

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة-

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم: الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر اكايمي في الكيمياء

التخصص: الكيمياء العضوية

من إعداد الطلبة: عايشي هبة و مشانة راج

بعنوان:

تحضير حمض-5.3- ثنائي نيترو ساليسيليك DNSA وتعيين خواصه الفيزيوكيميائية

نوقشت علنا يوم: 2019/07/03

أمام لجنة المناقشة:

رئيساً	أستاذة محاضرة (أ) بجامعة ورقلة	بوزيان مباركة
مناقشاً	أستاذة محاضرة (أ) بجامعة ورقلة	سمارة ونيسة
مؤطراً	أستاذة محاضرة (أ) بجامعة ورقلة	رحماني زهور
مساعد المؤطر	أستاذة مؤقتة	رحماني زينب

السنة الدراسية 2019/2018

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة-

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم: الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر اكايمي في الكيمياء

التخصص: الكيمياء العضوية

من إعداد الطلبة: عايشي هبة و مشانة راج

بعنوان:

تحضير حمض-5.3- ثنائي نيترو ساليسيليك DNSA وتعيين خواصه الفيزيوكيميائية

نوقشت علنا يوم: 2019/07/03

أمام لجنة المناقشة:

رئيساً	أستاذة محاضرة (أ) بجامعة ورقلة	بوزيان مباركة
مناقشاً	أستاذة محاضرة (أ) بجامعة ورقلة	سمارة ونيسة
مؤطراً	أستاذة محاضرة (أ) بجامعة ورقلة	رحماني زهور
مساعد المؤطر	أستاذة مؤقتة	رحماني زينب

السنة الدراسية 2019/2018

شكر وتقدير

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم

من لم يشكر الناس لم يشكر الله

نشكر الله عز وجل على إحسانه وامتنانه وتوفيقه لإتمام هذا العمل.

بعد شكر الله عز وجل نتقدم بجزيل الشكر الى **الوالدين العزيزين**

لتشجيعهما لنا على مسيرة العلم والبحث.

كما نتقدم الى من شرفتنا بإشرافهما على المذكرة الأستاذتان

رحماني زهور و رحماني زينب التي لا تكفي حروف هاته المذكرة

لإيفائهما حقهما على توجيهاتهما العلمية التي لا تقدر بثمن، واللذان

ساهمتا بشكل كبير في اتمام هذا العمل.

كما نتقدم بجزيل الشكر والعرفان الى الأستاذة **بوزيان مباركة**

رئيس لجنة المناقشة و الأستاذة المناقشة **سمارة ونيسة** على

قبلوهما مناقشة مذكرتنا.

الى كل أساتذة قسم الكيمياء و الى من ساعدنا من قريب او بعيد

على انجاز هذا العمل.

*رب اوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي وعلى

والدي و أن اعمل صالحا ترضاه وأدخلني برحمتك في

عبادك الصالحين *

إهداء

الحمد لله الذي تتم بنعمته الصالحات و الصلاة و السلام على أشرف المخلوقات سيدنا محمد صلى الله عليه و سلم.

أهدي هذا العمل:

إلى المنار التي إلى ضوئها أنتمي، إلى التي تطرد كل حزن يلتف بي
"إليك أمي"

إلى الملاذ الذي بأسواره أحتمي، إلى معدن الحب و الكرامة و الوقار
"إليك أبي"

إلى مكن كل جميل و موطن كل خير:

جدتي أم الخير

إلى من لا يطيب لي العيش ببعدهم إخوتي الأعزاء:

عبد الحكيم، سيف الإسلام، أيمن، أسامة، ميلود

إلى من ينبض قلبي بحبهما أختي:

مسعودة، بلقيس

إلى الروح التي ترسم كل بسمة على شفاهنا ابن أختي:

جود

إلى من علمني القرآن الذي كان لي خير أنيس في الحياة، إلى الإمام:

بوجمعة حمداوي

إلى جميع أفراد عائلتي

إلى كل الأصدقاء و الأحباب

إلى تلك الروح التي رحلت عنا فتركت ألما دفيناً، إلى صديقي الغالي: **أحمد بن عيشة**

إلى طلبة سنة ثانية ماستر 2 كيمياء عضوية دفعة 2019

إلى كل من قيل فيهم كاد المعلم أن يكون رسولا، إلى جميع أساتذتي من الابتدائي حتى الجامعي

إلى كل من لم يرد اسمه في مذكرتي فهو حتما في قلبي و ذاكرتي

إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل المتواضع

الفهرس العناوين

الصفحة

V قائمة الجداول
VI قائمة الأشكال
VII قائمة الرموز والإختصارات
1 المقدمة
2 I. الفصل الأول : الجزء النظري
2 1.I تمهيد
2 2.I. الاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي
4 1.2.I. النترتة
4 1.1.2.I. نبذة تاريخية
4 2.1.2.I. تعريف النترتة
5 2.2.I. تنشيط وتنشيط الحلقة العطرية
6 1.2.2.I. المجموعات الموجهة إلى Ortho و Para أو Meta
7 2.2.2.I. آلية تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي بوجود مجموعة مانحة للإلكترونات
8 3.2.2.I. آلية تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي بوجود مجموعة ساحبة للإلكترونات
8 4.2.2.I. آلية تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي بوجود مجموعة ساحبة للإلكترونات
9 وعليها زوج إلكتروني حر
10 3.2.I. الاستبدال في Ortho و Para
12 3.I. DNSA (DNS)
12 1.3.I. تاريخه
12 2.3.I. تعريفه :
13 3.3.1. نبذة تاريخية عن طرق تحليل نسب السكر في الدم
14 3.3.I. عمل DNSA
14 4.3.I. تحضير DNSA نظرياً
14 1.4.3.I. المتفاعلات الداخلة في هذا التحضير
16 2.4.3.I. اثر وجود مجموعة الهيدروكسيل (ROH) و مجموعة الكربوكسيل (RCOOH)
17 3.4.3.I. خطوات تحضير DNSA
18 II. الفصل الثاني: الجزء التطبيقي
18 1.II. تحضير acide-3,5-dinitrosalicylique
18 1.1.II. المواد الكيميائية و الأدوات المستعملة
18 2.1.II. خطوات تحضير acide-3,5-dinitrosalicylique
19 3.1.II. حساب مردود التفاعل
19 2.II. الخواص الفيزيوكيميائية
20 1.2.II. نقطة الانصهار
20 1.1.2.II. طريقة قياس درجة الانصهار
21 2.1.2.II. نتائج قياس درجة الإنصهار
21 2.2.II. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
22 1.2.2.II. المبدأ
22 2.2.2.II. خطوات العمل
23 3.2.2.II. حساب Rf لـ DNSA _R و DNSA _S

24 3.2.II. التحليل الطيفي في مجال الأشعة تحت الحمراء	
24 1.3.2.II. المبدأ	
24 2.3.2.II. خطوات العمل	
25 3.3.2.II. قراءة أهم عصابات الإمتصاص وتفسيرها	
26 4.2.II. التحليل الطيفي في المجال المرئي و فوق البنفسجي	
26 1.4.2.II. المبدأ	
26 2.4.2.II. خطوات العمل	
27 3.4.2.II. تحديد معامل التقسيم log P لكلا الحمضين	
31	الخاتمة
32	المراجع
33	الملحق

فهرس الجداول

الصفحة	العناوين
6	الجدول.1.1: المجموعات الموجهة الى المواقع المختلفة على حلقة البنزن
10	الجدول.2.I: توجيه الاستبدال لمجموعات تنشيط في المواقع Ortho و Para
11	الجدول.3.I: توجيه بعض من تفاعلات الاستبدال
12	الجدول.4.I: مجموعات التنشيط بتوجيه الاستبدال في المواقع Ortho و Para
18	الجدول.1.II: المواد الكيميائية في تحضير DNSA
21	جدول.2.II: قيم درجة الانصهار لـ $DNSA_S$ و $DNSA_R$
22	جدول.3.II: المواد الكيميائية اللازمة في تقنية CCM
23	الجدول.4.II: نتائج اختيار كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة في الضوء UV
23	الجدول.5.II: نتائج RFs للمركبين $DNSA_S$ و $DNSA_R$
25	الجدول.6.II: قيم العصابات للأشعة تحت الحمراء ($DNSA_R$)
25	الجدول.7.II: قيم العصابات للأشعة تحت الحمراء ($DNSA_S$)

قائمة الأشكال

الصفحة	العناوين	الرقم
2	الهجوم الالكتروفيلي	01
3	الأشكال الرنينية لحلقة البنزن	02
3	تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية الأروماتية	03
4	التنوع الوظيفي لتفاعل النترنة	04
4	معادلة تحضير الالكتروفيل	05
5	معادلة تفاعل النترنة	06
7	آلية تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي للطولين	07
8	آلية تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي للبنزالديهد	08
9	آلية تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي للكوروبنزن	09
11	نترنة ألكيل بنزن	10
12	نترنة الكلوروبنزن	11
12	نترنة الهالوبنزن	12
17	الرنين الالكتروني	13
17	نين الالكتروني للبنزويك	14
18	تحضير الالكتروفيل	15
18	معادلة تحضير DNSA	16
28	طيف (UV-Vis) لـ DNSA _S	17
28	طيف (UV-Vis) لـ DNSA _R	18
30	المنحنى العياري لـ DNSA _R	19

قائمة الرموز و الإختصارات

DNSA (DNS): حمض 5.3- دينيترو ساليسيليك

DNSA_S: حمض 5.3- دينيترو ساليسيليك المحضر

DNSA_R: حمض 5.3- دينيترو ساليسيليك المرجعي

IUPAC:الاتحاد العالمي للكيمياء التطبيقية والبحثة

UV-Visible: الأشعة فوق البنفسجية و المرئية

IR: الأشعة فوق الحمراء

RX: الأشعة السينية

RMN: طيف الرنين المغناطيسي النووي

CCM: وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

°C: درجة مئوية وهي وحدة درجة الحرارة

R: رمزالمرود و ليس له وحدة

Pf: درجة الانصهار

M_p: الكتلة التجريبية المركب المحضر و وحدتها بالغرام

M_T: الكتلة النظرية للمركب المحضر و وحدتها بالغرام

M_R: الكتلة المولية لحمض الساليسيليك

Rf: معامل السريان و ليس له وحدة

nm: النانومتر وحدة طول

Abs: شدة الامتصاص

C: التركيز المولي و وحدته مول/ لتر

LogP: معامل التقسيم

مقدمة

مقدمة:

لقد اهتم الكيميائيون منذ القدم بدراسة خواص المواد الطبيعية ومعرفة طرق تحولها و كيفية تصنيعها وقادتهم أبحاثهم إلى تصنيع مركبات اصطناعية تشبه المواد الطبيعية في خواصها وصفاتها فقد استطاع العالم فريدريك فوهلر في عام 1828 من تصنيع اليوريا انطلاقا من ملح غير عضوي (1).

