



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة  
قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل  
شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء  
تخصص: كيمياء مطبقة

من إعداد الطالبتين:

- عميرة سمر
- بوصلاح سوسن

بعنوان

الدراسة النظرية لإستخدام PMHS كعامل مرجع في  
التحضير العضوي بناءا لنوع المحفز المستخدم

نوقشت يوم: 2021/07/17

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

الاسم	اللقب	الجامعة
مصطفى	بن علي	جامعة قاصدي مرباح ورقلة
عبد القادر	بن منين	جامعة قاصدي مرباح ورقلة
محمد السعيد	نجيمي	جامعة قاصدي مرباح ورقلة

السنة الجامعية : 2020-2021

## الشكر والتقدير

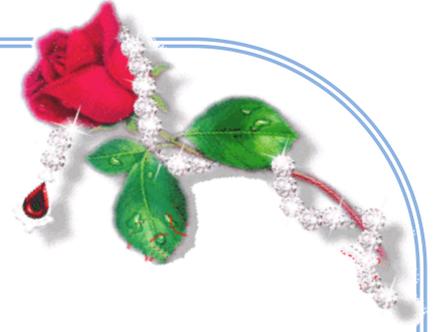
نشكر الله العظيم وبه نستعين الذي أنعم علينا بنعم كثيرة ومن يشكر الله فهو حسبه.

نشكر بالأخص أعلى من في الوجود " الوالدين الكريمين " اللذان أنعما علينا بوقتهم وبراحتهم  
ويعين تحرسنا أينما كنا.

نشكر أستاذنا الفاضل " نجيمي محمد السعيد " على كل المجهودات المقدمة فهو العطاء وهو  
الذي ما فتئ أن يكون الأب الناصح الذي يرعى أبناءه ليدلهم إلى ما فيه خير سلمت ودمت في خدمة  
العلم والجامعة.

شكر جزيل إلى أساتذتنا أعضاء لجنة المناقشة والذين نستهل منهم النصح و الارشاد ويفضلهم  
تقوم اعمالنا.

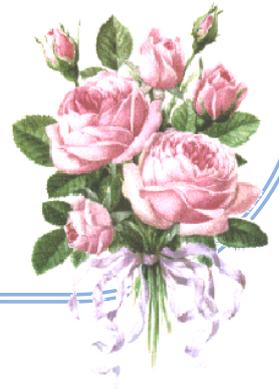
## الإهداء



بسم الله نحمده ونشكره ونستعين به كل الأعمال لوجهه خالصة سبحانه الذي كل  
المخلوقات تحمده وتجله نسأل الله أن يوفقنا ويهدينا إلى صالح الأعمال.

نهدي هذا العمل المتواضع المتمثل " في مذكرة تخرجنا لنيل شهادة الماستر في الكيمياء  
التطبيقية " إلى والدينا الذين هم نبع الحنان والقبس الذي نستمد منه العطاء، عطاء لا يبخل حتى بابتسامة  
تنور لنا طريق النجاح وإلى من حبهم يجري في عروقنا " إخواننا وأخواتنا " وإلى كل " الأحباب والأقارب "  
وإلى استاذنا الفاضل " نجيمي محمد السعيد " وإلى أساتذة كليتنا وبالأخص قسم الكيمياء الكرام، فشراف  
عظيم أن كنا نجني بفضلهم كنوز المعرفة وننال منهم أسس البناء الصحيح. وإلى زملائنا وزميلاتنا خاصة  
نون النسوة اللاتي خضنا نفس غمار المسيرة.

ونحنني احتراما وتقديرا لكل من ساهم في دعمنا وتحفيزنا ونجاحنا من قريب أو من بعيد  
وشكرا لجنود الخفاء وأصحاب الظل لمشاركتنا هذا العمل المتواضع.



## المخلص

في الكيمياء العضوية هناك طرق عدة للإرجاع ، وعموما يمكن أن يتم الإرجاع بواسطة الهيدروجين الجزيئي (الغازي) وعوامل إرجاع أخرى. بحيث نجد لكل طريقة سلبياتها وإيجابياتها ونظرا للسلبيات الملاحظة للإرجاع بالهيدروجين الغازي والإرجاع بالعوامل بوروهيدريد الصوديوم ( $\text{NaBH}_4$ ) وهيدريد الليثيوم والألومنيوم ( $\text{LiAlH}_4$ ) ورغبتنا في استخدام عوامل إرجاع نظيفة ففي عملنا هذا ركزنا دراستنا على عامل مرجع آخر وهو متعدد مثيل هيدرو سيلوكسان (PMHS) وهو عامل مرجع نظيف غير مضر بالبيئة وغير سام ومستقر لا يتأثر بالرطوبة واقتصادي ويذوب في العديد من المذيبات العضوية مقارنة بالمرجعات الأخرى إن (PMHS) معروف منذ القديم ومتوفر بسهولة وكان أول تحضير له عام 1946 م من قبل (Sauer) و زملاؤه. وقد استخدم ككاشف بسيط فقط في بعض التحضيرات العضوية. ومؤخرا ونظرا للميزات الجيدة التي يمتاز بها (السلفة الذكر) كذوبانه في العديد من المذيبات العضوية وغيرها. فإنه استخدم في العديد من التحضيرات العضوية المهمة وخاصة تفاعلات الإرجاع في وجود المحفزات معدنية مثل معدن (الزنك Zn والقصدير Sn و البلاديوم Pd والنحاس Cu و التيتانيوم Tn و الزيركونيوم Zr ) وتعمل هذه المحفزات كمصادر لنقل الهيدريد كما استخدم بالإضافة لهذه المعادن أيون الفلوريد. وتبعا للعامل المساعد المستخدم فإن (PMHS) يحقق العديد من التحضيرات العضوية لمركبات مهمة في العديد من المجالات (الطبية والفلاحية.. وغيرها) والتي إرتأينا في بحثنا هذا تسليط الضوء عليها ودراستها.

## Abstract

In organic chemistry, there are several methods of refluxing (general and specific). This reflux happens by using hydrogen (Gassy) and other factors

It is noticed that there are disadvantages might occur due to the use of ( $H^+$ ), ( $NaBH_4$ ) or ( $LiAlH_4$ ) in this chemical reaction. For the sake of using more refluxing factors this study spotted light on a reflux factor called (PMHS), It is known as an electrostatic, nontoxic and harmless factor doesn't affected by humidity and it is fluxed in other organic solvents.

The (PMHS) was first discovered by « Sauter in 1946 », It was used as a simple reagent in some organic operation.

Due to the characteristics of the (PMHS) It has used in many transformations especially refluxing, where It is mixed with metallic catalyzed such as (Zn, Sn, Pd, Cu, Tm and Zr) which they are used as sources of transforming Hydride. Furthermore, the (PMHS) is utilized in many organic operations according to the aid agent used in order to make chemical compounds in different domains (medical and agricultural).

المحتويات

I	..... الشكر و التقدير
II	..... الاهداء
IV	..... الملخص
VI	..... الفهرس
VII	..... قائمة الرموز
IX	..... قائمة الأشكال
X	..... قائمة الجداول
2	..... مقدمة

**الفصل الأول : مفهوم الإرجاع وطرقه لإرجاع المجموعات الوظيفية في الكيمياء العضوية**

4	..... تمهيد
7	..... 1.1- تعريف الإرجاع في الكيمياء العضوية
7	..... 2.1- أهم العوامل المرجعة
7	..... 1.2.1- الإرجاع الكيميائي
9	..... 1.2.1.1- الإرجاع بالهدرجة الحفزية
11	..... 1.2.1.2- الإرجاع بالهيدريدات المعدنية
11	..... 1.2.1.3- الإرجاع بنقل هيدروجين من مركب مانح إلى مركب مستقبل في وجود محفز
12	..... 2.2.1- الإرجاع النيوكيميائي
15	..... 2.2.1.1- محفزات الإرجاع البيوكيميائي
16	..... خلاصة الفصل

**الفصل الثاني : استخدام العامل PMHS كمرجع في التحضير العضوي وفق المحفز المستخدم**

18	..... تمهيد
19	..... 1.2- تعريف البولي ميثيل هيدروسيلوكسان PMHS
19	..... 2.2- تحضير البولي ميثيل هيدروسيلوكسان
20	..... 3.2- الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لمركب PMHS
20	..... 4.2- بعض الدراسات السابقة حول إستخدامات العامل المرجع PMHS
22	..... 4.2.1- عند إستخدام الزنك كمحفز
24	..... 4.2.2- إستخدام القصدير كعامل محفز
24	..... 4.2.3- استخدام البلاديوم كعامل محفز
30	..... 4.2.4- إستخدام أيون الفلوريد كعامل محفز
30	..... 5.2- إرجاع الوظائف المختلفة باستخدام البولي ميثيل هيدروسيلوكسان PMHS
31	..... 5.2.1- إرجاع الهاليدات العطرية و الألفاتية
32	..... 5.2.2- إرجاع الأوليفينات
33	..... 5.2.3- إرجاع الألدهيدات و الكيتونات

35	..... 4.5.2- إرجاع الأحماض الكربوكسيلية و الأسترات
36	..... 5.2.5- إرجاع الإيمينات
36	..... 5.2.6- الإرجاع اللاتناظري للكيتونات البروكيرالية
37	..... 5.2.7- إرجاع المجموعات الأليلية (نزع المجموعة الأليلية)
38	..... 5.2.8- الإرجاع اللاتناظري للأسترات و اللكيتونات $\beta,\alpha$ - غير المشبعة بإستخدام (PMHS).
38	..... 5.2.9- الإرجاع اللاتناظري للإينونات بإستخدام (PMHS)
39	..... 5.2.10- الإرجاع اللاتناظري للإيمينات
40	..... خلاصة الفصل

### الفصل الثالث : أحدث استخدامات PMHS في التحضير العضوي

42	..... تمهيد
42	..... 1.3- إستخدامه في تقنية النانو
43	..... 1.1.3-1- طلاء الفضة – متعدد الميثيل هيدروسيلوكسان النانوية و الألومنيوم المؤكسد ذو الخصائص المقاومة للماء و البكتيريا
44	..... 2.3- إستخداماته في الطلاءات المضادة للتآكل
45	..... 2.3.1- تصنيع طبقة طلاء من بولي ميثيل ثلاثي ايثوكسيسلان و بولي ميثيل هيدروسيلوكسان فائقة المقاومة للماء
49	..... 2.3.2- تصنيع الطلاءات المجمع من فينيل بوتيرال (PVB) / بولي هيدروسيلكسان (PMHS) الشيتوزان (Ch) الصديقة للبيئة و ذات سلوك مقاوم للتآكل
50	..... 3.3- إستخدامه في التحضير العضوي
51	..... 3.3.1- إرجاع مادة بولي ميثيل هيدرو سيلوكسان لوظيفة الكربونيل المحفزة بواسطة رباعي كلوريد التيتانيوم $TiCl_4$
54	..... 3.3.2- تفاعل بولي هيدروميثيل سيلوكسان مع مركبات عضوية تحتوي على النيتروجين
56	..... 3.3.3- إرجاع بيوكيميائي لـ فورفورال (FUR) إلى الكحول المقابل فورفوريل (FFA) بواسطة
57	..... PMHS في وجود المحفز KF
57	..... خلاصة الفصل
59	..... الخلاصة العامة

## قائمة الرموز

<b>4-vinylpyridine</b>	<b>4VP</b>
<b>Alcohol</b>	<b>RCH<sub>2</sub>OH</b>
<b>Aldyhide</b>	<b>RCHO</b>
<b>Bio-based furfural</b>	<b>FUR</b>
<b>Borichydrure de sodium</b>	<b>NaBH<sub>4</sub></b>
<b>Chitosan</b>	<b>Ch</b>
<b>Composé d' étain</b>	<b>DBATO</b>
<b>Dimethylformamide</b>	<b>DMF</b>
<b>Dimethylsulfoxide</b>	<b>DMSO</b>
<b>Electrochemicalimpedancespectroscopy</b>	<b>EIS</b>
<b>énantiomère</b>	<b>ee</b>
<b>Escherichia-coli</b>	<b>E-coli</b>
<b>Furfurylalcool</b>	<b>FFA</b>
<b>Hydride Aluminium</b>	<b>LiAlH<sub>4</sub></b>
<b>InfraredSpectroscopy</b>	<b>FT-IR</b>
<b>N-allylaniline</b>	<b>Naa</b>
<b>N-allylcyclohexylamine</b>	<b>Nach</b>
<b>N-N dibenzyl éthylène diamine</b>	<b>Dbea</b>
<b>Poly Methyl Hydro Silxane</b>	<b>PMHS</b>
<b>Polyvinylbutyal</b>	<b>PVB</b>
<b>Pseudomonas aeruginosa</b>	<b>P.A</b>
<b>Scanning electron microscope</b>	<b>SEM</b>
<b>Staphylococcus aureus</b>	<b>S.A</b>
<b>Tétra-butyloxycarbonyl</b>	<b>t-Boc</b>
<b>Tetrahydrofurune</b>	<b>THF</b>
<b>Tétra-n-butylammonium</b>	<b>TPAF</b>

## قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل الفصل الأول	الشكل
6	تفاعل إرجاع الألكين إلى ألكان	1. 1
6	تفاعل إرجاع السيتون إلى ألكان	2. 1
6	تفاعل إرجاع الهاليدات إلى ألكانات	3. 1
8	آلية الهدرجة الحفزية	4. 1
8	فتح حلقة الأزيردين (azirdine) باستخدام الهيدروجين	5. 1
10	تفاعل إرجاع الكيتونات باستخدام $LiAlH_4$	6. 1
10	تفاعل إرجاع الكيتوإستر باستخدام $NaBH_4$	7. 1
11	تفاعل إرجاع بنقل الهيدروجين من السيكلوهكسان	8. 1
13	محفزات الإرجاع البيوكيميائي	9. 1
13	الإرجاع اللاتناظري للكيتونات باستخدام نبات الطماطم ( <i>Lycopersicon esculentum</i> )	10. 1
14	الإرجاع اللاتناظري للكيتونات باستخدام براعم الفجل المنشئة مخبريا	11. 1
15	إستخدام الكائنات الحية الدقيقة و الفطريات في الإرجاع اللاتناظري البيوكيميائي للكيتونات الحاوية على الفسفور ( $p = o$ )	12. 1
15	الانتقائية الأنايومييرية لخميرة Baker's yeast في الإرجاع اللاتناظري	13. 1
<b>الفصل الثاني</b>		
19	الصيغة الكيميائية لمركب PMHS	1.1.2 أ:
19	محاكاة لمركب PMHS في الفضاء	1.1.2 ب:
19	تفاعل تحضير PMHS	2.2
20	إرجاع الكيتونات بـ (PMHS) و المحفز المعقد $[Et_2Zn-dbea]$	3.2
21	إرجاع الأمينات بـ (PMHS) و المحفز المعقد $[Et_2Zn-dbea]$	4.2
21	الإرجاع اللاتناظري للإمينات بـ (PMHS) و المحفز المعقد $Zn(Otf)_2$	5.2
22	الإرجاع اللاتناظري لمشتقات البنزوفينون بـ (PMHS) و المحفز المعقد (8) - Zn (diamine)	6.2
22	إرجاع هاليدات الأريل و الألكيل بـ (PMHS) في وجود أكسيد ثلاثي بيوتيل القصدير	7.2
23	إرجاع ثنائي برومو حلقي البروبان بـ (PMHS) في وجود أكسيد ثلاثي بيوتيل القصدير	8.2
23	إرجاع الكيتونات بـ (PMHS) في وجود أكسيد ثنائي بيوتيل القصدير	9.2
24	إرجاع الكيتونات بـ (PMHS) في وجود $(Bu_2SnOAc)_2O$	10.2
24	فتح الأزيريديينات الحلقية باستخدام (PMHS) في وجود المحفز (Pd-C)	11.2
25	إرجاع الهالوارينات باستخدام (PMHS) في وجود خلاص البلاديوم	A.12.2
25	إرجاع الهالوارينات باستخدام (PMHS) في وجود $(Ph_3P)_4Pd$	B.12.2

26	إرجاع المركبات الكربونولية بإستخدام ( PMHS ) في وجود KF	: 13.2
27	إرجاع المركبات الكربونولية بإستخدام ( PMHS ) في وجود TBAF أو Triton B	: 14.2
29	آلية إرجاع المركبات الكربونولية بـ ( PMHS ) في وجود النيكليوفيل	: 15.2
30	الإرجاع اللاتناظري للكيتونات بـ ( PMHS ) في وجود ملح فلوريد الأمونيوم	: 16.2
31	تفاعل إرجاع 4-بروموبنزالديهيد بإستخدام ( PMHS )	: 17.2
32	تفاعل إرجاع $\beta$ -كلوروستيرين بإستخدام ( PMHS ) في وجود البلاديوم كعامل محفز	: 18.2
32	تفاعل التشكيل الحلقي للمركبات الحاوية لمجموع $\alpha, \beta$ - إينين بإستخدام ( PMHS )	: 19.2
33	تفاعل إرجاع الالدهيدات و الكيتونات بإستخدام ( PMHS )	: 20.2
34	تفاعل إرجاع 4- برومو بنزويك بإستخدام ( PMHS )	: 21.2
35	تفاعل إرجاع كربونيل الإستر بإستخدام ( PMHS )	: 22.2
36	تفاعل إرجاع الإيمينات بإستخدام ( PMHS )	: 23.2
36	تفاعل الإرجاع اللاتناظري للكيتونات البيروكيرالية بإستخدام ( PMHS )	: 24.2
37	تفاعل إرجاع المجموعات الأليلية بإستخدام ( PMHS )	: 25.2
38	تفاعل الإرجاع اللاتناظري للاسترات واللكتونات $\alpha, \beta$ - غير المشبعة بإستخدام ( PMHS )	: 26.2
38	تفاعل الإرجاع اللاتناظري للإينونات بإستخدام ( PMHS )	: 27.2
39	تفاعل الإرجاع اللاتناظري للإيمينات	: 28.2

### الفصل الثالث

43	تفاعل أملاح الفضة $AgNO_3$ مع PMHS	: 1.3
45	تفاعل تحضير PTS على شكل جسيمات نانوية	: 2.3
45	تفاعل تحضير PTS على شكل محلول	: 3.3
46	الصيغة الكيميائية لشيترز (Ch)	: 4.3
47	رسم تخطيطي لهيكل الطلاءات المركبة المجمع طبقة تلو الأخرى	: 5.3
47	طيف الأشعة تحت الحمراء لطلاء مركب P/P-CH-P/P	: 6.3
48	صور مجهرية متحد البؤر بالليزر (LCM) لعينات : (PVB/PMHS) - (PVB) - (P/P-CH-P/P)	: 8.3
49	مخطط تفاعلات PMHS مع المركبات العضوية المحتوية على النتروجين المدروسة	: 9.3
53	أطياف FT-IR للمنتجات النهائية المنتقاة لتعديل PMHS بواسطة مركبات N-allyl	: 10.3
53	طيف H-NMR من 15- PMHS Naa في CDCL	: 11.3
54	طيف الرنين المغناطيسي النووي من 15- PMHS Nach في CDCT	: 12.3
56	التصنيع الحيوي عن طريق هدرجة FUR إلى FFA	: 13.3

## قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	الجدول
<b>الفصل الأول</b>		
5	درجة أكسدة الكربون في مجموعات مختلفة	1.1 :
<b>الفصل الثاني</b>		
28	مردود تفاعل إرجاع مشتقات الأسيٲوفينون (1) و البنزالدهيد (3) بـ PMHS	1.2 :
28	مردود تفاعل إرجاع الكيتونات الحلقية بـ PMHS	2.2 :
<b>الفصل الثالث</b>		
51	إرجاع الـ PMHS للكيتونات و الأدهيدات المحفزة بـ $TiCl_4$ (TICKLE) بنسبة 25%	1.3 :

## المقدمة

إن التصنيع العضوي خلال السنوات الأخيرة تطور بشكل كبير لا يمكن تصوره. حيث العديد من المنتجات الصيدلانية المستعملة في وقتنا الحالي هي عبارة عن نتائج توصل إليها البحث الكيميائي في قرن ونصف. ولكن تطبيقات التصنيع العضوي لم تقتصر فقط على المنتجات الصيدلانية لوحدها بل تعداه في عدة مجالات مختلفة ومهمة في نفس الوقت في حياتنا اليومية مثل: صناعة الأقمشة، صناعة الأنسجة وصناعة المبيدات الحشرية، الخ.

تعتبر تفاعلات الإرجاع في الكيمياء العضوية مهمة للغاية حيث تلعب دورا بارزا في أغلب تفاعلات التصنيع العضوي لمختلف المركبات وأهمها تصنيع المنتجات الصيدلانية، لذلك يعمل الباحثون في هذا المجال دائما للإيجاد طرق جديدة ومتطورة للإجراء مثل هذه التفاعلات والبحث عن عوامل مرجعة صديقة للبيئة وغير مكلفة وتعمل في ظروف سلسلة وأمنة.

وقد قسم الباحثون الإرجاع من حيث العوامل المستخدمة فيه إلى الإرجاع الكيميائي الذي يتضمن مثلا (الإرجاع بالهدرجة الحفزية، الإرجاع بالهيدريدات المعدنية، الإرجاع بنقل الهيدروجين من مركب مانح إلى مركب مستقبل في وجود المحفز). والإرجاع البيوكيميائي المستخدم فيه (الإنزيمات والنباتات والكائنات الحية كمحفزات مرجعية).

ومن أهم العوامل المرجعة والتي ظهرت في السنوات الأخيرة العامل المرجع PMHS والذي تناولناه في بحثنا هذا كدراسة نظرية للإستخدامه في التحضير العضوي بناء على نوع المحفز.

وما حفزنا للقيام بهذه الدراسة كون أن مركب PMHS يتميز مقارنة بالعوامل المرجعة الأخرى مثل الهيدريدات  $LiAlH_4$  والهيدروجين بذوبانيته في العديد من المذيبات العضوية، وتكلفته المنخفضة ويعتبر عامل مرجع نظيف وصديق للبيئة ومستقر، لا يتأثر بالرطوبة ومصدر متجدد للهيدروجين.

ويتضمن بحثنا هذا على ثلاثة فصول:

الفصل الأول: يتضمن التحضير العضوي ومفهوم الإرجاع في الكيمياء العضوية.

الفصل الثاني: تناولنا فيه مختلف إستخدامات العامل المرجع PMHS في التحضير العضوي وإرجاع بعض الوظائف العضوية المختلفة.

الفصل الثالث: تطرقنا فيه الى أحدث الدراسات لإستخدام العامل المرجع PMHS في التحضير العضوي.

# الفصل الأول

مفهوم الإرجاع وطرقه لإرجاع المجموعات الوظيفية في الكيمياء العضوية

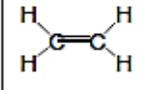
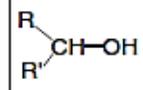
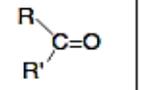
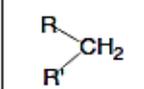
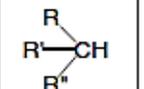
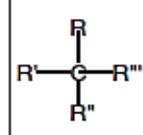
**تمهيد:**

في تفاعلات الإرجاع في الكيمياء العضوية يعد كل من الزنك، الحديد، وكبريتيد الهيدروجين أقدم العوامل المحفزة للإرجاع، وقد كان يستخدم خلال أربعينيات القرن 19. وقد كان أهم إكتشافين صنعا الحدث في تاريخ الإرجاع في الكيمياء العضوية هما الهدرجة الحفزية Catalytic hydrogenation (1897) والإرجاع باستخدام الهيدريدات المعدنية Reduction with metal hydrides (1947). فهي تشكل حوالي ربع جميع تفاعلات الإرجاع المعمول بها في هذا المجال أما المتبقي من تفاعلات الإرجاع ناجم عن تفاعلات الكهروإرجاع Electroreductions والإرجاع عن طريق الأملاح المعدنية إضافة إلى المركبات العضوية [1].

**1. 1- تعريف الإرجاع في الكيمياء العضوية:**

تفاعلات الإرجاع والمعروفة بالإختزال هي عكس تفاعلات الأكسدة ويمكن تعريفها على أنها عملية تخفيض درجة الأكسدة لعنصر معين (فمثلا عند إرجاع الأدهيد RCHO الى كحول RCH<sub>2</sub>OH فإن درجة الأكسدة الكربون ستتناقص من +1 إلى -1) كما تتضح في الجدول 1 التالي:

جدول رقم 1.1 درجة أكسدة الكربون في مجموعات مختلفة [2]

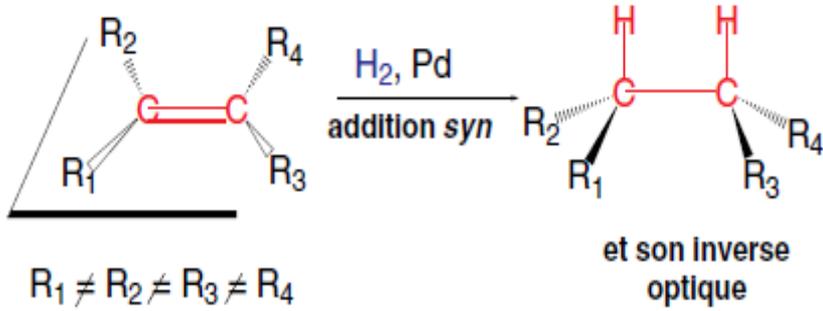
-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
CH <sub>4</sub>	• CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -O-H	RCH <sub>2</sub> OH	C (solide) H <sub>2</sub> C=O	RCH=O	C=O HCOOH	R-COOH	CO <sub>2</sub> CS <sub>2</sub>
	R-CH <sub>3</sub>		H-C≡C-H					
								
		CH <sub>3</sub> Cl	RCH <sub>2</sub> -Cl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		HCCl <sub>3</sub>		CCl <sub>4</sub>
	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	RCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>		RCH=NH		RCN		
		CH <sub>3</sub> SH						

وفي الكيمياء المعدنية غالباً ما يعبر عن التفاعلات الإرجاع بكسب الإلكترونات (فمثلاً عند

اكتساب Ag<sup>+</sup> الكترولونات فإنها ترجع إلى Ag) [2].

وأما في الكيمياء العضوية فيكون إرجاع مجموعة وظيفية بإضافة الهيدروجين (فمثلاً ألكين يرجع إلى ألكان)

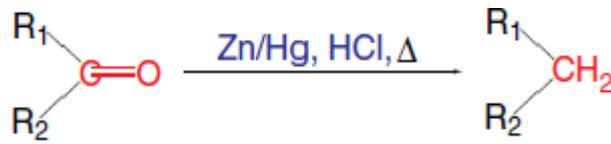
(الشكل 1) [2].



### الشكل رقم 1.1 تفاعل إرجاع الألكين إلى ألكان

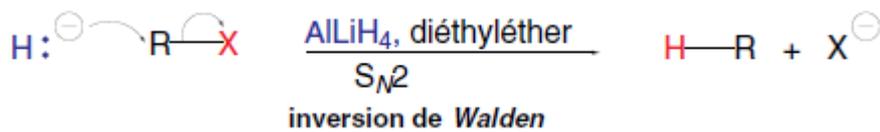
أو بطريقة أخرى هو تحرير وفقدان الأكسجين خلال التفاعل (فمثلا سيتون يرجع إلى ألكان) (الشكل 2)

[2].



### الشكل رقم 2.1 تفاعل إرجاع السيتون الى الكين

أو يكون مصحوبا بحذف ذرة أخرى غير متجانسة (فمثلا ترجع الهاليدات إلى ألكانات) (الشكل 3) [2].



### الشكل رقم 3.1 تفاعل إرجاع الهاليدات إلى الكانات

في الكيمياء العضوية تعددت وتنوعت عوامل الإرجاع واختلفت فيما بينها من حيث المجموعة الوظيفية المراد إرجاعها أو شروط الإرجاع التي تعمل فيها لذلك فإنه يجب إختيار العامل المناسب وفقا لشروط الملائمة التي يعمل فيها بفعالية عالية لإرجاع المجموعة الوظيفية[2].

## 2.1- أهم العوامل المرجعة:

ينقسم الإرجاع إلى قسمين أساسيين الإرجاع الكيميائي والإرجاع البيوكيميائي بحيث يضم كل منهما العديد من الطرق والعوامل المختلفة للإرجاع [2].

