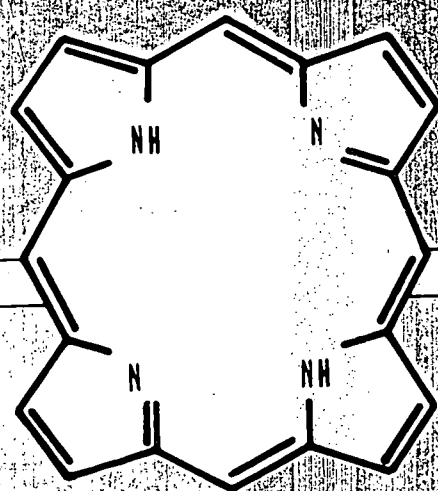


# المركبات الحلقية غير المتجانسة والحيوية



الدكتور حمد بن عبدالله اللحيان  
الدكتور محمد بن إبراهيم الحسن  
الدكتور سالم سليم الذياب

جامعة الملك سعود  
عمادة شؤون المكتبات



# المركبات الحلقية غير المتجانسة و الجيوية

## تأليف

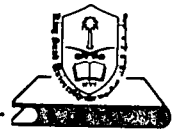
الدكتور حمد بن عبدالله اللحيان      الدكتور محمد بن إبراهيم الحسن  
أستاذ      أستاذ

الدكتور سالم بن سليم الذياب  
أستاذ

قسم الكيمياء - كلية العلوم  
جامعة الملك سعود

عمادة شؤون المكتبات - جامعة الملك سعود

ص ب ٢٢٤٨٠ الرياض ١١٤٩٥ المملكة العربية السعودية



## مقدمة الطبعة الأولى

حيث إن المكتبة العربية تفتقر إلى الكتب العلمية ذات الصورة العصرية، التي تجمع بين الفائدة والأصالة العلمية في التعبير وقرن التعبيرات والتفسيرات والمصطلحات العربية بالمصطلحات المتعارف عليها عالمياً. وانطلاقاً من حاجة الطالب العربي إلى بعض المراجع في مجال الكيمياء باللغة الأم، ولأن معظم الكتب المؤلفة على ندرتها ينقصها كثير من المتطلبات التي تجعلها في المستوى العلمي المناسب والمنافس الذي يتطلبه القارئ للكتاب الجامعي. فلقد قمنا بوضع فكرة كتاب عن المركبات الحلقية غير المتجانسة، والمركبات الحيوية موضع التنفيذ آخذين بعين الاعتبار حاجة المكتبة العربية وكذلك طلاب الجامعات إلى توافر مثل هذا الكتاب الذي ربما يكون الأول من نوعه باللغة العربية. وهو يأتي ليكون كتاباً مقررًا لمن يدرس هذه الموضوعات ومرجعاً لمن يريد الاستزادة في هذا المجال. وعلى العموم فإن هذا الكتاب يحتوي على ما بين .

الباب الأول: عن المركبات الحلقية غير المتجانسة ويشتمل على خمسة فصول تهتم بالتسمية والتحضير والتفاعلات والخصائص ومصادرها الطبيعية لأنواع المختلفة من المركبات الحلقية غير المتجانسة ذات الحلقات الخماسية والسداسية سواء كانت ذات ذرة واحدة غير متجانسة أو ذات ذرتين غير متجانستين ومشتقاتها بالإضافة إلى المركبات القلويدية.

أما الباب الثاني: فهو يشمل المركبات الحيوية مثل الحموض الأمينية والبروتينات

## مقدمة الطبعة الثانية

نتيجة للإقبال الكبير على هذا الكتاب فقد نفذت الطبعة الأولى منه في وقت قياسي. ولذلك استجابة لهذا الطلب. فقد قمنا بعون الله وتوفيقه بتنقيح الطبعة الأولى وإجراء بعض التصحيحات والتعديلات وإضافة بعض الموضوعات المهمة في المركبات الحلقية غير المتجانسة والحيوية.

نرجو أن يكون الكتاب بطبعته الثانية مفيداً وذا نفع للجميع وفي الختام لا يسعنا إلا أن نشكر جميع من تقدم باقتراحات أو تعديلات أو إضافات أو تصحيحات جعلت الكتاب في صورة أفضل من ذي قبل.

المؤلفون

## المحتويات

### الصفحة

هـ	مقدمة الطبعة الثانية
ز	مقدمة الطبعة الأولى

## الباب الأول

### المركبات الحلقية غير المتجانسة

#### الفصل الأول: تعريف المركبات الحلقية غير المتجانسة وتسميتها

٣	مقدمة
٥	المركبات الحلقية غير المتجانسة وتسميتها
٦	المركبات غير المتجانسة أحادية الحلقة وتسميتها
١٦	المركبات غير المتجانسة عديدة الحلقات وتسميتها
٢٠	أسئلة

#### الفصل الثاني: الحلقات الخماسية ذات ذرة واحدة غير متجانسة

٢٣	مقدمة
٢٤	البيرول
٢٤	طرق التحضير
٢٦	طريقة بال - نور
٢٧	طريقة نور
٢٨	طريقة هانتز

ك	المحتويات
٦٣	تفاعلات الإضافة
٦٦	تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية
٧٢	المشتقات
٧٢	تأثير المجاميع الساحبة للإلكترونات
٧٢	الفيوروفورال
٧٥	حمض الفيورويك
٧٥	تأثير المجاميع المعطية للإلكترونات
٧٧	الثيوفينات
٧٨	طرق التحضير
٨٠	الخواص الفيزيائية والتراكيب
٨١	الخواص الكيميائية
٨١	تفاعلات الإضافة
٨٥	تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية
٩١	المشتقات
٩١	ثيوفين - ٢ - ألدهيد
٩٢	٢ - نيتروثيوفين
٩٢	أسئلة
<b>الفصل الثالث: الحلقات السداسية ذات ذرة واحدة غير متجانسة</b>	
٩٥	مقدمة
٩٦	البريدين
٩٦	طرق التحضير
٩٧	طريقة هانتزش
٩٩	الخواص الفيزيائية والصفة العطرية
١٠٠	الخواص الكيميائية
١٠٠	تفاعلات الإضافة
١٠٤	تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية

١٤٢	القلويدات التي تحتوي على مجموعة ايزوكينولين
١٤٢	القلويدات التي تحتوي على مجموعة البيورين
١٤٣	القلويدات الستيرويدية
١٤٣	الاستخلاص
١٤٤	أسئلة

## الباب الثاني المركبات الحيوية

### الفصل السادس : الكربوهيدرات

١٤٧	مقدمة
١٤٨	التصنيف
١٤٨	الكربوهيدرات أحادية السكر
١٥٠	التركيب الفراغي للكربوهيدرات أحادية السكر
١٥٢	التركيب الحلقي للجلوكوز
١٥٤	التمثيل الحلقي الفراغي للسكريات
١٥٦	الخواص الفيزيائية لأحادية السكر
١٥٦	تفاعلات الكربوهيدرات أحادية السكر
١٥٦	الاختزال
١٥٧	الأكسدة
١٥٩	التفاعل مع فنيل - هيدرازين
١٦٣	تحضير كيليامي وفيشر
١٦٤	تحضير رف وفوهل
١٦٦	تخمير الكربوهيدرات أحادية السكر
١٦٦	الكربوهيدرات قليلة السكر
١٦٨	الكربوهيدرات عديدة السكر
١٧١	الكربوهيدرات الأمينية

٢١٧	تفاعلات الإضافة
٢١٨	أكسدة الجليسيريدات
٢١٩	الصابون والمنظفات
٢١٩	الصابون
٢٢١	المنظفات
٢٢٤	أسئلة
٢٢٥	مراجع مختارة
٢٢٧	ثبت المصطلحات العلمية
٢٤١	كشاف الموضوعات
٢٥١	الجدول الدوري للعناصر



٢٩	الخواص الفيزيائية والتراكيب
٣١	الخواص الكيميائية
٣١	التفاعلات
٣١	الخواص القاعدية
٣٢	الخواص الحمضية
٣٤	تفاعلات الإضافة
٣٨	تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية
٤٣	المشتقات
٤٣	بيروكسيد - ٢ - ألدهيد
٤٣	حمض - ٢ - بيروكسيد كربوكسيليك
٤٤	الإندولات
٤٧	الخواص الفيزيائية
٤٧	الخواص الكيميائية
٤٨	تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية
٤٩	المنتجات الطبيعية التي تحتوي على ذرة نيتروجين
٤٩	البيروفيرينات
٥١	البيرولات البسيطة
٥٢	المركبات النيتروجينية ذات النشاط الحيوي
٥٧	الفيورانات
٥٧	طرق التحضير
٥٩	الخواص الفيزيائية والتراكيب
٦١	الخواص الكيميائية
٦١	الخواص القاعدية
٦٢	الخواص الحمضية
٦٣	تفاعلات الفيوران
٦٣	تفاعل الفيوران كأثير

١٠٨	تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية
١١١	المشتقات
١١١	ألكيلات البريدين
١١٣	هالوجينات البريدين
١١٤	الكينولين
١١٥	طريقة سكراب
١١٦	أسئلة

### الفصل الرابع : الحلقات الخماسية والسداسية ذات ذرتين غير متجانستين

١١٩	مقدمة
١٢٠	الحلقات الخماسية ذات ذرتين غير متجانستين
١٢٠	البيرازول والإيميدازول
١٢٣	الايزوأوكسازول والأوكسازول
١٢٥	الأيروثيازول والثيازول
١٢٩	الحلقات السداسية ذات ذرتين غير متجانستين
١٣٣	أسئلة

### الفصل الخامس : القلويدات

١٣٥	مقدمة
١٣٦	التصنيف
١٣٧	القلويدات التي تحتوي على مجموعة الأندول
١٣٨	القلويدات التي تحتوي على مجموعة فنيل إيثل أمين
١٣٩	القلويدات التي تحتوي على مجموعة بريدن
١٤١	القلويدات التي تحتوي على مجموعة بيريدين
١٤١	القلويدات التي تحتوي على مجموعة التروبان
١٤٢	القلويدات التي تحتوي على مجموعة الكينولين

١٧٢	دي أكسي الكربوهيدرات
١٧٣	أسئلة

### الفصل السابع : الحموض الأمينية والبروتينات

١٧٥	مقدمة
١٧٦	الحموض الأمينية
١٧٦	التسمية
١٧٨	التصنيف
١٨٠	الحموض الأمينية كأيونات قطبية
١٨١	الخواص الحمضية والقاعدية
١٨٥	تحضير الحموض - ألفا - أمينية
١٩٢	التفاعلات
١٩٢	التفاعلات المميزة لمجموعة الأمين
١٩٥	التفاعلات المميزة لمجموعة الكربوكسيل
١٩٦	الببتيدات
١٩٦	تركيب الببتيدات وتسميتها
١٩٨	التحضير
٢٠٣	البروتينات
٢٠٦	أسئلة

### الفصل الثامن : الدهون والزيوت

٢٠٩	مقدمة
٢١٤	الجليسيريدات (الدهون والزيوت)
٢١٤	التحضير
٢١٦	التفاعلات
٢١٦	التحلل المائي

والزيوت والدهون والكربوهيدرات ، وقد نوقشت جميع هذه المركبات من حيث الخواص الطبيعية والكيميائية والتحضير والفوائد .

وقد أخذ بعين الاعتبار أن يوجد في نهاية كل فصل مجموعة من الأسئلة التطبيقية على ذلك الفصل تساعد على فهم القواعد الأساسية للموضوعات المدروسة .

ونحن إذ نقدم هذا المجهود المتواضع إلى الدارسين والباحثين والمكتبة العربية بصورة عامة فإننا نرحب بأي نقد بناء هادف غرضه المصلحة العامة وتعميق التفكير العلمي السليم ، سائلين المولى العلي القدير أن يمنحنا المزيد من القوة والصبر وأن يكون هذا الإنتاج بداية في مسيرة المشوار العلمي الطويل .

والله الموفق

المؤلفون



## المركبات الحلقية غير المتجانسة

### Heterocyclic Compounds

- تعريف المركبات الحلقية غير المتجانسة وتسميتها
- الحلقات الخماسية ذات ذرة واحدة غير متجانسة
- الحلقات السداسية ذات ذرة واحدة غير متجانسة
- الحلقات الخماسية والسداسية ذات ذرتين غير متجانستين
- القلويدات

## الفصل الأول

### تعريف المركبات الحلقية غير المتجانسة وتسميتها

#### مقدمة

تقسم المركبات العضوية الحلقية عادة إلى :

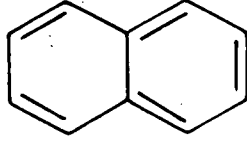
١ - مركبات حلقية متجانسة وهذه قد تكون أليفاتية مثل : السيكلوهكسان (Cyclohexane) والسيكلوبنتان (Cyclopentane) وقد تكون أروماتية مثل البنزين والنفثالين ومشتقاتها.

٢ - مركبات حلقية غير متجانسة وهذه قد تكون أليفاتية مثل : التتراهيدروفوران (Tetrahydrofuran) وقد تكون أروماتية مثل الفيوران (Furan) والثيوفين (Thiophene) وغيرها.

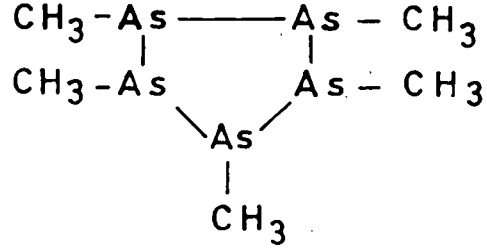
ويمكن أن تُعرَّف المركبات الحلقية غير المتجانسة بأنها عبارة عن مركبات حلقية تحتوي فيها الحلقة على ذرة واحدة على الأقل من عنصر آخر غير عنصر الكربون . ويلاحظ أنه في نواة البنزين تكون جميع الذرات ذات نوع واحد ومثل هذا التركيب الجزيئي يطلق عليه حلقي متجانس (Homocyclic) والقليل من العناصر غير الكربون قادر على تكوين حلقات متجانسة ، ومن أمثلة المركبات الحلقية المتجانسة التي لا تحتوي على عنصر الكربون خماسي مثيل - خماسي ارستيول .



بنزين



نفثالين



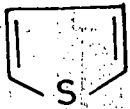
«حلقي متجانس»

«حلقي متجانس»

Pentamethyl-pentaarsacetol

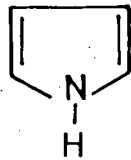
«حلقي متجانس»

أما عندما يوجد في التركيب الحلقي ذرات من عناصر مختلفة فإن هذه المركبات تسمى مركبات حلقية غير متجانسة (Heterocyclic) حيث إن مثل هذه المركبات تحتوي في الغالب على ذرات الكربون مع ذرة أو أكثر من عناصر أخرى، وأكثر هذه العناصر شيوعاً الأكسجين، الكبريت والنترجين وبصورة أقل انتشاراً تدخل عناصر الزئبق، الفسفور، الزرنيخ، الرصاص، وغيرها من العناصر الأخرى. ومن المركبات المعروفة يمكن أن نورد الصيغ الكيميائية الآتية لتوضيح القليل من الاحتمالات العديدة.



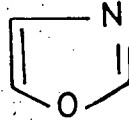
ثيوفين

(Thiophene)



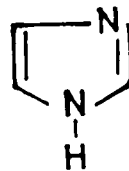
بيرول

(Pyrrole)



أوكسازول

(Oxazole)



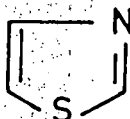
بيرازول

(Pyrazole)



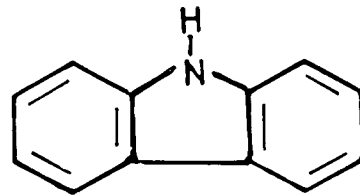
فيوران

(Furan)



ثيازول

(Thiazole)



كاربازول

(Carbazole)

تركيبات الحلقات غير المتجانسة

وسبب كون عناصر الأكسجين والكبريت والنيتروجين ذات قدرة كبيرة على تكوين مركبات حلقية غير متجانسة، أن زاوية تكافؤ هذه العناصر قريبة جداً من زاوية تكافؤ الكربون وعلى هذا يمكن لهذه الذرات أن تحل محل ذرة واحدة أو أكثر من ذرات الكربون في حلقة ما، دون أن تؤدي إلى توتر ملحوظ.

وأغلب المركبات العضوية غير المتجانسة تستخلص من مصادر حيوانية أو نباتية ولها أهمية حيوية كبيرة حيث تدخل في صناعة كثير من الأدوية، وكذلك تلعب دوراً مهماً في بعض العمليات الحيوية ولذلك تستحق الكثير من الدراسة والبحث. ومن المركبات العضوية غير المتجانسة القلويدات مثل الكوكايين والكونين والنكوتين والمبيدات الحشرية التي يمكن أن تحضر بطريقة عملية، كما أنها تدخل في بعض الصناعات مثل النايلون المستخدم في صناعة الملابس بالإضافة إلى عدد من الفيتامينات مثل فيتامين C.

وعلى العموم فإن معرفة كيمياء المركبات غير المتجانسة لها أهمية كبيرة في مجال دراسة المنتجات الطبيعية والتحضيرات الحيوية وعمليات الأيض الدوائية.

ويمكن تحضير هذه المركبات وكثير غيرها في المختبرات الكيميائية حيث إن المركبات الحلقية غير المتجانسة تستخدم في صناعة العقاقير الطبية والأصباغ عديدة الأجزاء. وتمثل المركبات الحلقية غير المتجانسة المجموعة الفعالة في كثير من الإنزيمات والإنزيمات المساعدة (Co-enzymes) وأخيراً تعزى الوراثة لارتباط ست حلقات أو أكثر من الحلقات غير المتجانسة بالسلاسل الطويلة للحموض النووية.

### المركبات الحلقية غير المتجانسة وتسميتها

#### Nomenclature of Heterocyclic Compounds

إن كثيراً من المركبات الحلقية غير المتجانسة، تعرف بأسمائها الشائعة مما يجعل من الصعب على الكيميائي أن يتذكر جميع الأسماء مما أدى إلى وجوب إيجاد طريقة نظامية لتسميتها. ولذلك فإن الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) قام



بوضع نظام عالمي متفق عليه لتسمية هذه المركبات ، وهذا ما سوف نقوم بشرحه لكل من المركبات أحادية الحلقة والمركبات الحلقية عديدة الحلقات غير المتجانسة والتي تملك ذرة أو أكثر غير الكربون .

وعلى العموم فسوف نرى أن تسمية المركبات أحادية الحلقة غير المتجانسة سهلة ومباشرة . أما مع المركبات غير المتجانسة عديدة الحلقات فإن هناك بعض الاستثناءات التي سوف نذكرها في حينه .

أولاً: المركبات غير المتجانسة أحادية الحلقة وتسميتها

لقد اتبع النظام الدولي (IUPAC) في تسمية مثل هذه المركبات طريقة سهلة وبسيطة حيث وضع لكل منها اسماً يصف أي مركب من حيث حجم الحلقة وعدد الذرات غير المتجانسة ونوعها وموقعها ، بالإضافة إلى تحديد درجة التشعب في الحلقة . ويمكن تلخيص القواعد العامة للتسمية كما يلي :

١ - يرمز لكل حلقة من الحلقات التي تحتوي على ٣ ، ٤ ، ٥ ، ٦ ، ٧ ، ٨ ، ٩ ، ١٠ ذرات برمز يدل عليها وهذه الرموز هي ec, on, oc, ep, ln, ol, et, ir على التوالي (جدول ١-٢) .

٢ - حيث إن لكل ذرة غير متجانسة رمزاً يدل عليها كما هو مبين في جدول (١-١) فإن رمز الذرة يوضع في مقدمة (Prefix) الاسم للدلالة على نوع الذرة غير المتجانسة الموجودة في المركب مثل oxa للدلالة على الأكسجين وthia للدلالة على الكبريت وaza للدلالة على النيتروجين . أما إذا وجدت أكثر من ذرة غير متجانسة فإن مقدمة الاسم يجب أن تدل على ذلك . فعلى سبيل المثال إذا وجدت ذرتا أكسجين نضع dioxo في المقدمة وإذا وجدت ذرتا كبريت نضع dithia وإذا وجدت ذرتا نيتروجين فإننا نضع diaza في مقدمة الاسم .

جدول (١ - ١) مقاطع توضع في مقدمة الاسم لتدل على نوع الذرة غير المتجانسة

Si	As	P	Te	Se	S	N	O	الذرات غير المتجانسة
sil	ars	phospha	tellura	selena	thia	aza	oxa	المقدمة Prefix

أما إذا كانت الذرتان غير المتجانستين مختلفتين فإننا نضع في مقدمة الاسم رمز كلتا الذرتين على أن يأتي المقطع الذي يدل على ذرة الأكسجين قبل ذلك الذي يدل على الكبريت وهذا بدوره يأتي قبل ذلك الذي يدل على النتروجين. فالمقطع oxaza يشير إلى وجود ذرة أكسجين وذرة نتروجين وthiaza يشير إلى وجود ذرة كبريت وذرة نتروجين.

٣ - يمكن التعرف على حالة التشعب في المركب غير المتجانس أحادي الحلقة من المقطع الذي يوضع في آخر اسمه (Suffix) كما هو موضح في جدول (١-٢) وقد وضعت هذه المقاطع طبقاً لحجم الحلقة.

ويمكن ملاحظة من جدول (١ - ٢) أن المركبات قد قسمت إلى قسمين إحداهما تحمل نتروجين وهذه لها مقاطع خاصة تدل على حالة التشعب من عدمه والثانية لا تحتوي على نتروجين وهذه لها مقاطعها الخاصة. أما إذا كان المركب مشعباً جزئياً فإنه يمكن استعمال المقاطع التالية dihydro, tetrahydro, etc قبل بداية الاسم أو بوضع رمز الهيدروجين H مسبقاً برقم يدل على موضع التشعب وذلك قبل اسم المركب غير المشعب.

٤ - عند ترقيم الحلقات الأحادية غير المتجانسة يبدأ الترقيم من الذرة غير المتجانسة أي أنها تأخذ الرقم (١) وفي حالة وجود ذرة غير متجانسة أخرى أو وجود مجموعة بديلة على الحلقة نفسها فإن اتجاه الترقيم يتم بحيث تأخذ هذه الذرات أو المجموعات أصغر عدد ممكن بعد الرقم (١). وإذا وجدت ذرتان غير متجانستين فإن الأفضلية في إعطاء الرقم الأصغر يكون لذرة الأكسجين ثم الكبريت ثم النتروجين.

جدول (١ - ٢)\* المقاطع المستخدمة في التسمية للمركبات الحلقية غير المتجانسة.

الحلقة لا تحتوي على نيتروجين		الحلقة تحتوي على نيتروجين		رمز الحلقة	حجم الحلقة
مشبع	(١) غير مشبع	مشبع	(١) غير مشبع		
-irane	-irene	-iridine	-irine	-ir-	٣
-etane	-ete	-etidine	-ete	-et-	٤
-olane	-ole	-olidine	-ole	-ol-	٥
-ane	-in	ب	-ine	-in-	٦
-epane	-epin	ب	-epine	-ep-	٧
-ocane	-ocin	ب	-ocine	-oc-	٨
-onane	-onin	ب	-onine	-on-	٩
-ecane	-ecin	ب	-ecine	-ec-	١٠

الرموز (١) و (ب) في الجدول السابق تدل على :  
 (١) الرمز في غير المشبع يدل على العدد الأقصى للروابط المضاعفة ولا يشمل الروابط المضاعفة غير المتبادلة.

(ب) يعبر عن درجة التشبع بالمقطع perhydro

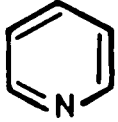
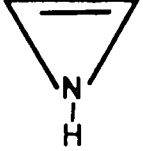
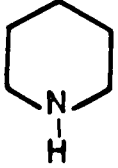
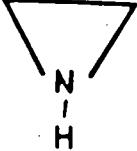
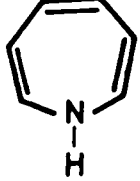

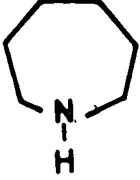
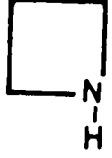
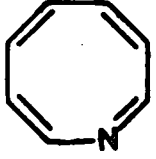
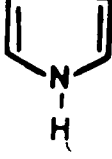
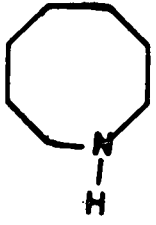
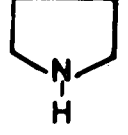
وبذلك يمكن تطبيق القواعد السابقة على المركبات الحلقية الأحادية غير المتجانسة التي يمكن أن تصنف إلى :

#### ١ - مركبات النيتروجين الحلقية غير المتجانسة

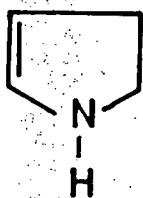
الحلقات الثلاثية وحتى الثمانية والتي تحتوي على ذرة النيتروجين كذرة غير متجانسة موضحة اسمائها المشتقة حسب النظام الدولي (IUPAC) وكذلك اسمائها الشائعة في جدول (١-٣) في الحالتين عندما تكون في أقصى درجة من التشبع وكذلك عندما تكون في أقصى درجة من عدم التشبع ، هذا وقد وضعت الاسماء الشائعة لهذه المركبات بين قوسين . وعلى العموم فإن كثيراً من هذه المركبات تعرف باسمائها الشائعة .

\* الجدول (١-٢) مستمد من المرجع رقم ٩ الموضح في قائمة المراجع .

جدول (١ - ٣) يبين تركيب وأسماء بعض المركبات غير المتجانسة والتي تحتوي على ذرة نيتروجين واحدة.

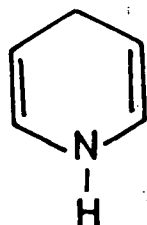
اسم المركب	تركيب الحلقة	مسلسل	اسم المركب	تركيب الحلقة	مسلسل
Azine (Pyridine)		٧	Azirine		١
Perhydroazine (Piperidine)		٨	Aziridine		٢
Azepin		٩	Azete		٣
Perhydroazepine		١٠	Azetidine		٤
Azocine		١١	Azole (Pyrrole)		٥
Perhydroazocine		١٢	Azolidine (Pyrrolidine)		٦

أما في حالة المركبات غير المتجانسة المشبعة جزئياً فإنه يمكن أن تسمى كما يلي :



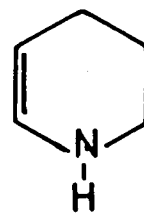
2,3-Dihydroazole

(2,3-Dihydropyrrole)



1,4-Dihydroazine

(1,4-Dihydropyridine)



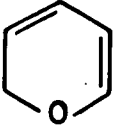

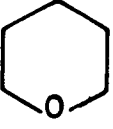
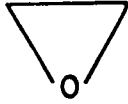
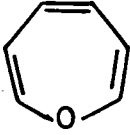

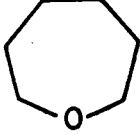

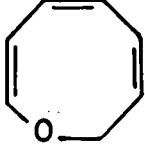

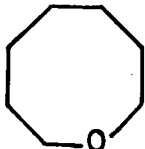

1,2,3,4-Tetrahydroazine

(1,2,3,4-Tetrahydropyridine)

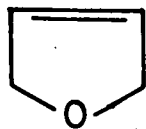
### ب- مركبات الأكسجين الحلقية غير المتجانسة

إذا طبقنا القواعد السابقة على هذه المركبات فإننا نجد أن الحلقات الثلاثية غير المشبعة تسمى أكسيرين Oxirene والمشبعة تسمى أكسيران Oxirane والحلقات الرباعية غير المشبعة تسمى أكسيت Oxete والمشبعة تسمى أوكسيتين Oxetane ، أما الخماسية غير المشبعة فتسمى أوكسول Oxole ولها اسم شائع هو الفيوران (Furan) وهو أكثر شهرة. والمشبعة تسمى أكسولين Oxolane والأخير يشتهر بالاسم الشائع تتراهيدروفوران Tetrahydrofuran وتسمى الحلقات السداسية غير المشبعة أوكسين Oxin والاسم الشائع هو بيران Pyran. أما المشبع فيسمى بيرهيدروكسين Perhydroxin. وجدول (١-٤) يوضح بعضاً من تلك المركبات وأسماؤها النظامية، أما الأسماء الشائعة فقد وضعت بين قوسين.

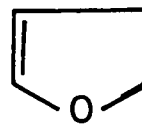
جدول (١ - ٤) يبين تركيب واسماء بعض المركبات غير المتجانسة والتي تحتوي على ذرة أكسجين واحدة.

اسم المركب	تركيب الحلقة	مسلسل	اسم المركب	تركيب الحلقة	مسلسل
2H-Oxine ( $\alpha$ -Pyrane)		٧	Oxirene		١
Oxane (Tetrahydroxine)		٨	Oxirane (Ethylene oxide)		٢
Oxepine		٩	Oxete		٣
Oxepane (Perhydroxepin)		١٠	Oxetane (Trimethylene oxide)		٤
2H-Oxocine		١١	Oxole (Furan)		٥
Oxocane (Perhydrooxocin)		١٢	Oxalane (Tetrahydrofuran)		٦

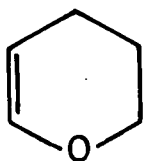
ويمكن تسمية المركبات غير المتجانسة المشبعة جزئياً، والتي تحتوي على الأكسجين كما يلي:



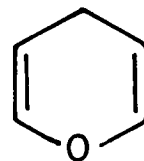
2, 5 - Dihydrooxole  
(2, 5 - Dihydrofuran)  
2H, 5H - Oxole



2, 3 - Dihydrooxole  
(2, 3 - Dihydrofuran)  
(2H, 3H - Oxole)



2H, 3H, 4H - Oxine  
(2, 3, 4 - Trihydroxine)  
(2, 3, 4 - Trihydroxypiran)



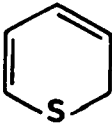
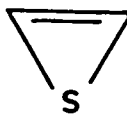
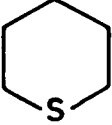
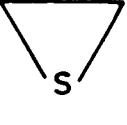
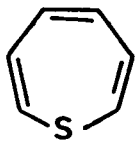

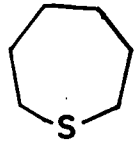

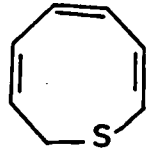

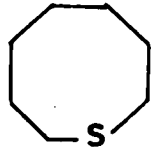

4H - Oxine  
(4-H-Pyran)  
( $\gamma$ -Pyran)

وهكذا مع بقية المركبات.

### ج - مركبات الكبريت الحلقية غير المتجانسة

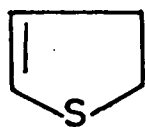
إذا طبقنا قواعد التسمية الدولية على هذه المركبات نجد أن الحلقة الثلاثية غير المشبعة تسمى (Thiirene) أما المشبعة منها فتسمى (Thiirane) والحلقات الرباعية غير المشبعة تسمى (Thiete) والمشبعة (Thietane) والحلقات الخماسية غير المشبعة تسمى (Thiole) والمشبعة منها (Thiolane) وهكذا كما هو مبين في الأمثلة التالية الموضحة في جدول (١ - ٥)، الاسماء بين قوسين اسماء شائعة.

جدول (١ - ٥) يبين تركيب واسماء بعض المركبات غير المتجانسة والتي تحتوي على ذرة كبريت واحدة.

اسم المركب	تركيب الحلقة	مسلسل	اسم المركب	تركيب الحلقة	مسلسل
6H - Thiain		٧	Thiirene		١
Thiane		٨	Thirane		٢
Thiaepin		٩	Thiete		٣
Thiaepane (Perhydrothiaepin)		١٠	Thietane		٤
8H - Thiaocin		١١	Thiole (Thiophene)		٥
Thiaocane (Perhydrothiaocin)		١٢	Thiolane (Tetrahydrothiophene)		٦



أما المركبات غير المتجانسة المشبعة جزئياً فتسمى كما يلي :



2, 3 - Dihydrothiole

(2, 3 - Dihydrothiophene)

2-H, 3H - Thiole



2, 5 - Dihydrothiole


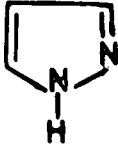
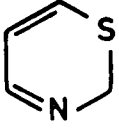
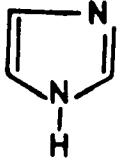
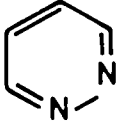
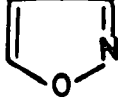
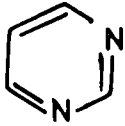
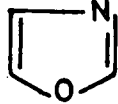
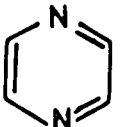


(2, 5 - Dihydrothiophene)

2H, 5H - Thiole

د - المركبات الحلقية غير المتجانسة والتي تحتوي على ذرتين غير متجانستين هذه المركبات تسمى طبقاً للقواعد السابقة ولذلك تستخدم المقاطع التي توضع في مقدمة الاسم والتي تدل على عدد الذرات فإذا وجدت ذرتا أكسجين نضع المقطع dioxa حيث di تدل على اثنين وoxa تدل على الأكسجين .

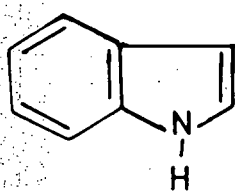
كذلك الحال في حالة وجود ذرتي كبريت نضع المقطع dithia وفي حالة النيتروجين نضع المقطع diaza وهكذا . . . أما إذا وجدت ذرتان مختلفتان فإن الأسبقية تكون للأكسجين ثم الكبريت ثم النيتروجين فإذا وجدت ذرتا أكسجين ونيتروجين نضع المقطع oxaza وإذا وجدت ذرتا كبريت ونيتروجين نضع المقطع thiaza وهكذا كما يتضح من الأمثلة التالية الموضحة في جدول (١ - ٦) وفي هذا الجدول وضعت الاسماء الشائعة بين قوسين .

جدول (١ - ٦) يبين تركيب واسماء بعض المركبات التي تحتوي على ذرتين غير متجانستين

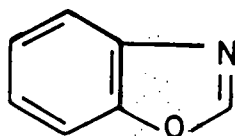
اسم المركب	تركيب الحلقة	مسلسل	اسم المركب	تركيب الحلقة	مسلسل
1,2-Oxothialane		٧	1,2-Diazole (Pyrazole)		١
2H-1,3-Thiazine		٨	1,3-Diazole (Imidazole)		٢
1,2-Diazine (Pyridazine)		٩	1,2-Oxazole (Isoxazole)		٣
1,3-Diazine (Pyrimidine)		١٠	1,3-Oxazole		٤
1,4-Diazine (Pyrazine)		١١	1,2-Thiazole (Isothiazole)		٥
			1,3-Thiazole (Thiazole)		٦

ثانيًا: المركبات غير المتجانسة عديدة الحلقات وتسميتها على الرغم من الصعوبات التي تواجه تسمية مثل هذه المركبات إلا أنه يمكن اتباع الخطوات التالية في تسميتها:

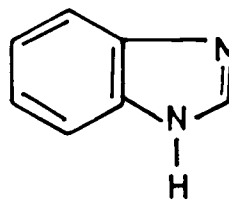
١ - في المركبات غير المتجانسة عديدة الحلقات يؤخذ اسم الحلقة غير المتجانسة على أساس أنه المركب الأم ويسبقه اسم الحلقة المتكاثفة معه. ومن الأمثلة على ذلك:



Benzopyrrole

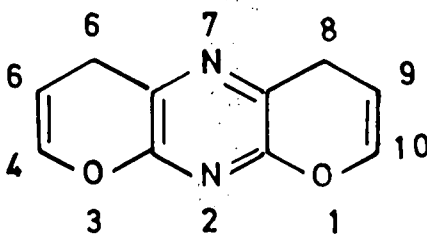


Benzooxazole

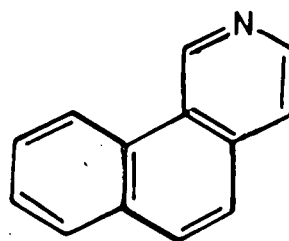


Benzo-1,3-Diazole

٢ - إذا وجدت في مثل هذه المركبات أكثر من حلقة غير متجانسة فإن الحلقة التي تحتوي على النتروجين تعطي الأقدمية تليها تلك التي تحتوي على الأكسجين وهذه تسبق تلك التي تحتوي على الكبريت. ويجب ملاحظة أنه عند الترقيم فإن ذرة الأكسجين تأخذ الرقم الأصغر. ومن الأمثلة على ذلك:



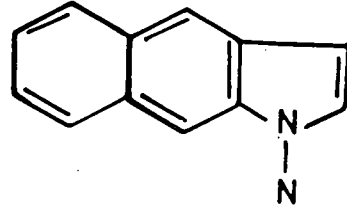
٣ - يؤخذ الاسم البسيط والذي يمثل الجزء الأكبر في الصيغة التركيبية للمركب غير المتجانس والذي يحتوي على الحلقة غير المتجانسة على أنه المركب الأساسي. مثال ذلك:



Naphthopyridine

وليس

Benzoisoquinoline



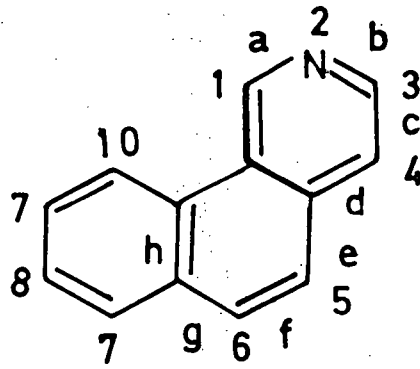
و

Naphthopyrrole

وليس

Benzoinidole

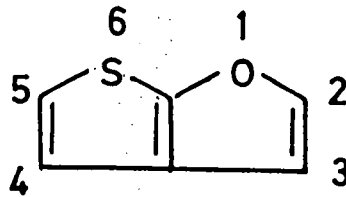
٤ - وعلى العموم فإن اسم المركب السابق Benzoisoquinoline لا يُعرف المركب بصورة كاملة ولذلك فإنه من الضرورة بمكان أن يوضع في الاسم ما يدل على موضع اتصال الحلقات ولذلك فإنه يمكن إعطاء أضلاع المركب الأم Isoquinoline حروفاً تدل عليها بدءاً بالرابطة التي تقع بين الذرتين ١ و ٢ كما هو موضح أدناه.



Benzo (h) isoquinoline

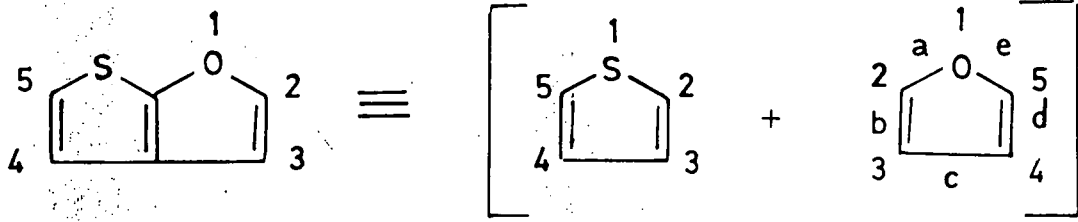
ويعني هذا الاسم أن مجموعة Benzo تكون متكافئة مع الرابطة (h) ولذلك فإن اسم المركب Benzo (h) isoquinoline هو الصحيح ومن الأمثلة الأخرى

مركب Thienofuran

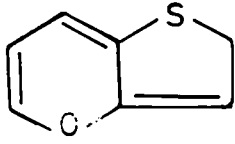


Thienofuran

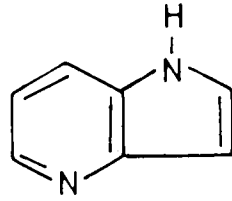
فهذا الاسم غير وافٍ وذلك لأن موضع التحام الحلقات غير موضح لأي من الحلقتين ولذا نلجأ إلى تجزئة المركب وترقيم كل حلقة وإعطاء أضلاعها حروفاً مناسبة كما هو موضح أدناه.



وبذلك يصبح اسم المركب السابق Thieno [ 2, 3 -b] furan ومن الأمثلة الأخرى:

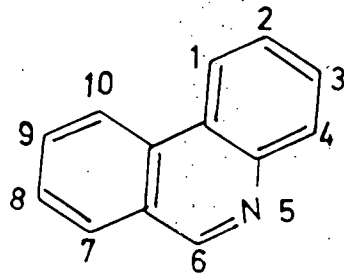


2H-Thieno [ 3, 2-b] pyrane



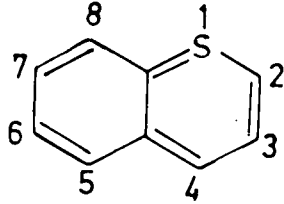
Pyrro [ 3, 2-b] azine

- ٥ - عند ترقيم أضلاع مركب عديد الحلقات يجب اتباع الخطوات الآتية:
- يجب أن يكون أكبر عدد ممكن من الحلقات ممتداً على محور أفقي.
- عند وجود حلقات أخرى غير التي على المحور الأفقي يجب أن تكون في أعلى المحور الأفقي وعلى يمينه.
- ويبدأ الترقيم من الحلقة أعلى المحور وعلى اليمين ويتجه الترقيم باتجاه عقارب الساعة مع عدم ترقيم اتصال الحلقات كما هو مبين أدناه.

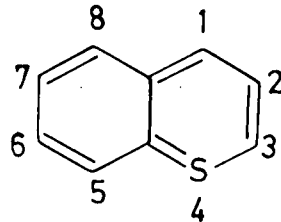


• يجب أن يعطي الترقيم الذرة غير المتجانسة أصغر عدد ممكن كما هو موضح

في المثال التالي:

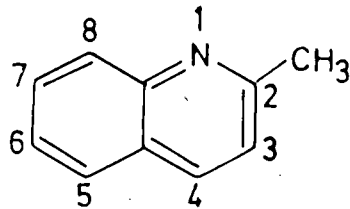


ترقيم صحيح

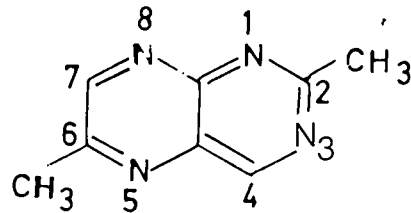


ترقيم غير صحيح

ومن الأمثلة على القواعد السابقة ما يلي:

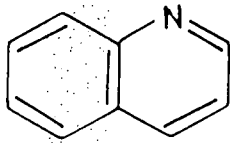


2 - Methylquinoline

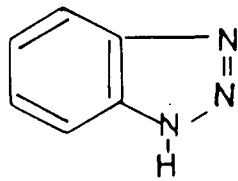


2,6 - Dimethylpteridine

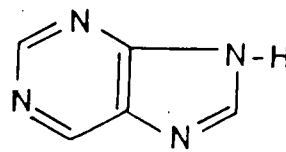
وطريقة التسمية الدولية مهمة جدًا إلا أن أغلب المركبات غير المتجانسة عديدة الحلقات لها أسماء شائعة. ومن المركبات الحلقية غير المتجانسة الأمثلة التالية:



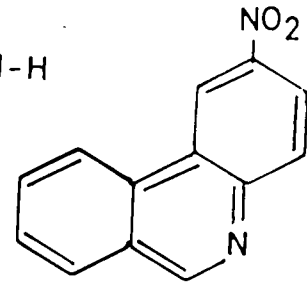
Quinoline



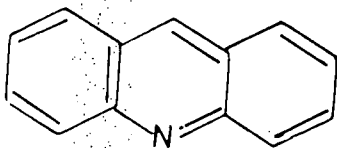
Benzotriazole



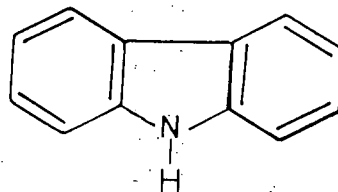
Purine



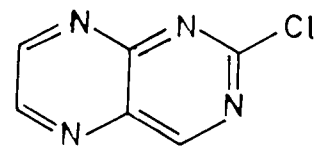
2 - Nitro phenanthridine



Acridine



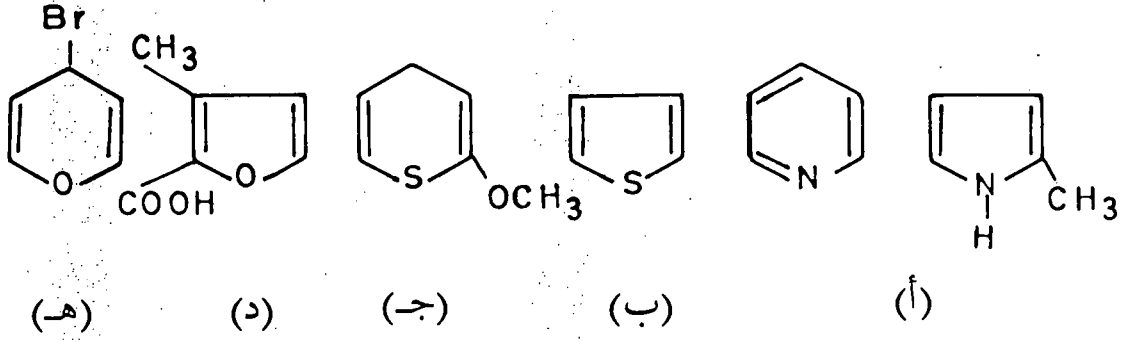
Carbazole



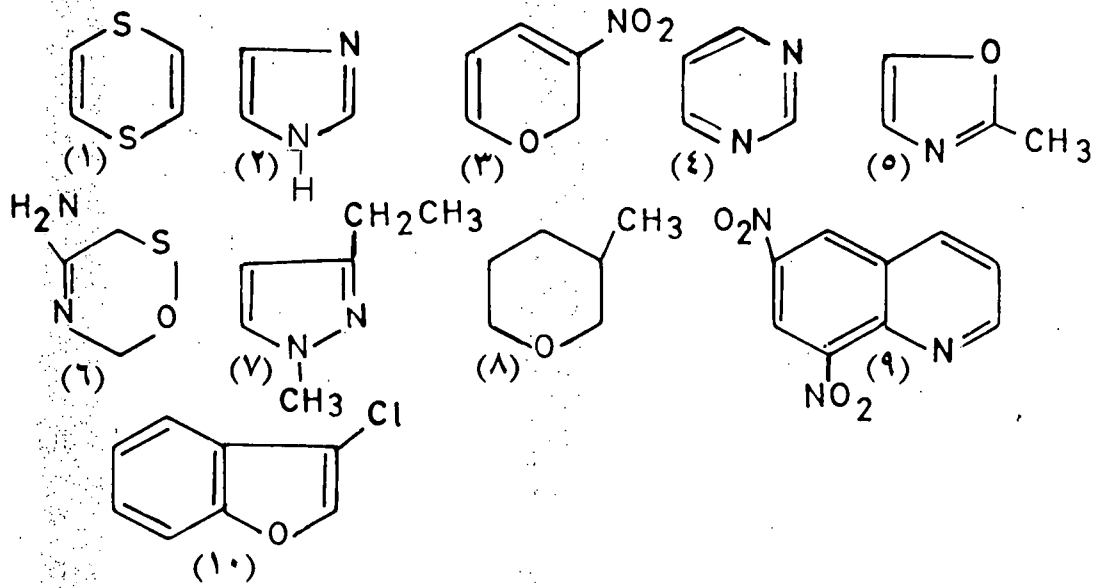
2 - Chloropteridine

أسئلة

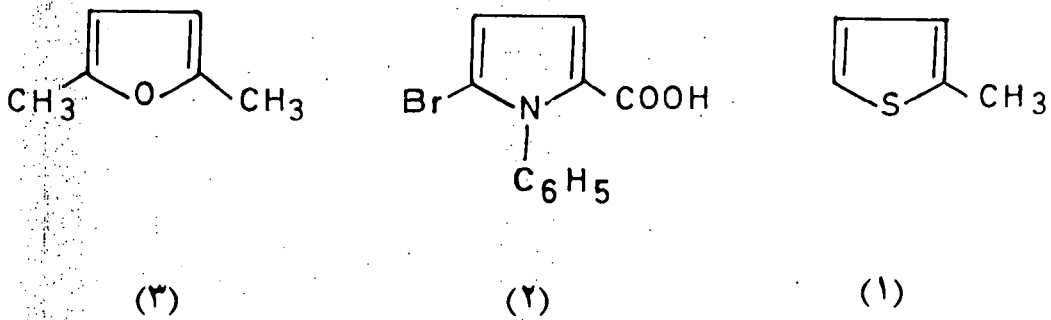
س ١ - اذكر اسماء المركبات التالية الشائعة منها والنظامية إن وجدت؟



س ٢ - سم كلاً من المركبات الآتية بالطريقة النظامية؟



س ٣ - اذكر أسماء المركبات الآتية:



س ٤ - ارسم الصيغة البنائية لكل من المركبات الآتية:

1) Indolizine

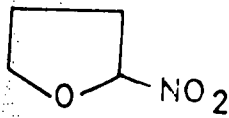
2) 1, 2, 3 - Triazole

3) 5H - Pyrido [ 2, 3 - d ] - o - oxazine

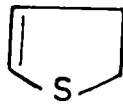
4) 1-Benzopyrylium

س ٥ - ما هي المقاطع التي تدل على حجم الحلقات الثلاثية، الخماسية، السباعية، والتساعية. وحدد موقعها من اسم المركب مع ذكر مثال واحد على الأقل؟

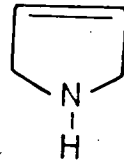
س ٦ - سم كلاً من المركبات الآتية بطريقتين على الأقل:



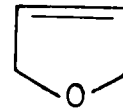
(د)



(ج)

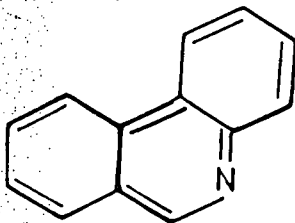


(ب)

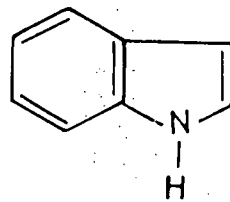


(أ)

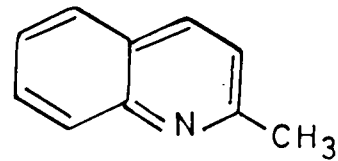
س ٧ - اشرح كيف تسمي المركبات الآتية:



(ج)



(ب)



(أ)



## الفصل الثاني

### الحلقات الخماسية ذات ذرة واحدة غير متجانسة

#### مقدمة

المركبات الخماسية ذات ذرة واحدة غير متجانسة كثيرة وسوف نتعرض بشيء من التفصيل لكل من:  
البيرول - الفيوران - والثيوفين.

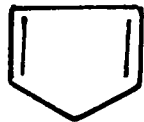
وتعتبر هذه المركبات ذات علاقة بمركب البنتادايين الحلقي ومن الوجهة النظرية يمكن تحضير هذه المركبات بإحلال ذرة غير متجانسة مناسبة محل مجموعة (CH<sub>2</sub>) في مركب البنتادايين الحلقي.

إلا أن روبنسون (Robinson) أوضح في سنة ١٩٢٤م لأول مرة أن هذه الجزيئات تملك ستة إلكترونات باي (π - Electrons) لاموضعية، حيث تشارك كل ذرة كربون بالإلكترون واحد وتشارك الذرة غير المتجانسة بالإلكترونين في تكوين تلك السحابة التي تعطي الصفة الأروماتية لهذه المركبات وهذا يعني أن مركبات البيرول والفيوران والثيوفين تشبه البنزين ومشتقاته إلى حد كبير.

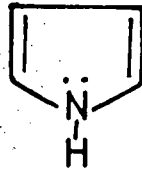
أما البنتادايين الحلقي فإنه لا يملك الصفة العطرية على عكس الأيون السالب لمركب البنتادايين الحلقي كما هو واضح في المركبات الآتية:



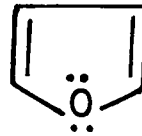
Cyclopentadiene



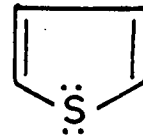
Cyclopentadienylanion



Pyrrole



Furan



Thiophene

وعلى الرغم من التشابه الظاهري في الشكل وبعض الخواص بين مركبات البيروول والفيوران، والثيوفين إلا أن هناك اختلافات كبيرة وأساسية. فعلى سبيل المثال لا يمكن أن نتوقع تصرف الثيوفين بناءً على معرفة تصرف مركب مثل البيروول أو الفيوران المشابهين. فمثل هذه المقارنة قد تؤدي إلى خطأ كبير.

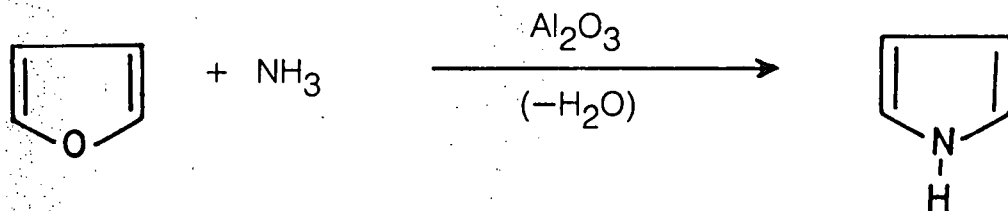
### البيروول Pyrrole

لقد تم اكتشاف مادة البيروول في أوائل القرن التاسع عشر حيث يوجد البيروول بكميات قليلة في قطران الفحم وزيت العظام، كما إنه يمكن أن يحضر بصورة نقية عن طريق تقطير ميوكات الأمونيوم، ولاتزال الطريقة الأخيرة من الطرق المخبرية المستخدمة في تحضيره. وما لبث النظام الحلقي للبيروول أن أصبح موضع اهتمام كبير حيث إنه وجد في كثير من المركبات المنتشرة في الطبيعة. وفي الهيمين الموجود في الدم ومادة الكلوروفيل في النبات بالإضافة إلى مركبات القلويدات وعليه فإن لمادة البيروول أهمية حيوية كبيرة.

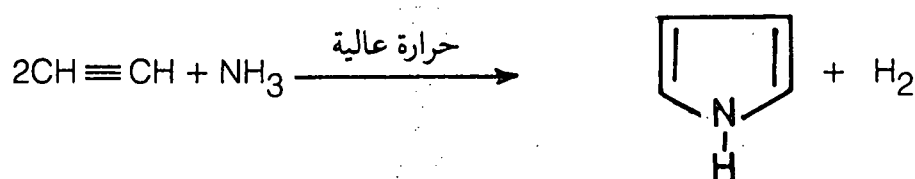
### طرق التحضير Preparations

يوجد البيروول ومشتقاته في قطران الفحم وبعض النباتات ومن الطرق العملية لتحضيره:

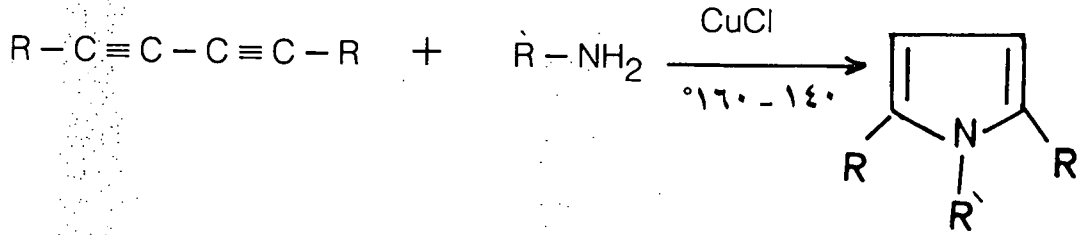
١ - إمرار خليط من الفيوران والأمونيا على الألومينا الساخنة كعامل مساعد.



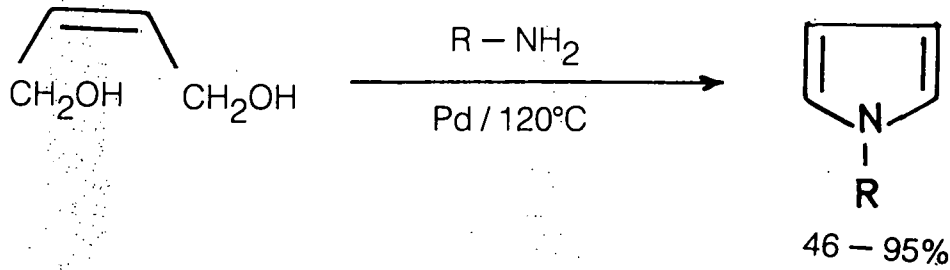
٢ - إمرار خليط من الأمونيا والأستيلين في أنبوب ذي درجة حرارة عالية.



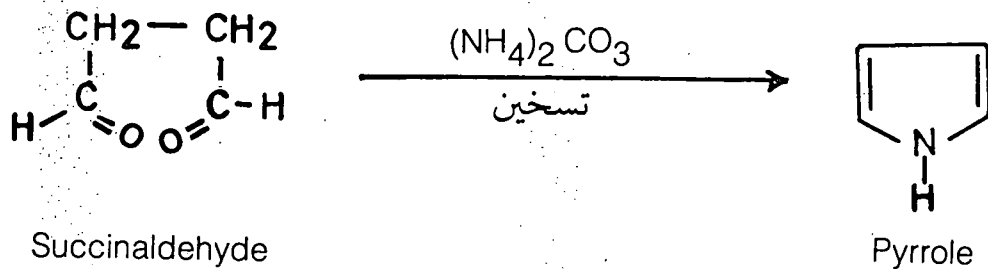
٣ - تسخين ثنائي الاستيلين مع الأمونيا أو أحد مشتقاتها عند درجة حرارة ١٤٠ - ١٦٠° وفي وجود كلوريد النحاسوز يعطي البيرول أو أحد مشتقاته حسب نوع المجموعات R و R'.



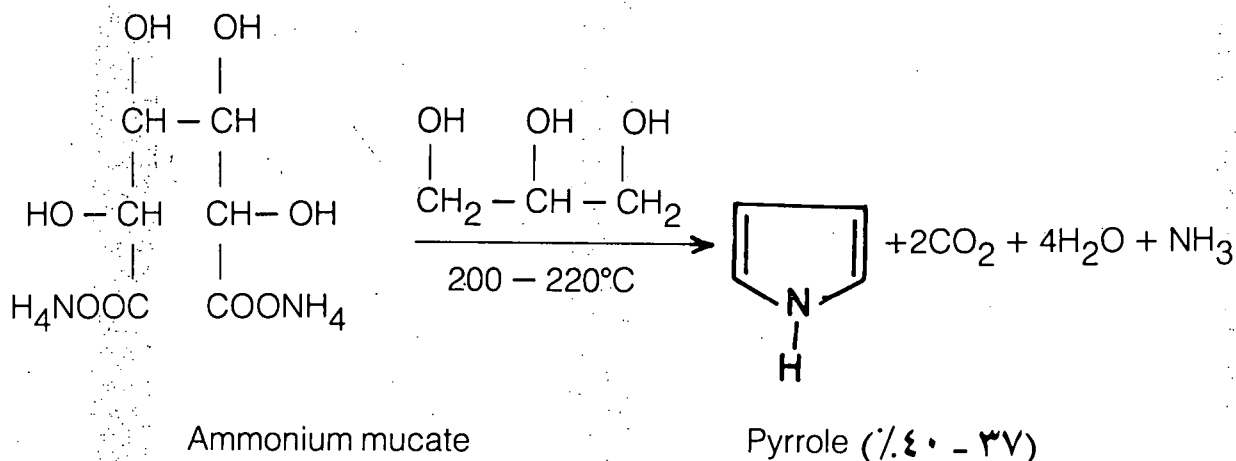
٤ - تسخين مركب Cis-2-butene-1,4-diol مع الأمينات الأولية في وجود عامل مساعد مثل البلاتيوم (Pd) يعطي ناتجًا ممتازًا من البيرول



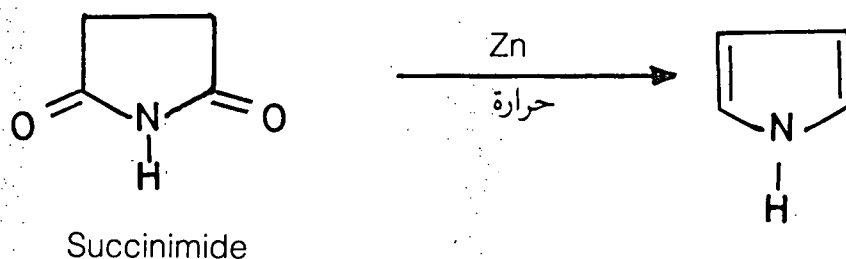
٥ - تسخين ١، ٤-ثنائي مجموعة الكربونيل مثل سكسينالدهيد مع كربونات الأمونيوم  $(NH_4)_2CO_3$  كما هو مبين في المعادلة التالية:



٦ - تقطير خليط من ميوكات الأمونيوم مع الجلسرول عند درجة حرارة ٢٠٠ - ٢٢٠ م° حيث يتكون البيروول بالإضافة إلى ثاني أكسيد الكربون والماء والأمونيا، وهذه طريقة جيدة لتحضير البيروول بسهولة فصله من النواتج الجانبية الأخرى.



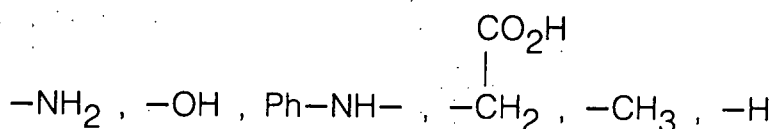
٧ - تقطير سكسيناميد مع مسحوق الخارصين.



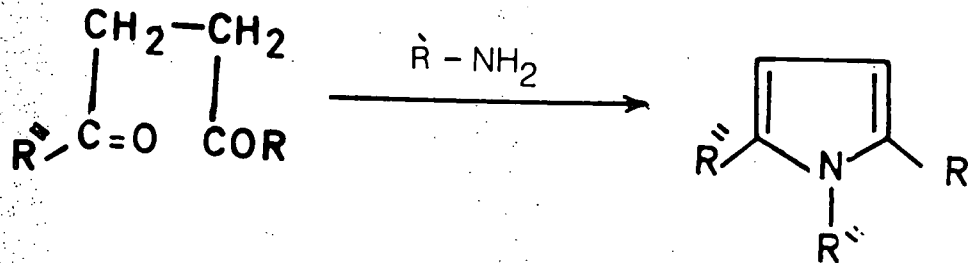
وهناك عدة طرق يمكن استخدامها لتحضير البيروول أو مشتقات البيروول نذكر منها:

### ١ - طريقة بال - نور - Pall - Knorr synthesis

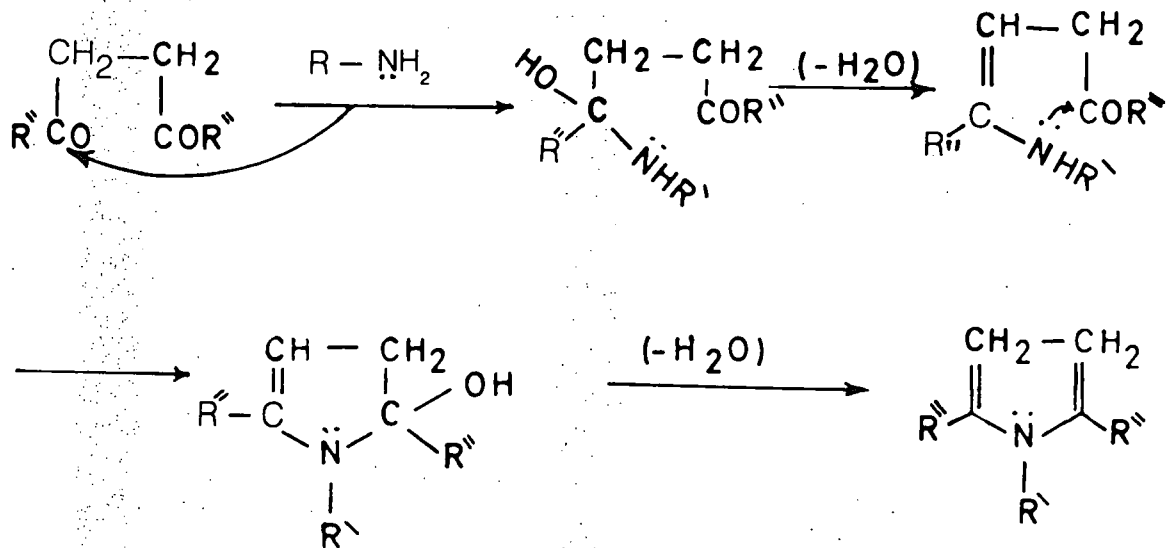
تمت معرفة هذا التفاعل عام ١٨٨٥ م بواسطة العالمان بال ونور. ويمكن أن يحضر البيروول أو أحد مشتقاته بهذه الطريقة وذلك بمعاملة ١، ٤- ثنائي كيتون أو ١، ٤- ثنائي الدهيد بواسطة الأمونيا أو أحد مشتقاتها R-NH<sub>2</sub> حيث R تعني:



وعلى العموم فإنه يمكن أن يعمم هذا التفاعل باستخدام أي مركب يحتوي على ١، ٤- مجموعة الكربونيل مع الأمونيا أو مشتقاتها للحصول على البيروول أو أحد مشتقاته.

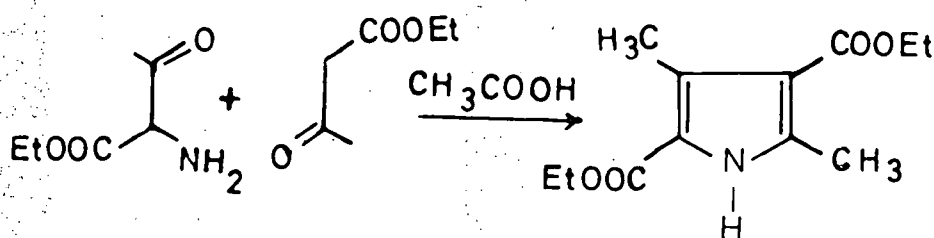


وبصورة عامة فإن ميكانيكية هذا التفاعل ليست واضحة إلا أنه يمكن اقتراح الخطوات التالية لتوضيح الميكانيكية المحتملة:

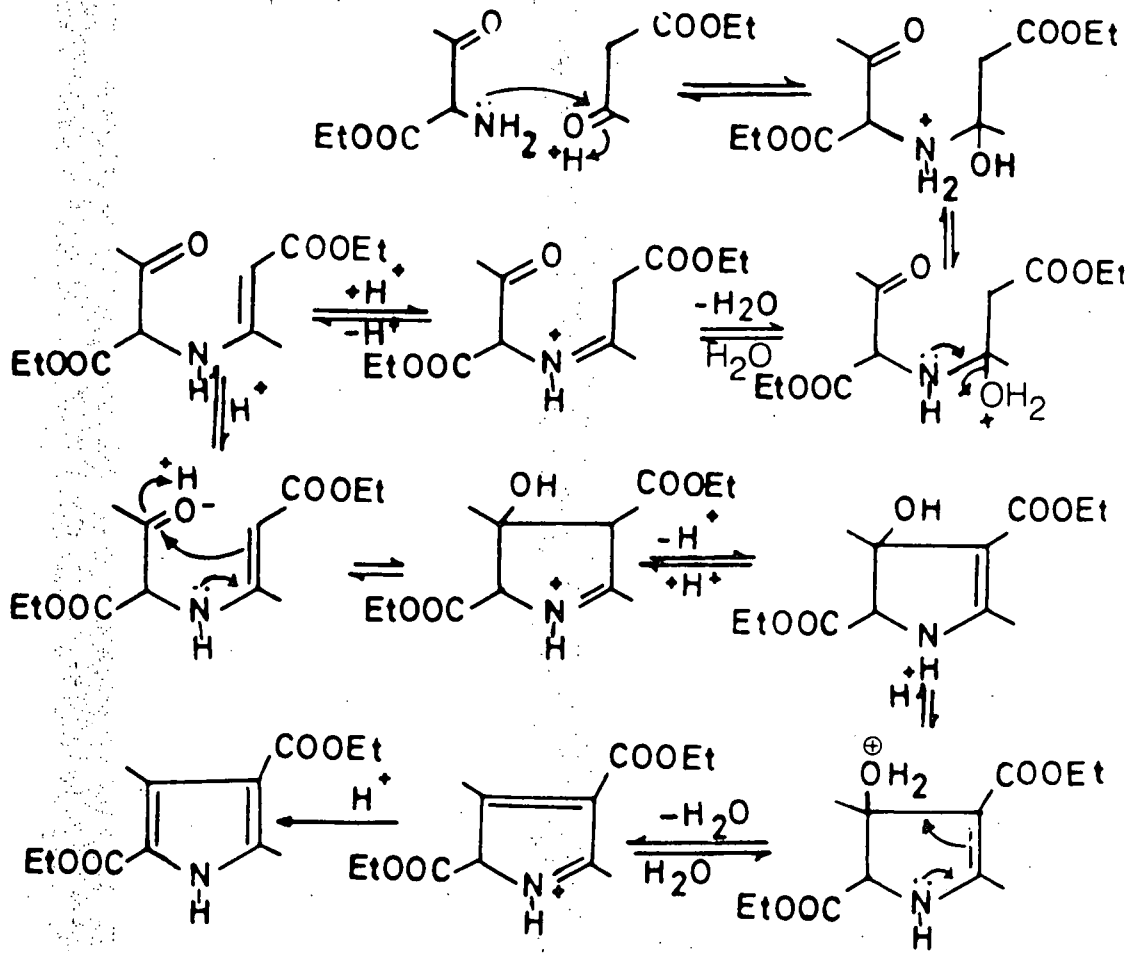


## ٢ - طريقة نور Knorr pyrrole synthesis

وهي طريقة عامة لتحضير البيروول ومشتقاته، وتعتمد على تكاثف ألفا-أمينو كيتون مع بيتا-كيتواستر طبقاً للمعادلة التالية:



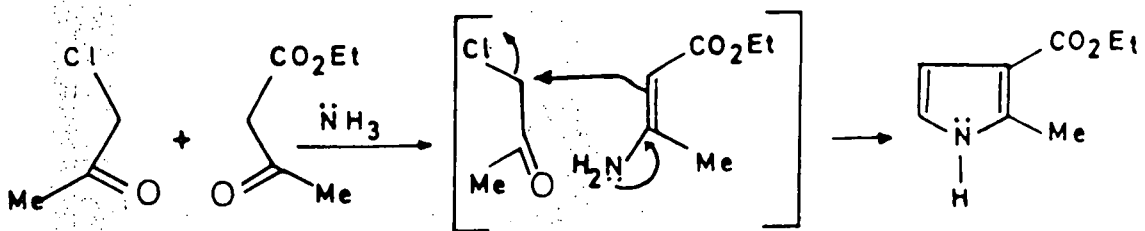
أما ميكانيكية التفاعل فيمكن توضيحها في الخطوات الآتية :



٣ - طريقة هانتز

تعتمد هذه الطريقة على تكاثف كلورواستون وبيتا - كيتواستر والأمونيا أو أمين

أولي كما يلي :

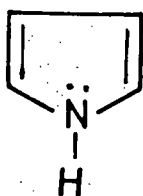


ولكن من العوامل التي تحد من استخدام هذه الطريقة في تحضير البيروول ومشتقاته إمكانية تكون الفيوران أو أحد مشتقاته كناتج جانبي.

### Physical properties and structure والتركيب

البيروول سائل عديم اللون يغلي عند درجة حرارة  $129^{\circ}\text{C}$  وعند  $760$  مم زئبق وله كثافة تصل إلى  $0.968$  جم/سم<sup>3</sup>، وله رائحة تشبه رائحة الكلوروفورم. كما يتغير لونه إلى البني إذا ترك معرضاً للهواء الجوي وله قابلية الامتزاج مع معظم المذيبات العضوية، ويزوب بنسبة قليلة تصل إلى  $6\%$  في الماء. كما أن الرابطة الهيدروجينية تتكون بين جزيئات البيروول، ويدل على ذلك انخفاض درجة غليان  $1$ - ميثيل بيروول ( $114 - 115^{\circ}\text{C}$ ) وكذلك طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للبيروول نفسه. ويعتبر البيروول حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة جداً.

وتكتب صيغة البيروول عادة كالتالي:

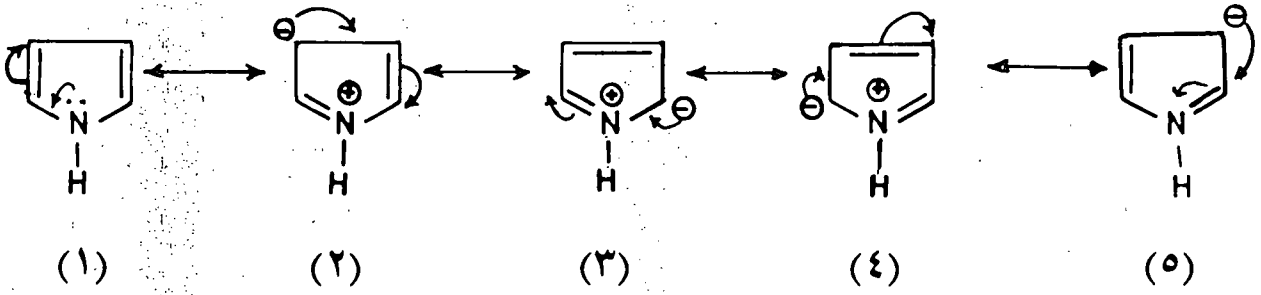


صيغة (I)

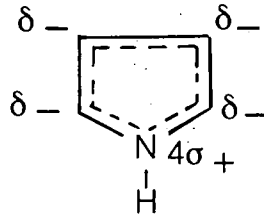
لقد أثبتت الدراسات بواسطة الميكروويف (Microwaves) أن جزيء البيروول عبارة عن حلقة توجد في مستوى واحد وأن أطوال روابط هذه الحلقة تكون وسطاً بين أطوال الروابط الأحادية والثنائية سواءً كان ذلك بالنسبة لروابط  $C=C$  أو  $C=N$  ومن ذلك يتضح أن صيغة البيروول (I) الموضحة أعلاه لا تمثل البيروول بكل دقة. وعليه فإننا يجب أن نتعرض للبيروول كهجين ناتج من عدة صيغ تأرجحية (طينين). ومن جهة أخرى نجد أن للبيروول خاصية أروماتية ناتجة من عدم استقرار (لاموضعية) الزوجين الإلكترونيين في كل من رابطتي  $\pi$  وزوج الإلكترونات الحرة على الذرة غير المتجانسة حيث إن هذه الستة إلكترونات تشكل سحابة إلكترونية فوق وتحت مستوى الجزيء تدور في مدار حلقي داخل الجزيء. ولقد تأكدت الصفة الأروماتية لحلقة البيروول من:

- ١ - وجود سحابة إلكترونية ( $\pi$ -Cloud) فوق وتحت مستوى الجزيء.
- ٢ - قياس أطوال الروابط وكونها وسط بين الروابط الأحادية والثنائية.
- ٣ - وجود عدة صيغ تأرجحية تمثل الصيغة التركيبية للبيروول والتي يمكن تمثيلها

كما يلي:

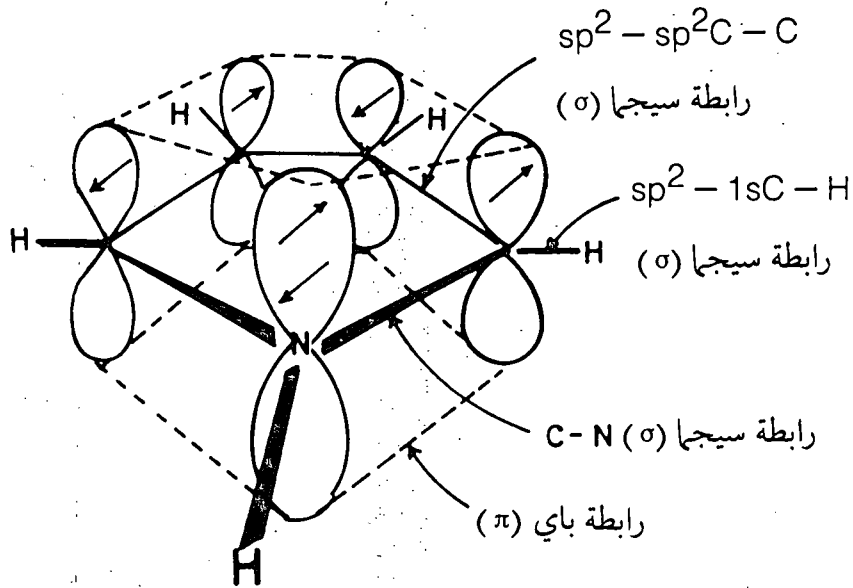


والهجين التآرجحي لهذه الصيغ يمكن أن يعبر عنه بالشكل :



٤ - بالإضافة إلى قياس العزم القطبي وحرارة الاحتراق.

هذا ويمكن تمثيل المدارات الذرية للبيروول بالشكل (I) حيث يتضح أن كل ذرة كربون وكذلك ذرة النتروجين تتصل بثلاث ذرات أخرى مستخدمة مدارات من نوع  $sp^2$  ذات زاوية تقدر بـ  $120^\circ$ . وعليه فإن كل ذرة كربون وكذلك ذرة النتروجين تحمل مدار P به إلكترون واحد يمكن أن تتداخل مع بعضها مشكلةً سحابة باي.



شكل I. المدارات الذرية لمركب البيروول



## الخواص الكيميائية

من أهم ما يميز البيروول هو تصرفه كمركب عطري نشط تجاه الكواشف الإلكتروفيلية ويمكن مقارنته بالفينول. كما أن له صفات حمضية وقاعدية ضعيفة ويمكن أن يتفاعل مثل الإينامين (Enamine) وكذلك مثل ١, ٣-دايين (1,3-Diene) في تفاعله مع بعض الكواشف النشطة. تعطي كثير من البيروولات نتيجة إيجابية لتفاعل إيرلش (Ehrlich reaction) وهو ظهور لون أحمر إلى بنفسجي عند التفاعل مع ٤-ثنائي مثيل أمينوبنز الدهيد وحمض الهيدروكلوريك المركز. كما أن أغلبها يعطي مركبات الأزو الملونة مع أملاح الديازونيوم.

## التفاعلات

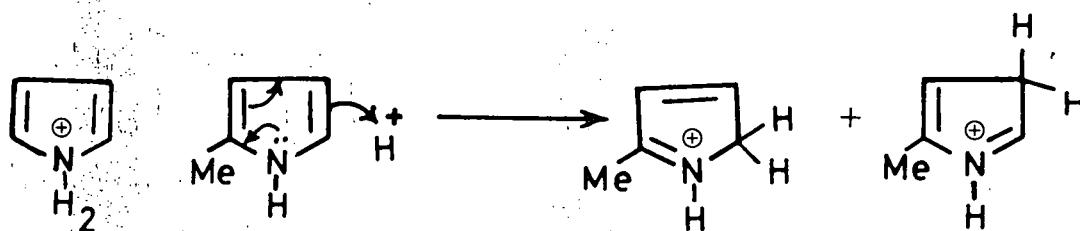
## ١ - الخواص القاعدية

يوصف البيروول بأنه قاعدة ضعيفة جدًا (جدول ٢-١) وذلك لعدة أسباب منها ما أشرنا إليه سابقًا من أن زوج الإلكترونات الحريعد من ضمن الإلكترونات المكونة للسحابة الإلكترونية للبيروول والتي تجعله يحقق الصفة الأروماتية حسب قاعدة كيكل (4n+2) وهذا يجعل ذرة النتروجين أقل قابلية لاستقبال أي بروتون من وسط التفاعل.

