

اطروحة

مقدمة

بجامعة العلوم و التكنولوجيا هوارى بومدين

للحصول على

شهادة الماجستير

في العلوم : كيمياء عضوية تطبيقية

اعداد

يحي راشدي

دراسة بعض مشتقات :

3- سينامويل 4- هيدروكسي 6- ميتيل 2- بيرون

الهدرجة الانتقائية للزيادة في التأثير البيولوجي

قدمت بتاريخ : 31 ديسمبر 1983

امام لجنة الامتحان المتكونة من السادة :

رئيس	ر.	حروبية
	خ.	عبد الرائم
ممتحنين	م.م	بطاهر
	ب.	قلى
مقرر	م.	حمدي

---

الى الوالدين الكريمين

الى ابنائي

الى كل أفراد الاسرة

الى روح الشهيد  
أخي عبد اللطيف

1. The Board of Education has the honor to acknowledge the receipt of your letter of the 10th inst. in relation to the proposed changes in the curriculum of the City of New York.

2. The Board has considered the same and has concluded that the proposed changes are not in accordance with the policy of the Board, and that the present curriculum is the best adapted to the needs of the City of New York.

3. The Board has also considered the proposed changes in the curriculum of the City of New York, and has concluded that the present curriculum is the best adapted to the needs of the City of New York.

4. The Board has also considered the proposed changes in the curriculum of the City of New York, and has concluded that the present curriculum is the best adapted to the needs of the City of New York.

5. The Board has also considered the proposed changes in the curriculum of the City of New York, and has concluded that the present curriculum is the best adapted to the needs of the City of New York.

6. The Board has also considered the proposed changes in the curriculum of the City of New York, and has concluded that the present curriculum is the best adapted to the needs of the City of New York.

7. The Board has also considered the proposed changes in the curriculum of the City of New York, and has concluded that the present curriculum is the best adapted to the needs of the City of New York.

8. The Board has also considered the proposed changes in the curriculum of the City of New York, and has concluded that the present curriculum is the best adapted to the needs of the City of New York.

9. The Board has also considered the proposed changes in the curriculum of the City of New York, and has concluded that the present curriculum is the best adapted to the needs of the City of New York.

أُنجزت هذه الأطروحة بمخبر كيمياء المركبات الحلقية غير المتجانسة التابع لمعهد الكيمياء بجامعة العلوم والتكنولوجيا هواري بومدين تحت إشراف الأستاذ : معمر حمدي وهي أول أطروحة ماجستير في الكيمياء تقدم نصا والقائما باللغة العربية والفضل في ذلك يرجع الى الأستاذ مدير المخبر الذي لم يبخل عليّ لآبتجربته في ميدان التعريب ولا بخبرته في الكيمياء وهي الخبرة التي يلج ان تبقى دائما خبرة متواضعة في الكيمياء . واني اغتنم هذه الفرصة لاتوجه اليه ببالح شكري على كل التوجيهات القيمة التي ساعدتني على انجاز هذا العمل وعلى كل نصائحه التي لايفوتني ان اذكر منها " ان العلم يكتسب بالممارسة والتجربة ولاينزل وحييا " ولايسعني الا ان اتقدم بكل تشكراتي الحارة الى الاستاذين خليفة عبد الدايم وحسن قرموش على العناية الكاملة التي وجدت بها لديهما لتحقيق اطياف الكتلة لكل المركبات المدروسة في هذا الاطروحة واعبر هنا عن بالح شكري لجميع اعضاء لجنة الامتحان وفي مقدمتهم السيد رئيس الجامعة الذي شرفنا بحضوره كرئيسا للجنة . وسابقى معترفا بالجميل لكل من ابدي خالص النية في مناقشة العمل بالطريقة العلمية النزيبه التي فتحت امامي افاقا جديدة لمواصلة هذا البحث .

واشير الى ان هذا العمل تم في اطار عقد مشروع بحث مع الهيئة الوطنية للبحث العلمي ولقد وجدت من طرفها الدعم المعادي الذي سمح لي بانجاز هذا البحث في احسن الظروف .

واوجه اخيرا تشكراتي لجميع زملائي في المخبر .

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50



# الفهرس العام

=====

## الصفحة

=====

1	المقدمة :
14	دراسة تحليلية لصيغ D.H.A
	<u>الفصل الاول</u>
19	تأثير الألهيدات العطرية على D.H.A
20	I - 1. تأثير البنزالدهيد
21	I - 1-1. مطيافية الكتلة
25	I - 1-2. مطيافية الرنين المغناطيسي النووي
27	I - 1-3. مطيافية الأشعة تحت الحمراء
28	I - 1-4. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية
30	I - 2. تأثير الباراميتوكسي بنزالدهيد (الأنيزالدهيد)
31	I - 1-2. مطيافية الكتلة
37	I - 2-2. مطيافية الرنين المغناطيسي النووي
39	I - 2-3. مطيافية الأشعة تحت الحمراء
40	I - 2-4. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية
41	I - 3. تأثير البارانيتروبنزالدهيد
41	I - 1-3. مطيافية الكتلة

---

- I - 3-2 . مطيافية الأشعة تحت الحمراء ..... 46
- I - 3-3 . مطيافية الأشعة فوق البنفسجية ..... 47
- I - 4 . تأثير الباراكور بنزالدهيد ..... 49
- I - 4-1 . مطيافية الكتلة ..... 49
- I - 4-2 . مطيافية الرنين المغناطيسي النووي ..... 53
- I - 4-3 . مطيافية الأشعة تحت الحمراء ..... 54
- I - 4-4 . مطيافية الأشعة فوق البنفسجية ..... 55
- الجزء العملي ..... 56
- I - 5 . آلية التفاعل ..... 60

## الفصل الثاني

- II - 1-1 . تفاعلات الهدرجة ..... 65
- II - 1-2 . هدرجة 3- (4- ميتوكسي سينامويل ) 4- هيدروكسي 6 ميتيل 2 بيرون ..... 68
- II - 1-3 . مطيافية الكتلة ..... 68
- II - 1-4 . مطيافية الرنين المغناطيسي النووي ..... 71
- II - 1-5 . مطيافية الأشعة تحت الحمراء ..... 73
- II - 1-6 . مطيافية الأشعة فوق البنفسجية ..... 74
- II - 2 . هدرجة 3- (4- كلور سينامويل ) 4- هيدروكسي 6- ميتيل 2- بيرون ..... 76

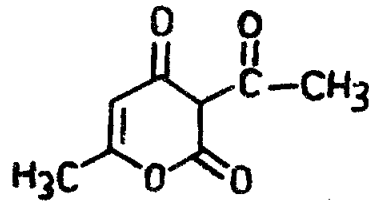
---

76	.....	II - 2-1 . مطيافية الكتلة
83	.....	II - 2-2 . مطيافية الرنين المغناطيسي النووي
84	.....	II - 2-3 . مطيافية الأشعة تحت الحمراء
85	.....	II - 2-4 . مطيافية الأشعة فوق البنفسجية
86	.....	II - 3 . هدرجة 3- (4- نيترو سينامويل ) 4- هيدروكسي 6- ميثيل 2- بيرون
86	.....	II - 3-1 . مطيافية الكتلة
90	.....	II - 3-2 . مطيافية الأشعة تحت الحمراء
90	.....	II - 3-3 . مطيافية الأشعة فوق البنفسجية
92	.....	خلاصة عن دراسة طيف الكتلة لمركبات 2- بيرون
		ملاحظات عامة في تفاعلات الهدرجة لمركبات :
98	.....	3- (بارا سينامويل ) 4- هيدروكسي 6- ميثيل 2- بيرون
101	.....	الجزء المطبوع
103	.....	الخلاصة العامة
104	.....	مصادر البحث

---

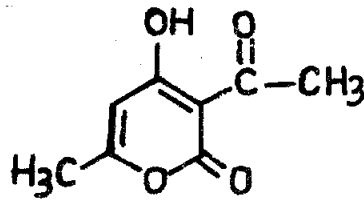
مقدمة :  
=====

يعرف حمض الديهيدرو أسيتيك (D.H.A) بالصيغة المجملية  $C_8H_8O_4$ ، هذه الصيغة تكتب حسب افتراض فيست (1) كالتالي  
3 - أسيتيل 6 - ميثيل 2 ، 4 - ثنائي (أون)  $\Delta^5$  - بيران 1a



1a

لكون الاسم الحديث والشائع لحمض الديهيدرو أسيتيك هو:  
3 - أسيتيل 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون 1

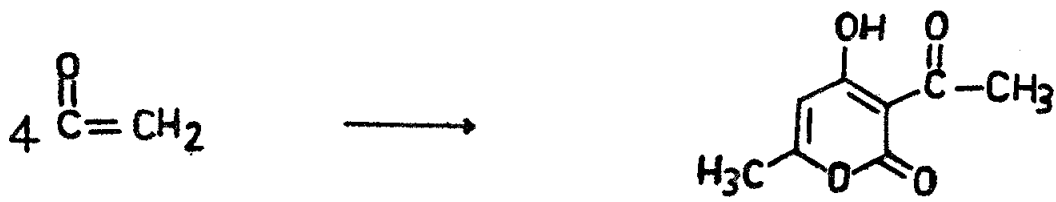


1

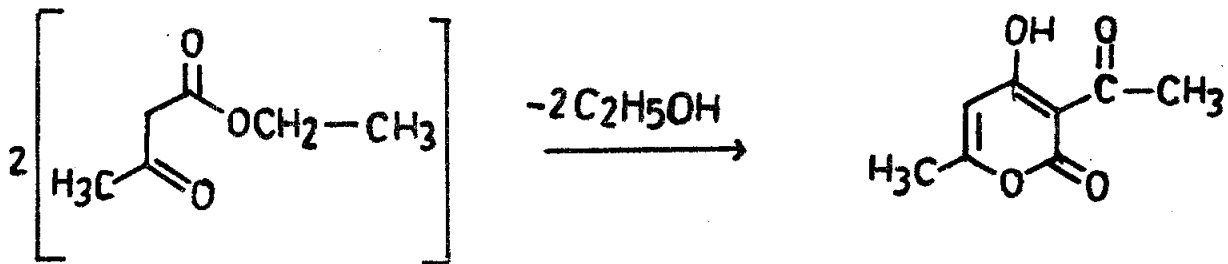
ولتحضيره مخبرياً تستعمل طرق عديدة ( 1 ، 2 ، 3 )  
نذكر منها :

1 - بلمرة أربعة جزئيات سيكتين .

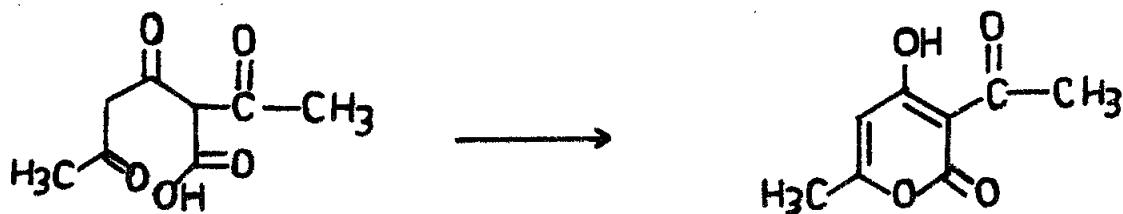
---



2- الانحلال الحرارى مع تكويين الحلقة لجزيئين من استر لحمض أسيتيل أسيتيك .

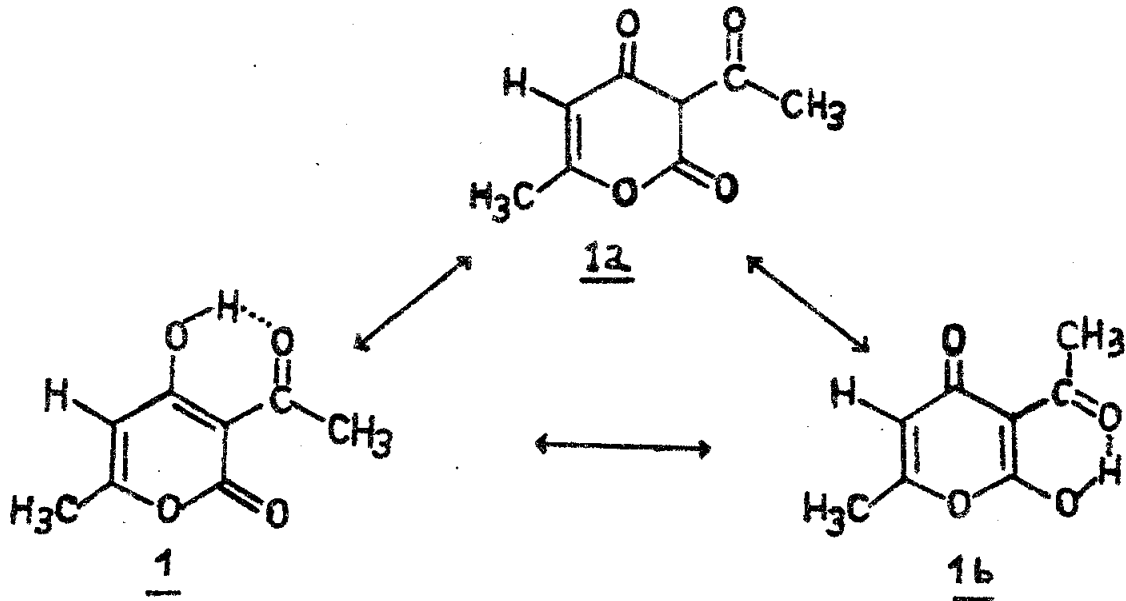


3- نزع الماء من حمض أسيتيل أسيتيك ، لا ثنائي أسيتيل .

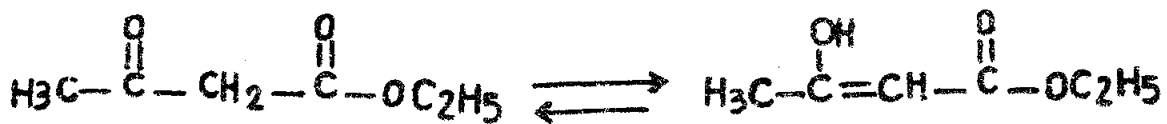


يظهر جليا من الصيغة 1a الوضع الخاص لهيدروجين كربون الوضع 3 ، فهو محاط بثلاث مجموعات كرسونيل ،

تسمح لذرة الهيدروجين هذه بتغيير وضعها بسهولة وينتج عن هذا التحول ثلاثة أشكال توتوميرية .



ونرى أن في هذه الحالة تظهر مجموعة الكربونيل ومجموعة الاينول ، ولذا يمكننا أن نعرف هذه الظاهرة بالتوتوميرية الاينولية - الكيتونية . ونحن نعلم أن مثل هذه الظاهرة قد درست منذ زمن طويل وأحسن مثال لها تواجد الايتيل أسيتو أسيتات على هيئة شكلين ايزوميريين .

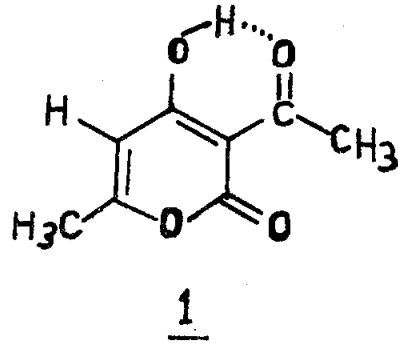
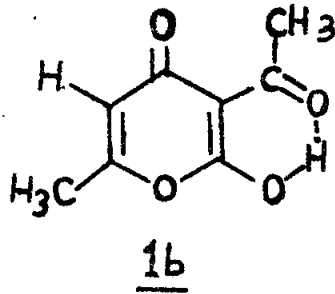


وكان الكيميائي الألماني كنور Knorr أول من فصل هذين الايزوميريين سنة 1911 . ومن المعروف أن الكيتون هو الاكثرياتاعادة غير أن التوازن يزاح ناحية الاينول في بعض الحالات ، وهكذا يبلغ نسبة 80 % مع مركبات  $\beta$ -تسائي كيتون في وسط مذيب غير قطبي .

وقد لوحظ أنه في المركبات الحلقية يرجح الشكل الاينولي ويتواجد بنسبة أكثر لأنه يزداد نباتا بوجود ترافق بين الرابطة المزدوجة  $C=C$  ومجموعة الكربونيل الثانية ، وكما ان احتمال وجود رابطة هيدروجينية داخل الجزئي يزداد من نبات هذا الشكل الاينولي .

فاذا أردنا ان نطبق ما سبق ذكره على حمض الديهيدرواستييك (D.H.A) واشكاله الثلاثة يظهر جليا من الجانب النظرى ان الشكل الكيتونى يكون بأقل نسبة في التوازن المحتمل 12 .

أما الشكلان 1 و 1b فيمكن اعطاهما التركيب الآتي :



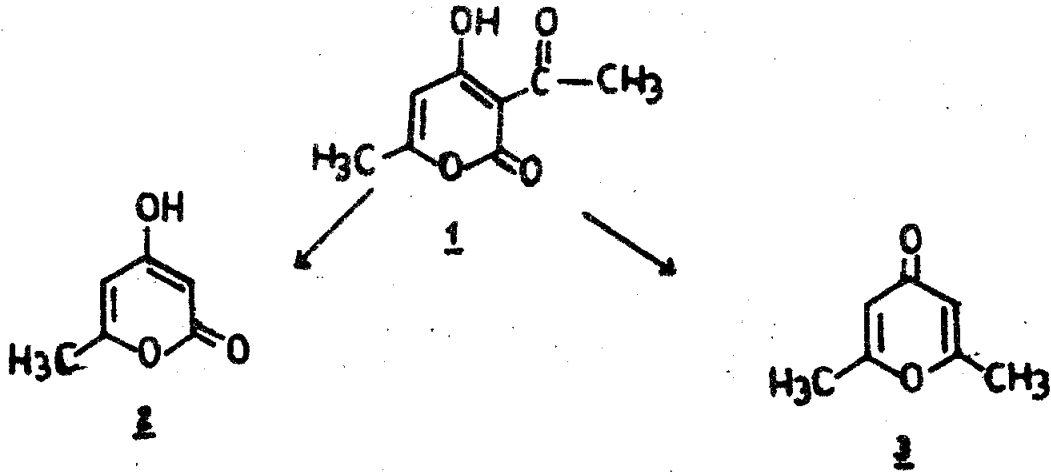
فكلاهما يحتوى على رابطة هيدروجينية داخل الجزئي وتتوافق فيه الرابطة  $C=C$  و  $C=O$  . فمن المتوقع اذا أن يكون التوازن ( اذا كان هناك توازن ) مزاحا لصالح هذين التركيبين 1 و 1b وهما على التوالي : 2 - بيرون و 4 - بيرون .

ورغم أبحاث جيسس ( 4 ) التي جاء فيها على الخصوص ان حمض الديهيدرواستييك له صيغة اينولية تفضى عليه الخاصية الحمضية فان السؤال الذى يطرح نفسه هو:

هل يمكن اعتبار حمض الديهيدرواستيك 2 - بيرون أو 4 - بيرون أم هو خليط من هذين المركبين ؟

وقبل ان نجيب عن هذا السؤال نود ان نتعرض بطريقة موجزة لبعض التفاعلات الرئيسية التي أجريت على D.H.A .

يتحول D.H.A في وسط حمض معدني الى 2 و 6 - ثنائي ميثيل 4 - بيرون ، أو يتحول الى 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون ، يمكن تحقيق هذا التفاعل بسهولة حسب ما جاء في أبحاث ( 5 الى 43 ) .



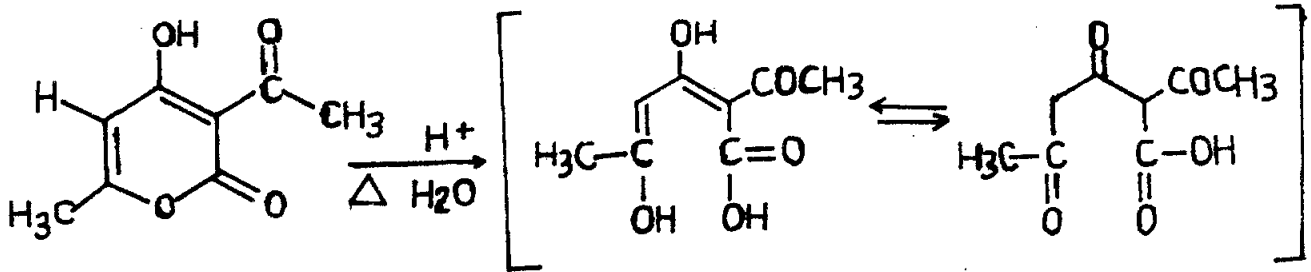
تحضير المركب 2 و 6 - ثنائي ميثيل 4 - بيرون :

تعتمد طريقة تحضير المركب 2 و 6 - ثنائي ميثيل 4 - بيرون على تركيز الحمض المستعمل وعلى التسخين المستمر .

يستخدم لهذا التفاعل حمض الكلور المركز مع حمض الديهيدروأسيتيك ونحصل بهذه الطريقة على :

2، 6 - ثنائي ميثيل 4 - بيرون 3 .

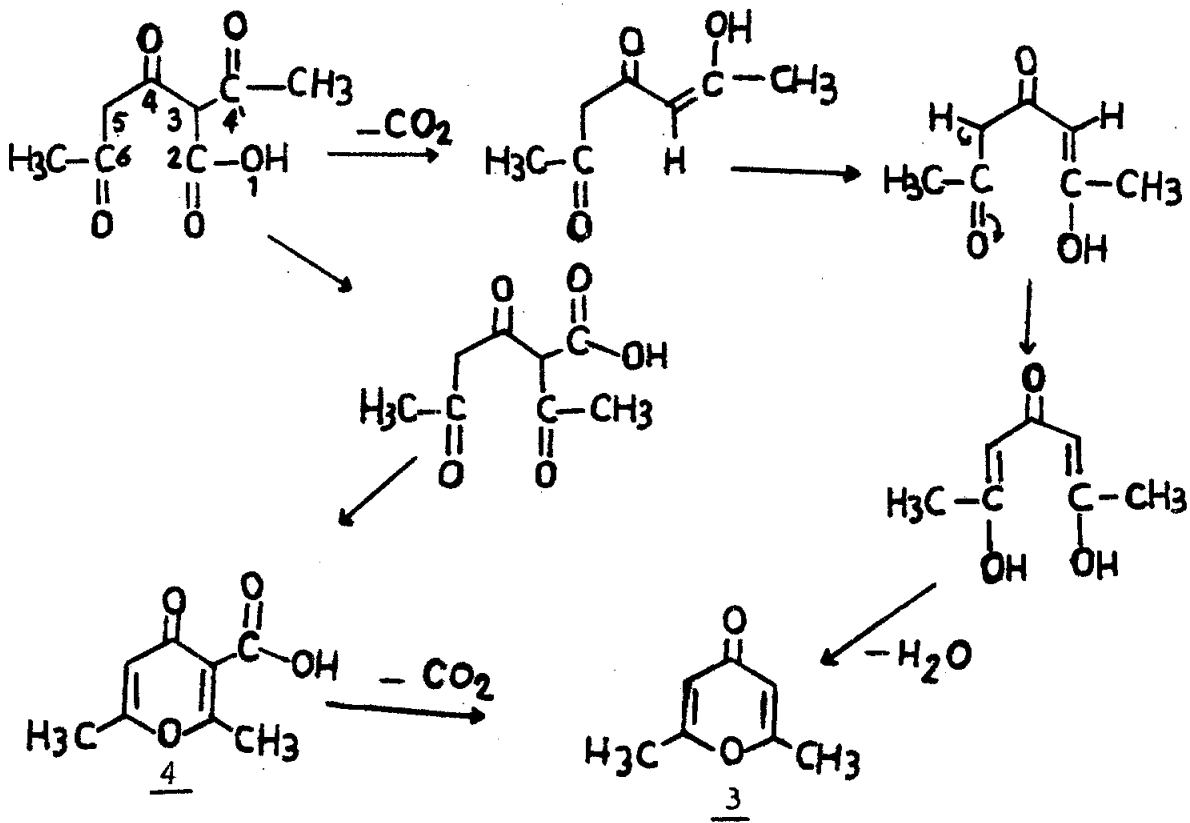
ونتيجة هذا التفاعل تقودنا الى افتراض فتح الحلقة واقتراح آلية للتفاعل على النحو التالي :



نلاحظ هنا انه يمكن نزع جزئي الكربوكسيل سواء قبل تكوين الحلقة وبهذا نحصل على المركب 3

أو بعد تكوين الحلقة وهذا يؤدي الى مركب حمض كربوكسيل 4 - بيرون 4

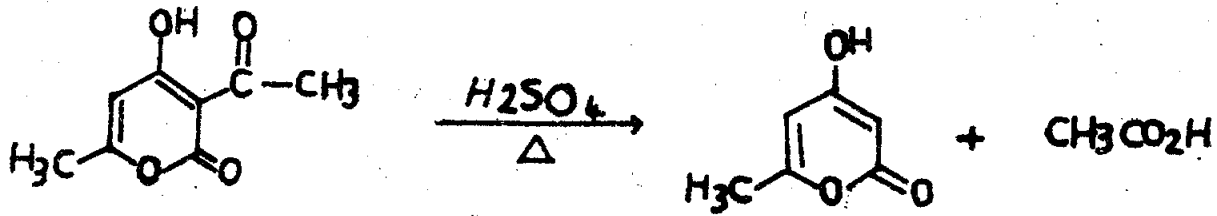
وقد تم فعلا فصل هذا الأخير .



وهناك طريقة أخرى يمكن بواسطتها استحضار المركب 2 ، 6 - ثنائي  
 ميثيل 4 - بيرون وتعتمد أساسا على تراكيز حمض الكبريتيك ، نحصل على  
 المركب 3 في التراكيز المتراوحه من 20 - 85 % .

تحضير : 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون .  
 =====

بالسخين المتزايد يتفاعل حمض الكبريتيك المركز مع حمض الديهيدروأسيتيك  
 وعند الدرجة الحرارية 120م° وخلال مدة لا تتجاوز 90 دقيقة نحصل على  
 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون .



نلاحظ هنا أن التفاعل يتم تحت شروط معينة :

- الزمن الكافي للتسخين حوالي 90 دقيقة وتحت درجة الحرارة 120م°  
 وهي المدة التي نحصل فيها على أحسن مردود ان قل زمن التسخين  
 أو زاد عن هذه المدة تنقص المردودية .

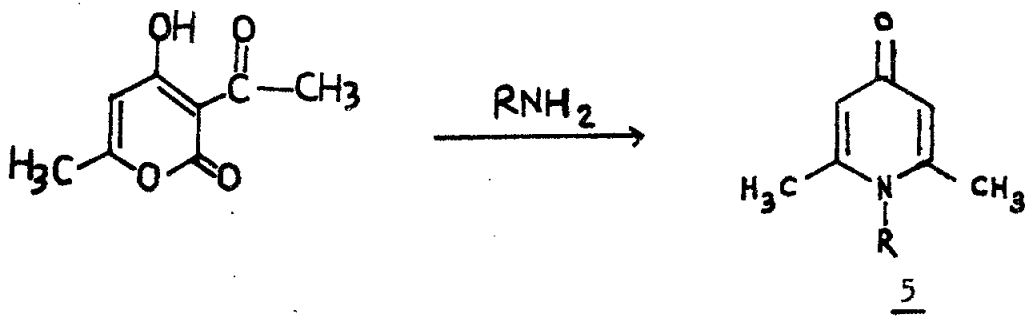
- درجة الحرارة يجب أن تستقر عند 120م أقل من ذلك يكون التفاعل غير كامل وأكثر منه فان المركب يتفكك وتقل المردودية في كلا الحالتين

- يجب أن يصل تركيز حمض الكبريتيك الى 90% ففي التراكيز المتراوحة بين 20 - 80% مثلاً تقودنا الى كمية هامة من :  
2 و 6 - ثنائي ميثيل 4 - بيرون .

إذا كان هذا التخليق يتم بالحصول على حمض الخليك ( المتميز ببراءته المعروفة التي تنبعث أثناء التفاعل ) فإنه لا مانع من افتراض نزع مجموعة الاستيل  $\text{COCH}_3$  من D.H.A. بدون فتح الحلقة البيرونية .  
لكن لا يمكن لأسباب فنية ( الحرارة والوسط الحمضي المركز ) تتبع مراحل التفاعل وثبات المركب 2 في الوسط الحمضي المركز يدعم هذا الافتراض

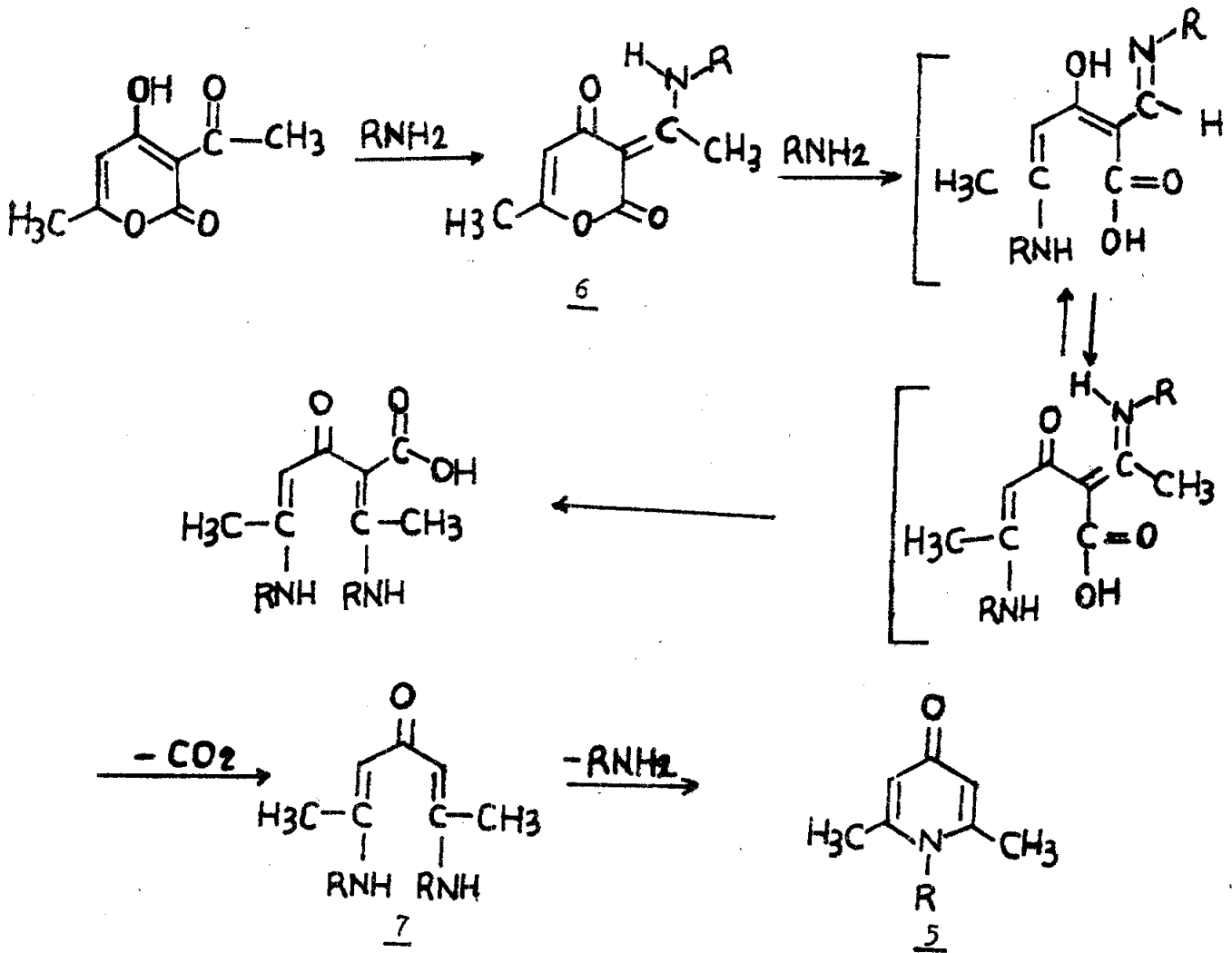
تأثير الامينات الاليفاتية والعطرية الاولية على ( D.H.A ) :  
=====

عند معالجة حمض الديهدرو أستيك بالامينات الاولية تحت شروط خاصة ( درجة الحرارة - تركيز الامين ) نحصل على 2 و 6 - ثنائي ميثيل 4 - بيرون 5 ( 11 ، 14 ، 15 ) .



