رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

المركز الجامعي بالوادي

معهد العلوم والتكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ليسانس أكاديمي

مجال: علوم وتقنيات

فرع: هندسة طرائق

تخصص: هندسة طرائق

من إعداد:- كبسة الخنساء

- كركوبة انشراح

- كبسة خولة

الموضوع

حساب معامل التوزيعlogP لمشتقات البنزن بطريقةxlogP

سلمت يوم: 2011/06/14

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

.....	.....	رئيس
.....	.....	مناقش
أحمادي رضا	أستاذ مساعد	مؤطر

2011 / 2010

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الفـــــــــهــــــــرس

المـــــــقدمـــــة..أ

I - دراسة نظرية لمعامل التوزيع...2

I-1 تعريف معامل التوزيع 2

I-2 تاريخ معامل التوزيع Log

P..3

I-3- طرق قياس معامل التوزيعLogP..4

I-3-1- طريقة Rekker...4

I-3-2- طريقة XLogP :" حساب معامل التوزيع بجمع مساهمات النماذج الذرية".............4

I-3 -3 - طريقة AFC: " طريقة جمع التجزئات الذرية"..5

I-3-4- طريقة ALogP: "حساب معامل التوزيع بجمع مساهمات النماذج الذرية"..............5

I-3-5- طريقة Hansch...5

I-4 - العوامل المؤثرة على معامل التوزيع Log

P...6

I-5- مجالات Log P...8

استعماله

I-6- تطبيق في الاستخلاصLog P 9

I -7- الناحية الترموديناميكية لـ Log P..9

I- 7-1- الانتالبي الحرة للتحول..9

I-7-2 - الانتالبي الحرة لتحول المستبدلات

10..

I-7-3 – دراسة اشارة انتالبي و انتروبي

التحول...11

I-7-3 –1- دراسة اشارة انتالبي التحول وتاثيرها على قيمة

LogP............................11

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

I-7-3 –2 - دراسة إشارة الانتروبي التحول وتأثيرها على قيمة
LogP........................11
I-8- معادلة Abraham
....11
I-8-1- حساب انتروبي التحول ΔS_{e-}
s..11
I-2-8- حساب انتالبي
التحولΔH...12
I-8-2-1- روابطVan Der Waals 12
I-8-2-2-الـــروابط
الهيدروجينية:..12
II- لمحة تاريخية حول البنزن ومشتقاته...13
1- الهيدروكربونات..13
II-1-1 هيدروكربونات اليفاتية 13
II-1-2-الهيدروكربونات الأروماتية...13
II-2- البنزن 13
II-2-1- اكتشاف البنزن 14
II-2-2- تركيب البنزين...14
II-2-3- مستبدلات البنزين 16
II-2-3-1- المشتقات الألكيلية...16
II-2-3-2- مستبدلات أخرى...16
II-2-3-3- الحلقات الأروماتية المتعددة..17
II-2-4- تحضير البنزين...18
II-2- 4 -1- عن طريق المركبات الأليفاتية 18
II-2-4-2- عن طريق المركبات الاروماتية 18

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

II-2-5- خواص البنزين.....18

II -2-5-1- الخواص الفيزيائية 18

II -2- 5 -2- الخواص الكيميائية 19

II-2-5-2-1- تفاعل الاحتراق..... 19

II-2-5-2-2- تفاعل الإضافة 19

II-2-5-2-3- تفاعل الاستبدال الالكتروفيلي..... 20

II-2-5-2-3-1- أسيلة فريدل كرافت Friedel-Crafts acylation..... 21

II-2-5-2-3-2- تفاعل ألكلة فريدل كرافتس 21

II-2-5-2-3-3- تفاعل الهلجنة البنزن..... 22

II-2-5-2-3-4- النترته البنزن 22

II-2-5-2-3-5- تفاعل السلفنة البنزن 23

II-2-6-إنتاج البنزين..... 23

II-2-6-1- إعادة التكوين الحفزي..... 24

II-2-6-2- التكسير بالبخار..... 24

II-2-7- مشتقات البنزين واستخداماتها.....24

II-2-7-1- استخدامات البنزين 24

II-2-7-2- استخدامات مشتقاته.....25

II-2-8- تأثير البنزن 25

II-2-8-1- التأثير البنزن على الصحة..... 25

III- طريقة XlogP..... 26

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

طريقة حساب معامل التوزيع بجمع مساهمات النماذج الذرية.....26
III-1-المبـــــــدأ.....26
III-2- التصحيحات 26
III-2-1- الكربون الكاره الماء 26
III-2-2- الحامض الأميني 26
III-2-3 - التآثر هالوجين-هالوجين تزاوج.....26
III-2-4- الرابطة الهيدروجينية 27
III-2-5- مقارنة بين قيم LogP النظريةو التجريبية حسب بطريقةxLogP 27
III-4-: حساب معامل التوزيع لمشتقات البنزن بطريقة xlogP.....30
1- حساب معامل التوزيع لـمركب Benzene:.....30
2- حساب معامل التوزيع لمركب Bromobenzene.....31
3- حساب معامل التوزيع لمركبChlorobenzene 32
4- حساب معامل التوزيع لمركب 1,3,5-trichlorobenzene.....33
5- حساب معامل التوزيع لمركب 1,2,3-trifluorobenzene.....34
6- حساب معامل التوزيع لمركب 1,3,4,5-Tetrabromobenzene.....35
7- حساب معامل التوزيع لمركبiodobenzene 35
8- حساب معامل التوزيع لمركب flourobenzene.....36
9- حساب معامل التوزيع لمركب1,3-dichlorobenzene.....37
10- حساب معامل التوزيع لمركب 1,3- dibromobenzene.....38
11- حساب معامل التوزيع لمركب 1,3-Diiodobenzene.....38
12- حساب معامل التوزيع لمركب 1,3- Difluorobenzene.....39
13- حساب معامل التوزيع لمركب 1,3,5-tribromobenzene.....39
14- حساب معامل التوزيع لمركب 1,3,4,5- tetrachlorobenzene.....40

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

15- حساب معامل التوزيع لمركب 1,2,4,5- tetrafluorobenzene.....41
16- حساب معامل التوزيع لمركب 1,2,3,4,5- pentafluorobenzene.....41
17- حساب معامل التوزيع لمركب perchlorobenzene 42
18- حساب معامل التوزيع لمركب perbrormobenzene.....43
19- حساب معامل التوزيع لمركب perbrormobenzene.....44
III-5- نتيجة عامة.....46
الملخص
الخاتمة

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

فهرس الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
جدولII-1	الحلقات الأروماتية المتعددة.	17
جدولII-2	الحلقات الأروماتية المتعددة.	18
جدولII-3	أهم الخصائص الفيزيائية للبنزن.	19
جدولIII -1	القيم النظرية والتجريبية لبعض المركبات العضوية .	27
جدولIII -2	مساهمات النماذج الذرية حسب طريقة xlogP.	28
جدولIII -3	مساهمات النماذج الذرية حسب طريقة xlogP.	29
جدولIII -4	قيم التصحيح حسب طريقة xlogP.	30
جدولIII -5	مساهمات النماذج الذرية لمركب Bromobenzene بطريقة xlogP.	31
جدولIII -6	مساهمات النماذج الذرية لمركب Chlorobenzene بطريقة xlogP.	32
جدولIII -7	مساهمات النماذج الذرية لمركب Benzene بطريقة xlogP.	33
جدولIII -8	مساهمات النماذج الذرية لمركب 1,3,5-trichlorobenzene بطريقة xlogP .	34
جدولIII -9	مساهمات النماذج الذرية لمركب 1,2,3-trifluorobenzene بطريقة xlogP .	34
جدولIII-10	مساهمات النماذج الذرية لمركب 1,3,4,5-Tetrabromobenzene بطريقة xlogP.	35
جدولIII-11	مساهمات النماذج الذرية لمركب iodobenzene بطريقة xlogP.	36
جدولIII-12	مساهمات النماذج الذرية لمركب flourobenzene بطريقة xlogP.	36
جدولIII-13	مساهمات النماذج الذرية لمركب 1,3-dichlorobenzene بطريقة xlogP.	37
جدولIII-14	مساهمات النماذج الذرية لمركب 1,3-dibromobenzene بطريقة xlogP.	38
جدولIII-15	مساهمات النماذج الذرية لمركب 1,3-Diiodobenzene بطريقة xlogP.	38
جدولIII-16	مساهمات النماذج الذرية لمركب 1,3-Difluorobenzene بطريقة xlogP.	39
جدولIII-17	مساهمات النماذج الذرية لمركب 1,3,5-tribromobenzene بطريقة xlogP.	40
جدولIII-18	مساهمات النماذج الذرية لمركب 1,3,4,5 - tetrachlorobenzene xlogP.	40
جدولIII-19	مساهمات النماذج الذرية لمركب 1,2,4,5 - tetrafluorobenzene بطريقة xlogP.	41

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

جدولIII-20 مساهمات النماذج الذرية لمركب 1,2,3,4,5 - pentafluorobenzeneبطريقة xlogP. 42
جدولIII-21 مساهمات النماذج الذرية لمركب perchlorobenzene بطريقة xlogP . 42
جدولIII-22 مساهمات النماذج الذرية لمركب perbrormobenzene بطريقة xlogP. 43
جدولIII-23 مساهمات النماذج الذرية لمركب perfluorobenzene بطريقةxlogP . 44
جدولIII-24 مقارنة بين القيم التجريبية والمحسوبة 45

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

فهرس الأشكال

الرقم	العنوان	رقم الصفحة
الشكل I-1	يمثل توزع مادة مذابة بين طورين	**2**
الشكل I-2	يمثل قيمK لبعض المركبات العضوية	**8**
الشكل II - 1	الصيغ الحدية للبنزن	**15**
الشكل II-2	حلقة البنزن	**16**
الشكل II-3	تفاعل الإضافة الكلور	**20**
الشكل II-4	تفاعل الإضافة الهيدروجين	**20**
الشكل II-5	تفاعل الاستبدال الالكتروفيلي	**21**
الشكل II-6	تفاعل أسيلة فريدل كرافت	**21**
الشكل II-7	تفاعل ألكلة فريدل كرافتس	**22**
الشكل II-8	تفاعل الهلجنةالبنزن	**22**
الشكل II-9	تفاعل النترته البنزن	**23**
الشكل II-10	تفاعل السلفنة البنزن	**23**

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

المـقـــــــدمـــــــــــة

ازداد اهتمام العلماء في العقود الأخيرة بدراسة معامل التوزيع P الذي هو عبارة عن نسبة تركيز مادة مذابة بين سائلين مختلفين لا يمتزجان ، ومن أهم تطبيقات معامل التوزيع استعماله في قياس كراهية الماء (hydrophobicity) للمركبات العضوية وله عدة تطبيقات أخرى في مختلف مجالات العلوم نذكر منها:

- طرق الفصل
- الاستخلاص سائل- سائل
- الكروماتوغرافيا
- الصيدلة ، الكيمياء الحيوية والسموم وفي تقييم الخصائص البيولوجية ذات الصلة بفعالية الأدوية،ذوبانية الدهون، الامتصاص الخلوي ،حيث يعتبر معامل التوزيع مؤشر جيد رابط بين بنية المركب وفعاليته البيولوجية وله الدور الريادي في علاقات (QSAR). ونظرا لصغر مجال قيم P يستعاض عنه بـــ Log P ، وهناك عدة طرق لحساب معامل التوزيع جميعها طرق نصف تجريبية نذكر منها :

- طريقة كروماتوغرافيا الطور السائل **HPLC**
- طريقة القمع

1- طريقة Rekker

2- طريقة XLogP : حساب معامل التوزيع بجمع مساهمات النماذج الذرية.

3- طريقة AFC: طريقة جمع التجزئات الذرية.

4- طريقة ALogP: حساب معامل التوزيع بجمع مساهمات النماذج الذرية .

حيث تناولنا في هذه المقدمة أهمية LogP و الطرق الحسابية له وكذلك في الفصل الأول تطرقنا.

