

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Année 2018

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

أطروحة لنيل شهادة دكتوراه علوم

تخصص كيمياء و بيئة

دراسة نظريه للخواص الفيزيائية و الكيمائية للهيدروكاربونات العطرية متعددة
الحلقات و علاقتها بالتلوث

من إعداد السيد حمادة حكيم

أعضاء لجنة المناقشة

السيدة : بوشلاغم وهيبية	رئيسة	أستاذة محاضرة قسم أ	جامعة عنابة
السيد : لرقم علي	مشرف	أستاذ التعليم العالي	جامعة عنابة
السيدة : بولعراف حمامة	مشرفة مساعدة	أستاذة التعليم العالي	جامعة عنابة
السيد : بوجردة عز الدين	عضوا	أستاذ التعليم العالي	جامعة جيجل
السيدة : نوار ليلي	عضوا	أستاذة التعليم العالي	جامعة قالمة
السيد : لحر هشام	عضوا	أستاذ محاضر قسم أ	جامعة جيجل

الإهداء

إلى من تحمّلا من أجلي الكثير من العناء

إلى من علّمني الحبّ و الوفاء

إلى أمّي أبي

وإلى كل العائلة إخوتي و أخواتي و أولادهم و بناتهم

كلمة شكر و عرفان

(ربّ أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت عليّ)

الشكر لله أولاً وآخراً، على نعمه المسداة

ثم الشكر للأستاذ الفاضل المشرف على هذا العمل الأستاذ الدكتور:- لرقم علي

و المشرفة المساعدة الأستاذة الدكتورة:- بولعراف حمامة

و نشكر أعضاء لجنة المناقشة على تفضّلهم بإثراء هذا العمل:

السادة الأفاضل:

الأستاذة المحاضرة قسم أ:- بوشلاغم وهيبية

الأستاذة الدكتورة:- ليلي نوار

الأستاذ الدكتور:- بوجردة عز الدين

الأستاذ المحاضر قسم أ:- لحر هشام

و نشكر كل من ساهم من قريب أو من بعيد في إتمام هذا العمل .

ملخص:

في هذه الدراسة قمنا بتخليق المركب 1, 10 - ثنائي كلورو (c) سينولين (1,10-dichlorobenzo[c] cinnoline) على أربعة مراحل , إنطلاقا من المركب المتاح تجاريا وهو 1,2- ثنائي كلورو-3- نيترو بنزين (1,2-dichloro-3-nitrobenzene) .

أكسدة المركب 1, 10- ثنائي كلورو (c) سينولين مع بيروكسيد الهيدروجين , وبوجود حمض الخل أعطى المركب 1, 10- ثنائي كلورو (c) سينولين 5- - أكسيد (dichlorobenzo [c] cinnoline -5- oxide). الإنحلال الحراري للمركب 1,10- ثنائي كلورو (c) سينولين تحت الضغط المخزل و 800 درجة مئوية يعطي المركب 1,8 - ثنائي كلوروبايفينيلين (1,8- dichlorobiphenylene) , بنقاوة تامة.

هذا الهيدروكربون الأخير تكلفته عالية وهو جزيء وسيط من أجل تخليق بعض الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المتعلقة بالبايفينيلين مثل مشتق سيكلو-أوكتاتيترائين (cyclo-octatetraene derivative).

الخواص الفيزيائية لمركبات متعددة النفثالين ومتعددة البايفينيلين المحسوبة ببرامج النمذجة الإيباركام و غوسيو (Hyperchem و Gauss- view) متشابهة, ولذلك فمن المحتمل أن يكون لهما نفس التأثير البيئي.

الكلمات المفتاحية - ثنائي كلورو (c) سينولين - ثنائي كلورو البايفينيلين - بايفينيلين- سيكلوأوكتاتيترائين

- الإيباركام - غوسيو - البيئة.

ABSTRACT

In this study The 1, 10 - dichlorobenzo[c]cinnoline was synthesised in four steps, from the commercially available 1,2- dichloro-3-nitrobenzene.

the oxidation of 1, 10 - dichlorobenzo[c]cinnoline , with hydrogen peroxide in acetic acid gave the 1, 10- dichlorobenzo [c] cinnoline –5- oxide. Vacuum pyrolysis of the cinnoline at 800 °C, gave pure 1,8- dichlorobiphenylene in high yield, and the latter hydrocarbon is an intermediate molecule in order to synthesise some polycyclic aromatic hydrocarbons related to biphenylene such as cyclo-octatetraene derivative.

The physical properties of the polyphenylene and polynaphthalene computed by the modeling software (Hyperchem, Gaussview) are similar and therefore likely to have the same environmental impact.

Key words:- Dichlorobenzo[c]cinnoline - dichlorobiphenylene - biphenylene

-cyclo octatetraene derivative - Hyperchem -Gauss- view - Environment.

Résumé:

Dans cette étude, le composé 1, 10 - dichlorobenzo [c] cinnoline a été synthétisé en quatre étapes, à partir du 1,2 - dichloro-3-nitrobenzène disponible sur le marché.

L'oxydation du 1, 10-dichlorobenzo [c] cinnoline, avec du peroxyde d'hydrogène dans l'acide acétique a donné le 1, 10-dichlorobenzo [c] cinnoline -5- oxyde.

La pyrolyse sous vide de la cinnoline à 800 ° C donne du 1,8-dichlorobiphénylène pur avec un rendement élevé, et le dernier hydrocarbure est une molécule intermédiaire utilisé pour synthétiser certains hydrocarbures aromatiques polycycliques de la même famille que le biphénylène tels que le dérivé cyclo-octatétraène.

Les propriétés physiques des polyphénylène et polynaphtalène, calculées par les logiciels de modélisation, (Hyperchem ,Gauss- view) sont similaires, ils sont donc susceptibles d'avoir le même impact environnemental.

Mots clés: - Dichlorobenzo [c] cinnoline - dichlorobiphénylène - biphénylène

- dérivé cyclo- octatétraène - Hyperchem - Gauss- view - Environnement.

قائمة الأشكال

رقم الصفحة	العنوان	رقم الشكل
3	حالة الرنين في البنزين	الشكل (1)
6	المركبات العطرية متعددة الحلقات التقليدية	الشكل (2)
7	المركبات العطرية متعددة الحلقات غير التقليدية	الشكل (3)
11 - 10	طرق تشكيل حلقة عطرية وحيدة	الشكل (4)
12	آلية التفاعل لتشكيل الهيد وكاربونات العطرية متعددة الحلقات (HACA)	الشكل (5)
13	الطريقة الثانية لتشكيل الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات	الشكل (6)
14	طريقة تشكيل الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات إنطلاقاً من السيكلو بنتا ثنائي إيثيلين C_5H_5	الشكل (7)
15	الصيغ الرنينية للنفثالين	الشكل (8)
16	الترقيم في النفثالين	الشكل (9)
16	تسمية مستبدالات النفثالين	الشكل (10)
17	تفاعل العطرنة للنفثالين	الشكل (11)
17	مستبدلات النفثالين	الشكل (12)
18	طريقة تشكيل النفثالين معوض في الوضع- β	الشكل (13)
18	طريقة تشكيل النفثالين معوض في الوضع- α	الشكل (14)
20	الإستبدال الإلكتروفيلي في النفثالين	الشكل (15)
20	تفاعل النترنة في النفثالين	الشكل (16)
21	تفاعل الهلجنة في النفثالين	الشكل (17)
21	تفاعل السلفنه في النفثالين	الشكل (18)
21	تفاعل الأكله في النفثالين	الشكل (19)
22	تفاعل الأسيله في النفثالين	الشكل (20)
22	آلية تفاعل الإستبدال في مستبدل النفثالين	الشكل (21)
23	تفاعل الإستبدال في النفثالين بوجود مجموعة منشطة	الشكل (a22)
23	تفاعل الإستبدال في النفثالين بوجود مجموعة غير منشطة	الشكل (b22)
24	تفاعل الأكسده في النفثالين	الشكل (23)
24	تفاعل الإرجاع في النفثالين	الشكل (24)
26 - 25	مسار الأيض الغدائي للنفثالين	الشكل (25)
27	مسار تدهور النفثالين بواسطة <i>sp Pseudomonas</i>	الشكل (26)
28	تنشيط تفاعل التدهور اللاهوائي للنفثالين بإضافة غاز ثاني أكسيد الكربون	الشكل (27)
29 - 28	آلية إرجاع النفثالين ثم تدهوره	الشكل (28)
30	آلية تفاعل النفثالين مع جدر النيترات	الشكل (29)
21	الترقيم في البايفينيلين	الشكل (30)
32	التسمية في البايفينيلين	الشكل (31)
32	الصيغ الرنينية للبايفينيلين	الشكل (32)
33	تحضير البايفينيلين المقترح من طرف لاتروب	الشكل (33)
33	تحضير البايفينيلين إنطلاقاً من ملح البنزين ديازونيوم كاربوكسيلات	الشكل (34)

رقم الصفحة	العنوان	رقم الشكل
34	تحضير البايفينيلين عن طريق الإنحلال الحراري	الشكل (35)
35	تحضير مستبدل البايفينيلين عن طريق الإنحلال الحراري	الشكل (36)
36 - 35	تحضير البايفينيلين بالطرق الغير حرارية	الشكل (37)
37	تحضير البايفينيلين من البايفينيل المرحلة الأولى	الشكل (a38)
37	تحضير البايفينيلين من البايفينيل المرحلة الثانية	الشكل (b38)
38	تحضير البايفينيلين إنطلاقاً من ثنائي بروموبايفينيل	الشكل (39)
38	تحضير البايفينيلين إنطلاقاً من 1, 2, 3- بنزوتيديازول- 1 , 1' - ثنائي أوكسيد	الشكل (40)
39	تحضير البايفينيلين إنطلاقاً من تيترانوديان	الشكل (41)
39	تفاعل الهدرجة في البايفينيلين	الشكل (42)
40	تفاعل الهدرجة في البايفينيلين بوجود حافز النيكل	الشكل (43)
40	تفاعل البرمنة في البايفينيلين	الشكل (44)
40	تفاعل البرمنة في مشتق البايفينيلين	الشكل (45)
41	آلية الهجوم على الوضع 2 في البايفينيلين	الشكل (46)
41	آلية الهجوم على الوضع 1 في البايفينيلين	الشكل (47)
42	آلية الهجوم على الوضع 1 و 2 في مستبدل البايفينيلين	الشكل (48)
42	تفاعلات الإستبدال الإكتروفيلي في البايفينيلين	الشكل (49)
43	تفاعلات النترتة في البايفينيلين	الشكل (50)
43	تفاعل البايفينيلين مع ألكيل السيانو	الشكل (51)
50	إنتقال الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات بين الهواء, التربة و النبات	الشكل (52)
51	إنتقال الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات بين الهواء و التربة والماء	الشكل (53)
54 - 53 - 52	نتاج تفاعل بنزو [a] بيرين مع الأوزون	الشكل (54)
55	تفاعل النفثالين مع الجدر الحر للهيدروكسيل	الشكل (55)
56 - 55	التفاعلات الكيميائية الضوئية المختلفة للهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات في الغلاف الجوي	الشكل (56)
57	ميكانيكية تفاعل الأوكسدة الضوئية المدمص على السيليس	الشكل (57)
59 - 58	مسار تدهور الفينونتران	الشكل (58)
60	آلية تدهور البيران و النيثرو بيران المدمص على السيليس و بوجود ثنائي أكسيد الأزوت	الشكل (59)
62 - 61	مسار تدهور البيران بواسطة الأوزون	الشكل (60)
64 - 63 - 62	مسار تدهور بنزو [a] أنثراسين بواسطة الأوزون O ₃	الشكل (61)
66 - 65	آلية تدهور البنزو (a) بيران بواسطة الأنزيم cytochrome P450	الشكل (62)
66	التحلل اللاهوائي للفينونتران	الشكل (63)
67	محاولة تحضير مشتق حلقي- أوكتا تيترائين من طرف الباحث مارك و زملائه	الشكل (64)
68	الصيغة العامة لمستبدلات البايفينيلين المحضرة من طرف لرقم	الشكل (65)
68	تفاعل تحضير 7, 2- ثنائي ميثوكسي بايفينيلين المقترح من طرف الباحث لرقم	الشكل (66)
69	تفاعل تشكيل المركب 3, أيودو- 7, 2- ثنائي ميثوكسي بايفينيلين	الشكل (67)

رقم الصفحة	العنوان	رقم الشكل
69	تفاعل تشكيل المركب 3, أيودو- 7,2- ثنائي ميثوكسي بايفينيلين و 1, 5- ثنائي أيودو- 7,2- ثنائي ميثوكسي بايفينيلين	الشكل (68)
70	تفاعل تشكيل. cyclo- octatetraene derivative, المقترح من طرف Andrzej Rajca و جماعته	الشكل (69)
71	تحضير. [4]phenylene angula المقترح من طرف A, Dennis T.-Y. Bong	الشكل (70)
72	تحضير cyclo-octatetraene derivative biphenylene المقترح من طرف Peter	الشكل (71)
73	تفاعل تشكيل المركب 2, 2- ثنائي كلورو- 6, 6- ثنائي نيترو بايفينيل	الشكل (72)
74	تفاعل تشكيل المركب 2,2 - ثنائي أمينو- 6,6- ثنائي كلورو بايفينيل (الطريقة 01)	الشكل (73)
74	تفاعل تشكيل المركب 2,2 - ثنائي أمينو- 6,6- ثنائي كلورو بايفينيل (الطريقة 02)	الشكل (74)
75	تفاعل تشكيل المركب 10,1- ثنائي كلوربنزو [c] سينولين	الشكل (75)
75	تفاعل تشكيل المركب 2, 2- ثنائي كلورو- 6,6- ثنائي أيودو بايفينيل	الشكل (76)
76	تفاعل تشكيل المركب 8,1- ثنائي كلورو بايفينيلين	الشكل (77)
77	تفاعل تشكيل المركب 10, 1- ثنائي كلوربنزو [c] سينولين	الشكل (78)
77	تفاعل تشكيل المركب 8, 1- ثنائي بايفينيلين بطريقة بريدس	الشكل (79)
78	تفاعل تشكيل المركب 10,1- ثنائي كلوربنزو [c] سينولين- 5- أوكسيد	الشكل (80)
78	تفاعل تشكيل المركب سيكلوأوكتا تيرائين مشتق البايفينيلين	الشكل (81)
79	عملية النترية للمركب 8,1- ثنائي بايفينيلين	الشكل (82)
80	تفاعل تشكيل المركب 4- نيترو 2.2- كبرينات يودونيوم الهيدروجين بايفينيلين	الشكل (83)
80	تفاعل تشكيل المركب 2, 2- ثنائي أيودو- 4- نيترو بايفينيلين	الشكل (84)
81	تفاعل تشكيل المركب 2- نيترو بايفينيلين	الشكل (85)
81	تفاعل إدخال الأمين مع المركب 2- نيترو بايفينيلين	الشكل (86)

رقم الصفحة	العنوان	رقم الشكل
82	تفاعل تشكيل تشكيل [4] فينيلين	الشكل (87)
83	تشكيل [4] فينيلين بسلسلة من التفاعلات إنطلاقاً من ثنائي كلورو بايفينيلين	الشكل (88)
88	طيف الرنين النووي المغناطيسي للنفثالين المحسوب ببرنامج Gauss- view	الشكل (89)
88	طيف الرنين النووي المغناطيسي للبايفينيلين المحسوب ببرنامج Gauss- view	الشكل (90)
89	مركبات برومو نفتالين و برومو بايفينيلين في الوضعين 1 و 2	الشكل (91)
91	صيغ مركبات متعددة النفثالين والبايفينيلين المدروسة	الشكل (92)
97	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 01 المحسوب ببرنامج و Gauss- view	الشكل (93)
97	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 02 المحسوب ببرنامج و Gauss- view	الشكل (94)
98	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 03 المحسوب ببرنامج و Gauss- view	الشكل (95)
98	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 04 المحسوب ببرنامج و Gauss- view	الشكل (96)
99	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 05 المحسوب ببرنامج و Gauss- view	الشكل (97)
99	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 06 المحسوب ببرنامج و Gauss- view	الشكل (98)
100	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 07 المحسوب ببرنامج و Gauss- view	الشكل (99)
100	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 08 المحسوب ببرنامج و Gauss- view	الشكل (100)
101	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 09 المحسوب ببرنامج و Gauss- view	الشكل (101)
101	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 10 المحسوب ببرنامج و Gauss- view	الشكل (102)

قائمة الجداول

رقم الصفحة	العنوان	رقم الجدول
5	تصنيف الهيدوكاربونات العطرية متعددة الحلقات	الجدول (1)
8	أهم المصادر الطبيعية للهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات	الجدول (2)
9	أهم المصادر البشرية للهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات	الجدول (3)
15	الخواص الفيزيائية للنفثالين	الجدول (4)
31	الخواص الفيزيائية للبايفينيلين	الجدول (5)
45-44	سمية و طفورية و سرطنة أهم الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات	الجدول (6)
47 -46	الخواص الفيزيائية للهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات	الجدول (7)
49	معدل نصف الحياة لمجموعة من المركبات العطرية متعددة الحلقات في التربة	الجدول (8)
84	الخواص الفيزيائية للبايفينيلين و النفثالين المحسوبة ببرنامجي Hyper Gauss- view و hem	الجدول (9)
86 - 85	أطوال الروابط للبايفينيلين والنفثالين المحسوبة ببرنامجي Hyper hem و Gauss- view	الجدول (10)
87	طيف RMN للبايفينيلين والنفثالين المحسوبة ببرنامجي Hyper hem و Gauss- view	الجدول (11)
89	الخواص الفيزيائية للنفثالين و البايفينيلين المستبدلة في الوضع 1 و 2	الجدول (12)
93 -92	الخواص الفيزيائية لمتعددة النفثالين ومتعددة البايفينيلين	الجدول (13)
94	قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 1 و 2	الجدول (14)
94	قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 3 و 4	الجدول (15)
95	قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 5 و 6	الجدول (16)
95	قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 7 و 8	الجدول (17)
96	قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 9 و 10	الجدول (18)

قائمة الاختصارات

الهيدروكاربونات الأروماتية متعددة الحلقات	HAP
برنامج نمذجي لحساب الخواص الفيزيائية للمركبات	Hyperchem
برنامج نمذجي لحساب الخواص الفيزيائية للمركبات	Gauss- view
سيكلو أوكتا تيثرايين	COT
تفاعل تجريد الهيدروجين وإضافة الأستيلان	HACA
معامل التجزئة أوكتانول/ ماء	Kow
International Agency for Research on Cancer الوكالة الدولية لبحوث السرطان	IARC
المواد الكيميائية الخاضعة الى الرقابة السمومية Chemicals under the Toxic Substances Control	TSCA
التابعة لوكالة الحماية الامريكية Authority to Protect American	EPA
تركيز المركب بين الماء والأوكتانول في حالة التوازن	Kow
تركيز المركب بين الهواء والماء في حالة التوازن (ثابت هينري)	KH
نظامي بوتيل الليثيوم (n-butyllithium)	n-BuLi
رباعي ميثل- إيثيلان - ثنائي أمين (Tetramethylethylenediamine)	TMEDA
ثنائي ميثيل فورماميد (Dimethylformamide)	DMF
الطبقة الرقيقة للكروماتوغرافيا (Thin layer chromatography)	TLC
الرنين النووي المغناطيسي (résonance magnétique nucléaire)	RMN
مطيافية الكتلة (spectroscopie de masse)	SM
الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (Nuclear magnetic resonance)	HNMR
رباعي مثيل السيلان (Tétraméthylsilane)	TMS
كلوروفورم الديتيريوم (Deuterated chloroform)	CDCl₃
التحليل المحصل عليه	Anal. Found

المحسوب من أجل	Calcd for
رباعي هيدرو فيران (Tetrahydrofuran)	THF
جزء من المليون (parts-per-million)	ppm
<p>DFT B3LYP/6-311+G(2d,p) نظرية دالة الكثافة حيث المحط الجزيئي على شكل ثلاث محطات ذرية لسلاز من الشكل غوسيو والمعدلة معاملاته المقترحة من طرف لي و يونغ و بار من طرف بيك (Becke -Lee, Yang and Parr), (Density Functional Theory)</p>	
أكبر محط مشغول (highest occupied molecular orbital)	HOMO
أقل محط غير مشغول (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)	LUMO
النفثالين 1،2-ثنائي أكسجيناز (Naphthalene 1,2-dioxygenase)	Nah A
2،1 ثنائي هيدروكسي-1،2-ثنائي هيدرونفثالين ثنائي هيدروكسجيناز (1,2-dihydroxy-1,2-dihydronaphthalene dehydrogenase)	Nah B
2،1 ثنائي هيدروكسي نفثالين ثنائي أكسجيناز (1,2-dihydroxynaphthalene dioxygenase)	Nah C
2- هيدروكسي كرومين-2-كربوكسيلات إيزوميراز (2-hydroxychromene-2 -carboxylate isomerase)	Nah D
ترانس -O - أوكسي بنزليدين البيروفات هدراتاز ألدولاز (Trans-O-hydroxybenzylidenepyruvate hydratase-aldolase)	Nah E
ساليسلات ثنائي هيدروجيناز (Salicylaldehyde dehydrogenase)	Nah F
2- هيدروكسي كرومين-2-حمض الكربوكسيليك إيزوميراز (2-hydroxychromene-2-carboxylic acid isomerase)	HCCA isomerase
صورة مختزلة ل NADP ⁺	NADPH

NADP نيكوتيناميد أدينين ثنائي نوكليويد الفوسفات

Nicotinamide adenine dinucleotide Phosphate

cytochromes P450 مجموعة من عدة مئات من الإنزيمات الوظيفية للحد من الأكسجين في
الجزئيات العضوية

GSH الجلوتاثيون ببثيد مكون من ثلاثة أحماض أمينية هي حمض (الجلوتاميك ، السيستين
والجليسين) ويرمز له بالرمز GSH عندما يكون مختزلاً، ويرمز له GSSG عندما يكون مؤكسداً.
ويعمل كمرافق إنزيمي، ومضاد أكسدة لحماية الخلايا من ضرر الجذور الحرة. ويعد الجلوتاثيون
هاماً لسلامة خلايا الدم الحمراء وعمل البروتينات والأغشية الدهنية وغيرها.

amino acids - cysteine, glycine, and glutamate

α SNCA; NACP - سينوكلين هو بروتين صغير قابل للذوبان بشكل كبير في الخلايا العصبية

α - synuclein derived no amyloid component

seudomonas sp الزائفة جنس من البروتيوكتيريا غاما، التي تنتمي إلى رتبة الزوافات الكبيرة.

رقم الصفحة	العنوان
I- II - III	ملخص
IV-V-VI-VII	قائمة الأشكال
VIII	قائمة الجداول
IX-X-XI	قائمة الإختصارات
1-2	مقدمة عامة
	الفصل الاول:- مقدمة عامة عن الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات
3	I-1 تعريف المركبات الأروماتية
3	I-2 إكتشاف البنزين
3	I-3 إقتراح كيكولي لتركيب جزئ البنزين
4	I-4 خواص المركبات الأروماتية
4	I-5 تعريف المركبات العطرية متعددة الحلقات
5	I-6 تقسيم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات
6	I-7 أمثلة عن المركبات العطرية متعددة الحلقات التقليدية
7	I-8 أمثلة عن المركبات العطرية متعددة الحلقات الغير التقليدية
7	I-9 مصدر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات
7	I-9-A المصدر الطبيعي
8	I-9-B- المصدر البشري
10	I-10 الطرق العامة لتحضير المركبات العطرية متعددة الحلقات
10	I-10-A تحضير الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات إنطلاقا من البنزين C_6H_6
13	I-10-B تشكيل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات إنطلاقا من السيكلو بنتا تنائي إيلين C_5H_5
	الفصل الثاني:- النفثالين والبايفينيلين
15	II-1-1 تعريف النفثالين
15	II-1-1-A الصيغ الرنينية للنفثالين
16	II-1-1-B التسمية و الترقيم في النفثالين
16	II-1-1-C طريقة تحضير النفثالين
16	II-1-1-C-a تفاعل غلق الحلقة
17	II-1-1-C-b تفاعل الأرمته
19	II-2-1-2- الخواص الكيميائية للنفثالين
19	II-2-1-2-a- تفاعلات الإستبدال الإكتروفيلي في النفثالين
25	II-1-1-E- النفثالين والبيئة
26	II-1-1-F- تدهور النفثالين
29	II-1-1-G- الخواص الكيميائية للنفثالين والبيئة
31	II-2-1-A- تعريف البايفينيلين
31	II-2-1-B- الخواص الكيميائية للبايفينيلين
31	II-2-1-C- الترقيم و التسمية في البايفينيلين
32	II-2-1-D- الصيغ الرنينية للبايفينيلين

رقم الصفحة	العنوان
32	E-2-II- تحضير البايفينيلين (biphenylene)
34	G-2-II- تحضير البايفينيلين عن طريق الإنحلال الحراري
38	F-2-II- طرق أخرى لتحضير البايفينيلين
39	H-2-II- تفاعلات البايفينيلين
39	a-H-2-I- تفاعلات الإستبدال النيوكليوفيلي
39	b-H-2-I- تفاعلات الإضافة
41	I-2-I- تفاعلات الإستبدال الإكتروفيلي في البايفينيلين
	الفصل الثالث:- الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات و التلوّث
44	1-III-الهيدروكربونات متعددة الحلقات و البيئة
44	2-III-سمية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات
46	3-III- الخواص الفيزيائية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات
49	4-III- تحوّل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في البيئة
50	5-III- مجموع دورات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في البيئة
51	6-III- فعالية الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات
57	7-III- تحلّل الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات
	IV-الفصل الرابع-الجزء التطبيقي
67	1-IV- تخليق بعض المركبات من مشتقات البايفينيلين
67	A-1-IV-مقدمة
73	B-1-IV- تفاعلات تحضير مركبات مشتقات البايفينيلين
73	a- B -1-IV- تحضير مشتق سيكلو-أوكتاثيرائين
84	2-IV-القسم التطبيقي النظري
84	A-2-IV- مقارنة بين الخواص الفيزيائية للبايفينيلين و النفثالين
84	B-2-IV-الخواص الفيزيائية للبايفينيلين و النفثالين المحسوبة ببرنامجي Gauss- view و Hyper hem
89	C-2-IV- المقارنة بين النفثالين و البايفينيلين و التلوّث
89	E-2-IV- المقارنة بين التوجيه في تفاعلات النفثالين و تفاعلات البايفينيلين
102	F-2-IV- تحليل النتائج المتحصل عليها
102	I- IV- 3- الأجهزة و المحاليل المستعملة و طريقة تحضيرها
110	خلاصة عامة
111	المراجع
116	الملحق (المقال)

مقدمة عامة

المقدمة:

-إن موضوع التلوث البيئي وأنواعه وأسبابه وطرق معالجته يُعدّ في الوقت الحاضر هو الشغل الشاغل لدول العالم الصناعية الكبرى والنامية ، لما للتلوث البيئي من تهديد مباشر على صحة الإنسان و الكائنات الحيّة الأخرى ، وسيتمّ دراسة التلوث بالهيدروكربونات الأروماتية متعدّدة الحلقات (HAP).

- وسنقوم في هذا العمل بدراسة الخواص الكيميائية و الفيزيائية للهيدروكربونات العطرية المتعدّدة الحلقات وعلاقتها بالتلوث ونمزج بين الخواص الفيزيائية المحسوبة تجريبيا , و قيم نظريه محسوبة بواسطة برامج النمذجة (Hyperchem و Gauss- view).

وبعد ذلك نعمل مقارنة بين صنفين مختلفين من الهيدروكربونات العطرية متعدّدة الحلقات , وهما النفثالين و متعدّدة النفثالين , والتي تنتمي الى صنف الهيدروكربونات العطرية متعدّدة الحلقات التقليدية و البايفينيلين ومتعدّدة البايفينيلين , والتي تنتمي إلى صنف الهيدروكربونات العطرية متعدّدة الحلقات الغير تقليدية والتي لا تحقّق قاعدة هوكل.

كما نقوم أيضا بتحضير مركّب سيكلوأوكتا تيترائين مشتق البايفينيلين

(cyclo-octatetraene derivative biphenylene) , والذي ينتمي إلى صنف

الهيدروكربونات العطرية متعدّدة الحلقات الغير تقليدية , كما نقوم بتخليق مركّب مشتق [4] فينيلين التابع للسينولين , والذي يعتبر مركّب وسيط لتحضير [4] فينيلين ([4] phenylene) , ثم نقوم بدراسة نظريه للخواص الفيزيائية و الكيميائية لمركبات متعدّدة النفثالين و متعدّدة النفثالين , ومن أجل القيام بهذا العمل نتّبع مخطط العمل التالي :

الفصل الأول:- مقدّمة عامّة عن الهيدروكربونات العطرية متعدّدة الحلقات: نتناول فيه الخاصية الأروماتية و تعريفها و الطرق العامّة لتحضير الهيدروكربونات العطرية متعدّدة الحلقات.

الفصل الثاني- النفثالين والبايفينيلين حيث نتناول تعريفهما و طرق تحضيرهما و خواصهما الفيزيائية و الكيميائية.

الفصل الثالث:- الهيدروكربونات العطرية متعدّدة الحلقات والتلوث حيث نتناول فيه العلاقة بين الخواص الفيزيائية و الكيميائية للهيدروكربونات متعدّدة الحلقات وعلاقتها بالتلوث.

الفصل الرابع :- نتناول فيه مراحل محاولات تحضير مركّبات متعدّدة البايفينيلين , و كيفية تحضير المركّب مشتق [4] فينيلين التابع للسينولين , وكذلك تحضير أحد الهيدروكربونات العطرية المتعدّدة الحلقات من عائلة متعدّد البايفينيلين الغير معروف , وهو سيكلوأوكتا تيترائين مشتق البايفينيلين (cyclo-octatetraene derivative biphenylene).

وبعد ذلك نعمل مقارنة بين الخواص الفيزيائية والكيميائية, للنفتالين والبايفينيلين ومتعددة النفثالين و متعدة البايفينيلين المحسوبة ببرامج النمذجة (hyperchem و Gauss- view) , ثم ذلك نستخلص نتيجة عامة لهذا العمل.

الفصل الاول: مقّمة عامّة عن
الهيدروكربونات العطرية متعدّدة
الحلقات

1 - تعريف المركبات الأروماتية

- كان يطلق قديماً لفظ أروماتي (عطري) على مشتقات البنزين، التي لها رائحة عطرية مثل الإيثيرات والألدهيدات الأروماتية.

بعد إكتشاف العديد من مشتقات البنزين عديمة الرائحة لم تعد هذه التسمية ذات معنى.

أصبحت المركبات الأروماتية تشمل كل المركبات الحلقية التي تشابه البنزين في خواصه الكيميائية خاصة الثبات الكيميائي مقارنة بالألكينات.

I-2- إكتشاف البنزين

إكتشف العالم فاراداي (Faraday) عام 1825م البنزين كأحد مكونات زيت متكثف، وجد في أنابيب غاز الإضاءة.

أطلق عليه بنزين لإمكانية تحضيره من حمض البنزويك الذي يستخرج من صمغ البنزوين.

إكتشف العالم لي (Lee) عام 1842م وجود البنزين في قطران الفحم.

تمكّن العالم هوفمان (Hoffman) عام 1845م من فصله من الفحم.

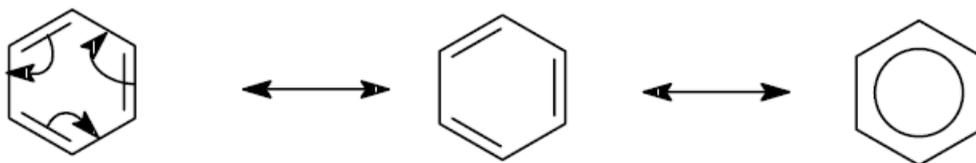
إن البنزين عبارة عن مركب غير مشبع يحتوي على ثلاث روابط غير مشبعة، إلا أنه لا يتفاعل بالإضافة كالأوليفينات، وإنما يتفاعل عن طريق الاستبدال، وذلك للثبات غير العادي للبنزين.

I-3- إقتراح كيكولي لتركيب جزئ البنزين

- إقتراح كيكولي (Kekulé) أن البنزين حلقة سداسية تتكوّن من ستة ذرات كربون متصلة بستة

ذرات هيدروجين وتحتوي على ثلاث روابط ثنائية.

تتحرك الروابط الثنائية بسرعة إلى الأمام والخلف، لتكوّن الأشكال التالية والتي لا يمكن فصلها أو بما يعرف بالصيغ الرنينية كما هو مبين في الشكل التالي:



الشكل (1) حالة الرنين في البنزين

والسبب في وضع الصيغة الرنينية، هو طول الرابطة في البنزين، حيث أن طول الرابطة في البنزين

(0.140 نانومتر) أقصر من الرابطة الأحادية (0.154 نانومتر), وأطول من الرابطة الثنائية (0.134 نانومتر), (أي أن البنزين يحتوي على ستة روابط بين ذرات الكربون متماثلة في القوة والمسافة بينهما ثابتة.

I- 4 - خواص المركبات الأروماتية

- معظم المركبات الأروماتية لها الخواص الآتية:

- 1- بها نظام إلكترونات باي (π) غير متمركزة تتبادل فيما بينها الروابط الأحادية والثنائية.
- 2- مسطحة.
- 3- تحتوي على حلقة واحدة على الأقل.
- 4- عدد الإلكترونات باي (π) غير المتمركزة يساوي $\pi(4n+2)$ وهذا ما يعرف بقاعدة هوكل. وبالرغم من أن البنزين عطري, فإن البيوتاديين الحلقي غير عطري, حيث أن عدد إلكترونات باي (π) غير المتمركزة يساوي 4, وهذا لا ينتج أي رقم صحيح عند تطبيق قاعدة هوكل. ولكن أيون البيوتاديين الحلقي (-2) عطري.

والجزيئات غير العطرية يقال عليها أليفاتية, وتمثل الجزيئات العطرية شكل محسن من الثبات الكيميائي بمقارنته بالجزيئات غير العطرية المماثلة, ويسبب دوران الإلكترونات باي في الجزيء الأروماتي تولد مجال مغناطيسي موضعي ويمكن التعرف عليه بواسطة الرنين النووي المغناطيسي, الجزيئات المستوية التي تحتوي على حلقة وحيدة بها إلكترونات باي عددها ($4n$) يقال عليها ضد أروماتية, أو موبوس, وغالبا ما تكون غير ثابتة, سيكلو أوكتا تيرائين (Cyclooctatetraene) لا تعاني من عدم الثبات عن طريق تغيير شكلها المسطح [1].

I- 5- تعريف المركبات العطرية متعددة الحلقات - الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الحلقات

(HAP) هي مركبات كيميائية تتكون من حلقات أروماتية مندمجة معا بمشاركة درتي كربون أو أكثر و أبسط هذه المركبات النفثالين [2].

الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات هي مجموعة تتألف مما يزيد عن 100 مادة من المواد الكيميائية المختلفة التي تتشكل أثناء الاحتراق غير الكامل للفحم والزيوت والغاز والقمامة, أو غير ذلك من المواد العضوية مثل التبغ أو اللحم المشوي على الفحم .

الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عادة ما توجد كخليط يتكون من مركبين أو أكثر من مركبات مثل السخام.

بعض الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات يتم تصنيعها .

الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات النقية تكون عادة مواد صلبة عديمة اللون ، بيضاء أو خضراء باهتة تميل إلى الصفرة , وتوجد الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في قطران الفحم،

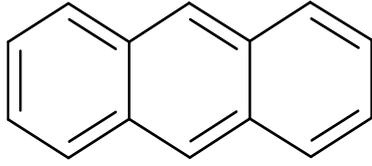
والبترول الخام ، والكربوسوت ، وقطران التسقيف ، لكن يُستخدم القليل منها في الأدوية أو في صناعة الأصباغ، أو المواد البلاستيكية ، أو المبيدات الحشرية [3].

I- 6 -تقسيم الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات - يمكن تقسيم الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات الى ثلاثة مجموعات و المبينة في الجدول التالي [4].

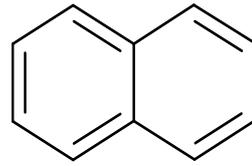
الصف	الوزن الجزيئي	عدد الحلقات	إسم المركبات
الهيدروكاربونات ذات الأوزان الجزيئية الأقل	178-152 غرام/ مول	3-2 حلقات	naphtalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, anthracène et Phénanthrène
الهيدروكاربونات ذات الأوزان الجزيئية المتوسطة	حوالي 202 غرام/ مول	4 حلقات	fluoranthène, pyrène.,
الهيدروكاربونات ذات الأوزان الجزيئية الأعلى	278-228 غرام/ مول	6-4 حلقات	benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène , dibenzo(ah)anthracène , benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène , indéno(1,2,3-cd)pyrène

الجدول (1) تصنيف الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات

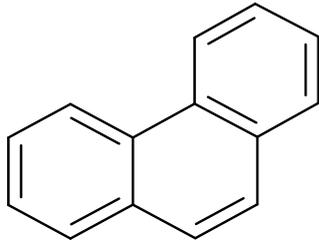
I-7 -أمثلة عن المركبات العطرية متعددة الحلقات التقليدية



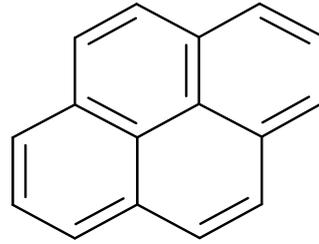
الأنتراسين



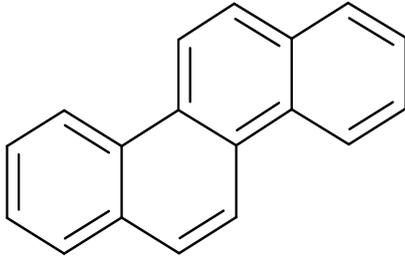
النفثالين



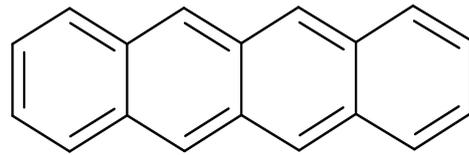
الفينونثرين



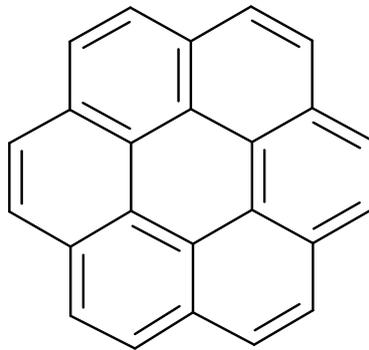
البيران



كريزان



نفثاسين

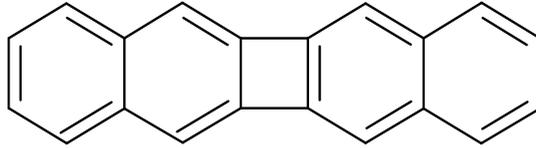


كورونين

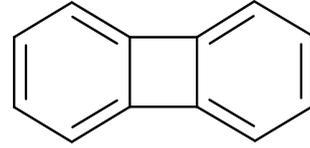
الشكل (2) المركبات العطرية متعددة الحلقات التقليدية

وبالرغم من ذلك فإن بعض المركبات المتعددة الحلقات رغم أن عدد الإلكترونات يكون $4n$ إلا أنها تعتبر مركبات عطرية متعددة الحلقات حيث أن خواصها الكيميائية و الفيزيائية و ثباتها الكيميائي قريب من المركبات العطرية المتعددة الحلقات التقليدية كالنفثالين والأنتراسين, ومن أهم هذه المركبات البايفينيلين و متعدد البايفينيلين.

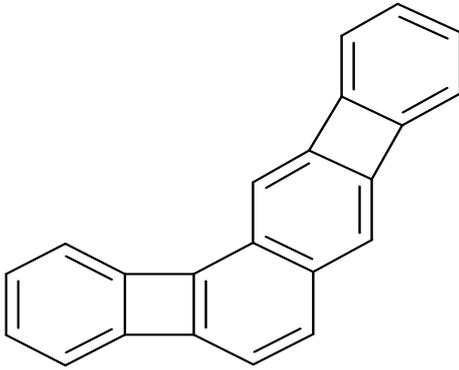
I-8- أمثلة عن المركبات العطرية متعددة الحلقات الغير التقليدية



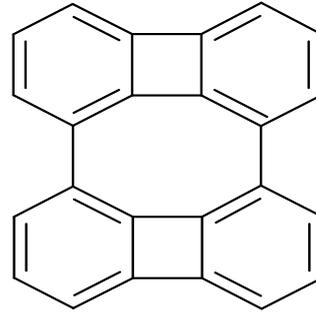
البانتا [1] فينيلين



البايفينيلين



البانتا [3] فينيلين



سيكلو اوكتا تيثرائين مشتق البايفينيلين

الشكل (3) المركبات العطرية متعددة الحلقات غير التقليدية

I-9 - مصدر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

I-9 -A- المصدر الطبيعي - الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات موجودة بشكل طبيعي في الوقود الأحفوري (البتروول و الغاز و الفحم) , كما تنبعث أثناء الحرائق الطبيعية، بما في ذلك حرائق الغابات, وكذلك أثناء الانفجارات البوركانية , و الجدول التالي يمثل ملخص لأهم المصادر الطبيعية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات [4].

المصدر	الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات المعنية
الحرق الأحفوري	Acénaphtène, Anthracène (12g/kg de charbon), Benzo(a)pyrène, Benzo(k)fluoranthène, Chrysène, Dibenzo(a,h)anthracène, Fluoréne, Indéno(1,2,3-c,d)pyrène
الحرائق	Acénaphtène, Benzo(a)pyrène, Indéno(1,2,3-c,d)pyrène
الثورات البوركانية	Acénaphtène, Benzo(a)pyrène, Indéno(1,2,3-c,d)pyrène
التركيب الطبيعي	Benzo(a)pyrène (النباتات و البكتيريا و الطحالب), Indéno(1,2,3-c,d)pyrène (أوراق الأشجار), التبغ

الجدول رقم (2) أهم المصادر الطبيعية للهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات

I- 9-B المصدر البشري

- إن مصادر الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات ناتجة عن الإحتراق الغير الكامل للبنزين والديزل و إحتراق الفحم والنفط , والخشب والغاز (وسائط التدفئة) , وعوادم السيارات وخلال تكرير النفط كما تنبعث من خلال إنتاج الأطعمة المشوية والمدخنة والسجائر.
كما تنبعث أثناء حرق النفايات المنزلية، ثم تتركز في مياه الصرف الصحي من رصف الطرق والقطران أو الإسفلت, كما تنبعث الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات من الكوك، والتقطير, وأخيرا في الزيوت , تشريب الخشب وزيوت المحركات المستخدم , والجدول التالي يمثل ملخص لأهم المصادر البشرية للهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات [5].

المركبات	المصدر
Acénaphène, Anthracène (échappements d'automobiles (0,02 à 6,45 µg/m ³ (OMS, 1998)), Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Chrysène, Dibenzo(a,h)anthracène (quantité libérée dans l'atmosphère 8,3µg/km et de 0,33µg/km parcouru pour des automobiles munies et non munies d'un pot d'échappement catalytique (HSDB, 2001a)), Fluorène, Naphtalène, Phénanthrène, Pyrène	الإحتراق غير الكامل
Acénaphène, Anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Fluorène(2,4µg/m ³ en France (OMS, 1998), Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	تكرير البترول
Anthracène, Chrysène, Fluoranthène, Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	المحارق
Anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène (10g/kg d'asphalte), Dibenzo(a,h)anthracène, Fluorène, Indéno[1,2,3- c,d]pyrène (8g/kg de goudron), Pyrène	أسطح الطرق
Acénaphène, Anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Naphtalène	الفحم
Benzo(a)pyrène, Benzo(k)fluoranthène, Pyrène Dibenzo(a,h)anthracène, Fluorène, Phénanthrène,	الزيوت

الجدول رقم (3) أهم المصادر البشرية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

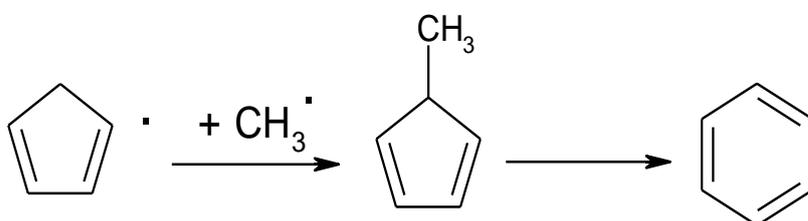
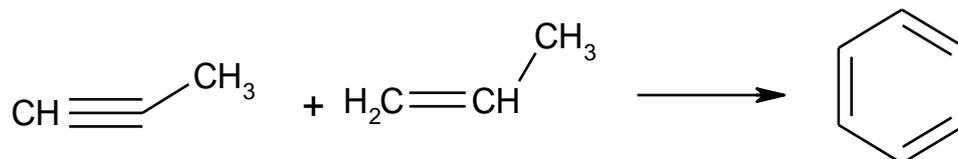
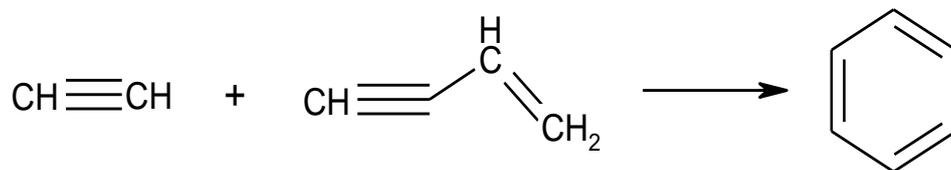
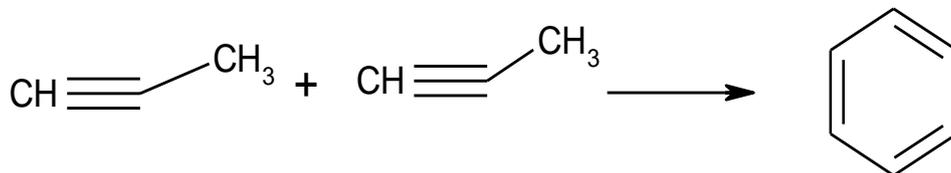
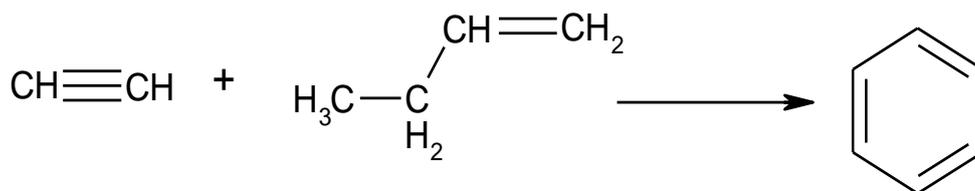
I-10- الطرق العامة لتحضير المركبات العطرية متعددة الحلقات

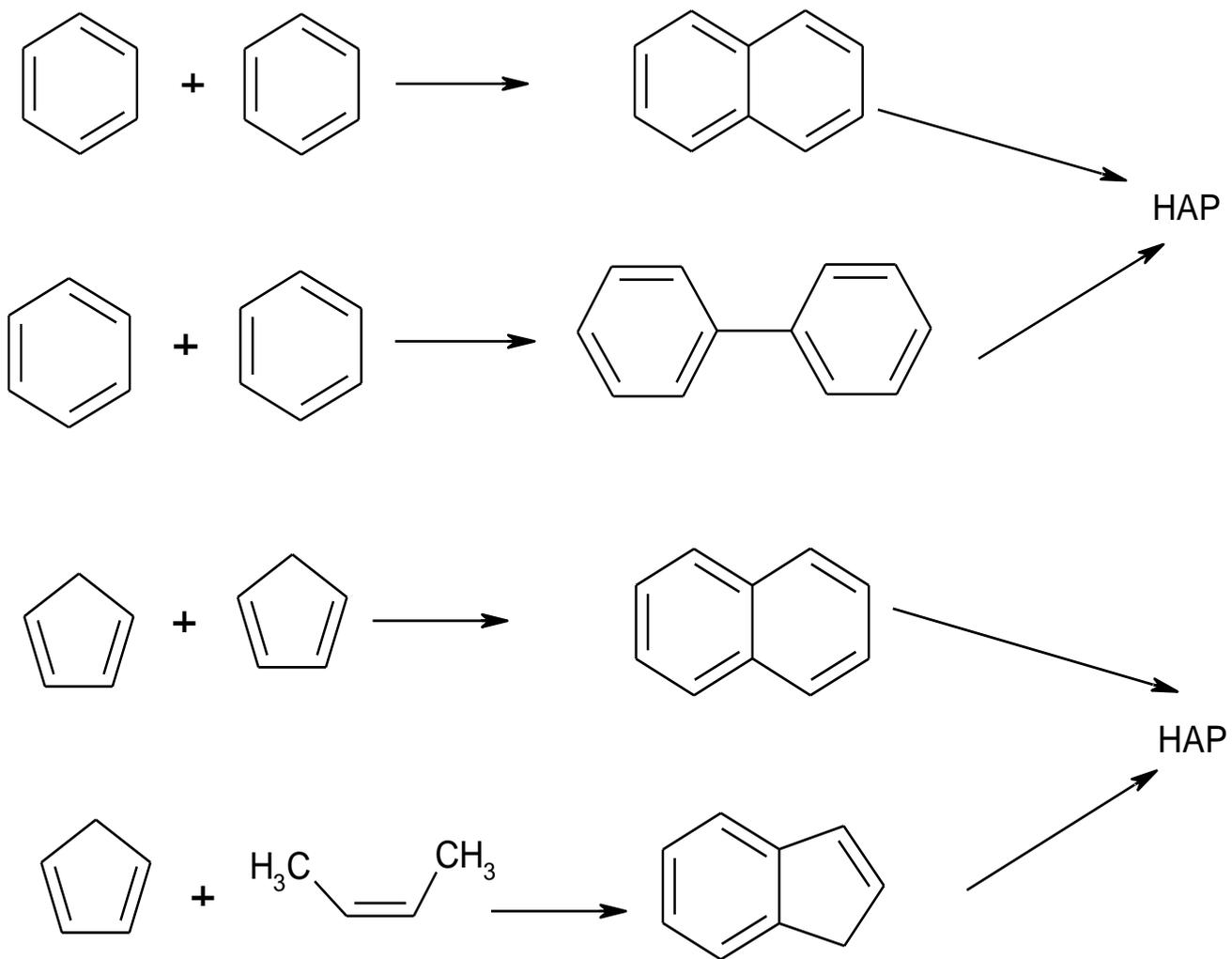
I-10-A - تحضير الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات انطلاقاً من البنزين C_6H_6

- المركبات التي تحتوي على حلقة عطرية واحدة مثل البنزين أو الفينيل، هي مركبات أساسية في عملية تشكيل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات، أي تشكل الحلقة العطرية الواحدة هو أساس أي تفاعل لتكوين مركبات عطرية متعددة الحلقات .