يشهد العالم اليوم تزايدا مستمرا في انتاج المركبات الكيميائية التي أضحت تشكل جزءا هاما في حياة المجتمع كالأدوية والمواد البلاستيكية و مواد التجميل وغيرها.

إن مركب DNS وهو حمض 3،5-ثنائي نيترو ساليك الذي يكتسي أهمية كبيرة في تحديد نسبة السكريات المرجعة كالغلوكوز والفركتوز في الدم والبول ما يسمح بمراقبة تطور مرض السكري لدى المرضى. وفي إطار عملنا الذي يهتم بتحضير مركب DNS وهو حمض 3،5-ثنائي نيترو ساليك وتعيين خواصه الفيزيائية والكيميائية قمنا بتحضير المركب مخبريا مستغلين ما درسناه في مقررات الكيمياء العضوية من تفاعلات وكواشف وظروف تجارب وأجرينا عليه بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية مثل كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة والأشعة تحت الحمراء وغيرها التي تسمح بالتأكد من نقاوة المركب المنتج ومطابقة خواصه للمركب الأصلي.

كانت مذكرتنا مقسمة على النحو التالي:

- ✓ القسم النظري: استعرضنا فيه لمحة عن المركب وأهميته البيولوجية مع ذكر كيفية تحضيره نظريا بالإضافة الى طرق التحليل والفصل.
- ✓ القسم العملي: تطرقنا فيه إلى الشروط التجريبية وخطوات العمل والأجهزة المستعملة وقمنا فيه بحساب المردود وعرض نتائج طرق التحليل ومناقشتها.
- ✓ وقمنا في الأخير باستعراض خلاصة عامة التي تشمل جميع الاستنتاجات وأهم التفسيرات لنتائج هذه الدراسة.

الفصل الأول

1. الفصل الأول : الجزء النظري

1.1. تمهيد :

لا يمكن أن نتكلم عن تحضير حمض - 5,3 - ثنائي نيترو ساليسيليك DNSA دون أن نضع بعض التعريفات للاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي .

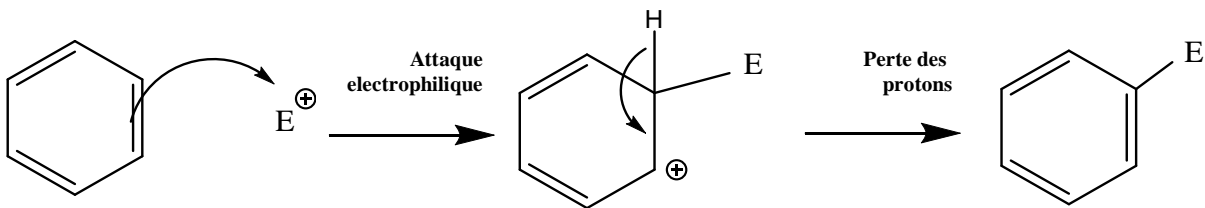
2.1. الاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي :

يعد الإدخال أو الاستبدال على الحلقة العطرية أهم التحولات في الكيمياء العضوية وذلك يعود إلى أنها تدخل في أغراض صناعية.

يحتوي البنزين والمركبات العطرية الأخرى على سحابة إلكترونية واضحة ، تؤدي هذه الظاهرة إلى جذب إلكتروفيلي ، و هذه الظاهرة تبين أن الحلقات العطرية غنية بالإلكترونات وتفضل التفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي إذ أنها بالكاد تعطي إضافة إلكتروفيلية، عكس الألكينات ، يكون البنزين خاملا تماما فيما يتعلق بتفاعل الإضافة الإلكتروفيلية.

في العموم تشتمل آلية هذا التفاعل على خطوتين:

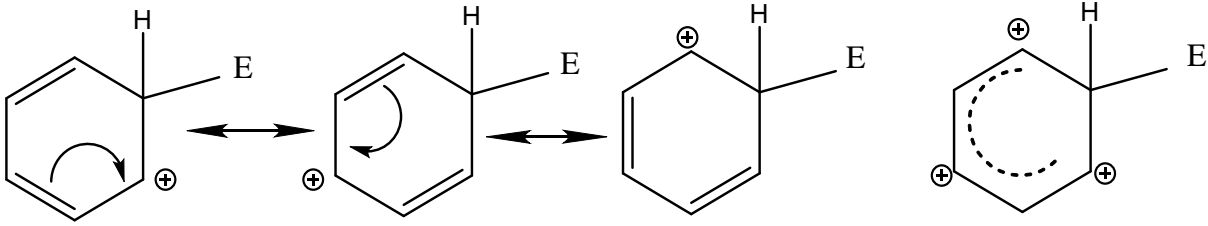
- الهجوم الإلكتروفيلي ليعطي مركب وسطي وفقد بروتون من الكاتيون لاستعادة العطرية.



الشكل 1 الهجوم الالكتروفيلي 1

- بطبيعة الحال فإن المركب البيني غير مستقر ولكن مع ذلك يتم تثبيته عن طريق إلغاء تحديد الاتجاه.

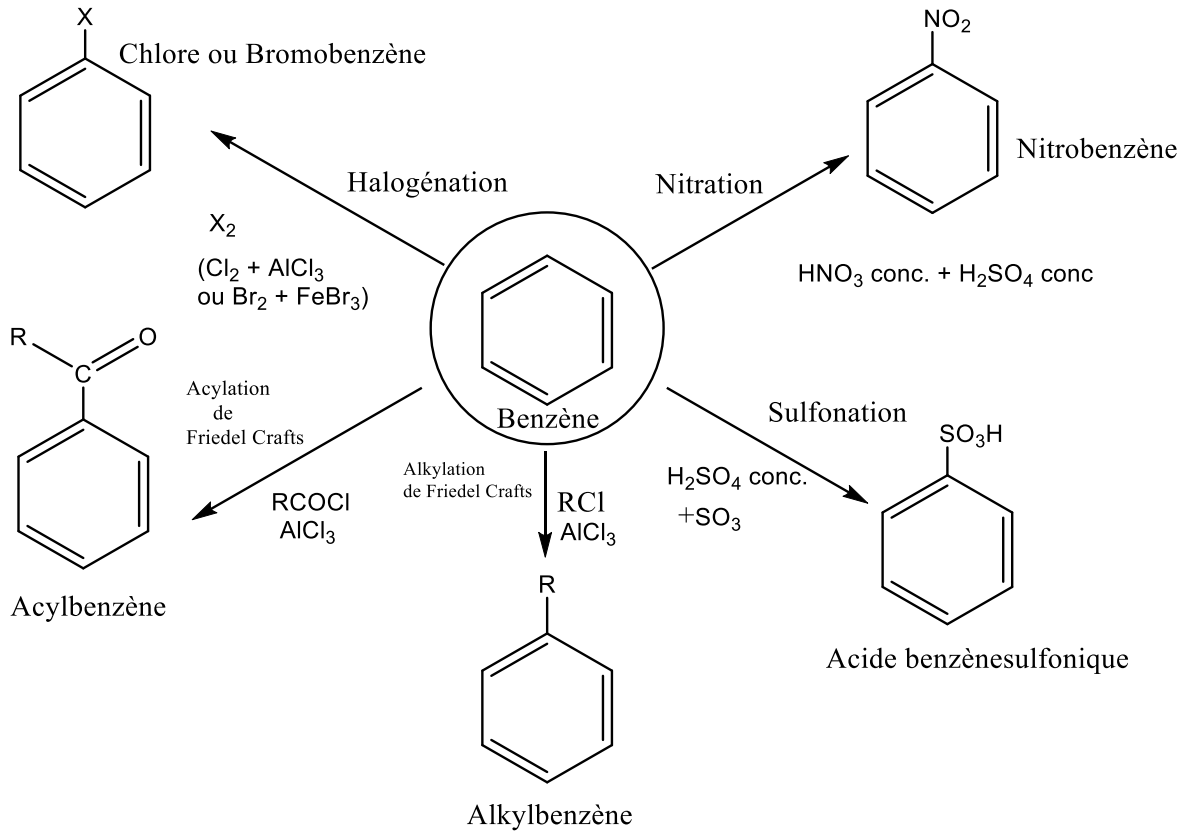
تظهر الأسهم أذناه كيف يمكن نقل الشحنة الموجبة إلى كل من الوضعية Ortho و Para.



الشكل 2 الأشكال الرنينية لحلقة

تشمل تفاعلات الاستبدال على الحلقة الأروماتية الأكلية، الألسنة، السلفنة، النترتة والهلجة. كما

هو موضح في الشكل التالي:



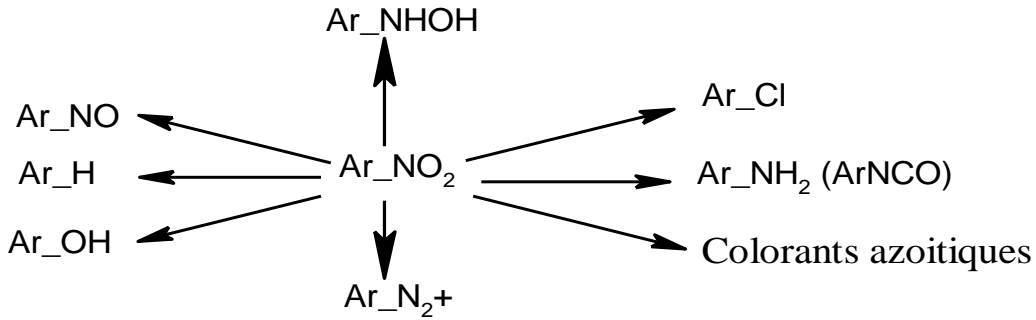
الشكل 3 تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية الأروماتية

1.2.1. النترتة :

1.1.2.1. نبذة تاريخية :

كان النتروجين من أوائل العمليات الكيميائية المستخدمة لتفعيل مشتق عطري. تم اكتشافه في عام 1834، ثم تم استغلاله تجاريًا منذ عام 1847، يستخدم في العديد من مجالات الكيمياء المتخصصة الأخرى.⁽²⁾

يوضح المخطط التالي مدى الإمكانيات التي توفرها النترتة للحصول على تنوع وظيفي كبير على



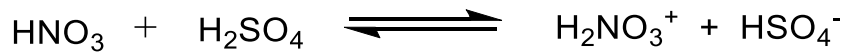
النواة العطرية⁽²⁾

الشكل 4: التنوع الوظيفي لتفاعل النترتة

2.1.2.1. تعريف النترتة

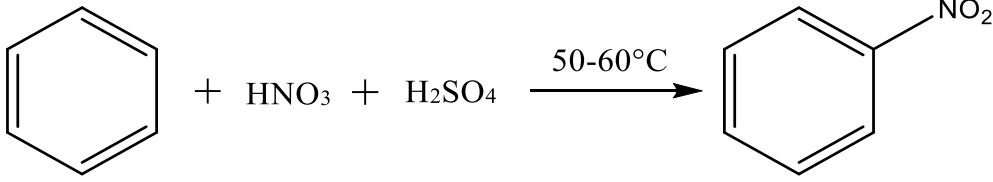
نترتة الحلقة العطرية هي تفاعل استبدال إلكتروفي. يتم إجراء هذه العملية بشكل تقليدي في وسط حمض قوي من أجل توليد أيون النترونيوم NO_2^+ . والذي يعتبر إلكتروفي نشط في النترتة الذي يهاجم

الحلقة العطرية، ويتم التفاعل حسب المعادلة التالية⁽³⁾



الشكل 5 معادلة تحضير الالكتروفيل

يقوم حمض السلفوريك بزيادة تركيز الإلكتروفيل NO_2^+ ومنع حدوث التفاعل العكسي.⁽³⁾



الشكل 6 معادلة تفاعل النترنة

2.2.1. تنشيط وتثييط الحلقة العطرية :

أظهرت دراسات مخبرية عديدة أن بعض المجموعات الوظيفية على حلقة البنزن تؤثر على سرعة تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي.