- الفصل الأول، تطرقنا فيه إلى الدراسة النظرية لمعامل التوزيع و تعريف تاريخه، تعريف بالطرق الحسابية له ،العوامل المؤثرة عليه ومجالات استعماله وتطبيقاته في استخلاصه وأخير الناحية الترموديناميكية له.
- الفصل الثاني، تطرقنا في هذا الفصل إلى لمحة تاريخية حول البنزن ومشتقاته.
- الفصل الثالث ، تناولنا فيه طريقة xlogP النصف تجريبية لحساب logp لمشتقات البنزن.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

I- دراسة نظرية لمعامل التوزيع

I-1 تعريف معامل التوزيع :

هو عبارة عن نسبة تركيز مادة مذابة بين سائلين مختلفين لا يمتزجان عند التوازن وعند ثبوت درجة الحرارة ويرمز له بالرمزP. ونظرا لصغر مجال قيم P يستعاض عنه بـ **Log P** .

$$p = \frac{C'}{C}$$

الطور العضوي أو المائي

الشكل I-1: يمثل توزع مادة مذابة بين طورين

ومن علاقة معامل التوزيع يمكن تصنيف المواد كمايلي :

- C' >C ←P >1 logP > 0 المادة المذابة كاره للماء (hydrophope)
- C' <C ←P < 1 logP <0 المادة المذابة محب للماء (hydrophile)

ومن مميزات هذا العامل أن قيمته لا تتغير بالكميات النسبية للمذيبين ولا تتغير بتغير كمية المادة المذابة أيضا، وهذا الأمر لا يمكن له أن يتحقق إلا في بعض الحالات وهي الحالات التالية :

1- حينما يحدث تفكك(تشرد) جسيمات المادة المذابة في احد المذيبين،مثل تفكك جزيئات HCl في الماء القطبي دون البنزين غير القطبي .

2- حينما تترابط جسيمات المادة في احد المذيبين ،مثل ترابط جزيئات حمض البنزويك في البنزين غير القطبي دون الماء القطبي [1].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

I-2 تاريخ معامل التوزيع Log P:

كان معامل التوزيع logP محط لدراسة والبحث التجريبي منذ عقود من طرف العديد من العلماء، وأول تقنيات الفصل التي استعملت هي فصل الزيوت الأساسية من الأزهار .

في1872 سنة قام العالمان Berthelot وJungfleich بدراسة نسبة توزيع مادة مذابة بين طورين سائلين غير ممتزجين واستعملا I_2 وBr_2 في نظام ماء – CS_2 والأحماض H_2SO_4 وHCl في نظام الماء - ايثير .

وأول بحوثهما كانت حول تغير معامل التوزيع بدلالة الحرارة.

في 1891، اثبتNernst أن معامل التوزيع لا يكون ثابت في حالة ما حدث للمادة تجمع أو تفكك في احد المذيبين.

في 1909، نشرHertz صيغة تربط بين معامل التوزيع وعدد الاستخلاصات المتتالية المطبقة على المادة .

$$X = X_0\left(\frac{KV_S}{KV_S + Ve}\right)^i$$

X_0 : كمية المادة عند البدء.

X : الكمية المستخلصة من المادة.

Vs : حجم الطور العضوي.

Ve : حجم الطور المائي.

i : هي عدد الاستخلاصات المتتالية المطبقة على المادة.

k :معامل التوزيع

وفي السنوات الأخيرة ظهرت مجموعة Hansch لحساب معامل التوزيع في نظام مكون من طورين عديما الامتزاج غالبا ما يكونا نظام الماء والاكتانول ونسبة إلى أن غشاء الخلية البيولوجية يمثل الاكتانول نسبة معتبرة من تركيبته فقد تم تطبيق الدراسة على توزع وعبور المواد عبر الغشاء السيتوبلازمي في الخلية البيولوجية .

ولأجل المحاليل المخففة فان معامل التوزيع يساوي إلى حاصل قسمة تركيز المادة في الاوكتانول على تركيزها في الماء [1] .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

I-3- طرق قياس معامل التوزيعLogP:

I-3-1- طريقة Rekker:

اعتمد Rekker في حساب معامل التوزيعLogP على تفكيك المركب إلى تجزئات وأسند إلى كل تجزئة منها مقدار كاره الماء f ، يسمى ثابت كاره للماء hydrophobic .

fragmental constant بالإضافة إلى تقدير التصحيح الناتج عن جميع أنواع التآثرالداخلي بتكرار الثابت C_M حسب نوع التصحيح ويتم حساب معامل التوزيع بالعلاقة التالية : [2]

$$LogP = \sum f + k.C_M \qquad (1)$$

$C_M = 0.219$ k : عدد صحيح متغير حسب التصحيح

I-3-2- طريقة XLogP :" حساب معامل التوزيع بجمع مساهمات النماذج الذرية" :

تعتمد هذه الطريقة في حساب LogPعلى تصنيف الذرات في نماذج ذرية حسب حالة التهجين وتأثير ذرات الأقرب جوار،وتقدير التصحيح اللازم الناتج عن التآثر بين الذرات ، ترتب ذرات الكربون ، الهيدروجين، الأزوت ، الهالوجينات، الكبريت ، الفسفور، لمركبات عضوية متعادلة في 76 نموذج ذري ، يتم حساب معامل التوزيع بجمع مساهمات النماذج الذرية والتصحيح للمركب المدروس. [3]

$$\log P = \sum aiAi + \sum bjBj \qquad (2)$$

ai: مساهمة نموذج الذرة i.

Ai:عدد مما ثلات نموذج الذرة i .

bj:مساهمة التصحيح من النوع j.

Bj:عدد مماثلات التصحيح من النوعj

I-3 -3 - طريقة AFC: " طريقة جمع التجزئات الذرية":

تعتمد هذه الطريقة في حساب معامل التوزيع على تقسيم المركب إلى تجزئات ذرية حيث يطلق على كل ذرة ماعدا ذرة الهيدروجين اسم نواة (core) للتجزئة في بنية المركب يحدد قيمة التجزئة طبيعتها و تأثير ذرات الجوار المرتبطة بها ،تعتبر هذه الطريقة العديد من المجموعات الوظيفية نواة مثل الكربونيل ،النيترو ، النترات ، السيانو، بينما في مجموعات أخرى مثل مشتقات اليوريا N(CO)N تعتبر الكربونيل نواة والآزوت نواة ، وقد تم ضبط جدول يحوي 150تجزئة ذرية ، فالكربون الاروماتي ، الأكسجين الاروماتي والكبريت الاروماتي مثلا لهم قيمة ثابتة مهما كانت نوعية الارتباط أما الازوت له

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

قيم متعددة ،كما أدخلت التصحيحات اللازمة الناتجة عن التآثر بين الذرات ،يتم حساب معامل التوزيع بتطبيق العلاقة التالية: [4]

$$\text{Log } P = \Sigma f_i n_i + \Sigma c_j n_j + 0.229 \qquad (3)$$

f_i:مساهمة التجزئة الذرية i ، 0.229 ثابت.

n_i:عدد مماثلات التجزئة الذرية i.

c_j: قيمة التصحيح من النوع j.

n_j: عدد مماثلات التصحيح من النوع j.

I-4-3- طريقة ALogP: "حساب معامل التوزيع بجمع مساهمات النماذج الذرية":

تعتمد هذه الطريقة في حساب LogP على تصنيف الذرات في نماذج ذرية حسب حالة التهجين وتأثير ذرات الأقرب جوارا، ترتب ذرات الكربون ،الهيدروجين،الازوت ، الكبريت ....في 120 نموذج ذري ويتم حساب معامل التوزيع بجمع مساهمات النماذج الذرية المكونة للمركب المدروس بتطبيق العلاقة التالية: [5]

$$P \text{ Log } P = \sum a_i n_i \qquad (4)$$

a_i:مساهمة الذرة i.

n_i:عدد مماثلات نموذج الذرة i.

I-4-3-5- طريقة Hansch:

تعتمد هذه الطريقة في حساب معامل التوزيع لمشتقات البنزن على جمع المتغيرات π التي تميز كراهية الماء للمستبدل X المحمول على حلقة بنزينية ،وتكتب العلاقة بالشكل التالي: [1]

$$\text{LogP} = \text{LogP}\ (C_6H_6) + \sum\pi \qquad (5)$$

أدى التآثر بين الذرات إلى تباين بين القيمة التجريبية و المحسوبة مما يتطلب تصحيح هذه العلاقة وقد قام Leo بإدخال تصحيح يقدر فيه قيمة هذا التآثر.

تصحيحات Leo: [1]

- <u>الفعل الالكتروني</u>: عرف Leo المتغيرين σ و ρ اللذان يمثلان قوة التحريض أو الجذب وحساسية المجيب على الترتيب حيث يزيد الفعل الالكتروني في معامل التوزيع.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

- الفعل الفراغي : عند وضع مستبدل ذو حجم كبير في الوضعية أرتو لمستبدل أروماتي ذو طبيعة قاعدية يؤدي بهذا الأخير إلى الخروج عن مستوي الحلقة ، ينتج عنه نقص في الترافق الذي يقلل من قيمة معامل التوزيع .

- الرابطة الهيدروجينية: تنشأ غالبا بين مجموعة قاعدية من نوع C=O ومجموعة من نوع NH أو OH في الوضعية أرتو مما يؤدي إلى نقص في القاعدية ينتج عنه زيادة في معامل التوزيع ، تكتب العلاقة بالشكل التالي :

$$LogP= LogP\ (C_6H_6) + \sum\pi + c\sum\rho\sigma\ -0.29F_0\ +0.63F_{HB} \qquad (6)$$

F_0: عدد صحيح

$F_{HB} = 1$ عندما تكون رابطة هيدروجينية

$F_0 = 0$ عندما $F_{HB} = 1$ ، $c = 0.75$

يؤخذ c بعين الاعتبار عندما يكون عدد من المجموعات المحرضة تعمل على نفس المجيب.

أبدت هذه الطرق نتائج جيدة في حساب معامل التوزيع للمركبات الاليفاتية و الاروماتية البسيطة مثل مشتقات البنزن حيث يكون تقارب في القيم المحسوبة مع تلك المتحصل عليها تجريبيا ، لكن بالنسبة للمركبات ذات الصيغ المعقدة كالتي تحتوي على عدة مجموعات وظيفية فقد أبدت هذه الطرق عجزا في حساب LogP حيث أعطت فارقا معتبرا بين القيم المحسوبة والتجريبية .

كذلك هناك بعض المركبات التي لا يمكن تطبيق هذه الطرق عليها أصلا مثل المركبات العضو- فلزية (organometallic) كمركبات الفيروسان.

I-4 - العوامل المؤثرة على معامل التوزيع Log P:

معامل التوزيع هو معامل ترموديناميكي يعتمد على :

- طبيعة المادة المذابة.
- طبيعة المحاليل المستعملة.

وبناء عليه فان كل مذيب يذيب المادة التي تشبهه أي أن المذيبات القطبية مثل الماء تذيب المركبات القطبية أو المحبة للماء والمذيبات الغير قطبية مثل الهيدروكربات تذيب الجزيئات والمركبات الكارهة للماء، والجزيئات الغير قطبية هي غالبا لها قيمة معامل توزيعها بين الماء ومذيب آخر كاره للماء اكبر من 10.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

وكذلك المذيب يتدخل بخاصية البروتيكية مثل : برويتك protique ولابروتيك aprotique .
الأحماض فالمذيبات الماء، والكحول.

تؤثر على توزع المادة ومنه معامل توزيعها ،بسبب احتوائهم على هيدروجين متحرك.
ومن جهة أخرى فإن طبيعة المادة تؤثر أيضا على ظاهرة التوزيع.وفي الواقع فان بنية الجزئي العضوي تلعب دورا هام في التأثير على قيمة معامل التوزيع حيث أن :

- الزيادة في طول السلسلة الكربونية يزيد من قيمة P بحوالي 4 وحدات لكل مجموعة(CH_2) مدمجة في الجزئي.
- المركب الذي به تفرعات جذرية له معامل توزيع اقل من معامل توزيع نظيره الخطي الموافق له ،ونفس الشيء بالنسبة لمركب غير مشبع مقارنة بمركب مشبع موافق له.
- وكذلك تواجد ذرات مثل التي تتشكل مع (O، N) ينقص من قيمة معامل التوزيعLog P بسبب تشكل الروابط الهيدروجينية مع الماء.
- تواجد الهالوجينات في بنية المركب العضوي يزيد من قيمة معامل التوزيع Log P لان الهالوجينات تفضل المرور إلى الطور العضوي .