- يمثل الشكل التالي آلية تشكيل حلقة عطرية وحيدة حيث أن هناك آليات متعددة لتشكيل الحلقة

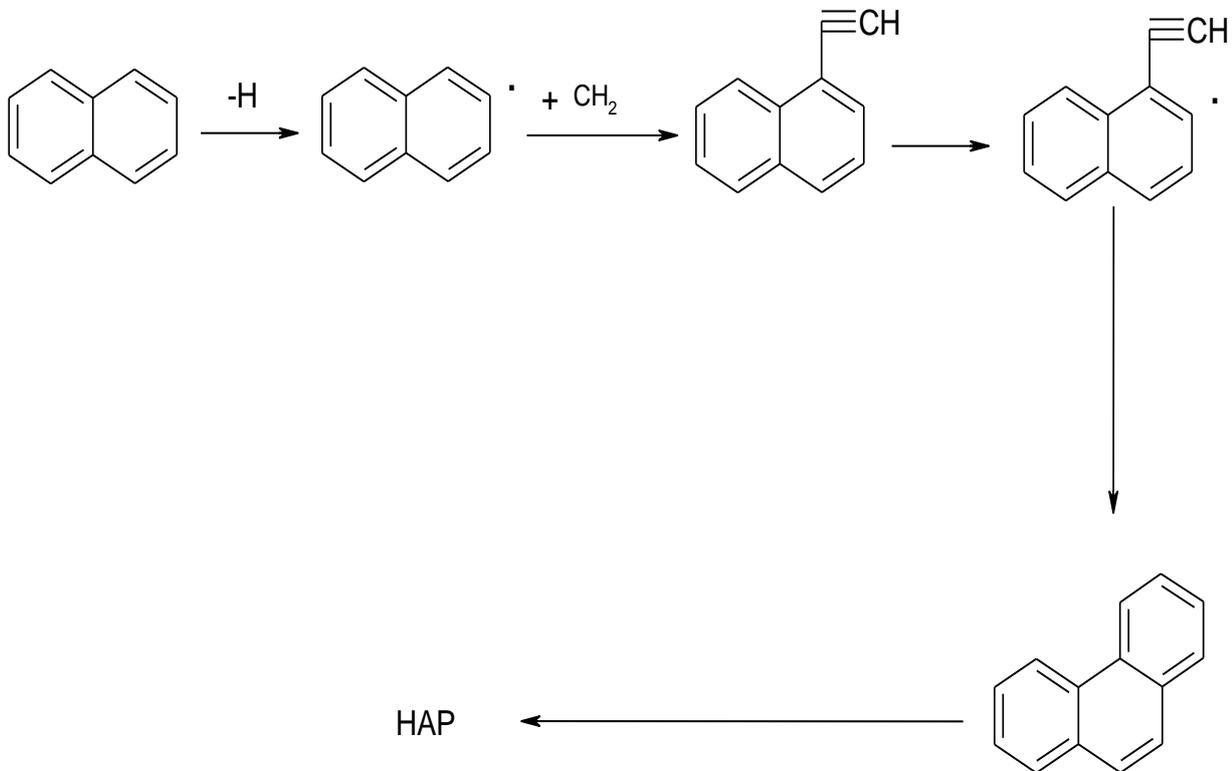
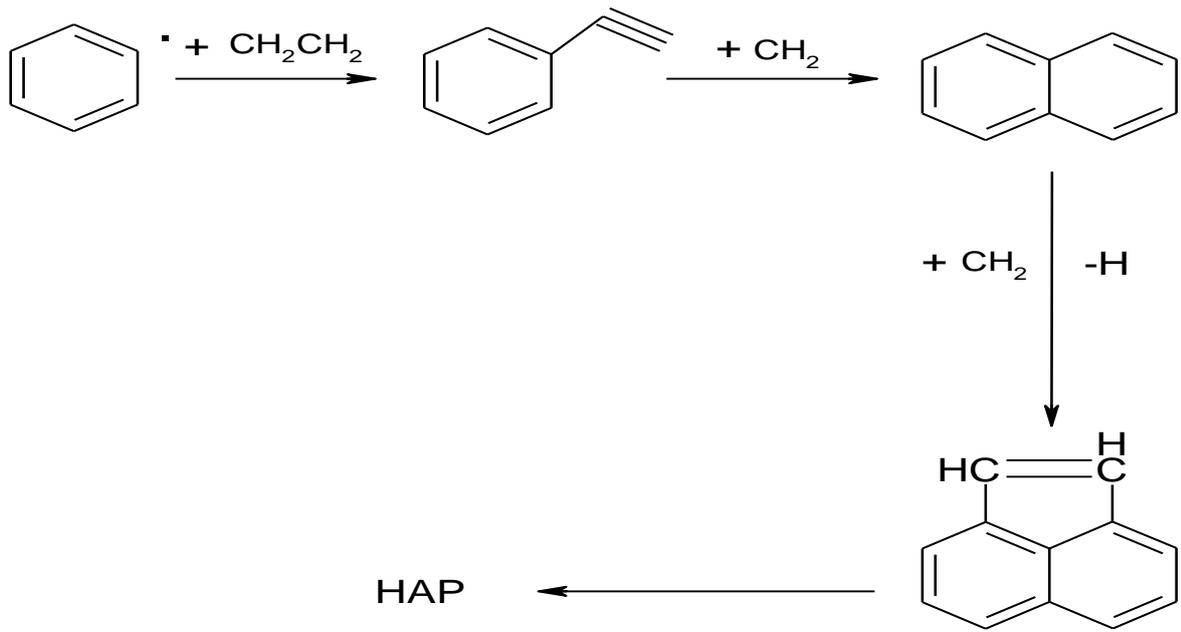
العطرية [6].





الشكل (4) طرق تشكيل حلقة عطرية وحيدة

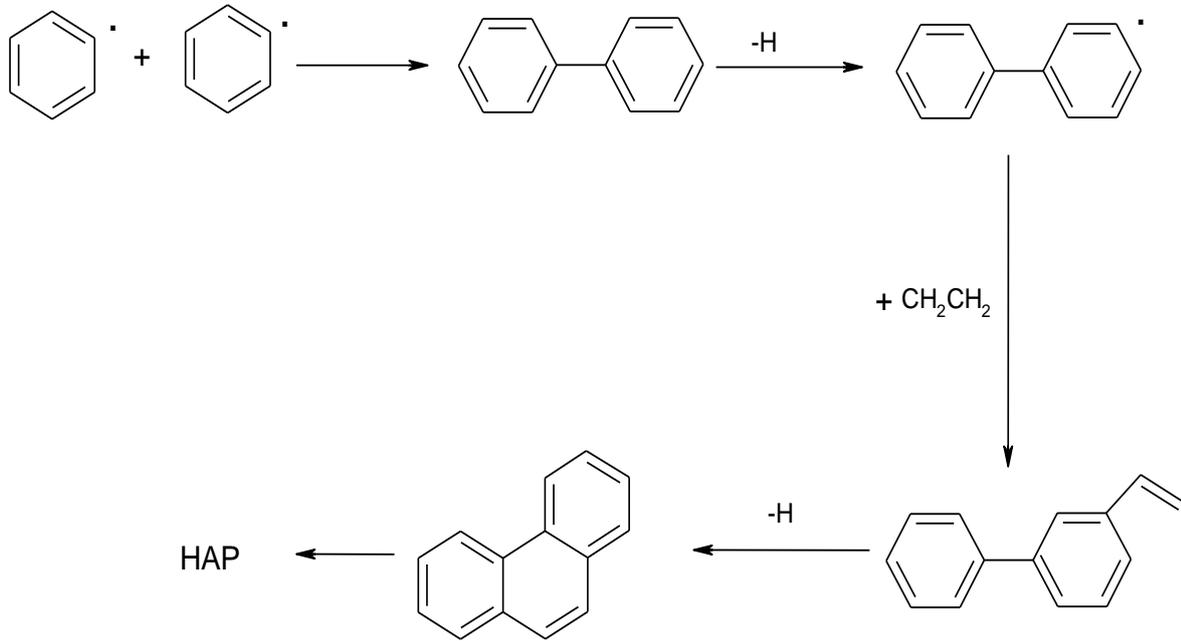
والرسم التالي يمثل طريقة التفاعل لتشكيل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات , والمقترح من طرف (Frenklach) , أو ما يعرف بتفاعل (HACA) , وذلك إنطلاقاً من جذر الفينيل [7].



الشكل (5) آلية التفاعل لتشكيل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (HACA)

آلية تفاعل HACA - يدل هذا الإسم على تسميته , وهو تفاعل تجريد الهيدروجين (H-) (Abstraction) , وإضافة الأستيلان (C₂H₂-Addition) , وذلك من أجل تكوين الحلقة العطرية بجانب الحلقة العطرية الأخرى.

كما أقترح (Frenklach) آلية أخرى لتشكيل الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات , ويعتمد على نفس مبدأ التفاعل الأول (HACA) , ولكن الإختلاف بينها هو أنه في بداية السلسلة يتشكل ثنائي الفينيل إنطلاقاً من جذري الفينيل [8].



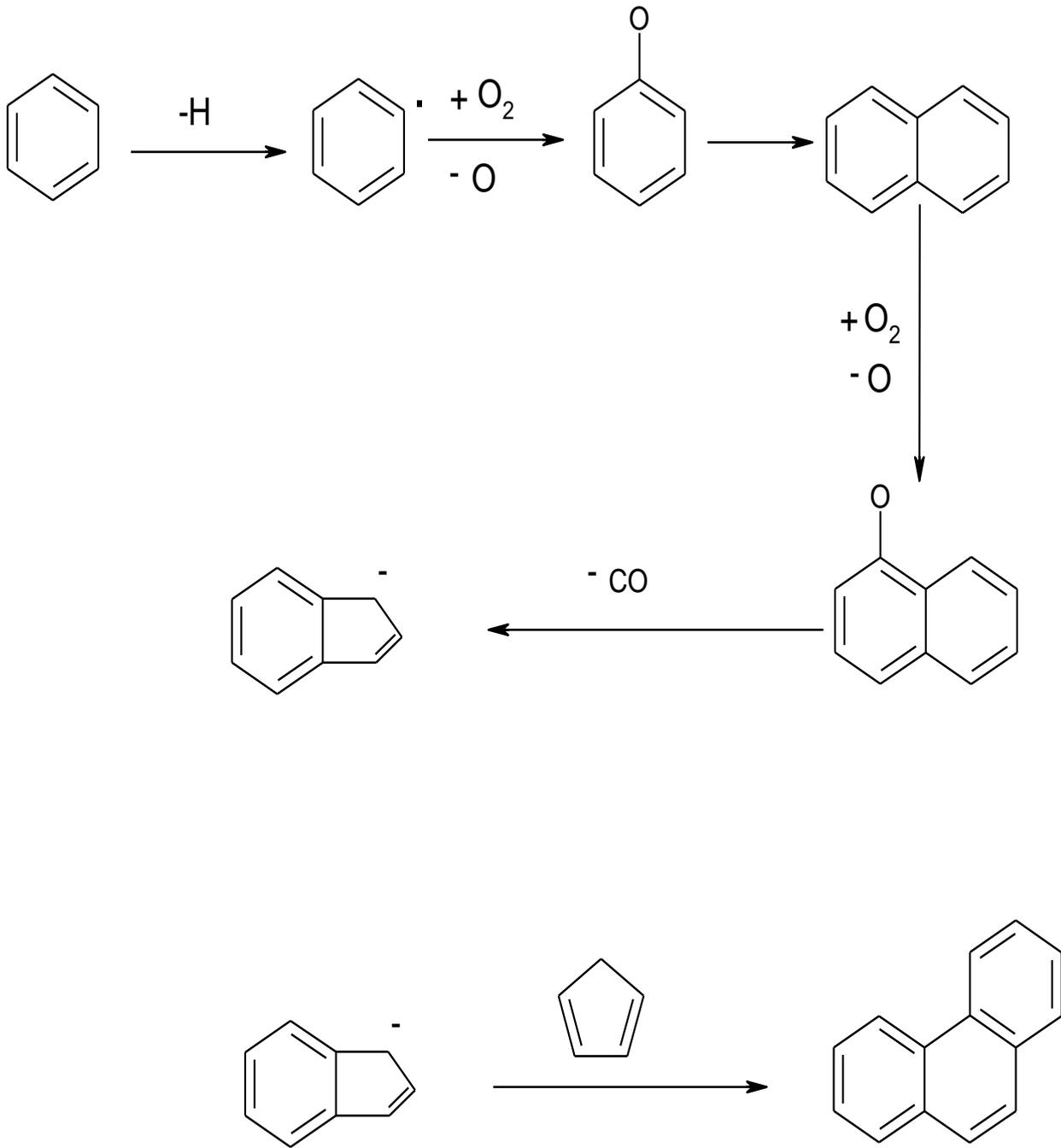
الشكل (16) الطريقة الثانية لتشكيل الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات

I - 10 - B - تشكيل الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات إنطلاقاً من السيكلو بنتا

ثنائي إيثيلين C₅H₅

- يعتمد هذا التفاعل على تشكيل جذر السيكلو بنتا ثنائي إيثيلين بنفس آلية تفاعل HACA وبعد ذلك

تشكيل النفثالين من جذري السيكلو بنتا ثنائي إيثيلين حسب الطريقة التالية [9].



الشكل (7) آلية تشكيل الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات إنطلاقاً من السيكلو بنتا ثنائي إيثيلين

الفصل الثاني

النفثالين والبايفينيلين

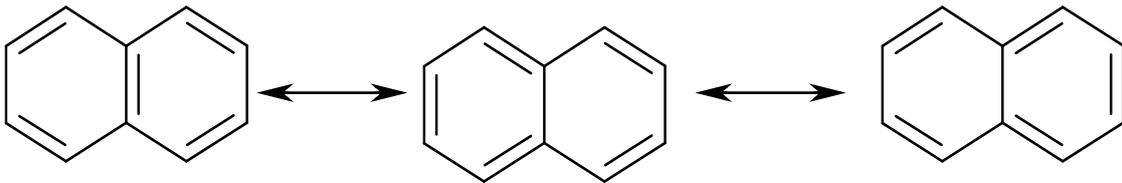
II-1- تعريف النفثالين

- النفثالين مادة صلبة بيضاء ذات رائحة خاصة مميزه تشبه رائحة القطران , ينصهر عند درجة حرارة 80°م ويغلي عند 218°م , النفثالين يتطاير في درجات حرارة أقل من درجة إنصهاره وهو لذلك سهل التطاير, لا يذوب في الماء لكنه سهل الذوبان في إيثر البترول والكحول والإيثر, كما أنه يشتعل بلهب مدخن [10].
يمثل الجدول رقم 4 بعض الخواص الفيزيائية للنفثالين [11].

الكتلة المولية	128.6 غ/المول
درجة الإنصهار	80.2 - 80.3 درجة مئوية
درجة الغليان	217.9 درجة مئوية
الكثافة (d20-4)	1.025-1.162 حسب المصدر
الكثافة البخارية (الهواء=1)	4.42
الضغط البخاري	7.2 باسكال عند 20 درجة مئوية 10.5 باسكال عند 25 درجة مئوية 768 باسكال عند 75 درجة مئوية 2.5 كيلو باسكال عند 100 درجة مئوية 16.2 كيلو باسكال عند 150 درجة مئوية
معامل التجزئة Kow	3-3.7 المحسوبة حسب المصدر 3.4-3.7 تجريبيا حسب الطريقة

الجدول رقم(4) الخواص الفيزيائية للنفثالين

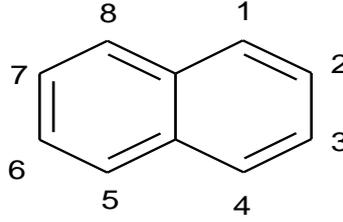
II-1-A- الصيغ الرنينية للنفثالين



الشكل (8) الصيغ الرنينية للنفثالين

B-1-II التسمية و الترقيم في النفثالين

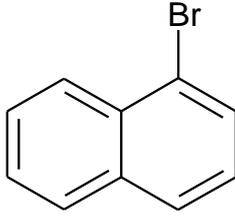
- الترقيم



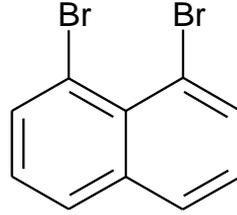
الشكل (9) الترقيم في النفثالين

- التسمية

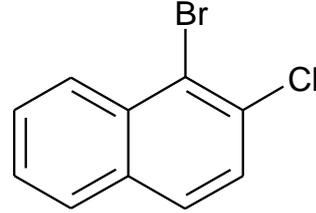
- أمثلة



1-bromo naphtalene



1,8-dibromonaphtalene



1-bromo-2-chloro naphtalene

الشكل (10) تسمية مستبدلات النفثالين

C-1-II طريقة تحضير النفثالين

يعتبر قطران الفحم المصدر الرئيسي للحصول عليه إذ تبلغ نسبته 6 % , وكذلك يمكن الحصول عليه صناعيًا من المركبات المشبعة المكوّنه للبتروول .

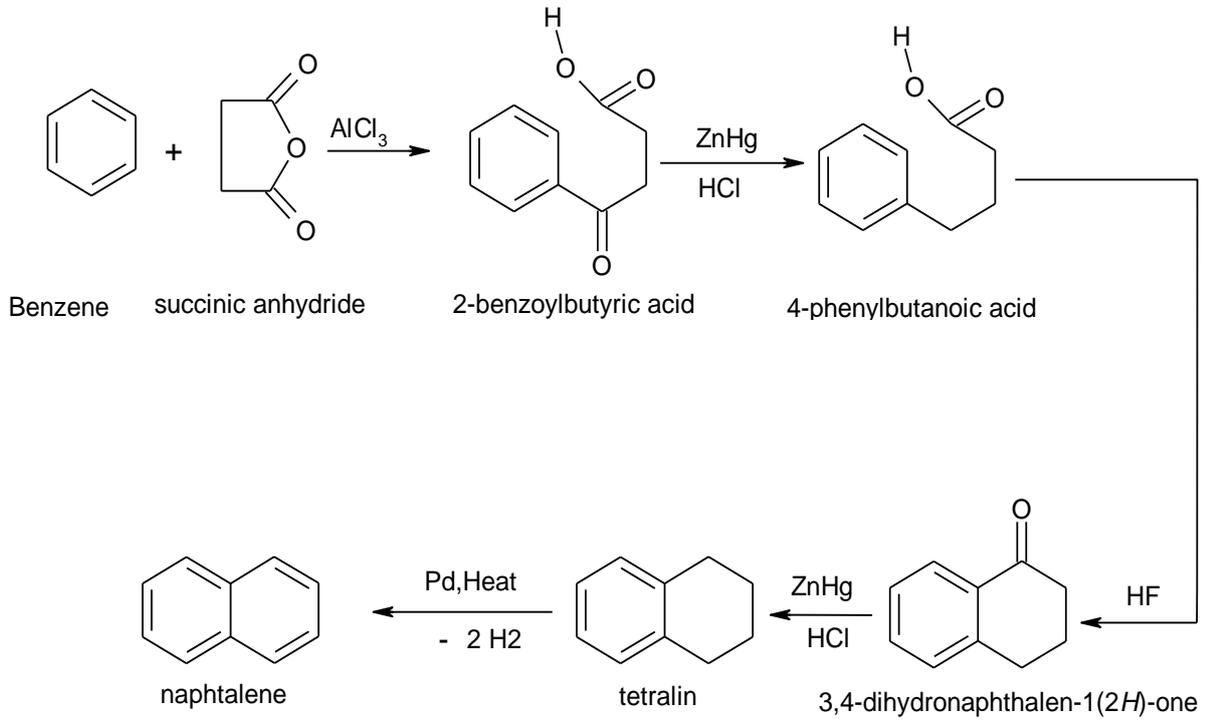
في المختبر بواسطة إصطناع هوارث (Haworth).

وهو تفاعل تحضير النفثالين أو مشتقاته من البنزين , ويتضمن التفاعل خطوتين رئيسيتين

a-C-1-II فاعل غلق الحلقة (Ring closure):- وهو تفاعل أسيلة فريدل كرافتس .

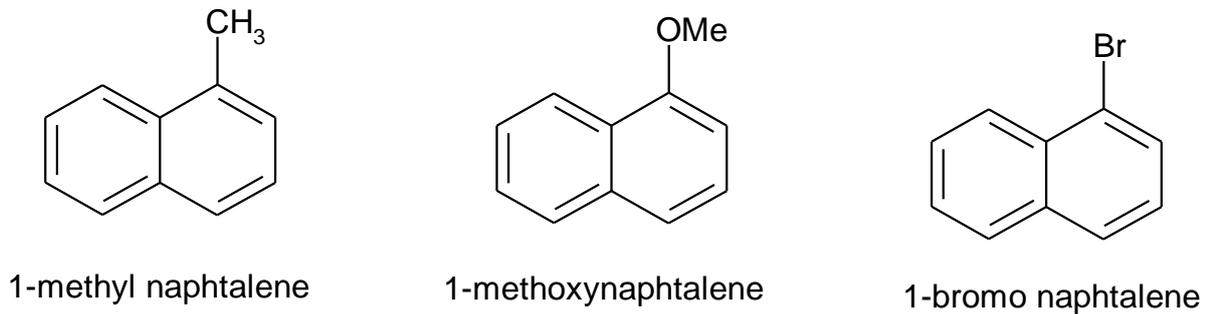
b-C-1-II تفاعل العطرنة (Aromatization):- وهو تفاعل تسخين بوجود عامل مساعد (pd)

للحصول على مركب أروماتي مستقر, هو النفثالين أو مشتقاته



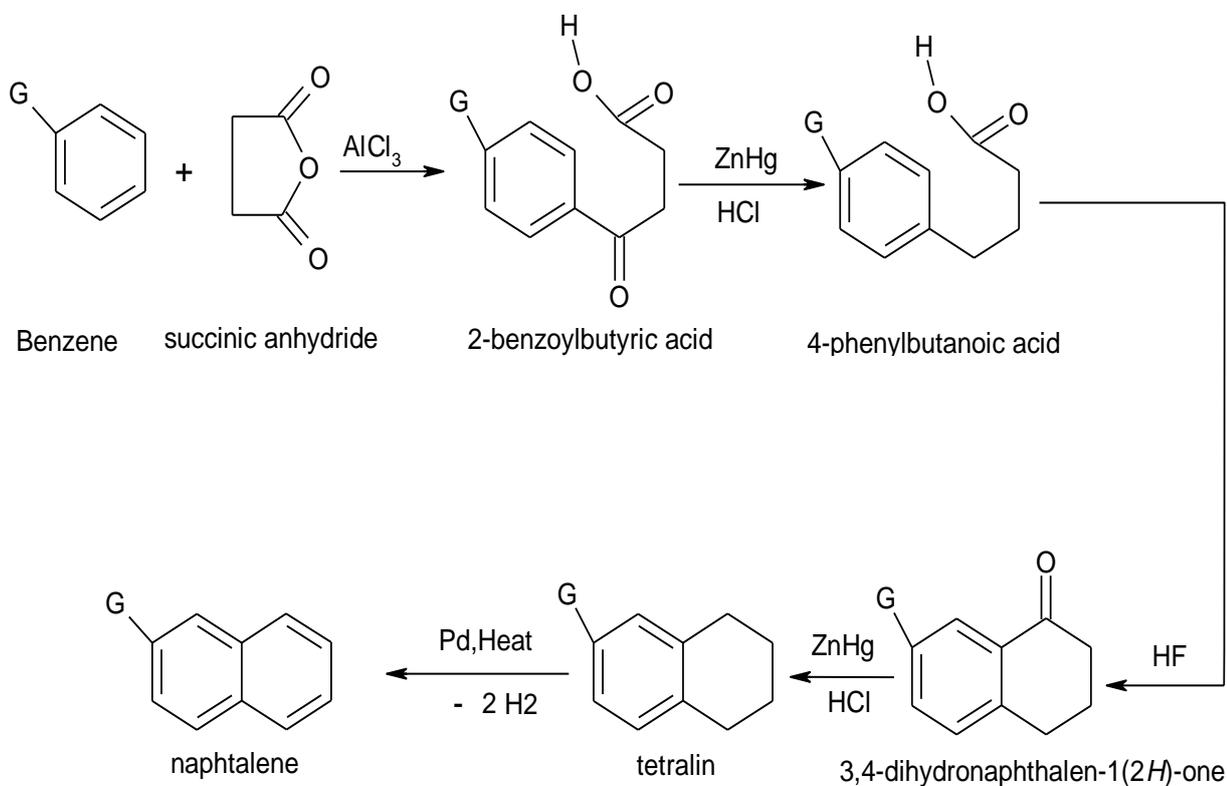
الشكل (11) تفاعل العطرنة للنفتالين

للحصول على نفتالين معوض في الموقع β - يجب استعمال بنزين معوض مثل طولوين (toluene), و أنيزول (anisole), و برومو بنزين (bromobenzene).



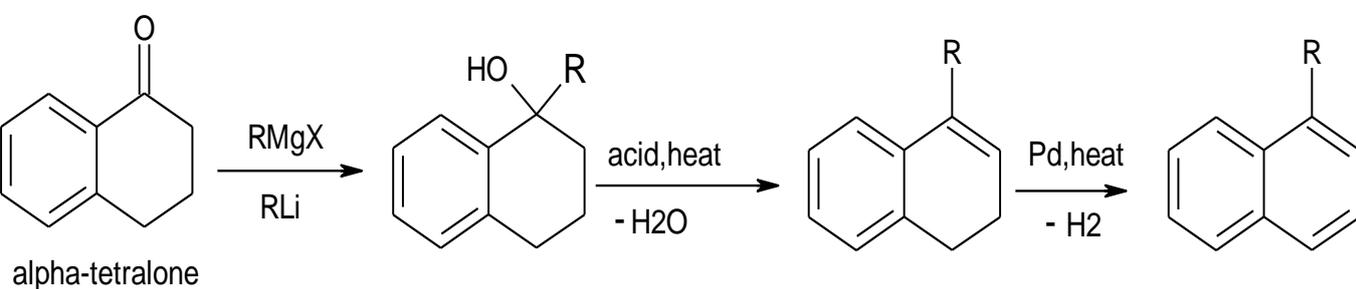
الشكل (12) مستبدلات النفتالين

حيث تحصل أسيلة فريدل كرافتس عند الموقع (para), يتبعه تفاعل غلق الحلقة ليكون نفتالين معوض عند الموقع β -



الشكل (13) طريقة تشكيل النفثالين معوض في الوضع- β

كما نحصل على نفثالين معوض عند الموقع (α) بمعاملة الكيئون الوسطي الحلقي α -تيترون (alpha-tetralone) مع كاشف جرينارد (Ar-MgX , R-MgX), ليتم إدخال مجموعة ألكيل (R) , أو أريل (Ar) عند الموقع (α) ,



الشكل (14) طريقة تشكيل النفثالين معوض في الوضع- α

II-2- الخواص الكيميائية للنفثالين

II-2-a - تفاعلات الإستبدال الإلكتروفيلي في النفثالين

فاعلية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات - أشرنا من قبل أن الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات تكتسب ظاهرة الرنين الذي يعطيها درجة إستقرار عالية, ولذلك لا تدخل تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية التي تكتسبها الألكينات , فمثلا إضافة جزئ بروم الى إحدى الروابط المزدوجة في البنزين يؤدي الى تكوين مشتق 6,5- ثنائي بروموسيكلو- هكساديان (5,6) (dibromocyclohexa-1,2-diène) الذي يتميز بفقدانه صفة الأروماتية و بالتالي يكون أقل إستقرارا من البنزين , ولكن في مثل هذه الحالات نجد وسيط الكربوكاتيون يستعيد صفة الأروماتية بفقدانه بروتون وينتج بروم وبنزين , الذي يكون أكثر إستقرارا من البنزين, وفي هذه الحالة نقول حدث إستبدال, وهذه الحالة تنطبق على جميع الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات .

تفاعل الإستبدال الإلكتروفيلي في النفثالين

- الميزة الأروماتية للنفثالين شأنه شأن البنزين أنه يدخل تفاعلات الإستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي. إن الكاشف الإلكتروفيلي يجد ظالته في السحابة الإلكترونية فيربط نفسه الى الحلقة مكونا وسيطا موجبا هو الكاربوكاتيون , و هذا الأخير يلفظ بروتون (H^+), لتكتمل عملية الإستبدال مع بقاء الهيكل الأروماتي.

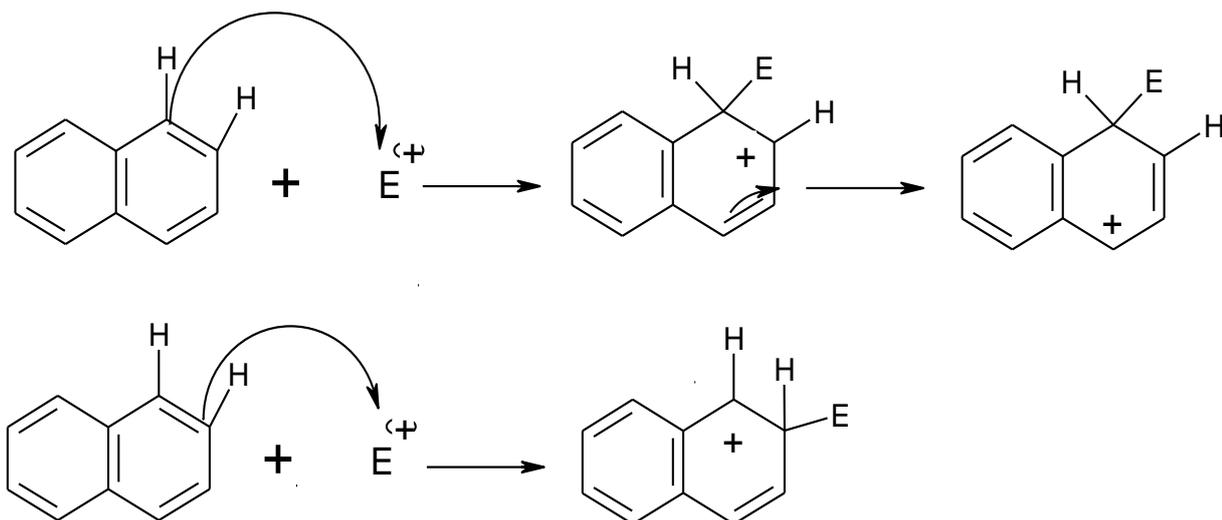
إتجاه التعويض

- إن إتجاه التعويض في النفثالين يكون في الموقع 1 أو (α) وقد تم تفسير هذا التوجه على الأسس التالية:

1- الخطوة البطيئة أو المسيطرة على سرعة التفاعل هي خطوة إرتباط الكاشف الإلكتروفيلي إلى الحلقة الأروماتية لتكوين وسيط , وهو الكاربوكاتيون.

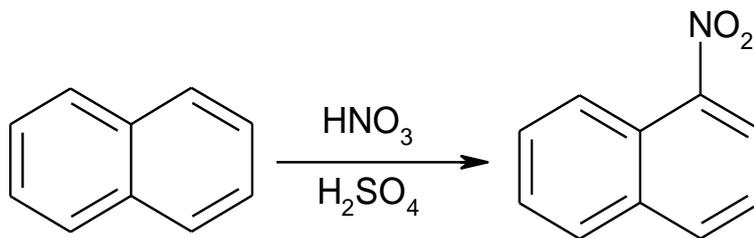
2- إن العملية الأولى تحصل بحيث أن الوسيط المتكون يكون هو الأكثر إستقرارا, من بين كل الإحتمالات.

الإستبدال في الموقع (α) , يتكون لدينا صيغتين مستقرتين أما الإستبدال في الموقع (β) , تكون هناك صيغة واحدة مستقرة كما هو مبين في الشكل التالي:



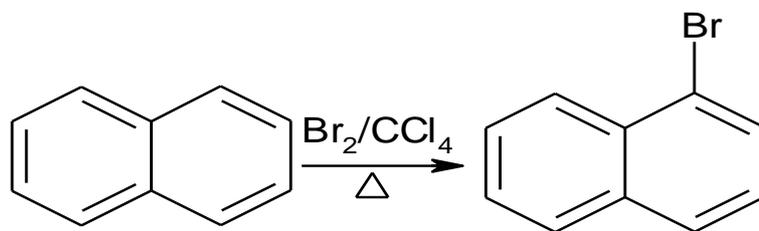
الشكل (15) الإستبدال الإلكتروفيلى فى النفثالين

و بالتالى فإن الإستبدال الإلكتروفيلى فى النفثالين يكون فى الموقع (α) , و رغم ذلك فإنه فى ظروف معينة يكون الإستبدال فى الموقع (β) , كعملية السلفنة فى درجة حرارة 160 درجة مئوية, يكون الإستبدال فى الموقع (β) هو الناتج الأكثر إستقرار. النترته - يتفاعل النفثالين مع حمض النترىك عند درجة حرارة الغرفة وينشأ 1- نيترونفثالين . (يتكوّن خليط من ثنائى النيترو عند درجة حرارة مرتفعة).



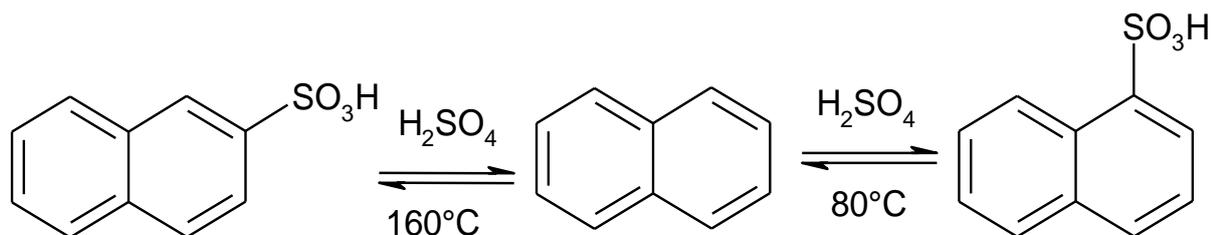
الشكل (16) تفاعل النترته فى النفثالين

الهلجنة - تتم بسهولة ودون حمض لويس , (يتكوّن مشتق ثنائى الهالوجين المستبدل فى الموضع (1) كنواتج رئيسي عند درجة حرارة مرتفعة).



الشكل (17) تفاعل الهلجنة في النفثالين

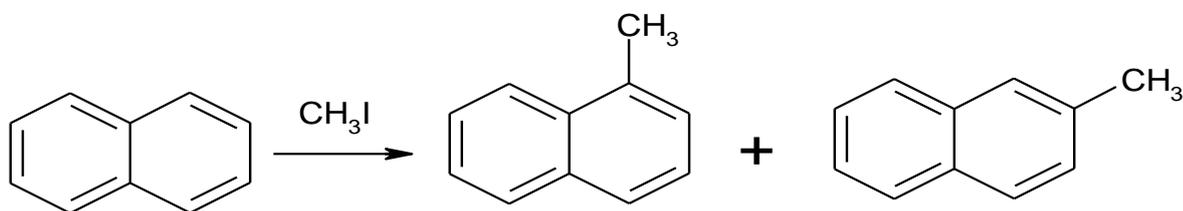
- السلفنه - تتوقف النواتج على درجة الحرارة.



الشكل (18) تفاعل السلفنه في النفثالين

- الأكله -

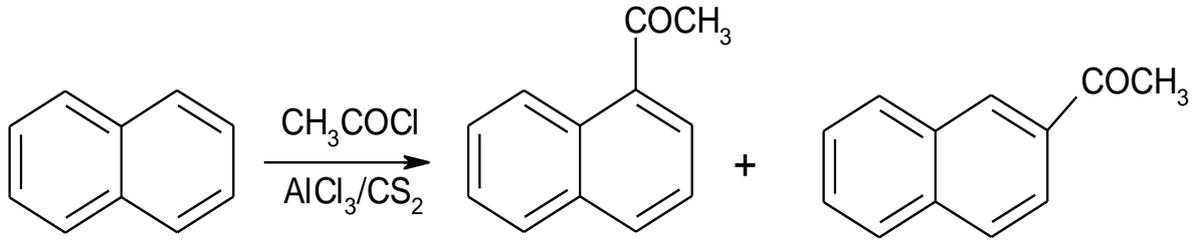
- يتفاعل النفثالين مع يوديد الميثيل ويتكوّن 1- ميثيل النفثالين , و 2- ميثيل النفثالين .



الشكل (19) تفاعل الأكله في النفثالين

- الأسيله -

- تتم بواسطة كلوريد الأستيل في وجود كلوريد الألومنيوم .



الشكل (20) تفاعل الأسيله في النفثالين

قاعدة متعدد الإستبدال

- إذا كان المستبدل الأول منشط للحلقة فإن الإستبدال يكون في نفس الحلقة.

إذا كان المستبدل الأول غير منشط للحلقة فإن الإستبدال يكون في الحلقة الثانية .

المنشطات القوية - (NH₂, NHR , NR₂ , OH , OR) .

المنشطات الضعيفة - (الألكيل و الفينيل) .

المجموعات الغير منشطة الضعيفة - (F, Cl , Br, I) .

المجموعات الغير منشطة القوية -

(NO₂, CF₃, NR₃⁺, COOH , COOR , COR (cétone) , SO₃H , CN) .

يمكن تفسير التوجه في النفثالين على نفس الأساس الذي يفسر فيه التوجيه في البنزين حيث يتكون

الكاربوكاتيون الأكثر ثبات, وهو الذي يحافظ على السداسية الإلكترونية الأروماتية.

والتراكيب التي تحافظ على السداسية الأروماتية هي التي تدخل فيها الشحنة الموجبة على الحلقة التي

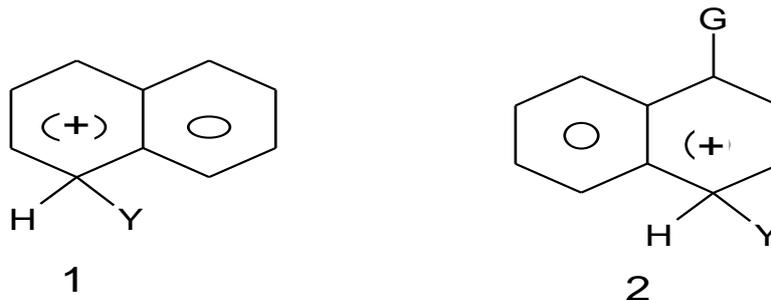
يحصل فيها الهجوم , وهي ذات الحلقة التي تنشأ عليها الشحنة .

و بناء على ذلك فإن الهجوم يحصل بشكل أسهل على الحلقة التي تستطيع إيواء الشحنة الموجبة بشكل

أفضل و هي المجموعة التي تحتوي أصلا على مجموعة معوضة محررة أو واهبة للإلكترونات أي

مجموعة منشطة للنواة الأروماتية , أو الحلقة التي لا تحتوي على مجموعة ساحبة للإلكترونات مثبتة

لفعالية النواة الأروماتية .



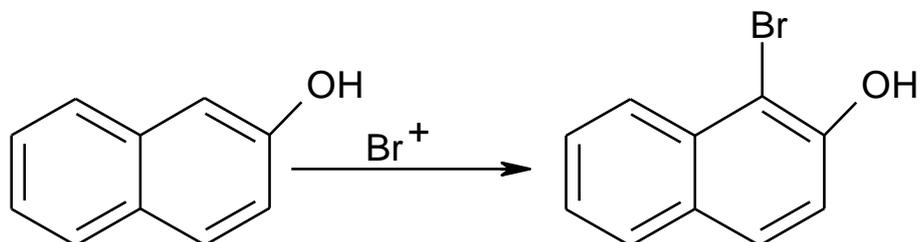
الشكل (21) طريقة تفاعل الإستبدال في مستبدل النفثالين

في الحالة 1 (G) ساحبة للإلكترونات خافضة للفعالية (Y تهجم على الحلقة الثانية).

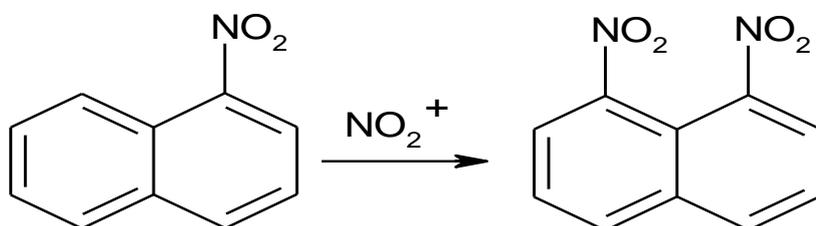
في الحالة 2 (G) محررة للإلكترونات منشطة للحلقة (Y تهجم على نفس الحلقة).

مثال

- الهيدروكسيل (OH^-) منشط للحلقة , وبالتالي فإن الإستبدال يكون في نفس الحلقة.
مجموعة النيترو (NO_2) غير منشطة للحلقة , وبالتالي فإن الإستبدال يكون في الحلقة الثانية.

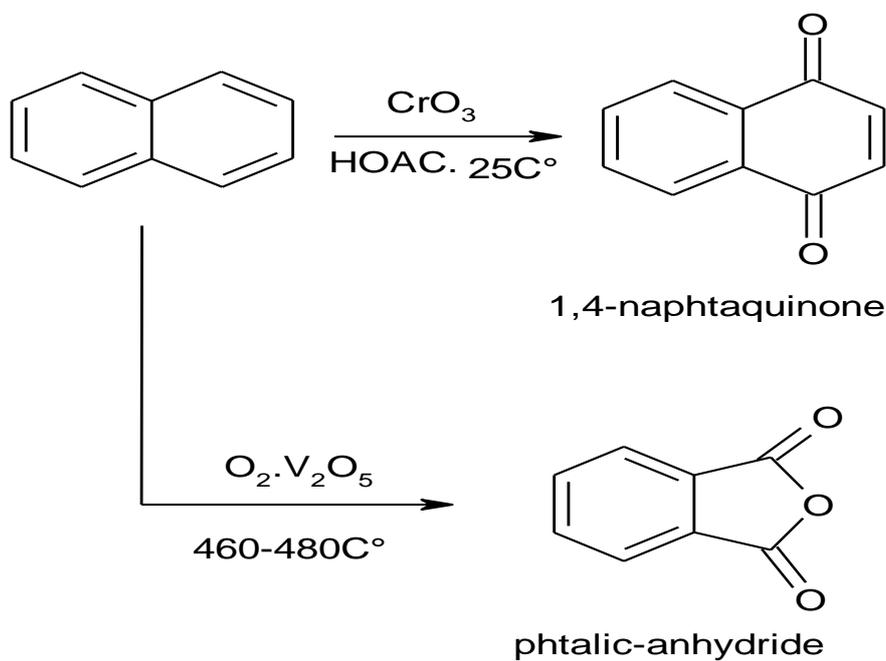


الشكل (a22) تفاعل الإستبدال في النفثالين بوجود مجموعة منشطة



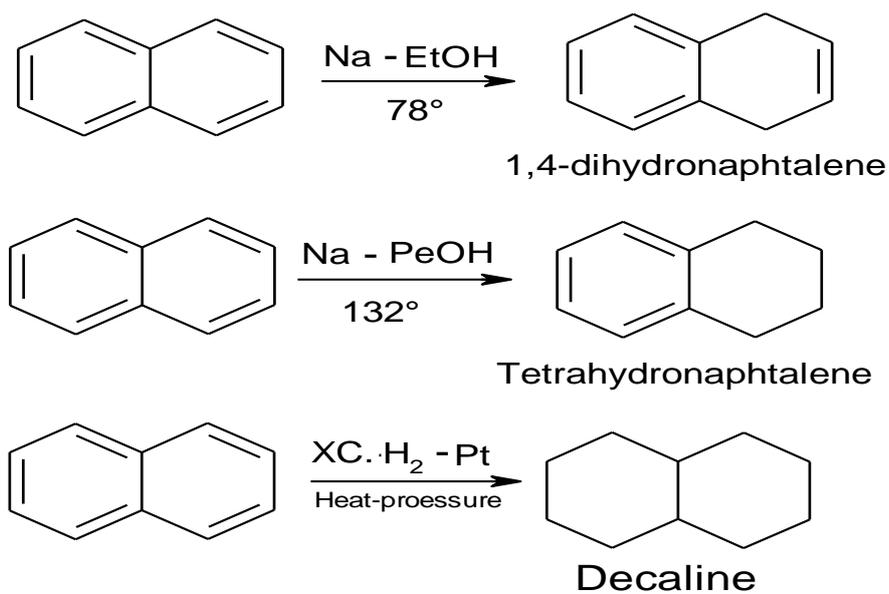
الشكل (b22) تفاعل الإستبدال في النفثالين بوجود مجموعة غير منشطة

الأكسده - تتأثر المركبات العطرية التي تحتوى على أكثر من حلقة من حلقات البنزين ببعض المواد المؤكسده بسهولة نسبياً , فالنفثالين يتأكسد في وجود المواد المؤكسده الى أنهيدريد حمض الفثاليك أو حمض الفثاليك نفسه وأحياناً إلى النافثوكينون .



الشكل (23) تفاعل الأوكسـده في النفثالين

الإرجاع - عملية الإرجاع في النفثالين, يمكن أن ترجع رابطتين أو ثلاث روابط أو ستة روابط حسب ظروف التفاعل وفق الميكانيكية التالية [12].

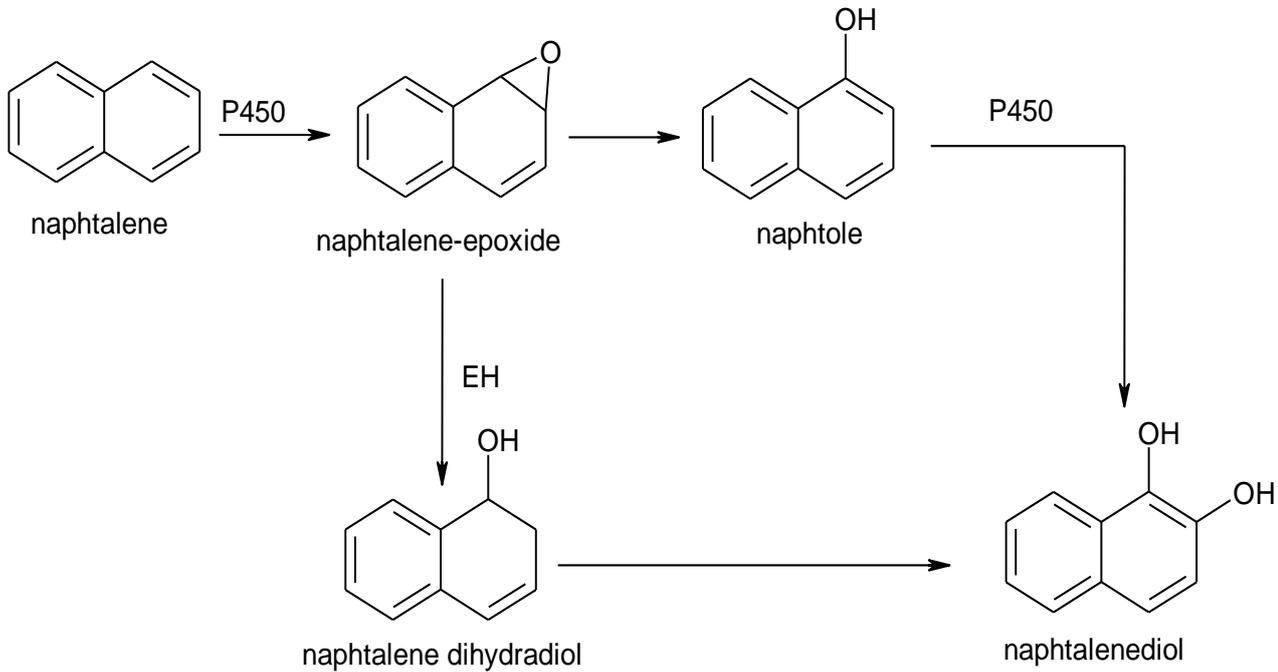


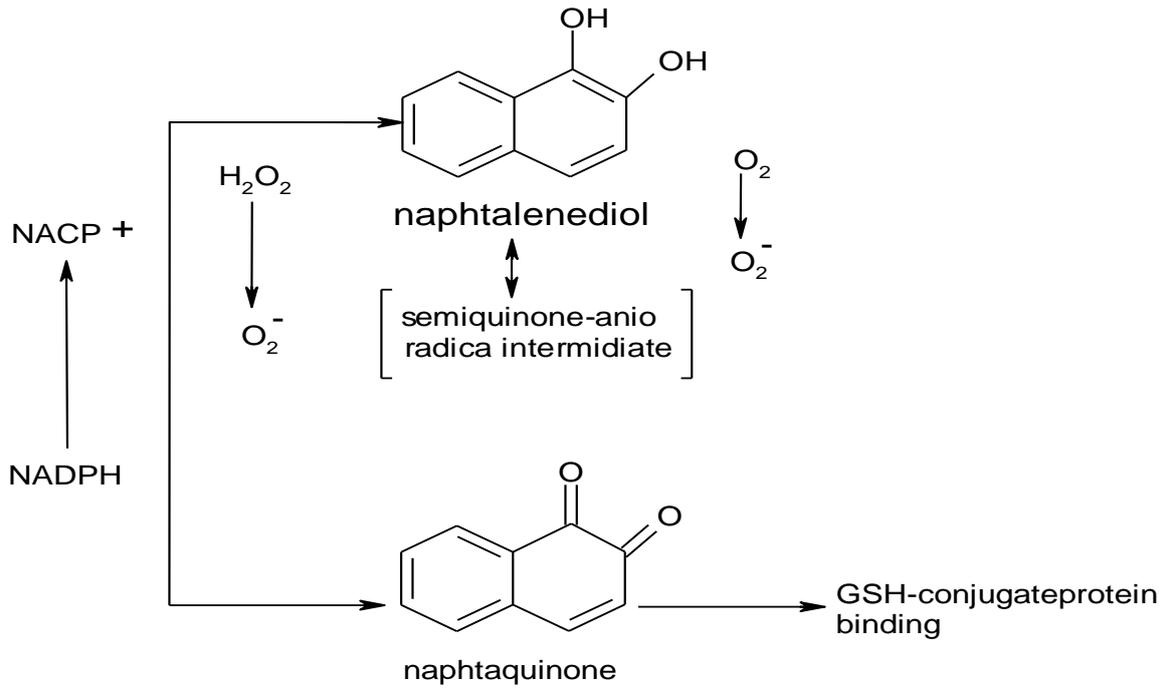
الشكل (24) تفاعل الإرجاع في النفثالين

E-1-II-النفتالين والبيئة - أثبتت الدراسات أن النفتالين يسبب التسمم , وذلك عن طريق الجهاز الهضمي و التنفسي , وأنه يسبب الإنهيار العصبي , وتخثر الدم كما صنف النفتالين كمادة مسرطنة من الفئة الثالثة من قبل الإتحاد الأوربي, وفي المجموعة (B) من قبل الوكالة الدولية لبحوث السرطان (IARC).

كما أثبتت الدراسات أن النفتالين طفري [13], [14] .

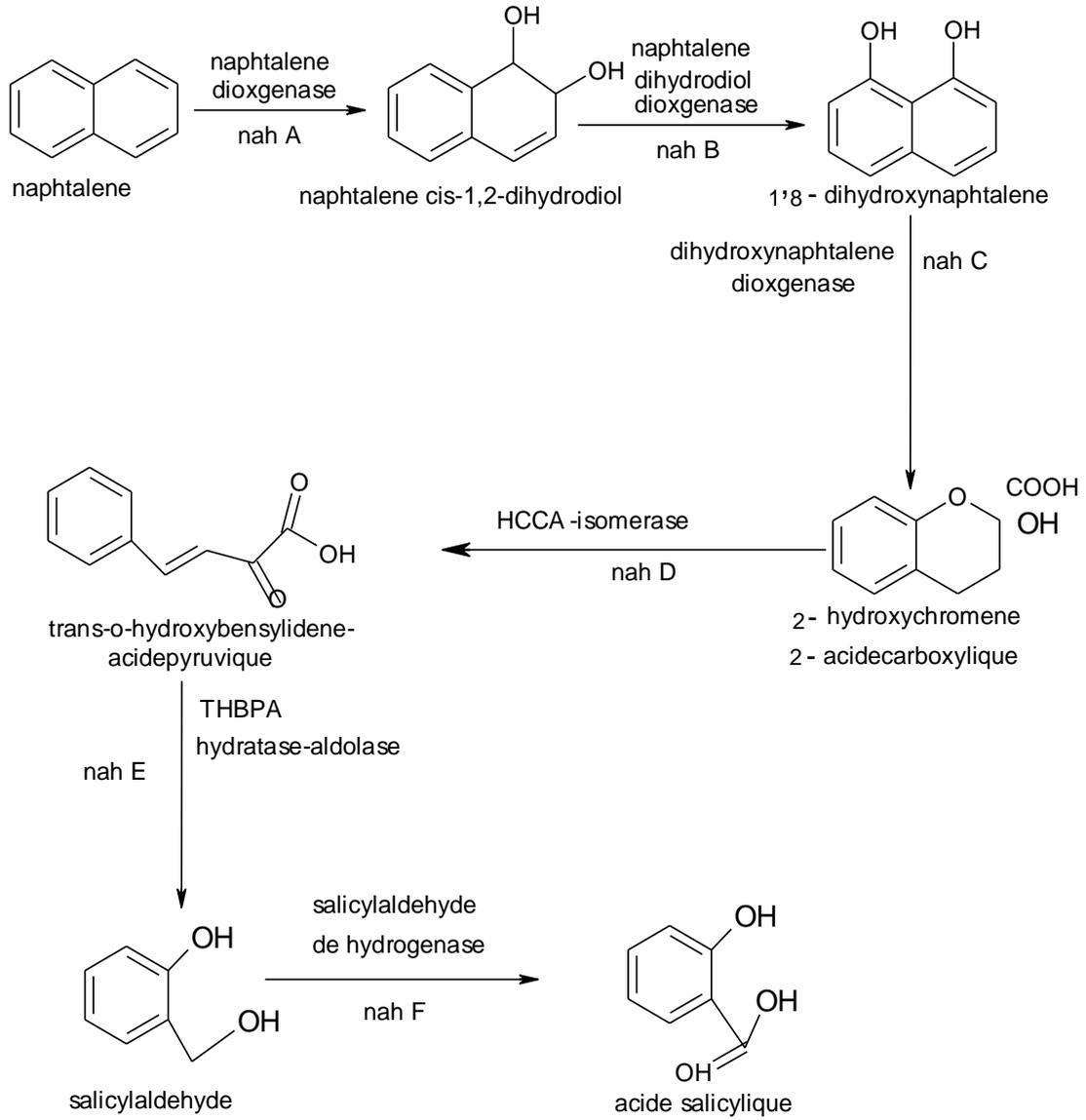
إن السمية للنفتالين مرتبطة بالأبيض الغدائي حيث يؤدي تشكيل (époxyde) في المرحلة الأولى , وذلك عن طريق عملية (désoxydation) , والمحفزة بواسطة (cytochrome p450) مشكلا (naphtalène1-2 Époxyde) , وفي المرحلة الثانية يتشكل (naphtoquinone) أو (1-2oxide de naphthalene) , والنواتج للسمية, وذلك وفق المسار المبين في الشكل التالي.