### 1.2.1- الإرجاع الكيميائي:

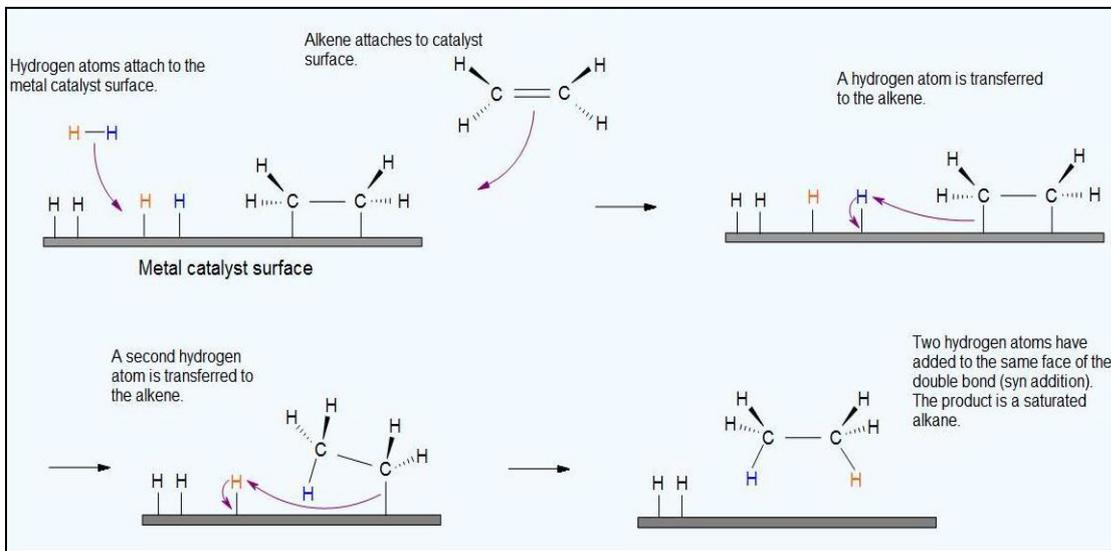
في هذه الحالة يتم استخدام محفزات كيميائية في عملية الإرجاع والتي يمكن تحقيقها وفق عدة طرق هي: الإرجاع بالهدرجة الحفزية والإرجاع بالهيدريدات المعدنية والإرجاع بنقل هيدروجين من مركب مانح إلى مركب مستقبل في جود محفز [2].

وسيتم التعرف في هذا الفصل على طريقتين الأولى والثانية وذلك لأهميتها الكبيرة وانتشارها الواسع في مجال الإرجاع الكيميائي.

#### 1.1.2.1- الإرجاع بالهدرجة الحفزية:

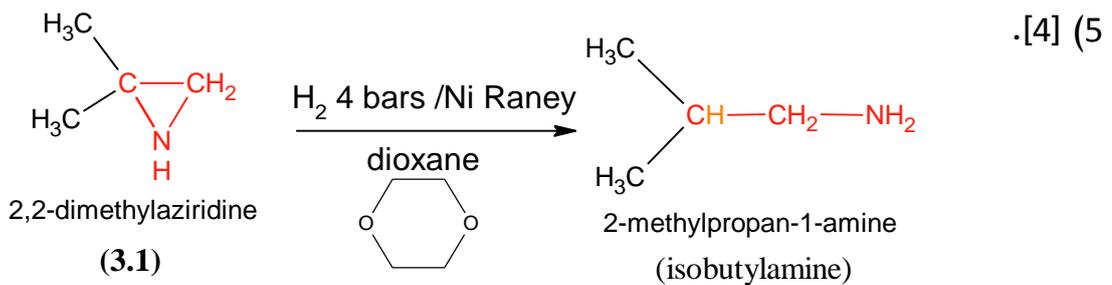
إنشرت الهدرجة الحفزية عام 1897م حيث قام سباتيارو زملائه بتطوير التفاعل بين الهيدروجين والمركبات العضوية إلى طريقة إرجاع عالمية (جائزة نوبل 1912م) [2]. يتم تحقيق الهدرجة المحفزة بالهيدروجين الغازي بواسطة نقل جذريين  $H^+$  وذلك في وجود معدن الذي بدوره يؤثر على آلية الإرجاع مثل (النكل , البلاديوم , البلاتين , الريديوم , ..) [2] حيث هذه المحفزات المستخدمة ذات عدة مميزات فهي لا

تذوب في الماء و تعتبر أيضا كدعامة للمتفاعلات فهي تشكل روابط هيدروجينية مع غاز الهيدروجين عند التماسه بها فيتثبت الهيدروجين على سطح المعدن , يقوم المعدن بسحب الرابطة المضاعفة نحوه عن طريق ما يسمى بظاهرة الادمصاص التي تثبت على سطحه وعندما ترتبط ذرة الهيدروجين مع المركب الحامل لرابطة المزدوجة و تشكل رابطة هيدروجينية جديدة ثم ترتبط ذرة هيدروجين أخرى من نفس الجهة و عندها يتحرر المركب من سطح المعدن[3] وفق الآلية التالية (شكل 4).



شكل رقم 4.1 آلية الهدرجة الحفزية [3]

ويمكن أثناء تفاعل الهدرجة الحفزية بالهيدروجين الغازي يتم فتح للحلقة وكسر الرابطة مثل فتح حلقة الأزيدين (aziridine) باستخدام الهيدروجين الغازي (4 بار في الديوكسان) في وجود النيكل راني كما يوضحه (الشكل



الشكل 5.1 فتح حلقة الأزيدين (aziridine) باستخدام الهيدروجين

وإستخدمت هذه الطريقة في إرجاع العديد من الوظائف منها:

إرجاع الروابط الثنائية والثلاثية المعزولة بإستخدام البلاديوم والبلاتين ونيكل راني (عبارة عن سبيكة الألمنيوم والنيكل) وإرجاع المجموعات الكربونية بإستخدام الريديوم والبلاتين ونيكل راني، ومن هنا يمكن القول إن تفاعلات الدرجة تكون دائما محفزة وإن سهولة الإرجاع تعتمد على طبيعة الوظيفة وبيئتها وكتلتها والعامل الحافز المستخدم والظروف التجريبية [2].

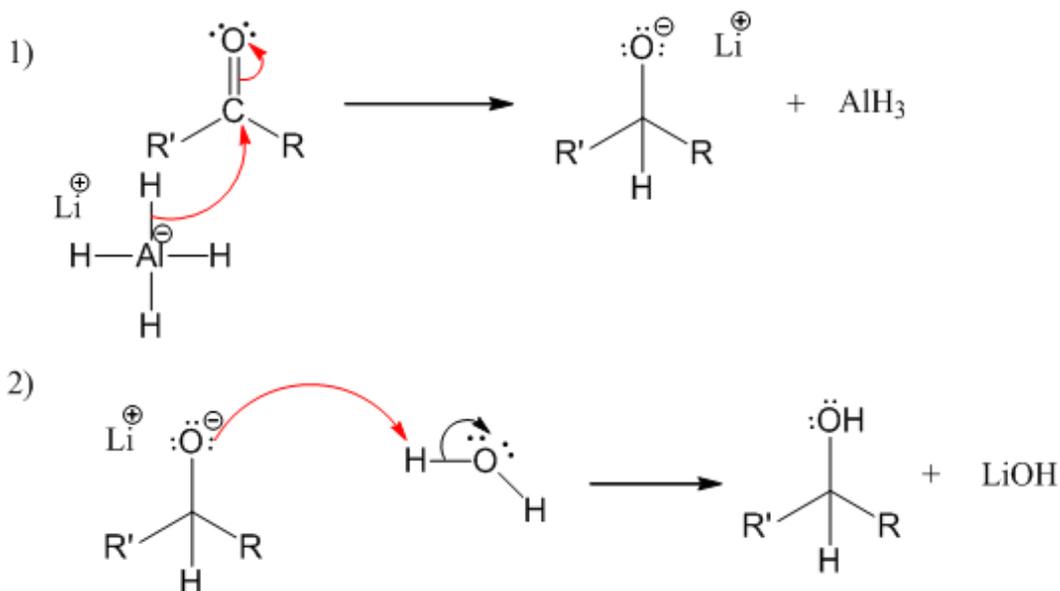
ومن سلبيات هذه الطريقة أنها تعتمد في إستخدامها على غاز الهيدروجين وهو غاز خطير ومتفجر وعلى المعادن التي تعد سامة، كما تتطلب ضغط عالي من (250-500 بار) ودرجات حرارة مرتفعة تصل إلى 400 درجة مئوية. ومن إيجابياتها سرعة ووضوح تفاعل الإرجاع والذي يعمل على إرجاع العديد من الوظائف العضوية لذلك تستعمل هذه الطريقة في الصناعة لمردودها الجيد [2].

### 2.1.2.1 - الإرجاع بالهيدريدات المعدنية:

بعد خمسين سنة من تقديم الهدرجة الحفزية ضمن منهجية الكيمياء العضوية تم نشر إكتشاف آخر بنفس القدر من الأهمية وهو إرجاع بإستخدام الهيدريدات المعدنية 1947م [2, 5, 6].

حيث تم إرجاع العديد من المركبات العضوية وذلك بإضافة ايون الهيدريد المقدم  $H^-$  من قبل الهيدريدات المعدنية من بينها هيدريد المنيوم الليثيوم، هيدريد الألمنيوم، هيدريد الألمنيوم المغنيزيوم، هيدريد الألمنيوم الصوديوم، يوريهيدريد الصوديوم، يوريهيدريد الليثيوم وهيدريد غاليوم الليثيوم [7]. ويعد المصدر المهم والمعروف لهيدريد النيكليوفيل  $H^-$  هما هيدريد الألمنيوم الليثيوم  $LiAlH_4$  ويكون بإستخدام مذيبات لا بروتينية (DME و THF) ويوريهيدريد الصوديوم  $NaBH_4$  يكون بإستخدام مذيبات بروتينية (الماء والكحول) ويؤخذ على سبيل المثال آلية

إرجاع الكيتونات والتي تمر بمرحلتين الأولى يقوم فيها أيون الهيدريد المحمول على  $\text{LiAlH}_4$  بمهاجمة النيكليوفيلية على الموقع أو يتشكل الإلكتروفيلي الفعال في الكربونيل ويتشكل الألوكسيد أما المرحلة الثانية فيتم فيها إضافة بروتون إلى الألوكسيد (الشكل 6) [8].

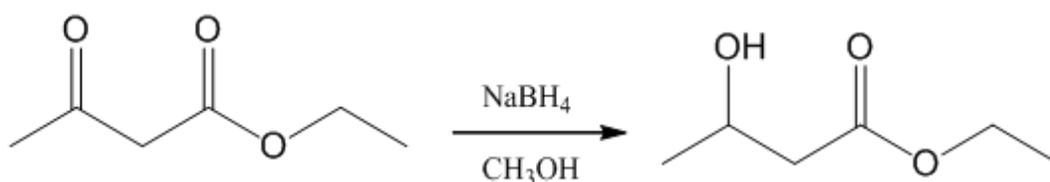


### شكل رقم 6.1 تفاعل إرجاع الكيتونات باستخدام $\text{LiAlH}_4$ .

ترجع العديد من الوظائف باستخدام  $\text{LiAlH}_4$  أما  $\text{NaBH}_4$  فهو أكثر انتقائية من  $\text{LiAlH}_4$  وهذا

راجع إلى كون أن فاعليته المنخفضة حيث يقوم بإرجاع الكيتونات الألهيدات فقط ولا يتفاعل مع كربونيل

الحمض أو أسترات وجد في نفس المركب (الشكل 7) [9].

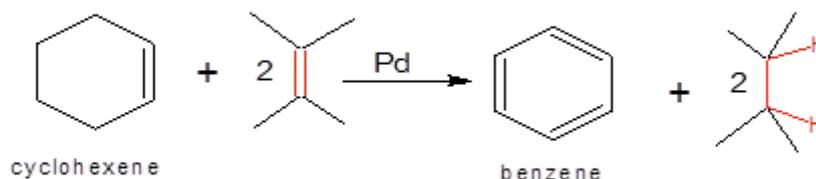


### شكل رقم 7.1 تفاعل إرجاع الكيتو إستر باستخدام $\text{NaBH}_4$

ومن سلبيات هذه الطريقة أنها تعمل في وسط جاف وفي وجود الماء يكون التفاعل عنيف مما يؤدي إلى خطورة كبيرة أو إيقاف التفاعل، وظهور مركبات وسطية خلال التفاعل، بالإضافة إلا أن بوريهيدريد الصوديوم لا يرجع العديد من الوظائف العضوية (الانتقائية).

### 3.1.2.1- الإرجاع بنقل هيدروجين من مركب مانح إلى مركب مستقبل في جود محفز:

يتم الإرجاع بهذه الطريقة بتوفر مركبات مانحة لتعطي بدورها الهيدروجين إلى مركبات مستقبلة وذلك في وجود المحفز ومن بينها السيكلوهيكسين (مركب مانح) يعمل على منح الهيدروجين في وجود المحفز مثل البلاديوم إلى مركب يحوي روابط مزدوجة (مركب مستقبل) فيرجعه إلى المركب المقابل كما (بالشكل 8) [10].



الشكل 8.1 تفاعل إرجاع بنقل الهيدروجين من السيكلوهيكسين

### 2.2.1- الإرجاع البيوكيميائي:

وهو أحد الطرق المستخدمة في الإرجاع العضوي والتي تعتمد على استخدام محفزات بيوكيميائية مثل: (الإنزيمات، خلايا كاملة حيوانية أو نباتية، كائنات دقيقة... الخ)، ولهذه المحفزات مزايا مقارنة بالمحفزات الكيميائية والممثلة في:

- الفعالية (تتطلب تراكيز أقل من الإنزيم).