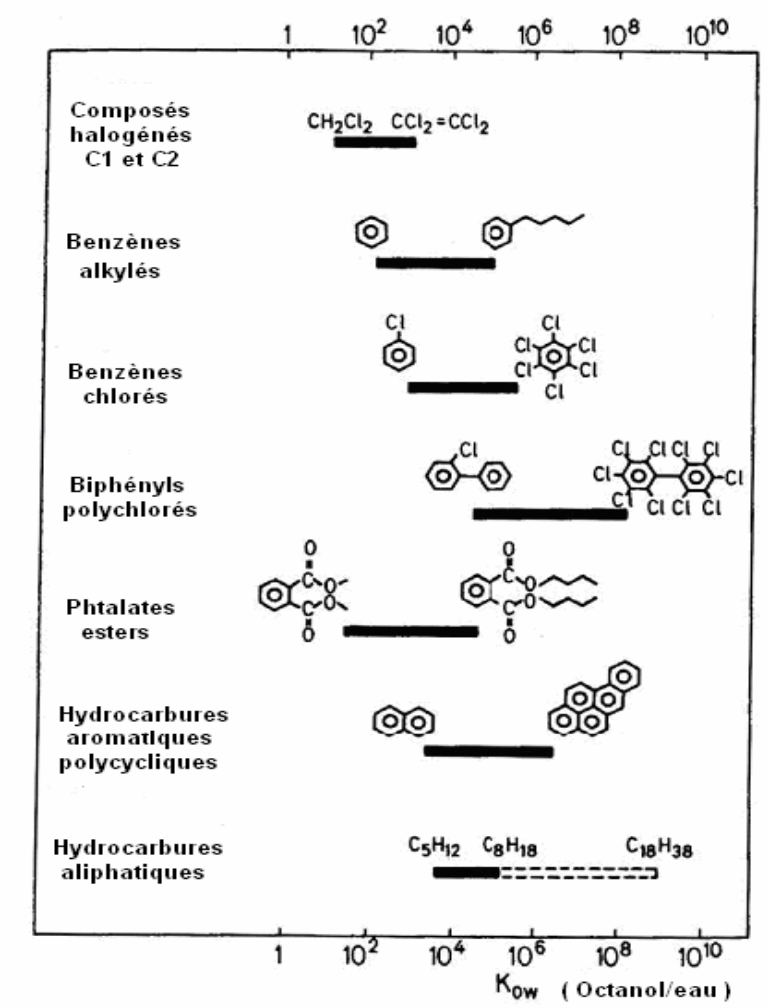
تواجد جزئي بسيط في معقد مشحون ينقص بنسبة كبيرة من معامل التوزيع Log P

وباختصار من اجل كل مادة معطاة يزيدLog P.

- بزيادة طول السلسلة.
- خطية السلسلة.
- تشبع السلسلة.
- احتواءها على الكلور.
- نقص احتواءها على الأكسجين و الازوت.

و الشكل **I-2**: يمثل قيم K لبعض المركبات العضوية [2].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



الشكل I-2: يمثل قيم K لبعض المركبات العضوية

I-5- مجالات استعماله Log P:

ومن أهم تطبيقات معامل التوزيع استعماله في قياس كراهية الماء (hydrophobicity) للمركبات العضوية وله عدة تطبيقات أخرى في مختلف مجالات العلوم نذكر منها:

- طرق الفصل .
- الاستخلاص سائل- سائل.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الصيدلة ، الكيمياء الحيوية والسموم وفي تقييم الخصائص البيولوجية ذات الصلة بفعالية الأدوية،ذوبانية الدهون، الامتصاص الخلوي ،حيث يعتبر معامل التوزيع مؤشر جيد رابط بين بنية المركب وفعاليته البيولوجية وله الدور الريادي في علاقات(QSAR).

I-6- نطبق Log P في الاستخلاص:

ليكن'VوV حجما الطور العضوي والمائي على التوالي وليكن C_0 تركيز المادة في الطور المائي قبل الاستخلاص.

انحفاظ عدد مولات المذاب يكتب كمايلي :

$$C_0V=CV+C'V'$$

حيث : $P = C'/C$ ، أين $C=C'/P$

$$C_0V=C'V/P+C'V'$$

$$C_0V=\frac{C'}{P}V+C'V'=C\left(\frac{V}{P}+V'\right)$$

ومنه تركيز المذاب في الطور العضوي بعد الاستخلاص .

$$C'= C_0V/ (V/P)+V'$$

وعدد مولات المذاب المستخلصة هي:

$$n'= C'V' = \frac{C_0V}{\frac{V}{V}\frac{1}{P}+1} = \frac{n_0}{\frac{V}{V'}\frac{1}{P}+1}$$

I -7 الناحية الترموديناميكية لـ Log P:

I- 7-1- الانتالبي الحرة للتحول :

باعتبار أن المادة المذابة تتوزع بين طورين غير ممتزجين .

عند التوازن الكمون الكيميائي للمادة في الطور العضوي مساو إلى كمونها في الطور المائي .

$$\mu°' +RT \ln C' = \mu° +RT\ln C$$

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

حيث $\mu°'$ و $\mu°$ يمثلان الكمونات الكيميائية القياسية للمذاب في الطورين الحالة القياسية تكون للمحلول عند التركيز $C = 1mol/L$ يمكن الخلط بين الفعلية و التركيز

من العلاقة السابقة نستنتج أن :

$$\mu°'-\mu° = RT\ lnC - RTlnC' = RT\ lnC/C'=-RTlnP$$

وتكون :

$$\Delta G°_{eau\rightarrow org} = -RTln\ P \approx -2,3RTlogP$$

حيث $\Delta G°_{eau\rightarrow org}$ تمثل الانتالبي الحرة لتحول المادة من الماء نحو المذيب العضوي لدينا ان :

$$R = 8,31J.K^{-1}.mol^{-1} \text{ et } T = 298\ K(25°C)$$

$$\Delta G°_{eau\rightarrow org} \approx -2,3\times8,31\times 298\ Log\ P \approx -5,7\times10^{3}logP(J/mol)$$

$$\approx -5,7logP(KJ/mol)$$

I-7-2 - الانتالبي الحرة لتحول المستبدلات :

خص hansch الكراهية للماء للمستبدل X المحمول على حلقة بنزينية بمقياس π المعرف كمايلي:

$$\pi = log\ P\ (C_6H_5X) - log\ P(C_6H_6)$$

مثال : حالة المجموعة CH_3

$$\pi\ (CH_3) = log\ P\ (C_6H_5 - CH_3) - log\ P\ (C_6H_6)$$

استبدال هيدروجين البنزن بمجموعة CH_3 مكافئة شكليا لادراج المجموعة CH_2 :

$$C_6H_5{-}H + CH_2 \rightarrow C_6H_5{-}CH_3$$

نستطيع إذن استنتاج الانتالبي الحرة لتحول المجموعة CH_2 من الماء الى المذيب العضوي:

$$\Delta G°_{eau\rightarrow org}(CH_2) = \Delta G°_{eau\rightarrow org}\ (C_6H_5{-}CH_3) - \Delta G°_{eau\rightarrow org}\ (C_6H_6)$$

$$\approx -2,3RT\ [log\ P(C_6H_5{-}CH_3) - log\ P\ (C_6H_6)] = -2,3RT\ \pi\ (CH_3)$$

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

مثال في النظام ماء / اوكتنانول (octanol) عند T = 25°

$$LogP(C_6H_5{-}CH_3) = 2,59 \quad ; \quad \log P\ (C_6H_6) = 2.13$$

$$\pi(CH_3) = 2,69\text{-}2,13 = 0.56$$

$$\Delta G°_{eau\rightarrow org}(CH_2) \approx -5.7 \times 0.56 \approx -3.2KJ/mol$$

هذا منطقيا لأجل أي مستبدل X.

I-7-3 – دراسة اشارة انتالبي و انتروبي التحول:

لدينا:

$$\Delta G°_{eau\rightarrow org} = \Delta H°_{eau\rightarrow org} - T\Delta S°_{eau\rightarrow org}$$

حيث $\Delta H°_{eau\rightarrow org}$ و $\Delta S°_{eau\rightarrow org}$ يمثلان على التوالي انتالبي و انتروبي القياسي.

I-7-3 –1- دراسة اشارة انتالبي التحول وتاثيرها على قيمة LogP:

في معظم التحولات من الماء إلى المذيب العضوي نلاحظ أن:

$$\Delta H°_{eau\rightarrow org} > 0$$

هذه ظاهرة لا تفضل عبورالمادة المذابة من الماء نحو المذيب العضوي و تفسر بوجود روابط van der waals و روابط الهيدروجينية بين جزيئات المذاب و جزيئات المذيب حيث تلك الروابط تكون ضعيفة في الطور العضوي مقارنة بالطور المائي [4].

I-7-3 –2 - دراسة إشارة الانتروبي التحول وتأثيرها على قيمة LogP:

في معظم التحولات يكون :

$$\Delta S°_{eau\rightarrow org} > 0$$

هذه ظاهرة تفضل عبورالمادة المذابة من الماء نحو المذيب العضوي وهي تعاكس الظاهرة السابقة وتفسر بان جزيئات المذاب تملك درجات حرية إضافية بسبب ضعف الروابط بين المذاب و المذيب

I-8- معادلة Abraham :

تسمح معادلة **Abraham** بوصف وتقييم المقادير الترموديناميكية و بحساب log P انطلاقا من مجموع خصائص المميزة للمذيب و المذاب ومن أهم هذه الخصائص:

الحجم المولاري للمادة المراد استخلاصها V _ الحامضية A – القاعديةB – الانكسار البلوري E .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

I-8-1- حساب انتروبي التحول ΔS_{e-s} :

من المعلوم أن ΔS_{e-s} يتناسب مع الحجم الجزئي V للمادة المراد استخلاصها، حيث كلما كان حجم المادة المذابة اكبر يملك درجة الحرية اكبر ومنه يزداد Log P وفق العلاقة التالية :

$$Log\ P = Vv + C_1$$

v :هو معامل يتعلق بالمذيبين المعتبرين .

C_1: ثابت .

I-8-2- حساب انتالبي التحول ΔH:

ΔH يفسر نقصان قوى الروابط بين المذاب والمذيب إثناء انتقال المادة المذابة من الطور المائي إلى العضوي .وتتمثل هذه الروابط في روابط Van Der Waals والروابط الهيدروجينية.

I-8-2-1- روابط Van Der Waals:

وهي تعتمد على استقطاب و قابلية الاستقطاب المادة المذابة والمذيب .وباعتبار أن العوامل الأخرى ثابتة يكون لدينا علاقة log P كالتالي:

$$Log\ P = Ss + C_2$$

I-8-2-2-الروابط الهيدروجينية:

الروابط الهيدروجينية نستطيع اعتبارها كنوع من تفاعلات حمض_قاعدة .وبإهمال العوامل الأخرى المؤثرة. تكون علاقة logP كمايلي:

$$LogP = Aa + Bb + C_1$$

وتكون عبارة logP بصفة عامة بإدخال العوامل الأخرى كالتالي :

$$LogP = vV + sS + aA + bB + eE + c$$

حيث:

V :الحجم المولاري للمادة.

v :معامل يتعلق بالمذيبين المعتمدين في الفصل.

S: خاصية الاستقطاب للمادة.

s :خاصية الاستقطاب للمذيب العضوي بالنسبة للماء (الذي خصصت له القيمة s=0).

A: خاصية الحموضة بواسطة الرابطة الهيدروجينية للمادة.