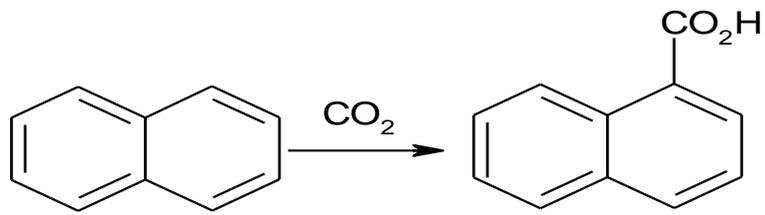
الشكل (25) مسار الأيض الغذائي للنفتالين

F-1-II - تدهور النفثالين - النفثالين أبسط الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات والقابل للتدهور بسهولة, والشكل التالي يبين مسار تدهور النفثالين بواسطة (*Pseudomonas sp*) [15].



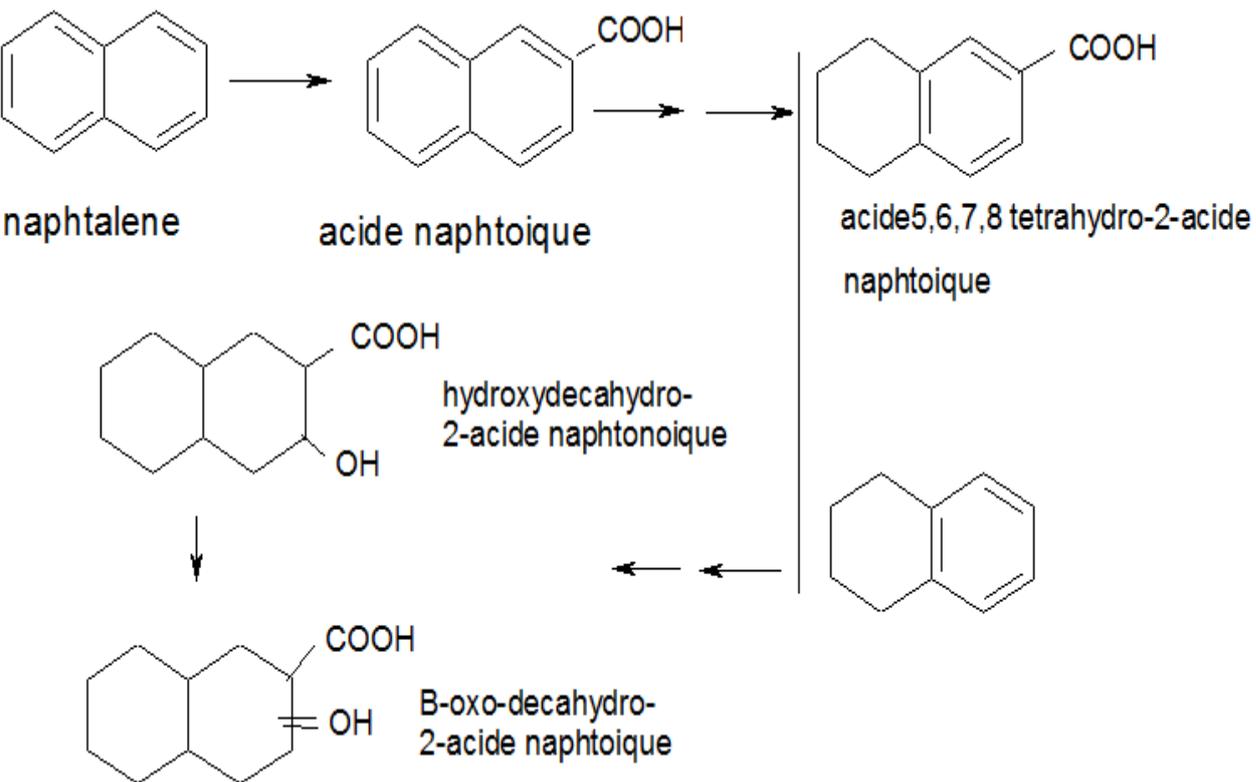
الشكل (26) مسار تدهور النفثالين بواسطة *Pseudomonas sp*

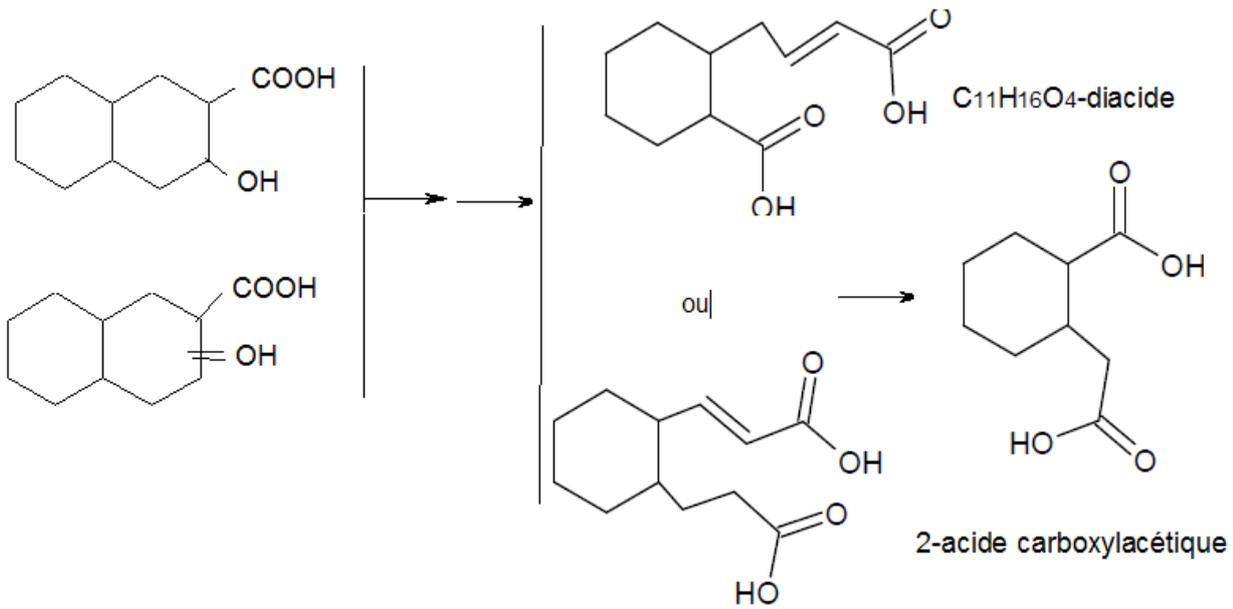
التحلل اللاهوائي للنفثالين - كما أشرنا سابقا فإن التحلل للهيدروكربونات يكون هوائي، أما التحلل اللاهوائي فهو صعب لكنه ممكن في ظروف معينة. إن أول من قام بدراسة عن التدهور اللاهوائي للنفثالين، هما العالمان (Zhang et Young) سنة 1997 حيث قام بإرجاع النفثالين بواسطة السيلفاتوإرجاعية، الوسيط التي تم تحديده هو حمض الناقتونيك [16].



الشكل (27) تنشيط تفاعل التدهور الألاهوائي للنفتالين بإضافة غاز ثاني أكسيد الكربون

ثم تحدث سلسلة من التفاعلات لتتحوّل على 2- حمض كربوكسيلا الخليك [17].

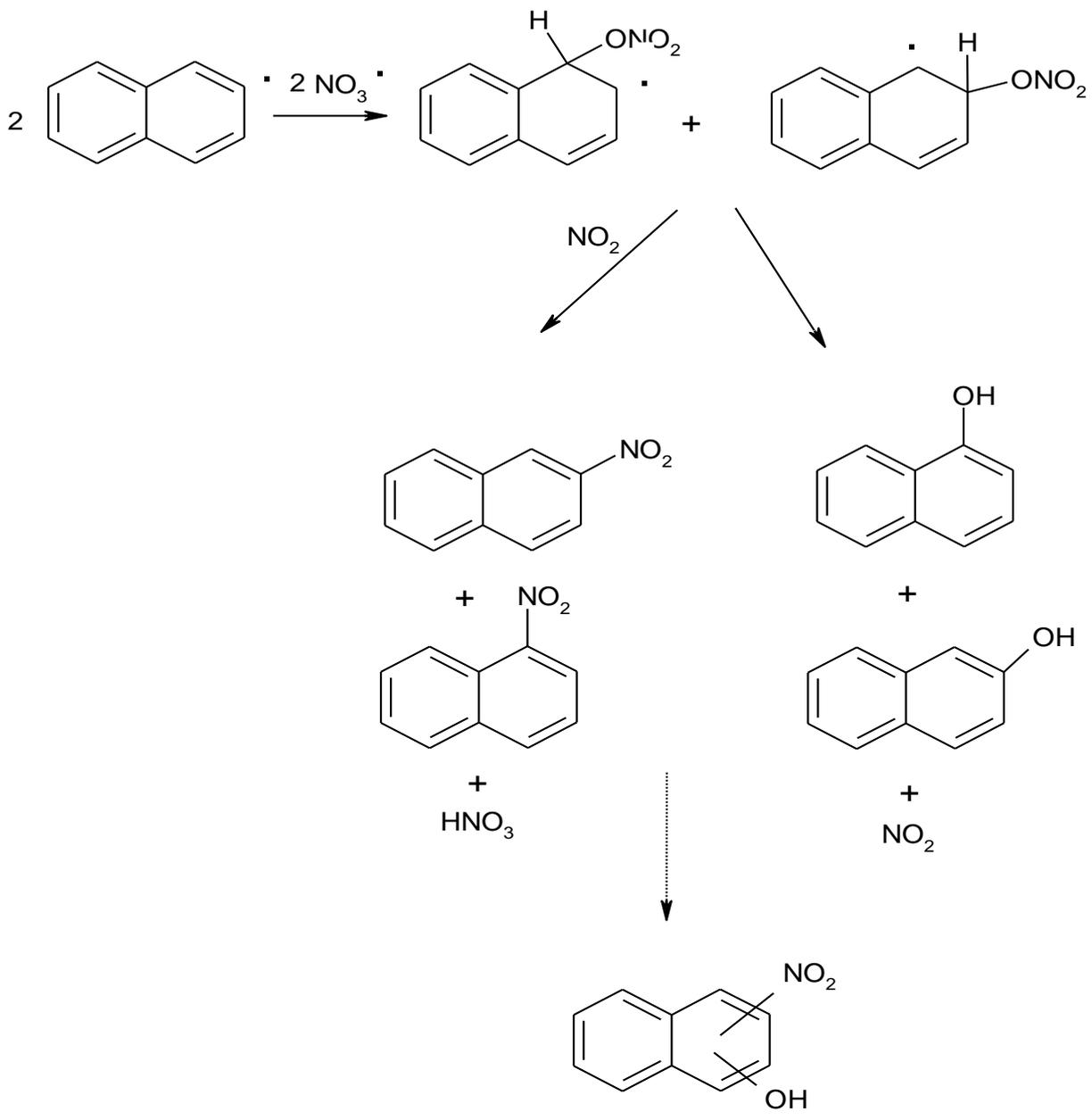




الشكل (28) آلية إرجاع النفثالين ثم تدهوره

G-1-II- الخواص الكيميائية للنفثالين و البيئنة

- تفاعلات النفثالين مع مركبات النيترو و الجذور الحرة - النفثالين يتفاعل مع مركبات النيترو، والجذور الحرة و الأزون مثل باقي الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ليشكل مركبات أكثر خطورة على البيئنة، والشكل التالي يبين تفاعل النفثالين مع جذر النترات. [18], [19].



الشكل (29) تفاعل النفثالين مع جذر النيترات

II-2-A- تعريف البايفينيلين - البايفينيلين هو مركب كيميائي صيغته العامة (C₁₀H₈) , مكوّن من حلقتي أريل ملتحمتين ببعض لتكوّن نظام 6-4-6 أرين , ويبدو أنّ بنية المركب مستوية, والتي تتفق مع ضد أروماتية المركب [20].

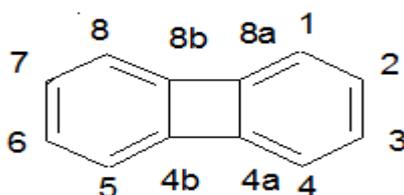
يعرّف البايفينيلين بأنه ثنائي بنزين، حيث يستفاد منه كأحد الطرق الصناعية. ضد العطرية أوضد الأروماتية:- هو نظام حلقي يحتوي على تتابعات للروابط الأحادية والثنائية, حيث تكون طاقة الإلكترونات باي (π) للمركبات ضد أروماتية أعلى من المركبات التي تشبهها , ولها سلسلة مفتوحة, وعلى هذا فإنّ المركبات الضد أروماتية تكون غير ثابتة ونشيطة للغاية, وغالبا ما تحوّل المركبات الضد أروماتية شكلها لتأخذ شكل معاكس للمسطح المستوي لمحاولة التغلب على عدم ثباتها, وغالبا ما تفشل المركبات الضد أروماتية في تحقيق قاعدة هوكل (Huckel) لإختيار الأروماتية.

II-2-B- الخواص الكيميائية للبايفينيلين: [21].

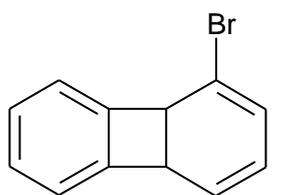
الكتلة المولية	152.19 غ/المول
درجة الوميض	100 درجة مئوية
درجة الغليان	262 درجة مئوية
الكثافة (d ₂₀ -4)	1.190
معامل التجزئة (Kow)	3.854 المحسوبة

الجدول (5) الخواص الفيزيائية للبايفينيلين

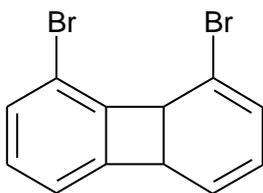
II-2-C- الترقيم و التسمية في البايفينيلين:
الترقيم:



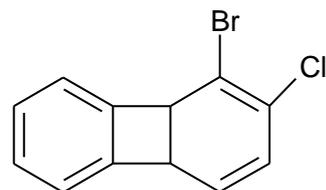
الشكل (30) الترقيم في البايفينيلين



1-bromo biphenylene



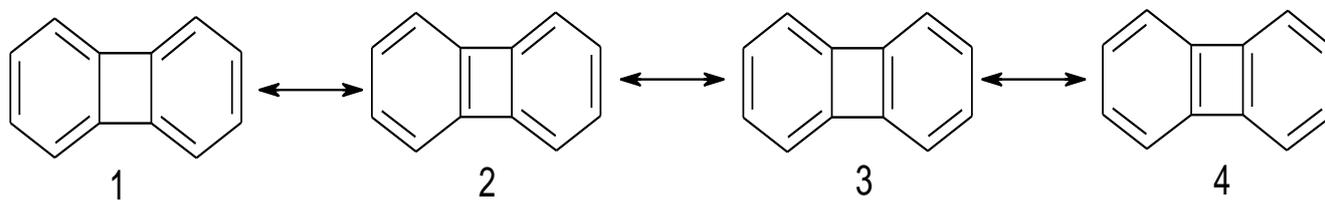
1,8-dibromobiphenylene



1-bromo-2-chlorobiphenylene

الشكل (31) التسمية في البايفينيلين

D-2-II- الصيغ الرنينية للبايفينيلين

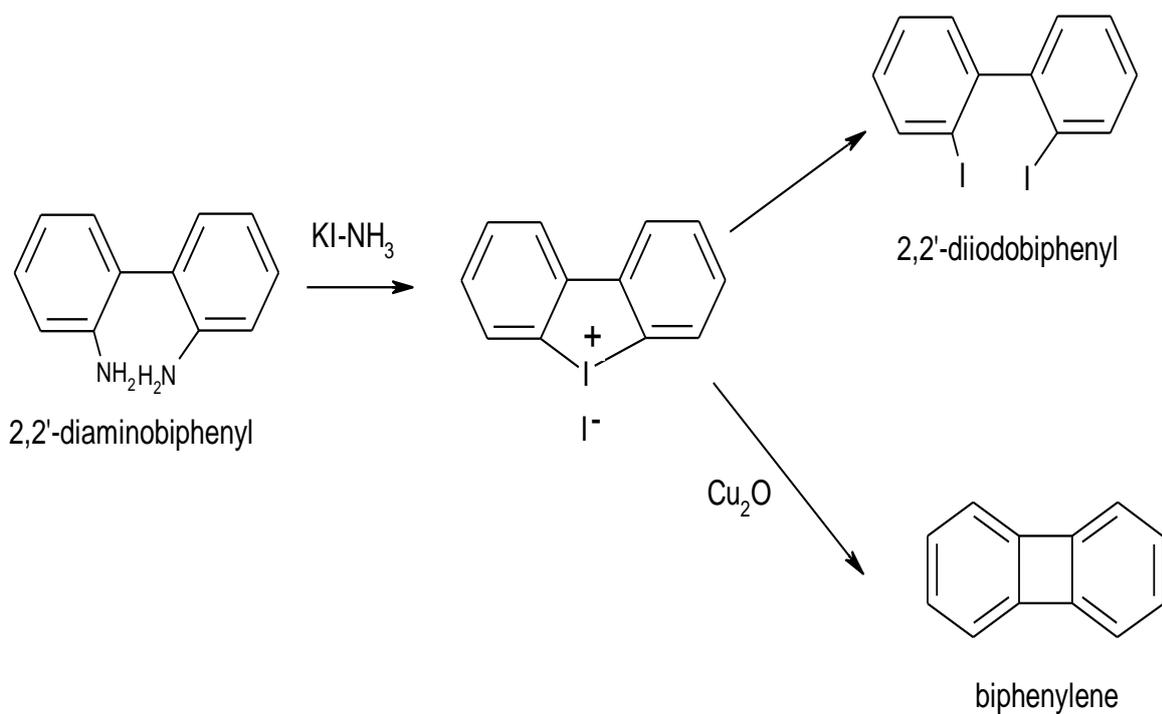


الشكل (32) الصيغ الرنينية للبايفينيلين

أثبتت الدراسات بالأشعة السينية أن مركب البايفينيلين يتخذ الخواص الأروماتية , وأن صيغته الحقيقية تكون مزيج من الصيغ الرنينية الموضحة في الشكل (32) , وأن الصيغة الرابعة تكون بنسبة قليلة جدًا [22] .

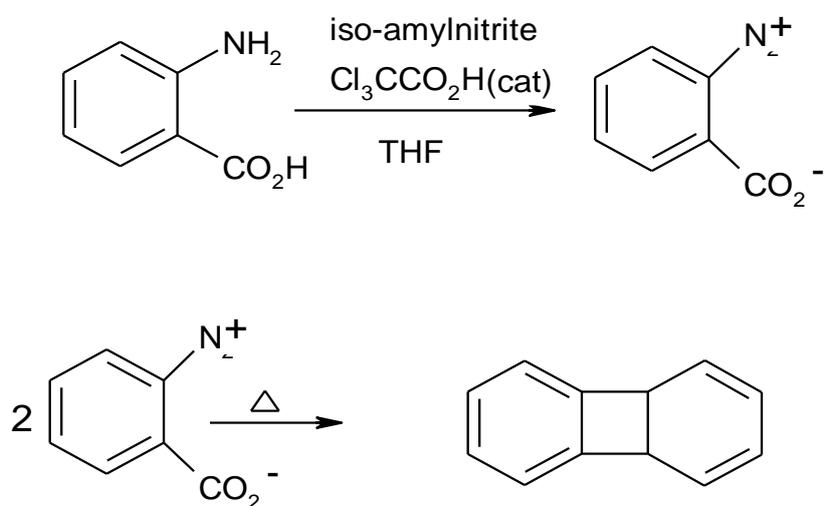
E-2-II- تحضير البايفينيلين (biphenylene)

تم تصنيعه لأول مرة من قبل لوثرروب (Lothrop) , في عام 1941 [23] .



الشكل (33) تحضير البافينيلين المقترح من طرف لاتروب

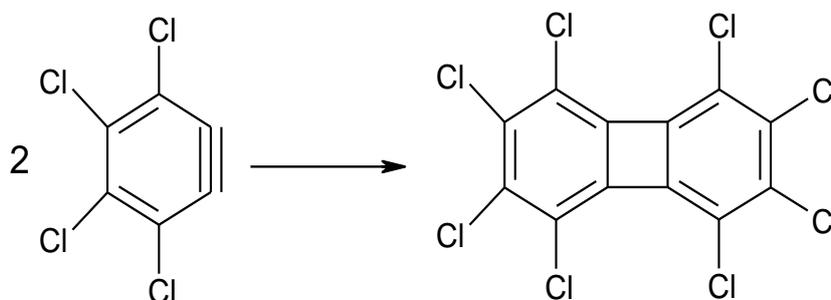
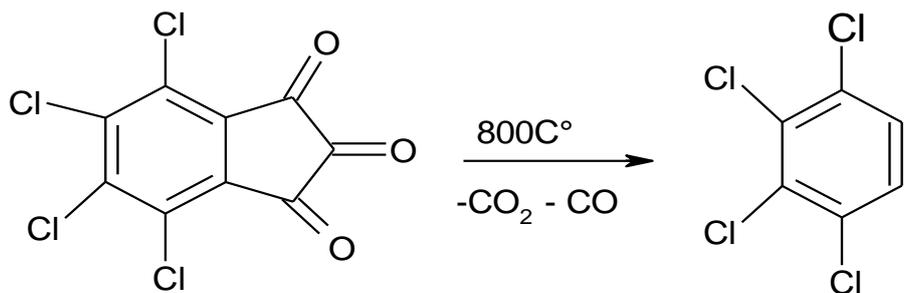
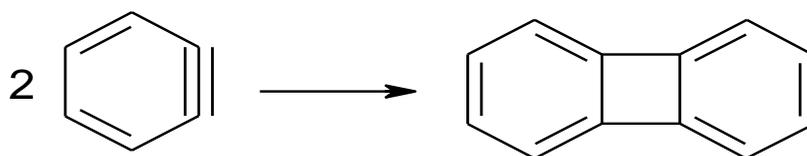
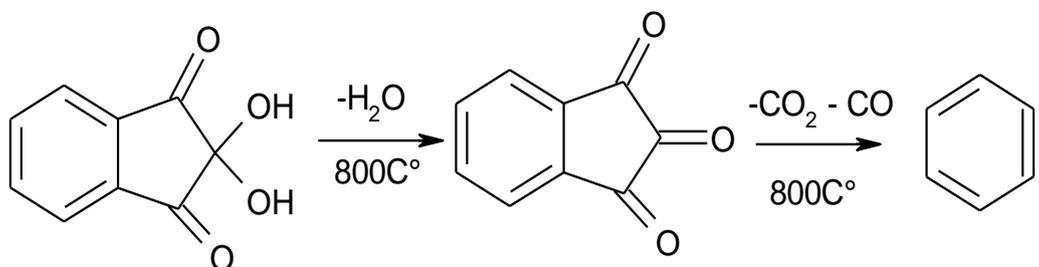
ويمكن تحضير البافينيلين إنطلاقاً من ملح البنزين ديازونيوم كربوكسيلات وفقاً للتفاعل الآتي [24]



الشكل (34) تحضير البافينيلين إنطلاقاً من ملح البنزين ديازونيوم كربوكسيلات

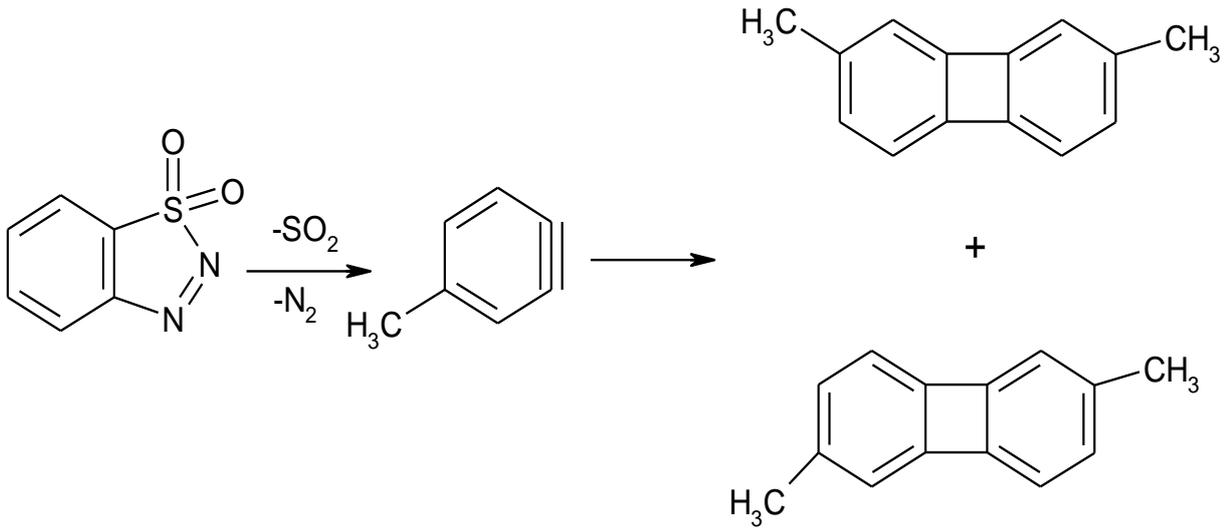
II-2-G- التحضير البايفينيلين عن طريق الإنحلال الحراري

- نستطيع تحضير البايفينيلين أو مشتقاته بواسطة التحليل الحراري عند درجة حرارة 800 درجة مئوية و ضغط 0.2 ملم زئبقي بواسطة النيثروجين بمعدل تدفق 90 مل في الدقيقة , وفقا للتفاعلات التالية [25].



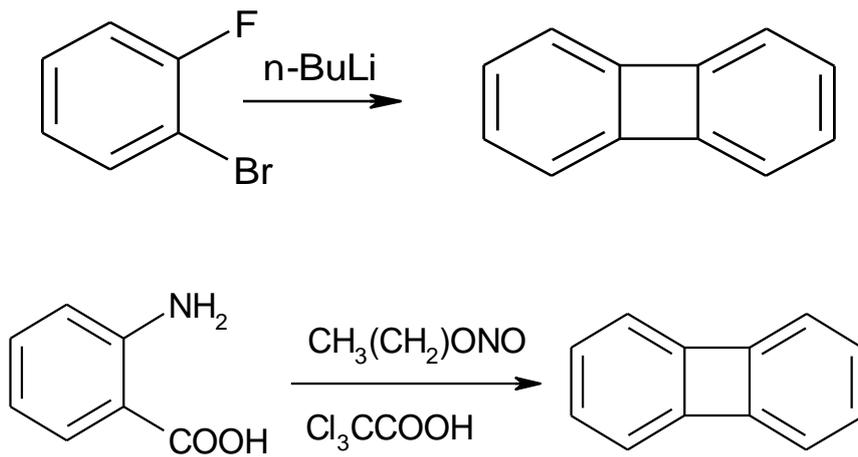
الشكل (35) تحضير البايفينيلين عن طريق الإنحلال الحراري

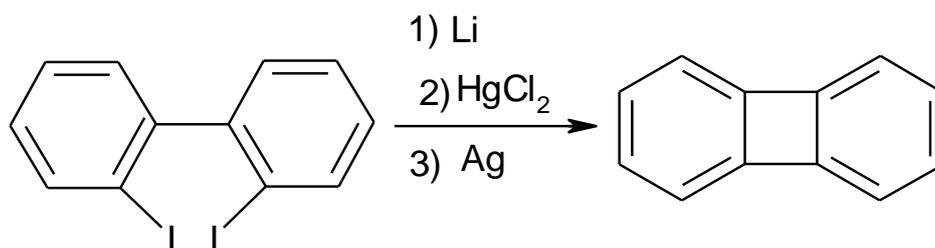
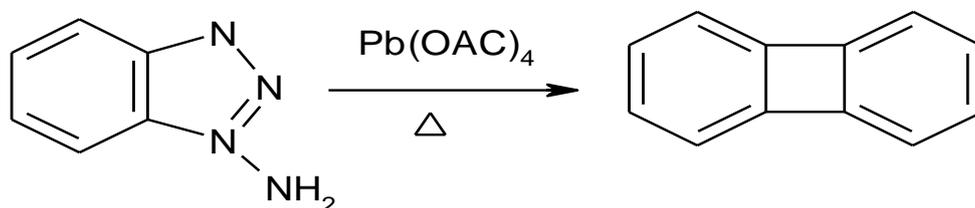
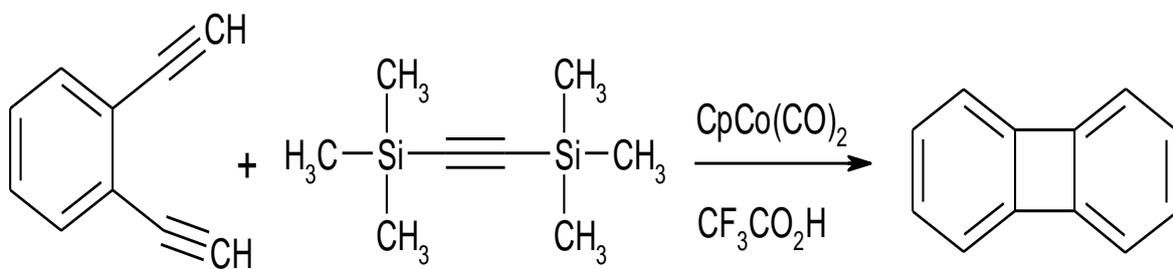
وكذلك يمكن تحضير مستبدل البايفينيلين بالطريقة الحرارية, كما هو مبين في الشكل التالي:



الشكل (36) تحضير مستبدل البايفينيلين عن طريق الإنحلال الحراري

كما يمكن تحضير البايفينيلين بالطرق الغير حرارية , وفقا للميكانيكيات المختلفة كما هو موضح في الشكل التالي:

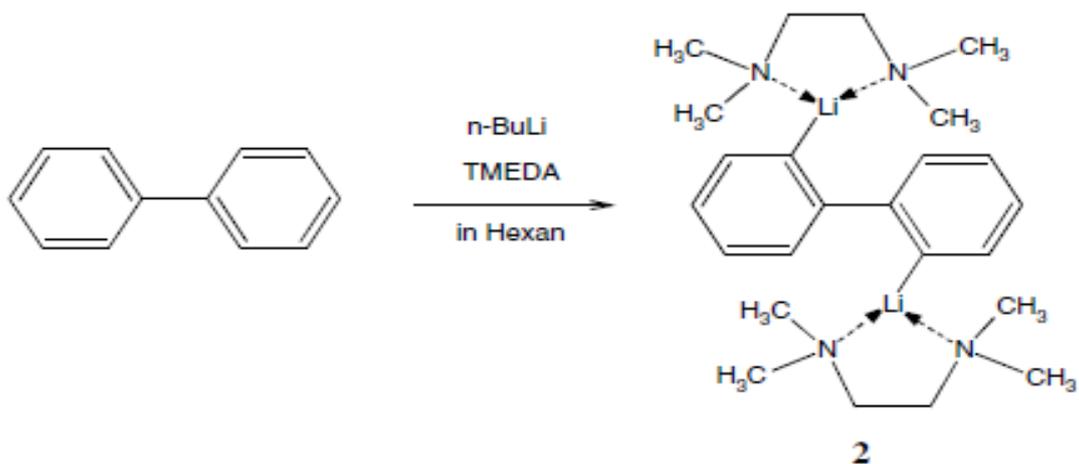




الشكل (37) تحضير البايفينيلين بالطرق الغير حرارية

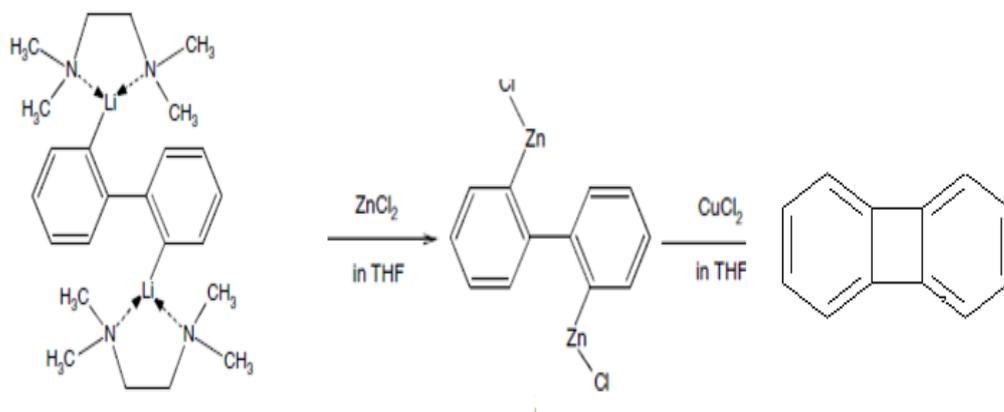
كما يمكن تحضير البايفينيلين إنطلاقاً من البايفينيل حسب التفاعل التالي على مرحلتين

المرحلة الاولى: موضحة في الشكل (38 a)



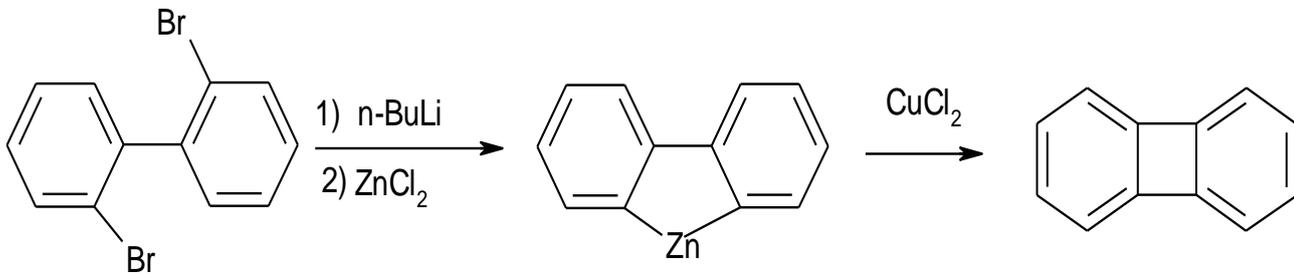
الشكل (a 38) تحضير البايفينيلين من البايفينيل المرحلة الأولى

المرحلة الثانية: موضحة في الشكل (b 38)



الشكل (b 38) تحضير البايفينيلين من البايفينيل المرحلة الثانية

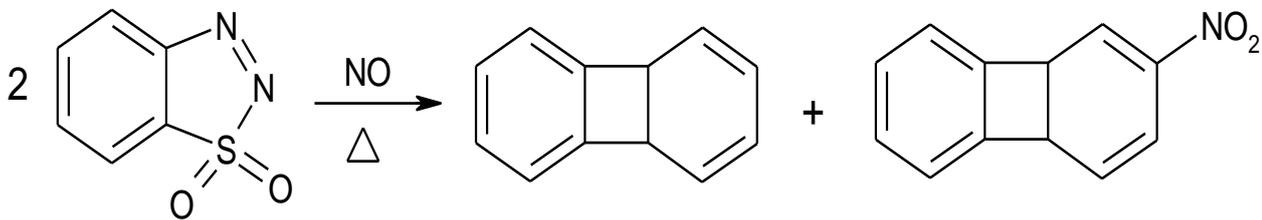
كما يمكن تحضير البايفينيلين إنطلاقاً من ثنائي بروموبايفينيل، وفقاً للتفاعل المبين في الشكل (39)



الشكل (39) تحضير البافينيلين إنطلاقاً من ثنائي بروموبافينيل

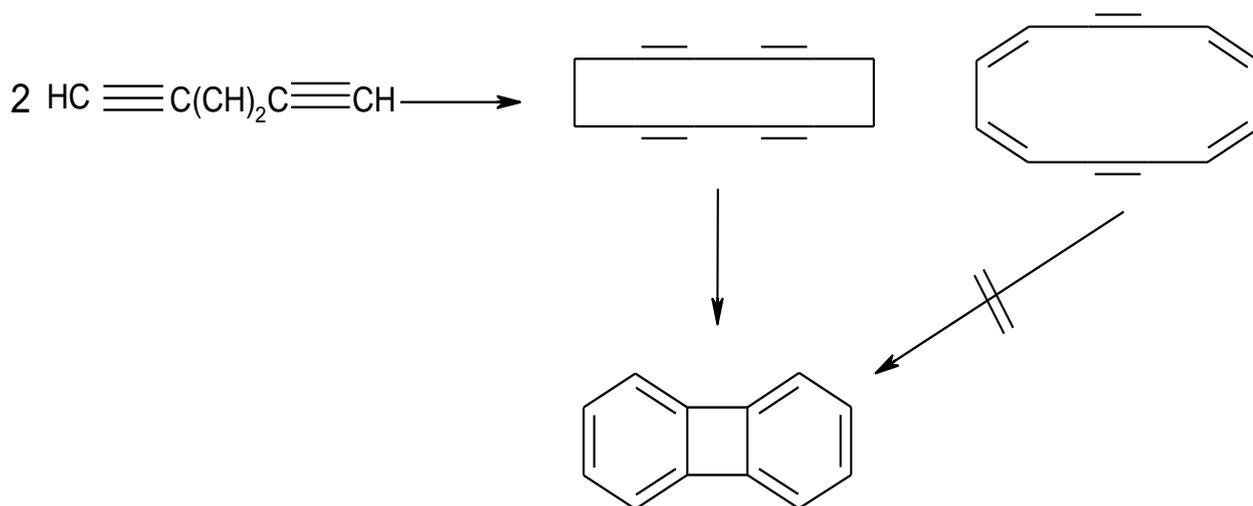
F-2-II- طرق أخرى لتحضير البافينيلين

- إنطلاقاً من 1,2,3-benzothiadiazole-1,1- ثنائي أكسيد - بنزوتيديازول-1,1- بنزوتيديازول-3,2,1 - بوجود النيتروزو، ليعطي البافينيلين بنسبة 52% وفق للتفاعل التالي [26]. (dioxide)



الشكل (40) تحضير البافينيلين إنطلاقاً من 1,1- بنزوتيديازول-3,2,1 - ثنائي أكسيد

يمكن أيضاً تحضير البافينيلين إنطلاقاً من تيترانوديان (tetraenediyne) وفق التفاعل التالي [27].



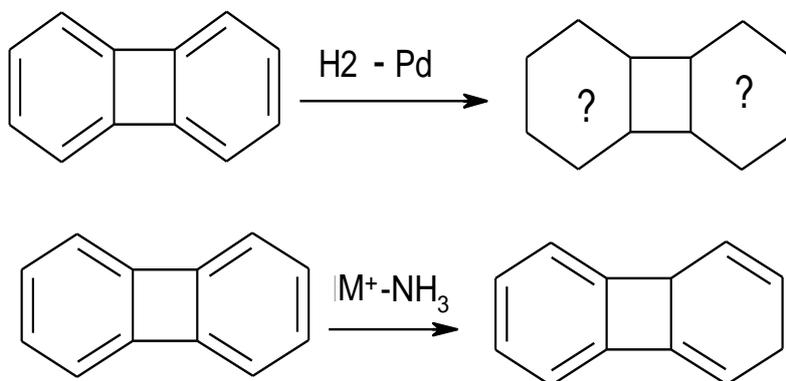
الشكل (41) تحضير البايفينيلين إنطلاقاً من تيترايوديان

H-2-II - تفاعلات البايفينيلين

a-H-2-I - تفاعلات الإستبدال النيوكليوفيلي :- لاتوجد دراسات خاصة بالإستبدال النيوكليوفيلي في البايفينيلين , حيث أنه لحد الآن لم يثبت تفاعل إستبدال نيوكليوفيلي للبايفينيلين.

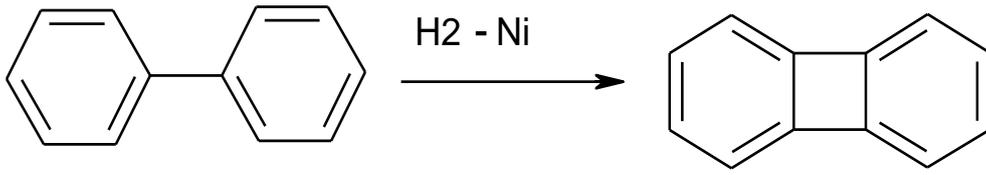
b-H-2-I - تفاعلات الإضافة

-الهدرجة:- يتفاعل البايفينيلين مع الهيدروجين بوجود البالاديوم كحافز لتختفي من البايفينيلين رابطة ثنائية أو أكثر حسب ظروف التفاعل كما هو مبين في التفاعل التالي: [28].



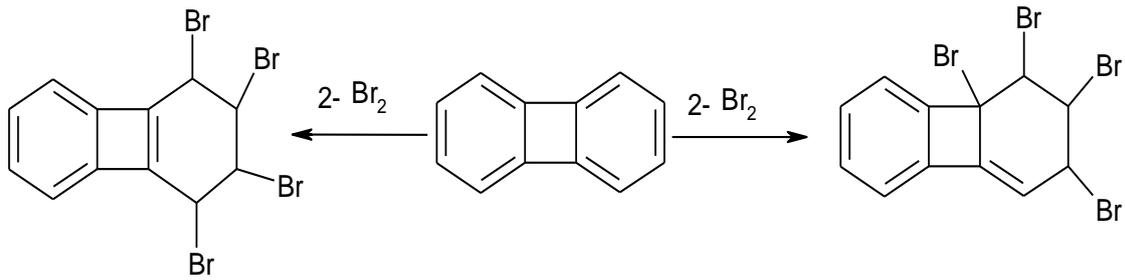
الشكل (42) تفاعل الهدرجة في البايفينيلين

كما يمكن أن يتفاعل البايفينيلين مع الهيدروجين بوجود حافز النيكل لتكوين البايفينيل وفق لتفاعل التالي:



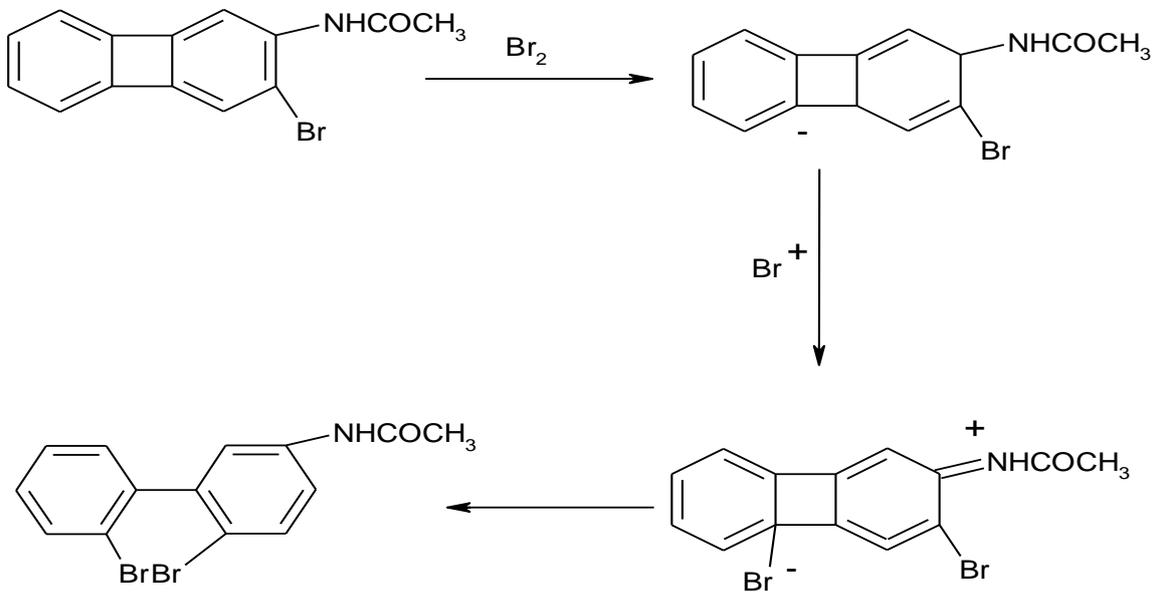
الشكل (43) تفاعل الهدرجة في البايفينيلين بوجود حافز النيكل

إضافة البروم [30,29].



الشكل (44) تفاعل البرمنة في البايفينيلين

إضافة البروم الى مشتق البايفينيلين [31].

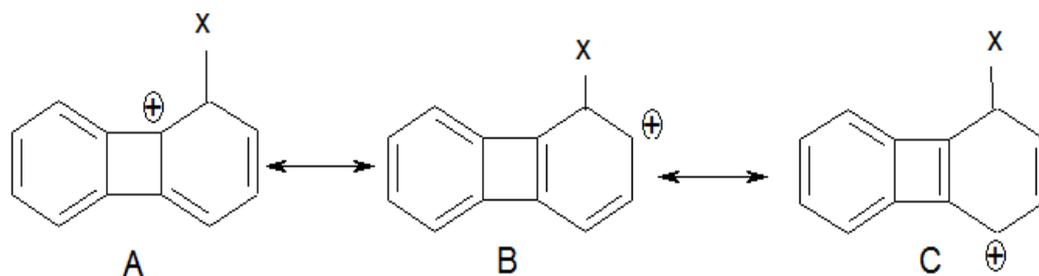


الشكل (45) تفاعل البرمنة في مشتق البايفينيلين

I-2-I-تفاعلات الإستبدال الإلكتروفيلي في البايفينيلين- إن تفاعلات الإستبدال الإلكتروفيلي في البايفينيلين تتشابه الى حدًا كبيرًا , مثل تفاعلات البنزين والنفثالين [32].

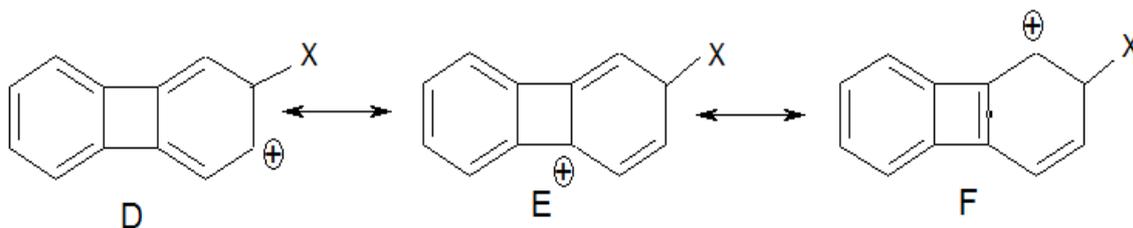
إتجاه الإستبدال

1- الهجوم على الوضع 1 (a)



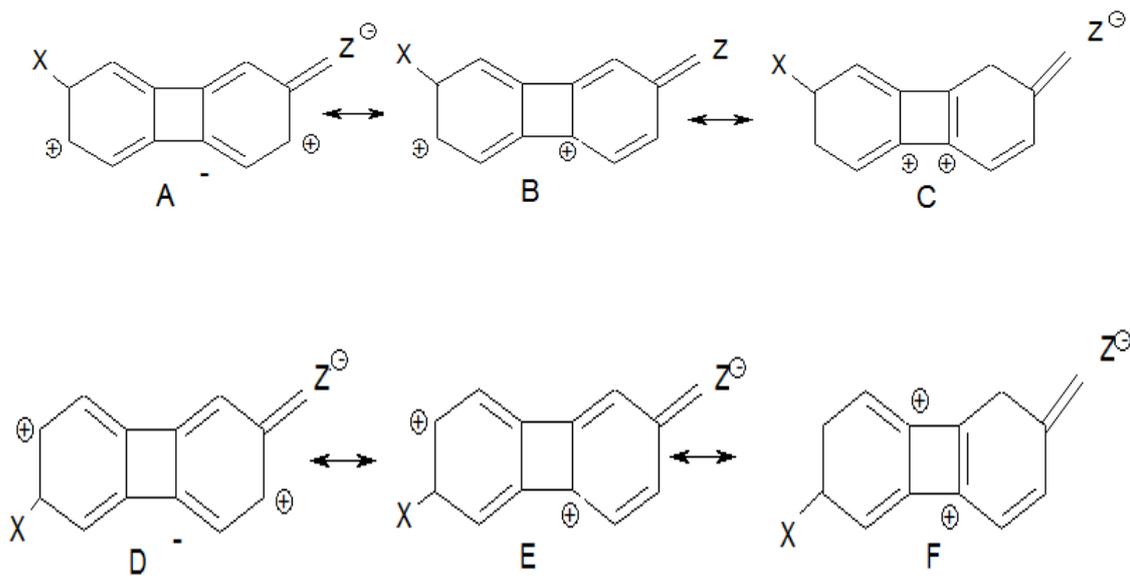
الشكل (46) آلية الهجوم على الوضع (2) في البايفينيلين

2- الهجوم على الوضع 2 (b)



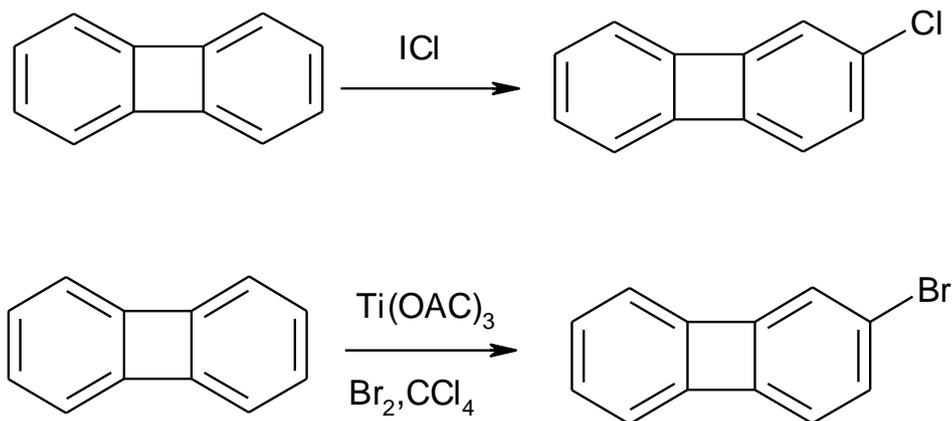
الشكل (47) آلية الهجوم على الوضع (1) في البايفينيلين

الإستبدال الإلكتروفيلي في البايفينيلين عكس النفثالين يكون في الوضع (2) , ويمكن تفسير ذلك أيضا بالصيغ الرنينية حيث أن الهجوم على الموقع (2) يعطي صيغ مستقرّة بنسبة أكبر من الهجوم على الموقع (1) [33].