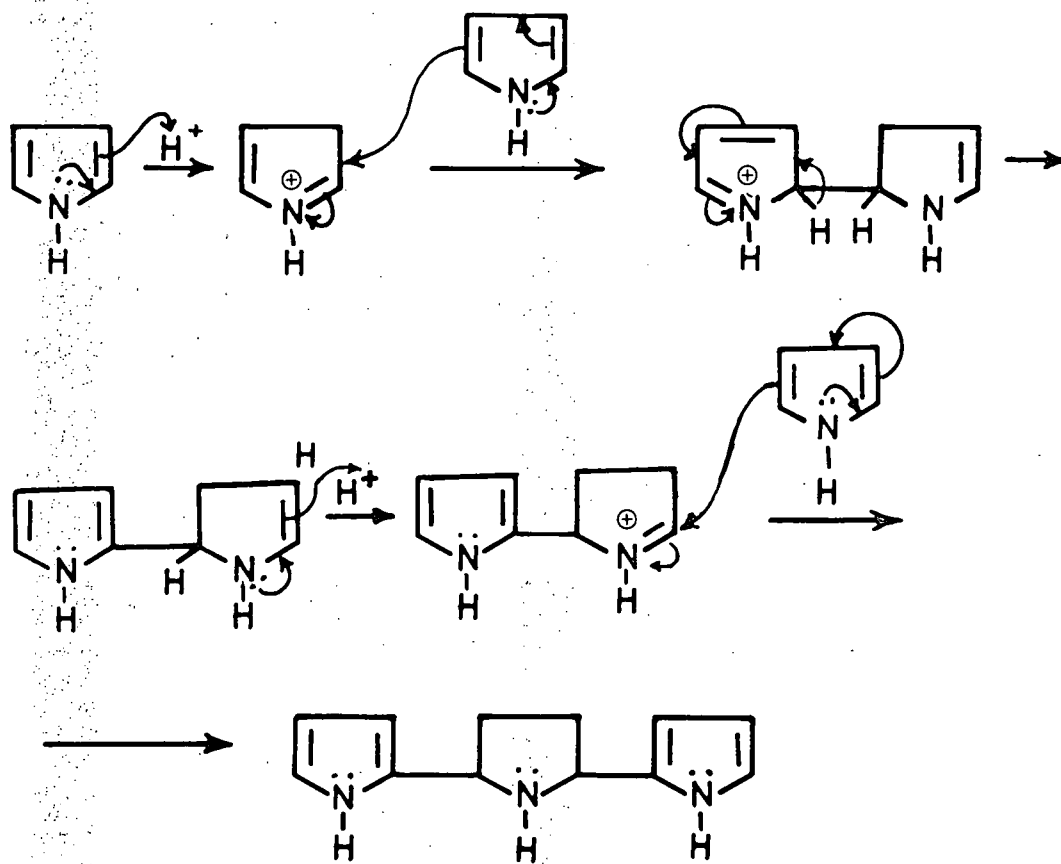
جدول (٢ - ١) يوضح قاعدية بعض مركبات النتروجين غير المتجانسة وحمضيتها

القاعدة	pka	القاعدة	pka
البيروول (حمضية)	٠, ٢٧-	أميدازول (حمضية)	٧, ٠٣ (١٤, ٥)
بيرازول (حمضية)	٢, ٥٣ (١٤)	ثيازول	٢, ٥٣
		بيردين	٥, ٢٣
		بيريدين	١١, ٢٢

كذلك فإن للوضع الفراغي لذرة النتروجين أهمية في هذا الخصوص. وعلى أية حال نجد أنه في الوسط الحمضي المخفف فإن البيروول يقوم بضم البروتونات إلى موضعي ٢ أو ٣ مما ينتج عنه كاتيونات أكثر ثباتًا من تلك التي تنتج عن إضافة البروتون إلى ذرة



نتروجين البيروول مباشرة. أما عندما يوضع البيروول في وسط حمضي مركز مثل 5.5M HCl ودرجة حرارة صفر لمدة ثلاثين ثانية فإنه يتم الحصول على بلورات لبوليمر ثلاثي كما تبين المعادلة التالية:

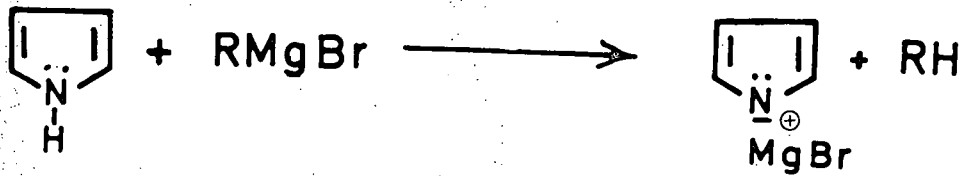
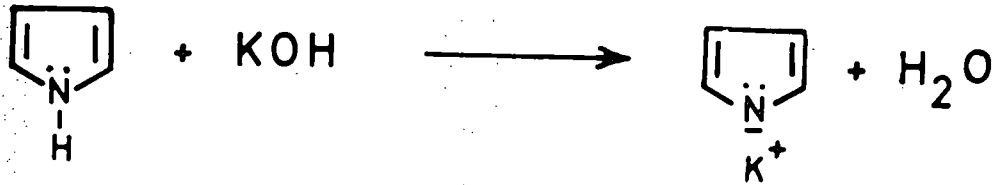


هذا ويمكن اعتبار هذا التفاعل من تفاعلات الإضافة الإلكترونية للبيروول.

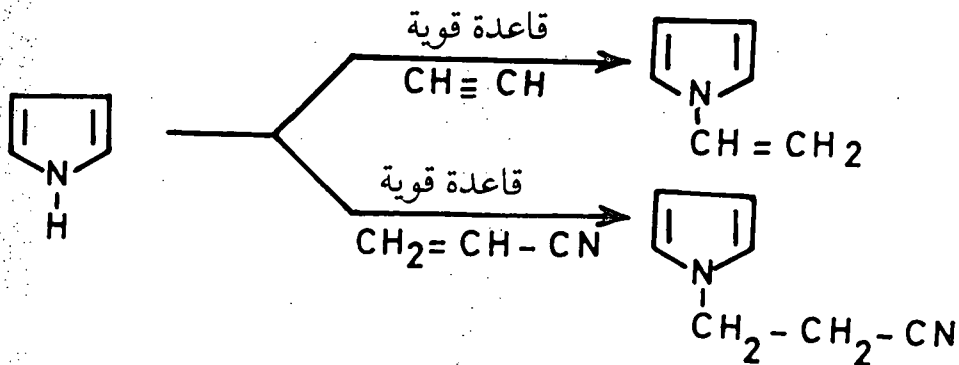
## ٢ - الخواص الحمضية

للبيروول مميزات كثيرة من أهمها أنه يمكن أن يتصرف وكأنه حمض ضعيف حيث تقدر Ka له بحوالي  $10^{-5}$  تقريبا جدول (جدول ٢-١) هذه الخاصية أوضح ما يمكن

إذا ما تفاعل مع قواعد قوية مثل المعادن القلوية أو هيدروكسيدات كالبوتاسيوم وكذلك المركبات العضوية المعدنية مثل كاشف جرينارد حيث تتكون الأملاح المطابقة والتي لها استخدامات تحضيرية مهمة. والمعادلات الآتية تبين ذلك:



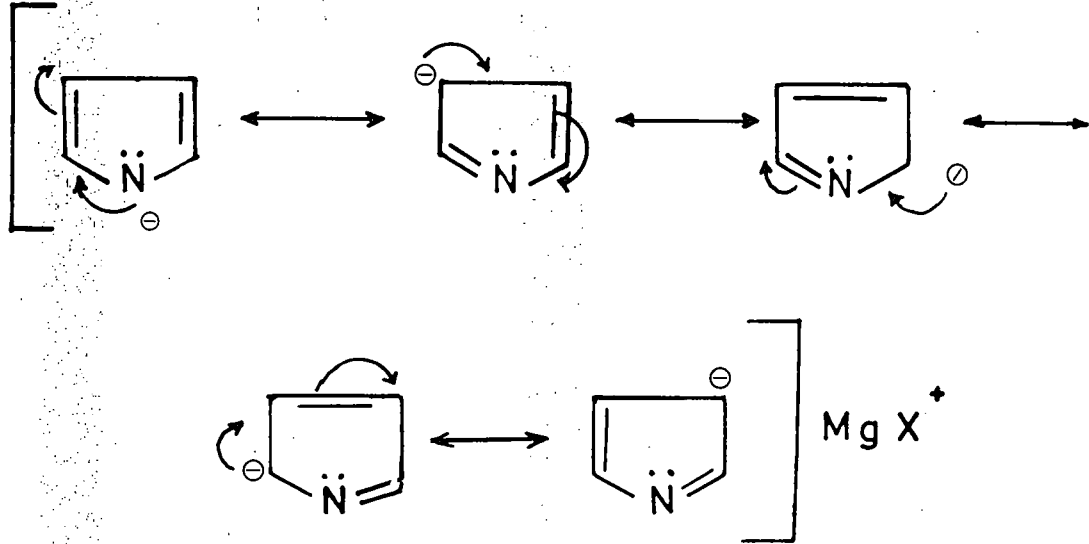
وعلى العموم فإن البيرول يمكن أن يتفاعل مع الأستلين ونيتريل الأكرولين في وجود قاعدة قوية كعامل مساعد.



وإذا ما قورنت حمضية الأمونيا ومشتقاتها الأليفاتية مع البيرول نجد أن البيرول أكثر حمضية منها وذلك لعدة أسباب منها:

١- أن الأيون الناتج من نزع بروتون البيرول يكون أكثر ثباتاً من البيرول نفسه وذلك أن ذرة النتروجين ذات الكهروسالبية العالية تصبح غنية بالإلكترونات مما يسهل عليها المشاركة بزوجها الإلكتروني الحر في تكوين سحابة باي ( $\pi$ -Cloud) كما أن الأيون الناتج له تراكيب تأرجحية أكثر ثباتاً من تلك التي للبيرول نفسه وذلك بسبب عدم وجود أي فصل لشحنات عليها.

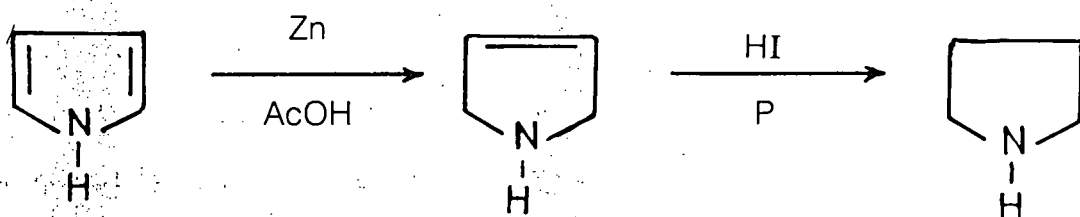
ويمكن تمثيل التراكيب التآرجحية لأنيون البيرول كالتالي:



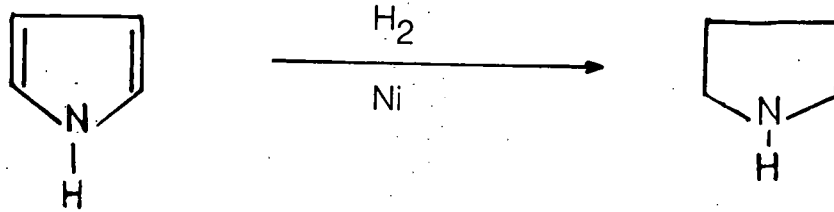
ب - زوج إلكترونات الرابطة N-H يكون أقرب إلى ذرة النتروجين في حالة البيرول منه في حالة الأمونيا أو مشتقاتها الأليفاتية وهذا يجعل ذرة الهيدروجين في البيرول أكثر حمضية .  
ومما يجدر ذكره هنا أن وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات على حلقة البيرول يزيد من صفاتها الحمضية .

### ٣ - تفاعلات الإضافة

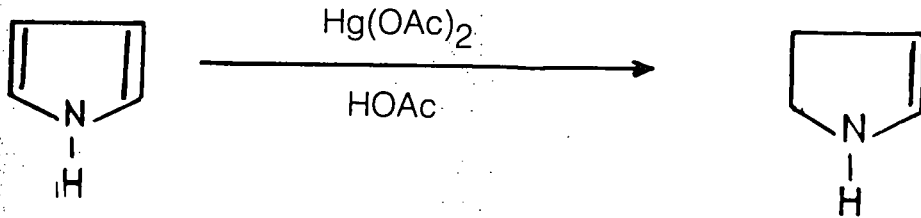
١ - اختزال البيرول: يؤدي اختزال البيرول إلى الحصول على عدد من النواتج حسب ظروف التفاعل، فالبيرول يمكن أن يختزل بواسطة الزنك وحمض الخلي ليعطي ٣- بيرولين ويسمى أيضاً ٢, ٥- ثنائي هيدروبيرول (2,5-Dihydropyrrole) وهذا يمكن أن يختزل إلى البيرولدين (تتراهيدروبيرول) "Pyrrolidine" (Tetrahydropyrrole) بتسخينه مع حمض يوديد الهيدروجين والفسفور الأحمر، كما هو مبين بالمعادلة التالية:



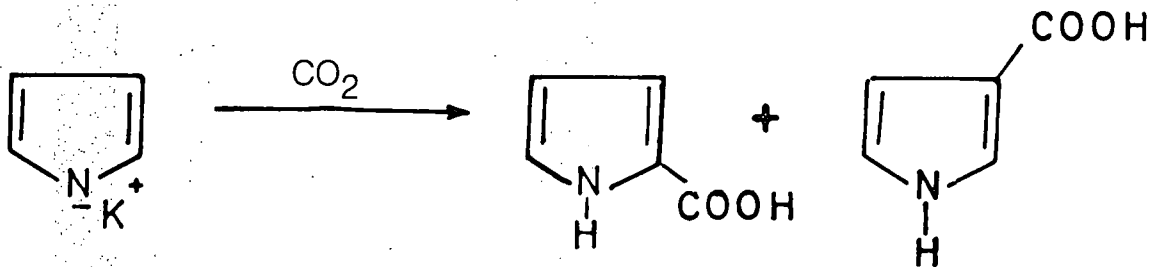
هذا مع العلم أنه يمكن اختزال البيروول إلى البيروولدين (Pyrrolidine) مباشرة بالهيدروجين وعامل مساعد مثل النيكل وتحت الضغط العالي.



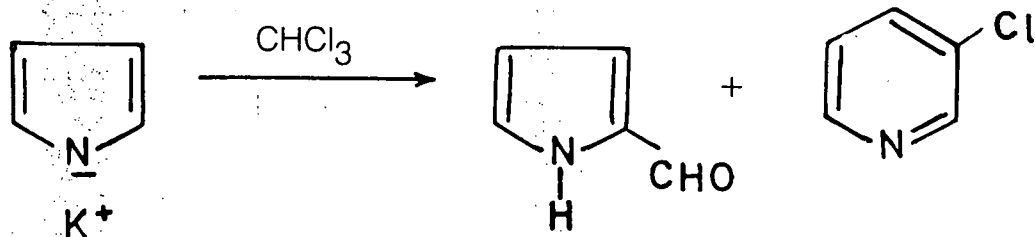
أما عند استخدام الصوديوم في الإيثانول فإنه لا يحدث أي تفاعل. وعند استخدام خلات الزئبق في حمض الخل فإنه يتم الحصول على ٢- بيروولدين.



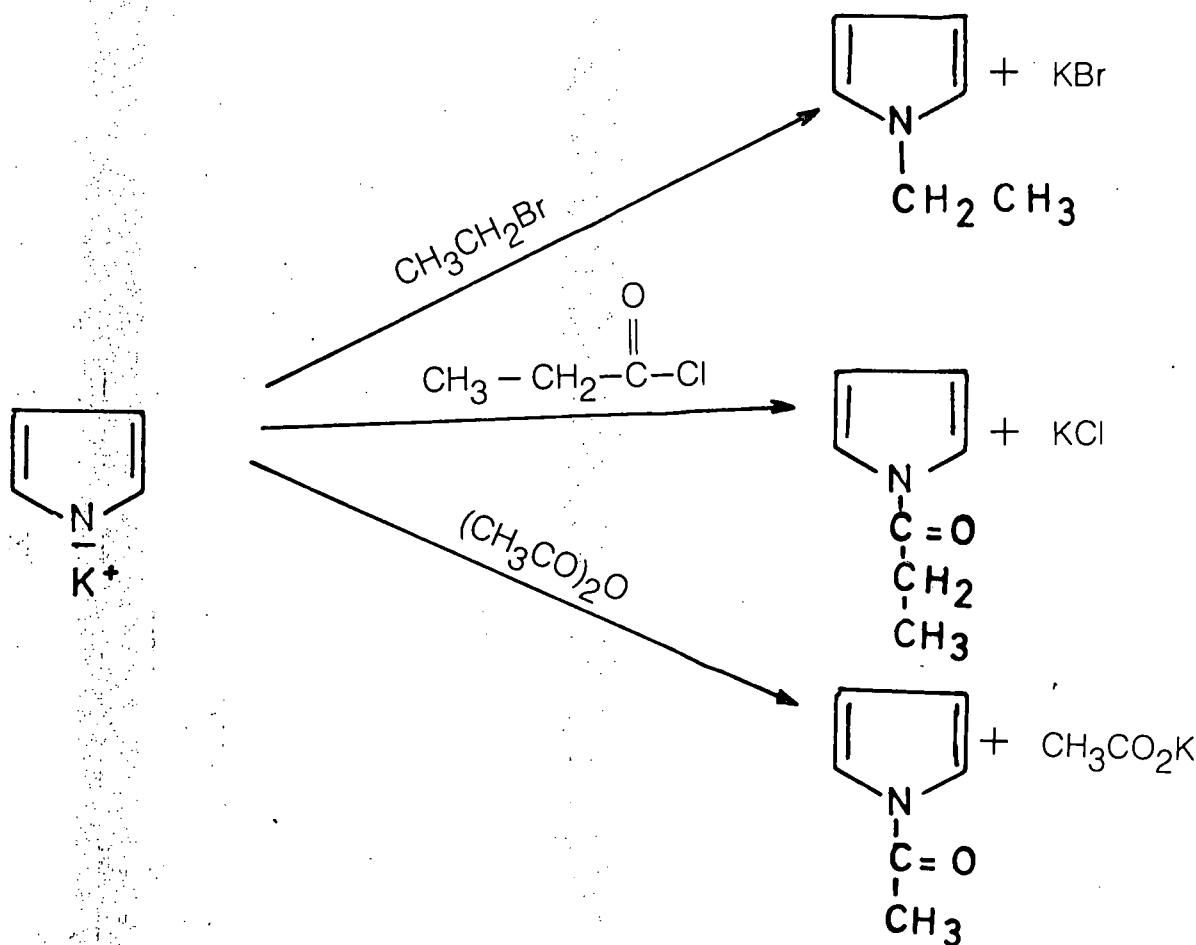
ب - تفاعلات أملاح البيروول: لقد قمنا بشرح الصفة الحمضية للبيروول وذكرنا أنه يستطيع أن يكون أملاح مع القواعد القوية والمعادن القلوية، وهذه الأملاح يمكن أن تكون لها فوائد تحضيرية كما يتبين ذلك من المعادلات الآتية. حيث يستطيع ملح بيروول البوتاسيوم (Pyrrole potassium) أن يتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون معطياً ناتج استبدال في موضع (٢) بصورة رئيسة وموضع (٣) بصورة أقل.



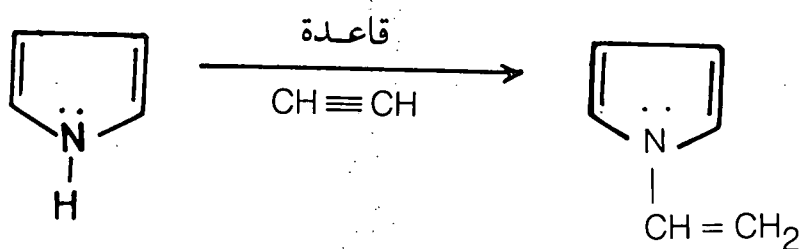
كما يمكن لهذا الملح أن يتفاعل مع الكلورفورم (تفاعل ريمر - تيمان) معطياً بيروول - ٢ - الدهيد بصورة رئيسة، بالإضافة إلى ناتج تحول موضعي عبارة عن ٣- كلوروبيريدين بنسبة أقل.



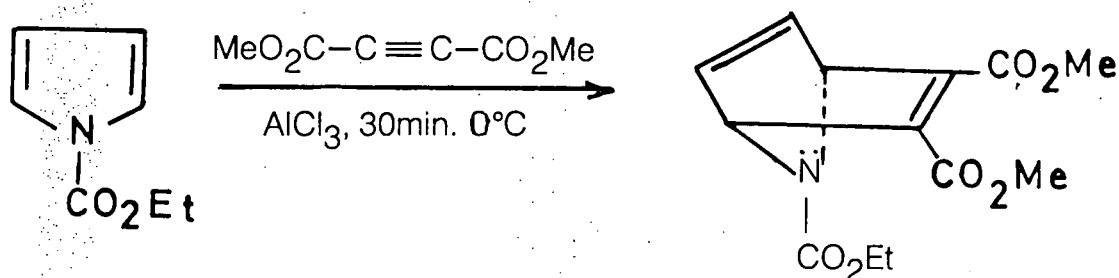
ويعتبر أيون البيروول عامل نيكلوفيلي قوي فهو يتفاعل مع هاليدات الألكيل وكلوريدات الحموض وكذلك الحموض اللأمائية معطياً ناتج استبدال على ذرة النتروجين عند درجة الحرارة المنخفضة، أما عند درجة الحرارة العالية فإن الناتج الرئيس عبارة عن استبدال في موضع ٢- وهذا يتم من خلال عملية تحول موضعي.



وللمذيب والعامل المساعد أكبر الأثر في تحديد نسبة الناتج ونوعه ويستطيع البيروول في وجود قاعدة كعامل مساعد أن يتفاعل مع الإستلين وكذلك المركبات غير المشبعة الأخرى مثل أسيتيل نيتريل (Acetylnitrile).

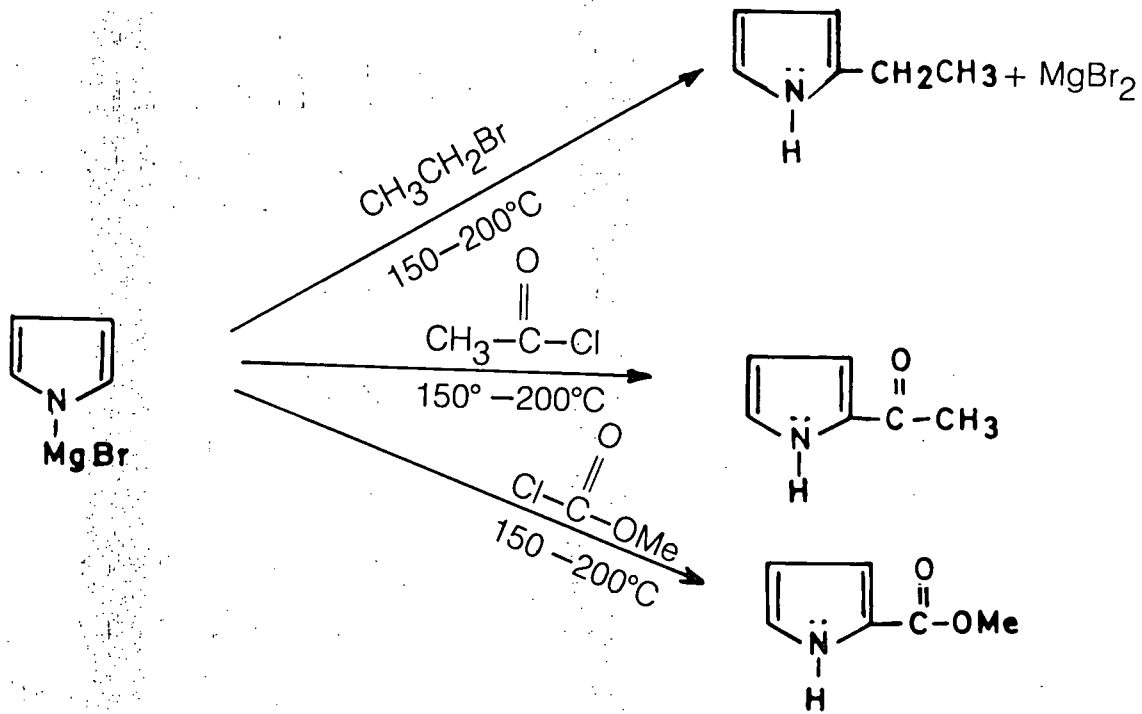


ومن جهة أخرى تستطيع بعض مشتقات البيروول مثل ١- إيثوكسي كربوناييل بيروول (1-Ethoxycarbonylpyrrole) أن تقوم بتفاعل دييلز-الدر كما تبين ذلك المعادلة التالية:



وقد سبقت الإشارة إلى أن البيروول يتفاعل مع مركبات جرينارد، ويعطي ملحاً يشبه مركب جرينارد، يتفاعل بدوره مع الكواشف الإلكتروفيلية في موضع ٢- وبصورة أقل في موضع ٣- وقليل جداً في موضع ١-.

وعلى سبيل المثال فإن بيروول مغنيسيوم بروميد يتفاعل مع هاليد الألكيل وكلوريد الأستيل وكذلك مثيل كلوروفورميت عند درجة حرارة ١٥٠-٢٠٠°م ويعطي بصورة رئيسة النواتج التالية:



أما عند درجة الحرارة المنخفضة فإنه يعطي خليط الاستبدال في موضعي ٢- و٣-.

#### ٤ - تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية

##### Electrophilic substitution reactions

في تفاعلات الاستبدال التي تتم على ذرة النتروجين يتصرف البيرول وكأنه حمض ضعيف جدًا، وعلى أية حال فإن أنيون البيرول يعتبر ذا صفة عطرية أكثر من البيرول نفسه وقد سبق التعرض لبعض التفاعلات التي تدل على حمضية البيرول. أما عملية الاستبدال على ذرة الكربون فإن البيرول يهاجم من قبل الكواشف الإلكتروفيلية بسرعة وبصورة رئيسة في موضع ٢- و٥- وقد سبق وأن أشرنا إلى ظاهرة إضافة البروتون في الوسط الحمضي، ومن تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية التي يقوم بها البيرول:

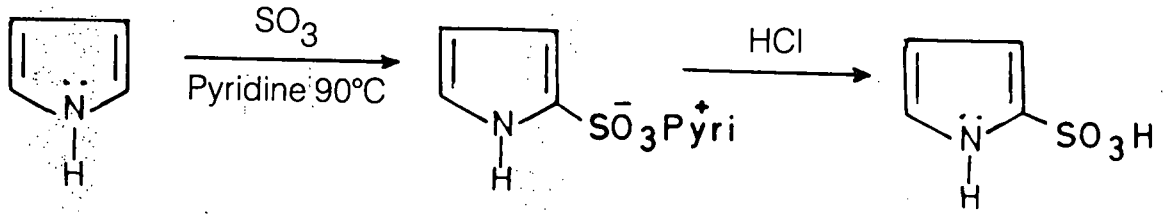
١- السلفنة **Sulphonation**: لا يمكن سلفنة البيرول تحت الظروف العادية

للسلفنة لأنه تحت تلك الظروف تحدث له بلمرة. أما في وجود البيريدين وثالث أكسيد

الكبريت فإنه يتكون معقد **Pyridinium 2. pyrrole sulphonate** والذي يتحلل بواسطة

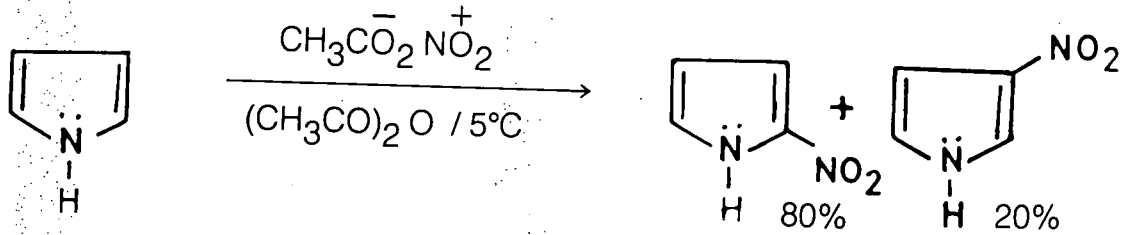
HCl كما تبين المعادل التالية:



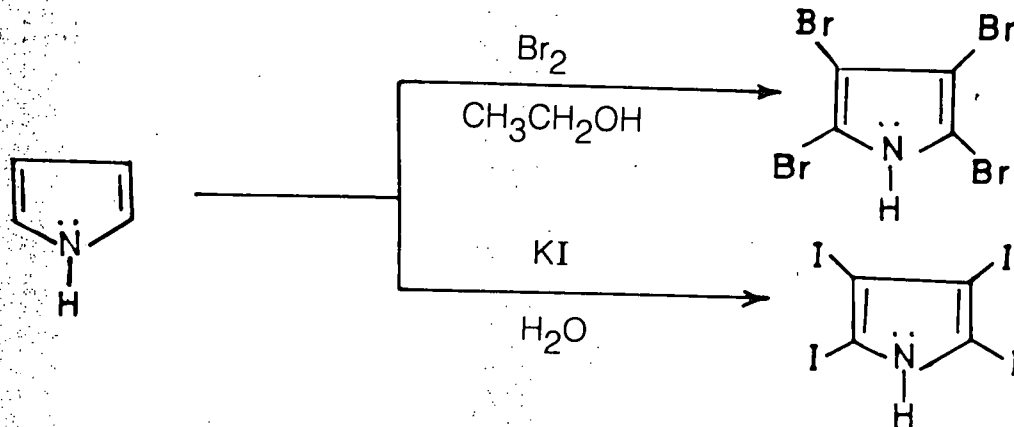


والحمض الناتج مادة بلورية ماصة للماء (Hygroscopic) بصورة قوية جدًا.

ب - النيترة **Nitration**: عند نيترة البيروول تحت الظروف العادية للنيترة وهي خليط من حمض الكبريتيك وحمض النيتريك فإنه يصعب الحصول على ناتج محدد. ولكن نيترة البيروول تتم بواسطة حمض النيتريك أو مخلات النيتريك في وجود حمض الخل اللأمائي، وعند درجة حرارة منخفضة. وهذه الطريقة نحصل على ٢- نيتروبيروول و٣- نيتروبيروول بنسبة ٤ : ١ على التوالي.



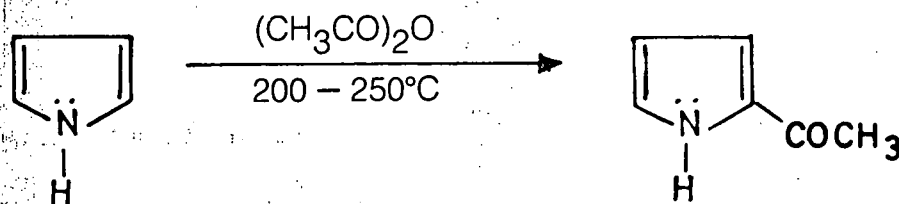
ج - الهلجنة **Halogenation**: يتفاعل البيروول مع الهالوجينات بصورة سريعة جدًا. فهو يتفاعل مع البروم في الإيثانول ومع المحلول المائي ليوديد البوتاسيوم وفي كلتا الحالتين يتم الحصول على رباعي هاليد البيروول



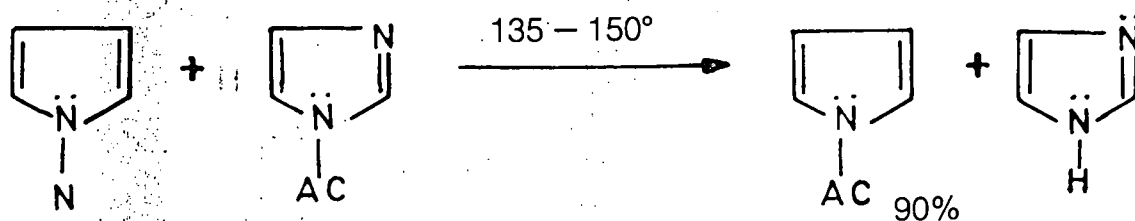
هذا ويتم هلعنة البيرولات التي تحمل مجموعات بديلة بالطريقة نفسها وبدون صعوبات، أما في تفاعله مع الكلور فيتم بطريقة غير مباشرة، ورابع كلوريد البيروال الناتج يتحلل مع الوقت.

د - أسيلة فريدل - كرافتس **Friedel - Crafts acylation**: يعتبر البيروال نشطاً تجاه تفاعلات فريدل - كرافتس فهو يقوم بالتفاعل مع حمض الخلل اللأمائي عند درجة حرارة (٢٠٠-٢٥٠م) وبدون عامل مساعد ليعطي ٢- أستيل البيروال (2-acetyl pyrrole) بالإضافة إلى قليل من ٢, ٥- ثنائي أستيل البيروال ومن الجدير بالذكر أن أسيلة البيروال تصبح أكثر سهولة كلما زاد عدد المجموعات الألكيلية على البيروال. كما أن هناك عدة طرق تستخدم لإدخال مجموعة الأسيل إلى حلقة البيروال منها:

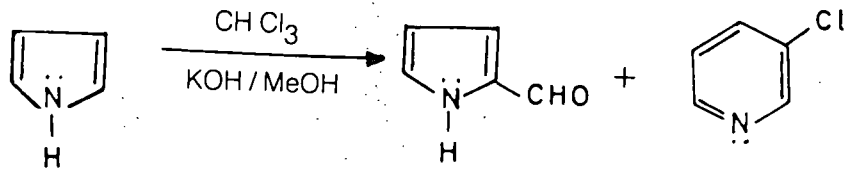
- استخدام معقد كاشف جرينارد مع البيروال للتفاعل مع الأحماض اللأمائية أو كلوريدات الأحماض.
- استخدام تفاعل جترمان حيث يستخدم سيانيد الهيدروجين.



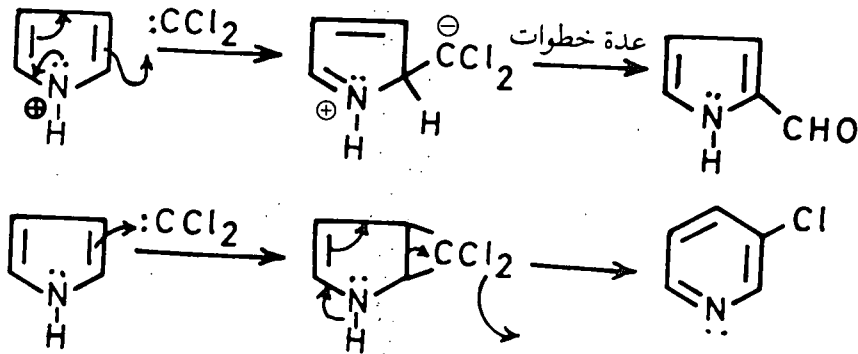
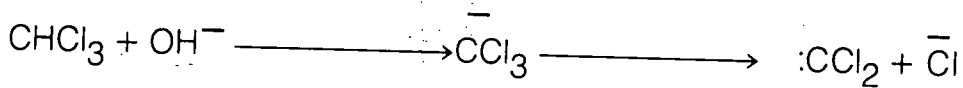
ومن جهة أخرى يمكن أسيلة البيروال على ذرة النتروجين عن طريق تفاعل ملح Pyrrro potassium مع كلوريدات الأحماض كما ذكر سابقاً أو عن طريق تفاعل البيروال نفسه مع N- أستيل الأميدازول كما تبين المعادلة التالية:



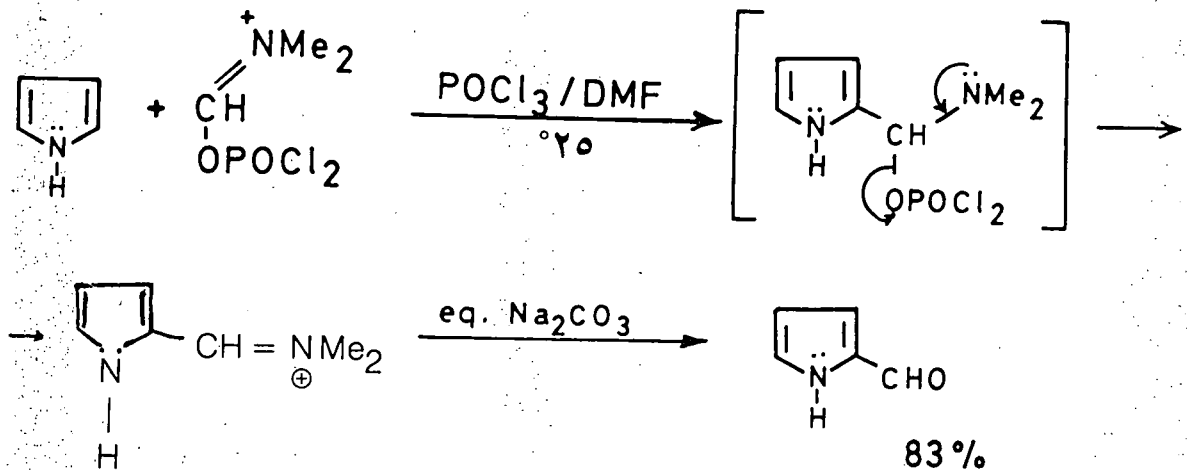
هـ- تفاعل ريمر - تيمان : عندما يغلي البيروول مع الكلوروفورم وهيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي ينتج خليط من بيروول ٢- الدهيد و٣- كلوريد البيريدين . والمادة المتفاعلة عبارة عن ثنائي كلوريد الكاربين كما تبين المعادلة التالية :



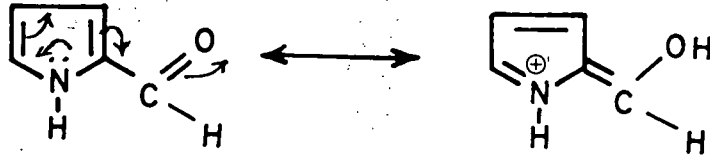
أما ميكانيكية هذا التفاعل فهي تتم وفقاً للخطوات التالية :



ويمكن تحضير بيروول ٢- الدهيد بحصيلة مرتفعة تصل إلى ٩٠٪ وذلك بطريقة فلزير كما تبين المعادلة التالية :

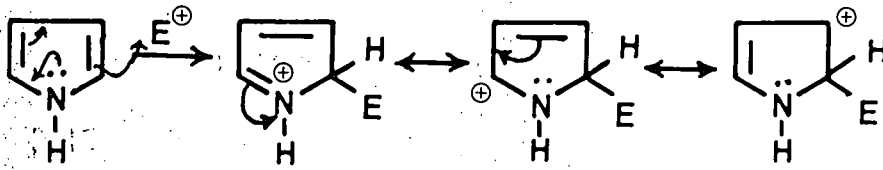


ومن الجدير بالذكر أن بيروول ٢- الدهيد لا يقوم بالتفاعلات التي يقوم بها البنزالدهيد وذلك بسبب أن مجموعة الكربونيل يتم تثبيطها من خلال عملية التآرجح التالية:

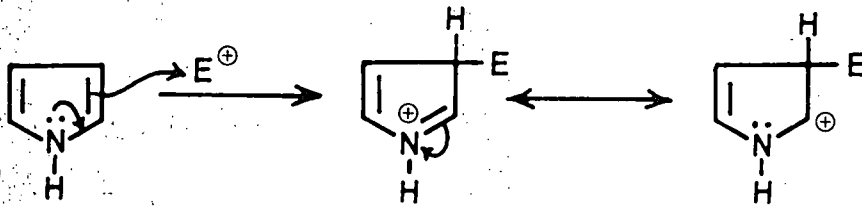


ومن الملاحظ أن جميع تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية تفضل موضع ٢- بصورة رئيسة ثم موضع ٣- بصورة أقل أو عندما يكون موضع ٢- مشغولاً. والسبب في ذلك يتضح إذا نظرنا إلى التراكيب التآرجحية لمشتق البيروول عند الإضافة إلى موضع ٢- وموضع ٣-.

أولاً: عند الإضافة إلى موضع ٢- نحصل على التراكيب التآرجحية التالية:



ثانياً: عند الإضافة إلى موضع ٣- نحصل على التراكيب التآرجحية التالية:



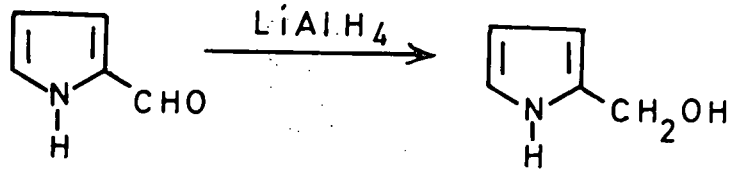
ومن ذلك يتضح أن الإضافة إلى موضع ٢- تعطي مركباً أكثر ثباتاً من الإضافة إلى موضع ٣- لوجود ثلاثة أشكال تآرجحية في حالة الإضافة إلى موضع ٢- بينما يوجد شكلان تآرجحيان فقط عند الإضافة إلى موضع ٣-.

## المشتقات

سوف نتعرض في هذا الجزء إلى تفاعلات مشتقات البيرول:

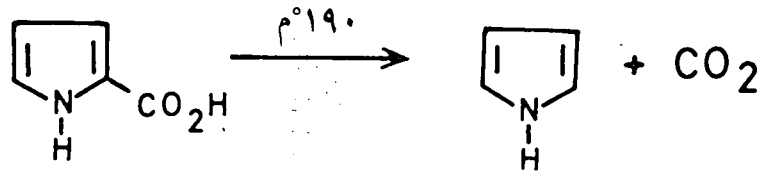
## ١ - بيرول - ٢ - الدهيد

لا يتفاعل هذا المركب بالطريقة التي يتفاعل بها البنزالدهيد مثل تكاثف البنزوين أو تفاعل كانزارو. أو تكاثف بيركن كما أنه لا يختزل محلول شيف ومحلول فهلنج وغيرها وقد سبق ذكر السبب وهو تثبيط مجموعة الكربونيل عن طريق الطنين (التأرجح) ومن جهة أخرى يختزل هذا المركب بواسطة هيدريد ليشيوم ألومنيوم  $\text{LiAlH}_4$  أو هيدريد صوديوم بورون  $\text{NaBH}_4$ .

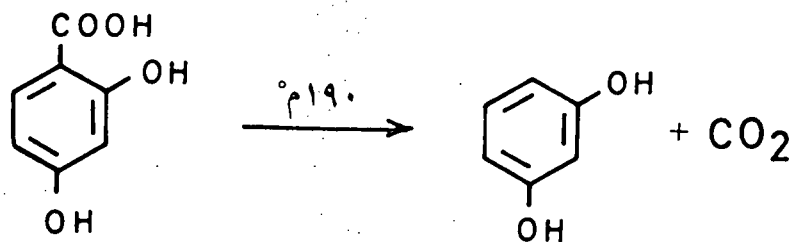


## ٢ - حمض - ٢ - بيرول كربوكسيليك 2-Pyrrole carboxylic acid

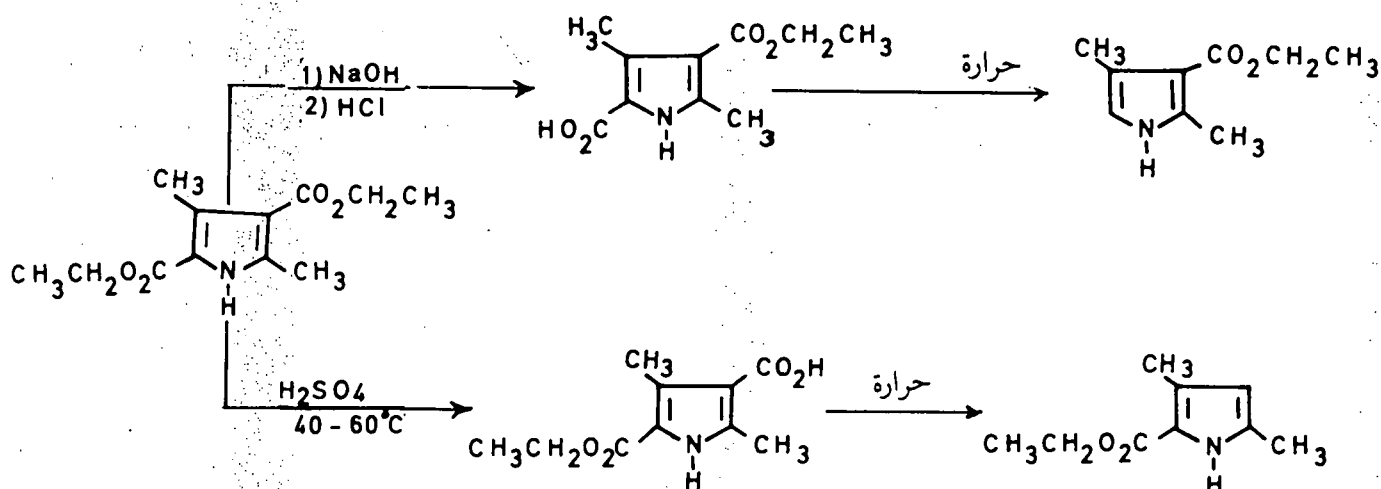
يتحلل هذا المركب عند درجة حرارة عالية ويفقد ثاني أكسيد الكربون، ويمكن تحضير البيرول بهذه الطريقة:



وهو بذلك يشبه الفينولات ومشتقاتها كما يتبين ذلك من المعادلة التالية:



أما إذا وجدت مجموعتا إستر في الوضع ٢- و٣- فإن مجموعة الإستر في الموضع ٢- يمكن أن تتحلل بواسطة هيدروكسيد الصوديوم البارد والمخفف أما مجموعة الإستر في الموضع ٣- فلا تتأثر ولكنها يمكن أن تتحلل بواسطة حمض الكبريتيك عند درجة حرارة ٤٠-٦٠ م° بينما مجموعة الإستر في موضع ٢- لا تتأثر.

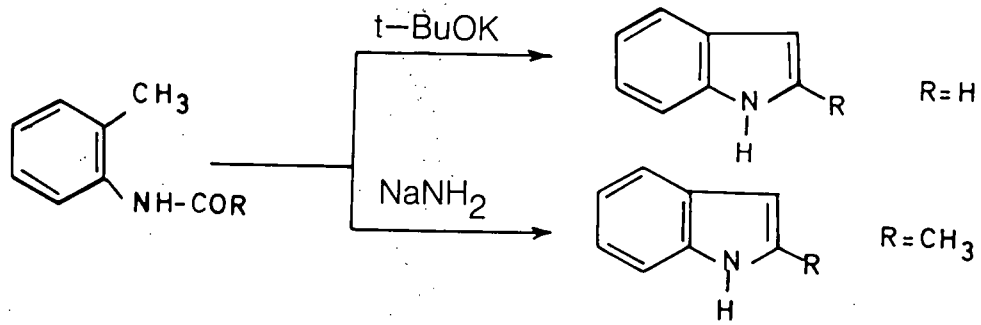


مع العلم أنه يمكن أن تتحلل مجموعتا الإستر معاً في وسط قاعدي ودرجة حرارة عالية يليها فقدان مجموعتي الكربوكسيل، وبذلك نحصل على مشتق الكيلي للبيروول مع العلم أنه يمكن تحضير مشتقات البيروول الألكيلية من تفاعل أملاح البيروول أو مركب جرينارد مع هاليدات الألكيل.

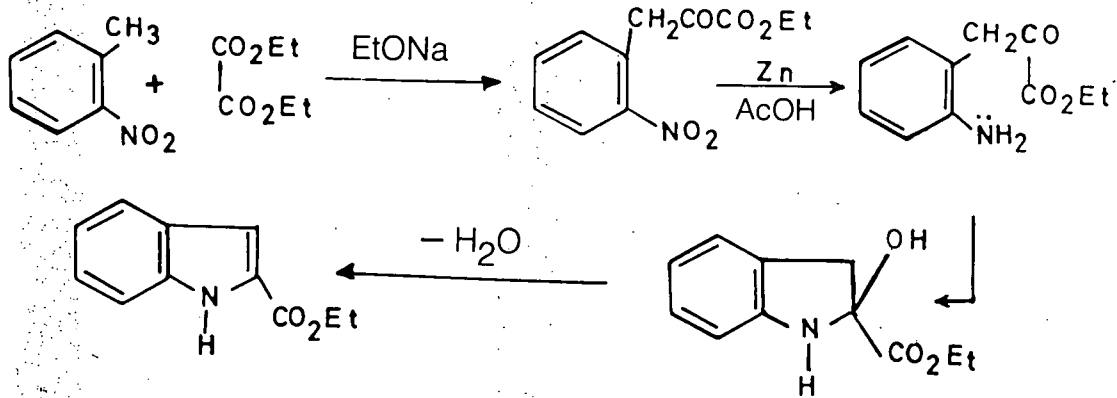
### ٣ - الاندولات Indoles

عبارة عن مركبات متكاثفة تنتج عن التحام حلقة البنزين مع حلقة البيروول الخماسية أو مشتقاته وأبسط أنواعها البنزوبيروول (Benzopyrrole) أو الإندول (Indole) ويوجد هذا المركب في قطران الفحم وكذلك بعض المنتجات الطبيعية مثل صبغة الإنديجو (Indigo) والتربتوفان الذي يوجد في البروتينات وبنسبة قليلة في عطور الياسمين وهناك عدة طرق لتحضير الإندول ومشتقاته أهمها:

١- طريقة مدلنج **Madelung synthesis**: وتعتمد هذه على تحلق مركب أورثوأسيتاميد التلوين (O. Acylamid toluene) في وجود قاعدة قوية مثل تحضير الإندول من أورثو- فورمامد التلوين (O. Formamidotoluene) وكذلك تحضير ٢- مثل الإندول من أورثو أسيتاميد التلوين .



ب- طريقة ريسرت **Reisert synthesis**: وهذه طريقة جيدة لتحضير الإندول ومشتقاته وتتم بتسخين أورثو- نيتروتلوين أو أحد مشتقاته مع أوكسلات الإثيل (Ethyl oxalate).

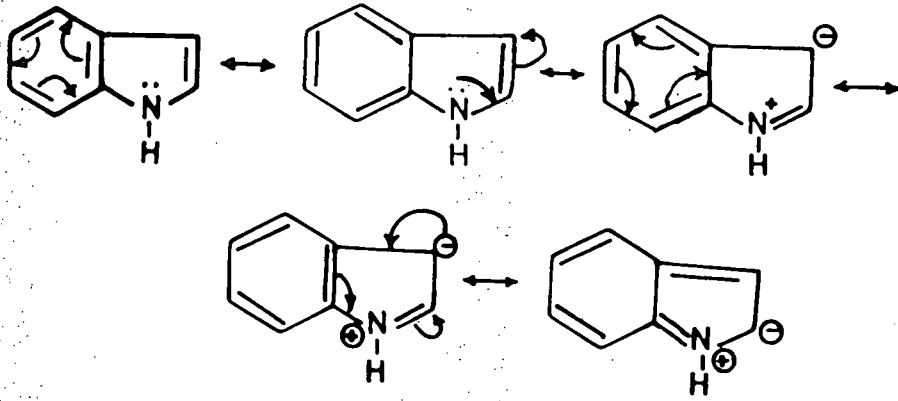


ج- طريقة فيشر: وتعتمد هذه الطريقة على تسخين فينيل هيدرازون للaldeهيدات أو الكيتونات المناسبة في وجود عامل حفز مناسب مثل حمض الكبريتيك أو الفوسفوريك أو أحد حموض لويس مثل كلوريد الزنك اللامائي أو ثالث فلوريد البورون بالإضافة إلى عدد من الحموض الأخرى التي يمكن استعمالها كعوامل مساعدة.





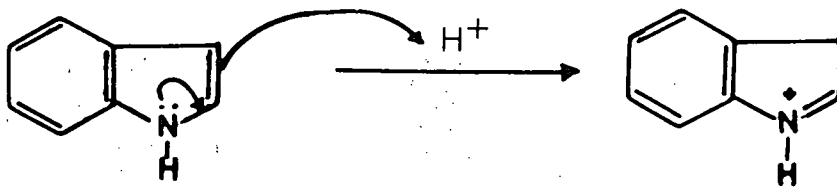
الخواص الفيزيائية **Physical properties**: الإندول مركب صلب ذو بلورات عديمة اللون ينصهر عند  $52^{\circ}\text{C}$  وهو مركب أروماتي له طاقة تأرجحية تقدر بحوالي ٤٨ ك سعر/جزيء أي أنه أكثر ثباتاً من البيرول بما يعادل الضعف وهذا يدل على أن حلقة البنزين تأثيراً كبيراً بهذا الخصوص. أما التراكيب التأرجحية للبيروول فهي:



ومن هذه التراكيب التأرجحية نستنتج أن تكاثف حلقة البنزين مع حلقة البيروول أدى إلى تغير المواضع الفعالة في حلقة البيروول تجاه العوامل الإلكتروفيلية حيث أصبح موضع ٣- أكثر فعالية من موضع ٢-.

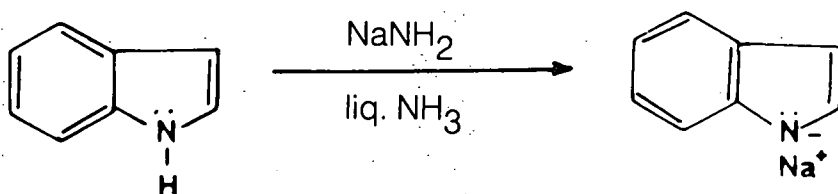
الخواص الكيميائية: يشبه الإندول في كثير من الخواص البيروول إلا أن وجود حلقة البنزين كما سبق وذكرنا يجعل العوامل الإلكتروفيلية تفضل الموضع ٣- على الموضع ٢- إلا إذا كان موضع ٣- مشغولاً فإن موضع ٢- يكون مفضلاً أما إذا كان موضع ٢- مشغولاً، أيضاً فإن الاستبدال الإلكتروفيلي يتم على حلقة البنزين في موضع ٦-.

والإندول كما هو الحال في البيروول له صفة قاعدية ضعيفة جداً ولذلك يمكن أن يستقبل بروتون في الوسط الحمضي المخفف ويكون الكاتيون التالي:



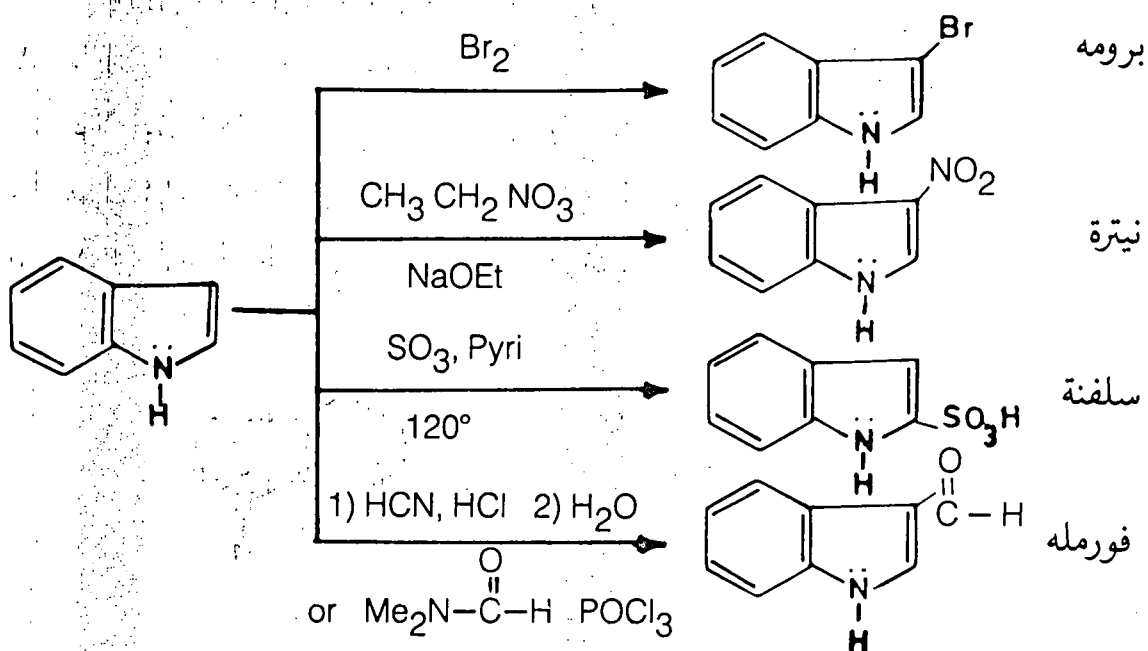
وهذا الكاتيون بدوره يمكن أن يهاجم جزيء إندول آخر ويكون إندولا ثنائياً (Indoledimer) وكذلك إندولاً ثلاثياً (Indoletrimer).

أما خواص الإندول الحامضية فتتضح من تفاعله مع القواعد القوية، والمعادن القلوية فعند درجة حرارة ١٢٥-١٣٠°م يمكن أن يتفاعل الصوديوم أو البوتاسيوم مع الإندول ويتصاعد الهيدروجين كما أنه يمكن أن يحضر ملح الصوديوم كما يلي:

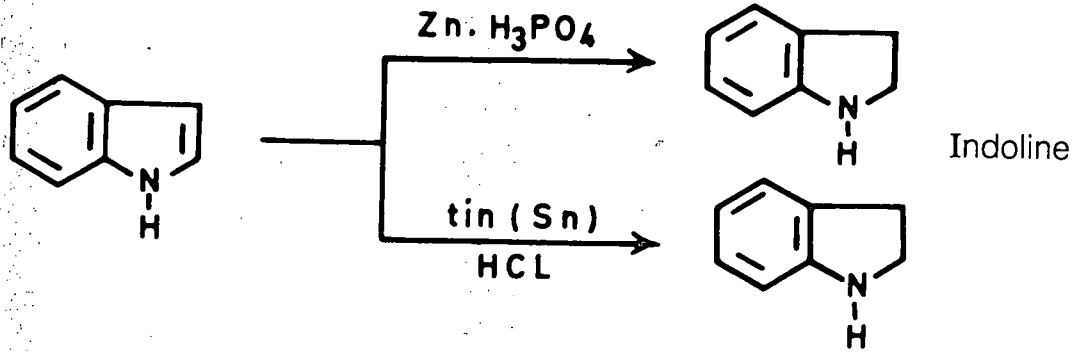


وهذه الأملاح يمكن أن يستفاد منها لتحضير الكثير من مشتقات الإندول. ومن جهة أخرى يمكن أن يتفاعل الإندول مع مركب جرينارد حيث يتصرف الإندول كمصدر للهيدروجين النشط.

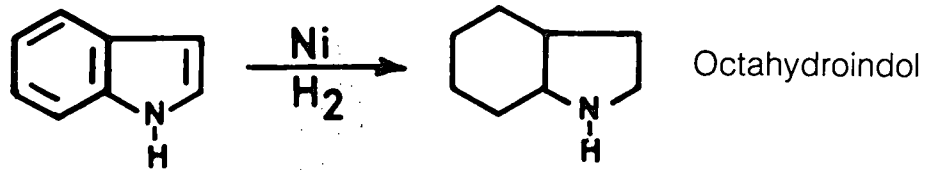
تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية: يقوم الإندول بعدد من تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية يمكن أن نلخص أهمها فيما يلي:



والإندول يستطيع أن يقوم بتفاعلات ريمر - تيمان ومانخ (Mannich) كما أنه يمكن أن يمتزج الإندول باستخدام الخارصين أو القصدير وفي وجود حمض إلى الإندولين



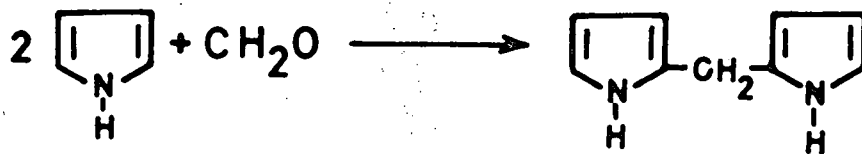
أما عند استخدام النيكل والهيدروجين فإن الناتج عبارة عن أوكتاهايدرواندرول



المنتجات الطبيعية التي تحتوي على ذرة نيتروجين

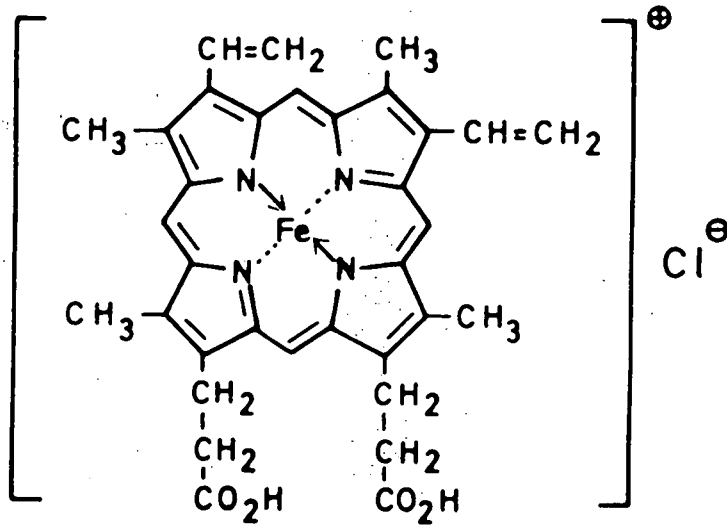
هناك عدد كبير من المركبات التي توجد في الطبيعة وتحتوي على مركبات بها ذرة نيتروجين هي في الحقيقة إما مشتقات بيروول أو حلقات بيروول متكاثفة ولكل منها أهمية خاصة منها:

١ - البروفيرينات **Porphyrenes**: مركبات كبيرة الحجم تنتج عن تكاثف البيروول مع الالدهيدات مثل الفورمالدهيد عند مواضع ألفا لتعطي ثنائي - بيريل - ميثانات .

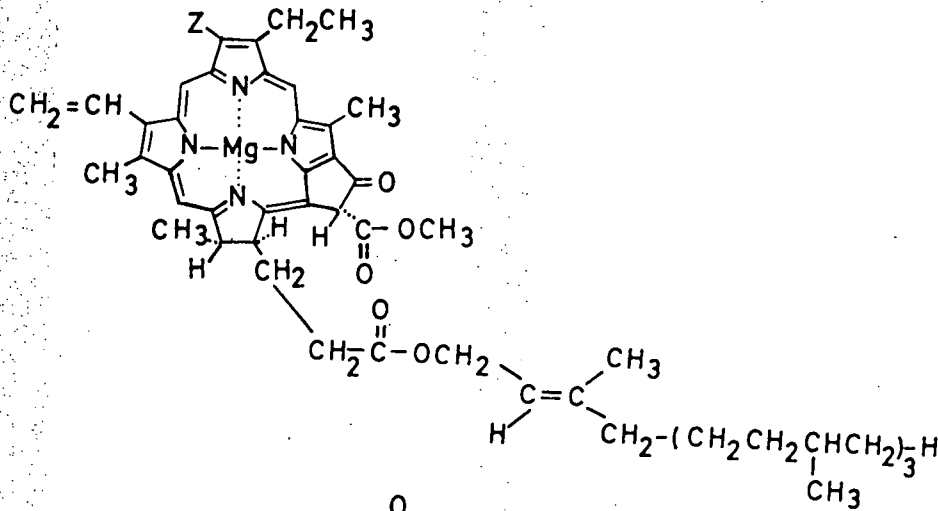


ثنائي بيريل - ميثان

وإذا استمر هذا النوع من التكاثر فإن هذا يؤدي إلى تكون تراكيب حلقية تسمى بالبروفيرينات تتصل فيها أربع أنوية من البيروول ببعضها بواسطة قناطر ميثيلين. وهذه التراكيب ذات أهمية كبيرة توجد مثل هذه التراكيب في الدم واليخضور متحدة مع الحديد أو المغنيسيوم حيث تكون الهيمين في الدم أو الكلوروفيل في النبات على التوالي كما توجد بعض مشتقات البيروول في الصفراء (Bilepigment) مثل مادة البلفريدين (Biliverdin) وهي مادة ملونة تفرز من الكبد. والأشكال التركيبية التالية تمثل كلا من الهيمين والكلوروفيل والبلفريدين على التوالي:

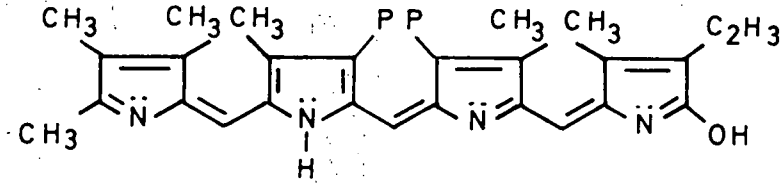


هيمين (Hemin)

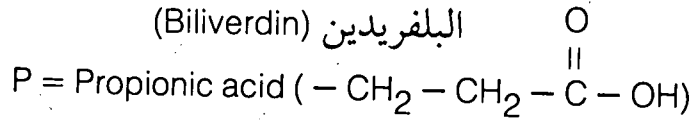


كلوروفيل أ (Chlorophyll A)  $H-C(=O)-Z$   $CH_3=Z$

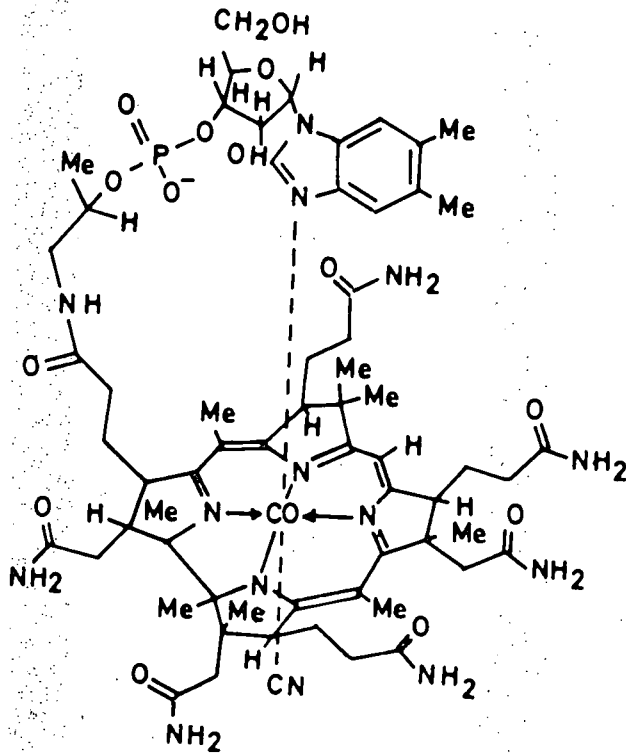
وهناك نوع آخر من الكلوروفيل يسمى كلوروفيل (ب).



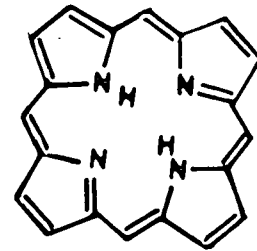
البلفريدين (Biliverdin)



كذلك من المركبات المهمة في هذا المجال فيتامين ب ١٢ والشكل التالي يمثل صيغته التركيبية.



فيتامين ب ١٢

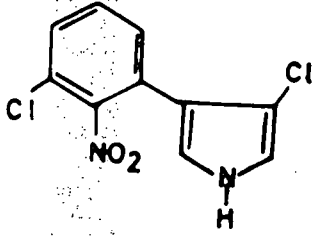


نظام حلقة البورفيرين

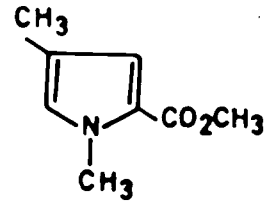
ب - البيرولات البسيطة **Simple pyrroles**: توجد البيرولات البسيطة في دخان السجائر فمثلاً مادة البيرولدين (Pyrrolidine) توجد في الجزر الأخضر.

وحديثاً أمكن تحضير بوليمر من مادة ١- فينيل بيروليدين (1-Vinyl pyrrolidone) عند معاملته مع فوق أكسيد الهيدروجين المائي وتستعمل المادة الناتجة كبديل لبلازما الدم إلا أن مادة كبريتات الديكستران (Dextran sulphate) تتفوق عليها.

أما مادة بيرول نيترين فإنها تعتبر مضاداً حيوياً مهماً يستخدم ضد الفطريات (Antifungal) كما أن بعض إسترات البيرول تعتبر مواد سامة قوية المفعول. ومن الأمثلة على ذلك كل من المركبين التاليين:



Pyrrolnitrin  
مضاد حيوي



Methyl-1,4-dimethyl pyrrole-2-carboxylate  
مادة سامة جداً

### المركبات النيتروجينية ذات النشاط الحيوي

#### Biologically Active Nitrogen Compounds

هناك كثير من المركبات الحلقية غير المتجانسة والتي تحتوي على النيتروجين لها أهمية حيوية ولذلك تستخدم في صناعة كثير من العقاقير الطبية ومثل هذه المركبات يمكن تحضيرها معملياً أو الحصول عليها من مصادرها الطبيعية.

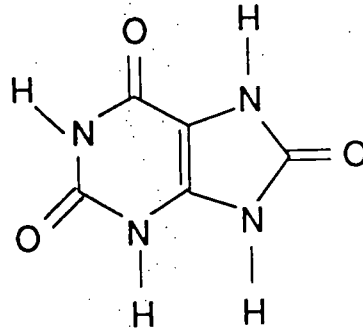
ويمكن أن نورد على سبيل المثال لا الحصر كل من المركبات الآتية:

١ - حمض اليورين Uric acid

وهذا يوجد في الدم كما يوجد في البول ومن المعروف أن أملاحه الصوديومية

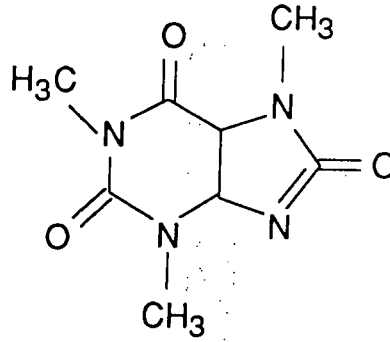
تسبب الجلطة.

الحلقات الخماسية ذات ذرة واحدة غير متجانسة



Uric acid

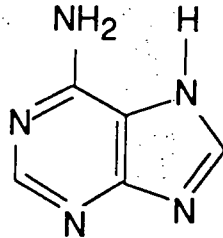
٢ - الكافيين Caffeine



Caffeine

وهذا المركب يوجد في الشاي والقهوة وبعض المشروبات الغازية مثل الكوكاكولا وله تأثير منه على كل من القلب والجهاز العصبي والتنفسي.

٣ - الأدينين Adenine



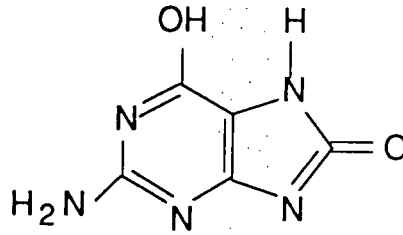
Adenine

يوجد بكمية كبيرة في الخميرة كما يوجد في أنسجة جسم الحيوان وفي البول وزرق

الطيور.

وهذا المركب يدخل في تركيب الأحماض الأمينية مثل DNA و RNA. ويستخدم بفاعلية في المعالجة الكيميائية.

٤ - جوانين Guanine

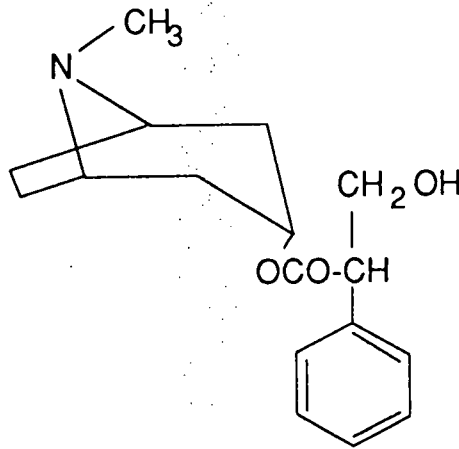


Guanine

يوجد هذا المركب بكميات كبيرة في قشور الأسماك وجلودها وجلود الزواحف والبرمائيات ويُعزى للمعان المعدنية المعروف في قشور الأسماك إلى وجود الجوانين ويستخدم الجوانين كعامل فعال في المعالجة الكيميائية.

٥ - هناك مجموعة من القلويدات ذات الأهمية الحيوية والتي يمكن أن نورد منها مايلي:

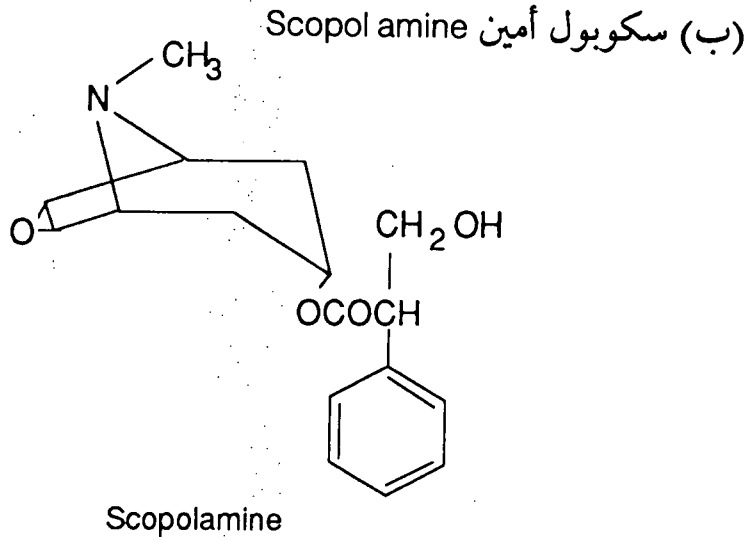
( ١ ) أتروپين Atropine



Atropine

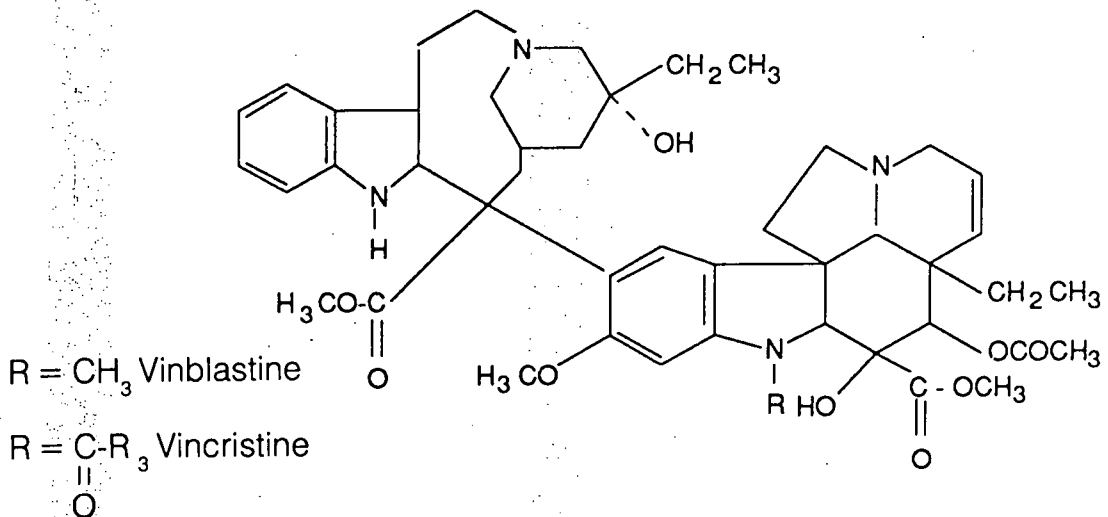


وهذا المركب يستعمل لمعالجة التشنجات العضلية والناجمة عن منع مركب الأستوكولين من القيام بوظيفته. وهو علاج ناجح ضد غاز الأعصاب المسمى السارين إذا استخدم في الوقت المناسب.



وهذا المركب يشبه الأتروبين بالإضافة إلى استخدامه في كثير من الأدوية المساعدة على النوم.

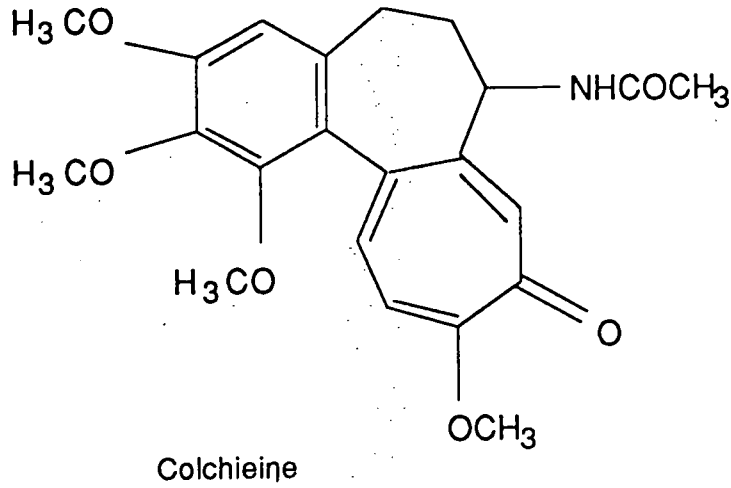
(ج) فينبلاستين Vinblastine وفينكريستين Vincristine



ويستخدم كل من هذين المركبين كأدوية مضادة للسرطان ولهما نفس التركيب ويختلفان فقط في المجموعة R حيث  $R=CH_3$  في فينبلاستين و  $R=-C(=O)-R$  في فينكرستين.

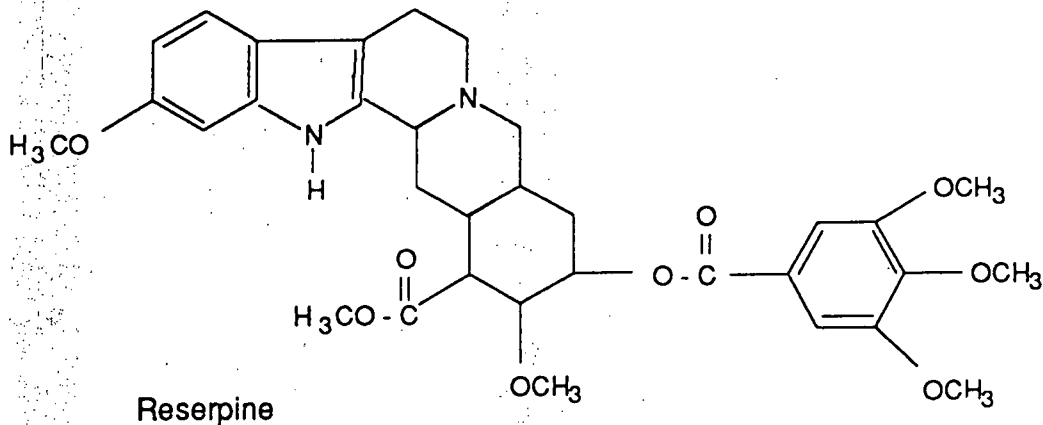
(د) كولكيسين Colchicine

وهو قلوي يتم عزله من نبات يحمل نفس الاسم ويمكن تحضيره معملياً في الوقت الحاضر ويستعمل لخفض الآلام المصاحبة لحدوث الجلطات.



(هـ) رسيرين Reserpine

وهذا المركب يستعمل للتقليل من التوتر وخفض ضغط الدم كما يستعمل في علاج الجنون ولكن له مضاعفات جانبية خطيرة.



( و ) هناك كثير من القلويدات ذات التأثير النفسي والتي تستعمل كمخدرات وسوف يتم التعرض لها في باب مستقل من هذا الكتاب هو باب القلويدات .

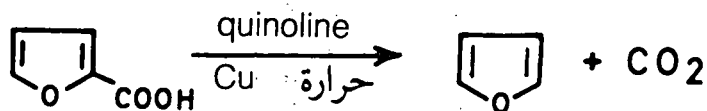
### الفيورانات Furans

الفيوران عبارة عن مركب خماسي الحلقة غير متجانس يحتوي على ذرة أكسجين واحدة، يوجد في قطران خشب الصنوبر. وقد اكتشف الفيوران ومشتقاته في حوالي القرن الثامن عشر، عن طريق تقطير حمض الميوسيك، وكذلك بواسطة تأثير حمض الكبريتيك وثاني أكسيد المنجنيز على السكر. ويعتبر الفيور فيورال من أكثر مشتقات الفيوران المعروفة وهو ينتج عن طريق التحلل المائي للبتوزونات الموجودة في نخالة الشعير وقشور الشوفان حيث يتحول إلى البتوزات ليعطي الفيورفيورال عند نزع جزيء الماء منه. وهذه المادة عديمة اللون ولكنها تتغير إذا تعرضت للهواء الجوي. ويعتبر مادة مهمة من الناحية الصناعية.

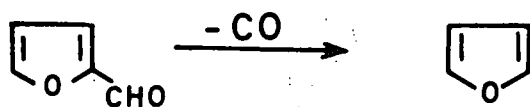
### طرق التحضير Furans preparations

يمكن الحصول على الفيوران من تقطير الخشب وخصوصاً خشب الصنوبر كما أنه يمكن تحضيره بالطرق الآتية:

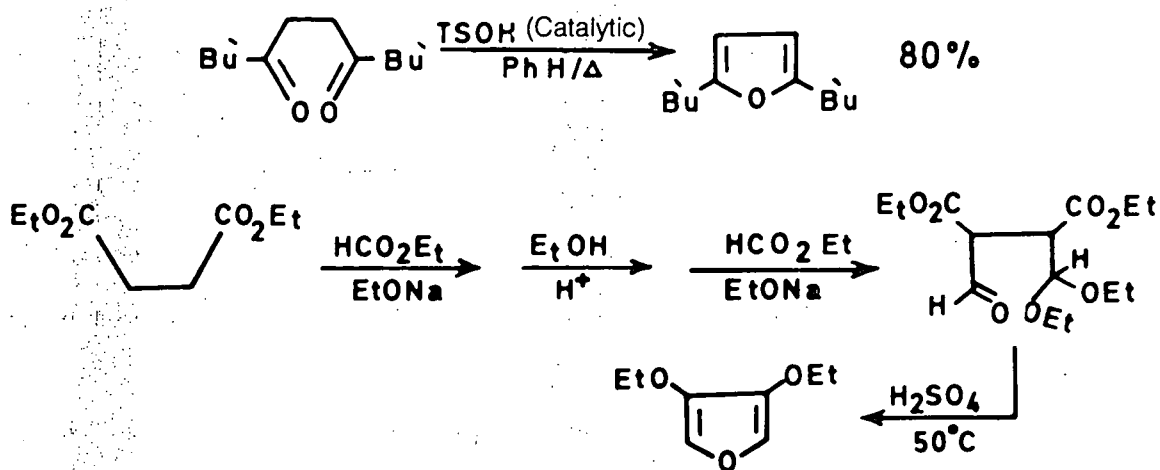
١ - تسخين حمض الفيوريك مع الكينولين في وجود النحاس حيث تنتزع مجموعة الكربوكسيل ونحصل على الفيوران مع العلم أن حمض الفيوريك يحضر من تقطير حمض الميوسيك.