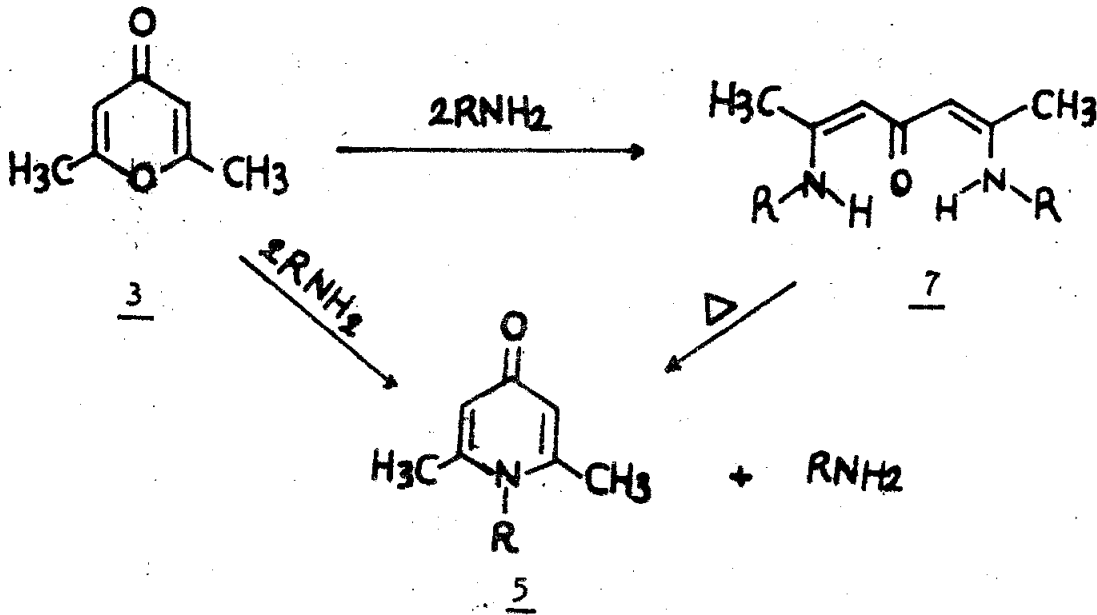
ويسرى هذا التفاعل دون شك بنفس الاسلوب السابق الذي يؤدي الى 2، 6 - ثنائي ميثيل 4 - بيرون 3 :

أى تفاعل فك الحلقة واعادة تكوين حلقة أخرى ( 4 - بيريدون ) وبناء على ذلك تلخص خطوات التفاعل كما يلي :



ويجب أن نلاحظ أن المركبات 6 ، 7 قد فصلت فعلا ( 12 ) ويمكن الحصول على الاول بدون تسخين واستعمال الامين بكمية تعادل تماما كمية D.H.A. أما المركب الثاني فيحصل عليه باستعمال الامين بكمية تفوق ضعف كمية D.H.A .

وهناك طريقة أخرى يمكن استعمالها للحصول على المركبين 5 و 7 تعالج فيها 2 ، 6 - ثنائي ميثيل 4 - بيرون بكميات معينة من الامين .



تأثير الأمينات الثانوية على حمض الـ ديهيدرو أسيتيك :  
=====

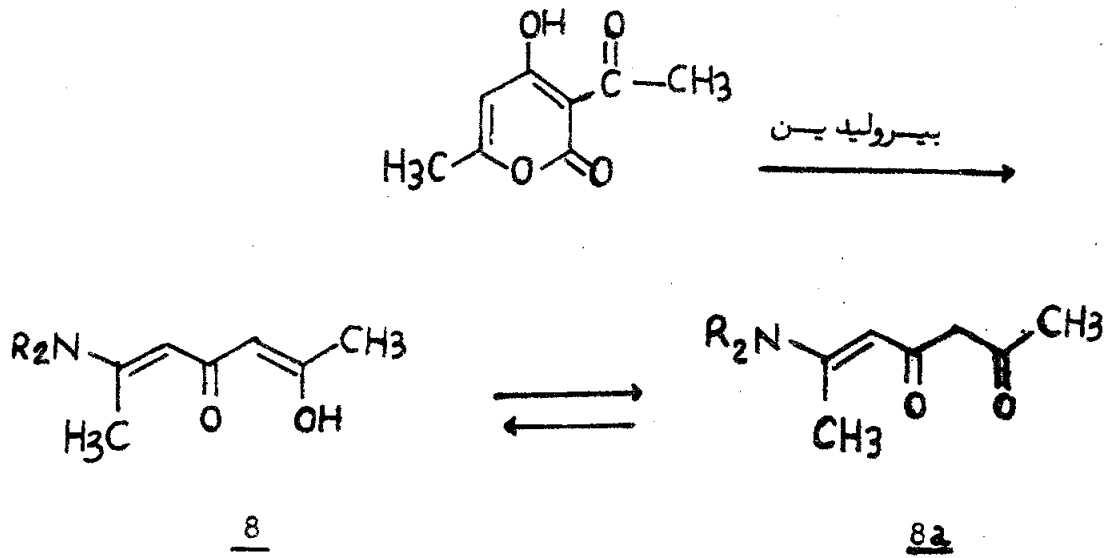
يتفاعل حمض الـ ديهيدرو أسيتيك بالتسخين المرجع مع الامينات الثانوية ليعطي مركبات مختلفة ، حيث يتوقف اختيار الصيغة البنيوية حسب متطلبات البحث ، ودرس الباحث جوهن ( 16 ) تفاعل الهجوم النوكليوفيلي للأمينات

على حمض الديهيدرو أستيك والقصد من هذا البحث هو التوصل الى تحديد ما اذا كان هجوم الامين يتم على زمرة الكريونيل الفرعية لمجموعة الاستيل أم أن الامين يفضل الهجوم على واحد أو أكثر من المراكز النشطة الاخرى .

وتلخص نتائج هذا البحث فيما يلي :

-----

1 - في مذيب التولوين يتفاعل حمض الديهيدرو أستيك بمكافئ واحد من البيروليدين عند 50°م ليعطي المركب المتبلور 8 ، لهذا المركب تركيب توتوميري ويوجد في المزيج بنسبة 80% في الحالة الاينولية :

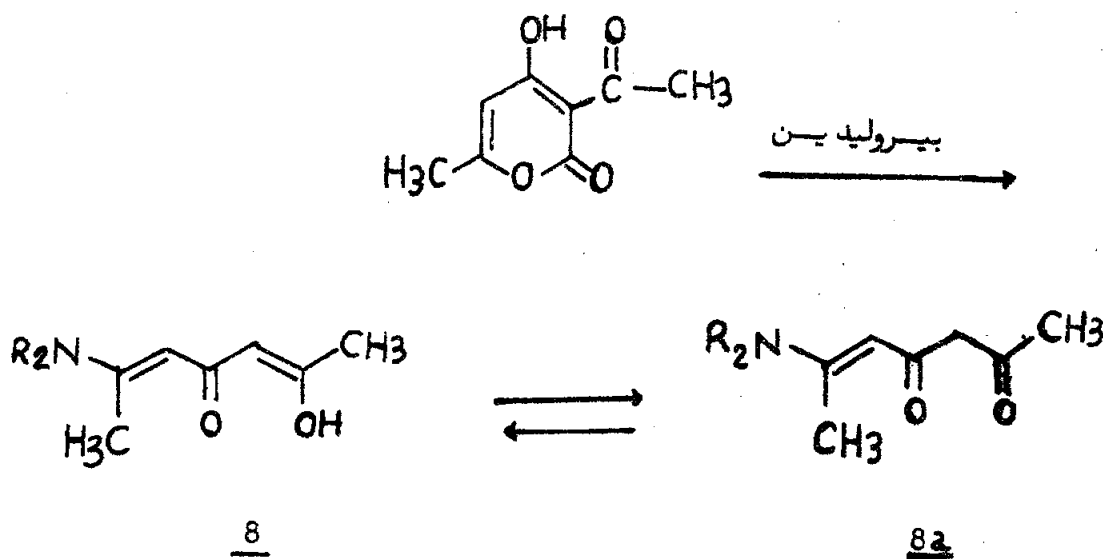


ومن غير شك تتعلق آلية هذا التفاعل بالهجوم النوكليوفيلي للبيروليدين على ذرة كربون موقع 6 للحلقة البيرونية ، معطيا مركبا وسيطيا (بيني)

على حمض الـديهيدروأسيتيك والقصد من هذا البحث هو التوصل الى تحديد ما اذا كان هجوم الامين يتم على زمرة الكربونيل الفرعية لمجموعة الاستيل أم أن الامين يفضل الهجوم على واحد أو أكثر من المراكز النشطة الأخرى .

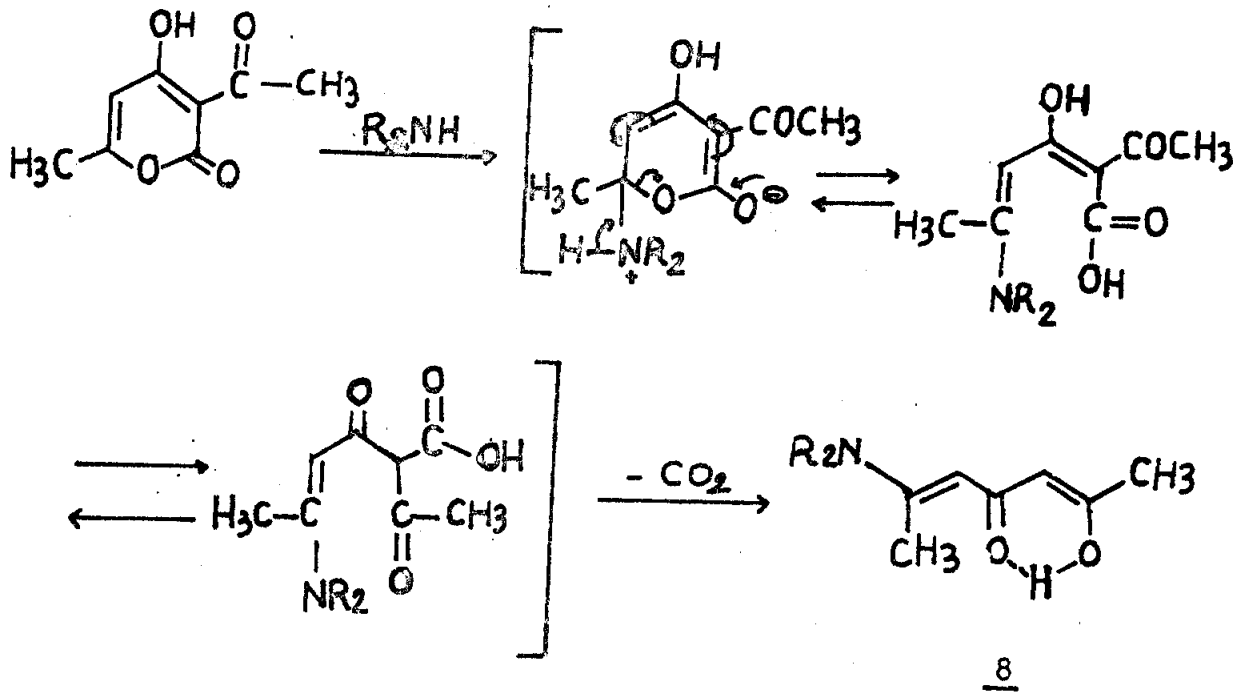
وتلخص نتائج هذا البحث فيما يلي :

1 - في مذيب التولوين يتفاعل حمض الـديهيدروأسيتيك بمكانى واحد من البيروليدين عند 50°م° ليعطي المركب المتبلور 8 ، لهذا المركب تركيب توتوميرى ويوجد فى المزيج بنسبة 80% فى الحالة الأينولية :



ومن غير شك تتعلق آلية هذا التفاعل بالهجوم النوكليوفيلى للبيروليدين على ذرة كربون موقع 6 للحلقة البيرونية ، معطيا مركبا وسيطيا (بينسي)

9 مميزا بالاستقرار الرنيني ويتبعه نزع الزمرة الكربوكسيلية لنحصل على المركب 8 .



2 - يتفاعل حمض الديهيدروأستيتيك باضافة المورفولين بكميات متزايدة في مذيب البنزن وتحت التسخين المرجع ، يتم الهجوم في هذا التفاعل على مرحلتين :

أولاً : الهجوم النوكليوفيلي للمورفولين على زمرة الكربونيل الفرعية .

ثانياً : الهجوم على ذرة الكربون موقع 6 يتبعها فتح الحلقة ونزع الزمرة

الكربوكسيلية ليعطي المركب النهائي 10 .

1. The first part of the document is a list of names.

2. The second part is a list of dates.

3. The third part is a list of locations.

4. The fourth part is a list of events.

5. The fifth part is a list of people.

6. The sixth part is a list of places.

7. The seventh part is a list of things.

8. The eighth part is a list of actions.

9. The ninth part is a list of names.

10. The tenth part is a list of dates.

11. The eleventh part is a list of locations.

12. The twelfth part is a list of events.

13. The thirteenth part is a list of people.

14. The fourteenth part is a list of places.

15. The fifteenth part is a list of things.

16. The sixteenth part is a list of actions.

17. The seventeenth part is a list of names.

18. The eighteenth part is a list of dates.

19. The nineteenth part is a list of locations.

20. The twentieth part is a list of events.

21. The twenty-first part is a list of people.

22. The twenty-second part is a list of places.

23. The twenty-third part is a list of things.

24. The twenty-fourth part is a list of actions.

25. The twenty-fifth part is a list of names.

26. The twenty-sixth part is a list of dates.

27. The twenty-seventh part is a list of locations.

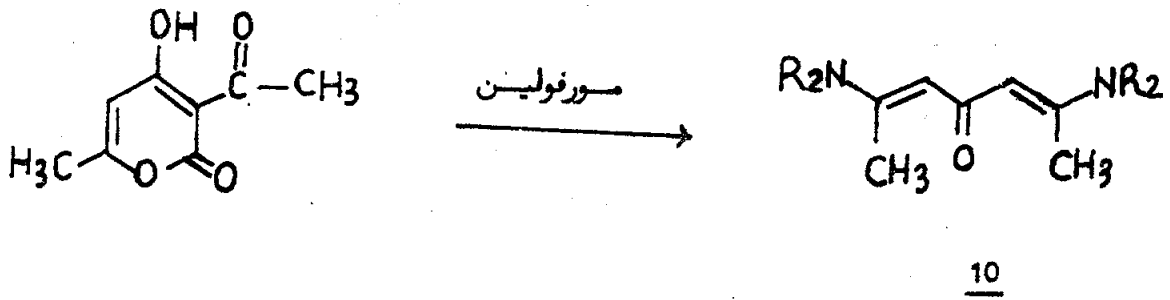
28. The twenty-eighth part is a list of events.

29. The twenty-ninth part is a list of people.

30. The thirtieth part is a list of places.

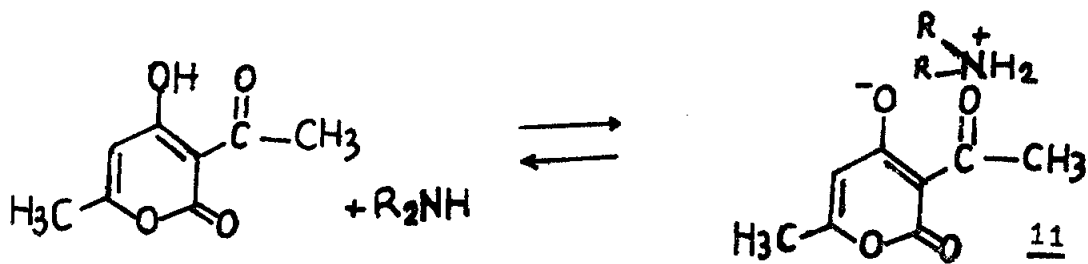
31. The thirty-first part is a list of things.

32. The thirty-second part is a list of actions.



3 - أما تفاعل حمض الديهيدرو أستيك بالتسخين المرجع ومكافئ واحد من البيبيريدين ، المورفولين أو ثنائي إيثيل أمين في التولوين عند الدرجة 50° يشكل أملاحا 11 ، وتلعب ذوبانية هذه الاملاح دورا هاما في هذه التفاعلات .

ومن جهة أخرى فان ذوبانية أملاح D.H.A. تقودنا الى تفكك تلك الاملاح في المحلول ثم هجوم الامين على النواة البيرونية .

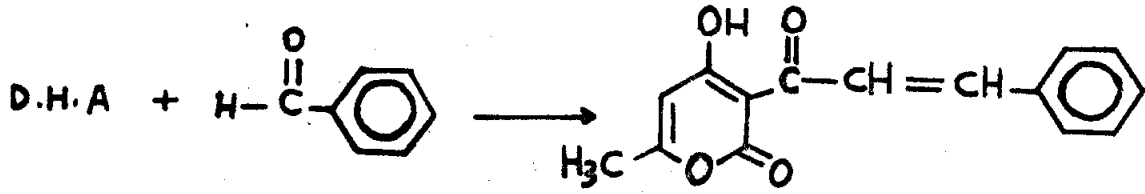


تكاتف D.H.A مع الألدهيدات العطرية :

يتأثر حمض الديهيدرو أستيك بالتكاتف المحفر في وسط قلعي مع

مشتقات الألدهيدات الأروماتية ليعطي :

3 - سينامويل 4 - هيدروكسي 6 - ميتيل 2 - بيرون .



ان مثل هذه التفاعلات كلها تظهر مدى أهمية دراسة حمض الديهيدرو أستيك ، ولقد عمدنا التوسع شيئا ما في هذه المقدمة لنبين أن نشاطات الابحاث في هذا الميدان تتركز أساسا على دراسة نشاط المجموعة الكربونيلية اما فيما عدا ذلك نلاحظ أن دراسة تفاعلات التكاثف تختصر على تخليق مشتقات 3 - سينامريل للحلقة البيرونية بدون التطرق الى التحاليل الطيفية المعمقة ، ولذا كان الهدف من بحثنا هذا تحضير مجموعة من هذه المركبات بالطرق الملائمة ودراسة خواصها الكيميائية والفيزيائية باستعمال المطيافية بانواعها المختلفة ثم التطرق الى تفاعلات اختزال الروابط المضعفة ودراسة نواتجها .

دراسة تحليلية لصيغ حمض الديهيدرو أستيك :  
=====

سبق أن أشارنا في المقدمة أنه يمكن افتراض ثلاثة

تركيب لحمض الديهيدرو أستيك D.H.A ( 1 ، 1 a ، 1 b ) .

ولا يفوتنا الآن أن نشير أنه حسب ما جاء في المصادر ( 12 ، 17 ) فإن الصيغ  
المفضلة هي 1 أو 1a بينما نجد شون شان ( 18 ) يستعمل الصيغة  
1 دون أى تطرق للبرهان . وهذا ما جعلنا نتطرق للدراسة البنيوية

المعمقة ل D.H.A. .

مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

=====

أنجز طيف الأشعة تحت الحمراء لحمض الديهدرو أستيك في مسحوق بروم  
البوتاسيوم أو في راعي كلور الكرون ، ودونت النتائج المتحصل عليها  
بالترددات سم<sup>-1</sup> ، حيث تظهر شريط امتصاص في مجال الترددات 2500 -  
3200 سم<sup>-1</sup> وتخص الرابطة الهيدروجينية داخل الجزئي ، كما تبدى اهتزاز ،  
امتطاط مميز بشريط امتصاص قوي عند التردد 1750 سم<sup>-1</sup> تعود إلى  
مجموعة الكربونيل  $\nu_{C=O}$  (  $\delta$  - لاكون ) وهنا نرى أن الصيغة 1b غير  
محتملة بعد هذه النتيجة لان حلقة 4 - بيرون لها امتصاص لا يتجاوز  
1680 سم<sup>-1</sup> .

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي :

=====

أنجز طيف R.M.N. لحمض الديهدرو أستيك في راعي كلور الكرون  
عند 60 ميغاسيكل ، وأستعمل راعي ميثيل السيلان كمرجع  
داخلي وسجلت قمم الامتصاص اجزاء الطيون .

وفي مذيب  $C Cl_4$  ندون النتوات التالية :

التعددية	الاسناد	عدد البروتونات	الانزياح الكيمائي PPm
أحادية S	(6) $-CH_3$	3	2 . 25
" "	أستيل $-CH_3$	3	2 . 58
" "	$=CH(5)$	1	5 . 85
" "	$-OH$	1	16 . 20

بإضافة ( $D_2O$ ) يختفي نتو\* الرنينية في الحقل الضعيفة 2 ، 16 PPM  
لمجموعة الهيدروكسيل .

ونظرا لقيمة الانزياح الكيمائي  $\delta$  لهذه المجموعة فانه من المؤكد أن  
بروتون OH يتبادل رابطة هيدروجينية داخل الجزي . ولناعدة أمثلة  
في هذا الميدان نذكر منها .

$\alpha$ -هيدروكسي أستوفينون ( OH = 12.5 PP m ) .

اما الدوتيروكلورفورم فهو الآخر يعطي نتائج دقيقة :  $C D Cl_3$

التعددية	الاسناد	عدد البروتونات	الانزياح الكيمائي
أحادية S	(6) $-CH_3$	3	2 . 34
" "	أستيل $-CH_3$	3	2 . 75
" "	$=CH(5)$ (5)	1	6 . 00
" "	$-OH$	1	16 . 04

وهذه النتائج تتطابق تماما مع النتائج المعطاة في اعمال ( 19 ) .

وللتأكد من صحة الصيغة الاينولية لحمض الديهيدرو أسيتيك ، لاحظ اوار ( 17 ) ثبات قمة امتصاص مجموعة الهيدروكسيل عند استعمال حمض الكبريتيك كمذيب .

وتدعم نفس الصيغة بنتائج طيف الاشعة تحت الحمراء وخاصة في مجال الترددات 2500 - 3200 سم<sup>-1</sup> ، وعليه يثبت الصيغة الاينولية لحمض الديهيدرو أسيتيك .

التعددية	الاسناد	عدد البروتونات	الانزاح الكيميائي PPm	المذيب
أحادية S	- CH <sub>3</sub> (6)	3	2 . 69	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
" S	- CH <sub>3</sub> استيل	3	3 . 13	
" S	=CH (5)	1	6 . 85	
" S	OH	1	11 . 03	

يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي

ان عدد النوات الرنينية تتوافق مع وجود صيغة بنيوية واحدة لـ D.H.A.:

ورغم استعمال المذيبات المختلفة فإنه لم يمكن

- أن نبرهن على وجود أي توازن في حالة D.H.A.

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية :

=====

سجل طيف D. H.A. في الايتانول ، و دونت القمم العظمى

بدلالة الطول الموجي ميلي ميكرون ، حيث يظهر شريطان

امتصاصيان قويان نحدد هاتيكالتالي :

$\lambda$ MAX.	Log E
224 nm	4 . 04
309 nm	4 . 13

النتائج المتحصل عليها جيدة بالنسبة للنتائج المعطاة

من طرف ( 12 ، 20 ) .

ومن هذه الدراسة الطيفية نثبت أن الصيغة التي تتماشى

ومجموع النتائج السابقة هي ( 1 ) حيث تكون حلقة البيرون - 2

حاملة لمجموعات استبدال في الاوضاع 3 ، 4 و 6 .

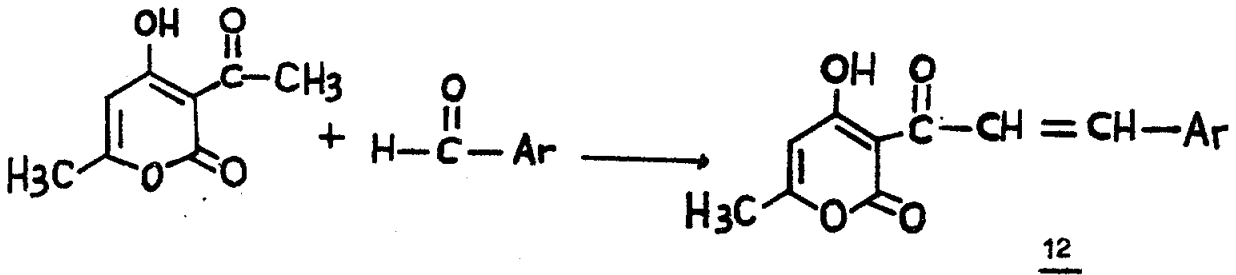
## تأثير الألدهيدات العطرية على :

3 - أسيتيل 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون  
=====

يتكاتف حمض D.H.A بالتحفيز القاعدي مع الألدهيدات العطرية ليعطي مركبات

بينرونية ( 20 , 21 ) تعرف باسم :

3 - سينامويل 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون 12 .



وكان الباحث هال ( 21 ) أول من تطرق لدراسة هذه المركبات . ففي محاولة له استعمل محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم مع حمض DHA في وجود البنزالدهيد حصل حسب ما جاء في بحثه على مركب صلب درجة انصهاره تقارب 105° ، أعطاه الصيغة التركيبية السابقة 12 وقد لاحظ أن مثل هذه المركبات تتفكك بالتسخين وينتج عنها حمض D.H.A .

لكن إذا أخذنا بعين الاعتبار نتائج المراجع ( 20 , 22 , 23 ) فإن هذه الملاحظة لا تتماشى والصيغة البنيوية المقترحة .

وبناء على كل التجارب التي أنجزت في مخبرنا أثناء دراسة حمض D.H.A ( 24 , 25 ) ،  
 ( 26 ) فقد تبين لنا أن هذا المركب غير ثابت في محاليل القواعد القوية ، ولذا  
 تفادينا استعمال هيدروكسيد الصوديوم كحفاز لتكاثف الألد هيدات ، وكان بركيـن  
 ( 27 ) قد أشار الى تفكك حمض D.H.A الى أستون وثاني أكسيد الكربون في وجود  
 القواعد القوية .

وكما ذكرنا في المقدمة فان الهدف من عملنا هذا هو البحث على الطرق الملائمة  
 التي تسمح بتخليق مركبات السينامويل البيرونيية 12 .

### I - 1 . تآثير البنزالدهيد :

=====

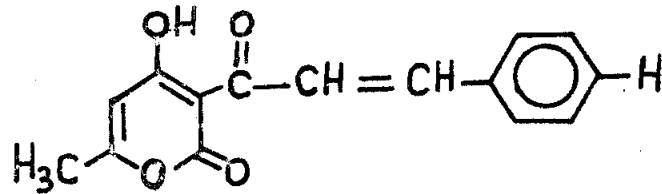
يتفاعل حمض D.H.A بالتحفيز القاعدي مع البنزالدهيد وتربط مردودية هذا  
 التفاعل بطبيعة الحفاز المستعمل .  
 - في التجربة الاولى التي قمنا بها استعملنا البيبيردين كعامل مساعد  
 في وسط محلول الكلورفورم مع التسخين عند 60°م° وأثناء فصل الماء بالتقطير  
 لخليط الازيبوتروب ( كلورفورم - ماء ) يترسب مركب صلب ذو لون برتقالي .  
 وتمت عملية البلورة اما في الايتانول أو الميتانول وتساوي درجة  
 انصهار هذا المركب 130 - 132°م° كما تقارب مردودية التفاعل 50 ٪ .

– أما بالطريقة الثانية التي استعملنا فيها خليط متكافئ بنسبة 1 : 1 من البيريدين والبيبيردين في محلول الكلورفورم ، فقد حصلنا على نفس المركب لكن مردودية هذه الطريقة تفوق 60 % .

ولا يفوتنا أن نلاحظ الفارق الكبير بين درجة انصهار هذه الناتج ودرجة انصهار مركب هال ( 21 ) التي تساوي 105 م° فقط ، ولذا ولاتبات صيغة هذا المركب تطرقنا لدراسة معمقة بالتحليل الطيفي .

I – 1 . 1 . مطيافية الكتلة :  
=====

ان تفاعل البنزالدهيد مع حمض D.H.A وفق التكتائف الكروتونني يؤدي الى تكوين المركب التالي :



13

ونلاحظ هنا أن التكتائف يتم مع ميثيل مجموعة الأستيل لحمض D.H.A وليس على مجموعة الميثيل في الوضع 6 كما هو الشأن مع مركبات البيريدين – 2 ( 28 ) .