B: خاصية القاعدية بواسطة الرابطة الهيدروجينية للمادة.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

a :خاصية الحامضية بواسطة الرابطة الهيدروجينية للمذيب العضوي بالنسبة إلى الماء.

b :خاصية القاعدية بواسطة الرابطة الهيدروجينية للمذيب بالنسبة إلى الماء [4].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

لمحة تاريخية حول البنزن ومشتقاته

II- 1- الهيدروكربونات:

تنقسم الهيدروكربونات التي تتكون من كربون وهيدروجين الى هيدروكربونات اروماتية وهيدروكربونات اليفاتية.

II-1-1 الهيدروكربونات الأليفاتية :

وتنقسم الهيدروكربونات إلى:

هيدروكربونات اليفاتية حلقية ، وهيدروكربونات اليفاتية سلسلية التي تصنف إلى هيدروكربونات اليفاتية سلسلية مشبعة ، هيدروكربونات اليفاتية سلسلية غير مشبعة.

الهيدروكربونات الغير مشبعة: مثل الألكاينات و الألكينات وهي تتكون من سلاسل أو حلقات من ذرات الكربون التي ترتبط مع بعضها البعض بروابط ثنائية أو ثلاثية.

الهيدروكربونات المشبعة : مثل الألكانات وهي تتكون من سلاسل أو حلقات من ذرات الكربون التي ترتبط مع بعضها البعض بروابط أحادية.

II-1-2-الهيدروكربونات الأروماتية البنزينية :

وهي مركبات عضوية هيدروكربونية تمتاز باحتوائها على حلقة اروماتية واحدة على الأقل ،وهي مركبات حلقية تتميز بأن لها رائحه لذلك يطلق عليها بالمركبات العطرية ، وتنقسم الهيدروكربونات اروماتية بنزينية إلى قسمين:

1 هيدروكربونات اروماتية تحتوي على حلقة بنزن واحدة، مثل حلقة البنزن وهي حلقة سداسية الأوجه مستوية.

2 هيدروكربونات اروماتية تحتوي على حلقتي بنزين أو أكثرمثل الأنثراسين، والنفثالين وهو مركب اروماتي يتكون من حلقتي بنزن متلاصقتين ويتميز بأن له رائحة عطرية وتصنع على هيئة كرايات بيضاء توضع عادة في الملابس لحمايتها من التلف[8].

II-2-البنزن:

هو مركب اروماتي يعتبر أساس بقية المركبات الأروماتية وهو ابسطها ويتكون من ست ذرات كربون وست ذرات هيدروجين ، ويختلف تماما عن البنزين الناتج من تقطير زيت البترول والذي يطلق عليه بالجازولين وينبغي الإشارة إلى أن الجازولين يتكون من خليط من هيدروكربونات الأليفاتية ذات سلاسل مفتوحة.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

وتشير الصيغة الجزيئية للبنزين العطري ان النسبة بين ذرات الهيدروجين وذرات الكربون منخفضة مقارنة بالهكسان الحلقيC_6H_{12} وهذا يعهر الى أن البنزين العطري مركب غير مشبع [8].

II-2-1- اكتشاف البنزن :

في عام 1825م استطاع العالم فراداي أن يكتشفه ، وفي عام 1865م استطاع العالم كيكولي أن يأتي بالصيغة البنائية له.

الصيغة البنائية للبنزين : وهي الصيغة التي تظهر ارتباط ذرات الكربون مع بعضها داخل حلقة البنزين وكذا توضح الشكل الذي تشكله هذه الذرات وهو شكل حلقي وتكون الروابط الاحاديه فيها متبادلة مع الروابط الزوجية ويحدث في الصيغة البنائية المشابهة الجزيئية وهي الاتفاق في الصيغة الجزيئية والاختلاف في الصيغة البنائية ويوجد داخل حلقة البنزين شكل (دائرة) وهي توضح الحركة المستمرة للأكترونات في الروابط الثنائية لذرات الكربون [8].

II-2-2- تركيب البنزين:

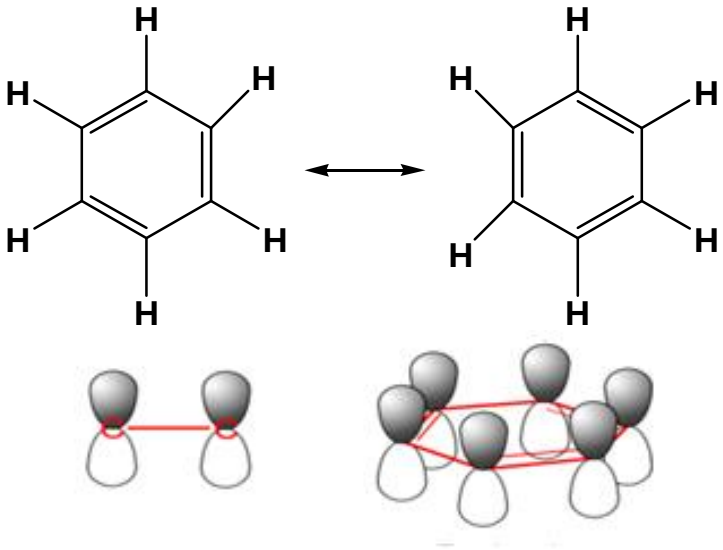
الصيغة الكيميائية للبنزين هي(C_6H_6) ،أوجدت نوع من التعجب عند بداية اكتشافه، حيث كانت الاقتراحات البنائية وقتها تدور حول أن ذرة الكربون غالبا ما ترتبط بأربعة روابط فردية مع الهيدروجين.إن أول من اقترح البناء الحلقي للبنزين الكيميائي فريدريك أغسطس كيكول فون سترادونتيز.

فى أوائل العشرينيات من القرن التاسع عشر انطلاقا من تفهمه للطبيعة رباعية التكافؤ لذرة الكربون اعتمادا على أبحاث أركيبالد سكوت كوبر، بالإضافة إلى العالم النمساوي جوزيف لوشميدت الذي قام بنشر البناء الحلقي للبنزين، وفي الاخير تمت الموافقة على الشكل حلقي للبنزين بواسطة العالم المشهور كاثلين لونسدال، وحتى يمكن للبنزين أن يكون به كل الروابط يجب أن يكون له روابط ثنائية معينة.

وكان لاستخدام الأشعة السينية في الأبحاث دور في اكتشاف أن الروابط كربون- كربون في البنزين لها نفس الطول، بالرغم من أن الروابط الأحادية مفترض أن تكون أطول من الروابط الثنائية، وأيضا وجد أن طول الرابطة (المسافة بين ذرتين مرتبطتين) في البنزين أطول من طول الرابطة في الرابطة الثنائية، وأقصر من طول الرابطة في الرابطة الأحادية.هذا يمكن تفسيره بسبب عدم تمركز الإلكترونات، وحتى يمكن تصور ذلك، يجب الأخذ في الاعتبار مكان الإلكترونات في روابط حلقة البنزين.

أحد التمثيلات أن بناء البنزين يتواجد في الشكلين القادمين بالتبادل، وليس في أحدهما بالتحديد. ويمسى هذا التركيب الرنين المترافق [8].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

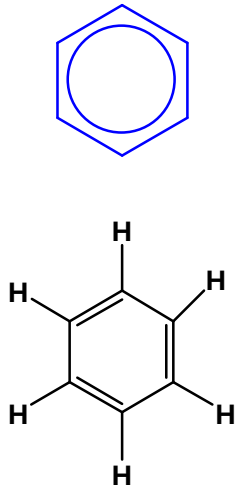


الشكل II-1: الصيغ الحدية للبنزن

وفـي الحقيقـة، لا يتواجـد أي مـن الـشكلين الـسابقين، فعـدم التمركـز لابـد أن يـتم تفـسيره بنظريـة الاوربتالات الجزيئية .

تتكون الروابط الأحادية من الإلكترونات الموجودة بين ذرات الكربون – ويطلق عليها σ سيجما تكون الروابط الثنائية من رابطة سيجما، ورابطة أخرى تسمى رابطة π وهذه الرابطة الثانية لها إلكترونات تدور في مدارات أعلى وأسفل مستوى الحلقة عند كل ذرة كربون مرتبطة، وتتكون الروابط π من مدار P الذري أسفل وأعلى مستوى الحلقة. والشكل القادم يوضح مكان هذه المدارات، وحيث أنهم خارج مستوى الذرات، فإن هذه المدارات يمكن أن تتفاعل مع بعضها بحرية، وتصبح غير متمركزة ومنه بدلا من أن تكون مرتبطة مع ذرة كربون معينة، فإن كل إلكترون تتم مشاركته بكل ذرات الكربون الستة في الحلقة، وتقوم هذه الإلكترونات بتقوية كل الروابط الموجودة في الحلقة .ويكون للمدار الجزيئي الناتج .πويعرف عدم تمركز الألكترونات بالأروماتية ،وهذا يعطى للبنزين ثباتية عالية. وهذه هي الخاصية الأساسية للمركبات الأروماتية والتي تفرقها عن المركبات الغير أروماتية، ولتوضيح الطبيعة الغير متمركزة للروابط في البنزين، يمكن أن يتم رسم حلقة البنزين بوضع دائرة داخل الشكل السداسي لحلقة البنزين.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



الشكل II-2: حلقة البنزن

ومثل الطريقة العادية لتمثيل البناء الجزيئي، فإن ذرات الكربون لا يتم توضيحها على الرسم.

ويتواجد البنزين بصورة كافية كمكون للجزيئات العضوية [8].

II-2-3- مستبدلات البنزين :[8]

يوجد عديد من المواد الكيماوية ذات الأصل البنزيني، باستبدال ذرة أو أكثر من ذرا ت الهيدروجين بمجموعة فعالة.

II-2-3-1- المشتقات الألكيلية :

- تولوين $C_6H_5CH_3$
- زيلين $C_6H_4(CH_3)_2$
- ميسيتيلين$C_6H_3(CH_3)_3$

II-2-3-2- مستبدلات أخرى:

- فينول C_6H_5OH
- أنيلين $C_6H_5NH_2$
- كلورو بنزين C_6H_5Cl

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

- نيترو بنزين $C_6H_5NO_2$
- حمض بكريك $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$
- تراينيتروتولوين $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$
- حمض بنزويك C_6H_5-COOH
- حمض سالسيليك $C_6H_4(-OH)(-COOH)$
- حمض أسيتايلسالسيليك $C_6H_4(-O-C(=O)-CH_3)(-COOH)$
- باراسيتامول $C_6H_4(-NH-C(=O)-CH_3)(-OH)$
- فيناسيتين $C_6H_4(-NH-C(=O)-CH_3)(-O-CH_2-CH_3)$

II-2-3-3-الحلقات الأروماتية المتعددة:

Aromaticmulti- Rings	الحلقات الأروماتية المتعددة
Naphthalene	نفثالين
Anthracene	أنثراسين
Phenanthrene	فينانثرين
benzofurans	بنزوفيوران
Quinoline	كينولين
Isoquinoline	أيزوكينولين
Polycyclicaromatichydrocarbons(PAH)	هيدروكربون أروماتي متعدد الحلقات(PAH)

جدول II-1: الحلقات الأروماتية المتعددة[6]

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الحلقات الغير متجانسة المشابهة

في الحلقات الغير متجانسة، يتم استبدال ذرات الكربون في البنزين بعناصر أخرى:

Aromatic Heterocycles	الحلقات الاروماتية الغير متجانسة
Pyridine	بيريدين
Pyrazine	بيرازين
Pyrimidine	بيريميدين
Pyridazine	بيريدازين

جدول II-2:الحلقات الأروماتية الغير متجانسة المتشابه[6]

II-2-4- تحضير البنزين:

يحضر البنزين بطريقتين:

II-2- 4-1- عن طريق المركبات الأليفاتية :

وذلك عبر البلمرة الحلقية أي بأمرار الاستيلين في أنبوبة ساخنة تحتوي على عامل حفاز مناسب فتتحد ثلاث جزيئات من الاستيلين مكونا جزي من البنزين. [12]

II-2-4-2- عن طريق المركبات الاروماتية مشتقات البنزين الفينول:

كما يمكن تحضيره من التقطير التجزيئي للنفط وقطران الفحم الحجري[8].