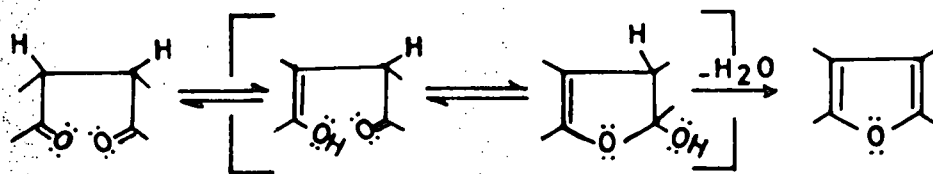
٢ - يحضر الفيوران في الصناعة عن طريق تسخين الفيورفيورال إلى الحالة البخارية في وجود عامل مساعد مثل النيكل حيث ينزع أول أكسيد الكربون ويتكون الفيوران.



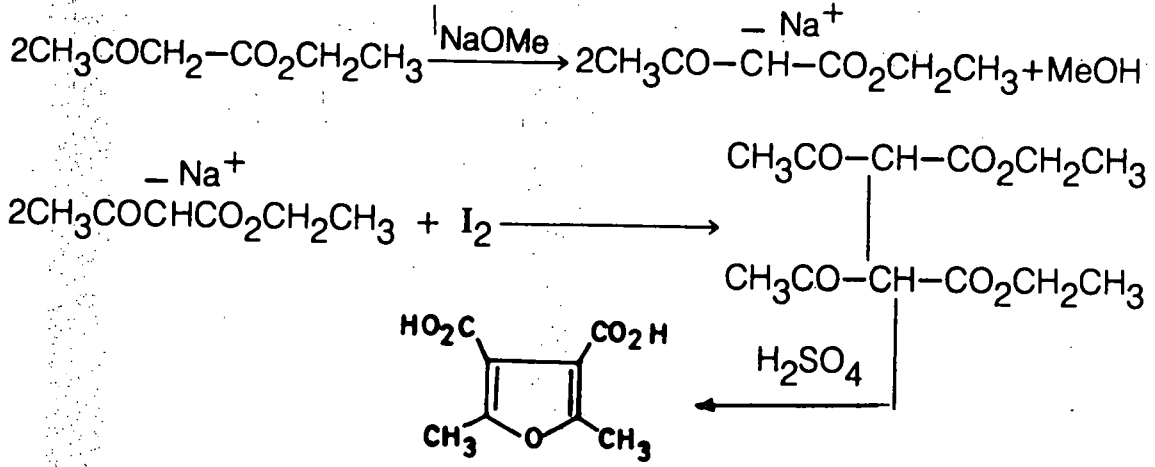
٣ - يمكن أن يحضر الفيوران من ١ ، ٤ - مجموعة الكربونيل المناسبة سواء كانت ألدهيدية أو كيتونية أو غيرها. ويستخدم عامل نازع للماء مثل  $\text{H}_2\text{SO}_4$  أو  $\text{P}_2\text{O}_5$  على أن يكون وسط التفاعل حمضياً ولا يكون مائياً ويمكن أن يتم هذا التفاعل كما يلي:



أما ميكانيكية التفاعل الأول فيعتقد أنها تتم كما يلي:

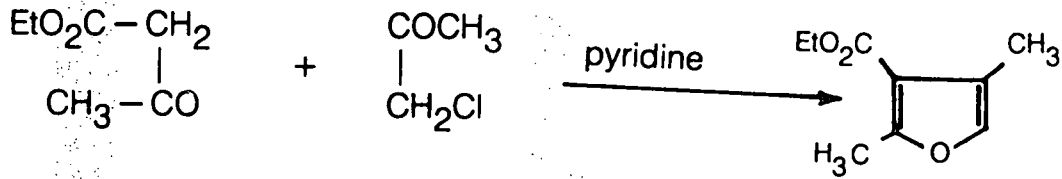


٤ - كما أنه يمكن تحضير مشتقات الفيوران من إيثيل أسيتواسيتات (Ethyl acetoacetate) في وجود قاعدة قوية واليود حيث يتكون ثنائي أسيتواستر حمض السكسينيك (Di aceto succinic ester) والذي يسخن بدوره مع حمض الكبريتيك حيث يعطي مشتق الفيوران.



### ٥ - طريقة فيست - بيناري Feist - Benary synthesis

في هذه الطريقة يتم التفاعل بين الفا - كلوروكيتون مع بيتا - كيتواستر في وجود قاعدة مثل البيريدين .



### Physical properties and structure الخواص الفيزيائية والتركيب

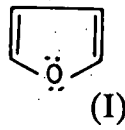
الفيوران سائل عديم اللون يغلي عند ٣٦-٣١°م وتشبه رائحته رائحة الكلوروفورم وهو شحيح الذوبان في الماء ولكنه يمتزج مع أغلب المذيبات العضوية . وقد أثبتت حسابات حرارة التكوين وحرارة الهدرجة وكذلك حسابات المدارات الجزيئية (Molecular orbital calculation) للفيوران أنه يحتوي على طاقة تأرجح مقدارها (٢٦ ك سعر/جزيء) أي أنها أصغر من تلك التي للبنزين (٣٦ ك سعر/جزيء) .

وقد أثبتت التجارب أن أطوال الروابط في الفيوران تقع بين أطوال الروابط الأحادية والثنائية .

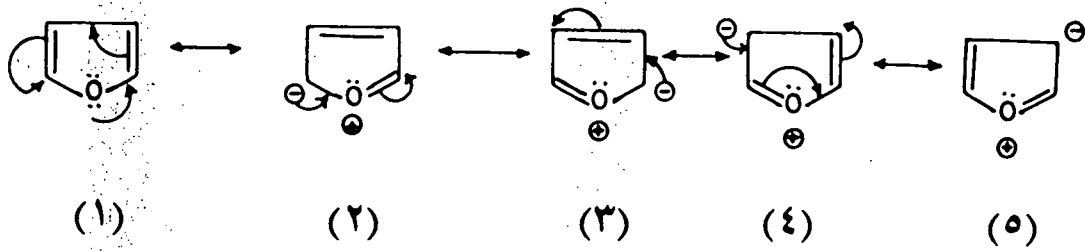
وحيث إن تهجين ذرات الكربون عبارة عن  $sp^2$  وذرة الأكسجين تقدم زوجاً من

الإلكترونات فإن ذلك يجعل التركيب الحلقي العطري مكتملاً، ويوافق قاعدة هيكل  $(4n+2)$  وهذا ما يميز هذه المركبات.

وهذا يعني أن صيغة الفيوران الكلاسيكية I لا تمثل الحقيقة بدقة.



ولكن يمكن اعتبارها هجيناً تأرجحياً لعدة صيغ تأرجحية كما هو مبين أدناه.



وهذا يشبه الصيغ التأرجحية للبيروول.

وأهم الصيغ التأرجحية السابقة بعد ١ هي الصيغة ٢ ، ٣ وذلك لعدة أسباب

منها:

● الطاقة اللازمة لفصل الشحنات منخفضة بالمقارنة مع الصيغ الأخرى وذلك

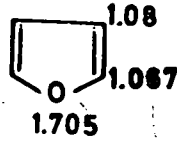
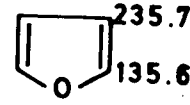
بسبب قرب المسافة بين الشحنات.

● الروابط والشحنات في ٢ ، ٣ في وضع متبادل (Conjugated) ولذلك فهي

أكثر ثباتاً من الصيغ الأخرى.

● قياسات كثافة إلكترونات باي  $\pi$  وكذلك طاقة التوضع للهجوم الإلكتروني

والذي يفضل موضعي ٢ و٥- يتبين من الشكل التالي:

كثافة إلكترونات  $\pi$ 

طاقة التوضيح ك سعر/ جزيء

وهذا ما يجعل الاستبدال الإلكتروفيلي يفضل موضعي ٢ و ٣.

ونظرًا لأن الأكسجين أكثر كهروسالبية من الكربون فإن مداراته تكون أكثر تمسكًا بالإلكترونات من ذرات الكربون وهذا يجعل التداخل بين مدارات الكربون والأكسجين أقل مما يحد من حرية حركة الإلكترونات وبالتالي يقلل من الصفة العطرية لمركب الفيوران إذا ما قورن بكل من البيروول والثيوفين.

### الخواص الكيميائية Chemical properties

#### ١ - الخواص القاعدية

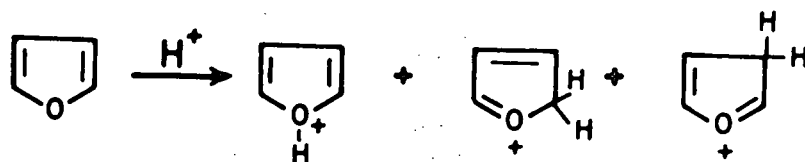
تفتح حلقة الفيوران بسهولة بواسطة الحموض وهذا يشبه إلى حد ما التحلل المائي في وسط حمضي للإينول إيثر.

كذلك فإن الإضافة من نوع 2,5-Addition إلى الرابطة المضاعفة في الفيوران تحدث بكل سهولة مما ينتج عنه مشتق ثنائي هيدروفيوران (Dihydrofuran).

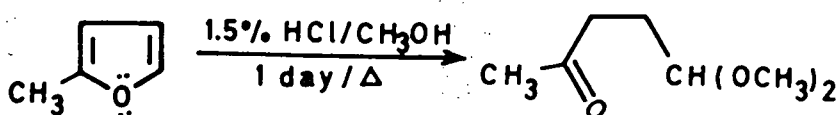
وعملية استبدال ذرات الهيدروجين في الفيوران في أغلب الأحوال تفضل الموضعين ٢ ، ٥ وعملية الاستبدال في هذه الحالة تتم عن طريق الإضافة لتعطي مركب ثنائي الهيدرو (Dihydro compound) يتبع ذلك عملية حذف أو استبدال مباشر كما هو الحال في البنزين.

وحيث إن الفيوران غير ثابت في الوسط الحمضي نظرًا لتبلمره أو انفتاح حلقاته فعلى سبيل المثال نجد أنه مع حمض الكبريتيك أو حموض لويس القوية تفتح حلقة

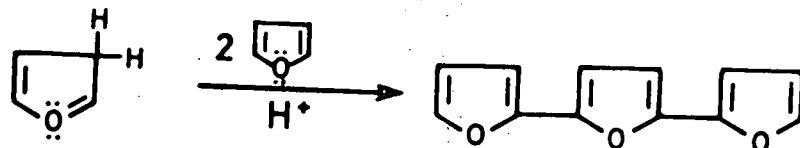
الفيوران إلا أنه يتفاعل عند درجة حرارة الغرفة مع حمض كلوريد الهيدروجين ويعطي إضافة على موضعي ٢ ، أو ٣ كما هو مبين أدناه .



أما عند تسخينه في الوسط الحمضي المخفف فإن هذا يؤدي إلى فتح الحلقة .

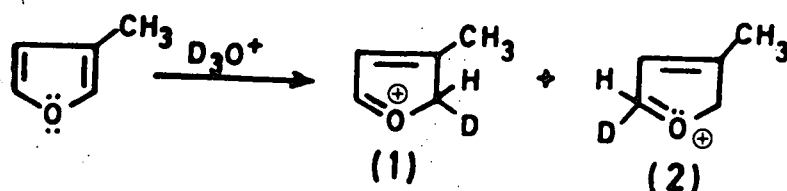


وإذا تعرض الفيوران للوسط الحمضي لمدة طويلة فإنه يتبلر معطياً ناتج بلمرة ثنائي أو ثلاثي .



بوليمر ثلاثي Trimer

وعلى العموم فإن وجود مجاميع الألكيلية على حلقة الفيوران له أثر على كل من توجيه وتثبيت التفاعل ومن الأمثلة على ذلك نجد أن ناتج (١) أكثر ثباتاً من ناتج (٢) في المعادلة التالية :

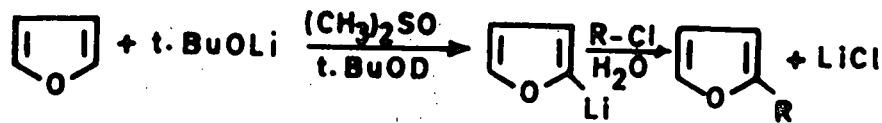


## ٢ - الخواص الحمضية

الفيوران ومشتقاته الألكيلية لا تتفاعل مع الكواشف النيكلوفيلية عن طريق



الإضافة أو الاستبدال ولكن بدلاً من ذلك يمكن للقواعد القوية أن تنزع بروتوناً من موضع ٢- في الفيوران ويتكون مركب عضو معدني. ومن أهم القواعد التي تستطيع أن تقوم بذلك كل من ليثيوم البيتوكسيد الثالثي t. Butoli ألو منيوم هيدريدا  $\text{LiAlH}_4$ . وعلى العموم فإن ناتج هذه التفاعلات يمكن أن يستخدم في تحضير الكثير من مشتقات الفيوران.

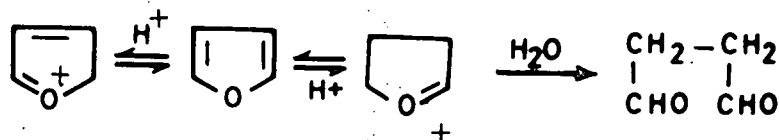


### تفاعلات الفيوران

تقسم تفاعلات الفيوران إلى:

#### ١- تفاعل الفيوران كإيثر

كما سبق وأن أشرنا فإن مركبات الإيثر التي تحتوي على رابطة ثنائية في وضع متبادل مع زوج الإلكترونات الحرة على الأكسجين والتي تسمى إينول إيثر (Enol ether) يمكن أن تتحلل في الوسط الحمضي المخفف بكل سهولة إلى مركب الكربونيل المطابق. إلا أن الفيوران لا يتحلل بتلك السهولة وذلك لأن بروتون الحمض في العادة يهاجم إلكترونات الأكسجين الحرة، وهي في حالة الفيوران مشتركة في تكوين السحابة الإلكترونية لحلقة الفيوران. فإذا هوجمت بواسطة بروتون الحمض فإن هذا يؤدي إلى جذب تلك الإلكترونات وتقليل طاقة الرنين وبحول حلقة الفيوران العطرية إلى كاتيون أقل استقراراً مما يؤدي إلى انفتاح حلقة الفيوران كما يتبين ذلك من المعادلة التالية:

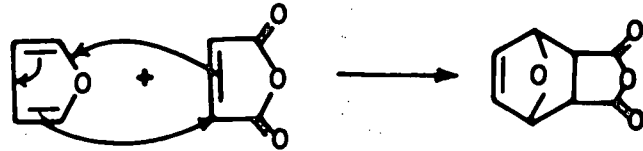


#### ٢- تفاعلات الإضافة

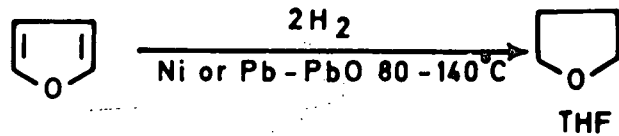
١- تفاعل دييلز-الدر **Diels-Alder reaction**: يتفاعل الفيوران كمركب

عطري إلا أنه في بعض الأحيان يتصرف وكأنه ١, ٣- داين (1,3 Diene) ومن المعروف

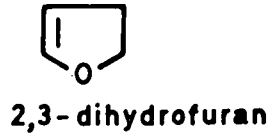
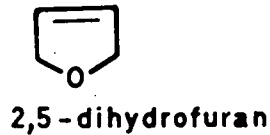
أنه أقل عطرية من الثيوفين والبيروول وهو الوحيد من بينها الذي يستطيع أن يقوم بتفاعل ديلز - الدر بكل سهولة .



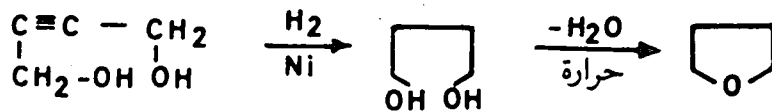
ب - الاختزال Reduction: يمكن اختزال الفيوران بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل النيكل المجفف أو الرصاص Pb-PbO إلى النيتراهدروفيوران .



ومن الجدير بالذكر أن هناك مركبين محتملين للفيورانات المختزلة جزئياً هما ٢, ٣-ثنائي هيدروفيوران و ٢, ٥-ثنائي هيدروفيوران .

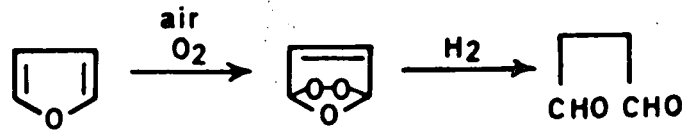


أما النيتراهدروفيوران فهو ذو أهمية كبيرة كمذيب لكثير من التفاعلات . ويمكن تحضيره كما يلي :



ج - الأكسدة Oxidation: الفيوران مركب غير ثابت في وجود الهواء والأكسجين إلا أنه يمكن أن يضاف إليه بعض المواد مثل الهيدروكينون بكميات قليلة لتعمل على ثباته .

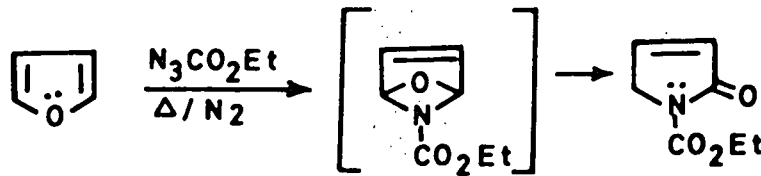
وغالبًا فإن الأكسدة الجوية تؤدي إلى تكوين البيروكسيد عن طريق الإضافة من نوع ٢, ٥ (2,5-Addition) وهذا يمكن أن يتبلر بطريقة الشقوق الحرة. وفي حالة هدرجة البيروكسيد الناتج نحصل على سكسينالدهيد.



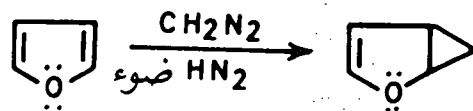
والفيوران يتأكسد بصورة كاملة بواسطة برمنجانات البوتاسيوم  $\text{KMnO}_4$ ، كما أنه يمكن أكسدة الفيوران بواسطة البروم في الكحول الميثيلي والحصول على خليط من سز وترانس-٢ و٥-ثنائي هيدرو، و٢ و٥-ثنائي ميثوكسي فيوران، وهذا يتحلل في الوسط الحمضي إلى ثنائي الدهيد المالك.

د- هناك تفاعلات إضافة كثيرة يستطيع الفيوران أن يقوم بها مثل تفاعله مع الكاربين والنترين. كما أنه يستطيع أن يتفاعل كنيكلوفيل تحت ظروف معينة. بالإضافة إلى تفاعلات الإضافة التي يقوم بها بمساعدة الضوء  $\text{Photolysis}$ .

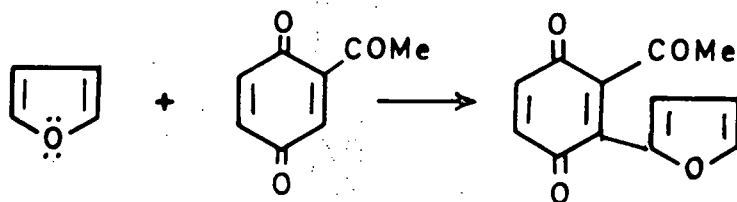
١- مع النترين



٢- مع الكاربين



٣- عندما يتفاعل كنيكلوفيل

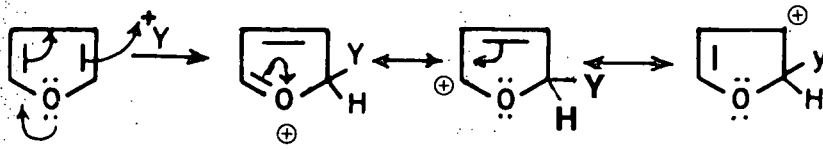


## ٣ - تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية

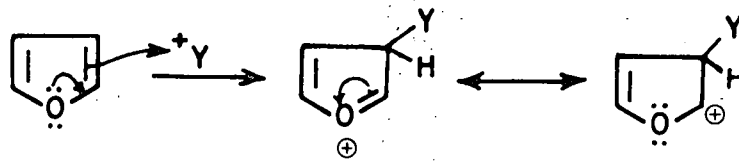
**Electrophilic substitution reactions**

عند شرح الخواص الفيزيائية للفيوران لوحظ من الصيغ التآرجحية أن الكثافة الإلكترونية قد تركزت بصورة رئيسة عند موضعي ٢-٥- وأقل ما يمكن عند موضعي ٣-٤- وهذا يعني أن تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية سوف تفضل موضعي ٢-٥- وبالإضافة إلى تركز الشحنة السالبة عند موضعي ٢-٥- فإن المركب المتوسط الناتج عن عملية الاستبدال الإلكتروفيلية على هذين الموضعين توجد له ثلاث صيغ تآرجحية مما يزيد من ثباته بالمقارنة مع صيغتين من التراكيب التآرجحية الناتجة عن عملية الاستبدال الإلكتروفيلية عند موضعي ٣-٤- كما تبين ذلك الصيغ التالية .

● عملية الاستبدال الإلكتروفيلي في موضع ٢ أو (٥)



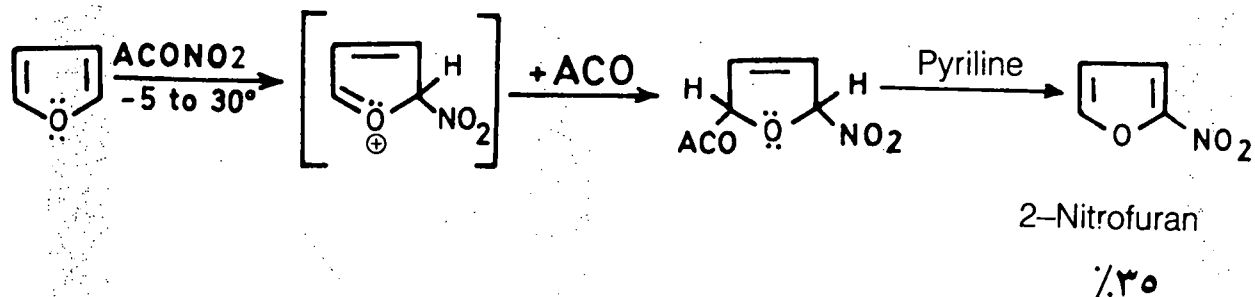
● عملية الاستبدال الإلكتروفيلية في موضع ٣ أو (٤)



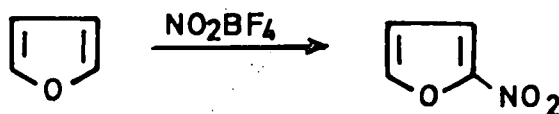
ومن أهم تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية التفاعلات الآتية :

١ - النيترة **Nitration**: حيث إن الفيوران يتبلمر أو يتكسر إذا تعرض للحموض المركزة لمدة طويلة فإن هذا يحد من نيترة الفيوران تحت ظروف مشابهة لتلك المستخدمة عند نيترة البنزين ، ولذلك فإن عملية النيترة يجب أن تتم عند درجات حرارة منخفضة وباستخدام نترات الاستيل (Acetyl nitrate) ، والتي تنتج من خلط حمض النتريك مع حمض الخل اللأمائي ، وعلى العموم فإن النيترة بهذه الطريقة تتم عن طريق

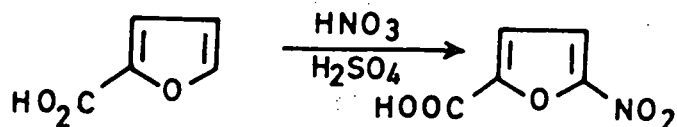
إضافة من نوع 1,4-Addition تتلوها عملية حذف في وجود قاعدة مثل البريديين معطية ٢- نيتروفوران .



وعلى العموم فإن عملية النيترة تتم عند موضعي ٢ و٥ وفي حالة وجود مجموعات بديلة في هذين الموضعين فإن عملية النيترة تتم عند موضع (٣). ومن الملاحظ أنه عند استخدام نيترونيوم رابع فلوريد البورون (Nitronium tetraflouroborate) في عملية النيترة فإنها تتم بصورة مباشرة بدون المرور على مركب وسطي .

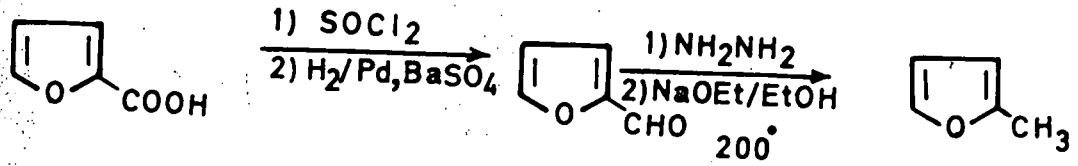


ومما يجدر ذكره هنا أنه عند وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة النيترو والكربونيل وغيرها فإن هذا يساعد على استقرار الحلقة وزيادة الخاصية الأروماتية وبالتالي يسمح بعملية النيترة المباشرة كما هو مبين بالمعادلة التالية :



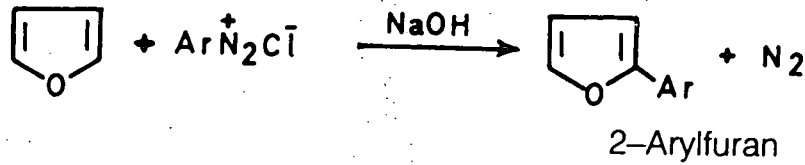
ب - السلفنة Sulphonation: كما هو الحال في عملية النيترة لا تتم عملية السلفنة في الفيوران ومشتقاته الألكيلية في وجود الحموض المركزة وذلك لتكسره أو تبلمره ولذلك نستخدم ظروفًا مناسبة مثل استخدام معقد ثالث أكسيد الكبريت والبريديين حيث يعطي حمض فيوران ٢- سلفونيك بصورة رئيسة وكمية قليلة من حمض فيوران ٢ و٥- ثنائي سلفونيك .



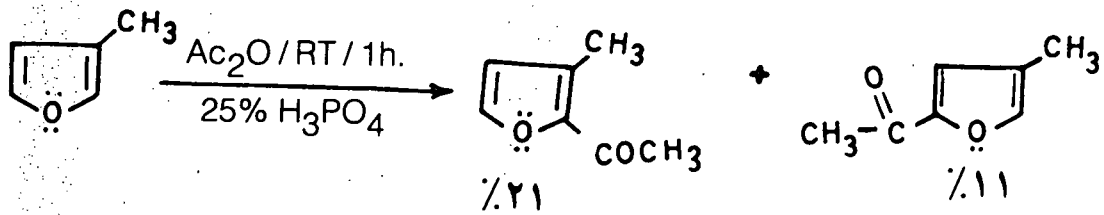


فعلى سبيل المثال المعادلة السابقة تمثل تحضير ٢- ميثيل فيوران عن طريق تحويل حمض ٢- فيوريك (2-Furic acid) بواسطة كلوريد الثيونيل إلى كلوريد الحمض وهذا يختزل بواسطة الهيدروجين وعامل مساعد مثل  $\text{Pd/BaSO}_4$  إلى الألدheid المطابق والذي بدوره يختزل بطريقة وولف - كشر إلى المركب المطلوب وهو ٢- ميثيل فيوران.

ومن ناحية أخرى يمكن إدخال مجموعة الأريل على حلقة الفيوران وذلك وفق التفاعل التالي حيث نحصل على ٢- أريل فيوران.

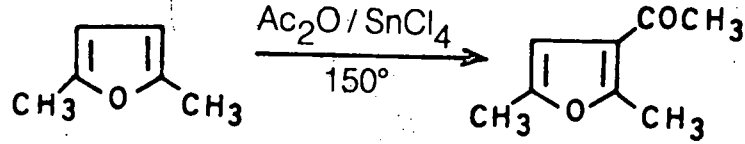


د- الأسيلة **Acylation**: عندما تتوافر الظروف المناسبة فإن أسيلة الفيوران تتم بكل سهولة حيث يمكن استخدام كلوريدات الحموض أو الحموض اللأمائية في وجود عوامل مساعدة مثل حمض أورثوفوسفوريك أو عوامل فريدل - كرافتس. وعلى العموم فإنه يمكن أسيلة الفيوران نفسه بواسطة  $\text{Ac}_2\text{O} - \text{SnCl}_4$  أو  $\text{AcOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4 - \text{PCH}_3$  عند درجة حرارة الغرفة حيث نحصل على ٢- استيل فيوران ويمكن توضيح ذلك بالمعادلات التالية:

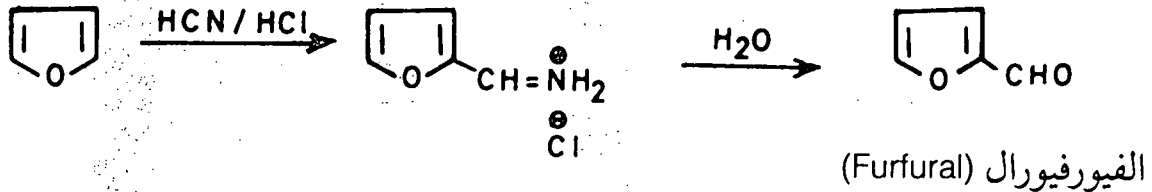


ويجب أن يضاف الحمض اللأمائي أو كلوريد الحمض إلى العامل المساعد أولاً ثم يضاف بعد ذلك الفيوران.

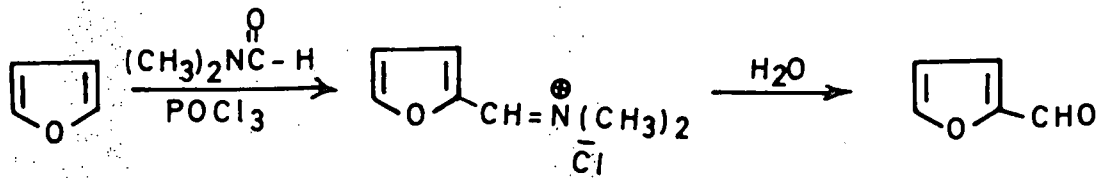
وعندما يكون كل من موضع ٢- و٥- مشغولاً فإن الأسيلة تتم عند موضع ٣-.



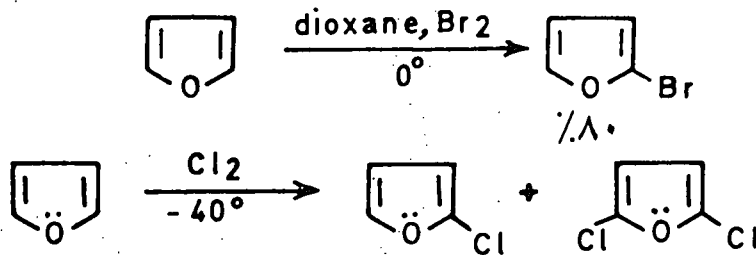
ومن التفاعلات الأخرى التي يقوم بها الفيوران تفاعل جايرمان حيث يستطيع الفيوران أن يتفاعل مع سيانيد الهيدروجين في وجود كلوريد الهيدروجين بدون الحاجة إلى عامل مساعد حيث نحصل على الفيور فيورال إلا أن نسبة الناتج منخفضة ويمكن رفع هذه النسبة بواسطة تفاعل فايلز ماير (Vilsmeier reaction) وهو تفاعل



الفيوران مع  $\text{N}_1\text{N}$  - ثنائي مثيل الفورماميد وأوكسي كلوريد الفسفور كما تبين ذلك المعادلة التالية:

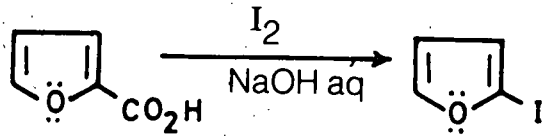


هـ - الهلجنة Halogenation: يتفاعل الفيوران مع الهالوجينات بصورة قوية عند درجة حرارة الغرفة فعند تفاعله مع الكلور والبروم فإن ذلك يؤدي إلى نواتج عديدة الهالوجين. ولإدخال ذرة كلور أو بروم واحدة على حلقة الفيوران يجب استخدام ظروف هادئة (Mild conditions) مثل درجة حرارة منخفضة.

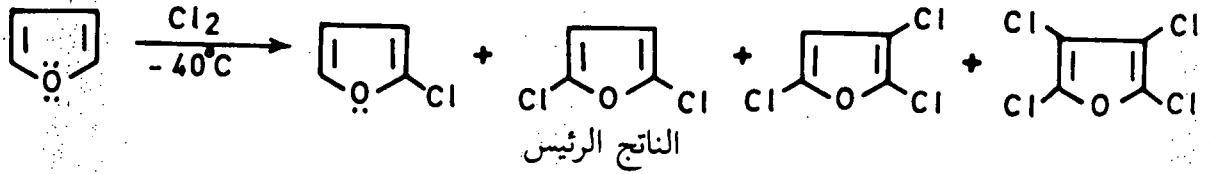




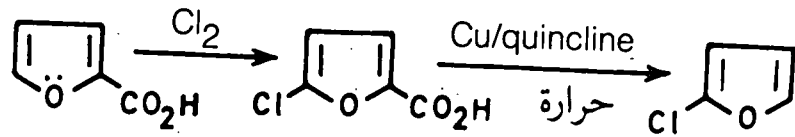
كما أن استخدام الحمض اللأمائي يساعد على إزالة هاليد الهيدروجين الناتج من عملية الاستبدال عند تفاعل الهالوجين مع الفيوران مما يمنع عملية البلمرة أو التفكك ويجعل عملية الاستبدال تتم بكل سهولة. أما اليود فإنه لا يتفاعل مع الفيوران إلا بصورة غير مباشرة حيث يمكن إدخال اليود وذلك بأن يحل محل مجموعة كربوكسيلية على حلقة الفيوران في وسط قاعدي كما يلي:



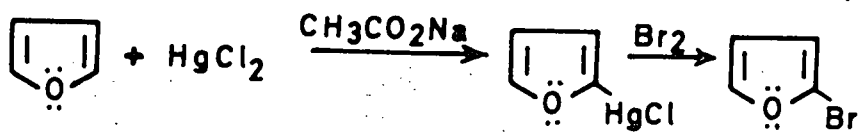
أما كلورة الفيوران في الظروف العادية فتعطي خليطاً من كلوريدات الفيوران يكون فيها ٢ و ٥- ثنائي كلوروفيوران هو الناتج الرئيس. وعند استخدام زيادة من الكلور نحصل على النواتج التالية:



ومن الطرق غير المباشرة في تحضير مشتقات الفيوران الهالوجينية هلجنة حلقة الفيوران التي تحمل مجاميع ساحبة للإلكترونات والتي يمكن التخلص منها بعد إتمام الهلجنة مثل مجموعة الكربوكسيل.



ومن الطرق الأخرى استخدام كلوريد الزئبق حيث يتفاعل مع الفيوران في محلول خلات الصوديوم والناتج يتفاعل مع الهالوجين حيث نحصل على عملية استبدال.



2-Chloromercuric furan

## المشتقات

هناك عدد كبير من مشتقات الفيوران منها:

- ١ - مشتقات الفيوران المشبعة
- ٢ - مشتقات الفيوران الألكيلية والأريلية
- ٣ - مشتقات الفيوران الهالوجينية
- ٤ - النيتروفيوران
- ٥ - هيدروكسيل الفيوران والأمينوفيوران
- ٦ - مشتقات الفيوران المعدنية

وقد تمت مناقشة تحضير كثير من هذه المشتقات ويمكن أن نلخص تفاعلاتها بصفة عامة إذا ما تعرضنا إلى تأثير المجاميع الساحبة للإلكترونات والمجاميع المعطية للإلكترونات على خواص الفيوران في العجالة التالية:

## ١ - تأثير المجاميع الساحبة للإلكترونات

بصفة عامة وجود المجموعات الساحبة للإلكترونات يزيد من ثبات الفيوران وذلك أن مثل هذه المجاميع تعمل على سحب الإلكترونات من الحلقة ويعوض هذا النقص من ذرة الأكسجين وهذا يجعل الخاصية العطرية للحلقة تزيد وذلك لأن الإلكترونات تصبح أقدر على الرنين (More delocalized) مما كانت عليه من قبل. وهذا يجعل الحلقة أكثر مقاومة للحموض فعلى سبيل المثال تتم نيترة الفيوران نفسه تحت شروط هادئة بينما وجود مجموعة ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة النيترو والهالوجين وكذلك الكربونيل تجعل عملية النيترة تتم تحت شروط مماثلة لتلك التي للبنزين.

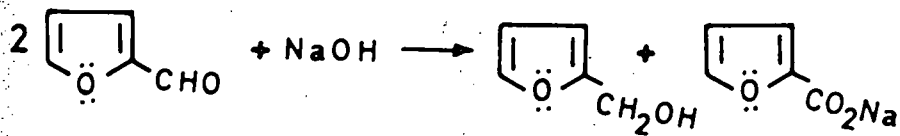
ومن أهم مشتقات الفيوران التي تحمل مجموعة ساحبة للإلكترونات هي:

- ١ - الفيورفيورال Furfural: يحتوي على مجموعة الألدريد. وهذا يتم تحضيره بتحليل عديدة التسكر مثل البنتوزات في الوسط الحمضي المخفف ومن ثم نزع الماء

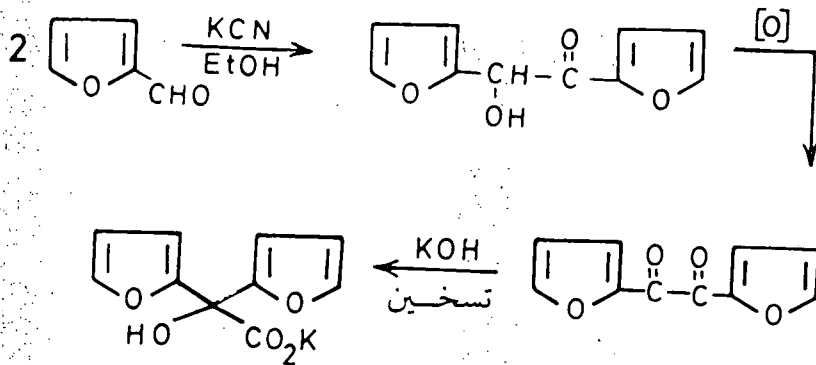


وهذا المركب يغلي عند درجة ١٦٢°م ويشبه من حيث الخواص الكيميائية البنزالدهيد فعلى سبيل المثال يقوم بالتفاعلات الآتية :

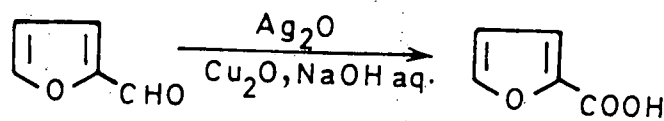
• يتفاعل الفيورفيورال مع هيدروكسيد الصوديوم حيث ينتج كحول الفيوروفيورال وحمض الفيورويك (تفاعل كانيزارو).



• يتفاعل مع سيانيد البوتاسيوم في الإيثانول ويعطي الفيورئين (Furoin) «تكاثف البنزوين» وهذا يمكن أكسدته إلى الفيوريل (Furil) وهذا بدوره يقوم بعملية تحول موضعي إذا سخن مع هيدروكسيد البوتاسيوم حيث يعطي حمض الفيوريليك (Furilic acid) وهذا يشبه التحول الموضعي لحمض البنزليك. والمعادلة التالية توضح هذه السلسلة من التفاعلات.



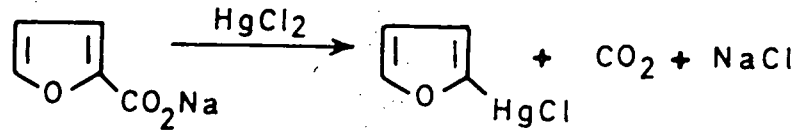
• كما أن الفيوروفيورال يستطيع أن يقوم بتفاعلات بيركن وكليزن ويتأكسد بسهولة بواسطة أكسيد الفضة إلى حمض الفيوريك.



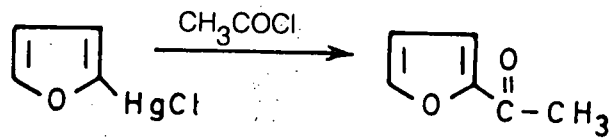
ويمكن الكشف عن الفيوروفورال بتفاعله مع الإيثيلين في وجود حمض كلوريد الهيدروجين حيث يعطي لوناً أحمر.

ومن استعمالاته المهمة أنه يستخدم في صناعة الأصباغ والبلاستيك وكذلك كمذيب في صناعة المطاط وفي معامل تكرير البترول.

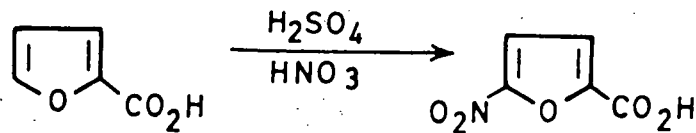
ب - حمض الفيورويك **Furoic acid**: يحضر هذا المركب عن طريق تقطير حمض الميوسيك أو بأكسدة الفيوروفورال. ويشبه في تفاعلاته تفاعلات الحموض الأليفاتية غير المشبعة. ومن أهم تفاعلاته: يتفاعل ملح الحمض الصوديومي مع كلوريد الزئبقيك ويفقد ثاني أكسيد الكربون



حيث يمكن استبدال مجموعة  $\text{HgCl}$  فيه بالبروم أو اليود أو أية مجموعة أسيلية.



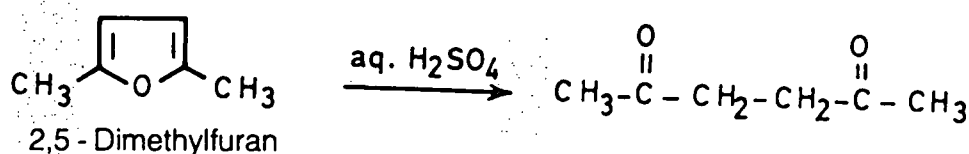
ويمكن نيترة حمض الفيوريك مباشرة بواسطة الحموض المركزة حيث تدخل مجموعة النتر وموضع (٥).



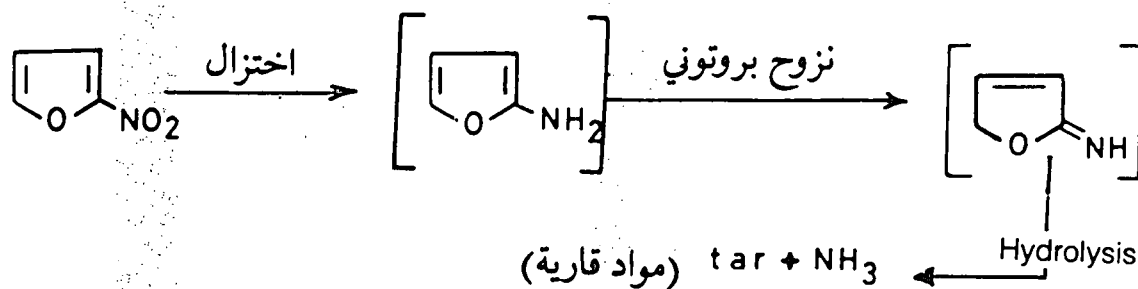
## ٢ - تأثير المجاميع المعطية للإلكترونات

إن وجود مجاميع معطية للإلكترونات على حلقة الفيوران يزيد من حساسيتها نحو الحموض ويقلل من استقرارها وبالتالي يزيد من نشاطها والسبب في ذلك أن إعطاء

إلكترونات من تلك المجموعة المعطية إلى حلقة الفيوران يزيد من قاعدية ذرة الأكسجين وكذلك فعالية الحلقة تجاه العوامل الإلكتروفيلية مما يؤدي إلى حساسيتها تجاه الحموض بالإضافة إلى أن الإلكترونات الحرة على ذرة الأكسجين تصبح أكثر استقراراً (More localized) مما يسبب نقص الصفة الأروماتية وبذلك تصبح حلقة الفيوران حساسة تجاه الحموض مما يجعلها تنكسر أو تتبلمر بكل سهولة. فعلى سبيل المثال ٢، ٥-ثنائي ميثيل فيوران يفتح بكل سهولة إذا عومل بحمض الكبريتيك في وسط مائي وبالطبع فإن هذا يجعل تحضير الكيالات الفيوران يتم بطرق غير مباشرة وقد مر علينا ذلك في تفاعلات الألكلة.

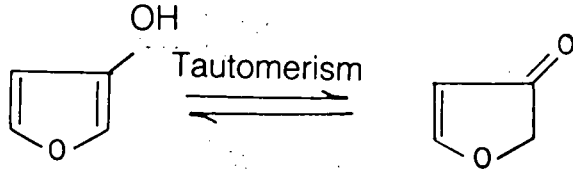


وقد أمكن تحضير بعض مشتقات الفيوران الأمينية بطرق غير مباشرة إلا أن مثل هذه المشتقات على درجة كبيرة من عدم الاستقرار فعلى سبيل المثال محاولة اختزال ٢-نترو فيوران إلى ٢-أمينوفيوران قد فشلت تماماً لأن هذا يؤدي إلى تحور الأمونيا وتكون منتجات قارية، ويحتمل أن ما يحدث هو حدوث عملية نزوح بروتوني (Tautomerization) حيث يتكون الايمين (Imine) وهذه تكون متبوعة بتحليل مائي (Hydrolysis) وتبلمر تحت ظروف التفاعل:

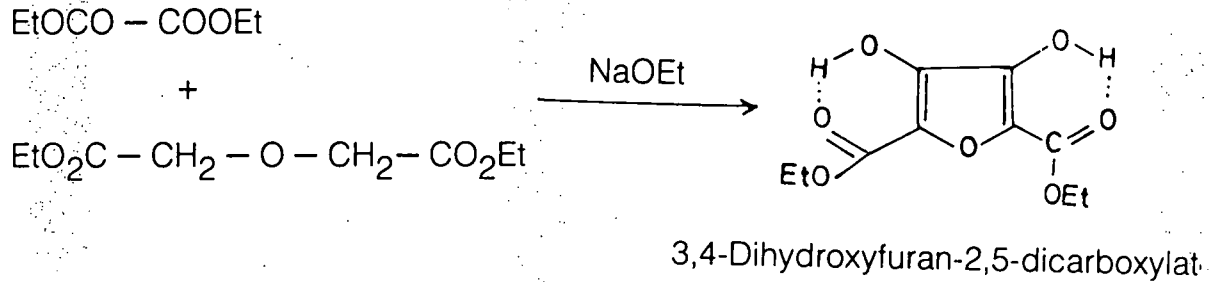


وهذا يدل على عدم استقرار مشتقات الفيوران التي تحمل مجموعات معطية للإلكترونات.

كذلك فإنه لم يتم تحضير مشتقات الفيوران الهيدروكسيلية الحرة مثل ٢- أو ٣- هيدروكسي فيوران حتى الآن والسبب في ذلك ربما يعود إلى أن التفاعل الذي يؤدي إلى مثل هذه المركبات المختلفة يعطي مركبات الكربونيل التي تنتج من حدوث عملية النزوح البروتوني (Tautomerism) للمشتق الهيدروكسيلي.



والمركب الذي أمكن عزله كمشتق هيدروكسيلي للفيوران هو ٣, ٤- ثنائي هيدروكسي فيوران - ٢, ٥ - ثنائي كربوكسيلات حيث يوجد فقط في الشكل الإينولي ومن العوامل التي تساعد على استقراره وجود الروابط الهيدروجينية وقد أمكن تحضيره بالطريقة التالية:



### الثيوفينات Thiophenes

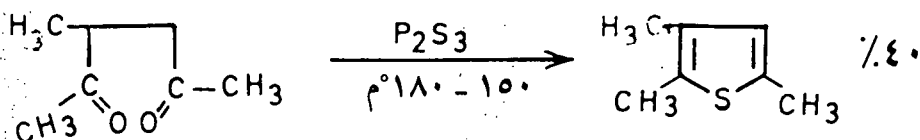
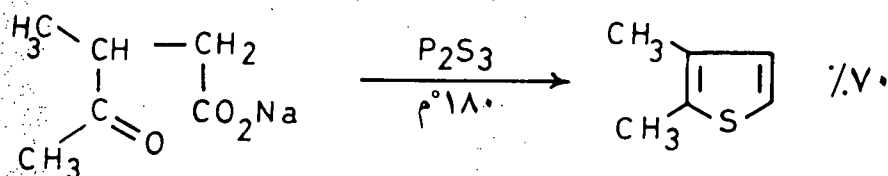
يوجد الثيوفين في قطران الفحم إلا أنه لا يوجد بشكل حر في الطبيعة. وقد اكتشف فيكتور ماير عام ١٨٨٢م وجود الثيوفين كمادة مصاحبة للبنزين عند تقطير قطران الفحم ففي أول الأمر كان يظن أن اللون الأزرق الناتج من تسخين مادة الإزاتين (Isatin) مع البنزين الناتج من قطران الفحم في وجود حمض الكبريتيك المركز هو كشف يدل على وجود البنزين. إلا أنه اكتشف خطأ اعتقاده عندما أجرى التجربة نفسها على بنزين نقي حضر من تسخين بنزوات الكالسيوم ولم يحصل على النتيجة نفسها مما جعله يستنتج أن اللون الأزرق لم يكن راجعاً إلى البنزين نفسه، بل إلى مادة أخرى موجودة معه أطلق عليها اسم الثيوفين.

وقد أصبح تفاعل الثيوفين مع مادة الإزاتين من الاختبارات المميزة للثيوفين حيث تكون مادة الإندولين ذات اللون الأزرق.

والبنزين الناتج من تقطير قطران الفحم يحتوي على ٥, ٠٪ من الثيوفين وذلك لتقارب درجة غليانها فالبنزين يغلي عند ٨٠م° بينما الثيوفين يغلي عند ٨٤م° كما أن درجة غليان مشتقاتها متقاربة.

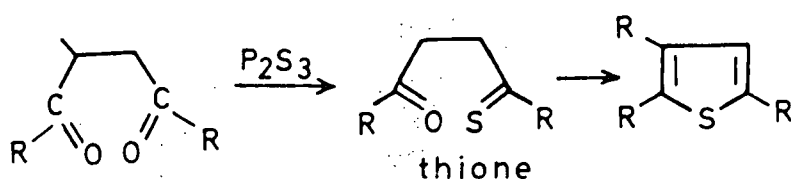
### طرق التحضير Preparations

١ - يمكن تحضير الثيوفين في المعمل عن طريق تسخين مركب ١, ٤ - مجموعة الكربونيل مع ثالث كبريتيد الفسفور كما تبين ذلك المعادلات الآتية:



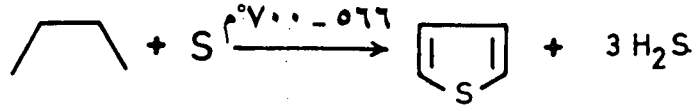
وتسمى هذه الطريقة طريقة بال - نور

وميكانيكية هذا التفاعل غير معروفة ولكنه يعتقد أن ١, ٤ - ثنائي مجموعة الكربونيل تتفاعل مع ثالث كبريتيد الفوسفور وتكون مادة متوسطة عبارة عن ثيون (Thione) تفقد جزئي ماء لتكون مشتق الثيوفين.

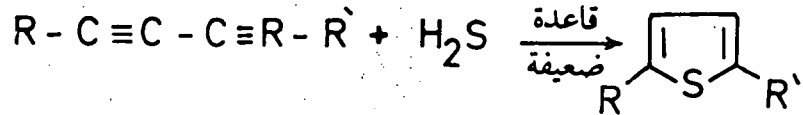




٢ - يحضر الثيوفين تجارياً من حرق البيوتان أو البيوتين أو البيوتاديين مع الكبريت حيث يسخن الخليط عند درجة حرارة عالية ولمدة قصيرة تصل إلى ثابنتين وتصل نقاوة الناتج بعد التقطير إلى ٩٩٪.

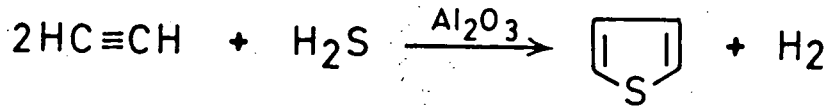


٣ - يمكن تحضير الثيوفين أو مشتقاته بتفاعل ثنائي الإستلين مع كبريتيد الهيدروجين في وجود قاعدة ضعيفة.



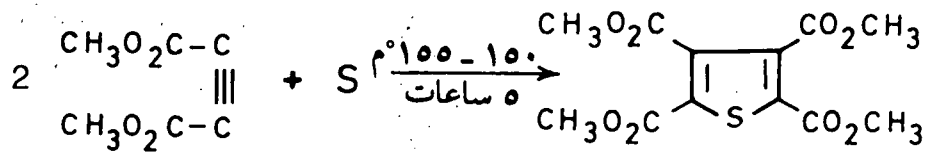
R ، R يمكن أن تكون مجموعة الكيلية أو هيدروجين أو مجموعة أريلية أو كربوكسيلية أو غيرها.

كما أنه يمكن تحضير الثيوفين بإمرار خليط من الإستلين وكبريتيد الهيدروجين في أنبوب ساخن في وجود عامل مساعد مثل الألومينا  $\text{Al}_2\text{O}_3$



والطريقة الأخيرة تعتبر طريقة تجارية لتحضير الثيوفين.

ويتم الحصول على ناتج أفضل عند استخدام الطريقة التالية:



## الخواص الفيزيائية والتراكيب

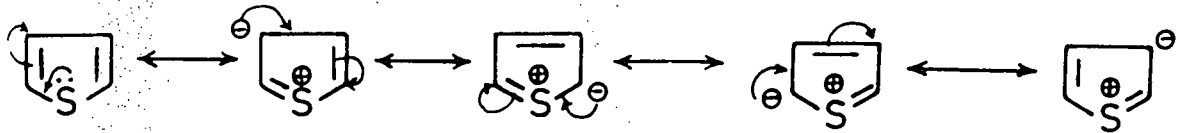
الثيوفين عبارة عن مركب سائل عديم اللون ثابت وهو ومشتقاته يشبه البنزين ومشتقاته في كثير من الخواص مثل درجة الغليان وكذلك الرائحة حيث إنه يغلي عند  $84^{\circ}\text{C}$  إلا أنه أكثر كثافة من البنزين بقليل حيث إن له كثافة تقدر بـ  $1,058 \text{ جم/سم}^3$ .

والثيوفين يذوب في أغلب المذيبات العضوية لكنه لا يذوب في الماء. هذا وقد أثبتت الدراسات المختلفة أن الثيوفين:

١ - أطوال الروابط فيه وسط بين أطوال الروابط الأحادية والثنائية.

٢ - يوجد به ستة إلكترونات واحد من كل ذرة كربون وإلكترونان من الذرة غير المتجانسة في حالة دوران داخل الجزء مما يشكل سحابة إلكترونية تسمى سحابة باي ( $\pi$ -Cloud).

٣ - الثيوفين له عدة صيغ تأرجحية ناتجة عن تراكب مدارات 3P في الكربون مع مدار 3P في الكبريت. هذه الصيغ التأرجحية لها طاقة تأرجح تقدر بحوالي ٣١ كسع/جزء ويمكن تمثيل هذه الصيغ كما يلي:

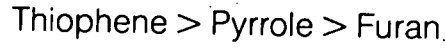


٤ - نتيجة لكون الفرق في الطاقة بين مدارات 3P ومدارات 3d صغير جداً فإن الثيوفين يستطيع أن يكون صيغاً تأرجحية ناتجة عن تراكب مدارات 3P في الكربون مع مدار 3d في الكبريت وهذه الصيغ التأرجحية يمكن أن تأخذ الشكل التالي:



ومن الصيغ التآرجحية للثيوفين يتضح أن موضعي ٢ أو ٥ لديها كثافة إلكترونية أعلى من تلك التي عند موضعي ٣ أو ٤. هذا ما يجعل موضعي ٢ أو ٥ أكثر عرضة للهجوم بواسطة العوامل الإلكتروفيلية من الموضعين الآخرين والذين بدورهما أكثر فعالية من البنزين لكل من العوامل الإلكتروفيلية والشقوق الحرة.

نستنتج من ذلك أن الثيوفين عبارة عن مركب أروماتي طاقته التآرجحية أعلى من تلك التي للبيروول أو الفيوران وهذا يتفق مع كهروسالبية الذرة غير المتجانسة أي أن الصفة العطرية تكون حسب الترتيب



كما أن الصيغ التآرجحية توضح أن الكثافة الإلكترونية متمركزة على موضعي ٢-٥. مما يجعل تفاعلات الامتبدال الإلكتروفيلية تفضل هذين الموضعين على حساب موضعي ٣-٤.

#### الخواص الكيميائية

كما أوضحنا فإن الثيوفين مركب أروماتي ذا طاقة تآرجحية عالية تقرب من تلك التي للبنزين وهذا يعني أنه مركب ثابت يشبه البنزين في كثير من تفاعلاته إلا أنه أكثر نشاطاً وأقل استقراراً من البنزين. أما خواصه التي تعزى إلى وجوده على شكل 1,3-Diene فإنها قليلة وإن كانت موجودة.

والثيوفين ثابت تجاه جميع الحموض إلا تلك المركزة والقوية جداً. ولذلك فإن كثيراً من التفاعلات التي تؤدي إلى تكسر أو بلمرة البيروول أو الفيوران يستطيع الثيوفين القيام بها.

وعلى العموم فإن الثيوفين يمكن أن يقوم بالتفاعلات الآتية:

#### ١ - تفاعلات الإضافة Addition reactions

يستطيع الثيوفين القيام بعدد من تفاعلات الإضافة منها:

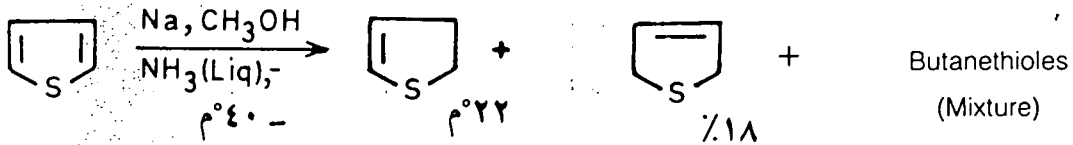
١- التفاعل مع الحموض: يستطيع الثيوفين أن يضيف بروتون الحمض في وسط مائي من حمض الكبريتيك إلى موضع ٢- بصورة أسرع من الإضافة إلى البنزين بمقدار ١٠٠٠ مرة وإلى موضع ٣- بصورة تشبه إضافته إلى البنزين وناتج الإضافة إلى موضع ٢- أكثر استقراراً منه في موضع ٣-..



أقل استقراراً

أكثر استقراراً

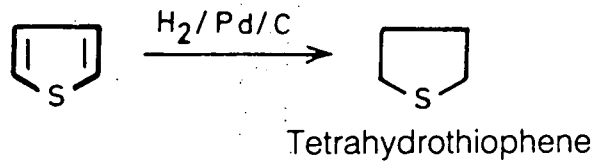
ب- الاختزال: الثيوفين لا يختزل بواسطة خليط من المعدن والحمض ولا بواسطة هيدريدات المعادن إلا أنه يمكن اختزال الثيوفين جزئياً بواسطة الصوديوم في خليط من الميثانول والأمونيا عند درجة حرارة منخفضة - ٤٠°م ويتكون نتيجة هذا التفاعل مزيج من ٢, ٣- ثنائي هيدروثيوفين بصورة رئيسة، وهذا مركب ذو فعالية عالية، و ٢, ٥- ثنائي هيدروثيوفين وهذا مركب ثابت وبنسبة أقل.



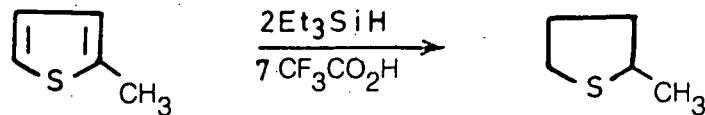
2,3-Dihydrothiophene

2,5-Dihydrothiophene

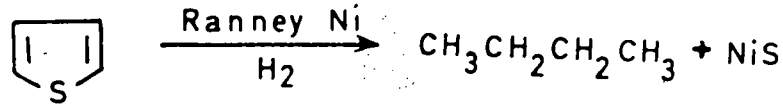
يمكن اختزال الثيوفين كلياً إلى التetrahydrothiophين عن طريق الهدرجة في وجود البالاديوم كعامل مساعد. كذلك يمكن استخدام هيدريد ثلاثي إيثيل السليبيوم في الوسط الحمضي للحصول على tetrahydrothiophين.



Tetrahydrothiophene

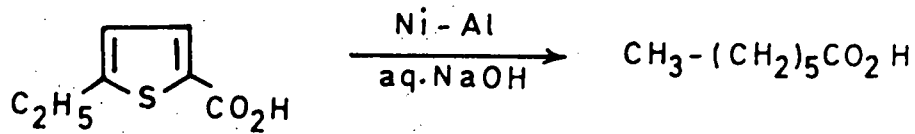


أما اختزال الثيوفين بواسطة الهيدروجين والنيكل كعامل مساعد فإنه يؤدي إلى إخراج الكبريت على شكل كبريتيد النيكل وفتح الحلقة.

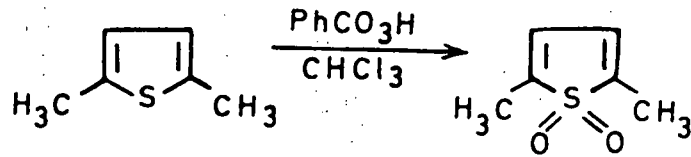


وتستعمل هذه الطريقة في تحضير المركبات الأليفاتية ومشتقاتها.

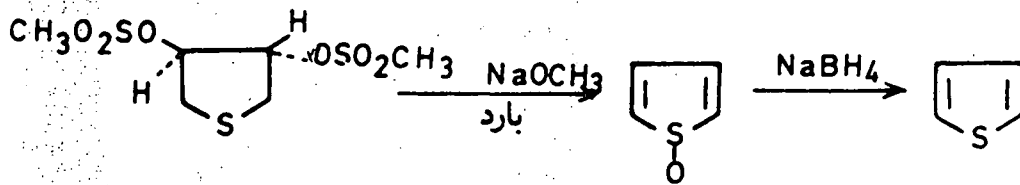
فعلى سبيل المثال يحضر حمض الهبتانويك من معاملة ٥- إيثيل ثيوفين ٢- حمض الكربوكسيل بواسطة Ni-Al في وجود قاعدة



ج - الأكسدة Oxidation: الأكسدة المباشرة للثيوفين تؤدي أولاً إلى ١- أوكسيد (1-Oxide) ثم إلى ١, ١- ثنائي أوكسيد والذي يتبلر في وسط التفاعل.

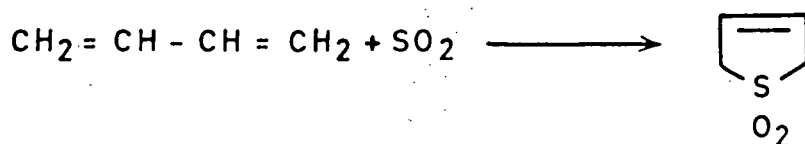


وقد أمكن الحصول على ١- أوكسيد بالطريقة التالية:



وجميع المحاولات لعزله تؤدي إلى الحصول على دايمر وقد تم التحقق من تركيبه عن طريق اختزاله إلى الثيوفين كما في المعادلة السابقة.

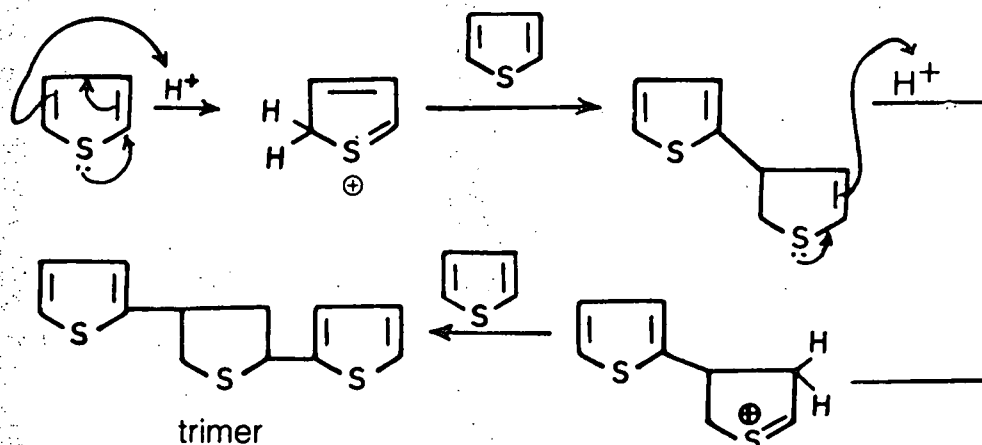
أما مركب ١,١-ثنائي الأوكسيد فقد أمكن تحضيره بطريقة تحلق مركب البيوتاديين مع ثاني أكسيد الكبريت



وقد دلت التجارب على أن أوكسيد الثيوفين لا يملك كثيراً من الصفة العطرية ولكنه يتصرف وكأنه 1,3-Diene مع حمض المالك اللأمائي.

د- التبلمر: الثيوفين ثابت في الحموض المخففة أما في الحموض المعدنية المركزة مثل حمض الفسفوريك فإن حلقة الثيوفين تنفتح بينما في حمض الكبريتيك وحموض لويس القوية فإنها تؤدي إلى بلمرة الثيوفين ولهذا السبب فإن ثالث كلوريد الألمنيوم لا يساعد على تفاعلات فريدل - كرافتزم مع الثيوفين.

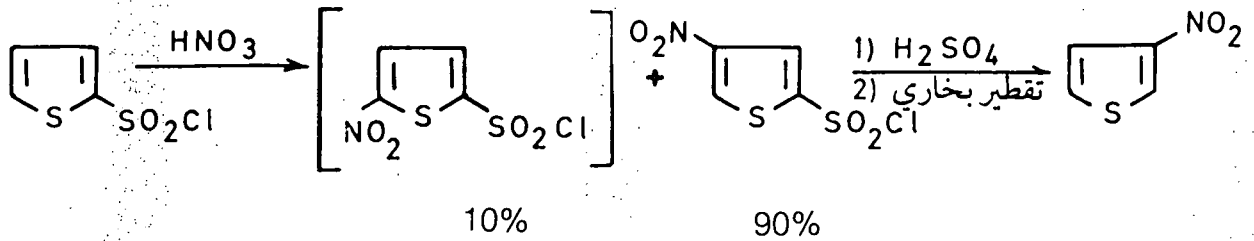
وتحت ظروف هادئة نجد أن الثيوفين يتبلمر في الوسط الحمضي ليعطي جزيئاً ثلاثياً (Trimer) كما في المعادلة التالية:



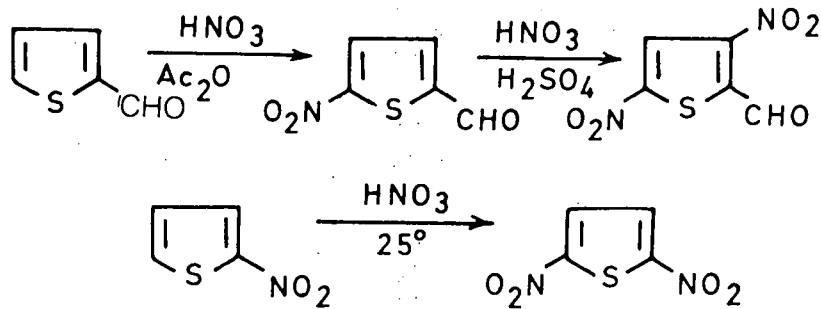
أما في وجود الفورمالدهيد وحمض الكبريتيك المركز فإن عملية البلمرة إلى الراتنج (Resin) تتم وفق المعادلة التالية:



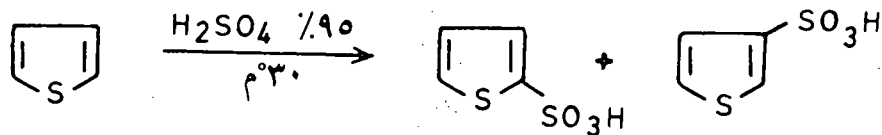
وعلى أية حال فإن ٣- نيتروثيوفين يمكن أن يحضر بحصيلة مرتفعة بطريقة غير مباشرة وذلك بنيترة مركب ٢- ثيوفين سلفوناييل كلورايد ثم معاملة الناتج بحمض الكبريتيك يلي ذلك فصله بالتقطير البخاري .



وهذا يدل على أنه عندما توجد مجاميع ساحبة للإلكترونات على حلقة الثيوفين فإن عملية النيترة تصبح أسهل إلى درجة أنه يمكن استخدام خليط من حمض النيتريك والكبريتيك في عملية النيترة كما يتبين ذلك من المعادلات الآتية :



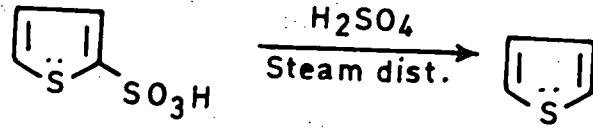
ب - السلفنة **Sulphonation**: يتفاعل الثيوفين مع حمض الكبريتيك المركز عند درجة حرارة ٣٠م° وهذا التفاعل يعطي خليطاً من حمض ثيوفين -٢- سلفونيك بصورة رئيسة وحمض ثيوفين -٣- سلفونيك بكمية أقل كما تبين ذلك المعادلة التالية :



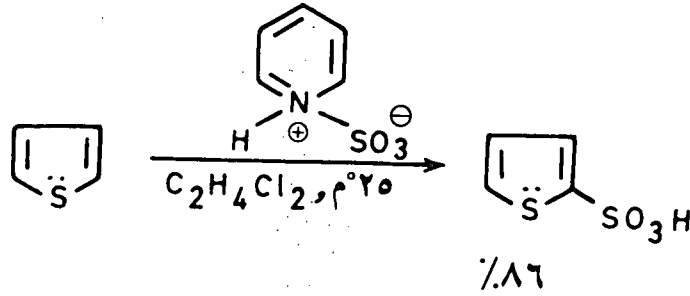
ومن الجدير بالذكر أن سلفنة الثيوفين تتيح إمكانية فصله عن البنزين وذلك لأنه على النقيض من البنزين يمكن سلفنته عند درجة حرارة الغرفة . ويتم ذلك لأن حمض ثيوفين -٢- سلفونيك يذوب في حمض الكبريتيك وعليه يمكن تنقية البنزين من الثيوفين بهذه الطريقة ثم يغسل بالماء جيداً ويجفف ويقطر .



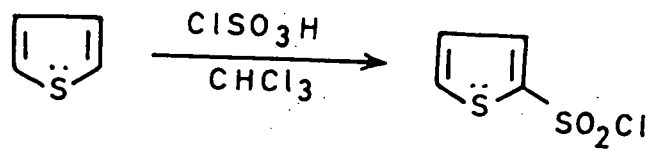
ومن جهة أخرى فإن مجموعة السلفونيك يمكن نزعها بواسطة التقطير البخاري وهذا يجعل هذه المركبات ذات قيمة تحضيرية كبيرة.



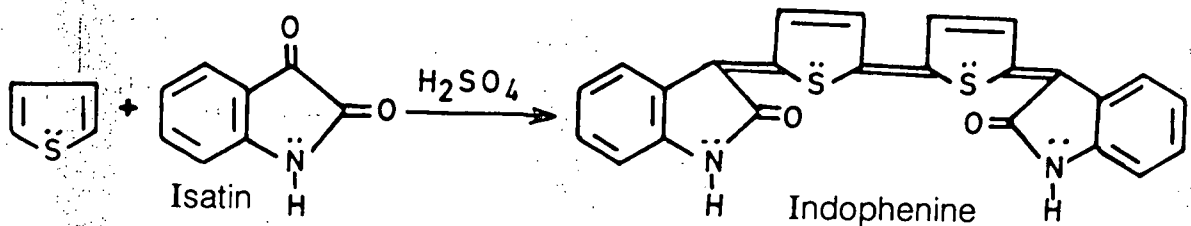
وقد أمكن الحصول على ناتج سلفنة أفضل يصل إلى ٨٦٪ عند استخدام معقد البيريدين مع ثالث أكسيد الكبريت وقد تم عزل الناتج على شكل ملح الباريوم. وذلك نتيجة لتفاعل حمض ثيوفين-٢- سلفونيك مع  $Ba(OH)_2$ .



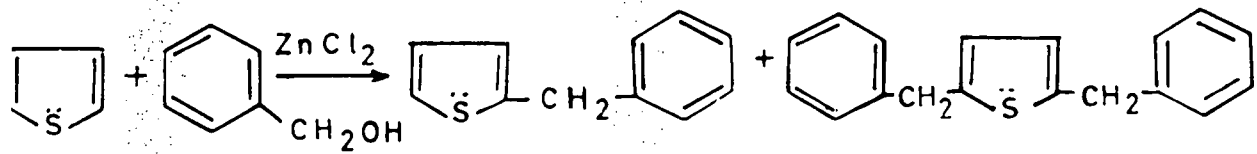
أما إدخال مجموعة  $-SO_2Cl$  إلى حلقة الثيوفين فإنها تتم بسهولة إلا أن الناتج يكون منخفضاً.



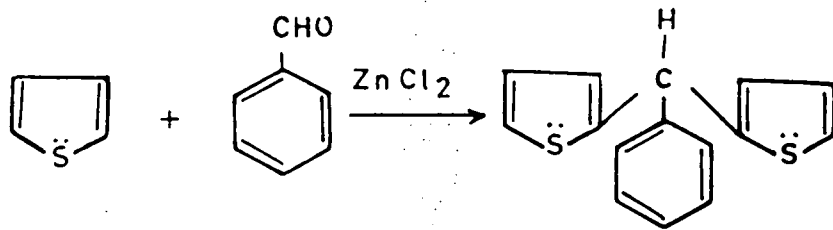
ج- الكشف عن الثيوفين: من أهم التفاعلات المميزة للثيوفين تفاعله مع الإيزاتين (Isatin) في وجود حمض الكبريتيك ليعطي مركباً ذا لون أزرق غامقاً هو مركب الإندوفينين (Indophenine) وهذا التفاعل يستعمل للكشف عن وجود الثيوفين في نواتج تقطير الفحم.



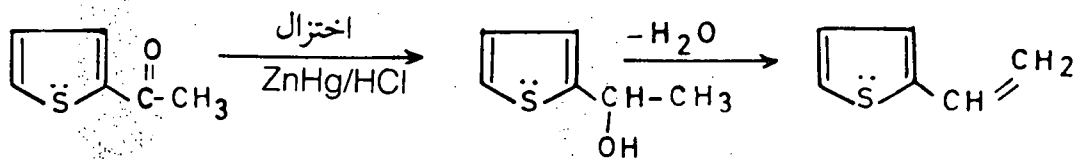
د - الألكلة والأريللة **Alkylation and arylation**: يمكن ألكلة الثيوفين بصورة مباشرة فهو يتفاعل مع الأوليفينات في وجود عوامل مساعدة مثل حمض الفسفوريك وثلاثي فلوريد البورون وحمض الكبريتيك المركز. وعلى أية حال فإن الإيزوبوتيلين (Isobutylene) يتفاعل بكل سهولة، أما البروبيلين فهو أبطأ منه وفي حالة الإثلين فإنه لا يتفاعل ومن الملاحظ أنه في الألكلة يتم الهجوم على موضعي ٢ و ٣ بالدرجة نفسها ومن جهة أخرى يتفاعل الثيوفين مع الكحول البنزيلي (Benzyl alcohol) في وجود كلوريد الزنك كما يلي:



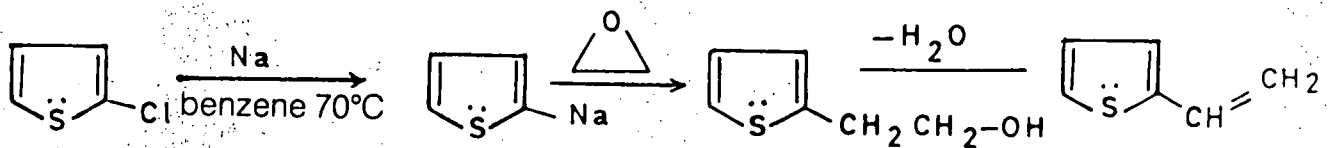
أما عندما يتفاعل مع البنزالدهيد فإننا نحصل على:



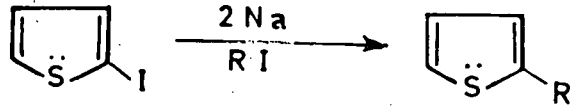
ومن جهة أخرى فإن هناك بعضاً من مشتقات الثيوفين الألكيلية تحضر بطرق غير مباشرة مثل ٢- فينيل ثيوفين (2-Vinyl thiophene) يحضر بالطريقة التالية:



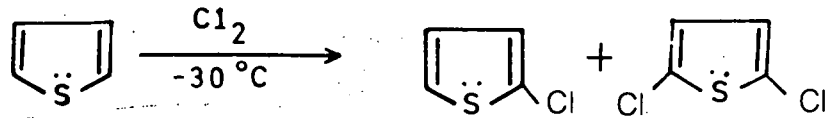
ويمكن تحضير هذا المركب بطريقة أخرى:



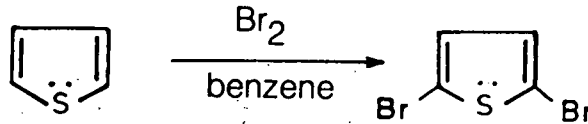
كما يمكن أن تتم الألكلة بطريقة فورترز - فتج (Wirtz-Fittig reaction).



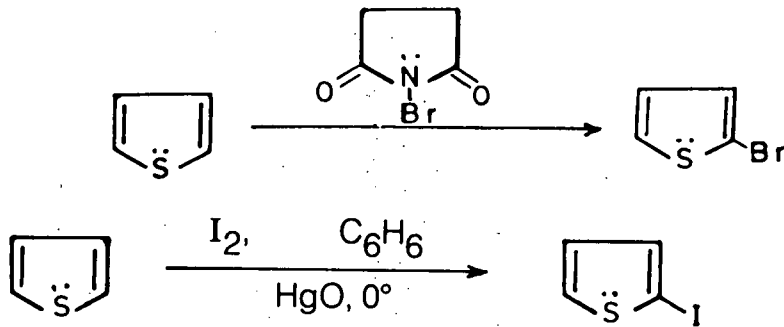
هـ - الهلجنة **Halogenation**: كلورة الثيوفين عند درجة حرارة عالية  $50^\circ\text{C}$  تعطي ناتج استبدال وإضافة على أن نواتج الاستبدال وهما ٢- كلوروثيوفين و ٥- ثنائي كلوروثيوفين هما الناتج الرئيس. وللحصول على نواتج الاستبدال فقط تتم كلورة الثيوفين عند درجة حرارة منخفضة  $-30^\circ\text{C}$ .



أما عند برومة الثيوفين في البنزين فإن ٢, ٥- ثنائي بروموثيوفين يكون هو الناتج الرئيس وفي حالة استخدام حمض الخل نحصل على ٢- بروموثيوفين كناتج رئيس.

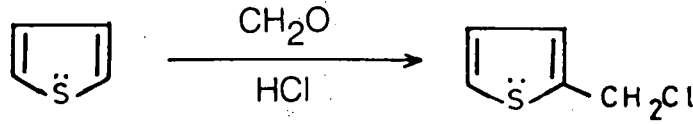


أما مركب ٢- بروموثيوفين فيمكن الحصول عليه باستخدام (NBS) N-bromosuccinimide أما ٢- أيودوثيوفين فيحضر من تفاعل الثيوفين مع اليود في وجود أكسيد الزئبق الأصفر.

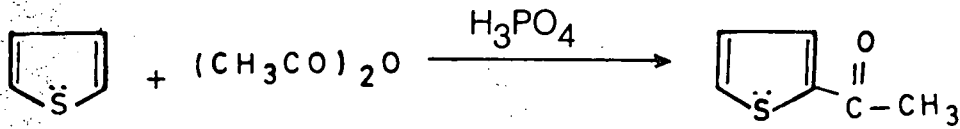


وحيث إن الهالوجينات عبارة عن ذرات ساحبة للإلكترونات فإنها تثبط من نشاط الثيوفين وعليه يكون أقل نشاطاً وأكثر استقراراً.