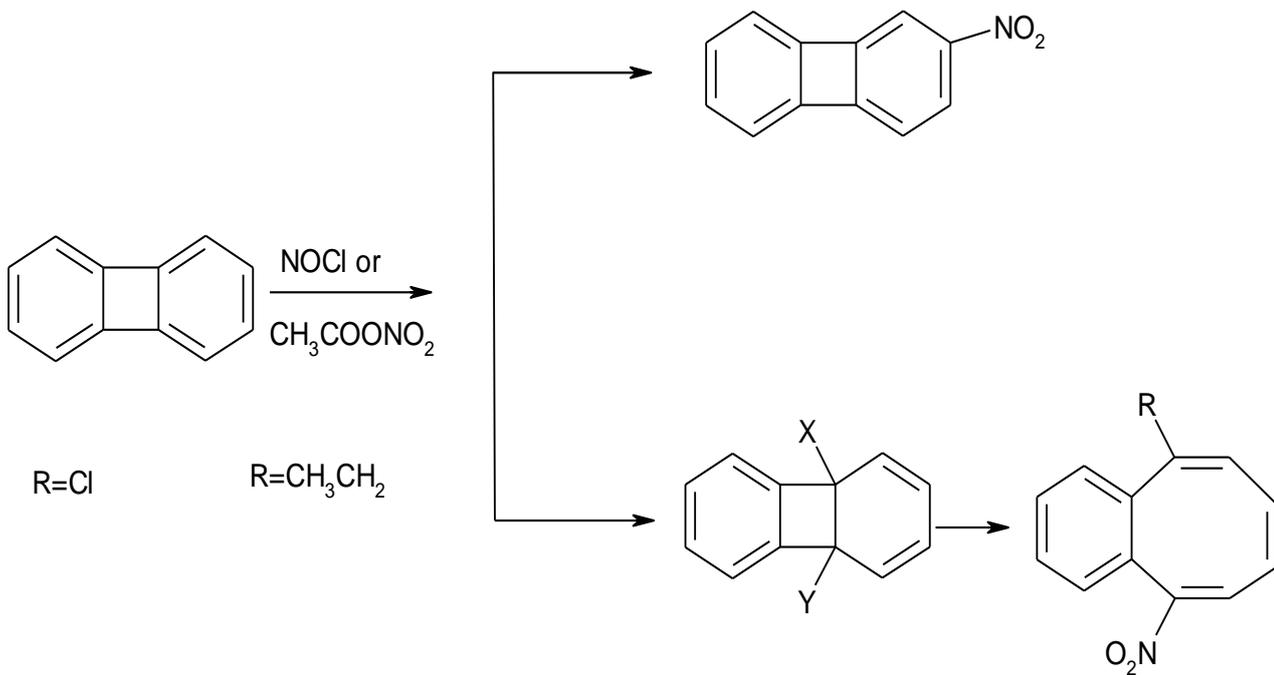


الشكل (48) آلية الهجوم على الوضع (1) و (2) في مستبدل البايفينيلين

أمثلة



الشكل (49) تفاعلات الإستبدال الإلكتروفيلي البايفينيلين

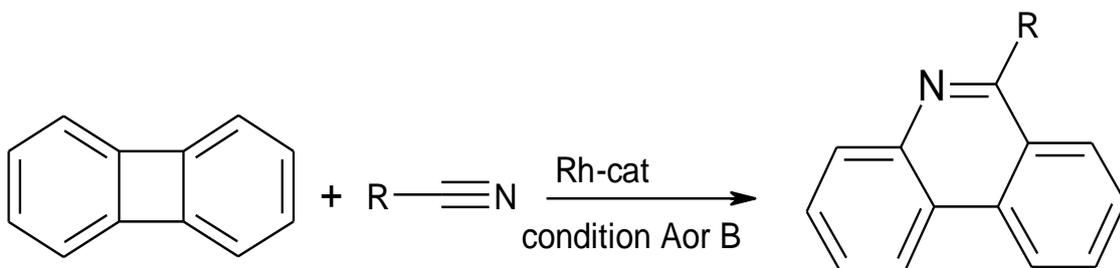


الشكل (50) تفاعلات النترنة في البايفينيلين

إن للحلقة الرباعية في البايفينيلين له تأثير على تفاعلات الإستبدال الإكتروفيلي , حيث أن في بعض الحالات التفاعل يتجه الى إختفاء الحلقة الرباعية كما في المثال السابق في التفاعل مع مجموعة النيتروكذلك في المثال التالي:

تفاعل البايفينيلين مع ألكيل السيانو [34].

aryl, heteroaryl, pyridyl = R) alkylcyano



A = Rh(cod)Cl₂

B = Rh(cod)₂BF₄

الشكل (51) تفاعل البايفينيلين مع ألكيل السيانو

الفصل الثالث

الهيدروكربونات العطرية
متعددة الحلقات والتلوّث

III-1-الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات و البيئة

- تتسرب الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات إلى الهواء في غالب الأحيان من البراكين و حرق الأخشاب السكنية , وعوادم السيارات, و الشاحنات, كما يمكن أن تدخل المياه السطحية من خلال المنشآت الصناعية ومحطات معالجة مياه الصرف الصحي ، ويمكن إطلاقها إلى التربة في مواقع النفايات الخطرة إذا هربت من حاويات التخزين.

وتعتمد الحركة الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات في البيئة على خصائص مثل مدى سهولة حلها في الماء، ومدى سهولة تبخرها في الهواء [35].

III-2-سمية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

أحصت الوكالة الدولية لبحوث السرطان ووكالة حماية البيئة 17 مركبا ذات أولوية من حيث سميتها وطفريتها و تسببها في مرض السرطان , والمبيئة في الجدول التالي.

المصدر	الطفرات(*)طفري للإنسان	التسرطن	السمية	HAP
EPA-TSCA IARC	معروف	مؤكد	معتدل	Naphtalène
EPA-TSCA	معروف	x	معتدل	Acénaphène
EPA-TSCA	معروف	x	معتدل	Acénaphthylène
EPA-TSCA	معروف	x	منخفض	Fluorène
EPA-TSCA, IARC	معروف	x	معتدل	Phénanthrène
EPA-TSCA, IARC	معروف	x	معتدل	Anthracène
EPA-TSCA, IARC	معروف*	غير مؤكد	معتدل	Fluoranthène

الجدول(6) سمية و طفريّة و سرطنة أهم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

المصدر	الطفرات(*)طفري للإنسان	التسرطن	السمية	HAP
EPA-TSCA, IARC	معروف*	غير مؤكّد	معتدل	Pyrene
EPA-TSCA, IARC	معروف*	مؤكّد	مرتفع	Benzo[a]anthracène
EPA-TSCA, IARC	معروف*	مؤكّد	x	Chrysène
EPA-TSCA, IARC	معروف	مؤكّد	x	Benzo[b]fluoranthène
EPA-TSCA, IARC	معروف	مؤكّد	x	Benzo[k]fluoranthène
EPA-TSCA, IARC	معروف*	مؤكّد	مرتفع	Benzo[a]pyrene
EPA-TSCA, IARC	معروف*	غير مؤكّد	x	Benzo[e]pyrene
EPA-TSCA, IARC	معروف	مؤكّد	x	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
EPA-TSCA, IARC	معروف	غير مؤكّد	x	Benzo[ghi]pérylène
EPA-TSCA, IARC	معروف*	مؤكّد	مرتفع	Dibenzo[a,h]anthracène

تابع الجدول (6) سمية و طفريّة و سرطنة أهم الهيدروكربونات العطرية متعدّدة الحلقات

III-3 - الخواص الفيزيائية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

-الخواص الفيزيائية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات تختلف باختلاف الوزن الجزيئي والبنية الكيميائية, والجدول التالي يوضح الخواص الفيزيائية لأهم المركبات العطرية متعددة الحلقات [36].

الضغط البخاري	الدوبانية في الماء عند 25 درجة مئوية	الصيغة العامة	الكتلة المولية	عدد الحلقات البنزينية	HAP
6.5	31.8	C ₁₀ H ₈	128.2	2	Naphtalène
2.7	3.7	C ₁₂ H ₁₀	154.2	2	Acénaphtène
3.9	3.93	C ₁₂ H ₈	152.2	2	Acénaphtylène
1.7	1.98	C ₁₃ H ₁₀	166.2	2	Fluorène
9.1	1.2	C ₁₀ H ₈	178.2	3	Phénanthrène
2.7	1.29	C ₁₄ H ₁₀	178.2	3	Anthracène
8.0	0.26	C ₁₄ H ₁₀	202.3	3	Fluoranthène
9.2	0.13	C ₁₆ H ₁₀	202.3	4	Pyrène
6.7	0.011	C ₁₈ H ₁₂	228.3	4	Benzo[a]anthracène
8.4	0.002	C ₁₈ H ₁₂	228.3	4	Chrysène
6.7	0.0012	C ₂₀ H ₁₂	252.3	4	Benzo[b]fluoranthène
6.7	0.00076	C ₂₀ H ₁₂	252.3	4	Benzo[k]fluoranthène
6.7	0.003	C ₂₀ H ₁₂	252.3	5	Benzo[a]pyrène
1.3	0.062	C ₁₀ H ₈	276.3	5	Indéno[1,2,3-cd]pyrène
1.3	0.00026	C ₂₀ H ₁₂	276.3	5	Benzo[ghi]pérylène
6.8	0.0005	C ₁₀ H ₈	278.3	5	Dibenzo[a,h]anthracène

الجدول (7) الخواص الفيزيائية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

نقطة الغليان	الكتلة الحجمية	جهد الارجاع	نقطة الانصهار	K _H	K _{O/W}	HAP
217.9	1.15	2.18	80.2	48.9	3.30	Naphtalène
278.0	1.02	غير معرف	96.2	14.7	3.98	Acénaphène
279.0	1.19	غير معرف	92.5	11.5	4.07	Acénaphthylène
295.0	1.28	غير معرف	116.0	9.2	4.18	Fluorène
340.0	1.18	1.94	101.0	3.98	4.45	Phénanthrène
340.0	1.28	1.97	217.5	5.04	4.45	Anthracène
250.0	1.25	1.67	110.5	1.5	4.90	Fluoranthène
360.0	1.27	1.98	156.0	1.25	4.88	Pyrene
437.0	1.23	1.94	160.6	0.76	6.61	Benzo[a]anthracène
488	1.27	2.05	255.0	0.26	6.16	Chrysène
467.0	1.35	غير معرف	168.3	0.051	6.57	Benzo[b]fluoranthène
480.0	1.35	غير معرف	215.7	0.069	6.8	Benzo[k]fluoranthène
495.0	1.35	غير معرف	176.3	0.04	6.06	Benzo[a]pyrène
536	1.36	غير معرف	163.6	0.029	6.58	Indéno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrène
أكبر من 500.0	1.28	غير معرف	273.0	0.014	6.50	Benzo[ghi]pérylène
524.0	1.28	غير معرف	262	0.0048	6.84	Dibenzo[a,h]anthracène

تابع الجدول (7) الخواص الفيزيائية للهيدروكربونات متعددة الحلقات

الذوبان في الماء للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات منخفضة جدًا إلا في حالة النفثالين , وكذلك بالنسبة الى الضغط البخاري , حيث أنه كلما زادت الدوبانية في الماء كلما زاد الضغط البخاري بإعتدال .

معاملات الأوكتانول / الماء (Kow) مرتفعة نسبيًا، مما يشير إلى إمكانية كبيرة للإمتزاز على جسيمات معلقة في الهواء والماء وأيضا جزيئات التربة.

ثابت هنري (KH) هو المعامل الذي يعبر عن نسبة التركيز في الهواء, و الماء في حالة التوازن حيث نلاحظ أن ثابت هنري للنفثالين كبير جدًا بالمقارنة مع باقي المركبات , ولذلك فإن وجوده في الحالة الغازية يكون بنسبة كبيرة.

هذه المركبات هي محبة للدهون وقابلة للذوبان في كثير من المذيبات العضوية وبالتالي، فهي يحتمل أن تتراكم وتتركز في الرسوبيات والتربة, كما أن ثبات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات يزيد مع زيادة عدد الحلقات العطرية للجزيء, على سبيل المثال، النفثالين هو المركب ذو الوزن الجزيئي المنخفض، و الأكثر ذوبان في الماء والأكثر تطايرًا ولذلك فهو الأقل ثباتًا، وبالتالي فالتراكم الإحيائي للنفثالين يكون قليل جدًا .

في المقابل فإن المركبات ذات الوزن الجزيئي العالي فهي ثابتة للغاية ، وبالتالي فهي معرضة للتراكم الإحيائي , على سبيل المثال، نصف العمر في التربة لبعض المركبات العطرية متعددة الحلقات (الجدول 1 - بنزو [ك] فلورانتين (Benzo[k]fluoranthène) عدة سنوات (يصل إلى 9 سنوات حسب المصدر)، في حين أن فلورانتين (Fluoranthène) هو 1-2 أشهر. ويلخص الجدول التالي معدّل نصف الحياة لمجموعة من المركبات العطرية متعددة الحلقات في التربة [37].

الترية الأهوانية	الترية الهوانية	المركب
258 -25	766 -0.21	Naphtalène
403 -33	102 -0.30	Acénaphtène
240 -170	60 -42.5	Acénaphtylène
240 -34	71-2	Fluorène
800 -2.6	5475 -0.6	Phénanthrène
1840 -38.5	2920 -2.72	Anthracène
1760 -560	6205 -44	Fluoranthène
7600 -15.8	6570 -3	Pyrène
2720 -270	7220 -4	Benzo[<i>a</i>]anthracène
4000 -180	1900 -5.5	Chrysène
2120 -228	9855 -113	Benzo[<i>b</i>]fluoranthène
2440 -1440	3175 -132	Benzo[<i>k</i>]fluoranthène
3760 -1444	9490 -2	Benzo[<i>a</i>]pyrène
2920 -2400	3130 -224	Indéno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrène
2600 -2360	9125 -340	Benzo[<i>ghi</i>]pérylène
8560 -3640	12940 -18	Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracène

الجدول (8) معدل نصف الحياة لمجموعة من المركبات العطرية متعددة الحلقات في التربة.

III-4- تحول الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في البيئة

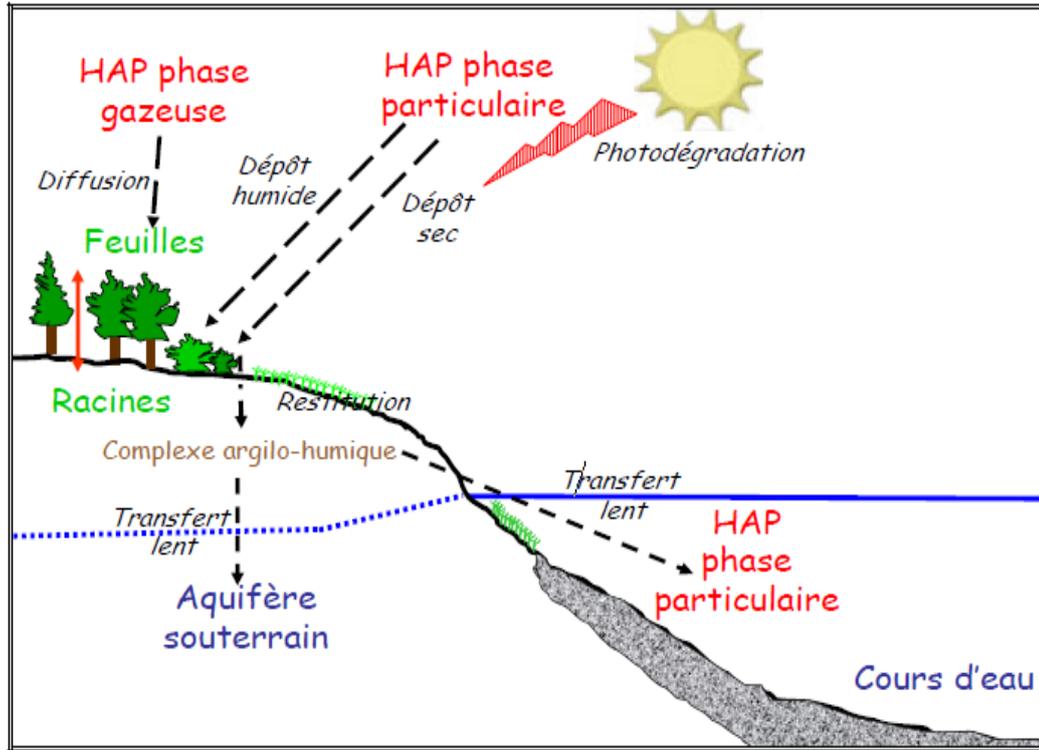
الهواء- إن مناطق الهواء الحاوية على الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات تعتبر مناطق ملوثة إذا تجاوز تركيزها الحد المسموح به كما حدته جمعية الصحة و السلامة المهنية , والمحدد ب 0.2 مغ/م³ [38].

العديد من العوامل التي تؤثر على نقل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بين الهواء والغطاء النباتي , من بينها العوامل البيئية (درجة الحرارة وسرعة الرياح والرطوبة)، والخصائص المحددة

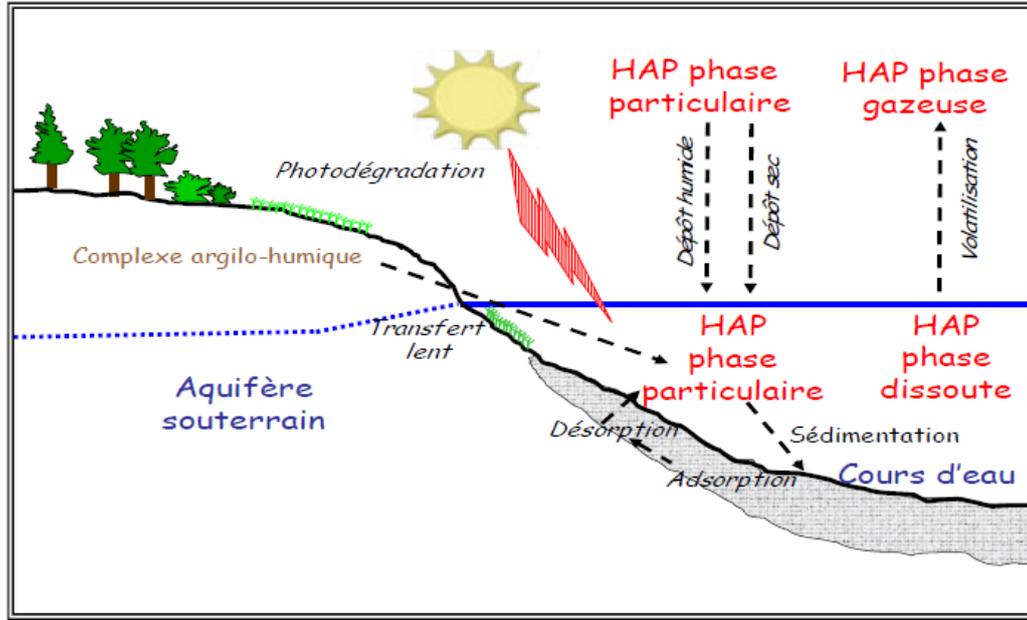
(الأوراق النباتية مساحة الورقة، هيكل الورقة ، وطول العمر) [39].
توزع الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بين الهواء والتربة يمكن أن يتم بطريقتين:
النزول من الهواء الرطب بسبب هطول الأمطار، والترسب في الهواء الجاف [40].
التربة - ترتبط معظم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الماء مع الطين و المعادن و
المواد العضوية الموجودة في التربة، وذلك بسبب دوائيتها الضعيفة في الماء [41].
يمكن للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الانتقال من التربة إلى مكان آخر بسبب الرياح و
تآكل التربة , وأثبتت الدراسات التي أجريت على المركبات العضوية أن الهيدروكربونات العطرية
متعددة الحلقات لها الأفضلية في الارتباط مع بقايا النباتات و من تم الإدمصاص العكسي [42].
الماء:- في البيئة المائية معظم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات تدمص في الطور الجزيئي
مع الماء , وبصفة عامة فإن الطور الذائب في الماء يكون صغير جدًا بالمقارنة مع الطور الجزيئي
[43].

III- 5- مجموع دورات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في البيئة

في الختام يمكن تجميع إنتقال الهيدروكربونات العطرية في الوسط الطبيعي في الشكلين التاليين:



الشكل (52) إنتقال الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بين الهواء، التربة و النبات



الشكل (53) إنتقال الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات بين الهواء و التربة والماء

III-6- فعالية الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات

- يمكن للهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات أن تتفاعل في الهواء مع مركبات ثانوية لتشكل مركبات أخرى أكثر خطورة من الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات الأولية , أهمها المركبات النيتريتيية و الأوكسيجينية [44].

كما يمكن للهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات أن تتفاعل مع الأشعة فوق البنفسجية , وأكاسيد النيتروجين , والكبريت والبيروكسي والجذور الحرة , كذلك التحلل الحراري.

كما تؤكد الدراسات وجود علاقة بين هذه التفاعلات والتسرطن.

تفاعلات الأوكسدة الضوئية

- تفاعلات أكسدة الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات تنتج مركبات أوكسيجينية محتمل أن تكون مسرطنة .

كما أن الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات الألكيلية أكثر استجابة من المركبات الغير الألكيلية.

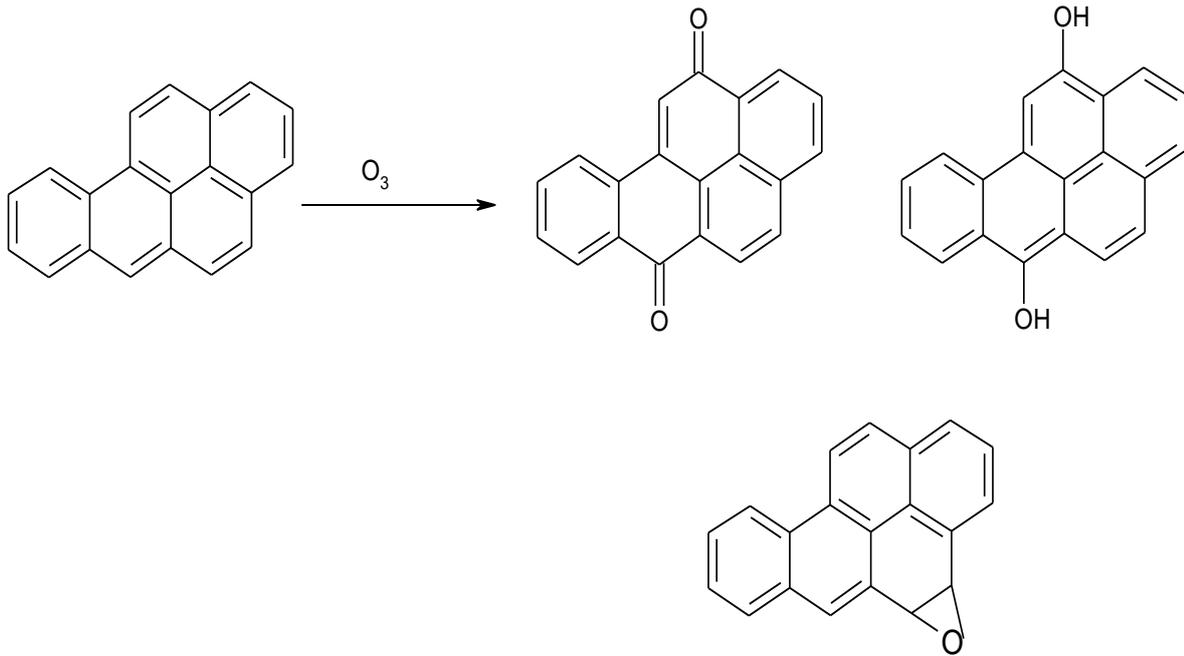
التفاعل مع أكسيد النيتروجين

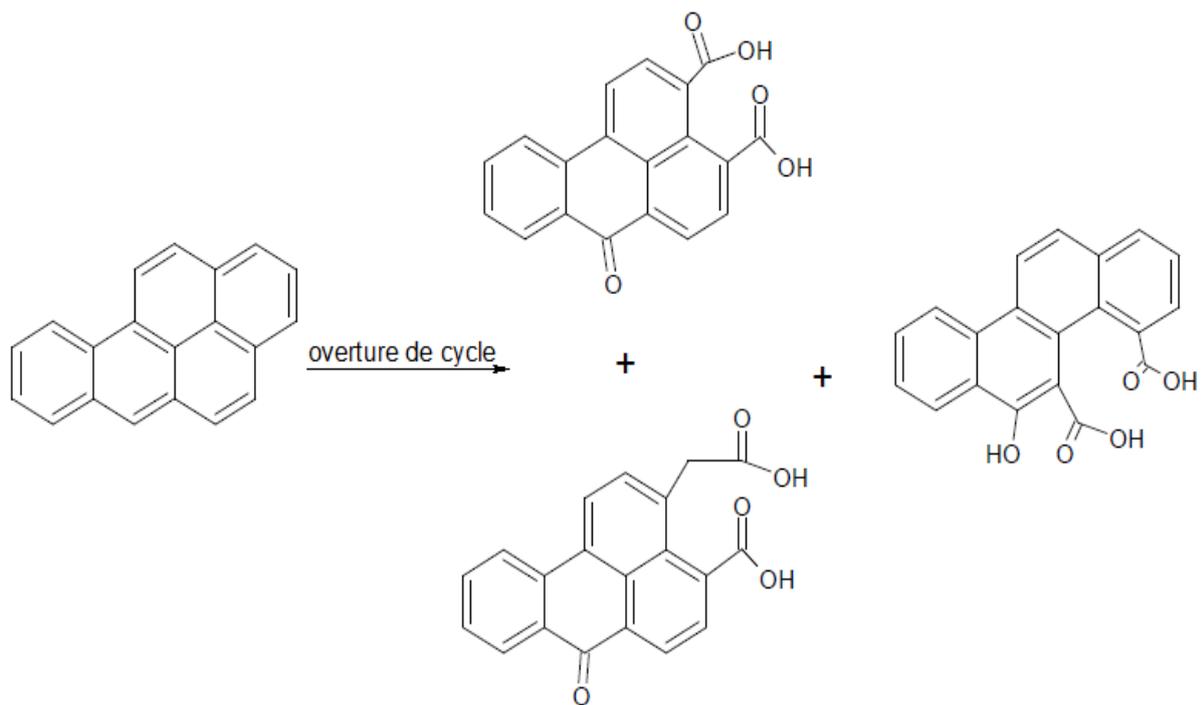
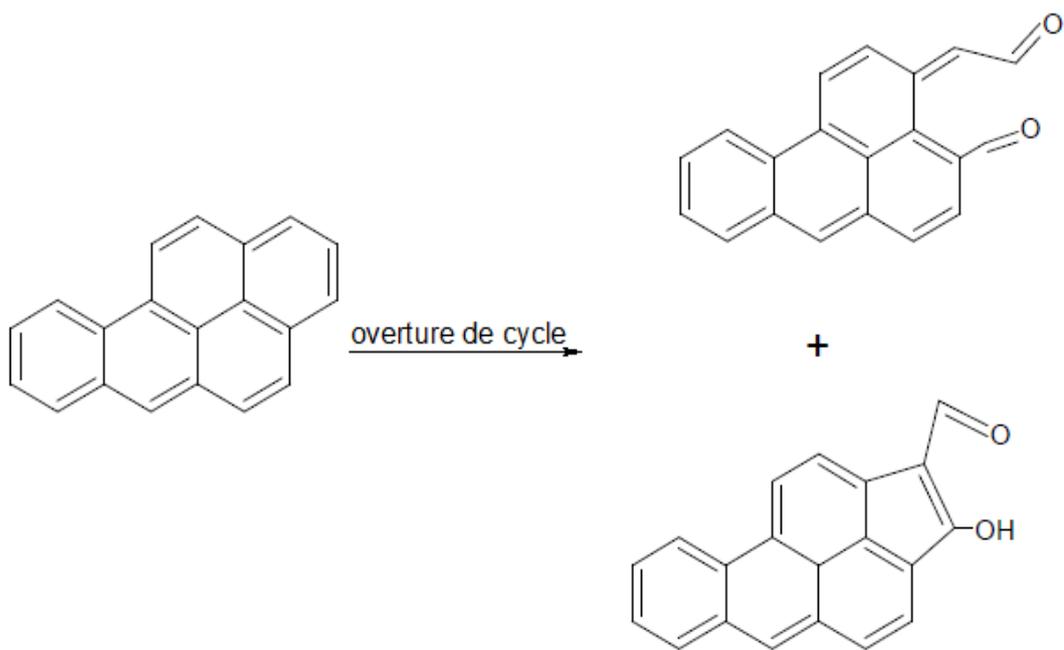
التفاعل مع النيتروجين في ظروف معينة ينتج مركبات النيترو , المحتمل أن تكون طفرية , وعلى سبيل المثال تفاعل البيريلين مع النيترو ليتشكل النيتروبيريلين.

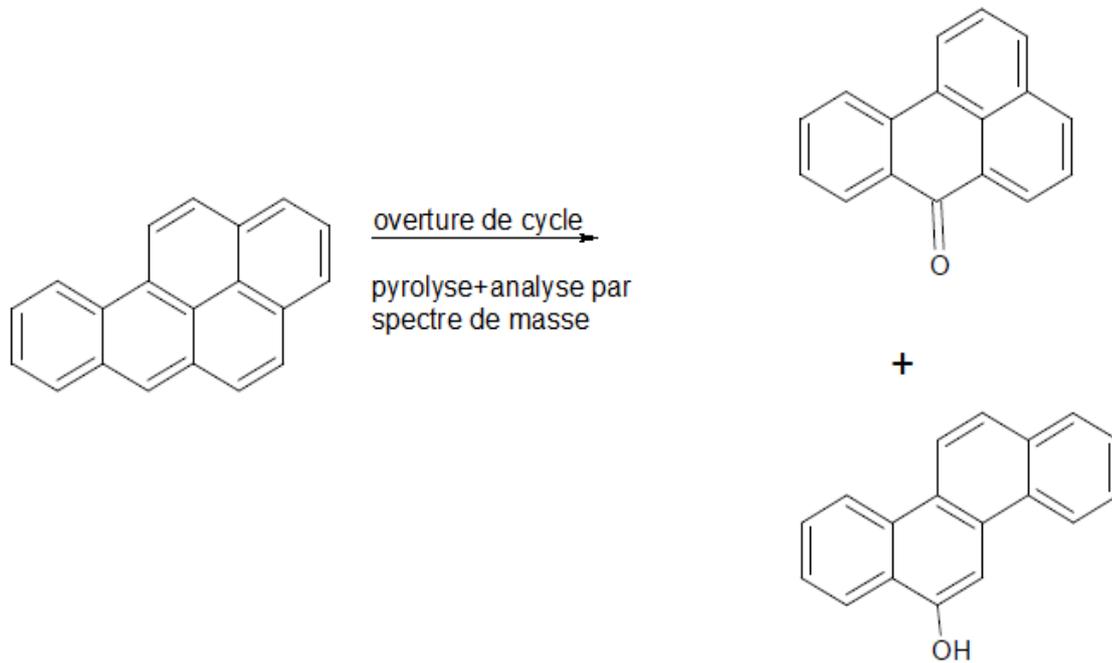
بعض الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات النيتروجينية تتشكل من تفاعل الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات في الحالة الجزيئية , والملوثات النيتروجينية , ويعتمد ذلك على تركيز النيتروجين في الجو.

التفاعل مع الأوزون

- يتفاعل بسهولة مع الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات , نواتج التفاعل تكون ثنائي الحمض و الكيتون والكينون, بعض المركبات الناتجة تكون طفوية و مسرطنة.
و الشكل التالي يبين ناتج تفاعل بنزو [a] بيرين (Benzo[a]pyrène) مع الأوزون [45].







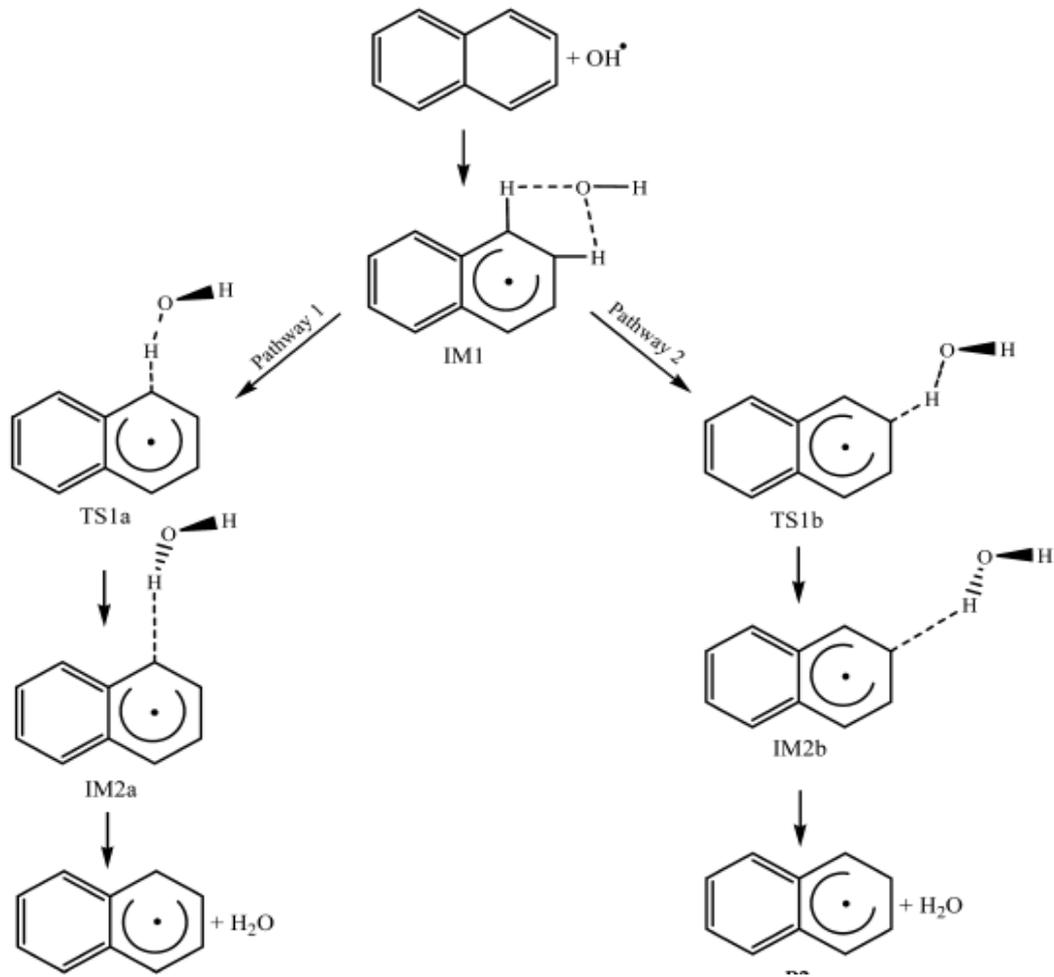
الشكل (54) ناتج تفاعل بنزو [أ] بيرين، مع الأوزون

التفاعل مع المركبات الكبريتية

- تفاعل الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات مع (SO_2 , SO_3 و H_2SO_4) , المركبات الناتجة هي الأحماض السلفونية أو الأحماض السلفينية.

التفاعل مع البيروكسيل و الجذور الحرة:

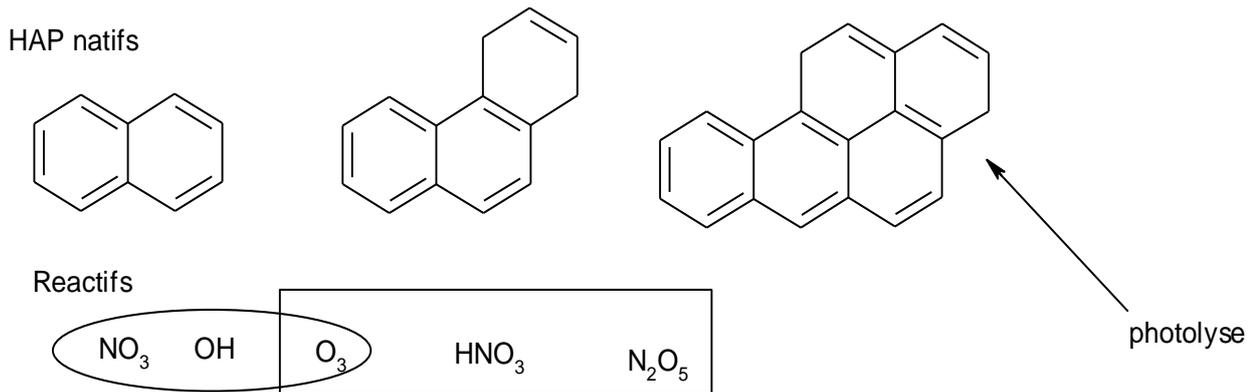
- الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات تتفاعل بسهولة مع البيروكسيل , والجذور الحرة (OH•) لتكوين مستبدلات أو كسجينية , و دراسة هذه التفاعلات صعب في الغلاف الجوي [46].



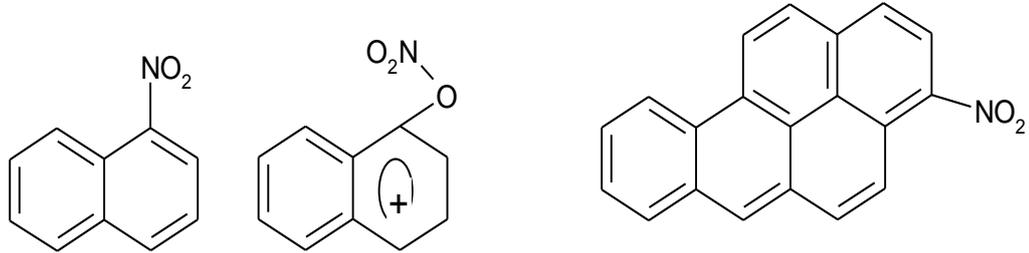
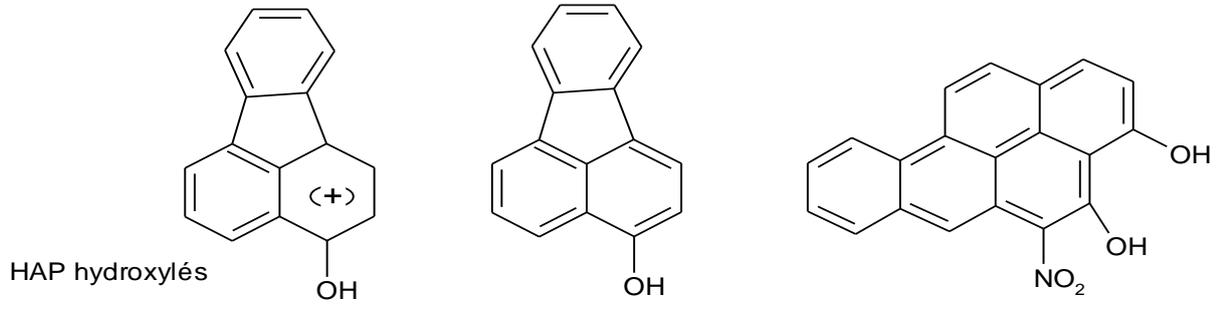
الشكل (55) تفاعل النفثالين مع الجذر الحر للهيدروكسيل

في الجزء الأدنى من الغلاف الجوي تسمى التروبوسفار (La troposphère) ، تتعرض الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات إلى التفاعلات الكيميائية الضوئية المختلفة (التبديد والتدهور والتحول).

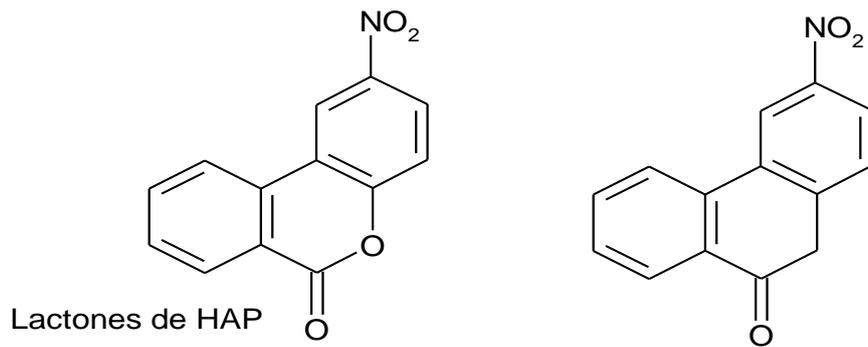
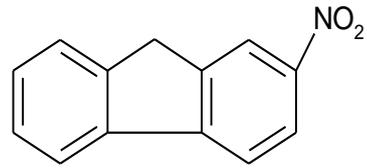
وذلك حسب الآلية التالية [47].



مثال على ناتج التفاعل

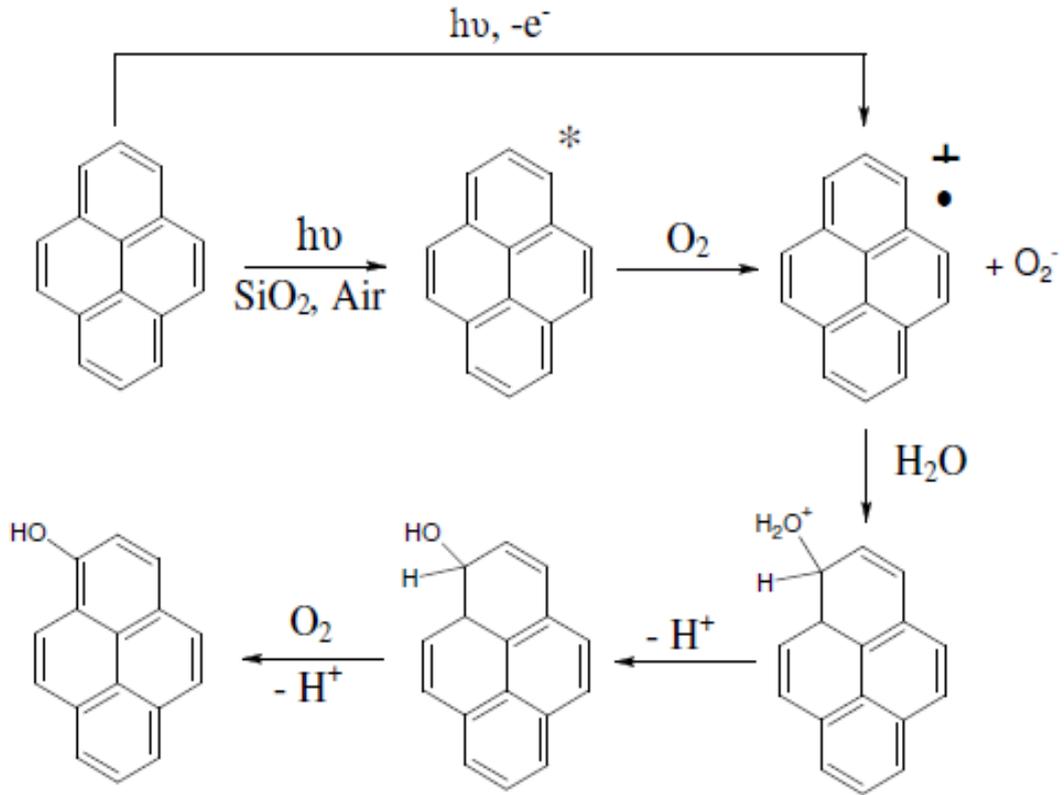


HAP nitrogénés



الشكل (56) التفاعلات الكيميائية الضوئية المختلفة للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الغلاف الجوي

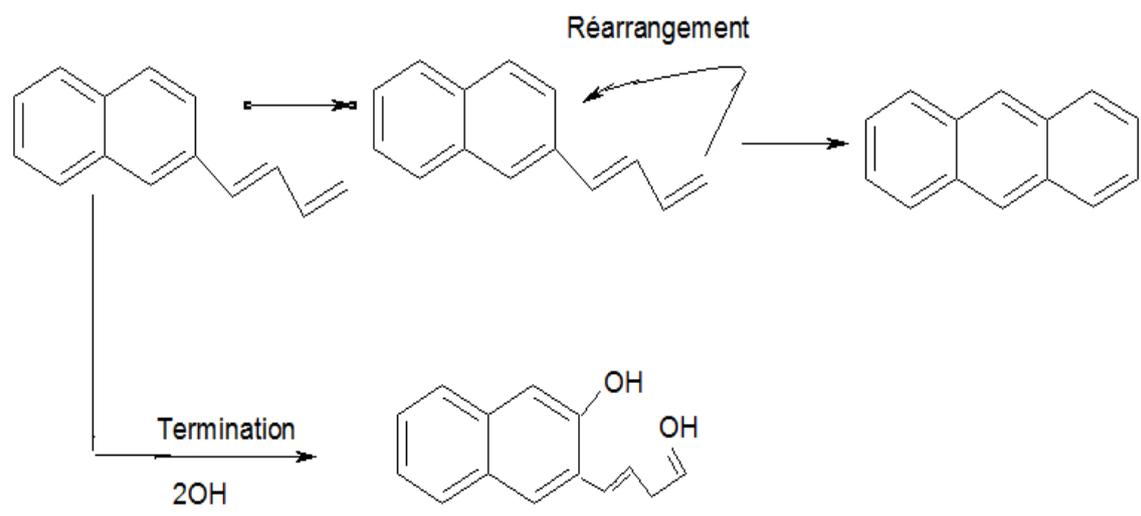
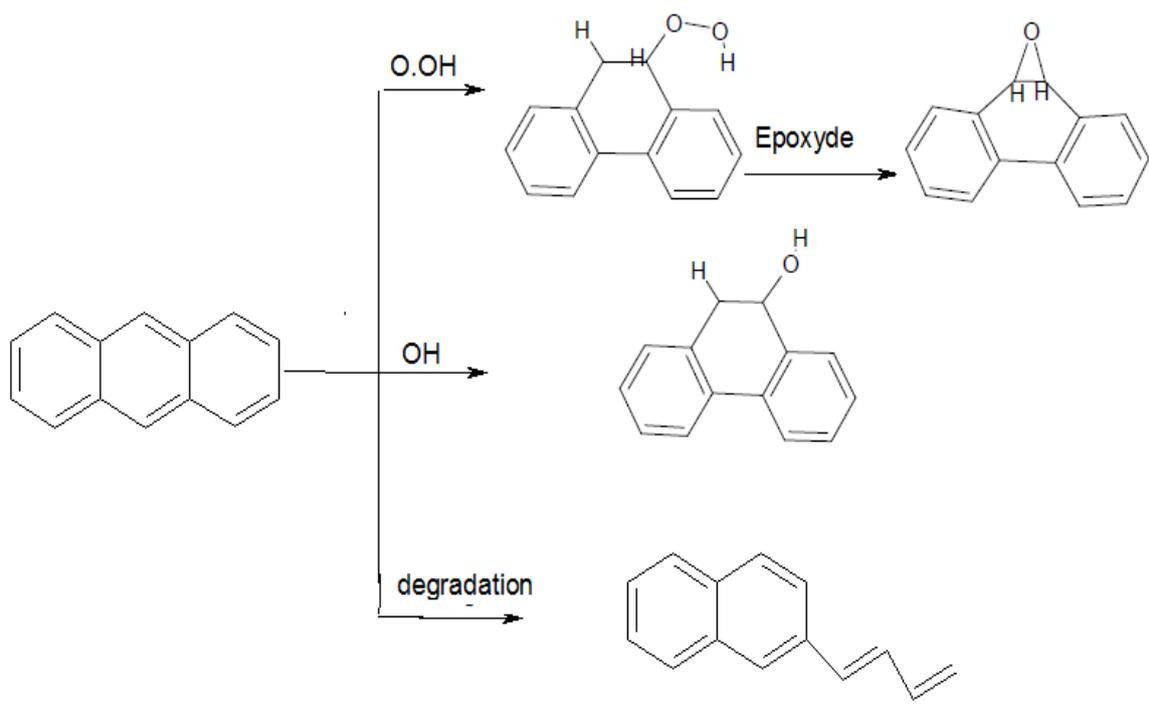
الشكل التالي يبين ميكانيكية تفاعل الأوكسدة الضوئية المدمص على السيليس [48].

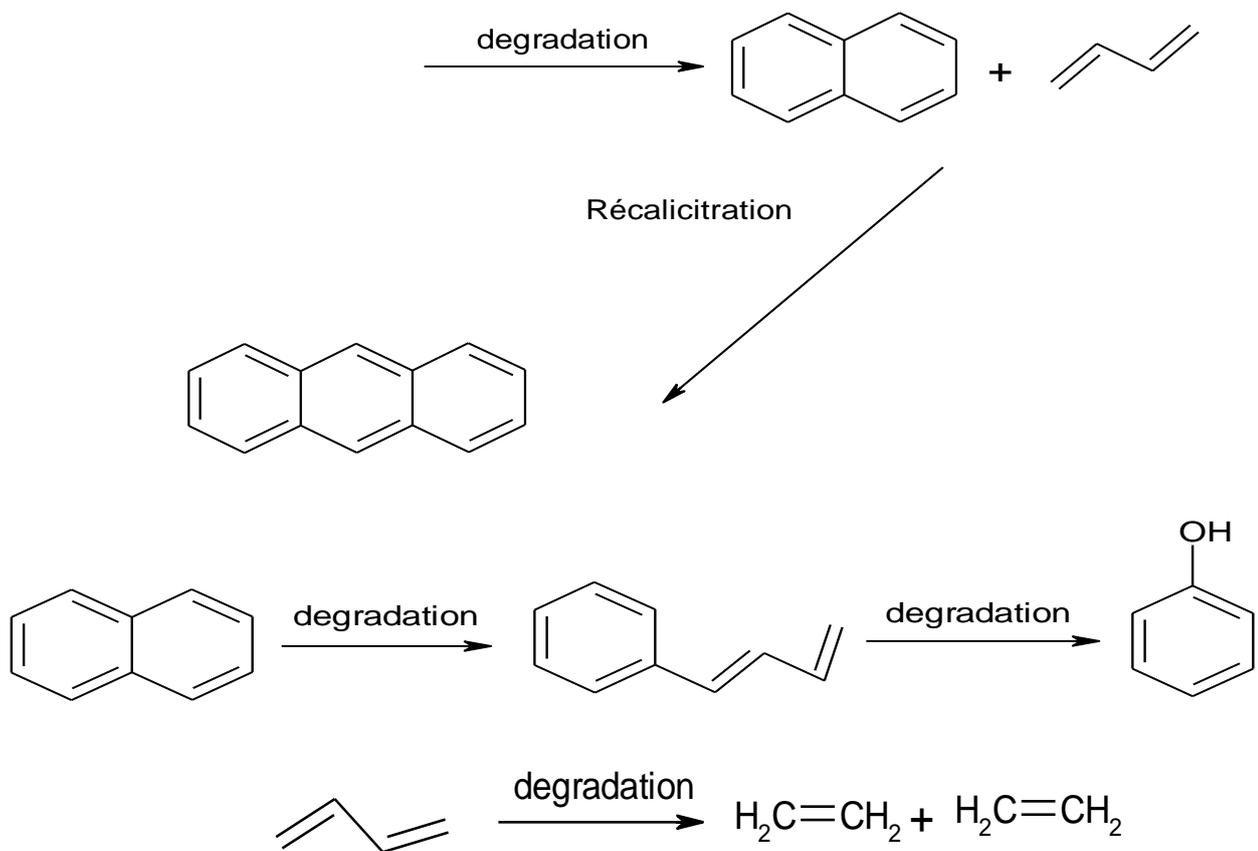


الشكل (57) ميكانيكية تفاعل الأوكسدة الضوئية المدمص على السيليس

III-7 تحلل الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات

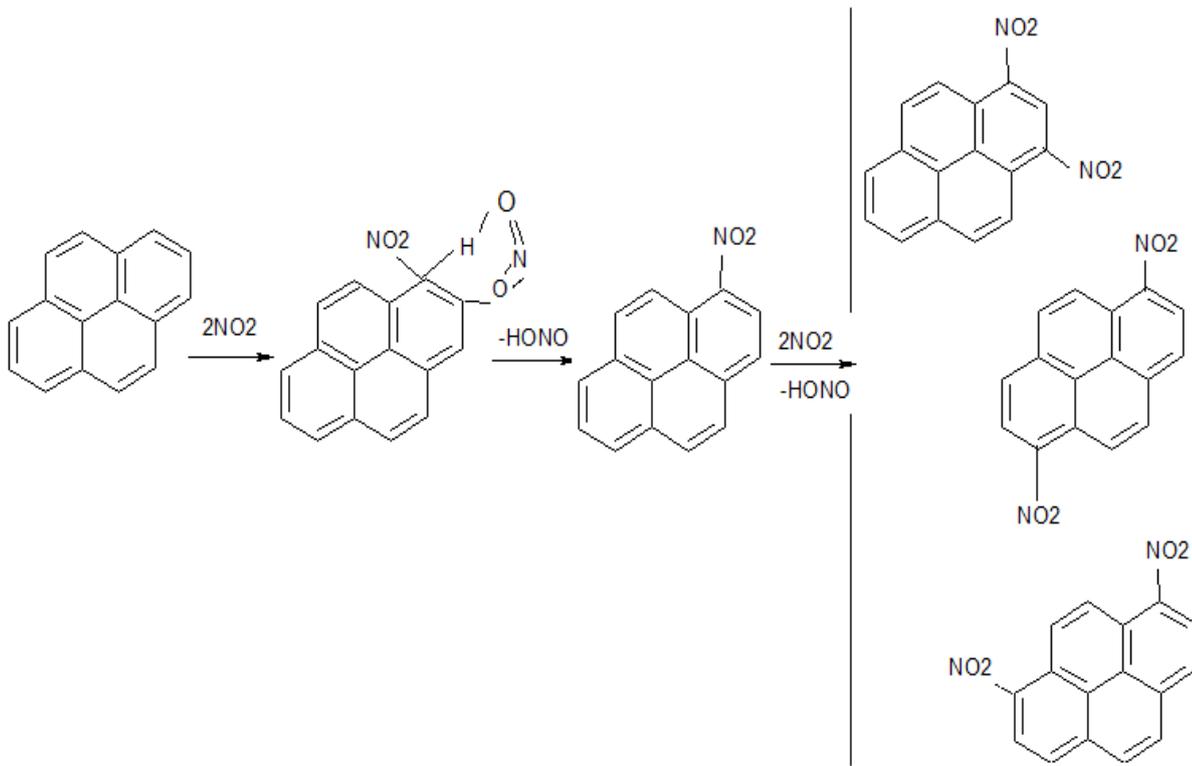
- تحلل الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات صعب بشكل عام ، و يكون تقريبا هوائيا فقط ، هذا التحلل البيولوجي هو في الواقع قليل جدا ، والشكل التالي يمثل مساراتدهور الفينونتران [49].