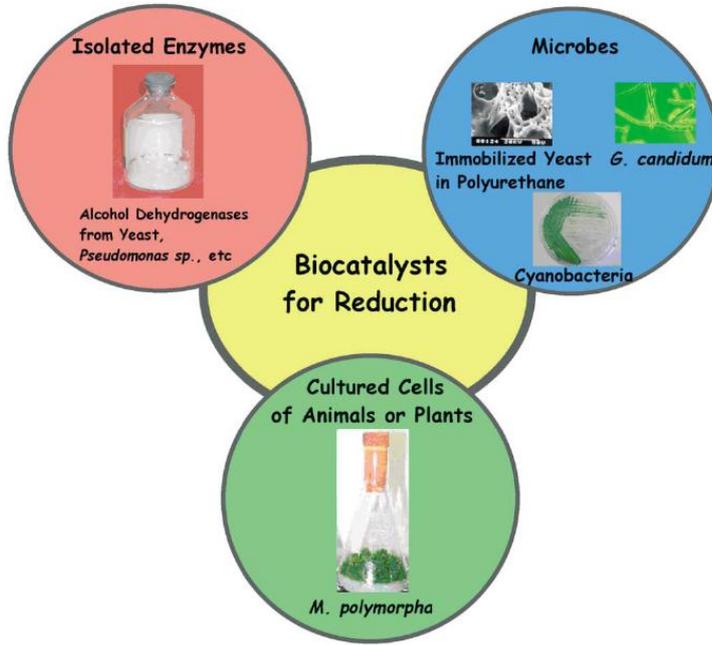
- الإنتقائية العالية والمتنوعة (الكيميائية، الموضعية، الدياستيرية الأنانتيوميرية).
- ظروف التفاعل أكثر اعتدالا.
- غير خطيرة فهي صديقة للبيئة.

ورغم هذه المزايا إلا أن هذه المحفزات لا تخلو من بعض العيوب والمتمثلة في:

- حساسة إتجاه المتفاعل ويمكن أن تثبط المنتج.
- المذيبات المستخدمة عادة المياه (نقطة غليان وحرارة التبخر عالية).
- تتواجد على شكل اننتيومر واحد فقط في الطبيعة.
- محدودة المناطق الفعالة لأنها تتشوه بدرجة الحموضة والحرارة العالية.

### 1.2.2.1 - محفزات الإرجاع البيوكيميائي:

تمتاز محفزات الإرجاع البيوكيميائي والتي تكون عبارة عن كائنات دقيقة أو خلايا كاملة نباتية أو حيوانية أو إنزيمات معزولة عادة بأنها آمنة عموما وذات مردود تفاعل جيد وشروط لينة والمذيب المستخدم يكون في الغالب ماء والعوامل المساعدة الخطيرة ليست ضرورية فمثلا يستخدم الإيثانول والجلوكوز وغيرها كمصادر الهيدروجين بدلا من غاز الهيدروجين المتفجر. وتكون متوفرة تجاريا على شكل إنزيمات معزولة أو خلايا كاملة جاهزة للإستخدام مثل خميرة الخبز Baker 's Yeats وكبد الحصان horse livre وغيرها كما في (الشكل 9) [11].

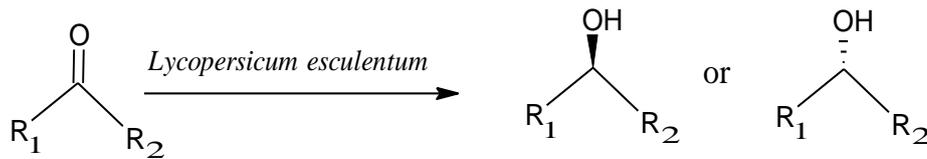


الشكل رقم 9.1 محفزات الإرجاع البيوكيميائي

ومن بين المحفزات الإرجاع البيوكيميائي:

النباتات: تميزت هذه الأخيرة على الإنزيمات بفائدة كبيرة وتطبيق واسع نظرا لإحتوائها على العديد من الإنزيمات التي تميز مختلف التفاعلات من ناحية ولعدم حاجتها لمجدد مرافق الإنزيم في أغلب الأحيان ولتكلفتها المنخفضة جدا وتوفرها الواسع [12]. وعلى سبيل المثال قام (Kandarpa Phukan) وزملائه عام 2012 م بإستخدام نبات الطماطم (*Lycopersicum esculentum*) كمحفز بيوكيميائي في الإرجاع

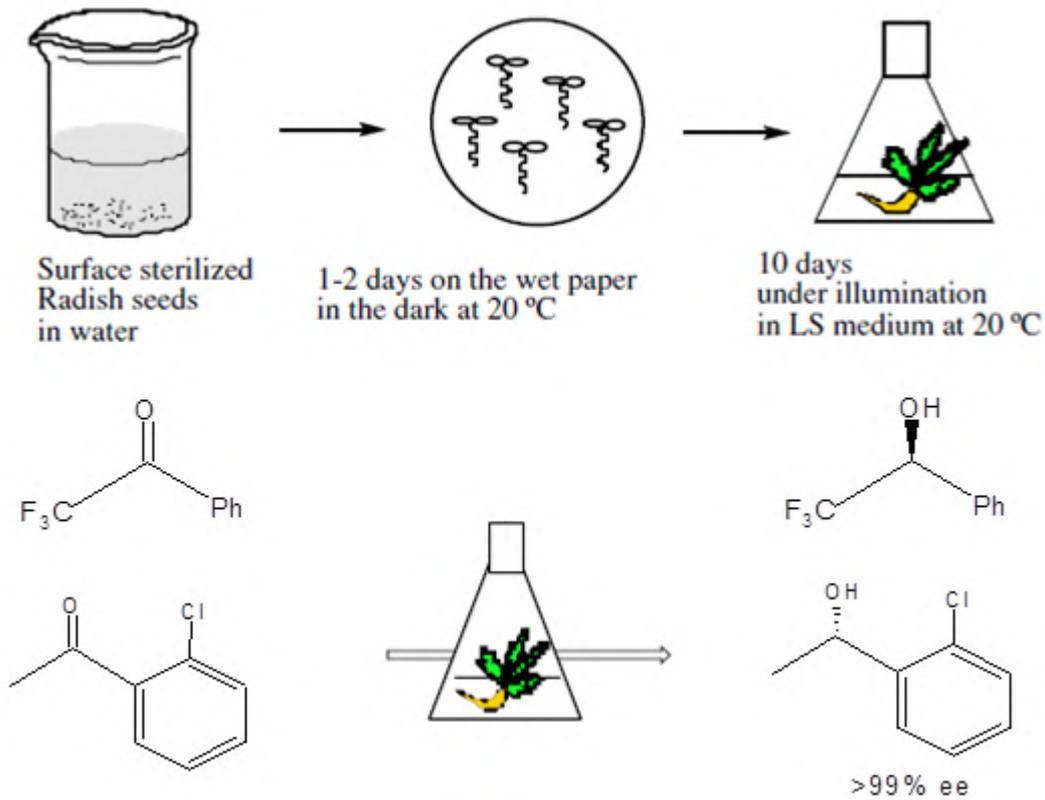
اللاتناظري للكيتونات البروكيرالية وفق التفاعل (الشكل 10) [13].



$\text{R}_1, \text{R}_2 =$  aliphatic, aromatic, unsaturated, saturated, cyclic etc.

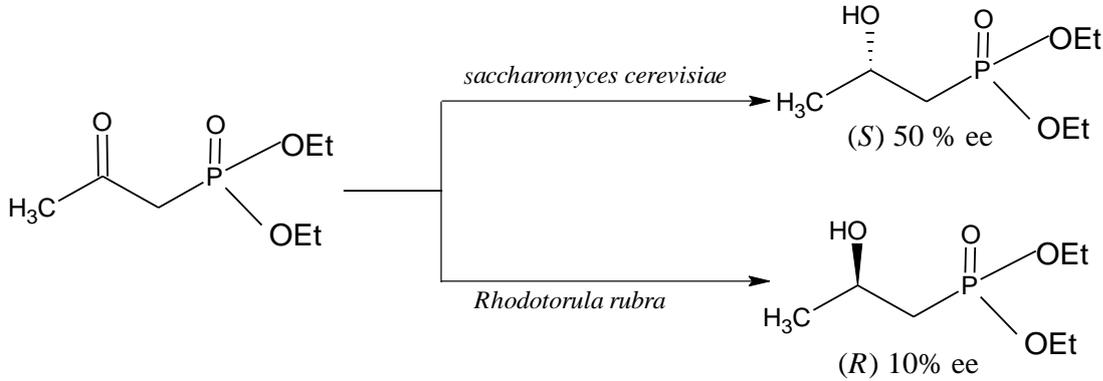
الشكل 10.1 الإرجاع اللاتناظري للكيتونات بإستخدام نبات الطماطم (*Lycopersicum esculentum*)

كما قام (Kiyoko Matsuo) وزملائه عام 2008م بإستخدام براعم نبات الفجل (*Laphanus sativus* L) المنشئة مخبريا في الإرجاع اللاتناظري للكيتونات الاروماتية مثل ( $\alpha,\alpha$ -trifluoroacetophenone) [1] و(*o*-chloroacetophenone) إلى الكحولات الأروماتية الكيرالية المقابلة بنقاوة بصرية جيدة ( $ee > 99\%$ ) (الشكل 11) [14].



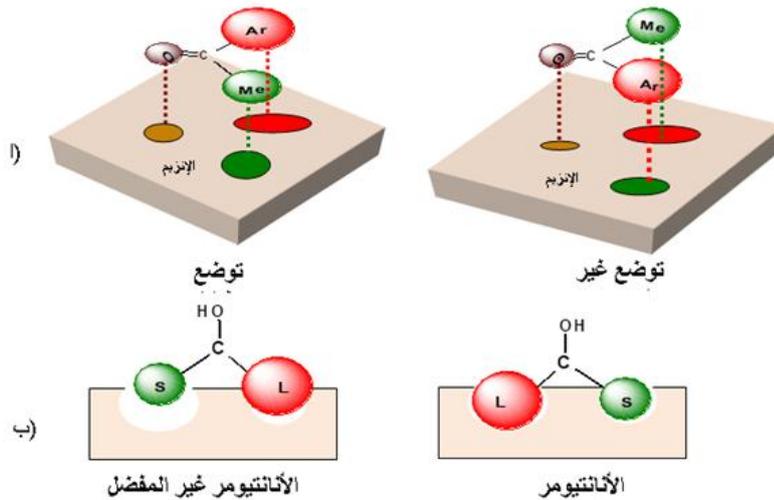
### الشكل رقم 11.1 الإرجاع اللاتناظري للكيتونات بإستخدام براعم الفجل المنشئة مخبريا

كذلك تم إستخدام العديد من الكائنات الحية الدقيقة مثل (*Rhodotorula Rudra*) وخميرة الخبز المتواجدة بكثرة وقليلة التكلفة والأمنة بيئيا Baker's Yeats (*Saccharomyces cerevisiae*) في الإرجاع اللاتناظري البيوكيميائي للكيتونات الحاوية على الفسفور (p=O) (الشكل 12) [15].



الشكل رقم 12.1 استخدام الكائنات الحية الدقيقة والفطريات في الإرجاع اللاتناظري البيوكيميائي للكيتونات الحاوية على الفسفور (p=O)

بحيث تعتبر خميرة الخبز من الإنزيمات وفق قاعدة (Kazlauskas) [16] فهي تحتوي على مواقع فعالة بها جيوب توضع فيها بالمستبدلات في المركب بشكل انتقائي. مما يسمح بالإرجاع الانتقائي ومن وجه واحد بالنسبة لمجموعة الكربونيل بشكل يؤدي إلى الأنانتيومار المفضل كما يتضح بالشكل (أ)، كما استخدمت هذه القاعدة في فصل المخلوط العنبي الراسمي للكحولات كما بالشكل (ب) (الشكل 13) [17].



الشكل رقم 13.1 الإنتقائية الأناطيوميرية لخميرة خبز Baker's Yeast في الإرجاع

اللاتناظري

**الخلاصة:**

في نهاية هذا الفصل فقد تعرفنا على أهم طرق الإرجاع والتي قسمناها إلى قسمين: الطرق الكيميائية والتي من أهمها الإرجاع بالهدرجة الحفزية والإرجاع بالهيدريدات المعدنية والإرجاع بنقل الهيدروجين من مركب مانح إلى مركب مستقبل في وجود المحفز وكذلك الإرجاع البيوكيميائي الذي يعتمد على إستخدام محفزات بيوكيميائية مثل النباتات والكائنات الحية الدقيقة وخميرة خبز.

ومن هذه الدراسة تبين أن هذه الطرق ذات عوامل سلبية فستدعى هذا للبحث عن عوامل الإرجاع غير مضرّة ونظيفة ومن بين هذه العوامل سنتعرف في بحثنا هذا على عامل مرجع وهو متعدد مثيل هيدروسيلوكسان PMHS.

# الفصل الثاني

إستخدام العامل PMHS كمرجع في التحضير العضوي

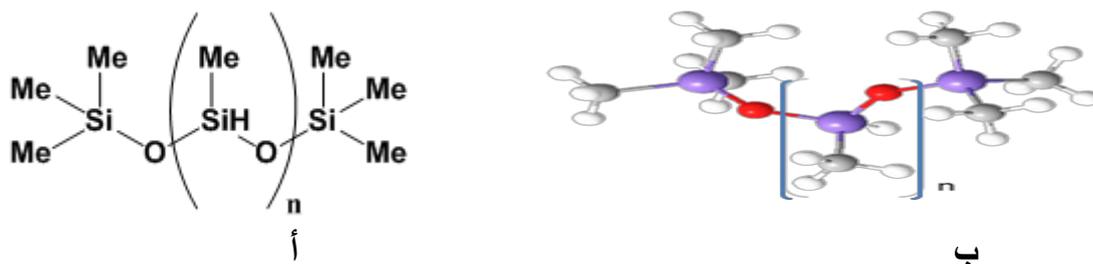
وفق المحفز المستخدم

**تمهيد:**

يعتبر مركب بولي ميثيل هيدروسيلوكسان polymethylhydrosiloxane أو ما يسمى بإختصارا ب . PMHS من بين أفضل الكواشف المرجعة لعمليات الإرجاع التي لا تضر بالبيئة بالإضافة إلى كونه غير مكلف وغير سام ومستقر لا يتأثر بالهواء والرطوبة. وهو ما يختلف تماما وبشكل واضح مع كواشف الإرجاع الأخرى الشائعة الإستعمال مثل هيدريد ألنيوم الليثيوم، البوران  $BH_3$ ، والهيدروجين الغازي المعروفة جميعا بخطورتها. بالرغم من أن مركب بولي ميثيل هيدروسيلوكسان كان معروفا ومتاحا بكل سهولة على مر قرابة 70 سنة مضت فقد كان يستخدم فقط بشُح ككاشف في التصنيع العضوي. مع ذلك فإن عددا متزايدا من الأوراق البحثية تصف إستخدامه كعامل مرجع توجي بأن إمكاناته لم تُستغل بعد بشكل كامل وسوف يُستَخدم أكثر في المستقبل [18].