ومن ناحية أخرى يمكن إدخال مجموعة ألكيلية تحمل ذرة هالوجين بطريقة Chloromethylation وذلك بتفاعل الثيوفين مع الفورمالدهيد في وجود حمض كلوريد الهيدروجين (HCl).

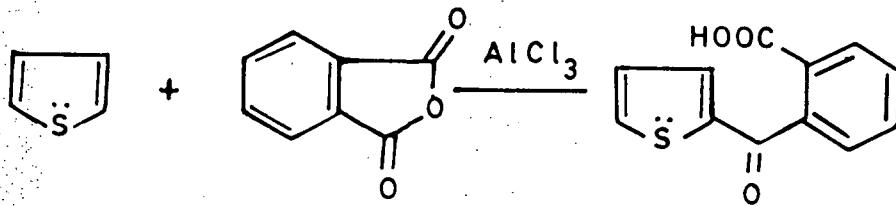


و- الأسيلة **Acylation**: تتم أسيلة الثيوفين بكل سهولة في موضع ٢ وذلك بمعاملته بكلوريد الحمض في وجود كلوريد الخارصين. إلا أن تفاعله مع الحموض اللأمائية في وجود حمض الفسفوريك يعطي ناتجاً أفضل.



وهنا يفضل استخدام كلوريد الخارصين أو حمض الفسفوريك على ثالث كلوريد الألمنيوم وذلك لأنها أقل منه مساعدة على عملية البلمرة.

وتتم عملية الأسيلة عند موضعي ٢- أو ٥- عندما يكونان غير مشغولين ومن ناحية أخرى يمكن أن يتفاعل حمض الفيثاليك اللأمائي مع الثيوفين في وجود عامل مساعد مثل كلوريد الألومنيوم كالتالي:



Phthalic anhydride

2,2-Thionylbenzoic acid

## المشتقات Derivatives

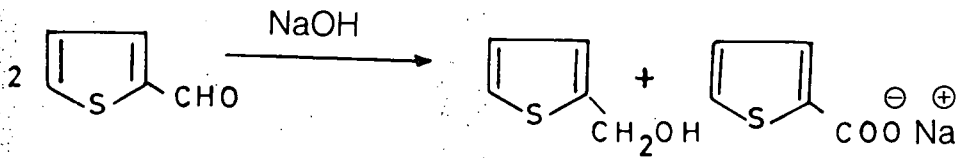
هناك عدد كبير من مشتقات الثيوفين وهي تشابه في كثير من الصفات المشتقات المطابقة للبنزين، كما أن لبعض هذه المشتقات أهمية حيوية. ومن أهم المشتقات:

- ١ - مركبات النيتروثيوفين
- ٢ - مركبات ألكيلات وأريلات الثيوفين
- ٣ - مركبات هالوجينات الثيوفين
- ٤ - هيدروكسيلات أسيلات - إثيرات الثيوفين
- ٥ - مركبات الثيوفين المعدنية.

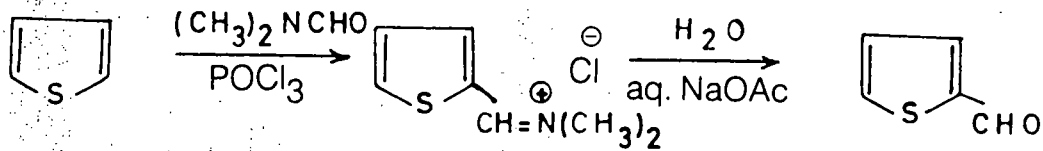
وسوف نتعرض لبعض مشتقات الثيوفين بشيء من الدراسة.

## ١ - ثيوفين ٢ - الدهيد Thiophene - 2 - aldehyde

هذا المركب يغلي عند ١٩٨°م وهو يشبه إلى حد كبير البنزالدهيد من حيث الرائحة والخواص الكيميائية فمثلاً يقوم بتفاعل كانيزارو وتكاثف البتروئين



ويحضر هذا المركب بتفاعل الثيوفين مع ثنائي ميثايل فورماميد في وجود أوكسي كلوريد الفسفور.

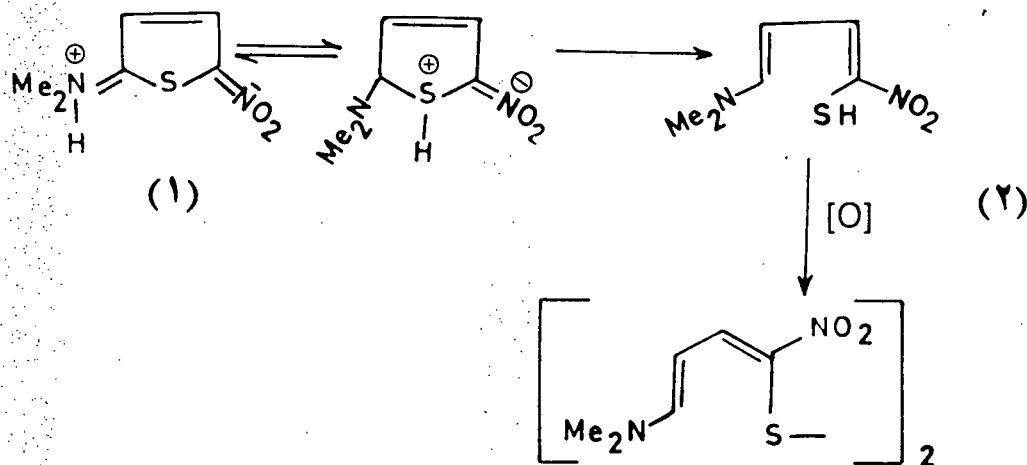


نيترة هذا الألدهيد في وجود حمض الخل اللأمائي يؤدي إلى إدخال مجموعة النيترو إلى موضع (٥) أما النيترة في وجود حمض الكبريتيك فإنه يؤدي إلى إدخال مجموعة النيترو في موضع (٤) وربما يكون السبب في مهاجمة العامل الإلكتروفيلي موضع (٤) تكوّن

معقد أو حدوث إضافة للبروتون.

ب - ٢ - نيتروثيوفين

عبارة عن مركب باهت اللون صلب ينصهر عند ٤٦,٥°م أما طريقة تحضيره فقد سبق ذكرها ونيترة هذا المركب تؤدي إلى ٥٦% ٢,٤- ثنائي نيتروثيوفين و٤٤% ٢,٥- ثنائي نيتروثيوفين. يتفاعل مركب ٢- نيتروثيوفين مع ثنائي ميثيل أمين في وجود الهواء وتكون نتيجة هذا التفاعل انفتاح حلقة الثيوفين مروراً بمركبات متوسطة مثل ١,٢.



أسئلة

- س ١ - اكتب الصيغ التآرجحية للبيروول وقارن بينها وبين تلك التي للثيوفين.
- س ٢ - ما نوع التهجين في البيروول لكل من الكربون والنيتروجين وكيف يعتبر هذا المركب عطرياً، أدرج إجابتك بالرسم؟
- س ٣ - صنّف المركبات التالية حسب خاصيتها العطرية تصاعدياً.



- س ٤ - اذكر طريقة واحدة تصلح لتحضير كل من Pyrrole, Thiophene, Furan
- س ٥ - كيف يتم الكشف عن الثيوفين واكتب معادلات التفاعل إن وجدت؟

س ٦ - أي المركبات الآتية أكثر ثباتاً في الوسط الحمضي ولماذا؟

2 - Methylthiophene, 2 - Nitrothiophene, 2 - Methoxythiophene

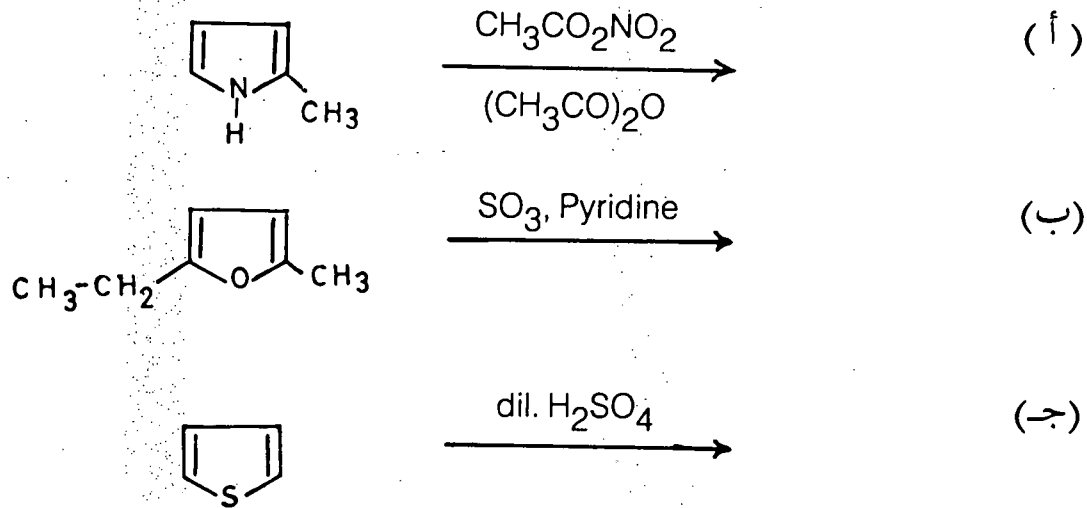
س ٧ - أي المركبات الآتية تستطيع أن تتفاعل مع القواعد مثل KOH ومركبات جرينارد وما فائدة مثل هذه التفاعلات.

Furan,

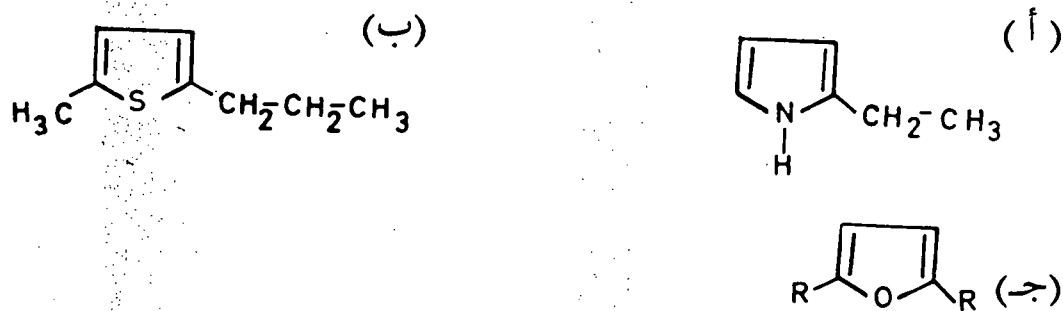
Pyrrole,

Thiophene

س ٨ - أكمل المعادلات الآتية:



س ٩ - كيف يمكنك تحضير المركبات الآتية من مركبات غير حلقية؟



س ١٠ - اذكر مثلاً واحداً للمركبات ذات الأهمية الحيوية والتي لها علاقة بأي من الـ Pyrrole أو Thiophene واذكر فوائده.

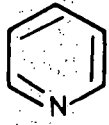
## الفصل الثالث

### الحلقات السداسية ذات ذرة واحدة غير متجانسة

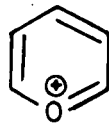
#### Six-Member Ring with One Heteroatom

##### مقدمة

هذه المركبات تشبه البنزين إلا أنها تحتوي على ذرة واحدة غير متجانسة وهناك عدد من المركبات أهمها البريديينات والبيرينات والأخيرة مركبات غير عطرية تنتج من اختزال كاتيونات البريليوم (Pyrilium cation) وعلى العموم يمكن تمثيل أشهر هذه المركبات بالصيغ التالية:



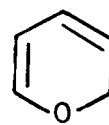
Pyridine



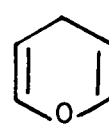
Pyrylium  
cation



Thiopyrylium  
cation

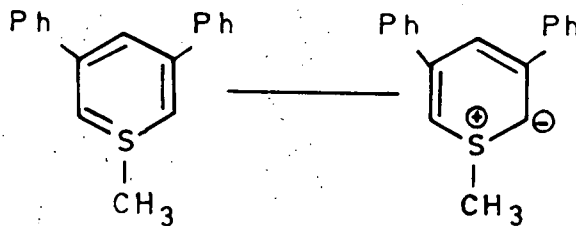


1,2-Pyran



1,4-Pyran

وكاتيونات البريليوم يظهر أن لديها بعض الصفة العطرية وهي أكثر استقراراً من أملاح الأوكسونيوم الأليفاتية. وحيث إن الكبريت عنصر من عناصر الدورة الثانية في الجدول الدوري ويستطيع أن يمدد مداره الخارجي فإنه يمكن تحضير مركبات مثل مشتق الثيونزين (I) (Thiobenzene) الذي يمكن أن تكون له الصيغة التآرجحية التالية:





وعلى العموم فإننا سوف نتعرض في هذا الفصل إلى البريديين ومشتقاته بشيء من التفصيل.

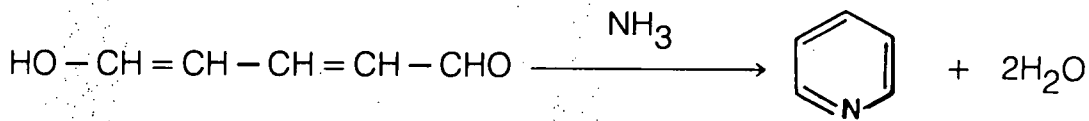
### البريديين Pyridine

تم التعرف على هذا المركب، وعزله في منتصف القرن التاسع عشر وقد حضر البريديين بصورة نقية من زيت العظام وقطران الفحم. والمركبات التي تحتوي على حلقة البريديين منتشرة بصورة واسعة في الطبيعة، ومن أمثلة هذه المركبات فيتامين ب<sub>6</sub> (B<sub>6</sub>) بالإضافة إلى وجوده في عدد كبير من الأدوية والأصبغ والقلويدات. ومن المعروف أن البريديين مركب عطري وهو يشبه البنزين إلى أبعد الحدود إلا أنه أقل طاقة تأرجحية وأقل استقراراً تجاه بعض التفاعلات الكيميائية.

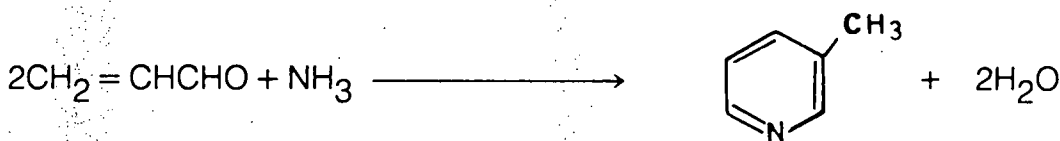
بالإضافة إلى أن عدد متشكلات البريديين أكثر من تلك التي للبنزين. وتعرف الكاتيونات التي تشتق من البريديين بالبريدينيوم (Pyridinium).

### طرق التحضير Preparations

١ - يمكن تحضير البريديين من الدهيد الجلوناكوتيك والأمونيا إلا أن مثل هذه الطريقة ليست ذات أهمية كبيرة من الناحية العملية.

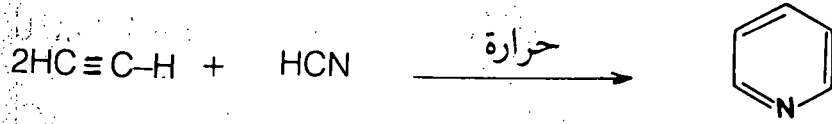


كذلك هناك عدد كبير من الألدهيدات والكيثونات يمكن أن تتفاعل مع الأمونيا وتعطي البريديين إلا أنها تعطي خليطاً من النواتج. ومن الأمثلة على ذلك:

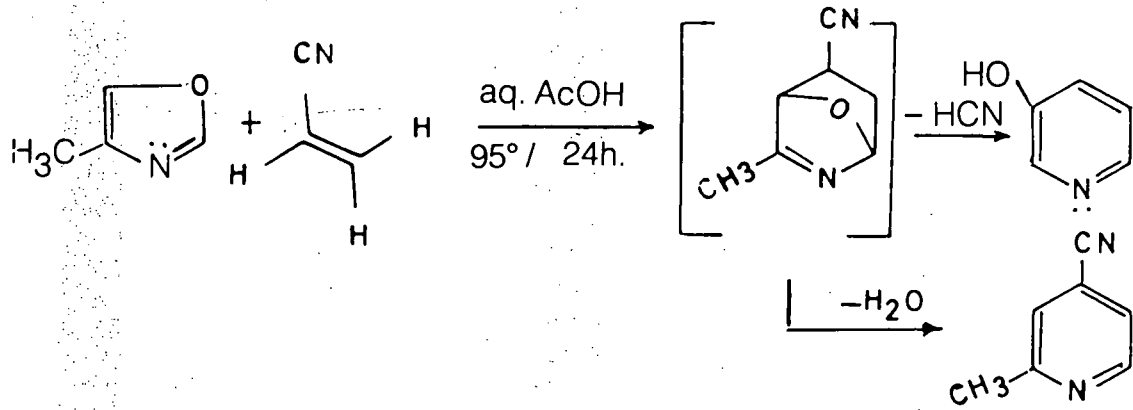


بيتا - بيكولين

٢ - يمكن تحضير البريدين عن طريق إمرار خليط من الإستلين وسيانيد الهيدروجين من خلال أنبوب ساخن .



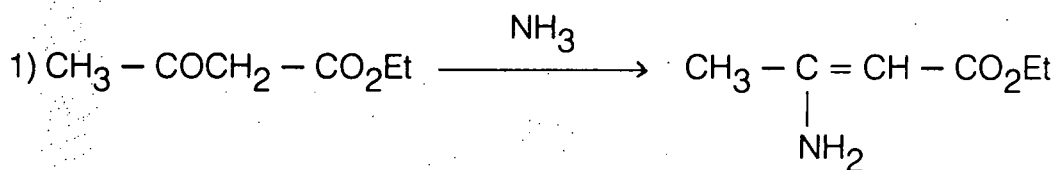
٣ - يمكن أن يحضر البريدين بطريقة دييلز - الدر حيث يمكن أن يتفاعل الأوكسازول مع مركب يحتوي على رابطة مضاعفة نشطة مثل سيانوإثيلين كما تبين ذلك المعادلات التالية :

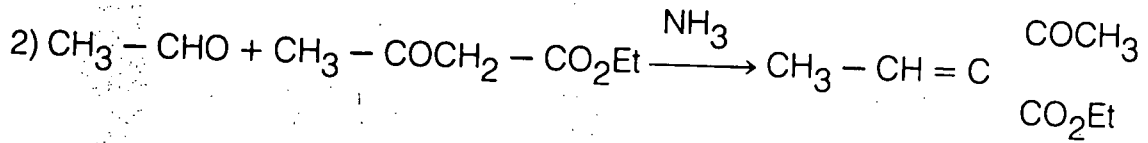


أما مشتقات البريدين فيمكن أن تحضر بعدة طرق من أهمها :

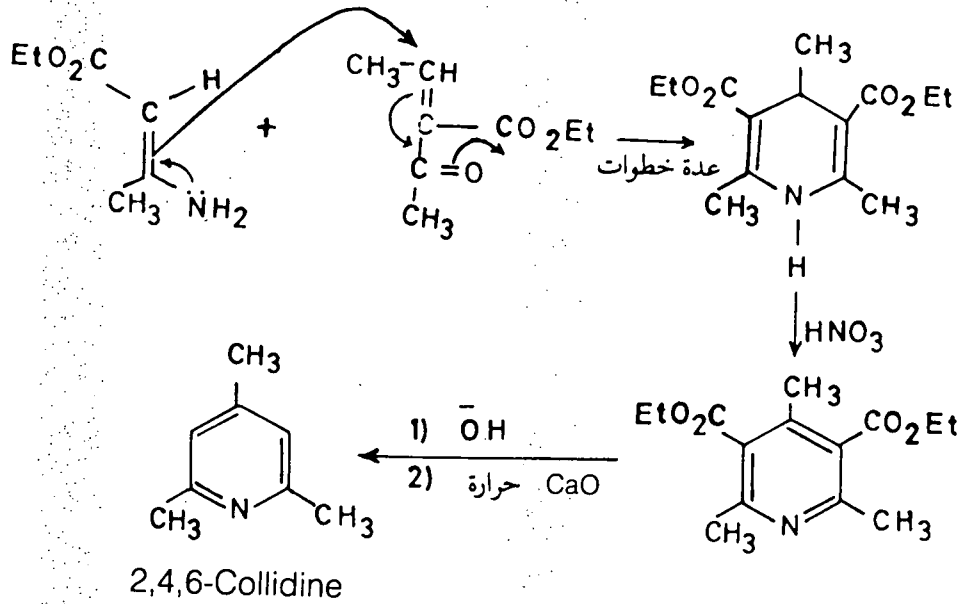
#### ٤ - طريقة هانتزش Hantzsch synthesis

حيث يؤخذ جزيئان من مركب ثنائي المجموعة الكربونيلية ويتكاثفان مع جزيء من أستالدهيد وجزيء من الأمونيا حيث يتم الحصول على ثنائي هيدروبريدين وهذا يعطي مشتق البريدين بأكسدته بحمض النيتريك . والمعادلات التالية توضح خطوات هذا التفاعل .

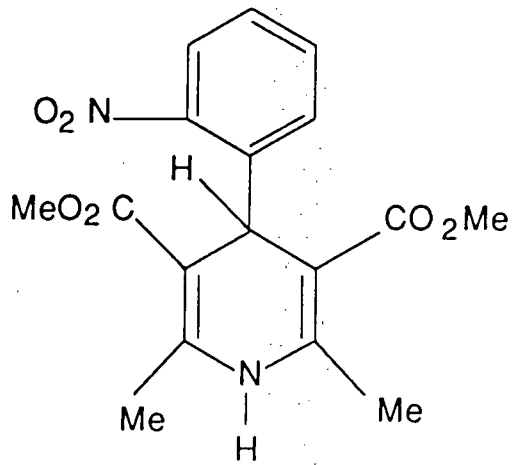




وبمفاعلة الناتج في خطوة (١) مع ناتج خطوة (٢) نحصل على :



وطريقة هانتزش استخدمت حديثاً لتحضير نواتج لها خواص طبية مفيدة مثل عقار Nifedipine الذي له الصيغة التالية .

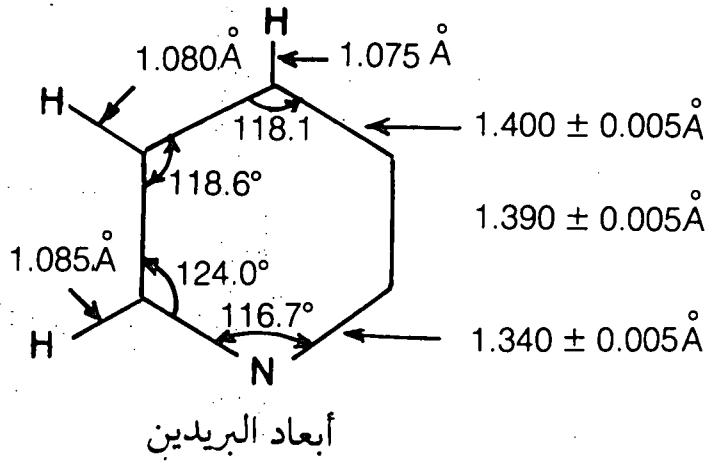


nifedipine

## الخواص الفيزيائية والصفة العطرية

البريدين سائل عديم اللون له القدرة على امتصاص الماء (Hygroscopic) يغلي عند  $115^{\circ}\text{C}$  وله رائحة مميزة وكريهة. ويذوب في أغلب المذيبات العضوية وهو يستعمل كمذيب لكثير من المركبات العضوية. ويمكن تجفيفه بصورة عامة بواسطة أكسيد الباريوم.

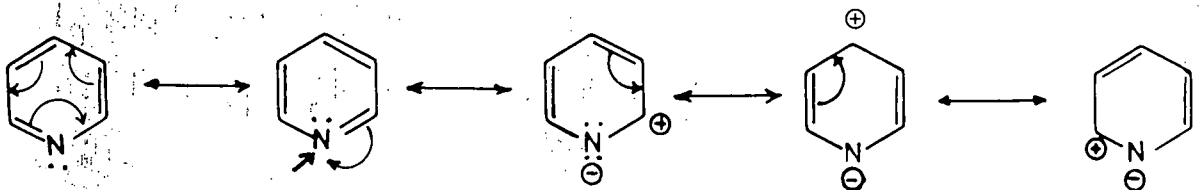
وبصورة عامة فإن الحسابات قد أظهرت أن للبريدين الأبعاد الموضحة كالتالي:



كما أثبتت الدراسات المختلفة أن البريدين له الصفات الآتية:

١ - أطوال الروابط كما هو واضح من الشكل السابق هي وسط بين أطوال الروابط الأحادية وأطوال الروابط الثنائية سواء بين الكربون والكربون أو بين الكربون والنيتروجين.

٢ - البريدين له عدد من الصيغ التآرجحية تساهم في استقرار المركب ولذلك فهو عبارة عن هجين تآرجحي له طاقة تآرجحية تقدر بحوالي  $32$  ك سعر/ جزيء وهذا يعني أن له صفة أروماتية قوية، والصيغة التآرجحية يمكن أن تمثل كما يلي:



٣ - حيث إن ذرة النتروجين ذات كهروسالبية عالية فإنه من المتوقع أن تحظى بكثافة إلكترونية عالية وهذا ما أثبتته حسابات الكثافة الإلكترونية وهذا يتم على حساب الكثافة الإلكترونية في كل من موضعي ٢- و٤- بصورة رئيسة وأقل من ذلك على حساب موضعي ٣- و٥- . كما هو واضح من الصيغ التآرجحية السابقة .

٤ - حيث إن ذرة النتروجين يوجد بها ثلاثة مدارات من نوع  $sp^2$  ومدار واحد من نوع P فإنها ترتبط بكل من ذرتي الكربون المجاورة لها بواسطة مدار  $sp^2$  وتكون رابطة  $\pi$  عن طريق تراكب مدار P في النتروجين مع مدار P في الكربون أما مدار  $sp^2$  الثالث فإنه يحتوي على زوج الإلكترونات الحرة وهذا يعني أن زوج الإلكترونات الحر لا يدخل في تكوين السحابة الإلكترونية للبريدين على عكس ما هو في البيروول .

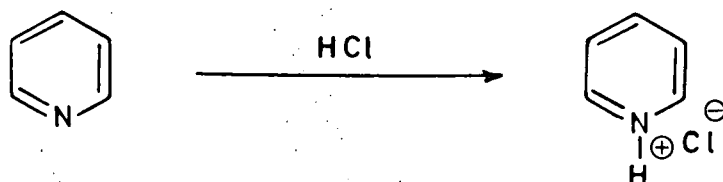
#### الخواص الكيميائية Chemical properties

من دراسة الخواص الفيزيائية والتركيب للبريدين ثبت أنه مركب أروماتي على درجة كبيرة من الثبات وهو يشبه البنزين إلى حد كبير. ومن ناحية أخرى فإن للبريدين خواص قاعدية حيث إنه يستطيع أن يكون أملاحًا ثابتة لا يؤثر تكوينها على خواصه الأروماتية وذلك لأن الإلكترونات الحرة على ذرة النتروجين، والتي تكسبه الصفة القاعدية لا تدخل في تكوين الخاصة الأروماتية للبريدين. ولذلك يستخدم البريدين كمذيب وقاعدة لبعض التفاعلات التي يتكون فيها حمض كنتاج جانبي. وعلى العموم فإن البريدين يقوم بتفاعلات عديدة منها:

#### ١ - تفاعلات الإضافة Addition reaction

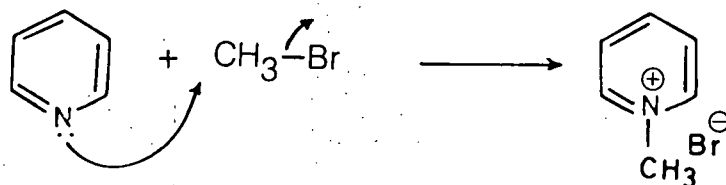
حيث إن زوج الإلكترونات الحر على ذرة النتروجين لا يشترك في تكوين السحابة الإلكترونية فإن هذا يجعل البريدين يتفاعل مع الحموض القوية كقاعدة ضعيفة حيث تبلغ pka له (٢٣, ٥). وتتكون نتيجة لذلك أملاح قابلة للذوبان في الماء تسمى بأملاح البريدنيوم. كما أن له بعض الأملاح مثل  $PyH-HgCl_3$  وغيرها شحيحة الذوبان في الماء.

وكما ذكرنا سابقاً، فإن تكوين مثل هذه الأملاح لا يحطم الخواص الأروماتية للحلقة ومن تفاعلات الإضافة التي يقوم بها البريديين تفاعله مع الحموض مثل .

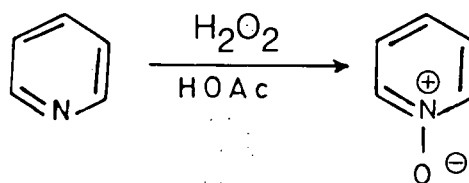


Pyridinium chloride

ولخاصيته القاعدية فوائده كثيرة فهو يستعمل كمذيب لبعض التفاعلات التي يتكون فيها حمض قوي كناتج جانبي ولذلك يتم التخلص من ذلك الحمض عن طريق تفاعله مع البريديين وتحويله إلى ملح . وبالإضافة إلى ما سبق يستطيع أن يتفاعل مع هاليدات الألكيل وتكوين أملاح رباعية يمكن عزلها أحياناً أو تحديد وجودها كمادة بسيطة ومثل ذلك تفاعله مع بروميد الميثيل حيث يتكون ١- ميثيل بريدينيوم برومايد .

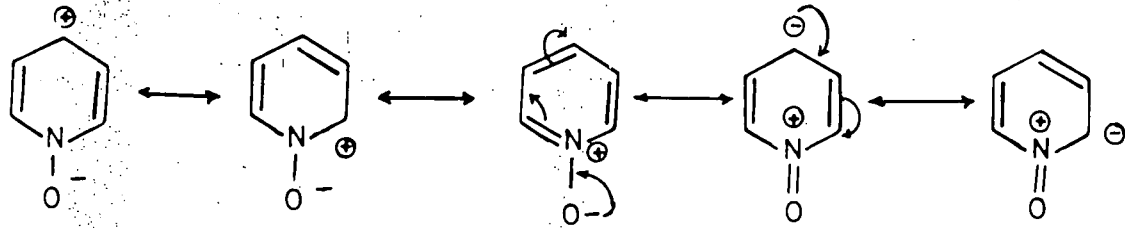


ومن جهة أخرى يمكن أكسدة البريديين بواسطة الحموض فوق الأكسيجينية إلى ١- أوكسيد أو N- أوكسيد وهذا المركب يعتبر ملحاً داخلياً (Internal pyridinium salt)

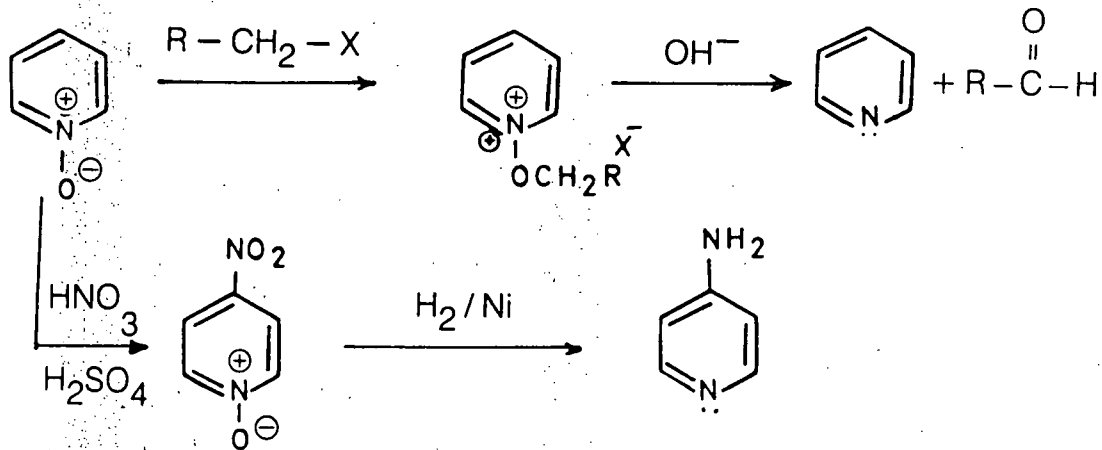


وهذا له أشكال تأرجحية عديدة تجعله أكثر ثباتاً من أملاح البريدينيوم العادية .

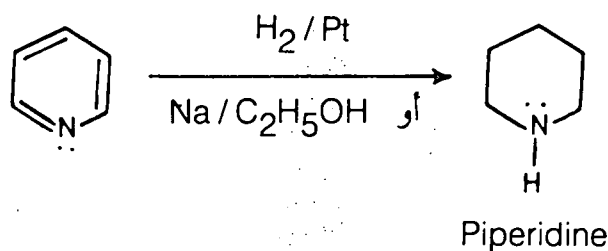
يمكن تمثيل هذه الأشكال التأرجحية كالتالي :



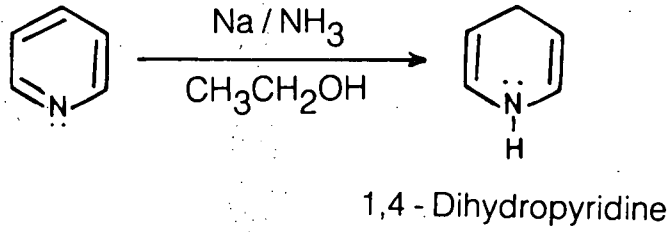
ومن هذه الأشكال التارجحية يمكن ملاحظة أن الكثافة الإلكترونية يمكن أن تكون عالية أو منخفضة عند موضعي (٢) أو (٤) ولذلك فإن أكسيد البيريدين أكثر فعالية تجاه العوامل الإلكترونية والنيكلوفيلية وغالباً ما يتم الاستبدال عند موضع (٤). وبما أن ذرة الأكسجين يمكن إزالتها بسهولة فإن هذا المركب يمكن أن يستخدم في تحضير كثير من المركبات التي يصعب تحضيرها بالطرق الأخرى. ومن الأمثلة على ذلك:



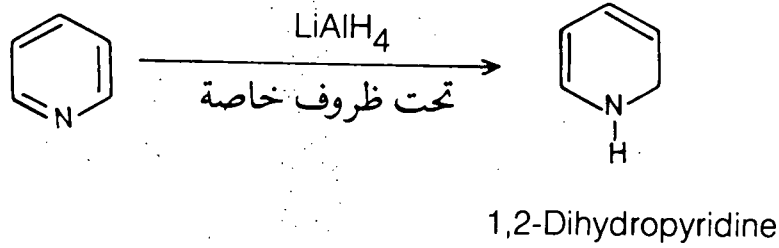
وبما يجدر ذكره أنه يمكن اختزال البيريدين إلى البيريدين الهيدروجين بوجود عامل مساعد مثل النيكل أو البلاتين كذلك يمكن اختزاله بواسطة الصوديوم في الكحول.



والبيريدين مركب سائل يغلي عند درجة حرارة  $106^{\circ}\text{C}$  وله خواص الأمين الثانوي أما اختزال البيريدين بواسطة الصوديوم في وسط من الأمونيا وفي وجود الإيثانول (Birch reduction) فإنه يؤدي إلى اختزال جزئي حيث نحصل على ١,٤-ثنائي هيدروبيريدين.

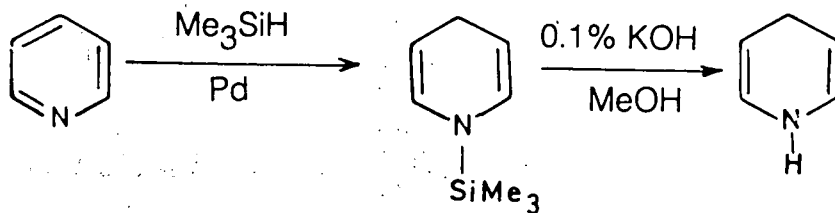


أما مع  $\text{LiAlH}_4$  فإنه يؤدي إلى الحصول على ١,٢-ثنائي هيدروبيريدين في حالة وجود ظروف معينة وإلا فإنه يتم الحصول على البيريدين.



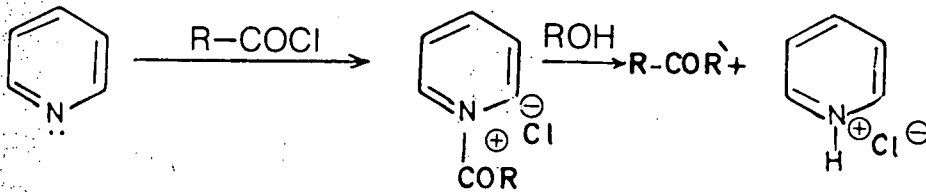
وعند تسخين البيريدين مع  $\text{HCl}$  عند درجة حرارة  $300^{\circ}\text{C}$  فإن هذا يؤدي إلى تحطيم حلقة البيريدين والحصول على الميثان والأمونيا.

يمكن اختزال البيريدين بطرق أخرى مثل استخدام ثلاثي ميثيل هيدريد السليكون في وجود عامل مساعد مثل البلاديوم ثم معاملة الناتج بهيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي:





ومن تفاعلات الإضافة الأخرى أن البريدين يستطيع أن يتفاعل مع الهالوجينات عند درجة الحرارة العادية ويكون ١- هالوبريدنيوم هاليد مثل  $C_5H_5N^+Br^-$  ومع كلوريد الأسيل (Acyl chloride) ليكون ١- أسيل بريدينيوم كلورايد ويعتقد أن هذا هو المركب النشط في تفاعلات أسيلة مجموعة الهيدروكسيل والأمين في تفاعلات الأسترة مثلاً.



وهذا النوع من المركبات الرباعية يعتقد أنها المركبات النشطة عندما يستخدم حمض الخل اللأمائي كمادة للأسيلة والبريدين كمذيب.

## ٢ - تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية Electrophilic substitution

عندما نتفحص الأشكال التآرجحية للبريدين ونراجع حسابات المدارات الذرية نجد أن الكثافة الإلكترونية أكثر ما تكون على موضعي (٣) و(٥) ولذلك فإن الكواشف الإلكتروفيلية تفضل هذين الموضعين بينما المواقع (٢) و(٤) و(٦) تكون أقل كثافة إلكترونية وعليه فإن الهجوم بواسطة العوامل النيكلوفيلية يفضل هذه المواضع. كل ذلك بسبب وجود ذرة النيتروجين ذات الكهروسالبية الأكبر من تلك التي للكربون مما يجعله يسحب الإلكترونات من الحلقة باتجاهه وهذا يثبط نشاط الحلقة تجاه العوامل الإلكتروفيلية وهذا يشبه إلى حد ما، ما يحدث في مركب نيتروبنزين كما يتبين ذلك من الأشكال التالية:

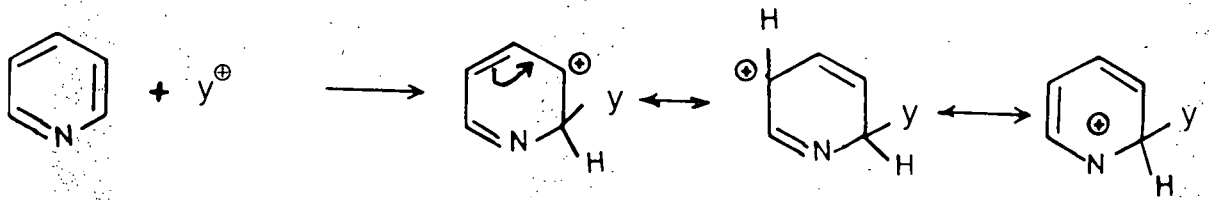


وعندما يتفاعل البريدين مع الحموض ويكون ملحاً أي عندما تكون ذرة

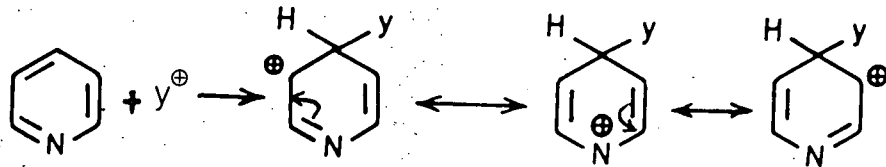
النيتروجين ذات شحنة موجبة فإن هذا يزيد من تثبيت الحلقة وهذا بالطبع ينعكس على التفاعلات الإلكتروفيلية مع البريدين مثل النيترة والسلفنة.

وعلى أية حال عندما توجد مجموعة معطية للإلكترونات على حلقة البريدين فإن هذا يساعد على التفاعلات الإلكتروفيلية. وعند وجود المجموعة البديلة في موضع (٣) فإن المجموعة المهاجمة تدخل موضعي (٢) و(٦) وإذا كانت المجموعة البديلة في موضع (٢) أو (٤) فإن المجموعة المهاجمة تدخل موضعي (٣) و(٥) ويمكن توضيح ذلك عن طريق دراسة مدى استقرار الكربوكاتيون المتكون كناتج متوسط على شكل معقد. فعلى سبيل المثال هناك ثلاثة أشكال تآرجحية عند حدوث الاستبدال في موضع (٢) أو (٣) أو (٤) إلا أنه عند الاستبدال في موضعي (٢) أو (٤) نجد أن أحد هذه الأشكال التآرجحية توجد فيه الشحنة الموجبة على ذرة النيتروجين وهذا يجعل الجزيء أقل استقراراً بالمقارنة مع الأشكال التآرجحية الناتجة عن الاستبدال في موضع (٣). وهذا يمكن تمثيله كما يلي:

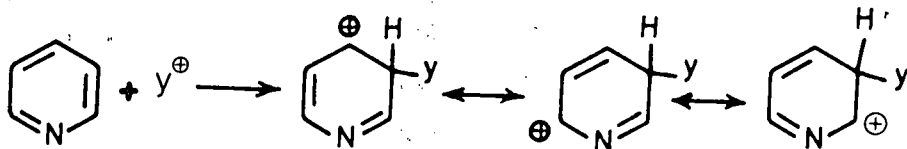
● عند الاستبدال الإلكتروفيلي في موضع (٢).



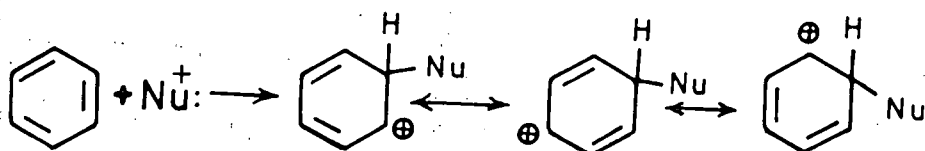
● عندما يحدث الاستبدال الإلكتروفيلي في موضع (٤).



● عندما يحدث الاستبدال الإلكتروفيلي في موضع (٣).

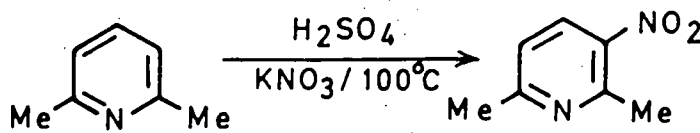
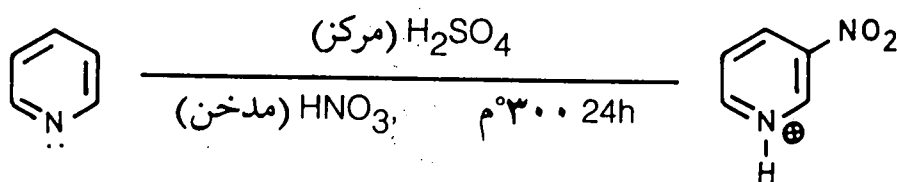


وهذه التراكيب أقل ثباتاً من التراكيب التآرجحية للبنزين والناجمة عن مهاجمة العامل الإلكتروفيلي لحلقة البنزين والموضحة فيما يلي:

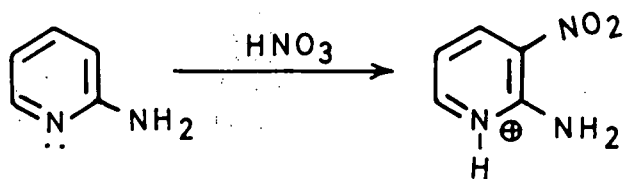


ومن أهم تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية:

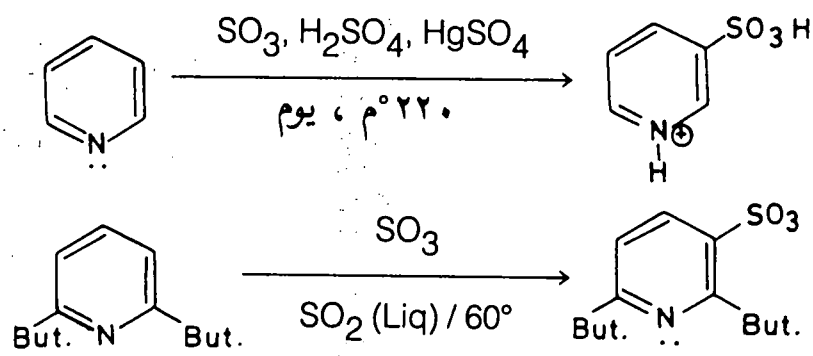
١- النيترة Nitration: كما سبق وأشرنا بأن حلقة البريدين غير نشطة تجاه العوامل الإلكتروفيلية، هذا يتضح بصورة جلية عند نيترة البريدين حيث يحتاج ذلك إلى ظروف قاسية تتمثل باستخدام حمض الكبرتيك المركز وحمض النيتريك المدخن والتسخين إلى درجة حرارة عالية تصل إلى ٣٠٠°م حيث نحصل على ٣- نيتروبريدين. إلا أن عملية النيترة تسهل في وجود مجموعات معطية للإلكترونات على الحلقة مثل المجموع الألكيلية.



أما الحصول على مجموعة نيترو في موضعي (٢) أو (٤) فيتم عن طريق أكسدة مجموعة الأمين في أي من هذين الموضعين إلى مجموعة نيترو بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في حمض الكبرتيك، وعموماً يمكن أن تتم عملية نيترة البريدين بكل سهولة بواسطة حمض النيتريك عندما توجد مجاميع معطية للإلكترونات مثل مجموعة الأمين أو الهيدروكسيل.



ب - السلفنة **Sulphonation**: كما هو الحال في عملية النيترة تجد أن سلفنة البريديين صعبة جداً إلا أن عملية السلفنة تتم عند التسخين إلى درجة حرارة ٢٢٠°م في وجود ٢٠٪ أوليوم (Oleum) يحتوي على نسبة من كبريتات الزئبق مع حمض الكبريتيك وثالث أكسيد الكبريت. ويكون مردود التفاعل أعلى إذا وجدت مجاميع الكيلية على حلقة البريديين.



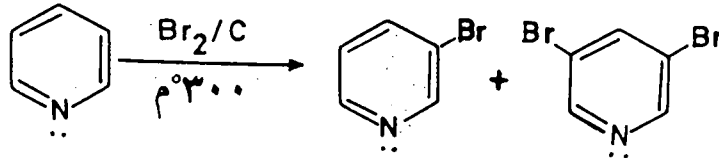
ويتم الاستبدال في موضع (٣) حيث نحصل على بريدين -٣- حمض السلفونيك بنسبة تصل إلى ٧٠٪ أما إدخال مجموعة حمض السلفونيك إلى موضع (٢) أو (٤) فيتم عن طريق أكسدة مجموعة -SH في أي من هذين الموضعين.

وعلى العموم فإن العامل الإلكتروفيلي المهاجم يقوم بالهجوم على البريديين الذي يحمل شحنة موجبة أي بعد انضمام البروتون إلى ذرة نيتروجين البريديين في الوسط الحمضي.

ج - تفاعل فريدل كرافتز **Friedel-Crafts reaction**: هذا التفاعل لا يتم مع البريديين وقد فشلت جميع المحاولات ويعتقد أن السبب في ذلك أن البريديين يشكل

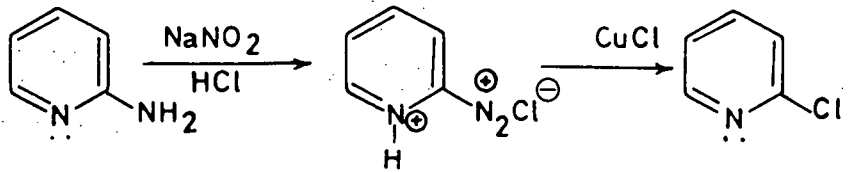
معقدًا مع حموض لويس مثل  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  بالإضافة إلى ضعف العامل الإلكتروني المهاجم وعدم فعالية البريديين.

د - الهلجنة Halogenation: تتم عملية الهلجنة عند شروط قاسية فعلى سبيل المثال يمكن برؤمة البريديين عندما يمرر البروم على عامل مساعد مثل الفحم عند درجة حرارة  $300^\circ\text{C}$  ويتم الحصول على خليط من ٣- بروموبريديين و ٣,٥- ثنائي بروموبريديين.



وهذا يعتبر تفاعلاً إلكترونياً أما إذا تم التفاعل عند درجة حرارة عالية  $500^\circ\text{C}$  فإنه يتم عن طريق الشقوق الحرة ونحصل على استبدال في موضع (٢) أو (٤) أو (٦).

أما الكلورة فإنها تتم بصورة غير مباشرة أو بوجود عامل مساعد حيث يتم الحصول على ٣- كلوروبريدين بواسطة التفاعل مع الكلور في وجود جزيئين من كلوريد الألومنيوم أما ٢- و ٤- كلوروبريدين فيتم الحصول عليها عن طريق تفاعلات الدسترة (Diazotization) أي تحويل مجموعة الأمين إلى ملح ديازونيوم ومفاعلة هذا الأخير مع كلوريد النحاسوز مع العلم أن هذه الطريقة تتم بصعوبة في حالة ٢- أمينوبريديين وهي سهلة في حالة ٣- أمينوبريديين.



2-Aminopyridine

2-Chloropyridine

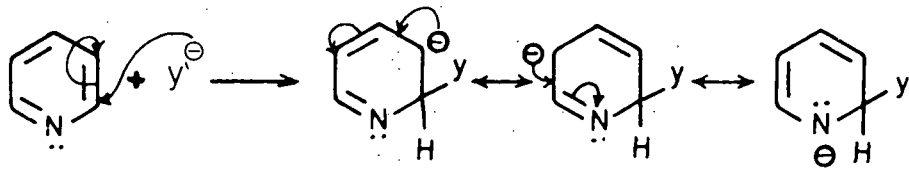
### ٣ - تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية Nucleophilic substitution

يعتبر البريديين نشطاً تجاه العوامل النيكلوفيلية القوية وذلك لأن ذرة النيتروجين

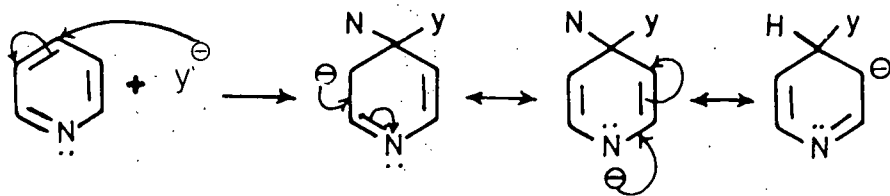
ذات الكهروسالبية العالية تعمل على سحب الإلكترونات من حلقة البيردين وهذا يزيد من تركز الشحنة الموجبة بصورة كبيرة في كل من موضعي ٢, ٤, ٦ مما يجعلها أكثر عرضة للهجوم بواسطة العوامل النيكلوفيلية.

وعلى العموم فإنه عند هجوم العامل النيكلوفيلي على موضعي ٢ أو ٤ نخذ أن الكاربانيون الناتج على شكل معقد  $\delta$  له ثلاثة أشكال تأرجحية تكون الشحنة السالبة في واحد منها متمركزة على ذرة النيتروجين وعليه فإن هذه الأنيونات تكون أكثر ثباتاً من تلك التي تنتج من مهاجمة العامل النيكلوفيلي على موضع (٣) كما يتبين ذلك من الأشكال التأرجحية التالية:

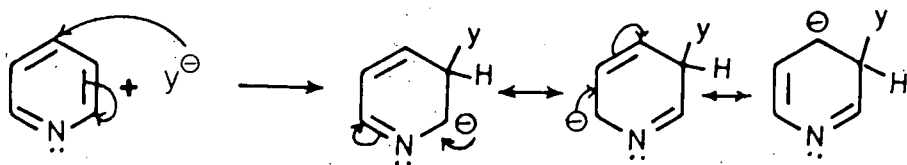
• عندما يتم الهجوم النيكلوفيلي عند موضع (٢).



• عندما يتم الهجوم النيكلوفيلي عند موضع (٤).



• عندما يتم الهجوم النيكلوفيلي في موضع (٣).

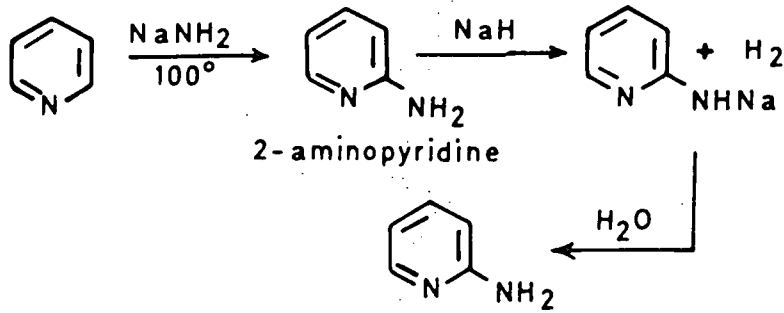


وبذلك يتضح أن العامل النيكلوفيلي يفضل ٢ و٤ و٦ على مواضع ٣ و٥.

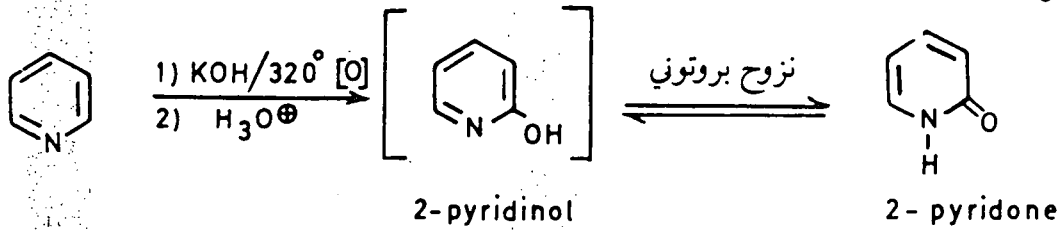
وعلى العموم فإن جميع هذه التراكيب أكثر ثباتاً من التراكيب المطابقة لها عند هجوم العامل النيكلوفيلي على حلقة البنزين أو أحد مشتقاتها وبذلك يتضح أن وجود ذرة النيتروجين هو السبب في جعل البريدين غير فعال تجاه العوامل الإلكتروليفية ونشطاً تجاه العوامل النيكلوفيلية.

ومن أهم تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية للبريدين التفاعلات التالية:

١- إدخال مجموعة الأمين أو الهيدروكسيل: يتفاعل البريدين مع القواعد القوية مثل أميد الصوديوم  $\text{NaNH}_2$  عند درجة حرارة  $100^\circ\text{C}$  حيث يتكون ملح صوديومي يعامل بالماء ليعطي ٢-أمينوبريدين أما عند وجود زيادة من  $\text{NaNH}_2$  فإننا نحصل على ٢,٦-ثنائي أمينوبريدين.

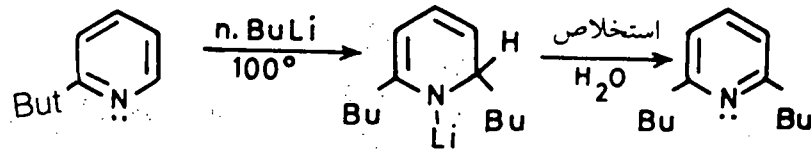
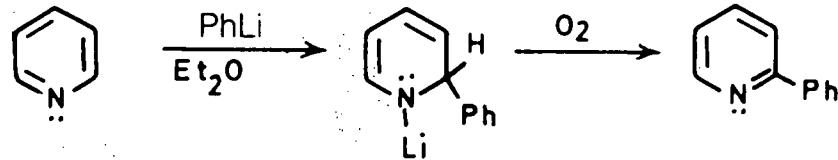


كذلك يتفاعل مع هيدروكسيد البوتاسيوم عند درجة حرارة  $320^\circ\text{C}$  في وجود الأكسجين حيث يتم الحصول على ٢-هيدروكسي بريدين والذي يكون في وضع اتزان ليشكل ٢-بريدون.



ب- تفاعلات الألكلة والأزيلة: يتفاعل البريدين مع ألكيلات الليثيوم بخطوتين الأولى عبارة عن تفاعل إضافة للمركب العضو معدني بصورة سريعة حيث

يعطي ملح بريدين ليشيوم مشبع جزئياً (Dihydropyridine) وهذا يمكن عزله في بعض الأحيان. كذلك يمكن أكسدة هذا الملح إلى البريدين الأروماتي وذلك إما بإضافة عامل مؤكسد أو عن طريق التسخين في وجود الماء كما يتبين ذلك من المعادلات الآتية:



ج- كما أن البريدين يتفاعل مع الصوديوم ويعطي عدداً كبيراً من النواتج معتمداً بذلك على ظروف التفاعل. ويعتقد أن هذا التفاعل يبدأ أولاً بطريق الشقوق الحرة.

### المشتقات Derivatives

١ - كما أشرنا إلى أن البريدين يمكن أن يحتزل بصورة كاملة إلى البريدين أو جزئياً إلى ١, ٢- ثنائي هيدروبريدين أو ١, ٤- ثنائي هيدروبريدين والأخير حساس بصورة كبيرة للهواء الجوي. وله خواص الأمينات الأليفاتية الثانوية.

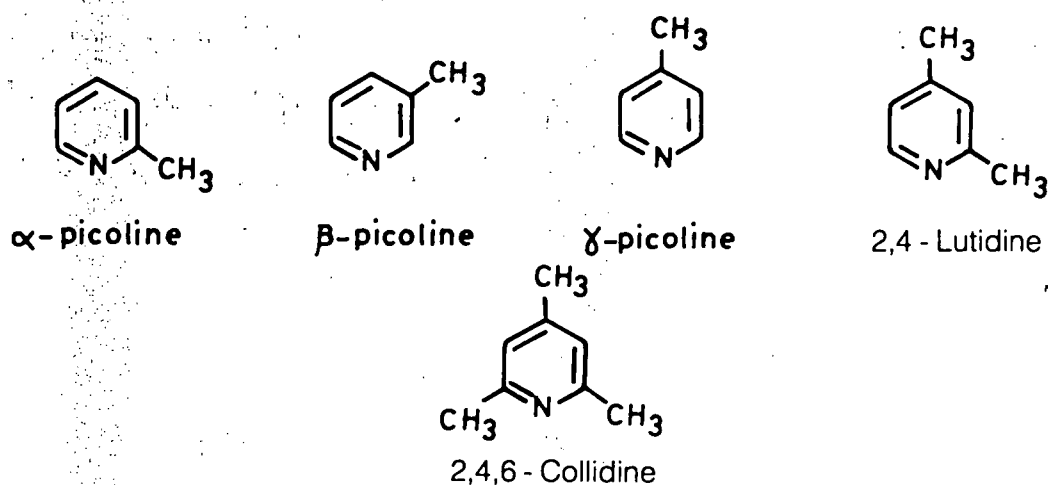
### ٢ - أوكسيد البريدين

وقد تم التعرض له بشيء من التفصيل عند مناقشة تفاعلات الإضافة.

### ٣ - ألكيلات البريدين Alkylpyridines

كثير من هذه المركبات يتم الحصول عليها من قطران الفحم وأحادي مثيل البريدين يسمى أحياناً بيكولين (Picoline) وثنائي مثيل بريدين تسمى ليوتدين (Lutidine) أما ثلاثي مثيل بريدين فتسمى كولودين (Collidine) ويستخدم الأخير كمذيب كروماتوجرافي ويمكن تمثيل هذه المركبات كالتالي:

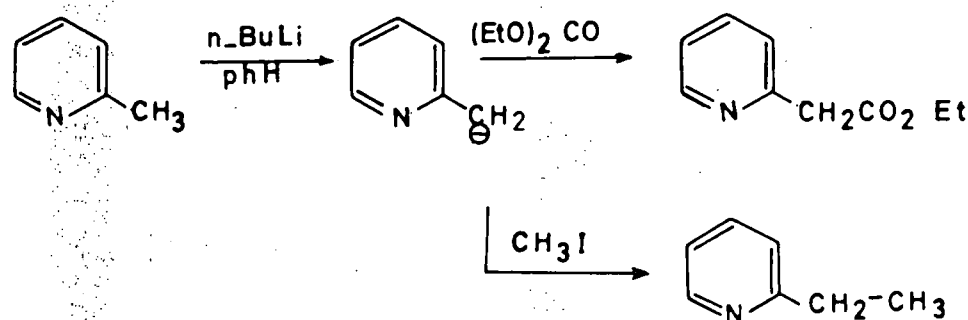




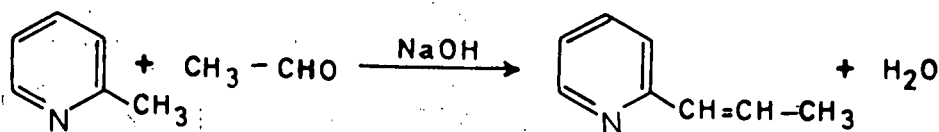
وقد سبق التعرض لتحضير بعض من هذه المركبات .

وعلى العموم فإن وجود مجاميع المثيل على حلقة البيريدين يزيد من فعاليته تجاه العوامل الإلكتروليفية وبصورة غير متوقعة تجاه العوامل النيكلوفيلية .

وحيث إن البيريدين ذو قدرة على سحب الإلكترونات فإن ذلك سوف يكون له تأثير كبير على مجموعة المثيل خصوصاً إذا كانت في موضع (٢) أو (٤) ذلك أنها تكون تحت تأثير ذرة نيتروجين البيريدين عن طريق التأثير الحاث والطنيني . ولذلك تعتبر مجموعة المثيل نشطة في هذه المواضع ويتم نزع البروتون منها بسهولة كما تبين المعادلة التالية :



ونشاط مجموعة المثيل في موضعي ٢ أو ٤ تزيد بتحويل المركب إلى ملح رباعي أو إلى أوكسيد البيريدين . وهذه طريقة جيدة لتحضير كثير من مشتقات البيريدين كما توضح المعادلة التالية :

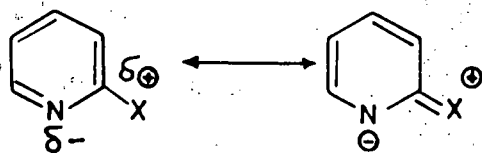


٤ - هالوجينات البريدين

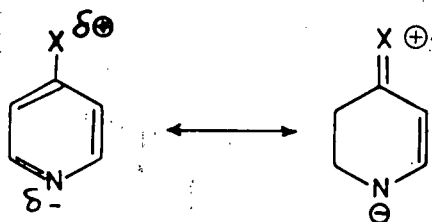
لقد تم التعرض لطرق تحضير هذه المركبات . أما عن خواصها فإن وجود الهالوجين في موضعي ٢ أو ٤ يجعل البريدين ذا خواص تختلف كلياً عنه عندما يوجد الهالوجين في موضع (٣) .

فالهالوجينات في موضعي (٢) أو (٤) يمكن إحلالها بكل سهولة بواسطة العوامل النيكلوفيلية والهالوجين في موضع (٤) أسهل في عملية الإحلال من ذلك الذي في موضع (٢) . ويرجع السبب في سهولة الإحلال إلى قدرة ذرة النيتروجين على جذب الإلكترونات عن طريق التأثير الحث وخاصية الطين مع موضعي (٢) و(٤) كما يتبين ذلك من الأشكال التآرجحية التالية :

في حالة ٢- هالوبريدين .

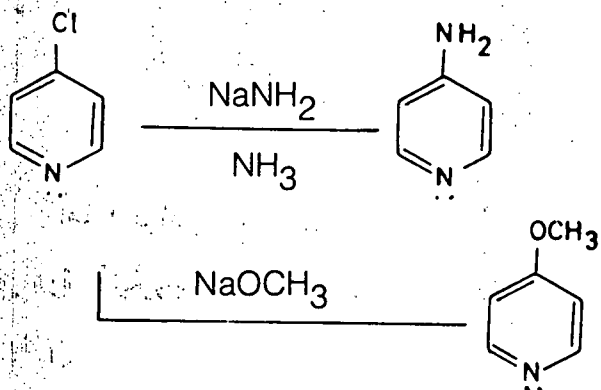


في حالة ٤- هالوبريدين .



حيث I, Br, Cl = X

ومن الأمثلة على ذلك :



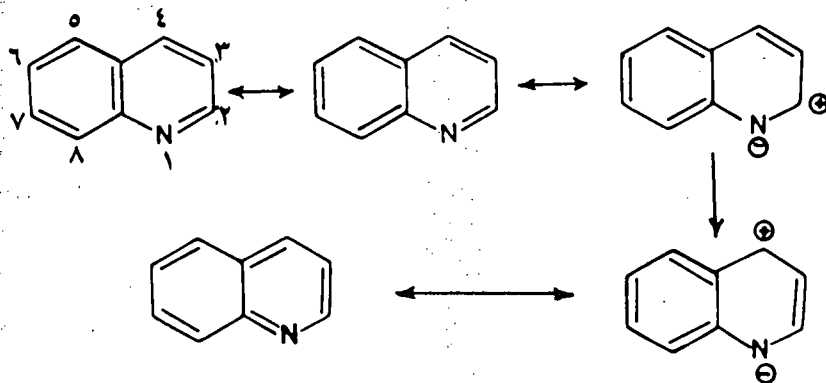
٥ - وهناك مشتقات أخرى مثل نيتروبريدين وأمينوبريدين وهيدروكسي بريدين ولكل منها خواصه وطرق تحضيره التي مرَّ بعض منها في الموضوعات السابقة. ومن أهم مشتقات البريدين الكينولين الذي يعتبر ذا أهمية كبيرة.

### الكينولين Quinoline

يوجد الكينولين في قطران الفحم. وقد حصل عليه لأول مرة من تحلل مادة قلويدية تسمى الكونين في الوسط القاعدي ويحصل عليه تجارياً من قطران الفحم.

الكينولين عبارة عن سائل عديم اللون يغلي عند  $238^{\circ}\text{C}$  إلا أنه يتغير إلى الأصفر إذا تعرض للضوء، له رائحة تشبه تلك التي للبريدين، وله قدرة الامتزاج مع أغلب المذيبات العضوية، ويذوب نسبياً في الماء عند درجة حرارة الغرفة، كما يستخدم كمذيب ذي درجة غليان عالية.

وللكينولين طاقة تآرجحية تقدر بحوالي ٣,٤٧ ك سعر/جزيء. ويمكن تمثيل الكينولين بالصيغ التآرجحية التالية:



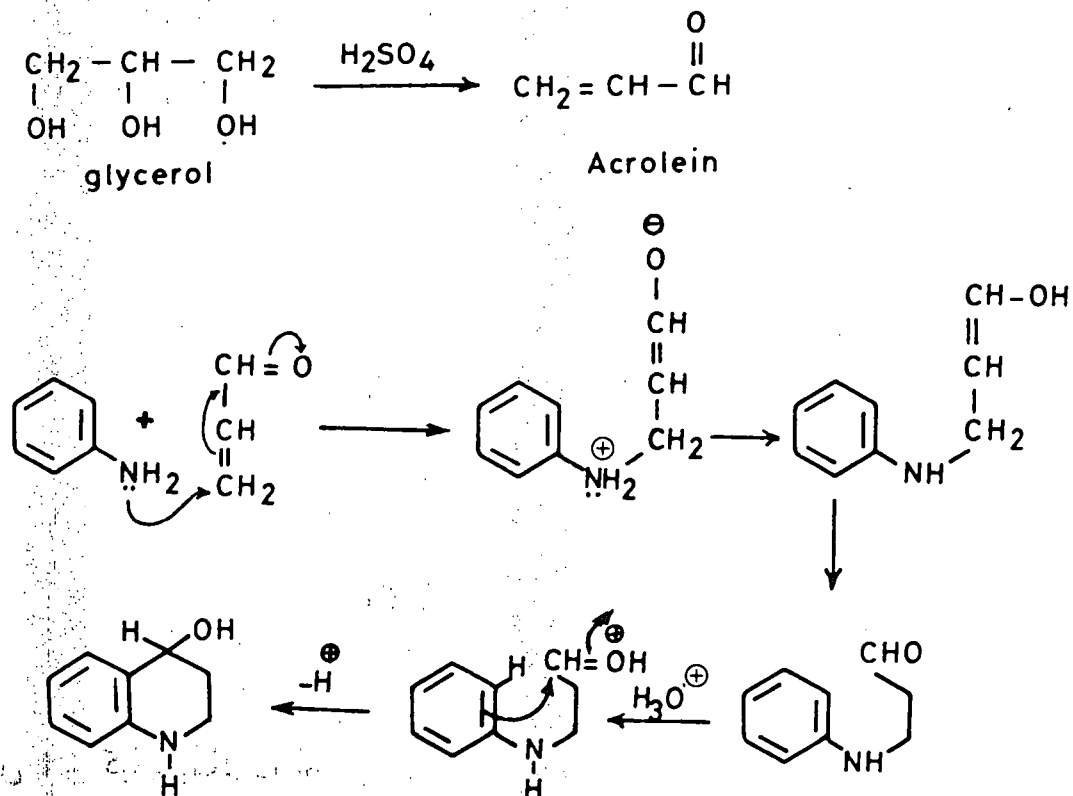
أما الخواص الكيميائية للكينولين فهي تشبه تلك التي للبريدين والنفثالين أما تأثير ذرة النيتروجين فهو يقتصر على حلقتها فقط حيث تجعل لتلك الحلقة خواص البريدين.

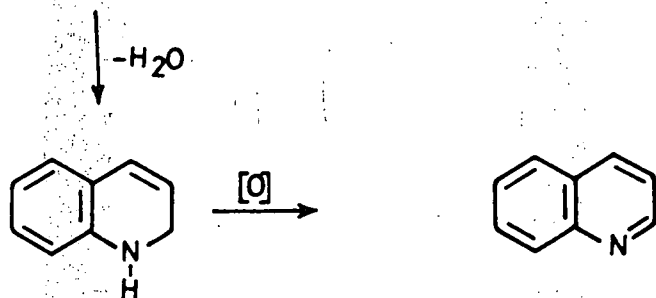
ومن الصيغ التآرجحية السابقة يتضح أن هناك أشكالاً تآرجحية تحمل شحن منفصلة. وقد وجد أن عملية الاستبدال النيكلوفيلية تتم بكل سهولة في موضعي (٢) و(٤) مما يدل على أن الأشكال التآرجحية ذات الشحنة ذات أهمية خاصة.

ومن أهم الطرق المتبعة في تحضير الكينولين:

طريقة سكراب **Skraup synthesis**: وتتم هذه الطريقة بتسخين خليط من الأنيلين ونيتروبنزين والجليسرول وحمض الكبريتيك المركز وكبريتات الحديدوز. يعمل النيتروبنزين كعامل مؤكسد أما كبريتات الحديدوز فهي تعمل على جعل التفاعل أكثر هدوءاً وأقل شدة.

ميكانيكية هذا التفاعل ليست مؤكدة إلا أنه يعتقد أن أول خطوة هي تحويل الجليسرول إلى إكرالدهيد الذي يضاف إلى الأنيلين بطريقة إضافة ١, ٤-  
(1,4-Addition).





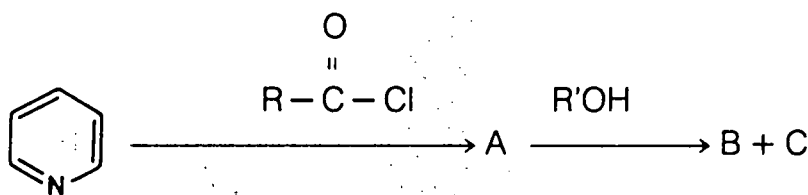
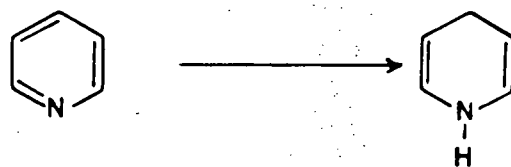
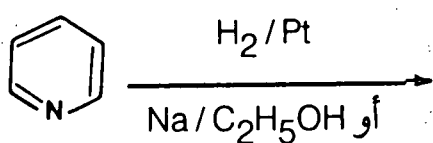
1,2-Dihydroquinoline

quinoline

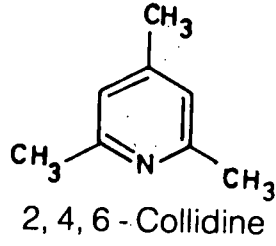
هذا مع العلم أن الأكرالدهيد نفسه لا يستخدم مباشرة لأنه يتبلر تحت ظروف التفاعل ولذلك فإنه يحضر تحت ظروف التفاعل من الجليكول.

### أسئلة

- س ١ - ارسم الصيغ التآرجحية للبريدين وما الفرق بين وضع ذرة النيتروجين في كل من البريدين والبيروول.
- س ٢ - لماذا يكون البريدين فعّالاً تجاه التفاعلات النيكلوفيلية وغير فعّال تجاه التفاعلات الإلكتروفيلية؟
- س ٣ - أكمل المعادلات الآتية:



- س ٤ - كيف يمكنك تحضير المركب التالي من مواد أولية غير حلقية؟



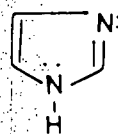
- س ٥ - اذكر طريقة واحدة لتحضير الكينولين (Quinoline) مع ذكر ميكانيكية التفاعل؟
- س ٦ - قارن بين البريدين والكينولين من حيث الصفة العطرية وتأثير ذرة النيتروجين على التفاعلات الكيميائية في كل منهما.
- س ٧ - لماذا لا يتم الإحلال الإلكتروفيلي على ذرة الكربون (٤) في مركب البريدين؟  
وضح ذلك بالصيغ التآرجحية للمركب الانتقالي.

## الحلقات الخماسية والسداسية ذات ذرتين غير متجانستين

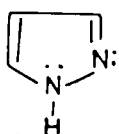
### Five & Six-Member Ring with Two Heteroatoms

#### مقدمة

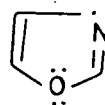
هناك عدد كبير من الحلقات الخماسية والسداسية غير المتجانسة تحتوي على ذرتين غير متجانستين أو أكثر. ومصدر أهمية هذه المركبات أنها توجد في كثير من المنتجات الطبيعية وفي بعض الأدوية المحضرة وكذلك الأصباغ. وأهم هذه المركبات والتي تصادفنا كثيراً المركبات الأساسية التالية:



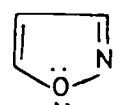
Imidazole  
(1,3-Diazole)



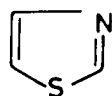
Pyrazole  
(1,2-Diazole)



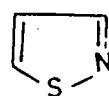
Oxazole  
(1,3-Oxazole)



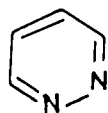
Isoxazole  
(1,2-Oxazole)



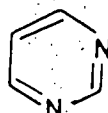
Thiazole  
(1,3-Thiazole)



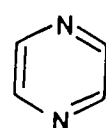
Isothiazole  
(1,2-Thiazole)



Pyridazine  
(1,2-Diazine)



Pyrimidine  
(1,3-Diazine)



Pyrazine  
(1,4-Diazine)

وجميع هذه المركبات تتصف بالصفة العطرية ويمكن فهم خواصها بصفة عامة من معرفة خواص مثيلاتها من الحلقات أحادية الذرة غير المتجانسة ويمكن تصنيف هذه المركبات إلى المجموعات التالية:

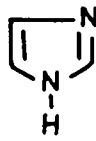
١ - الحلقات الخماسية ذات الذرتين غير متجانستين.

٢ - الحلقات السداسية ذات ذرتين غير متجانستين.

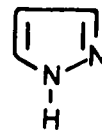
١ - الحلقات الخماسية ذات ذرتين غير متجانستين

١ - البيرازول والإيميدازول

كل من هذين المركبين عبارة عن حلقة خماسية تحتوي على ذرتين غير متجانستين هما النيتروجين فالبيرازول عبارة عن ١ ، ٢ داي أزول (1,2 Diazole) أما الإيميدازول فهو عبارة عن ١ ، ٣ داي أزول (1,3 Diazole) .



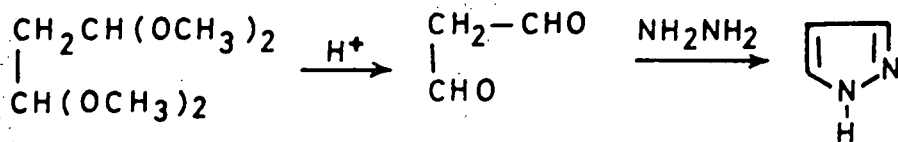
Imidazole



Pyrazole

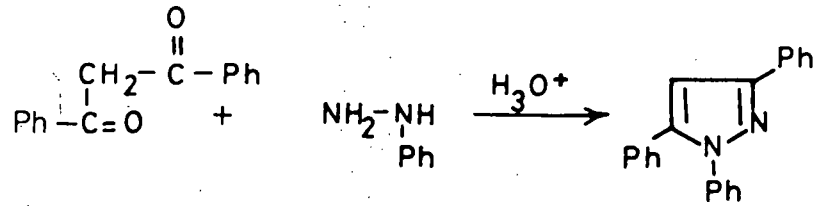
طرق التحضير

يمكن تحضير البيرازول بسهولة من مادة متوفرة تجارياً هي ١،١،٣،٣ رابع ميثوكسي بروبان حيث تتحلل في الوسط الحمضي إلى مالونالدهيد (Malonaldehyde) الذي يتفاعل بدوره مع الهيدرازين ويعطي البيرازول.

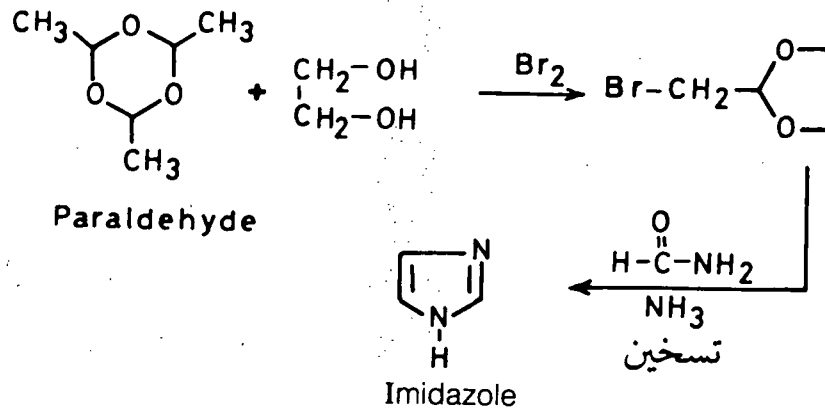


هذا ويمكن تحضير مشتقات البيرازول عند معاملة ١،٣ ثنائي الكربونيل مع الهيدرازين أو مشتقاته كما يتضح من المعادلة التالية:

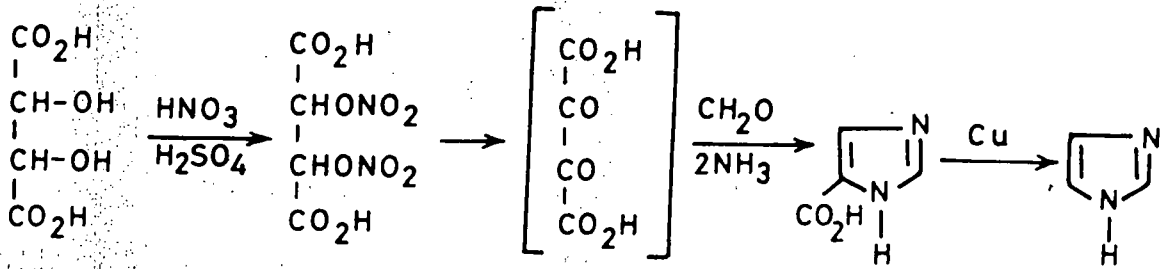




كما يمكن أن يحضر الإيميدازول من البارالدهيد حيث إنه يتفاعل مع البروم في وجود إيثيلين جليكول ويتحول إلى أسيتال حلقي من بروموستالدهيد وهذا عند تسخينه مع الفورماميد في وجود الأمونيا يتحول إلى إيميدازول.