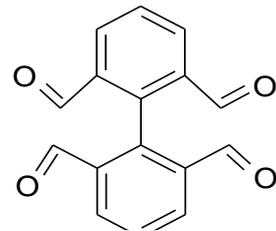
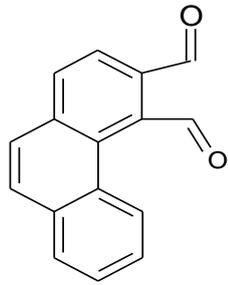
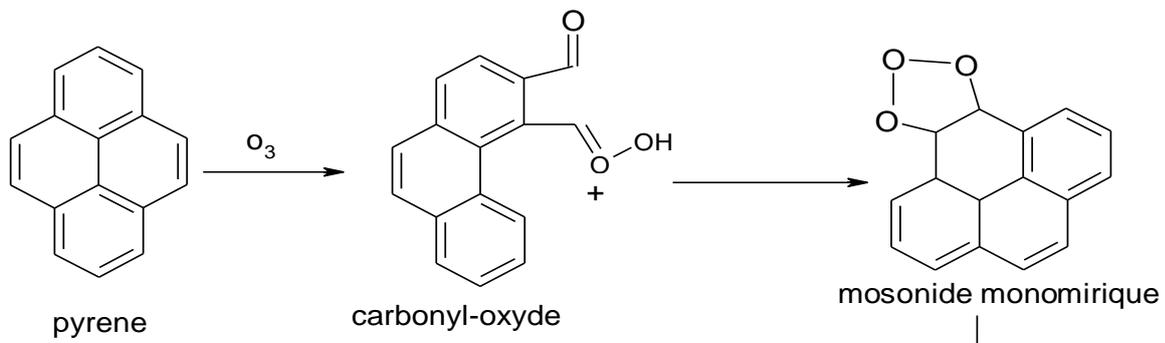
الشكل (58) مسار تدهور الفينونتران

الشكل التالي يمثل آلية تدهور البيران والنيترو بيران المدمص على السيليس وبوجود ثنائي أكسيد الأزوت [50].



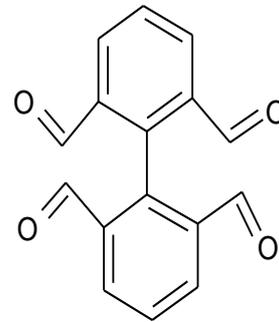
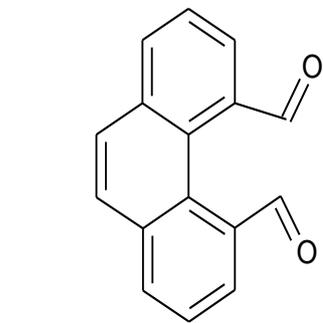
الشكل (59) آلية تدهور البيران و النيتروبييران المدمص على السيليس , بوجود تنائي أكسيد الازوت

لطبقة الأوزون دوركبيرفي تدهور الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات, والشكل التالي يمثل مسار تدهور البيران بواسطة الأوزون [51].



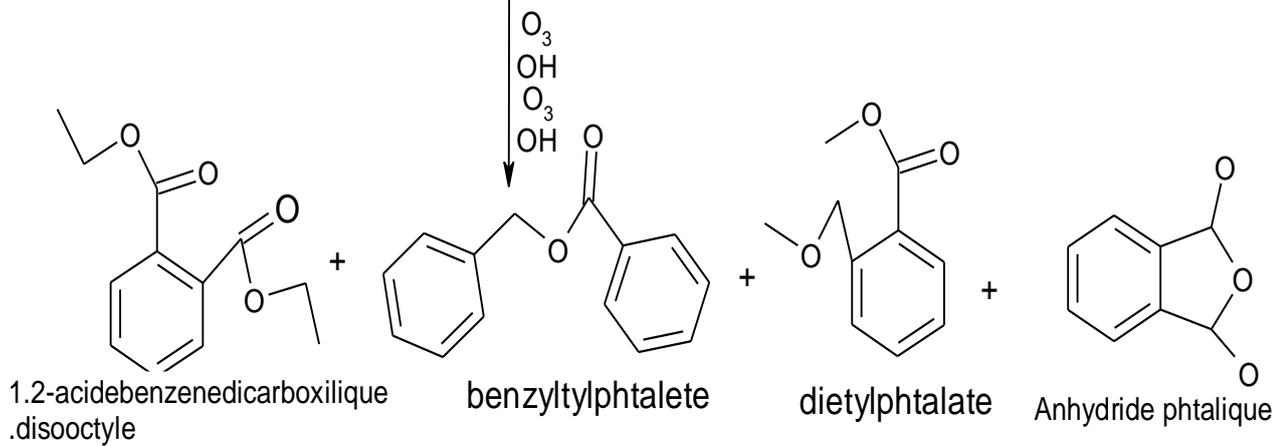
3(4,5-phenontrhenedialdehyde)

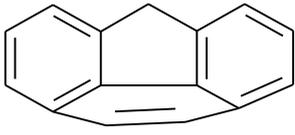
3(2,2'-6,6'-biphenylaldehyde)



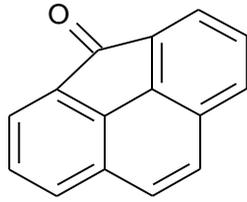
3(4,5-phenontrenedialdehyde)

3(2,2'-6,6'-Biphenyltetraldehyde)

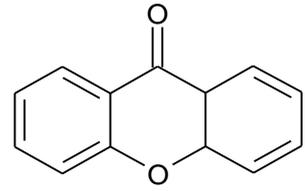




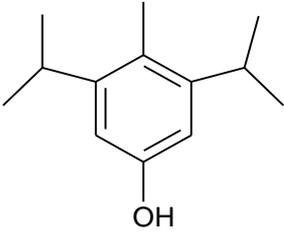
4H-cyclopenta-d,e,f-phenanthrene



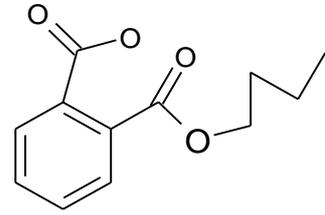
cyclopenta-d,e,f-phenanthrene



xantone



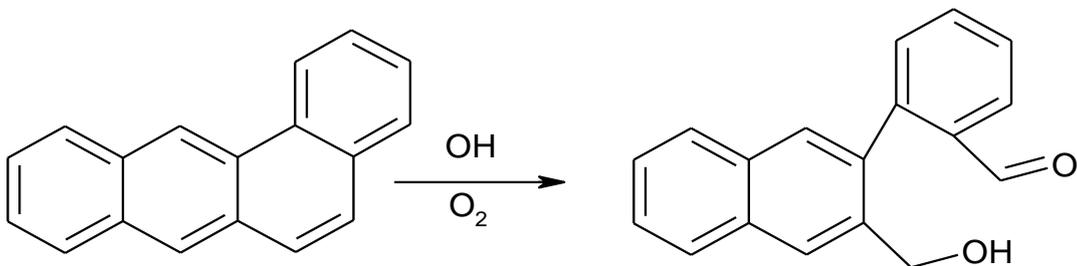
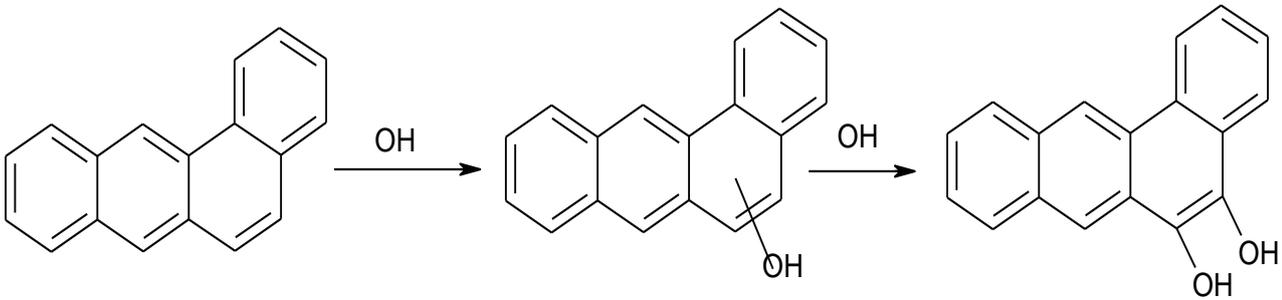
Butylate hydroxytoluene

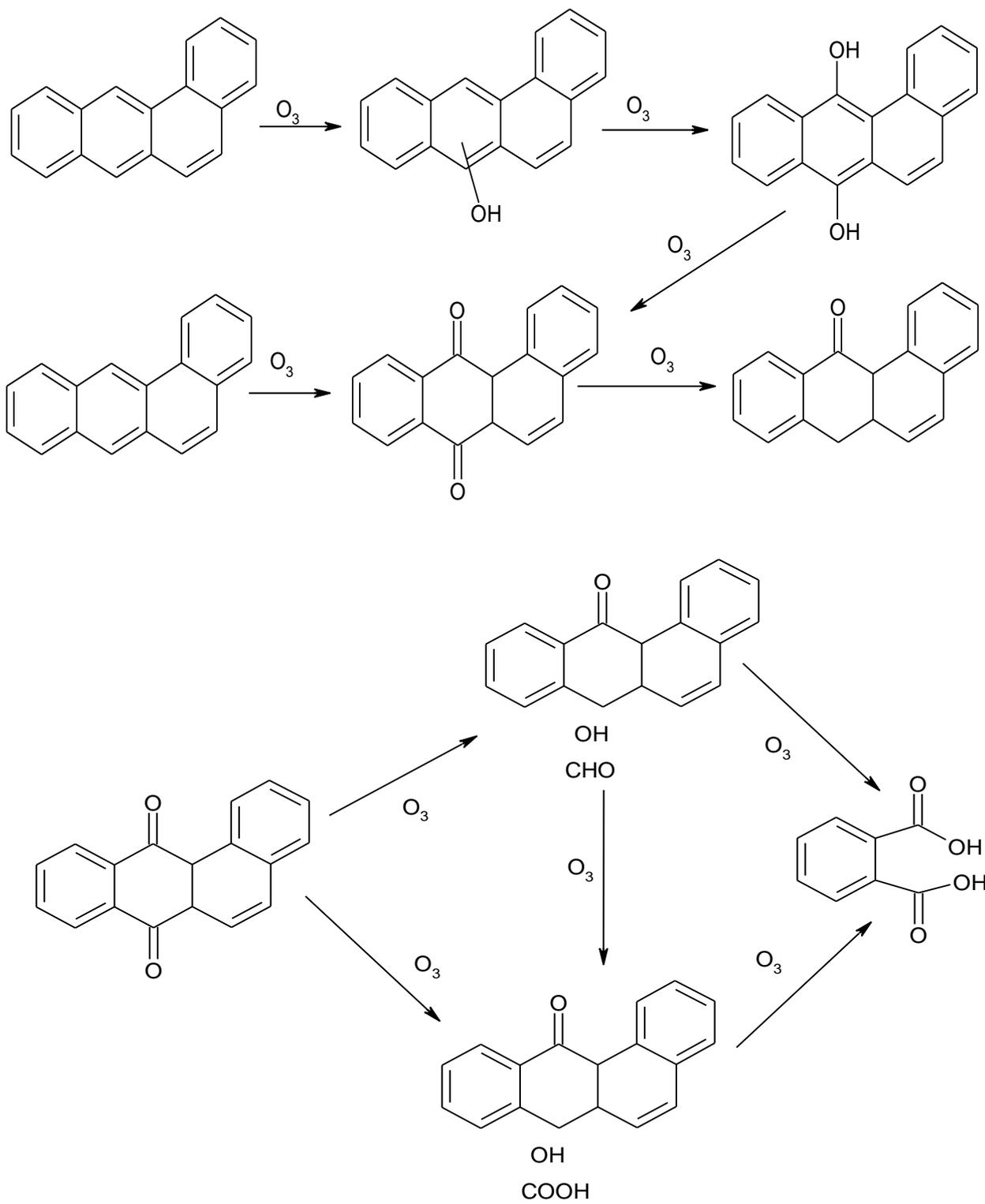


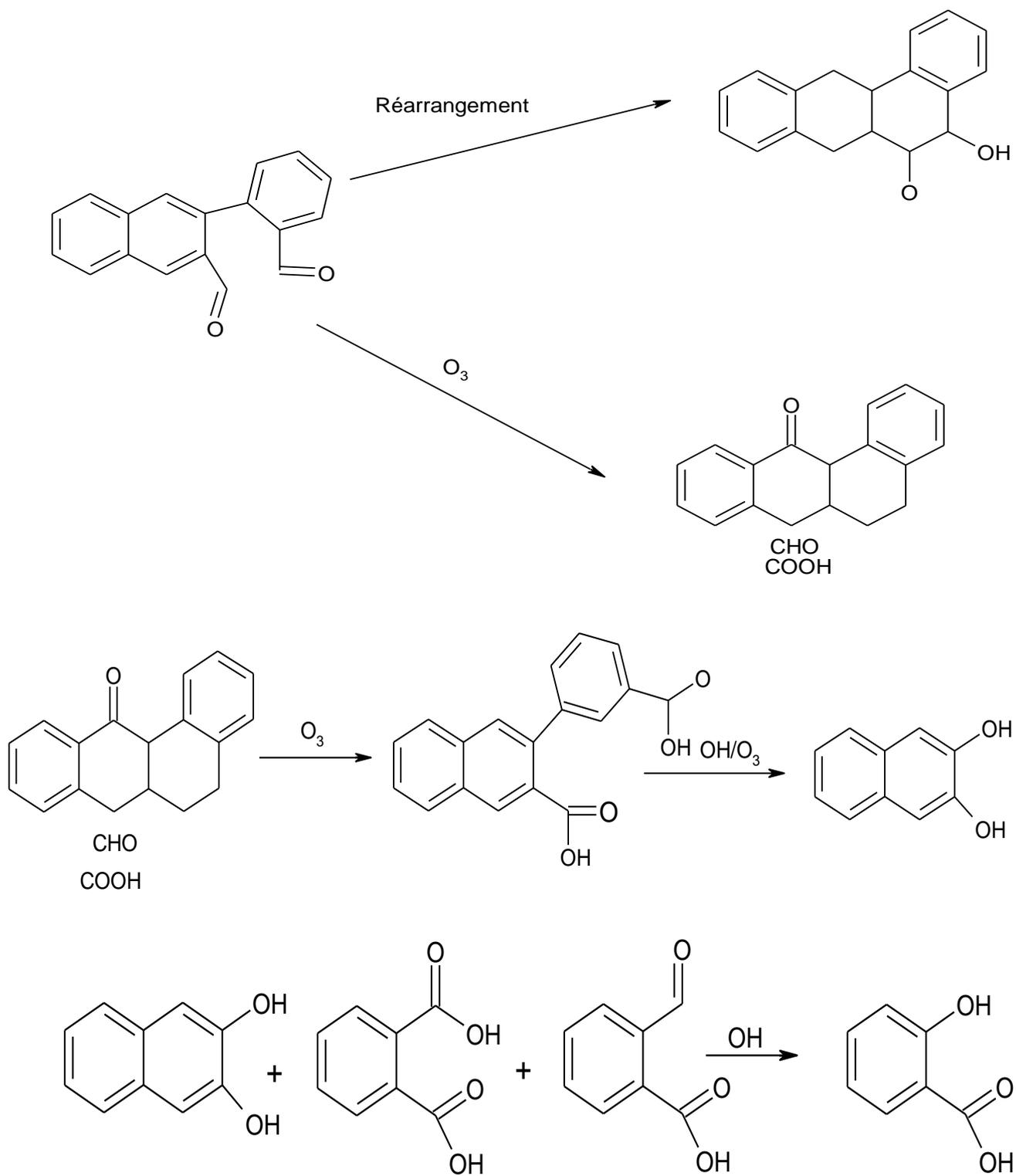
dibutylphthalate

الشكل (60) مسار تدهور البيران بواسطة الأوزون

يمثل الشكل التالي مسار تدهور بنزو [a] أنتراسين بواسطة الأوزون O_3 [52].



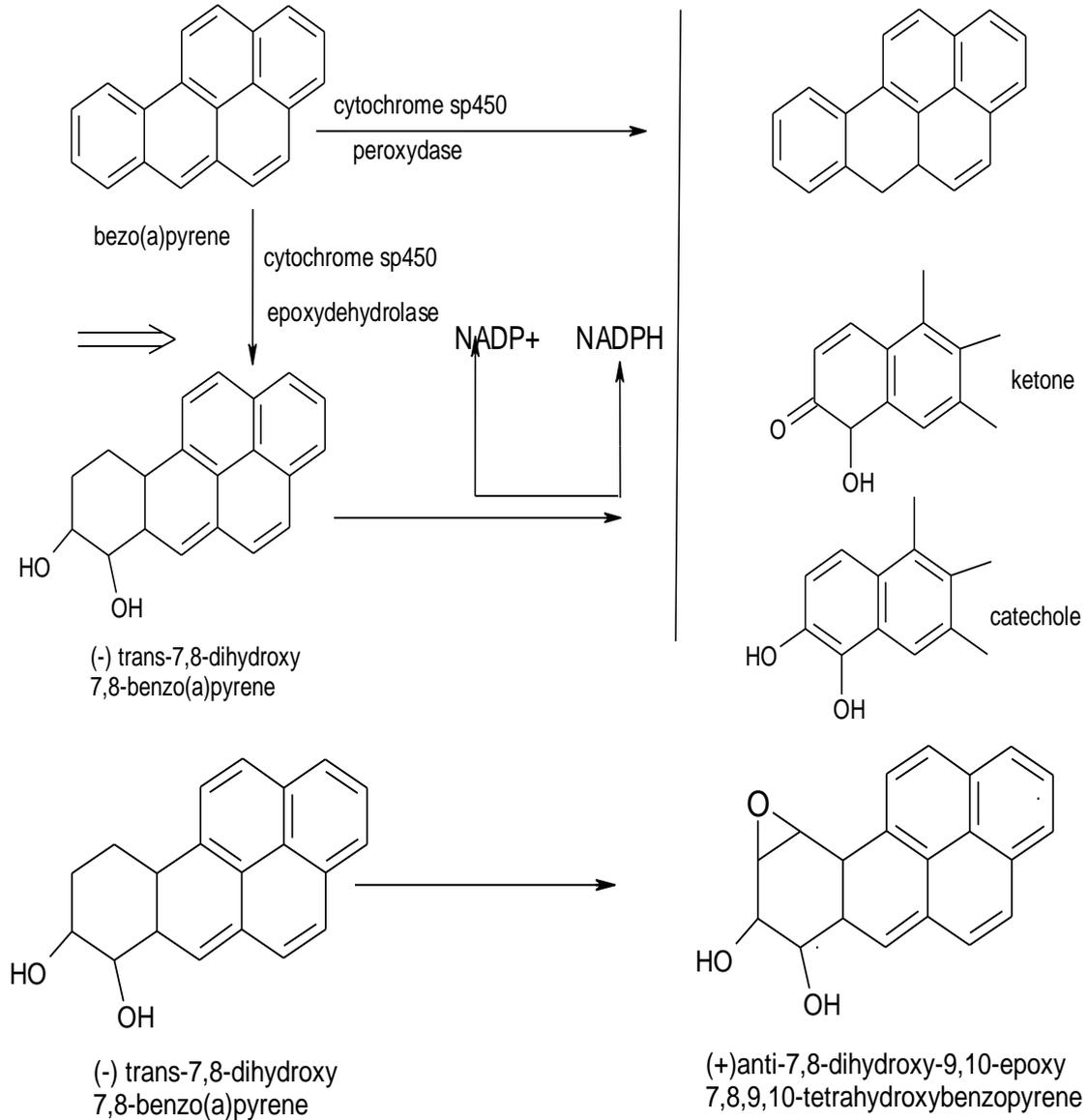


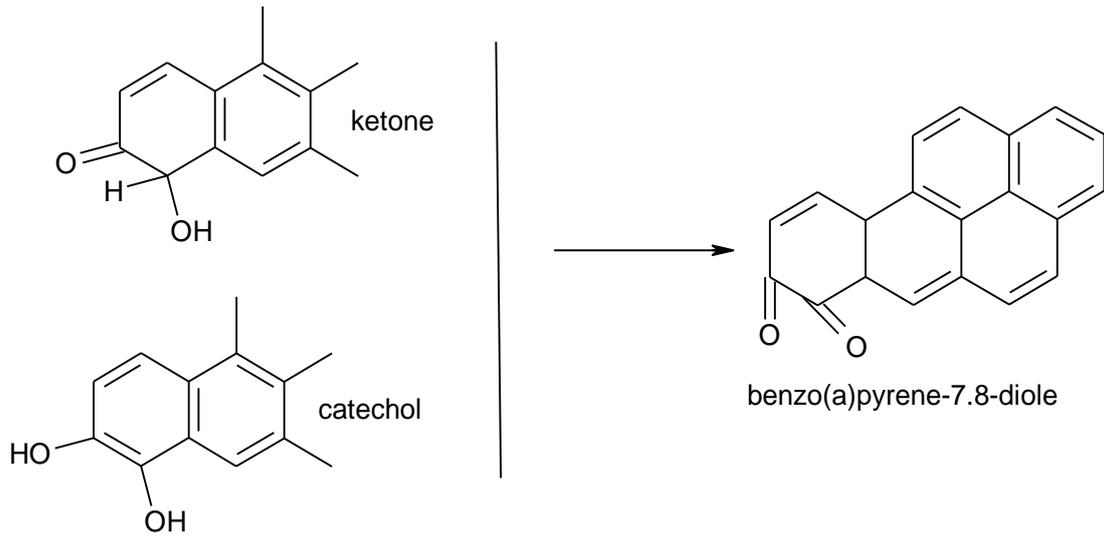


الشكل (61) مسار تدهور بنزو [a] أنتراسين بواسطة الأوزون O_3

كما أنه يمكن استخدام التحلل البيولوجي من أجل التدهور، وذلك لأن بعض الفطريات لديها قدرة جيدة على تحويل المركبات العطرية متعددة الحلقات، ولكن قلّة توافر هذه الملوثات، بسبب قدرة الإمتصاص يمنع تدهورها.

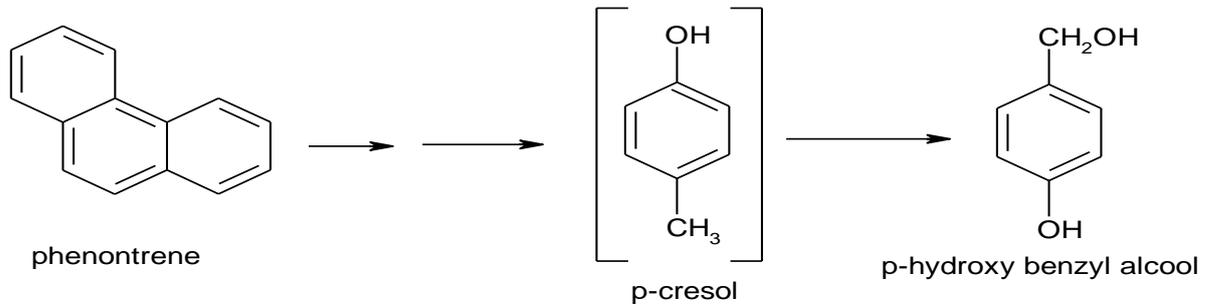
يمثل الشكل التالي آلية تدهور البنزو (a) بيران بواسطة الأنزيم cytochrome P450 [53].



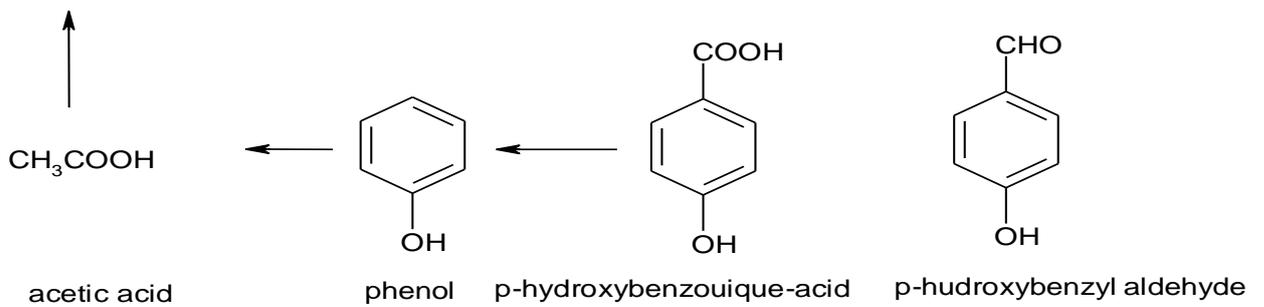


الشكل (62) آلية تدهور البنزو (أ) بيران بواسطة الأنزيم *cytochrome P450*

الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات رغم أن تحللها يكون في معظم الحالات هوائي إلا أن التحلل اللاهوائي ممكن في ظروف معينة [54].



hydrocarbon/water



الشكل (63) التحلل اللاهوائي للفينول

الفصل الرابع الجزء التطبيقي

نقسم الجزء التطبيقي إلى قسمين :- حيث نتناول في القسم الأول, تخليق بعض المركبات من مشتقات البايفينيلين , إنطلاقاً من مركبات تجارية معروفة وذات تكلفة قليلة .

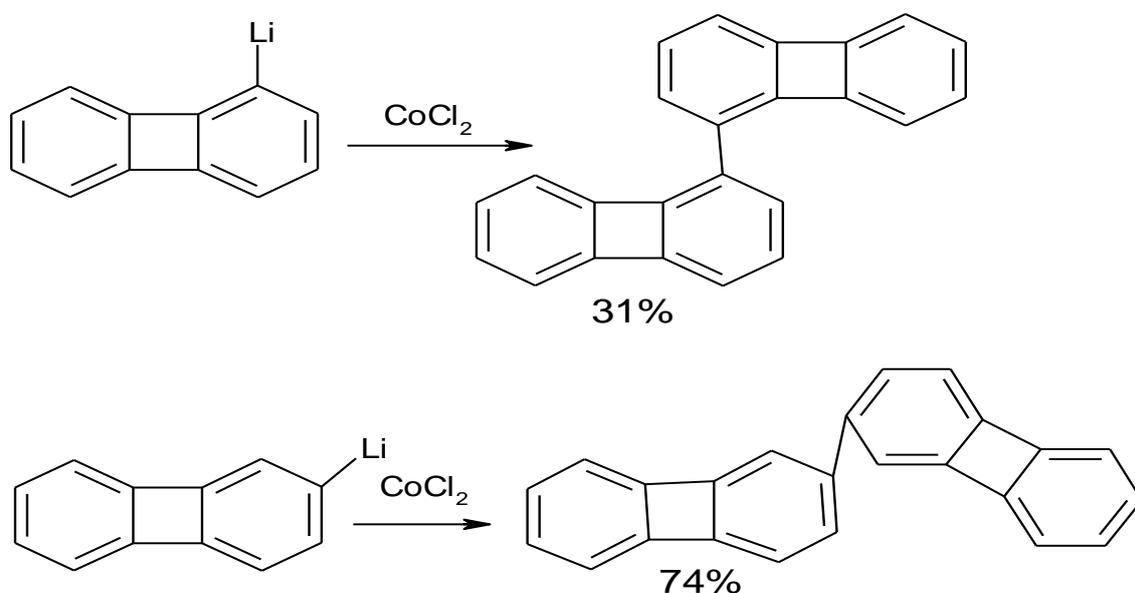
والقسم الثاني نقوم بحساب نظري لخواص البايفينيلين والنفتالين , ثم مركبات متعددة النفتالين ومركبات متعددة البايفينيلين , عن طريق برامج النمذجة (Hyper hem و Gauss- view) و إجراء مقارنة بينهم.

1-IV- تخليق بعض المركبات من مشتقات البايفينيلين - نحاول في هذا العمل تخليق بعض

المركبات من مشتقات البايفينيلين إنطلاقاً من مركبات تجارية معروفة و مربحة إقتصادياً.

1-IV -A - مقدمة - كما أشرنا سابقاً فإن أول من أستطاع تخليق البايفينيلين هو العالم لوتروب (Lauthrop) , سنة 1941 لتليه عدة دراسات من أجل تخليق البايفينيلين , و بطرق مختلفة لكن الدراسات المتعلقة , بمشتقات متعدد البايفينيلين كانت قليلة وأهمها ما قام به سنة 1985 الباحث مارك (MARK. E) وزملائه بتخليق المركبات ثنائي بنزو[3, 4] حلقي بيوتا [1,2-c; 1',2-g] الفينونترين (bisbenzo[3,4]cyclobuta[1,2-c; 1',2-g] phenanthrene) وبنزو[4, 3] حلقي بيوتا [1,2-c; 1',2-h] الفينونترين (bisbenzo[3,4]cyclobuta[1,2-c; 1',2-h] phenanthrene).

ومحاولة تحضير المركب مشتق حلقي- أوكتا تيرائين , حيث قام بمعالجة 1- ليتيو-بايفينيلين بكلوريد الكوبالت , فأعطى المركب 1, 1' - ثنائي الفينيليلين , و 2- ليتيو- بايفينيلين بكلوريد الكوبالت فأعطى المركب 2, 2' - ثنائي الفينيليلين كما هو مبين في الشكل التالي:

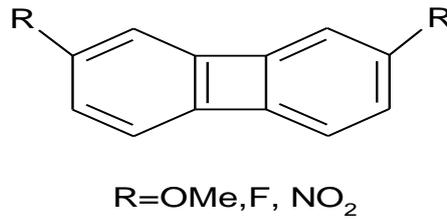


الشكل (64) محاولة تحضير مشتق حلقي- أوكتا تيرائين من طرف الباحث مارك و زملائه

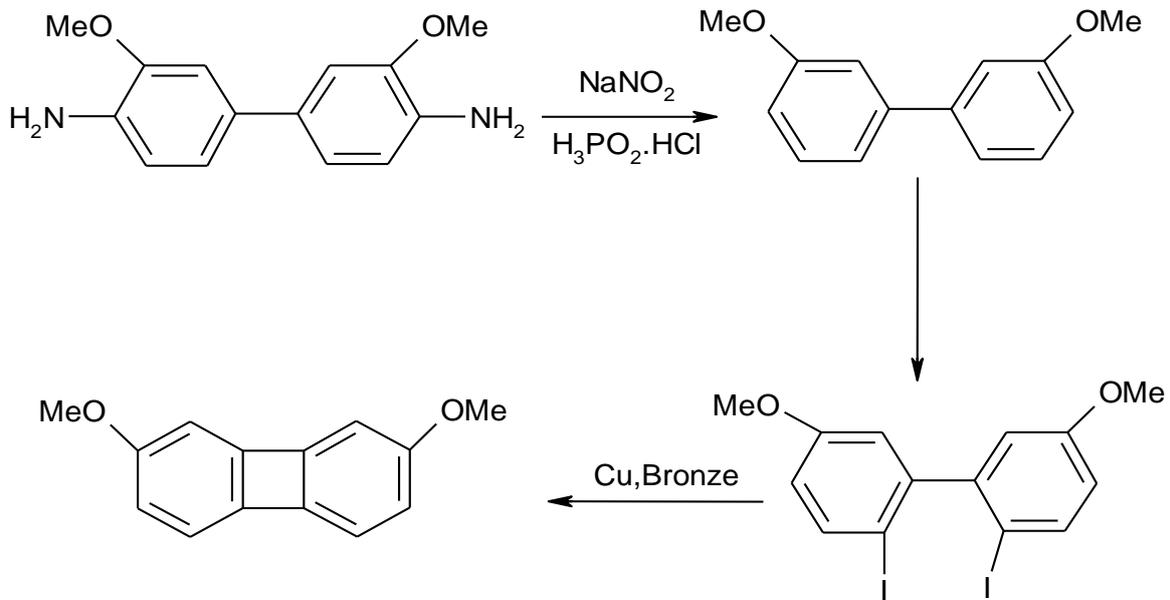
وبعد ذلك قام بعدة محاولات لغلق الحلقة (dehydrocyclise) , من أجل تخليق المركب مشتق حلقي- أوكتا تيتراينين.

حيث قام بعملية تسخين للمركب 1, 1'-ثنائي الفينيلين بكلوريد الألومنيوم , وخليط من كلوريد الألومنيوم وكلوريد القصدير الرباعي, أو 10 % من البالاديوم في الفحم , وكذلك ببعث أشعة فوق بنفسجية بغياب أوحضور اليود, و لكن الأدلة الطيفية أثبتت أن الناتج ليس المركب المرجوا, (مشتق حلقي- أوكتا تيتراينين)[55] .

وفي سنة 2001 حاول الباحث لرقم تحضير المركب مشتق سيكلو- أوكتاتيتراينين (cyclo-octatetraene , derivative), وذلك بتحضير مركبات من مستبدلات البايفينيلين في الوضعين (2) و(7) إنطلاقا من مركبات معروفة تجاريا , و الميئة في الشكل التالي:

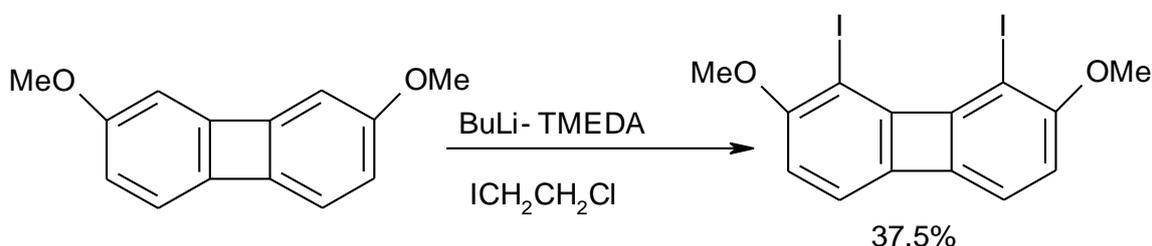


الشكل (65) الصيغة العامة لمستبدلات البايفينيلين المحضرة من طرف لرقم



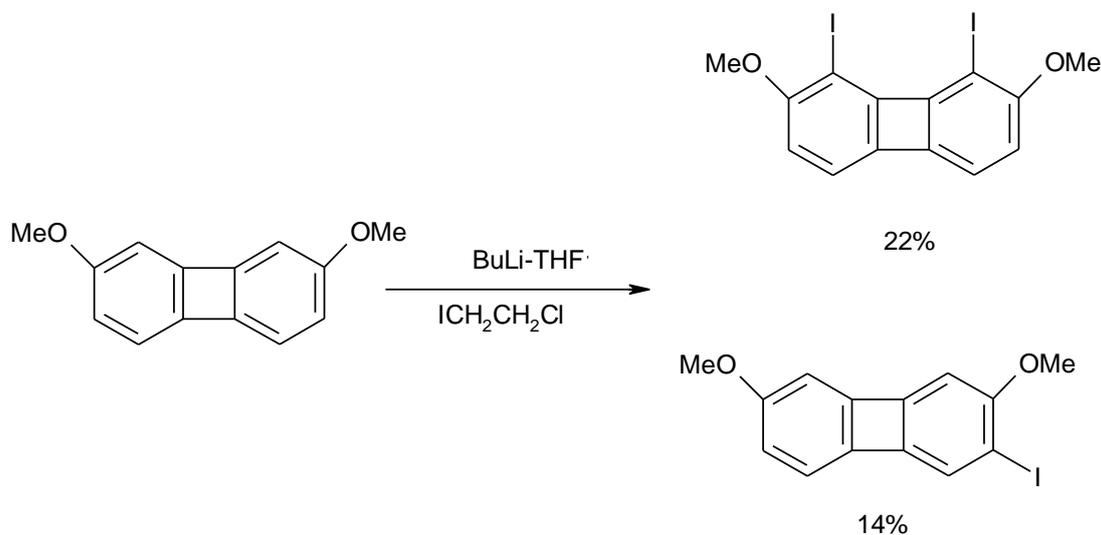
الشكل (66) تفاعل تحضير 7,2-ثنائي ميثوكسي بايفينيلين المقترح من طرف الباحث لرقم

وذلك من أجل ضم جزيئين من ثنائي البايفينيلين في الموضع (1, 1 و 8, 8) للحصول على المركب مشتق سيكلو-أوكتاتيرائين (cyclo-octatetraene , derivative), ولكنه لم يتوصل الى النتيجة المرجوة, حيث حصل في المحاولة الأولى على المركب 3, أيودو-7,2- ثنائي ميثوكسي بايفينيلين بنسبة 5, 37 % , حسب التفاعل التالي:



الشكل (67) تفاعل تشكيل المركب 3, أيودو-7,2- ثنائي ميثوكسي بايفينيلين

وفي المحاولة الثانية على خليط من المركب 1, أيودو-7,2- ثنائي ميثوكسي بايفينيلين بنسبة 22 % و المركب 5,1- ثنائي أيودو-7,2- ثنائي ميثوكسي بايفينيلين بنسبة 14 % , حسب التفاعل التالي] [56.

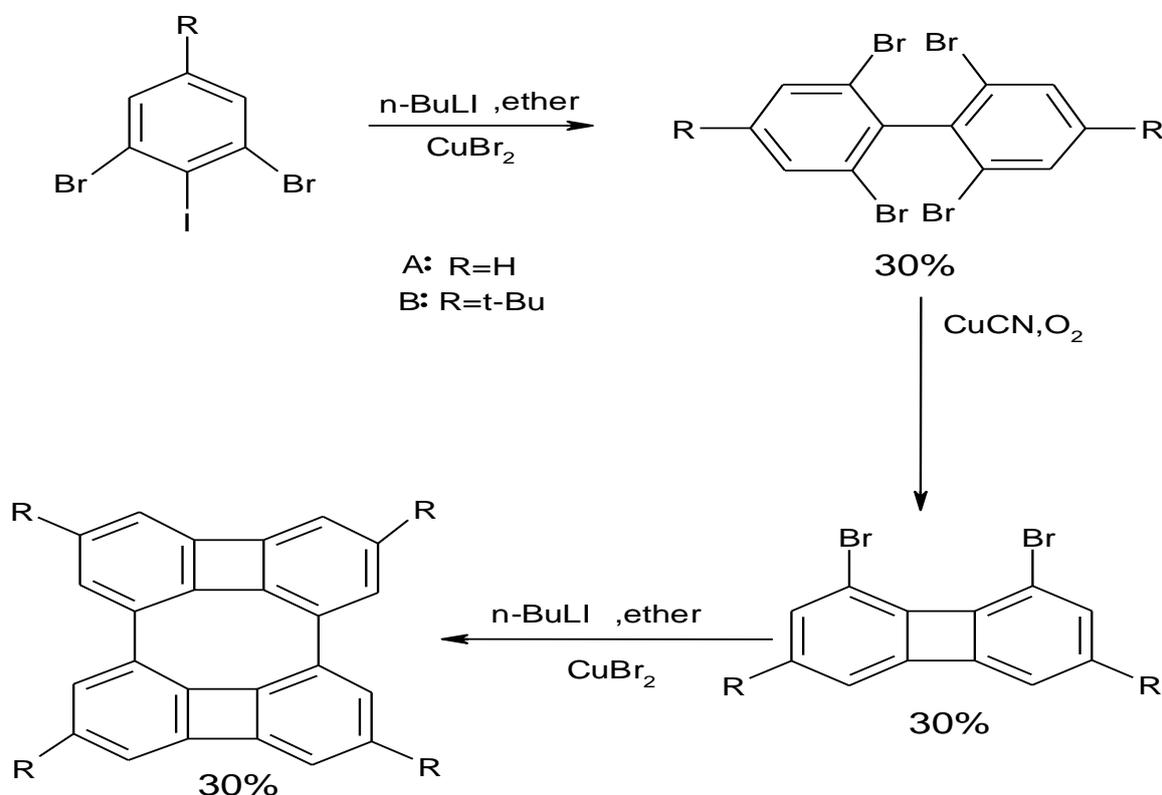


الشكل (68) تفاعل تشكيل المركب 3, أيودو-7,2- ثنائي ميثوكسي بايفينيلين و 5,1- ثنائي أيودو-

7,2- ثنائي ميثوكسي بايفينيلين

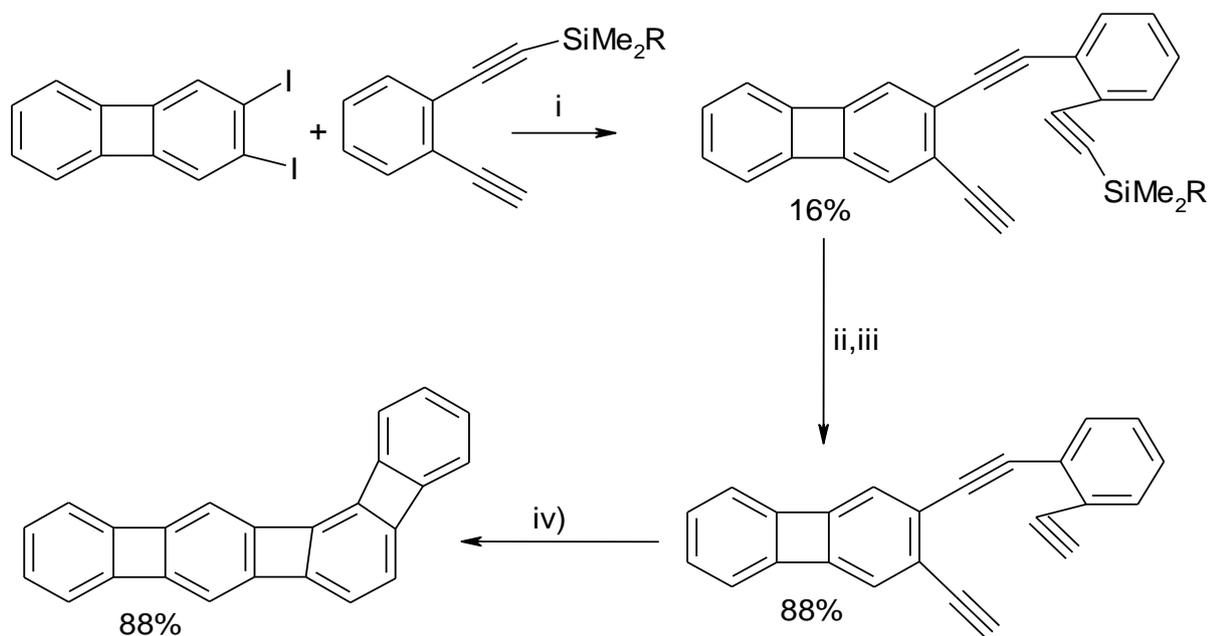
وطيف الرنين النووي المغناطيسي يثبت هذه النتائج.

كما أستطاع (Andrzej Rajca) و جماعته بتخليق مشتق سيكلو-أوكتاتيرائين (cyclo- octatetraene derivative. biphenylene) , وذلك من خلال التفاعل التالي [57].



الشكل (69) تحضير cyclo- octatetraene derivative المقترح من طرف
جماعته Andrzej Rajca

- كما أستطاع الباحث (Dennis T.-Y. Bong), وزملائه من تحضير
angular [4]phenylene وفق الآلية التالية [58].

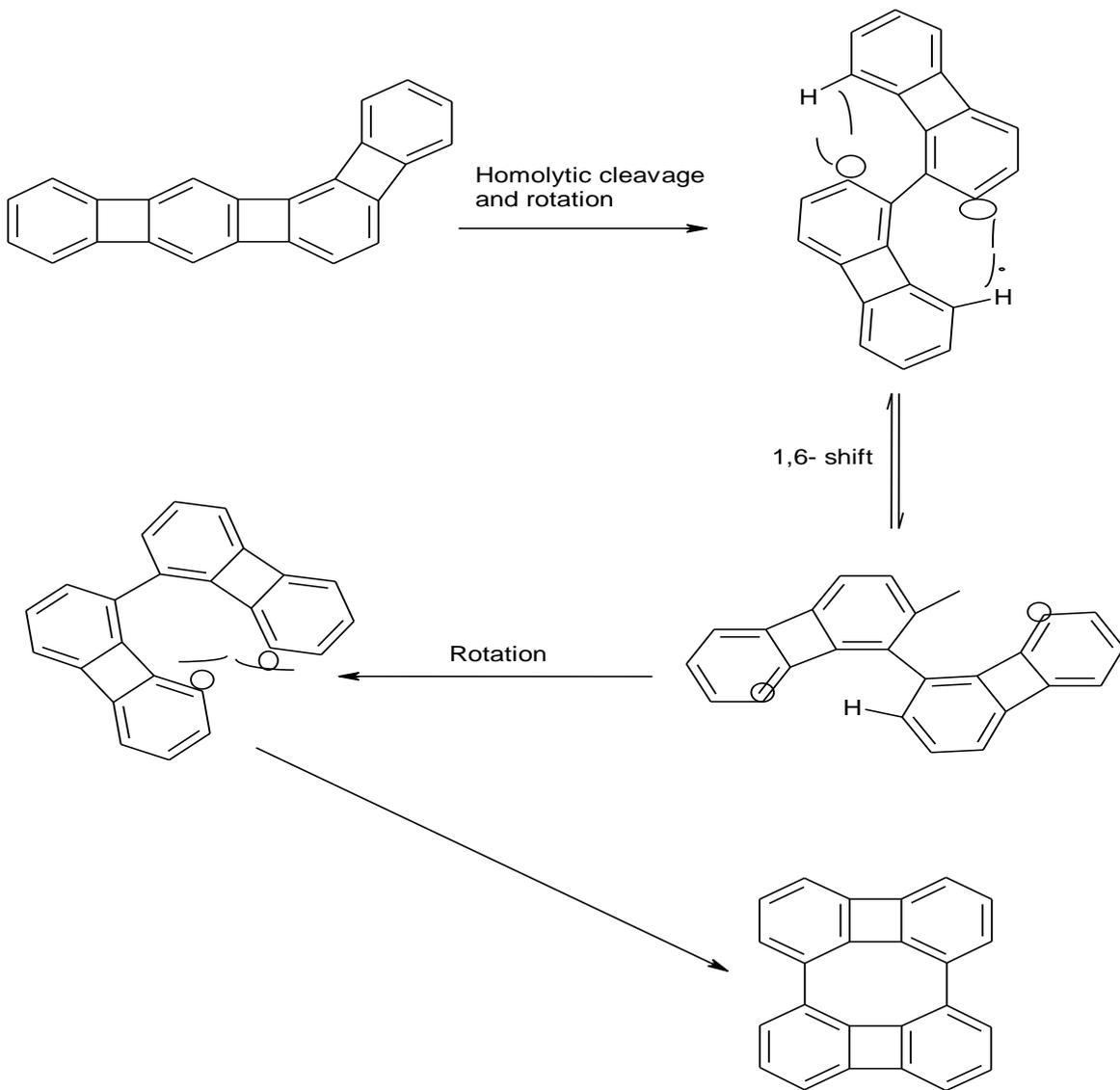


- i) $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$, CuI PPh_3 , piperidine , 90°C , 40h.
 ii) $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{H}$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, CuI . piperidine. 44h.
 iii) $\text{Bu}_4\text{NF} \cdot \text{THF}$, 20min. iv) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, m-xylene, hv, Δ 15h.

$\text{R} = \text{CMe}_2\text{CHMe}_2$

الشكل (70) تحضير ([4] phenylene angular) المقترح من طرف A, Dennis T.-Y. (Bong)

كما أستطاع (Peter I) و زملائه بعد ذلك من تخليق المركب [4]phenylene angular بطريقة مشابهة و بعد ذلك تخليق المركب (biphenylene cyclo-octatetraene derivative) وفق الآلية التالية [59].



الشكل (71) تحضير مشتق سيكلو-أوكتاتيرائين المقترح من طرف (Peter)

IV-1-B- تفاعلات تحضير مركبات مشتقات البايفينيلين

- يحتوي نظام البايفينيلين على مجموعة صلبة من أربع ذرات كربون (1,8, 8a, 8b) وإذا أمكن ضم جزيئين من ثنائي البايفينيلين في الموضع 1, 1 و'8, 8' فإننا نتوقع أن تعطي جزيئات متماسكة أكثر صلابة ذات حلقات مستوية , مثل مشتق سيكلو-أوكتاتيرائين (cyclo-octatetraene derivative), و من المتوقع ظهور حلقة بارامغناطيسية كبيرة.

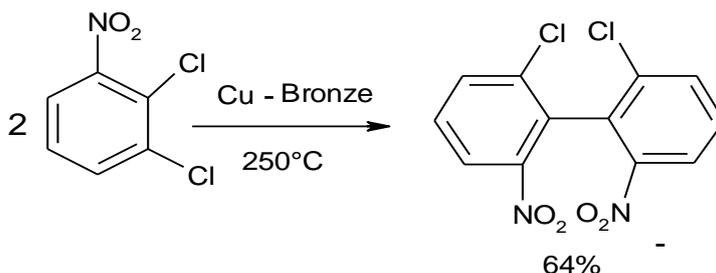
IV-1-B-a- تحضير مشتق سيكلو-أوكتاتيرائين (cyclo-octatetraene derivative)

بالنسبة إلى هذا الجزيئ (مشتق سيكلو-أوكتاتيرائين) وباستخدام تفاعل الإقتران المباشر من الواضح أن المركب 1, 8 - ثنائي كلورو بايفينيلين (1,8 - dichlorobiphénylènes) هو المركب المناسب لبداية التفاعل.

تحضير المركب 1, 8- ثنائي كلورو بايفينيلين (1,8 -dichlorobiphénylènes)

- تحضير المركب 1, 8- ثنائي كلورو بايفينيلين بكميات معقولة يكون إنطلاقاً من المركب المتاح تجارياً, وهو 1, 2- ثنائي كلورو-3- نيترو بنزين (3-nitro-1,2-dichlorobenzene), وذلك من خلال المراحل التالية :

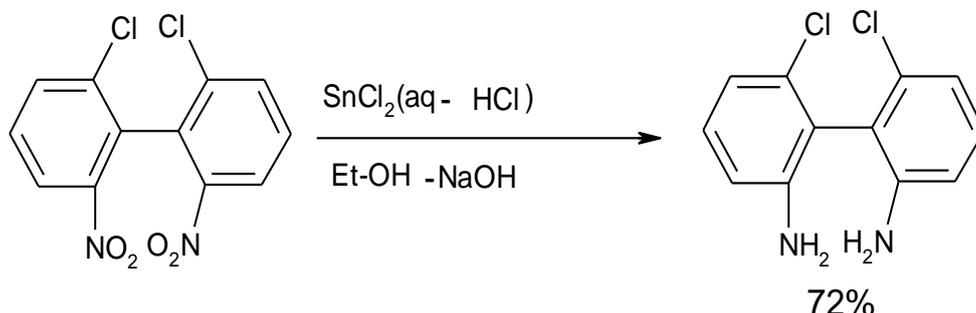
- معالجة 1, 2 - ثنائي كلورو-3- نيترو بنزين (3-nitro-1,2-dichlorobenzene), بالبرونزو النحاس تحت 250 درجة مئوية , يعطي المركب 2, 2` ثنائي كلور- 6, 6` - ثنائي نيترو بايفينيل (2,2`-Dichloro-6,6`-dinitrophenyl), وفق تفاعل العالم أولمان (Ullmann).