إذا اعتبرنا مركب البنزن هو المركب القياسي لمقارنة سرعة تفاعلات النترنة، نجد أن سرعة تفاعل النترنة بوجود مجموعة المثيل تكون أكبر، وفي وجود مجموعات أخرى مثل الكلور أو النيترو تكون سرعة التفاعل أبطأ بالمقارنة مع البنزن.

تعتبر مجموعة المثيل من ضمن المجموعات المانحة إلكترونيا أكثر من الهيدروجين. ومجموعتا الكلور والنيترو، هما من ضمن المجموعات الساحبة إلكترونيا أكثر من الهيدروجين.

إذا كان معدل سرعة التفاعل، يعتمد على مجموعة الإلكتروفيل المهاجمة للحلقة، عندئذ تكون المجموعة المانحة إلكترونيا مسرعة للتفاعل، والمجموعات الساحبة إلكترونيا مثبطة لسرعة التفاعل فعلاً، ينسجم هذا الواقع مع تفاعل النترنة وغيرها من التفاعلات.

إلى جانب تأثير مجموعة الاستبدال الإلكتروفيلية على الحلقة العطرية على سرعة التفاعل، تؤثر أيضاً في توجيه تفاعل مجموعة الاستبدال الإلكتروفيلية الثانية على حلقة البنزن، بحيث توجه مجموعة


الاستبدال اما الى موقعي Ortho و Para أو موقع Meta.⁽⁴⁾

1.2.2.1. المجموعات الموجهة إلى Ortho و Para أو Meta :

تعتبر المجموعة المستبدلة الموجودة على حلقة البنزن المسؤول الرئيسي في تحديد الموقع الذي

تأخذه المجموعة التي تستبدل أيضا في الحلقة البنزينية. (5)

الجدول 1.1: المجموعات الموجهة الى المواقع المختلفة على حلقة البنزن

$\boxed{-\ddot{O}R}$ $\boxed{-\ddot{O}H}$ $\boxed{-\ddot{N}R_2}$ $\boxed{-\ddot{N}HR}$ $\boxed{-\ddot{N}H_2}$	تنشيط قوي	توجيه Ortho و Para
$\boxed{-\overset{\text{O}}{\parallel}\ddot{O}Ar}$ $\boxed{-\overset{\text{O}}{\parallel}\ddot{O}CR}$ $\boxed{-\overset{\text{O}}{\parallel}\ddot{N}HAr}$ $\boxed{-\overset{\text{O}}{\parallel}\ddot{N}HCR}$	تنشيط متوسط	
 $\boxed{-R}$	تنشيط ضعيف	
$\boxed{-\ddot{I} :}$ $\boxed{-\ddot{Br} :}$ $\boxed{-\ddot{Cl} :}$ $\boxed{-\ddot{F} :}$	تثبيط ضعيف	
$\boxed{-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{SOH}}$ $\boxed{-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}_2}$ $\boxed{-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COR}}$ $\boxed{-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}}$ $\boxed{-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OR}}$ $\boxed{-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}}$	تثبيط متوسط	توجيه Metha
$\boxed{-\text{CCl}_3}$ $\boxed{-\text{NF}_3}$ $\boxed{-\text{NH}_3^+}$ $\boxed{-\text{NO}_2}$	تثبيط قوي	

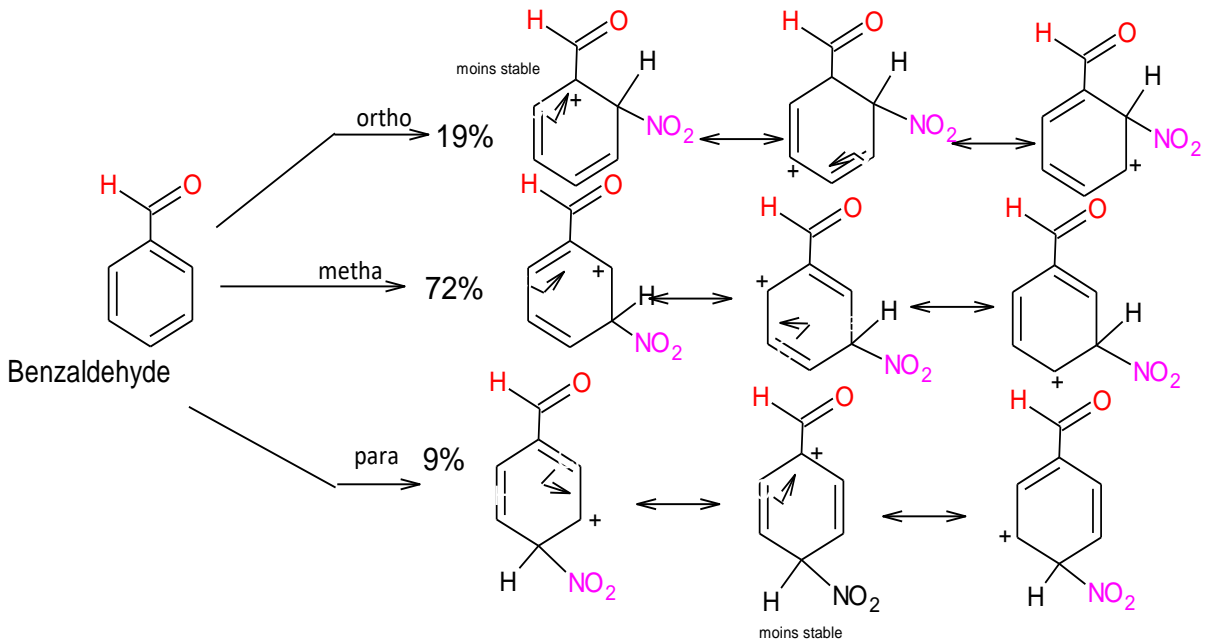
نجد أن المجموعات الموجهة إلى موضع Meta ، جميعها متصل بالحلقة العطرية بواسطة ذرة تساهم بتشكيل رابطة مضاعفة أو ثلاثية مع ذرة في الطرف الآخر ذات كهروسالبية أعلى من ذرة الكربون (أكسجين، أو نيتروجين) إن مثل هذه المجموعات موجهة إلى Meta وفي حالة وجود ذرات نجد أنه في هذه الذرات عاملان متعاكسان يؤثران على توجيه مجموعة الاستبدال هالوجين الإلكتروني، وهذه خاصة مميزة للهالوجينات. (5)

تتمتع الهالوجينات بكهروسالبية عالية مما يكسبها خاصة السحب الإلكتروني باتجاهها، إذن هي مجموعات مثبتة للحلقة العطرية. لكن في الوقت نفسه يوجد عليها أزواج الكترونية حرة قادرة للمشاركة برسم صيغة رنينية إضافية للمركب الشاردي الوسطي، وبالتالي ينظر إليها أيضا على أنها مجموعة

منشطة للحلقة العطرية. ومحصلة هاتين الخاصتين توجيه تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي إلى Ortho و Para وكأنها فقط مانحة إلكترونية.⁽⁵⁾

2.2.2.1. آلية تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي بوجود مجموعة مانحة للإلكترونات :

لنأخذ تفاعل نترتة التولوين كمثال توضيحي. في الخطوة الأولى من هذا التفاعل، تهاجم شاردة النيترونيوم ذرة كربون على الحلقة في أحد المواقع الثلاثة Ortho، Para، أو Meta بالنسبة لمجموعة المثل. يبدو من (NO_2^+) لشاردة الكربونيوم المتشكلة، وجود صيغة واحدة (m,p,o) الصيغ 0الرنينية المرسومة للاحتمالات الثلاثة للاحتمالين Ortho و Para تكون فيها الشحنة الموجبة متوضعة على ذرة الكربون المتصل بها مباشرة مجموعة المثل.⁽⁵⁾



الشكل 7 آلية تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي للتولوين

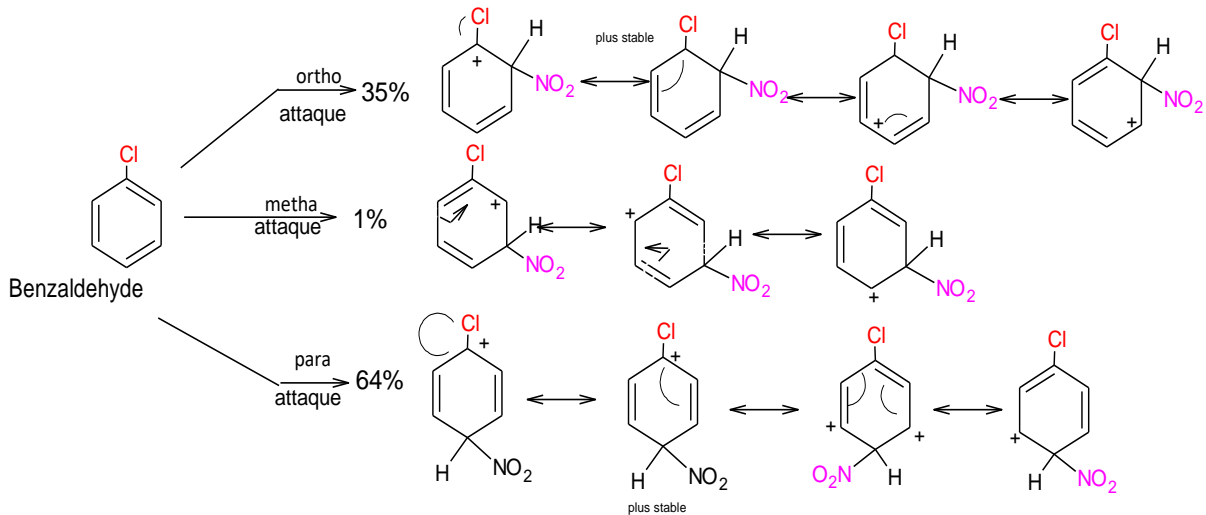
وبما أن مجموعة المثل مصنفة كمجموعة مانحة إلكترونية (منشطة للحلقة العطرية)، لذلك تستطيع تعديل الشحنة الموجبة المجاورة لها جزئياً. إن هذا الوضع غير متوفر في حالة الاستبدال في موضع