**1.2- تعريف بولي ميثيل هيدروسيلوكسان PMHS:**

تم التعرف على البولي ميثيل هيدروسيلوكسان PMHS منذ حوالي 50, 60 سنة، تميز بسهولة توفره بحيث كان أول تحضير له عام 1946 م من قبل (SAUER) وزملائه. ويعتبر أحد نواتج صناعة السيليكون الحلقي يتميز بكونه نظيف غير مضر للبيئة وغير سام ومستقر ولا يتأثر بالرطوبة وإقتصادي ويذوب في العديد من المذيبات العضوية [19]. ونظرا لهذه المميزات ثم إستخدامه ككاشف في العديد من التحضيرات العضوية المهمة وخاصة تفاعلات الإرجاع بحيث يمزج مع محفزات معدنية متنوعة للحصول على نتائج مختلفة.



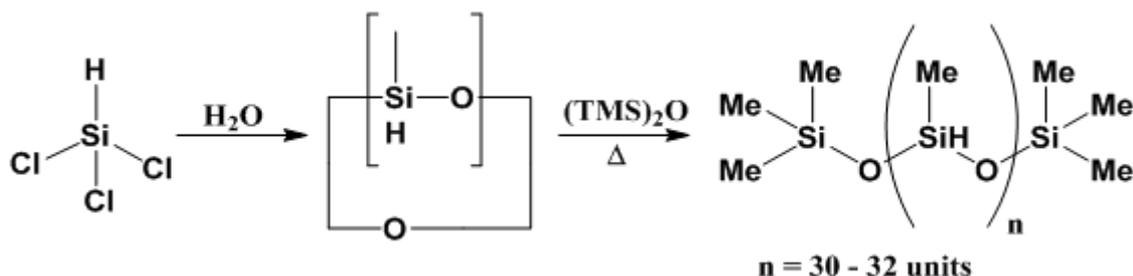
الشكل رقم 2.1 أ- الصيغة الكيميائية لمركب PMHS [20] ب- محاكاة لمركب PMHS في الفضاء

## 2.2 - تحضير بولي مثيل هيدروسيلوكسان:

يتم تحضير مركبات البولي هيدروسيلوكسان الخطية linear polysiloxanes عن طريق الموازنة بين

السيلوكسان الحلقي cyclic siloxane مع فائض من هيكسا مثيل سيلوكسان hexane éthyle disiloxane

والتسخين إلى درجة حرارة ما بين (60-150 درجة مئوية) (الشكل 2) [21].



## شكل رقم 2.2 تفاعل تحضير PMHS

### 3.2- الخصائص الكيميائية والفيزيائية لمركب PMHS:

- الصيغة المجملة لـ PMHS:  $Me_3SiO MeH SiO_{30-35} SiMe_3$  [22].

- لزوجة PMHS عند 25 درجة مئوية: تتراوح ما بين (12-45) [20].

- الكتلة المولية لـ PMSH: حوالي (1700-3200g/mol) [20].

- كثافة PMHS عند 20 درجة مئوية:  $1.006g/cm^3$  [20].

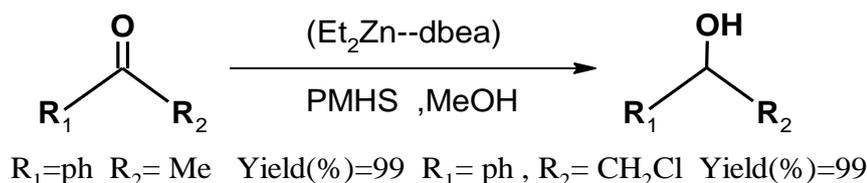
- هو عبارة عن سائل عديم اللون والرائحة [22].
- الذوبانية PMHS: لا يمتزج مع الماء ويذوب في أغلب المذيبات العضوية [22].
- نقطة وميضه: هي 121 درجة مئوية أي أنه لا يمكن أن يكون قابل للاشتعال في درجة حرارة أقل. كما أنه لا يسجل أي آثار سامة حتى الآن [23].

#### 4.2- بعض الدراسات السابقة حول إستخدامات العامل المرجع PMHS:

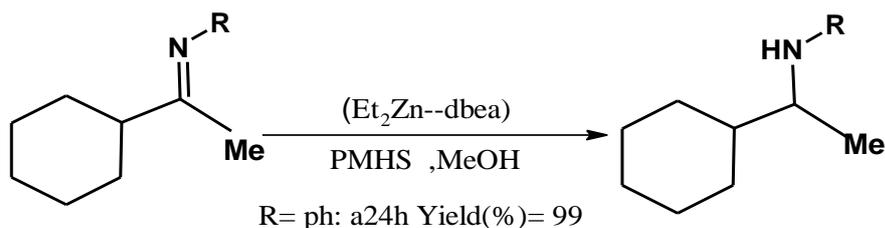
تم إستخدام PMHS في العديد من التفاعلات داخل مجال الكيمياء العضوية والتصنيع العضوي وذلك يتدخل العديد من المحفزات نحصل على نتائج مختلفة ولهذا أهمية كبيرة. لا يقتصر مجال إستخدام PMHS فقط في تفاعلات الإرجاع بل في تفاعلات أخرى ولذلك سنذكر بعض الأمثلة للتفاعلات المتنوعة للمركب PMHS في وجود محفزات مختلفة كالتصدير والزنك وغيرها.

#### 1.4.2- عند إستخدام الزنك كمحفز:

عند استخدام PMHS مع معقد ناتج (خلط ثنائي اثيل الزنك بنسب متساوية مع المركب N-N ثنائي بنزيل إيثيلين ثنائي امين (dhea) أمكن إرجاع الوظائف العضوية مثل الكينونات (C=O) (الشكل 3)، والأمينات (C=N) (الشكل 4) بمرود جيد [24].



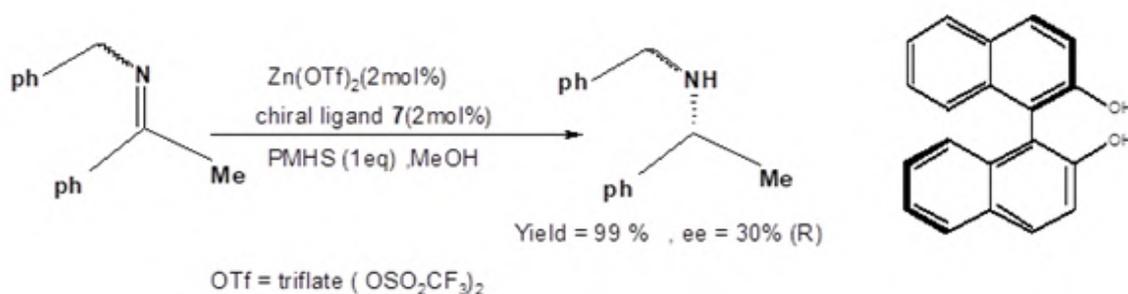
الشكل 3.2 إرجاع الكينونات بـ (PMHS) والمحفز المعقد [Et<sub>2</sub>Zn-dhea]



### الشكل 4.2 إرجاع الأمينات بـ (PMHS) والمحفز المعقد $[Et_2Zn-dbea]$

كما إستخدم كذلك في الإرجاع اللاتناظري للأمينات وذلك في وجود ليكاند كيرالي bion1 (+) - (R) مع

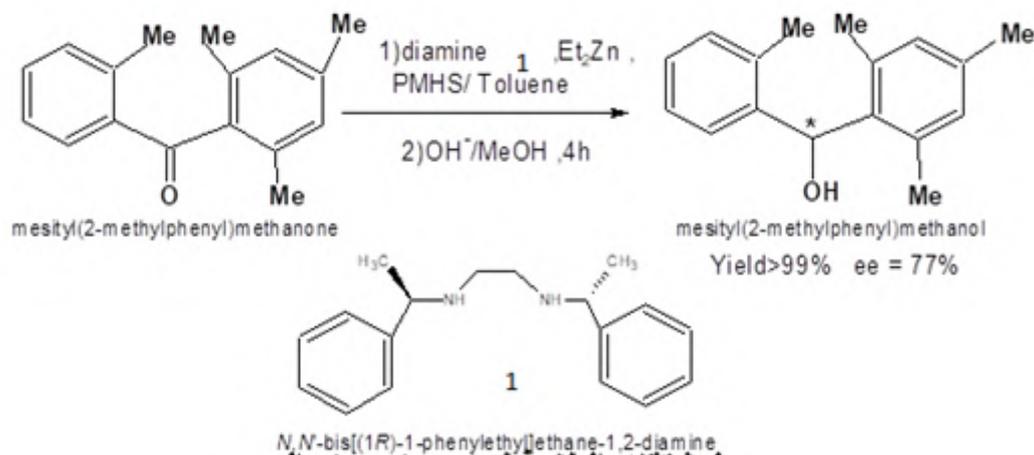
مركب  $[25] Zn(Otf)_2$  بمرود تفاعل 99% وزيادة في الأنانتيومر  $ee=30\%$  كما يتضح في (الشكل 5).



### الشكل 5.2 الإرجاع اللاتناظري للأمينات بـ (PMHS) والمحفز المعقد $Zn(Otf)_2$

وفي سنة وفي سنة 2005 م قام Hiruyuki وزميليه Koichi بالإرجاع اللاتناظري لمتعدد الإستبدال في

الموقع ortho benzophenone الناتج من تفاعل الليكاند مع  $Et_2ZnHG$  [26] كما يتضح في (الشكل 6).



الشكل 6.2 الإرجاع اللاتناظري لمشتقات البنز فينون ب (PMHS)

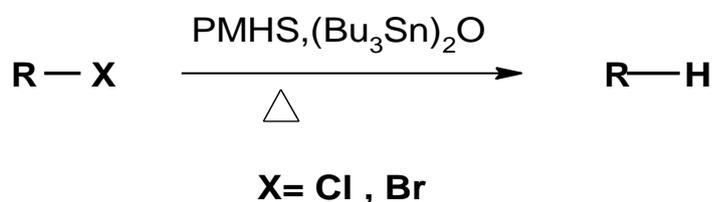
### والمحفز المعقد (Zn) – (8) diamine

#### 2.4.2- إستخدام القصدير كعامل محفز:

يتم إرجاع العديد من الوظائف العضوية بإستخدام مركبات معدن القصدير كمحفزات مع PMHS والتي تعمل كمصدر لنقل الهيدريد التي يتم عندها الإرجاع.

قام Grady وزميله Kuivila بإستخدام المرجع PMHS في وجود أكسيد ثلاثي بيوتيل القصدير

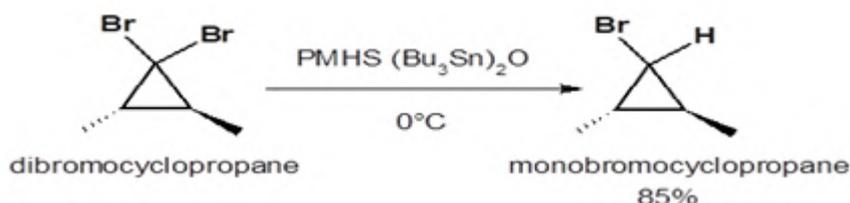
في تحويل هاليدات الألكيل إلى الكانات وهاليدات الأريل إلى أرينات (الشكل 7) [27].



الشكل 7.2 إرجاع هاليدات الأريل والألكيل ب (PMHS) في وجود

أكسيد ثلاثي بيوتيل القصدير

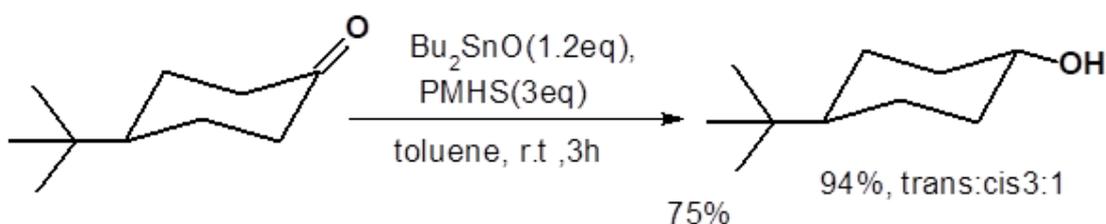
وكذلك تم بنفس الطريقة إرجاع ثنائي هاليد التوأمي مثل ثنائي كلور وبروبان وإرجاع ثنائي بروموسيكلوبروبان إلى المشتق أحادي برومو (الشكل 8) [28].



الشكل رقم 8.2 إرجاع ثنائي برومو حلقي البروبان ب (PMHS) في وجود

### أكسيد ثلاثي بيوتيل القصدير

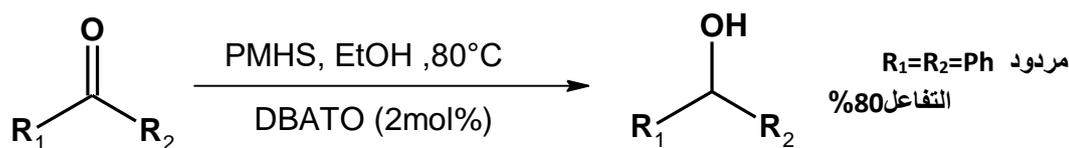
كما تم إرجاع الكيتونات الحلقية مثل (4-tetr-butycyclohexanone) بإستخدام PMHS في وجود أكسيد ثنائي بيوتيل القصدير بحيث كان التفاعل ذو إنقائية فراغية ومردود جيد 75% (الشكل 9) [27].



الشكل رقم 9.2 إرجاع الكيتونات ب (PMHS) في وجود

### أكسيد ثنائي بيوتيل القصدير

وفي عام 1973 م تمكن Bowman وزميله Lipowitz من إرجاع الألهيدات الكيتونات بإستخدام PMHS في وجود مركب القصدير (DBATO) وكان مردود التفاعل جيد (الشكل 10) [29].