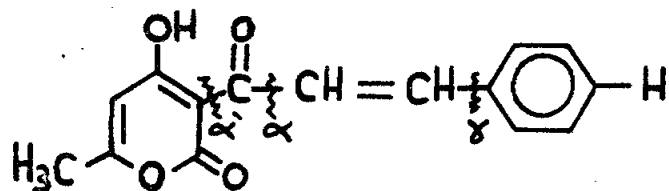
فالصيغة المجهولة لهذا المركب هي  $C_{15}H_{12}O_4$  وتساوي كتلته الجزيئية 256 ، ويظهر هذا جليا عند دراسته بمطيافية الكتلة حيث نلاحظ على الطيف اشارة متوسطة عند  $m/e = 256$  بشدة نسبية تقارب 23 % ، (وقد حددت الشدة العظمى 100 % بالاشارة التي تظهر عند  $m/e = 73$  .

ومن جهة أخرى يساعد على اثبات كتلة الجزيئي ظهور اشارتان الاولى عند  $m/e = 256$  وتسندها الى النظير الاول  $M + 1$  والثانية عند  $m/e = 258$  تسند الى النظير الثاني  $M + 2$  ونظرا لصعوبة الدراسة العميقة لأطياف الكتلة وقلة المصادر في ميدان مركباتنا المدروسة فقلد اكتفينا بدراسة الشظايا الأيونية الرئيسية .

m/e	الشدة النسبية	الشظايا الأيونية
256	30 %	الأيون الجزيئي $M^+$
241	12 %	$(M - CH_3)^+$
228	11 "	$(M - CO)^+$
212	13 "	$(M - CO_2)^+$
152	11 "	$(C_7H_5O_4)^+$
131	8 "	$(C_9H_7O)^+$
125	8 "	$(C_6H_5O_3)^+$
103	8 "	$(C_8H_7)^+$
77	24 "	$(C_6H_5)^+$
73	100 %	التنوع الأساسي

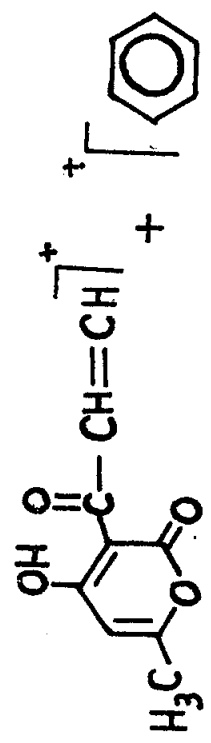
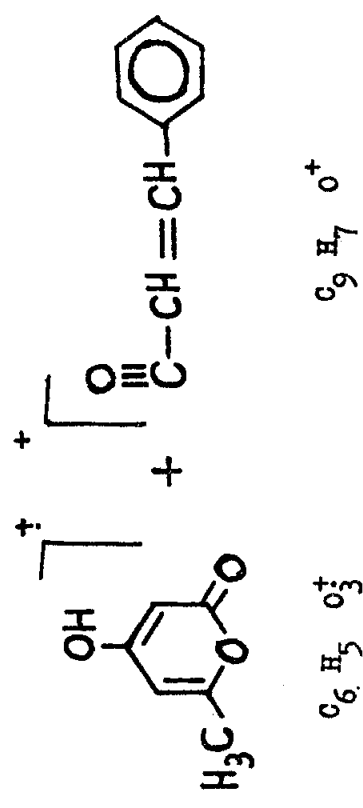
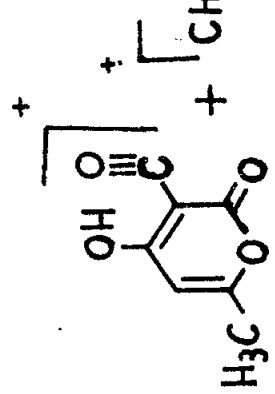
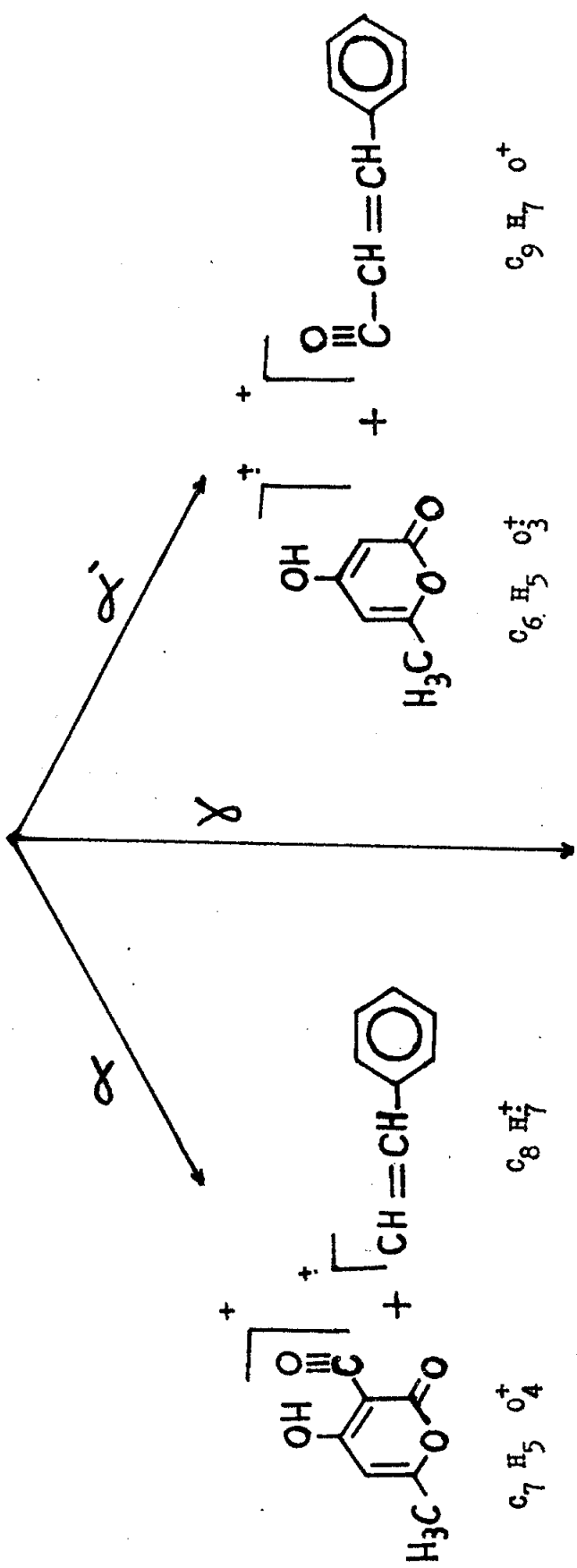
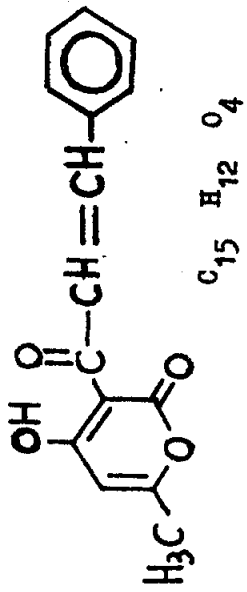
جدول ( I - 1 )

ومن بين ميكانيكيات التشظية المحتملة تقترح الصورة التالية التي تعتمد أساسا على النتائج المعهودة في المراجع البسيطة لمطيافية الكتلة ( 29 ) .



ويلاحظ من الجدول (II - 1) أن التشظية وفق الوضع  $\alpha$  تتم بالفعل وهي أرجح من التشظية حسب الوضع  $\beta$  والتي تؤدي إلى شظية أيونية ( $m/e = 131$ ) ثابتة نسبيا لكنها بشدة أقل من الشظية الأيونية ( $m/e = 152$ ) .

أما الشظية حسب  $\beta$  التي يمكن أن تتم، نظريا لم نتكهن من اثباتها وذلك لعدم ظهور إشارة الشظية الأيونية  $m/e = 179$  . ولا يعني إلا أن نشير إلى وجود إشارة عند  $m/e = 77$  توحى باحتمال حدوث التشظية  $\beta$  مع عدم ثبات الشظية الأيونية المرافقة ( $m/e = 179$ ) . وليس لدينا لحد الآن أية حجة للدراسة المعمقة لمشكلة الظاهرة التي يمكن أحيانا دراستها باستعمال النظائر الثابتة التي تحتوي على الترسيم عوض الهيدروجين في أوضاع معينة .



- أما التظية الثانوية الجديدة بالدراسة فهي التي تنتج عن تظية أيون البيرون -  
 2 ،  $m/e = 125$  . فمن جهة تعتبر أحسن دليل على فصم الرابطة ومن جهة أخرى  
 فهي الحجة القاطعة التي تمكن اثبات الاحتفاظ بالحلقة البيرونية في مثل هذا  
 التفاعل .

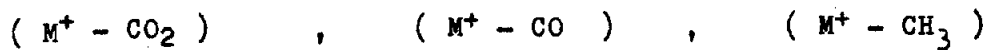
وتؤدي تظية أيون البيرون - 2 (  $m/e = 125$  ) الى النتائج التالية :

m/e	الشدة النسبية	الشظايا الأيونية
=====	=====	=====
110	30%	125 - CH <sub>3</sub>
97	70 %	125 - CO
81	30%	125 - CO <sub>2</sub>

ففي دراسة أجريت في مخبرنا على بعض مشتقات البيرون - 2 لاحظنا مثلا أن  
 هيدروكسي - 4 ميتيل - 6 بيرون - 2 (  $m/e = 126$  ) يعطي ثلاث اشارات رئيسية  
 تسند الى الشظايا الأيونية :

$$82 = m/e \quad \text{و} \quad 98 = m/e \quad \text{،} \quad 111 = m/e$$

وتسند على التوالي الى الزمر التالية :



ومن هذه النتائج كلها يمكن أن نعتبر أن التفاعل يتم بتكاتف البنزالد هيد مع مجموعة ميثيل الأسيتيل في الوضع 3 لحمض DHA وتكون البنية التركيبية هي التي جاءت في الشكل 13 . وهي نتيجة تكاتف كروتوني يتم بعد نزح جزئي الماء وتكوين رابطة ايتيلينية .  
ولن نحدد قصداً أيزوميرية هذه الرابطة لأن دراسة طيف الكتلة لا تسمح بذلك .

### I - 1 - 2 . مطيافية الرنين المغناطيسي النووي :

أنجزت جميع الأطياف المسجلة في هذا البحث بجهاز

VARIAN EM 360

وأستعمل رباعي ميثيل السيلان كمرجع داخلي في المحلات العضوية الملائمة للمركبات. وفي الجدول ( I - 2 ) ندون النتائج المحصل عليها اثناء دراسة :  
3 - سينامويل 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 بيرون 13 .

مذيب	PPm $\delta$	عدد البروتونات	الاسناد	التعددية	ثابت التزاوج Hz
CDCl <sub>3</sub>	2 . 25	3	- CH <sub>3</sub> (6)	S	
	5 . 84	1	= CH (5)	S	
	7 . 44	5	- C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	m	
	7 . 86	1	= CH ( $\alpha$ )	d	J( $\alpha$ , $\beta$ ) = 14
	8 . 40	1	= CH ( $\beta$ )	d	J( $\beta$ , $\alpha$ ) = 14
	18 . 9	1	OH	S	

جدول ( I - 2 )

نلاحظ أن كل هذه التنوعات تدعم الصيغة المقترحة لناتج التفاعل المدروس وقد تم تعيين وضع امتصاص مختلف مجموعات البروتونات بالمقارنة لأوضاع الامتصاص لمثيلاتها المدونة في المصادر المختلفة لمطيافية الرنين المغناطيسي النووي للبروتون ( 30 , 31 ) ، وحدد عدد البروتونات بقرآة رسم التكامل .

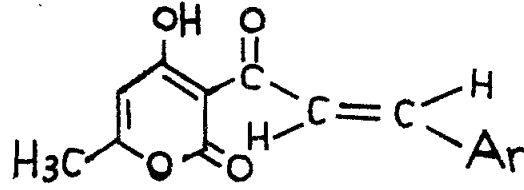
سبق أن أعطينا صيغة هذا المركب بدون التطرق لأزميرية الوضع المتعلقة ببروتوني الرابطة الايتيلينية لمجموعة السينامويل .

أما الآن فيمكن وبكل سهولة التطرق لهذا الموضوع لأن من مميزات المطيافية R.M.N أنها تساعد على تحديد الاوضاع الممكنة لمتل هذين البروتونين . وبالفعل فإن ثابت التزاج للوضع سيس يتراوح عادة بين 7 - 10 دورة في الثانية بينما يتراوح للوضع ترانس بين 12 - 18 Hz ( 30 , 31 ) ويظهر جليا من الجدول ( I - 2 ) أن ثابت التزاج يبلغ 14 دورة في الثانية وعليه يمكن اثبات الوضع ترانس للصيغة 13 .

ولعله من المفيد أن نشير الى الملاحظة التالية :

إذا كان نتوء ميتيل الوضع 6 لحمض D.H.4 يظهر عند 2.34 و نتوء بروتون الوضع 5 عند 6.00 Ppm باستعمال المذيب  $GDC_{13}$  فإن نتوء نفس الميتيل في نفس المذيب للمركب السينامويل 13 يظهر عند 2.25 Ppm و نتوء بروتون الوضع 5 عند 5.84 Ppm فهذا دليل على أنه وقع نقص في الكثافة الالكترونية في الحلقة البيرونية نتيجة لقدرة مجموعة السينامويل على سحب الالكترونات مما يؤدي الى ظهور نتوء ميتيل - 6 و بروتون - 5 عند الحقل القوية .

وبعد هذه الدراسة الطيفية يمكننا إعطاء الصيغة البنائية التالية لمركبنا  
هذا شكل 13.



I - 1 - 3. مطيافية الأشعة تحت الحمراء :  
=====

أنجزت اطياف تحت الحمراء بواسطة جهاز من نوع : PYE UNICAM - SP 300

واستعملت الطريقة المستحسنة لتحديد طيف العينات الصلبة :

يطحن ملفغرام واحد من المركب الصلب 3 - سينامويل 4 - هيدروكسي 6 - ميتيل 2 - بيرون

ليتشكل منه قرص قطره حوالي 10 mm ولا تتجاوز ثخونته 2 mm .

واتساء دراسة هذا المركب حصلنا على طيف بالغ التعقيد ومن شرائطه الرئيسية سجلنا الترددات

بالم<sup>1</sup> كما يلي :

1415	1220	1010	988	895	760	700
3100	2820	1700	1625	1600	1570	1490

ولذا فإنه لا يمكن تفسير هذا الطيف واسناد جميع شرائط الامتصاص لكنه يمكن ان نلاحظ أن التفاعل تم بدون فصم الحلقة البيرونية لأن الامتصاص القوي في منطقة 1700 يتبست وجود الصيغة الاكسونية .

اما الامتصاص الحاد عند  $1010 \text{ cm}^{-1}$  فهو راجع الى وجود مجموعة C-O-C ومن جهة أخرى فان كثرة شرائط الامتصاص في منطقة 1415 -  $1600 \text{ cm}^{-1}$  تشهد على وجود الحلقة العطرية ، كما يؤكد ذلك ظهور امتصاصين الاول عند  $700 \text{ cm}^{-1}$  والثاني عند  $760 \text{ cm}^{-1}$  ويدلان عادة على وجود حلقة البنزين التي تحتوى على خمس ذرات هيدروجين متجاورة .

اما ظهور شريط الامتصاص في منطقة 2820 -  $3100 \text{ cm}^{-1}$  فهو يعود الى وجود الارتباط الهيدروجيني في مركبنا هذا .

فهكذا وبدون مغالاة في فحص الطيف بالتفصيل يمكن القول بان صيغة المركب تجد في هذا الطيف كل الشرائط التي تؤكد صحتها .

#### I - 1 - 4 . مطيافية الأشعة فوق البنفسجية :

=====

جميع الاطياف المسجلة في هذا الميدان أنجزت بواسطة جهاز من نوع :

Beckman Acta III

واستعمل الايتانول كمذيب لتسجيل منحني الامتصاصيه بدلالة الطول الموجي

المقدر بالنانومتر ( nm ) .

ويؤدي طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية الامتصاصات الأعظمية التالية :

$\lambda_{MAX.}$	Log $\epsilon$
227 nm	4 . 39
301 nm	4 . 26
345 nm	4 . 05

حيث يمثل  $\lambda_{MAX.}$  : الطول الموجي الأعظمي

$\epsilon$  : معامل الاطفاء

ومن الجدير بالملاحظة أن المركب يمتص في المجال ( 342 - 450 ) ، والامتصاص

عند هذا الطول الموجي معدوم بالنسبة لحمض D.H.A .

كما أن 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون له شريط امتصاص واحد عند 289 nm .

ومن جهة أخرى وحسب أبحاث عديدة ( 32 , 33 , 34 ) يظهر جليا أن حلقة بيرون-2

تتم حسب مجموعات الاستبدال وأوضاعها من مجال 280 الى 316 nm ومنه يمكن

القول بأن شريط الامتصاص عند 301 nm يعود للحلقة البيرونية اما

الامتصاص عند الطول الموجي 345 nm فيعود الى مجموعة السينامويل .

وبناء على ترافق الزمرتين  $C = O$  و  $C = C$  للمجموعة الأنفة الذكر فان الاستواء

المشترك بينها وبين الحلقة البيرونية يتحقق ، وأحسن دليل على ذلك هو اللون

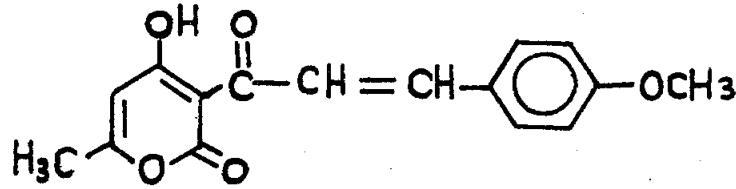
الأصفر البرتقالي لمركبنا المدروس ( امداد الامتصاص في المجال المرئي ) .

وفي الخلاصة نرى أن مجمل نتائج المطيافية تدعم الصيغة البنائية 13 لنتائج التكاثر الكروتوني للبنزالدهيد مع حمض D.H.A .

II - 2 . تأنير الباراميتوكسي بنزالدهيد ( الأنيزالدهيد ) :  
=====

يتفاعل حمض الديهدروأسيتيك مع الأنيزالدهيد بالتحفيز القاعدي ، حيث يتم التكاثر بين ميثيل مجموعة الاستيل لحمض DHA و الأنيزالدهيد تحت التسخين المرجع وفي محلول الكلوروفورم ليعطي المركب :  
3 - ( 4 - ميتوكسي سينامويل ) - 4 - هيدروكسي - 6 - ميثيل - 2 - بيرون

شكل 14 .



14

استعملنا لتخليق هذا المركب البيبيردين كعامل حفاز في التجربة الاولى وكان ناتج التفاعل يقارب 65 % أما في تجربة ثانية استعملنا مزيج من البيبيردين والبيبيردين بنسب متساوية 1 : 1 وبهذا ارتفع ناتج التفاعل 75 % ، وبطبيعة الحال فان المركب المحصل عليه في كلا التجريتين هو مركب صلب ذو لون أصفر

تمت إعادة بلورته في مزيج من الايتانول وتاني ميتيل فورمايد وبلغت درجة انصهاره 210° .

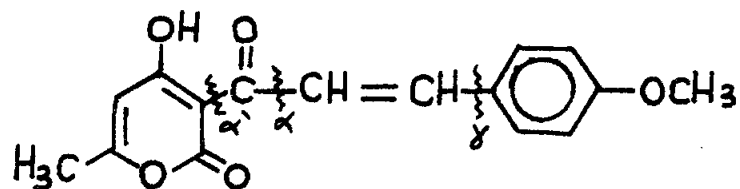
وللتأكد من صيغته البنوية اعتمدنا على نتائج دراسة الطيانية .

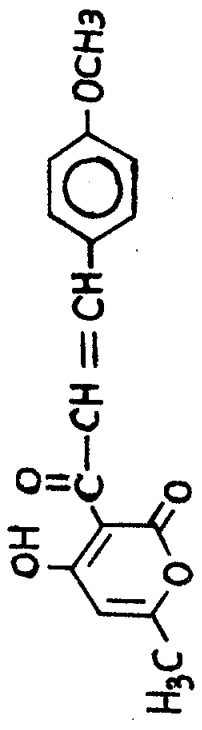
### I - 2 . 1 مطيانية الكتلة :

=====

ان الصيغة الجعطة لهذا المركب 14 هي  $C_{16}H_{14}O_5$  وبهذا تساوي كتلته الجزيئية 286 . لكن لا يظهر على طيف الكتلة أي نتوء  $m/e = 286$  بل نلاحظ نتوء عند  $m/e = 288$  بشدة نسبية تساوي 88% ( علما بان النتوء الاساسي 100% هو  $m/e = 174$  ) ويتبعه نتوء عند  $m/e = 289$  بشدة نسبية تقارب 15% .

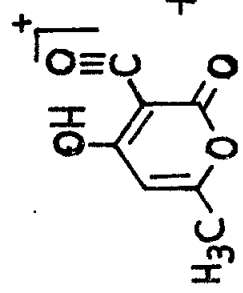
وبالرغم من عدم توصلنا الى اسناد هذين النتوءين فقد تطرقنا لدراسة نتائج هذا الطيف ومحاولة تحديد ميكانيكية تشظيته . ولهذا الغرض أن التشظية تتم على مستوى الروابط المشار اليها بالرموز :  $\alpha$  ،  $\alpha'$  و  $\gamma$  .





$C_{16} H_{14} O_5$

$\alpha$

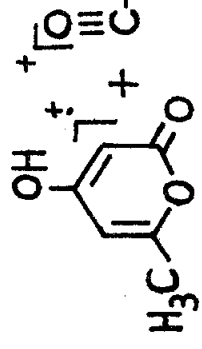


$C_7 H_5 O_4^+$



$C_9 H_9 O^+$

$\alpha$

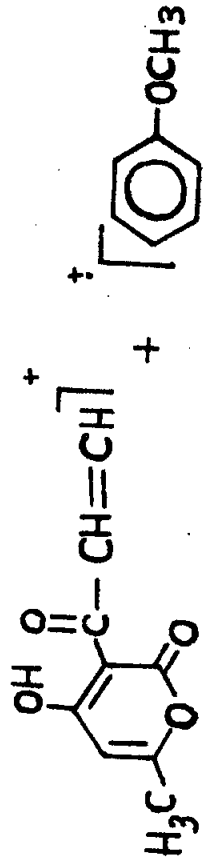


$C_6 H_5 O_3^+$

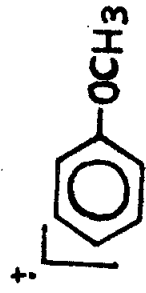


$C_{10} H_9 O_2^+$

$\beta$



$C_9 H_8 O_4^+$



$C_7 H_7 O^+$

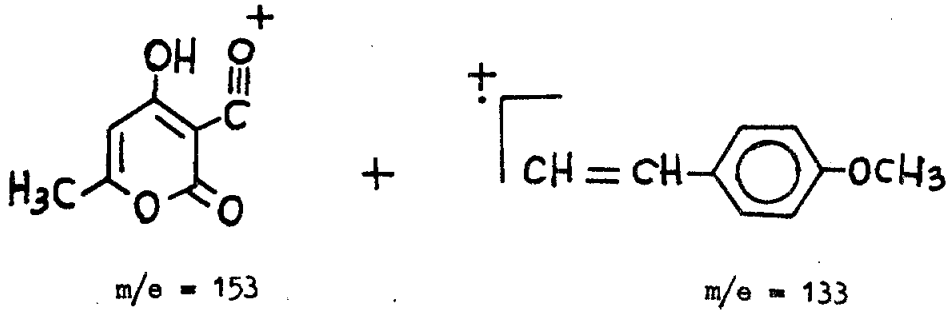
في الجدول ( I - 3 ) ندون النتوءات الرئيسية التي جاءت في طيف الكتلة  
 حسب الشدة النسبية .

m/e	الشدة النسبية	النتوءات الأيونية
288	88	الأيون $M + 2$
271	19	$(M - CH_3)^+$
258	10	$(M - CO)^+$
258	10	$(M - C_2H_2)^+$
256	4	$(M - CH_2O)^+$
255	15	$(M - OCH_3)^+$
242	II	$(M - CO_2)^+$
174	100	النتوء الأساسي
153	56	$C_7 H_5 O_4^+$
107	4	$C_7 H_7 O^+$

جدول ( I - 3 )

## التشظية حسب الرابطة $\alpha$ :

إذا تمت التشظية بعد فسم الرابطة  $\alpha$  ، فإننا نحصل على شظيتين كالتالي :



هنا نلاحظ أنه لا وجود لأي نتوء عند  $m/e = 133$  وذلك رغم ظهور نتوء

عند  $m/e = 153$  بشدة تقارب 56 % .

ماذا نستخلص إذا من هذه النتيجة ؟

من المعلوم أن عدم ظهور نتوء 133 لا يعني أن انقسام الرابطة  $\alpha$  لم يتم

بل يمكن تفسير ذلك بعدم ثبات الشظية الأيونية  $m/e = 133$  ، وما وجود

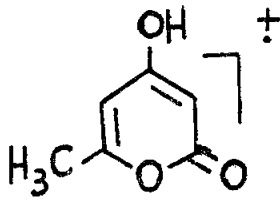
الشظية الأيونية  $m/e = 153$  إلا دليل على أنه تم فعلا كسر الرابطة  $\alpha$  .

وقبل أن نتطرق لمصير كل من هاتين الشظيتين نواصل الافتراضات

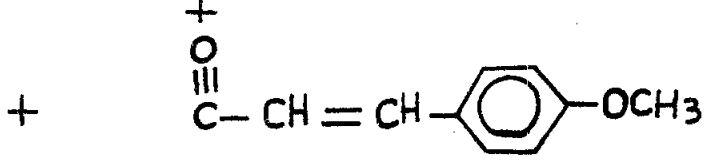
الممكنة الأخرى .

التشظية حسب الرابطة  $\alpha$  :  
=====

بعد انقسام الرابطة  $\alpha$  وبعد التأين نحصل على شظيتين أيونيتين :

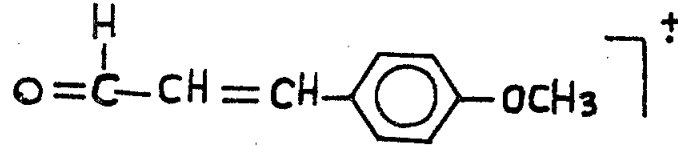


$m/e = 125$



$m/e = 161$

هنا نلاحظ أن تنوع الشظية الأيونية  $m/e = 161$  لا يظهر على الطيف بل نرى بجواره تنوعا عند  $m/e = 162$  بنسبة تساوي 96% يعود ربما الى الايون :

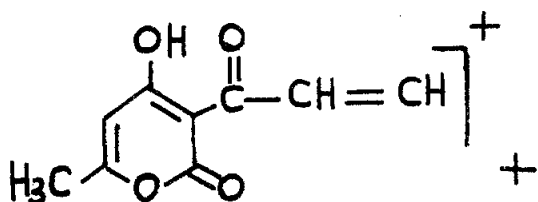


وهذا ما جعلنا نرجح هذه الشظية بالرغم من عدم ظهور تنوع الشظية الايونية  $m/e = 125$  التي يمكن أن تكون قليلة الثبات وتفكك كما هو شأن الحلقة البيرونية .

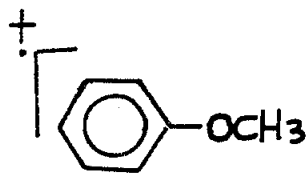
### - التشظية حسب الرابطة لا :

=====

إذا تم التفكك حسب الرابطة لا فان الشظيتين الناتجتين هما كما يلي :



m/e = 179



m/e = 107

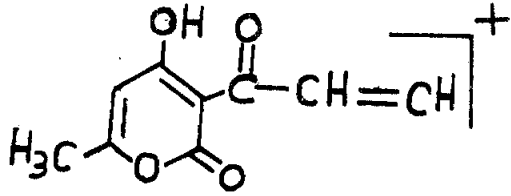
بالفعل نرى على الطيف عند  $m/e = 107$  نتوء لا تتجاوز شدته 4% ويمكن تفسير هذا سواء بعدم تبات الأيون أو بأن فصم الرابطة لا يتم وهوية نتوء  $m/e = 107$  تبقى مجهولة ولا يمكن اثباتها، وخاصة عند ما نلاحظ أن الشظية الثانية  $m/e = 179$  لا تظهر تماماً على الطيف كما رأينا عند دراسة البنزالدهيد .

### - التشظية الثانوية :

=====

لقد رأينا أن شظية الحلقة البيرونية  $m/e = 125$  لا تظهر على الطيف وسبق

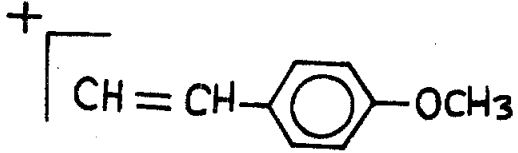
أن لاحظنا أنها تظهر على طيف المركب 13 فما هو السبب إذا ؟



$$- C_2H_2 = 153, 54\%$$

$$- CH_3CO_2 = 120, 19\%$$

$$- CO_2 = 135, 44\%$$

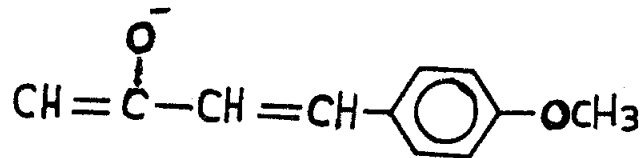


$$- CH_3 = 118, 42\%$$

$$- OCH_3 = 102, 94\%$$

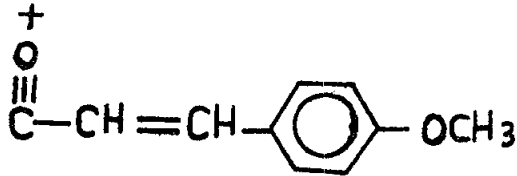
ان الدراسة في ميدان مطيافية الامتصاص التي أجريت على هذا المركب كما سنراه تبين مدى تأثير الفعل الميزوميري الذي ينتج عنه اختلاف كبير في نبات الشفايا وفي طرق تفككها .