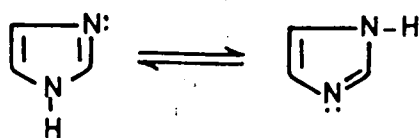


ومن الطرق الأخرى لتحضير الإيميدازول الطريقة التالية:

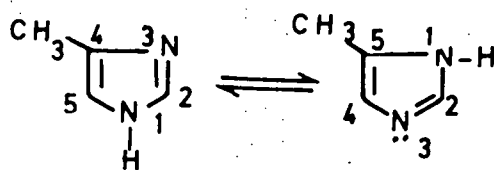


### خواص البيرازول والإيميدازول

البيرازول والإيميدازول عبارة عن مركبات صلبة بلورية ينصهر الأول على ٧٠°م والثاني عند ٩٠°م وهذان المركبان يذوبان في الماء ولكن لا يذوبان في إيثر البترول وهما عبارة عن مركبات توتوميرية لأن ذرة الهيدروجين يمكن أن تتصل بأي من ذرتي النيتروجين وعليه فإن إحدى ذرات النيتروجين تشبه تلك التي في البريديين والأخرى التي تحمل الهيدروجين تشبه تلك التي توجد في البيرول كما يتبين ذلك من الإيزان التالي:



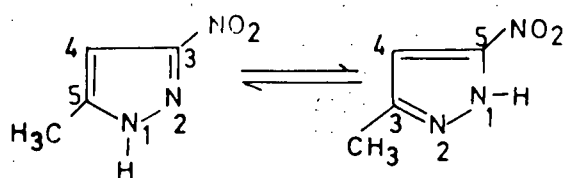
ولذلك فإن مشتقات هذه المركبات تعاني من صعوبة التسمية فإذا كان لدينا المركب التالي فيمكن أن يرقم كما يلي:



4-Methylimidazole

5-Methylimidazole

وعلى هذا فإنه غير صحيح أن يكون اسم المركب السابق ٤- ميثيل إيميدازول أو ٥- ميثيل إيميدازول لكن الاسم الصحيح هو ٤ (٥) - ميثيل إيميدازول 4(5)-Methylimidazole وهذه القاعدة تنطبق على البيرازول كما يتضح من المثال التالي:



5-Methyl-3-nitropyrazole

3-Methyl-5-nitropyrazole

والحقيقة أن التسمية الصحيحة هي 3(5)Methyl-5(3) nitropyrazole

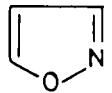
وعلى العموم فإن البيرازول والإيميدازول عبارة عن قواعد ضعيفة مع العلم أن الإيميدازول أقوى قاعدية من البيرازول ومن البيريدين وبالإضافة إلى خواصها القاعدية لها خواص حمضية حتى أن الإيميدازول أقوى حمضية من البيورول وأكثر ثباتاً منه في المحاليل الحمضية. وذلك بسبب التأثير التحريضي الناتج عن ذرة النيتروجين المشابهة لنتروجين البيريدين.

أما الخواص العطرية للإيميدازول والبيرازول فتعكسها مقاومة هذه الحلقات لتفاعلات الأكسدة والإضافة وسهولة تفاعلات الاستبدال مع العوامل الإلكترونية. وتفاعلات الاستبدال تفضل موضع (٤) في كلا المركبين. كما أن لكل منها تراكيب تأرجحية تساعد على ثباته.

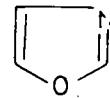
ومن ناحية أخرى يمكن القول إلى حد ما، إن الخواص الكيميائية للإيميدازول والبيرازول عبارة عن خليط من خواص كل من البريدين والبيروول. وعلى ذلك فإن هذه المركبات تقوم بتكوين أملاح مع الحموض القوية كما هو الحال في البريدين وتتفاعل مع القواعد مثل KOH كما هو الحال في البيروول.

### ب - الأيزواكسازول والأوكسازول

هذان المركبان عبارة عن حلقة خماسية تحتوي على ذرتين غير متجانستين هما النيتروجين والأكسجين فالأيزواكسازول عبارة عن ٢،١ أوكسازول (1,2-Oxazole) والاكسازول عبارة عن ٣،١ أوكسازول (1,3-Oxazole).



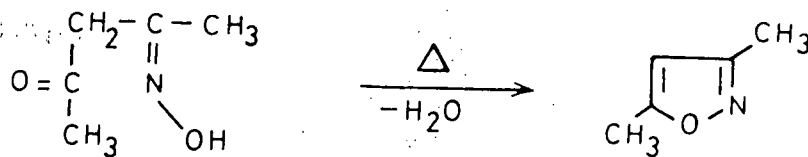
Isoxazole  
(1,2-Oxazole)



Oxazole  
(1,3-Oxazole)

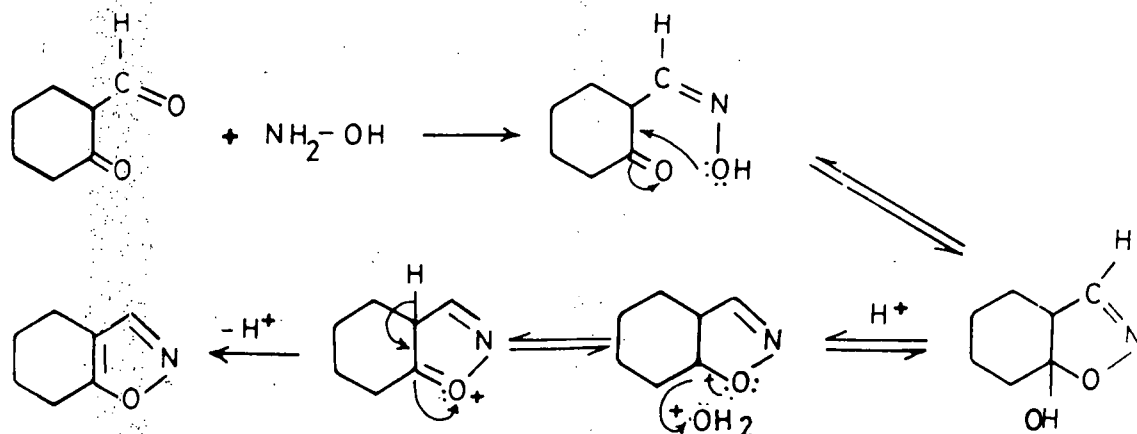
### طرق التحضير

يحضر مشتق الأيزواكسازول من تسخين أسيتيل أسيتون أكزيم كما يتضح من المعادلة التالية:

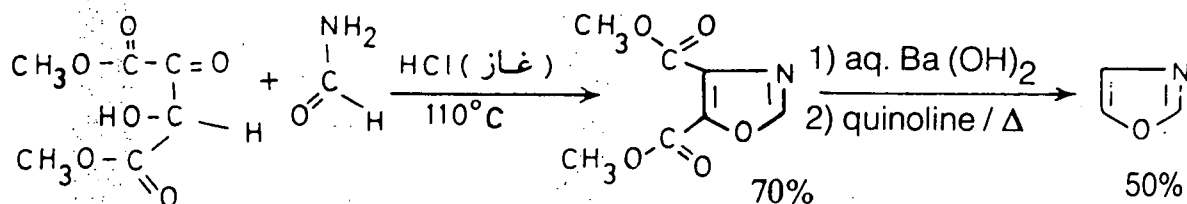


3,5-Dimethylisoxazole

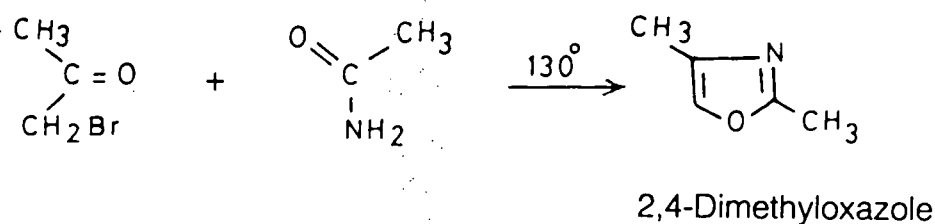
كما يمكن تحضيره أيضاً بمعاملة ١، ٣ ثنائي الكربونيل بهيدروكسيل أمين



أما الأكسازول فيحضر نتيجة لنزع مجموعة الكربوكسيل Decarboxylation من المركب الوسطي ٤، ٥ كربونيل ثنائي الميثوكسي (4,5Dimethoxy carbonyl) كما يتضح من المعادلة التالية:

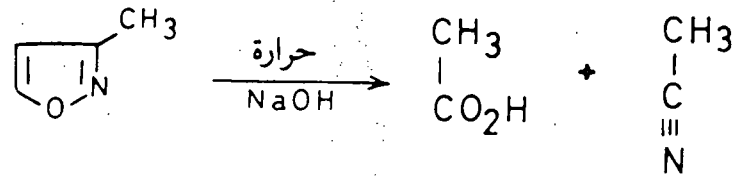


كما يحضر الأوكسازول أو أحد مشتقاته من تفاعل أميد الحمض وألفا - هالوجين كيتون مثل تفاعل الأسيتاميد وبروموا سيتون ليعطي ٢، ٤ - ثنائي ميثيل اكسازول.

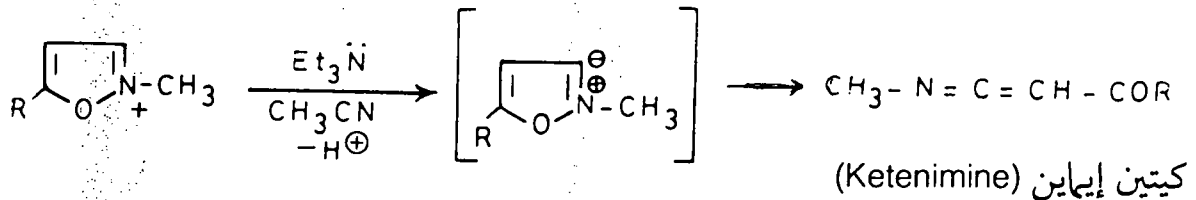


## خواص الأيزواكسازول والأوكسازول

الأيزواكسازول والأوكسازول كلاهما مركب سائل وله رائحة تشبه رائحة البريدين ولم يحظ هذان المركبان باهتمام كبير إلا في السنوات الأخيرة. وعلى العموم فإن هذين المركبين لهما صفات قاعدية ضعيفة، وهما أضعف قاعدية من البيريدين والسبب في ذلك وجود ذرة الأكسجين ذات الكهروسالبية العالية ولكل منهما تراكيب تأرجحية تساعد على ثباتهما. كما أنها أكثر ثباتاً من الفيوران تجاه الحموض المركزة عند درجة الحرارة العادية أما عند درجة الحرارة العالية فإنها تفتتح. كما أن كلا من هذين المركبين له القدرة على تكوين أملاح رباعية (Quaternary salt) مع عوامل الألكلة. أما في الوسط القاعدي فإن الأوكسازول ثابت، أما الأيزواكسازول فإنه يفتتح بكل سهولة كما تبين المعادلة:

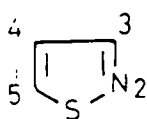


وسهولة الإنفتاح تعتمد على المجاميع البديلة. وتستطيع هذه المركبات تكوين أملاح رباعية يمكن أن تتفاعل بدورها مع القواعد وتعطي كيتين إيماين، وهذا يمكن أن يستخدم في تحضير كثير من المركبات مثل البيبتيدات والحموض الأمينية.



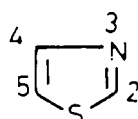
## ج - الأيزوثيازول والثيازول

هذان المركبان عبارة عن حلقة خماسية ذات ذرتين غير متجانستين هما الكبريت والنتروجين فالأيزوثيازول عبارة عن ٢،١ ثيازول أما الثيازول فهو عبارة عن ٣،١ ثيازول



Isothiazole

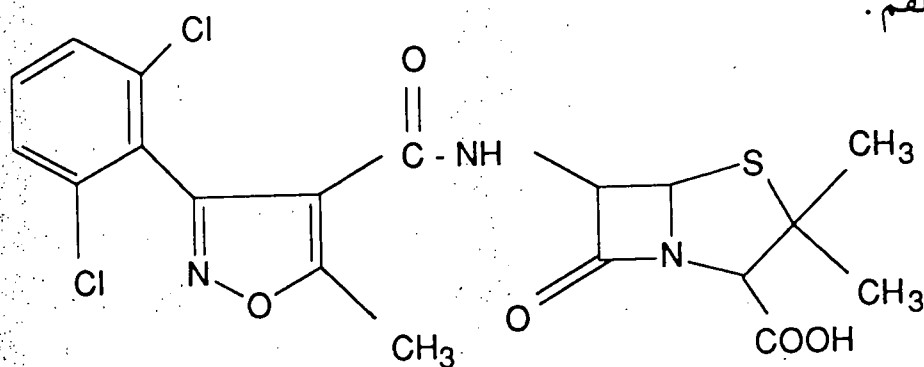
(1,2-Thiazole)



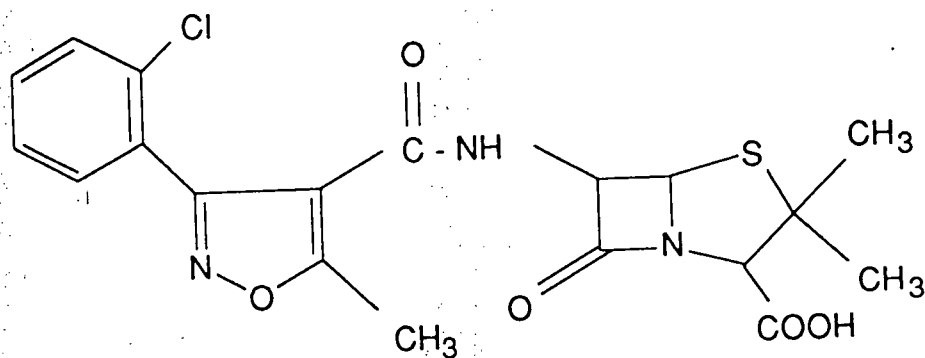
Thiazole

(1,3-Thiazole)

ويعتبر الثيازول مركباً ذا أهمية بيولوجية كبيرة وذلك أن البنسلين وفيتامين ب ومركب السلفاثيازول من أهم مشتقاته أما الإيزوثيازول فإن الاهتمام به لم يكن كثيراً إلى زمن قريب. حيث ثبت أنه يدخل في تركيب العديد من البنسلينات كما هو واضح في مركب كلوكساسيلين Cloxacillin وداي كلوكساسيلين وجدير بالذكر أن وجود حلقة الايزوكسازول في هذه المركبات جعل هذا النوع من البنسلينات يقاوم حموضة المعدة ويقاوم بعض الإنزيمات البكتيرية ولذلك أصبح من الممكن أخذ مثل هذه الأدوية عن طريق الفم.



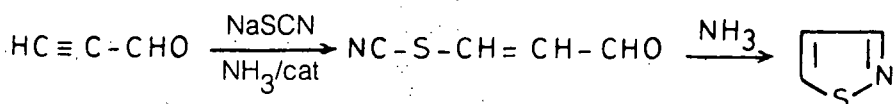
Dicloxacillin



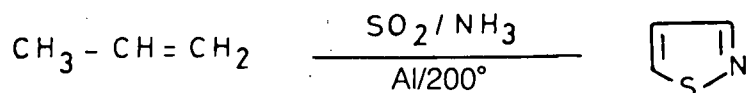
Cloxacilline

## طرق التحضير

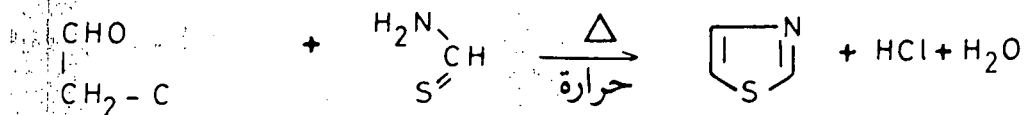
يحضر الأيزوثيازول من البروبانينات وأيزوثيوسيانيد الصوديوم NaSCN في وجود النشادر وعامل مساعد (Cat.).



ويحضر أيضًا من تفاعل البروبلين مع ثاني أكسيد الكبريت والأمونيا وباستخدام عامل مساعد كالألومنيوم عند درجة حرارة عالية.



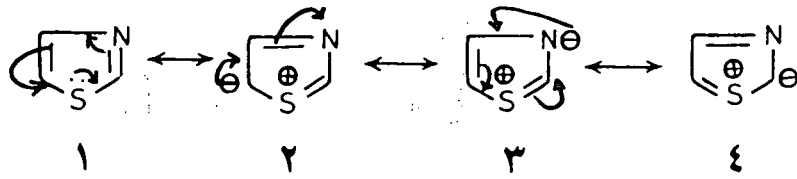
أما أهم الطرق المستخدمة في تحضير الثيازول فهي طريقة هانتزش (Hantzsch method) والتي تتضمن تسخين كلوراسيتالدهيد مع الثيوفورماميد



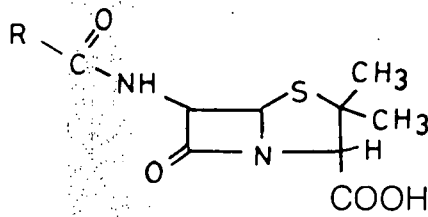
Chloroacetaldehyde Thioformamide

## خواص الأيزوثيازول والثيازول

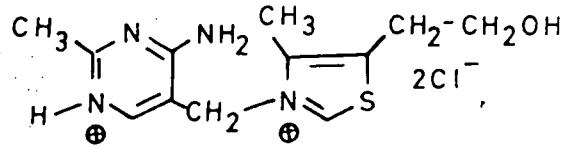
هذان المركبان عبارة عن قاعدة ضعيفة ذات رائحة ودرجة غليان تشبه تلك التي للبريدين ويمكن القول إلى حد ما إن خواصها الكيميائية هي خليط من خواص البريدين والثيوفين. ويتميز الثيازول بأنه قاعدة أضعف من البريدين له القدرة على تكوين أملاح مع الحموض القوية كما أنه يكون أملاحًا رباعية مع هاليدات الألكيل وهذه تتحلل في الوسط القاعدي (Decomposed) وهذا المركب له أشكال تأرجحية تساعد على استقراره يمكن توضيحها فيما يلي:



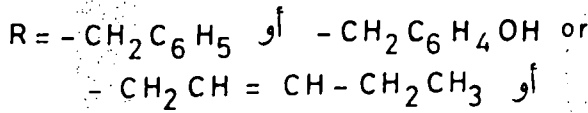
والصيغة الأولى هي التي تمثل الثيازول بصورة رئيسة. وتتم تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية في الموضع (٥) وعندما يكون مشغولاً فإن عملية الاستبدال تتم في الموضع (٤) أما تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية فإنها تتم في الموضع (٢) فإذا كان مشغولاً فتتم في الموضع (٥). وهذا المركب يقاوم بصفة عامة عمليات الاختزال وعمليات الأكسدة بواسطة حمض النيتريك إلا أنه عند معاملته بمحلول برمنجنات البوتاسيوم فعالباً تتكسر الحلقة وكما أشرنا فإن من أهم مشتقات الثيازول، البنسلين وفيتامين ب التي لها الصيغ التالية:



البنسلين (Penicillin)



فيتامين ب ١ (Thiamine)



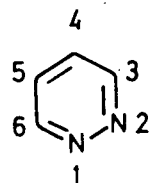
وللبنسلين أنواع مختلفة تختلف حسب اختلاف المجموعة R كما هو مبين أعلاه.

كما أن من المشتقات الأخرى ذات النشاط الحيوي والتي تستعمل كمضادات حيوية مجموعة B-lactam antibiotic وهي تشمل البنسلينات وتركيبها في الغالب عبارة عن حلقة رباعية غير متجانسة Azetidinone ملتحمة مع حلقة خماسية Thiazolidine بالإضافة إلى مجموعة السيفالوسبورونات Cephalosporins حيث تركيبها الأساسي عبارة عن حلقة رباعية غير متجانسة Dihydrothiazine. هذا بجانب العديد من المضادات الحيوية التي تحتوي على حلقات غير متجانسة.

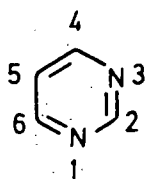


## ٢ - الحلقات السداسية ذات ذرتين غير متجانستين

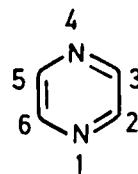
عبارة عن مركبات ذات حلقات سداسية تحتوي على ذرتين غير متجانستين أهمها تلك التي تحتوي على ذرتي نيتروجين وهي البيرادازين (Pyridazine) والبيريميدين (Pyrimidine) والبيرازين (Pyrazine).



Pyridazine



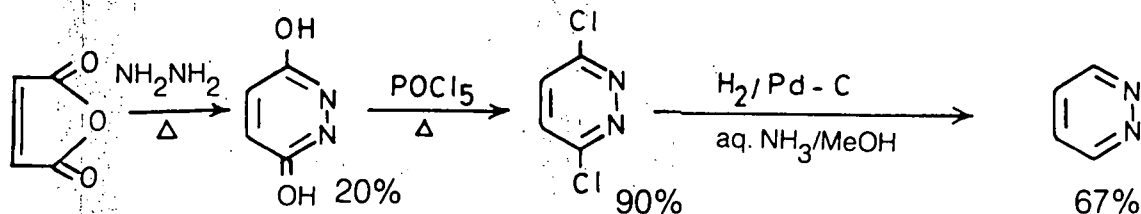
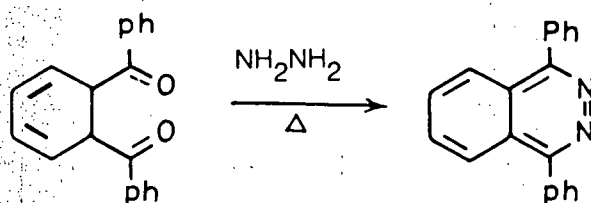
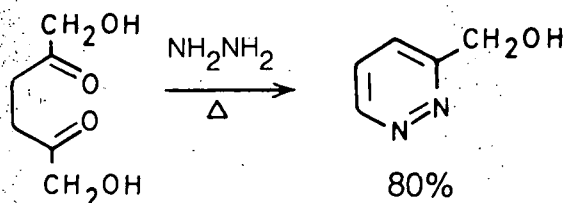
Pyrimidine



Pyrazine

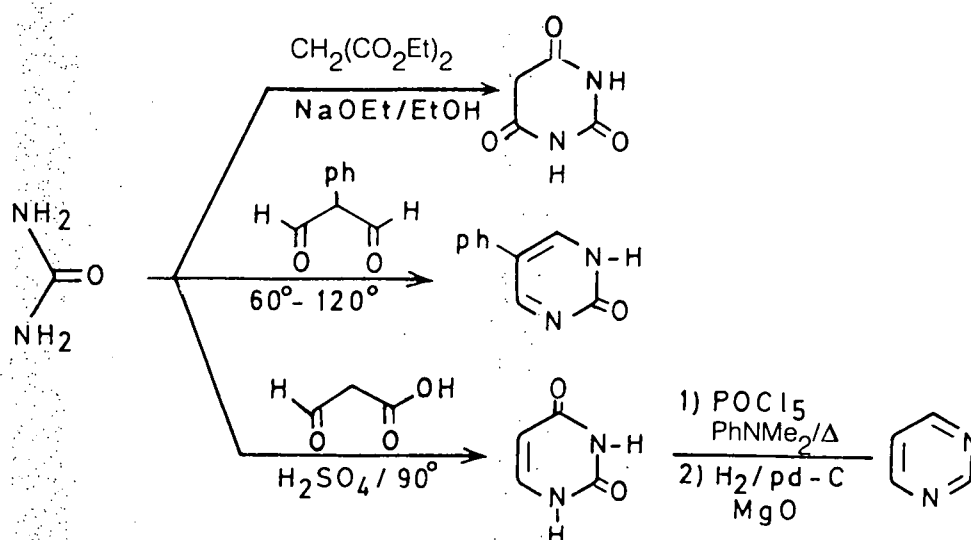
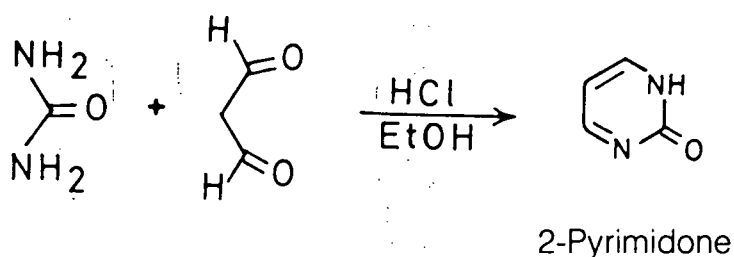
## طرق التحضير

يمكن تحضير البيرادازين من تفاعل مركبات ١ ، ٤ ثنائي الكربونيل غير المشبعة (1,4 Dicarbonyl compounds) بتفاعلها مباشرة مع الهيدرازين.

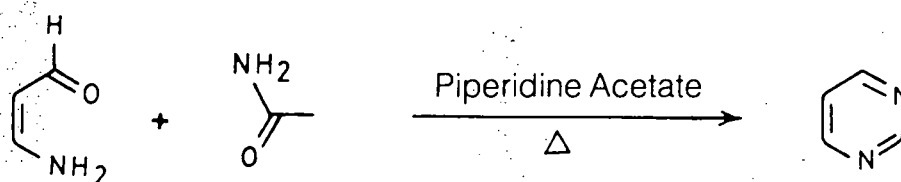


ويحضر البيريميدين من تكاثف أية مادة تمتلك التركيب العام N-C-N مثل

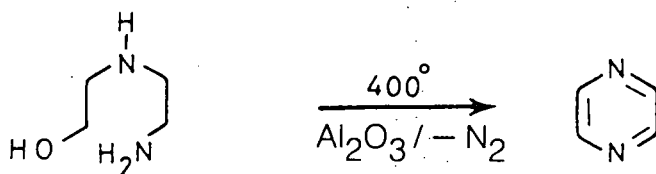
اليوريا وغيرها مع مركبات ١ ، ٣ ثنائي الكربونيل.



كما يمكن تحضير البيريميدين طبقاً للمعادلة التالية:

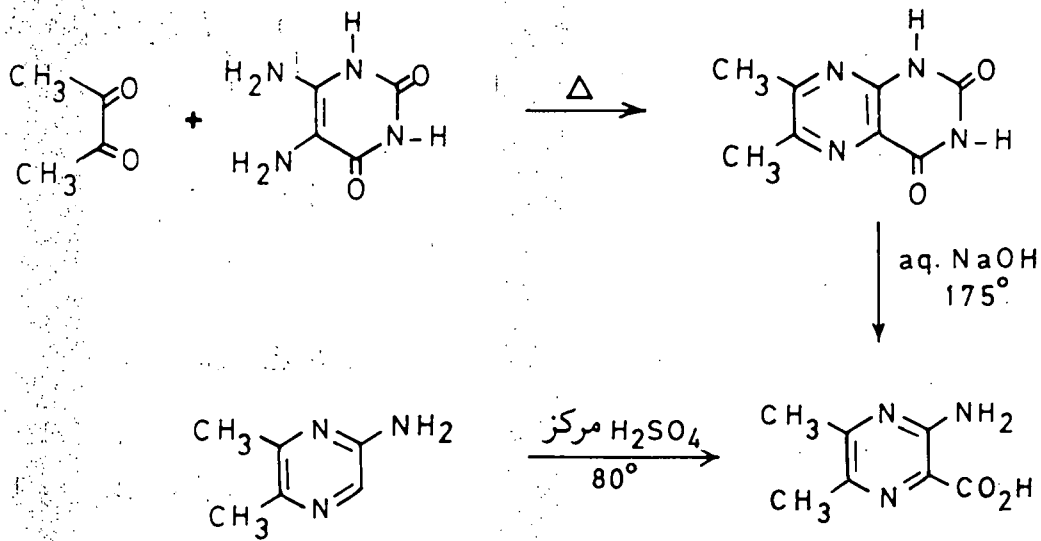


أما البيرازين فإنه من الصعب تحضيره في المعمل ولكن يحضر بطرق تجارية طبقاً للمعادلة التالية:



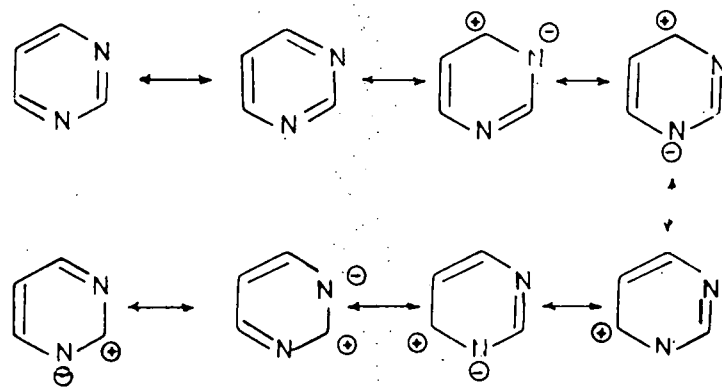
Hydroxyethyl ethylenediamine

إلا أن هناك عدة طرق لتحضير مشتقات البيرازين من مركبات ١، ٤ ثنائي الكربونيل و ١، ٢ مركبات ثنائي الأمين كما يتضح من المعادلات التالية:



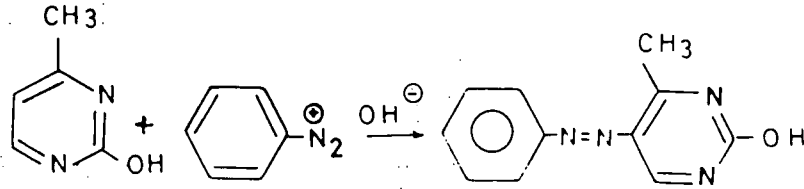
### خواص البيريميدين

يعتبر البيريميدين من أهم المركبات سداسية الحلقة التي تحتوي على ذرتين غير متجانستين وهو ينصهر عند درجة حرارة ٢٢,٥ م° ويغلي عند درجة حرارة ١٢٤ م°. وهذا المركب له علاقة بالبيريدين من حيث التركيب وعليه فإنه يشبه البيريدين في كثير من خواصه إلا أن الخواص المميزة للبيريدين تكون أكثر وضوحاً في البيريميدين وذلك بسبب وجود ذرتين ذات كهروسالبية عالية في وضع ١ و٣- بالنسبة لبعضهما البعض ولذلك فإن البيريميدين أكثر استقطاباً من البيريدين ولكنه أقل قاعدية منه كما أنه أقل نشاطاً تجاه العوامل الإلكتروفيلية. وهذه الخواص يمكن أن نتوقعها من الأشكال التآرجحية المشاركة في تكوين البيريميدين.

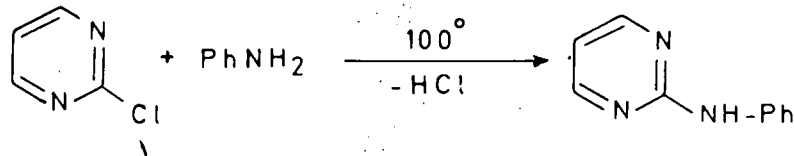


وفي الحقيقة فإن هذه الحلقة غير نشطة إلى درجة أن تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية لا تتم عليها إلا إذا وجدت مجموعتين معطيتين للإلكترونات عليها. وفي

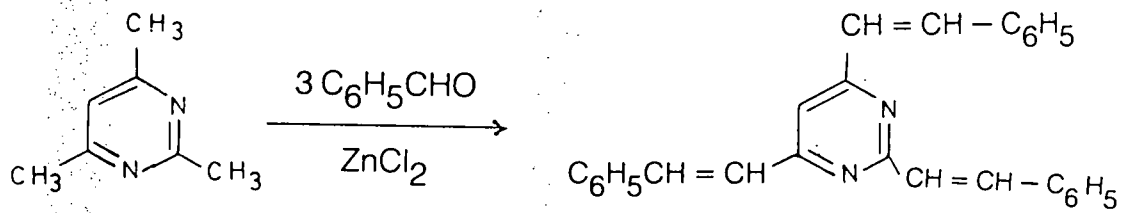
هذه الحالة فإن الاستبدال يتم على موضع (٥) كما يتضح من المثال التالي :



أما تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية فإنه من المتوقع أن تكون أسهل مع البيرميدين منه في البريدين إلا أن التفاعلات المعروفة إذا تمت فإنها تكون في مواضع ٢ و٤ و٦ ويتم إحلالها بسرعة وذلك لقلّة الكثافة الإلكترونية في هذه المواضع .

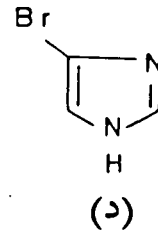
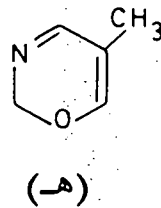
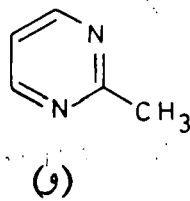
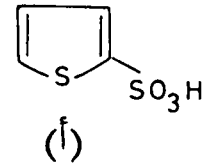
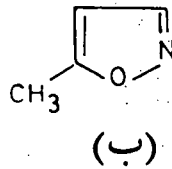
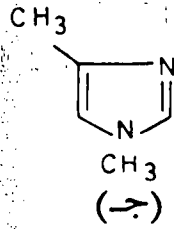


وتعتبر ذرة هيدروجين مجموعة المثل في مواضع ٢ و٤ و٦ حامضية وذلك يرجع إلى سحب الإلكترونات بواسطة ذرات النيتروجين وعليه فإن البيرميدين يمكن أن يتكاثف مع الألهيدات كما تبين المعادلة :

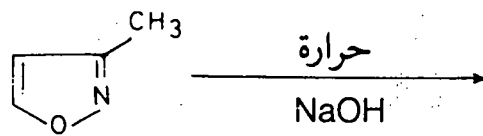
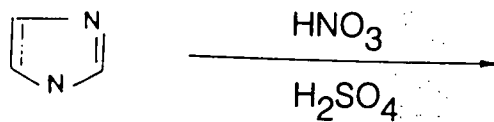
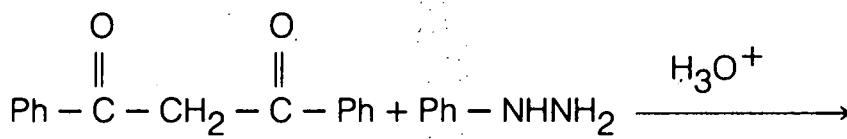
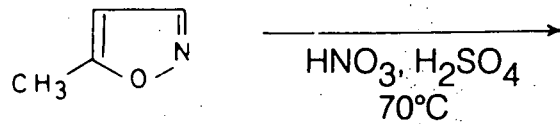
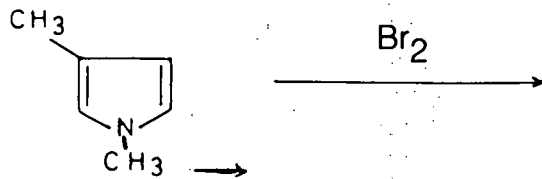


أسئلة

س ١ - سمِّ كلًّا من المركبات الآتية:

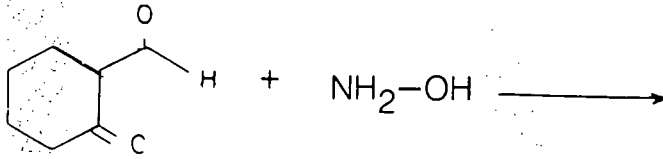


س ٢ - أكمل المعادلات الآتية:

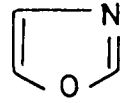
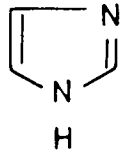


س ٣ - اكتب الصيغ التآرجحية للبيريميدين (Pyrimidine) وشرح تأثيرها على تفاعلاته الكيميائية.

س ٤ - أكمل المعادلة التالية مع ذكر ميكانية التفاعل المحتملة:



س ٥ - أي المركبين الآتين له درجة غليان أعلى ولماذا؟



## القلويدات

### Alkaloids

#### مقدمة

القلويدات أو أشباه القلويدات عبارة عن مركبات تحمل عنصر النيتروجين بشكل أمين وذات تركيب معقد وصفة قاعدية، ويمكن الحصول على القلويدات من مصادر نباتية، ولها تأثير على مناطق عديدة في الجهاز العصبي. معظم القلويدات تحتوي على حلقة أو أكثر غير متجانسة وغالباً ما يوجد النيتروجين فيها على هيئة أمين ثلاثي.

القلويدات لها تأثير فسيولوجي واضح فمنها ما هو سام جداً، ومنها ما يستخدم

كعلاج.

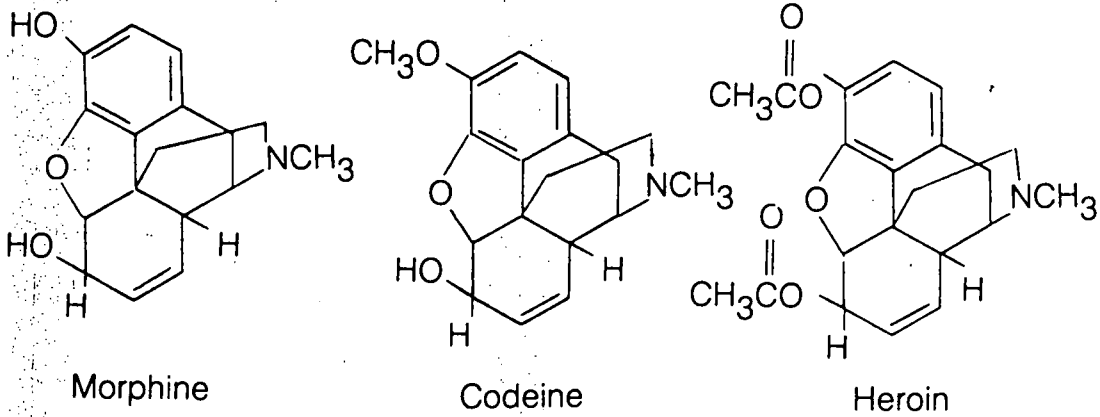
معظم القلويدات مواد صلبة متبلورة ذات طعم شديد المرارة، تذوب في المذيبات العضوية إذا كانت على شكل قواعد حرة، أما التي توجد على هيئة أملاح فتذوب في الماء ولا تذوب في المذيبات العضوية غير القطبية.

القلويدات من أقدم المركبات العضوية التي تم فصلها بصورة نقية وذلك لسببين، أولاً: لأهمية القلويدات في مجال الطب، وثانياً: لسهولة فصلها من النباتات وذلك لكونها مركبات قاعدية حيث يمكن معاملة النبات بحمض معدني مخفف لإذابتها على هيئة أملاح. يرشح المحلول ثم ترسب القلويدات بإضافة قاعدة ومن ثم تستخلص بواسطة مذيبات عضوية.

سنتطرق في دراستنا لعدد قليل من القلويدات مقارنة بما هو معروف بحيث إن هناك أكثر من ثلاثة آلاف مركب معروف ومفصول من النباتات.

أقدم القلويدات التي تم فصلها في حالة نقية هو المورفين وذلك في عام ١٨٠٥هـ والذي يتوافر في عصارة نبات الخشخاش وقد تمكن العالم جيتز (Gates) عام ١٩٥٢م من التأكد من الصيغة التي توقعها روبنسون (Robinson) عام ١٩٢٥م. يستخدم المورفين في الطب كمسكن للألم ومخدر ولكن تكرار تناوله يؤدي إلى الإدمان.

ومن ضمن أعضاء طائفة المورفين مركب الكودئين (Codeine) وهو عبارة عن أورثو-مثيل مورفين. وكذلك مركب الهيروين (Heroin) وهو عبارة عن ثنائي أسيتيل مورفين. الجدير بالذكر أن مشتقات المورفين هذه مواد مخدرة ومسببة للإدمان. ويعتبر الهيروين أخطر المخدرات على الإطلاق حيث يدمن عليه الشخص بعد استخدامه خمس مرات متتالية.



### التصنيف

يمكن تصنيف القلويدات حسب وضع ذرة النيتروجين في الصيغة البنائية على

النحو التالي:

(١) قلويدات تقليدية: تحتوي على ذرة نيتروجين على الأقل في حلقة غير

متجانسة كما هو الحال في المركبات الحلقية غير المتجانسة. وكمثال على ذلك الهارامان

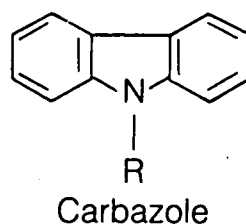
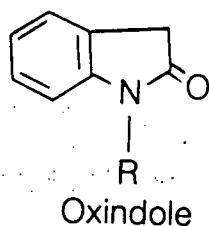
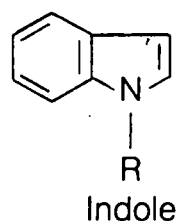
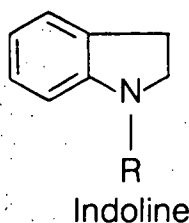
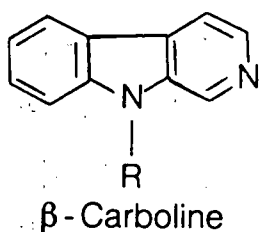


والنيكوتين والأتروبين، كما سترد صيغهم البنائية فيما بعد.  
 (ب) قلويدات غير تقليدية: وهي تفتقر صفة أو أكثر من صفات القلويدات التقليدية وذرة النيتروجين فيها توجد خارج الحلقة كما هو الحال في الأمينات. وكمثال على ذلك الإفيدرين والأدرينالين وفينل إيثل أمين، كما سترد صيغهم البنائية فيما بعد.

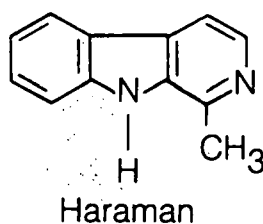
كما يمكن تصنيف القلويدات تبعاً لتركيبها الكيميائي إلى عدد من الأصناف يعتمد على تركيب الحلقة غير المتجانسة التي تتكون منها تلك القلويدات. وسنذكر الطوائف المهمة فقط:

### ١ - القلويدات التي تحتوي على مجموعة الأندول Indole alkaloids

هناك ما يقارب ألف وأربعمائة من القلويدات تحتوي على مجموعة الأندول أو مشتقة من مجموعة الأندول، مثل مجموعة أندولين وكذلك أوكسي أندول وكاربازول وبيتا - كاربولين، جميعها من مشتقات الأندول.



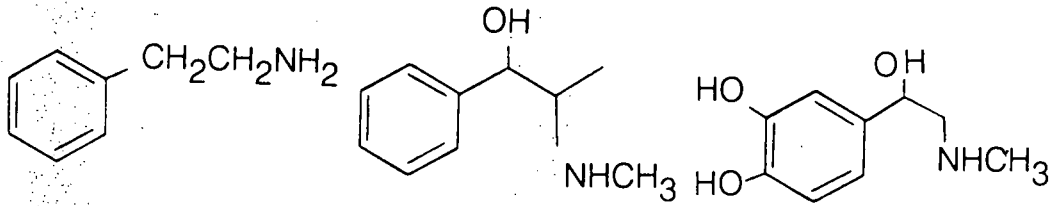
ومن أمثلة قلويدات هذه المجموعة هارامان (Haraman) والذي يوجد في فصائل كثيرة من النباتات مثل أرابيبا (Arariba).



## ٢ - القلويدات التي تحتوي على مجموعة فينيل إيثيل أمين

## Phenylethylamine alkaloids

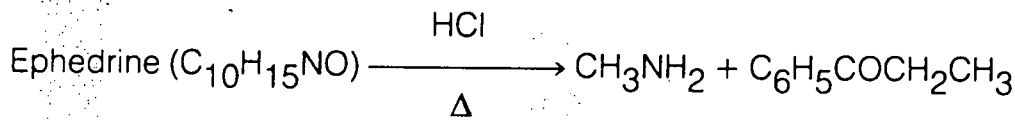
توجد بعض أفراد هذه المجموعة في الطبيعة، ويشار إليها عمومًا بأدوية الضغط (Pressure drugs) نظرًا لما لها من أثر فسيولوجي مهم وهو رفع ضغط الدم. من أفراد هذه المجموعة المركب الأم بيتا فينيل إيثيل أمين والإفيدرين والأدرينالين.

 $\beta$  - Phenylethylamine

Ephedrine

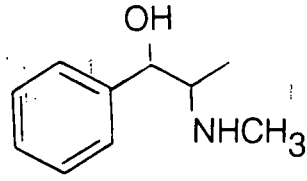
Adrenaline

الأدرينالين أول هرمون فصل على هيئة شكل بللوري (١٩٠١م). وله خاصية رفع ضغط الدم ويستخدم لوقف النزيف. ويشبه التأثير الفسيولوجي للإفيدرين التأثير نفسه للأدرينالين. يوجد الإفيدرين في جنس الإفيدرا (Ephedra)، ولقد تمت معرفة التركيب البنائي له وفقًا للحقائق التالية. للإفيدرين الصيغة الإجمالية  $C_{10}H_{15}NO$ ، ويتأكسد إلى حمض بنزويك. تشير تجربة الأكسدة هذه إلى أن الإفيدرين يحوي في تركيبه البنائي حلقة عطرية مستبدلة في موضع واحد فقط. هذا ويتفاعل الإفيدرين مع حمض النتروز ويعطي مركب نيتروزو الأمر الذي يشير إلى أن طبيعة ذرة النتروجين هي ذرة نيتروجين ثانوية. ويعطي الإفيدرين مشتق ثنائي بنزويل وعليه فإن منشأ ذرة الأكسجين الموجودة بالصيغة هو مجموعة هيدروكسيلية (مجموعة البنزويل الثانية تدخل على ذرة نيتروجين مجموعة -NH). كما وجد أن الإفيدرين عندما يسخن مع حمض الهيدروكلوريك (HCl) ينتج ميثل أمين وبرويوفينون.

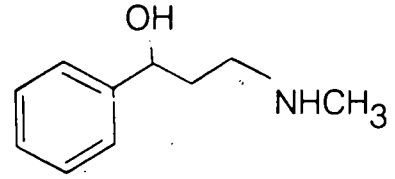


ويمكن الاستنباط من هذه التجربة أن صيغة الإفيدرين تتمثل في إحدى

الصيغتين التاليتين:



(١)

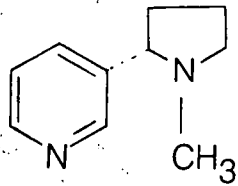


(٢)

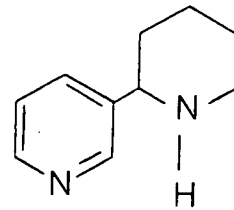
تحتوي الصيغة رقم (٢) ذرة كربون غير متماثلة واحدة، وعليه فعند استبدال مجموعة الهيدروكسيل بالهيدروجين في هذه الصيغة سيكون المركب الناتج غير فعال ضوئياً. ولكن عند استبدال مجموعة هيدروكسيل الإفيدرين بالهيدروجين بينت التجربة أن المركب الناتج لا يزال يتصف بالفعالية الضوئية الأمر الذي يوافق الصيغة رقم (١) إذ تحتوي ذرتي كربون غير متماثلتين. ولقد تم إثبات هذه الصيغة (١٩٢٩م) بواسطة التحضير العملي للإفيدرين.

### ٣ - القلويدات التي تحتوي على مجموعة بيريدين Pyridine alkaloids

من هذه المجموعة النيكوتين (Nicotine) والأنابسين (Anabasine) حيث يوجد النيكوتين بصورة رئيسة في نيكوتينا تاباكام (Nicotiana tabacum) أما الأنابسين فيوجد فيها بشكل غير رئيس إلا أنه قد يكون أحد القلويدات الرئيسة في نباتات أخرى.



(-) Nicotine

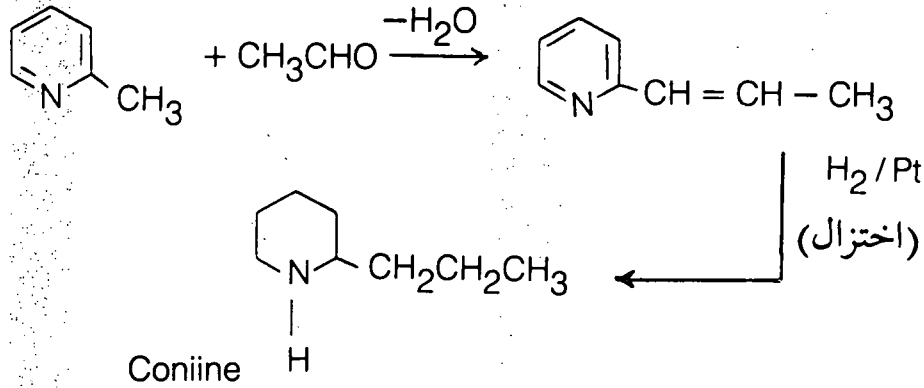


Anabasine

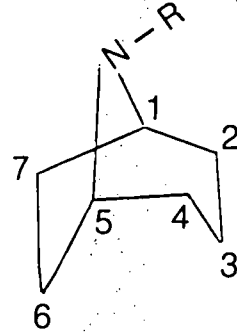
يحفز النيكوتين الجهاز العصبي المركزي عند تعاطيه بكميات قليلة، ولكن تعاطيه بكميات كبيرة يؤدي إلى شلل عصبي. وهو يعتبر ساماً جداً حيث تتراوح الجرعة القاتلة ما بين ٤٠ إلى ٦٠ مليجراماً. وهو سائل عديم اللون ويذوب في الماء ودرجة غليانه ٢٤٦°م. ويمكن تحضير النيكوتين من ٣-سيانوبيريدين كما يلي:



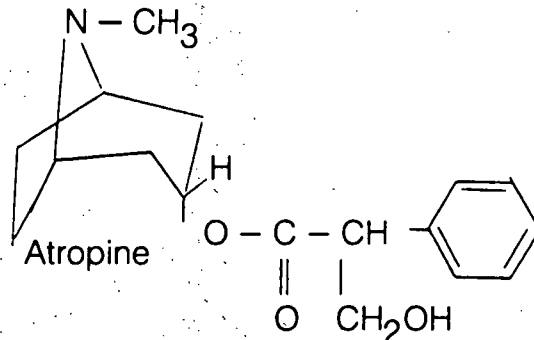
٤ - القلويدات التي تحتوي على مجموعة بيريدين Piperidine alkaloids  
أهمها مركب ال (-)- كونين، وهو متوافر في نبات اللوف الأبقع، وهو مادة سامة  
خطرة حيث إنها تشل نهايات الأعصاب الحركية والحسية. ويمكن تحضير الكونين كما  
يلي:



٥ - القلويدات التي تحتوي على مجموعة التروبان Tropane alkaloids  
مجموعة التروبان عبارة عن حلقتين من البيروليدين والبيروليدين مشتركتين عن  
طريق ذرتي الكربون رقم (١)، (٢).

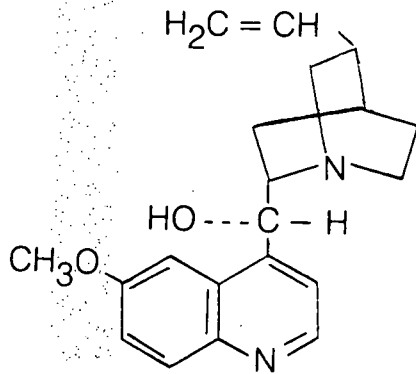


هناك عدد كبير من القلويدات التي لها أهمية طبية وتحتوي على مجموعة التروبان.  
من الأمثلة على ذلك، الأتروبين (Atropine) والذي يوجد في أوراق نبات البلادونا.  
ويستخدم في جراحة وطب العيون حيث يعمل على توسعة حدقة العين.

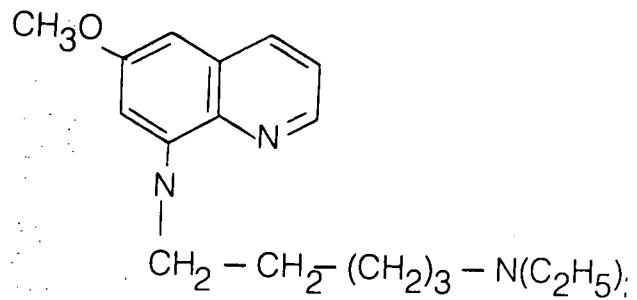


٦ - القلويدات التي تحتوي على مجموعة الكينولين **Quinoline alkaloids**

أهم قلويدات هذه المجموعة الكينين حيث يوجد في نبات السنكونا وهو يستخدم كعلاج وحيد مضاد للملاريا حتى عام ١٩٢٦م حيث صنع دواء آخر لعلاج الملاريا هو بلازموكين الذي يفوق في تأثيره الكينين.



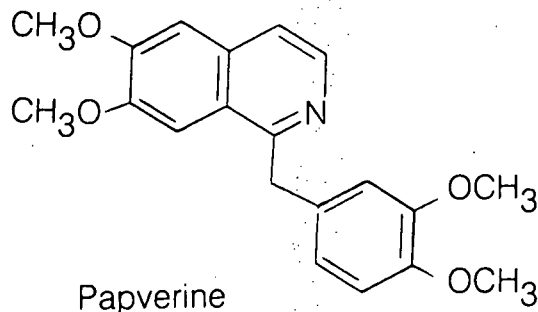
(-) Quinine



٧ - القلويدات التي تحتوي على مجموعة إيزوكينولين

**Isoquinoline alkaloids**

أهمها مركب بابافيرين (Papaverine) المتوافر في نبات الخشخاش ويستخدم كمضاد للتقلص العضلي اللاإرادي (التشنج).



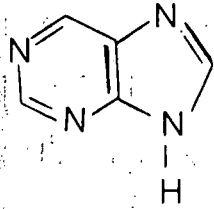
Papaverine

كما أن مركب المورفين والذي تحدثنا عنه في بداية هذا الفصل يصنف تحت القلويدات التي تحتوي على مجموعة أيزوكينولين.

٨ - القلويدات التي تحتوي على مجموعة البيورين **Purine alkaloids**

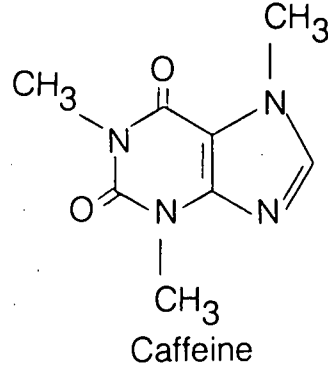
مجموعة البيورين مكونة من حلقة بيريميدين (Pyrimidine) وحلقة إيميدازول

(Imidazol) وأهم قلويدات هذه المجموعة هو الكافين الموجود في كل من القهوة والشاي .



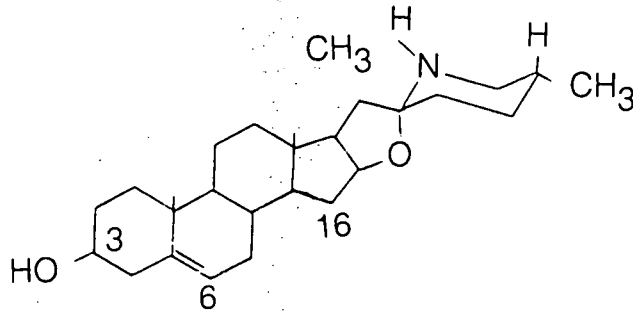
مجموعة بيورين

Purine group



### ٩ - القلويدات الستيرويدية Steroidal alkaloids

تنتشر بوفرة في العائلة الباذنجانية وعلى الأخص في جنس سولانم (Solanum). وتعتبر الأنواع المختلفة من جنس سولانم المصدر الأساسي لمثل هذه القلويدات والتي تستخدم بصورة رئيسة كمواد بادئة لتحضير الكثير من المركبات الستيرويدية ذات الأهمية البيولوجية. وأكثر ما يستخدم لهذا الغرض هو القلويد سولاسودين والذي يتوافر في جميع أنواع السولانم على وجه التقريب وقد يكون في الصورة الحرة أو على هيئة جليكوسيدية.

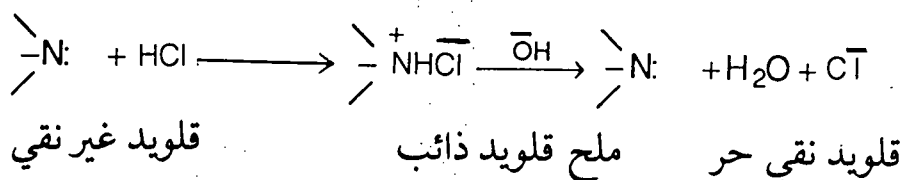


بالإضافة إلى المجموعات السابقة، توجد مجموعات أخرى أقل أهمية منها ما هو منسوب إلى الحلقات غير المتجانسة مثل القلويدات التي تحتوي على مجموعة بيروليدين، هيستامين، إيميدازول (Imidazole) ومجموعة إزيدين (Izidine) وغيرها. ومنها ما هو منسوب إلى طوائف أخرى من المنتجات الطبيعية مثل القلويدات التربينية وكذلك القلويدات الببتيدية وغيرها.

### الاستخلاص

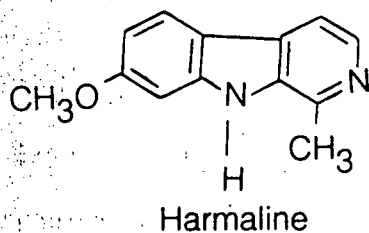
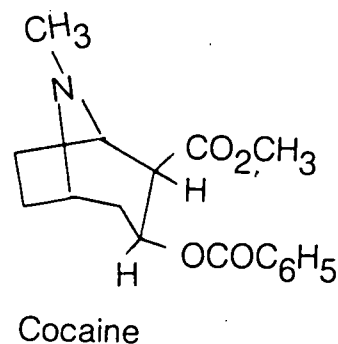
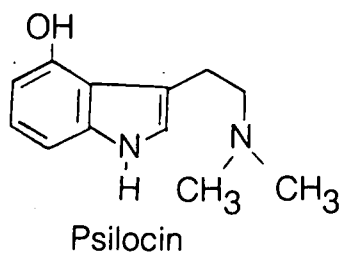
يتم استخلاص القلويدات بأن تحول أجزاء النبات إلى مسحوق ناعم (دقيق)، ومن ثم يستخلص هذا المسحوق بمذيب عضوي غالباً ما يكون الإيثانول أو

الكلورفورم. يقطر المذيب ويعامل المتبقى بحمض معدني مخفف، إذ تتحول القلويدات إلى أملاح ذائبة، ويعامل هذا المحلول المائي بمذيب عضوي مثل الكلورفورم للتخلص من المواد الطبيعية الأخرى الموجودة بالنبات. أما المحلول المائي فيعامل بقاعدة لتخليص القلويدات في الحالة الحرة التي يتم استخلاصها عندئذ بالمذيبات العضوية (مثل الكلورفورم أو الإيثر). وهنا يمكن فصل بعضها عن بعض بطريقة أو أكثر كأن يتم فصل القلويدات الفينولية عن القلويدات غير الفينولية أو القلويدات القوية في قاعدتها عن تلك الضعيفة في القاعدية. وأحسن الطرق الفعالة لفصلها هي طرق الفصل اللوني (الكروماتوجرافي).



### أسئلة

- س ١ - عرف القلويدات وكيف يمكن الحصول عليها؟
- س ٢ - كم عدد ذرات الكربون غير المتماثلة في جزيء الكينين؟
- س ٣ - إلى أي طائفة يمكن أن تصنف القلويدات الآتية:





## المركبات الحيوية

- الكربوهيدرات
- الحموض الأمينية والبروتينات
- الدهون والزيوت

## الكربوهيدرات

### مقدمة

تعتبر الكربوهيدرات أكثر المركبات العضوية انتشاراً في الطبيعة وتنتشر بشكل كبير في النبات، حيث تؤلف أكثر من ثمانين في المائة من الوزن الجاف للنبات. ومن أمثلة الكربوهيدرات كل من الجلوكوز والفركتوز والسكروز والنشاء، والسليلوز والجليكوجين وغيرها من مركبات كربوهيدراتية لا تقل أهمية. وبالإضافة للكربوهيدرات التي توجد في الطبيعة، فقد أمكن تحضير الكثير منها في المختبر. يستطيع الحيوان أن يحول النشاء الذي يحصل عليه من النبات، إلى جزيئات جلوكوز، حيث إن النشاء نفسه ما هو إلا عديد الجلوكوز مرتبط ببعضه ببعض بروابط جليكوسيدية. هذا ويقوم كبد الحيوان بتحويل الجلوكوز الناتج إلى جليكوجين، حيث يتم تخزينه في أنسجة العضلات. وعندما يحتاج الحيوان إلى طاقة، فإن الجليكوجين يتحلل إلى جزيئات الجلوكوز مرة أخرى وبالتالي يعطي الجلوكوز الطاقة اللازمة للحيوان.

هذا ويمكن تعريف الكربوهيدرات على أنها ألدهيدات أو كيتونات عديدة الهيدروكسيل. وقد أطلق اسم الكربوهيدرات على مثل هذا النوع من المركبات نظراً لاحتوائها على نسبة الأكسجين والهيدروجين بنفس نسبة وجودها في الماء، حيث إن الكربوهيدرات لها الصيغة العامة  $C_x(H_2O)_y$  إلا أنه يجب ملاحظة أن هناك بعض الكربوهيدرات لا تنطبق عليها هذه الصيغة العامة مثل الـرافينوز ( $C_6H_{12}O_5$ )، كما أن هناك بعض المركبات لها الصيغة العامة السابقة، إلا أنها لا تعتبر كربوهيدرات مثل الفورمالدهيد ( $CH_2O$ ) وحمض الخل ( $C_2H_4O_2$ ).

## التصنيف

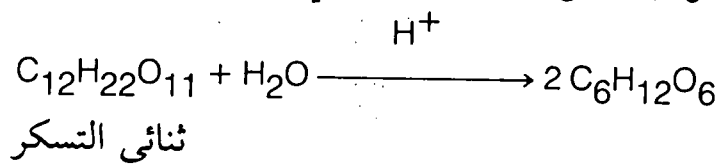
تصنف الكربوهيدرات تبعاً لصيغتها الجزيئية إلى ثلاثة أصناف:

١ - أحادية السكر **Monosaccharides**

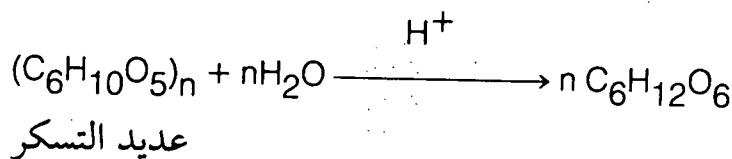
وهذا النوع لا يمكن أن يتحلل إلى كربوهيدرات ذات أوزان جزيئية أصغر من ذلك. ويتكون الجزيء عادة من ثلاث إلى ثمان ذرات كربون. وأهمها السكاكر الخماسية (Pentoses) مثل الرايبوز والسداسية (Hexoses) مثل الجلوكوز والفركتوز.

٢ - قليلة السكر **Oligosaccharides**

تعطي عند تحليلها جزيئين إلى ثمانية أجزاء من الكربوهيدرات أحادية السكر مثل السكروز وهو عبارة عن كربوهيدرات ثنائي السكر.

٣ - عديدة السكر **Polysaccharides**

وتعطي عند تحليلها عدداً كبيراً من الكربوهيدرات أحادية السكر مثل النشاء والسليولوز.

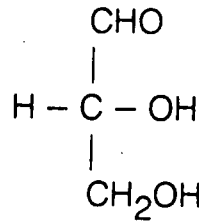


وسوف ندرس هذه الأصناف الثلاثة كلاً على حدة بشيء من التفصيل.

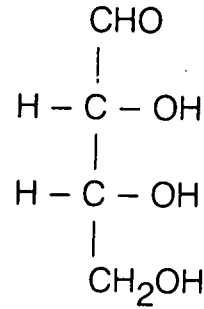
## الكربوهيدرات أحادية السكر

توصف أحادية السكر على أساس عدد ذرات الكربون في السلسلة وطبيعة مجموعة الكربونيل فيما لو كانت على هيئة مجموعة ألدهيدية أو كيتونية. لذلك يعتبر

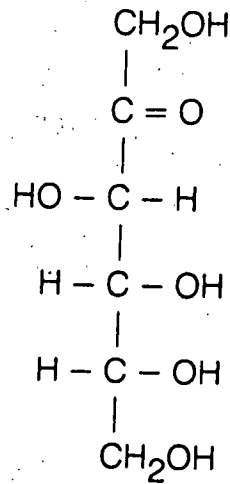
السكر الأحادي ألدوز (Aldose) إذا احتوى على مجموعة ألدهيدية، أما إذا كان المركب يحتوي على مجموعة كيتونية فيعرف باسم كيتوز (Ketose) كما يستدل على عدد ذرات الكربون بإضافة الحروف اللاتينية الدالة على العدد قبل الاسم وعلى هذا فإن ألدوهكسوز (Aldohexose) يدل على أنه سكر أحادي يحتوي على ست ذرات كربون وبه مجموعة ألدهيدية مثل مركب الجلوكوز، بينما الاسم كيتوهكسوز (Keto-hexose) يدل على أنه سكر أحادي يحتوي أيضاً على ست ذرات كربون وبه مجموعة كيتونية مثل سكر الفركتوز. وهكذا بالنسبة لمركب الجليسرالدهيد فهو ألدوترايوز (Aldotriose) وكذلك مركب أريثروز والذي يعتبر ألدوتتروز (Aldotetrose) كما يتضح من الآتي:



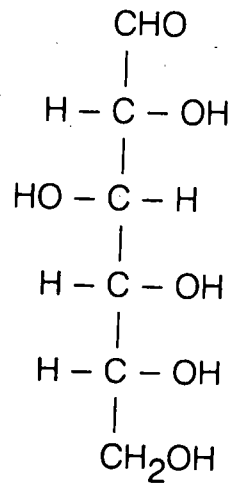
جليسر ألدهيد

Glyceraldehyde  
(Aldotriose)

أريثروز

Erythrose  
(Aldotetrose)

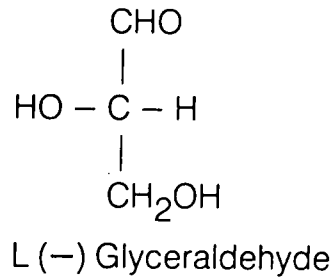
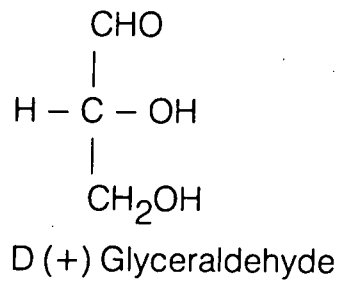
فركتوز

Fructose  
(Keto-hexose)

جلوكوز

Glucose  
(Aldohexose)

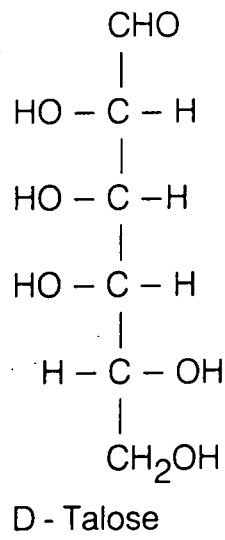
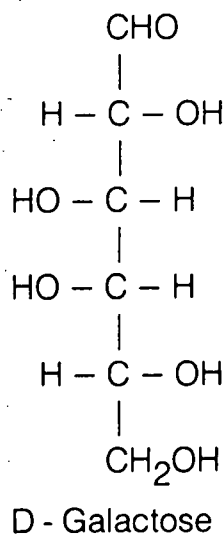
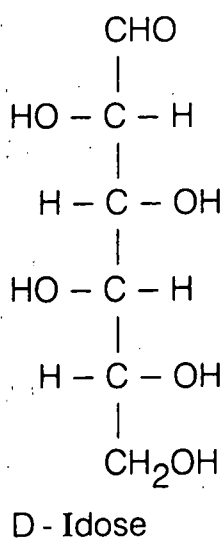
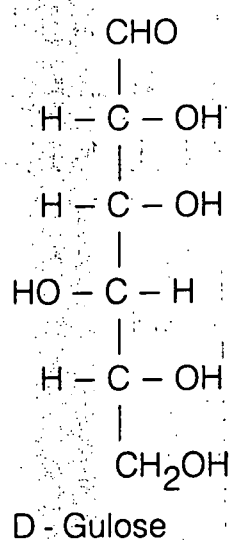
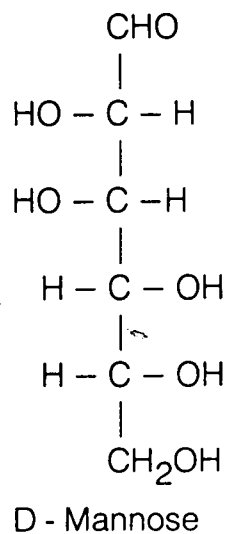
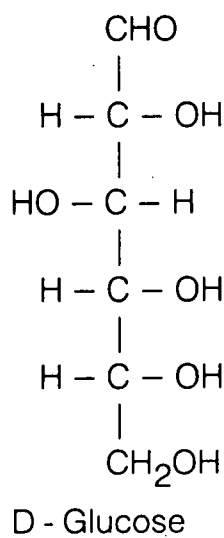
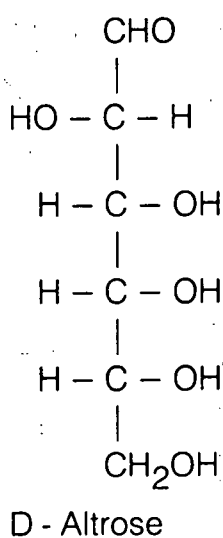
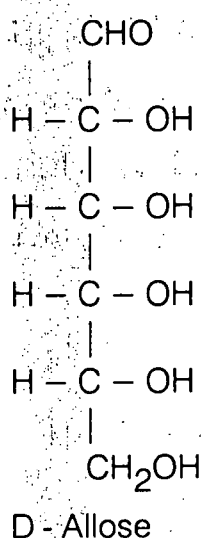
التركيب الفراغي للكربوهيدرات أحادية التسكر (المتشكلات الضوئية) أبسط الكربوهيدرات هو مركب الجليسرالدهيد وهو مركب فعال ضوئياً حيث يحتوي على ذرة كربون واحدة غير متماثلة، لذا فهو يوجد على شكل متشابهين ضوئيين أحدهما يحرف الضوء المستقطب ناحية اليمين ويسمى D (+) جليسرالدهيد، والآخر يحرف الضوء المستقطب ناحية اليسار ويسمى L (-) جليسرالدهيد.



ونظراً لوجود عدد كبير من ذرات الكربون غير المتماثلة، في الجزيء الواحد في حالة الكربوهيدرات الأخرى، فقد اقترح العالم فيشر الرجوع إلى الجليسرالدهيد كأساس عندما يراد وصف الترتيب الفراغي لجميع السكريات الأحادية وذلك بالنظر إلى ذرة كربون السكر الأحادي المجاورة لمجموعة (-CH<sub>2</sub>OH). فإذا كان مشابهاً للجليسرالدهيد اليساري صنف على أنه (L) وإذا كان مشابهاً للجليسرالدهيد اليميني صنف على أنه (D) وذلك بغض النظر عن اتجاه تدويره للضوء المستقطب. حيث إن الرمز (D)، (L) يرمزان فقط إلى التركيب الفراغي النسبي لذرة الكربون المجاورة لمجموعة (-CH<sub>2</sub>OH) وليس لهما علاقة باتجاه تدوير الضوء المستقطب بواسطة الجزيء سواءً إلى اليمين أو إلى اليسار. ويرمز عادة لظاهرة تدوير الضوء المستقطب إلى اليمين أو إلى اليسار بالإشارتين (+)، (-) على التوالي.

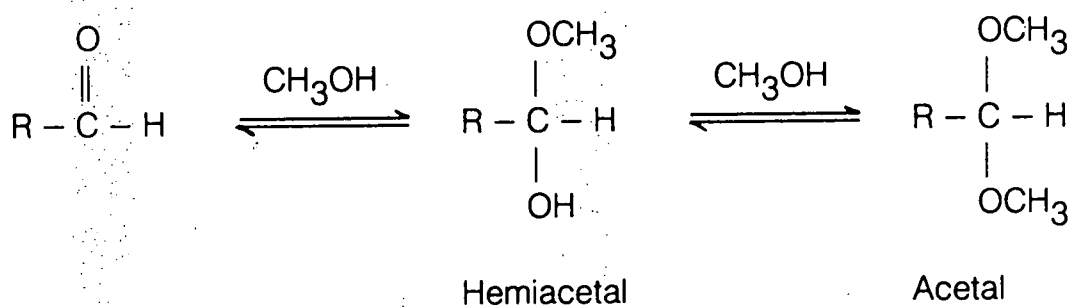
كما أنه كلما زاد عدد ذرات الكربون غير المتماثلة زاد عدد المتشابهات الفعالة ضوئياً. ويمكن حساب عدد المتماكبات من القاعدة (2<sup>n</sup>)، حيث يدل (n) على عدد ذرات الكربون غير المتماثلة. وعلى هذا فإن سكر ألدوهكسوز يحتوي على ستة عشر متشابهاً ضوئياً 16 = (2<sup>4</sup>) نظراً لاحتوائه على أربع ذرات كربون غير متماثلة. أما سكر

كيتوهكسوز فله ثمانية متشابهات ضوئية  $8 = 2^3$  لاحتوائه على ثلاث ذرات كربون غير متماثلة. وهكذا بالنسبة للسكريات الأحادية الأخرى. وفيما يلي المتشابهات الفعالة ضوئياً للألدوهكسوز والتي تأخذ الوضع النسبي (D). وتجدر الإشارة إلى أن هناك ثمانية متشابهات أخرى للألدوهكسوز تأخذ الوضع النسبي L.

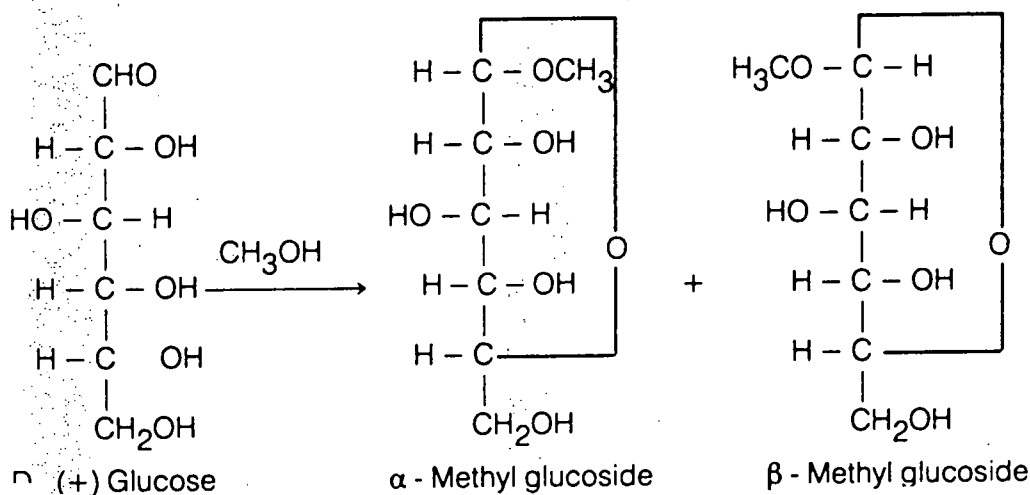


### التركيب الحلقى للجلوكوز Cyclic structure of glucose

بالرغم من أن هناك تفاعلات توحى بأن الجلوكوز (كمثال على أحادية التسكر) مفتوح السلسلة ويحتوي على مجموعة ألدهيدية، إلا أنه لا يعطي التفاعلات المميزة للألدهيدات مثل اختبار شيف (Schiff's test) وقد حدا هذا الفشل بالعالم تولينز (Tollens) في عام ١٨٨٣م إلى أن يقترح تركيباً حلقياً للجلوكوز على شكل هيمي أسيتال. ولكن هذا الاقتراح لم يكن معقولاً وذلك لأنه من المعروف عدم ثبات الهيمي أسيتال. وفي عام ١٨٩٣م، قام العالم فيشر (Fischer) بمحاولة تحويل الجلوكوز إلى ثنائي ميثل أسيتال. وذلك بمعاملته بالميثانول في وجود غاز كلوريد الهيدروجين الجاف طبقاً للتفاعل الآتي:



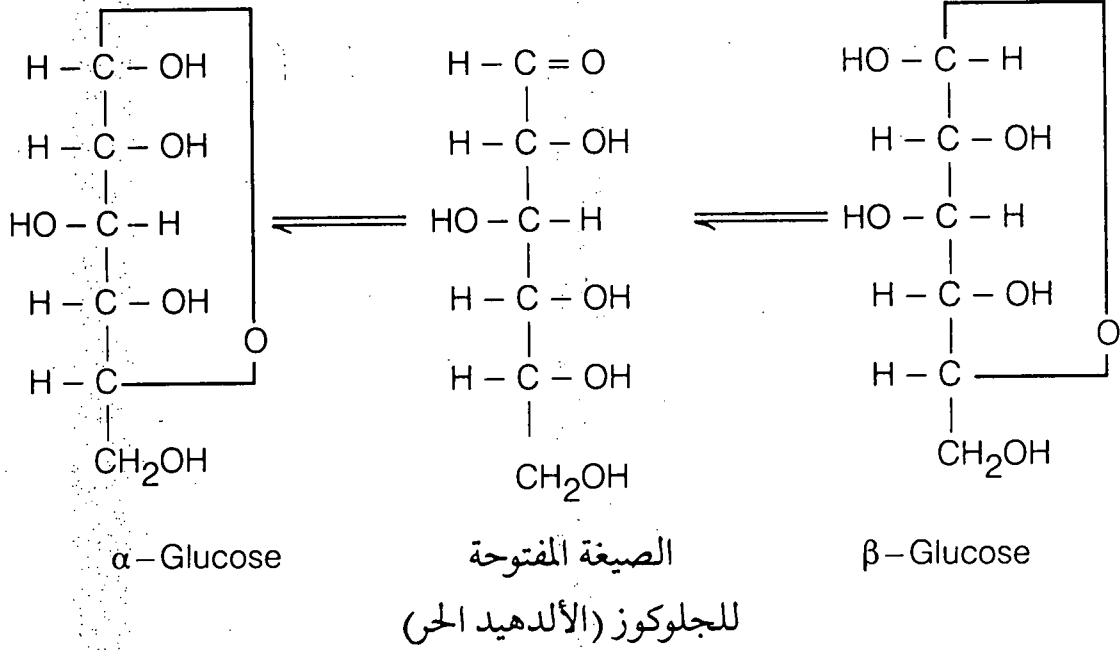
يلاحظ أن كل جزيء من الألدهيد يحتاج إلى جزيئين من الكحول. ولكن الجلوكوز يعطي عند تفاعله مع الميثانول مركباً، يطلق عليه ميثل - جلوكوزيد، يحتوي على مجموعة ميثل واحدة فقط ولكن له خواص الاسيتال نفسها. حيث إن مجموعة الهيدروكسيل الأخرى تأتي من جزيء السكر نفسه.



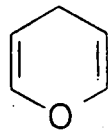
هذا التركيب الحلقي المقترح، لميثل - جلوكوزيد، يجعل ذرة الكربون رقم (١) غير متماثلة. وقد وجد فعلاً أنه ينتج من تفاعل جلوكوز وكحول الميثل، متشابهين (مماكين) ضوئيين من جلوكوزيد، يطلق على أحدهما ألفا والآخر بيتا. كذلك السكريات الأحادية الأخرى تتفاعل مع الميثانول في وجود كلوريد الهيدروجين الجاف لتكون ألفا، بيتا جليكوزيد (Glycoside) مثل ريبوزيد وجالكتوزيد وغيرهما.

التركيب الحلقي لميثل جلوكوزيد قد لا يكون دليلاً قاطعاً لتكوين تركيب حلقي مماثل للجلوكوز ولكن عدم خضوع جلوكوز لتفاعلات خاصة للألدهيدات بالتأكد يؤدي إلى القول بأن هناك هيمي أسيتال حلقي للجلوكوز. كما أن هناك دليلاً آخر يدل على أن جلوكوز يوجد على شكل حلقي حيث أمكن فصل متشابهين للجلوكوز اليميني "D (+) glucose". إذ عند بلورته من الكحول والماء عند درجة حرارة أقل من ٣٠° م يتكون متشكل جلوكوز له دوران نوعي +١١٢° ويسمى  $\alpha$ -D-(+) - جلوكوز. أما المتشابه الآخر فله دوران نوعي +١٩° ويسمى  $\beta$ -D-(+) - جلوكوز. ويمكن الحصول عليه عندما يبخر المحلول المائي للجلوكوز عند درجة حرارة أعلى من ٩٨° م. كما أنه عند إذابة ألفا - جلوكوز اليميني في الماء، يقل دورانه النوعي تدريجياً من +١١٢° إلى +٥٢°. أما البيتا - جلوكوز فإن الدوران النوعي لمحلولة في الماء يرتفع تدريجياً من +١٩° إلى +٥٢°. هذه الظاهرة تسمى بالدوران التلقائي (Mutarotation) هذا المحلول المتزن الذي دورانه النوعي +٥٢° يمكن تبخيره عند درجة حرارة أعلى من ٩٨° م للحصول على بيتا - جلوكوز نقي كما أنه يمكن تركيزه عند درجة حرارة أقل من ٣٠° م للحصول على ألفا - جلوكوز نقي. هذا يبين أن ألفا، بيتا - جلوكوز يختلف فقط عند ذرة الكربون رقم (١). حيث إنه لا يمكن لصيغة جلوكوز المفتوحة أن تعبر عن إمكانية وجود ألفا -، بيتا - جلوكوز. ولكن هذا يمكن شرحه بسهولة على أساس الصيغة الحلقية للجلوكوز - الهيمي أسيتال الحلقي. وكما أشرنا سابقاً فعند إذابة ألفا أو بيتا جلوكوز في الماء يتحول أحدهما إلى الآخر، ويتم هذا التحول خلال الصيغة المفتوحة - الألدهيد الحر.