### الشكل رقم 10.2 إرجاع الكيتونات بـ (PMHS) في وجود $(Bu_2SnOAc)_2O$

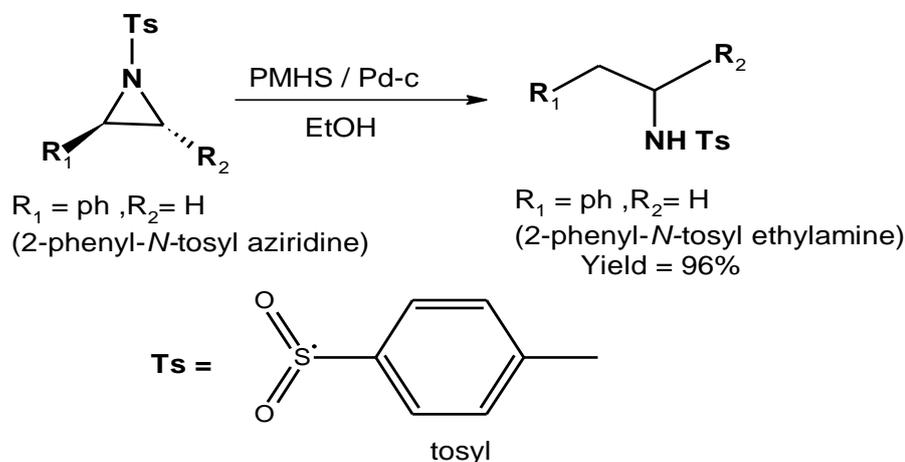
#### 3.4.2- إستخدام البلاديوم كعامل محفز:

كان Bowman وزميله Lipowitz أول من إستخدم البلاديوم كمحفز مع المرجع PMHS وذلك في

إرجاع الألوفينات إلى ألكانات ومركبات النيترو والأروماتية إلى أمينات [30] وإستخدم كذلك من قبل

Chandrasekhar وزملائه في تفاعلات فتح الأزيدينات الحلقية بحيث تراوح مردود التفاعل بين 60-97%

(الشكل 11) [31].

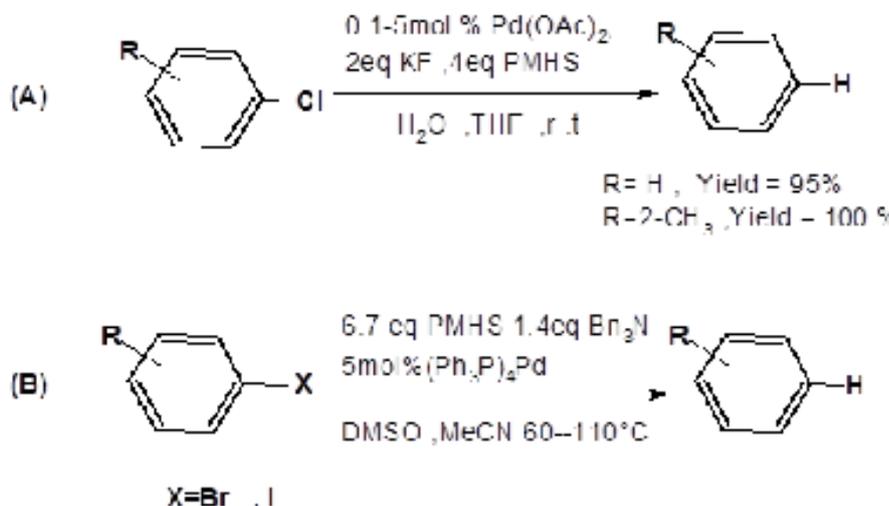


### الشكل رقم 11.2 فتح الأزيدينات الحلقية باستخدام PMHS في وجود المحفز (Pd-C)

وكذلك في عام 2002 م إستخدم من قبل E. Rebert في وجود خلاط البلاديوم (A) (الشكل 12) [32].

وسنة 1986م من قبل Buchman و Pri.BAR في وجود المركب  $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$  (B) بنزع الهالوجين من

الهالوارينات (الشكل 12) [33].

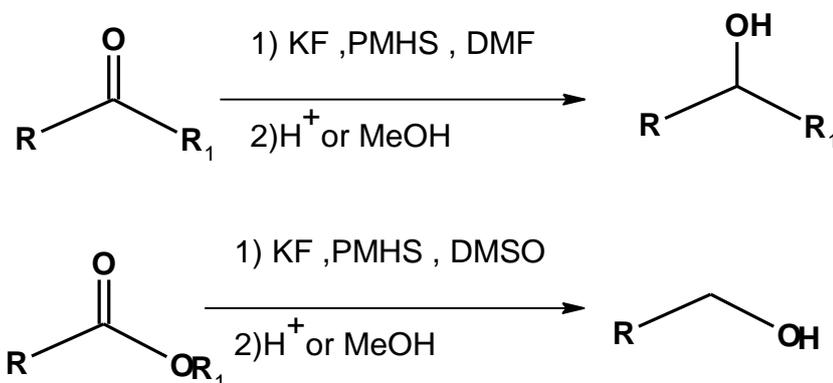


## الشكل رقم 12.2 إرجاع الهالو ارينات باستخدام PMHS

(A) في وجود خلات البلاديوم. (B) في وجود  $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ .

### 4.4.2 - إستخدام أيون الفلوريد كعامل محفز:

يتم إستخدام أيون الفلوريد الذي يعد ككاشف نيكليوفيلي منشط يقوي التبرع بالهدريد وذلك مع PMHS وقد قام Corriu وزملائه بإستخدام فلوريد البوتاسيوم كمصدر لأيون الفلوريد لإرجاع المركبات الكربونيلية في وجود المذيبات DMSO و DMF فعند الدرجة 20 درجة مئوية تم إرجاع الألهيدات وعند 60-30 درجة مئوية تم إرجاع الكيتونات وعند 80-100 درجة مئوية أرجعت الأسترات وفي هذه التفاعلات تم إستخدام DMSO كمذيب (الشكل 13) [34].



الشكل رقم 13.2 إرجاع المركبات الكربونيلية بإستخدام PMHS

### في وجود KF

هناك مصدرا آخر لأيون الفلوريد ألا وهو TPAF (T) القابل لذوبان في المذيبات العضوية والذي تم

إستخدامه في العديد من الاعمال التي تم ملاحظتها وهي:

كالعمل الذي قام به Kobayashi وزملائه في إرجاع المركبات الكربونيلية (الكيتونات، الأسترات، الألدهيدات)

[35].

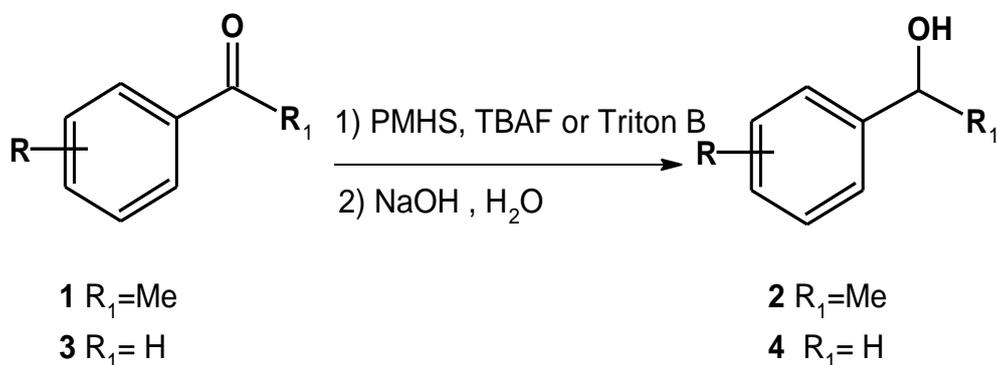
وكذلك العمل الذي قام به الأستاذ L. Sekhri وزملائه عام 1997 م حيث قام بإرجاع مشتقات

الأسيتوفينون الكيتونات الحلقية الألدهيدات الأروماتية والأسترات والأحماض الكربوكسيلية مستخدم PMHS

كعامل مرجع وTPAF كعامل مساعد أو (S) (Triton B) (بنزيل ثلاثي مثيل امونيوم هيدروكسيد) بدلا من

هذا الأخير كما يتضح في (الشكل 14) وكان التفاعل سريعا وتم في دقائق وانتقائيا وذا مردود جيد كما في

الجدول 1 والجدول 2 [36].



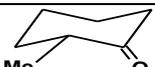
الشكل رقم 14.2 إرجاع المركبات الكربونيلية بإستخدام PMHS في وجود TBAF أو Triton<sup>®</sup>B

## جدول رقم 1.2 مردود تفاعل إرجاع مشتقات الأسيتوفينون (1) والبنزالدهيد (3)

## ب. PMHS

R	مردود التفاعل (R <sub>1</sub> =Me)(%)	مردود التفاعل (R <sub>1</sub> =H)(%)
H	93 <sup>a</sup>	92 <sup>a</sup> (99 <sup>b</sup> )
4-F	86 <sup>a</sup> (97 <sup>b</sup> )	- - -
4-Cl	96 <sup>a</sup> (88 <sup>b</sup> )	88 <sup>a</sup>
4-NO <sub>2</sub>	92 <sup>a</sup>	91 <sup>a</sup>
3,4(OCH <sub>2</sub> O)	93 <sup>a</sup>	95 <sup>a</sup>
4-Me	94 <sup>a</sup> (88 <sup>b</sup> )	98 <sup>a</sup> (92 <sup>b</sup> )
3,4,5-(OMe) <sub>3</sub>	89 <sup>a</sup> (93 <sup>b</sup> )	96 <sup>a</sup> (83 <sup>b</sup> )
4-CN	86 <sup>a</sup>	84 <sup>b</sup>
3-CHO	-	79 <sup>a.b</sup>

## جدول رقم 2.2 مردود تفاعل إرجاع الكيتونات الحلقية ب. PMHS

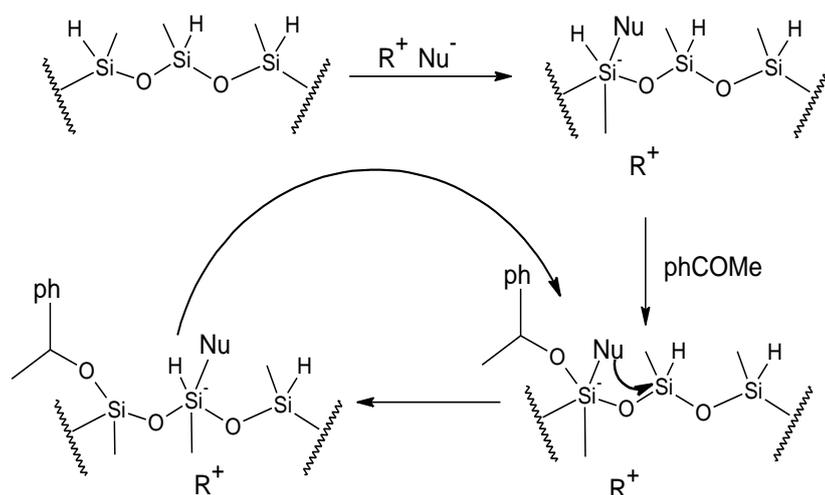
الكيتون الحلقي	الانتقائية (Selectivity)
	<i>Trans</i> : <i>cis</i> 88 : 12 <sup>a</sup> (97 : 3 <sup>b</sup> )
	<i>Trans</i> : <i>cis</i> 82 : 18 <sup>a</sup> (84 : 16 <sup>b</sup> )
	<i>Cis</i> : <i>trans</i> 67 : 33 <sup>a</sup> (70 : 30 <sup>b</sup> )
	<i>Trans</i> : <i>cis</i> 67 : 33 <sup>a</sup> (87 : 13 <sup>b</sup> )

b. عند إستخدام Triton<sup>®</sup>B

a. عند إستخدام TBAF.

يعمل أيون الفلوريد على نقل الهيدروجين باستمرار حيث ينتقل عبر سلسلة البوليمر التي تشبه العمود

الفقري والميكانيكية لتفاعل موضحة في (الشكل 15) [37-36].

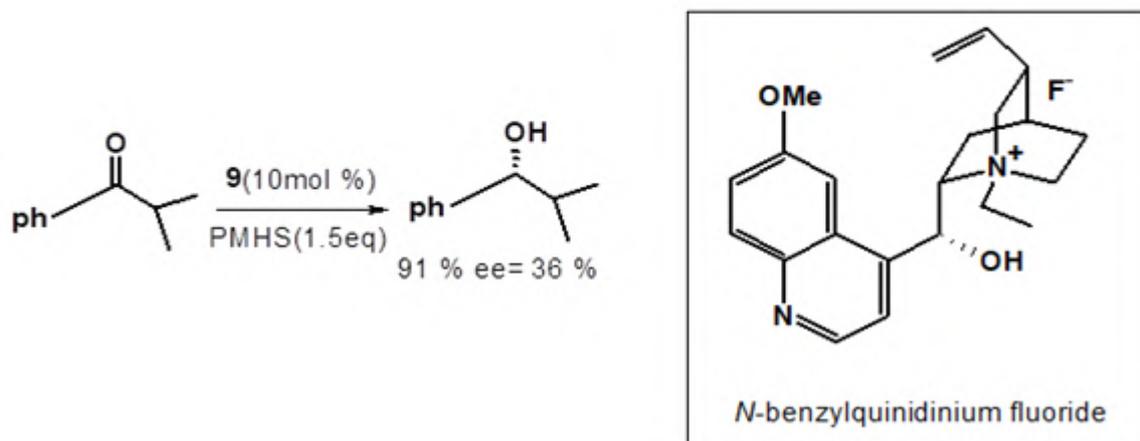


### الشكل رقم 15.2 آلية تفاعل إرجاع المركبات الكربونيلية بـ PMHS في وجود النيكليوفيل

وفي الإرجاع الانتاظري تم إستخدام أملاح فلوريد الأمونيوم الكيرالية مع PMHS للإرجاع التناظري للكيتونات،

مثلا تم إرجاع اللاتناظري للاسيتوفينون بإستخدام الليكاند N-benzylquinidinium fluoride مع PMHS

(الشكل 16) [38].



الشكل رقم 16.2 الإرجاع اللاتناظري للكيتونات ب PMHS في وجود

### ملح الفلوريد الامونيوم

ومع ذلك فان محفزات PMHS ليست مقتصر فقط على العوامل المذكورة سابقا بل إستخدمت كذلك

مركبات التيتانيوم كمحفزات مع PMHS في إرجاع الاسترات [40-39].

### 5.2- إرجاع الوظائف المختلفة باستخدام البولي ميثيل هيدرو سيلوكسان PMHS:

يعمل PMHS في إرجاع العديد من المجموعات الوظيفية العضوية وفي هذا الفصل سنتطرق إلى البعض من هذه التفاعلات.