الشكل (72) تفاعل تشكيل المركب 2, 2`- ثنائي كلورو- 6, 6` - ثنائي نيترو بايفينيل

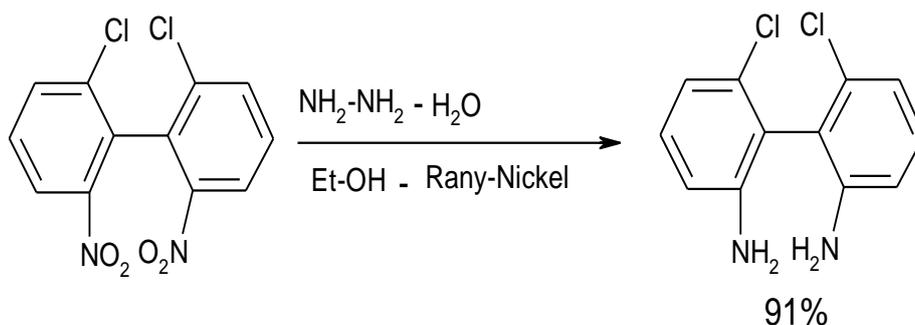
معالجة المركب 2, 2`- ثنائي كلورو- 6, 6` - ثنائي نيترو بايفينيل (2,2`-Dichloro-6,6`-dinitrophenyl) بوجود ثنائي الهيدرات كلوريد القصدير في وسط حمضي من الهيدروليك مع راني النيكل وهيدرات الهيدرازين في الإيثانول وكلوريد الزنك ,

وبوجود كلوريهيدرات القصدير المائية في وسط قاعدي, أعطى المركب 2,2`-ثنائي أمينو-6,6`-ثنائي كلورو بايفينيل (2,2`-diamino-6,6`-dichlorobiphenyl) بنسبة 72 %, وفق التفاعل التالي:



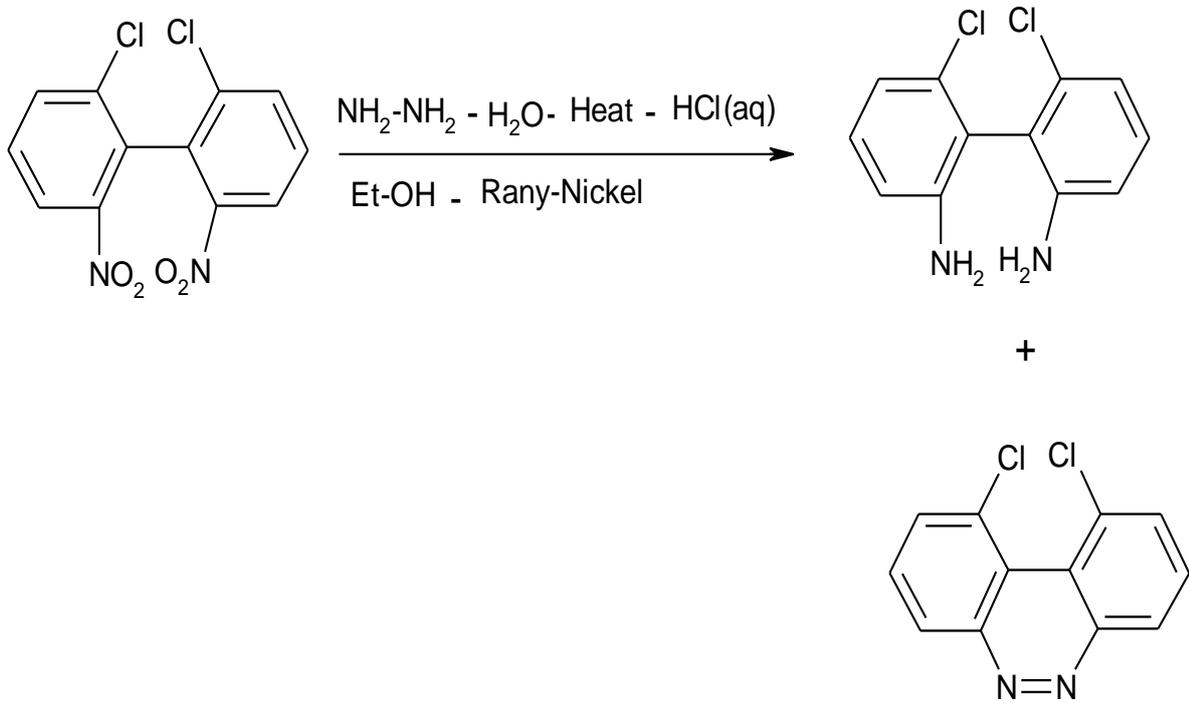
الشكل (73) تفاعل تشكيل المركب 2,2`-ثنائي أمينو-6,6`-ثنائي كلورو بايفينيل (الطريقة 01)

كما يمكن تحضيره بمعالجة المركب 2,2`-ثنائي كلورو 6,6`-ثنائي نيترو بايفينيل بالنيكل راني في الإيثانول الساخن وهيدرات الهيدرازين, لنتحصل على 2,2`-ثنائي أمينو-6,6`-ثنائي كلورو بايفينيل بنسبة 91 % حسب التفاعل التالي:



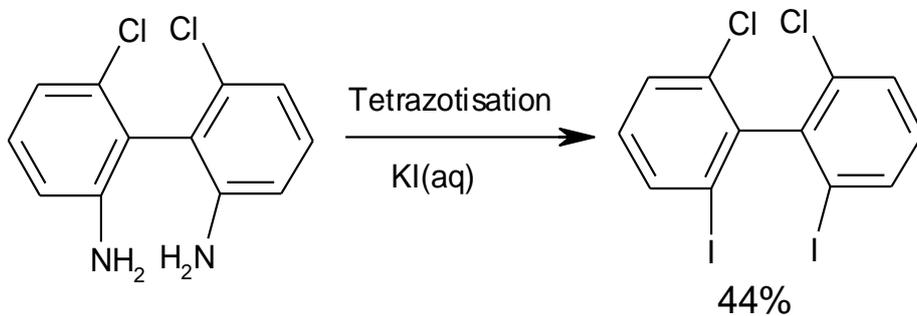
الشكل (74) تفاعل تشكيل المركب 2,2`-ثنائي أمينو-6,6`-ثنائي كلورو بايفينيل (الطريقة 02)

و مع ذلك أعطت بعض العينات من النيكل راني بوجود حمض الهيدروليك المائي المخفف, و تسخين المنتج الخام خليط من 2,2`-ثنائي أمينو-6,6`-ثنائي كلورو بايفينيل (2,2`-diamino-6,6`-dichlorobiphenyl) و 1,10-ثنائي كلوربنزو [c] سينولين (1,10-dichlorobenzo [c] cinnoline).



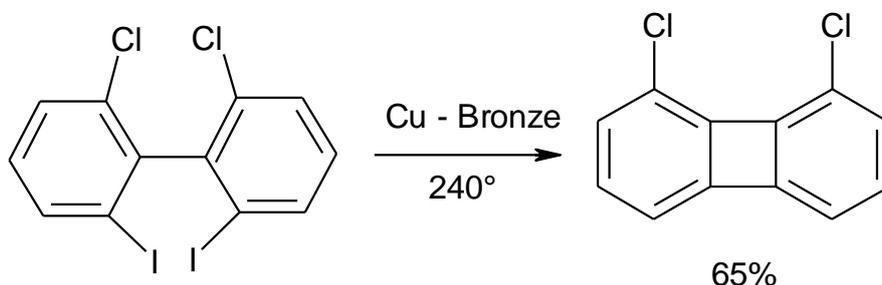
الشكل (75) تفاعل تشكيل المركب 10,1-ثنائي كلورو بنزو [c] سينولين

تفاعل رباعي النترة (Tetrazotisation) للمركب 2,2-ثنائي أمينو-6,6-ثنائي كلورو بايفينيل (2,2'-diamino-6,6'-dichlorobiphenyl), وبوجود محلول يوديد البوتاسيوم المائي يعطي المركب 2,2-ثنائي كلور-6,6-ثنائي أيودو بايفينيل (2,2'-dichloro-6,6'-diiodobiphenyl) بنسبة كافية.



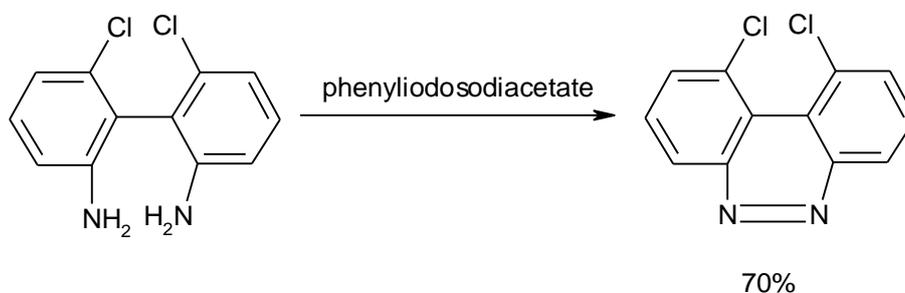
الشكل (76) تفاعل تشكيل المركب 2,2-ثنائي كلورو-6,6-ثنائي أيودو بايفينيل

تفاعل المركب 2, 2-ثنائي كلورو-6, 6-ثنائي أيودو بايفينيل
(2,2-Dichloro-6,6-diiodobiphenyl), مع النحاس والبرونز في درجة 240 درجة مئوية,
ثم تنقية النواتج تحت الضغط المخلخل وإعادة البلورة , أعطى المركب 8,1-ثنائي كلورو بايفينيلين
(1,8-Dichlorobiphenylene) بنسبة 65% .



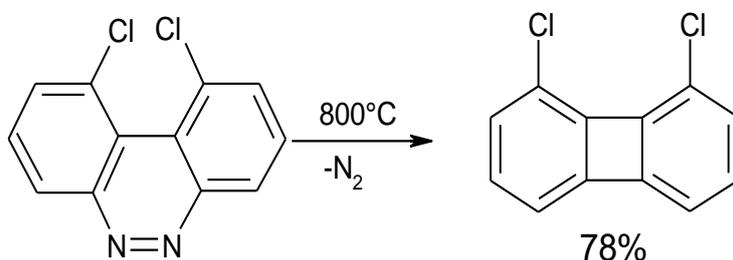
الشكل (77) تفاعل تشكيل المركب 8,1-ثنائي كلورو بايفينيلين

وقد أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للهيدروجين ($RMN H^+$) للمركب 8,1-ثنائي بايفينيلين
(1,8-Dichlorobiphenylene) إنزياح نحو اليسار لبروتونات الحلقة العطرية بالمقارنة مع
أطياف بروتونات المركب 2, 2-ثنائي كلورو-6, 6-ثنائي أيودو بايفينيل
(2,2-Dichloro-6,6-diiodobiphenyl) و يرجع ذلك الى وجود التيار الحلقي
البارامغناطيسي في الحلقة الرباعية. [60]
نظرا لصعوبة فصل المركب 8,1-ثنائي بايفينيلين (1,8-Dichlorobiphenylene) عن
المركب الابتدائي 2, 2-ثنائي كلورو-6, 6-ثنائي أيودو بايفينيل
(2,2-Dichloro-6,6-diiodobiphenyl) في تفاعل لاتروب (Lathrop), كان يفضل
المرور عبر 1,10-ثنائي كلوربنزو [c] سينولين (1,10-Dichlorobenzo [c] cinnoline).
تم الحصول على 1,10-ثنائي كلوربنزو [c] سينولين أيضا بنسبة 70% عن طريق أكسدة -
2,2-ثنائي أمينو 6, 6-ثنائي كلورو بايفينيل بواسطة يوديد ثنائي أسيتات الفينيل , في البنزين الجاف
على غرار الطريقة المستعملة من طرف بارتون (Barton) وزملائه [61] .



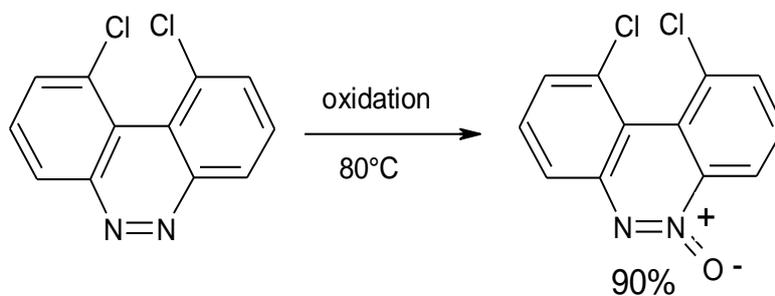
الشكل (78) تفاعل تشكيل المركب 1, 10-ثنائي كلوروبنزو [c] سينولين

الإنحلال الحراري للمركب 1, 10-ثنائي كلوروبنزو [c] سينولين عند 800 درجة مئوية و الضغط المخلخل بطريقة بريدس (MC Bride's) , لتحضير البايفينيلين (biphenylene) أعطى المركب النقي 1, 8-ثنائي بايفينيلين (1,8-Dichlorobiphenylene) بوفرة كافية [62] .



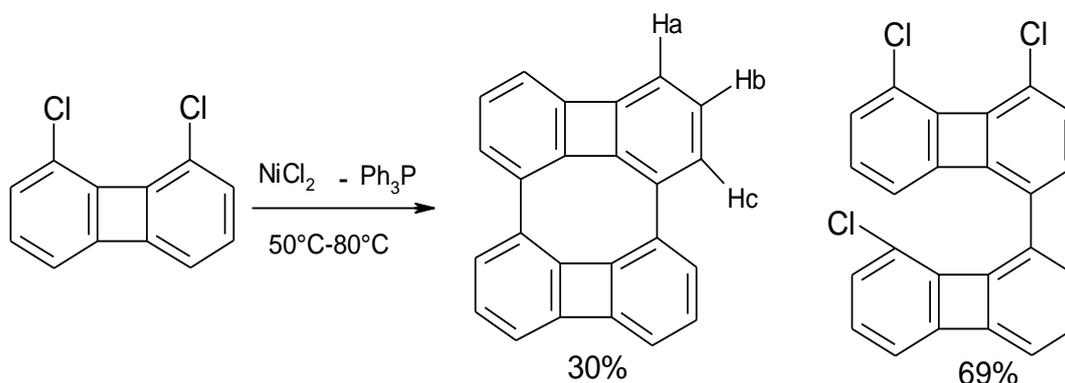
الشكل (79) تفاعل تشكيل المركب 1, 8-ثنائي بايفينيلين بطريقة بريدس

كما أن أكسدة المركب ثنائي كلوروبنزو [c] سينولين يعطي مركب مهم , والذي يعتبر من مشتقات البايفينيلين وهو المركب 1,10-ثنائي كلوروبنزو [c] سينولين-5-أوكسيد (1,10-Dichlorobenzo[c]cinnoline-5-oxide), بنسبة عالية وفق التفاعل التالي.



الشكل (80) تفاعل تشكيل المركب 10,1-ثنائي كلورو بنزو [c] سينولين-5- أوكسيد

و قد تقرر تحضير الهيدروكاربون سيكلوأوكتا تيترائين مشتق البايفينيلين
(cyclo-octatetraene derivative) باستخدام كلوريد النيكل ومرجع المعادن [63].



الشكل (81) تفاعل تشكيل المركب سيكلوأوكتا تيترائين مشتق البايفينيلين

عولج 8.1-ثنائي كلوروبايفينيلين (1,8-dichlorobiphenylene) مع كلوريد النيكل، وثلثي
فينيل فوسفين (triphenylphosphine) وغبار الزنك في ثنائي ميثيل الفورماميد الجاف
(dimethylformamide).

نقوم بتقليب وتسخين خليط التفاعل من 50-80 درجة مئوية، وبعد ذلك نتركه سبعة أيام في درجة
حرارة الغرفة، نقوم بمراقبة التفاعل بواسطة الطبقة الرقيقة للكروماتوغرافيا (TLC).
فصل هذه المواد بواسطة كروماتوغرافيا العمود دو الطور الثابت هلام السيليكا، وتحليلها بواسطة
جهاز مطيافية الكتلة أعطى المركب المتوقع مشتق السيكلو أوكتا تيترائين
(cyclo-octatetraene derivative) بنسبة 30%.

وقد أظهر الطيف الكتلي للأيون الأم $m/z=300$, وهو ما يتوافق مع الجزيء مشتق السيكلوأوكتا تيرائين, كما أظهر الطيف الكتلي قيمة عند 150 وهي للمركب ثنائي هيدرو فينيلين (dehydrobiphenylene) وقيمة عند 84 .

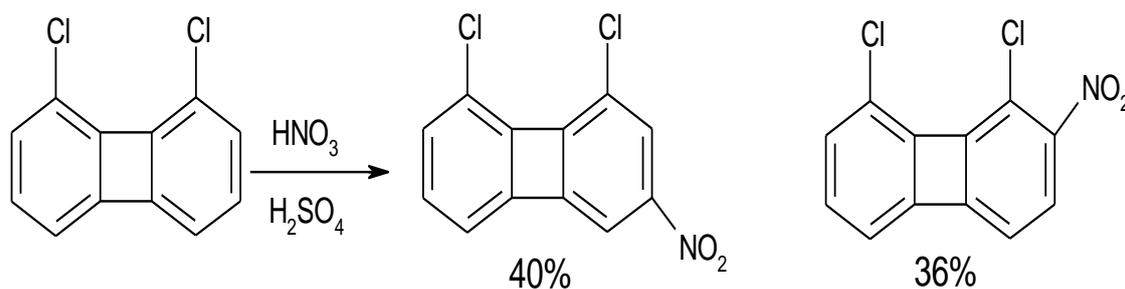
تحليل المركب مشتق السيكلوأوكتا تيرائين بجهاز الرنين النووي المغناطيسي ($RMN H^+$) أعطى القيم التالية: 8,5 ppm و $(d.4H) = 5.66-5$ و $(m.4H) = 5.90-6.16$ و $(d.4H) = 87$.

$(5.85-5)$, $(J_{1,2} = 5.5 \text{ Hz and } J_{2,3} = 5.5 \text{ Hz})$, وقد تم عزل مركب آخر والتحليل الطيفية أثبتت أنه ثلاثي كلوروثنائي البايفينيلين (trichlorobisphenylenyl).

حيث أن جهاز مطيافية الكتلة أظهر مجموعة مختلفة من أطيايف الأم عند القيم $m/z=406.408.410$ المقابلة للأيون الجزيئي ثلاثي كلوروثنائي البايفينيل, وقيمة معقدة ل ($RMN H^+$) عند القيمة 7.28-7.33 ppm , كما أن الخليط الخام يتكون من مركبات لا يمكن تحديدها.

تحضير مركب [4] فينيلين:- إنطلاقاً من المركب 8,1- ثنائي كلورو بايفينيلين (1,8-Dichlorobiphenylene)

- من أجل تفعيل أحد ذرات الكلور, تم إدخال مجموعة النيترو في الموقع أورثو. إجراء عملية النترية أعطى نتائج جيدة مع البايفينيلين. عملية النترية للمركب 8,1- ثنائي بايفينيلين أعطى خليط من المنتجات بنسب مختلفة. [64]



الشكل (82) عملية النترية للمركب 8,1- ثنائي بايفينيلين

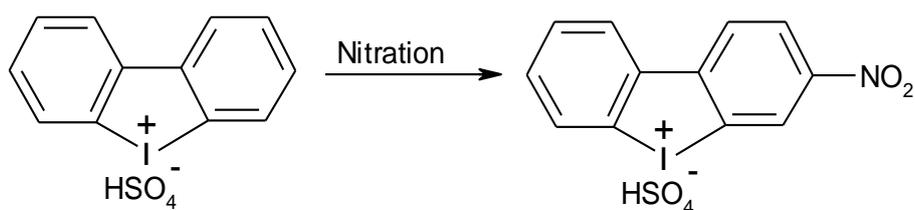
الفصل الكروماترافي دي الطور الألومينا بين خليط من الإيزوميرات , وهما 8,1- ثنائي كلورو-3- نيتروبايفينيلين (1,8-dichloro-3-nitro-biphenylene) و 8,1- ثنائي كلورو-2- نيترو بايفينيلين (1,8-dichloro-2-nitro-biphenylene).

التحليل العنصري لهذين الإيزوميرين , كانت متوافقة مع الصيغة الجزيئية $C_{12}H_8Cl_2NO_2$, كما دلت أطيايف $RMN H^+$ على المواقع 2 و 3 لمجموعة النيترو.

يمكن إستعمال المركب 1،8- ثنائي كلورو-2- نيتروبايفينيلين لإعداد مركبات ذات أهمية كبيرة مثل المركب [4] فينيلين ([4] phenylene) , ولم نتطرق إلى ذلك تجريبيا لضيق الوقت, ولكن يمكن التحقق من ذلك بالعودة الى المراجع.

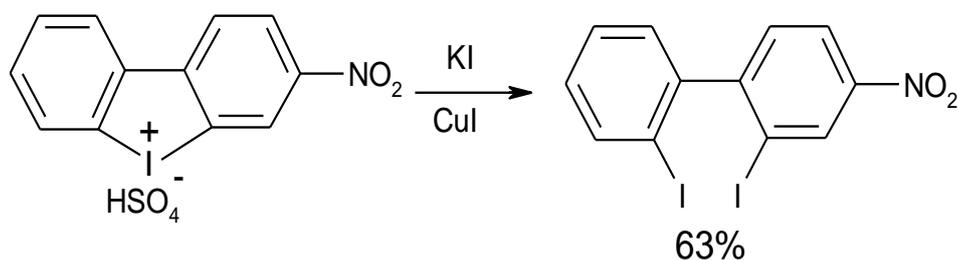
أما فيما يتعلق بهذا العمل تم تحضير بعض المركبات المهمة بإستخدام كبريتات اليودونيوم ثنائي البايفينيلين (biphenylene iodonium sulphate) .

تم الحصول على النيتروبايفينيلين إنطلاقا من ملح اليودونيوم المعروف, والذي تم تحضيره من نترتة 2.2- كبريتات يودونيوم الهيدروجين بايفينيلين (biphenylene-2,2'-iodonium hydrogen sulphate) , والنتيجة هو المركب 2,2' - ثنائي أيودو- 4- نيتروفيينيلين.



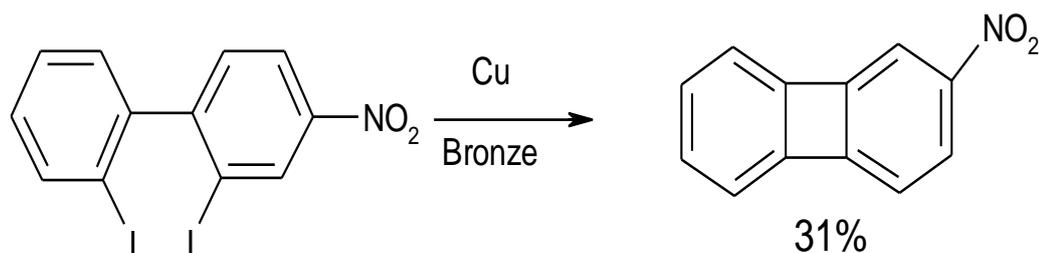
الشكل (83) تفاعل تشكيل المركب 4 - نيترو- 2.2- كبريتات يودونيوم الهيدروجين بايفينيلين

ثم تحويله إلى 2،2'- ثنائي أيودو-4- نيتروفيينيلين (2,2'-diiodo-4-nitrophenylene) عن طريق التفاعل مع يوديد الصوديوم و يوديد النحاس وثنائي المثيل فورم ألدريد المكثف.



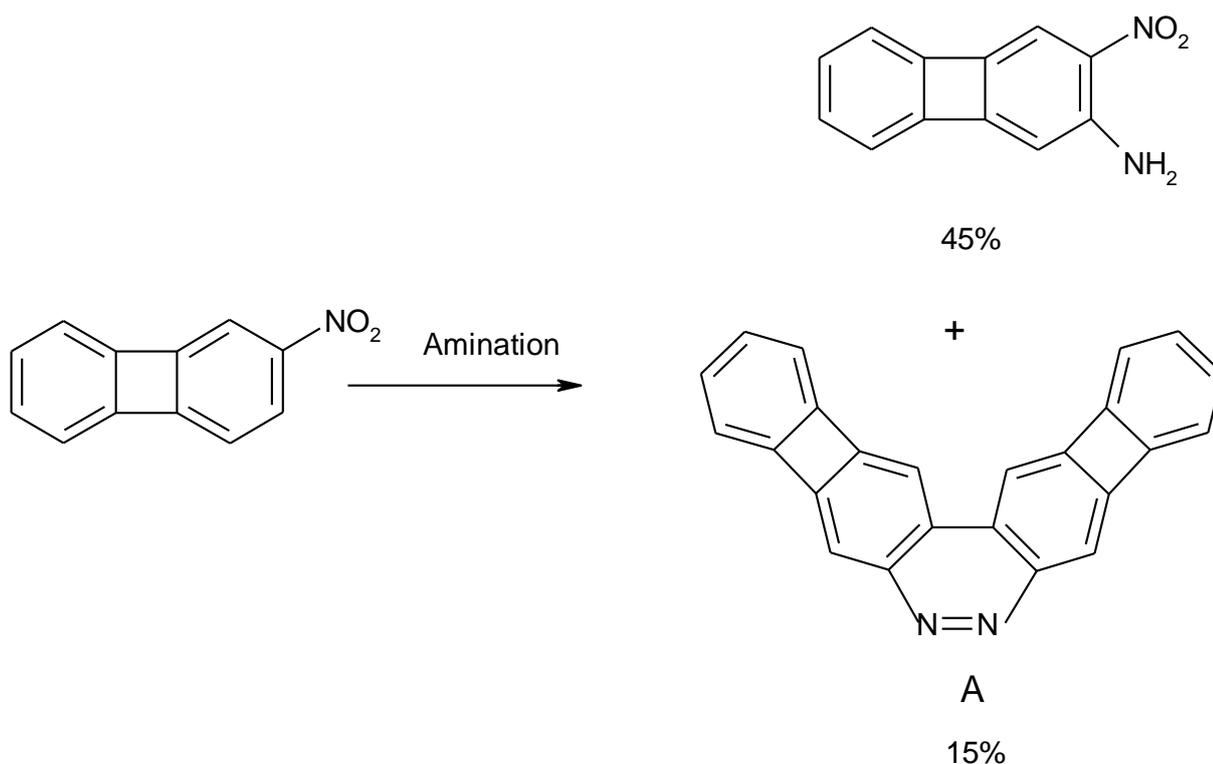
الشكل (84) تفاعل تشكيل المركب - ثنائي أيودو- 4- نيتروفيينيلين

تسخين المركب 2،2'-ثنائي أيودو-4- نيترو فينيل مع النحاس البرونزية عند درجة 240 درجة مئوية أعطى المركب 2- نيترو بايفينيلين بنسبة 31 % .



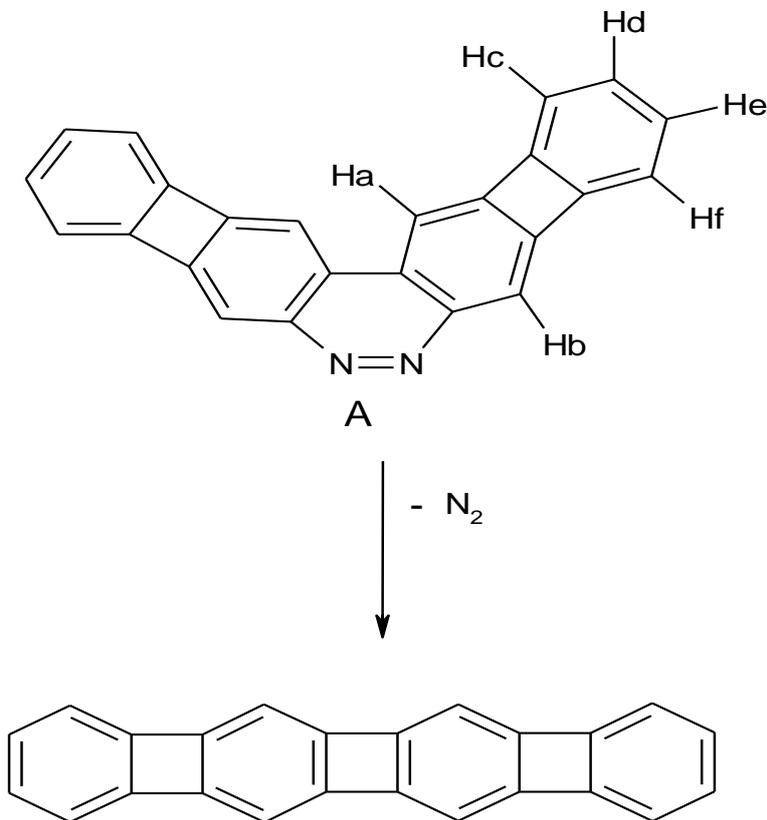
الشكل (85) تفاعل تشكيل المركب 2- نيتروبايفينيلين

معالجة المركب 2- نيترو بايفينيلين (2- nitrobiphenylene) بهيدروكسيل أمين هيدروكلوريد و هيدروكسيد البوتاسيوم (Amination) , وفقا لطريقة بارتون (Barton's method) , أعطى المركب 2- أمينو -3- نيترو بايفينيلين (2-amino-3- nitrobiphenylene) , وظهر ناتج غير متوقع و لكنه ممكن أن يكون مفيد (A) [65]. و المبين في الشكل التالي:



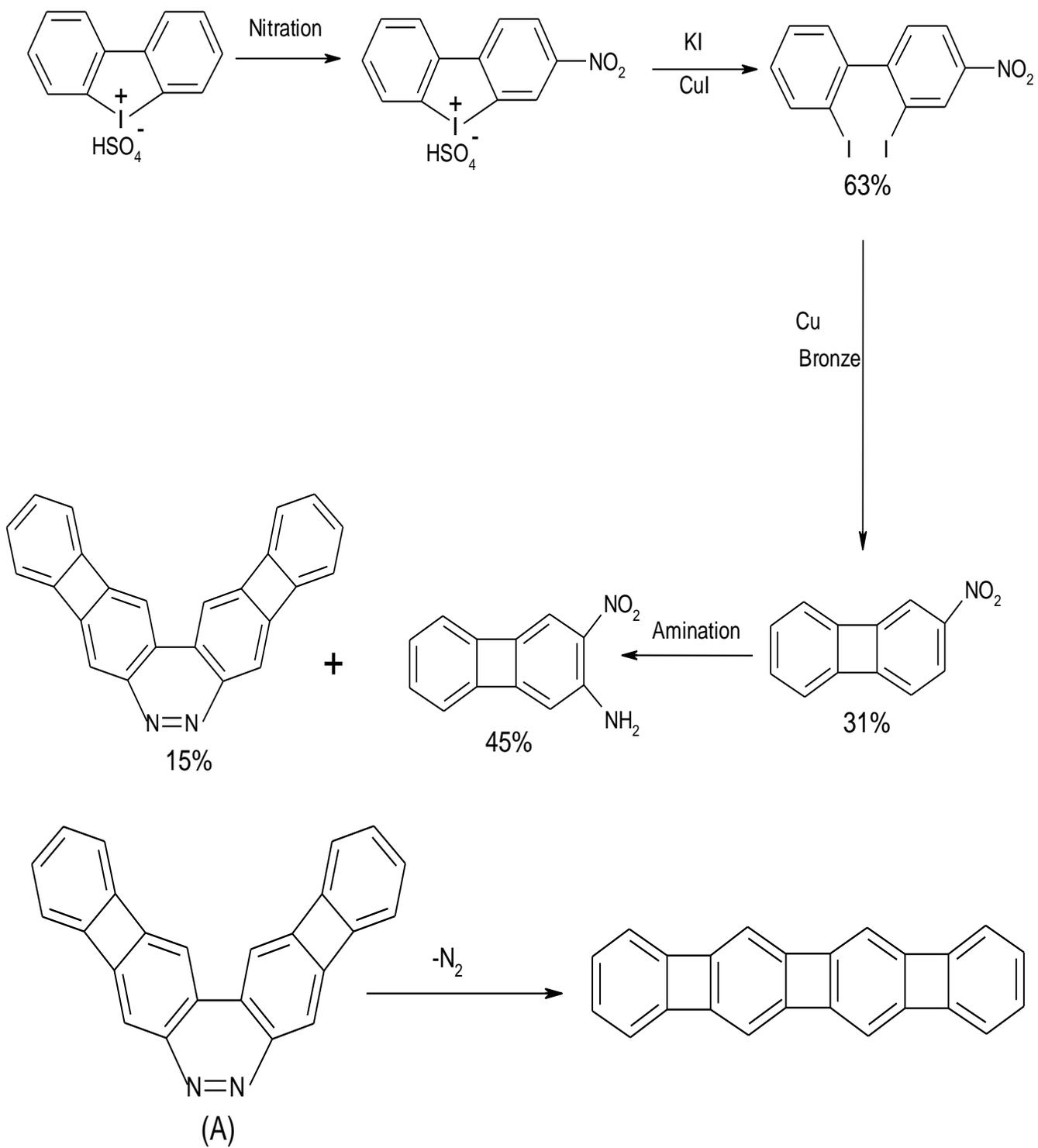
الشكل (86) تفاعل إدخال الأمين مع المركب 2- نيترو بايفينيلين

وقد أظهر الطيف الكتلي ذروة عند القيمة $m/z=328$ و التي تمثل أيون المركب (A) , و ذروة أخرى عند القيمة $m/z=300$ و التي تمثل فقدان 28 وحدة من أيون الأم, و التي يمكن أن تكون للمركب [4] فينيلين.



الشكل (87) تفاعل تشكيل المركب [4] فينيلين

أعطى طيف (RMN) للمركب (A) قيمتين وحيدتين عند 7.30 و 7.83 ppm للبروتونين Ha و Hb على التوالي , و قيمتين متعددتين عند 6.99 و 7.09 للبروتونات c.d.e و f . و يتم تعيين هذاعن طريق المقارنة مع بنزو [c] سينولين. benzo[c]cinnoline . الشكل التالي يبين سلسلة التفاعلات التي تحدث لتشكيل المركب [4] فينيلين.



الشكل (88) تشكيل [4] فينيلين بسلسلة من التفاعلات إنطلاقاً من ثنائي كلورو بايفينيلين

IV-2- القسم التطبيقي النظري

IV-2-A- مقارنة بين الخواص الفيزيائية للبايفينيلين و النفثالين

رغم المجهودات التي بذلت لإعطاء تعريف دقيق للمركبات العطرية , إلا أن الدراسات الجديدة تبين أن بعض المركبات وخاصة المركبات الضد عطرية , والتي تحيد عن قاعدة هوكل , والتي تتميز بنظام إلكترونات $[4n\pi]$ تتصرف في نواحي كثيرة كمركبات عطرية , وخاصة في إستقراريتها , وأطوال الروابط بين ذراتها , وأطياف الرنين النووي المغناطيسي . وأبسط هذه المركبات هو البايفينيلين , والذي كما أشرنا سابقا أن الدراسات بالأشعة x أثبتت أن هذا المركب أروماتي [66].

ولتدعيم هذا الإتجاه نقوم بحساب بعض الخواص الفيزيائية التي تعبر عن الصفة العطرية بواسطة برامج النمذجة (Hyperchem و Gauss- view) , وكذلك نقوم بمقارنتها بأبسط مركب أروماتي متعدد الحلقات وهو النفثالين , ثم نقوم بتعميم هذه الدراسة على المركبات المتعددة البايفينيلين , ومقارنتها بمتعددة النفثالين.

IV-2-B- الخواص الفيزيائية للبايفينيلين و النفثالين المحسوبة ببرنامجي Hyper hem و

Gauss- view

الطاقة الكلية (Kcal/mol)	LUMO (ev)	HOMO (ev)	معامل التجزئة	
32049.17 -	0.26 -	8.71 -	3.05	النفثالين
37893.48 -	0.44 -	8.44 -	3.37	البايفينيلين
$S=1/n$	$n=(HOMO+LUMO)/2$	$\mu = (HOMO-LUMO)/2$	HOMO- LUMO	
0.223 -	4.485 -	4.225 -	8.45 -	النفثالين
-0.225	4.88 -	4.00 -	8.88 -	البايفينيلين

الجدول (9) الخواص الفيزيائية للبايفينيلين و النفثالين المحسوبة ببرنامجي Hyper hem و Gauss-

view

نلاحظ من الجدول أن قيمة الطاقة الكلية للبايفينيلين أكبر من الطاقة الكلية للنفتالين , وهذا دلالة على أن البايفينيلين أقل إستقرار من النفتالين.

إن الفرق بين طاقتي المحطين (HOMO و LUMO) ذات أهمية كبيرة في تقدير إستقرار المركبات الكيميائية, حيث أنه كلما كان الفرق بين طاقتي المحطين كبير كلما كان المركب أكثر إستقرار , حيث أن (HOMO) يمثل القدرة على منح الإلكترونات و (LUMO) يمثل القدرة على إستقبال الإلكترونات.

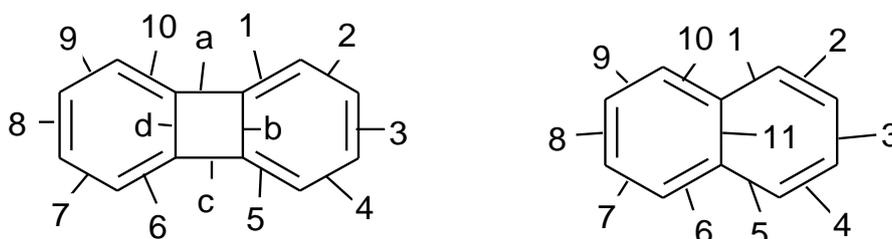
كذلك نصف الفرق بين (HOMO و LUMO) يمثل الكمون الكيميائي (μ) ومقلوب نصف المجموع

(n) يمثل معامل الإستقرارية [67].

حساب أطوال الروابط للبايفينيلين و النفتالين

أطوال الروابط بين ذرات الكربون للبايفينيلين و النفتالين

أطوال الروابط لمركبي النفتالين و البايفينيلين المحسوبة ببرنامج **Hyper hem** مبينة في الجدول التالي



5	4	3	2	1	رمز الرابطة	
1.422	1.373	1.416	1.373	1.422	طول الرابطة بالأنغستروم	النفتالين
1.358	1.426	1.379	1.426	1.358	طول الرابطة بالأنغستروم	البايفينيلين
10	9	8	7	6	رمز الرابطة	
1.422	1.373	1.416	1.373	1.422	طول الرابطة بالأنغستروم	النفتالين
1.358	1.426	1.379	1.426	1.358	طول الرابطة بالأنغستروم	البايفينيلين

d	c	b	a	11	رمز الرابطة	
x	x	x	x	1.419	طول الرابطة بالأنغستروم	النفثالين
1.469	1.480	1.469	1.480	x	طول الرابطة بالأنغستروم	البايفينيلين

الجدول (10) أطوال الروابط للبايفينيلين والنفثالين المحسوبة ببرنامجي

Gauss- view و Hyper hem

نلاحظ من حساب أطوال الروابط للبايفينيلين, أن أطوال الروابط التي تمثل الحلقتين البنزينيتين تكون قيم وسطية بين طول الرابطة الأحادية والثنائية وهذا ما يفسر بوجود الرنين كما في المركبات العطرية التقليدية المشابهة وهو النفثالين, ولكن نلاحظ أن أطوال الروابط للحلقة الرباعية يكون قريب من طول الرابطة الأحادية وذلك لعدم وجود الرنين, و منه نستطيع القول أن البايفينيلين مركب أروماتي ولكن ليس بدرجة أروماتية المركبات العطرية المتعددة الحلقات التقليدية كالنفثالين.

أطياف الرنين النووي المغناطيسي

- أظهرت الجزيئات العطرية وضد العطرية, التي تُكوّن بها دوائر الإلكترونات $[(4n + 2)\pi]$ أو $[4n - \pi]$ على التوالي غير متمركزة - تيارات حلقة حول محيطاتها [69.68].

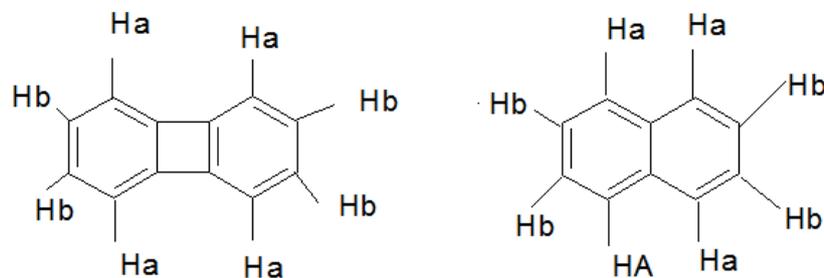
يتسبب إتجاه التيار الحلقي في الجزيء العطري في توليد مجال مغناطيسي مضاد للمجال الخارجي داخل الحلقة (تيار "مضاد للعزم"), بينما يسري التيار الحلقي في الجزيء ضد العطري في الإتجاه المعاكس (تيار "مساير للعزم") [70].

ومنه فإن الرنين النووي المغناطيسي يعتبر من الخواص المهمة في معرفة الخواص الأروماتية لمركب معين.

والدليل الأخر على أروماتية البايفينيلين هي قيم الرنين النووي المغناطيسي المقاسة ببرنامج Gauss- view, حيث أن قيم الإزاحة في أطياف الرنين النووي المغناطيسي لنواة الهيدروجين للمركبات الأروماتية أكبر من قيم المركبات الغير أروماتية وتكون في حدود 7 ppm, حيث نلاحظ أن قيم الإزاحة الكيميائية لبروتونات البايفينيلين تكون أقل بقليل من الإزاحة الكيميائية لبروتونات النفثالين خصوصا القريبة من الحلقة الرباعية.

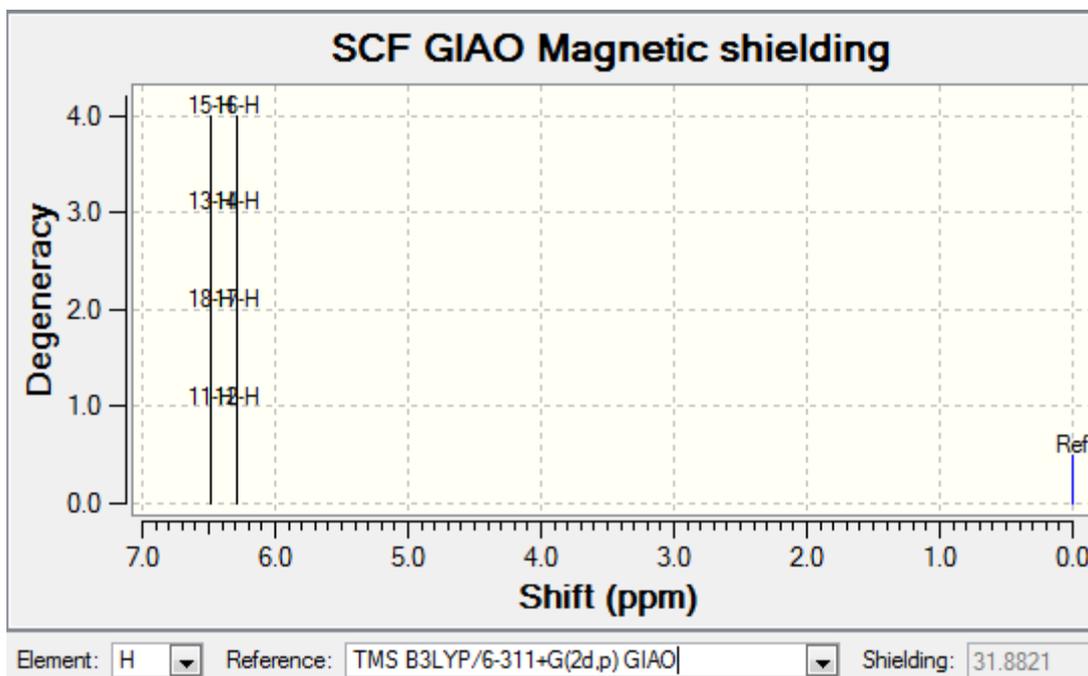
طيف الرنين النووي المغناطيسي للبايفينيلين

- يمثل الجدول التالي قيم أطراف الرنين النووي المغناطيسي لمركبي النفثالين و البايفينيلين التجريبية و النظرية المحسوبة بواسطة برنامج Gauss- view بطريقة DFT B3LYP/6-311+G(2d,p)

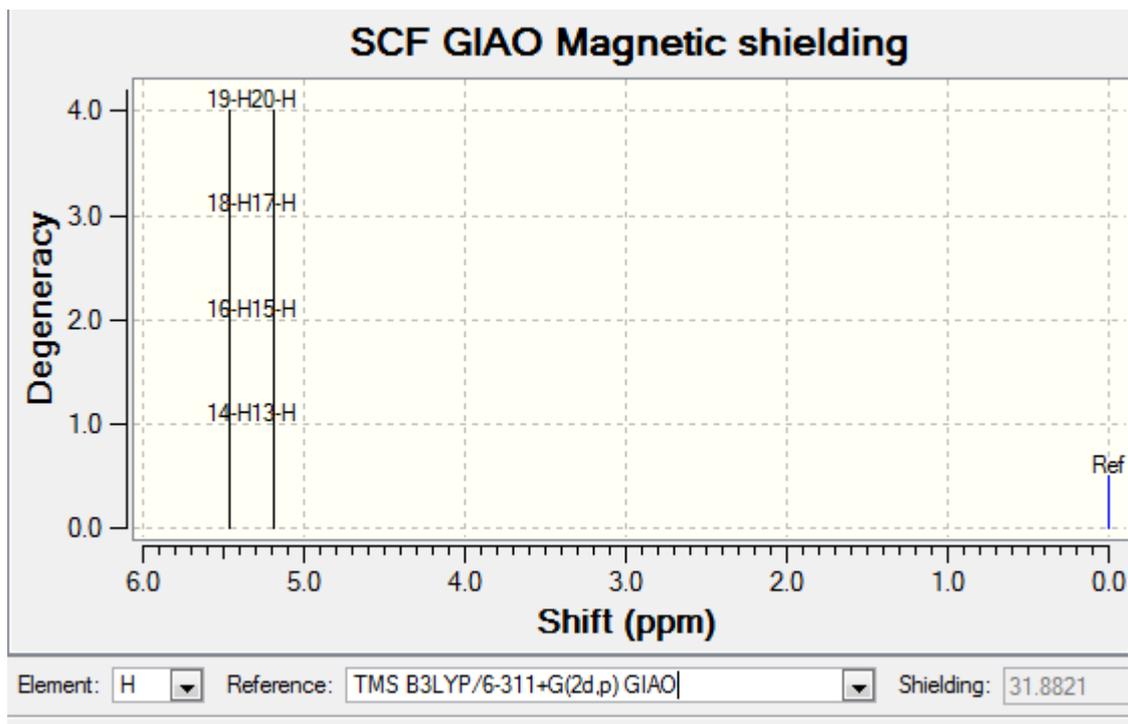


القيم النظرية		القيم التجريبية		
Hb	Ha	Hb	Ha	
6.44	6.66	7.47	8.4	النفثالين
5.64	5.37	6.55	6.66	البايفينيلين

الجدول (11) طيف RMN للبايفينيلين والنفثالين المحسوبة ببرنامجي Gauss- و Hyper hem
view



الشكل (89) طيف الرنين النووي المغناطيسي للنفتالين المحسوب ببرنامج Gauss- view



الشكل (90) طيف الرنين النووي المغناطيسي للبايفينيلين المحسوب ببرنامج Gauss- view

IV-2-C- المقارنة بين النفثالين و البايفينيلين و التلوث

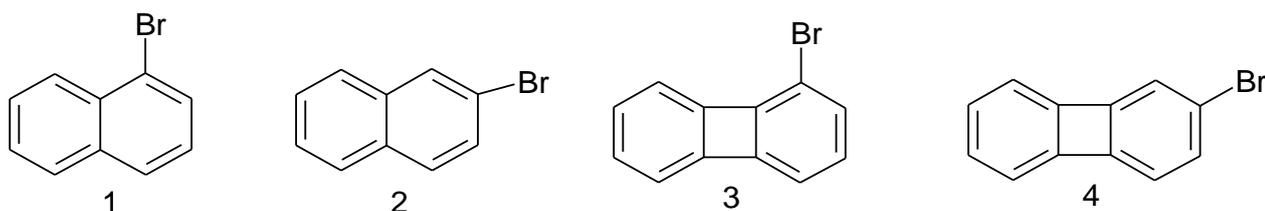
الخواص الفيزيائية والكيميائية كمعامل التقسيم لها تأثيرا في التحلل البيولوجي. معامل التقسيم هو نسبة تركيز الملوثات التي تمتصها المياه المستقبلية وتركيز المواد الملوثة الذائبة في السائل. أي أنه كلما نقصت نسبة هذا المعامل زادت نسبة التلوث في الماء [71]. كما تعتبر المركبات العطرية متعدّدة الحلقات كملوثات ثابتة نظرا لتمييزها بالإستقرارية , ومن حساب الخواص الفيزيائية للنفثالين والبايفينيلين نلاحظ أن البايفينيلين قريب جدًا من النفثالين من حيث درجة التلوث, كما أن معامل التقسيم للبايفينيلين أكبر قليلا من معامل التقسيم للنفثالين, ومن دراسة الخواص الفيزيائية و الطيفية للنفثالين والبايفينيلين نلاحظ التقارب الكبيرين للمركبين في جميع الخواص وبما أن للتلوث علاقة مباشرة بالخواص الفيزيائية فإنه إحتمال كبير أن النفثالين والبايفينيلين يمتازان بنفس التأثير على البيئة سواء كان في الهواء أو الماء أو التربة . IV-2-E- المقارنة بين التوجيه في تفاعلات النفثالين و

تفاعلات البايفينيلين

- كما أشرنا سابقا فإن التوجيه بالنسبة للإستبدال الإلكتروفيلي في النفثالين عموما يكون في الموقع 1 أما التوجيه في البايفينيلين فيكون في الموقع 2 و لتدعيم هذه النتائج التجريبية نقوم بدراسة المثال التالي و هو تفاعل الإستبدال الإلكتروفيلي للنفثالين والبايفينيلين (البرمنة Br).

ونقوم بحساب بعض الخواص الفيزيائية للمركبات التالية بواسطة برنامج Hyperchem

- المركب 1:- برومو نفثالين - المركب 2 :- 2-برومو نفثالين - المركب 3:- برومو بايفينيلين - المركب 4:- 2-برومو بايفينيلين



الشكل (91) مركبات برومو نفثالين و برومو بايفينيلين في الوضعين 1 و 2

والنتائج مدونة في الجدول التالي

HOMO	الطاقة الكلية	
8.84 -	39879.34 -	1- برومو نفثالين
8.91 -	39880.88 -	2- برومو نفثالين
8.63 -	45715.33 -	1- برومو بايفينيلين
8.62 -	45714.91-	2- برومو بايفينيلين

الجدول (12) الخواص الفيزيائية للنفثالين و البايفينيلين المستبدلة في الوضع 1 و 2

تحليل النتائج

- نلاحظ من الجدول أن قيمة الطاقة الكلية للمركب (1) أقل من الطاقة الكلية للمركب (2) , أي أن المركب (1) يكون أكثر استقراراً من المركب (2) , وكذلك بالنسبة للمركب (3) حيث أن الطاقة الكلية للمركب (3) أكبر من الطاقة الكلية للمركب (4) , أي أن المركب (4) يكون أكثر استقراراً من المركب (3) و هذا ما يفسر توجه الاستبدال الإلكتروني في النفثالين نحو الوضع (1) والبايفينيلين نحو الوضع (2) , ونفس الشيء بالنسبة لقيمة طاقة المحط (HOMO) , حيث أن الاستبدال الإلكتروني فيلي هو مزج بين (HOMO) للمركب الأروماتي و (LUMO) للإلكتروفيل, حيث نلاحظ أن قيمة (HOMO) للمركب (1) أكبر من قيمة (HOMO) للمركب (2) , أي أن المزج يكون أكثر فعالية في الحالة الثانية عندما يكون التوجيه إلى الوضع (1) في النفثالين , أما بالنسبة للمركب 3 فإن قيمة (HOMO) تكون أقل من المركب (4) وهذا يدل على أن المزج يكون فعالاً في المركب (4) أكثر من المركب (3) , أي أن التوجيه في البايفينيلين يكون في الوضع (2).

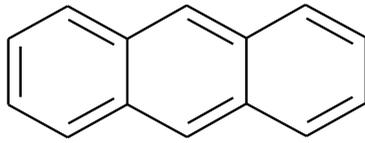
المقارنة بين متعددة النفثالين و متعددة البايفينيلين

- في الجزء السابق درسنا مقارنة بين البايفينيلين و النفثالين , و لاحظنا أنه رغم أن الخواص الفيزيائية للبايفينيلين تكون قريبة من النفثالين إلا أن الحلقة الرباعية لها تأثير في الخواص الفيزيائية , وبالتالي الإستقرارية , ودرجة العطرية ونعمل في هذا الجزء بمقارنة بين بعض المركبات الناتجة عن إضافة حلقة رباعية أو حلقة عطرية للنفثالين وما يقابلها من إضافة حلقة رباعية أو حلقة عطرية للبايفينيلين , و حساب الخواص الفيزيائية و الطيفية لهذه المركبات , ومن تم احتمال تأثيرهم على البيئة.