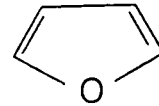




والآن بقي أن نحدد حجم الحلقة، بمعنى آخر أي ذرات الأكسجين في السلسلة الكربونية هي التي تكون مرتبطة بذرة الكربون رقم (١) في الجلوكوز الحلقي (الهيمي أسيتال الحلقي). وجد بالتجربة أن الحلقة في الواقع سداسية الأضلاع، بمعنى آخر أن الحلقة الأكسيدية هي بين ذرتي الكربون رقم (١) ورقم (٥) وتسمى حلقة بيرانوزية (Pyranose) وذلك لاشتقاقها من مركب البيران (Pyran). أما السكريات التي تتكون من حلقة خماسية، كما في حالة بعض الكيتوزات (حيث ترتبط ذرتا الكربون ٢، ٥) تسمى بحلقة فيرانوزية نسبة إلى مركب الفيوران.



Pyran

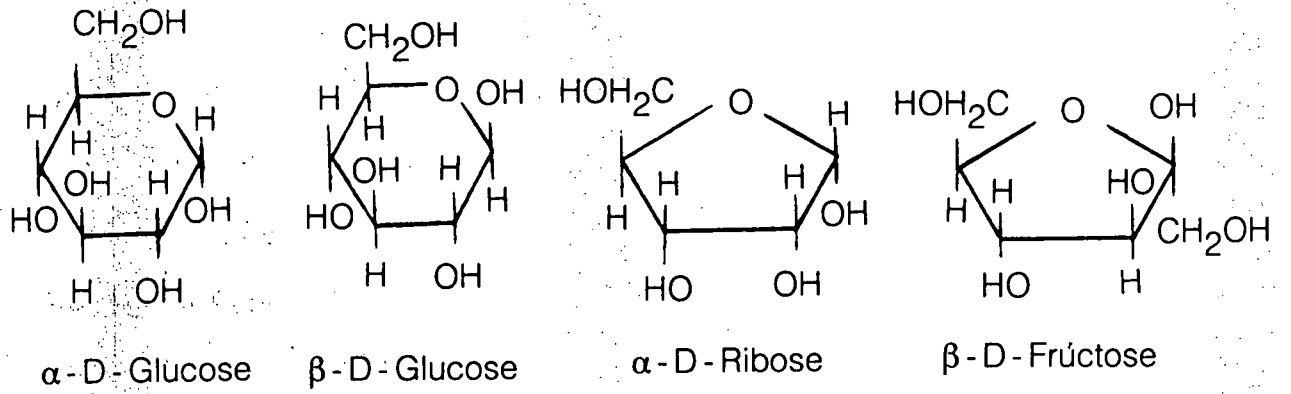


Furan

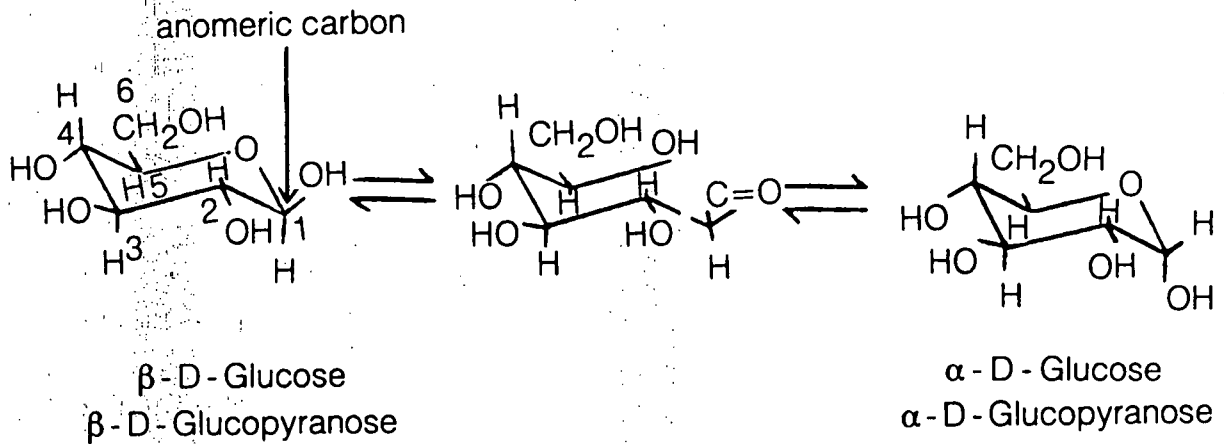
### التمثيل الحلقي الفراغي للسكريات

هناك ثلاث حالات للتمثيل الفراغي للجلوكوز والسكريات الأخرى. لقد تحدثنا عن اقتراح فيشر (Fischer) حيث يتبين بوضوح الوضع النسبي للذرات في

الجزئيء ولكنها غير دقيقة في تمثيل زوايا الروابط والوضع الهندسي للجزئيء. الوضع الثاني هو اقتراح هاورث (Haworth) وبه الوضع الحلقي للسكريات ممثل كشكل سداسي أو خماسي الأضلاع كما هو مبين بالشكل الآتي لكل من الجلوكوز والريبوز والفركتوز.



نجد أن اقتراح هاورث مفيد ولكنه ناقص إلى حد ما حيث إنه يبين أن الحلقة سداسية الأضلاع تقع ذراتها في مستوى واحد. ولكن الأصح هو التمثيل الثالث وذلك بأن يكون الوضع الحقيقي لـ D-(+) جلوكوز هو وضع الكرسي بحيث تكون البدل الواقعة على ذرات الكربون (٢)، (٣)، (٤) وكذلك (٥) جميعها في الأوضاع الأفقية (Equatorial) «الوضع الأكثر استقراراً» كما هو مبين بالشكل لكل من ألفا- وبيتا- (+) جلوكوز.



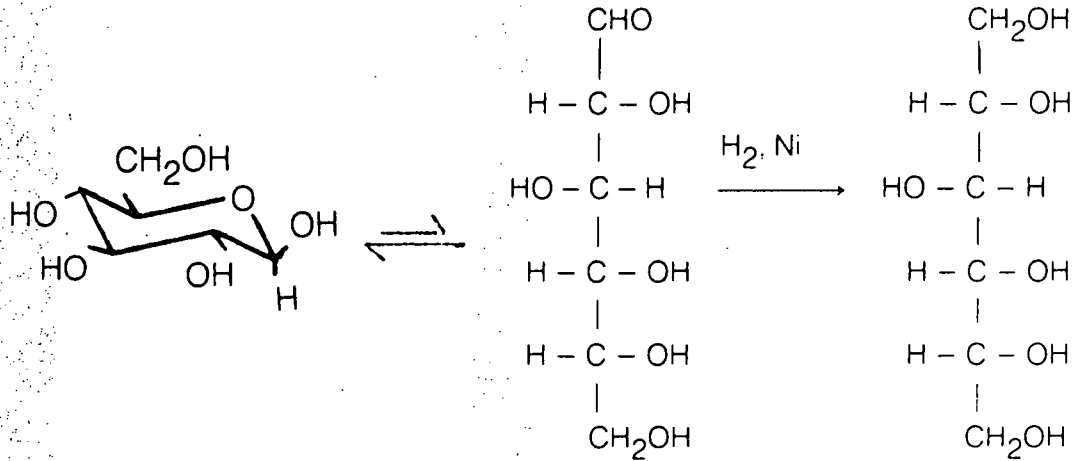
### الخواص الفيزيائية لأحادية التسكر

نتيجة لوجود عدد كبير من مجموعات الهيدروكسيل القطبية، نجد أن جميع السكريات الأحادية تذوب في الماء، والمذيبات القطبية الأخرى ولكنها لا تذوب في المذيبات غير القطبية.

إن وجود عدد من مجموعات الهيدروكسيل يجعل الجزيئات ترتبط ببعضها البعض عن طريق روابط هيدروجينية قوية لدرجة أن السكريات البسيطة لها درجات غليان عالية. وكمثال على ذلك جليسرالدهيد يغلي عند  $150^{\circ}$  تحت ضغط منخفض  $0.8 \text{ mm}$  بينما يتفكك الجزيء قبل أن يصل إلى درجة الغليان وذلك عند الضغط الجوي، مما يدل على أن درجة غليانه عالية جدًا. جميع السكريات الأحادية لها طعم حلو، ومعظمها مواد صلبة بيضاء.

### تفاعلات الكربوهيدرات أحادية التسكر

١ - الاختزال **Reduction**: هناك طرق مختلفة لاختزال أحادية التسكر بسهولة إلى الكحولات المقابلة. فمثلاً يختزل (D) - جلوكوز إلى كحول (D) - جلوكيتول (يسمى قديماً بـ (D) - سوربيتول)، بواسطة الهيدروجين في وجود النيكل كعامل مساعد. وربما يحدث الاختزال على الكمية القليلة من السلسلة المفتوحة والتي توجد بدورها في حالة اتزان مع الشكل الحلقى، وهذه قاعدة عامة لمعظم تفاعلات السكريات.



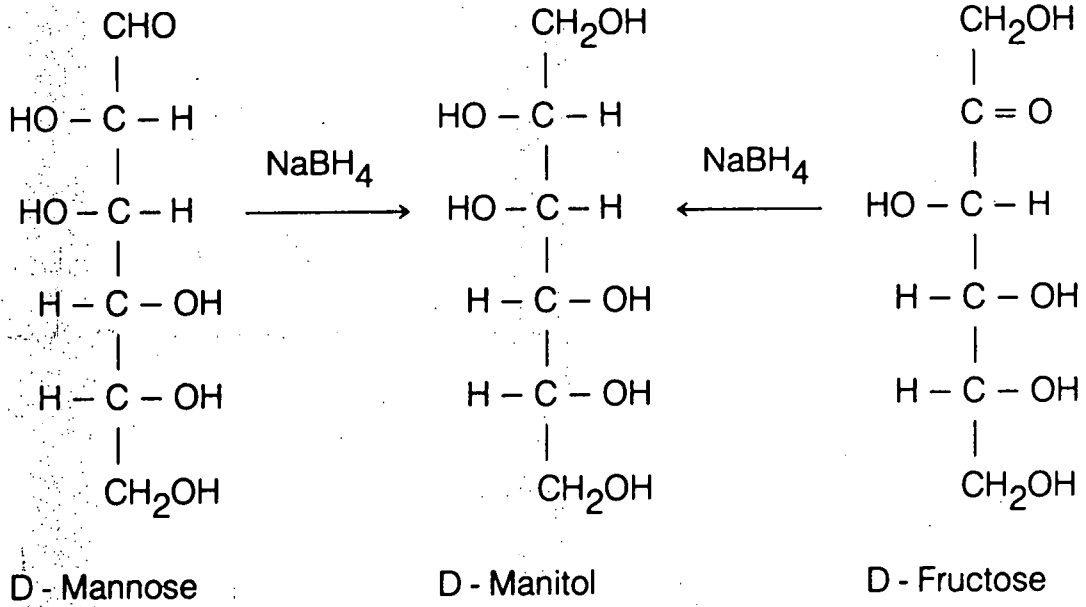
D - Glucose

جلوكوز

D - Glucitol

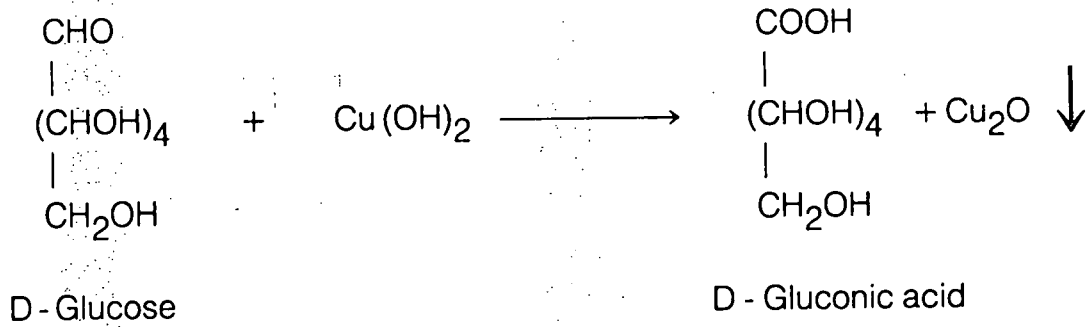
جلوكيتول

كما أن (D) - مانوز يمكن اختزاله بواسطة بوروهيدريد الصوديوم إلى الكحول المقابل (D) - مانيتول .

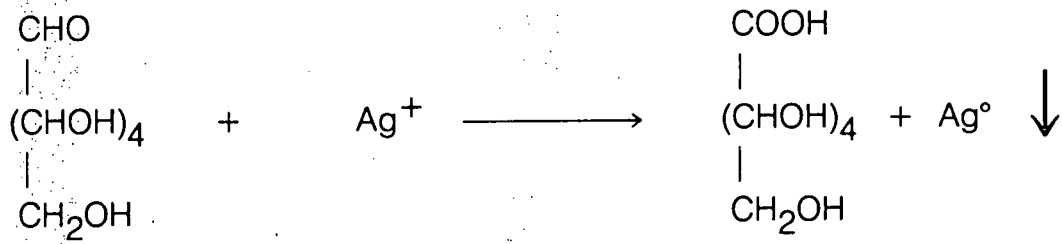


٢ - الأكسدة **Oxidation**: تتأكسد السكريات إلى حموض، حيث إن الألهيدات والكيونات عديدة الهيدروكسيل تختلف عن التي لا تتوافر فيها مجموعة OH - وذلك في سهولة أكسبتها. وتختلف طبيعة ناتج الأكسدة باختلاف العامل المؤكسد.

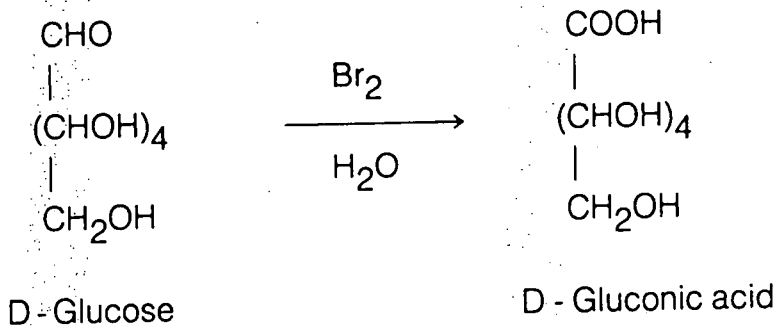
وعلى هذا فالألدوزات والكيروزات تختزل محلول فهلنج وترسب منه أكسيد النحاسوز الأحمر ومن هنا تعرف بالسكريات المختزلة. كما تجدر الإشارة إلى أن السكريات المختزلة هي السكريات التي تحتوي على ألفا - هيدروكسي ألدهيد أو ألفا - هيدروكسي كيتون حر أو وحدة هيمي أسيتال أو هيمي كيتال. وهذا بالطبع يشمل جميع الكربوهيدرات أحادية السكر. أما الكربوهيدرات قليلة أو عديدة السكر فإنه يمكن أن تكون سكريات مختزلة أو غير مختزلة وبمعنى آخر ممكن أن تختزل أو لا تختزل محاليل تولينز، بندكت وفهلنج (Tollen's, Benedict and Fehling) وتعرف السكريات غير المختزلة بأنها تلك السكريات التي تحتوي على وحدة أسيتال أو كيتال.



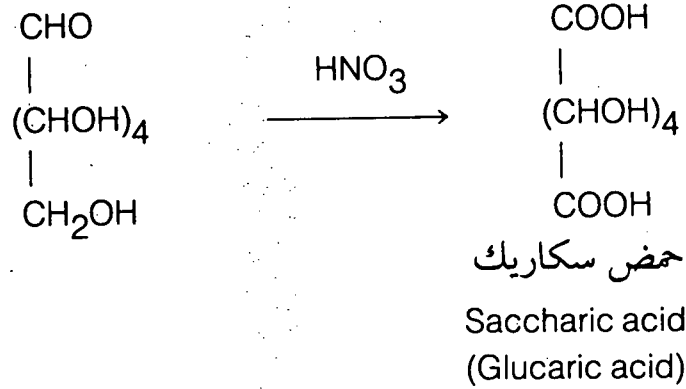
كذلك فإن الكربوهيدرات أحادية التسكر لها القدرة على اختزال نترات الفضة النشادرية حيث ترسب الفضة على هيئة مرآة فضية على جدار أنبوبة الاختبار (اختبار تولينز، كما أشرنا سابقاً) وتتأكسد هي إلى حمض الجلوكونيك.



كما أنه يمكن أكسدة الألدوزات إلى الحمض الكربوكسيلي المقابل بواسطة البروم أو اليود في وسط قاعدي.

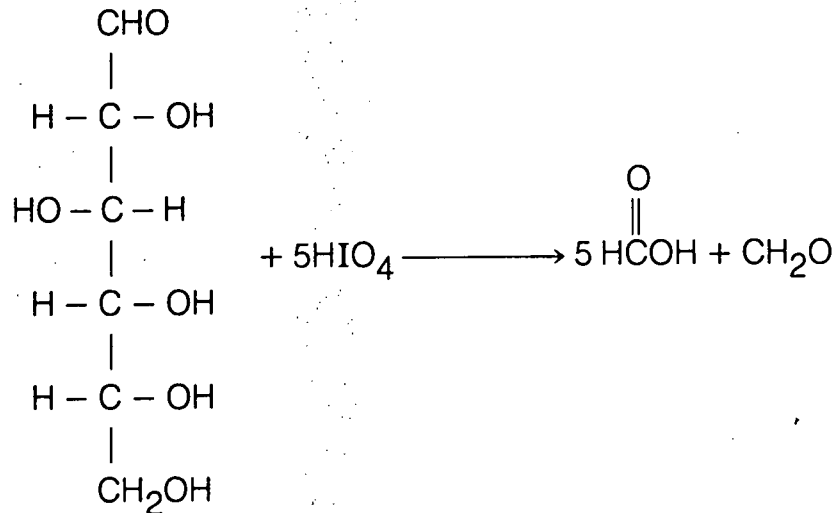


أما عند استخدام مواد مؤكسدة قوية مثل حمض النيتريك الدافئ فإنه بالإضافة إلى تأكسد المجموعة الألدهيدية أو الكيتونية، تتأكسد أيضاً المجموعة الكحولية الطرفية إلى مجموعة كربوكسيلية. فمثلاً يتأكسد الجلوكوز بواسطة حمض النيتريك إلى حمض ثنائي القاعدة يعرف بحمض سكاريك (Saccharic acid).



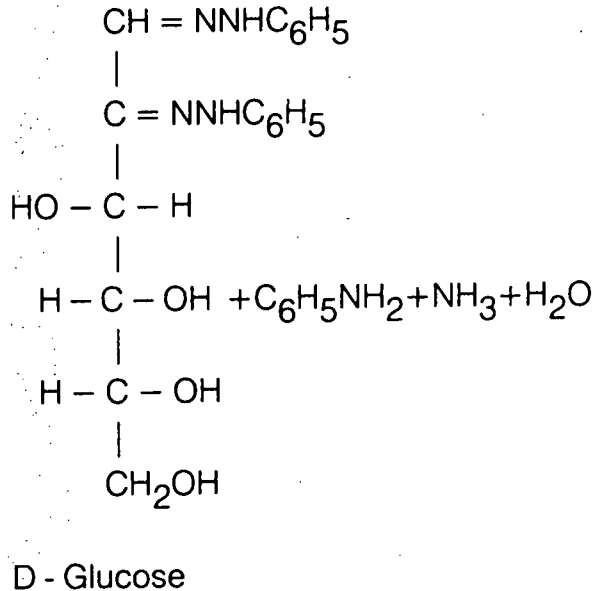
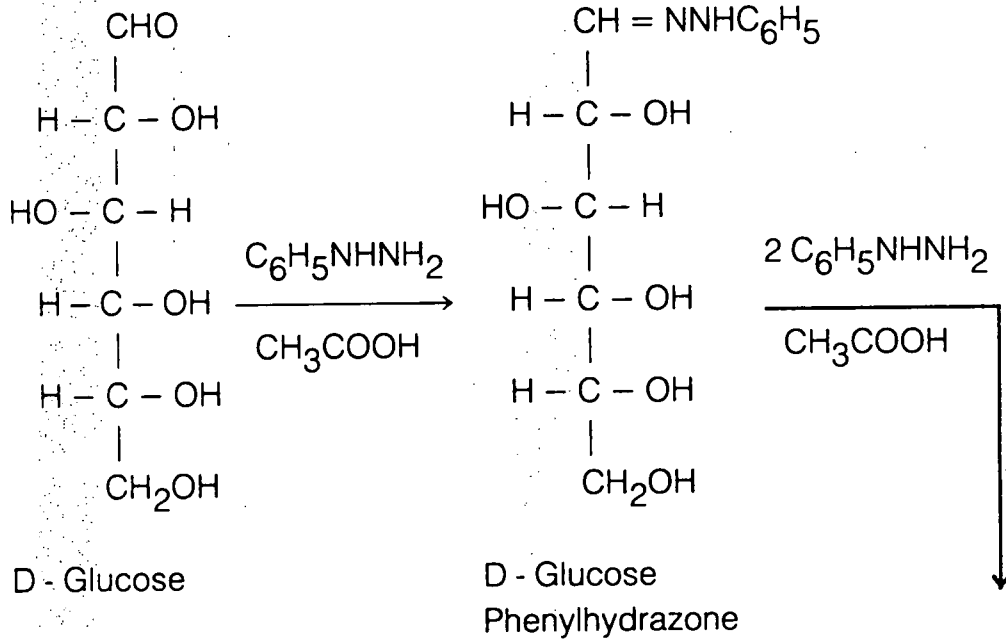
أما الفركتوز فيتأكسد بحمض النيتريك مكوناً مخلوطاً من حمض ميزو طرطريك وحمض جليكوليك .

وأخيراً يجب التنويه على أن حمض بيربوديك يؤكسد السكريات حيث إنه يكسر الرابطة بين ذرتي الكربون المتجاورتين التي تحمل كل منهما مجموعة هيدروكسيل . فمثلاً جزيء الجلوكوز يعطي خمسة جزيئات من حمض الفورميك (حمض النمل) وجزيء فورمالدهيد والذي ينتج عن ذرة الكربون رقم (٦) .



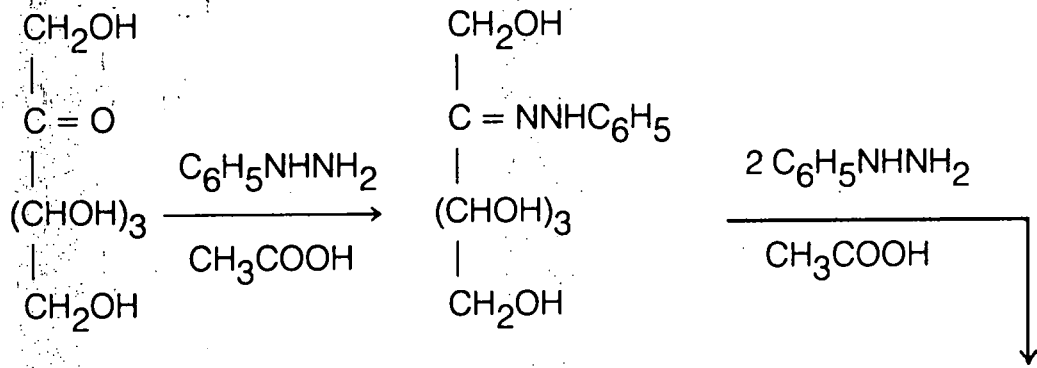
٣ - التفاعل مع فينل - هيدرازين : تتفاعل الكربوهيدرات أحادية السكر مع فينيل هيدرازين في وجود حمض الخل . فمثلاً يتفاعل الجلوكوز مع فينل - هيدرازين ، ليعطي في الخطوة الأولى فينل - هيدرازون ويكون التفاعل على ذرة الكربون رقم (١) ثم يؤكسد الجزيء الثاني من فينل - هيدرازين مجموعة الكحول الثانوية المتصلة بذرة

الكربون رقم (٢) إلى مجموعة كربونيل. يلي ذلك تفاعل جزيء ثالث من فينيل - هيدرازين مع مجموعة الكربونيل التي تكونت ليعطي مشتق ثنائي - هيدرازين، يعرف باسم جلوكوزازون (Glucosazone). هذا الأوزازون يوجد على شكل بلورات صفراء.

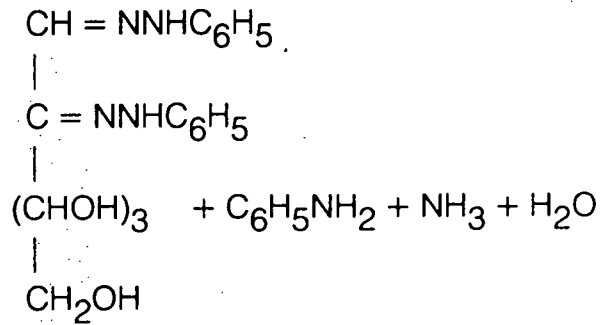


كما يتفاعل الفركتوز مع فينيل - هيدرازين ليعطي فركتوزازون (Fructosazone) والذي يشبه جلوكوزازون وذلك لأن الذرتين الداخليتين في التفاعل هما رقم (١)، (٢)

أما باقي الجزيء فلا يتم عليه أي تفاعل. وبالنظر إلى الصيغة الفراغية للجلوكوز والفركتوز نجد أن ذرات الكربون رقم (٣)، (٤) ورقم (٥) متشابهة فراغياً في كل منهما.



D - Fructose



D - Fructose phenylosazone

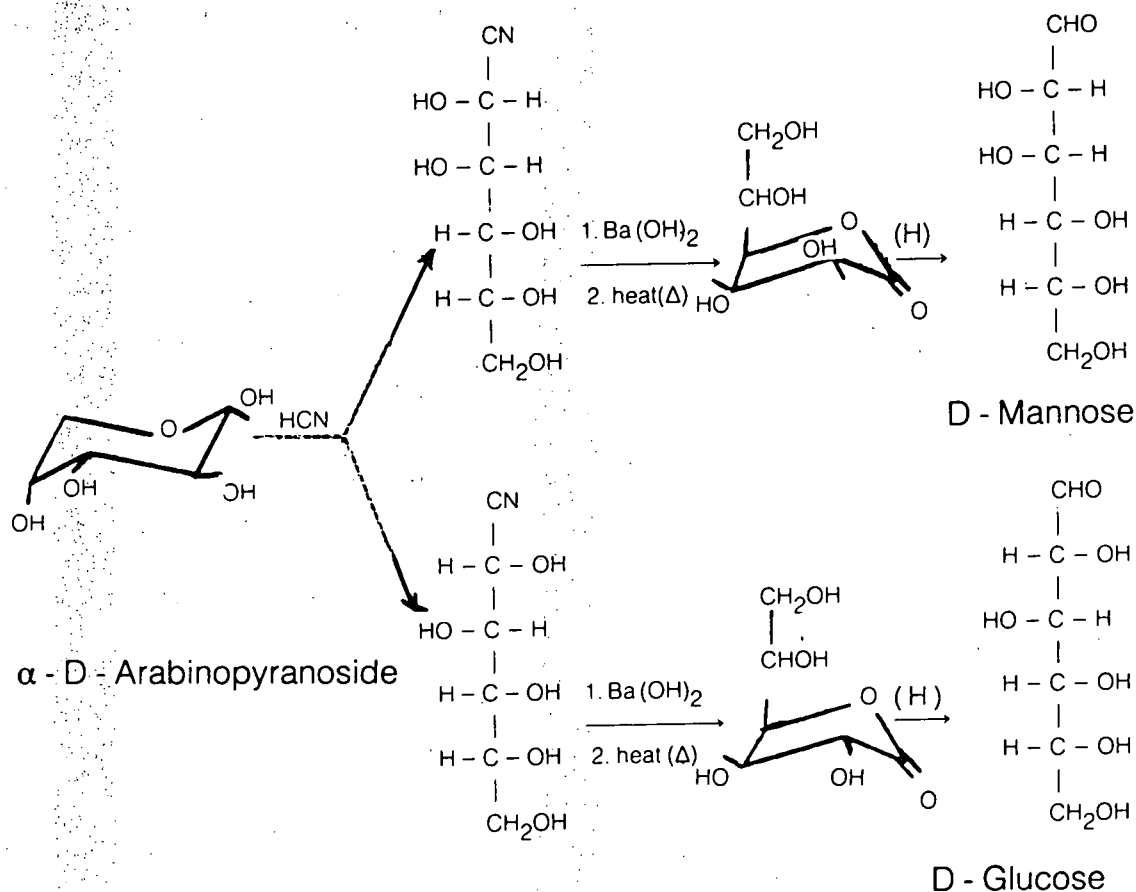
ولإيضاح الصورة السابقة في تشابه ناتج الجلوكوز والفركتوز، نجد أن D-مانوز يتفاعل كذلك مع فينل هيدرازين ليعطي الناتج نفسه وذلك بسبب التشابه مع الفركتوز والجلوكوز في الوضع الفراغي لذرات الكربون رقم ٣، ٤ ورقم ٥.

كما أنه يمكن تحويل الجلوكوز إلى فركتوز عن طريق تحويل الجلوكوز إلى الأوزون ثم يسخن بعد ذلك مع حمض الهيدروكلوريك المركز، فيتحلل مائياً إلى الأوزون (Ozone) الذي يعطي عند اختزاله فركتوز وذلك لسهولة اختزال المجموعة الألدهيدية مقارنة بالمجموعة الكيتونية.



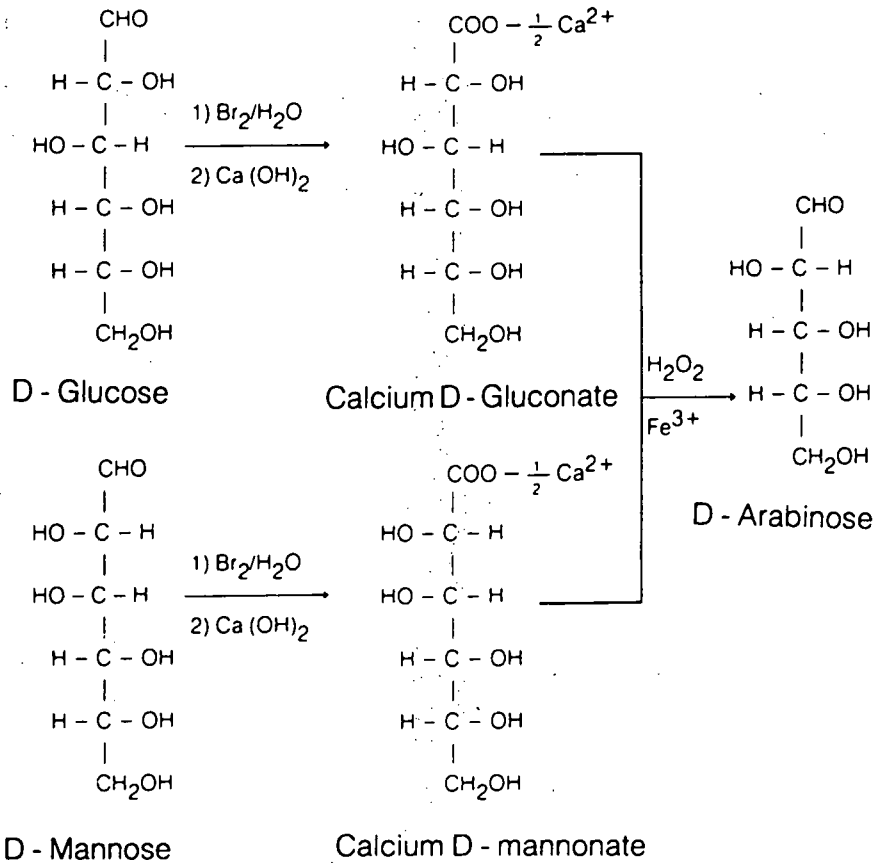


٤- تحضير كيليانى وفيشر *Kiliani-Fischer synthesis* (زيادة عدد ذرات الكربون في أحادية التسكر): يتفاعل الألدوز مع حمض الهيدروسيانيك ليكون السيانوهيدرين وبذلك تتحقق في الخطوة الأولى زيادة عدد ذرات الكربون في الألدوز الأصلي بذرة واحدة. بعد ذلك يتم تحليل السيانوهيدرين مائياً بواسطة هيدروكسيد الباريوم. ثم يعامل ملح الباريوم الناتج بـ حمض الكبريتيك المخفف. ينتج عن ذلك الحمض الكربوكسيلي الذي بدوره يتحول إلى لاكتون الحمض عن طريق التسخين. يتم اختزال هذا اللاكتون بواسطة مملغم الصوديوم والكحول، أو بواسطة بوروهيدريد الصوديوم المائي ليتحول إلى الألدوز والذي تزيد فيه عدد ذرات الكربون بذرة واحدة عن الألدوز الذي بدأ به التفاعل. بهذه الطريقة يتم تحويل الألدوبنتوزات إلى الألدوهكسوزات، وكذلك يتم تحويل الألدوهكسوزات إلى الألدوهبتوزات، وهكذا. وكمثال على ذلك يتم تحويل (D) - أرابينوز إلى مخلوط من (D) - جلوكوز، و (D) - مانوز.



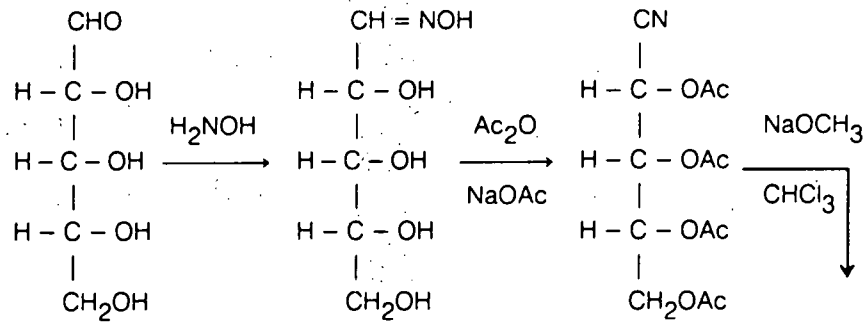
٥ - تحضير رف وفوهل (Ruff-Wohl synthesis) (إنقاص عدد ذرات الكربون في أحادية التسكر): هذه الطريقة عكس الطريقة السابقة حيث يتم تحويل الألدوهكسوزات إلى ألدوبنتوزات وذلك عن طريق إنقاص عدد ذرات الكربون بذرة واحدة ويمكن أن يتم ذلك بإحدى الطريقتين الآتيتين:

١ - تحضير رف: تتم أكسدة الألدوهكسوز بهاء البروم إلى الحمض الكربوكسيلي، الذي يحول فيما بعد إلى ملح الكالسيوم الذي يؤكسد بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين مع استخدام ملح الحديد كعامل مساعد إلى حمض ألفا - كيتوني. هذا الناتج الأخير يفقد ثاني أكسيد الكربون بسهولة عند التسخين وبذلك يحقق كسر الرابطة بين ذرة الكربون رقم (١)، (٢)، ومن ثم ينتج الألدوبنتوز. بالرغم من أن الناتج النهائي لهذا التفاعل لا يتم بنسبة عالية، إلا أن هذه الطريقة مفيدة لتحضير بعض ألدوبنتوزات. ولكن لسوء الحظ هذه الطريقة غير صالحة لتحويل الألدوبنتوزات إلى ألدونتروزات، وذلك بسبب انخفاض مردود النواتج. نجد أنه في مثل هذا التفاعل

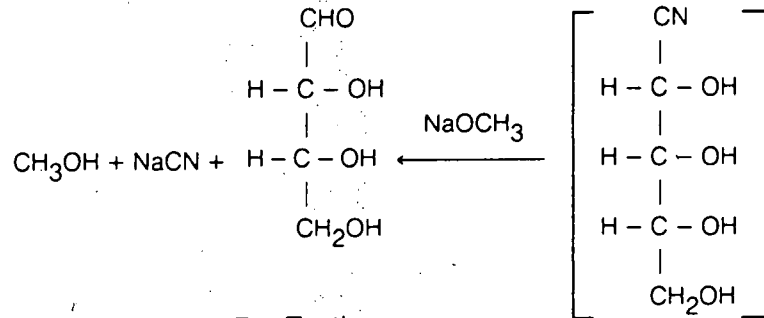


يفقد التماثل عند ذرة الكربون رقم (٢) وعليه يمكن تحويل كل من (D) - جلوكوز وكذلك (D) - مانوز واللذان يختلفان فقط عند ذرة الكربون رقم (٢) إلى (D) - أرابينوز.

ب - تحضير فوهل: يتم بهذه الطريقة الحصول على ناتج مشابه لما حصل في الطريقة السابقة حيث يتم تحويل ألدهوكسوزات إلى ألدوبنتوزات، كما يتم بهذه الطريقة تحويل ألدوبنتوزات إلى ألدوتروزات. هذه الطريقة هي بشكل عام عكس طريقة كيليان - فيشر. حيث يتم تحويل ألدوز إلى أوكسيم (Oxime) وذلك بمعاملته بهيدروكسيل أمين. يعامل الناتج بحمض الخلل اللأمائي وخلات الصوديوم لأستلة مجموعات الهيدروكسيل، ثم يتم انتزاع جزيء ماء من المركب فتتحول مجموعة الأوكسيم إلى نيترايل والذي بدوره يعامل بنترات الفضة النشادرية أو بمحلول ميثوكسيد الصوديوم فتتحلل مجموعات الأستر مائياً. كما يفقد جزيئاً من حمض الهيدروسيانيك. وبذلك يتكون ألدوز ينقص عن الألدوز الأصلي بذرة كربون واحدة. وكمثال على ذلك يمكن تحويل (D) - رايبوز إلى (D) - أريثروز.



D - Ribose

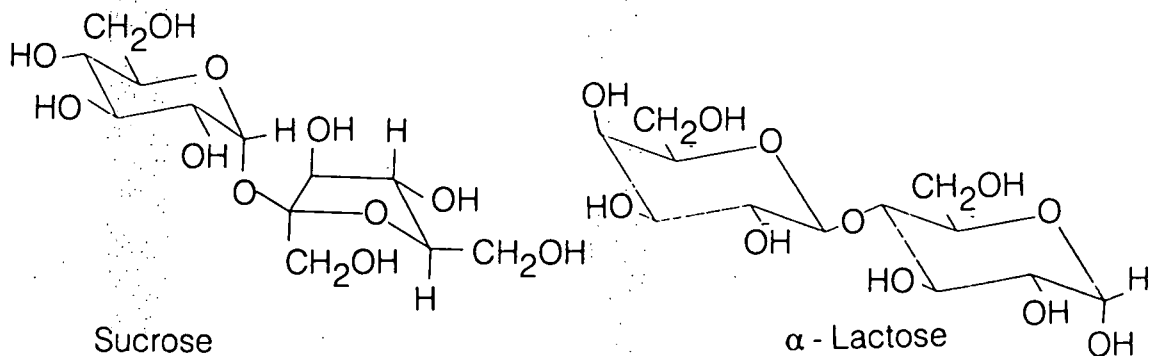


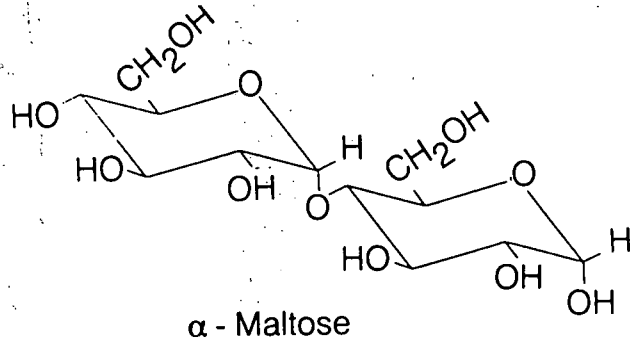
٦ - تخمر الكربوهيدرات أحادية السكر: التخمر يحدث فقط على السكريات التي تحتوي على ثلاث أو ست أو تسع ذرات من الكربون في الجزيء الواحد. فمثلاً يتخمر (D) - جلوكوز بسهولة عند درجة ٢٠°م إلى ٣٠°م بواسطة إنزيم الزيميز الموجود في الخميرة، وأهم نواتج التخمر هو الكحول الإيثيلي وثاني أكسيد الكربون.

### الكربوهيدرات قليلة السكر

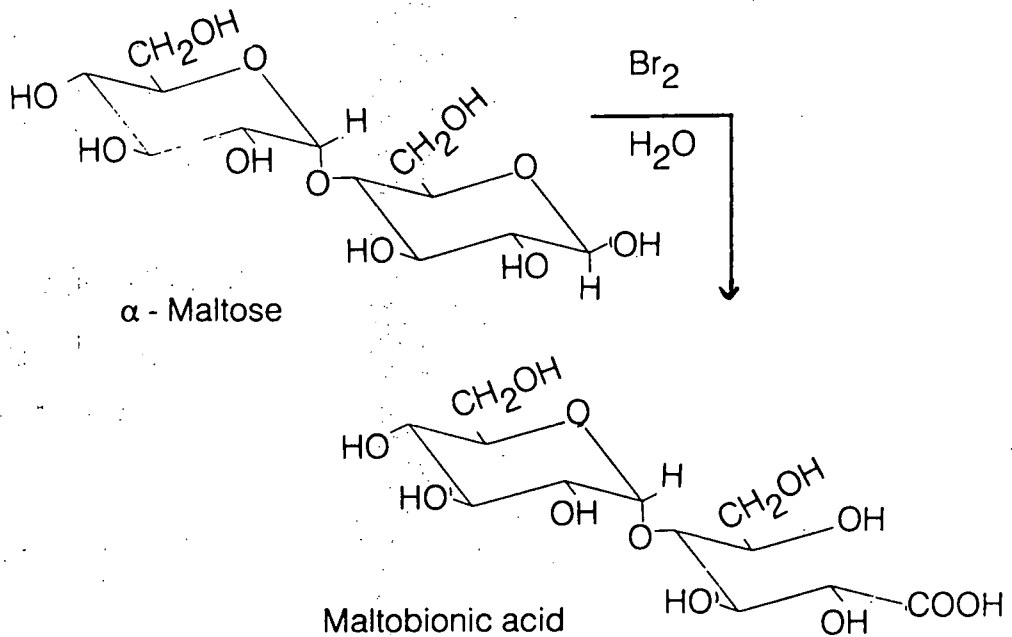
هي كربوهيدرات مشتقة من جزيئين إلى ثمانية أجزاء من كربوهيدرات أحادية السكر بنزع جزيء من الماء من كل جزيئين متتاليين، والتي تعطي عند تحليلها جزيئين إلى ثمانية أجزاء من تلك السكاكر الأحادية. أكثرها شيوعاً السكريات الثنائية والتي تعتبر مشتقة من جزيئين من كربوهيدرات أحادية السكر بنزع جزيء ماء منها. تتكون وحدات الكربوهيدرات أحادية السكر في هذه المركبات من الهكسوزات، والتي قد تكون متشابهة أو مختلفة، والمرتبطة بروابط جليكوسيدية حيث يتصلان ببعضهما بواسطة ذرة أكسجين.

أهم السكريات الثنائية هو السكروز (Sucrose) أو سكر القصب، واللاكتوز (Lactose) أو سكر اللبن، والمالتوز (Maltose) أو سكر الشعير، وجميعها حلوة المذاق وقابلة للذوبان في الماء. وهي تتحلل مائياً إلى جزيئين من كربوهيدرات أحادية السكر، ويتم ذلك إما بالحموض المعدنية المخففة أو بواسطة الأنزيمات المناسبة. فمثلاً إنزيم الأنفرتاز (Invertase) يحلل السكروز إلى كل من الجلوكوز (سكر العنب) والفركتوز (سكر الفاكهة)، أما إنزيم اللاكتاز (Lactase) فيحلل اللاكتوز إلى الجلوكوز والجلالكتوز، وأنزيم المالتاز (Maltase) يحلل المالتوز إلى جزيئي جلوكوز.



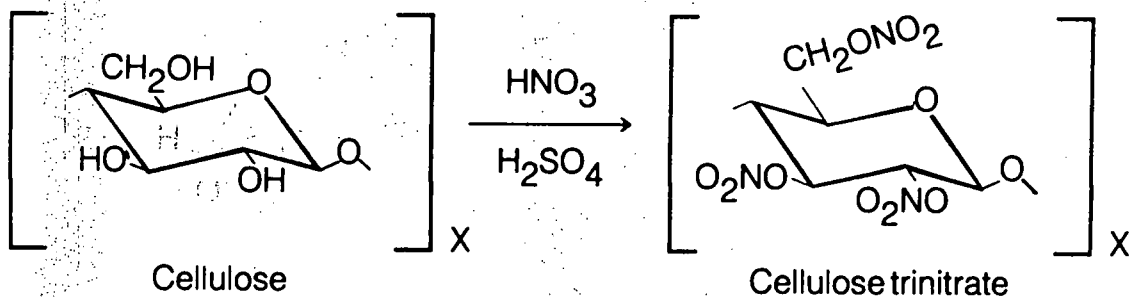
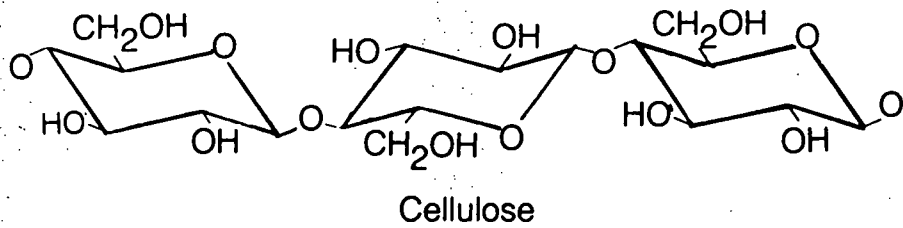


بعض هذه السكريات مثل اللاكتوز والمالتوز تختزل محلول فهلنج ومحلول تولينز، وبذلك تعرف بالسكريات المختزلة، كما أن لها القدرة على تكوين أوزونونات مع فينل هيدرازين. والبعض الآخر مثل السكروز ليست له خواص اختزالية كما أنه لا يكون أوزازونا. هذا يدل على أن جزيء السكروز لا يحتوي على مجموعة كربونيل، سواءً حرة أو على شكل هيمي أسيتال، وأن الإتحاد بين جزيء الفركتوز والجلوكوز لتكوين جزيء السكروز يتم بين المجموعة الكيتونية في جزيء الفركتوز والمجموعة الألدهيدية في جزيء الجلوكوز. وبذلك تختفي المجموعات الفعالة في السكروز بينما يحتفظ كل من جزيء اللاكتوز وجزيء المالتوز بمجموعة ألدهيد على شكل هيمي أسيتال.

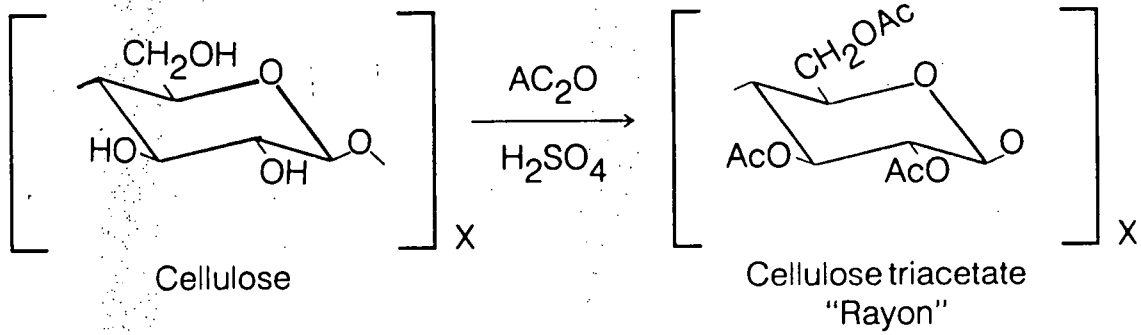




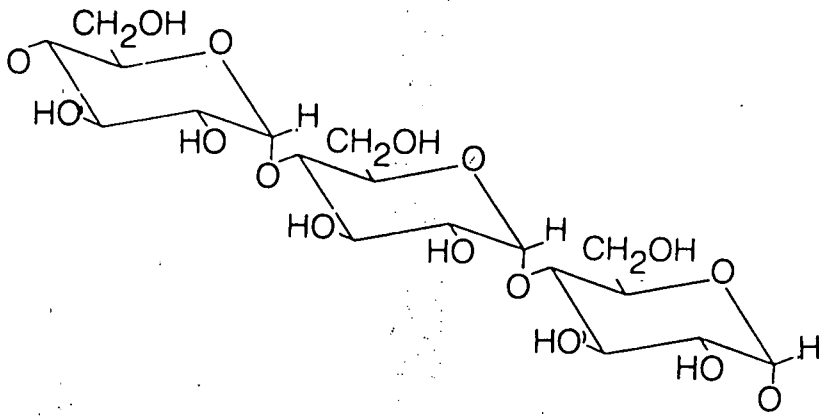
ثمانين إلى مائة وحدة من السكاكر الأحادية، ولكن بعضها يتألف من عدد هائل من وحدات السكاكر الأحادية، فعلى سبيل المثال السليلوز (Cellulose) يتكون من متوسط ثلاثة آلاف وحدة جلوكوز للجزيء الواحد من السليلوز. والسيللوز هو أكثر المركبات العضوية الموجودة في الطبيعة شيوعاً. حيث يكون الجزء الأساسي من جدار الخلية النباتية. ويمكن الحصول على السليلوز النقي من القطن حيث يشكل السليلوز ٩٠٪ منه. يتكون جزيء السليلوز من سلسلة غير متفرعة من وحدات بيتا - D - جلوكوز عن طريق روابط بيتا - جليكوسيدية وذلك باتصال ذرة الكربون رقم (١) في جزيء الجلوكوز بذرة الكربون رقم (٤) في الجزيء الآخر. يمكن تحلل السليلوز مائياً عن طريق معاملته بحمض الهيدروكلوريك المركز (٤٠٪) ليعطي جزيئات D - جلوكوز. يعطي السليلوز أسترات مع الحموض وذلك لكونه كحولاً عديد الهيدروكسيل. فمثلاً يعطي خلاص السليلوز وذلك بمعاملته بحمض الخل اللأمائي في جود حمض الكبريتيك. وتستخدم عادة تلك الخلاص في صناعة الأفلام واللدائن والبويات سريعة الجفاف. كما يعطي نترات السليلوز عند معاملته بمخلوط من حمض النيتريك والكبريتيك المركزين، حيث يتم تحويل بعض مجموعات الهيدروكسيل إلى أستر (نترات) وتعتمد طبيعة المركب الناتج على درجة تركيز المخلوط الحموض وعلى درجة الحرارة ومدة التفاعل. وتجدر الإشارة إلى أن نترات السليلوز التي تشمل حوالي ١٣٪ نيتروجين تستخدم في صناعة الكثير من المتفجرات.

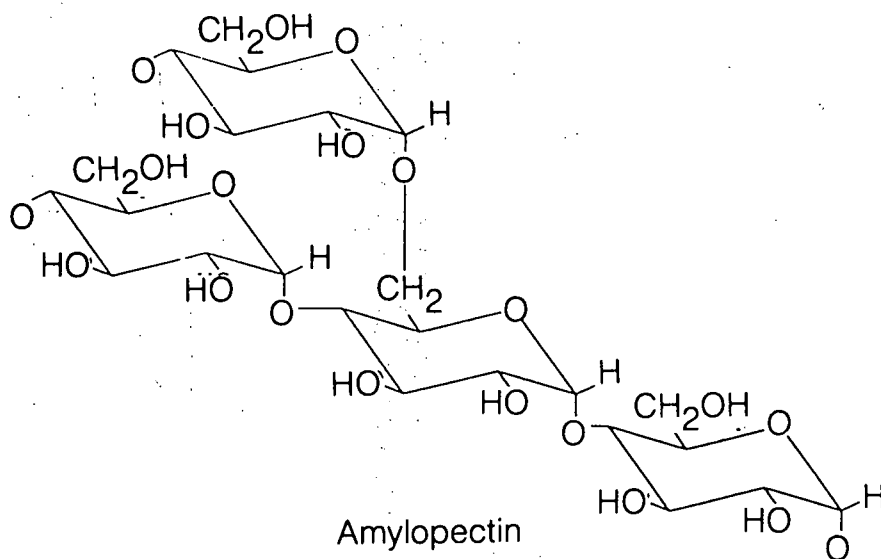






النشاء هو الكربوهيدرات العديد التسكر الثاني بعد السليلوز من ناحية الوفرة ويوجد في كثير من النباتات مختزناً في بذورها أو جذورها. ويمكن تقسيم النشاء الطبيعي إلى قسمين أحدهما يعرف بالأميلوز (Amylose) وهو عبارة عن سلسلة مستقيمة من وحدات ألفا - D - جلوكوز، ويوجد في القسم الداخلي للخلايا كما أنه يذوب في الماء الساخن. والآخر يعرف بالأميلوبكتن (Amylopectin) وهو عبارة عن سلسلة متفرعة من وحدات ألفا - D - جلوكوز، ويوجد في جدران الخلية وهو غير قابل للذوبان في الماء الساخن. النشاء مثل السليلوز يتحلل مائياً إلى D - جلوكوز حيث إن كلا نوعي النشاء يتكون من آلاف من وحدات  $\alpha$  - D - جلوكوز للجزيء الواحد من النشاء متصلة بعضها ببعض، وذلك باتصال ذرة الكربون رقم (١) في جزيء، بذرة الكربون رقم (٤) في الجزيء الآخر، وذلك في السلسلة المستقيمة الأساسية، ولكن السلسلة المتفرعة تتكون بالاتصال بين ذرة الكربون رقم (١)، (٦).

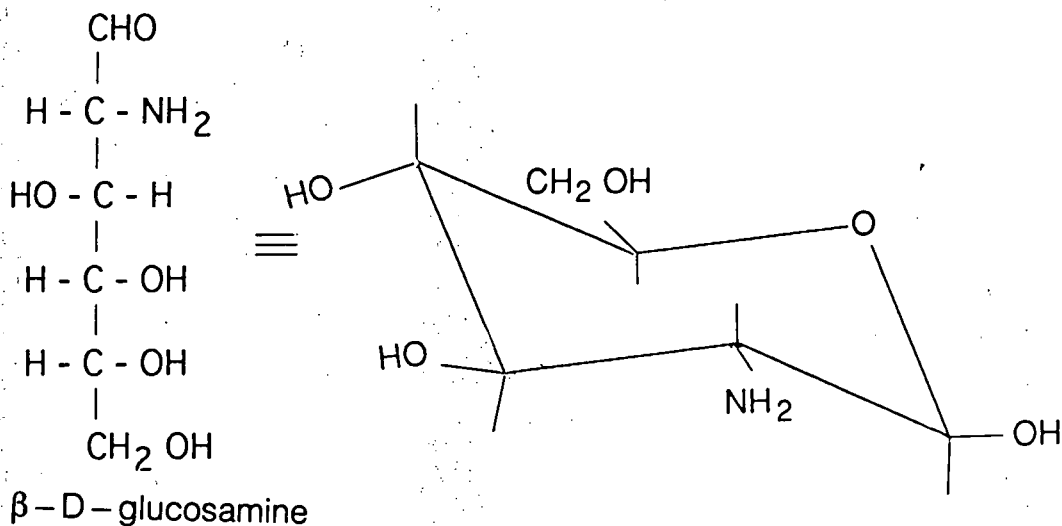


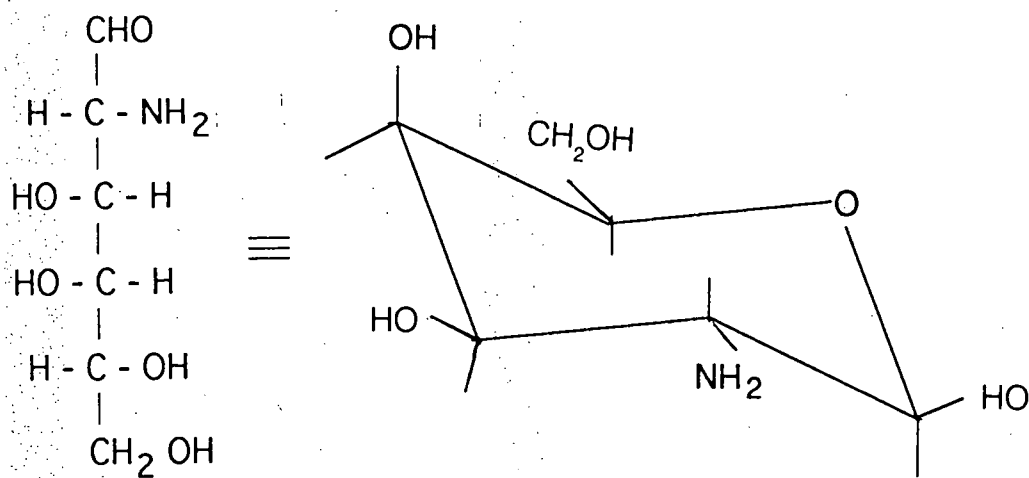


الجليكوجين (Glycogen) عبارة عن كربوهيدرات عديد التسكر والذي يشبه في تركيبه النشاء وخاصة الأميلوبكتن ولكنه متفرع بصورة أكبر، ويسمى بالنشاء الحيواني ويوجد في كبد وعضلات الحيوانات ويتكون من وحدات الجلوكوز.

### الكربوهيدرات الأمينية (سكاكر الأمينو):

تتميز هذه الكربوهيدرات بأن ذرة الكربون رقم ٢ ترتبط بمجموعة أمينية محل محل مجموعة الكحول (الهيدروكسيل). ومن الأمثلة الشائعة الوجود على هذه الكربوهيدرات هي كل من D-جلوكوزامين وكذلك D-جالاكتوز أمين. وهذه الأنواع من الكربوهيدرات تدخل في تركيب الكربوهيدرات عديدة التسكر التي يتكون فيها هيكل القشريات مثل الجمبري وغيره.

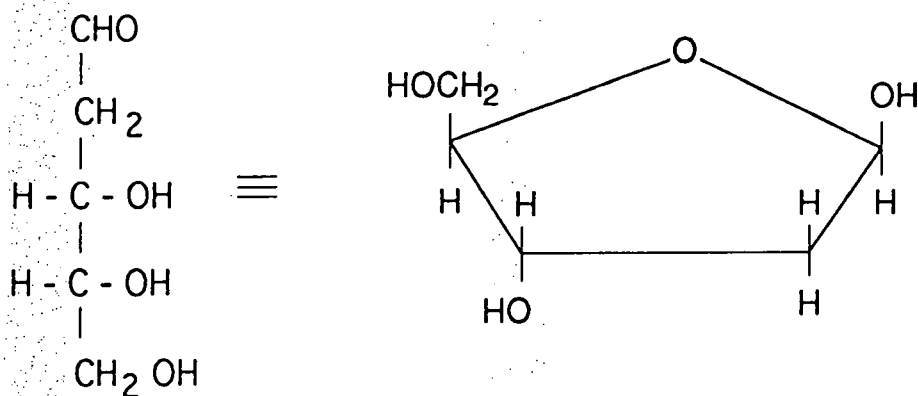




$\beta$ -D-galactosamine

### دي أكسي الكربوهيدرات (سكاكر دي أكسي):

هذه الأنواع من المركبات لا تنطبق عليها الصيغة العامة للكربوهيدرات. وتتميز بأن ذرة الكربون رقم ٢ ترتبط بذرة هيدروجين تحمل محل مجموعة الكحول (الهيدروكسيل). وأهم أفراد هذه المجموعة ٢ - دي أكسي - D - رايبوز والذي يدخل في تركيب الحامض النووي DNA. ويسمى هذا السكر بذكر رقم ذرة الكربون التي استبدلت فيها مجموعة (OH). بذرة هيدروجين يلي ذلك ذكر كلمة «دي أكسي» ثم يكتب اسم السكر المطابق وهو D-رايبوز (أنظر صفحة ١٥٥ لمقارنة الصيغة البنائية).



$\beta$ -2-Deoxy-D-ribose

## أسئلة

- س ١ - كم عدد المتشكلات الفراغية للكتوبنتوز؟
- س ٢ - بين المتشكلات الضوئية لـ D - الدوهكسوزات التي تعطي ميزو حمض سكاريك عند الأكسدة بحمض النتريك.
- س ٣ - إذا افترضنا أن لدينا ثلاثة الدوهكسوزات ١ ، ٢ ، ٣ . إذا اختزل كل من ١ ، ٢ أعطيا الناتج نفسه ، لكنها يختلفان في الفينيل أوزازون الناتج من التفاعل مع فينيل هيدرازين . أما ٢ ، ٣ فإنهما يتفقان في الفينيل أوزازون ويختلفان في ناتج الاختزال . ما هي تلك الألدوهكسوزات إذا افترض أنها جميعاً تنتمي إلى طائفة D ؟
- س ٤ - كم عدد ذرات الكربون غير المتماثلة في جزئيء الرافينوز؟
- س ٥ - ارسم وضع الكرسي لجزئئات الجلوكوز لتبين كيفية ارتباطها لتكون السليلوز.
- س ٦ - كيف يمكن تحويل الجلوكوز جزئياً إلى المانوز؟

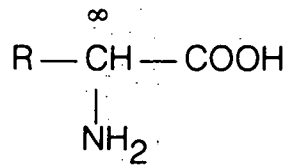
## الفصل السابع

### الحموض الأمينية والبروتينات

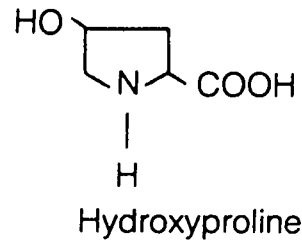
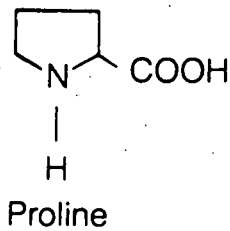
#### مقدمة

تعتبر الحموض الأمينية اللبنة التي تقوم عليها جزيئات البروتينات الضرورية لبناء الجسم. لذا، فإن دراسة تركيب وخصائص تلك الحموض ضرورية جداً لفهم البروتينات.

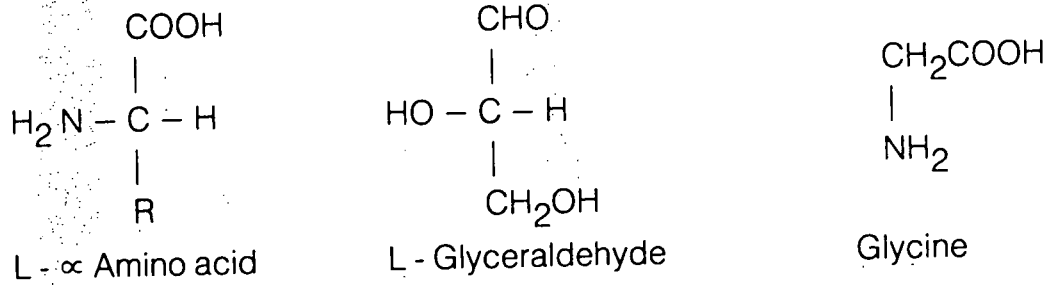
فجميع الحموض الأمينية الناتجة من تحلل البروتينات تحمل مجموعة أمينية  $-NH_2$  في وضع ألفا ( $\alpha$ ) بالنسبة لمجموعة كربوكسيل الحمض، لذا تسمى هذه المركبات بالحموض - ألفا - الأمينية ( $\alpha$  - Amino acids) كما أن ذرة الكربون ألفا ترتبط بذرة هيدروجين (فيما عدا حالات قليلة) أما الرابطة الرابعة على ذرة الكربون ألفا فهي متصلة بمجموعة تختلف من مركب إلى آخر. والمجموعات الداخلة في تركيب البروتينات هي مجموعات أمينية أولية فيما عدا البرولين (Proline) والهيدروكسي برولين (Hydroxyproline) حيث يحمل كل منهما مجموعة أمينية ثانوية.



الصيغة العامة للحموض - ألفا - أمينية



وتشترك الحموض الأمينية المستخلصة من البروتينات الطبيعية فيما عدا الجليسين (لا يحتوي على ذرة كربون غير متماثلة) في كونها تمتلك ترتيب (L) على ذرة الكربون ألفا أي الترتيب النسبي نفسه الموجود في (L) جليسرالدهيد (L-Glyceraldehyde).



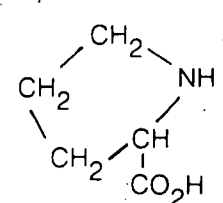
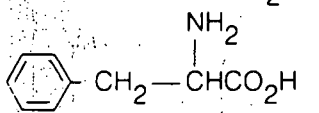
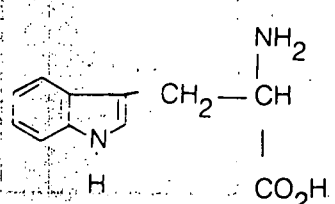
ويبلغ عدد تلك الحموض الأمينية الناتجة من تحلل البروتينات الطبيعية حوالي ٢٢ حمضاً أمينياً. وهذه يمكن تكوينها داخل أجسام بعض الكائنات الحية الحيوانية والنباتية، حيث إن هناك عدداً من الكائنات الحية العليا (كالإنسان) ليست لها القدرة على تكوين جميع الحموض الأمينية الضرورية للنمو داخل جهازها الهضمي - أشير إلى هذه الحموض بنجمة في جدول (٧-١) - لذا فإنه يجب توافرها في الغذاء الخاص بهذه الكائنات.

### الحموض الأمينية

#### التسمية

تم تسمية الحموض الأمينية بالطريقة الشائعة وبالرغم من أن هذه التسمية لاتعطي وصفاً كاملاً للمركب لكنها تتميز بأنها أقصر من التسمية النظامية (طريقة قواعد جنيف) IUPAC جدول (٧-١) كما أنها تدل على مصدر أو خصائص المادة، فمثلاً الحمض الأميني أسبارجين (Asparagine) سمي بهذا الاسم لأنه عزل من عصير الاسبارجوس (Asparagus) كما أن جليسين (Glycine) أتت من كلمة يونانية بمعنى حلو وهكذا...

جدول (٧ - ١) الحموض الأمينية الناتجة من تحلل البروتينات الطبيعية

الصيغة البنائية	الرمز والاسم	الصفة الحمضية
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{H}-\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	Glycine جلايسين gly	متعادل
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	Alanine ألانين ala	متعادل
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	Valine * فالين val	متعادل
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2-\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	Leucine * الليوسين leu	متعادل
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	Isoleucine * آيزوليوسين ile	متعادل
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	Methionine * ميثيونين met	متعادل
	Proline برولين pro	متعادل
	Phenylalanine * فينيل ألانين phe	متعادل
	Tryptophan * تريبتوفان trp	متعادل
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{HOCH}_2-\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	Serine سيرين ser	متعادل
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	Threonine * ثريونين thr	متعادل

\* حموض أمينية ضرورية لنمو الإنسان ولكنه لا يستطيع بناءها في الجهاز الهضمي.

## تابع جدول (٧ - ١) الحموض الأمينية الناتجة من تحليل البروتينات الطبيعية

الصفة البنائية	الرمز والاسم	الصفة الحمضية
$\text{HSCH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CHCO}_2\text{H}}}$	Cysteine سيستين cys	متعادل
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CHCO}_2\text{H}}}$	Tyrosine تايروسين tyr	متعادل
$\text{H}_2\text{NC(=O)CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CHCO}_2\text{H}}}$	Asparagine أسبارجين asn	متعادل
$\text{H}_2\text{NC(=O)CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CHCO}_2\text{H}}}$	Glutamine جلوتامين gln	متعادل
$\text{HOC(=O)CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CHCO}_2\text{H}}}$	Aspartic acid حمض أسبارتيك asp	حمضي
$\text{HOC(=O)CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CHCO}_2\text{H}}}$	Glutamic acid حمض جلوتاميك glu	حمضي
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CHCO}_2\text{H}}}$	Lysine* لايسين lys	قاعدى
$\text{H}_2\text{NC(=NH)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CHCO}_2\text{H}}}$	Arginine أرجينين arg	قاعدى
$\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CHCO}_2\text{H}}}$	Histidine هيستادين his	قاعدى

## التصنيف Classification

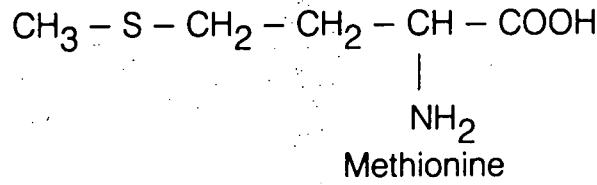
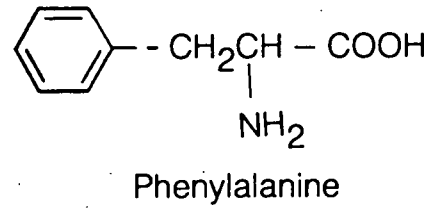
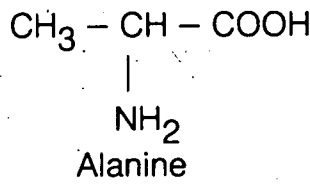
لقد صنفت الحموض الأمينية الطبيعية تبعاً لنوعية المجموعات الجانبية إلى أربعة

أصناف.



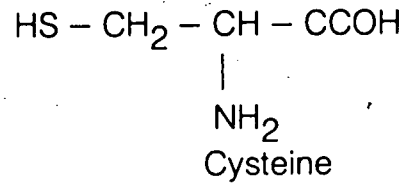
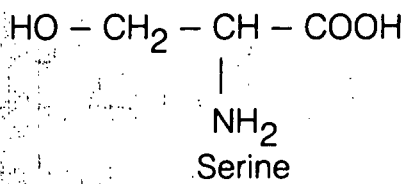
## ١ - الحموض الأمينية غير القطبية

وتكون فيها السلاسل الجانبية إما أليفاتية أو أروماتية أو مشتقات الثيولات وتتناقص ذوبانية هذه المركبات في الماء كلما ازداد حجم السلسلة الجانبية، ومن أمثلة هذه المركبات ألانين (Alanine) وفينيل ألانين (Phenylalanine) وميثيونين (Methionine).



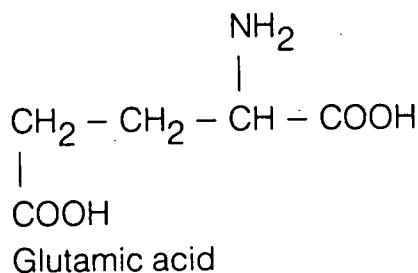
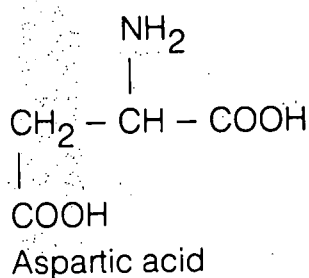
## ب - الحموض الأمينية القطبية

وتحتوي السلاسل الجانبية فيها على مجموعات قطبية مثل مجموعة الهيدروكسيل أو مجموعة الثيول وتتميز بقابليتها للذوبان في الماء بصورة أكبر من سابقتها. ومن أمثلة هذه المركبات سيرين (Serine) وسيستين (Cysteine).



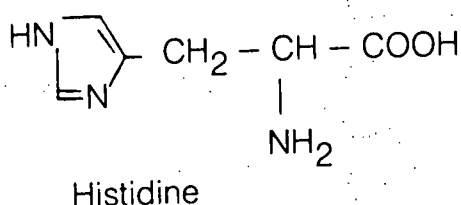
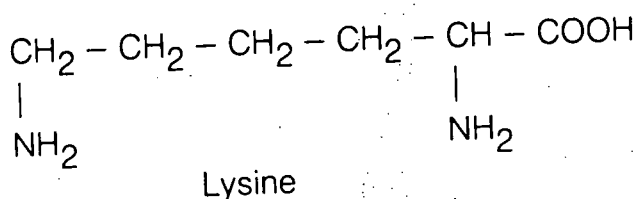
## ج - الحموض الأمينية الحمضية (ثنائية مجموعة الكربوكسيل)

وهذه المركبات فيها مجموعتان حمضيتان بالإضافة إلى المجموعة الأمينية القاعدية، لذلك فهي تمتاز بسهولة ذوبانها في الماء، من أمثلتها حمض أسبارتيك (Aspartic acid) وحمض جلوتاميك (Glutamic acid).



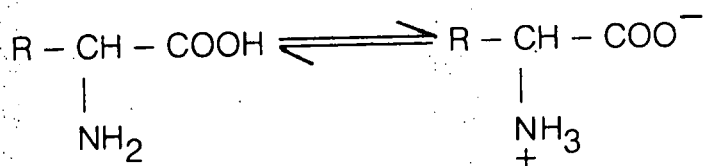
### د - الحموض الأمينية القاعدية

وسميت بهذا الاسم لأنها تحتوي على مجموعتي أمين ومجموعة حمضية واحدة وتذوب هذه المركبات في الماء بسهولة تامة ومن أمثلتها لايسين (Lysine) وهيستدين (Histidine).



### Amino acids as dipolar ions

مع أن الحموض الأمينية فيها مجموعة أمينية ومجموعة حمضية إلا أن بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لاتتوافق مع هذا التركيب وذلك بسبب أن بروتون مجموعة الكربوكسيل  $\text{COOH}$  - في تلك الحموض الأمينية ينتقل إلى المجموعة القاعدية  $\text{NH}_2$  - كتفاعل داخلي بين حمض وقاعدة لتتكون حموض أمينية على هيئة أيونات ثنائية القطبية أو أملاح داخلية [تسمى أيضاً الأيون المزدوج (Zwitter ion)].

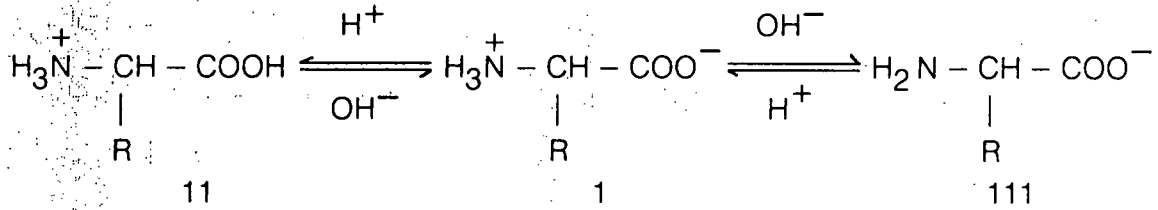


Dipolar ion (Zwitterion)

ونظراً لوجود الحموض الأمينية على هيئة أملاح فمن المتوقع أن تتصرف كتصرف الأملاح لذا فهي صلبة ولها درجات انصهار عالية وكثيراً ما تتفكك تلك قبل الوصول إلى درجات انصهارها. كما أنها لا تذوب في المذيبات العضوية غير القطبية مثل إيثر البترول والبنزين لكنها تذوب في الماء بسهولة.

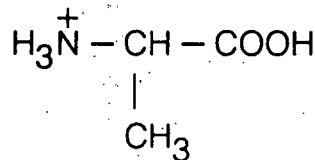
### الخواص الحمضية والقاعدية Acid-Base properties

تظهر الحموض الأمينية عادة الصفات الحمضية والقاعدية في المحاليل المائية لذلك فهي تمتلك الخاصية الأمفوتيرية (أي قدرتها على التفاعل مع الحموض وكذلك مع القواعد). ويعتمد سلوك الحمض الأميني على الوسط الذي يتوافر فيه ذلك المركب



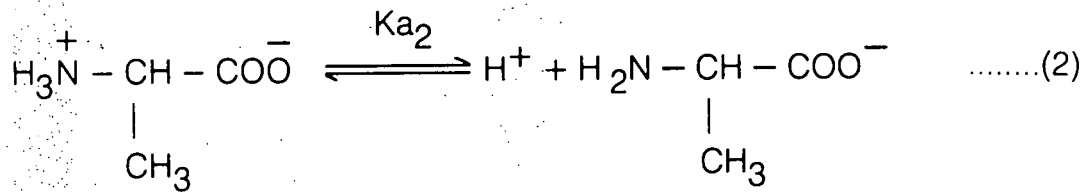
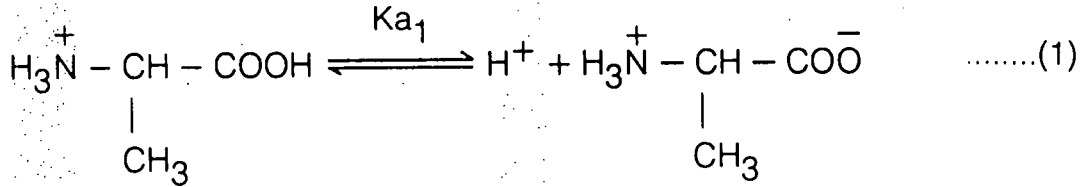
(أي قيمة درجة الحموضة pH)، ويعتمد كذلك على طبيعة الحمض الأميني. ففي المحاليل ذات الصفة الحمضية القوية توجد جميع الحموض الأمينية على هيئة كاتيونات (II)، أما في المحاليل القاعدية القوية فجميع الحموض الأمينية توجد على هيئة أنيونات (III)، وعندما تكون قيمة pH للمحلول متوسطة فتسمى نقطة التكافؤ الكهربائي (Isoelectric point) وفيها يتساوى تركيز الأنيونات والكاتيونات وذلك بأن توجد جميع الجزيئات في المحلول على هيئة أيون مزدوج (I) "Zwitterion" وتكون محصلة سريان الشحنات الكهربائية صفراً (جميع الجزيئات متعادلة كهربائياً).

وبمعاينة منحنى المعايرة شكل ٧-١ لمركب الألانين مثلاً نجد أنه في المحلول الحمضي القوي (قيمة pH منخفضة) فإن الألانين يوجد بشكل رئيس على الصورة

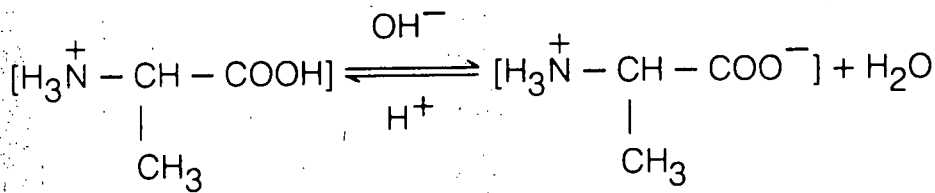


الكاتيونية التالية:

وعندها فإن الملح الناتج يسلك سلوك حمض ثنائي (Dihydric acid)

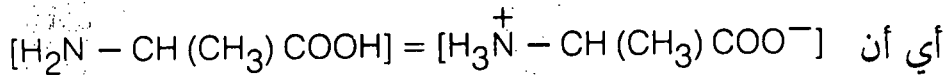


لذلك نجد أن المحلول الحمضي (pH=0) للحمض الأميني الألائن بحاجة إلى مكافئين من القاعدة لكي تتحول جميع جزيئات الحمض الأميني الموجودة على هيئة كاتيونات إلى جزيئات الحمض الأميني على هيئة أنيونات. فمثلاً عند البدء بإضافة نصف مكافئ من القاعدة فقط فإن نصف جزيئات الحمض الأميني الكاتيوني تتحول إلى الألائن (قاعدة مرافقة).



الحمض  
[Acid]

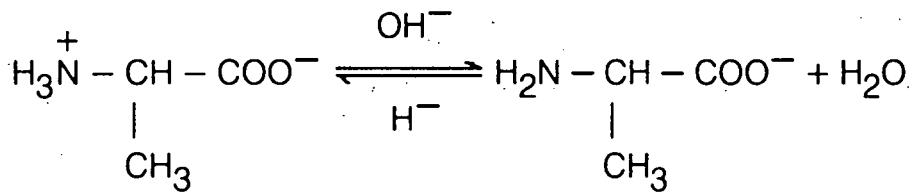
القاعدة المرافقة  
[Conjugated base]



وتصبح قيمة pH في هذه النقطة مساوية لـ pKa وتساوي ٢,٣٥ كما يتضح من الشكل (١-٧) (إن انفصال البروتون يعود إلى تأين مجموعة COOH - وليست مجموعة NH<sub>3</sub><sup>+</sup> - حيث إنها المجموعة الأكثر حمضية ويعود ذلك إلى القاعدية العالية لمجموعة

الأمين  $-NH_2$  مقارنة بمجموعة أيون الكربوكسيل  $-COO^-$  مما يقلل من قاعدية أيون الكربوكسيل وبالتالي يسهل انفصال البروتون منها هو التأثير الإيجابي الكبير للمجموعة  $-NH_2$  والموجودة على الموقع  $\alpha$  بالنسبة لمجموعة أيون الكربوكسيل.