II-2-5- خواص البنزين: [10]

II -2-5-1-الخواص الفيزيائية:

أ -سائل عديم اللون وله رائحة عطرية.

ب -لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في المذيبات العضوية حيث يعتبر مذيب جيد للمواد العضوية.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

درجة حرارة	القيمة(C°)
نقطة الذوبان	278.6 K – 5.5°C
نقطة الغليان	353.2 – 80.1 C°
نقطة الوميض	262K– -11 C°
اللزوجة	0.652 cP← 20 C°عند

جدول II– 3: أهم الخصائص الفيزيائية للبنزن[12]

II-2-5-2-الخواص الكيميائية:

II-2-5-2-1-تفاعل الاحتراق:

يحترق البنزين في الهواء بلهب مضي كبقية الهيدروكربونات وينتج من هذا الاحتراق تكون دخان وذلك لان البنزين يحتوي على نسبة عالية من الكربون تقدر بـ 95% ،ونواتج التفاعل هيCO_2 و H_2Oوحرارة وفق التفاعل التالي:

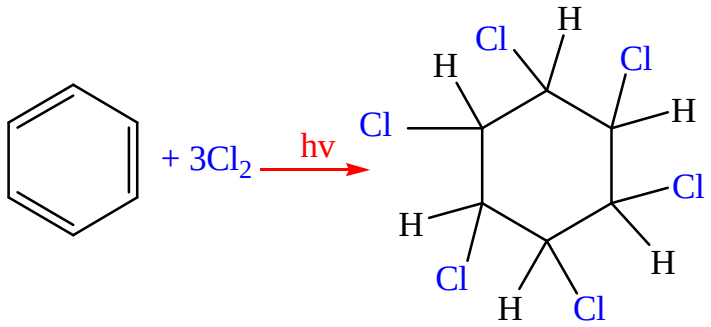
$$2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + H_2O + \text{حرارة}$$

II-2-5-2-2-تفاعل الإضافة :

ويحدث هذا التفاعل للبنزين لأنه مركب غير مشبع حيث توجد روابط ثنائية ، يحدث تفاعل الإضافة تحت ظروف خاصة حيث تحتاج هذه التفاعلات إلى طاقة كبيرة.

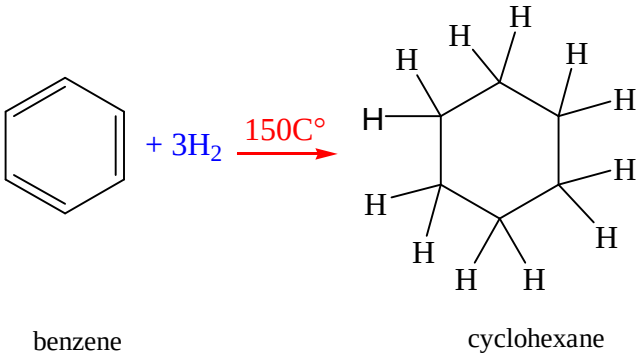
1- تحت ضوء الشمس المباشر يتفاعل البنزين مع الكلور فيتكون سداسي كلورو الهكسان الحلقي (والذي يستخدم كمبيد حشري)، وهذا التفاعل يتم كالآتي :

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



الشكل II-3: تفاعل الإضافة الكلور

2 - يتفاعل البنزين مع الهيدروجين بالإضافة تحت ظروف خاصة (في وجود عامل مساعد مثل البلاتين المجزأ عند 150° م) ويتكون الهكسان الحلقي.

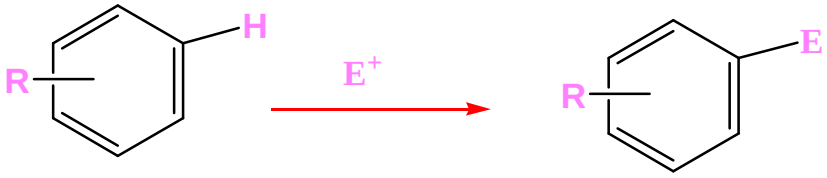


الشكل II-4: تفاعل إضافةالهيدروجين

II-2-5-2-3-تفاعل الاستبدال الالكتروفيلي:[6][7]

تعتبر تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي من أهم تفاعلاته على الإطلاق ، وهذه التفاعلات تعرف وتميز المركبات الأروماتية، حيث يحدث تفاعل استبدال ذرة هيدرجين بالالكتروفيل، وفق التفاعل التالي :

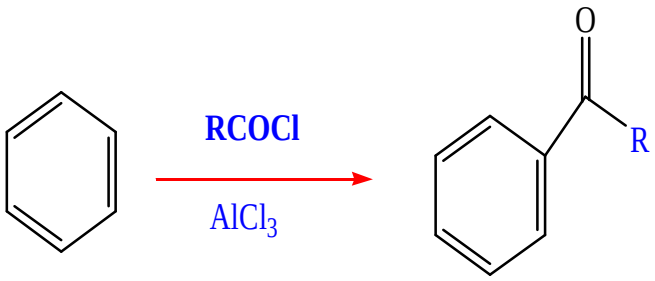
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



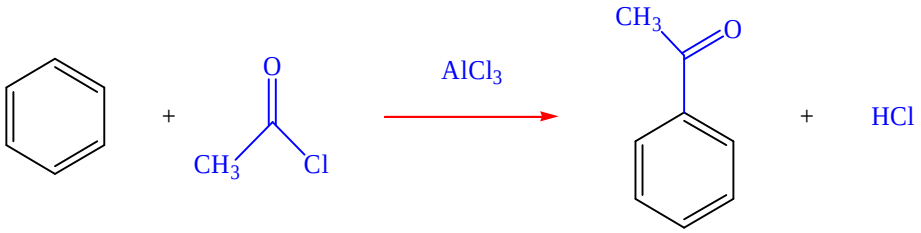
الشكل II-5: تفاعل الاستبدال الالكتروفيلي

II-2-5-3-2-1- أسيلة فريدل كرافتFriedel-Crafts acylation:

أسيلة فريدل كرافت التفاعل أسيلة حلقة أروماتية (مثل البنزين) بواسطة أسيل كلوريد، باستخدام عامل حفاز قوي مثل حمض لويس.



نأخذ مثلا ، المثيل ≡R

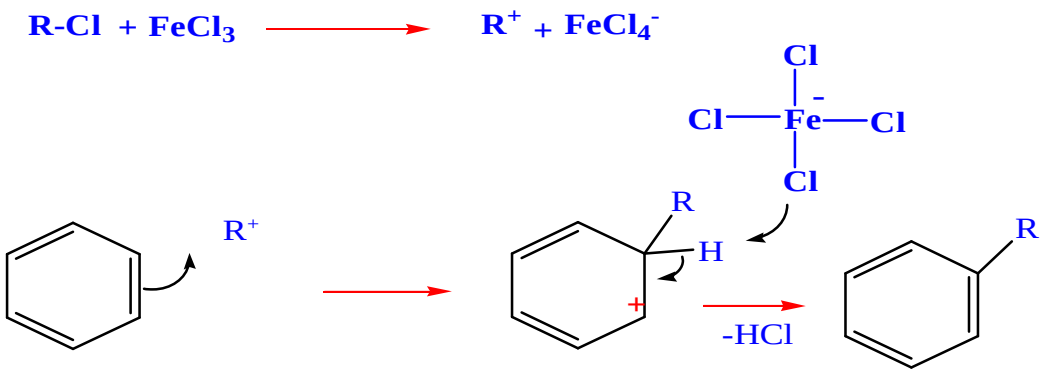


الشكل II-6: تفاعل أسيلة فريدل كرافت

II-2-5-3-2- 2- تفاعل ألكلة فريدلكرافتس :

الألكلة وهو استبدال ذرة الهيدروجين بمجوعة الكيل ،ويحدث بوجود عامل حفاز من حموض لويس مثل كلوريد الالمونيوم الجاف، فيتفاعل البنزين مع كلوريد الالكيل.

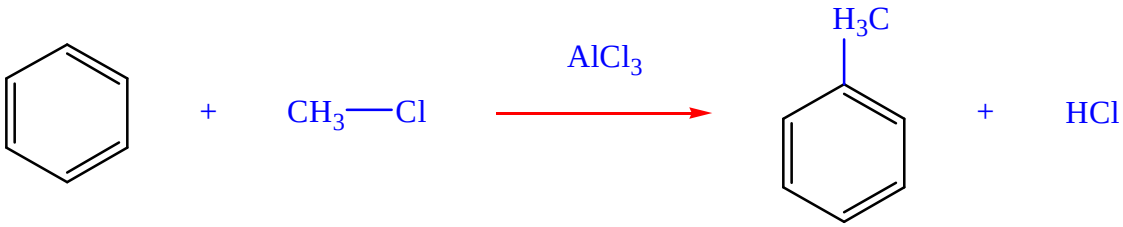
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



الشكل II-7: تفاعل ألكلةفريدلكرافتس

مثال:المثيل

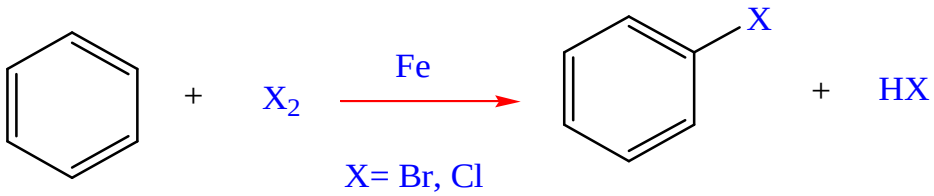
R≡



II-2-5-2-3-3-تفاعل الهلجنة :[9]

وهي إحلال ذرة هالوجين أو أكثر محل ذرة هيدروجين أو أكثر في حلقة البنزين، ويتم ذلك بتفاعل الهالوجين مع البنزين في وجود عامل مساعد مثل الحديد أو بروميد الحديد الثلاثي وبعيدا عن ضوء الشمس المباشر.

.



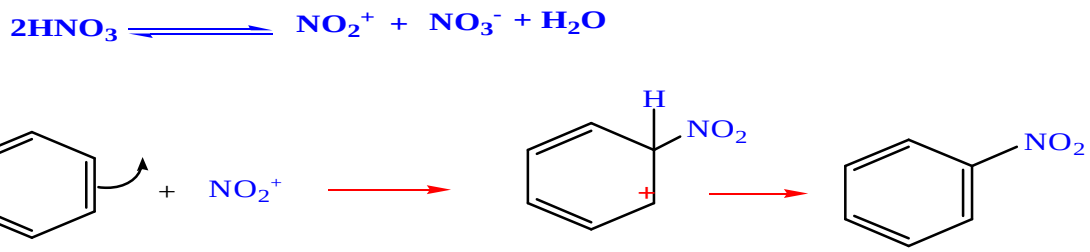
الشكل II-8: تفاعل هلجنةالبنزن

II-2-5-2-3-4- النترته: [12][9]

وهي إحلال مجموعة نيترو (NO_2) محل ذرة هيدروجين في حلقة البنزين ، وذلك عند تدفئة

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

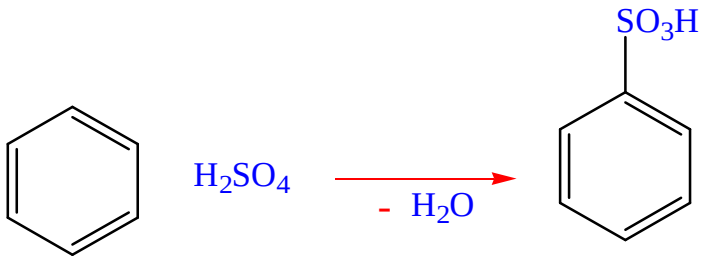
البنزين مع مزيج من حمض النيتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز الذي يستخدم كعامل حفاز فينتج نيتروبنزين. ، و عند استبدال ذرة الهيدروجين من البنزين بمجموعة النيترو NO_2 ينتج $C_6H_5No_2$ نيترو بنزين و ماء .