فكذا نلاحظ أن النمو الأساسي 100 % يظهر  $m/e = 174$  ويمكن استناده للصيغة الأيونية  $C_{11}H_{10}O_2^-$  التي تنشركالتالي :



$$m/e = 174$$

ويبدو جليا أن هذه التشظية تحمل معها ذرة كربون مأخوذة من الحلقة البيرونية  
 مما يزيد في صعوبة اقتراح طريقة لمثل هذا التفكك .  
 وسنحاول تفسير ميكانيكية هذه التشظية في الفقرة المخصصة لمقارنة نتائج  
 مطيافية الكتلة لجميع المركبات المدروسة في بحثنا هذا .



$$-\text{OCH}_3 = \text{I}30 , 20\%$$

$$-\text{C}_2\text{H}_2 = \text{I}35 , 44\%$$

$$-\text{CH}_3 = \text{I}46 , 30\%$$

$$-\text{CH}_2\text{O} = \text{I}31 , 50\%$$

I - 2 - 2 . مطيافية الرنين المغناطيسي النووي :

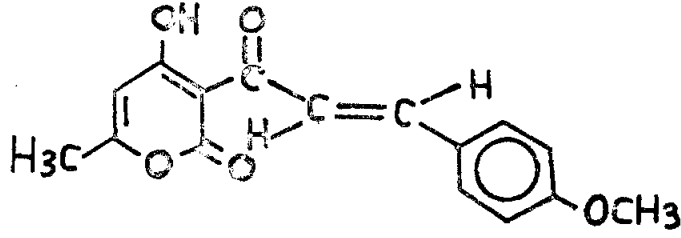
=====

ندون في الجدول ( I - 4 ) النتائج المستخلصة من دراسة طيف  $\text{ReMoNo}$  للمركب

3 - ( 4 - ميتوكسي سينامويل ) - 4 هيدروكسي - 6 - ميتيل - 2 بيرون 14 .

وهنا كذلك نرى اعتمادا اعلى ثابت التزاج لبروتوني الرابطة الايتيلينية

لمجموعة السينامويل أن صيغة المركب تكون كالتالي :



14 a

لقد لاحظنا مع مركب 13 أن مجموعة السينامويل ساحبة للإلكترونات وتثير نقصا في الكثافة الإلكترونية للحلقة البيرونية .

لكن مع مركبنا هذا 14 a نرى أن ميثيل البيرون له نسوب عند 2 و 34 Ppm كما أن بروتون الوضع 5 لهذه الحلقة له نسوب عند 10 . Ppm ويستخلص من هذا أن الكثافة الإلكترونية للحلقة البيرونية قد تتغير بالنسبة لما كانت عليه في المركب 13 . ويمكننا أن نقول بعبارة أخرى أن الخاصية الأروماتية لهذه الحلقة قد ازدادت ومن دون شك فإن الفعل الميزوميري لمجموعة  $OCH_3$  هو السبب في عدم توضع المراتب الضعيفة .

أما بروتون الأينول فهو يتبادل رابطة هيدروجينية داخل الجزيء مع كربونيل السينامويل ولذا نرى أن نسوب امتصاصه يتحول إلى الحقول الضعيفة جدا .

ثابت التزاج Hz	التعددية	الاسناد	عدد البروتونات	PPm	مذيب
	s	-CH <sub>3</sub> (6)	3	2.34	C D Cl <sub>3</sub>
	s	-OCH <sub>3</sub> (4)	3	3.97	
	s	=CH (5)	1	6.10	
	d	2H(2',6')	2	7.12	
	m	2H(3',5')	2	7.88	
J(α,β)=15cps	d	=CH(α)	1	8.16	
J(β,α)=15cps	d	=CH(β)	1	8.49	
	s	OH	1	18.08	

### جدول ( I - 4 )

I - 2 - 3 . مطيافية الأشعة تحت الحمراء:  
=====

نستخلص من طيف المركب 14 كل الشرائط التي تعود الى الحلقة

البيرونية ومجموعة السينامويل .

نذكر من بينها شريط عريض عند  $2840 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  يعود الى مجموعة OH

البيرونية وشريط متوسط عند  $1700 \text{ cm}^{-1}$  ناتج عن كرسونيل  $\alpha$  - بيرون .

اما الشرائط الأخرى :

1365	1295	1235	1005	730	700
		$\text{cm}^{-1}$	1620	1600	1415

توجي بتعدد الروابط المضاعفة المترافقة ويصبح اذا من المعب اسناد كل شريط الى الوظيفة الخاصة به .

I - 2 - 4 . مطيافية الأشعة فوق البنفسجية :  
=====

أنجز طيف المركب 14 في الايتانول وسجلت الامتصاصات الاعظمية التالية .

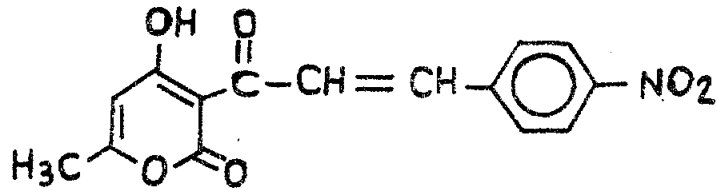
$\lambda_{\text{MAX}}$ .	Log $\epsilon$
359 nm	4 . 20
379 "	4 . 16
245 "	3 . 77

نلاحظ انزياح الامتصاص نحو الطول الموجي الأكبر وهذا نتيجة انتشار الكثرونات  $\pi$  على عدة مراكز ذرية .

ولا شك فان الفعل الميزوميري لمجموعة  $\text{OCH}_3$  هو السبب في هذا الانزياح .  
وانا كان الامتصاص عند 379 nm يعود لمجموعة السينامويل فان الامتصاص عند 359 nm يتعدى الحدود المعهودة لحلقة  $\alpha$  - بيرون التي تتأثر بدورها بهذا الفعل الميزوميري ويتواصل انتشار الالكترونات  $\pi$  داخل هذه الحلقة .

### I - 3 . تأثير البارانيتروبنزالدهيد على حمض :

يتفاعل حمض D.H.A مع البارانيتروبنزالدهيد بنفس الطريقة التي درسناها في التجريبتين السابقتين ونحصل على مركب تكافؤ وهو 3-بارانيترو سينامويل ( 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون ، 15 .



15

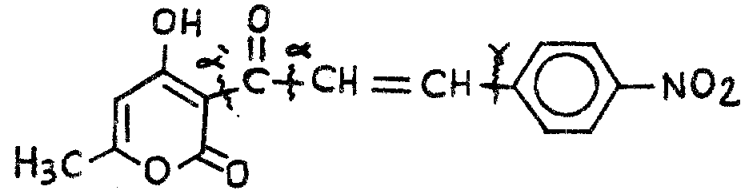
نلاحظ أنه عند استعمال البيبيريدين وحده كعامل حفاز يكون مردود التفاعل 55% ، أما باستعمال مزيج البيبيريدين والبيريدين بنسبة 1 : 1 يقارب مردود التفاعل 61% .

ويعد هذا المركب من بين المركبات التي جاءت دراسته الطيفية غير كاملة في المصادر الآتية الذكر ( 29 ، 30 ، 31 )

### I - 3 - 1 . مطيافية الكتلة:

ان الصيغة الجبلية لهذا المركب هي  $C_{15}H_{11}NO_6$  وتساوي كتلته الجزيئية  $m/e = 301$  . نلاحظ أن مطيافية الكتلة تبدي تنوعاً عند هذه القيمة بشدة نسبة تساوي 70% ويتبعه تنوعاً ان الاول عند  $m/e = 302$  بشدة نسبة 50%

والثاني عند  $m/e = 303$  وشدة 15% ولذا لا يمكننا اسنادهما لنظيري المركب. ويظهر التنوع الأساسي لهذا الطيف عند  $m/e = 179$ .  
وبنفس الطريقة التي جاءت في الدراسة السابقة نحاول أن نتعرض لميكانيكيات التشظية ولهذا الغرض نقترح الصورة التالية ونحاول أن نرى مدى توافقها مع نتائج الطيف رقم 15.



أ - التشظية حسب  $\alpha$  :  
=====

ينتج عن هذه التشظية أيونات  $C_8 H_6 NO_2^+$  و  $C_7 H_5 O_4^+$  إذا  
كان هناك تنوعاً عند  $m/e = 153$  بشدة نسبية 15% يمكن اسناده لأيون  
الثاني فإنه لا أثر للتنوع عند  $m/e = 148$  وليس معنى هذا أن التشظية  
لا تتم ولكن يمكن مرة أخرى احتمال عدم ثبات الأيون  $C_8 H_6 NO_2^+$  وفقدان  
لجسوتي  $NO$ ,  $NO_2$ .

وبالفعل فهناك تنوع عند  $m/e = 102$  بشدة 58% والثاني عند  $m/e = 118$  بشدة نسبية 10% .

وظهور تنوع عند  $m/e = 125$  يمكن اسناده للأيون الناتج عن التثظية  $C_7H_5O_4^+$  وفقدان مجموعة CO . وهذا يزيد في ترجيح التثظية حسب الرابطة  $\alpha$  .

ب ( التثظية حسب  $\alpha$  :  
=====

ان الايون  $C_9H_6NO_3^+$  الناتج عن هذه التثظية يظهر عند  $m/e = 176$  بشدة نسبية تساوي 50% اما الأيون الثاني  $C_6H_5O_3^+$  فلقد رأينا أنه يمكن الحصول عليه كذلك عن طريقة التثظية السابقة وما ظهوره بشدة لا تفوق 25% الآ دليل علمي مواصلة التثظية للحلقة البيرونية .

وهنا كذلك نلاحظ أن التثظية  $C_9H_6NO_3^+$  تفقد بدورها  $NO$  ,  $NO_2$  ويظهر هذا جليا بظهور التنوع عند  $m/e = 130$  بشدة 35% والآخر عند  $m/e = 146$  بشدة نسبية تساوي 8% .

ج ( التثظية حسب  $\beta$  :  
=====

تؤدي هذه التثظية الى أيونين  $C_9H_7O_4^+$  و  $C_6H_4NO_2^+$  لكل واحد منهما كتلة تساوي  $m/e = 179$  و  $m/e = 122$  ، بالفعل نرى على الطيف تنوعا عند 179 وهو التنوع الأساسي 100% وهذا يدل أن التثظية حسب  $\beta$  تتم بسهولة ، اما التنوع المنتظر عند  $m/e = 122$  فهو يظهر بشدة ضعيفة جدا وهذا ما يوحى بعدم ثبات هذه التثظية .

وشأن هذا الأيون الناتج شأن كل مركبات نيترو الأروماتية المعروفة  
 بفقدان مجموعة  $NO_2$  ومجموعة  $NO$  فإذا كان الأمر كذلك نحصل إذاً على  
 أيونين  $C_6H_4^+$   $m/e = 76$  و  $C_6H_4O^+$   $m/e = 92$   
 وهذان النوعان يظهران على الطيف بشدة 30% و 10% وهي نفس  
 الشدة النسبية المعهودة في المركبات العطرية الحاملة لمجموعة النيترو.  
 وقد يمكن افتراض ظهور تنوع يسند لـ  $M - NO$  وأخرى  $M - NO_2$   
 وهذا لسهولة حدوث مثل هذه التشظية غير أنه لا أنزل هذين النوعين  
 على الطيف عند  $m/e = 271$  وعند  $m/e = 255$ .

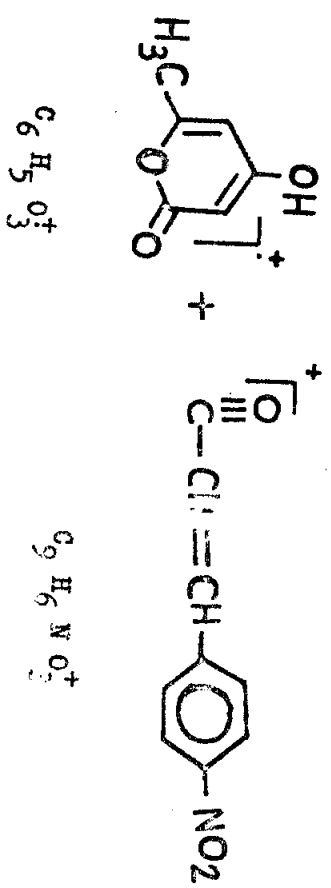
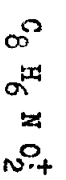
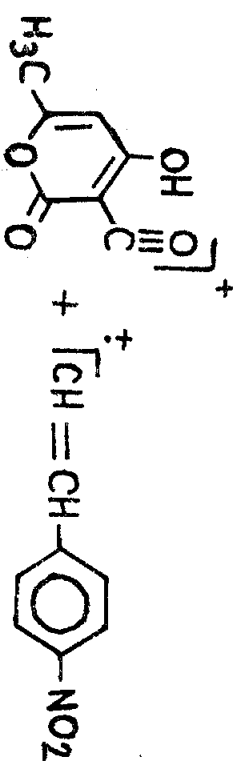
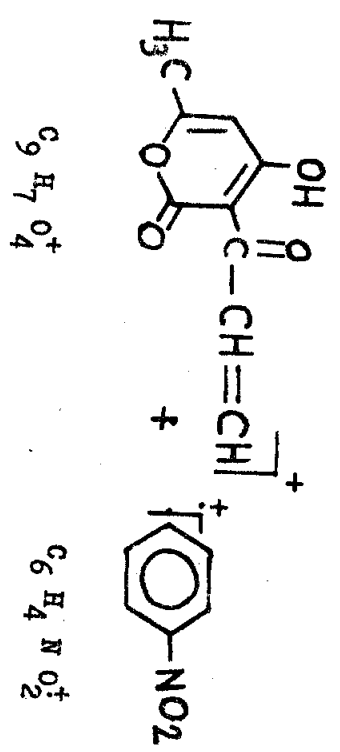
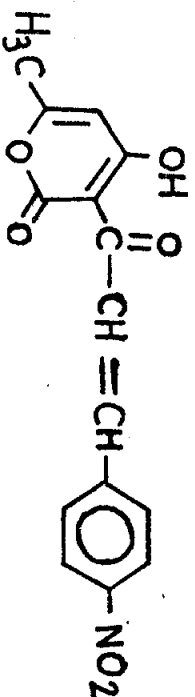
بعض التشظيات الثانوية :  
 =====

من بين هذه التشظيات ندرج تلك التي عاهدناها في حلقة  
 البيرون والتي تتم بعد فقدان مجموعات  $CO$  ،  $CO_2$  و  $CH_3$   
 وينتج عنها الأيونات  $m/e = 97$  ،  $m/e = 81$  و  $m/e = 110$  وتظهر  
 على التوالي بشدة نسبية 50% ، 38% و 8% .

بعد هذه الدراسة المختصرة لمطيافية الكتلة يمكن القول بأن البنية  
 التركيبية للمركب 15 تماشي تماماً مع النتائج المسجلة من  
 طيف الكتلة ، والجدول ( I - 5 ) يوضح لنا الشظايا  
 الأيونية الرئيسية .

m/e	الشدة النسبية	النظاير الايونية
301	88 %	$M^+$ الايون الجزيئي
286	10 %	$(M - CH_3)^+$
273	4 %	$(M - CO)^+$
257	4 %	$(M - CO_2)^+$
179	100 %	$C_9H_7O_4^+$ النوع الاساسي
176	48 %	$(C_9H_6O_3N)^+$
153	15 %	$(C_7H_5O_4)^+$
125	25 %	$(C_6H_5O_3)^+$
122	5 %	$(C_6H_4NO_2)^+$

جدول ( I - 5 )



---

### I - 3 - 2 . مطيافية الرنين المغناطيسي النووي :

يتميز هذا المركب بعدم ذوبانه في كثير من المذيبات ولهذا السبب لم نقلح في انجاز طيف الرنين المغناطيسي النووي وهذا رغم محاولات التركيب بالتسخين في المذيبات التي كانت في حوزتنا .

### I - 3 - 3 . مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

أنجز طيف المركب 15 بنفس الطريقة التي اعتمدنا عليها في الدراسة الطيفية السابقة ومن الشرائط القوية والمتوسطة التي تظهر على الطيف ندون ما يلي :

1000	950	885	840	780	750	705
1530	1450	1412	1340	1230	1170	1110
	cm <sup>-1</sup>	3100	2820	1710	1630	1600

نرى أن قيم هذه الترددات يمكن أن تبرهن على وجود الحلقة البيرونية ومجموعة السينامويل تماما كما لاحظنا ذلك مع المركبين السابقين 13 ، 14 .

Faint, illegible text scattered across the page, possibly bleed-through from the reverse side.



نلاحظ أن مجموعة النيتروالاروماتية في هذا المركب 15 تتميز  
 فعلا بشرطين قويين عند 1530 و 1340 سم<sup>-1</sup> علمًا بأن  
 المصادر البسيطة تحدد مجال الترددات لمجموعة النيتروالاروماتية  
 من 1500 الى 1570 سم<sup>-1</sup> ومن 1300 الى 1370 سم<sup>-1</sup> .

I - 3 - 4 . مطيافية الأشعة فوق البنفسجية :

=====

أجز طيف الأشعة فوق البنفسجية لهذا المركب باستعمال  
 الايثانول كمذيب وسجلت شرائط الامتصاص التالية :

$\lambda_{MAX.}$	$\text{Log } \epsilon$
350 nm	4 . 25
324 nm	4 . 30
216 nm	4 . 50

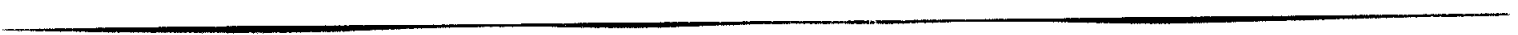
إذا قورنت هذه النتائج بما جاء في المركب السابق 14 نلاحظ أن الانزياح  
 يتم نحو الطول الموجي الأصغر، فهكذا نرى أن الفعل الميزوميري  
 الجاذب لمجموعة النيترو يتأثيره على مجموعة السينامويل  
 يجعل حلقة البيرون - 2 تمتد تقريبًا في مجالها المعهود  
 ( من 280 الى 316 nm ) .



ونستخلص من جميع الدراسة الطيفية السابقة أنه لا يمكن التطرق لاثبات  
أيزوميرية الوضع لبروتوني الرابطة الايتيلينية لمجموعة السينامويل  
وذلك لعدم تمكننا من انجاز طيف الرنين المغناطيسي النووي لهذا المركب  
وإذا كان من الممكن التطرق لمثل هذه الظاهرة بدراسة طيف  
الأشعة تحت الحمراء التي يمكن بواسطتها اسناد مجال التردد  $690\text{سم}^{-1}$   
الى الأيزومير سيس ومجال التردد  $960 - 970\text{سم}^{-1}$  يعود الى  
الأيزومير ترانس .

فبالفعل يدي طيف المركب امتصاصا في مجال الترددات  $950\text{سم}^{-1}$  كما  
لأننا لاحظنا أي امتصاص عند  $690\text{سم}^{-1}$  ، ولذا يمكن الاخذ بعين الاعتبار  
هذه النتيجة لاثبات الوضع ترانس لبروتوني الرابطة الايتيلينية  
لمجموعة السينامويل ، غير أننا نرى استعمال مثل هذه الحججة  
غير كافي وحده ، وسنحاول في المستقبل انجاز طيف الرنين  
المغناطيسي النووي لمركبنا هذا باستعمال الأجهزة الملائمة  
لدراسة المركبات القليلة الذوات ، لما لهذه  
المطيفية من ميزة للفصل في مثل هذه الظاهرة .

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

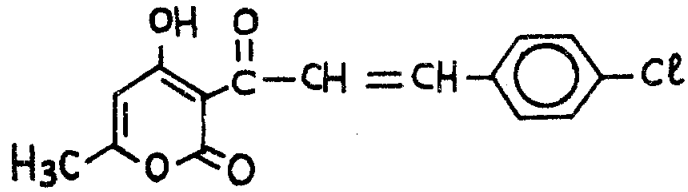


### I - 4 . تأثير الباراكلور بنزالدهيد :

=====

يتفاعل حمض D.H.A مع الباراكلور بنزالدهيد ليعطي المركب :

3 - (باراكلور سينامويل) 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون، 14 . وعندما  
يجرى هذا التفاعل باستخدام البيبيريدين كمذيب يكون مردوده مساويا  
50 % . ان هذا المركب حسب معلوماتنا الحالية لم يرد ذكره في المراجع  
السابقة وتعد تجربتنا أول محاولة لتخليقه .  
فهو مركب صلب نخصص له دراسة شاملة في ميدان المطافية  
لائبات البنية التركيبية التالية .



16

### I - 4 - 1 . مطافية الكتلة :

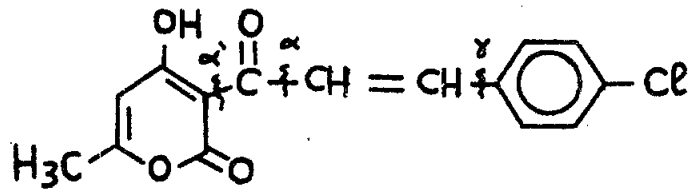
=====

ان الصيغة المجتمعة لهذا المركب هي  $C_{15}H_{11}O_4Cl$  وكتلته الجزيئية  
تساوي 290 ، وعلى طيف الكتلة نلاحظ تنوع عند  $m/e = 290$  يمثل الأيون الجزيئي  
 $M^+$  وشدته النسبية تمثل 100 % ويرافق هذا التنوع توابع النظائر  $M + 1$

$M + 3$  ,  $M + 2$

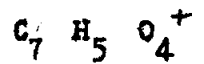
---

وشدة النظير  $M + 2$  تثبت وجود الكلور في مركبنا هذا .  
 وعندما نقارن طيف الكتلة في مجله مع الأطياف المدروسة سابقا نلاحظ  
 ان النتوات تظهر عليه بشدة نسبية ضعيفة .  
 وفيما يلي نحاول دراسة تشظية هذا المركب بنقس المنهاج الذي سرنا عليه  
 في دراسة المركبات السابقة .

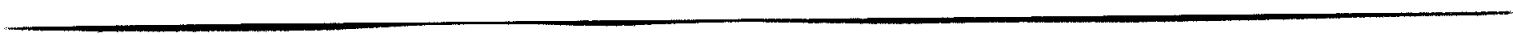


أ - التشظية حسب  $\alpha$  :  
 =====

نلاحظ على الطيف نتوء عند  $m/e = 137$  بشدة نسبية 10%  
 وهونائج عن الأيون  $C_8 H_6 Cl^+$  ، اما الأيون الذي يقابلة اذا تمت التشظية  
 حسب  $\alpha$  فيكون  $C_7 H_5 O_4^+$  بكتلة  $m/e = 153$  فيظهر بشدة ضعيفة جدا  
 2% لا تستحق الاخذ بعين الاعتبار . ويمكن القول أنه اذا كان من الممكن  
 ترجيح هذه التشظية فان الايونين الناتجين عنها يتميزان بعدم الثبات ،  
 وسنحاول أن نبين ذلك عند دراستنا لتشظية الحلقة البيرونية وخاصة أيون :



Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.



ب) التشظية لـ :  
=====

ينتج من هذه التشظية الأيون  $C_9 H_6 Cl O^+$  بكتلة  $m/e = 165$  والأيون

$C_6 H_5 O_3^+$  بكتلة  $m/e = 125$  فالأول يظهر على الطيف تنوع 17% وللثاني

تنوع شدته تقارب 10% .

ج) التشظية لـ :  
=====

ينتج من هذه التشظية أيونات الأول  $C_6 H_4 Cl^+$  ويظهر على الطيف عند  $m/e = 111$

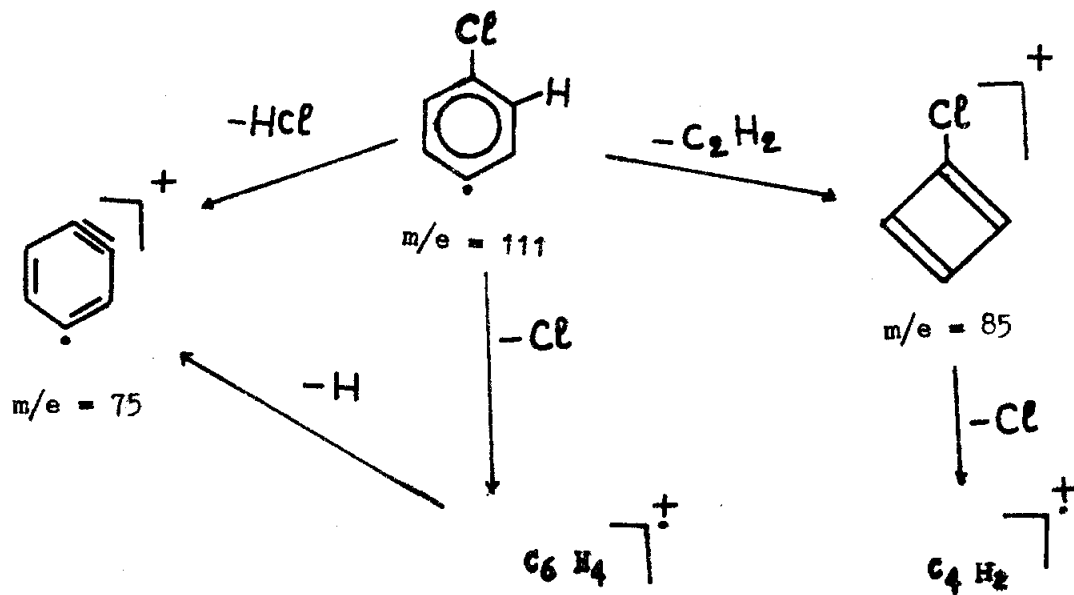
بشدة 15% والثاني  $C_9 H_7 O_4^+$  بشدة 20% ، أما باقي الشظايا التي تظهر بشدة

متوسطة فتحصر في المجال  $m/e = 55$  الى  $m/e = 97$  وهي من دون شك تتميز

تشظية الحلقة البيرونية وتشظية أيون الكلورينزين  $C_6 H_4 Cl^+$  ، ان هذا الايون

كما رأناه سابقا ينتج عن التشظية حسب الرابطة لا واعتمادا على المرجع (29) نرجح

أن تكون تشظية كما يلي :



---

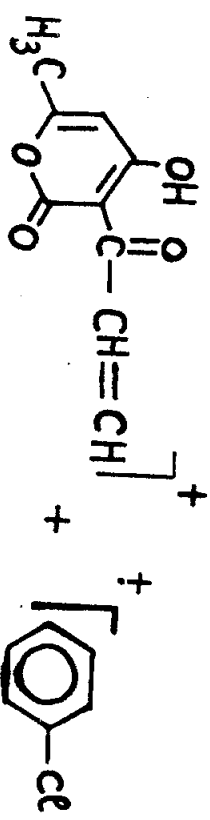
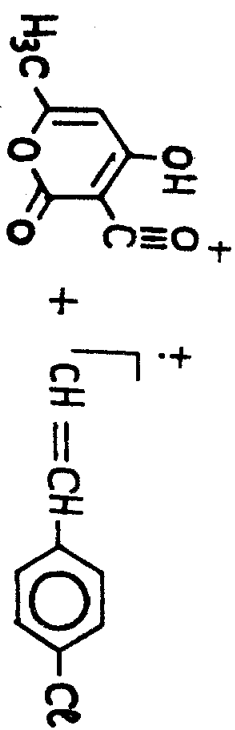
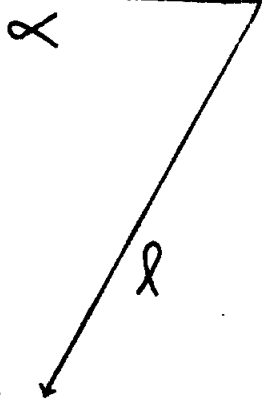
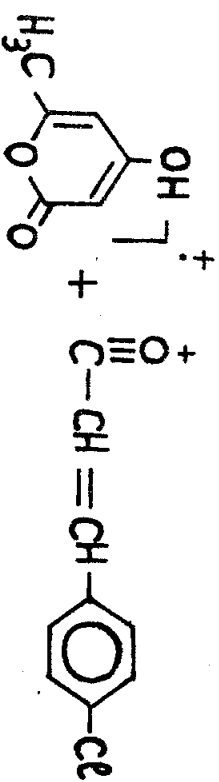
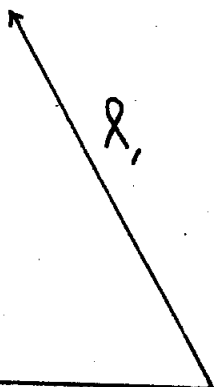
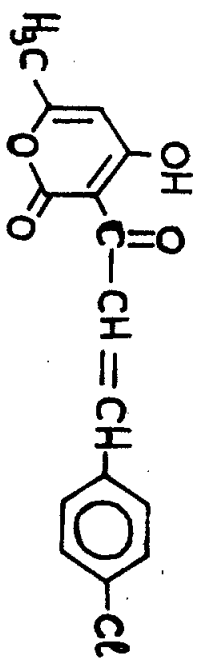
نلاحظ على الطيف تنوع عند  $m/e = 111$  بشدة نسبية 15% وتنوعان عند  $m/e = 85$  و  $m/e = 75$  شدتهما النسبية على التوالي 20% و 8%. اذا كانت هذه النتيجة تسمح بترجيح الصورة السابقة للتنظية فانه من الضروري الاشارة أن تنوع  $m/e = 85$  يمكن أن يسند لأيون  $C_4 H_5 O_2^+$  الناتج عن التنظية وفق  $\alpha$  مع فقدان الحلقة البيرونية لمجموعة الكربونيل .