بعد اكتمال إضافة مكافئ واحد من القاعدة فإن الناتج الرئيس هو الألائين (أيون مزدوج) فقط وتكون قيمة pH في هذه النقطة مساوية لحمضية الحمض الأميني نفسه في الماء النقي وتسمى بنقطة التكافؤ الكهربائي وتساوي ١, ٦ للألائين. وباستمرار إضافة نصف مكافئ آخر من القاعدة على الألائين فإن نصف جزيئات الحمض الأميني السابق تتحول إلى جزيئات الحمض الأميني الأنيوني.



وعندها تصبح قيمة pH مساوية لـ  $pK_{a2}$  وتساوي ٩, ٧٨. ويمكن استنتاج أن تركيب الحمض الأميني في المحلول يعتمد على قيمة pH والتي تتبع قيمة  $pK_a$  للحمض الضعيف (الألائين) من خلال معادلة هندرسن - هاسيل باخ (Henderson-hasselbach equation) كما يتضح من المعادلات التالية:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}]}$$

from equation (1)  
or equation (2)

$$K_a = [\text{H}^+] \frac{[\text{Conjugate base}]}{[\text{Acid}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Conjugate base}]}$$

ويأخذ لوغاريتم كلا الجانبين في المعادلة السابقة فإننا نحصل على :

$$\log [H^+] = (\log K_a) \left( \log \frac{[Acid]}{[Conjugate base]} \right)$$

وبضرب كلا الطرفين بـ - ١ نحصل على ما يلي :

$$- \log [H^+] = (- \log K_a) \left( - \log \frac{[Acid]}{[Conjugate base]} \right)$$

وحيث إن :

$$\begin{aligned} - \log [H^+] \\ - \log K_a = pK_a \end{aligned}$$

وكذلك

$$- \log \frac{[acid]}{[Conjugate base]} = + \log \frac{[Conjugate base]}{[Acid]}$$

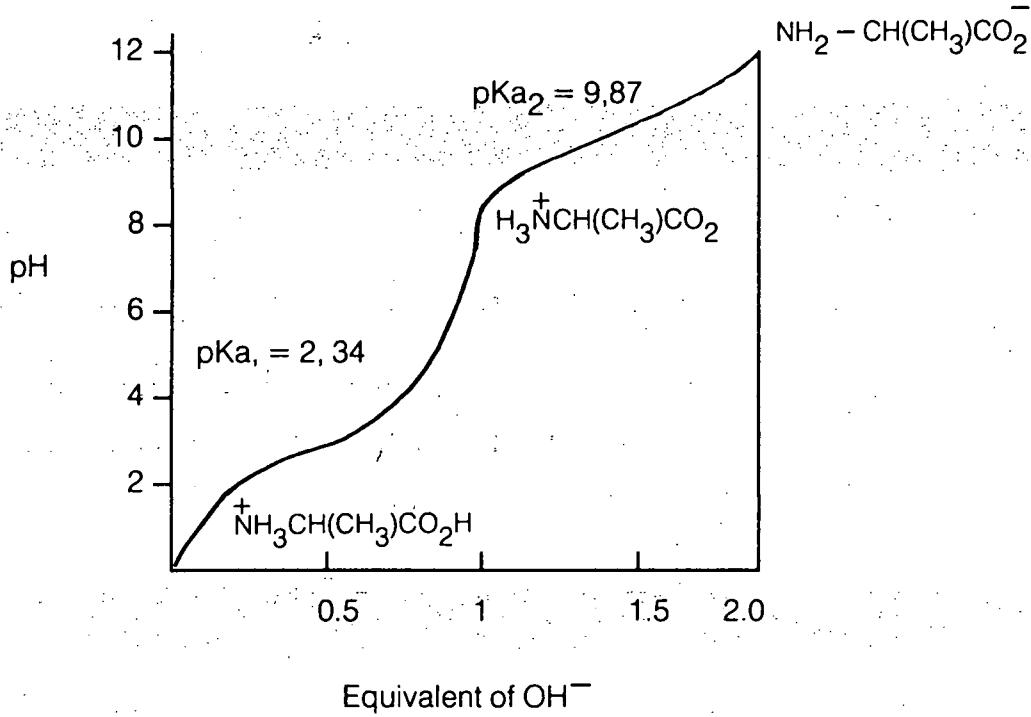
فإن معادلة هندرسن - هاسيل باخ تصبح :

$$pH = pK_a + \log \frac{[Conjugate base]}{[Acid]}$$

وحيث إن pKa ثابتة عند درجة حرارة معينة لأي حمض من الحموض فإن قيمة pH تتبع لنسب تركيز القاعدة المرافقة والحمض وعندما يوجد الحمض الضعيف وملحة (القاعدة المرافقة) في تراكيز متساوية، أي أن :

$$\frac{[Conjugate base]}{[Acid]} = 1$$

فإن  $\text{Log } 1 = 0$  وتصبح قيمة pH للنظام مساوية لـ pKa (معادلة هندرسن - هاسيل باخ).  
 $\text{pH} = \text{pKa}$



شكل (١-٧) منحنى معايرة هيدروكلوريد الألانين

### تحضير الحموض - ألفا - أمينية Preparation of $\alpha$ - amins acids

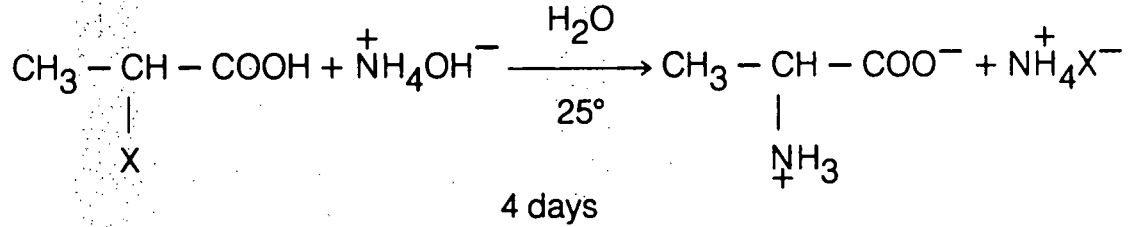
لقد أمكن تحضير الحموض الأمينية (المستمدة من مصادر طبيعية كالبروتينات) تجارياً للاستفادة منها كغذاء وفي زيادة حلاوة وطعم الأغذية المحضرة وكمواد كيميائية تستخدم في الدراسات التي تجري في الكيمياء الحيوية. وأهم الطرق العامة المستخدمة لتحضير هذه المركبات ما يلي:

#### ١ - تفاعل الحموض - ألفا - الهالوجينية مع الأمونيا

##### Reaction of $\alpha$ - halo acids with ammonia

وفي هذه الطريقة أمكن تحضير الحموض - ألفا - الأمينية بإضافة حمض هالوجيني

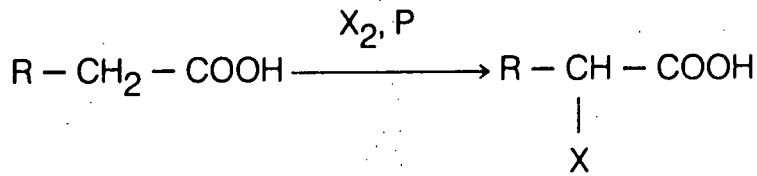
إلى كمية كبيرة من محلول الأمونيا المائي المركز كما في المعادلة الآتية:



$\alpha$ -Halo propionic acid  
X = Cl Or Br

Alanine  
70% Yield

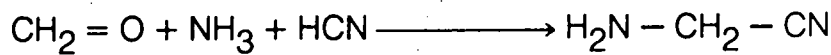
هذا ويمكن الحصول على الحموض - ألفا - الهالوجينية بالطريقة المعروفة بهلجنة هل - فولهارد - زيلنسكي (Hell - Volhard - Zelinsky halogenation) وفيها تتفاعل الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية مع الكلور أو البروم في وجود الفوسفور.



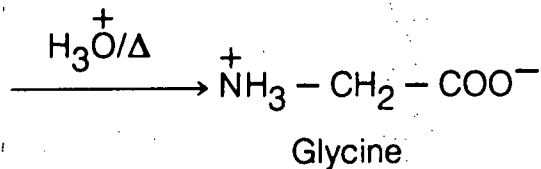
٢ - ألفا - أمينو نيتريل  $\alpha$  - Amino nitrile

(طريقة ستريكر Strechor synthesis)

تعتمد هذه الطريقة على التحلل المائي لـ ألفا - أمينونيتريل ( $\alpha$ -Amino-nitrile) الذي يحضر من معاملة الألديدات الأليفاتية بالأمونيا وسيانيد الهيدروجين. فعند استخدام الفورمالدهيد على سبيل المثال فإنه ينتج الجليسين.

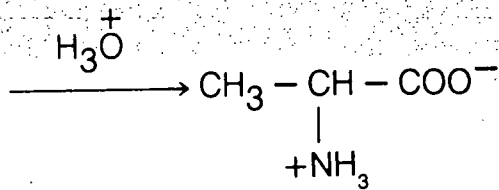
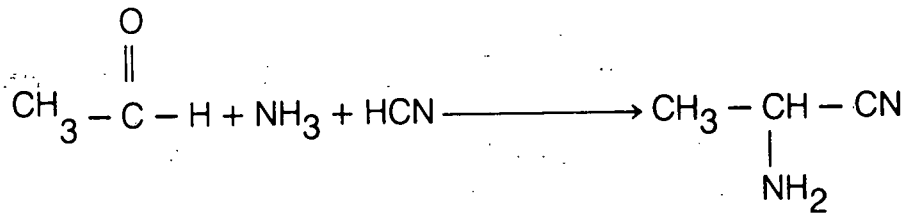


$\alpha$  - Aminonitrile  
(Intermediate)





وعندما يجري التفاعل السابق مع الأستالدهيد فإنه ينتج ألانين (Alanine).

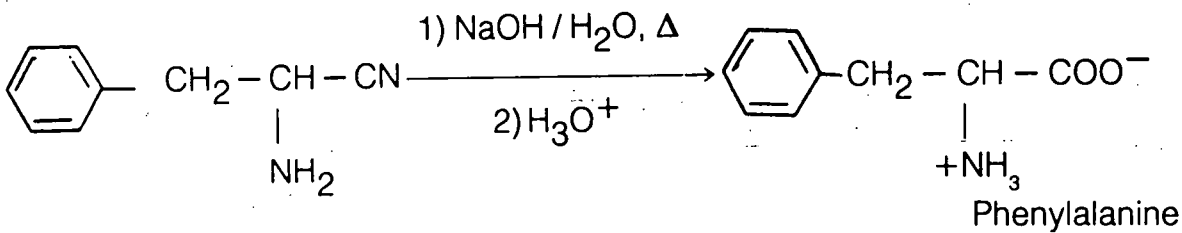
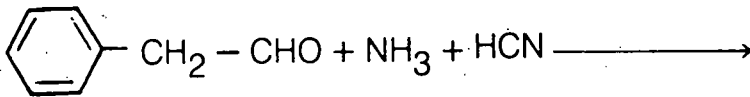


Alanine

ويمكن تحضير مشتقات ألانين (Alanine derivatives) مثل فينيل ألانين

(Phenyl alanine) عندما يجري التفاعل السابق مع فينيل أستالدهيد

(Phenylacetaldehyde) كما يتبين ذلك من المعادلات التالية:



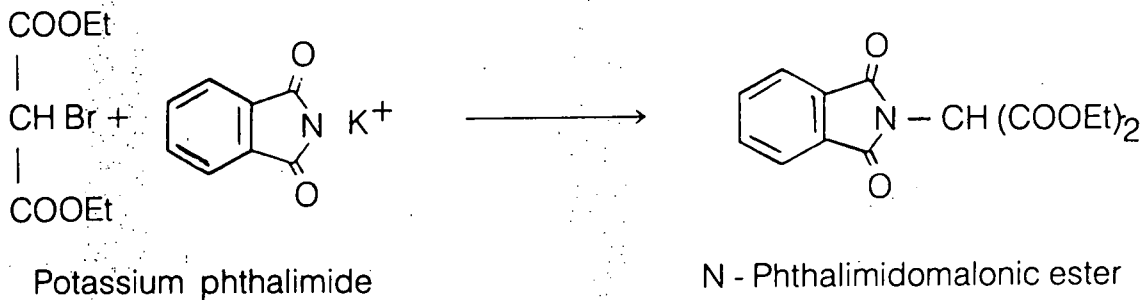
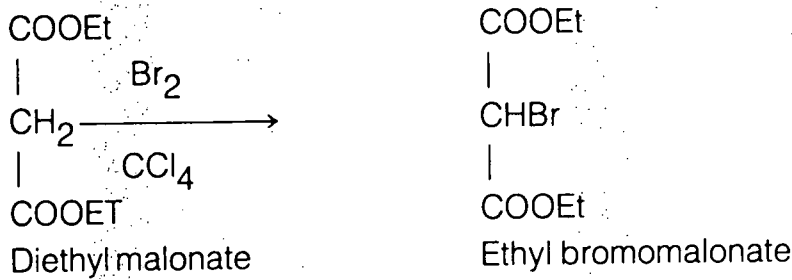
### ٣ - من إسترات أيميدو مالونيك وأيميدو مالونيك

From imido malonic esters and amido malonic esters

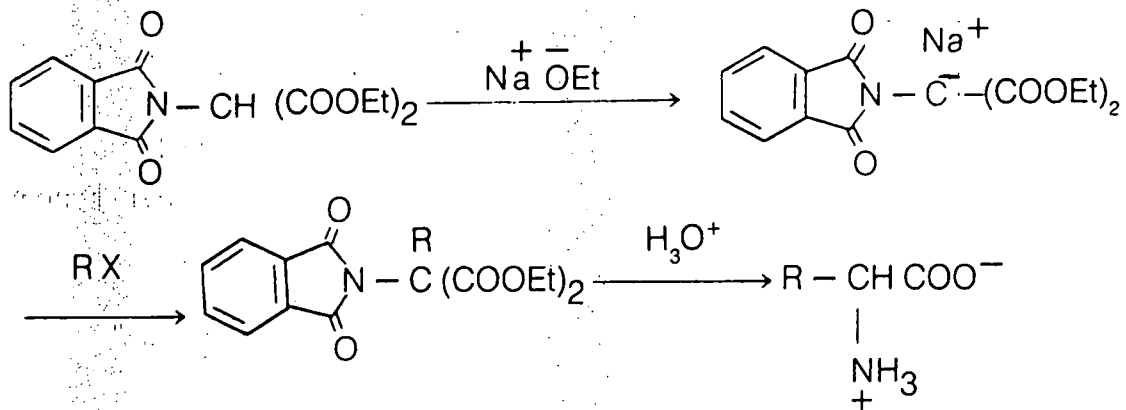
وتعتبر هاتان الطريقتان من الطرق المهمة لتحضير عدد كبير من الحموض - ألفا -

الأمينية.

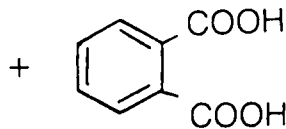
١- من إسترات ايميدومالونيك: ويمكن تحضير هذه الاسترات بمعاملة ثنائي الاثيل مالونيت (Diethyl malonate) بالبروم ليعطي البروميد الذي يتفاعل مع الملح البوتاسيومي للفثاليميد كما يتضح من المعادلات التالية:



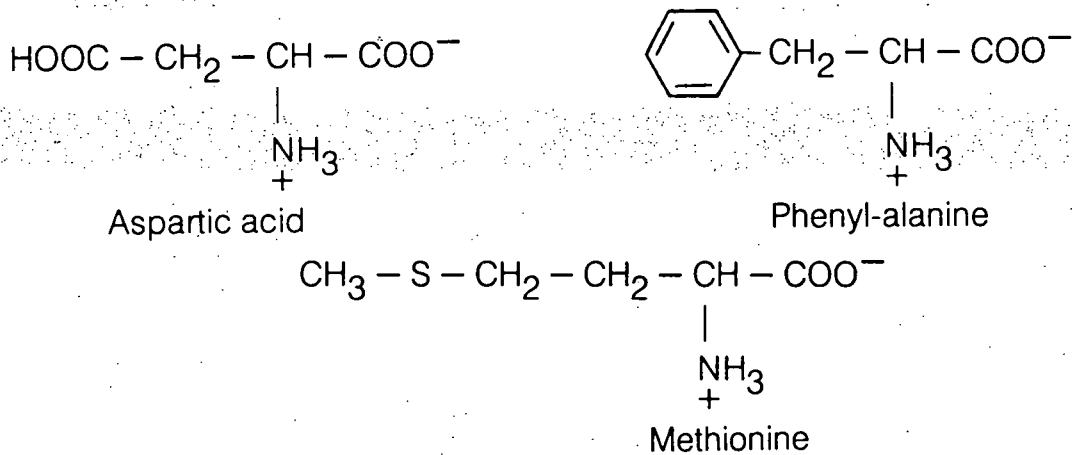
وعند التحلل المائي للمركب N-فثاليميد مولونيك إستر فإن الحمض الأميني الناتج هو الجليسين. أما إذا كانت عملية التحلل المائي بعد إضافة المجموعة الألكيلية R فإن الحموض الأمينية الناتجة تختلف تبعاً لنوعية المجموعة الألكيلية (R).



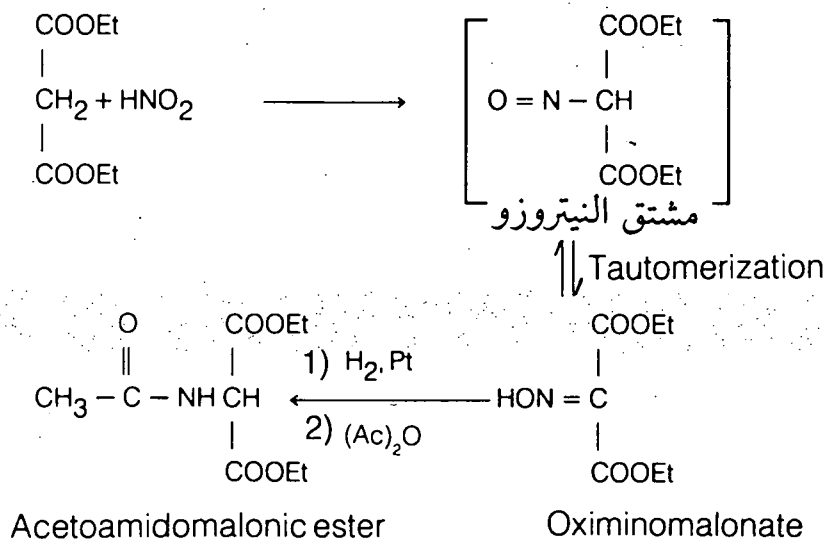
R = Alkyl group  
n = Cl or Br



فعلى سبيل المثال عندما تكون المجموعة الألكيلية  $\text{CH}_2\text{COOH}$  - أو  $\text{CH}_2$  - أو  $\text{C}_6\text{H}_5$  - أو  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S-CH}_3$  فإن الحموض الأمينية الناتجة هي حمض إسبارتيك (Aspartic Acid) أو فينيل ألانين (Phenyl-alanine) أو الميثيونين (Methionine) على التوالي .

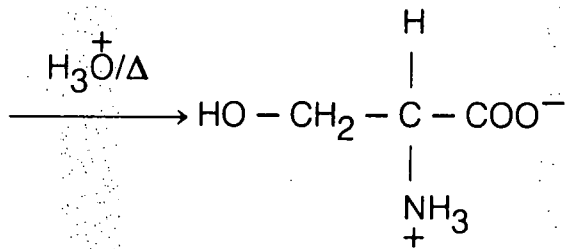
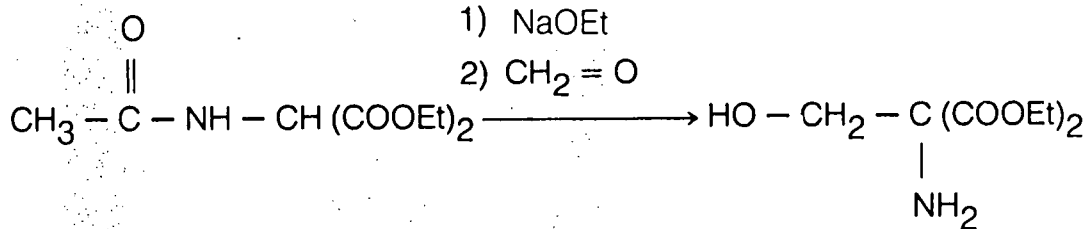


ب - استرات أميدو مالونيك : وهذه الطريقة تشبه سابقتها وفيها يستخدم المركب أسيتو أميدو مالونيك إستر (Aceto-amido malonic ester) . والمواد الأولية يمكن تحضيرها بمعاملة مالونيت ثنائي الايثيل (Diethyl malonate) بحمض النيتروزو (Nitrous acid) حيث يعطي مشتق النيتروزو (Nitroso derivative) والذي بدوره يحصل له نزوح بروتوني (Tautomerizes) ليعطي الأوكسيم (Oxime) ويهدرجة الأوكسيم الناتج في محلول حمض الخل اللامائي (Acetic anhydride) فإنه يعطي المركب أسيتو أميدو مالونيك إستر .



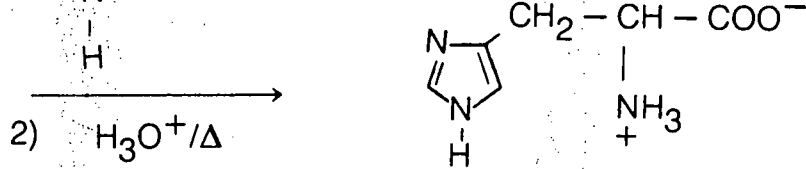
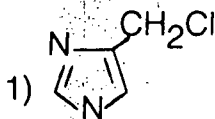
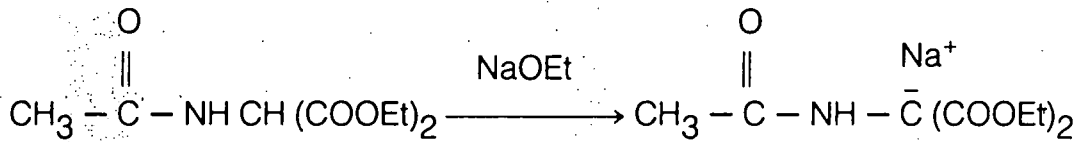
ومن الأمثلة على الاستفادة من هذا المركب هو تحضير المركبات التالية:

● تحضير السيرين *Serine*



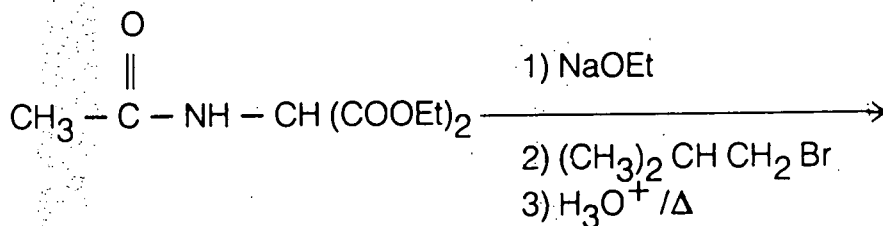
Serine

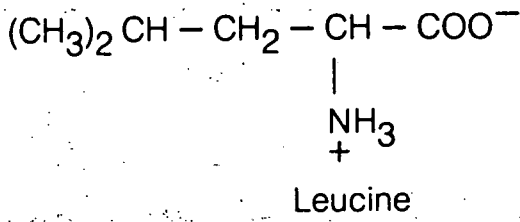
● تحضير الهستيدين *Histidine*



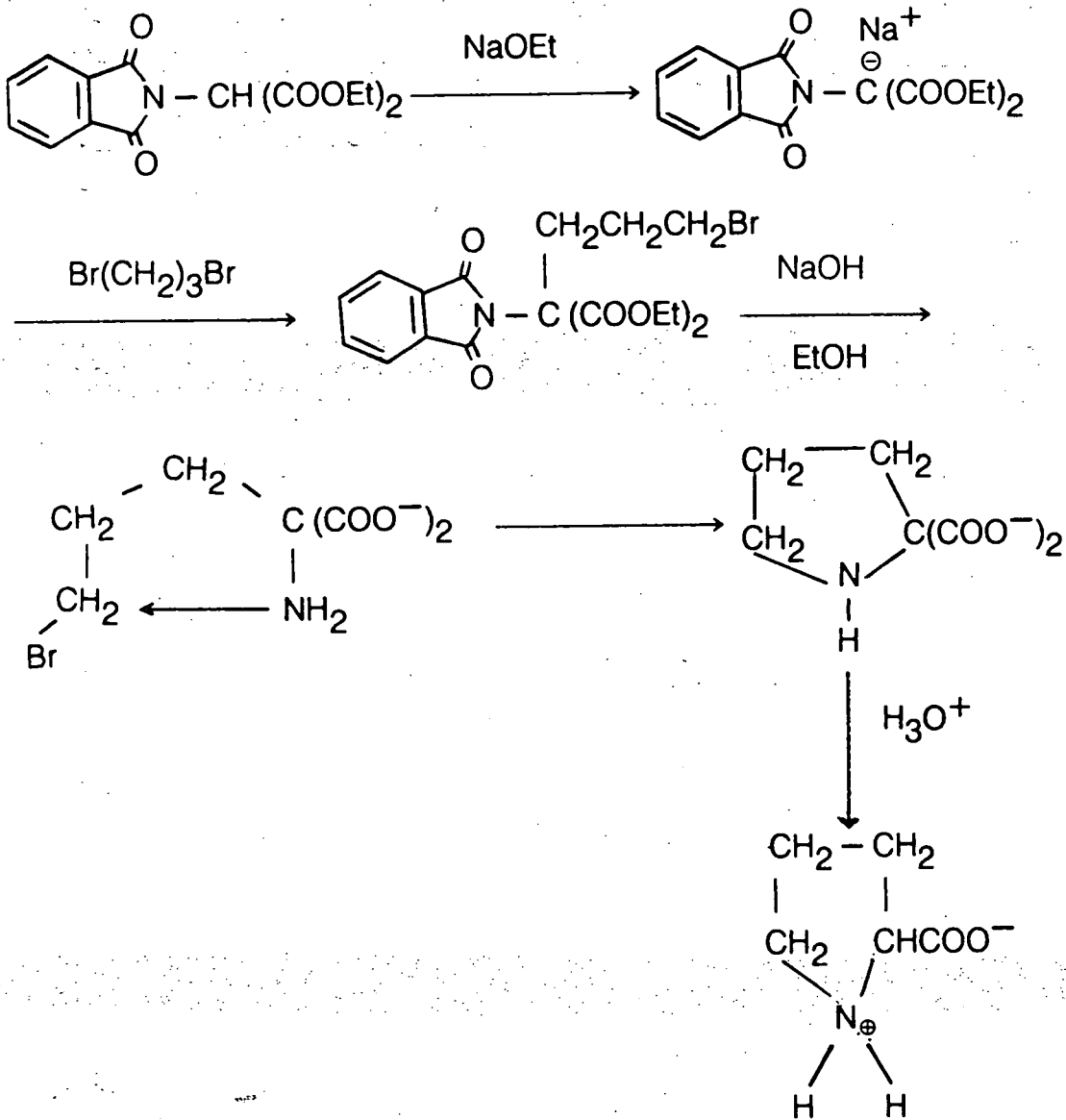
Histidine

● تحضير الليوسين *Leucine*





بعض الحموض الأمينية يصعب الحصول عليها بالطرق العامة المشار إليها سابقاً وتعتمد الطريقة التي تحضر فيها تلك المركبات على نوع الحمض الأميني المراد تحضيره فعند تحضير البرولين (Proline) على سبيل المثال يمكن اتباع الخطوات التالية:

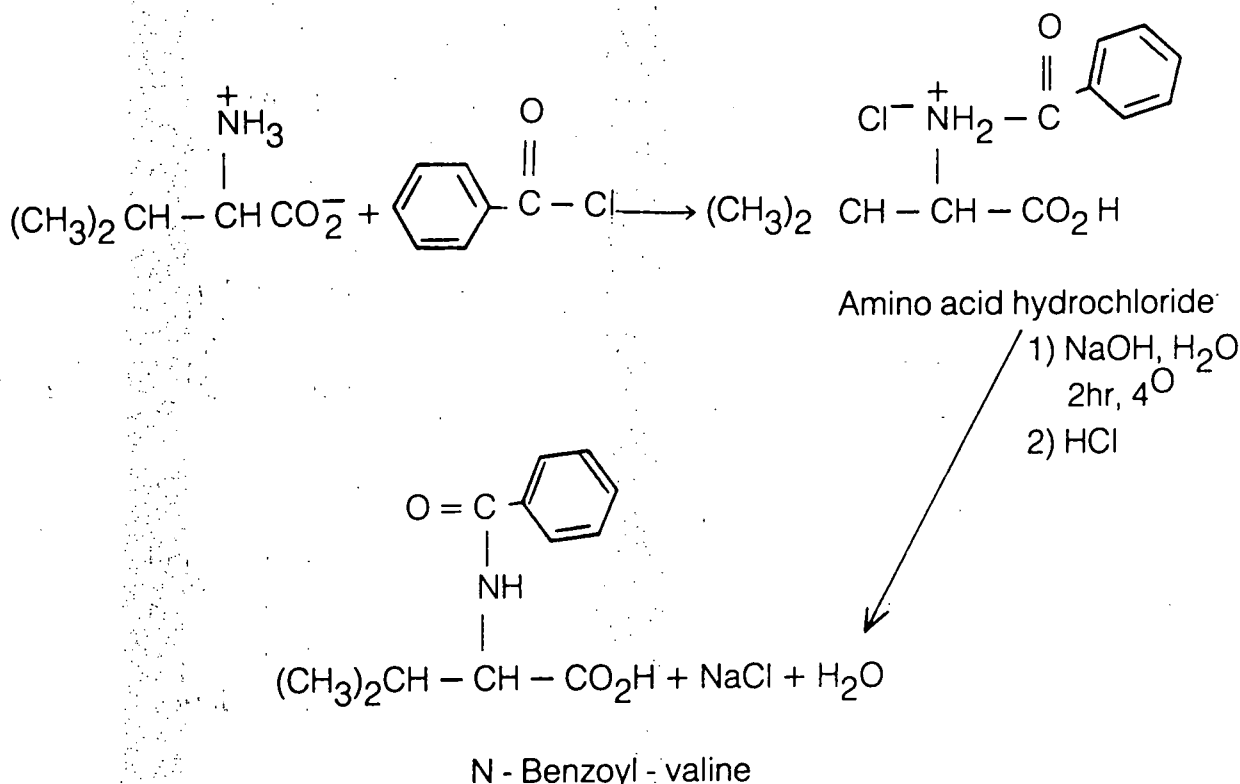


## التفاعلات Reactions

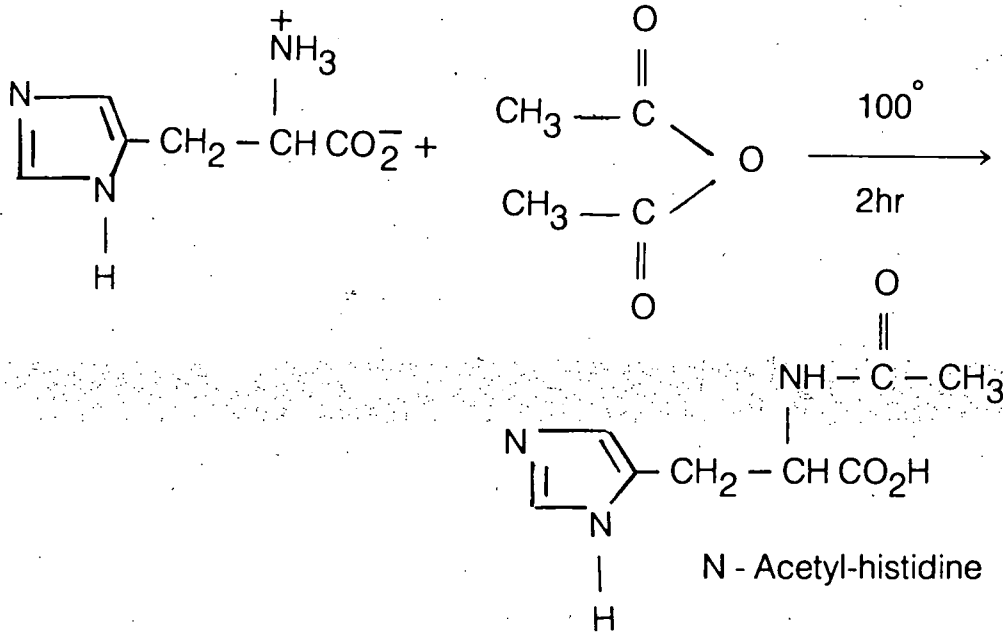
تشمل تفاعلات الحموض الأمينية كلاً من تفاعلات مجموعة الأمين والمجموعة الكربوكسيلية بالإضافة إلى تفاعلات المجموعات الأخرى المرتبطة بالحموض الأمينية وسنبين هنا بعض التفاعلات المميزة لمجموعتي الأمين والكربوكسيل.

## ١ - التفاعلات المميزة لمجموعة الأمين

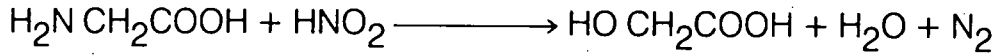
١- تكوين الأميدات **Amidoformation**: يتم تكوين الأميدات عن طريق أسيلة الحموض الأمينية بواسطة كلوريدات الحموض الكربوكسيلية ويفضل أن يكون الوسط قاعدياً حيث يتفاعل هيدروكلوريد الحمض الأميني المتكون مع أيون الهيدروكسيل (القاعدة) ويتحرر الأمين مرة أخرى.



كذلك يمكن تكوين الأميدات بتفاعل الحموض الأمينية مع حمض الخل اللامائي (Acetic anhydride) عند درجة حرارة ١٠٠° ولمدة ساعتين.

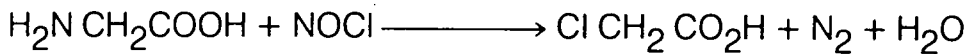


ب - تفاعل مجموعة الأمين مع مركبات النيتروجين: تتفاعل مجموعة الأمين الأولية الأليفاتية مع مركبات النيتروجين ويتحرر النيتروجين مع بعض النواتج الأخرى. فمثلاً يتفاعل الجليسين مع حمض النيتروز ويعطي الحمض الجليكولي (Glycolic acid) كما في المعادلة الآتية:

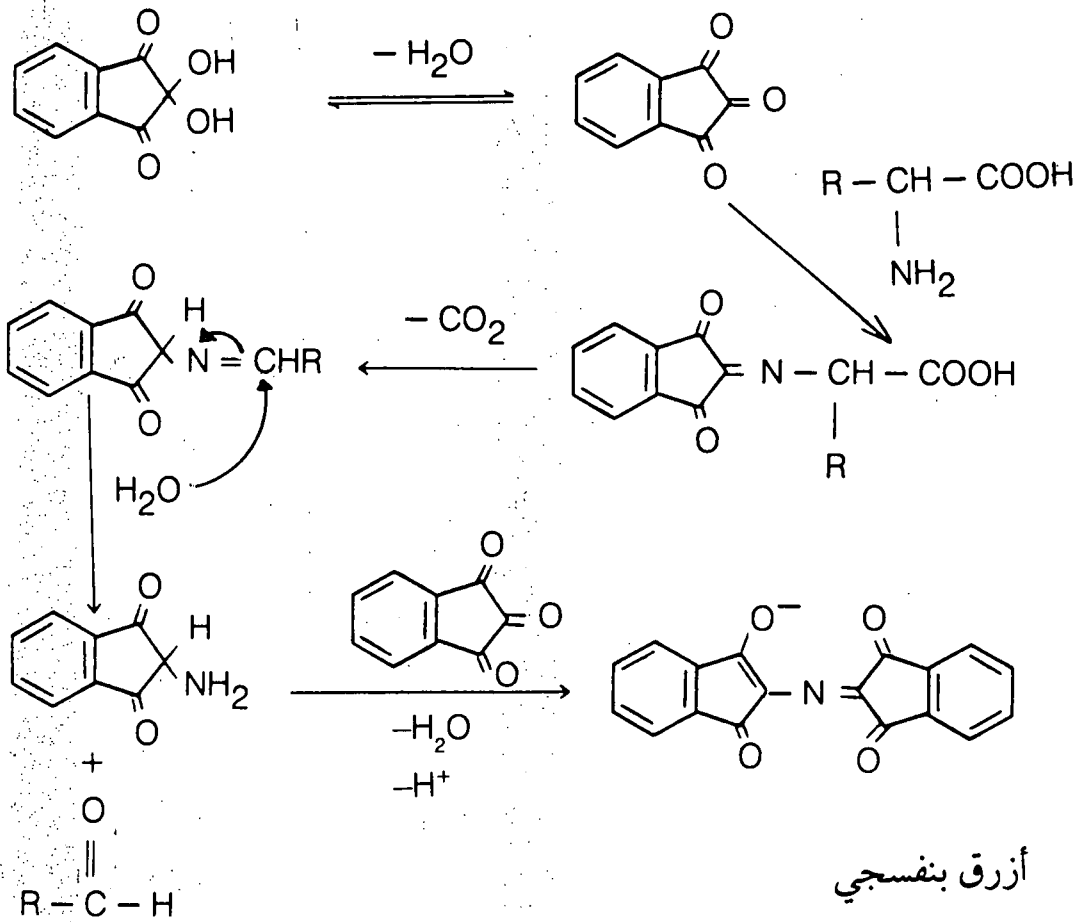


Glycolic acid

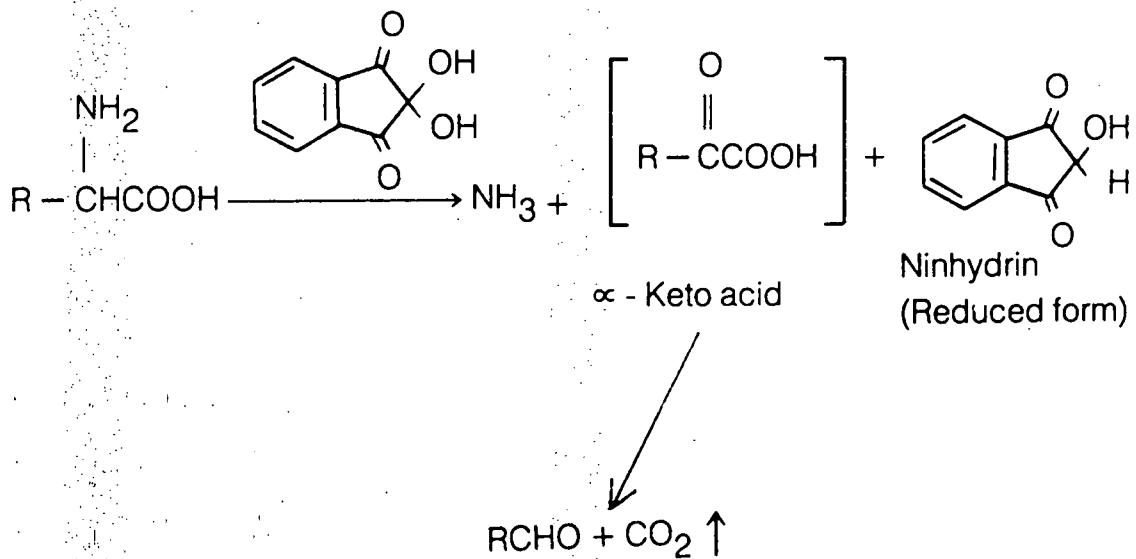
كذلك يتفاعل الجليسين مع كلوريد النيتروزيل (Nitrosyl chloride) ليعطي كلورو حمض الخل (Chloro acetic acid)



ج - تفاعل الحموض الأمينية مع النين هيدرين **Nin-hydrin reaction**: تتفاعل معظم الحموض الأمينية التي تحتوي على مجموعة أمينية أولية متصلة بذرة الكربون  $\alpha$  الحاملة لذرة هيدروجين مع النين هيدرين ليعطي معقدًا ذا لون بنفسجي (أو أزرق) تبعاً لسلسلة التفاعلات التالية:

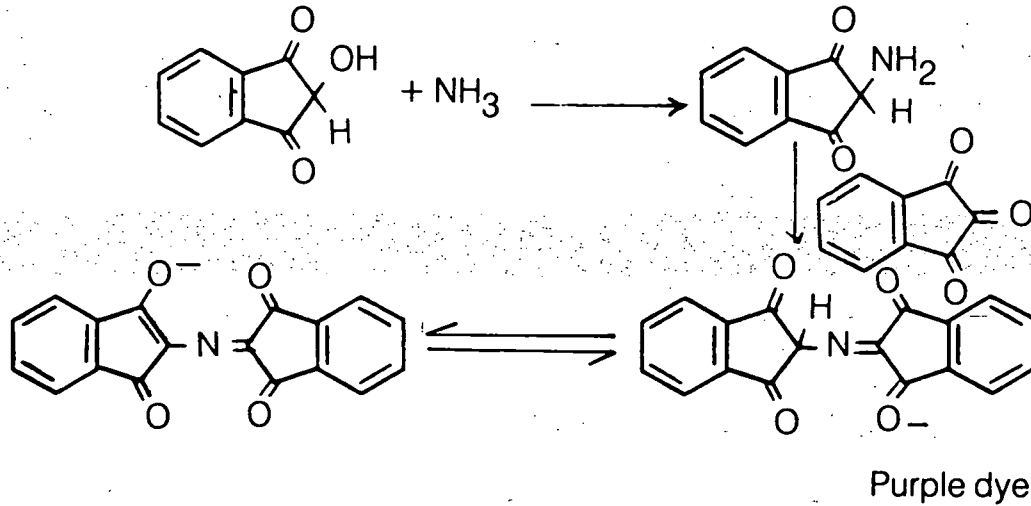


وهناك ميكانيكية أخرى قد تكون أقرب إلى الصواب وذلك بأن يقوم ألنين هيدرين بأكسدة الحمض الأميني ويتحول إلى ألنين هيدرين المختزل.





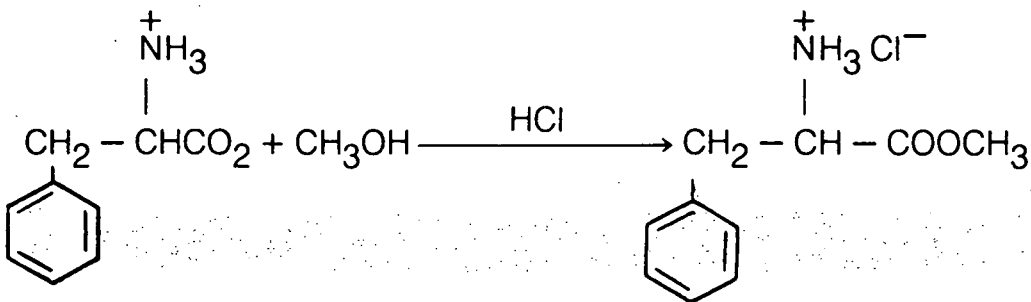
ثم تتفاعل الأمونيا المتحررة في الخطوة السابقة مع مول واحد من ألنين هيدرين المختزل ومع مول آخر من ألنين هيدرين المؤكسد ليعطي معقدًا ذا لون بنفسجي.



وتبرز أهمية تفاعلات ألنين هيدرين في كونها تستخدم لتقدير مقدار تركيز الحموض الأمينية بقياس الكثافة الضوئية الناتجة من التفاعل الذي يعود مباشرة لتركيز الحمض الأميني.

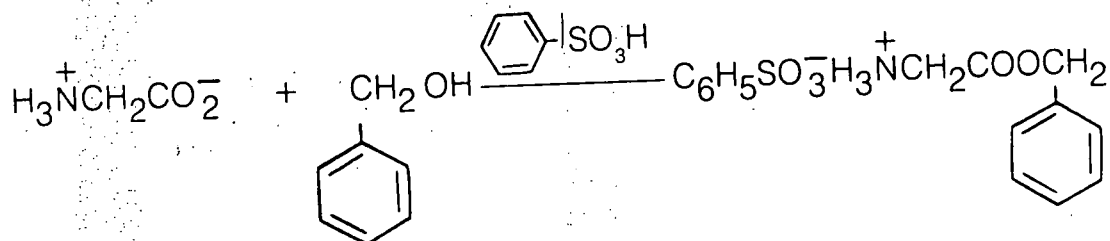
## ٢ - التفاعلات المميزة لمجموعة الكربوكسيل

١ - تكوين الاسترات **Esterification**: يتم تحويل مجموعة الكربوكسيل في الحموض الأمينية إلى إستر باتباع الطريقة العادية وذلك بمعاملتها بالكحول بوجود عامل مساعد من حمض غير عضوي مثل حمض كلوريد الهيدروجين.



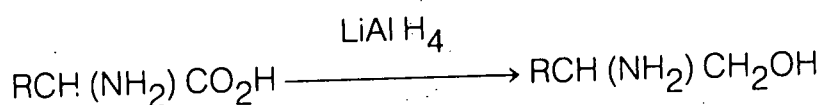
Phenylalanine methyl esterhydrochloride

هذا وقد يكون العامل المساعد عبارة عن حمض عضوي مثل حمض سلفونات البنزين (Benzene sulfonic acid) الذي يستخدم في تحضير إسترات البنزائل.

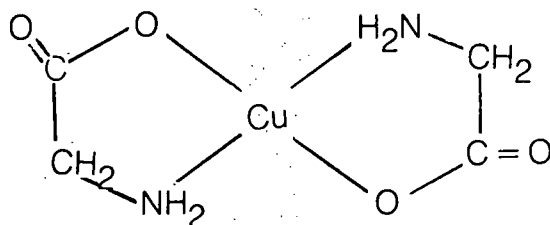


Glycinebenzylesterbenzene  
sulfonate

ب - تكوين الكحولات الأمينية **Amino alcohol formation**: تختزل مجموعة الكربوكسيل في الحموض الأمينية إلى مجموعة هيدروكسيل بواسطة هيدريد الليثيوم والألومنيوم وينتج كحول أميني.



ج - تكوين أملاح المعادن **Mineral salt formation**: يتفاعل الجليسين مثلاً مع أكسيدات أو هيدروكسيدات المعادن ويتكون معقد عضوي معدني عبارة عن ملح معدني. ومن أمثلة ذلك أملاح النحاس التي تتكون على الشكل التالي:



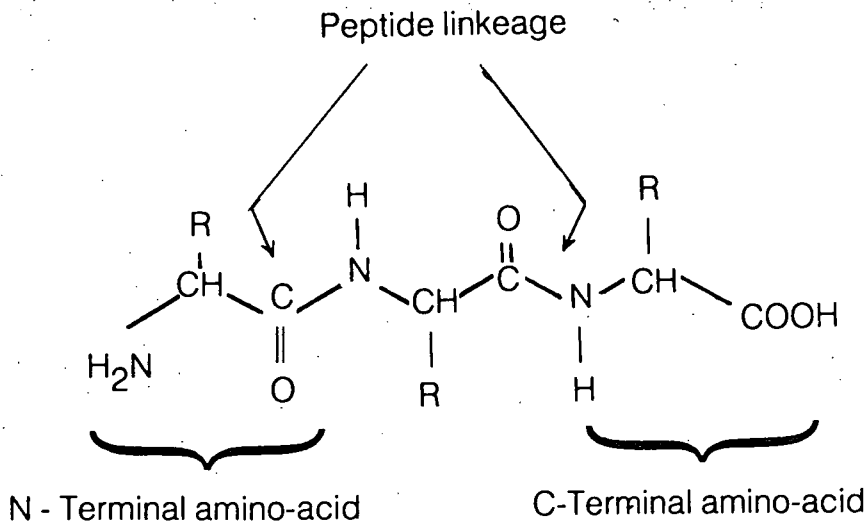
الببتيدات Peptides

تركيب الببتيدات وتسميتها **Structure and nomenclature of peptides**

الببتيدات عبارة عن أميدات تكونت نتيجة للتفاعل بين المجموعة الأمينية التي في وضع ألفا ( $\alpha$ -Amino group) لأحد جزيئات الحموض الأمينية مع المجموعة

الكربوكسيلية التي في وضع ألفا لحمض أميني آخر. وكلمة بيتيد أتت من كلمة يونانية بمعنى هضم (حيث إن الببتيدات اكتشفت للمرة الأولى من عمليات هضم البروتينات). وتتصل الحموض الأمينية بعضها ببعض عن طريق وصلة ببتيدية (Peptide linkage). واعتباراً على عدد الحموض الأمينية لكل جزيء فإن الببتيدات تعرف بأنها ببتيدات ثنائية (Dipeptide). أو ببتيدات ثلاثية (Tripeptides) . . . الخ حتى تصل إلى الببتيدات العديدة (Polypeptides) وهذه تحتوي على عشرة حموض أمينية أو أكثر، ويصل الوزن الجزيئي للببتيدات العديدة إلى عشرة آلاف (10,000).

وجميع الببتيدات غير الحلقية توجد فيها كل من مجموعة  $\text{NH}_3^+$  (N-Terminal end) ومجموعة  $\text{CO}_2^-$  بشكل حز (C-Terminal) وقد اصطلح على أن تكون المجموعة الأمينية الحرة (N-Terminal unit) على الطرف الأيسر والمجموعة الكربوكسيلية الحرة (C-Terminal unit) على الطرف الأيمن.



وكل حمض أميني داخل في تركيب الببتيد تتم تسميته باستبدال النهاية -ine في الحمض الأميني الأساسي بـ -yl. ويستثنى من ذلك الحمض الأميني (الواقع في أقصى اليمين) الذي يحتوي نهايته على مجموعة كربوكسيلية حرة فيبقى متخذاً اسم الحمض

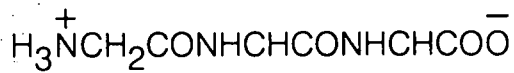
الأميني . أما اختصار أسماء بأحرف ثلاثة فهي مشتقة من الأسماء الشائعة للمركبات التي تبني الببتيدات أو البروتينات .



Glycylglycine

Gly-Gly

A Dipeptide



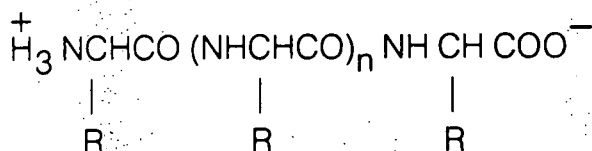
CH<sub>3</sub>

CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Glycylalanylphenylalanine

Gly-Ala-phe

A Tripeptide

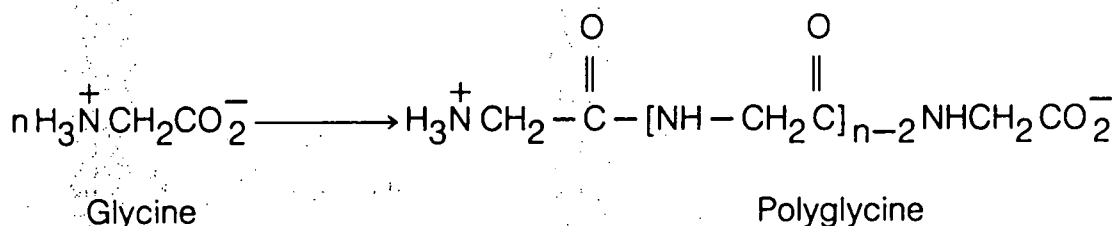


A polypeptide

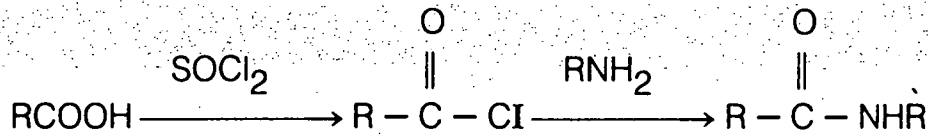
إن عمل الببتيدات الحيوي داخل الجسم يعتمد على نوع الحموض الأمينية الداخلة في تركيبها فهي تعمل كهرمونات أو مضادات حيوية وهي كذلك أساس في تركيب البروتينات .

### التحضير

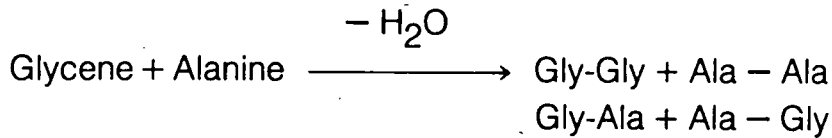
أبسط الطرق لتحضير الببتيدات المتجانسة هي بلمرة الحمض الأميني ، ويتكون البوليمر المتجانس الناتج من مخلوط من الببتيدات المختلفة الطول وبالرغم من أن هذا التحضير لا يتكون بصورة طبيعية إلا أن طريقة التحضير الاصطناعية هذه تؤدي إلى فهم بعض الخصائص الفيزيائية والطيفية للبروتينات .



ولكن عند محاولة تحضير بيتيد مكون من حمضين أمينيين مختلفين فإن الوصلة الأميدية (Amide linkage) بين مجموعة الكربوكسيل للحمض الأول والمجموعة الأمينية للحمض الثاني محتمل أن تتكون بعد تنشيط مجموعة الكربوكسيل للحمض الأول بتحويلها إلى هاليد الأسيل (Acyl halde) ومن ثم نضيف الحمض الأميني الثاني. هذا التفاعل يمكن أن يتم بسهولة بين حمض عضوي وأمين عضوي.



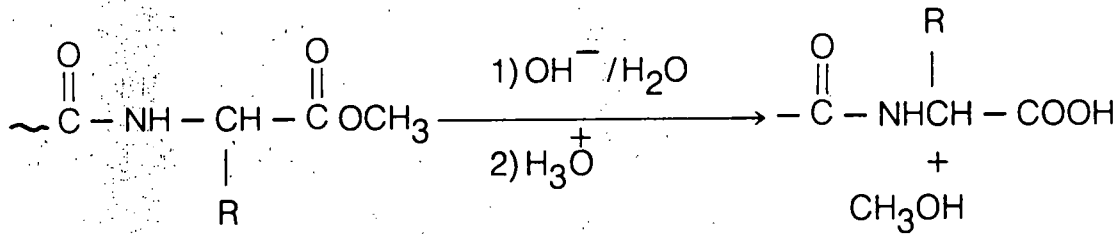
إلا أنه عند تطبيق ذلك على الحمض الأميني بتحويله إلى هاليد الأسيل فإنه يحدث بلمرة لجزئيات ذلك الحمض وبذلك لا يمكن الحصول على بيتيدات ثنائية بهذه الطريقة. وهناك طريقة أخرى وهي معاملة مخلوط الحمضين الأمينيين بمادة مجففة للتخلص من الماء المتكون ولكن هذه الطريقة قد تعطي أربعة أنواع من البيتيدات الثنائية. فمثلاً عند خلط الجليسين مع الألانين بوجود العامل المجفف نحصل على ما يلي:



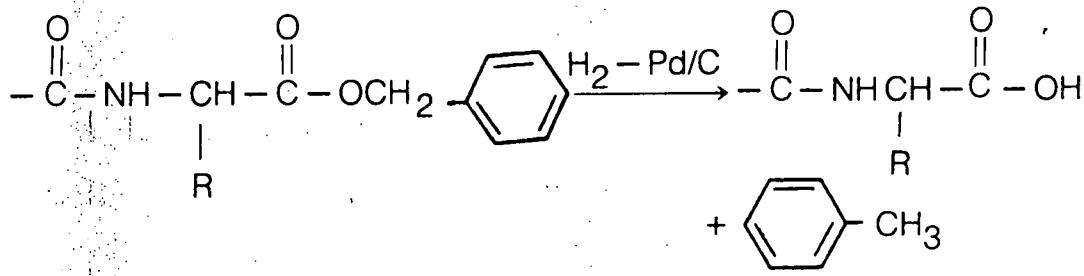
والطريقة العامة المتبعة لتجنب هذه العقبات في تحضير البيتيدات هي استعمال المجموعات الحامية (Protecting groups) وذلك لحماية كل من مجموعة الكربوكسيل لأحد الحموض الأمينية الداخلة في التفاعل ومجموعة الأمين للحمض الأميني الآخر بالإضافة إلى حماية المجموعات الأخرى الموجودة ضمن السلاسل الجانبية.

فمثلاً يمكن حماية مجموعات الكربوكسيل بتحويلها إلى إسترات الميثيل أو الإيثيل أو البنزويل كما ذكر سابقاً وبالإمكان إزالة المجموعات الحامية هذه بواسطة محلول قاعدي

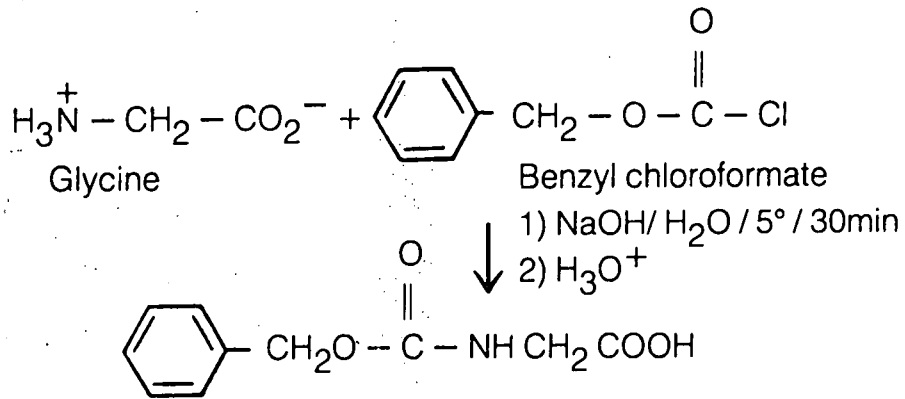
(Alkaline hydrolysis) دون التأثير على رابطة الأמיד التي تتكون بين الحامض الأميني الأول والثاني.



كذلك فإنه بالإمكان إزالة مجموعة البنزائل بواسطة الهدرجة بوجود عامل مساعد.



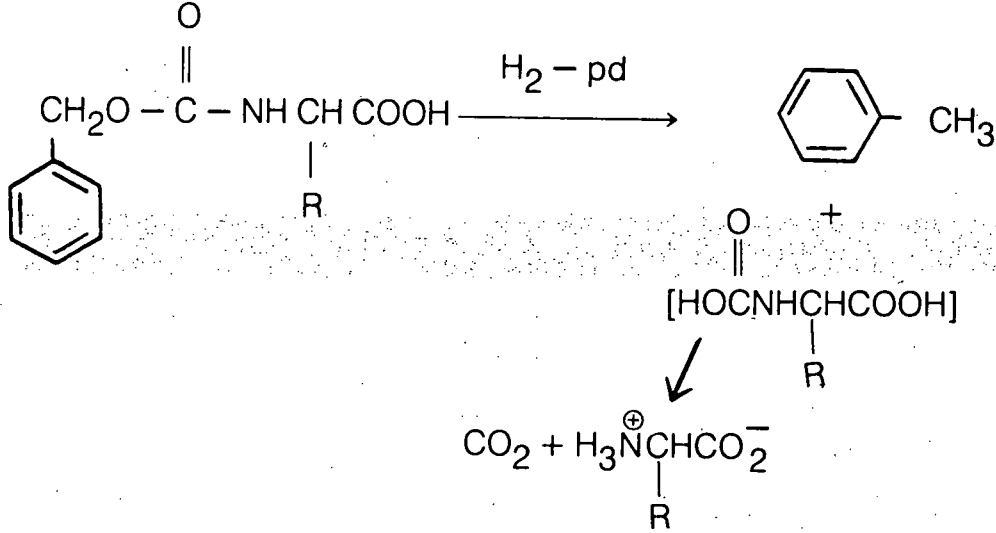
تم حماية مجموعات الأمين بعدد من المجموعات الحامية نذكر منها على سبيل المثال مجموعة بنزيلوكسي كربونيل [carbobenzyloxy (Cbz)] "Benzyloxycarbony" وهذه المجموعة الحامية يمكن إدخالها بمعاملة الحمض الأميني بمركب البنزيل كلورفورمات (Benzyl-chloroformate) في محلول قلوي. ويتكون مشتق بنزيلوكسي كربونيل جليسين:



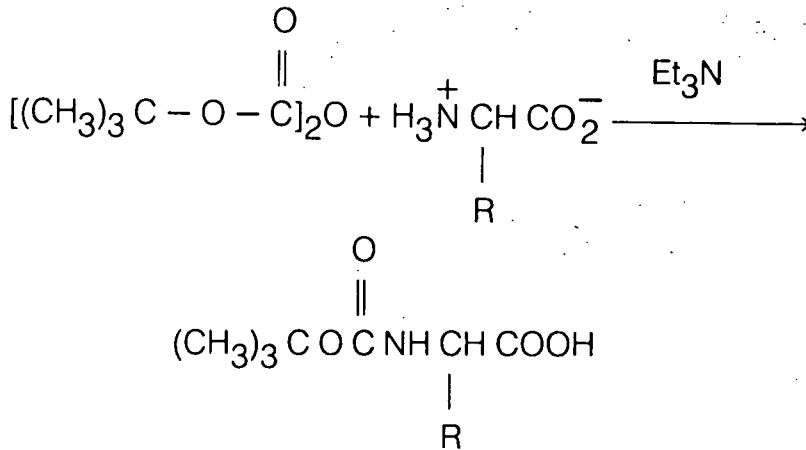
Benzyloxy carbonylglycine (cbz-Gly) 70-80%

هذا ويتم إزالة تلك المجموعة الحامية بواسطة الهيدروجين بوجود عامل مساعد

حيث تكسر الرابطة بين الأكسجين والبنزائل ليعطي التولوين ومركباً غير ثابت هو حمض الكارباميك غير المستقر الذي يتكسر ليعطي الجليسين وثاني أكسيد الكربون.

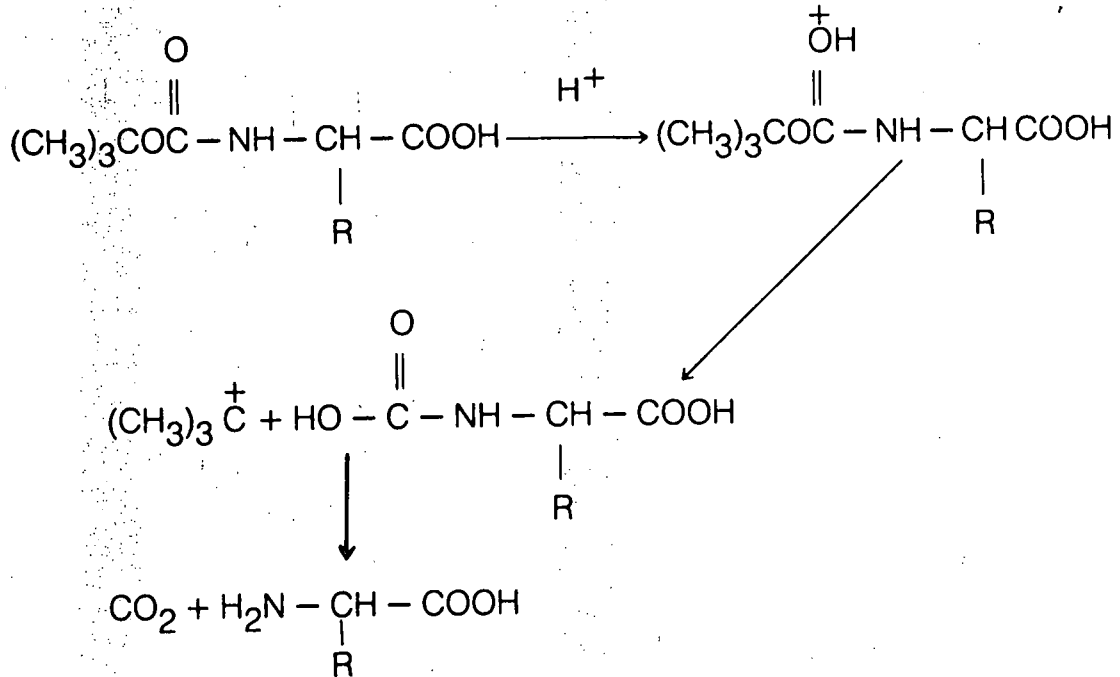


وهناك مجموعة أخرى مهمة لحماية مجموعة الأمين وهي مجموعة ثالثي بيوتوكسي كربونيل [ (t-Butoxy carbonyl) (BOC) ] وهذه يمكن إدخالها إلى الحمض الأميني طبقاً للتفاعلات التالية:

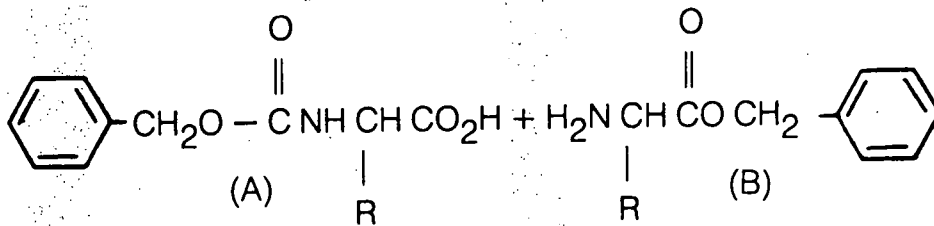


t - Butoxy carbonyl amino acid

ويمكن إزالة المجموعة الحامية (BOC) بمعاملة الحمض الأميني أو الببتيد المحمي بكلوريد الهيدروجين في مذيب كحمض الخل (Acetic acid) أو الدايبوكسين (Dioxane).

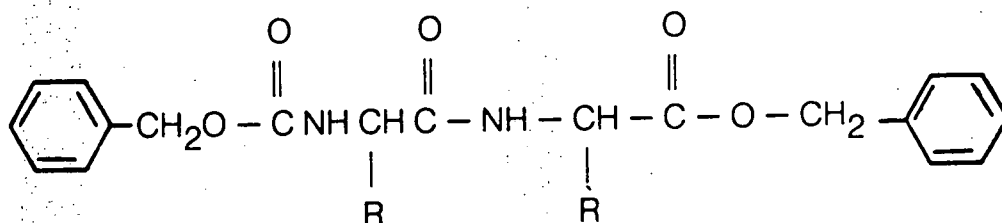
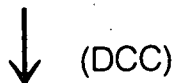


وتعتبر طرق الحماية السابقة أكثر الطرق انتشاراً، فمثلاً عند تحضير ثنائي الببتيد من حمضين أميين مختلفين تستخدم المجموعات الحامية المناسبة المشار إليها سابقاً ويضاف ثنائي الهكسان الحلقي كربودي إيميد [ Dicyclohexyl carbodiimide (DCC) ] كعامل مساعد يعمل على تنشيط مجموعة الكربوكسيل الحرة في أحد الحمضين الأميين كالحمض الأميني A من أجل أن يتفاعل مع الحمض الأميني الآخر B.

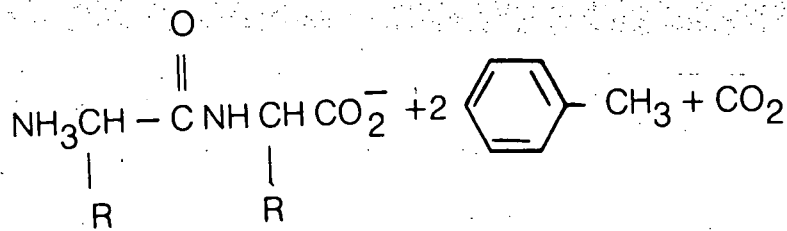
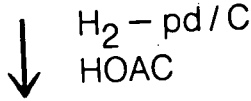
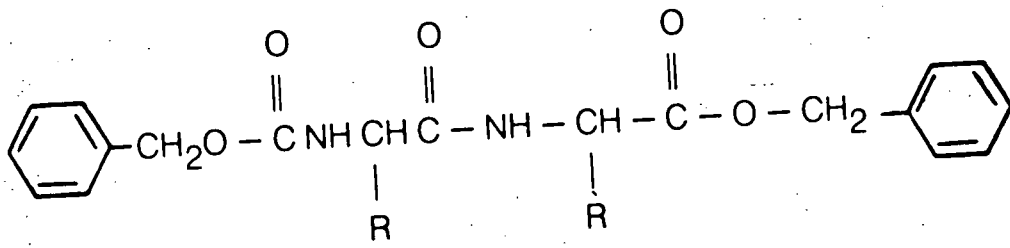


N - Protected amino acid

C - Protected amino acid





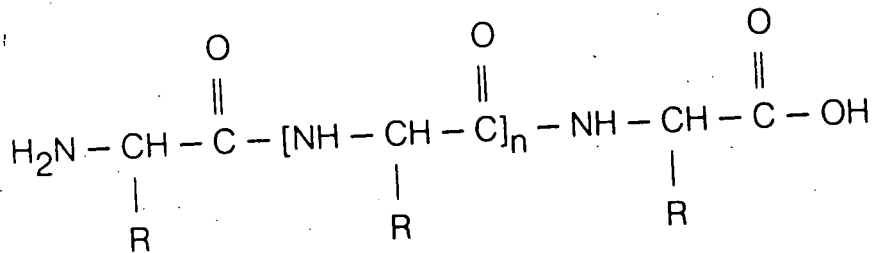


Dipeptide

والطريقة التي اعتمدنا عليها هنا يمكن أن تمتد إلى تحضير سلاسل ببتيدية أطول.

### البروتينات Proteins

هي جزيئات ضخمة تتركب من عديد الببتيدات التي تتكون بدورها من وحدات بنائية هي الحموض الأمينية.



وليس هناك حد واضح يفصل عديدات الببتيدات عن البروتينات التي يتراوح وزنها الجزيئي من ٦٠٠٠ إلى ١,٠٠٠,٠٠٠ (من ٥٠ - ٨٠٠٠ وحدة حمض أميني للجزيء الواحد). وتدخل البروتينات في تركيب الجلد والشعر والريش والأظافر مثل بروتين ألفاكيراتين ( $\alpha$ -Keratin) وبروتين ألفافبروين ( $\alpha$ -Fibroin) الذي يدخل في تركيب الحرير لنسيج العنكبوت. كما تدخل البروتينات كتركيبات أساسية في الهرمونات

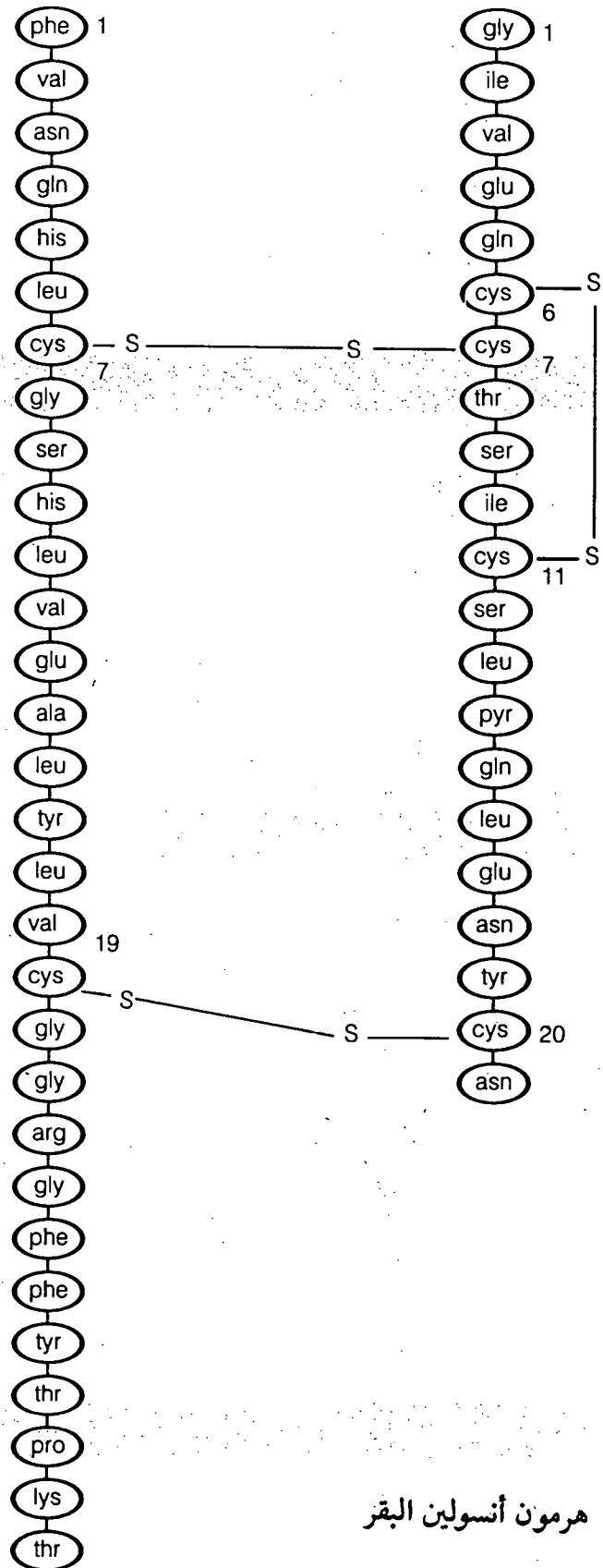
والأنزيمات والمضادات الحيوية، حيث توجد حوالي خمسة ملايين نوع من البروتينات كل منها له عمل ضروري للحياة. وتختلف أنواع البروتينات باختلاف أنواع الحيوانات وقد تختلف بعض البروتينات من فرد لآخر من النوع نفسه. ويعتبر إنزيم الأنسولين الذي يحتوي على واحد وخمسين حمضاً أمينياً برتينياً صغيراً شكل (٧ - ٢) ويتكون من سلسلتين يربطهما ثنائي الكبريتيد.

يفرز البنكرياس هذا الهرمون الذي يعمل على تنظيم هضم الجلوكوز ونقص هذا الانزيم في الإنسان يؤدي إلى مرض السكر. وقد أمكن تعيين تعاقب الحموض الأمينية في أنسولين الأبقار تلا ذلك التوصل إلى معرفة تعاقب الحموض الأمينية في الأنسولين المستمد من عدد من الأنواع كالإنسان والأغنام وغيرها.

ومن بين البروتينات الأخرى التي أمكن تعيين تعاقب الحموض الأمينية فيها، الريبونكلياز البقري (Bovine ribonuclease) وهو إنزيم يحفز تميؤ الحموض النووية وفيه سلسلة واحدة تتكون من ١٢٤ وحدة حمض أميني وأربع ارتباطات ثنائي كبريتيد داخلية. أما هيموجلوبين الإنسان (Human hemoglobin) فهو بروتين فيه أربع سلاسل بيتيدية منها سلسلتان كل منهما تحتوي على ١٤١ وحدة حمض أميني والسلسلتان الأخرى تحتوي كل منهما على ١٤٦ وحدة. ويعتبر هذا البروتين مهماً في الدم ويسبب الخلل في الجينات الإصابة بمرض الأنيميا ويدعى باسم أنيميا الخلايا المنجلية (Sickle cell anemia) نتيجة لخطأ في حامض أميني واحد في إحدى السلاسل.

تتحلل (تتمياً) جزيئات البروتين بواسطة الحموض أو القواعد أو الأنزيمات وتعطي عديد الببتيدات، والتحلل الكامل للبروتينات يمكن تحقيقه، ليعطي مكوناتها من الحموض الأمينية الفردية.

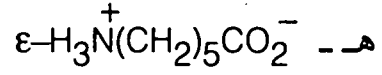
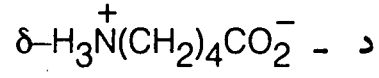
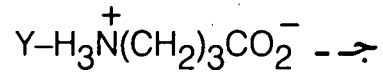
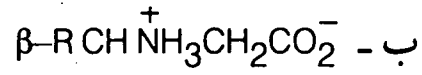
وبما أن البروتينات هي عديد الببتيدات فإن تحضيرها مماثل لما سبق دراسته في تحضير الببتيد.



شكل ٧-٢ هرمون أنسولين البقر

أسئلة

- س ١ - اكتب صيغة واسم كل مما يأتي:
- حمض أميني متعادل يحتوي على سلسلة جانبية غير قطبية.
  - حمض أميني متعادل يحتوي على سلسلة جانبية قطبية.
  - حمض أميني قاعدي.
  - حمض أميني حمضي.
- س ٢ - اكتب حالات ائزان الحمض الأميني جليسين في الماء موضحًا الاتجاه الذي تسود فيه الصورة الأيونية ولماذا؟
- س ٣ - علل ما يأتي:
- المركب  $H_2N CH_2COOH$  ( $pKa_1 = 2, pKa_2 = 4$ ) أكبر حمضية من المركب  $R-CH_2COOH$  ( $pKa = 4 - 5$ )
  - يدوب حمض السلفانيليك (Sulphanilic acid) في القواعد ولا يدوب في الحموض.
- س ٤ - بين بواسطة المعادلات الكيميائية كيف يمكن تحضير ليوسين مستخدمًا في ذلك:
- طريقة ستركر (الفا - أمينوتريل).
  - من إستر فناليميدو مالونيك.
  - تفاعل هيل فولهارد - زيلنسكي متبوعًا بالتحلل النشادري.
- س ٥ - اكتب الصيغة التركيبية للنواتج المتكونة من تسخين الحموض الأمينية التالية:
- $$\alpha-R CH NH_3^+ CO_2^-$$



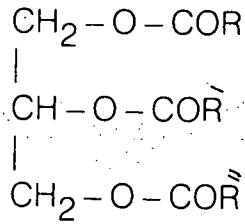
س ٦ - اذكر خطوات تحضير بروتين باستخدام مالونات ثنائي إيثيل وفتاليميد و ١ ، ٣ -  
ثنائي بروموبروبان .

س ٧ - بين خطوات تحضير الببتيد Gly. Val. Ala مستخدماً المجموعة الحامية ثنائي  
بيوتكس كربونيل (Boc).

## الدهون والزيوت

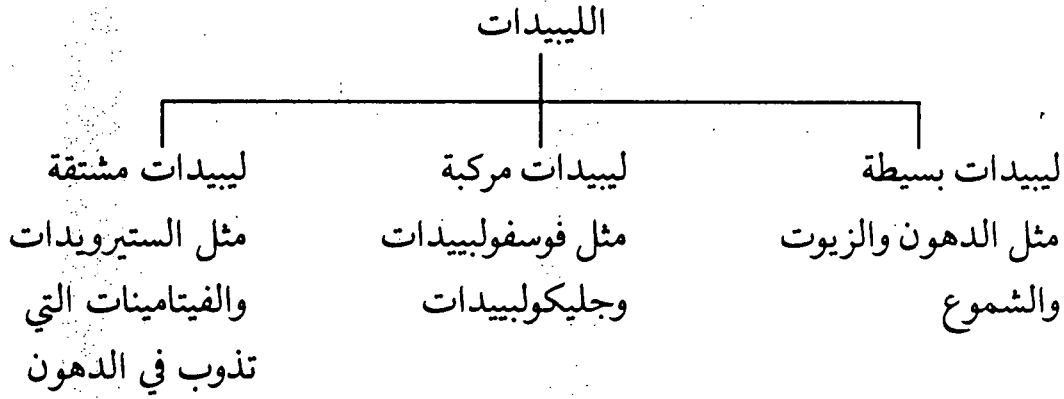
### مقدمة

الدهون والزيوت هما إسترات مشتقة من كحول واحد ثلاثي مجموعة الهيدروكسيل هو الجليسرول (Glycerol) وثلاثة جزيئات من الحموض الدهنية (Fatty acids) وتعرف هذه الإسترات بالجليسيريدات (Glycerides). ويمكن تمثيل تركيب الدهون والزيوت بالصيغة العامة التالية:

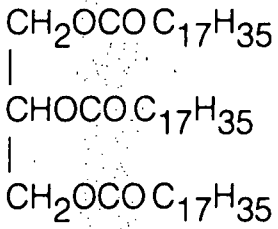


حيث R و R' و R قد تكون متشابهة أو مختلفة.