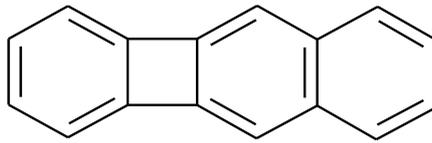
IV-F-2- الخواص الفيزيائية للمركبات المدروسة المحسوبة ببرنامجي

Gauss- view و Hyper hem - المركبات المدروسة هي:

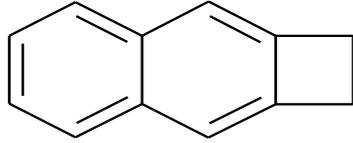
- المركب 1: - إلتحام حلقة بنزين مع النفثالين.
- المركب 2: - إلتحام حلقة بنزين مع البايفينيلين.
- المركب 3: - إلتحام حلقة رباعية مع النفثالين.
- المركب 4: - إلتحام حلقة رباعية مع البايفينيلين.
- المركب 5: - إلتحام مركبين من النفثالين.
- المركب 6: - إلتحام مركبين من البايفينيلين.
- المركب 7: - إلتحام غير مباشر لمركبين من النفثالين.
- المركب 8: - إلتحام غير مباشر لمركبين من البايفينيلين.
- المركب 9: - إلتحام مركبين من النفثالين بينهما حلقة رباعية.
- المركب 10: - إلتحام 10 مركبين من البايفينيلين بينهما حلقة رباعية



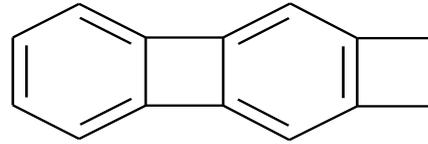
1



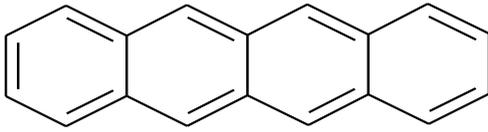
2



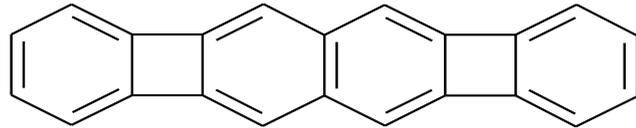
3



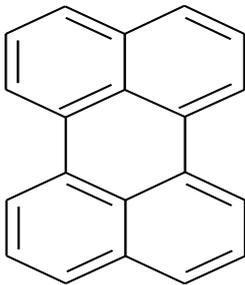
4



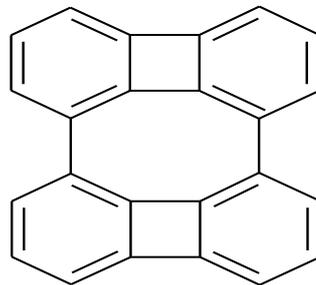
5



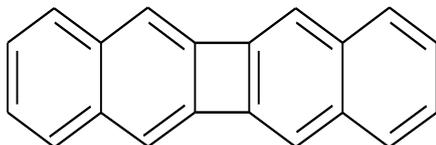
6



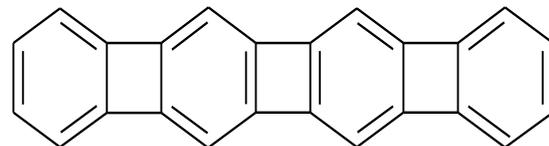
7



8



9



10

الشكل (92) صيغ مركبات متعددة النفتالين والبايفينيلين المدروسة

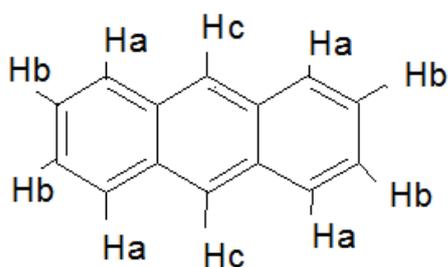
الطاقة الكلية Kcal/mol	LUMO ev	HOMO ev	معامل التجزئة أو كتانول / ماء	
44484.84 -	0.84 -	8.12 -	1.75	1
50326.72 -	0.50 -	8.47 -	1.29	2
38561.34 -	0.13 -	8.71 -	1.48	3
44393.60 -	0.48 -	8.19 -	1.02	4
56918.81 -	1.23 -	7.75 -	1.82	5
68602.42 -	0.82 -	8.16 -	0.91	6
62830.54 -	1.16 -	7.86 -	1.36	7
74496.87-	0.99 -	8.20 -	0.45	8
62769.41-	0.66 -	8.51 -	1.36	9
74427.07-	1.22 -	7.69 -	0.45	10

الجدول (13) الخواص الفيزيائية لمتعددة النفثالين ومتعددة البافينيلين

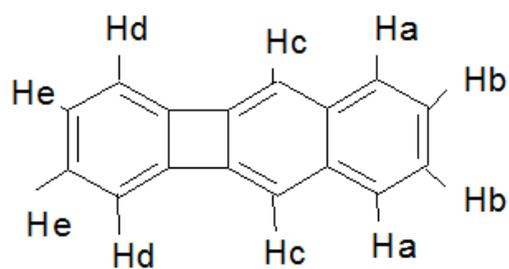
S=1/n	n=(HOMO+LUMO)/2	$\mu = (\text{HOMO}-\text{LUMO})/2$	HOMO-LUMO	
0.2232141-	4.48 -	3.64 -	7.28 -	1
0.2229654 -	4.485 -	3.985 -	7.97 -	2
0.2262443 -	4.42 -	4.29 -	8.58 -	3
0.2306805 -	4.335 -	3.855-	7.71 -	4
0.3067485 -	3.26 -	4.49 -	8.98 -	5
0.2227171-	4.49 -	3.67 -	7.34 -	6
0.2217295 -	4.51-	3.35 -	6.7 -	7
0.2176279 -	4.595 -	3.605 -	7.21 -	8
0.2181025 -	4.585 -	3.925 -	7.85 -	9
0.2244669 -	4.455-	3.235 -	6.27 -	10

تابع الجدول (13) الخواص الفيزيائية لمتعددة النفثالين ومتعددة البافينيلين

قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 1 و2



1

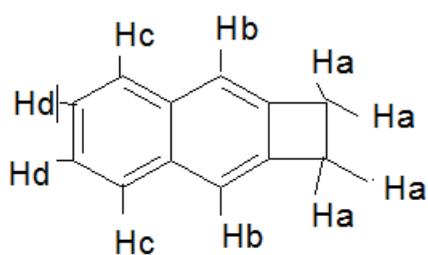


2

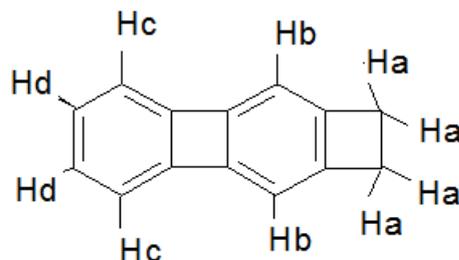
He	Hd	Hc	Hb	Ha	
/	/	7.11	6.83	6.47	1
5.90	5.70	5.61	6.19	6.25	2

الجدول (14) قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 1 و 2

قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 3 و 4



3

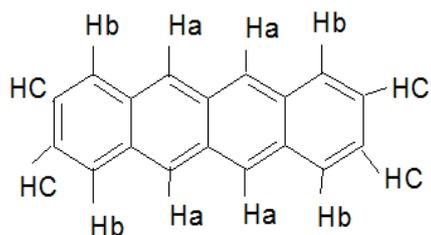


4

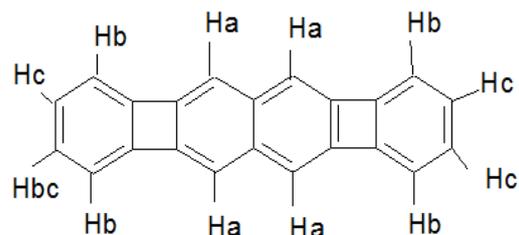
Hd	Hc	Hb	Ha	
6.37	6.58	6.00	2.72	3
5.49	5.18	5.03	2.33	4

الجدول (15) قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 3 و 4

قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 5 و 6



5

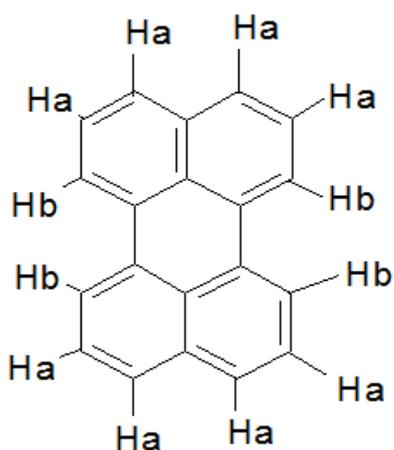


6

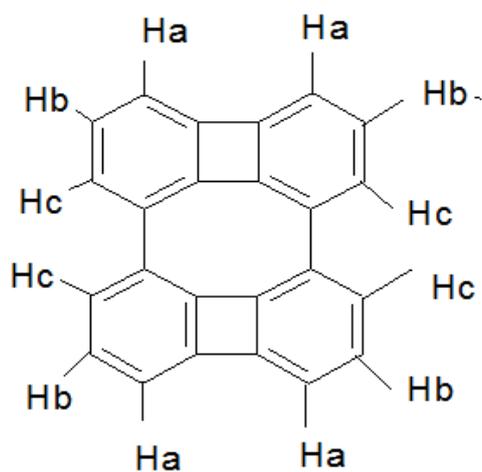
Hc	Hb	Ha	
6.43	6.87	7.38	5
5.81	5.55	5.34	6

الجدول (16) قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 5 و6

قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 7 و8



7

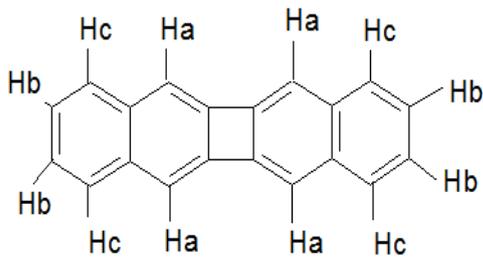


8

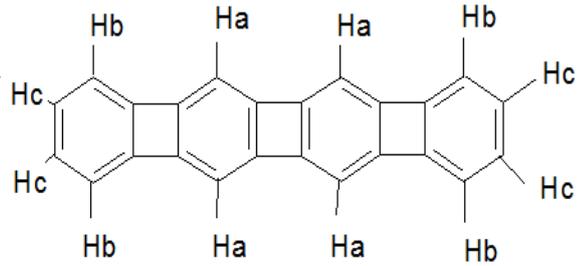
Hc	Hb	Ha	
x	7.24	6.50	7
5.47	5.41	4.99	8

الجدول (17) قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 7 و8

قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 9 و 10



9

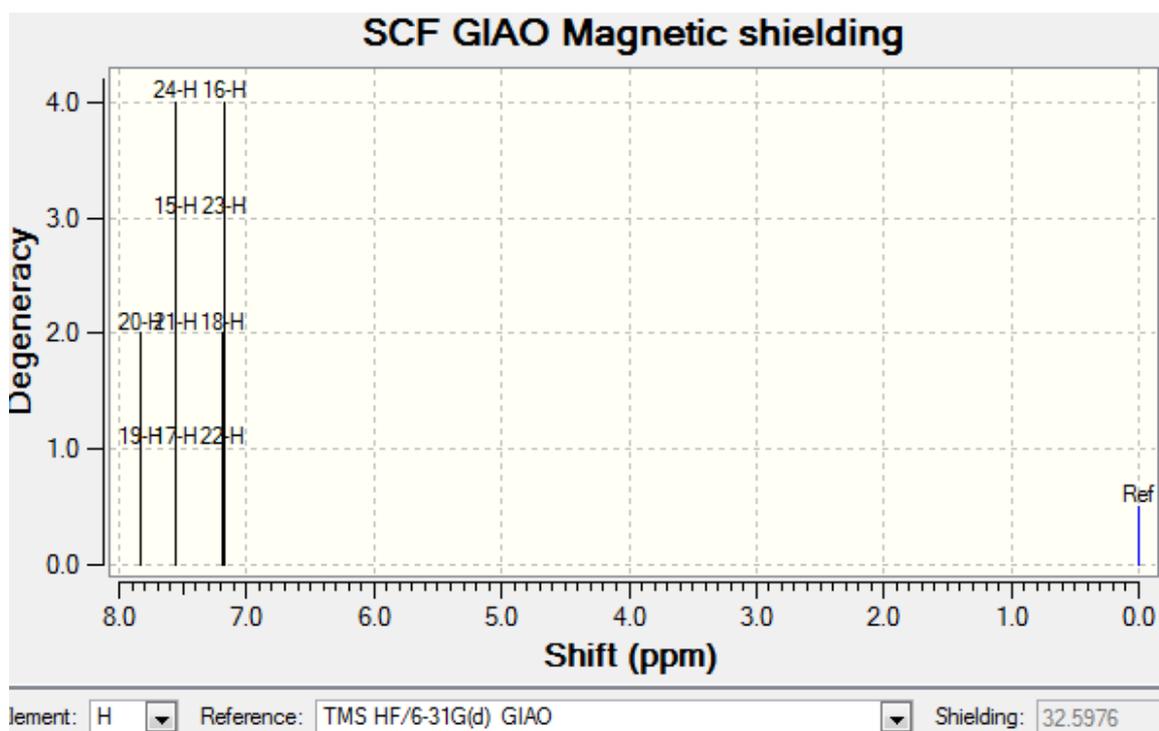


10

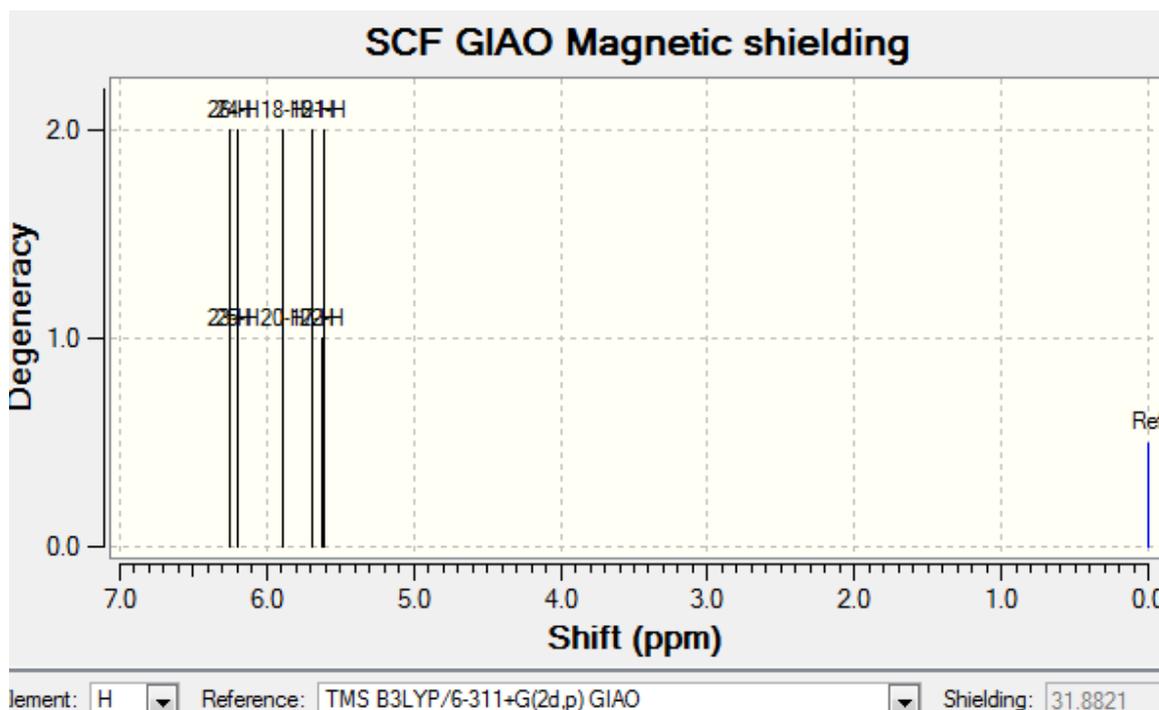
Hc	Hb	Ha	
6.40	6.30	5.93	9
5.46	5.03	4.80	10

الجدول (18) قيم الرنين النووي المغناطيسي للمركبين 9 و 10

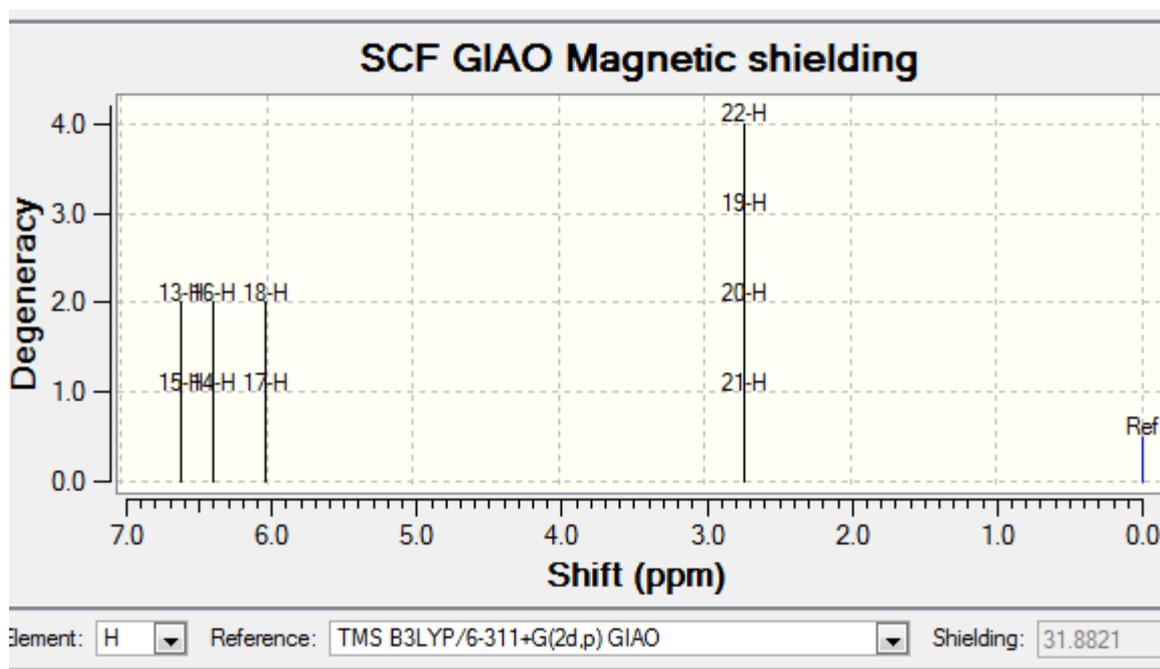
و أطياف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات المدروسة مبينة في الأشكال التالية



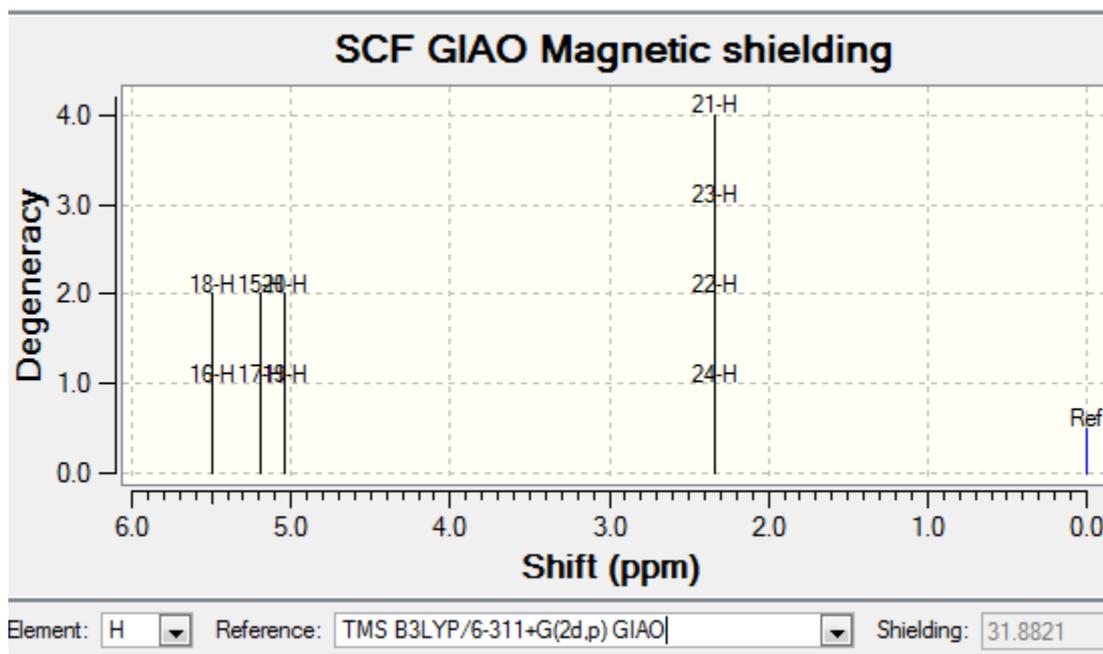
الشكل (93) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 01 المحسوب ببرنامج و Gauss-view



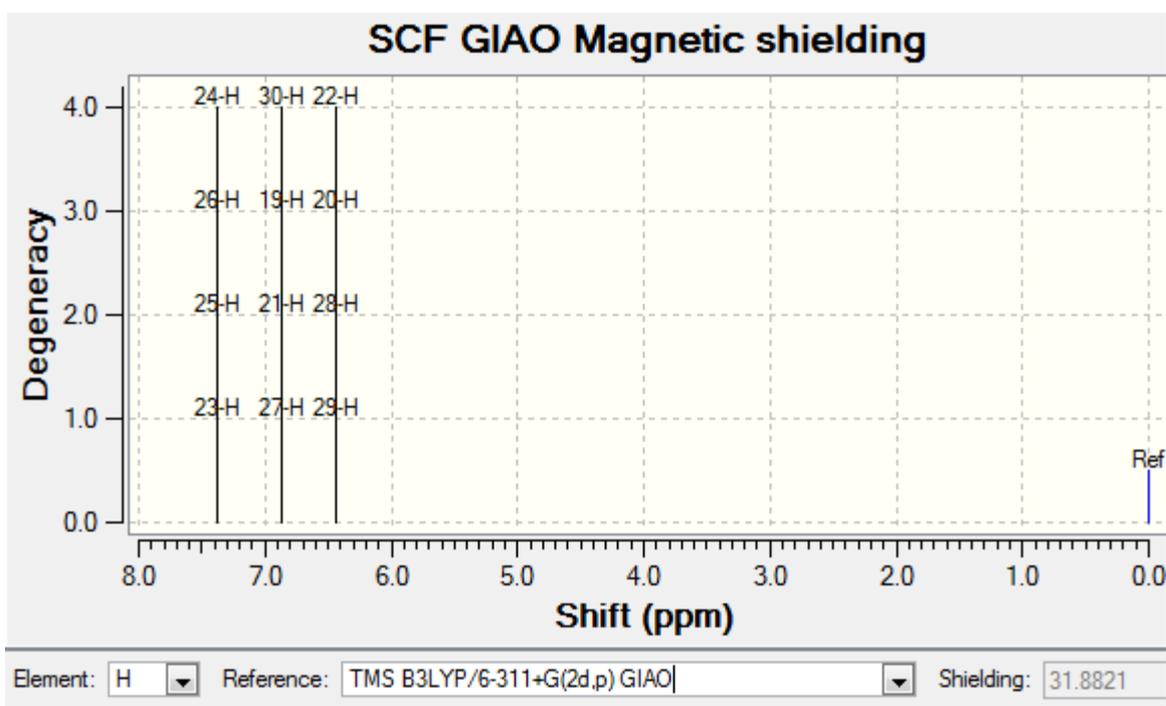
الشكل (94) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 02 المحسوب ببرنامج و Gauss-view



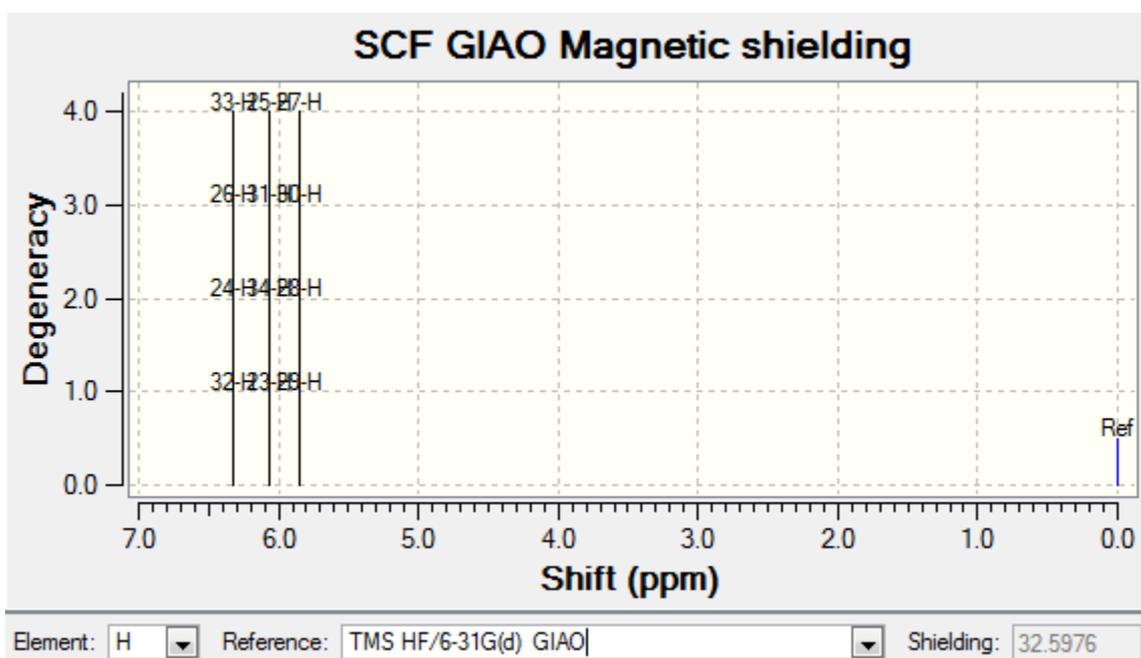
الشكل (95) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 03 المحسوب ببرنامج و Gauss- view



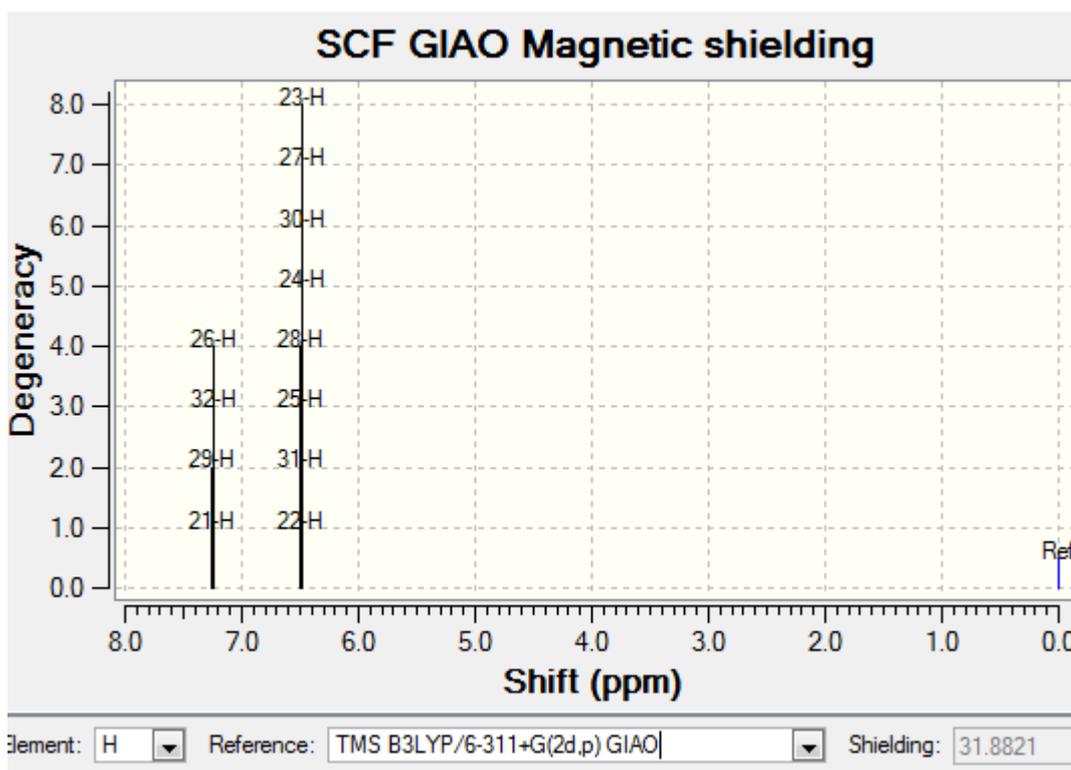
الشكل (96) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 04 المحسوب ببرنامج و Gauss- view



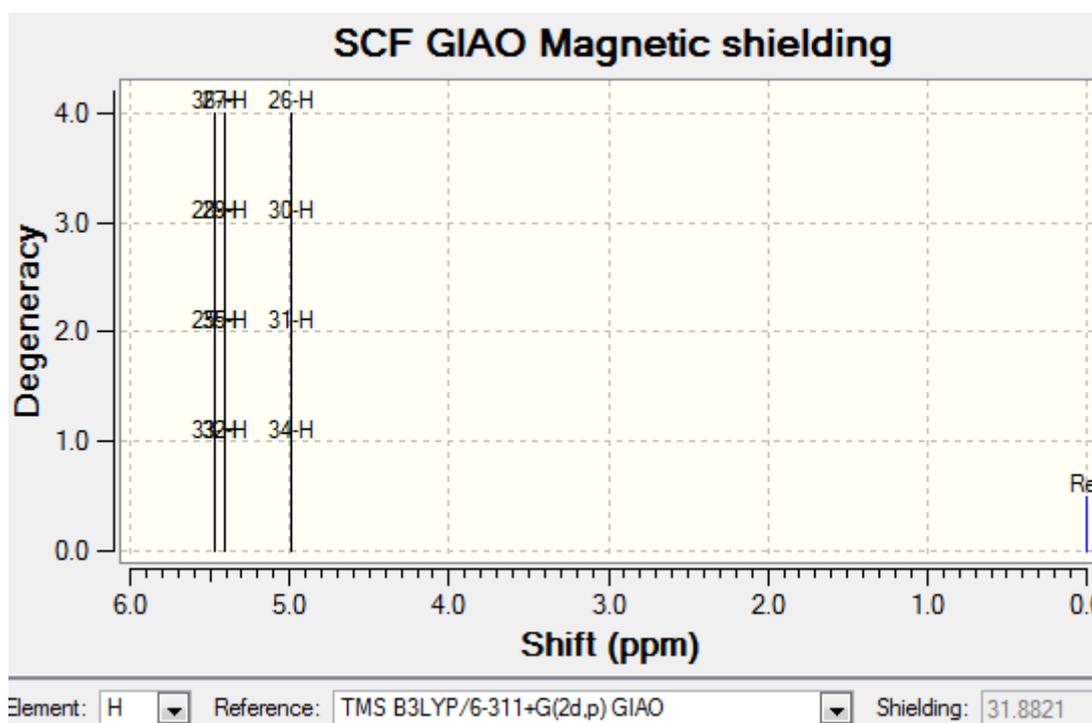
الشكل (97) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 05 المحسوب ببرنامج و Gauss- view



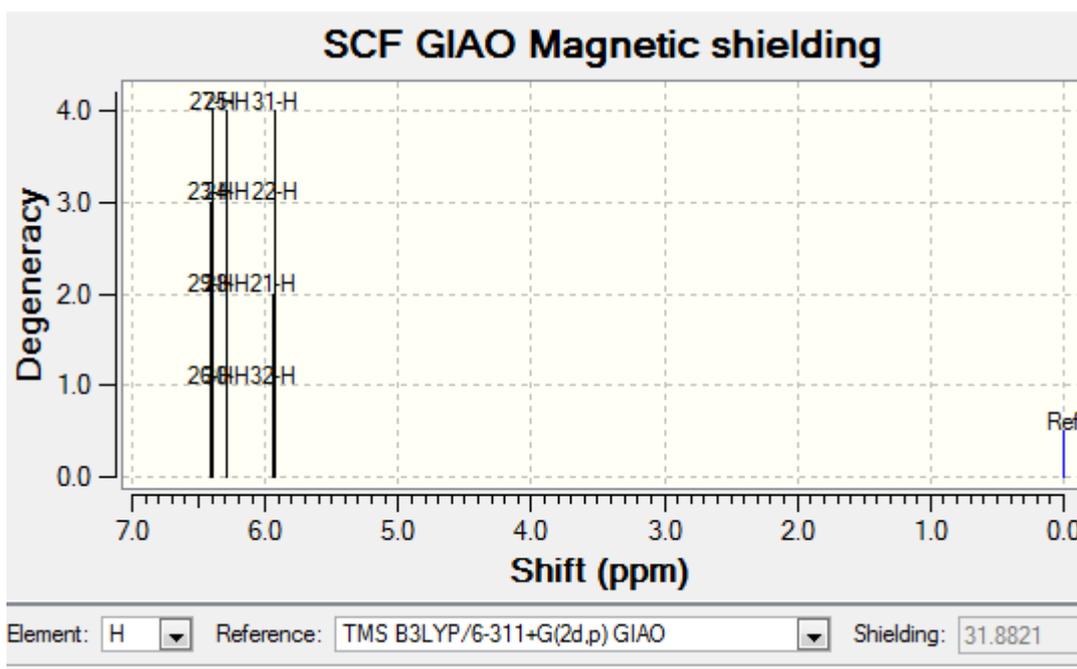
الشكل (98) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 06 المحسوب ببرنامج و Gauss- view



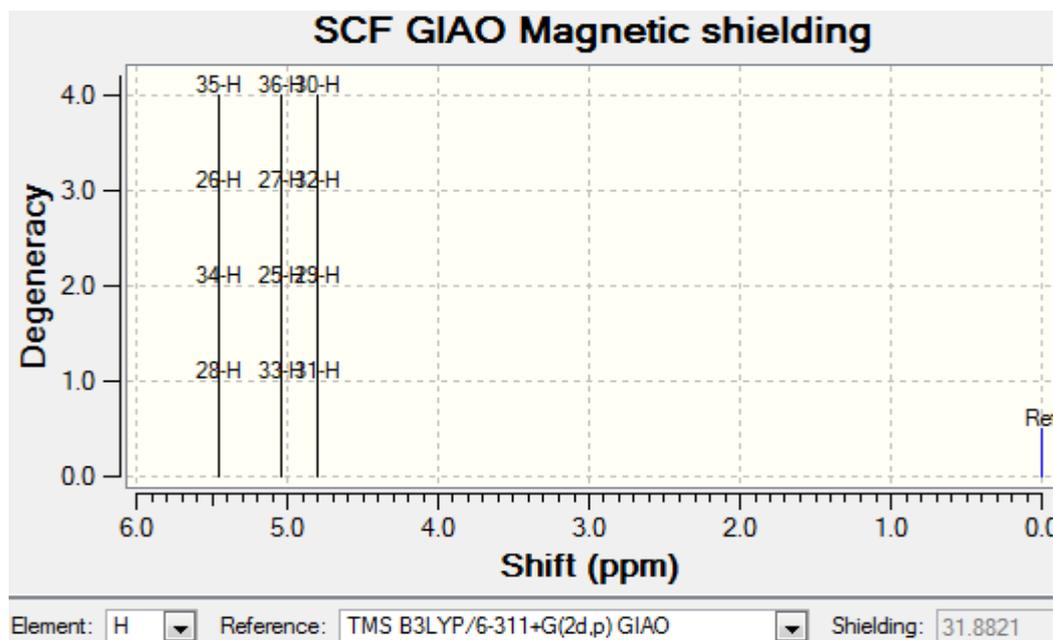
الشكل (99) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 07 المحسوب ببرنامج و Gauss- view



الشكل (100) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 08 المحسوب ببرنامج و Gauss- view



الشكل (101) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 09 المحسوب ببرنامج و Gauss- view



الشكل (102) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 10 المحسوب ببرنامج و Gauss- view

F-2-IV- تحليل النتائج المتحصّل عليها

- نلاحظ من خلال النتائج المتحصّل عليها أنّ المركّبات التي هي من عائلة البايفينيلين , ورغم التأثير الذي تحدّثه الحلقة الرباعية في الخواص الفيزيائية والطيفية بالمقارنة مع المركّبات العطرية التقليدية , إلا أنّ خواصّها الفيزيائية والطيفية تكون قريبة منها وبالتالي بما أنّ التأثير على البيئة له إرتباط مباشر بالخواص الفيزيائية فإن تأثير المركّبات العطرية الغير تقليدية من عائلة البايفينيلين له نفس التأثير مثل المركّبات العطرية التقليدية من عائلة النفثالين.

IV -I-3- الأجهزة و المحاليل المستعملة و طريقة تحضيرها

- النتائج المتحصّل عليها تم حسابها بالأجهزة و الطرق التالية
- جهاز مطيافية الكتلة الحديث AET MS9 .
- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR- Perkin-Elmer 1420 .
- جهاز الرنين النووي المغناطيسي jeol Gx270- RMN و نستعمل محلول $CDCl_3$ كمذيب و TMS كمحلول مرجعي.

- طريق الفصل بالطبقة الرقيقة للكروماتوغرافيا TLC بإستعمال صفائح من السيليكا وتستعمل لفحص خليط التفاعل في كل تفاعل .

- كروماتوغرافيا العمود دوالطور الساكن (هلام السيليكا) . (60-120 mesh; BHD).
- هلام السيليكا Kieselgel (Mark 60H) وأكسيد الألومنيوم (BDH). aluminum oxide
- البترول الخفيف درجة غليانه من 60 - 80 درجة مئوية.
- تم إجراء التجارب في مدرسة الكيمياء بمخبر التحليل العنصري بريستول بالمملكة المتحدة.

School of Chemistry Microanalytical Laboratory, Bristol (UK).

تحضير 2,2'-ثنائي كلورو-6,6'-ثنائي نيترو بايفينيل

(2,2'-Dichloro-6,6'-dinitrophenyl) .

- تم تسخين (20 غ , 104.2 ملليمول) من المركّب (1,2-dichloro-3-nitrobenzene) في درجة 250 درجة مئوية في حمام من زيت السيليكون, ويتم إضافة 14 غ من البرونز النحاسي لمدة 30 دقيقة على شكل قطع صغيرة مع التحريك في كل مرّة بإستعمال قضيب من النحاس ثم الإحتفاض بخليط التفاعل لمدة 30 دقيقة أخرى في درجة حرارة من 250- 260 درجة مئوية , وبعد ذلك نقوم بالتبريد والإستخلاص مع الأسيتون المغلي , ثم نرشح ونقوم بعملية تبخير المرشّح , وإعادة بلورة الناتج الخام بواسطة الإيثانول, و إستخدام الفحم, لإعطاء مركّب 2,2'-ثنائي كلورو-6,6'-ثنائي نيترو بايفينيل في

شكله النقي, حيث نتحصل على 10.4 غ بنسبة 64 % على شكل بلورات بنية ودرجة إنصهاره 172-171 درجة مئوية.

$^1\text{H NMR}$, $\delta = 7.81$ (2H, dd, H-3/H-3'), 7.59 (2H, t, H-4/H-4') and 8.21 (2H, dd, H-5/H-5'), $J_{3,4} = 7.48\text{Hz}$, $J_{3,5} = 0.64\text{Hz}$ and $J_{4,5} = 7.48\text{Hz}$. MS m/z 312(7, M^+), 266(100, $\text{M}^+ - \text{NO}_2$). Anal. Found : C, 45.95 ; H, 1.93; Cl, 23.54 ; N, 8.76. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$: C, 46.03 ; H, 1.93 ; Cl, 22.65 ; N, 8.95.

- تحضير 2,2- ثنائي أمينو-6,6- ثنائي كلورو بايفينيل

(2,2'-Diamino-6,6'-dichlorobiphenyl)

a- نستعمل كلوريد القصدير (SnCl_2) , نقوم بتسخين المحلول 2,2- ثنائي كلورو-6,6 - ثنائي نيترو بايفينيل بكمية (1 غ. 3.19 ميليمول) , في حمام مائي مع ثنائي القصدير, و 5 غ من هيدرات الكلوريد و 15 مل من الإيثانول و 10 مل من كلور الهيدروجين لمدة ساعة من الزمن , ثم نقوم بإستخلاص الناتج القلوي بمحلول هيدروكسيد الصوديوم بواسطة الإيثير, وبإعادة بلورة الناتج نحصل على 0.68 غ بنسبة 72% بدرجة إنصهار 203-202 درجة مئوية وهو المركب 2,2- ثنائي أمينو-6,6- ثنائي كلورو بايفينيل. $^1\text{H NMR}$, δ 6.71 (2H, d, H-3/H-3'), 7.14 (2H, t, H-4/H-4'), 6.92 (2H, dd, H-5/H-5') and 2.99 (4H, br, 2 NH_2), $J_{3,4} = 7.90\text{Hz}$, $J_{3,5} = 1\text{Hz}$ and $J_{4,5} = 7.90\text{Hz}$. MS m/z 252(51, M^+), 216(100), 181(13). Anal Found: C, 56.63 ; H, 4.08 ; Cl, 29.70 ; N, 10.94. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$: C, 56.94; H, 3.98 ; Cl, 28.01 ; N, 11.06 %.

b- عن طريق النيكل راني و (3.13 غ. 10.0 ميليمول) من المركب ثنائي نيترو-6,6 - ثنائي كلورو بايفينيل (2,2'-Dichloro-6,6'-dinitrobiphenyl) في 80 مل من الإيثانول الساخن , حيث تم التعامل مع 4 مل من هيدرات الهيدرازين والنيكل راني بإجزاء صغيرة حتى حدوث التفاعل, وبعد ذلك نقوم بالتسخين في حمام مائي لمدة 30 دقيقة, ثم نقوم بترشيح الناتج بكمية 2.3 غ ونسبة 91% ذو درجة الإنصهار 203-202 درجة مئوية وهو المركب 2,2- ثنائي أمينو-6,6 - ثنائي كلورو بايفينيل.

أعطت بعض النتائج المماثلة خليط من المركب 2,2- ثنائي أمينو-6,6 - ثنائي كلورو بايفينيل و 1,10- ثنائي كلوربنزو [c] سينولين (1,10-dichlorobenzo [c] cinnoline).

في هذه الحالة نقوم بتسخين الناتج الخام مع محلول حمض الهيدروليك المميع بنسبة 1:9 حمض - ماء على الترتيب , ونقوم بالتبريد والترشيح ثم معالجة المرشح بالفحم النشط وتحييدها بالأمونيا لإعطاء

المركب 2,2 - ثنائي أمينو -6, 6 - ثنائي كلورو بايفينيل وبعدها على المركب 1, 10 - ثنائي كلوربنزو [c] سينولين دوللون البرتقالي العميق , درجة إنصهار 112 - 114 درجة مئوية.

تحضير 10,1 - ثنائي كلوربنزو [c] سينولين (1,10-Dichlorobenzo [c] cinnoline)

- تم معالجة المركب ثنائي الأمين (1.15 غ, 4.54 ميليمول) في 60 مل من البنزين الجاف مع (phenyliodosodiacetate) بكمية (3.25 غ, 10.41 ميليمول) ويتم الإحتفاض بالنتائج لمدة يومين في درجة حرارة الغرفة ووجود النيتروجين , ثم غسل المرشح بمحلول كربونات الصوديوم بنسبة 5 % و المجففة على كبريتات المغنيزيوم والتبخير تحت ضغط منخفض .

الكروماتوغرافيا أعطت بقايا من الأمونيا والبنزين والمركب 1, 10 - ثنائي كلوربنزو [c] سينولين بكمية (0.79 غ, 70%) دو اللون البرتقالي العميق و درجة إنصهار من 112 - 114 درجة مئوية.
¹H NMR, δ 7.94 (2H,dd, H-3/H-8), 7.86 (2H,t, H-4/H-7) and 8.46 (2H, dd, H-2/H-9), J_{3,4}=7.91Hz, J_{3,5}=1.5Hz and J_{4,5}=7.91Hz. MS m/z 248 (62, M⁺), 220 (100, M⁺ - N₂), 185(29), 149(19), 150(90). Anal. Found : C, 57.81 ; H, 2.34 ; Cl, 28.60 ; N, 11.28. Calcd for C₁₂H₆Cl₂N₂ : C, 57.86 ; H, 2.43 ; Cl, 28.46 ; N, 11.25%.

تحضير 10,1 - ثنائي كلوربنزو [c] سينولين-5-أوكسيد

(1,10-Dichlorobenzo[c]cinnoline-5-oxide)

- تم إدابة (0.200 غ, 0.80 ميليمول) من المركب (1,10-dichlorobenzo[c]cinnoline) , في 6 مل من حمض الخل و 01 مل من بيروكسيد الهيدروجين ثم نقوم بتسخين الخليط في حمام مائي مع التحريك عند درجة 80 درجة مئوية لمدة 8 ساعات .
- عند تشكل المادة الصلبة, تم القيام بعملية تبريد الخليط وتنقيته, وبعد ذلك نقوم بتجفيفها وإعادة بلورتها بالبنزين لتعطي الناتج المطلوب , على شكل بلورات صفراء وكمية (0.180 غ, 90 %) و درجة إنصهار 101-102 درجة مئوية و هو المركب 10,1 - ثنائي كلوربنزو [c] سينولين-5-أوكسيد.

Mass spectrum m/z (%) 264, 266 (56, 37, M⁺), 248, 249 (70, 47, M⁺-O), 220 .
222 (95, 65, M⁺-N₂), 185 (34), 150 (100), 84 (95). ¹H NMR, δ 7.71 - 7.96(5H,m), 8.63 – 8.66.(1H,d,d).

Anal. Found : C, 54.25; H, 2.13; N; 11.12; Cl, 26.90. Calcd for C₁₂H₆N₂Cl₂O: C, 54.19; H, 2.27; N; 10.53; Cl, 26.66.

تحضير 2, 2- ثنائي كلورو-6, 6- ثنائي أيودو بايفينيل

(2,2`-Dichloro-6,6`-diiodobiphenyl)

- تم خلط كمية (13.58 غ. 53.67 ميليومول) من المركب 2,2- ثنائي أمينو- 6, 6- ثنائي كلورو بايفينيل مع 74 مل من حمض الكلويهدريك و 74 مل من الماء مع حمض التيترازوتيزاد (tetrazotised) في الدرجة الصفر مئوية ثم نضيف 11.29 غ من الصوديوم في 30 مل الماء إلى الخليط ببطئ , و بعد ذلك نضيف 41.88 غ بتركيز 5% يوديد البوتاسيوم (KI) ومحلول الكبريت (H₂SO₄) , ونقوم بتحريك الخليط لمدة ساعة واحدة, في درجة حرارة أقل من 10 درجة مئوية و بعد ذلك نقوم بإعادة بلورة الناتج الخام مع الإيثانول, والناتج كان عبارة عن بلورات بيضاء (11.11 غ. 44%) و درجة إنصهاره 117-178 درجة مئوية.

¹H NMR, δ 7.5 (2H,dd, H-3/H-3`), 7.01 (2H,t, H-4/H-4`) and 7.87(2H, dd, H-5/H-5`), J_{3,4}=8 Hz, J_{3,5} = 1.22 Hz and J_{4,5} = 8Hz. MS m/z 474(M⁺). Anal. Found : C, 30.68; H, 1.42; Cl, 14.71; I,53.12. Calcd for C₁₂ H₆ Cl₂ I₂ : C,30,35; H, 1,27; Cl, 14.93; I,53,44%.

تحضير 1, 8- ثنائي بايفينيلين (1,8-Dichlorobiphenylene)

a- إنطلاقاً من المركب 2, 2- ثنائي كلورو-6, 6- ثنائي أيودو بايفينيل

(2,2`-dichloro-6,6`-diiodobiphenyl).

- تم تسخين المركب 2, 2- ثنائي كلورو-6, 6- ثنائي أيودو بايفينيل (1.73 غ, 3.78 ميليومول) إلى درجة حرارة 240 درجة مئوية في حمام السيليكون النفطي وإضافة 2 غرام من النحاس بأجزاء صغيرة مع التحريك اليدوي لمدة 30 دقيقة , ونقوم بنفس العمل في تحضير المركب 2, 2- ثنائي كلور 6, 6 , ثنائي نيترو- بايفينيل و كان الناتج الخام 0.94 غ .
- كروماتوغرافيا الألومينا مع خلات إيثر البترول الخفيف بنسبة (3:1) على التوالي , تبين أن الناتج هو خليط من المركب 2, 2- ثنائي كلورو-6, 6- ثنائي أيودو بايفينيل, والمركب المطلوب 1,8- ثنائي كلورو بايفينيلين (1,8-Dichlorobiphenylene).
- تم عملية الفصل بالتسامي تحت ضغط منخفض , أعطت المركب 1, 8- ثنائي- كلورو بايفينيلين, وهو بلورات عديمة اللون بكمية (0.5 غ. 78%) و درجة إنصهار 128.5-129 درجة مئوية.

¹H NMR,δ 6.70-6.72 (4H,m, H-2/H-7/H-3/H-6) and 6.53 (2H,dd, H-4/H-5), J_{3,4}=5.68Hz and J_{4,2}=2Hz. MS m/z 220(100, M⁺), 150(39, M⁺ -2Cl). Anal. Found : C, 65.04 ; H, 2.76 ; Cl, 31.99. Calcd for C₁₂H₆Cl₂ : C, 65.19 ; H, 2.74 ; Cl, 32.07 %.

B – إنطلاقاً من المركب 1, 10- ثنائي كلوروبنزو [c] سينولين

(1,10-dichlorobenzene [c] cinnoline)

- تم تسخين (3 غ. 12 ميليومول) من المركب 1, 10- ثنائي كلوروبنزو [c] سينولين حتى درجة حرارة 800 درجة مئوية لمدة أربع ساعات بإستعمال جهاز خاص لإعطاء بلورات صلبة خضراء, أعطى إعادة بلورة الناتج في الإيثانول (2.25 غ. 84.5%) بلون أخضر مصفر ودرجة إنصهاره 125-126 درجة مئوية. عملية الفصل بالتسامي أعطى بلورات بيضاء , درجة إنصهارها 128.5-129 درجة مئوية.

- تحضير المركب سيكلوأوكتا تيترائين مشتق البايفينيلين

(cyclo-octatetraene derivative biphenylene)

- تم تجفيف جميع المعذات بالأزوت عدة مرات و تحضيرها بشكل جيد من أجل الحصول على ظروف جيدة للتفاعل.

نمزج (0.4 غ, 1.52 ميليومول) من ثلاثي الفينيل فوسفين (Ph_3P) triphenylphosphine مع (0.026 غ, 0.2 ميليومول) من كلوريد النيكل و(0.4 غ, 6.12 ميليومول) من غبار الزنك وضعت في دورق كروي سعته 50 مل حيث نقوم برش القارورة الفارغة عدة مرات بالأزوت, وبعد ذلك نضيف حوالي 5 مل من ثنائي الفورماميد (dimethylformamide) ونضع الدورق في الحمام الزيتي في درجة حرارة من 50-80 درجة مئوية , ونقوم بالخلط المغناطيسي لمدة ثلاث ساعات حتى يتشكل المحفز المعقد ذي لون أكحل بني.

ثم نقوم بتطهير (0.100 غ , 0.46 ميليومول) من مركب 1, 8- ثنائي كلورو بايفينيلين

(1,8-dichlorobiphenylene) في 5 مل من الفورماميد الجاف بالنتروجين

(dimethylformamide), ثم تقلب خليط التفاعل عند 50-80 درجة مئوية لمدة 7 أيام , بعد ذلك نقوم بالتبريد والتصفية, ثم نخفف الترشيح بالماء, ونرشح الناتج المترسب.

نغسل الراسب عدة مرات بالماء و نجفف, ثم نحرك الناتج مع 12 مل من يوديد المثل لمدة 30 دقيقة و بعد ذلك نبرد الخليط ونصفه , ونقوم بتبخير المذيب تحت ضغط منخفض , لإعطاء الناتج الخام كزيت بني كما ظهر من قبل .

التحليل بالطبقة الرقيقة للكروماتوغرافيا (TLC) بين 6 بقع تم فصلها عن طريق تحطم صفائح الألومينا بإستعمال أسيتات الإيثيل –الهيكسان بنسبة (1 : 3) على الترتيب . أعطى (40 ملغ, 30%) من مركب مشتق سيكلو أوكتاتيترائين (cyclo-octatetraene derivative) , درجة إنصهاره 187-189 درجة مئوية. and $\delta = 5.90-6.16$ (H2,m) $\delta = 5.85-5.87$ (H1,d), $^1\text{H NMR}$, $\delta = 5.85-5.87$ (H1,d), $\delta = 5.90-6.16$ (H2,m) and $\delta = 5.85-5.87$ (H3, d)

$J_{1,2}=5.5\text{Hz}$ $J_{1,3}=1.5\text{Hz}$ and $J_{2,3}=5.5\text{ Hz}$.