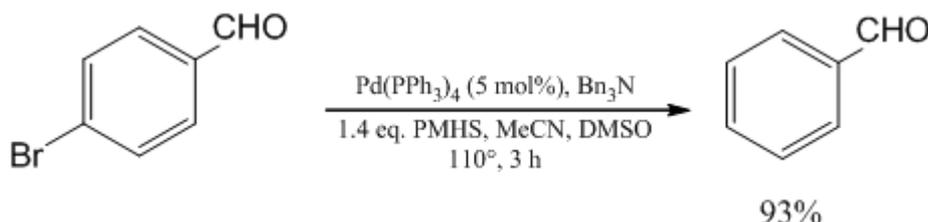
### 1.5.2- إرجاع الهاليدات العطرية والالفاتية:

إن إرجاع هاليدات الأريل Aryl halides إلى الهيدروكربون العطري aromatic hydrocarbon هو

تحول مهم للغاية وخاصة تلك التي لها القدرة على تدمير سمية المركبات متعددة الهالوجينات العطرية

polyhalogenated aromatics مثل مركبات ثنائي الفينيل متعدد البروم polybrominated biphenyls

وغيرها. يمكن أن يُرجع 4-برومو بنزالدهيد 4-bromobenzaldehyde تحت ظروف وشروط معينة إلى بنزالدهيد benzaldehyde وبمردود مرتفع، وهي عملية إرجاع غير مألوفة حيث مجموعة الألدheid النشطة لا ترجع (الشكل 17) [41].



### شكل رقم 17.2 تفاعل إرجاع 4-برومو بنزالدهيد باستخدام PMHS

#### 2.5.2- إرجاع الأوليفينات:

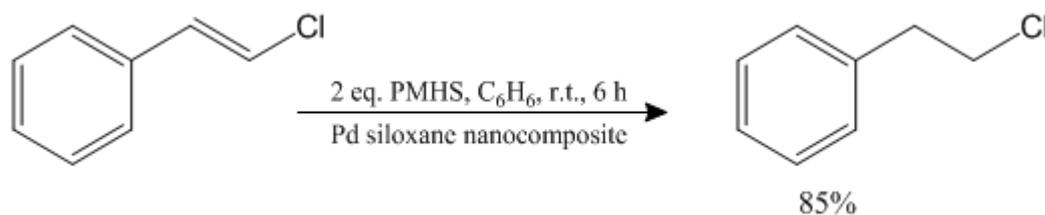
يمكن القيام بعملية إرجاع الأوليفينات بطريقة إقتصادية وذلك عن طريق الهيدروجين الجزئي Molecular hydrogen، ويمكن القيام بها أيضا في وجود المركبات السيلان silanes وخاصة مركب PMHS. كما يمكن توفر كاتيون كربوني وسيط Carbocation inermidiate أكثر إستقرارا عن طريق الإنتقائية في التفاعلات مع الروابط المزدوجة التي تحتوي على أكثر مستبدلات، وبالتالي فإنه يتم إرجاع الروابط المزدوجة الأقل مستبدلات. عادة ما نحصل على مردود مرتفع مع PMHS في وجود Pd/C أو المحفزات المتعلقة به [42 , 43].

يمكن إرجاع مركب  $\beta$ -كلوروستيرين  $\beta$ -Chlorostyrene الى  $\beta$ -كلورو ايثيل بنزن

Chloroethylbenzene بمردود جيد مع PMHS والبلاديوم كمحفز (الشكل 18) [44].

كما يمكن إرجاع الرابطة المزدوجة في مركبات الاينون Enones والأستر  $\alpha, \beta$  - غير المشبع  $\alpha, \beta$

unsaturated esters بنفس الطريقة وبمردود جيد أيضا [45].



## شكل رقم 18.2 تفاعل إرجاع $\beta$ -كلوروستيرين بإستخدام PMHS

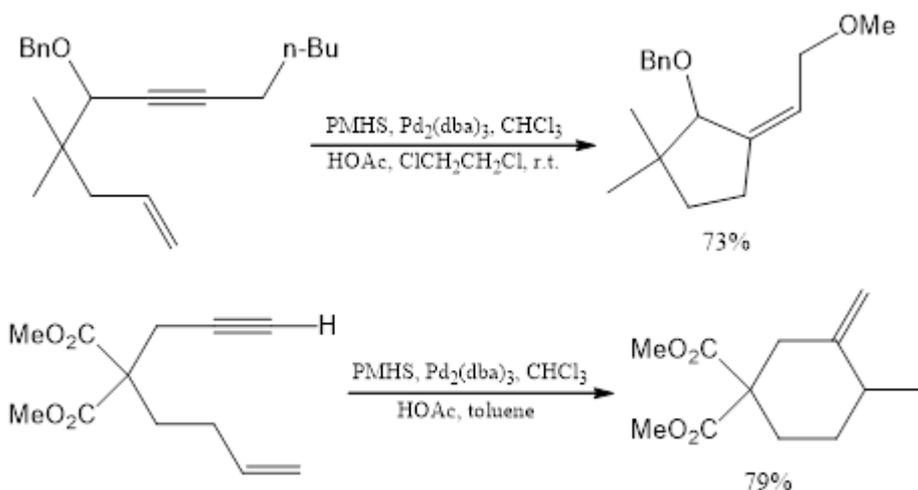
### في وجود البلاديوم كعامل محفز

ولقد أظهر PMHS فعالية عالية في توفير الهيدريد Hydride من أجل تفاعلات التشكيل الحلقي

الإرجاعي Reductive cyclization للمركبات التي تحتوي على المجموعة الوظيفية  $\alpha, \omega$ -إينين

enynes إلى مركبات إكسو ميثيلين حلقي ألكان exo-methylenecycloalkanes (الشكل 19) [44]. هذه

التحويلات تحدث مع PMHS بمردودية أفضل منها مع ثلاثي إيثيل سيلان triethylsilane [45].

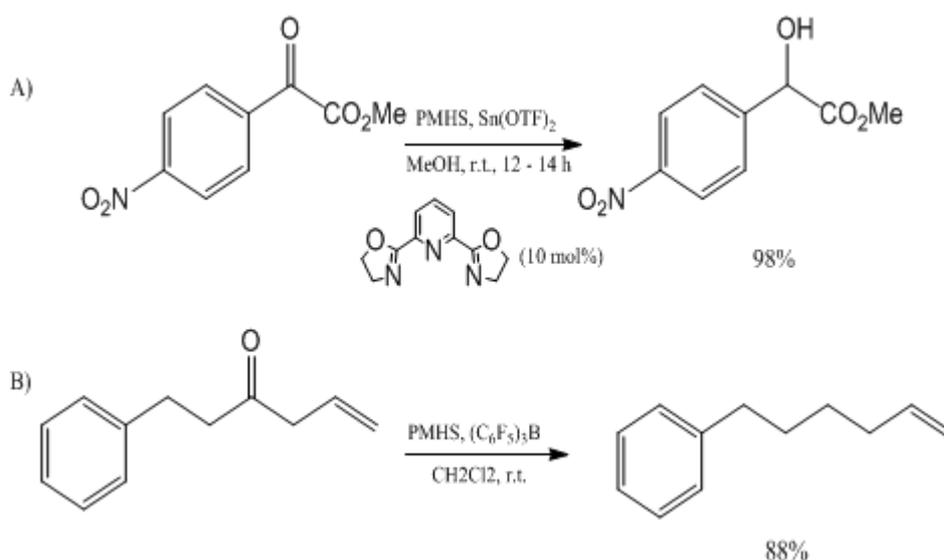


## شكل رقم 19.2 تفاعل التشكيل الحلقي للمركبات الحاوية لمجموعة $\beta, \alpha$ -إينين

### بإستخدام PMHS

## 3.5.2 - إرجاع الالدهيدات والكيونات:

يرجع الالدهيد الحامل لمجموعة نيترو Nito group بواسطة PMHS وذلك في وجود أيون الفلوريد Fluoride ion [46]، كما يمكن إرجاع مركبات  $\alpha$ -كيوإستر  $\alpha$ -keto esters على المجموعة الوظيفية كيتو Keto ويبقى الإستر سليماً (الشكل A - 20) [47]. الكيونات الخطية التي ليس لها القدرة على تكوين كاتيون كربون وسيط intermediate carbocation مستقر كتلك التي نجدها في مشتقات الأسيوفينون Acetophenone derivatives يمكن إرجاعها إلى هيدروكربون hydrocarbon تحت تأثير حمض لويس Lewis acid القوي ثلاثي (بنتاfluوروفينيل) بورون tris(pentafluorophenyl)boron كمحفز (الشكل B-20) [48]، الإينونات Enones تُرجع إلى الكيونات المشبعة عن طريق PMHS في وجود كربين النحاس copper carbene كمحفز [49].



الشكل رقم 20.2 تفاعل إرجاع الالدهيدات الكيونات بإستخدام PMHS

## 4.5.2- إرجاع الاحماض الكربوكسيلية والاسترات:

يمكن إرجاع حمض 4-بروموبنزويك 4-bromobenzoic acid إلى كحول 4-بروموبنزول 4-

bromobenzyl alcohol في وجود الفلوريد على شكل رباعي -n- بوتيل الأمونيوم -n-tetra

butylammonium او ما يرمز له اختصارا بـ TBAF, وفي هذه الحالة فإن الصعوبة في إرجاع المجموعة

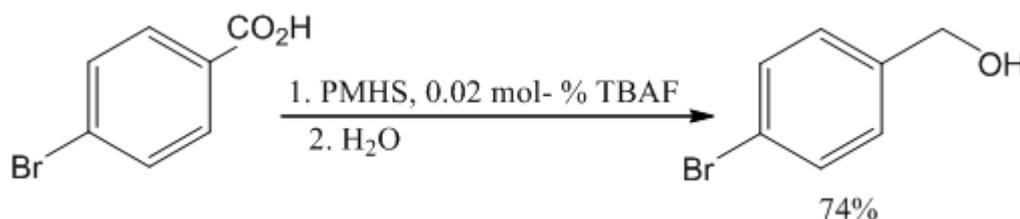
الحمضية الكربوكسيلية تكمن في الإرجاع على مجموعة أريل بروميد Aryl bromide (الشكل 21) [50].

هذين المثالين يوضحان بشكل جيد إمكانية التلاعب بانتقائية إرجاع مركبات السيلان العضوي

organosilane. أما عملية إرجاع الهاليدات العضوية organohalide مثل مركبات  $\alpha$ -هالوكيتون  $\alpha$ -

haloketones ومركبات فينيل بروميد vinyl bromides [41] فإنها تتم عن طريق مركب PMHS في

وجود البلاديوم Pd (0) (الشكل 21) [45].



## شكل رقم 21.2 تفاعل إرجاع 4-برومو بنزويك باستخدام PMHS

بالإضافة إلى المثال المذكور فإن الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية Aliphatic carboxylic acids

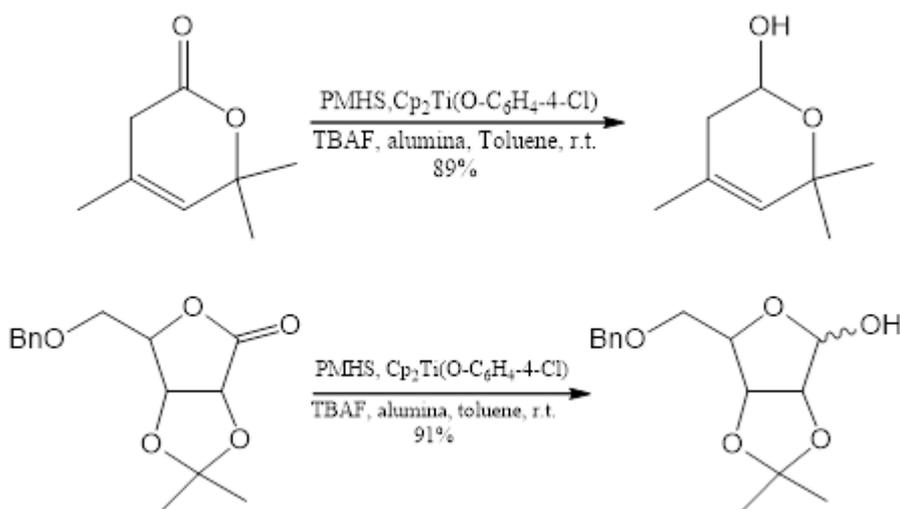
يمكن إرجاعها إلى كحول تحت شروط بسيطة باستخدام PMHS ومحفز تيتانات الإستر [51].

يمكن مثلا إرجاع حمض أوكتاديكانويك octadecanoic acid إلى 1-أوكتاديكانول 1-octadecanol

بمردود قدره 86%. كما يمكن أيضا إرجاع الميثيل أوكتاديكانوات octadecanoate تحت نفس الشروط إلى

1-أوكتاديكانول 1-octadecanol بمردود قدره 92%. يكون الإرجاع الإنتقائي ممكنا مع إستر في وجود

إبوكسيد [52]، والفائدة منه هي إرجاع اللاكتونات lactones إلى أنصاف الأسياتال hemiacetals. هذا التحول تبين أنه يكون إنتقائي مع الأوليفينات olefins والكيئات ketals بالرغم من أن الكيئات عادة ما يتم إرجاعها بسهولة عن طريق مركبات السيلان العضوية organosilanes (الشكل 22) [53] [54].