الشكلII-9: تفاعل النتره

II-2-5-3-2-5-تفاعل السلفنة : [9]

يحدث التفاعل بين البنزين وحمض الكبريتيك المركز لإنتاج حمض سلفونيك البنزين وذلك عن طريق استبدال ذرة هيدروجين من البنزين بمجموعة السلفونيك SO_3H فيتكون الماء وحمض سلفونيك البنزين.



الشكل II-10: تفاعل السلفنة

II-2-6-إنتاج البنزين:

ينتج البنزين بصفة عامة من الاحتراق الغير كامل للمواد الغنية بالكربون، وينتج طبيعيا من البراكين وحرائق الغابات.

وحتى الحرب العالمية الثانية، معظم البنزين كان يتم الحصول عليه كمنتج ثانوي من فحم الكوك أثناء إنتاج الصلب. وعموما، فإنه في فترة الخمسينيات من القرن العشرين زاد الطلب على البنزين، وخاصة في صناعات اللدائن الناشئة في ذلك الوقت، مما إستتبع ذلك بداية إنتاج البنزين من البترول. وحاليا يتم إنتاج معظم البنزين من الصناعات البتروكيمياوية، وكميات ضئيلة تنتج من الفحم.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

وهناك ثلاث عمليات صناعية تتشارك بالتساوي في إنتاج البنزين: إعادة التكوين الحفزي ، الألكلة الهيدروجينية للتولوين، تكسير البخار [8].

II-2-6-1- إعادة التكوين الحفزي:

في عملية إعادة التكوين الحفزي ، يتم خلط مخلوط من الهيدروكربونات التي لها نقطة غليان من 60 إلى 200 C ° مع غاز الهيدروجين، ثم تعريضها كلوريد البلاتين أو كلوريد الرينيوم كعامل حفز في درجة حرارة من 500 إلى 525° C ،وضغط 8 atm.

وتحت هذه الظروف ، تكون الهيدروكربونات الأليفاتية حلقات بفقد هيدروجين لتصبح هيدروكربونات أروماتية. ثم يتم فصل هذه المكونات الأروماتية من التفاعل باستخلاصها بأي مذيب، مثل داي إيثيلينجليكول أو سلفولان، ثم يتم فصل البنزين بعد ذلك من المركبات الأروماتية الأخرى بالتقطير [8].

II-2-6-2-التكسير بالبخار:

التكسير بالبخار هي الطريقة المستخدمة الإيثيلين و الأولفينات الأخرى من الهيدروكربونات الأليفاتية. واعتمادا على نوعية المواد الخام المستخدمة فإن عملية التكسير بالبخار يمكن أن تنتج سائل غنى بالبنزين كمنتج ثانوي يطلق عليه بنزين الانحلال الحراري.ويمكن خلط بنزين الانحلال الحراري يمكن أن يكون مخلوط من الهيدروكربونات، ويمكن تقطيره لمكنوناته ومنها البنزين [8].

II-2-7- مشتقات البنزين واستخداماتها[11]:

II-2-7-1- استخدامات البنزين :

قبل عام 1920 كان البنزين يستخدم كمذيب صناعي لإزالة الشحوم من المواد .ونظرا لسميته العالية، فقد تم استبداله بأنواع أخرى من المذيبات في الاستخدامات التي فيها تعرض للبنزين.
وكمادة تضاف للوقود السائل (البنزين المستخدم كوقود)، فإن حلقة البنزين تزيد من رقم الأوكتان،وتسبب تقليل في طرقات المحرك، و بالتالي فإن البنزين كوقود غالبا ما يحتوى على نسب مختلفة من البنزين الحلقي، وذلك قبل فترة الخمسينيات من القرن العشرين، حيث تم استبدال البنزين الحلقي tetra-ethyl رصاص والذي يتعبر من أفضل العوامل المضادة لطرقات المحرك، وعموما فإنه نظرا للاتجاه العالمي لتقليل مركبات الرصاص في الوقود، أصبح البنزين الحلقي من المركبات التي تستخدم في بعض الدول لزيادة رقم الأوكتان.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

وعموما فإن البنزين يعتبر من المواد الوسيطة لإنتاج كيماويات أخرى. وأكثر المشتقات المنتجة من البنزين الستيرين، والذي يستخدم في تصنيع البوليمرات واللدائن. الفينول أيضا من مشتقات البنزين ويستخدم في تصنيع الراتينجات والمواد اللاصقة. ويستخدم الهكسان الحلقي في إنتاج البلاستيك. وتستخدم كميات قليلة من البنزين لإنتاج الأدوية، المطاط ، المزيتات، الصبغات، المنظفات،المفرقعات، مبيد الحشرات.

II-2-7-2- استخدامات مشتقاته[8]:

الشق الارايلي : وهو مركب اروماتي نزعت منه ذرة هيدروجين ويرمز له بالرمزAr .

1-الفينول : ويستخدم كمطهر وقاتل للحشرات وهو مادة أوليه لصناعة البلاستيك.

2-الأنيلين :ويستخدم في صناعة الأصباغ والأدوية.

3-الستايرين : ويستخدم لصناعة البلاستيك.

4-الأسبرين : مسكن للآلام ومخفض للحرارة.

5-ثلاثي نيتروتولوين : يستخدم في صناعة المتفجراتTNT.

II-2-8- تأثير البنزن :

II-2-8-1- تأثير البنزن على الصحة:

البنزين مادة تسبب السرطان حيث يمكن أن يؤدي استنشاق كميات كبيرة من البنزين إلى الموت، بينما التعرض للبنزين بكميات أقل يسبب النعاس، دوار، زيادة معدل ضربات القلب، الصداع ،رعشة ، عدم اتزان، فقد الوعي. كما أن تناول طعام به نسبة عالية من البنزين يؤدى لحدوث قيء كما يسبب تآكل جدار المعدة، الدوار، الرغبة في النوم، رعشة،زيادة معدل ضربات القلب.

كما أن التعرض الطويل للبنزين يسبب الضرر للب العظام،كما يسبب حدوث قلة في خلايا الدم الحمراء مما يؤدى لحدوث أنيميا، كما يمكن أن يؤدى ذلك لنزيف وإضعاف المناعة بالجسم.

وأظهرت التجارب أن هناك نقص في أوزان مواليد حيوانات التجارب، تأخر في تكون العظام، تآكل لب العظام عند تعريض الأنثى الحامل للبنزين.

و يمكن قياس معدل البنزين في الجسم ، وإن كان لابد من عمل هذا الاختبار في فترة قليلة من زمن التعرض للبنزين. كما يمكن قياس نسبة البنزين في الدم،وإن كان البنزين يختفي سريعا من الدم، فيجب إجراء اختبار الدم بسرعة للحصول على نتائج دقيقة.

ويتعرض البنزين لعملية الأيض في الجسم، ويمكن قياس بعض نواتج الأيض في البول، ولكن يجب أن يتم ذلك بعد فترة قصيرة من التعرض للبنزين[8].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

III-طريقة XLogP

طريقة حساب معامل التوزيع بجمع مساهمات النماذج الذرية

Atom-Additive Method for Calculating Partition Coefficients

III-1- المبـــــــدأ:

تعتمد هذه الطريقة في حساب LogPعلى تصنيف الذرات في نماذج ذرية حسب حالة التهجين وتأثير ذرات الأقرب جوار، ترتب ذرات الكربون، الهيدروجين، الأزوت ،الكبريت ، الفسفور، الهالوجينات ، لمركبات عضوية متعادلة في 76 نموذج ذري ، يتم حساب معامل التوزيع بجمع مساهمات النماذج الذرية للمركب المدروس. بالعلاقة التالية :[3]

$$\log P = \sum aiAi \qquad \textbf{2-III}$$

ai: مساهمة نموذج الذرة i.

Ai:عدد مما ثلات نموذج الذرة i.

في جدولIII-**2** النماذج الذرية ومساهماتها.

أدى التآثر بين الذرات إلى تباين بين القيمة التجريبية والقيمة المحسوبة لمعامل التوزيع مما استوجب معالجة هذا التباين وتقدير التصحيح اللازم الناتج عن التآثر بين الذرات ، فيما يلي بعض التصحيحات :

III-2- التصحيحات :

III-2-1- الكربون الكاره الماء :

نعرف كربون كاره الماء كل ذرة كربون ذات تهجين من نوع SP^3 وSP^2 لا ترتبط بأي ذرة غير متجانسة،مثل النماذج الذرية 19،18،13،12،9،8،5،4،2،22،حيث تظهر على السلاسل الهيدروكربونية مرونة تؤدي إلى الزيادة في كراهية الماء .

III-2-2- الحامض الأميني :

يتواجد الحامض الاميني على شكل Zewitterion

III-2-3 - التآثر هالوجين-هالوجين تزاوج 1- 3:

يحدث هذا التآثر عند ارتباط ذرتا هالوجين أو أكثرعلى نفس الذرة من الكربون

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

III-2-4- الرابطة الهيدروجينية :

تزيد الرابطة الهيدروجينية في كراهية الماء.

يتم التصحيح حسب جـدولIII-4 وتكتب العلاقة العامة لحساب معامل التوزيع كما يلي :

$$\text{Log } P = \sum aiAi + \sum bjBj \qquad \textbf{3-III}$$

bj:مساهمة التصحيح من النوع j

Bj:عدد مماثلات التصحيح من النوعj

III-3 مقارنة بين قيم LogP النظريةو التجريبية حسب طريقة XLogP

من خلال مقارنة قيم LogP النظرية والتجريبية الموجودة في الجدول الموالي يمكن استنتاج فعالية هذه الطريقة وقدرتها على حساب معامل التوزيع.

جـــــــــدولIII -1: قيمLogP النظرية والتجريبية لبعض المركبات العضوية

N_0	المركب	$LogP_{exp}$	$LogP_{cal}$	$\Delta LogP$
01	Atropine	1.83	2.29	0.46
02	Chloramphenicol	1.14	1.46	0.32
03	Chlorothiazide	- 0.24	-0.58	0.34
04	Chlorpromazine	5.19	4.91	0.28
05	Cimetidine	0.40	0.20	0.20
06	Diazepam	2.99	2.98	0.01
07	Diphenhydramine	3.27	3.74	0.47
08	Haloperidol	4.30	4.35	0.05
09	Imipramine	4.80	4.26	0.54
10	Lidocaine	2.26	2.47	0.21
11	Propranolol	2.98	2.98	00

exp: تجريبي

cal: المحسوب

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

جدولIII - 2 : مساهمات النماذج الذرية حسب طريقة XLogP

No	النموذج الذري	المساهمة	No	النموذج الذري	المساهمة
At	**SP^3 Carbon**		27	R…C(H)…X	0.142
01	CH_3 R ($\pi = 0$)[b]	0.484	28	X…C(H)…X	0.715
02	CH_3 R ($\pi \neq 0$)[b]	0.168	29	R…C(R)…R	0.302
03	CH_3 X	-0.181	30	R…C(X)…R	-0.064
04	CH_2 R_2 ($\pi = 0$)	0.358	31	R…C(R)…X	0.079
05	CH_2 R_2 ($\pi \neq 0$)	0.009	32	R…C(X)…X	0.200
06	CH_2 RX	-0.344	33	X…C(H)…X	0.869
07	CH_2 X_2	-0.439	34	A…C (..A)…A[c]	0.316
08	CHR_3 ($\pi = 0$)	0.051	At	**SP Carbon**	
09	CHR_3 ($\pi \neq 0$)	-0.138	35	R≡CH	0.054
10	CHR_2 X	-0.417	36	R≡CR , R≡CX , R=C=R	0.347
11	$CHRX_2$, CHX_3	-0.454	37	**Hydrogen** H	0.046
12	CR_4 ($\pi = 0$)	-0.378	At	**SP^3 Oxygen**	
13	CR_4 ($\pi \neq 0$)	0.223	38	R-OH ($\pi = 0$)	-0.399
14	CR_3 X	-0.598	39	R-OH ($\pi \neq 0$)	-0.029
15	CR_2X_2	-0.396	40	X-OH	-0.330
16	CRX_3	-0.699	41	R-O-R	0.397
17	CX_4	-0.362	42	R-O-X , X-O-X	0.068
At	**SP^2 Carbon**		43	Π-O- Π (ring)[d]	0.327
18	$R=CH_2$	0.395	At	**SP^2 Oxygen**	
19	R=CHR	0.236	44	O =R	-2.057
20	R=CHX	- 0.166	45	O=X	0.218
21	X=CHR , X=CHX	1.726	At	**SP^3 Nitrogen**	
22	$R=CR_2$	0.098	46	$R-NH_2$($\pi = 0$)	-0.582
23	R=CRX, $R=CX_2$	- 0.108	47	$R-NH_2$($\pi \neq 0$)	-0.449
24	$X=CR_2$, X=CXR	1.637	48	$X-NH_2$	-0.774
25	$X=CX_2$	1.774	49	R-NH-R	0.040
At	**Aromatic Carbon**		50	R-NH-X , X-NH-X	-0.381
26	R…C(H)…R	0.281	51	NR_3	0.443
			52	NR_2 X , NRX_2 , NX_3	-0.117