بعد هذه الدراسة الموجزة لطيف الكتلة يمكن أن نقول أن المركب 16 له في هذا الميدان بعض الخصائص التي تميز مركبات السينامويل بيرون - 2 غير أنه يبدي تنوعات قليلة وشدة ضعيفة كما سبق أن اشارنا الى ذلك .

m/e	الشدة النسبية	النظايا الايونية
290	100 %	الايون الجزيئي $M^+$
275	8 %	$(M - CH_3)^+$
262	2 %	$(M - CO)^+$
246	2 %	$(M - CO_2)^+$
179	16 %	$(C_9 H_7 O_4)^+$
165	17 %	$(C_9 H_6 O Cl)^+$
153	2 %	$(C_7 H_5 O_4)^+$
137	10 %	$(C_8 H_6 Cl)^+$
111	15 %	$(C_6 H_4 Cl)^+$

جدول ( I - 6 )







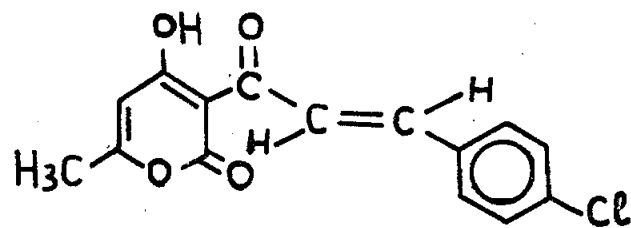
I - 4 - 2 . مطيافية الرنين المغناطيسي النووي :

ندون في الجدول ( I - 7 ) النتائج المسجلة من طيف R.M.N

للمركب 3 - (باراكلور سينامويل ) 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون 16 ،

ومرة أخرى واعتمادا على ثابت التزاج لبروتوني الرابطة الايتيلينية

لمجموعة السينامويل نسند لهذا المركب الصيغة التالية :



I6 a

Hz	ثابت التزاج	التعددية	الاسناد	عدد البروتونات	PPm	مذيب
		s	- CH <sub>3</sub> (6)	3	2 . 28	CDCl <sub>3</sub>
		s	= CH (5)	1	5 . 90	
		d	2H(2' , 6')	2	7 . 39	
		m	2H(3' , 5')	2	7 . 67	
	J(α, β)=15 cps	d	= CH(α)	1	7 . 86	
	J(β, α)=15 cps	d	= CH(β)	1	8 . 32	
		s	OH	1	17 . 74	

جدول ( I - 7 )

---

لقد لاحظنا مع المركب 14 أن مجموعة الميثوكسي  $\text{OCH}_3$  لها فعل ميزوميري مانح له تأثير مباشر على الكثافة الالكترونية للحلقة البيرونية وقد استخلصنا هذا بدراسة الانزياح الكيميائي لبروتون الوضع 5 وميثيل الوضع 6 بنفس الطريقة نلاحظ مع مركبنا هذا أن بروتون الوضع 5 له انزياح كيميائي مساويا  $5.90 \text{ Ppm}$  وميثيل الوضع 6 له انزياح كيميائي مساويا  $2.28 \text{ Ppm}$ ، وعندما نقارن هاتين القيمتين بنتائج المركب 13 و 14 يظهر جليا الفعل الميزوميري لذرة الكلور كما يستخلص أن القوة النسبية لهذا التأثير أقل من تلك التي تظهر في حالة الميثوكسي .

I - 4 - 3 . مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

=====

سجل طيف المركب 16 بنفس الطريقة المتبعة في المركبات السابقة

ودونت الشروط الرئيسية التالية :

1040      1005      940      885      830      795      725

1625      1590      1520      1470      1410      1290      1240

1720      2850      3100  $\text{cm}^{-1}$  .

وجميع هذه الشروط تتناسب مع الصيغة البيرونية لمركبنا هذا مع تعدد الروابط الثنائية المترافقة ، ويلاحظ هنا أنه من الصعب التطرق لاثبات وجود الحلقة

*[Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page]*



البنزينية ثنائية التبادل بدراسة مجال الترددات 1670 الى 2000 سم<sup>-1</sup> نتيجة وجود الامتصاص الداخلي لمجموعات الكربونيل والروابط الايتيلينيية الاخرى .

I - 4 - 4 . مطيافية الأشعة فوق البنفسجية :  
=====

أنجز طيف الأشعة فوق البنفسجية لمركب 16 في الايتانول وسجلت أربع امتصاصات عظمى وهي كالتالي :

$\lambda_{MAX}$ .	Log $\epsilon$
350 nm	4 . 26
294 nm	4 . 35
259 nm	4 . 27

نلاحظ أن الحلقة البيرونية تمتص في مجالها المعهود ، أما مجموعة السينامويل فيسند لها الامتصاص عند 350 nm وهنا يجدر بنا أن نشير الى أن الامتصاص في مجلته يتم نحو الطول الموجي الأصغر بالمقارنة مع المركب 14 نتيجة الفعل الميزوميري الضعيف لذرة الكلور .

ولا شك أنه من الممكن تخصيص دراسة معمقة للفعل الميزوميري لمبادل الحلقة البنزينية بدلالة مجال الامتصاص في طيف الأشعة فوق البنفسجية وبدلالة الانزياح الكيميائي لبريون الوضع 5 للحلقة البيرونية وسنحاول التطرق لمثل هذه الظاهرة في الدراسات المستقبلية .



## الجزء العملي

### 1 - تحضير المركب 3 - سينامويل 4. هيدروكسي 6 - ميتيل 2 - بيرون 13

جهاز حوالة مسطحة القعر ذات ثلاثة فتحات سعتها 500 ml تجهز  
بمحرك ميكانيكي ومبرد عكوس وقمع تنقيط .

ضع 34 غرام ( 0.20 مول ) من حمض الدييدروأسيتيك و 3 ، 21 غرام ( 0.20 مول )  
بنزالدهيد و 6.5 ml بيبيريدين في 150 ml كلورفورم .

سخن مزيج التفاعل من 6 - 8 ساعات عند الدرجة 60° ، التحريك الميكانيكي الجيد  
يبدأ مع بداية التسخين المرجع ، بعد انتهاء مدة التسخين أترك مزيج التفاعل  
ليبرد ، ثم أنزع الماء المتكون في التفاعل بواسطة جهاز دين ستارك ، أفصل  
الكلورفورم المتبقي عن طريق التبخير ، ناتج التفاعل هو مركب صلب ذو لون  
برتقالي ينصهر عند 130 - 132° .

أعد البلورة في مذيب الايتانول أو الميتانول ، مردودية التفاعل تساوي 50 % .

### 2 - تحضير المركب 13 بالطريقة الثانية :

أعتمد على نفس الخطوات الواردة في التجربة الآتفة الذكر 1 ، وفيها استعمل  
مزيج قاعدي متكون من البيريدين والبيبيريدين ضع 34 غرام ( 0.20 مول )  
من حمض DHA و 3 ، 21 غرام ( 0.20 مول ) الدهيد بنزويك و 3 ، 3 ml بيبيريدين مع  
3.3 ml بيبيريدين في 150 ml كلورفورم .



تحصل على مركب صلب له نفس الخواص الكيميائية والفيزيائية مع المركب المحضري التجربة 1° ، إلا أن هذه الطريقة تزودنا بمردود مرتفع يقدر بـ 60 % .

3 - تحضير المركب 3 - (باراميتوكسي سينامويل ) 4 هيدروكسي 6 - ميثيل 2 بيرون 14  
=====

ضع 42 غرام ( 0.25 مول ) من حمض الديهيدرو أستيك و 42.5 غرام ( 0.31 مول ) باراميتوكسي بنزالدهيد و 6.3 ml بيبيريدين في 140 ml كلورفورم . سخن مزيج التفاعل من 5 - 6 ساعات عند الدرجة 60° ، تحصل على مركب صلب ذو لون أصفر ، درجة انصهاره 210° .

ولتنقيته ألجأ الى عملية إعادة البلورة مستعملا مزججا من :

الايثانول - ثنائي ميثيل فورماميد ( D.M.F ) ، مردودية التفاعل تساوي 65 % .

4 - تحضير المركب 14 بالطريقة الثانية  
=====

أعتمد على نفس الخطوات الواردة في التجربة 3 :

ضع 42 غرام ( 0.25 مول ) من حمض D.H.A و 5 ، 42 غرام ( 0.31 مول ) الدهيد ميتوكسي - 4 بنزويك و 3 ml بيبيريدين مع 3 ml بيبيريدين في 150 ml كلورفورم وتتبع نفس الخطوات الواردة في التجربة الاولى رقم 1° السابقة تحصل على مركب له نفس خواص المركب 14 المحضري التجربة رقم 3° ، مردودية هذه الطريقة تساوي 75 % .



5 - تحضير المركب 3- (بارانيترو سينامويل ) 4- هيدروكسي 6- ميتيل 2- بيرون 15  
=====

ضع 42.04 غرام ( 0.25 مول ) من حمض الديهيدرو أستيك ، و 53 ، 34 غرام  
( 0 ، 25 مول ) بارانيترو بنزالدهيد ، 4 ، 6 ml بيبيريدين في 145 ml كلورفورم .  
سخن مزيج التفاعل من 6 - 7 ساعات عند الدرجة 60 °م ، تحصل على مركب ذو لسون  
قريب من الأصفر ينصهر عند 245 °م ، استعمل لعطية البلورة مزيجاً من كلورفورم - خلاص  
الايثيل ، مردودية التفاعل تساوي 55 % .

6 - تحضير المركب 15 بالطريقة الثانية :  
=====

ضع 42.04 غرام من حمض DHA و 54 ، 34 غرام الدهيد نيترو - 4 بنزويك ، و 3.6 ml  
بيبيريدين مع 3.6 ml بيبيريدين في 145 ml كلورفورم .  
أتبع نفس مراحل التجربة الاولى رقم 1° السابقة ، تحصل على نفس المركب المحضرفي  
التجربة 5° بمردودية تساوي 61 % .

7 - تحضير المركب 3 (باراكلور سيناميل ) 4 هيدروكسي 6 ميتيل 2- بيرون 16  
=====

ضع 42.05 غرام ( 0.25 مول ) من حمض الديهيدرو أستيك ، و 14 ، 35 غرام ( 0.25 مول )  
باراكلور بنزالدهيد و 6 بيبيريدين في 140 ml كلورفورم .  
سخن مزيج التفاعل من 5 - 7 ساعات عند الدرجة 60 °م ، تحصل على مركب صلب  
أصفر درجة انصهاره 159 - 160 °م ، ولتنقيته استعمل الايتانول ، مردودية  
التفاعل تساوي 50 % .

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is extremely faint and illegible due to low contrast and fading. It appears to be organized into several paragraphs or sections, but the specific content cannot be discerned.



8 - تحضير المركب 16 بالطريقة الثانية :  
 =====

ضع 42.05 غرام من حمض DHA و 35.14 غرام من الدهيد كلور  
 - 4 بنزويك ، و 3.4 ml بيريدين مع 3.4 ml بيبيريدين في 140 ml  
 كلوروفورم .

ويتتبع مراحل التجربة الاولى رقم 1\* ، تحصل على مركب صلب  
 له نفس خواص المركب المحضر في التجربة 7\* بمردودية  
 تساوى 54 % .

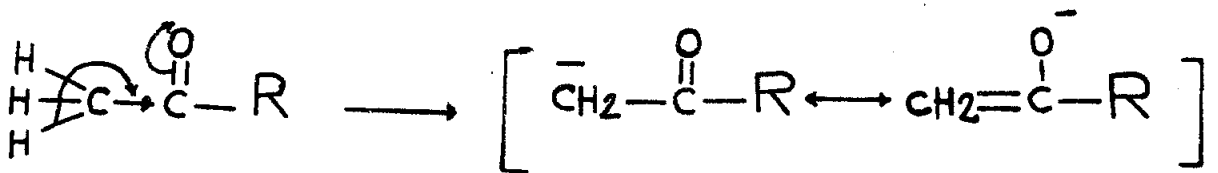
---

## I - 5 . آلية التفاعل :

بعد الدراسة الطيفية الشاملة وبعد التطرق لجميع التفسيرات التي تسمح بالتعرف على البنية التركيبية لمركباتنا ، يجدر بنا أن نتطرق بأسهاب إلى آلية التفاعل .

### فعالية الزمرة الكربونيلية وهيدروجينات الوضع $\alpha$ :

تتميز الزمرة الكربونيلية للوظيفة الألد هيدية والسيتونية بفعاليتها العالية ، ويعمل ذلك بأن انزياح الغمامة الالكترونية فيها نحو الاكسجين الأكثر كهروسلبية نتيجة الفعل التحريضي الجاذب فيكسبها الخاصية النوكليوفيلية بينما تعود الخاصية الالكتروفيلية لذرة الكربون . ومن جهة أخرى يسجل الفعل التحريضي المانع لزمرة الميثيل وضع  $\alpha$  مما يزيد حركية ذرات الهيدروجين الموجودة في الوضع  $\alpha$  فقط بالنسبة للزمرة الكربونيلية كما يلي :



---

## تكايف الألد هيدات والسيتونات :

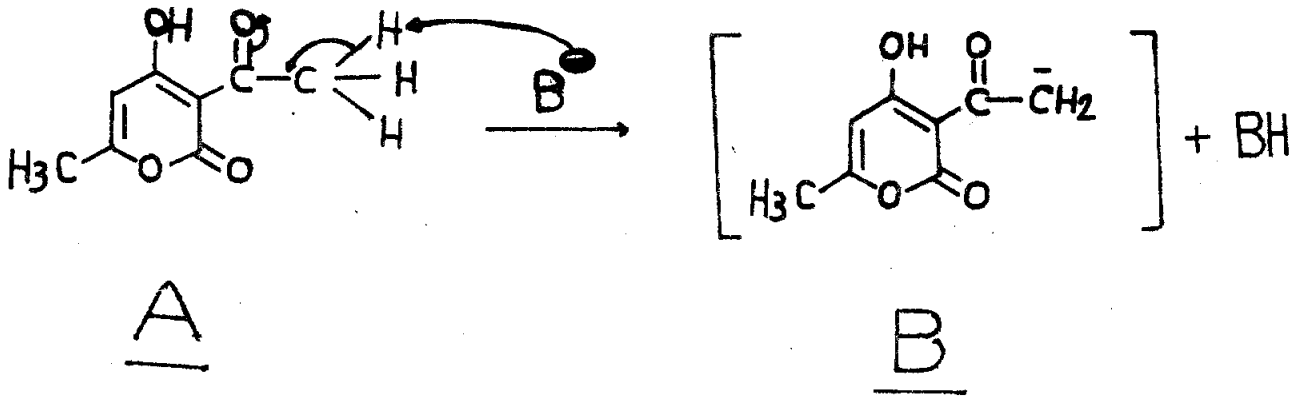
=====

التكايف المزوج للألد هيدات والسيتونات يتم باشتراك ذرات هيدروجين  
الوضع  $\alpha$  بالنسبة للزمرة الكربونية ويفسر ذلك بحركيتها العالية وقدرتها  
الكبيرة على التفاعل .

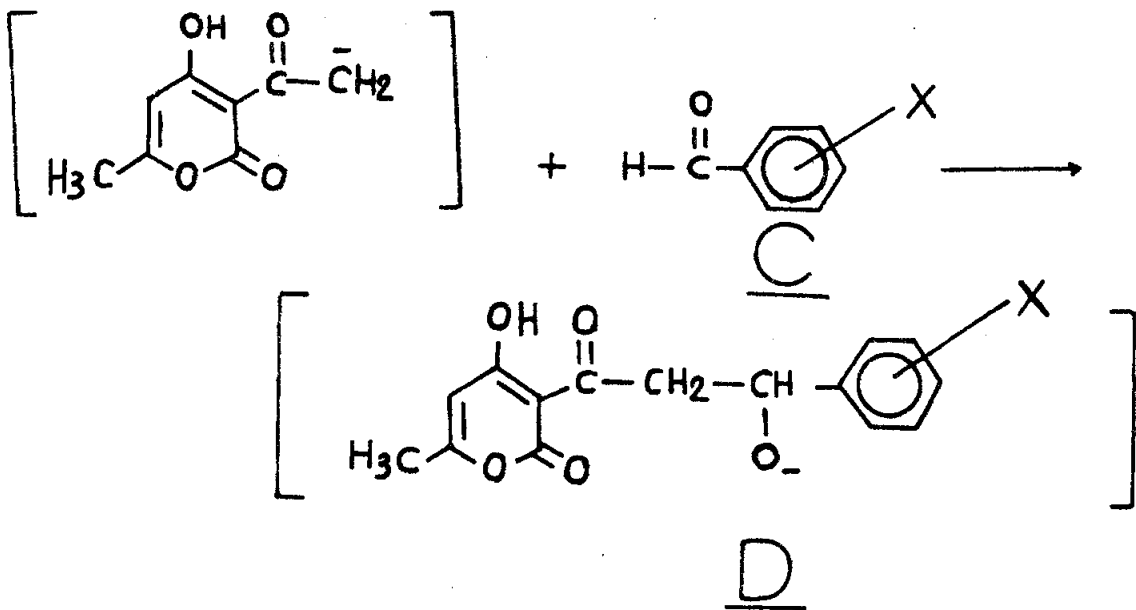
ولعل من المفيد أن نذكر في هذا السياق التفاعلات المشابهة آلتها  
لمركباتنا وهي تفاعلات التكايف لكلين بين الألد هيدات العطرية  
والسيتونات لتعطي في وجود العامل الحفاز مركبات سيتونية  $\alpha$  ،  $\beta$   
غير مشبعة .

أما نحن وفي إطار عملنا أستعملنا البيريدين و البيبيردين  
كموامل مساعدة على تكايف كلين ، ولمثل هذه العوامل الحفازة  
القدرة على الاتحاد مع برتون الوضع  $\alpha$  لمجموعة الأستيل لحمض D.H.A  
فتشكل أيونا سالبا مستقرا بالهجين الطنيني ، ويفسر ذلك العمل  
الميزوميري لمجموعة الكربونيل الذي يؤدي إلى انزياح ثنائية الإلكترونات  
II جزئيا باتجاه الأكسجين فتكسبها الخاصية النوكليوفيلية ، ويصبح  
كربون الكربونيل الكثر فيليبيا له شحنة موجبة وبذلك يسهل  
ازاحة ذرة الهيدروجين على هيئة برتون بواسطة العامل الحفاز ويساعد  
على ذلك العمل التحريضي والطنيني المتبادل بين زمرة الميتيل ومجموعة  
الكربونيل .

---

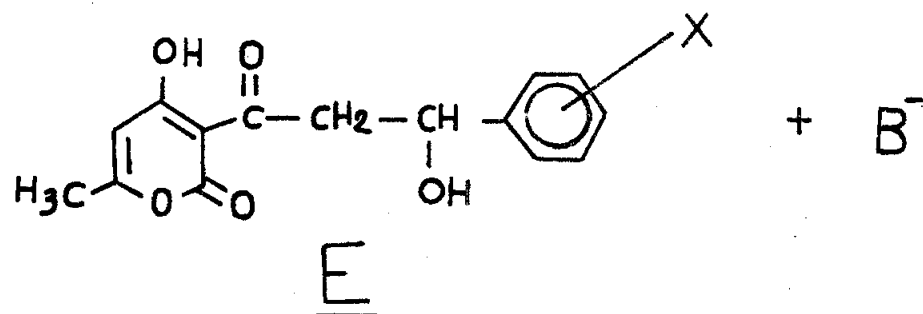
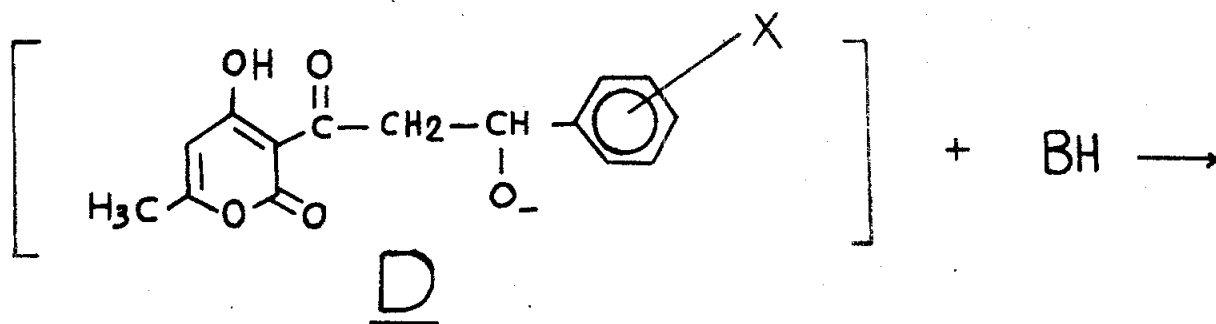


لهذا الكريمانيون ( الشاردة المالبة ) قدرة التفاعل العالية حيث تقوم هذه الثنائية الحرة بهجوم محب للنواة على الألد هيد العطري ومساعدة العامل الحفاز تتحد ذرة كربون الوضغ  $\alpha$  لمجموعة الأستيل لحمض D.H.A مع زمرة الكريونيل للألد هيد العطري لتكوين المركب التالي :



---

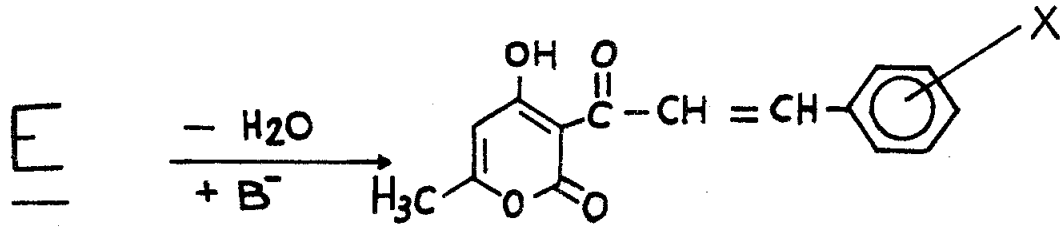
يتميز المركب D بعدم الثبات نتيجة الكهروسلبية العالية على ذرة الأكسجين  
وعليه تشاطر الخاصية النوكليوفيلية هذا الأخير فتسمى مطالبة بتزويده  
بالبروتون المأخوذ من طرف العامل الحفاز .



وتجدر الاشارة هنا أن مواصلة جذب الأكسجين لـ لا لكترونات يسهل من مهمة  
العوامل الحفازة على الاتحاد مع ذرة هيدروجين أخرى للوضع  $\alpha$  بالنسبة  
لمجموعة الكربونيل ، فيستفيد كربون هذا الأخير بكثافة الكرونية عالية  
تمكنه من فصل مجموعة هيدروكسيل الوضع  $\beta$  نتيجة التأثير الا لكتروني  
المتبادل بين كربوني الوضعين  $\alpha$  و  $\beta$  بالنسبة لزمرة الكربونيل  
ويفسر ذلك بنزع جزئي الماء من المركب وتعرف هذه الظاهرة باسم  
التكاثف الكروتوني .

---

وبه نحصل على الصيغة التركيبية النهائية الأكثر ثباتاً ، ويرجع  
 نبات هذا المركب الى ترافق مجموعة الكربونيل مع الرابطة  
 الايتيلينية :



F

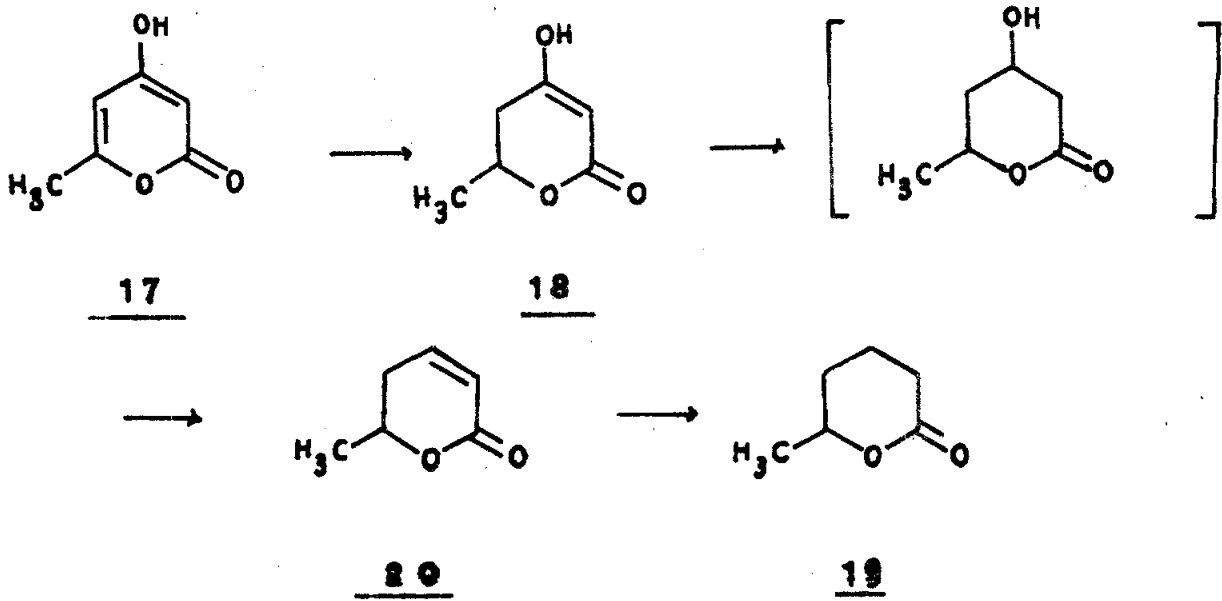
المركب النهائي يعرف باسم :

- 3 - سينامويل 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون .

---

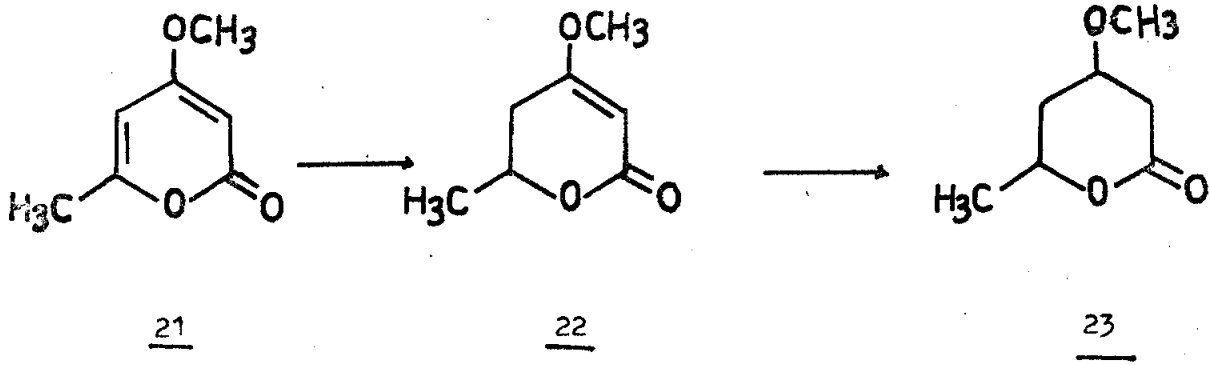
## II - 1 - 1. تفاعلات الهدرجة.

لقد درست تفاعلات هدرجة بعض المركبات البيرونية في مخبرنا وكان الغرض من هذه الدراسة الحصول على مركبات تهاجر فيها رابطة ثنائية معينة .  
ومن بين المركبات التي درست في هذا الميدان نذكر:  
4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون ( 24 ) وقد حددت بدقة طريقة الهدرجة للحصول على مركب معين من بين كل المركبات الناتجة عن هذا التفاعل .

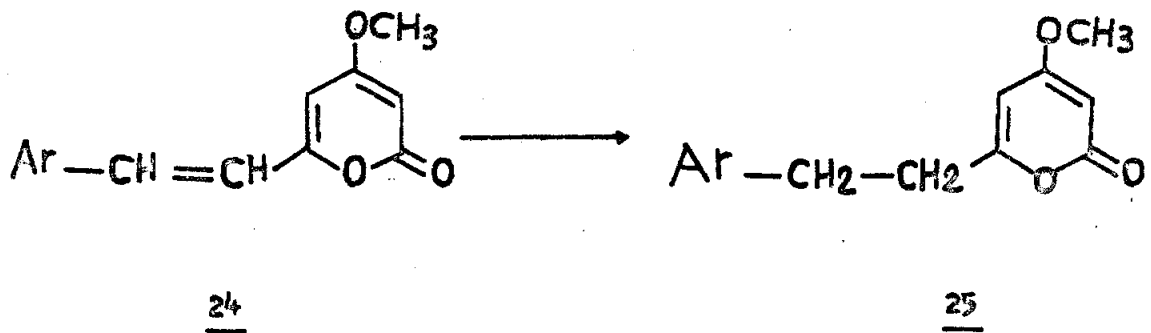


اما المركب الثاني فهو : 4 - ميتوكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون وه يمكن الحصول على مركبين ( 24 ) .





المركب الثالث هو : 6- ستيريل 4- ميتوكسي 2 - بيرون 6 فينما كان من المنتظر بعد عملية الهدرجة الحصول على عدة مركبات لم ينتج عنها الا مركب واحد ( 25 ) .



يلاحظ هنا أن الهدرجة لا تتم الا على مستوى الرابطة المضاعفة لجمموعة ستيريل وهذا بالرغم من تطبيق هدرجة الحلقة البيرونية . غير أنه وحسب ما جاء في براءة اختراع (38) فانه في مثل هذه الظروف نحصل على مركب اختزال الرابطة المضاعفة الخارجة عن الحلقة البيرونية وكذلك الرابطة  $\text{C}_5 = \text{C}_6$  لهذه الحلقة



ورغم كسل الجهود المبذولة في المخبر فلم تتمكن من التوصل الى مثل هذه المركبات وهذا ليس بالغريب لأن أغلب نصوص براءات الاختراع تحتفظ بسرًا لا يمكن بدونه إعادة التجربة والحصول على المركب الموصوف .

فاعتمادا على كل هذه الأعمال حوالتنا من جهة دراسة طريقة هدرجة الرابطة المضاعفة  $C=C$  لمجموعة السينا موبيل وحدها في بعض مركباتنا المدروسة في هذا البحث .

---

III - 1 - 2. هدرجة 3- ( 4- ميتوكسي سيناميل ) 4- هيدروكسي 6- ميتيل 2- بيرون ( 14 ) .  
=====

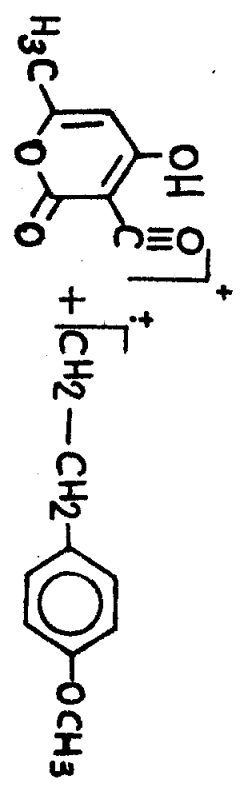
لقد تتطلب هذه العملية دراسة الشروط المختلفة من درجات الحرارة والضغط ونوع الحفاز، وأحسن طريقة توصلنا إليها هي تلك التي تستعمل فحم البالاديوم بنسبة 10% كعامل حفاز في خلايا الايتيل تحت درجات الحرارة الاعتيادية وضغط من غاز الهيدروجين يقارب 15  $\text{Kg/cm}^2$  .  
ورغم كل المحاولات فاننا لم نتسكن من رفع قيمة مردودية التفاعل التي لم تفق 40% من مركب صلب ينصهر عند 125° .