Meta. إذن يعتبر تفاعل النترتة للتولوين المفضل هو الذي يعطي (O-nitrotoluène) و (P-

nitrotoluène) فعلاً هذا ما يحدث مخبرياً⁽⁵⁾

3.2.2.1. آلية تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي بوجود مجموعة ساحبة للإلكترونات:

لنأخذ أيضاً كمثال تفاعل النترتة لمركب بنزالدهيد، حيث صنفت مجموعة الألدريد كمجموعة ساحبة للإلكترونات (مثبطة للحلقة العطرية) يبدأ التفاعل في الخطوة الأولى منه بمهاجمة شاردة النيترونيوم (NO_2^+) لأحد المواقع الثلاثة Ortho ، Para ، أو Meta وبرسم الصيغ الرنينية للمركب الشاردي الوسطى في الاحتمالات الثلاثة⁽⁵⁾.



الشكل 8 آلية تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي للبنزالدهيد

يبدو من هذه الصيغ الرنينية، أنه يوجد في كل من موضعي Ortho و Para صيغة فيها

الشحنة الموجبة على الحلقة بوضع مجاور للشحنة الموجبة على ذرة كربون مجموعة

الألدريد. إن هذا الوضع الشاردي لا يساعد على استقرار المركب البيني بسبب التنافر بين

الشحنتين الموجبتين بينما في وضع Meta لا يوجد مثل هذا التنافر الشحني لبعدهما عن

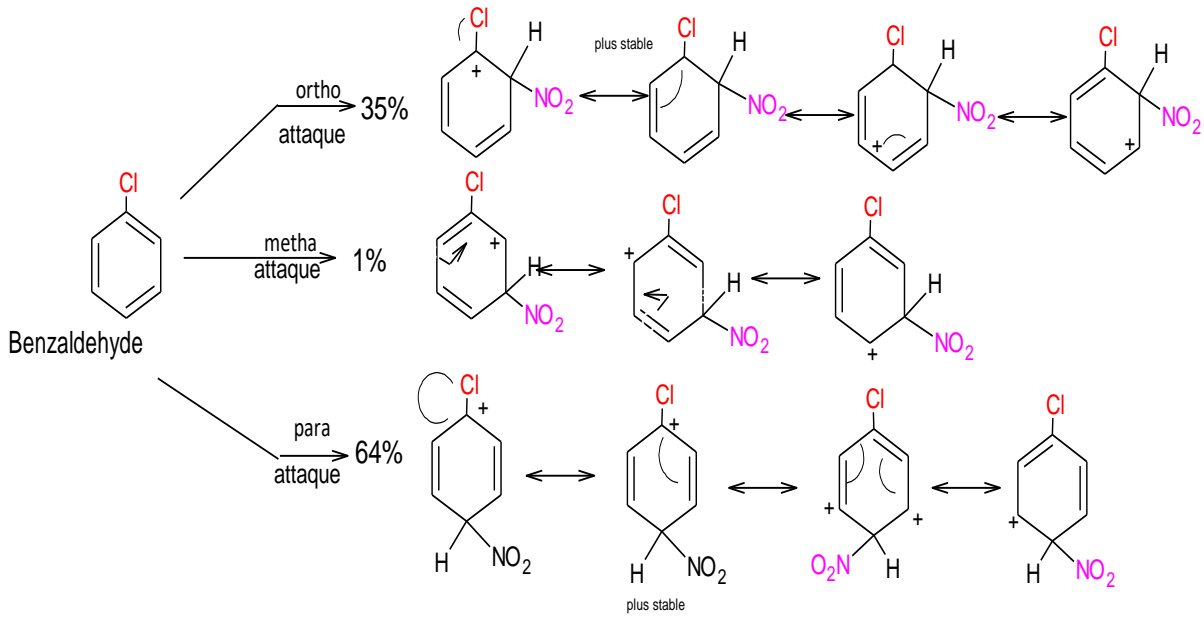
بعض نسبيا .لذلك يعتبر الوضع ميتا هو المفضل، وفعلا هذا ما يحدث مخبرياً، حيث يكون الناتج الرئيسي هو (M-nitrobenzaldehyde). (5)

4.2.2.1. آلية تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي بوجود مجموعة ساحبة للإلكترونات

وعليها زوج إلكتروني حر:

توجد مجموعات وظيفية (الجدول 1.1) تحمل أزواج الكترونية حرة، وتستطيع المساهمة برسم صيغ رنينية إضافية تزيد من عدم تموضع الشحنة الموجبة التي تزيد من استقرار المركب الوسطي الذي تشكل في الخطوة الأولى من التفاعل.

يمكن توضيح الدور الذي تلعبه هذه المجموعات في توجيه تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي إلى موضعي Ortho و Para بدلاً من موضع Meta في المثال التالي (5):



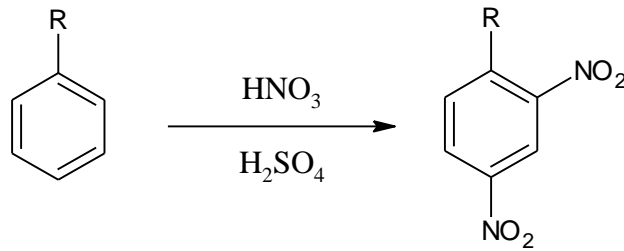
الشكل 9 آلية تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي للكوروبنزن

كما هو واضح، نجد في تفاعل نترتة كلور البنزن، أنه في حالتي Ortho و Para يمكن رسم صيغة رابعة بسبب مشاركة الزوج الإلكتروفيلي على ذرة الكلور التي تؤدي إلى تشكيل رابطة مضاعفة مع

انتقال الشحنة الموجبة إلى ذرة الكلور لتساهم بنشر الشحنة الموجبة على عدد أكبر من الذرات، وبالتالي زيادة في استقرار المركب الشاردي الوسيطى . لا تلاحظ هذه الظاهرة في حالة الاستبدال الإلكتروفيلي في موضع Meta لذلك يكون تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي مفضلاً في موضعي Ortho و Para.⁽⁵⁾

3.2.1. الاستبدال في Ortho و Para :

تقوم مجموعات التنشيط بتوجيه الاستبدال في المواضع Ortho و Para، لكن نادراً ما يتم الحصول عليها في هذه الأيزوميرات بنسب متساوية، في بعض الأحيان تكون هناك نسبة 1 إلى 2 بين نواتج الاستبدال عند Ortho مقارنة مع تلك متعلقة بالاستبدال عند Para. بشكل عام يكون الموضع Para مفضلاً بشكل أكبر في الحين أنه يجب أن تكون نتيجته ضئيلة جداً لكونه بعيد عن المجموعة المنشطة. غالباً ما تكون هذه النتيجة من الإعاقة الفراغية بين المجموعة المنشطة الموجودة في الحلقة والإلكتروفيل الجديد، التي يجب أن يتوقع على Ortho وهكذا يبدو أن نتركه ألكيل البنزن تؤكد تأثير الإعاقة الفراغية على النسبة بين المستبدلين Ortho و Para.⁽⁴⁾

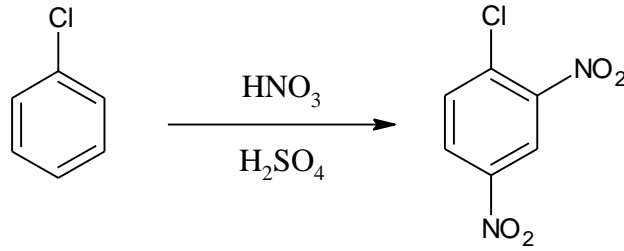


الشكل 10 نتره ألكيل بنزن

الجدول 2.1: توجيه الاستبدال لمجموعات تنشيط في المواقع Ortho و Para

R	Ortho%	Para%
CH ₃	58	37
Et	45	49
CH(CH ₃) ₂	30	62
C(CH ₃) ₃	16	73

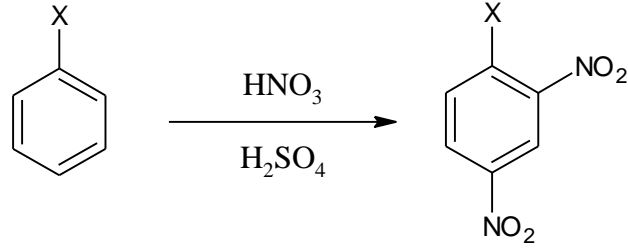
ومع ذلك تجدر الإشارة إلى أن الإعاقة الفراغية وحدها لا تفسر جميع النتائج التي لوحظت في هذا النوع من التفاعل، في الواقع يخضع الهالوبنزن إلى نترتة إلكتروفيل يعطي الاستبدال Ortho بديلاً أقل عندما تكون المجموعة موجودة بالفعل هي الفلور وهذا يؤكد أن هذا العنصر لا يعمل إلا من خلال تأثيره التحفيزي الذي يتلاشى مع المسافة.⁽⁴⁾



الشكل 11 نترتة الكلوروبنزن

الجدول 3.1: توجيه بعض من تفاعلات الاستبدال

Réaction	Ortho%	Para%
Chloration	39	55
Nitration	30	70
Bromation	11	87
Sulfonation	01	99



الشكل 12 نترتة الهالوبنزن

الجدول 4.1: مجموعات التنشيط بتوجيه الاستبدال في المواقع *Ortho* و *Para*

X	Ortho%	Para%
F	12	88
Cl	30	69
Br	37	62
I	38	60

3.1. DNSA (DNS) :

1.3.1. تاريخه :

تم تقديمه لأول مرة من طرف العالم الأميركي *James Bachler Sumner* 1921 ومنذ ذلك الحين تم استخدامه بشكل كبير في الكشف عن السكريات المرجعة والمواد التي تتميز بدرجة الحموضة في الدم.