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

جدولIII-3 : مساهمات النماذج الذرية حسب طريقة XLogP

No	النموذج الذري	المساهمة	No	النموذج الذري	المساهمة
At	**SP^2 Nitrogen**		67	R-S-R , R-S-X	1.071
53	R=NH , R=NR	-2.052	68	Π-S- Π (in ring)[g]	0.964
54	R=NX	-1.716	At	**SP^2 sulfur**	
55	X=NR	0.321	69	S=R	-1.817
56	X=NX	-0.924	At	**Sulfoxide sulfur**	
At	**Aromatic nitrogen**		70	A-SO-A	-1.214
57	A…N….A[e]	-0.704	At	**Sulfone sulfur**	
At	**Trigonal planar**		71	$A-SO_2-A$	-0.778
58	**(N)**	0.119	72	Florine F	0.493
59	R-NH-R	1.192	73	Chlorine Cl	1.010
60	R-NH-X , X-NH-X	0.434	74	Bromine Br	1.187
61	A-NH-A (in ring)[f]	0.587	75	Iodine I	1.489
62	NA_3	0.668	At	**Posphorus**	
At	NA_3 (in ring)		76	A-PO(A)-A	-0.802
63	**Amide nitrogen**	-0.791	Gr	**Terminal groups**	
64	$-NH_2$	-0.212	77	-CN	-0.256
65	-NHR , -NHX	0.016	78	NCS	1.626
At	$-NR_2$, -NRX		79	-NO	0.077
66	**SP^3 sulfur** A-SH	0.752	80	$-NO_2$	0.264

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

تعريف :

– رابطة أحادية ،= رابطة ثنائية ،≡ رابطة ثلاثية، ... رابطة أروماتية ، R :مجموعة مرتبطة بالكربون.X :ذرة غير متجانسة(S،N،O،P) أو هالوجينات، A :أي ذرة ماعدا الهيدروجين.π: أي ذرة تشارك في نظام الترافق، [b] π= 0 :تمثل لاوجود لذرة من النوع π بالجوار.$\pi \neq$ 0: الذرة مرتبطة بنظام الترافق.[c] كربون اروماتي مشترك في نظام اروماتي متعدد الحلقات. [d] حلقة furane كمثال، [e] لاتمثل إلا ذرات الأزوت في الحلقات الأورماتية السداسية . [f] حلقة thiophene كمثال. [g] حلقة pyrrole كمثال

جـــــدولIII-4: قيم التصحيح حسب طريقة XLogP

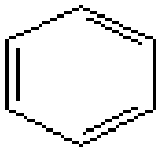
التصحيح	قيمة مساهمة التصحيح
- كربون كاره الماء	0.19
- الحامض الأميني	- 2.27
- الرابطة الهيدروجينية	0.60
- هالوجين تزاوج 3-1 (F-F، F-X)	0.08[b]
- هالوجين تزاوج3-1 (X-X)	- 0.26
تمثل X الذرات التالية: Cl ،Br ، I	

III-4 حساب معامل التوزيع لمشتقات البنزن بطريقة XlogP:

1- حساب معامل التوزيع لمركب Benzene:

يمكن تجزئة البنزن ذوالصيغة C_6H_6 إلى ستة نماذج ذرية كربون اروماتي نوع 26 وستة نماذج ذرية هيدروجين ومن ثم نبحث عن مساهمة النماذج الذرية الخاصة بهم جـــــدول8 ويتم حساب معامل التوزيع بتطبيق العلاقة (III-3)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



benzene

جـــــدولIII-7: مساهمات النماذج الذرية لـ Benzene بطريقةXlogP

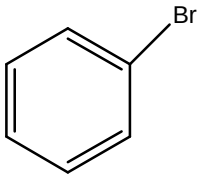
N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	5×C	26	5×0.281
02	5×H	37	5×0.046
LogP	1.96		
$LogP_{exp}$	2.13		

LogP = 1.96

إن القيمة التجريبية لـ Benzene تقدر بـ $LogP_{exp}$ = 2.13 نلاحظ أن الفارق بين القيمة التجريبية والمحسوبة يقدر بـ 0.17 يعبر فارق مقبول.

2- حساب معامل التوزيع لـمركب Bromobenzene:

يمكن تقسيم هذا المركب ذو الصيغة Ph-Br إلى خمسة نماذج ذرية كربون ارومـاتي نوع 26 ، نموذج ذري كربون ارومـاتي نوع 30 ، نموذج ذري Br نوع (74) و خمسة نماذج ذرية هيدروجين نوع (37) ومن ثم نبحث عن مساهمات هذه النماذج الذرية جدول6 كما نبحث عن احتمال وجود تصحيح لهذا المركب ، في الأخير يتم حساب معامل التوزيع بتطبيق العلاقة (III-3) .



1-bromobenzene

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

جدولIII -5 :مساهمات النماذج الذرية لـ Bromobenzene بطريقةXlogP

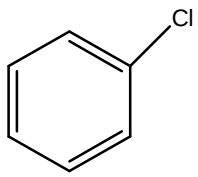
N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	C	30	-0.064
02	5×C	26	5×0.281
03	Br	74	1.187
04	5×H	37	5×0.046
LogP	2.75		
$LogP_{exp}$	2.99		

$$LogP = 2.75$$

إن القيمة التجريبية لـ Bromobenzene تقدر بـ $LogP_{exp} = 2.99$ نلاحظ أن الفارق بين القيمة التجريبية والمحسوبة يقدر بـ 0.24 يعبر فارق مقبول.

3- حساب معامل التوزيع لمركب Chlorobenzene:

يمكن قسيم هذا المركب ذو الصيغة Ph-Cl إلى خمسة نماذج ذرية كربون اروماتي نوع 26 ، نموذج ذري كربون اروماتي نوع 30 ، نموذج ذريCl و خمسة نماذج ذرية هيدروجين ومن ثم نبحث عن مساهمات هذه النماذج الذرية جـــــدول7 كما نبحث عن إمكانية وجود تصحيح لهذا المركب ، في الأخير يتم حساب معامل التوزيع بتطبيق العلاقة (III-3)



chlorobenzene

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

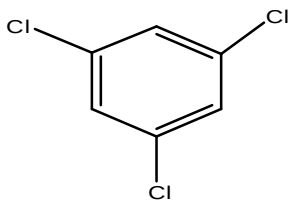
جدولIII-6: مساهمات النماذج الذرية لـ Chlorobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	C	30	-0.064
02	5×C	26	5×0.281
03	Cl	73	1.010
04	5×H	37	5×0.046
LogP	2.58		
$LogP_{exp}$	2.89		

$$LogP = 2.58$$

إن القيمة التجريبية لـ Chlorobenzene تقدر بـ $LogP_{exp} = 2.89$ نلاحظ أن الفارق بين القيمة التجريبية والمحسوبة يقدر بـ 0.31 يعتبر فارق مقبول.

4- حساب معامل التوزيع لمركب 1,3,5-trichlorobenzene:



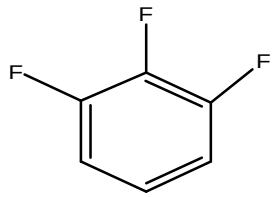
1,3,5-trichlorobenzene

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

جـــــدولIII-8: مساهمات النماذج الذرية لـ 1,3,5-trichlorobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	3×C	30	3×-0.064
02	3×C	26	3×0.281
03	3×Cl	73	3×1. 010
04	3×H	37	3×0.046
LogP	4.35		
$LogP_{exp}$	4.19		

5-حساب معامل التوزيع لمركب 1,2,3-trifluorobenzene:



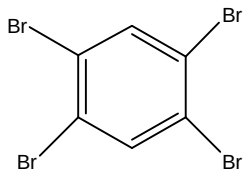
1,2,3-trifluorobenzene

جـــــدولIII-9: مساهمات النماذج الذرية لـ 1,2,3-trifluorobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	3×C	30	3×-0.064
02	3×C	26	3×0.281
03	3×F	74	3× 0.493
04	3×H	37	3×0.046
LogP	2.26		
$LogP_{exp}$	2.52		

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

6- حساب معامل التوزيع لمركب 1,3,4,5-Tetrabromobenzene:

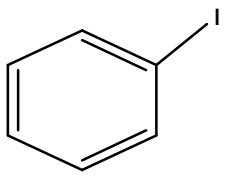


1,3,4,5- tetrabromobenzene

جـــــدول III- 10: مساهمات النماذج الذرية لـ 1,3,4,5-Tetrabromobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	4×C	30	4×-0.064
02	2×C	26	2×0.281
03	4×Br	74	4×1. 010
04	2×H	37	2×0.046
LogP	5.14		
$LogP_{exp}$	5.13		

7- حساب معامل التوزيع لمركب iodobenzene :



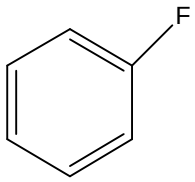
iodobenzene

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

جـــــدولIII-11: مساهمات النماذج الذرية لـ iodobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	C	30	-0.064
02	5×C	26	5×0.281
03	I	75	1.489
04	5×H	37	5×0.046
LogP	3.06		
$LogP_{exp}$	3.25		

8-حساب معامل التوزيع لمركب flourobenzene:



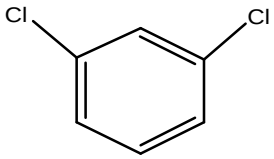
fluorobenzene

جـــــدولIII-12 : مساهمات النماذج الذرية لـ flourobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	C	30	4×-0.064
02	5×C	26	5×0.281
03	F	72	0.493
04	5×H	37	5×0.046
LogP	2.064		
$LogP_{exp}$	2.27		

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

9- حساب معامل التوزيع لمركب1,3-dichlorobenzene:

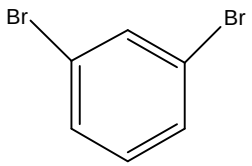


1,3-dichlorobenzene

جدولIII-13: مساهمات النماذج الذرية لـ 1,3-dichlorobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	2×C	30	2×-0.064
02	4×C	26	4×0.281
03	2×Cl	73	2×1. 010
04	4×H	37	4×0.046
LogP	3.20		
$LogP_{exp}$	3.53		

10- حساب معامل التوزيع لمركب 1,3- dibromobenzene:



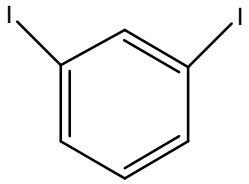
1,3-dibromobenzene

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

جدولIII-14 : مساهمات النماذج الذرية لـ 1,3-dibromobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	2×C	30	2×-0.064
02	4×C	26	4×0.281
03	2×Br	74	2×1.187
04	4×H	37	4×0.046
LogP	3.55		
$LogP_{exp}$	3.75		

11-حساب معامل التوزيع لمركب 1,3-Diiodobenzene:



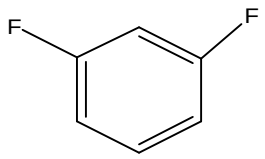
1,3-diiodobenzene

جـدولIII-15 : مساهمات النماذج الذرية لـ 1,3-Diiodobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	2×C	30	2×-0.064
02	4×C	26	4×0.281
03	2×I	75	2×1.489
04	4×H	37	4×0.046
LogP	4.15		
$LogP_{exp}$	4.11		

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

12- حساب معامل التوزيع لمركب Difluorobenzene -1,3:

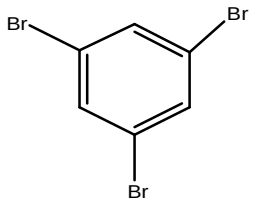


1,3-difluorobenzene

جـــــدولIII-16: مساهمات النماذج الذرية لـ 1,3-Difluorobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	2×C	30	2×-0.064
02	4×C	26	4×0.281
03	2×F	72	2×0.493
04	4×H	37	4×0.046
LogP	2.166		
$LogP_{exp}$	2.37		

13- حساب معامل التوزيع لمركب 1,3,5-tribromobenzene:



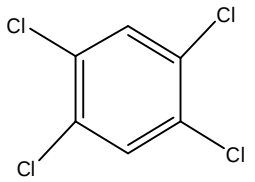
1,3,5-tribromobenzene

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

جـدولIII-17 : مساهمات النماذج الذرية لـ 1,3,5-tribromobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	3×C	30	3×-0.064
02	3×C	26	3×0.281
03	3×Br	74	3 ×1.187
04	3×H	37	3×0.046
LogP	4.35		
$LogP_{exp}$	4.51		

14- حساب معامل التوزيع لمركب 1,3,4,5- tetrachlorobenzene:



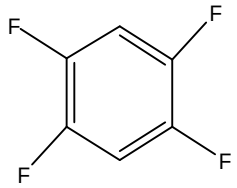
1,3,4,5- tetrachlorobenzene

جـدولIII-18: مساهمات النماذج الذرية لـ 1,3,4,5 - tetrachlorobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	4×C	30	4×-0.064
02	2×C	26	2×0.281
03	4×Cl	73	4 ×1. 010
04	2×H	37	2×0.046
LogP	4.43		
$LogP_{exp}$	4.64		

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

15- حساب معامل التوزيع لمركب 1,2,4,5- tetrafluorobenzene:

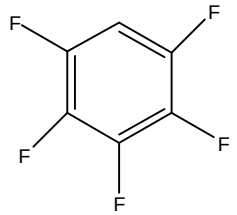


1,2,4,5-tetrafluorobenzene

جـدولIII-19: مساهمات النماذج الذرية لـ1,2,4,5 - tetrafluorobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	4×C	30	4×-0.064
02	2×C	26	2×0.281
03	4×F	72	4×0.493
04	2×H	37	2×0.046
LogP	2.37		
$LogP_{exp}$	2.30		

16- حساب معامل التوزيع لمركب 1,2,3,4,5- pentafluorobenzene:



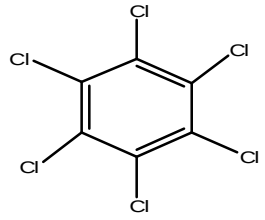
1,2,3,4,5-pentafluorobenzene

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

جدولIII-20 : مساهمات النماذج الذرية لـ 1,2,3,4,5 - pentafluorobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	5×C	30	4×-0.064
02	C	26	2×0.281
03	5×F	72	4×0.493
04	H	37	2×0.046
LogP	5.057		
$LogP_{exp}$	5.17		

17- حساب معامل التوزيع لمركبperchlorobenzene :



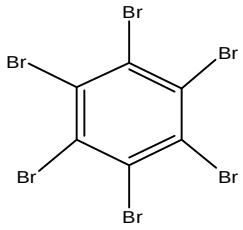
perchlorobenzene

جـــــدولIII-21: مساهمات النماذج الذرية لـ perchlorobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	6×C	30	6×-0.064
03	6×Cl	73	6×1. 010
LogP	5.67		
$LogP_{exp}$	5.73		

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

18- حساب معامل التوزيع لمركب perbrormobenzene:



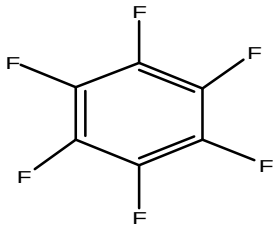
perbromobenzene

جـــــدولIII -22: مساهمات النماذج الذرية لـ perbrormobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	6×C	30	6×-0.064
03	6×Br	74	6×1.187
LogP	6.73		
$LogP_{exp}$	6.07		

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

19- حساب معامل التوزيع لمركب perbrormobenzene:



perfluorobenzene

جـــــدولIII-23: مساهمات النماذج الذرية لمركب perfluorobenzene بطريقة XlogP

N_0	النموذج الذري Atom type	النوع Atom type in XLogP	المساهمة Contribution
01	6×C	30	6×-0.064
03	6×F	72	6×0.493
LogP	2.57		
$LogP_{exp}$	2.55		

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

III-24 : جـــــدول مقارنة بين القيم التجريبية والمحسوبة:

اسم المركب	الارتياب المطلق	القيم التجريبية لـLogP	المحسوبةLogPقيم
chlorobenzene	0.355	2.48	2.83
bromobenzene	0.05	2.99	3.04
iodobenzene	0.10	3.25	3.35
fluorobenzene	0.08	2.27	2.35
-dibromobenzene1,3	0.21	3.75	3.96
1,3-dichlorobenzene	0.03	3.53	3.56
1,3-difluorobenzene	0.78	3.37	2.59
-Diiodobenzene1,3	0.48	4.11	4.59
trichlorobenzene1,3,5 -	0.10	4.19	4.29
1.3.5-tribromobenzene	0.39	4.51	4.90
-trifluorobenzene1,2,3	0.31	2.52	2.83
-tetrachlorobenzene1,2,4,5	0.38	4.64	5.02
-Tetrabromobenzene1,2,4,5	0.69	5.13	5.82
1,2,3,4,5-pentachlorobenzene	0.11	5.17	5.06
-Pentafluorobenzene1,2,3,4,5	0.77	2.53	3.30
hexachlorobenzene	0.52	5.73	6.25
hexabromobenzene	1.39	6.07	7.46
hexafluorobenzene	0.77	2.55	3.32
benzoic acid	0.03	1.87	1.84
m-chlorobenzoic acid	0.12	2.68	2.56
m-fluorobenzoic acid	0.08	2.15	2.07
m-bromobenzoic acid	0.11	2.87	2.76
p-iodobenzoic acid	0.03	2.03	3.06
dichlorobenzoic acid3,5	0.29	3.00	3.29
difluorobenzoic acid2,6	0.72	1.59	2.31
4-chloro-2-fluorobenzoic acid	0.52	2.28	2.80
3-bromo-4-fluorobenzoic acid	0.56	3.56	3.00

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

III-5-نتيجة عامة :

نلاحظ ان القيم التجريبية متقاربة مع القيم المحسوبة في العديد من المركبات مثل bromobenzene, Fluorobenzene، p-iodobenzoic acid.

ومن جهة ثانية نجد فارق معتبر بين القيم المحسوبة والتجريبية لكل من المركبات التالية 2,6hexabromobenzene, difluorobenzoic acid.

هذا الشرود والتباين في هذا المركب hexabromobenzene لعدم تقدير هذه الطريقة للتصحيح اللازم الناتج عن التآثر بين مستبدلات البروم المتصلة بالبنزن.

كما ان هذه الطريقة لا تستطيع التفريق بين المتماكبات في حسابها لlogP.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الخـــاتمـــــــــــــــــــــــة

أتممنا في هذا العمل بعد دراسة الطريقة النظرية لــ xlogP النصف تجريبية لحساب معامل التوزيع ومبدأ عملها من حساب معامل التوزيعLogP للعديد من مشتقات البنزين كمذاب في نظام أوكتانول / ماء كمذيب ثم مقارنة النتائج المتحصل عليها بالقيم المقاسة مخبريا .

فتحصلنا عن النتائج التالية :

1- أعطى حساب معامل التوزيع مشتقات البنزن بطريقة xlogP الحسابية نتائج متقاربة مع القيم التجريبية.

2- يفسر الشرود والتباين في بعض المركبات المحسوبة بهذه الطريقة مقارنة بالقيم المقاسة مخبريا مثال مركب hexabromobenzene لعدم تقدير هــذه الطريقــة للتصحيح اللازم الناتج عن التآثر بين مستبدلات البروم المتصلة بالبنزن.

من خلال هذه النتائج يمكننا أن نعتمد على الطرق الحسابية لتقدير معامل التوزيع بدلا من قياسيها مخبريا نظرا للدقة المتحصل عليها حسابيا من ناحية وما تتطلبه من الناحية التجريبية من وسائل و دقة في القياس .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الملخص :

يعتبر معامل التوزيع LogP في نظام أوكتانول – ماء ، من أهم الخصائص الفيزيو- كيميائية في العديد من العلوم ، كالصيدلة و الكيمياء الزراعية . يصف هذا العمل حساب معامل التوزيع LogP لمشتقات البنزن بطريقة xlogPالنصف تجريبية ومقارنة النتائج بالقيم المقاسة مخبريا . قيم LogP لمشتقات البنزن المتحصل بهذه الطريقة النظرية مقاربة للقيم التجريبية ومنه يمكن التنبو بقيم LogP حسابيا.

الكلمات الدالة : مشتقات البنزن LogP.

Abstract

The logarithm of the octanol–water partition coefficient, LogP, is a key physicochemical property for many filed of sciences such as pharmaceutical drugs and agrochemicals. This work describes a determining LogP values for a large number of benzene derivatives using theoretical calculation and prediction from literature, Calculations are based on xlogP 's calculation method. The calculated LogP values of benzene derivatives obtained by this method were in good agreement with experimental values.

Keywords : LogP, benzene derivatives.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

المراجـــــــع

المراجع الاجنبية:

[01]- Mr. Lanez Touhami,Cours de technique de purification en synthèse organique , Université de Kasdi Merbah Ouargla

[02] -Raimund Mannhold and Roeloff Rekker, Perspectives in Drug Discovery and Design, 2000,18 ,1–18 .

[03] -Renxiao Wang, Ying Fu and Luhua Lai, J. Chem. Inf. Comput. Sci, 1997, 37, 615-621.

[04] -William M. Meylan and Philip H.Howard , Perspectives in Drug Discovery and Design,2000 , 19, 67–84.

[05] -Arup K. Ghose, Vellarkad N. Viswanadhan and John J,3762-3772.

Wendoloski, J. Phys. Chem, 1998, 102,

[06]-M. Sainsbury, “Aromatic Chemistry,” Oxford University Press, Oxford, U.K., 1992.

D. T. Davies, “Aromatic Heterocyclic Chemistry,” Oxford University Press, New York, 1992

[07]- R. J. K. Taylor, “Electrophilic Aromatic Substitution,”Wiley, Chichester, U.K., 1990.

F. Effenberger, “1,3,5-Tris(dialkylamino)benzenes: Model compounds for the electrophilic substitution

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

and oxidation of aromatic compounds,” Acc. Chem. Res. 1989, 22, 27–35.

مراجع الأنترنات:

المواقع:

[08]http://www.geocities.com/lavender273/ben.jpg (16/04/2011)

[09]http://ocean.otr.usm.edu/~leleuter/organic/graphics/benz2.gif (16/04/2011)

[10]http://jsfamous.js.cei.gov.cn/0100008/cyangz_2.jpg (16/04/2011)

[11]http://www.bab.com/admin/articles/25_2003%5Cimages%5Cnimg8472. (16/04/2011)

المراجع العربية:

[12] - جوزيف لوشميدت، تشميش شتودين أي، الدريتش كيميكال كو،ميلووكي (1989)، لائحة رقم0-Z-18576 ، و(1913) لائحة رقم 9-Z-18577 .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com