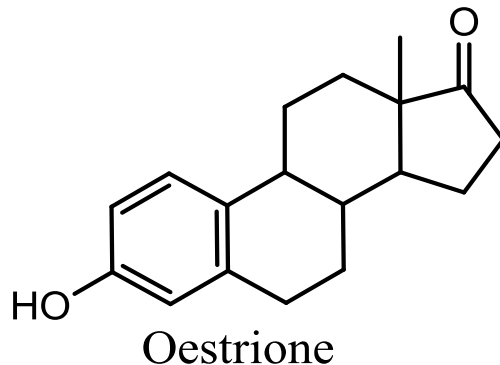


Androsterone

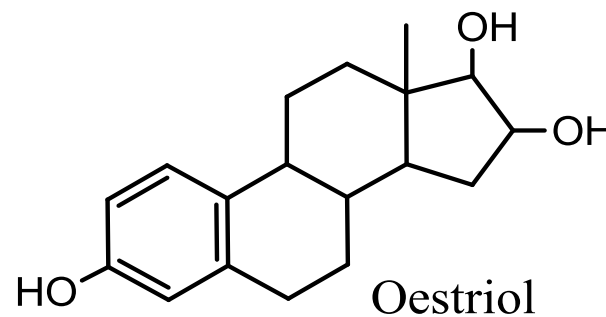
٢- الهرمونات الأنثوية او الأستروجينات Oestrogens(Female Hormones)



Oestradiol

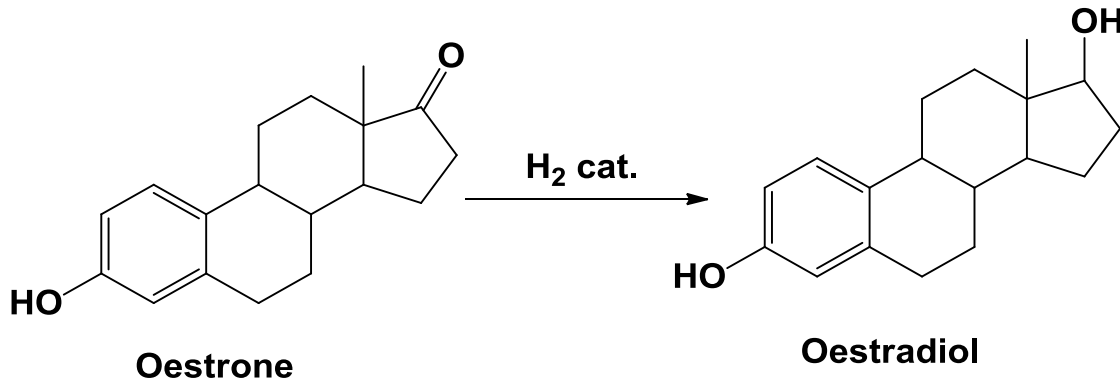


Oestrone



Oestriol

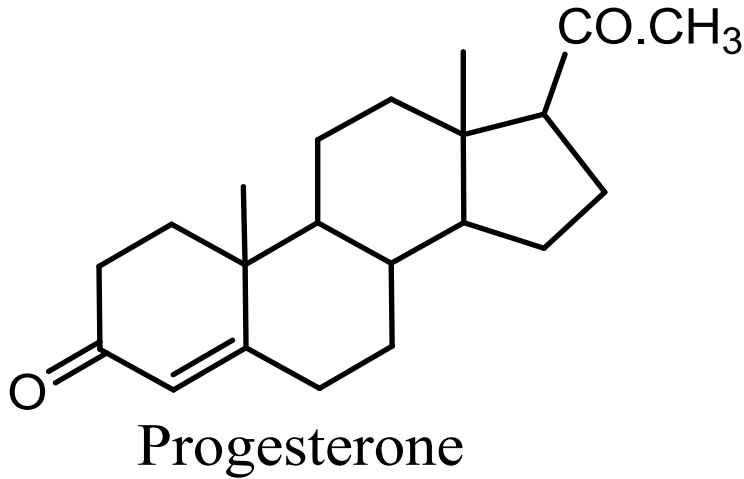
الأستروجينات او الهرمونات الأنثوية وتشارك في وجود مجموعة هيدروكسيل فينولية علي ذرة الكربون رقم ٣ كما امكن تخليقها من مركب D.E.A (ديهيدرو ابياندروستيرون) الذي يتم اشتقاقه من الكوليستيرول.



(Oestrogens)

الاستيروجينات

يشترك هرمون الاستراديول من الهدرجة الحفزية للاوستيرون او باستخدام ليثيوم الومنيوم هيدريد .