اليوم ، يستخدم DNSA بشكل رئيسي لتقييم مستوى الكربوهيدرات في الدم وقياس ألفا الأميلاز. ومع ذلك، يميل استخدام DNSA إلى التخلي عن طرق التحليل الأنزيمية .

2.3.1. تعريفه :

إسمه النظامي حسب IUPAC acide-2-hydroxy-3.5-dinitrobenzoique ، لونه أصفر ذو طبيعة صلبة، ينصهر في الدرجة 182°C ، وكتلته المولية $228.116\text{ g.mol}^{-1}$ وصيغته الكيميائية $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7$.

3.3.1. نبذة تاريخية عن طرق تحليل نسب السكر في الدم :

مع إدخال الأنسولين حديثاً في علاج مرض السكري، زادت الحاجة إلى طرق لتحديد نسبة السكر في الدم بطرق أكثر دقة مع أخذ كميات صغيرة من الدم. وكننتيجة وجدت الطرق اللونية والتي تميزت بالدقة وسهولة عملية القياس. ان استخدام طريقة التقدير اللوني للسكر في الدم راجع إلى وجود بعض المركبات العضوية العطرية في الدم.⁽⁶⁾

اقترح واكر (1910) استخدام حمض بارا فينيل هيدرازين سيلفونيك -p-acide phénylhydrazinesulfonique والصودا الكاوية بمثابة كاشف لوني، في حين استخدم لويس و بنديكت (1915) حمض البكريك و كربونات الصوديوم ككاشف للجلوكوز في الدم، إذا كان تركيزه كافٍ مما يقلل من الملح الملون للغاية حمض البيكراميك عند 100°C .

على الرغم من أن طريقة لويس وبنديكت قد حظيت بتأييد كبير في البداية ودحضت معظم الطرق القديمة، إلا أنه سرعان ما تم الاعتراف بأنها أعطت نتائج أعلى بحوالي 30-50 % فقط من تلك التي حصلت عليها الطرق الأخرى.⁽⁶⁾

أظهر هانتر وكامبل (1917) ودي ووسلو (1919) وآخرون بشكل قاطع أن هذه الطريقة غير موثوق بها على الأسس التالية:

⁻¹ يتم تقليل كمية حمض البكريك بسهولة، وذلك بتفاعله مع المواد الموجودة في الدم بخلاف السكر. وبالتالي يتم تقليله بواسطة مواد مثل الكرياتين، الكرياتينين و حمض البول، بحيث تكون النتائج أعلى من تلك التي تم الحصول عليها بطريقة المعايرة التي

ابتكرتها ماكلين (1919). لن يكون لهذا الأمر أهمية كبيرة كما يبدو في البداية إذا كانت النتائج مرتفعة باستمرار ولكن كمية هذه المواد المخفضة الأخرى في الدم تختلف على الأرجح عن محتوى السكر. (7)

2- المقارنة اللونية يمكن الاعتماد عليها فقط عندما تكون شدة الصبغات المستخدمة متساوية تقريبًا. (7)

4.3.1. عمل DNSA :

قدم سامنر Sumner (1921) DNSA ككاشف جديد لتحديد نسبة السكر في البول بالمقارنة اللونية. وأشار إلى أنه على عكس حمض البيكريك لا يفاعل مع المواد الأخرى الموجودة في الدم مثل الكرياتين أو الكرياتينين أو الأسيتون ولكن يتم تقليله بواسطة حمض البولة والمكونات البولية الأخرى.

كما وجد أن ملح الصوديوم لـ DNSA هو كاشف حساس لتقدير اللوني للسكر في الدم. (7)

5.3.1. تحضير DNSA نظرياً :

15..3.1. المتفاعلات الداخلة في هذا التحضير :

• حمض الساليسيليك *Acide salicylique* ($C_7H_6O_3$):

اسمه النظامي *acide-2-hydroxybenzoïque*، مسحوق أبيض، مزعج للغشاء المخاطي

للعين والجهاز التنفسي. قابل للاشتعال. (6)

• حمض الأزوت *Acide nitrique* (HNO_3):

سائل عديم اللون، خطير في التعامل معه لأنه سام وله القدرة على إحداث حروق خطيرة في حالة

نقاوته. (7)

الاسم النظامي	حمض النتريك
الكتلة المولية	63.012 غ/مول
الكثافة	1.51 غ/مل سائل
الانحلالية في الماء	مزوج مع الماء
درجة الانصهار	-42°C
درجة الغليان	83°C
pKa	1.37-

• حمض الكبريتيك *Acide sulfurique (H₂SO₄)* :

سائل عديم اللون، له كثافة أكبر من الماء وله القدرة على إحداث حروق خطيرة. (8)

الاسم النظامي	حمض الكبريتيك
الكتلة المولية	98.08 غ/مول
الكثافة	1.84 غ/سم ³
الانحلالية في الماء	يمنتج مع الماء بكافة النسب
درجة الانصهار	10.38°C
درجة الغليان	279.6°C
pKa	3-

2.5.3.1. أثر وجود مجموعة الهيدروكسيل (ROH) و مجموعة الكربوكسيل

(RCOOH) على حمض الساليسيليك:

بما أن حمض الساليسيليك به مجموعة الهيدروكسيل ومجموعة كربوكسيل فمن المهم أن

نتحدث عنهما وعن أثرهما على حلقة البنزن.

• مجموعة الهيدروكسيل:

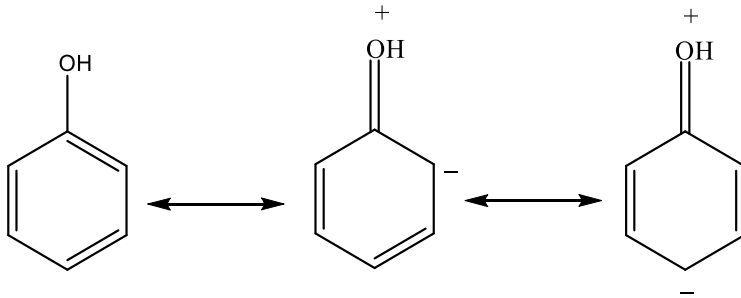
نظرا لكونها أكبر من الكربون في الحجم الذري فإن ذرة الأكسجين في مجموعة

الهيدروكسيل تؤدي من جهة إلى تأثير تحريضي ساحب على الحلقة العطرية، و من جهة

أخرى هناك تأثير ميزوميري مانح لوجود الزوج الحر من الأكسجين إضافة إلى ذلك عدم

تشبع الحلقة، وهذا التأثير الكلي الناجم عن وجود مجموعة الهيدروكسيل ينشط الحلقة

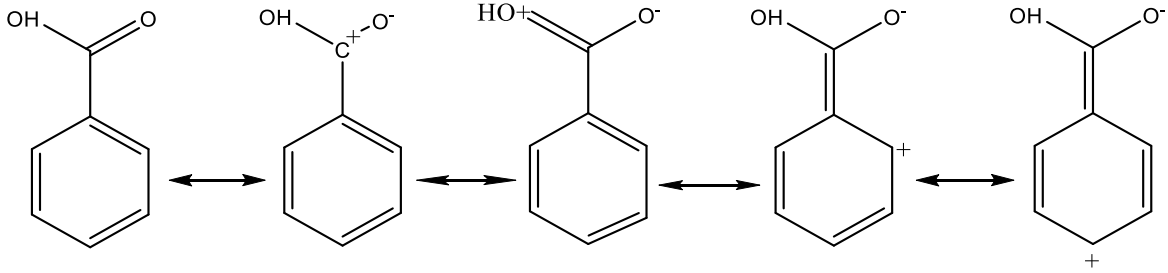
للإستبدال الإلكتروفي في الرنين الالكتروني (4).



الشكل 13 الرنين الالكتروني

• مجموعة الكربونيل:

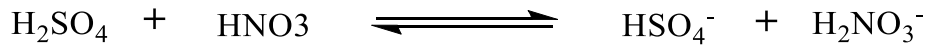
في وجود مجموعة الكربونيل تصبح حلقة البنزن مشحونة بشكل إيجابي أكثر من الشحنات السالبة، ومع تناقص عطرية حلقة تنخفض تفاعلات الاستبدال الإكتروفيلي مقارنة مع البنزن غير المستبدل. والتالي فإن مجموعة الكربونيل تعمل بشكل عام على التعطيل.⁽⁴⁾



الشكل 14 الرنين الالكتروني للبنزويك

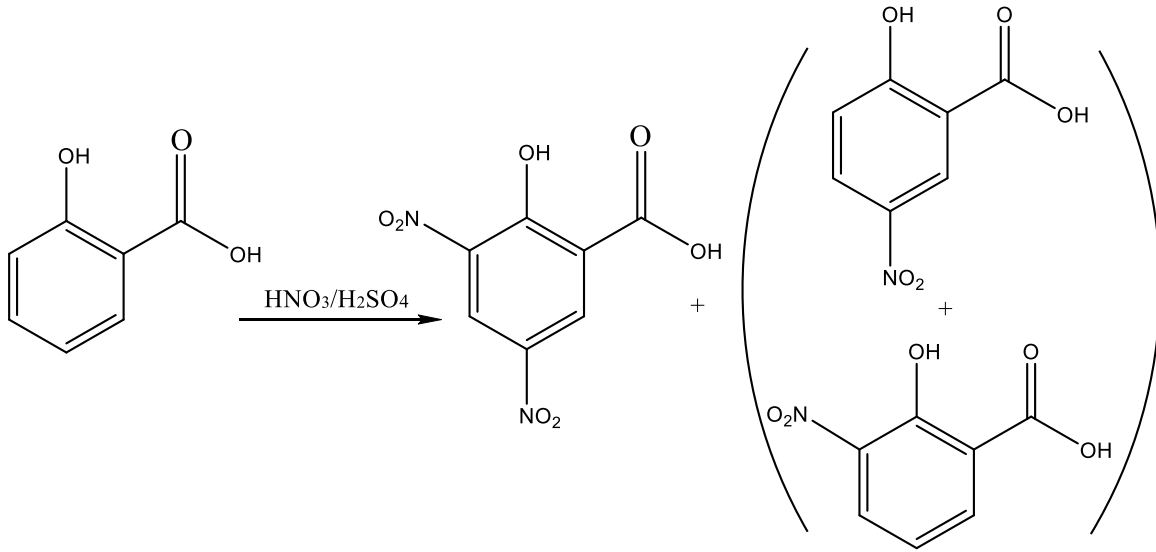
3.5.3.1. خطوات تحضير DNSA:

- في هذه المرحل يتم تحضير الإكتروفيل



الشكل 15 تحضير الالكتروفييل

- في هذه الخطوة يتم الاستبدال الإلكتروفيلي



الشكل 16 معادلة تحضير DNSA

الفصل الثاني

II. الفصل الثاني : الجزء التطبيقي

نقدم طريقة لتحضير DNSA انطلاقاً من حمض الساليسيليك في وسط بارد جداً، وتطرقنا أيضاً إلى بعض من الطرق للكشف عن خواصه الفيزيائية والكيميائية، بحيث قارننا بين المركبين DNSA_S و DNSA_R وذلك عن طريق التحليل الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي (UV-Visible) وفي المجال الأشعة تحت الحمراء (IR) وكذلك عن طريق قياس نقطة الانصهار (Point de fusion) وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM).