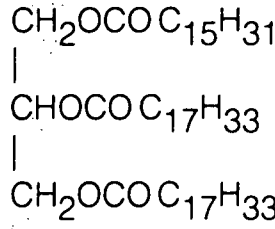
ويمكن تصنيف الدهون والزيوت على أنها ليبيدات بسيطة (Simple lipids) وتجدد الإشارة هنا إلى أن الليبيدات هي الجزء القابل للذوبان من أنسجة الحيوانات والنباتات في المذيبات العضوية ذات القطبية المنخفضة مثل الإيثر والكلوروفورم والبنزين وطبقاً لتركيبها الجزيئي ونواتج تحليلها فقد قسمت إلى ثلاث مجموعات كما في الشكل التالي:



هذا وتوجد الدهون والزيوت في الخلايا الحيوانية والنباتية ، فمثلاً يمكن الحصول على الشحوم الحيوانية وزيت الحوت من مصادر حيوانية كما يمكن الحصول على زيت الخروع وزيت النخيل وزيت بذور القطن من مصادر نباتية . وتعتبر الجليسيريدات (الدهون والزيوت) بسيطة عندما تكون جميع الحموض الدهنية الداخلة في تركيبها متشابهة كما تعتبر جليسيريدات مختلطة عندما تكون تلك الحموض مختلفة ويمكن تسميتها اعتماداً على طبيعة الحموض الدهنية الموجودة والبادئة «يك» المستخدمة في أسماء الحموض الشائعة تستبدل بـ «ين» كما يتضح من المثالين التاليين :



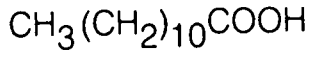
Tristearin  
(Simple glyceride)  
جليسيريد بسيط



$\alpha$ -Palmito- $\alpha$ ;  $\beta$ -diolein  
(Mixed glyceride)  
جليسيريد مختلط

وتحتوي جزيئات الدهون أو الزيوت عادة على سلاسل الحموض الدهنية المختلفة موزعة بطريقة عشوائية على تلك الجزيئات والسلاسل الحمضية هذه قد تكون مشبعة أو غير مشبعة وقد تحمل مجاميع هيدروكسيلية . وكلما زادت نسبة الحموض الدهنية غير المشبعة فإن درجة انصهارها تقل وتختلف الدهون عن الزيوت باحتواء

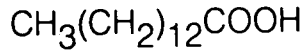
الدهون على نسبة أقل من الحموض الدهنية غير المشبعة . والحموض الدهنية الداخلة في تركيب الجليسيريدات هي مركبات ذات سلاسل غير متفرعة فيها عدد زوجي من ذرات الكربون وأهم الحموض الدهنية المشبعة المستمدة من الدهون أو الزيوت ما يلي :



Dodecanoic acid

(Lauric acid)

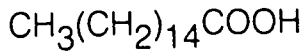
حمض لوريك



Tetradecanoic acid

(Myristic acid)

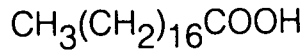
حمض ميرستيك



Hexa decanoic acid

(Palmitic acid)

حمض بالميتيك

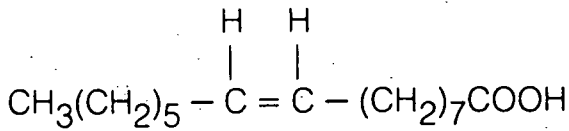


Octa-decanoic acid

(Stearic acid)

حمض ستياريك

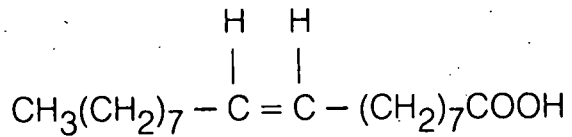
أما الحموض الدهنية غير المشبعة وأكثرها شيوعاً فهي الحموض التي تحتوي على رابطة مزدوجة أو أكثر مثل :



Cis - 9 - hexadecenoic acid

(Palmioleic acid)

حمض بالمبوليك

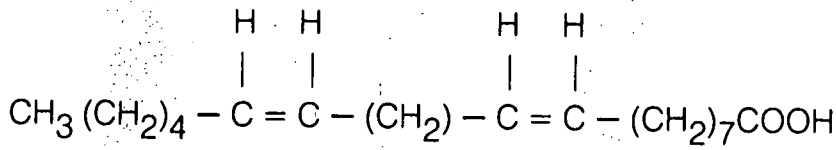


Cis - 9 - octadecenoic acid

(Oleic acid)

حمض أوليك

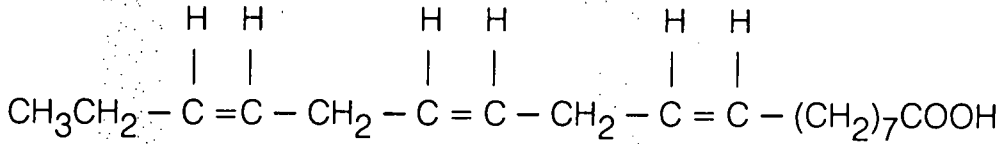




Cis, Cis - 9-12-Octadecadienoic acid

(Linoleic acid)

حمض لينوليك



Cis, Cis, Cis 9, 12, 15 octadecatrienoic acid.

(Linolenic acid)

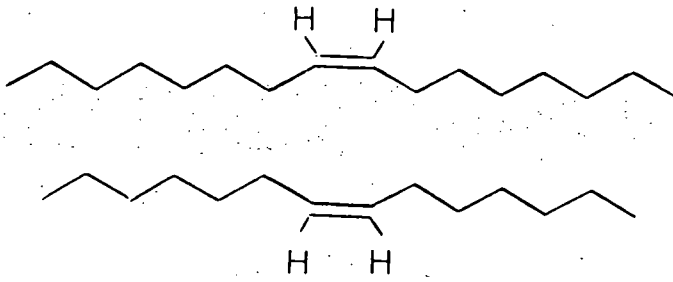
حمض لينولينيك

عند تميؤ (تحلل) شحم البقر وزيت الزيتون فإن نسب الحموض الدهنية المستمدة من هذا التحلل تتضح من الجدول التالي:

جدول يبين نسب الحموض الدهنية المستمدة من تحلل شحم البقر وزيت الزيتون

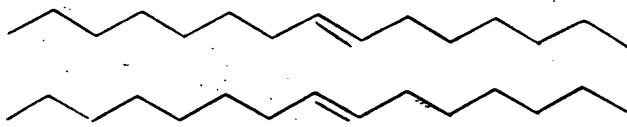
زيت الزيتون	شحم البقر	الحموض
(مول %)	(مول %)	حموض مشبعة
-	-	حمض لوريك
١-٠	٥-٢	حمض ميرستيك
١٥-٥	٣٤-٢٤	حمض بالميتيك
٤-١	٣٠-١٥	حمض ستباريك
		حموض غير مشبعة
-	-	حمض بالمبوليك
٨٤-٦٧	٤٥-٣٥	حمض أوليك
١٢-٨	٣-١	حمض لينوليك
-	١-٠	حمض لينولينيك

وتتخذ الرابطة الأولوفينية في جميع الجليسيريدات هيئة سيس (Cis-conformation) بدلاً من الوضع الأكثر ثباتاً وهو ترانس (Trans-conformation). هذه الهيئة الفراغية التي تكون عليها سلاسل الحموض الدهنية غير المشبعة في الجليسيريدات لها تأثير بيولوجي مهم إذ تعمل على خفض درجة انصهار الدهون وذلك بسبب أن سلاسل هذه الحموض الدهنية تلتوي أو تنثني عند الرابطة الثنائية لذا فإن انطباق السلاسل على بعضها البعض لا يمكن أن يتم بسهولة وبذلك يقل التجاذب بين جزيئات الدهن المختلفة لضعف قوى التجاذب لفاندرفالس، أما سلاسل الحموض غير المشبعة التي تتخذ هيئة ترانس (Trans) فيمكن أن تمتد على هيئة طولية (Linear conformation) وتنطبق على بعضها البعض بشكل جيد مما يزيد من درجة انصهار تلك المركبات التي فيها هذا النوع من الهيئة الفراغية بسبب قوى التجاذب لفاندرفالس. وبما يساعد على ذلك اتخاذ هذه السلاسل الترتيب الذي يأخذ شكلاً متعرجاً (Zigzag).



هذا الوضع لا يسمح بتقارب الجزيئات من بعضها البعض

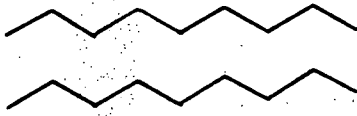
Cis-unsaturated chains



هذا الوضع يسمح بتقارب الجزيئات من بعضها البعض

Trans-unsaturated chains

وتبدو الدهون صلبة بسبب احتوائها على نسبة أكبر من سلاسل الحموض الدهنية المشبعة التي تمتد بشكل طولي مع أخذ الترتيب ذي الشكل المتعرج والذي يسمح بتقارب الجزيئات من بعضها وبالتالي تزداد قوى التجاذب لفاندرفالس فيها. والذي يتسبب في رفع درجة انصهار هذه المركبات لتكون على هيئة صلبة بلورية كما هو مبين في شكل السلاسل المشبعة التالية:



سلاسل مستقيمة مشبعة

Saturated chains

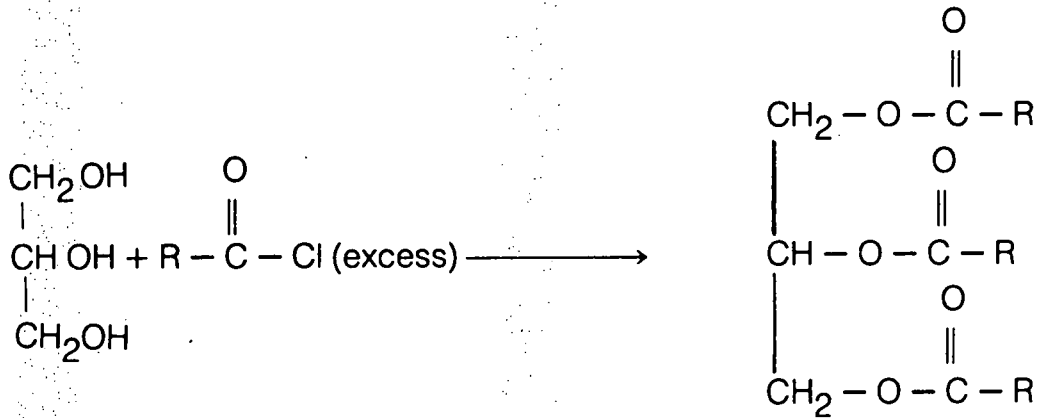
الجليسيريدات (الدهون والزيوت)

التحضير

يتم تحضير الجليسيريدات البسيطة بسهولة وذلك بإحدى طريقتين:

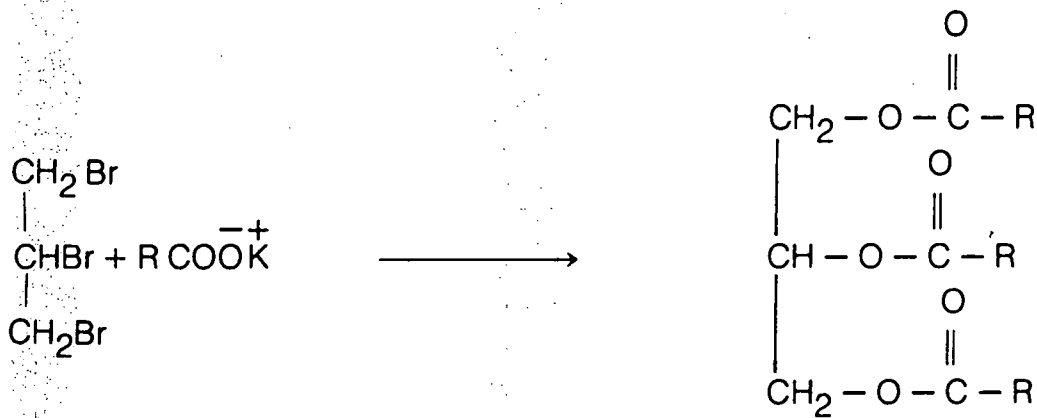
الطريقة الأولى: يستخدم فيها الجليسرول وزيادة من كلوريد الحمض

(Acid chloride).



الطريقة الثانية: يستخدم فيها 1,2,3, Tribromopropane وأملاح البوتاسيوم أو الفضة

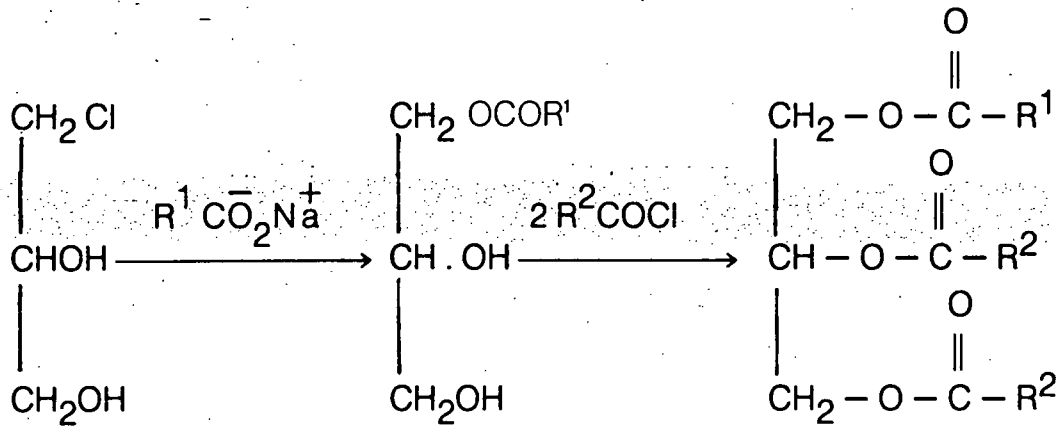
للحموض العضوية.



أما تحضير الجليسيريدات المختلطة فتحضر بإحدى طريقتين:

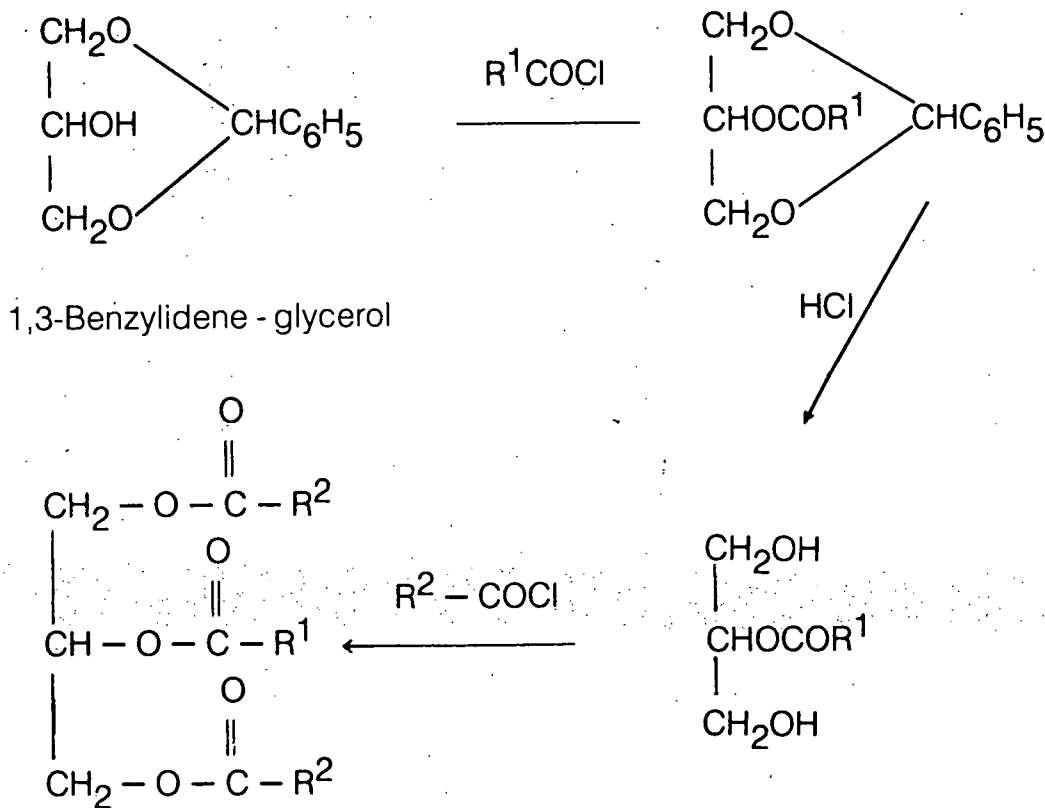
١ - بتسخين ملح الحمض الصوديومي (Sodium salt of an acid) مع أحادي

كلوروهيدرين الجليسرول (Glycerol monochlorohydrin) ومن ثم أسيلة الإستر الأحادي المتكون.

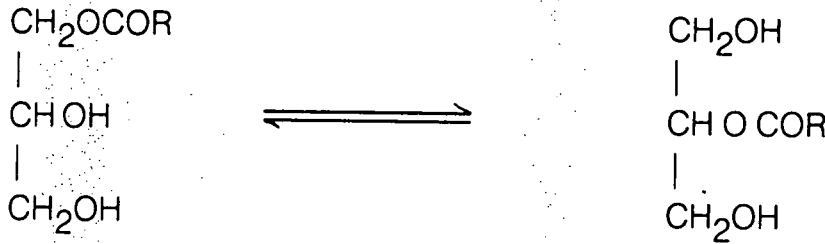


٢ - بمعاملة ١, ٣ بنزليدين - جليسرول (1,3 Benzylidene - glycerol)

بكلوريد الحمض (Acid chloride) ثم إزالة مجموعة البنزالدهيد بالتحلل المائي فيتشكل الإستر الأحادي الذي يعامل بكلوريد حمض آخر وتنتج بعد ذلك جليسيريدات مختلطة.



في كلتا الطريقتين يصعب التأكد من معرفة موضع مجموعة الأسيل التي أدخلت أولاً حيث إن مجموعة الأسيل تميل للانزياح من موضعها إلى موضع آخر في الجزيء نفسه للإسترات الأحادية كما يتضح من التوازن التالي:

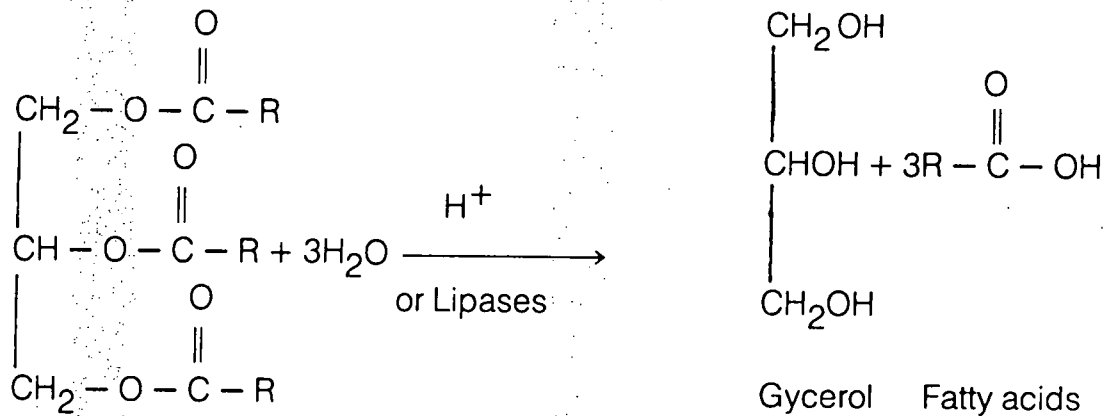


### التفاعلات

هناك عدد من التفاعلات تميز الدهون أو الزيوت عن غيرها. ومن أمثلة هذه التفاعلات ما يلي:

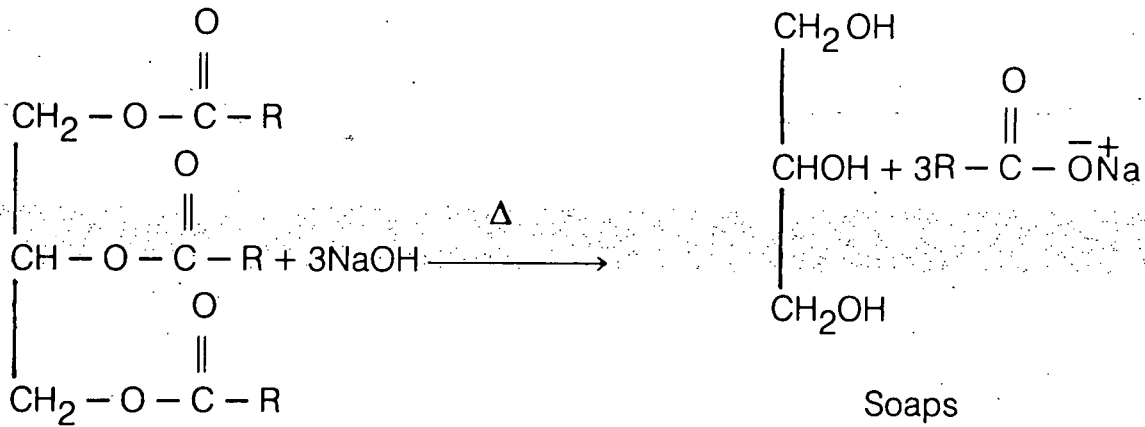
#### ١ - التحلل المائي Hydrolysis

١- تحلل الجليسيريدات في الوسط الحمضي: تتحلل الجليسيريدات في وجود حمض معدني أو إنزيم الليبيز (Lipases)، كعامل مساعد وينتج الجليسرول وثلاثة جزيئات من الحموض الدهنية.



ب - تحلل الجليسيريدات في الوسط القاعدي: تتحلل الجليسيريدات بوجود هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم وينتج جليسرول وخليط من أملاح

الحموض الكربوكسيلية . هذه الأملاح تكون التركيب الأساسي للصابون لذلك يعرف هذا التفاعل أحياناً بالتصبن .

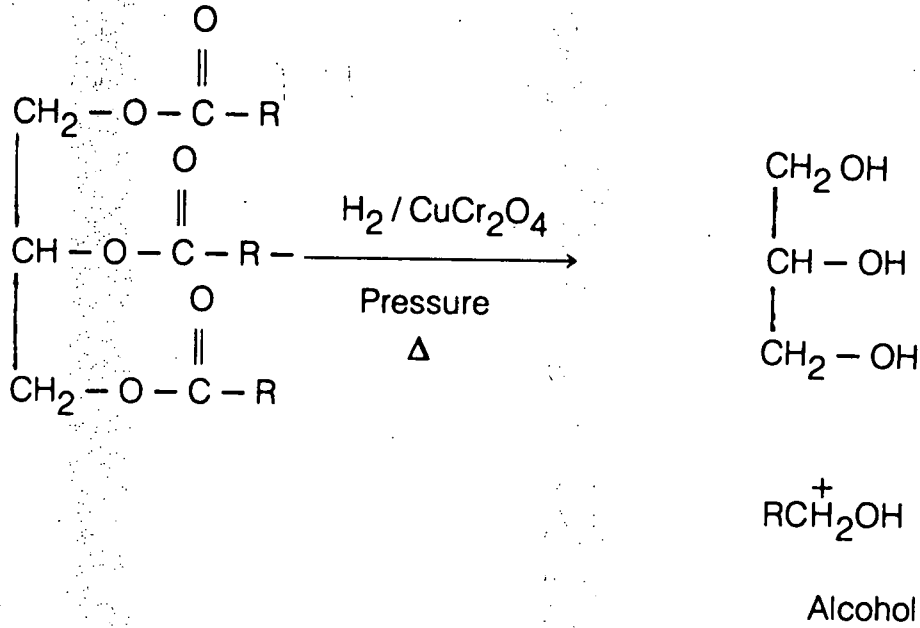


## ٢ - تفاعلات الإضافة

١ - إضافة الهالوجينات (الهالجنة): عند إضافة الهالوجين (كلور، بروج، أو يود) إلى الجليسيريدات التي تحتوي على روابط ثنائية فإن التفاعل يتم على الرابطة الثنائية بسهولة.

ب - إضافة الهيدروجين (الهدرجة): تتم إضافة الهيدروجين إلى الرابطة الثنائية في سلاسل الحموض الدهنية الداخلة في تركيب الجليسيريدات بوجود عوامل مساعدة مثل النيكل وتحت ظروف معتدلة من الضغط ودرجة الحرارة ( $180^\circ\text{C}$ ,  $30\text{lb/in}^2$ ) كي لا تتأثر رابطة الإستر وهذه العملية مفيدة في تقسية الزيوت النباتية وذلك بتحويل جزء من سلاسل الحموض الدهنية غير المشبعة إلى سلاسل من الحموض الدهنية المشبعة، الزيوت المقساء تتميز ببطء عملية ترزخها لقلة الروابط الثنائية فيها والمعرضة للأكسدة الهوائية.

عند استخدام عوامل مساعدة أخرى في عملية الهدرجة مثل كروميتات النحاس ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) (Copper chromite) وتحت ضغط ودرجة حرارة عاليين فإنه ينتج الجليسرول وسلاسل طويلة من الكحول تكونت من اختزال الحموض الدهنية.



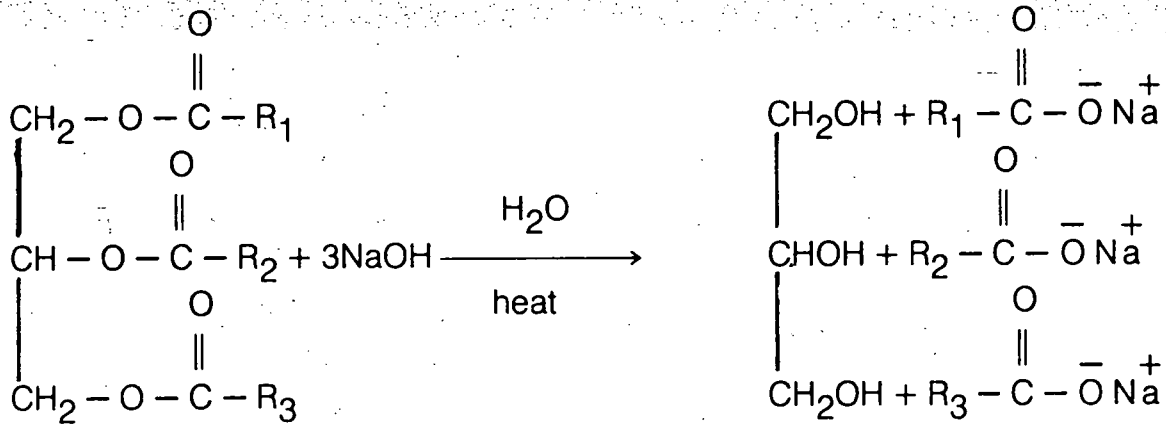
### ٣ - أكسدة الجلسريدات

تتأكسد الروابط الثنائية في سلاسل الحموض الدهنية الداخلة في تركيب الجلسريدات ببطء حيث يهاجم أكسجين الهواء الجوي جزيئات الدهن في الوضع الأليلي (Allylic position) الأكثر فعالية وينتج عن ذلك كسر الرابطة الثنائية لتتكون سلاسل أقصر من الحموض الألدهيدية والحموض الهيدروكسيلية هذه النواتج تتميز بتزنخ رائحتها وطعمها غير المقبول. أما الزيوت التي تتميز بوجود نسبة عالية من الجلسريدات المشتقة من الحموض المحتوية على رابطتين ثنائيتين أو ثلاث روابط ثنائية فعند تعرضها إلى أكسجين الهواء الجوي فإنه يتكون غشاء عضوي قاس نتيجة لتكون بوليمر له تركيب معقد لذلك فإن هذا النوع من الزيوت (زيت بذرة الكتان Linseed وزيت التانج Tung oil) يستخدم كجزء مهم في تركيب الدهانات كطلاء لحماية السطوح فعند تبخر المذيب كالترينتين (Turpentine) يحدث تفاعل كيميائي بين الزيت وأكسجين الهواء الجوي ليتكون غشاء جاف غير منفذ للماء لذلك يعرف هذا النوع من الزيوت بالزيت المجفف (Drying oil).

## الصابون والمنظفات Soap and Detergents

### ١ - الصابون Soaps

يتكون الصابون العادي من خليط من أملاح الصوديوم والبوتاسيوم لسلاسل الحموض الكربوكسيلية الطويلة، وينتج من تفاعل الدهون أو الزيوت مع محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم وهذا التفاعل يطلق عليه التصبن (Saponification) كما في المعادلة التالية:



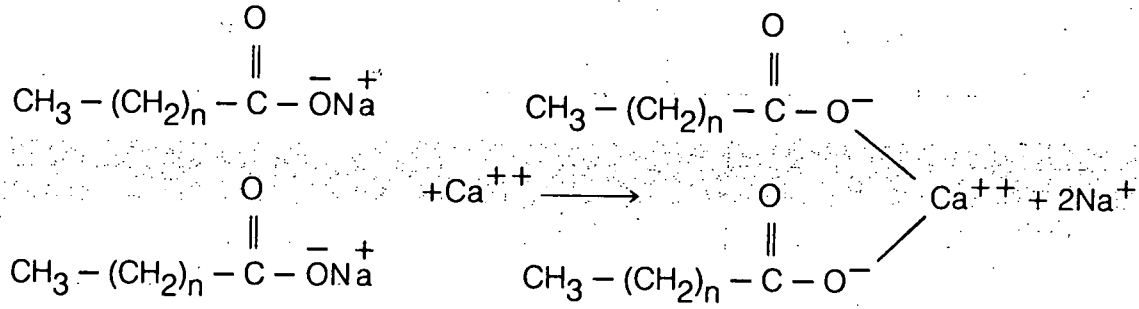
Glycerol (Soap)

فعندما تكون  $\text{C}_{17}\text{H}_{35} = \text{R}_3 = \text{R}_2 = \text{R}_1$  فإن الصابون المتكون (ستيرات الصوديوم Sodium stearate) يعتبر العامل الفعال والأساسي في تركيب الصابون المستخدم في المنازل حيث تضاف إلى الصابون العادي مواد أخرى مثل الكحول (لتزيد من شفافيته) والعطورات والأصبغ ومضادات الجراثيم وإذا ما استخدم البوتاسيوم بدلاً من الصوديوم لتكوين الأملاح فيوصف الصابون في هذه الحالة بالصابون الناعم (Soft soap).

إن محاليل الصابون ليست محاليل حقيقية حيث إن جزيئات المذاب (الصابون) لا تسبح حرة وإنما نجد أنها تنتشر على هيئة عناقيد كروية (Micells) كل منها قد يحتوي على مئات من جزيئات الصابون ويتكون كل جزيء من طرف قطبي ( $-\text{COONa}^+$ ) يذوب في الماء ويسمى هيدروفيلك (Hydrophilic) وطرف غير قطبي وهو عبارة عن سلسلة هيدروكربونية طويلة تتكون من ١٢ - ١٨ ذرة كربون، هذا الطرف (أو النهاية



إن وجود أيونات الكالسيوم والمغنسيوم في الماء (ماء عسر) يحد من عمل الصابون كمادة منظفة حيث تتفاعل أيونات هذه العناصر مع الصابون مكونة أملاحاً غير قابلة للذوبان فتسرب على شكل حثالة غير مرغوب فيها.



لذلك فإنه تضاف أحياناً مواد تعمل على تلطيف الماء لجعله قادراً على منع تكون الرواسب وتسمى ملطفة الماء (Water softener) مثل الزيوليت (Zeolite) والكالجون (Calgon).

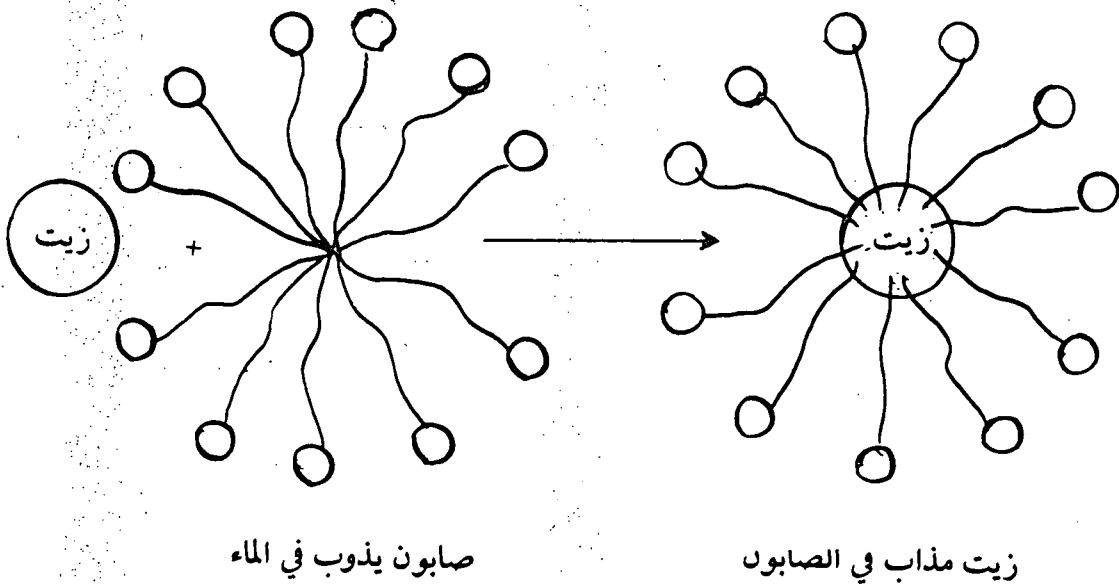
## ٢ - المنظفات Detergents

المنظفات هي عبارة عن مركبات عضوية تؤدي الدور نفسه الذي يؤديه الصابون في عمليات التنظيف وتمتاز عليه بفعاليتها كعامل منظف في الماء الذي يحتوي على أملاح الكالسيوم والمغنسيوم والحديد (الماء العسر) إذ أن أملاح تلك المعادن التي تتشكل نتيجة لإضافة هذه المنظفات تذوب في الماء العسر. وبالرغم من أن هذه المنظفات تختلف في تركيبها الكيميائي عن الصابون العادي إلا أنه تجمعها صفة واحدة وهي أن لكل منهما نهاية غير قطبية تذوب في الزيت المراد إزالته ونهاية قطبية تذوب في الماء. وتبعاً لتركيب هذه المنظفات فقد صنفت على أنها أنيونية أو كاتيونية أو غير أيونية.

### ١ - المنظفات الأنيونية Anionic detergents

تمتلك هذه المواد المنظفة شحنات سالبة لها خاصية الذوبان في الماء. ومن أقدم المواد الفعالة المستخدمة في تركيب هذه المنظفات هي سلفونات الكيل البنزين (ABS) متفرع السلسلة الجانبية (Alkyl benzene sulfonate)

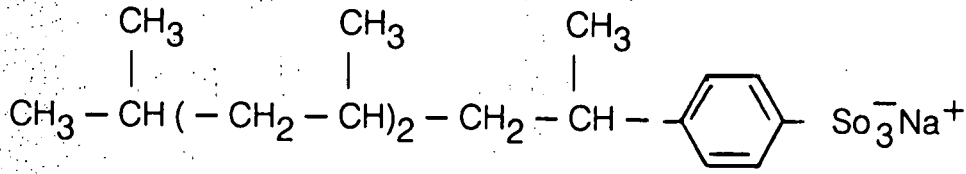
غير القطبية) لا يذوب في الماء ويسمى هيدروفوبك (Hydrophobic) بينما يذوب في المذيبات غير القطبية، وفي هذه الحالة فالمحيط الوحيد غير القطبي هو النهايات غير القطبية لجزئيات الصابون الأخرى لذلك تتجمع هذه النهايات في مركز العنقود الكروي (Micelle) أما النهايات القطبية فتتحرك نحو الخارج في اتجاه المذيب القطبي (الماء) ونتيجة لذلك فإن النهايات السالبة للمجموعات الكربوكسيلية تنتشر على سطح العناقيد الكروية محاطة بجو أيوني (شكل ٨ - ١) وتتبعثر الجزئيات الكروية نتيجة للتنافر بين الأقطاب.



شكل ٨ - ١ ذوبانية الصابون

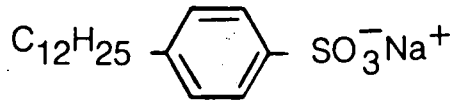
### ميكانيكية التنظيف

لا يمكن للماء وحده أن يقوم بعملية تنظيف الأوساخ المحتوية على المواد الدهنية أو الشحمية فلو وضعنا قطرة من الزيت في الماء فإنه تتكون لدينا طبقتان طبقة مائية وطبقة زيتية، ولكن وجود الصابون يغير من ذلك، فالجزء غير القطبي من الصابون يذوب في قطرة الزيت تاركاً الجزء القطبي متجهاً داخل طبقة الماء المحيطة كما يتضح من الشكل ٨ - ١.

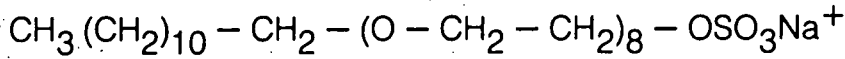


Alkyl-benzene-Sulfonate

ولكن عدم تحلل هذا المركب بيولوجياً يتسبب في تلوث مياه الأنهار ومحطات تصريف المجاري بما يعطيه من رغوة غير مرغوب فيها. ولقد وجد أن السلسلة الجانبية كلما طالت واستقامت كلما سهل تحللها بيولوجياً لذلك فقد انتشر استخدام سلفونات الكيل البنزين مستقيم السلسلة الألكيلية وكذلك كبريتات الأيثوكسيالات.



Linear Alkyl-benzene Sulfonate (LAS).



Exthoxylate Sulfate

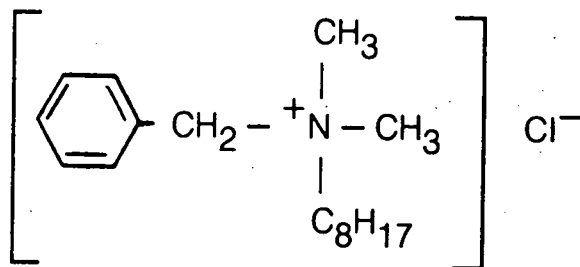
وعادة تمثل المادة الفعالة حوالي ١٥-٢٥٪ من المنظف الصناعي الموجود بالأسواق حيث تجري إضافة المواد الآتية لها:

كبريتات الصوديوم (Sodium sulfate) كمادة مألثة ومبللة، ثلاثي فوسفات الصوديوم (Sodium triphosphate) كمادة مساعدة على التنظيف، سيليكات الصوديوم (Sodium silicate) كمادة مألثة ومقاومة للتآكل، البورات (Borates) كمواد مبيضة، وكذلك تضاف مواد مزهرة ومواد مضادة لتكون الرواسب.

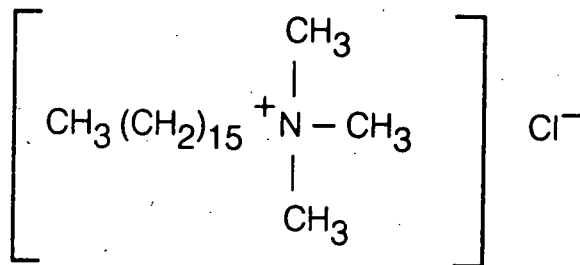
### ب - المنظفات الكاتيونية Cationic detergents

وتتملك هذه المواد المنظفة شحنات موجبة ولها خاصية الذوبانية في الماء وهذه المنظفات عبارة عن أملاح الأمونيوم الرباعية وتحتوي على سلاسل ألكيلية طويلة ومن

الأمثلة على هذه المنظفات ما يلي :



Benzyl dimethyl octylommonium chloride

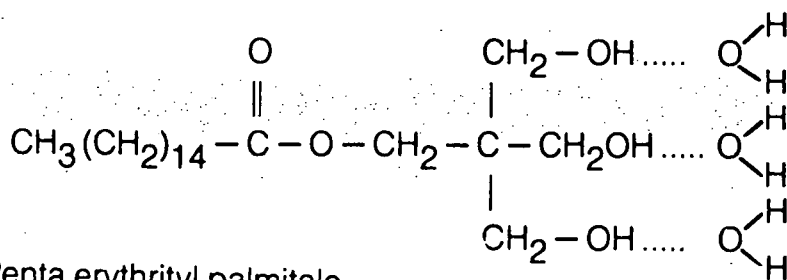


Trimethyl hexadecyl ammonium chloride

وتعتبر هذه المنظفات جيدة التنظيف وكثير من أنواعها يمتلك خاصية مقاومة الجراثيم. ولهذا السبب يوصي باستعمالها للمصابين بأمراض جلدية، ويستعملها الأطباء لغسل أيديهم قبل العمليات الجراحية وبعدها.

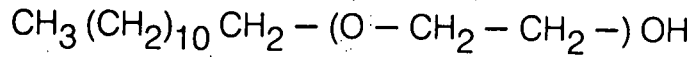
### ج - المنظفات غير الأيونية

هذه المنظفات لا تحتوي على مجموعات أيونية وجزيئها المحب للماء يعمل بميكانيكية الرابطة الهيدروجينية. ومن أمثلة هذه المركبات ما يلي:



Penta erythryl palmitale

ومن أمثلة المواد التي تدخل في صناعة المنظفات الأيثوكسيلات. وتستعمل هذه المنظفات في سوائل غسل الصحون.



Ethoxylate

### أسئلة

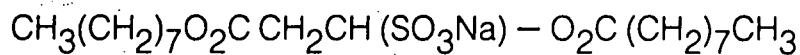
س ١ - عرّف كلاً مما يأتي:

- ا - الصابون.
- ب - هيدروفيليك (Hydrophilic).
- ج - هيدروفوبك (Hydrophobic).
- د - التصبن.
- هـ - المنظفات.

س ٢ - أي من المركبات التالية يظهر خصائص المنظفات.

- ا -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
- ب -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
- ج -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{SO}_3-\text{Na}^+$

س ٣ - كيف يمكن تحضير المنظف التالي:



Di-n-octyl sodium sulfosuccinate

من حمض المالك اللامائي (maleic anhydride)

ومن الكحول الأوكتيلي (N-octylalcohol)

## مراجع مختارة

### أولاً: المراجع العربية

ت. جراهام سولو مونز (١٩٨٠م) ترجمة: عادل جرار. الكيمياء العضوية. ط ٢، دار جون وايلي وأولاده، نيويورك.

حسن الحازمي، محمد الحسن (١٤٠٦هـ). الكيمياء العضوية. مكتبة الخريجي، الرياض.

سالم الشويبان، إبراهيم النجار، حمد اللحيان (١٤٠٨هـ). ميكانيكيات التفاعلات العضوية. جامعة الملك سعود، الرياض.

وليم عوض، عبدالقادر فطين (١٩٧٤م). أسس الكيمياء العضوية. ط ٤، دار البحوث العلمية، الكويت.

### ثانياً: المراجع الأجنبية

**Acheson, R. M.** (1976) *An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 3rd ed. A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto.

**Aromatic Heterocyclic Chemistry**, (1992). *David I. Davies* Oxford Science Publication.

**Brown, W. H.** (1978) *Introduction to Organic Chemistry*, 2nd ed., Willard Grant Press, U.S.A.

**Finar, I. L.** (1973) *Organic Chemistry*, Vol. I, 6th ed., Longman, London and New York.

**Hetero cyclic chemistry, 2nd Edition**, (1992). *T. L. Gilchrist* Longman Scien-

tific and Technical.

**Holum, J.R.** (1994). *Fundamentals of General, Organic, and Biological Chemistry*, 5th ed, John Wiley & Sons, New York, USA.

**Joule, J. A. and Smith G. F.** (1978). *Heterocyclic Chemistry*, 2nd ed. Van Nostrand Reinhold Co., London.

**Morrison, R. T. and Boyd, R. N.** (1973). *Organic Chemistry*, 3rd ed. Allyn and Bacon Inc., U.S.A.

**Newkome, G. R. and Paudler, W. W.** (1982). *Contemporary Heterocyclic Chemistry Syntheses Reactions and Applications*. John Wiley & Sons Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.

**Quilico, A., Speroni, G., Behr, L. C. and Mckee, R. L.** (1962). *Five and Six-membered Compounds with Nitrogen and Oxygen*. Interscience. John Wiley & Sons Inc., New York, London.

**Roberts, J. and Caserio, M.** (1964). *Basic Principles of Organic Chemistry*. W. A. Benjamin Inc., U.S.A.

**Streitwieser, A. Jr. and Heathcock, C.** (1981). *Introduction to Organic Chemistry*, 2nd ed. MacMillan Publishing Co. Inc, U.S.A.

**The Royal Society of Chemistry, Heterocyclic Chemistry**, (1980). A review of the literature abstracted between July 1978 and June 1979, Vol. I. Burlington House, London W1V 0BN, U.K.

**Wingrove, A.S. and Caret, R.L.** (1981). *Organic Chemistry*, 3rd ed. Harper and Row., U.S.A.

**Young, D.W.** (1975). *Heterocyclic Chemistry*. Longman, London and New York.

**Zimmerman, H. and Zimmerman, I.** (1977). *Elements of Organic Chemistry*. Benziger Bruce and Glenco Inc., U.S.A.

## ثبت المصطلحات العلمية

### أولاً : عربي - إنجليزي



Acetal	أسيٲال	Ethyl acetoacetate	إٲيل أسيٲوأسيٲات
Acetaldehyde	أسيٲالدهيد	Ethyl amine	إٲيل أمين
Acetyl	أسيٲيل	Ethyl ether	إٲيل إٲير
Acyl	أسيل	Ethylene	إٲيلين
Addition	إضافة	Ethylene glycol	إٲيلين جليكول
Recrystallization	إعادة التبلور	Substitution	إحلال (استبدال)
Ammonium oxalate	أكسالات الأمونيوم	Reduction	اختزال
Oxidation	أكسدة	Ortho	أرٲو
Ozonolysis	أكسدة بالأوزون (الأوزنة)	Aromatic	أروماتي (عطري)
Oxime	أكسيم	Coupling	ازدواج (اقتران)
Alanine	ألانين	Conjugation	ازدواج (ترافق، تزاوج، تبادل)
Alkane	ألكان	Esters	إسٲرات
Alkyne	ألكاين	Esterification	أسٲرة
Electron	إلكترون	Acetylation	أسٲلة
Alkylation	ألكلة		إسيٲات الٲيل
Alkyl	ألكيل	Ethyl acetate	(خلات الٲيل)
Alkene	ألكين	Acetylene (Ethyne)	أسيٲيلين (إٲين)





## ج

## الجدول الدوري للعناصر

Periodic table of elements	
Free radicals	جذور حرة
Molecule	جزيء
Polar molecules	جزيئات قطبية
Glucose	جلوكوز
Glucosazone	جلوكوزازون
	جلوكوز فنييل هيدرازون
Glucose phenyl hydrazone	
Glyceraldehyde	جليسيرالدهيد
Glycerol	جليسرول
	جليسين (حمض أمينو أسيتيك)
Glycine (Amino acetic acid)	

## د

Heat	حرارة ( $\Delta$ )
Catalyst	حفاز (عامل مساعد)
Catalysis	الحفز
Amino acid	حمض أميني
Fatty acid	حمض دهني
Acetic acid	حمض الخل (حمض أسيتيك)
Oleic acid	حمض أوليك
Gluconic acid	حمض جلوكونيك
Saccharic acid	حمض سكاريك

## ذ

## الخطوة المحددة لسرعة التفاعل

Rate determining step

Mutarotation	تحول تلقائي محور توتوميري
Tautomeric change	(نزوح بروتوني)
Configuration	ترتيب
Isomerism	تشابه (تشكل، تماكب)
	تشابه ضوئي
Optical isomerism	(تشكل ضوئي)
	تشابه فراغي
Stereoisomerism	(تشكل فراغي)
	تشابه هندسي (تشكل هندسي)
Geometrical isomerism	
Saponification	التصبن
Neutralization	التعادل
Grignard reaction	تفاعل جرينارد
Nucleophilic reaction	تفاعل نيوكليوفيلي
	تقارن (ترافق، تزواج،
Conjugation	ازدواج)
Destructive distillation	تقطير اتلافي
Optical hybridization	تهجين المدارات
Toluene	تولوين

## ث

Equilibrium constant	ثابت الاتزان
Dissociation constant	ثابت التفكك
Tertiary	ثالثي
Carbon dioxide	ثاني أكسيد الكربون
Secondary	ثانوي
Diethyl ether	ثنائي اثيل ايثر

زاوية هرم رباعي (زاوية رباعي السطوح)

Tetrahedral angle

Oil

زيت

E electronegativity السالبية الكهربية  
سرعة التفاعل (معدل التفاعل)

Reaction rate

Beet

سكر البنجر

سكر القصب (سكروز)

Cane sugar (sucrose)

Invert sugar

سكر محلول (مقلوب)

Sulphonation

سلفنة

Sorbitol

سوربيتول

Cellobiose

سيلوبيوز

Cellulose

سيلولوز

Free radical

شق حر (جذر حر)

Wax

شمع

Soap

صابون

Formulae

صيغة

Structural formulae

صيغة بنائية

Yeast

خميرة

الخواص الفيزيائية (الطبيعية)

Physical properties

Chemical properties

الخواص الكيميائية

Melting point

درجة الإنصهار

Boiling point

درجة الغليان

Fats

دهون

Specific rotation

الدوران النوعي

Atom

ذرة

ذرة كربون غير متماثلة (غير متناظرة)

Asymmetric carbon atom

Tetrahedral carbon atom

ذرة كربون هرمية

Solubility

ذوبانية (ذائبة)

Covalent bond

رابطة تساهمية

Polar bond

رابطة قطبية

Hydrogen bonding

رابطة هيدروجينية

Racemic

راسيمي

Ribose

رايبوز

Resonance

رنين (تأرجح ، تردد)

Fructosazone	فركتوزازون	Molecular formulae	صيغة جزيئية
	فركتوز فنيل هيدرازون		
Fructose phenyl hydrazone			
Formaldehyde	فورمالدهيد		
Vitamin	فيتامين	Weak	ضعيف
Phenyl	فنيل		
Phenyl hydrazine	فنيل هيدرازين		
Furan	فيوران		
		Energy	طاقة
Conjugated base	القاعدة المرافقة		
Basicity	القاعدية	Eclipsed	ظلي
Alkali	قلوي		
Alkaloids	قلويدات (أشباه القلويدات)		
Polar	قطبي		
Polarity	قطبية		
Coal tar	قطران الفحم الحجري	Catalyst	عامل مساعد (حفاز)
		Aromatic	عطري (أروماتي)
		Element	عنصر
Reagent	كاشف (عامل)		
	كحول الإيثيل (الكحول الايثيلي)		
Ethyl alcohol		Heterogeneous	غير متجانس
Methyl alcohol	كحول الميثيل	Asymmetric	غير متماثل (غير متناظر)
Alcohols	كحولات	Unsaturated	غير مشبع
Carboxyl	كربوكسيل		
Carbon	كربون (فحم)		
Carbonyl	كربونيل		
Carbohydrates	كربوهيدرات	Fructose	فركتوز



Hydride

هيدريد

Nitration

نترة

هيدريد ليشيوم ألومنيوم

Copper

نحاس

Lithium aluminium hydride

Tautomerization

نزوح بروتوني

Starch

نشاء

Conjugated system

نظام متبادل (مزدوج)

Nitrogen

نيتروجين (أزوت)

Molecular weight

وزن جزئي

Nucleophile

نيوكليوفيل

Nucleophilic

نيوكليوفيلي



Iodine

يود (أيود)

Hydrogenation

هدرجة

Ethyl iodide

يوديد الإيثيل

Hydrogen

هيدروجين

Methyl iodide

يوديد الميثيل

Hydrocarbons

هيدروكربونات



Fermentation	تخمير	Concentration	تركيز
Formula	صيغة	Conformation	هيئة
Free radical	شق حر (جذر حر)	Conjugated	مزدوج، مقترن، متبادل
Fructose	فركتوز	Cyclic	حلقي
Furan	فيوران		

**G**

Galactose	جلاكتوز
Glucaric acid	حمض جلوكاريك
Gluconic acid	حمض جلوكونيك
Glucose	جلوكوز
Glyceraldehyde	جليسرالدهيد
Glycerol	جليسرول
Glycine	جلايسين
Glycogen	جلايكوجين

**H**

Halogen	هالوجين
Halogenation	هلجنة
Hard water	ماء عسر
Heat	حرارة
Hemi acetal	هيمي أسيتال (نصف أسيتال)
Heterocyclic	حلقي غير متجانس
Hybrid	هجين
Hydration	إضافة الماء (هيدرة)
Hydrogenation	هدرجة (إضافة الهيدروجين)
Hydrogen bond	رابطة هيدروجينية
Hydrolysis	تحلل مائي
Hydroxyl group	مجموعة هيدروكسيل

**D**

Dehydration	انتزاع الماء
Dehydrogenation	انتزاع الهيدروجين
Derivative	مشتق
Detergent	منظف
Dipolar ion	أيون ثنائي القطبية
Disaccharide	كربوهيدرات ثنائية التسكر (سكريات ثنائية)
Double bond	رابطة ثنائية (مضاعفة)

**E**

Electron	إلكترون
Electronegativity	السالبية الكهربية
Electrophile	الكتروفيل (محب للإلكترون)
Electrophilic	إلكتروفيلي
Endothermic	ماص للحرارة
Enol	إينول
Enzyme	إنزيم
Equation	معادلة
Equilibrium	اتزان
Esterification	أسترة
Exothermic	طارد للحرارة

**F**

Fat	دهن
Fatty acid	حمض دهني



Meso	ميزو
Metal	فلز (معدن)
Monosaccharides	كربوهيدرات أحادية
	التسكر (سكريات أحادية)
Morphine	مورفين

## N

Neutral	متعادل
Nitration	نيترة (نترتة)
Nitric acid	حمض النيتريك
Nitrous acid	حمض النتروز
Nomenclature	تسمية
Non-polar	غير قطبي
Nucleophile	نيوكليوفيل (محب للنواة)
Nucleophilic	نيوكليوفيلي

## O

Oil	زيت
Olefin	أولوفين (ألكين)
Oligosaccharide	كربوهيدرات قليلة التسكر
Optical activity	النشاط الضوئي (الفعالية الضوئية)

Orbital	مدار
Organic	عضوي
Oxidation	أكسدة
Oxonium ion	أيون الأوكسونيوم

## I

Indole	اندول
Iodine	يود
Ion	أيون
Isomer	متشابه (متماكب، متشكل)
Isomerism	التشابه (التماكب، التشكل)

## K

Ketal	كيتال
Ketohexose	كيتوهكسوز
Ketone	كيتون

## L

Lactose	لاكتوز
Leaving group	مجموعة مزاحة (مغادرة)
Leucine	ليوسين
Lithium	ليثيوم
Lithium aluminium hydride	هيدريد الليثيوم والألومنيوم

## M

Maltose	مالتوز
Mannose	مانوز
Mechanism	ميكانيكية (ميكانيكية)
Melting point	درجة الانصهار

Radical	جذر (شق)
Reaction	تفاعل
Reagent	كاشف
Rearrangement	إعادة ترتيب
Reduction	اختزال
Replacement	إحلال (استبدال)
Resonance	تأرجح (طنين)
Ribose	رايبوز

**S**

Saponification	تصبن
Saturated	مشبع
Secondary	ثانوي
Soap	صابون
Solubility	ذوبانية
Solution	محلول
Starch	نشاء
Specific rotation	الدوران النوعي
Steam	بخار
Stereoisomer	متشابهات (متماكبات) فراغية
Steric hindrance	إعاقة فراغية
Structure	تركيب
Substituent	بديل
Substitution	إحلال (استبدال)
Sucrose	سكروز (سكر القصب)
Sulfonation	سلفنة
Sulfur	كبريت
Sulfuric acid	حمض الكبريتيك
Synthesis	تحضير
Systematic names	الأسماء النظامية

**P**

Periodic table	الجدول الدوري
Piprydine	بيريدين
Polar	قطبي
Polymer	بوليمر (متعدد الجزئيات)
Polymerization	بلمرة
Polysaccharide	كربوهيدرات عديد السكر (سكريات عديدة)
Primary	أولي
Product	نتج
Proline	برولين
Protein	بروتين
Proton	بروتون
Protonated	مبرت (حامل للبروتون)
Pyran	بايران
Pyridine	بيريدين
Pyrrole	بيرول
Pyrrolidine	بيروليدين

**Q**

Quaternary	رباعي
Quinine	كينين
Quinoline	كينولين

**R**

Racemic	راسيمي
---------	--------

V

Valency

Vitamin

W

Wax

Y

Yield

Z

Zinc

تكافؤ

فيتامين

شمع

حصيلة

زنك (خارصين)

T

Tautomerism

Tertiary

Tetra

Thiophene

Trans

Tri

Tryptophan

نزوح بروتوني

ثالثي

رباعي

ثيوفين

ترانس

ثلاثي

تريبتوفان

U

Unsaturated

غير مشبع

## كشاف الموضوعات



أستيلين ٢٤ ، ٣٢ ، ٣٧ ، ٧٩ ، ٩٦

أستياميد ١٢٣

أستيواميدومالونيك إستر ١٨٩

١ - أسيل بریدنوم كلورايد ١٠٤

أسيلة ٦٩ ، ٩٠

أسيلة البيروول ٤٠

أستال ١٥٢

أسيلة فريدل - كرافتس ٤٠

أكرالدهيد ١١٤ ، ١١٥

أكسازول ٤ ، ٩٠ ، ١٢٣ ، ١٢٤

١ - ٢ - أكسازول ١٢٣

١ - ٣ - أكسازول ١٢٣

أكسيد البريدين ١١١ ، ١١٢

أكسيد الثيوفين ٨٤

أكسيد الزنك الأصفر ٩٠

ألكلة ٦٨ ، ٨٩

ألومينا ٧٨

الدهيد فالجلوناكوثيل ٩٦

ألفا - أمينوكينون ٢٧

ألفا - كلوروكينون ٥٨

إثيل اسيتواسيتات ٥٨

إثيلين جليكول ١٢١

أحادي مثيل البريدين ١١١

أحادي كلوروهيدرين الجليسول ٢١٥

إختزال ٨١

إختزال البيروول ٣٤

أرجينين ١٧٨

أريلات الليثيوم ١١٣

٢ - أريل فيوران ٦٩

أزاتين ٧٧

الأسبارجوس ١٧٦

أسبارجيتين ١٧٨

أسبارجين ١٧٨

أستالدهيد ٩٧

أستيل أسيتون اكرام ١٢٣

N - أستيل الأميدازول ٤٠

٢ - أستيل البيروول ٤٠

٢ - ٥ - أستيل البيروول ٤٠

أستيل فيوران ٦٩

أستيل نيتريل ٧٢

- أورثو - أسيتاميد تلونين ٤٥  
 أورثو - نيتروتولونين ٤٥  
 أوكتاهايدرو أندول ٤٨  
 أوكسلات الأثيل ٤٥  
 الأوكسيم ١٨٩  
 أوكسي كلوريد الفسفور ٧٠، ٨١  
 أوليوم ١٠٦  
 ١ - إيثوكسي كربوناييل بيروكسيد ٣٧  
 إيثيل ثيوفين - ٢ - حمض الكربوكسيل ٨٢  
 إيزاتين ٧٧  
 أيزواكسازول ١٢٣، ١٢٤  
 أيزوبيوتانين ٨٨  
 أيزوثيازول ١٢٥، ١٢٦  
 أيزوثيوسيانيد الصوديوم ١٢٥  
 أيزوليوسين ١٧٧  
 الأليسرين ١٧٨، ١٨٠  
 إيمين ٧٥  
 إينامين ٣١  
 إينول إيثر ٦٣  
 ٢ - أيودو ثيوفين ٨٩  
 الأيون المزدوج ١٨٠، ١٨١
- ألفا - كيراتين ٢٠٣  
 ألفا - فبرونين ٢٠٣  
 ألفا - أمينونيتريل ١٨٦  
 الكلة فريدل - كرافتس ٦٨  
 الكيلات البريديين ١١١  
 الكيلات الليثيوم ١١٠  
 أملاح الأوكسونيوم الأليفاتية ٩٥  
 أملاح الديازونيوم ٣١  
 أمونيا ٢٤، ٢٦، ٢٨، ٣٤، ٩٦، ٩٧،  
 ١٠٢، ١٠٣، ١٢٠، ١٢٥  
 أفيدرين ١٣٨  
 أدرينالين ١٣٨  
 أترويين ١٤١  
 أريشور ١٤٩  
 أميلوز ١٧٠  
 أميلوبكتين ١٧١  
 أميدازول ٦١، ١٢٠، ١٢١  
 أميد الصوديوم ١٠٩  
 ٢ - أمينو بريدين ١٠٨، ١١٠، ١١٤  
 ٣ - أمينو بريدين ١٠٨  
 ٢ - أمينو فيوران ٧٥  
 إندوفينين ٨٧  
 إندول ٤٤، ٤٧، ٤٧، ١٣٧  
 إندولات ٤٤  
 إندولين ٤٨، ٧٧، ١٣٧  
 إنزيم الليباز ٢١٦  
 إنيلين ١١٥  
 أنيميا الخلايا المنجلية ٢٠٤  
 الانين ١٧٧، ١٧٩، ١٨٧
- بارالدهيد ١٢١  
 بيتيدات ١٢٥، ١٩٦  
 بيتيدات ثنائية ١٩٧  
 ثلاثية ١٩٧  
 متعددة ١٩٧  
 برمنجانات البوتاسيوم ٦٥، ١٢٨

بيروميدين ١٢٩ ، ١٣٠ ، ١٣١ ، ١٣٢ ،

١٣٤

بيروول ٤ ، ٢٤ ، ٢٦ ، ٢٩ ، ٣١ ، ٣٨ ، ٣٩ ،

٤١ ، ٤٣ ، ٤٧ ، ٦١ ، ٨١ ، ٩٢ ،

١٣٣

بيرولات بسيطة ٥١

بيروول - ٢ - الدهيد ٣٥ ، ٤١ ، ٤٢ ، ٤٣ ،

بيرولدين ٣٤

بيروول مغنيسيوم بروميد ٣٧

بيروول نيترين ٥٧

٢ - بيروليدين ٣٥

٣ - بيرولين ٣٤

بيكولين ١١١

بيبريدين ٣١ ، ١٠٢ ، ١١١ ،

بيبريدين ٣١ ، ٣٨ ، ٦٧ ، ٩٦ ، ١٠٢ ،

١٠٣ ، ١١٦ ، ١٢٥ ، ١٢٨ ، ١٣١ ،

بيوتاديين ٧٩ ، ٨٤ ،

بيوتان ٧٩

بيوتين ٧٩



تايروسين ١٧٨

تراهيدروثيوفين ٨٢

تراهيدروفوران ٣ ، ٦٤ ،

تربتوفان ٤٤

تخضير الحموض - الفا - أمينية ١٨٥

السيرين ١٩٠

الليوسين ١٩٠

الهيستيدين ١٩٠

بروبيلين ١٢٥ ، ١٢٦ ،

البروتينات ١٧٥ ، ٢٠٣ ،

البروتين ١٧٥ ، ١٧٧ ، ١٩١ ،

برومة ٤٨

برومو اسيتالدهيد ١٢٠

برومو اسيتون ١٢٤

٣ - برومو بريدين ١٠٧

٢ - برومو ثيوفين ٨٩

بروميد الميثيل ١٠٠

بريدنيوم ٩٦

٢ - بريدون ١١٠

بريدين - ٣ - حمض السلفونيك ١٠٧

بلفردين ٤٩ ، ٥٠ ،

بتتاديين ٢٣

بتنوزات ٧٢

بنزالدهيد ٤٢ ، ٤٣ ، ٨٨ ، ٩١ ،

بنزوات الكالسيوم ٧٧

بنزو بيروول ٤٤

بنزين ٣ ، ٥٩ ، ٦١ ، ٧٧ ، ٨٠ ، ٩٦ ،

البنزيل كلوروفورمات ٢٠٠

بنزيلوكسي كربونيل ٢٠٠

١ ، ٣ - بنزيليدين - جليسرول ٢١٥

بنسلين ١٢٦ ، ١٢٨ ،

بورات ٢٢٢

بيتا - بيكولين ٩٦

بيتا - كيتواستر ٢٧ ، ٢٨ ، ٥٨ ،

بيرادازين ١٢٩

بيرازول ٤ ، ٣١ ، ١٢٠ ، ١٢١ ،

بيرازين ١٢٩ ، ١٣٠ ، ١٣١ ،

- التحلل المائي ٢١٦  
 ترنتين ٢١٨  
 تركيب البيتيدات وتسميتها ١٩٦  
 تريبتوفان ١٧٧  
 تسمية الحموض الأمينية ١٧٦  
 تصنيف الحموض الأمينية ١٧٦  
 تكاثف البنزوثين ٩١، ٤٣  
 تكاثف بيركن ٤٣  
 تفاعلات الاستبدال الإلكترتروفيلية ٣٨،  
 ١٢٨، ١٠٤، ٨٥، ٦٦، ٤٨  
 تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية ١٠٨  
 تفاعلات الإضافة ٨١، ١٠٠  
 تفاعلات الحموض الأمينية ١٩٢  
 تفاعل الحموض الأمينية مع النين هيدرين  
 ١٩٣  
 تفاعل الحموض - الفا - الهالوجينية مع الأمونيا  
 ١٨٥  
 تفاعلات الألكلة والأريلة ١١٠  
 تفاعلات الدسترة ١٠٨  
 تفاعلات أملاح البيروكس ٣٥  
 تفاعلات فريدل - كرافنس ٨٤، ١٠٧  
 تفاعلات مانخ ٤٩  
 تفاعل إيرلش ٣١  
 تفاعل جليترمان ٤٠، ٧٠  
 تفاعل دييلز - الدر ٣٧، ٦٣  
 تفاعل ريمر - تيبان ٣٥، ٤١، ٤٩  
 تفاعل فايلز - ماير ٧٠  
 تفاعل كانيزارو ٤٣، ٧٤، ٩١  
 تكوين الاسترات ١٩٥
- تكوين الأميدات ١٩٢  
 تكوين أملاح المعادن ١٩٦  
 تكوين الكحولات الأمينية ١٩٦
- ثالث أكسيد الكبريت ٣٨، ٦٨، ٨٧، ١٠٦  
 ثالث كبريتيد الفسفور ٧٨  
 ثالث كلوريد الألمنيوم ٦٨، ٨٤، ٩٠  
 ثالث فلوريد البورون ٤٥  
 ثالين بيوتوكسي كربونيل ٢٠١  
 ثاني أكسيد الكبريت ٨٤، ١٢٦  
 ثاني أكسيد الكربون ٣٥  
 ثريونين ١٧٧  
 ثلاثي فوسفات الصوديوم ٢٢٢  
 ثلاثي مثيل بريدين ١١١  
 ثلاثي مثيل هيدريد السليكون ١٠٣  
 ثنائي الاثيل مالونيت ١٨٨، ١٨٩  
 ثنائي أسيتواستر حمض السكسينيك ٥٨  
 ثنائي الأستلين ٧٩  
 ثنائي الذهب المالك ٦٥  
 ثنائي الهكسان الحلقي كربوادي أميد ٢٠٢  
 ٢-٦- ثنائي أمينو بريدين ١١٠  
 ٣-٥- ثنائي برومو بريدين ١٠٧  
 ٢-٥- ثنائي برومو ثيوفين ٨٩  
 ثنائي بيريل - ميثان ٤٩  
 ٢-٥- ثنائي برومو ثيوفين ٨٩  
 ثنائي بيريل - ميثان ٤٩  
 ٢-٥- ثنائي كلورو ثيوفين ٨٩  
 ثنائي بيريل - ميثان ٤٩

جالاكتوز أمين ١٧٢  
 جلوكوز ١٤٩، ١٥١، ١٥٤، ١٥٥، ١٥٦،  
 ١٦٠، ١١٥، ٢٠٩  
 جلوكوز أمين ١٧١  
 جلوتامين ١٧٨  
 جليسرالدهيد ١٧٦  
 جليسرول ٤٦، ١١٥، ٢٠٩  
 جليسيريد بسيط ٢١٠  
 جليسيريد مختلط ٢١٠  
 جليسين ١٧٦، ١٧٧  
 الجليسيريدات ٢٠٩  
 جليكول ١١٦  
 جليسير الدهايد ١٤٩، ١٥٠



حمض اسبارتك ١٧٨، ١٧٩، ١٨٩  
 حمض أوليك ٢١١  
 حمض بالمتيك ٢١١  
 حمض البنزيليك ٧٤  
 حمض سكاريك ١٥٩  
 حمض جلوتاميك ١٧٨، ١٧٩  
 الحمض الجليكولي ١٩٣  
 حمض الخل اللامائي ٣٩، ١٠٣، ١٨٩،  
 ١٩٢  
 حمض سلفونات البنزين ١٩٦  
 حمض ستياريك ٢١١  
 حمض الفسفوريك ٩٠  
 حمض الفيوريك ٥٧، ٧٤، ٧٥

٢-٤- ثنائي مثيل اكسازول ١٢٤  
 N-N- ثنائي مثيل الفورمالدهيد ٧٠  
 ثنائي مثيل أمين ٩٢  
 ٤- ثنائي مثيل أمينو بنزالدهيد ٣١  
 ثنائي مثيل بردين ١١١  
 ٢-٥- ثنائي مثيل فيوران ٧٥  
 ٢-٥- ثنائي ميثوكسي فيوران ٦٤  
 ٢-٤- ثنائي نيتروثيوفين ٩٢  
 ٢-٥- ثنائي نيتروثيوفين ٩٢  
 ثنائي هيدروبردين ٩٧  
 ١-٢- ثنائي هيدروبردين ١٠٢، ١١١  
 ١-٤- ثنائي هيدروبردين ١٠٢، ١١١  
 ٢-٣- ثنائي هيدروثيوفين ٨٢  
 ٢-٥- ثنائي هيدروثيوفين ٨٢  
 ٣-٥- ثنائي هيدروكسي فيوران - ٢-٥- ثنائي  
 كربوكسلات ٧٧  
 ثنائي هيدرو فيوران ٦٢، ٦٣  
 ثيازول ٤، ٣١، ١٢٥، ١٢٦، ١٢٧  
 ١-٢- ثيازول ١٢٥  
 ١-٣- ثيازول ١٢٥  
 ثيوفينات ٧٧  
 ثيونزين ٩٥  
 ثيوفين ٤، ٢٣  
 ثيوفين - ٢- الدهيد ٩١  
 ٢- ثيوفين سلفوناييل كلورايد ٨٦  
 ثيون ٧٨



جالاكتوز ١٥١، ١٦٨



١-٣- داي أزول ١١، ١٢٠

١-٣- داين ٣١، ٦٣

الدايوكسين ٢٠١

الدهون ٢٠٩

### د

دايوز ١٥٥، ١٦٥، ١٧٢

رابع كلوريد البيروكس ٤٠

رابع ميثوكسي بروبان ١٢٠

دايون ١٧٠

دافينوز ١٦٨

رباعي هاليد البيروكس ٤٠

داينسون ٢٣

الدايونكليلاز البقري ٢٠٤

### ذ

ذرة الكتان ٢١٨

ذرة التانج ٢١٨

ذرة العظام ٢٤، ٩٦

الذرة المجفف ٢١٨

الذرة ٢٢١

الذرة ٢٢١

### س

سكروز ١٦٦، ١٦٨

سلاسل مستقيمة مشبعة ٢١٤

سلفونات الكيل البنزين ٢٢١

حمض المالك اللأمائي ٨٤

حمض الميوسيك ٥٧، ٧٥

حمض ميرستيك ٢١١

حمض النيتروز ١١٩

حمض الهبتانويك ٨٣

حمض أورثوفوسفوريك ٦٩

حمض ٢- بيروكس بوكسيليك ٤٣

حمض ثيوفين ٢- سلفونيك ٨٦

حمض ثيوفين ٣- سلفونيك ٨٦

حمض الهيدروكلوريك ٩٠

حمض فيوران ٢-٥- ثنائي سلفونيك ٦٨

حمض فيوران ٢- سلفونيك ٦٨

حمض لوريك ٢١١

حمض لينوليك ٢١٢

حمض لينولينيك ٢١٢

الحموض الأمينية ١٧٥

الحموض الأمينية القاعدية ١٨٠

الحموض الأمينية كأيونات قطبية ١٨٠

الحموض الفا الأمينية ١٧٥

الحموض الدهنية ٢٠٩

### خ

خلات النيتريك ٣٩

خماسي ميثيل - خماسي ارسيتول ٣

الخواص الحمضية والقاعدية ١٨١

### ح

١-٢- داي أزول ١١٩، ١٢٠

طريقة فيشر ٤٥  
طريقة مندلنج ٤٥  
طريقة نور ٢٧  
طريقة هانتزش ٢٨ ، ٩٧ ، ١٢٦  
طريقة وولف - كشنر ٦٩

### ع

عامل نيكلوفيلي ٣٦ ، ١٠٨ ، ١٠٩  
عوامل فريدل - كرافتس ٦٤  
عناقيد كروية ١١٩ ، ٢٢٠

### ف

فركتوز ١٤٩ ، ١٥٥ ، ١٦٢

١ - فانيل بيرولدين ٥١

فالن ١٧٧

فورمالدهيد ٤٩ ، ٩٠

فورماميد ١٢١

فورملة ٤٨

فوق أكسيد الهيدروجين ١٠٦

فيتامين ب<sup>٦</sup> ٩٦

فيتامين ب<sup>١٢</sup> ٥١ ، ١٢٦ ، ١٢٨

فيتامين C ٥٠

٢ - فينيل ثيوفين ٨٨

فينول ٣١

فينيل الانين ١٧٧ ، ١٧٩ ، ١٨٧ ، ١٨٩

فينيل أسيتالدهيد ١٨٧

فينيل هيدرازون ٤٦

فيوران ٣ ، ٤ ، ٢٣ ، ٢٨ ، ٥٧ ، ٥٨ ، ٥٩

٥٤ ، ٦٠ ، ٦١ ، ٦٥ ، ٨١ ، ١٢٥ ، ١٥٤

فيورئين ٧٤

سكسينالدهيد ٢٥ ، ٦٤

سلفايزول ١٢٥

سلفنة ٣٨ ، ٦٨ ، ٨٦

ستيرات الصوديوم ٢١٩

سيلوز ١٦٩ ، ١٧٠

سيانو اثيلين ٩٧

سيانيد البوتاسيوم ٧٤

سيانيد الهيدروجين ٤٠ ، ٧٠ ، ٩٧

سيرين ١٧٧ ، ١٧٩

سيستين ١٧٨ ، ١٧٩

سيكلونتان ٣

سيكلوهكسان ٣

سيليكات الصوديوم ٢٢٢

### ش

شكل المدارات الذرية للبيرو ٣٠

### ص

الصابون ٢١٩

الصابون الناعم ٢١٩

صبغة الانديجو ٤٤

### ط

طريقة بال - نور ٢٦

طريقة ريسرت ٤٥

طريقة ستريكو ١٨٦

طريقة سكراب ١١٥

طريقة فلز مير ٤١

طريقة فورتز - فتح ٨٩

طريقة فيست - بيناري ٥٨

- ٣- كلورو بيريريدين ٣٥  
 ٢- كلورو ثيوفين ٨٩  
 كلورو حمض الخل ١٩٣  
 كلوروفيل ٢٤، ٥٠  
 كلوريد الأستيل ٣٧، ١٠٣  
 كلوريد الألمنيوم ١٠٨  
 ٣- كلوريد البريدين ٤١، ١٠٨  
 كلوريد الثيونيل ٦٩  
 كلوريد الحمض ٢١٤، ٢١٥  
 كلوريد الخارصين ٩٠  
 كلوريد الزئبق ٧١، ٧٥  
 كلوريد الزئبق اللأمائي ٤٥  
 كلوريد الزنك ٨٨  
 كلوريد النحاسوز ١٠٨  
 كلوريد النيتروزيل ١٩٣  
 كواشف إلكتروفيلية ٣٧، ٣٨، ١٠٤  
 كواشف نيكلوفيلية ٦٣  
 كودائين ١٣٦  
 كوكاين ٥  
 كولودين ١١١  
 كوين ٥، ١١٤، ١٤١  
 كينولين ٥٣، ١١٤، ١١٥، ١١٦  
 كينين أمد ١٢٥، ١٤٢

**ل**

- لاكتوز ١٦٦  
 ليبيدات بسيطة ٢٠٩  
 ليوتدين ١١١

**م**

- مالتوز ١٦٧

- فيور فيورال ٥٧، ٧٠، ٧٢، ٧٤  
 ٢- فيوريك ٦٩  
 فيوريل ٧٤  
 فيوريليك ٧٤

**ق**

- القاعدة المرافقة ١٨٢، ١٨٣  
 قطران الفحم ٢٤، ٤٤، ٧٧، ٨٧، ٩٦،  
 ١١١، ١١٤

**ك**

- كاتيون البيريليوم ٩٥  
 كاربازول ٤، ١٣٧  
 كاربولين ١٣٧  
 كابين ٦٤  
 كافين ١٤٣  
 كاشف جرينارد ٣٣، ٦٣  
 الكالجون ٢٢١  
 كبريتات الحديدوز ١١٥  
 كبريتات الديكستين ٥٧  
 كبريتات الزئبق ١٠٧  
 كبريتات الصوديوم ٢٢٢  
 كبريتيد الهيدروجين ٧٩  
 كحول بتريلي ٨٨  
 كحول الفيوروفورال ٧٤  
 ٤-٥- كربونيل ثنائي الميثوكسي ١٢٤  
 كروميتات النحاس ٢١٧  
 كلورو اسيتالدهيد ١٢٦  
 كلورو اسيتون ٢٨  
 ٢-٤- كلورو بريدين ١٠٨

- ملح الحمض الصوديومي ٢١٤  
 ملطفة للماء ٢٢١  
 المنظفات ٢١٩ ، ٢٢١  
 المنظفات الأنيونية ٢٢١  
 المنظفات غير الأنيونية ٢٢٣  
 المنظفات الكاتيونية ٢٢٢  
 ميثونين ١٧٧ ، ١٧٩ ، ١٨٩  
 ميثان ١٠٣  
 ميثايل فورمالدهيد ٩١  
 ميوكات الأمونيوم ٢٤ ، ٢٦
- نترات الاستيل ٦٧  
 نظام حلقة البورفرين ٥١  
 نفثالين ٤  
 نكوتين ٥ ، ١٣٩  
 نثروبنزين ١٠٤ ، ١١٥  
 نزوح بروتوني ١٨٩  
 نقطة التكافؤ الكهربائي ١٨١  
 نيترة ٣٩ ، ٤٨ ، ٦٧ ، ٨٥ ، ١٠٥  
 ٣- نيتروبريدين ١٠٦ ، ١١٤  
 ٢- نيتروبيرول ٣٩  
 ٣- نيتروبيرول ٣٩  
 ٢- نيتروثيوفين ٨٥ ، ٩٢  
 ٣- نيتروثيوفين ٨٥  
 نيتريل الأكرولين ٧٦  
 نيترونوم رابع فلوريد البورون ٦٧  
 نيترين ٦٥
- مانوز ١٥١ ، ١٥٧ ، ١٦٢ ، ١٦٣  
 مالونالدهيد ١٢٠  
 متعرج ٢١٣  
 متفرع السلسلة الجانبية ٢٢١  
 ٢- مثيل الاندول ٤٥  
 ١- مثيل بريدينوم برومايد ١٠٠  
 ميثيل كلورو فورميت ٣٧  
 ٢- مثيل فيوران ٦٩  
 المجموعات الحامية ١٩٩  
 المجموعة الأمنية التي في وضع ألفا ١٩٦  
 المجموعة الأمنية الحرة ١٩٧  
 المجموعة الكربوكسيلية الحرة ١٩٧  
 محلول شيف ٤٣  
 محلول فهلنج ٤٣  
 محلول قاعدي ١٩٩  
 محلول مائي ليوديد البوتاسيوم ٤٠  
 مركبات الازو الملونة ٣١  
 مركبات حلقة غير متجانسة ٣ ، ٥  
 مركبات حلقة متجانسة ٣  
 مركب جرينارد ٣٧ ، ٤٤  
 مسحوق الخارصين ٢٦  
 مشتقات الانين ١٨٧  
 مشتق النيتروز ١٨٩  
 معادلة هندرش - هاسيل - باخ ١٨٣  
 مورمين ١٣٦  
 معقد البيريدن ٨٧  
 معقد كاشف جرينارد ٤٠  
 ملح بريدين ليشيوم ١١٠  
 ملح بيرول البوتاسيوم ٣٥

هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي ٤١

هيدروكلوريد الالانين ١٨٥

هيدروكسي برولين ١٧٥

هيدروكينون ٦٤

هيدريد صوديوم بورون ٤٣

هيدريد ليثيوم ألومنيوم ٤٣

هيستادين ١٧٨ ، ١٨٠

هيموجلوبين الانسان ٢٠٤

هيروين ١٣٦

4

وصله أميديه ١٩٩

وصله بيتيديه ١٩٧

الوضع الاليلي ٢١٨

١

يخضور ٥٠

اليوسين ١٧٧



هارامان ١٣٧

١- هالوبريدينوم هاليد ١٠٣

هالوجينات البريدين ١١٣

هاليد الاسيل ١٩٩

هاليد الالكيل ٣٧ ، ٤٤

هلجنة ٧٠ ، ٨٩ ، ١٠٧

هلجنة هل - فولهارد - زيلنسكي ١٨٦

هيئة سيس ٢١٣

هيئة ترانس ٢١٣

هيئة طولية ٢١٣

هيدرازين ١٢٠ ، ١٢٩

هيدروفويك ٢٢٠

هيدروفيلك ٢١٩

٢- هيدروكسي بريدن ١١٠ ، ١١٤

هيدروكسيد البوتاسيوم ١١٠