ولمعرفة صيغته البنوية تطرقنا للدراسة الطيفية التالية :

III - 1-3 . مطيافية الكتلة :  
=====

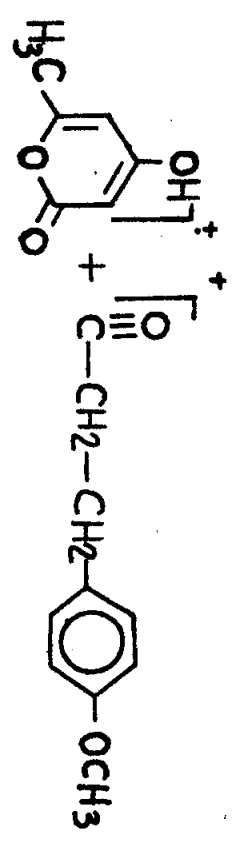
يظهر عند  $m/e = 288$  تنوع بشدة نسبية 41% ويمكن اعتباره كتصو ناشئ عن تأين الجزئي  $M^+$  . ومن هنا نلاحظ أنه تم فعلا ضم جزئ هيدروجين الى مركبنا 14 واصبحت كتلته الجزئية تساوي 288 ورمزله اذا بالرقم 26 .  
ولهذا التنوع تابع عند  $m/e = 289$  بنسبة 12% وهو النظير الاول لهذا المركب  $M+1$  .  
ونلاحظ على الطيف قلة التنوعات وضعف شدتها وفي الجدول ( III - 1 ) نوضح قيم القطع الأيونية وشدتها النسبية .

---



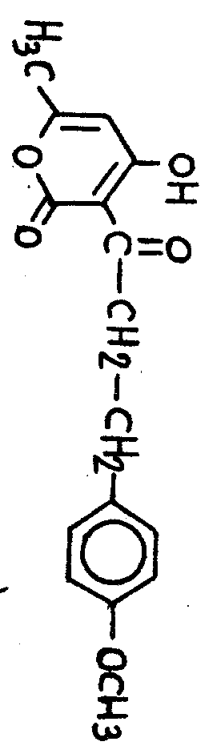
$C_7H_5O_4^+$

$C_9H_{11}O_7^+$

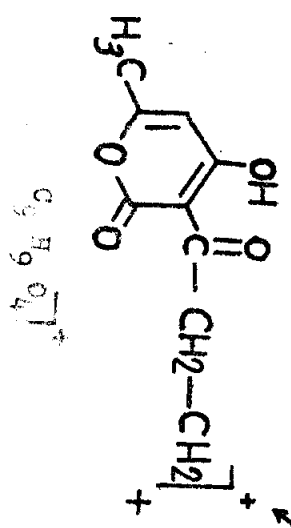


$C_6H_5O_3^+$

$C_{10}H_{11}O_2^+$

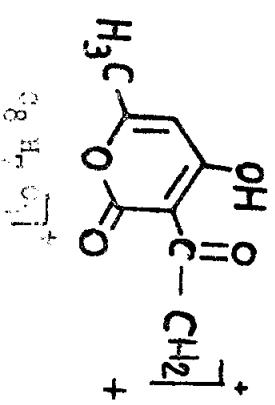


$C_{16}H_{16}O_5$



$C_9H_9O_4^+$

$C_7H_7O_7^+$



$C_8H_7O_7^+$

$C_8H_9O_7^+$

$\gamma$

$\beta$

$\alpha$

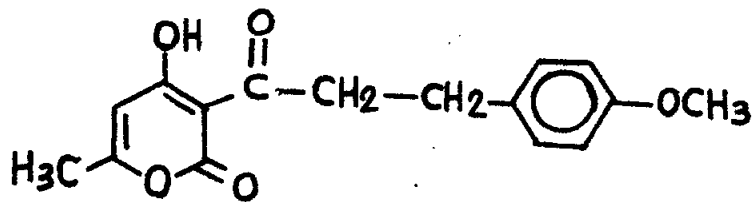
$\alpha'$

---

m/e	الشدة النسبية %	الشظايا الايونية
288	x 41	الايون الجزيئي $M^+$
167	x 2	$C_8H_7O_4^+$
155	x 18	$C_7H_5O_4^+$
135	x 6	$C_9H_{11}O^+$
121	x 100	النورالاساسي $C_8H_9O^+$

جدول ( II - 1 )

وقبل التطرق للتشظية المتوقعة لهذا المركب يجدر بنا ان نشير ان طيف R.E.N هو الذي ساعدنا على تحديد موقع ضم جزئي الهيدروجين للجزئي كما سنراه فيما بعد . وقد تبين بهذه الطريقة ان رابطة  $C=O$  لمجموعة السينامويل هي التي اختزلت وبهذا يمكن كتابة مركبنا على النحو التالي .



1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes the need for transparency and accountability in financial reporting.

2. The second part of the document outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data. It includes a detailed description of the experimental procedures and the tools used for data collection.

3. The third part of the document presents the results of the study, including a comparison of the different methods and techniques used. It discusses the strengths and weaknesses of each method and provides a summary of the findings.

4. The fourth part of the document discusses the implications of the study and provides recommendations for future research. It highlights the need for further investigation into the effectiveness of the different methods and techniques used.

5. The fifth part of the document concludes the study and provides a final summary of the findings. It reiterates the importance of maintaining accurate records and the need for transparency and accountability in financial reporting.

6. The sixth part of the document provides a detailed description of the experimental procedures and the tools used for data collection. It includes a list of the equipment and materials used and a description of the experimental setup.

7. The seventh part of the document presents the results of the study, including a comparison of the different methods and techniques used. It discusses the strengths and weaknesses of each method and provides a summary of the findings.

8. The eighth part of the document discusses the implications of the study and provides recommendations for future research. It highlights the need for further investigation into the effectiveness of the different methods and techniques used.

9. The ninth part of the document concludes the study and provides a final summary of the findings. It reiterates the importance of maintaining accurate records and the need for transparency and accountability in financial reporting.

10. The tenth part of the document provides a detailed description of the experimental procedures and the tools used for data collection. It includes a list of the equipment and materials used and a description of the experimental setup.

ويمكن الآن ان تتوقع التثظية على مستوى الروابط :  
 $\alpha$  ،  $\beta$  ،  $\gamma$  و لا وينتج عنها الشظايا الأيونية التالية :

التثظية حسب  $\alpha$  :

=====

ينتج من هذه التثظية أيونان الأول  $C_7H_5O_4^+$  والثاني  $C_9H_{11}O^+$  فالأول يظهر على الطيف عند  $m/e = 153$  بشدة 18% والثاني عند  $m/e = 135$  وبشدة تقارب 6% .

التثظية حسب  $\beta$  :

=====

ان مراجعة الطيف لا تسمح باثبات هذه التثظية لأنها لا تلاحظ أي نتوء عند  $m/e = 125$  ولا عند  $m/e = 163$  وهذا لا يسمح بعدم ترجيح هذه التثظية ولعلها تتم فعلا غير أن الشظايا الأيونية تتفكك بدورها بسرعة .

التثظية حسب  $\beta$  :

=====

ان هذه التثظية تتم فعلا والدليل على ذلك أن النتوء الأساسي  $m/e = 121$  يمكن اسناده للأيون  $C_8H_9O^+$  أما الأيون الثاني  $C_8H_7O_4^+$  فإنه لا أثر لنتوء عند  $m/e = 167$  ، لكن النتوء 121 يسند للنتوء الأساسي بشدة عظيمة 100% .

---

### التشظية حسب لا :

إذا تمت التشظية حسب لا فإنه من الممكن أن نحصل على أيونات عند  $m/e = 107$  وأيون  $O_4^+$  و  $H_9$  و  $C_9$  له تنوع عند  $m/e = 181$  غير أنه لا يظهر على الطيف أي تنوع عند هذين القيمتين أن دراسة هذا الطيف ولو أنها لم تسمح بإثباته ككل طرق التشظية المقترحة فإنها تؤكد أن المركب له الصيغة المقترحة 26 . ومن جهة أخرى فإن التشظية حسب B بنتوتها الأساسي عند  $m/e = 121$  هي خير دليل على أن الرابطة متباعدة عند هذا المستوى ، ولقد لاحظنا في دراسة كل المركبات السابقة أن مثل هذه التشظية لا تتم لأن الرابطة مضاعفة .

### II - 1 - 4 . مطيافية الرنين المغناطيسي النووي :

أجريت طيف R.M.N. لمركب 3- (بارا ميتوكسي بنزيل أسيتيل ) 4- هيدروكسي 6- ميتيل 2- بيرون 26 بجهاز  $E M 360$  وأستعمل رباعي ميتيل السيلان كمرجع داخلي . أول ما يلفت النظر في هذا الطيف هو غياب التنوعات التي أسندت لبروتوني الرابطة المضاعفة  $CH=CH$  لمجموعة السينامويل في المركب 14 ثم ظهور تنوعات متعددة عند 2،91 و 3،38 Ppm وهذا خير دليل على وجود مجموعتي ميتيلين  $CH_2$  .

ويستخلص من الطيف أن الحلقة البيرونية لن تتأثر من عملية الهدرجة لأن مجموعة الميتيل تعطي تنوعاً منفرداً وبروتون الوضع 5 لهذه الحلقة يبدى كذلك تنوعاً منفرداً عند مجال البروتونات الايتيلينية .

---

وعلى هذا الاساس تم اسناد نتوءات الطيف على النحو التالي :

المذيب	$\delta$ PPM	عدد البروتونات	الاسناد	التعددية Hz
CCl <sub>4</sub>	2.23	3	-CH <sub>3</sub> (6)	s
	2.83	2	-CH <sub>2</sub> بنزيل	m
	3.25	2	-CH <sub>2</sub> اسيتيل	m
	3.74	3	-OCH <sub>3</sub> (4)	s
	5.80	1	=CH(5)	s
	6.69	2	2H(2,6)	d
	7.19	2	2H(3,5)	d
	16.73	1	OH	s
CDCl <sub>3</sub>	2.28	3	-CH <sub>3</sub> (6)	s
	2.91	2	-CH <sub>2</sub> بنزيل	m
	3.38	2	-CH <sub>2</sub> اسيتيل	m
	3.79	3	-OCH <sub>3</sub> (4)	s
	5.90	1	=CH(5)	s
	6.78	2	2H(2,6)	d
	7.20	2	2H(3,5)	d
	16.59	1	OH	s

### جدول ( II - 2 )

ويجدر أن نشير هنا ان مجموعة الهيدروكسيل احتفظت بخاصيتها الاينولية مع تبادل رابطة هيدروجينية جزئية داخلية قوية ينتج عنها الامتصاص عند الحقل المنخفضة التي تفوق 16 PPM .



ولا يفوتنا هنا أن نشير أن الكثافة الالكترونية داخل الحلقة البيرونية قد تغيرت بالنسبة لما كانت عليه في المركب 14 ودليلنا على ذلك ظهور نتوء لبروتون الوضع 5 في مجال الحقول المضادة لمثل هذه الحلقة وبعبارة أوضح فإن الدوران الحر الناتج عن درجة الرابطة المضاعفة لمجموعة السينامويل يحدد الفعل التحريضي والميزوميري لهذه المجموعة .

III - 1 - 5 . مطيافية الأشعة تحت الحمراء :  
=====

أنجز طيف المركب 26 بالطريقة العادية ( مسحوق في برقم البوتاسيم )

ودونت شرائط الامتصاص الرئيسية التالية :

1190	1120	1075	1000	940	815	760	730
1700	1640	1610	1560	1510	1440	1340	1235
				$\overline{3110}^1$	2850	2025	1750

من بين كل هذه الشرائط تلاحظ تلك التي سبق اسنادها الى الحلقة البيرونية والى نواة البنزين تنائية الاستبدال أما عدم ترافق رابطة الكريونيل فهو يتجلى في ظهور شريط امتصاص شديد من 1700 -  $\overline{1750}^1$  ويمكن أن ينسب هذا الامتصاص لمجموعتي الكريونيل الاولى للحلقة البيرونية والثانية لمجموعة الأسييل .

---

ملء - 1 - 6 . مطيافية الأشعة فوق البنفسجية :

أنجز طيف المركب 26 في الايتانول ودونت قيم الامتصاص العظمى الى

التالية :

$\lambda$ MAX.	$\log \epsilon$
206 nm	4 . 26
228 "	4 . 32
285 "	4 . 19

نرى مع هذا المركب أن شرائط الامتصاص قد انزاحت بصورة عامة نحو الطول الموجي الأصغر ، وأكد أن هذا ناتج عن عدم وجود ترافق بين المجموعات الكروموفورية ، ولقد رأينا أن الترافق يتم بوجود الرابطة المضعفة  $C = C$  لمجموعة السينامويل ويمكن الاعتماد على هذا الانزياح لنبرهن على أنه قد ضم جزئي هيدروجين الى هذه الرابطة المضعفة .

لقد رأينا أن حمض D.H.A له شريط امتصاص عند 224 nm

والثاني عند 309 nm .

لنعتبر الآن أن مركبنا ناتج عن استبدال ذرة هيدروجين من مجموعة الاستيل

في حمض D.H.A بمجموعة ( 4 - ميتوكسي بنزيل ) .

نلاحظ إذا أن فعل هذا الاستبدال على طيف حمض D.H.A يؤدي من جهة الى

زيادة معتبرة في عامل الاطفاء ومن جهة أخرى فإنه لا يمكن القول بأن هناك

انزياح نحو الطول الموجي الأصغر في امتصاص الحلقة البيرونية وذلك لسبب

احتمال تداخل شرائط الامتصاص في مجال 220 - 300 nm وأحسن دليل على

هذا التداخل القيم المرتفعة لعامل الاطفاء

---

وهنا نذكر ان فعل مجموعة الميتوكسي على طيف فوق البنفسجي للبنزين نفسه يسبب انزياحا واحظا وامتصاصا مشددا في المنطقة 230 - 270 nm ولا شك فان هذا الشريط يظهر عند المجال ( 220 - 300 nm ) المشار اليه سابقا ويعرف هذا الشريط في مشتقات البنزين بشريط B .

ومن جهة اخرى لا يفوتنا ان نشير ان مركب 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون له شريط واحد عند 286 nm بعامل اطفاء يساوي (  $\epsilon = 7800$  ) وموقع هذا الشريط هو نفس موقع شريط مركب 26 ، فهل معنى هذا انه من الأفضل اعتبار مركبنا هذا مشتق من 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون باستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة 4 - ميتوكسي بنزيل أسيتيل ؟

للاجابة عن هذا السؤال حاولنا في البداية اعتبار قيمة امتصاص حلقة 2 - بيرون كامتصاص اساسي ثم نطبق طريقة " وودارد " Wood-Word التي تسمح بحساب الامتصاص الأعظمي غير أنه من التجارب الاولى تبين لنا انه يجب ادخال بعض التصحيحات على هذه الطريقة مع تحضير بعض المركبات التي تخرج عن نطاق بحثنا هذا .

وسنحاول في المستقبل القريب الشروع في تكملة هذه الدراسة النظرية .

---

II - 2 . هدرجة 3- (4-كلور سينامويل ) 4- هيدروكسي 6- ميثيل 2- بيرون 16

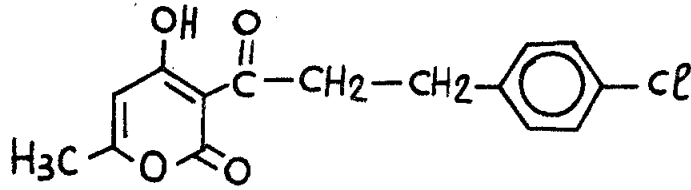
بعد عدة تجارب كان الغرض منها تحديد شروط هدرجة الرابطة المضاعفة لمجموعة

سينامويل المركب 16 توصلنا الى النتائج التالية :

يجب لهذا التفاعل استعمال مزيج البلاديم والفحم ( 10% ) تحت ضغط متزايد

من الهيدروجين لغاية 30 Kg/cm<sup>2</sup> في مذيب خلاط الايتيل وفي درجة الحرارة الاعتيادية .

وبهذا نحصل على 3- (بارا كلور بنزويل أسيتيل ) 4- هيدروكسي 6 ميثيل 2 بيرون 27 .



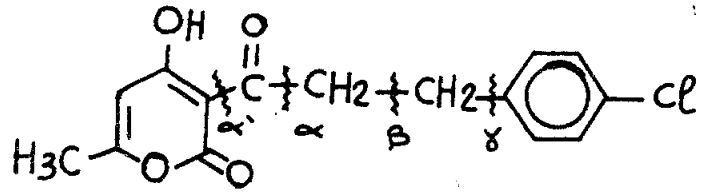
27

وبهذه الطريقة نحصل على أحسن مردودية تقدر بـ 60 %

II - 2 - 1 . مطيافية الكتلية :

كما فعلنا مع المركب 26 يمكننا توقع التثنية التالية لمركبنا هذا :

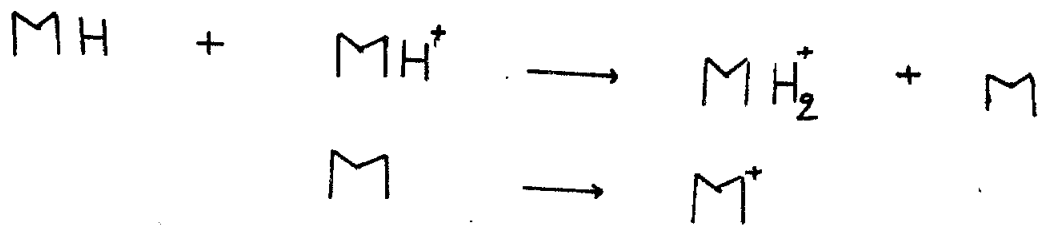
---



لهذا المركب الصيغة الجملية  $C_{15}H_{13}O_4Cl$  ونظريا يمكن التكهن بظهور نتوء عند  $m/e = 292$  وينسب هذا النتوء الى الأيون الجزيئي  $M^+$  لكن على الطيف لا نرى نتوء عند هذه القيمة بل نرى نتوء عند  $m/e = 293$  وبشدة نسبية مساوية 95% فهل معنى ذلك أن صيغة مركبنا المدروس ليست الصيغة المقترحة ؟

فطبعاً الجواب يكون بالنفي لأن ظهور نتوء عند  $m/e = 295$  بشدة تقارب 37% ينسب بكل تأكيد الى نظير الكلور 37 الذي يوجد في الطبيعة بنسبة 24.6% مع الكلور 35. فكيف تفسر اذا هذه الظاهرة ؟

- نرمز للمركب بـ  $MH$  وهذا لنمبر عن احتوائه لهيدروجين به خاصية حمضية معتبرة  
ثم نفترض التفاعل التالي :



---

في مثل هذا التفاعل نرى أن الجزيي يتأين ليعطي  $MH^+$  يتفاعل مع جزيي آخر لم يحصل له التأين وينتج عن هذا  $MH_2^+$  و  $M$  وهذا الأخير بدوره يتأين ويعطي  $M^+$  وفي هذه الحالة يظهر على الطيف: أيونان الأول عند  $m/e = 293$  ويسند لأيون  $MH_2^+$  والثاني عند  $m/e = 291$  ويسند إلى الأيون  $M^+$ . ان مثل هذا الافتراض يفسر نتائج الطيف غير أن ظهور عند  $m/e = 294$  لا نجد له تفسير إلا في وجود كمية قليلة جدا من مركب بصيغة مجتمعة  $C_{15}H_{15}O_4Cl$  ناتج عن ضم جزئيين من الهيدروجين وكمية لا تزيد عن 5% والآلا لكانا حظنا هذا الخليط بمطيافية R.M.N. ورغم كل الجهود المبذولة في تنقية هذا المركب فاننا دائما نحصل على نفس النتيجة وحتى باستعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة فاننا لم نحصل إلا على نقطة واحدة عند  $R_f = 0.83$ .

ولذا اكفينا بهذه التجربة للتأكد من نقاوة المركب فاننا نصبح لا محالة عاجزين عن تفسير ظهور التتوء عند  $m/e = 294$ . وفي الحقيقة فانه غالباً ما نستعمل هذه الطريقة الكروماتوغرافية السريعة والسهلة لمعرفة مدى نقاوة المركبات المستحضرة علماً بأن هناك طرقاً غير متوفرة لدينا لحل هذا المشكل مثل التحليلات والأنواع الأخرى للكروماتوغرافيا وسنكتفي في علمنا هذا بنتيجة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ونتطرق لميكانيكية التشظية.



التشظية حسب  $\alpha$  :

=====

ينتج عن هذه التشظية الأيون  $C_7H_5O_4^+$  بكتلة تساوي  $m/e = 153$  والأيون

الثاني  $C_8H_8Cl^+$  بكتلة تساوي  $m/e = 139$  لا حظ على الطيف تنوعا عند  $m/e = 154$

وتكون له الصيغة  $C_7H_6O_4^+$  ومن دون شك فان هذه الشظية ناتجة عن الأيون الذي

أشارنا اليه سابقا بـ  $MH_2^+$  .

أما الأيون الثاني فنرى فعلا على الطيف تنوعا عند  $m/e = 139$  بشدة تقارب 30%

أما نظير  $m/e = 141$  الحامل لكور 37 فهو غير موجود بالشدة المعينة 3؛ 1

ولذا يبقى هناك شك في هذا الاسناد نفسه فيما بعد .

التشظية حسب  $\alpha$  :

=====

ينتج عنها أيون حلقة البيرون  $C_6H_5O_3^+$  بكتلة تساوي  $m/e = 125$  وعلى الطيف

لا يظهر أي تنوع عند هذه القيمة . أما الأيون الثاني فهو  $C_9H_8ClO^+$  بكتلة  $m/e = 167$

فبالفعل يرى عند هذه القيمة تنوع بشدة 40% كما رأينا مع المركب السابق 26

فان تنوع  $m/e = 125$  لا يظهر وهذا لا يسمح اطلاقا بعدم ترجيح هذه التشظية .

التشظية حسب B :

=====

اذا تمت التشظية حسب هذه الرابطة نحصل على أيون  $C_8H_7O_4^+$  تكون

كتلته  $m/e = 167$  وهي نفس الكتلة التي سبق اعطاءها الأيون  $C_9H_8ClO^+$  المحصل عليه

بالتشظية وفق  $\alpha$  أما الأيون الثاني فهو  $C_7H_6Cl^+$  بكتلة  $m/e = 125$  .



قد نتوهم في بادئ الأمر أنه يصعب التفرقة بين نتوئي التثظية حسب  $\alpha$  ونتوئي التثظية حسب  $\beta$  غير أن وجود الكلور يسمح بالاسناد الصحيح . اننا نرى فعلا على الطيف تنوعا عند  $m/e = 167$  فهل هونائج عن التثظية حسب  $\alpha$  ؟ ويسند له اذا الأيون  $C_9H_8ClO^+$  أم هونائج عن التثظية حسب  $\beta$  ؟ ويسند له الأيون  $C_8H_7O_4^+$  . نحن نعلم أن للكلور نظير  $Cl$  37 يوجد في الطبيعة بنسبة 24% و 36% ولذا على الطيف نرى دائما تنوعا بين تفصلهما وحدتان  $m/e$  وتكون شدتها بنسبة 3:1 . فعلى الطيف نلاحظ فعلا تنوعا عند  $m/e = 167$  وليس له تابع عند  $m/e = 169$  يسمح باثبات وجود الكلور في هذا الأيون . ولذا لا يمكننا الآن نستخلص أن هذا الأيون هو  $C_8H_7O_4^+$  الناتج عند التثظية حسب  $\beta$  . واذا كان الامر كذلك فمثل هذا الأيون يفقد بكل سهولة وبالفعل فان الطيف يري تنوعا عند  $m/e = 139$  وهذا التنوع قد اشارنا اليه في التثظية حسب  $\alpha$  (أيون  $C_8H_8Cl^+$ ) وبما أنه حامل للكلور فلا بد من وجود نظير عند  $m/e = 141$  بالشدة المحددة 3:1 لكن شدة التنوع عند  $m/e = 141$  لا تخضع لهذه النسبة المعينة .

فخلاصة هذه المناقشة هي :  
=====

ان التنوع الذي يظهر عند  $m/e = 167$  يسند لأيون غير حامل للذرة الكلور وهو  $C_8H_7O_4^+$  (تثظية حسب  $\beta$ ) كما هو شأن تنوع  $m/e = 139$  ولذا يعتبر ناتج عن  $C_8H_7O_4^+$  بتخليه عن جزئي  $CO$  .



التشظية حسب  $\lambda$  :  
=====

ان التتوء الذى يظهر على الطيف عند  $m/e = 111$  يمكن اسناده للأيون  $C_6H_4Cl^+$

اما الأيون المقابل  $C_6H_9O_4^+$  فيظهر فعلا عند  $m/e = 181$  ولكن بشدة لا تفوق

6 % . وللأيون الأول فعلا نظيره نتوء عند  $m/e = 113$  بشدة توافق النسبة 3:1 .

بعد هذا يمكننا أن نرجح التشظية حسب  $\lambda$  .

لقد سبق أن درسنا تشظية الأيون  $C_6H_4Cl^+$  في المركب 16 وأعطينا ميكانيكية

التشظية حسب المصدر ( 29 ) بدون التطرق لدراسة نظير الكلور 37 اما الآن فيمكن

الرجوع الى هذه الدراسة :

اذا كان التتوء الذى يظهر على الطيف عند  $m/e = 85$  يسند للأيون  $C_4H_3Cl^+$  في

حالة عدم وجود النظير عند  $m/e = 87$  فاننا نعتبر هذا كاسناد خاطئ .

اما على طيف مركبنا المدروس فاننا فعلا نلاحظ نتوءا عند  $m/e = 85$  بشدة

100 % وهو التتوء الأساسي وليس له أى نظير عند  $m/e = 87$  ومعنى هذا أنه

يمكن اسناده لأيون الكلور بتدبيرين الحلقى  $C_4H_3Cl^+$  وسرى فيما بعد أن هذا

التتوء يسند للأيون  $C_4H_5O_2^+$  ناتج عن تشظية الحلقة البيرونية .

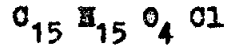
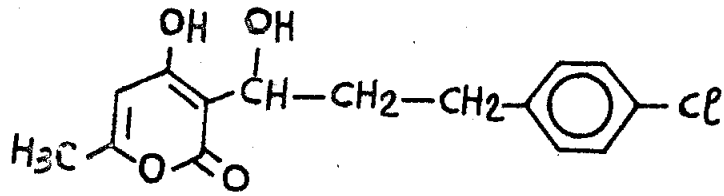
بعد هذه الدراسة لميكانيكية التشظية في هذا المركب نستخلص أن

نتوء  $m/e = 294$  لا يسند الى أى نظير للمركب 27 نظرا لشدة التمسبية

ولكن يمكن اسناده الى وجود كمية قليلة جدا من مركب تمت فيه هدرجة

مجموعة كبرونيل السينامويل :

---



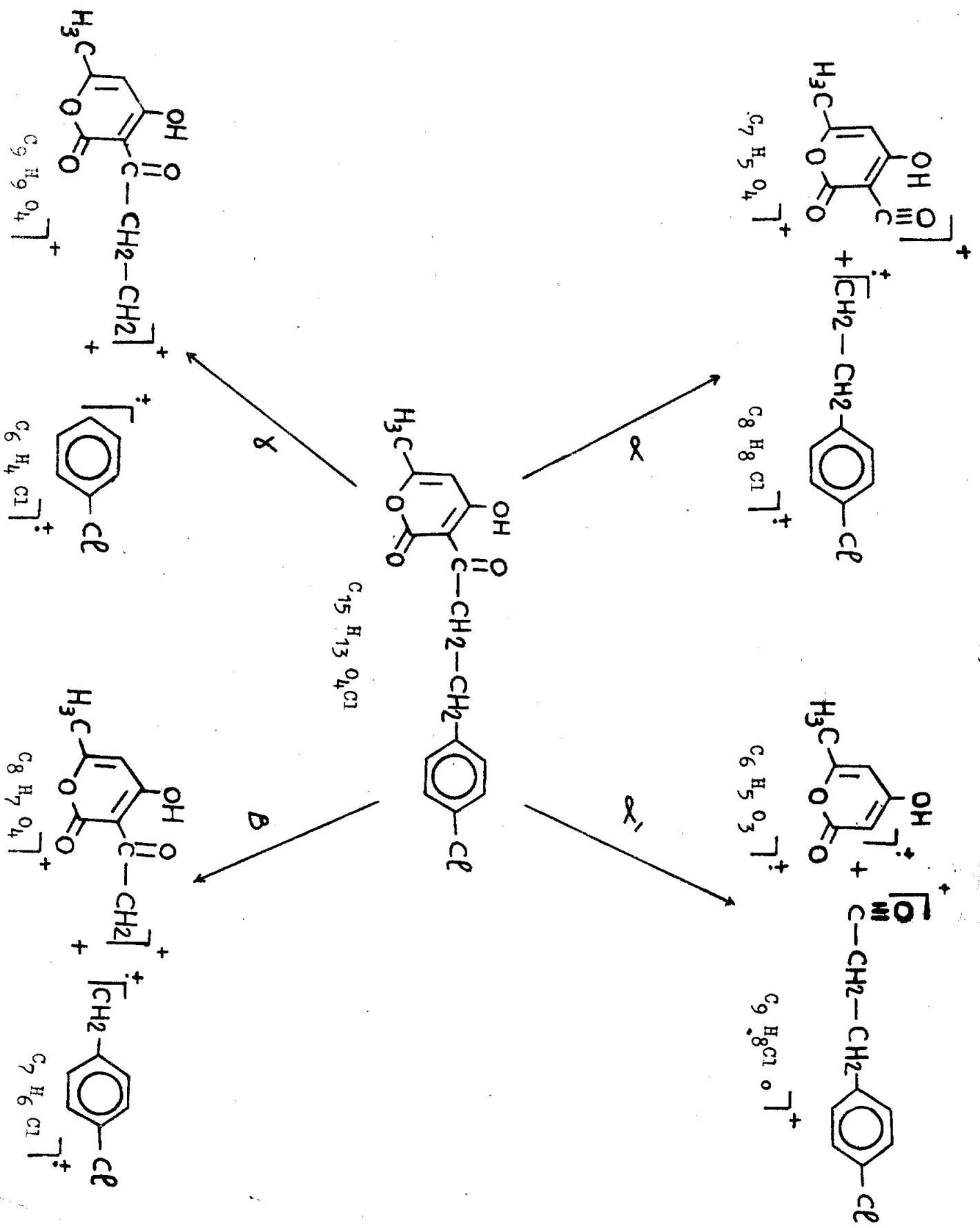
$$n/e = 294$$

وسنحاول في دراساتنا المستقبلية التوصل الى فصلة والحصول عليه بكمية معتبرة  
يمكن بها مواصلة دراسته .

m/e	الشدة النسبية %	الخطايا الأيونية
293	95 %	الايون الجزيئي $MH_2^+$
277	10 %	$(M - CH_3)^+$
265	10 %	$(M - CO)^+$
250	57 %	$(M - CO_2)^+$
235	33 %	$(M - CH_3 CO_2)^+$
181	6 %	$(C_9 H_9 O_4)^+$
167	40 %	$(C_8 H_7 O_4)^+$
139	53 %	$(C_8 H_8 Cl)^+$
111	21 %	$(C_6 H_4 Cl)^+$
85	100 %	النوع الأساسي $C_4 H_2 Cl^+$

جدول (II - 3)







II - 2 - 2 . مطيافية الرنين المغناطيسي النووي :

سجل طيف R. M.N لمركب 27 في المذيبات العضوية وأستعمل رباعي

ميتيل السيلان وأخذت النتوءات الرئيسية باجزاء الطيرون في الجدول (II - 4) .