II. 1. تحضير acide-3,5-dinitrosalicylique :**II. 1.1. المواد الكيميائية و الأدوات المستعملة :**

الجدول. II.1: المواد الكيميائية في تحضير DNSA

المواد الكيميائية

* Acide salicylique (C₇H₆O₃)

* Acide nitrique 65% (HNO₃)

* Acide sulfurique 95-97% (H₂SO₄)

II. 2.1. خطوات تحضير acide-3,5-dinitrosalicylique :

- نأخذ 21 مل من حمض HNO₃ 65% وتوضع في بيشر (100 مل) ثم نقوم بوضع البيشر في حوض به ثلج مع التحريك المستمر باستعمال الخلاط الكهربائي المغناطيسي حتى تنخفض درجة الحرارة إلى 5 °C.

- نضيف 42 مل من حمض H₂SO₄ 95-97% تدريجياً عن طريق الماصة مع مراقبة درجة الحرارة بحيث لا تتجاوز 20 °C.

- نضيف أيضا تدريجيا Acide salicylique (15غ) مع التحريك المستمر والاستمرار بمراقبة درجة الحرارة حتى لا تتجاوز 15 °C.

- نسكب المزيج في بيشر (1000مل) به ماء مقطر (500مل) ونقوم بمزجه بالخلط الكهربائي فنلاحظ تصلب المزيج.

- نرشح الخليط مع الغسل لمرة واحدة بالماء المقطر البارد.

- نضع الرشاحة (محلول لونه أصفر) على درجة حرارة عالية (درجة الحرارة لغلجان الماء) ليتبخر

الماء حتى يتبقى 4/1 تقريبا من المحلول ويتغير لونه من أصفر الى أصفر غامق الى البرتقالي مدة (12 ساعة تقريبا)

- مباشرة؛ نضع الحلول في مكان بارد جدا (ثلاجة) حتى تتشكل البلورات.

- نرشح البلورات ونجففها في درجة حرارة الغرفة .

- نقوم بإعادة البلورة .

3.1.1. حساب مردود التفاعل :

$$R = \frac{\text{المردود الحقيقي}}{\text{المردود النظري}} \times 100 \quad \text{النسبة المئوية للتفاعل}$$

$$m_R = 15g \quad M_R = 138.1207g/mol$$

$$n_R = \frac{m_R}{M_R}$$

$$n_R = \frac{15}{138.1207} = 0.1086mol$$

$$n_R = n_T \quad \text{لدينا}$$

$$m_T = n_T \times M_T$$

$$m_T = 0.1086 \times 228.12$$

$$m_T = 24.774g$$

$$R = \frac{3.7852}{24.774} \times 100$$

$$R=15.279\%$$

2.11. الخواص الفيزيوكيميائية :

للتحقق من أن DNSA المُصنَّع له نفس خصائص DNSA الأصلية، فقد شرعنا في تحديد RfS للمنتجين ومقارنة قيم نقطة الانصهار وأطياف UV-Visible والأشعة تحت الحمراء. النتائج التي تم الحصول عليها كانت متطابقة.

1.2.11. نقطة الانصهار :

هي درجة حرارة تحول المادة الصلبة من ترتيب عالي الانتظام للجسيمات في الشبكة البلورية إلى ترتيب أكثر عشوائية.

1.1.2.11. طريقة قياس درجة الانصهار :

نأخذ أنابيب شعيرية ونضع في كل منها:

المجموعة الأولى: 5 أنابيب بها DNSA_R

المجموعة الثانية: 5 أنابيب بها DNSA_S

- نأخذ من كل مجموعة أنبوب ونضعهما في المكان المخصص لهما في الجهاز ونضع أيضا المحرار في المكان المخصص.
- نشغل الجهاز ونراقب بحذر ارتفاع درجة الحرارة والأنبوبين وعندما تبدأ المادة فالانصهار داخل الأنبوبين نسجل درجة الحرارة الموافقة لكل عينة.
- قمنا بإعادة التجربة أربع مرات.

2.1.2.11. نتائج قياس درجة الإنصهار:

نلخص النتائج المتحصل عليها في الجدول 2:

جدول 2.111: قيم درجة الانصهار لـ $DNSA_S$ و $DNSA_R$

التجربة	1	2	3	4	5
$DNSA_S$	140C°	140C°	139C°	142C°	139C°
$DNSA_R$	154C°	151C°	158C°	154C°	152C°

نحسب درجة الانصهار المتوسطة وقيمة الانحراف المعياري لكل حمض فنحصل على النتيجة

الآتية:

$$Pf(DNSA_S) = 140 \pm 1.224$$

$$Pf(DNSA_R) = 153.8 \pm 2.6$$

نلاحظ أن درجة الانصهار للمركب المرجعي أكبر منها في المركب المحضر بـ 13 درجة مئوية،

مع العلم أن القيمة النظرية محصورة بين 168-172 درجة مئوية.

2.2.11. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة :**1.2.2.11. المبدأ :**

هي تقنية نوعية، الغرض منها الكشف عن مكونات الخليط ، وتمكين التعرف على المركب أو التحقق

من نقائه أو متابعة تقدم تفاعل من خلال تحليل العينات المتعاقبة لوسط التفاعل من أجل إبراز

المظهر من النواتج و/أو اختفاء المتفاعلات.

ولإنجاز هذه التقنية الكروماتوغرافية نستعمل المواد والأدوات التالية:

جدول 3.111: المواد الكيميائية في تقنية CCM

المواد الكيميائية

- محلول الهجرة
- DNSA_S
- DNSA_R

2.2.2.11. خطوات العمل :

أولاً: نقوم بتحضير العينات

*أنبوب (R): نذيب كمية قليلة جداً من DNSA (المرجع) في القليل من الميثانول.

*أنبوب (S): نذيب كمية قليلة جداً من DNSA (الذي قمنا بتحضيره سابقاً) في القليل من الميثانول.

من جهة أخرى: نقوم بتقطيع ثلاثة قطع متساوية من صفيحة (CCM) بحيث كل قطعة

(2 سم × 4 سم).

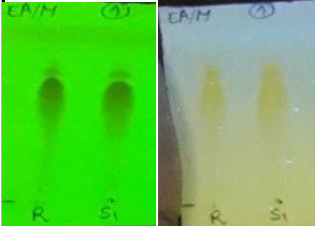
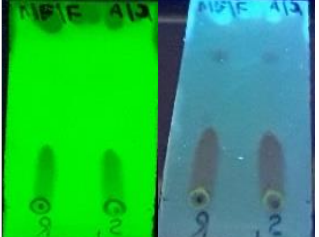
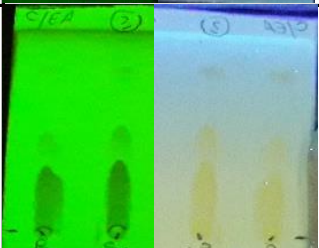
ثانياً: نأخذ باستعمال الأنابيب الشعرية عينة من كل الأنبوبين ونضع قطرة صغيرة جداً على بعد

0.5 سم من أسفل الصفيحة (الطور الثابت).

ونفعل نفس الشيء مع الصفيحتين الباقيتين.

نحضر أيضاً ثلاثة أنظمة للطور المتحرك.

الجدول 4.11: نتائج اختيار كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة في الضوء UV

tast	CCM
1/ acétate d'éthyle + methanol (7/1)	
2/ acétate d'éthyle + chloroforme + methanol (7/7/1)	
3/ acétate d'éthyle + chloroforme (3/1)	

3.2.2.11. حساب Rf لـ $DNSA_R$ و $DNSA_S$:

تظهر النتائج ان المركب المحضر له نفس Rf مع المركب المرجعي في جميع الأنظمة حيث

كانت هذه القيم.

الجدول 5.11: نتائج Rf للمركبين $DNSA_R$ و $DNSA_S$

النظام	$Rf (DNSA_R)$	$Rf (DNSA_S)$	عدد البقع
1	0.8	0.8	كلا المركبين لهما بقعة واحدة
2	0.33	0.33	كلا لمركبين لهما بقعتين
3	0.86	0.86	كلا المركبين لهما ثلاثة بقع
	0.53	0.56	
	0.33	0.36	

3.2.11. التحليل الطيفي في مجال الأشعة تحت الحمراء :

1.3.2.11. المبدأ :

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية في حركة الالكترونات (انتقال الكتروني) بينما يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء الى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء .
وعلى ذلك فإنه بتحليل طيف الامتصاص للأشعة فإنه يمكن معرفة طاقة الامتصاص ومنها يمكن معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء (المجموعات الوظيفية)
يتوافق متوسط نطاق الأشعة تحت الحمراء ($4000\text{cm}^{-1} < \bar{\nu} < 200\text{cm}^{-1}$) مع مجال الطاقة الذبذبة للجزيئات.

2.3.3.11. خطوات العمل :

أولاً: تهيئة العينة:

- نأخذ كمية قليلة DNSA_S ونمزجها مع كمية من KBr (العينة تكون 1% بالنسبة لـ KBr) سحقهما حتى يمتزجان ويصبح المسحوق ناعم.
- نضع المسحوق في قالب صغير ونعرضه لضغط قوي جدا ثم نخرجها في شكل قرص رقيق.

ثانياً:

- نضع القرص في المكان المخصص في مكانه بالجهاز وبعد ثواني قليلة يظهر لنا في الكاشف

الطيف الموافق للعينة

- نقوم بالنفس للخطوات لـ DNSA_R .