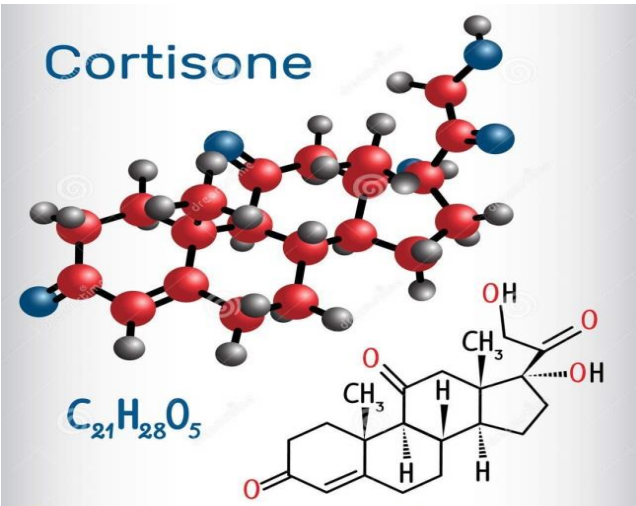
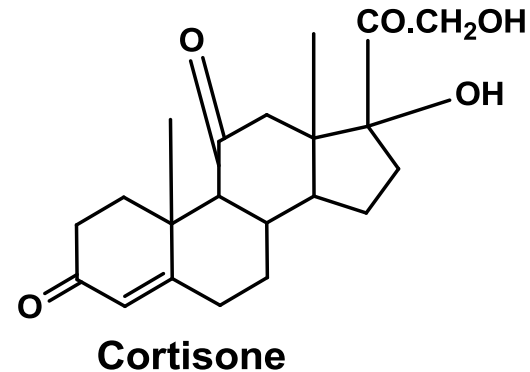
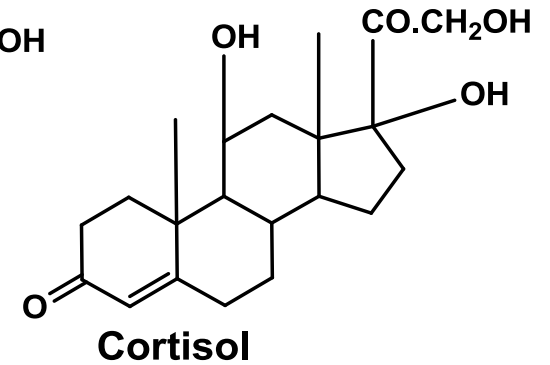
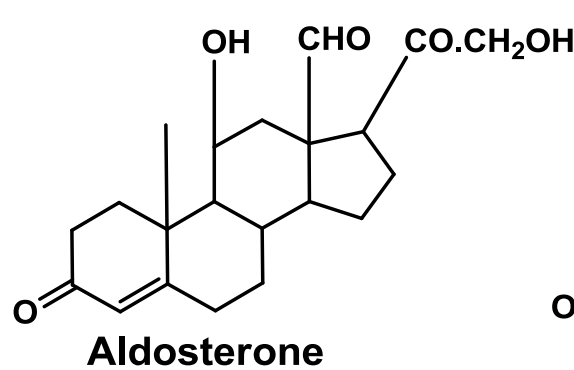
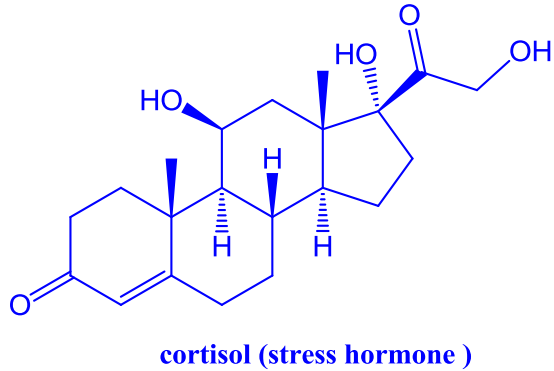
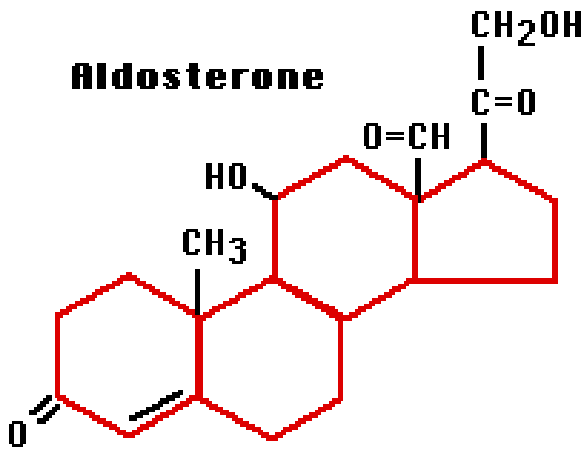
هرمونات الحمل او الجستوجينات (Gestogens)-Progesterone

- البروجستيرون هو اهم هرمونات الحمل .
- البروجستيرون هو الفاوبيتا كيتون غير مشبع ويمكن تخليقه من كل من ارجوستيرون (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.



المراجع

1- I.L.FINAR Organic Chemistry VOL2