المذيب	PPm	عدد البروتونات	الاسناد	التعددية	Hz
CD Cl <sub>3</sub>	2.28	3	- CH <sub>3</sub> (6)	S	
	3.04	2	بنزويل 2H	m	
	3.37	2	أستيل 2H	m	
	5.88	1	= CH (5)	S	
	7.18	4	= CH (2,6,3,5)	S	
	16.49	1	OH	S	
C Cl <sub>4</sub>	2.27	3	- CH <sub>3</sub> (6)	S	
	2.80	2	بنزويل 2H	m	
	3.18	2	أستيل 2H	m	
	5.78	1	= CH (5)	S	
	7.14	1	= CH (2,6,3,5)	S	
	16.47	1	OH	S	

جدول (II - 4)



من طيف هذا المركب نستخلص أن الهدرجة تمت فعلا على الرابطة  $C = O$  لمجموعة السينامويل . ويمكننا أيضا القول أنه لا يمكن بواسطة هذا الطيف اثبات وجود المركب الثاني المشار اليه عند دراسة طيف الكتلة بـ (27) وذلك لعدم ظهور التواءات التي توحى بوجود مركب له بروتون ثلاثي من نمط  $-CH_2-OH$  والذي يعطي عادة ثلاثية عند  $4 \text{ PPM}$  ، إلا إذا كان بنسبة قليلة لا تفوق 5% والتي لا يمكن ملاحظتها بجهاز مثل الذي استعمل في هذا البحث . ونلاحظ أن تواءات الحلقة البيرونية لها تقريبا نفس القيم التي سجلت مع المركب السابق 26 ، وهذه النتيجة توحى بعدم وجود ظاهرة الترافق الموجودة في المركبات الغير المختزلة . أما ظهور تواء بروتون مجموعة  $OH$  عند  $16 \text{ PPM}$  فيدل على محافظة المركب بالرابطة الهيدروجينية الجزئية الداخلية ، وموقع هذا البروتون يتوافق تماما مع وضع مثيلة في المركب السابق 26 .

### II - 2 - 3 . مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

أنجز طيف المركب 27 ، في مسحوق بروم بوتاسيوم وسجلت شرائط الامتصاص الرئيسية التالية بالترددات  $\text{سم}^{-1}$  :

1180	1155	1095	1040	1000	980	830	805
3100 - 2890	1715	1640	1610	1550	1445	1430	1400

كل هذه الشرائط المتعددة توحى بوجود حلقة البيرون - 2 والحلقة البنوية ثنائية الاستبدال اما الشريط القوي يظهر عند  $1715 \text{ cm}^{-1}$  فإنه لا محالة راجع الى مجموعة  $C = O$  السيتونية الغير مترافقة .

---

اما الشريط العريض بين 2890 - 3100 سم<sup>1</sup> فيسند لجموعه المشاركة في  
رابطة هيدروجينية جزئية داخلية ( ظاهرة التمخبل )

II - 2 - 4 . مطيافية الأشعة فوق البنفسجية :  
=====

سجل طيف المركب 27 في الايتانول ودونت القيم العظمى بدلالة الاطوال

$\lambda$ MAX.	nm	الموجيه المقدره بـ Log $\epsilon$
206	nm	4 . 28
222	"	4 . 38
259	"	3 . 73
305	"	4 . 13

فبالنسبة لطيف المركب السابق 26 نلاحظ ظهور شريط جديد عند  $\lambda_{MAX} = 259$  مع  
المحافظة على امتصاص الحلقة البيرونية عند 305 nm . وقد يمكن اسناد هذا  
الشريط الجديد الى مجموعة الكلور بنزول غير أن معامل الاطفاء له قيمة مرتفعة  
جدا لا تتوافق مع امتصاص الكلور بنزين الذي له معامل اطفاء لا يفوق 190  
(  $\text{Log } \epsilon = 2.28$  ) اذا فان هناك تداخل في شرائط الامتصاص ويصعب اسناد هذا الشريط.  
غير أنه يمكن وبقليل من التحفظ أن نقول ان مجموعة كربونيل الوضع 3 لم تهدرج ولعلها  
هي التي زادت في قيمة  $\epsilon$  السابقة الذكر .

من خلال هذه الدراسة الطيفية يمكننا أن نصل الى الخلاصة الآتية :

ان الطريقة المعتمدة في هدرجة مركبنا قد ساعدت فعلا على الهدرجة الانتقائية للرابطة

C = C لجموعه السينامويل مع المحافظة على حلقة البيرون - 2 .

---

III - 3 . اختزال 3- (بارانيترو سينامويل ) 4- هيدروكسي 6- ميتيل 2- بيرون .

فما بعدة تجارب للوصول الى طريقة تسح لنا بهدرجة الرابطة  $C = C$  لجموعة السينامويل مع الاحتفاظ بحلقة البيرون - 2 . وكانت أحسن طريقة تلك التي تعتمد علي استعمال البلاديوم كعامل حفاز في وسط مذيب أسيتات الايتيل عند درجة الحرارة الاعتيادية وضغط الهيدروجين يساوي  $20 \text{ Kg/cm}^2$  نحصل على مركب خام لزج لقينا صعوبة في تنقيته، وعندما استعملنا كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة تبين لنا أن ناتج التفاعل خليط من مركبين ، وسنأتي بعملية استخلاص المركب الصلب النقي الذي ينصهر عند  $102^\circ \text{م}$  . وفيما يلي نتعرض لدراسة المركب الصلب الذي تم فصله ، وهو :

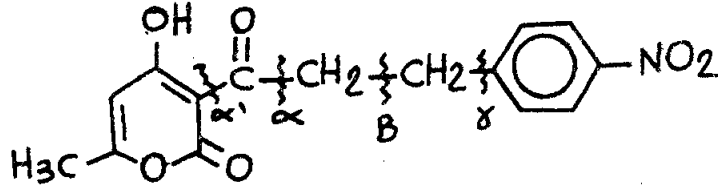
3- (بارانيترو بنزويل اسيتيل ) 4- هيدروكسي 6- ميتيل 2- بيرون 28 .

II - 3 - 1 . مطيافية الكتلة :

عندما تتم هدرجة الرابطة  $C = C$  للسينامويل نحصل على مركب له الصيغة الجملية  $C_{15}H_{13}NO_6$  بكتلة تساوي 303 . نلاحظ فعلا على الطيف تنوعا عند  $m/e = 303$  ويسند الى الأيون الجزئي الذي له شدة نسبية تقارب 32 % . من جهة أخرى نلاحظ أن مركبنا يتوافق مع " قاعدة الأزوت " والتي مفادها أن كل مركب عضوي له كتلة جزيئية تساوي عددا فرديا يحتوي حتما على عدد من ذرات الأزوت . اما النظير  $m + 1$  فيظهر بشدة نسبية تساوي 9 % علما بأن التنوع الاساسي 100 % هو الذي يظهر عند  $m/e = 56$  .

---

وكما فعلنا مع جميع المركبات نحاول الآن التعرض لميكانيكية التثظية بأنواعها  
الأربعة التالية :



التثظية حسب  $\alpha$  :  
=====

ينتج عنها أيون  $C_8H_8NO_2^+$  عند  $m/e = 150$  ويظهر فعلا على الطيف بشدة  
نسبية تساوي 20% والأيون الثاني عند  $m/e = 153$  نراه على الطيف بشدة 23% .  
إذا فهذه التثظية تتم وتوافق بنية المركب المقترح 28 .

التثظية حسب  $\beta$  :  
=====

هذه التثظية تؤدي إلى أيون حلقة البيرون  $C_6H_5O_3^+$  بكتلة 125 فعلى الطيف  
لا نرى نتوءا عند هذه القيمة كما نرى النتوء المقابل للأيون الثاني  $C_9H_8NO_3^+$  بكتلة  
178 . لكن لا يمكن أن نستبدل بهذا نستخلص أن هذه التثظية غير محتملة لأن كلا  
الأيونين يتشظى بدوره ، الأيون الأول يفقد على التوالي CO و CO<sub>2</sub> وينتج عنه  $C_5H_5O_2^+$   
( 97 = m/e ) و  $C_5H_5O^+$  ( 81 = m/e )

---

ونراهما فعلا على الطيف اما للأيون الثاني  $C_9H_8NO_3$  فيمكنه التخلي عن مجموعة CO ويعطي نتوءا عند  $m/e = 150$  ويرى على الطيف كما يمكن أن يفقد ذرة اكسجين من  $NO_2$  وهو ما نراه فعلا على الطيف (نتوء عند 162) .

التشظية حسب  $\beta$  :  
=====

ينتج عنها أيون  $C_8H_7O_4^+$  بكتلة  $m/e = 167$  ليس له أثر على الطيف والأيون الثاني  $C_7H_6NO_2^+$  وهو كذلك لا يظهر على الطيف غير أن هذا الأيون يعرف بسهولة فقدان NO ونحصل على أيون  $C_7H_6O^+$  ويظهر فعلا نتوءا عند  $m/e = 106$  .  
وسنرى في الدراسة التي نخصصها للنظاميا الحاملة للحلقة البنزينية مع مجموعة  $-CH_2^+$  كيف يمكن ترجيح التشظية حسب B .

التشظية حسب  $\gamma$  :  
=====

ان الأيون الناتج عن هذه التشظية  $C_6H_4NO_2^+$  ( $m/e = 122$ ) لا يظهر على الطيف وكما سبق لهذا الأيون فقدان ذرة اكسجين من  $NO_2$  وينتج عنه أيون  $C_6H_4NO$  بكتلة  $m/e = 106$  ونرى على الطيف نتوءا عند هذه القيمة يرجح فعلا هذه التشظية .  
اما الأيون الثاني الناتج عن هذه التشظية فهو  $C_9H_9O_4^+$  ( $m/e = 181$ ) ولا نرى له أثر على الطيف غير أنه يمكن أن يتخلي على جزئي  $CH_2=CH_2$  ونحصل على أيون  $C_7H_5O_4^+$  وهو نفس الأيون الناتج والذي يظهر في حالة التشظية حسب  $\alpha$  ب  $m/e = 153$  ويرى على الطيف بنسبة 23% وهنا يقع التباس في معرفة ما اذا كان ناتج التشظية  $\alpha$  أو  $\gamma$  وكما رأينا سابقا فان مثل هذه المسائل تحل باستعمال النظائر المدوترة .



ورغم هذا الالتباس فإننا نستطيع ان نعتد على التور الذي يظهر عند  $m/e = 106$  لنرجح هذه التمشيطية .

m / e	الشدة النسبية %	الشطايا الايونية
303	x 32	الايون الجزيئي $M^+$
178	x 20	$C_9 H_8 O_3^+$
162	x 28	$C_9 H_8 NO_2^+$
153	x 23	$C_7 H_5 O_4^+$
150	x 20	$C_8 H_8 NO_2^+$
106	x 27	$C_7 H_6 O^+$
56	x 100	التور الاساسي

### جدول ( II - 5 )

لقد حاولنا انجاز طيف الرنين المغناطيسي النووي لهذا المركب فميراننا لم نجد له المذيب الملائم . ولهذا اكتفينا في الحقيقة بدراسة مطيافية الكتلة ومطيافية IR و UV .

1. The first part of the document is a list of names.

2. The second part of the document is a list of names.

3. The third part of the document is a list of names.

4. The fourth part of the document is a list of names.

5. The fifth part of the document is a list of names.

6. The sixth part of the document is a list of names.

7. The seventh part of the document is a list of names.

8. The eighth part of the document is a list of names.

9. The ninth part of the document is a list of names.

10. The tenth part of the document is a list of names.

11. The eleventh part of the document is a list of names.

12. The twelfth part of the document is a list of names.

13. The thirteenth part of the document is a list of names.

14. The fourteenth part of the document is a list of names.

15. The fifteenth part of the document is a list of names.

16. The sixteenth part of the document is a list of names.

17. The seventeenth part of the document is a list of names.

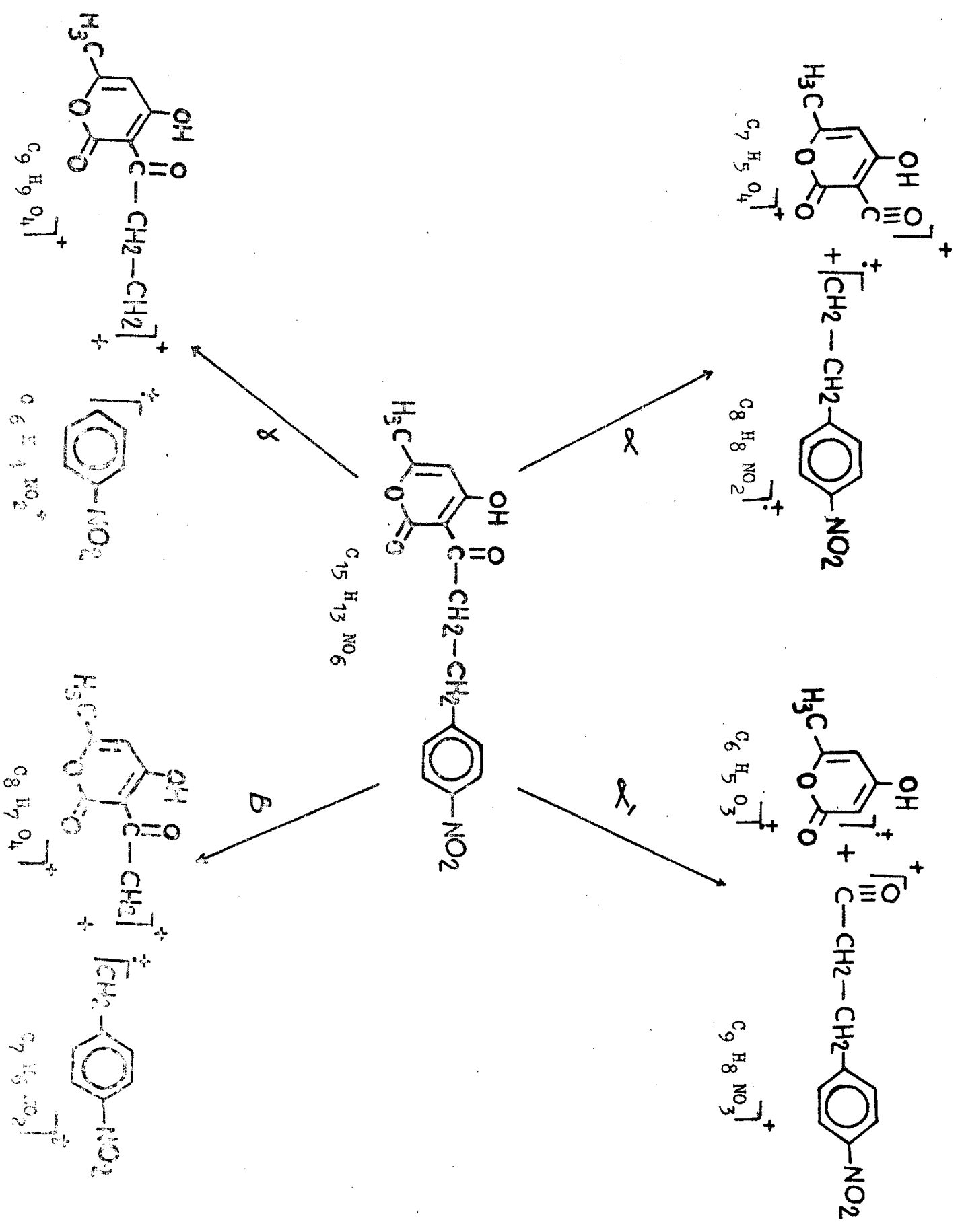
18. The eighteenth part of the document is a list of names.

19. The nineteenth part of the document is a list of names.

20. The twentieth part of the document is a list of names.

21. The twenty-first part of the document is a list of names.

22. The twenty-second part of the document is a list of names.



---

### II - 3 - 2 . مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

أنجز طيف المركب 28 بواسطة مسحوق برم بوتاسيوم ودونت  
الشرائط الرئيسية التالية :

1330	1140	1110	1020	1000	970	835
	cm <sup>-1</sup>	3100 - 2820	1700	1580	1510	1375

نلاحظ أن هذه الشرائط تتوافق وبنية المركب وتجدر الإشارة إلى أن الشريطين القويين عند 1330 و 1375 cm<sup>-1</sup> يمكن إسنادهما إلى مجموعة NO<sub>2</sub> الأروماتية التي تعرف عادة بشريطين الأول عند 1370 - 1300 والثاني عند 1570 - 1500 cm<sup>-1</sup>.

### II - 3 - 3 . مطيافية الأشعة فوق البنفسجية :

سجل طيف المركب 28 في الإيتانول ودونت قم الامتصاص العظمي التالية:

$\lambda_{MAX}$	Log $\epsilon$
204 nm	4 . 18
240 "	4 . 30
300 "	4 . 20

نلاحظ أن قم الامتصاص قد انزاحت بصفة عامة نحو الطول الموجي الأصغر



ولاشك فان الامتصاص عند 240 nm يتداخل مع الامتصاص المعهود للنيترين  
 بنزين الذي يمتص مادة عند 260 nm لكن بعامل اطفاء لا يفوق (7800 = )  
 ونلاحظ هنا المحافظة على الحلقة البيرونية التي تمتص في هذا المركب عند 300 nm .  
 وبالرغم من أنه مع هذا المركب تستحيل الاستعانة بمطيافية الرنين النووي  
 المغناطيسي للتأكد من موقع الرابطة الثنائية المهدرجة .  
 فان نتائج الأنواع الأخرى من المطيافية كافية لتبرهن على أنه تمت فعلا  
 هدرجة الرابطة  $C = C$  لمجموعة السينامويل .

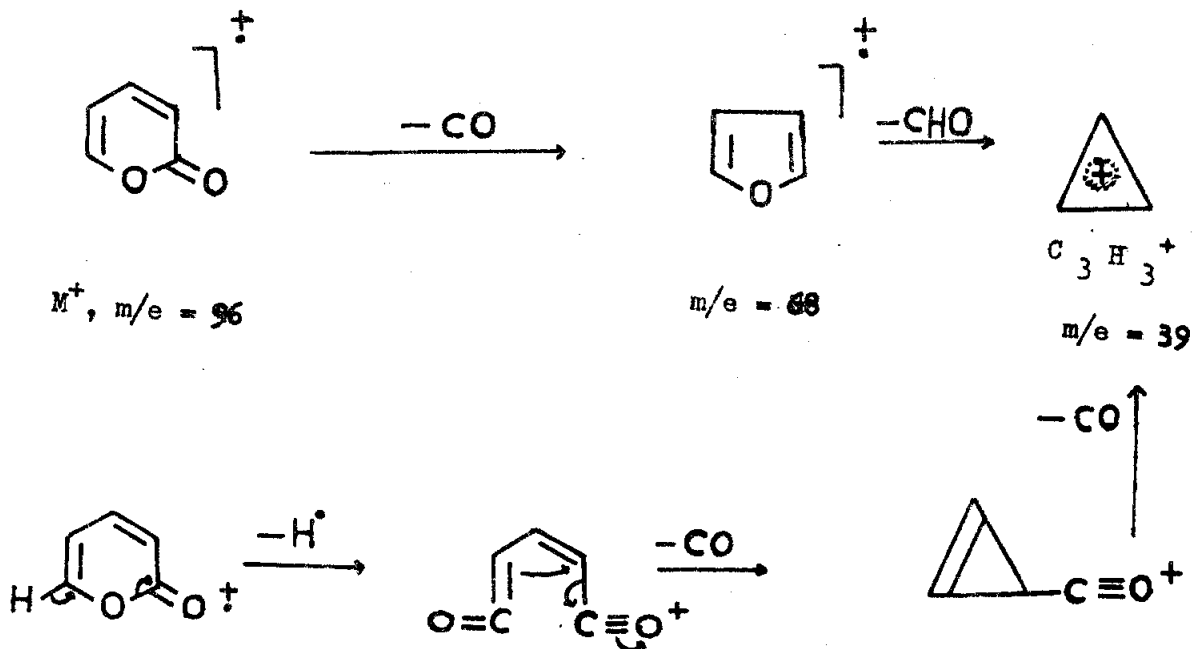
ومن المعلوم أن هناك مركبات تمتاز بخاصية عدم الذوبان في غالب المذيبات  
 المستعملة في مطيافية R.M.N. وهنا تظهر أهمية اللجوء الى مطيافية الكتلة  
 ودورها في تحديد البنية لكن هذه الطريقة تستلزم معرفة القوانين العامة  
 للتشظية وتشكل الشظايا الشاردية الاكثر استقرارا .

ان الاعمال السابقة في المخبر أبدت لنا أن التأثير البيولوجي لمركباتنا  
 يرجع الى وجود الحلقة البيرونية ولذا كان من اللازم معرفة طرق التشظية  
 للحلقة البيرونية نفسها .



خلاصة عن دراسة طيف الكتلة لمركبات 2-بيرون  
 =====

ان دراسة حلقة 2-بيرون بواسطة مطيافية الكتلة قد تمت منذ (1965) من طرف بيروكل (35) PIRKLE ومن بين الشظايا الأيونية الرئيسية تم تدوين ما يلي :  
 $M^+$  الأيون الجزئي ( $m/e = 96$ ) بشدة نسبية تساوي 74% ثم  $M - H^+$  للأيون  $C_5H_3O_2^+$  بكتلة  
 ( $m/e = 95$ ) بشدة 15% يليه أيون  $C_4H_4O^+$  بفقد  $M - CO$  تصبح كتلته  $m/e = 68$   
 شدته 78% ويعدده أيون  $C_3H_3^+$  وهو النتوء الاساسي في هذا الطيف. وقد حددت  
 ميكانيكية التنظية على النحو التالي :

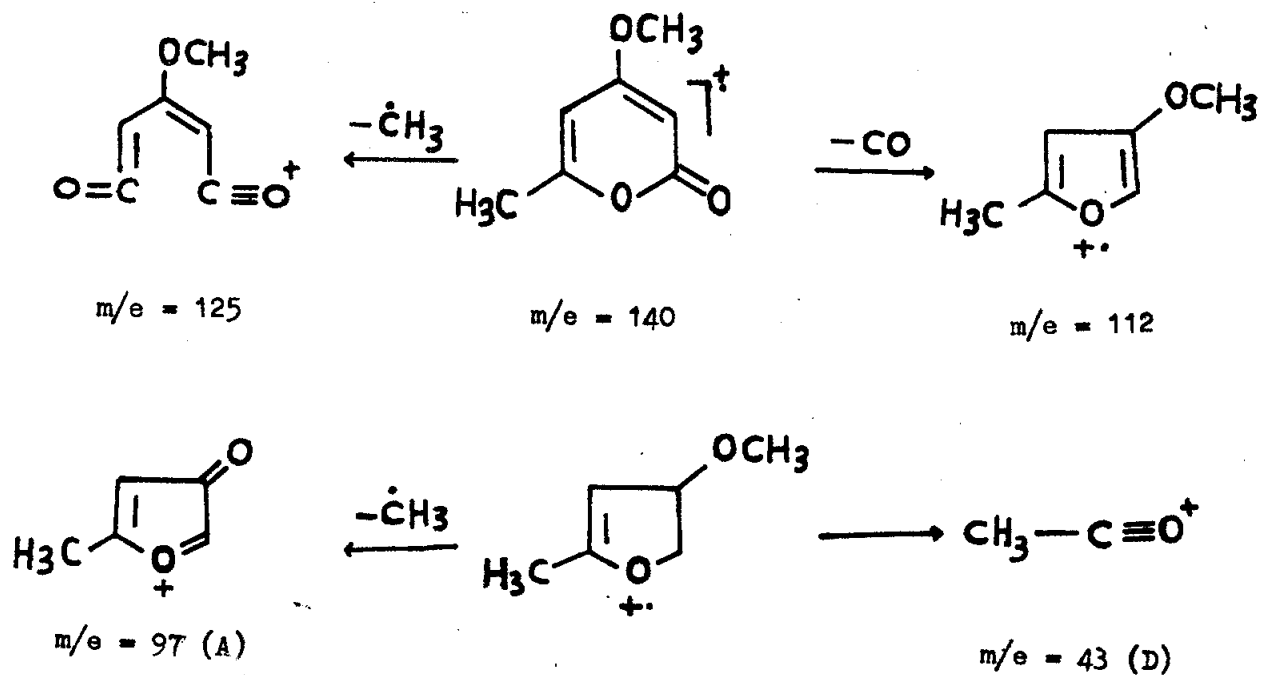




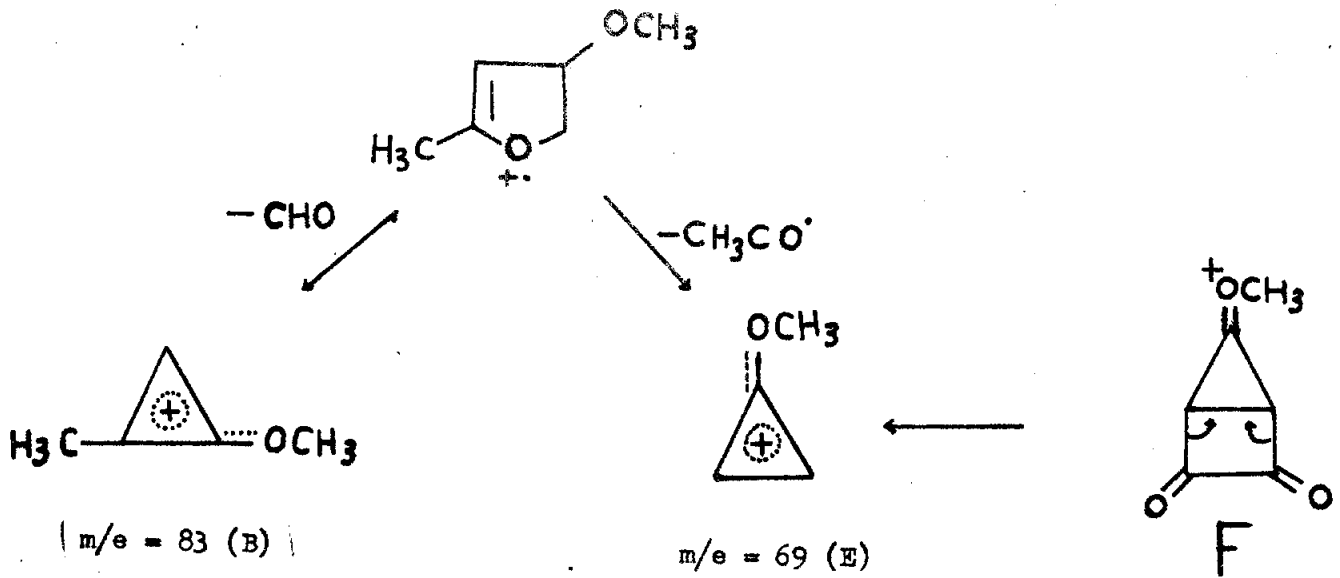
ومن بين مركبات الاستبدال نذكر 4- ميتوكسي 6 - ميثيل 2- بيرون وهو من بين المركبات التي درست في مخبرنا (25) وقد جاءت دراستها مفصلة في مرجعين (36 ، 37) وقد دونت لهذا المركب التفرعات الآتية :

الشدة النسبية %	m/e	الكتلة	الأيون
40 %		140	$M^+$
55 %		125	$M-CH_3$
100 %		112	$M - CO$
10 %		97	(A)
10 %		83	(B)
40 %		59	(C)
100 %		43	(D)
90 %		69	(E)

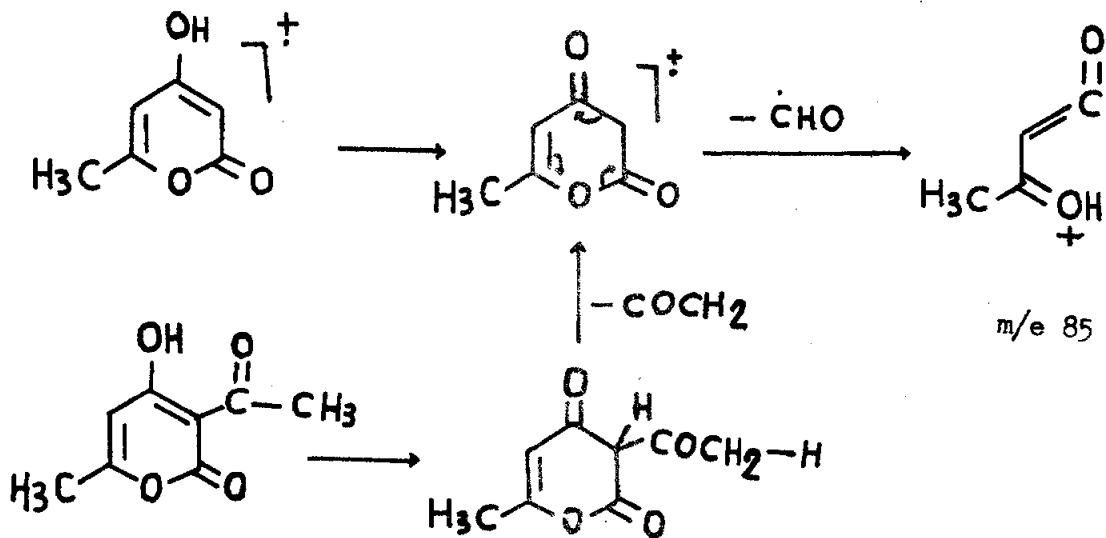
ومن أجل هذه النتائج اقترحت ميكانيكية التشظية التالية :







وقد اقترحت الطريقة الثانية لتشكل (E) عن طريق (F) الناتج عن طريق (M - CH<sub>3</sub>). ومن بين المركبات التي درست في مبرنا نذكر حمض DHA و 4 - هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون . وأهم ملاحظة يجب الاشارة اليها هي تشكل أيون مشترك  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^+$  بينهما يظهر على الطيف عند قيمة  $m/e = 85$  ويمكن تفسير تشكل هذا الأيون على النحو التالي :



1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is essential for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent data collection procedures and the use of advanced analytical techniques to derive meaningful insights from the data.