قمنا بمقارنة قيم عصابات الامتصاص المهمة في طيف الأشعة تحت الحمراء المبينة في الجدولين:

الجدول 6.11: قيم العصابات للأشعة تحت الحمراء ($DN\text{SAR}$)

Valeur de nombre d'onde	Type de liaison
741	Déformation de $C_{\text{tri}}\text{-H}$ aromatique o-disubstitué
810	Déformation de $C_{\text{tri}}\text{-H}$ aromatique p-disubstitué
1091	Elongation de C-N
1161.1	Elongation de C-O phénol
1222.8	Elongation de C-O acide carboxylique
1338.5	Déformation d'O-H acide dans le plans
1535.2	Elongation de C- NO_2
1300	
1604.7	Elongation de C=C aromatique
1665.7	Elongation de C=O acide carboxylique
1909.4	Harmoniques des deformations de C-H
3101.3	Elongation de $C_{\text{tri}}\text{-H}$ aromatique
3400	Elongation de O-H acide
3600	Elongation de O-H phénol

الجدول 7.11: قيم العصابات للأشعة تحت الحمراء ($DN\text{SAS}$)

Valeur de nombre d'onde	Type de liaison
744.5	Déformation de $C_{\text{tri}}\text{-H}$ aromatique o-disubstitué
837	Déformation de $C_{\text{tri}}\text{-H}$ aromatique p-disubstitué
1087	Elongation de C-N
1176.5	Elongation de C-O phénol
1253.6	Elongation de C-O acide carboxylique
1338.5	Déformation d'O-H acide dans le plans
1535.2	Elongation de C- NO_2
1300	
1608.5	Elongation de C=C aromatique
1674.1	Elongation de C=O acide carboxylique
1951.8	Harmoniques des deformations de C-H
3105.2	Elongation de $C_{\text{tri}}\text{-H}$ aromatique
3448.5	Elongation de O-H acide
3566.1	Elongation de O-H phénol

تبين نتائج الاختبار التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء التطابق الكبير بين كلا المركبين

$DN\text{SAR}$ و $DN\text{SAS}$.

4.2.11. التحليل الطيفي في المجال المرئي و فوق البنفسجي :

1.4.2.11. المبدأ :

يشار إلى هذا الجزء من الطيف باسم "الأشعة فوق البنفسجية/المرئية" لأنه يشمل الإشعاع الذي يمكن رؤيته بالعين البشرية. بشكل عام، فإنه يوفر القليل من المعلومات الهيكلية، ولكن لديه، من ناحية أخرى العديد من التطبيقات في التحليل الكمي.

وهذه الطريقة تعتبر العمود الفقري لأي مختبر للتحليل. لا ينطبق هذا فقط على المركبات التي لها طيف امتصاص في المرئي ولكن أيضاً على كل تلك التي تعمل عن طريق كاشف معين لمشتق يسمح بقياس الامتصاصية.

يوفر التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية معلومات حول التركيب الإلكتروني للعينة ينشأ امتصاص الضوء في مجال الأشعة فوق البنفسجية المرئية من التفاعل بين الفوتونات القادمة من المصدر والإلكترونات المسؤولة عن الروابط الذرية للأنواع الكيميائية الموجودة في العينة، والتي تتكون بشكل عام من الجزيئات.

يمتد النطاق المرئي للأشعة فوق البنفسجية من حوالي 800 nm إلى 10 nm

• المرئي: 800 nm (أحمر) - 400 nm (نيلي).

• بالقرب من الأشعة فوق البنفسجية: 400 nm - 200 nm.

• الأشعة فوق البنفسجية بعيدة: 200 nm - 10 nm.

2.4.2.11. خطوات العمل :

• تشغيل الجهاز ونضع الخلية التي تحتوي على (H₂O) في مكانها بالجهاز ونضع أيضا الخلية

بها محلول DNSAs.

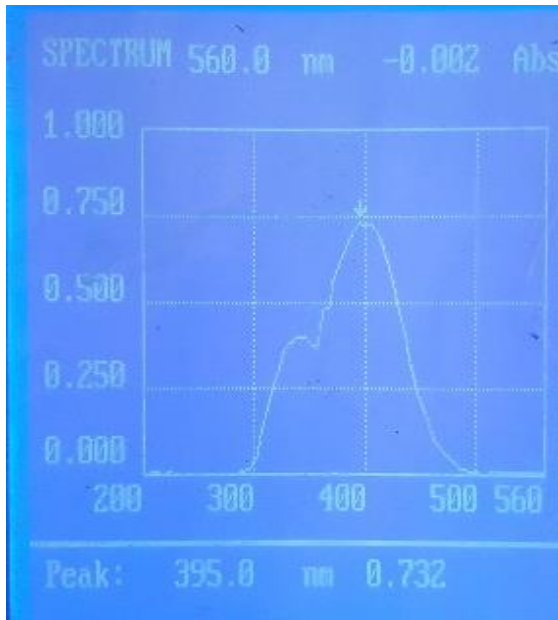
• نحدد مجال الطول الموجي (200nm – 650nm).

• نقوم بنفس الخطوات بالنسبة للمحلول DNSA_R.

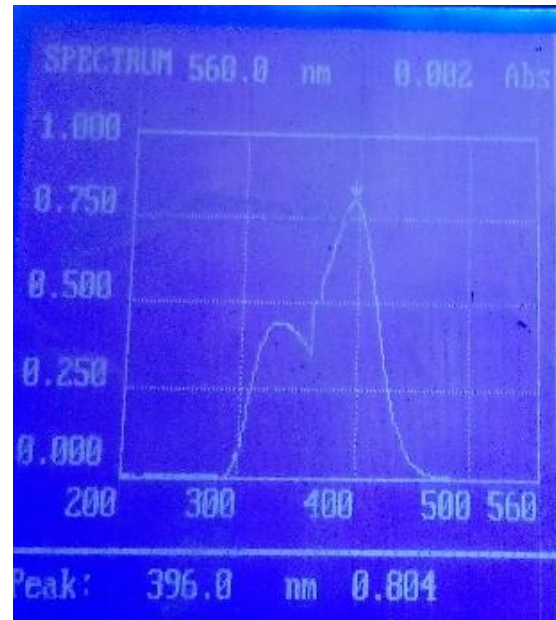
- فتظهر لنا النتائج التالية:

في هذين الطيفين يتجلى لنا نفس قيمة الطول الموجي الاعظمي 395 nm و 396 nm متر لكل من

حمض DNSA_R و DNSA_S على الترتيب.



الشكل.2.11: طيف (UV-Vis) لـ DNSA_R



الشكل.1.11: طيف (UV-Vis) لـ DNSA_S

5.2.11. تحديد معامل التقسيم log P لكلا الحمضين :

أولاً: تشبيح الطورين ببعضهما البعض:

• في قمع الفصل نسكب H₂O (45ml) و n-octanol (15ml) ونقوم بالرج لمدة خمسة

دقائق، نضع القمع في حامل مخصص له ونترك الطورين يستقران لمدة 24 ساعة.

• نفصل الطورين عن بعضهما

ثانيا:

- نقوم بتحضير محلولين DNSA_S و DNSA_R بحيث: (5 × 10⁻⁴ M ؛ 10ml)

$$C = 5 \times 10^{-4} = \frac{m_{DNSA}}{228 \times 10 \times 10^{-3}}$$

$$m_{DNSA} = 228 \times 10^{-2} \times 10^{-4} \times 5 = 0.001g$$

- نأخذ 0.001g من العينتين ونذيب كل منهما:

- العينة DNSA_S في 10ml الطور المائي (H₂O الممتزج مع n-octanol).

- العينة DNSA_R في 7ml الطور المائي (H₂O الممتزج مع n-octanol).

- نضع كل من المحلولين DNSA_R و DNSA_S ونضيف لكل منهما 5.25ml و 7.5ml

على الترتيب من الطور العضوي (n-octanol الممتزج مع H₂O).

- نرج كلا القمعين لمدة 5 دقائق نضع القمعين في الحامل لتستقر المحاليل لمدة 24 ساعة.

- نفصل الأطوار ونحتفظ بالطورين المائيين (المحاليل DNSA_S و DNSA_R الممتزجين n-

(octanol

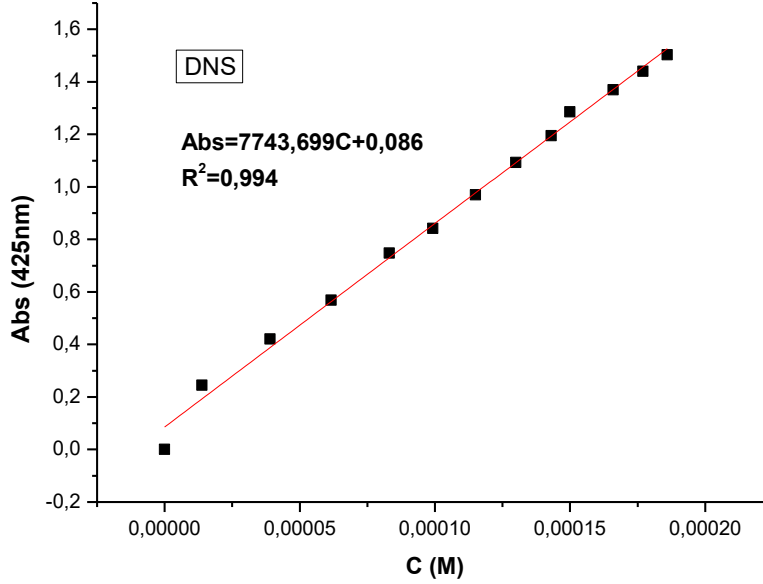
ثالثا: التحليل الكمي

قبل أن نجري التحليل الكمي كان علينا أن نحدد الظروف المناسبة والتي تشمل:

- اختيار الطول الموجي المناسب λ_{max} حيث أن المذيب تغير (H₂O مشبع

(n-octanol) فنتحصل على الطول الموجي الاعظمي 425 نانومتر - شكل

- بعد معرفة الطول الموجي يتم تعيين التركيز من رسم منحنى عياري حسب النتائج التالية:
- المنحنى العياري:



الشكل 3.11: المنحنى العياري لـ DNS_{AR}

رابعاً:

حساب معامل التقسيم ($LogP$):

$$LogP = Log \frac{C_{org}}{C_{aq}} = Log \frac{C_0 - C_{متبقي}}{C_{متبقي}}$$

(1) حساب معامل التقسيم للمركب DNS_{AS} :

قسنا الامتصاصية للمحلول المائي بعد فصل الطورين فكانت $Abs_{DNS_{AS}} = 1.966$ ومن معادلة

$$Abs = 7743.699C + 0.086 \quad \text{المنحنى}$$

$$C_0 = 4.386 \times 10^{-4}M \quad \text{ولدينا أيضا } C_{متبقي} = 2.42 \times 10^{-4}M \quad \text{نجد}$$

$$LogP_{DNS_{AS}} = LogP \frac{4.386 \times 10^{-4} - 2.42 \times 10^{-4}}{2.42 \times 10^{-4}}$$

$$= \text{Log} \frac{1.966 \times 10^{-4}}{2.42 \times 10^{-4}} = \text{Log} 0.81 = -0.09 \simeq -0.1 \quad \text{Log} P_{DNSA_S}$$