التحليل بمطيافية الكتلة أعطى النتائج التالية . (100), 84 (60), 150 (60), 300 (23, M^+) m/z (%)

والنسبة المئوية لعناصر المركب. $C_{24}H_{12}$:C, 95.97; H,4.03. Calcd for $C_{24}H_{12}$:C, 95.97; H,4.03. و(60 ملغ, 68.93 % من المركب ثلاثي كلورو-ثنائي بايفينيل (trichloro-bis(biphenyl)), درجة إنصهاره 195-196 درجة مئوية.

التحليل بمطيافية الكتلة أعطى النتائج التالية. m/z (%) 406, 408, 410 (M^+).

نترتة 1, 8-ثنائي بايفينيلين (Nitration of 1,8-dichlorobiphenylene)

خليط من (0.54 غ. 2.43 ميليومول) من المركب 1, 8-ثنائي بايفينيلين (-1,8) dichlorobiphenylene و (1.35 غ, 1.195 ميليومول) من نيترو بيرازول (nitro-pyrazole) تمت إدابتها في 5 مل من CH_2Cl_2 ثم إضافة 1 مل من بوروثلاثي فليوريد الإيثيلات (boron trifluoride etherate) $BF_3O(C_2H_5)_2$ و 5 مل من CH_2Cl_2 . تم تقليب الخليط, عند درجة الحرارة 25 درجة مئوية في الظلام تحت النيتروجين الجاف ثم نضيف الماء الجليدي, نقوم بعملية الإستخلاص بالإيثروغسلها ب 25 مل من بيكاربونات الصوديوم المائية المجففة بتركيز 05%. وبعد ذلك نقوم بعملية التجفيف لإعطاء الناتج.

تحليل الناتج بكروماتوغرافيا الألومينا وإستخدام الطولين-الهيكسان بنسبة (3:1) على الترتيب أعطى 0.15 غ من المركب الإبتدائي, والناتج (0.26 غ, 40%) دو لون أصفر غامق, وذلك بعد إعادة البلورة بالإيثانول ودرجة إنصهاره 175-176 درجة مئوية, وهو المركب 1, 8-ثنائي كلورو-3- نيترو بايفينيلين

(1,8-dichloro-3-nitrobiphenylene).

1H NMR, δ 7.33 δ (1H,d, H-2), 7.77 (1H,d, H-4), 6.54 (1H, dd, H-5), 6.89 (1H, t, H-6) and 6.72 (1H, dd, H-7), $j_{2,4}=1.49Hz$, $j_{5,6}=7.48Hz$ and $j_{5,7}=1.71Hz$. MS m/z 265(100, M^+), 235(20), 219(50, $M^+ - NO_2$), 184 (91), 149(66). Anal. Found : C, 53.80; H,2.10; Cl, 26.64; N, 4.96. Calcd for $C_{12}H_5Cl_2NO_2$: C, 54.17; H, 1.89; Cl, 26.65; N, 5.26 %.

عملية الفصل بكروماتوغرافيا العمود و إعادة البلورة بالإيثانول أعطى (0.235 غ, 36 %) للمركب دو اللون الأصفر الغامق و درجة إنصهاره 166-167 درجة مئوية, وهو المركب 1, 8-ثنائي كلورو- 2 - نيترو- بايفينيلين (1,8-dichloro-2-nitrobiphenylene).

1HNMR , δ 7.5 (1H,d,H-3), 6.(1H,d,H-4), 6.71 (1H,t,H-5) and 6.88 (2H,d, H-6/H-7) (deceptively simple), $j_{3,4} = 7.48Hz$, $j_{5,6} = 7.48 Hz$ and $j_{6,7} = 3,85 Hz$. MS m/z 265(100, M^+), 235 (20), 219 (50, $M^+ - NO_2$), 184(91), 149(66). Anal. Found : C, 54.26; H, 2.08; Cl, 26.42; N,5.37. Calcd for $C_{12}H_5Cl_2NO_2$: C, 54.17; H, 1.89; Cl, 26.65; N, 5.26%

تحضير 2, 2- ثنائي أيودو- 4- نيترو بايفينيل (2,2'-diiodo-4-nitobiphenyl).

(71.3 غ، 191.7مليمول) من المركب ثنائي كبريتات اليودونيوم (the iodonium bisulfate).

تم تحريكها مع (57.04 غ، 380.3مليمول) من يوديد البوتاسيوم و0.80 غ من اليوديد النحاسي في 280 مل من ثنائي ميثيل فورماميد (dimethylformamide) (DMF) لمدة ثلاث ساعات, ثم نبرّد المادة الصلبة الى 70- 80 درجة مئوية, ثم نضيف 150 مل من الماء قطرة - قطرة مع التحريك ثم نترك الخليط لساعات حتى يبرّد, وبعد ذلك نقوم بترشيح المادة الصلبة و غسلها ب 400 مل من الماء الدافئ(40 درجة مئوية), ثم نقوم بإعادة البلورة بالإيثانول لنتحصّل على (54 غ، 63%) من مادة صلبة صفراء ذات درجة إنصهار 131-133 درجة مئوية, وهي المركب 2,2'-diiodo-4-nitobiphenyl.

Found:31.86;H1.51;N,3.06;I,56.40.C₁₂H₇I₂NO₂ requires C31.98;H 1.55 ;N, 3.10;I, 56.27%.

MS m/z 451(19M⁺), 324(100, M⁺-I),278(39), 150,151 ,(53,69, M⁺-2I).

تحضير 2- نيترو بايفينيلين (2- Nitrobiphenylene)

تم تسخين (5 غ، 11.1مليمول) من المركب 2, 2- ثنائي أيودو- 4- نيترو بايفينيل في حمام زيت السليكون تحت درجة حرارة 235- 240 درجة مئوية, و إضافة 1 غ من النحاس البرونزي بأجزاء صغيرة لمدة ساعة من الزمن, ثم تسخين الخليط لمدة 30 دقيقة, وبعد ذلك نبرّدها و نقوم بإستخلاصها مع الأسيتون المغلي, ثم نقوم بتصفيتها تحت ضغط منخفض .
التحليل بالكروماتوغرافيا الألومينا وإستخدام مزيج طولوين هيكسان بنسبة (1:1) على الترتيب أعطى (0.67, 31 %) من المركب نيترو بايفينيلين (nitrobiphenylene), درجة إنصهاره 105-107 درجة مئوية.

تحضير 2- أمينو - 3 نيترو- بايفينيلين (2-amino-3-nitrobiphenylene)

- تم تحريك (0.44 غ، 2.23مليمول) من مركب 2- نيتروبايفينيلين (2- nitrobiphenylene) مع 1.1 غ من هيدرو كلوريد هيدروكسي أمين (hydroxylamine hydrochloride) في 30 مل من الميثانول بسرعة عند 50-60 درجة مئوية مع هيدروكسيد البوتاسيوم بكمية (2.2 غ) وبعد 30 دقيقة في هذه الدرجة يتم إزالة الميثانول وغسل الباقي بالماء, وبعد تجفيفها نقوم بإعادة البلورة بواسطة البنزين لتعطى 0.41 غ من الناتج.

التحليل بكميات متوثرافيا الألو مينا أعطى 300 مغ من المركب الإبتدائي , و(210 مغ. 45 %) من المركب

(2-amino-3-nitrobiphenylene) درجة إنصهاره 220-221 درجة مئوية m.p 220-221 (lit.¹⁰ 219-221 C°), التحليل بمطيافية الكتلة أعطى النتائج التالية.

MS m/z 212(100, M⁺), 182(13), 166(20), 139(61).

وكذلك (120 ميليغرام. 15%) من مركب بلوري أصفر درجة إنصهاره 318-320 درجة مئوية و هو المركب مشتق [4] فينيلين التابع للسينولين.

Found M⁺, 328, 0986, C₂₄H₁₂N₂ requires M⁺ 328, 1004 MS m/z 328(100, M⁺).
300(16, M⁺-N₂)

خلاصة عامّة

- إن عملية التخليق العضوي للمركبات العضوية ذات أهمية كبيرة في الوقت الحاضر وتعتبر المركبات العطرية متعددة الحلقات الغير تقليدية من عائلة البايفينيلين من أهم المركبات العضوية ذات الفائدة التجارية ولكن رغم ذلك فإن تواجدها في الماء و التربة و الهواء بكميات محددة خطير على البيئة والإنسان , و لذلك يجب معرفة الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه المركبات , لأن السمية و الطفرية و التسرطن, والتأثير على البيئة يرتبط ارتباطا مباشرا بالخواص الفيزيائية و الكيميائية .

وقد قمنا في هذا العمل بتخليق بعض المركبات العطرية متعددة الحلقات المرتبطة بالبايفينيلين , وذات أهمية كبرى كمشتق [4] فينيلين (4 phenylene- derivative) التابع للسينولين والدي يعتبر مركب وسطي لتحضير [4] فينيلين.

كما قمنا بتخليق أحد المركبات الغير معروفة من مشتقات البايفينيلين وهو مركب سيكلوأوكتا تيتراين مشتق البايفينيلين (cyclo-octatetraene derivative biphenylene) , وذلك إنطلاقا من مركبات متاحة تجاريا .

وبعد ذلك قمنا بحساب الخواص الفيزيائية لبعض المركبات العطرية التقليدية من عائلة النفثالين والمعروفة تجريبيا والخواص الفيزيائية للمركبات العطرية الغير تقليدية من عائلة البايفينيلين ومن بينهم المركبات [4] فينيلين ([4]phenylene), ومركب سيكلوأوكتا تيتراين مشتق البايفينيلين (Biphenylene - cyclo- octatetraene derivative) بواسطة برامج النمذجة (Hyperchem و Gauss- view) , وجدنا أن هذه المركبات خواصها الفيزيائية قريبة من الخواص الفيزيائية للمركبات العطرية متعددة الحلقات التقليدية المقابلة لها, وخاصة المتعلقة بالاستقرارية و الذوبان في الماء, و أطوال الروابط بين جزيئاتها, و الطرق الطيفية, رغم بعض التأثير للحلقة الرباعية , ولذلك فإنه احتمال كبير أن يكون تأثير هذه المركبات على البيئة و الإنسان هو نفس تأثير المركبات العطرية التقليدية المعروفة.

المراجع

References:

- [1] Syed Abdel Aziz .livre chimique de composés aromatiques .chapitre01-P:02-20, 2009.
- [2] Ardenne. Les micro polluants métallique dans les boues résiduaire des stations d'épuration uraines .P : 44-48,2004.
- [3] Kanoh T, Fukuda M, Onozuka H, et al. Urinary 1-hydroxypyrene as amarker of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in environment,1993.
- [4] INERIS "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques". <http://www.ineris.fr> 2005.
- [5] CCI "Liste des entreprises - Annuaire des entreprises du doubs".<http://doubs.aef.cci.fr/rechercheMulticritere/listeEntreprises>,2007.
- [6] B. Atakan, Int. Seminar. Flame Structure, 2005.
- [7] M. Frenklach, D.W. Clary, W.C. Gardiner and S. E. Stein. Proceedings of the Combustion Institute ,1984.
- [8] M. Frenklach, D.W. Clary, W.C. Gardiner and S. E.Stein. Proceedings of theCombustion Institute ,1986.
- [9] N. M. Marinov, M. J. Castaldi, C. F. Melius and W. Tsang, Combustion Science and Technology ,1997.
- [10] Naphthalene European union Risk assessment Report. European Chemicals Bureau.
- [11] IUCLID Dataset.naphtalene pureCASn 91-20-3. European Chemicals Bureau.
- [12] daich abdelhasnau. Livre aromatiques organiques chapitre 06- p 201-206,2009.
- [13] Montandon F. and Picot AConnaissances générales sur la toxicochimie Application à une famille de polluants : les hydrocarbures.IHIE-CNAM, Paris, p390, 2005.

- [14] Le Moullec Y., Allard F., Casellas C, Deroubaix P., Fuillet B., Henry E, Wallet F., Zmirou-Navier. D, Rousselle C. Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos-Le naphthalène. Haut conseil . de la santé publique, Paris, 2012.
- [15] Sutherland, J.B; Raffi, F; Khan, A. A. and Cerniglia, C.E Mechanisms of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation. In Microbial Transformation and degradation of toxic organic chemicals. Edited by Young, L.L and C.E. Cerniglia. Wiley-Liss. New York ,1995.
- [16] Zhang, X. and Young, L.Y. Carboxylation as an initial reaction in the anaerobic metabolism of naphthalene and phenanthrene by sulfidogenic consortia. Appl. Environ. Microbiol, 1997.
- [17] Meckenstock, R.U; Annweiler, E; Michaelis, W; Richnow, H.H. and Schink, B .Anaerobic naphthalene degradation by a sulfate-reducing enrichment culture. Appl. Environ. Microbiol, 2000.
- [18] Sasaki, J., Aschmann, S.M., Kwok, E.S.C., Atkinson, R., Arey, J. Products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene. Environmental Science and Technology ,1997.
- [19] Vione, D., Barra, S., De Gennaro, G., De Rienzo, M., Gilardoni, S. Perrone, M.G., Pozzoli, L Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: Monitoring, sources, sinks and fate. II: Sinks and fate. Annali di Chimica, 2004.
- [20] Waser, Jurg; [Lu, Chia-Si.](#) "The Crystal Structure of Biphenylene, 1944.
- [21] Logullo, F. M.; Seitz, A. M.; Friedman, L.. Org. Synth. 48 p. 12, 1968.
- [22] Park, Y. S.; Widawsky, J. R.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Hybertsen, M. S.; Nuckolls, C.; Venkataraman, L. J. Am. Chem. Soc. 131, 10820, 2009.
- [23] Lothrop, W. C.. J. Am. Chem. Soc. 63, 1941.

- [24] Department of Chemistry, Case Western Reserve University, Cleveland, OH, 44106.
- [25] Andri.M artineau et Don.C. Dejongh.C an. J. Chem. 55,34 ,1977.
- [26] Witting,G.,andHoffman,R.W.,Ber.95,278.1962.
- [27] Wolovsky,R.,and Sondheimer,F.,J.Am.Chem.Soc.84,2844.1962.
- [28] Baker,W.,Boarland,M.P.V.,Mcomie,J.F.W.,J.Chem.Soc.2633.1962.
- [29] Baker,W.,andMcomie,J.F.W.,Chem.Soc.Spicial publication No.12,49,1958.
- [30] Baker,W.,andMcomie,J.F.W.,inGinsburg.D."Non-Benwenoid Aromatic Com –pounds" Intersionce.New Yourk. p43,1958.
- [31] Baker,W,andMcomie,J.F.W.,preston,D,R,and Rogers,V,Chem.Ind (London)1236,1962.
- [32] Mcomie,J.F.W.,Rev.Chim.Acad.Rep.populaireRoumaine 7,1071,1962
- [33] Baker,W.,andMcomie,J.F.W,inGinsburg,D., "Non-Beneenoid Aromatic Com-pounds"Intersience, NewYourk.p 43, 1959.
- [34] A. Korotvička et al.Synthesis of Phenanthridines via a Rhodium-Catalyzed C– C Bond Cleavage Reaction of Biphenylene with Nitriles, 2016
- .
- [35] Wessel NEtude des voies de bioactivation du benzo(a)pyrene et du fluoranthène ches la sole. Commune (Solea solea) : Profil métabolique et génotoxicité. These de doctorat de l’unversité de Nantes, P 247 , 2010.
- [36] EPA-TSCA : Environmental Protection Agency-Toxic Substanc
- [37] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public ealth Service, 1995.
- [38] Sitting , M, Hand Book of Txic and Hazardous Chemicals and Carcinogens: Polynuclear Aromatic Hydrocabons,2nd. Ed ,1985.
- [39] Bodnar, E., Hlavay, J. et Abonyi, J "Distribution of priority polycyclic

- aromatic hydrocarbons in the sediment of lake Balaton". Polycyclic Aromatic Compounds. Taylor & Francis, 2004.
- [40] Bodnar, E. et Hlavay, J. "Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons on the Lake Balaton, Hungary." Microchemical Journal XI Italian Hungarian Symposium on Spectrochemistry, 2005.
- [41] Qiu, X., Shah, S. I., Kendall, E.W., Sorensen, D.L., Sims, R.C. et Engelke, M. C. "Grass-enhanced bioremediation for clay soils contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons". Bioremediation through rhizosphere technology. A., Anderson T. and J.R., Coats. American Chemical Society, Washington D.C, 1994.
- [42] Calvelo-Pereira, R., Camps-Arbestain, M., Rodriguez Garrido, B., Macias, F. et Monterroso, C. "Behaviour of [alpha]-, [beta]-, [gamma]-, and [delta]-hexachlorocyclohexane in the soil-plant system of a contaminated site." Environmental Pollution - Soil and Sediment Remediation, 2006.
- [43] Fernandes, M. B., Sicre, M. -A., Boireau, A. et Tronczynski, J. "Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary." Marine Pollution Bulletin, 1997.
- [44] Pitts J.N., Zielinska B., Sweetman J.A., Atkinson R. et Winer A.M. Reactions of adsorbed pyrene and perylene with gaseous N₂O₅ under simulated atmospheric conditions, 1985.
- [45] Van Cauwenberghe, K.A., Van Vaeck, L., Pitts, J.N.J., Physical and chemical transformations of organic pollutants during sampling. Forensic Environmental Applications, 1984.
- [46] Nikolaou K., Masclat P. et Mouvier G. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere - A critical review. The Science of the Total Environment, 1984.
- [47] Reyes, C.A., Medina, M., Crespo-Hernandez, C., Cedenio, M.Z., Arce, R., Rosario, O., Steffenson, D.M., Ivanov, I.N., Sigman, M.E., Dabestani, R. Photochemistry of pyrene on unactivated and activated

- silica surfaces. *Environmental Science and Technology*, 2000.
- [48] Zeng, Y, Hong, A.K. and Wavrek, A.D. Chemical-biological treatment of pyrene, 2000.
- [49] Little, C, Hephner, J.M. and El-Sharif, M The sono-dégradation of phenanthrene in an aqueous environment , 2002.
- [50] Miet, K Etude expérimentale de la dégradation hétérogène des HAPs d'intérêts troposphériques. Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux, 2008.
- [51] Yao, J.J, Huang, Z-H. and Masten, S.J The ozonation of benzo[a]anthracene: pathway and product identification, 1998.
- [52] Belitsky GA, Yakubovskaya MG. Genetic Polymorphism and Variability of Chemical , 2008.
- [53] Arey J, Atkinson R. Photochemical Reactions in the Atmosphere. In: P. E. T. Douben ed. PAHs: An Ecotoxicological Perspective Chichester, England , 2003.
- [54] Karthikeyan , R. Bhandari, A Anaerobic biotransformation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil microcosms , 2001.
- [55] E. Mark and Cracknell. *J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS. I*, 1985.
- [56] A. Larkem and H. Larkem. *Indian Journal of Chemistry*, 41B, pp, 175, 180, 2002.
- [57] Andrzej Rajca, Andrej Safronov, Suchada Rajca, Charles R. Ross, II, And John J. Stezowski, *J. Am. Chem. Soc*, 118, 7272-7279, 1996.
- [58] Dennis T.-Y. Bong, Lionel Gentric, Daniel Holmes, Adam J. Matzger, Frank Scherhag and K. Peter C. Vollhard. *Chem. Commun*, 278–279, 2002.
- [59] Peter I. Dosa, a Zhenhua Gu, a Dominik Hager, a William L. Karneyb and K. Peter C. Vollhardt., *Chem. Commun*, 1967–1969, 2009.
- [60] H. P. Figeys, N.P. Defay, R.H. Martain, J.F.W. Mcomie, B.E. Ayres, and J.B. Chadwick, *Tetrahedron*, 32, 2571, 1976.
- [61] J.W. Barton and M.A. Cocket, *J. Chem. Soc.*, 2454, 1962 .

- [62] J. A. H. McBride, *J. Chem. Soc. Chem.; Commun.* 12, 19, 1972 .
- [63] I. Colon and D. R. Kelsey, *J. Org. Chem.* 51, 2627, 1986.
- [64] G. A. Olah, S.C. Narang, and A.P. Fung, *J. Org. Chem.* 46, 2706, 1981.
- [65] J.W. Barton and D.G. Lapham, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1503, 1979.
- [66] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. *ChemPhysChem* , 2014.
- [67] Karelson, M., Lobanov, V.S., Katritzky, R. *Chem Rev* 96, 1996.
- [68] Spitler, E. L., Johnson, C. A., II & Haley, M. M. Renaissance of annulene chemistry. *Chem. Rev.* 106, 5344-5386, 2006.
- [69] Krygowski, T. M., Cyrański, M. K., Czarnocki, Z., Häfelinger, G. Katritzky, A. R. Aromaticity: a theoretical concept of immense practical importance. *Tetrahedron* 56, 1783-1796 , 2000.
- [70] Gleiter, R. & Haberhauer, G. *Aromaticity and Other Conjugation Effects* Wiley-VCH, 2012.
- [71] Hansen DJ, Di Toro DM, McGrath JA, Swartz RC, Mount DR, Burgess ,RM, Ozretich RJ, Bell HE, Linton TK .Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms : PAH mixtures. USEPA, Narragansett, RI : Duluth, MN : Newport, 2003.

ملحق

المقال

Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences

Synthesis Of 1,10-Dichlorobenzo[C]Cinnoline, And Its N-Oxide With Some Strained Molecules Related To Biphenylene.

H. Hamada, A. Larkem*, and H. Larkem

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Annaba, Annaba 23000, Algeria.

ABSTRACT

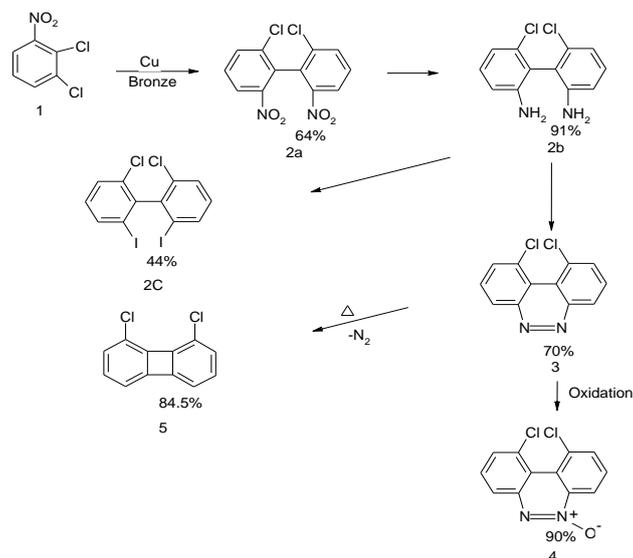
The 1, 10- dichlorobenzo[c]cinnoline (3) was synthesised in three steps, from the commercially available 1,2- dichloro-3-nitrobenzene (1), the oxidation of (3) with hydrogen peroxide in acetic acid gave the 1, 10- dichlorobenzo [c] cinnoline –5- oxide (4). Vacuum pyrolysis of the cinnoline (3) at 800 °C, gave pure 1,8- dichlorobiphenylene (5) in high yield, and the latter hydrocarbon (5) is an intermediate molecule in order to synthesise some polycyclic aromatic hydrocarbons related to biphenylene such as cyclo-octatetraene derivative (10a).

Keywords: Dichlorobenzo[c]cinnoline, dichlorobiphenylene, biphenylene, cyclo-octatetraene derivative.

**Corresponding author*

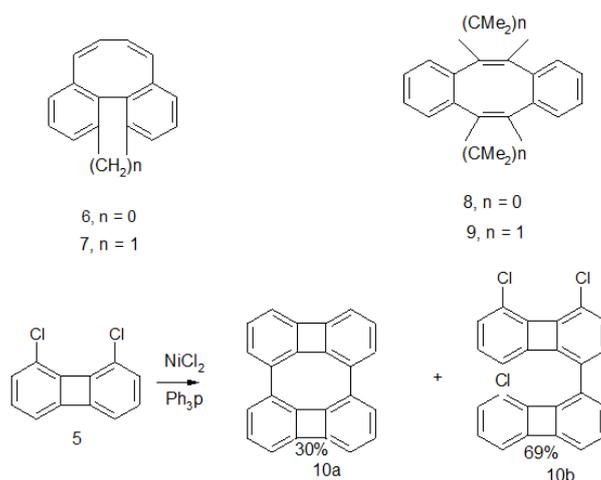
INTRODUCTION

According to Hückels $(4n + 2)$ n - electron rule a planar [8] annulene should be anti-aromatic and would be expected to sustain paramagnetic ring current. The simplest [8] annulene, cyclo-octatetraene (COT), is non – planar and its properties are similar to those of an open –chain. In this connection, several derivatives of cyclo-octatetraene such as (6), (7),¹ (8) and (9),² in which the 8-membered ring is forced to be planar, have been synthesized. These show the effects of very strong paramagnetic ring current in their nmr spectra.^{1,2}



Scheme I

The biphenylene ring system contains a rigid group of four carbon atoms (1,8, 8a, and 8b) and if two biphenylene molecules could be joined at the 1, 1'- and 8, 8'-position, they would give a rigid, planar polycyclic systems (10a) which formally contains a planar COT as well as two cyclobutadiene systems, the compound (10a) would be expected to show a very large paramagnetic ring current. We record here the synthesis of many new derivatives related to biphenylene, including the title compound (4).



Scheme II

EXPERIMENTAL SECTION

Unless other wise stated, the following conditions apply, (MS) Spectra were determined on an AET MS9 instrument updated with VG ZAB components. (IR) Spectra were recorded on a Perkin-Elmer 1420 Spectrophotometer. ¹H nmr Spectra were recorded on a jeol Gx270 as a solution in CDCl₃ with TMS as an

internal standard; (TLC), using Silica plates, was employed for examination of reaction mixture during and after each reaction. Column chromatography was carried out on Silica gel (60-120 mesh; BHD); Kieselgel (Mark 60H) or aluminum oxide (BDH). Petroleum refers to light petroleum (bp 60-80 °C). Elemental microanalyse were performed in the school of chemistry microanalytical laboratory, Bristol (UK).

2,2'-Dichloro-6,6'-dinitrobiphenyl (2a). 1,2-dichloro-3-nitrobenzene (20g, 104.2mmol) was heated at 250°C (silicon oil bath) while copper bronze (14g) was added in small portions in the usual way (total time ca30 min). The reaction mixture was kept at 250-260°C for a further 30 min, cooled, extracted, with boiling acetone, and filtered. The filtrate was evaporated, and the crude product was recrystallised from ethanol (using charcoal) to give the dinitro-compound (2a) (10.4g, 64%) as brown crystals, mp 171-172 °C.

¹H NMR, δ 7.81 (2H,dd, H-3/H-3'), 7.59 (2H,t, H-4/H-4') and 8.21 (2H, dd, H-5/H-5'), J_{3,4}=7.48Hz, J_{3,5}=0.64Hz and J_{4,5}=7.48Hz. MS m/z 312(7, M⁺), 266(100, M⁺-NO₂). Anal. Found : C, 45.95 ; H, 1.93; Cl, 23.54 ; N, 8.76. Calcd for C₁₂H₆Cl₂N₂O₄ : C, 46.03 ; H, 1.93 ; Cl, 22.65 ; N, 8.95.

2,2'-Diamino-6,6'-dichlorobiphenyl (2b)

(a) Using stannous chloride. A solution of (2a) (1g, 3.19 mmol) was warmed on the water-bath with tin (II) chloride dihydrate (5g) in ethanol (15 mL) and conc HCl (10 mL) for 1hr. the cooled solution was rendered alkaline with dilute aqueous NaOH, and the crude product was collected by ether extraction. After removal of the solvent, recrystallisation of the residue from ethanol gave the diamine (2b) (0.68g, 72 %) as pink prisms, mp 202-203°C.

¹H NMR, δ 6.71 (2H,d, H-3/H-3'), 7.14 (2H,t, H-4/H-4'), 6.92 (2H, dd, H-5/H-5') and 2.99 (4H, br, 2NH₂), J_{3,4}=7.90Hz, J_{3,5}=1Hz and J_{4,5}=7.90Hz. MS m/z 252(51, M⁺), 216(100), 181(13). Anal Found: C, 56.63 ; H, 4.08 ; Cl, 29.70 ; N, 10.94. Calcd for C₁₂H₁₀Cl₂N₂ : C, 56.94; H, 3.98 ; Cl, 28.01 ; N,11.06 %.

(b) Using Raney nickel. 2,2'-Dichloro-6,6'-dinitrobiphenyl (2a) (3.13g, 10.0 mmol) in hot ethanol (80mL) was treated with hydrazine hydrate (4 mL), then Raney nickel in small portions until the vigorous reaction subsided. After being heated on the water-bath under reflux for 30min, the solution was filtered and the filtrate was concentrated to give the diamine (2b) (2.3g, 91%), mp 202-203°C.

Some similar experiments gave a mixture of the diamine (2b) and 1,10-dichlorobenzo [c] cinnoline (3). In these cases the crude product was warmed with dilute aqueous hydrochloric acid (1:9 concentrated acid: water); cooled, and filtered. The filtrate was treated with activated charcoal and neutralised with ammonia to give the diamine; from the mother-liquor was obtained 1,10-dichlorobenzo [c] cinnoline (3) as deep orange needles (from ethanol), mp 112-114 °C.

1,10-Dichlorobenzo [c] cinnoline (3). The diamino compound (2b) (1.15g, 4.54 mmol) in dry benzene (60 mL) was treated with phenyliodosodiacetate (3.25g, 10.41mmol), the reaction mixture being kept for 2 days at room-temperature under nitrogen. The filtrate was washed with 5% sodium carbonate solution, dried over magnesium sulphate, and evaporated under reduced pressure. Chromatography of the residue on alumina with benzene as eluent gave the cinnoline (3) (0.79g, 70%) as deep orange needles, mp 112-114°C.

¹H NMR, δ 7.94 (2H,dd, H-3/H-8), 7.86 (2H,t, H-4/H-7) and 8.46 (2H, dd, H-5/H-6), J_{3,4}=7.91Hz, J_{3,5}=1.5Hz and J_{4,5}=7.91Hz. MS m/z 248 (62, M⁺), 220 (100, M⁺ - N₂), 185(29), 149(19), 150(90). Anal. Found : C, 57.81 ; H, 2.34 ; Cl, 28.60 ; N, 11.28. Calcd for C₁₂H₆Cl₂N₂ : C, 57.86 ; H, 2.43 ; Cl,28.46 ; N, 11.25%.

1,10-Dichlorobenzo[c]cinnoline -5-oxide (4) 1,10-dichlorobenzo[c]cinnoline (3), (0.200 g, 0.80 mmol) was dissolved in 6 ml of acetic acid and 1 ml of hydrogenperoxide (H₂O₂). The mixture was heated and stirred at 80 °C for 8 hr (using a water-bath) when the solid was formed, then the mixture was cooled, filtered, the wet solid which was obtained, dried well and recrystallised from benzene, give the required product (4), yielding (0.180 g, 90 %) as a pale yellow prisme crystals, m.p. 101 – 102 °C.

Mass spectrum m/z (%) 264, 266 (56, 37, M⁺), 248, 249 (70, 47, M⁺-O), 220, 222 (95, 65, M⁺-N₂), 185 (34), 150 (100), 84 (95). ¹H NMR, δ 7.71 - 7.96(5H,m), 8.63 – 8.66.(1H,d,d).



Anal. Found : C, 54.25; H, 2.13; N, 11.12; Cl, 26.90. Calcd for $C_{12}H_6N_2Cl_2O$: C, 54.19; H, 2.27; N, 10.53; Cl, 26.66.

2,2'-Dichloro-6,6'-diiodobiphenyl (2c). A solution of (2b) (13.58g, 53.67 mmol) in conc HCl (74 mL) and water (74 mL) was tetrazotised at 0°C by the slow addition of sodium nitrite (11.29 g) in water (30 mL). A conc. solution of KI (41.88g) in 5% aqueous H_2SO_4 was then added slowly and the mixture was stirred for 1hr. The temperature was kept below 10°C. The solution was worked up and after recrystallisation of the crude product from ethanol, gave the diiodo-compound (2c) as white crystals (11.11g, 44%), mp 177-178°C.

1H NMR, δ 7.5 (2H,dd, H-3/H-3'), 7.01 (2H,t, H-4/H-4') and 7.87(2H, dd, H-5/H-5'), $J_{3,4}=8$ Hz, $J_{3,5}=1.22$ Hz and $J_{4,5}=8$ Hz. MS m/z 474(M^+). Anal. Found : C, 30.68; H, 1.42; Cl, 14.71; I,53.12. Calcd for $C_{12}H_6Cl_2I_2$: C,30,35; H, 1,27; Cl, 14.93; I,53,44%.

1,8-Dichlorobiphenylene (5)

a) From 2,2'-dichloro-6,6'-diiodobiphenyl (2c). The diiodo-compound (2c) (1.73g, 3.78 mmol) was heated at 240°C (silicon-oil bath) while copper (2g) was added in small portions with manual stirring during 30min. The reaction mixture was worked up, similar to compound (2a). The crude product (0.94g) was chromatographed on alumina with ethyl acetate-light petroleum (1:3) as eluent and gave a mixture of (2c) and the required product (5). Separation was effected by sublimation under reduced (water-pump) pressure, giving 1,8-dichlorobiphenylene (5) (0.5g, 78%) as colorless crystalline solid, mp 128.5-129 °C.

1H NMR, δ 6.70-6.72 (4H,m, H-2/H-7/H-3/H-6) and 6.53 (2H,dd, H-4/H-5), $J_{3,4}=5.68$ Hz and $J_{4,2}=2$ Hz. MS m/z 220(100, M^+), 150(39, $M^+ - 2Cl$). Anal. Found : C, 65.04 ; H, 2.76 ; Cl, 31.99. Calcd for $C_{12}H_6Cl_2$: C, 65.19 ; H, 2.74 ; Cl, 32.07 %.

b) From 1,10-dichlorobenzo [c] cinnoline (3). The cinnoline (3) (3g, 12 mmol) was sublimed at 160°C/5x10⁻³mm through a 50 cm silica furnace tube held at 800°C (reaction time ca.4hr) to give a greenish crystalline solid.

Crystallisation of the product from ethanol gave (in two crops) 1,8-dichlorobiphenylene (5) (2.25g, 84.5 %) as a yellow-green needles, mp 125-126 °C. Further purification by sublimation gave white crystals, mp 128,5-129 °C.

Preparation of the cyclo-octatetraene derivative (10a)

* All the equipments were dried, evacuated very well and flashed with nitrogen several times as well in order to get good conditions for the reaction.

A mixture of triphenylphosphine (Ph_3P), (0.4g, 1.52 mmol) nickel chloride ($NiCl_2$), (0.026g, 0.2 mmol), and zinc dust (0.4g, 6.12N mmol), was placed in a 50 ml round-bottomed, two necked flask, then the flask was evacuated and filled with nitrogen several times, then dry dimethylformamide 5ml was added. The flask was then placed in an oil bath at 50-80 °C, the contents being stirred magnetically for 3 hr, or until the complex catalyst had formed as a brownish solution, a nitrogen-purged solution of 1,8-dichlorobiphenylene (0.100 g, 0.46 mmol) in dry dimethylformamide 5 ml was flashed under nitrogen and added. The reaction mixture was stirred at 50–80 °C for 7 days, then cooled and filtered. The filtrate was diluted with water, and the precipitated product was filtered off, washed several times with water, and dried. This crude product was stirred at reflux with methyl iodide 12 ml for 30 min, and the mixture was cooled and filtered, the solvent was evaporated under reduced pressure, to give the crude product as a brown oil which was shown by TLC to be a mixture of six spots, then it was separated by crashing the alumina TLC plates, using ethyl acetate- hexane (1:3) as eluent, gave the cyclo-octatetraene derivative (10a), yielding (40 mg, 30 %), after recrystallisation from ethanol, m.p.187–189 °C.

Mass spectrum m/z (%) 300 (23, M^+), 150 (60), 84 (100),

Anal. Found : C, 96.21 ; H, 4.15. Calcd for $C_{24}H_{12}$: C, 95.97 ; H, 4.03.

and trichloro-bis(biphenylenyl) (10b) which was recrystallised from ethanol, yielding (60 mg, 68.93 %), m.p.195 – 196 °C. Mass spectrum m/z (%) 406, 408, 410 (M^+).

Nitration of 1,8-dichlorobiphenylene (5). Compound (5) (0.54g, 2.43mmol) and 1-nitro-pyrazole (1.35g, 1.195 mmol) were dissolved in CH_2Cl_2 (5 ml), and a solution of boron trifluoride etherate (1 mL) in CH_2Cl_2 (5 mL) was added. The reaction mixture was stirred at 25°C under dry nitrogen over night then quenched with ice-water and extracted with ether and washed with 5% aqueous sodium bicarbonate (25 mL) dried, and evaporated to give an oil which solidified on standing. The product was chromatographed on alumina, using toluene-hexane (1:3) as eluent. After a forerun of starting material (5) (0.15g), there was obtained 1,8-dichloro-3-nitrobiphenylene (11a) (0.26g, 40%) as deep yellow needles, mp 175-176°C after recrystallisation from ethanol.

^1H NMR, δ 7.33 (1H,d, H-2), 7.77 (1H,d, H-4), 6.54 (1H, dd, H-5), 6.89 (1H, t, H-6) and 6.72 (1H, dd, H-7), $j_{2,4}=1.49\text{Hz}$, $j_{5,6}=7.48\text{Hz}$ and $j_{5,7}=1.71\text{Hz}$. MS m/z 265(100, M^+), 235(20), 219(50, $\text{M}^+ - \text{NO}_2$), 184 (91), 149(66). Anal. Found : C, 53.80; H,2.10; Cl, 26.64; N, 4.96. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_2$: C, 54.17; H, 1.89; Cl, 26.65; N, 5.26%. A third fraction from the chromatography column gave 1,8-dichloro-2-nitrobiphenylene (11b) (0.235g, 36%) as deep yellow needles, mp 166-167°C (from ethanol).

$^1\text{HNMR}$, δ 7.5 (1H,d,H-3), 6.1(1H,d,H-4), 6.71 (1H,t,H-5) and 6.88 (2H,d, H-6/H-7) (deceptively simple), $j_{3,4} = 7.48\text{Hz}$, $j_{5,6} = 7.48 \text{ Hz}$ and $j_{6,7} = 3,85 \text{ Hz}$. MS m/z 265(100, M^+), 235 (20), 219 (50, $\text{M}^+ - \text{NO}_2$), 184(91), 149(66). Anal. Found : C, 54.26; H, 2.08; Cl, 26.42; N,5.37. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_2$: C, 54.17; H, 1.89; Cl, 26.65; N, 5.26%.

2,2'-diiodo-4-nitrobiphenyl(15) .the iodonium bisulfate(14). (71.3g,191.7 mmol).was stirred with sodium iodide (57.04g,380.3mmol) and copper(I) iodide(0.80g) in dry DMF (280ml)at reflux for 3hr .the solid was cooled to 70-80°C,water(150ml) was added dropwise with stirring ,and the mixture was allowed to stand for several hr until cold. The solid was filtered off, stirred with warm(ca 40 °C) water (400ml),filtered off again, dried, and finally recrystallized from ethanol to give 2,2'-diiodo-4- nitrobiphenyl as a dull yellow solid(54.0g, 63%), m.p.131-133°C . Found:31.86;H1.51;N,3.06;I,56.40. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{I}_2\text{NO}_2$ requires C31.98;H 1.55 ;N, 3.10;I, 56.27%. MS m/z 451(19 M^+), 324(100, $\text{M}^+ - \text{I}$),278(39), 150,151 ,(53,69, $\text{M}^+ - 2\text{I}$).

2- nitrobiphenylene (16). The diiodo –compound (15) (5.0g,11.1mmol) was heated at 235-240 °C (silicone oil bath) while copper bronze (4.0g) was added in small portions during 1hr ,with manual stirring (copper wire) between each addition .The mixture was heated for a further 30min , then cooled and extracted with several portions of boiling acetone . the combined extracts were filtered, and the filtrate was evaporated under reduced pressure . the crude product was chromatographed on alumina with toluene –hexane (1:1) as aluent to give the nitro –compound (0,67g,31%) ,m.p 105-107 °C).

2-amino-3-nitrobiphenylene(17).

A solution of 2-nitrophenylene (16) (0,44g,2.23mmol) and hydroxylamine hydrochloride (1.1g) in methanol(30ml) was stirred rapidly at 50-60 °C, and potassium hydroxide (2,2) was added in one portion.after 30 min at this temperature . the methanol was removed rapidly under reduced pressure , and the residue was washed with water.

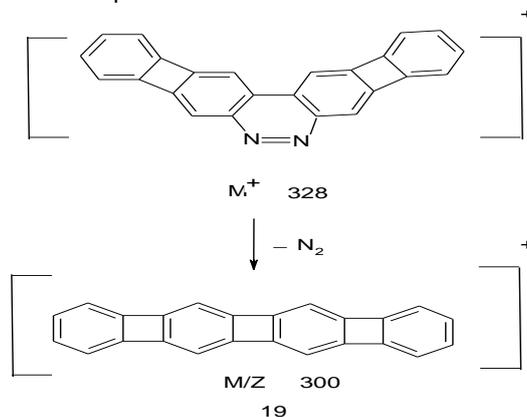
After being dried , the product (0.41g) was dissolved in benzene and chromatographed on a n alumina colum . elution with benzene gave starting material (300mg) and then requires amino –derivative (17) (210mg, 45%), obtained as red needle ,m.p 220-221 °C (lit.¹⁰ 219-221 °C). MS m/z 212(100, M^+), 182(13), 166(20), 139(61).

Further elution gave the biphenylenopyridazine (18) (120mg15%) as yellow crystals .m.p 318-320 °C. Found M^+ ,328,0986, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_2$ requires M^+ 328,1004 MS m/z 328(100, M^+). 300(16, $\text{M}^+ - \text{N}_2$).

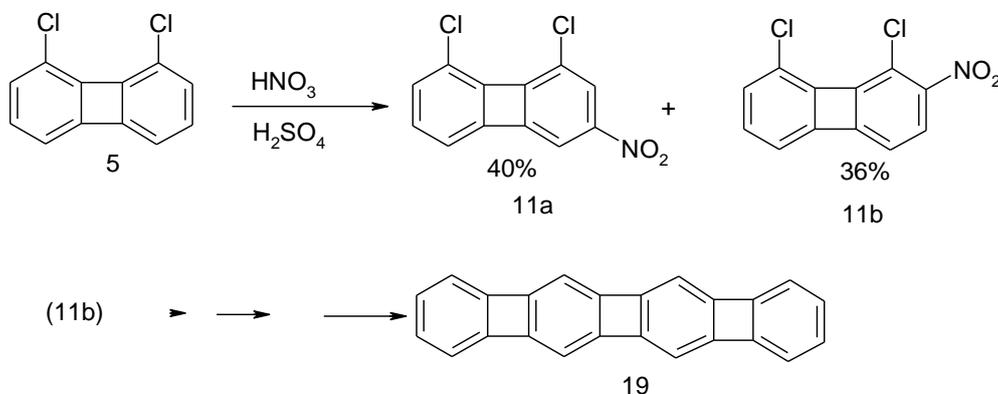
RESULTS AND DISCUSSION

In an approach to (10a) using a direct coupling reaction it is evident that 1,8-dihalobiphenylenes (5) would be suitable starting material. The preparation of (5) as this material proved much easier to prepare in reasonable quantities, starting from commercially available 3-nitro-1,2-dichlorobenzene. A normal Ullmann synthesis³ was first investigated. 2,2'-Dichloro-6,6'-dinitrobiphenyl (2a) was prepared in good yield by Ullmann coupling reaction with copper bronze at 250°C. reduction of (2a) with tin (II) chloride dihydrate in hydrochloric acid or better, with Raney nickel and hydrazine hydrate in ethanol, gave 2,2'-diamino-6,6'-dichlorobiphenyl (2b) in high yields. However, some samples of Raney nickel gave mixtures of the diamine (2b) with 1,10-dichlorobenzene [c] cinnoline (3). Tetrazotisation of the diamine (2b) followed by treatment with aqueous potassium iodide gave the required 2,2'-dichloro-6,6'-diiodobiphenyl (2c) in good yield. Reaction of (2c) with

copper bronze at 240°C, gave , after purification by vacuum sublimation and crystallisation, 1,8-dichlorobiphenylene (5) in 65% yield. The ^1H nmr spectrum showed an upfield shift for the aromatic protons in (5) compared with those in (2c) and can presumably be attributed to the paramagnetic ring current in the 4-membered ring⁴. Vacuum pyrolysis of (3) at 800°C, following McBride's method⁵ for preparing biphenylene from benzo [c] cinnoline, gave almost pure (5) in high yields. Owing to the difficulty of separating (5) from the starting material (2c) in the Lothrop-type synthesis, the route via dichloro-benzo [c] cinnoline (3) was preferred. The cinnoline (3) was also obtained in 70% yield, by oxidation of (2b) with phenyl iodosodiacetate in dry benzene, similar to the method used by Barton and coworkers⁶, it was decided to attempt preparation of the hydrocarbon (10a) by using nickel-chloride and reducing metals,⁷ the 1,8- dichlorobiphenylene (5) was treated with nickel-chloride, triphenylphosphine and zink dust in dry dimethylformamide. The reaction mixture was stirred and heated at 60 – 80 °C and followed by TLC during seven days, then allowed to attain at room temperature, column chromatography on silica gel of the product which was shown by TLC to be a mixture of several compounds, gave the expected cyclo-octatetraene derevative (10a), (30 %) The mass spectrum of the (10a) showed a parent ion at m/z 300 corresponding to the molecular ion of (10a), another fragment at 150 corresponding to dehydrobiphenylene species and another peak at m/z 84. The ^1H nmr spectra of (10a) contained a doublet at 5.66-5.85 ppm, for 4H, another multiplet at δ 5.90-6.16 ppm for 4H, and doublet at 5.85-5.87 ppm for 4H ($J_{1,2} = 5.5$ Hz and $J_{2,3} = 5.5$ Hz), another hydrocarbon was isolated possibly, the trichlorobisphenylenyl (10b). The mass spectrum of (10b) showed a group of a parent ions at m/z 406, 408, and 410 corresponding to the molecular ion of (10b), the ^1H nmr of trichloride (10b) exhibited a complex multiplet at δ 7.28-7.33 ppm, and an inseparable crude mixture of unidentifiable compounds.



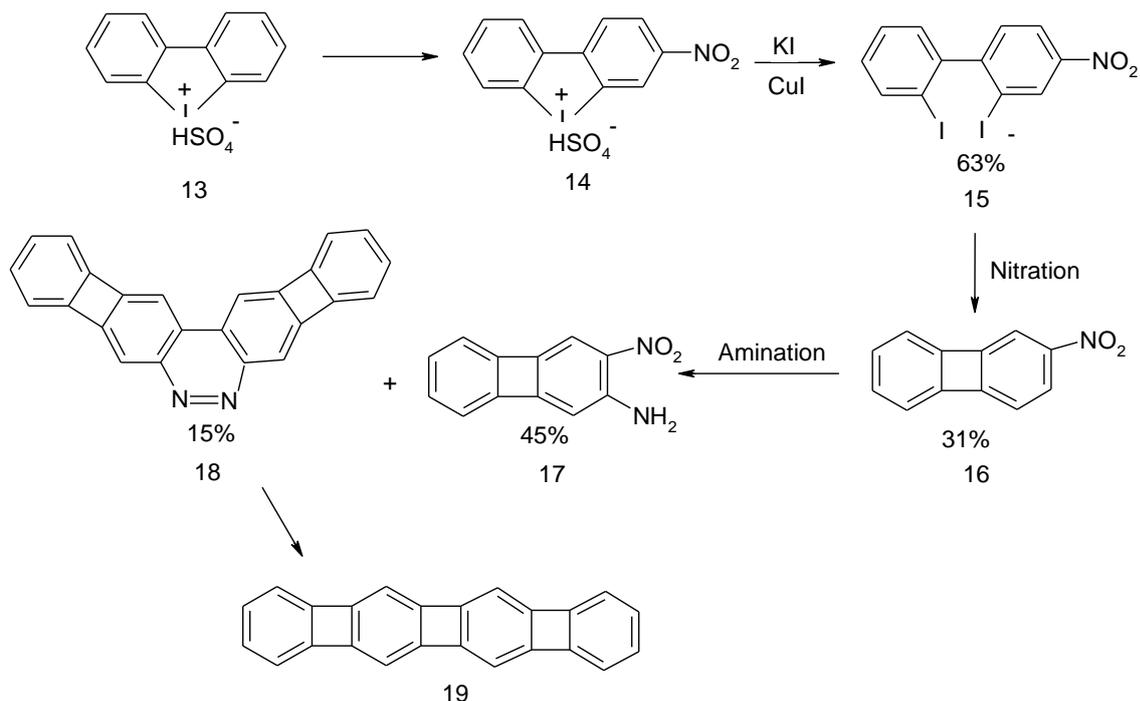
In order to activate one of the chlorine atoms, a nitro group was introduced at the ortho-position. The nitration procedure used was the one which gave good results with biphenylene itself. Nitration of (5) by using Olah and coworkers procedure⁹ gave a mixture of products. Chromatography on alumina gave starting material together with 1,8-dichloro-3-nitro-biphenylene (11a), and its isomers 1,8-dichloro-2-nitro-biphenylene (11b). Elemental microanalysis for these two isomer (11a), (11b) were consistent with the molecular formula $C_{12}H_5Cl_2NO_2$. The ^1H nmr spectral data gave evidence for the positions of nitro-groups.



Scheme III

The 1,8-dichloro-2-nitrobiphenylene (11b) could be used as intermediate to prepare the very interesting compound such as [4]phenylene (19)m but the lack of time does not permit, the authors to investigate this route.

In connection of this work some strained molecules were prepared by using biphenylene iodonium sulphate as starting material, the nitrobiphenylene was obtained from the known iodonium salt(13) which was prepared by nitration of biphenylene-2,2'-iodonium hydrogen sulphate(13) with potassium nitrate. Compound (14) was converted into 2,2'-diiodo-4-nitrophenylene.(15).by reaction with sodium iodide and cuprous iodide refluxing dimethyl formamide. Heating(15) with copper bronze at 240 °C then gave (16) in 31% , then 2-amino-3-nitrobiphenylene(17) was prepared with hydroxylamine hydrochloride and potassium hydroxide according to Barton's method.¹⁰ An unexpected but possibly useful by-product (18)



Scheme IV

In up to 10%, this type of reductive cyclisation to pyridazine derivative has been observed previously¹¹. as shown overleaf. The biphenylenopyridazine structure for compound(16). was supported by spectroscopic evidence .The mass spectrum showed a base peak at m/z 328 for parent ion of (18), and another peak corresponding to the loss of 28 mass units to give a species which was possibly (19) .The H nmr spectrum of (18) exhibited two singlets at 7.83 and 7.30 ppm for H_a and H_b respectively, these assigned by comparison with the spectrum of benzo[c]cinnoline,¹² and a multiplet at 6.99-7.09 ppm for protons c,d,e,and f.

REFERENCES

- [1] C.F.Wilcox, J. P. NetrechtG.D. Grantham, and K.G.GrohmannJ. Am.Soc.1975, 97, 1914.
- [2] H. Durr, G. Klaut, K. Peters, and H. G. V. Schnering, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Supp.1983, 22, 332.
- [3] W. C. Lathrop, J. Am. Chem. Soc; 63, 1941,1187 .
- [4] H. P. Figeys, N.P. Defay, R.H. Martain, J.F.W. Mcomie, B.E. Ayres, and J.B. Chadwick,Tetrahedron.1976, 32, 2571 .
- [5] J. A. H. McBride, J.Chem. Soc. Chem.; commun,1972, 12,19 .
- [6] J.W. Barton and M.A. Cocket, J. Chem. Soc.1962, 2454 .
- [7] I. Colon and D. R. Kelsey, J. Org. Chem. 1986,51, 2627.
- [8] A. Larkem and H. Larkem. Indian Journal of Chemistry. 2002, 41,B, pp.,175,180.
- [9] G. A. Olah, S.C. Narang, and A.P. Fung, J. Org. Chem.1981, 46, 2706 .
- [10] J.Z.Barton,A.R.Grinham,and K.E.Whitaker,j.Chem.Soc. C1971, ,1384.



ISSN: 0975-8585

- [11] J.Meisenheir and K .Witte ,Chem. Ber 1903. 36,4135
[12] J.W.Barton andD.G,Lapham,J.Chem.Soc.Perkin Trans1979.I.1503.