3. The third part of the document focuses on the role of technology in data management and analysis. It discusses how modern software solutions can streamline data collection, storage, and processing, thereby improving efficiency and accuracy.

4. The fourth part of the document addresses the challenges associated with data management, such as data quality, security, and privacy. It provides strategies to mitigate these risks and ensure that the data remains reliable and secure throughout its lifecycle.

5. The fifth part of the document concludes by summarizing the key findings and recommendations. It stresses the importance of a data-driven approach in decision-making and the need for continuous monitoring and improvement of the data management process.



يمكن اذا الافتراض بأن حمض  $\text{D.H.A.}$  يؤدي الى الصيغة الستونية ل 4- هيدروكسي  
6- ميثيل 2- بيرون وذلك عن طريق هجرة هيدروجين لمجموعة الاستيل وبه يمكن  
تفسير تشكل أيون  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^+$  بكتلة  $m/e = 85$  .

لقد سبق أن درسنا في البابين الاول والثاني ميكانيكية التشظية لبعض مشتقات  
2- بيرون فمع أي مركب من بينها نلاحظ هذا الأيون الذي يبدو وتشكيلة كحجة لوجود  
حلقة بيرون حاملة لمجموتي  $\text{OH}$  و  $\text{CH}_3$  ؟

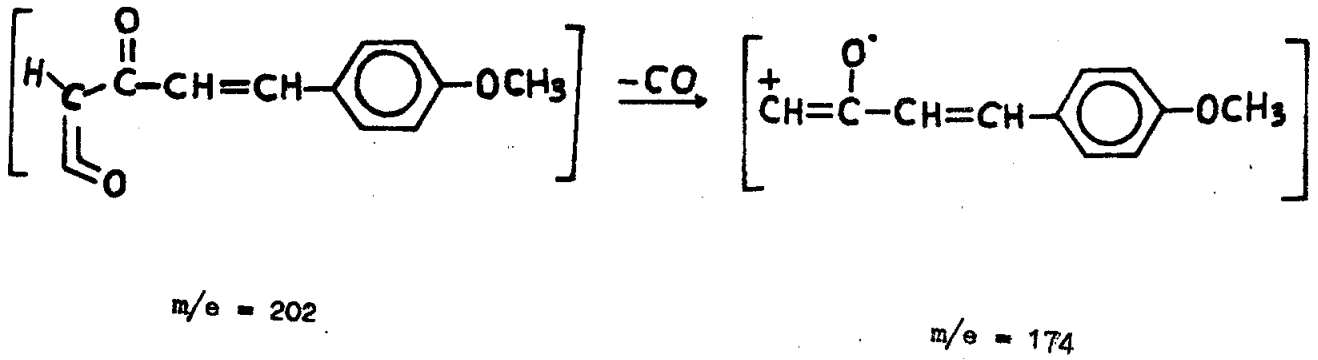
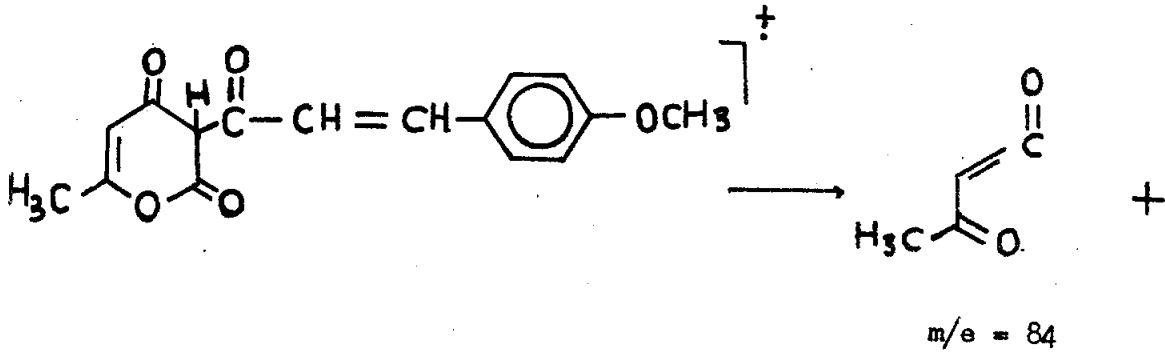
من المركبات 13 ، 14 ، 15 ، و 16 لا يظهر تنوع عند  $m/e = 85$  إلا مع مشتق  
البارا كلور بنزالدهيد 16 ؟ ولكن هنا يمكن اسناد هذا الأيون الى كلور البوتديين  
الحلقي  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}^+$  الذي فقد  $\text{H}$  مما يزيد في اثبات هذا الأيون وجود نظيره عند  $m/e = 87$  ،  
وبه يمكن القول بأنه مع المركبات الاربعة السابقة لا نلاحظ الأيون  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^+$  ولا شك  
أن ظاهرة الميزوميرية لها دور كبير في تغيير ميكانيكية التشظية غير انه اذا كان  
الأمر كذلك فلا بد من ملاحظة هذا الأيون مع المركبات المهدرجة .

نلاحظ مع مشتق ميتوكسي بنزالدهيد 26 تنوعا عند  $m/e = 85$  بشدة تقارب 10 % .

اما مع مشتق الكلور بنزالدهيد 27 يرى التنوع عند نفس القيمة لكن بشدة 100 %  
ولعدم وجود نظيره عند 87 بالشدة المعهودة ( 3 : 1 ) فانه يسند للأيون  
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}^+$  بل يمكن اسناده الى الأيون  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^+$  الناتج عن تفكك الحلقة البيرونية .



لقد رأينا أثناء دراسة طيف الكتلة لـ 3-(4-ميثوكسي سيناويل) 4-هيدروكسي  
6-ميثيل 2-بيرون 14 ان التنوع الاساسي يظهر عند  $m/e = 174$  .  
بدون تفسير لتشكل هذا الأيون ، فبعد معرفة الطرق الرئيسية لتشظية نواة البيرون فنرجح  
لتشكيل هذا الأيون الميكانيكية الآتية :



ولكن هذه الميكانيكية لم تلاحظ مثلاً مع المركب 13 أما مع مركب النيترو 15 فيظهر  
تنوع عند  $m/e = 189$  بشدة 10 % يمكن اسناده للأيون  $C_{10}H_7NO_3^+$  الذي يمكن الحصول  
عليه عن طريق الميكانيكية السابقة الذكر كما يمكن ترجيح هذه التشظية مع  
الكلور 16 ان يظهر تنوع عند 178 بشدة 5 % تقريباً ويسند للأيون  $C_{10}H_9Cl$  غير أن  
ظهور تنوع عند 179 بشدة لا تتوافق مع نظير الكلور يمنع التأكد من ذلك .

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to support effective decision-making.

3. The third part of the document focuses on the role of technology in data management and analysis. It discusses how modern software solutions can streamline data collection, storage, and reporting, thereby improving efficiency and accuracy.

4. The fourth part of the document addresses the challenges associated with data management, such as data quality, security, and privacy. It provides strategies to mitigate these risks and ensure that data is used responsibly and ethically.

5. The fifth part of the document concludes by summarizing the key findings and recommendations. It stresses the importance of ongoing monitoring and evaluation to ensure that data management practices remain effective and aligned with the organization's goals.

6. The sixth part of the document provides a detailed overview of the data collection process, including the identification of data sources, the design of data collection instruments, and the implementation of data collection procedures.

7. The seventh part of the document discusses the various methods used for data analysis, such as descriptive statistics, inferential statistics, and qualitative analysis. It explains how these methods are used to interpret the data and draw meaningful conclusions.

8. The eighth part of the document focuses on the presentation of data, including the use of tables, charts, and graphs. It provides guidelines for creating clear and concise reports that effectively communicate the results of the data analysis.

9. The ninth part of the document discusses the importance of data security and privacy. It outlines the measures that should be taken to protect sensitive data from unauthorized access, loss, or disclosure.

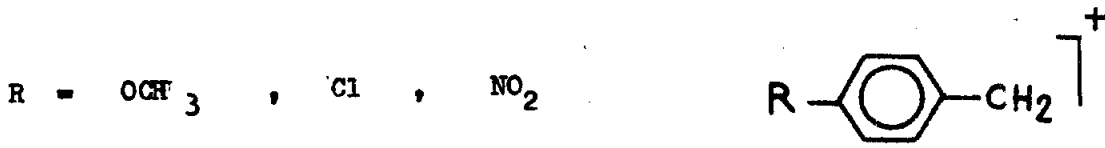
10. The tenth part of the document provides a summary of the key points discussed in the document. It reiterates the importance of data management and analysis in supporting the organization's strategic objectives and improving its overall performance.

11. The eleventh part of the document includes a list of references and a bibliography. It provides a comprehensive list of the sources used in the document, ensuring that all information is properly cited and attributed to its original author.

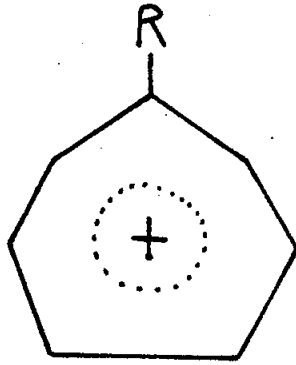
12. The twelfth part of the document is a concluding statement that expresses the author's appreciation for the support and assistance provided by the organization and its staff during the course of the research and writing process.

13. The thirteenth part of the document is a final note or disclaimer, which may include information about the author's contact details, the date of publication, and any other relevant information.

لقد لا حظنا مع المركبات المهدرجة أن التشظية حسب الرابطة B محتملة وتعطي الأيون .



ورأينا أنها تتم بالفعل مع مركب 26 (R = OCH<sub>3</sub>) والأيون الناتج يعطي النتوء الأساسي في هذه الحالة غير أن عدم ثبات مثل هذا الأيون لا يفسر شدته ولا شك فإنه يتحول إلى أيون أكثر ثباتاً وغالباً ما نجد في المنشورات العلمية أن الأيون الناتج الأكثر ثباتاً هو:



وتكون شدته النسبية من 80 إلى 100 % .

وفي الخلاصة يمكننا أن نعتبر مطيافية الكتلة من بين الوسائل الحسنة لدراسة مركباتنا التخليقية، وخاصة في دراستنا المستقبلية التي نتطرق فيها لهدرجة الرابطة المضاعفة

$C_5 = C_6$  للحلقة البيرونية وكريونيل مجموعة السينامويل .

1. Introduction

2. Methodology

3. Results

4. Discussion

5. Conclusion

6. References

7. Appendix

8. Acknowledgements

ملاحظات عامة في تفاعلات الهدرجة بالتحفيز لمركبات 3- (4 - سينامويل )

4- هيدروكسي 6 - ميثيل 2 - بيرون :

يعتبر 3- سينامويل 4- هيدروكسي 6- ميثيل 2- بيرون 12 أول ممثل لهذه المجموعة من المركبات لأن  $R = H$  وكان يجدر بنا أن نبدأ تجاربنا على هذا المركب نفسه ، قبل الفعل فقد أجريت عشرات التجارب في اطار هدرجة هذا المركب غير أننا في كل مرة نحصل على ناتج سائل في درجات الحرارة الاعتيادية وهذا رقم اختلاف شروط التجربة ( مذيب ، حرارة ، كمية وطبيعة الحفاز ، ضغط الهيدروجين ، الزمن الكلي للتفاعل ، . . . ) ومن كل هذه التجارب استخلصنا أنه في درجات الحرارة الاعتيادية مع استعمال مختلف المذيبات في وجود البلاديم يجب أن يحصل ضغط الهيدروجين الى  $12 \text{ Kg/cm}^2$  .

بداية الهدرجة هنا وارتفاع المردودية مرتبط بالزمن الكلي للتفاعل .

ومن الدراسة الاولية للسائل الناتج عن هذا التفاعل تبين لنا أنه خليط من عدة مركبات ولذا أجلنا دراسته لأبحاثنا المستقبلية أما مع المركبات 14 ، 15 ، و 16 فقد

حملنا بعد عشرات التجارب على مركب واحد ناتج عن هدرجة الرابطة  $C = C$

لمجموعة السينامويل ولهذا الغرض يجب ان نذكر كيف تم تحديد الشروط

الملائمة :



### اختيار المذيب :

=====

أجرينا عدة تجارب بنفس الشروط ( حرارة ، ضغط ، كمية العامل الحفاز ، الزمن الكلي للتفاعل ، . . . . ) في مذيبات عديدة منها الايثانول ، خلاص الايثيل ، حمض الخل وتم اختيار المذيب على أساس المردودية .

### تحديد الضغط :

=====

لا حظنا أن التفاعل لا يبدأ إلا إذا وصل ضغط الهيدروجين إلى  $12 \text{ Kg/cm}^2$  ولذا أجرينا مع كل مركب التجارب اللازمة ابتداء من هذا الضغط إلى أقصى درجة نحصل بها على أحسن مردودية .

### الزمن الكلي للتفاعل :

=====

اعتمدنا في تحديد الزمن الكلي لتفاعل الرابطة المضاغفة  $\text{CH} = \text{CH} -$  لمجموعة السينامويل أن أنه يمكن بواسطة مطيافية R.M.N. اثبات وجود بروتونيهما الايتيلينية . ونعتبر أن التفاعل قد أنتهي عندما لا تظهر اشارات هاتين البروتونين على طيف R.M.N. لنتائج التفاعل .

### كمية الحفاز :

=====

كثيرا ما تقرأ في المراجع العلمية أن كمية الحفاز تشمل عادة  $1/30$  من كمية المركب الذي تتم عليه هدرجة رابطة ثنائية واحدة .



ان الحفاز المستعمل هو خليط من الفحم والبلاديوم لا تمثل من كمية الحفاز النشط الا 10% ولذا فننا انطلقا من النسبة  $1/3$  . فمع الكميات المرتفعة للعامل الحفاز في شروط محددة من الضغط والزمن الكلي للتفاعل كما دأنا نحصل على خليط من المركبات ويتعدد التجارب توصلنا الى احسن نتيجة وهي التي يستعمل فيها الحفاز بنسبة (  $1/10$  ) مع الزيادة في الزمن الكلي للتفاعل حيث يستمر مثلا :

24 ساعة مع مركب النيترو 28 و 48 ساعة مع مركب الكور 27 والتموكسي 26 .

وتعتبر هذه التجربة هامة جدا لأن فيها اقتصاد كبير في استعمال الحفاز الذي لا يتم اقتناؤه الا بصعوبة وباشمان باهرة .

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent data collection practices and the use of advanced analytical techniques to derive meaningful insights from the data.

3. The third part of the document focuses on the role of technology in data management and analysis. It discusses how modern software solutions can streamline data collection, storage, and processing, thereby improving efficiency and accuracy.

4. The fourth part of the document addresses the challenges associated with data management, such as data quality, security, and privacy. It provides strategies to mitigate these risks and ensure that the data remains reliable and secure.

5. The fifth part of the document concludes by summarizing the key findings and recommendations. It stresses the importance of ongoing monitoring and evaluation to ensure that the data management processes remain effective and up-to-date.

6. The sixth part of the document provides a detailed overview of the data management framework. It includes a flowchart illustrating the data flow from collection to analysis and reporting, ensuring that all stakeholders have a clear understanding of the process.

7. The seventh part of the document discusses the importance of data governance and the role of the data management team. It outlines the responsibilities of the team and the need for clear policies and procedures to govern the use of data.

8. The eighth part of the document provides a list of key performance indicators (KPIs) used to measure the effectiveness of the data management processes. These KPIs include data accuracy, data completeness, and data timeliness.

9. The ninth part of the document discusses the future of data management and the potential of emerging technologies. It highlights the need for continuous learning and innovation to stay ahead in the rapidly changing data landscape.

10. The tenth part of the document provides a final summary and a call to action. It encourages all employees to take ownership of their data and contribute to the overall success of the organization's data management efforts.

11. The eleventh part of the document provides a list of references and resources used in the document. It includes books, articles, and online resources that provide further information on data management and analysis.

12. The twelfth part of the document provides a list of appendices. These appendices include detailed data collection forms, sample reports, and other supporting documents that are referenced throughout the document.

13. The thirteenth part of the document provides a list of contact information for the data management team. It includes email addresses and phone numbers for each team member, ensuring that all stakeholders can easily reach out for assistance or information.

## الجزء العملي

=====

1° = هدرجة المركب 3 - ( 4 - ميتوكسي سينامويل ) 4 - هيدروكسي

6 6 - ميتيل 2 - بيرون : 14

ضع داخل جهاز الهدرجة ( أوتوكلاف ) 2.86 غرام من المركب  
3 - ( 4 - ميتوكسي سينامويل ) 4 - هيدروكسي 6 - ميتيل 2 - بيرون  
مع 0.286 غرام من العامل الوسيط ( فحم البالاديوم  $\times 10$  ) في  
100 ml خلايا الايتيل ، ثم ضع المزيج تحت ضغط قدره  
15 كيلوغرام على سم<sup>2</sup> ، وفي درجات الحرارة الاعتيادية 20 م° ،  
اترك التفاعل مع الخفض المستمر لمدة اقصاها 48 ساعة .  
رشح مزيج التفاعل على الساخن لفصل العامل الوسيط المستعمل  
وتبخير المذيب تحصل على مركب صلب ينقى بواسطة  
اعادة البلورة في الايتانول ليعطي مركب صلب ذو صفائح  
لامعة ، درجة انصهاره 125 م° ، مردودية التفاعل تساوي 40 % .

2 - هدرجة المركب 3 - ( 4 - كلور سينامويل ) 4 - هيدروكسي 6 - ميتيل

2 - بيرون : 16

ضع داخل جهاز الهدرجة 2.72 غرام من المركب  
3 - ( باراكيلور سينامويل ) 4 - هيدروكسي 6 - ميتيل 2 - بيرون  
مع 0.272 غرام من فحم البالاديوم 40 % في 80 ml من مذيب

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is essential for ensuring transparency and accountability in the organization's operations. The records should be kept up-to-date and accessible to all relevant personnel.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used for data collection and analysis. It highlights the need for a systematic approach to gathering information and the importance of using reliable sources. The document also discusses the challenges associated with data management and the need for effective strategies to overcome them.

3. The third part of the document focuses on the role of technology in modern data management. It explores how advanced software solutions can streamline processes and improve the accuracy of data. It also discusses the importance of cybersecurity in protecting sensitive information and the need for regular updates and maintenance of IT systems.

4. The fourth part of the document addresses the human element of data management. It emphasizes the need for training and development of staff to ensure they are equipped with the necessary skills to handle data effectively. It also discusses the importance of clear communication and collaboration between different departments to ensure data is used to its full potential.

5. The fifth part of the document discusses the ethical implications of data management. It highlights the need for transparency in how data is collected, stored, and used. It also discusses the importance of protecting individual privacy and the need for clear policies and procedures to govern data handling.

6. The sixth part of the document provides a summary of the key points discussed and offers recommendations for future actions. It emphasizes the need for a continuous approach to data management and the importance of staying up-to-date with the latest trends and technologies. It also encourages the organization to regularly review and update its data management practices to ensure they remain effective and relevant.

خلات الايتيل ثم ضع المزيج تحت ضغط قدره 30 كيلوغرام على سم<sup>2</sup> ، وفي درجات الحرارة الاعتيادية أترك التفاعل مع الخض المستمر لمدة اقصاها 48 ساعة .  
رشح مزيج التفاعل على الساخن ثم بخر المذيب لتحصل على مركب صلب ذو لون ابيض درجة انصهاره تساوي 114 م° ، ولتنقيته اعتمد على طريقة اعادة البلورة في الايتانول او الميثانول مردودية هذا التفاعل تساوي 60 % .

3 - هدرجة المركب 3 - ( بارا نيترو سينامويل ) 4 - هيدروكسي

6 - ميتيل 2 - بيرون 15

ضع داخل جهاز الهدرجة 3.01 غرام من المركب 3 - ( بارا نيترو سينامويل ) 4 - هيدروكسي 6 - ميتيل 2 - بيرون مع 0.301 غرام من العوامل الحفازة ( فحم البلاديوم 10× او اكسيد البلاتين ) في مذيب خلالات الايتيل ، ثم ضع المزيج تحت ضغط قدره 20 كيلوغرام على سم<sup>2</sup> ، وفي درجات الحرارة الاعتيادية 20 م° ، أترك التفاعل مع الخض المستمر لمدة اقصاها 24 ساعة رشح مزيج التفاعل على الساخن ثم بخر المذيب لتحصل على مركب زيتي يحفظ في ثلاجة لفترة زمنية ثم يعالج بالايترليعطي مركب ذو لون قرمدي ينصهر عند 102 م° ، مردودية التفاعل تساوي 78 % .

---

## الخلاصة العامة

=====

لقد كان الهدف الأول من عملنا هو تخليق مركبات بيرونية نجرى عليها عملية الهدرجة مع دراسة القدرة الاختزالية لبعض عوامل التحفيز . والحصول على مركبات جديدة مع الاحتفاظ بالحلقة البيرونية .

ولقد تم لنا ذلك اذ أننا في المرحلة الاولى من هذا العمل توصلنا الى ايجاد أحسن الشروط للتكاتف الكروتوني للأدهيدات الاروماتية مع حفز D.H.A. ومن خلال الدراسات الطيفية بجميع أنواعها حددنا الصيغ البنوية لهذه المركبات .

وفي ميدان دراسة تفاعل الاختزال توصلنا بعد الكثير من التجارب الى هدرجة الرابطة المضاعفة  $C = C$  لمجموعة السينامويل دون غيرها . وأهم نتيجة تم الحصول عليها في هذه المرحلة من عملنا هي كيفية حسن استعمال العامل الحفاز وتحديد الزمن الكلي للتفاعل ويمكننا الآن استغلال هذه النتائج للشروع في تخليق مركبات جديدة تكون منطلقاً لبحاثة المستقبلية .

---

## مصادر البحث

=====

- 1 - FEIST, Ber., 1892, 25, 315
- 2 - J.H. BILLEMANN, C.M. SMITH, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3174
- 3 - F. ARNDT, Org. Synth., 1940, 20
- 4 - R.L. GIBBS, J. Amer. Chem. Soc., 1930, 4895.
- 5 - F. RASSWEILLER et R. ADAMS, J. Amer. Chem. Soc. 1924, 26, 2768
- 6 - F. ARNDT, Ber., 1936, 69, 2373.
- 7 - J. CHANVELIER, Ann. Chem., 1948, XII, 3, 393.
- 8 - A.B. STECLE, Ann. Chem., 1949, 16, 460.
- 9 - A. BAYER et J. PICCART, Ann., 1915, 407, 332.
- 10 - J.W. ARMT et R. ROBINSON, J. Amer. Chem. Soc., 1925, 127, 160.
- 11 - M. CONRAD et M. GUTHZEIT, Ber., 1887, 20, 154.
- 12 - S. IGUCHI, Chem. Pharm. Bull. Tokyo.
  - a-1957, 3, 1258.
  - b-1959, 7, 323.
  - c-1960, 8, 1.
  - d-1962, 9, 1016.
  - e-1962, 10, 1070.
  - f-1963, 11, 385.
  - g-1963, 11, 390.
  - h-1964, 12, 381.
  - i-1964, 12, 382.
- 13 - D. COOK, Can. J. Chem.,
  - a-1961, 39, 1184.
  - b-1963, 41, 505.



c-1963,41,515.

d-1963,41,2575.

- 14 -L.HAINTINGER, Ber., 1885, 18, 152.
- 15 -A.MICHELIS et A.HOLKEN, Ann. 1904, 331, 245.
- 16 -J.STEPHEN et E.MARCUS, J.Org.Chem., 1969, 84, 2527.
- 17 -J.D.EDWARDS, J.Chem.Soc. 1964, XII, 5200.
- 18 -CHUN-SCHAN WANG, J.Heterocycl.Chem., 1970, 7 (2) , 389.
- 19 -T.M.HARRIS, Tetrahedron., 1968, 24, 6897.
- 20 -C.H.JARBOE et H.G.ELLERT, J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 5102.
- 21 -N.J.HALE , J.Amer.Chem.Soc., 1911, 33, 1119.
- 22 -V.K.MAHESH et R.S.GUPTA, Indian.J.Chem., 1974, 12, 956.
- 23 -Brevet Allemand.27.28.243.du 11 janvier 1979.
- 24 -M.HAMDI. Thèse de Doctorat, ALGER, 1975.
- 25 -N.KOLLI. Thèse de Doctorat, ALGER, 1982.
- 26 -D.BAHBAH. Thèse de Magister, ALGER, 1980.
- 27 -W.H.PERKIN et C.BERAHART, Ber., 1884, 17, 1522.
- 28 -N.S.BOULFSON et G.M.SOUKHOTINA, Chimie des Composés Hétérocycliques (SSSR) 1967, 4, 682.
- 29 - F. Scheiman , An introduction to spectroscopic Methods For identification Of organic . , pergamon Press , Ed . 1970 et 1973 .
- 30 -P.LAZLO et P.Z.STANG, Spectroscopie Organique Hermann, 1972
- 31 -J.R.DYER., Spectroscopie Appliquée aux Composés Organiques Dunod 1967.
- 32 -R.ZAHRADNIK, Czech.Chem.Com., 1962, 27, 1242.
- 33 -J.D.BU'LOCK et H.G.SMITH, J.Chem.Soc., 1960, 502.

---

- 34 -B.K.GANGUHY et BAGHI, J.Org.Chem.1956,21,1414.
- 35 -W.H.PIRKLE, J.Amer.Chem.Soc., 1965,87,3022.
- 36 -H.BUDZIKIEWICZ, Tetrahedron., 1965,21,1855.
- 37 -H.NAKATA, Tetrahedron., 1965,123.
- 38 -Brevet Français du 21août 1973 Int.Cl.A01n.27/00.



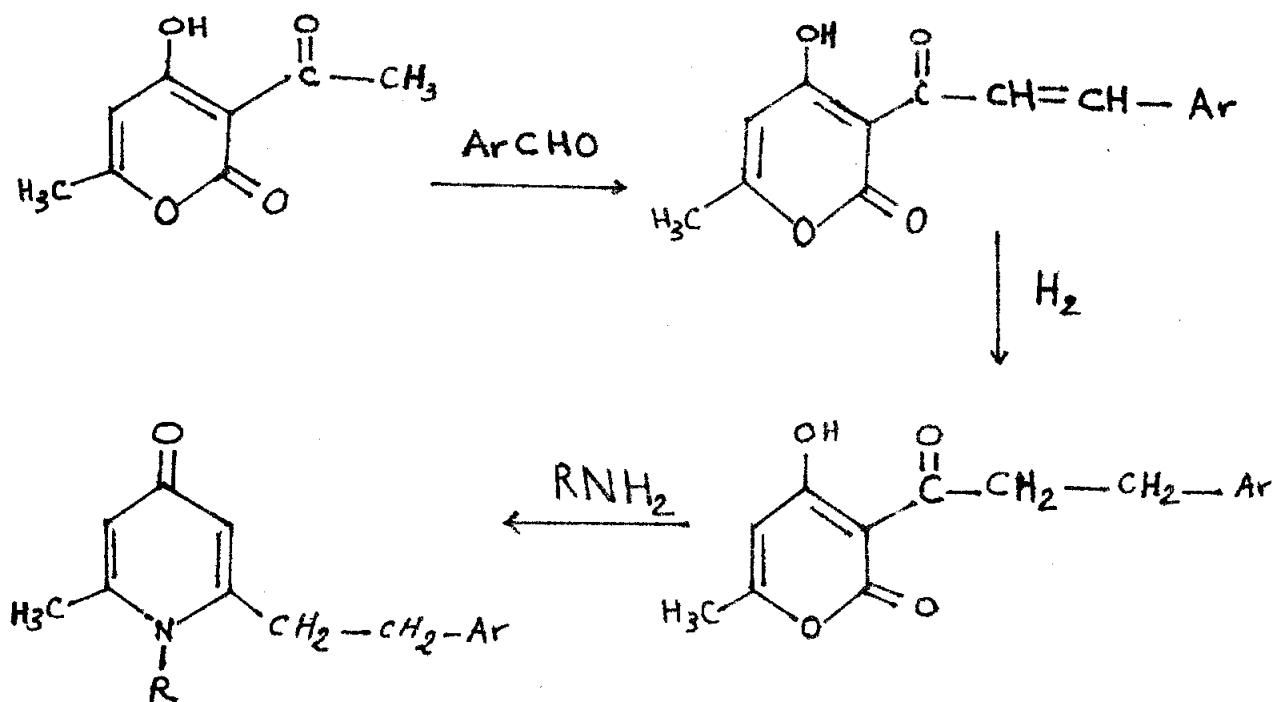
Résumé:

La réactivité des Hydroxy-4 Méthyl-6Cinnamoyl-3 Pyrones-2 a été très peu étudiée. Dans le cadre d'un nouveau programme de recherche de notre laboratoire nous avons entrepris la recherche d'une nouvelle méthode de synthèse de ces composés. En effet et compte tenu des travaux déjà réalisés dans notre laboratoire sur les pyrones nous avons pu remédier aux inconvénients des anciennes méthodes de synthèse.

Tous les composés synthétisés ont été soumis à une étude spectroscopique détaillée. La spectroscopie de masse non mentionnée dans la littérature a retenu toute notre attention et des processus de fragmentation ont été proposés.

Dans une seconde étape de notre travail nous avons tenté la réduction sélective de la liaison éthylénique du groupement cinnamoyl. Les conditions de cette réaction ont été bien définies (solvant, température, pression, proportion et nature du catalyseur, durée de réaction). Les produits obtenus non décrits dans la littérature ont fait l'objet d'une étude spectroscopique complète (IR, UV, RMN, Masse). Là encore nous avons utilisé la spectroscopie de masse pour l'étude structurale de ces nouveaux dérivés.

Cette nouvelle série de composés peut être transformée en Pyridones et permet ainsi d'obtenir un squelette connu pour être un bon support pour une recherche thérapeutique.





# THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
" HOUARI BOUMEDIENE " ALGER

Pour l'Obtention

du

MAGISTER

Par

**Yahia RACHEDI**

« CONTRIBUTION A L'ETUDE DE  
QUELQUES DERIVES :

*Cinnamoyl - 3 Pyrone - 2 Hydrogénation sélective »*

Soutenue le 31 Décembre 1983 devant la commission d'examen

Mr R. HARAUBIA ..... Président

Mr K. ABDEDAIM .....

Mr M.M. BETTAHAR .....

Mme B. KOLLI .....

Examinateur

Mr M. HAMDI .....

Rapporteur