(2) حساب معامل التقسيم للمركب $DNSA_R$ حيث سجلنا قيمة امتصاصية:

$$Abs_{DNSA_R} = 2.807$$

$$Abs = 7743.699C + 0.086 \quad \text{ومن معادلة المنحنى}$$

$$C_{\text{متبقى}} = 3.51 \times 10^{-4} M$$

حساب التركيز

$$C_0 = \frac{0.001}{228 \times 7.5 \times 10^{-3}} = 5.84 \times 10^{-4} M$$

$$\text{Log} P = \text{Log} P \frac{(5.84 \times 10^{-4}) - (3.5 \times 10^{-4})}{3.51 \times 10^{-4}} = \text{Log} 0.663 = -0.178$$

(3) حساب معامل التقسيم لـ $DNSA$ نظريا باستخدام الثوابت الهيدروفوبية لـ $Rekker$:

$$\text{Log} P_{\text{Théo}} = f_{C_6H_5} - 3f_H + 2f_{NO_2} + f_{OH} + f_{COOH}$$

$$\text{Log} P_{\text{Théo}} = 1.902 - 3 \times 0.204 + 2(-0.039) + (-0.353) + (-0.066)$$

$$\text{Log} P_{\text{Théo}} = 0.793$$

التحديد التجريبي لمعامل التقسيم اعطى تقريبا نفس القيمة لكلا الحمضين مع فرق

$\Delta \log P = 0.078$ بينما معامل التقسيم النظري كان قيمة موجبة بعيدة عن التجريبية وحسب رأينا ان

التجريبي ادق من النظري وهذا لا يمنع ان تعاد تجربة تحديد معامل التقسيم ثلاث مرات حتى نتأكد

من النتيجة.

هذا وقد كان بالإمكان الكشف عن المركب بطرق أخرى كالأشعة السينية RX و الرنين المغناطيسي

النووي RMN نظرا لضيق الوقت وعدم توفر الأجهزة.

خاتمة

خاتمة :

خلال هذا العمل ، تم تحضير DNSA وفق آلية الاستبدال الالكتروفيلي على حلقة عطرية (حمض ساليسيليك) حيث وجود مجموعتي الكربونيل والهيدروكسيل واللذان توجه الاستبدال في الموضعين 3 و5 حيث كان مردود التفاعل 15 بالمئة

تم اجراء العديد من التحاليل الفيزيوكيميائية مثل CCM و تحليل الطيفي في المجال الأشعة

الحمراء

اظهرت النتائج تطابق شبه كلي لكل من المركبين المحضر والمرجعي

على المستوى الشخصي ، اثرت مذكرة ماستر هذه بتجربة رائعة بما في ذلك الحصول على مهارات في التحضير العضوي للمركبات وتحديد هويتها.

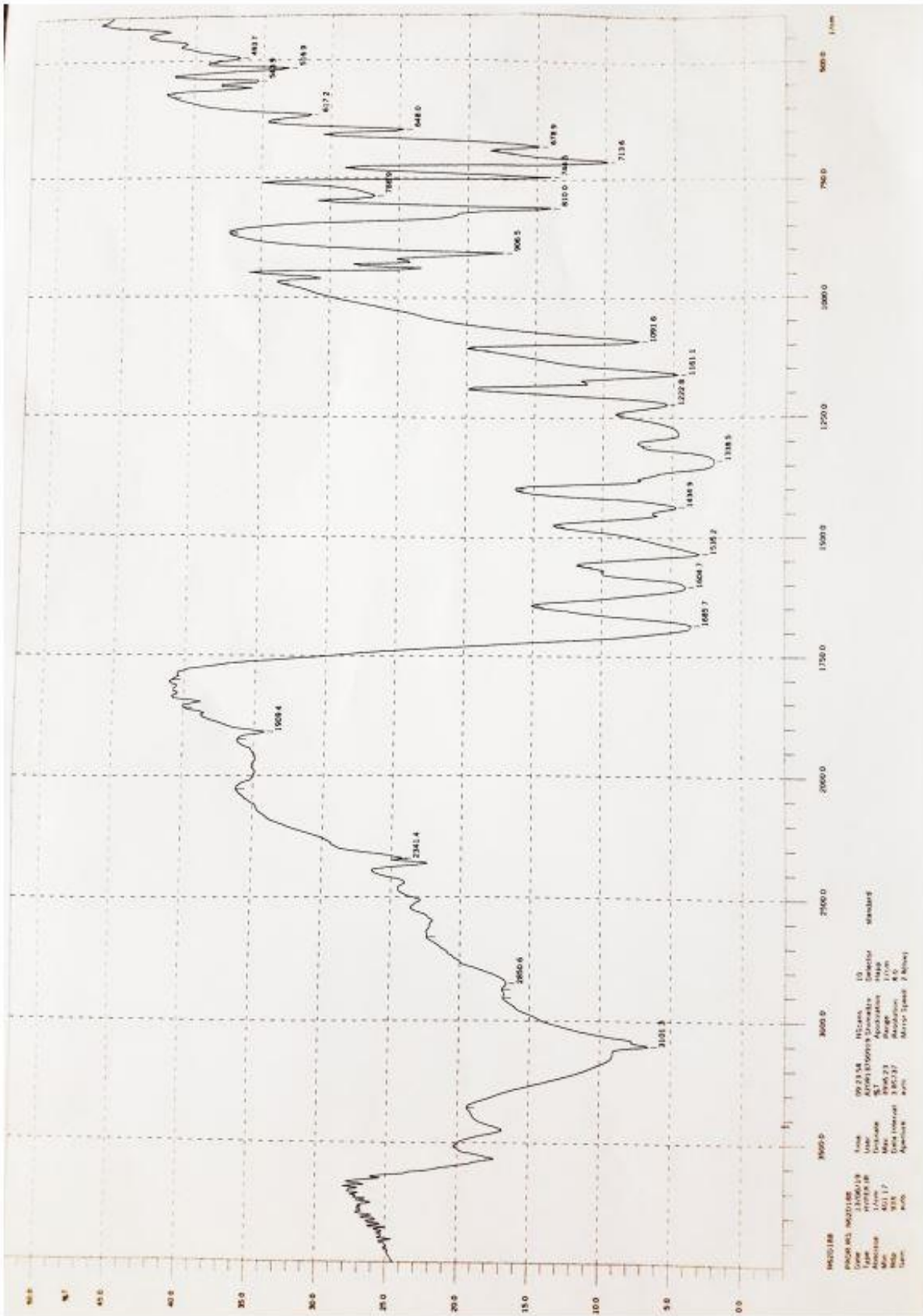
قائمة المراجع

قائمة المراجع

1. ب. بافلوف و أ. تيرينتيف . (1979). *الكيمياء العضوية* . موسكو: دار مير للطباعة والنشر.
2. Francis A. CAREY and Richard J. SUNDBERG, *Advanced Organic Chemistry, University of Virginia Charlottesville, Virginia ,Fifth adition, 2007 Springer Science , P771.*
- 3- د. السعيد زرقوط . (2016). *الكيمياء العضوية الوظائف البسيطة* . بن عكنون الجزائر: ديوان المطبوعات الجامعية .
- 4- د. صخري لخضر. (2014). *دروس في تحليل التركيب الرجعي و أسس الكيمياء العضوية* . بن عكنون الجزائر: ديوان المطبوعات الجامعية.
- 5- ر. ت. موريسون و ر. ن. بويد (2000). *الكيمياء العضوية* . برنتيس هال. نيو جيرسي. و م أ.
- 6- William H. Brown et Autres, *Organic Chemistry , USA, 2016 , P998.*
- 7- *Frederic james PATON, a colorimetric method for the estimation of sugar in blood, From the Department of the Biochemistry of Fermentation, University of Birmingham , Received July 29th, 1924. P965 ,966.*
- 8- Sabrina MERSELLAB et Hayet ANGOUD, *Contrôle physico-chimique, microbiologique et toxicologique d'une solution injectable clofenal 75mg/3ml, diplôme de Master, Université de Djilali BOUNAMA, 2014-2015.*
- 9- وائل غالب محمد و وليد محمد السعيطي، أسس الكيمياء العضوية، الوكالة الليبية للتقييم الدولي، الموحد دار الكتب الوطنية، بنغازي - ليبيا، الطبعة -2008، ص 135.

الملاحق

DNSA_R



ملخص: في هذا العمل صنعنا مركب DNSA بنجاح عن طريق الاستبدال الإلكتروني العطري (النترتة) انطلاقاً من حمض الساليسيليك، وقد تم تشخيصه ببعض الطرق الطيفية كما تتبعنا التفاعل بطريقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM). تم إجراء التفاعل بطريقة واحدة بمفاعلة مزيج من حمض الكبريتيك وحمض الأزوت مع حمض الساليسيليك ووصل مردود التفاعل إلى 15.27% إضافة إلى ذلك قمنا بتحديد بعض الثوابت الفيزيوكيميائية مثل درجة الانصهار ومعامل التقسيم $\log P_{\text{eau/n-octanol}}$. اعتماداً على الآلية المقترحة للتفاعل والتي تنفي وجود احتمالات لتشكيل نواتج أخرى وقد تم اثبات الوظائف الأساسية وانتقالات الإلكترونات باستعمال التحليل الطيفي UV-VIS، IR.

Abstract : in this work we have synthesized successfully the DNSA by the substitution of electrophilic aromatic (nitration) from Salicylic acid. It has been diagnosed with some spectral methods also with (CCM) technique. The reaction was done in one way by reacting a mixture of sulfuric acid and nitric acid with salicylic acid the yield achieved 15.27%. In addition we have identified some physicochemical parameters such as melting point and the partition coefficient $\log P_{\text{eau/n-octanol}}$.

Based on the proposed mechanism of the reaction that denies the possibility of forming other products. The basic functions and electron transitions have been demonstrated using UV-VIS and IR spectroscopy.

Résumé: Dans ce travail nous avons synthétisé le DNSA avec succès par la substitution électrophile aromatique (nitration) de l'acide salicylique avec certaines méthodes spectrales ainsi avec la technique (CCM), la réaction a été effectuée d'une manière en faisant réagir un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique avec de l'acide salicylique le rendement atteint 15.27%. De plus, nous avons identifié certains paramètres physico-chimiques tels que le point de fusion et le coefficient de partage $\log P_{\text{eau/n-octanol}}$.

Basé sur le mécanisme de réaction proposé qui interdit la possibilité de former d'autres produits. Les fonctions de base et les transitions électroniques ont été démontrées par spectroscopie UV-VIS et IR.