### شكل رقم 22.2 تفاعل إرجاع كربونيل الإستر باستخدام PMHS

#### 5.5.2 - إرجاع الإيمينات:

يتم إرجاع الإيمينات إلى أمينات ثانوية باستخدام PMHS بحيث يكون مردود هذا التفاعل من جيد إلى

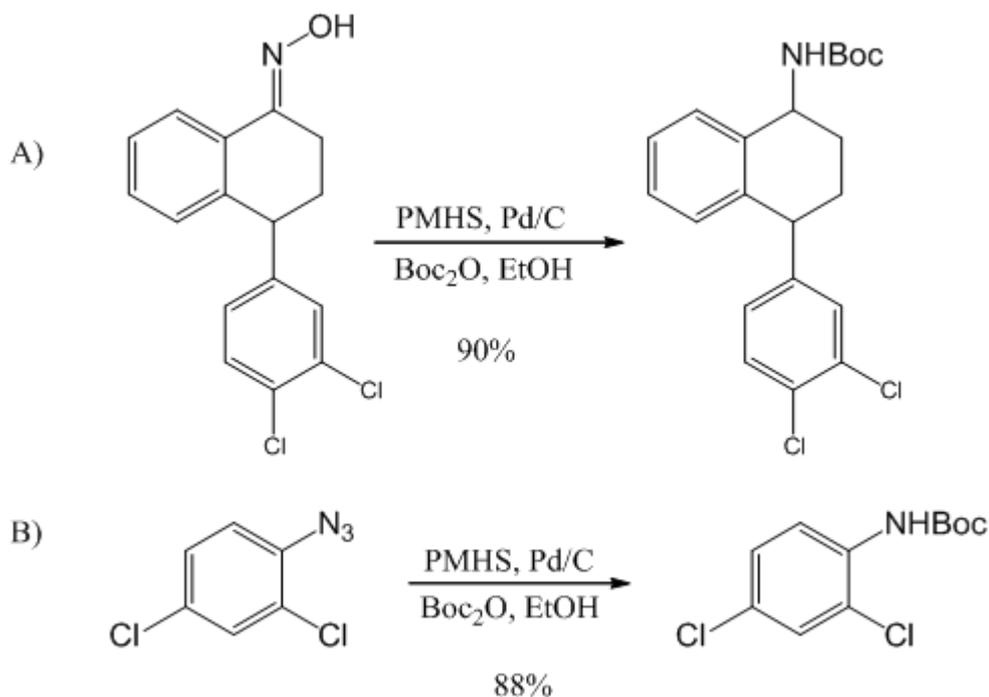
ممتاز [55].

على سبيل مثال: فإنه يمكن إرجاع وتحويل المركبات الهيدروكسيل إيمين Hydroxylimines إلى مشتقات

المحمية بالمجموعة t-Boc في نفس الوقت وبخطوة واحدة (الشكل 23-A) [56].

كذلك يمكن إرجاع الأزيدات العضوية Organic azides إلى الامينات المحمية t-Boc بال PMHS في وجود

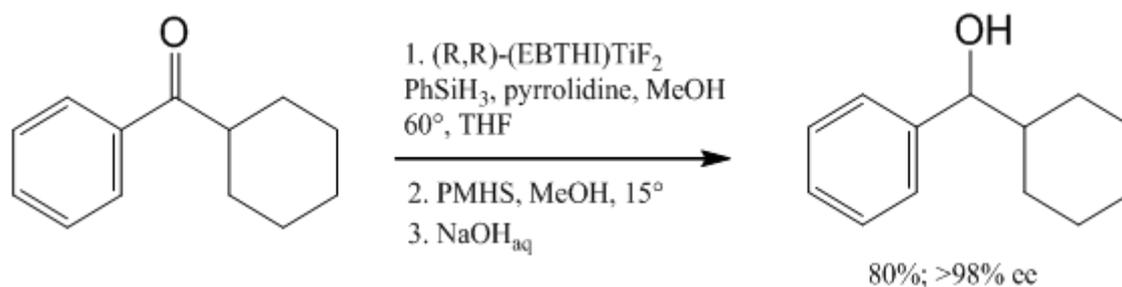
t-Boc أنهيدريد t-Boc anhydride وذلك عن طريق خطوة واحدة (الشكل 23-B) [57].



شكل رقم 23.2 تفاعل إرجاع الإيمينات بإستخدام PMHS

### 6.5.2- الإرجاع اللاتناظري للكيتونات البروكيرالية:

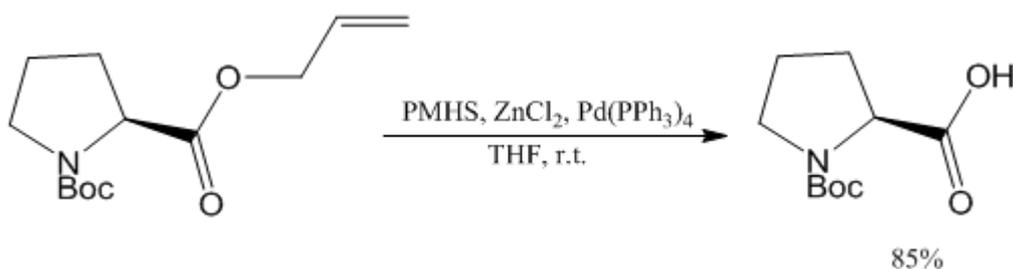
من أجل الإرجاع الإنتقائي اللاتناظري للكيتونات أريل الكيل Arylalkylketones يتم إستخدام محفز ثنائي حلقي (رباعي هيدرو اندينيل) التيتانيوم Bis(tetrahydroindenyl)titanium النشط مع فينيل سيلان phenylsilan مع PMHS, حيث يتم هذا التفاعل بمرودود جيد (الشكل 24) [45].



شكل رقم 24.2 تفاعل الإرجاع اللاتناظري للكيتونات البيروكيرالية بإستخدام PMHS

## 7.5.2- إرجاع المجموعة الأليلية (نزع المجموعة الأليلية):

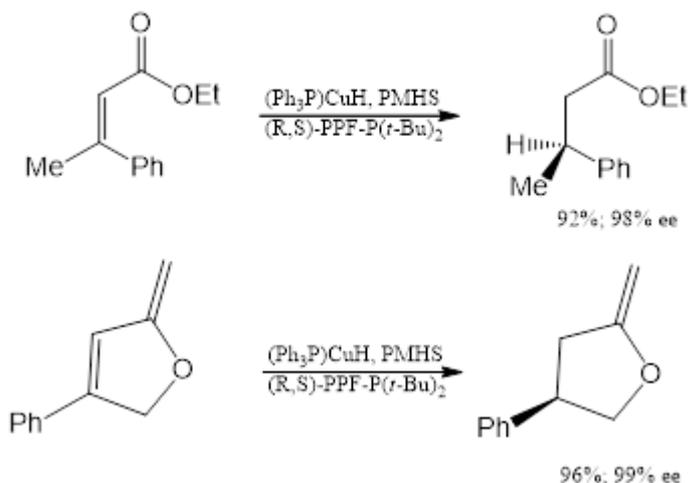
يتم بسهولة حذف البروبيلان propylene عن طريق PMHS في وجود كلوريد الزنك والبلاديوم (0) Pd من المركبات التالية (الإيثر الأليلي allyl ethers، الأمينات الأليلية allyl amines والإسترات الأليلية allyl esters). هذه التحولات تبين نزع الحماية لمختلف المجموعات الوظيفية العضوية الأليلية Allyl substituted organic functionalities. جميعها يمكن تنفيذها في وجود عدة مجموعات وظيفية بما فيها الهاليدات Halides، الإسترات، مجموعات النيترو والكيكلات Ketals (الشكل 25) [58].



شكل رقم 25.2 تفاعل إرجاع المجموعة الأليلية بإستخدام PMHS

## 8.5.2- الإرجاع اللاتناظري للإسترات واللاكتونات $\alpha$ ، $\beta$ -غير المشبعة:

في الإرجاع الترافقي للإسترات اللاكتونات  $\alpha$ ،  $\beta$ -غير المشبعة يعمل الربيط -DTBM SEGPHOS بشكل جيد مع PMHS وهيدريد النحاس (CuH)، فيعطي هذا التفاعل نتائج جيدة مع الإسترات اللاحلقية Acyclic esters بالإضافة إلى اللاكتونات (الشكل 26) [45].



شكل رقم 26.2 تفاعل الإرجاع اللاتناظري للإسترات واللاكتونات  $\alpha$ ،  $\beta$ - غير المشبعة بإستخدام PMHS

9.5.2- الإرجاع اللاتناظري للإينونات:

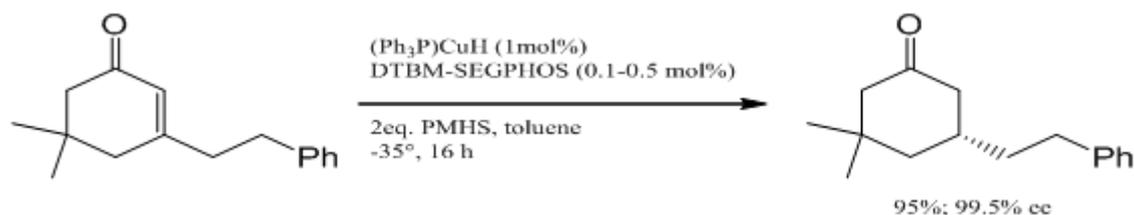
من أجل إرجاع الترافق بانتقائية انونتيوميرية Enantioselective conjugate reduction للإينونات

الحلقية  $\beta$ -مستبدلة  $\beta$ -substituated cyclic enones يستخدم الربيط DTBM-SEGPHOS النشط

وعالي الانتقائية المنمذج مع PMHS في وجود (ثلاثي فينيل فوسفين) هيدريد

النحاس  $(\text{Ph}_3\text{P CuH})$ (Triphenylphosphine) copper hydride. هذا التفاعل يتم بمرود أكبر من

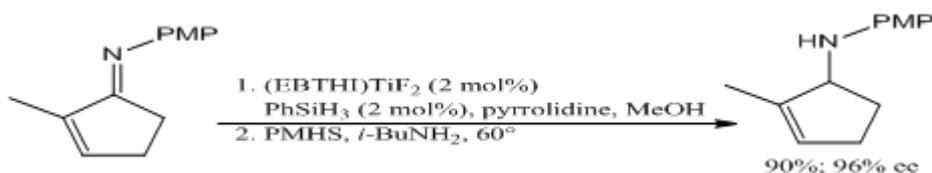
90% وفائض إنانتيوميري enantiomeric excess (ee) عالٍ جدا (الشكل 27) [59].



شكل رقم 27.2 تفاعل الإرجاع اللاتناظري للإينونات بإستخدام PMHS

## 10.5.2-الإرجاع اللاتناظري للإيمينات:

المحفز الجاهز التيتانيوم Titanium precatalyst((EBTHI)TiF<sub>2</sub>) يمكن أن يتم تفعيله مع فينيل سيلان Phenylsilane وبعدها يستخدم مع PMHS للإرجاع الإنتقائي اللاتناظري لمركبات الإيمين N-أريل N-aryl imines من كيتونات ثنائي ألكيل Dialkyl Ketones إلى أمينات كيرالية Chiral amines وبمردود عالٍ وفائض انونتيوميري (ee) مرتفع [60]، النتائج من إيمينات N-أريل لكيتونات أريل ألكيل تعطي مردود أقل وأقل بكثير فائض انونتيوميري (ee) Enantiomeric excess منها في أنظمة ثنائي ألكيل dialkyl systems. وقد تبين أن إضافة ايزو بوتيل أمين isobutylamine إلى التفاعل يرفع كثيرا من مردود التفاعل وقيم الفائض الانونتيوميري (ee) في إرجاع أمينات أريل ألكيل (الشكل 28) [61].



شكل رقم 28.2 تفاعل الإرجاع اللاتناظري للإيمينات

**الخلاصة:**

في نهاية هذا الفصل فإنه يمكن القول بأن PMHS يشكل حلا جيدا لمشاكل إجراء عمليات تفاعل الإرجاع مع مختلف المحفزات المذكورة سابقا بما له من مميزات تسهل علينا إجراء مثل هذه التفاعلات في المخبر.

كما أنه أثبت فعاليته في إجراء تفاعلات الإرجاع مع العديد من المجموعات الوظيفية وبمردود ممتاز مع انتقائية عالية.

# الفصل الثالث

أحدث إستخدامات PMHS في التحضير العضوي

**تمهيد:**

بعد ما تعرفنا في الفصول السابقة على العامل المرجع PMHS من حيث خصائصه وطريقة استخدامه كمرجع في التحضير العضوي سنتطرق في هذا الفصل لتعرف على مختلف وأحدث استخدامات ال PMHS في التحضير العضوي التي توصل إليها العلماء في السنوات الأخيرة حيث لاحظنا أنها شملت مختلف المجالات وإخترنا منها ما يلي: استخدامه في تقنية النانو، استخدامه في التحضيرات العضوية، استخدامه في الطلاءات المضادة لتآكل .... وغيرها.

**1.3- استخدامه في تقنية النانو:**

إن التقنية النانوية هي من بين أحدث التقنيات في الآونة الأخيرة وكان لبعض الاستخدامات PMHS في هذا المجال نذكر منها ما يلي:

**1.1.3- طلاء الفضة - متعدد الميثيل هيدروسيلوكسان النانوية والألومنيوم المؤكسد ذو****الخصائص المقاومة للماء والبكتيريا:**

تعمل الطبقات البيوكيميائية على كل من الأسطح الحية والغير حية كمستودع بكتيري مثالي لانتشار عدوة المستشفيات يمكن ان يساعد تصميم الأسطح ذات الخصائص الفائقة المقاومة للبكتيريا والمضادة للبكتيريا في التقليل الإرتباط البكتيري الأولي وتكوين الأغشية الحيوية اللاحقة.

في هذه الدراسة تم نشر من قبل (H. ABey وزملائه عام 2020) طريقة من خطوتين لتصنيع مركبات نانوية بولي ميثيل هيدرو سيلوكسان الفضة (Ag-PMHS)، متبوعا بعينة ترسيب طلاء غمس على جزيئات Al المصنوفة PMHS التي تم تصنيعها في الموقع داخل (Ag-NPS) النانوية المؤكسدة Ag البوليميرية السمات المرفولوجية لطلاء (Ag-PMHS) التي تمت ملاحظتها عن طريق مسح الالكترون.

يظهر الفحص المجهرى هياكل نانوية دقيقة غير متجانسة. تم تميز التراكيب الكيميائية لهذه الطلاءات

بإستخدام حيود الاشعة السينية (x.ray) و (FT-IR)، والذي يشير إلى وجود بوليمير PMHS منخفض الطاقة.

أظهر المركب النانوي (Ag-PMHS) المصنع خواص ممتازة مضادة للجراثيم ضد بكتيريا العوالم ذات

الصلة السريرية، مع منطقة قيم تثبيط تبلغ (  $25.3 \pm 0.5$ ,  $24.8 \pm 0.5$ , and  $23.3 \pm 3.6$  mm for )

*Escherichia coli* (E-coli) (gram -ve) and *Pseudomonas aeruginosa* (P.A) (gram -ve)

*Staphylococcus aureus* (S.A) (gram +ve) وبعد هذه الدراسة تمت مناقشة نتائج حيث تم الوصول إلى

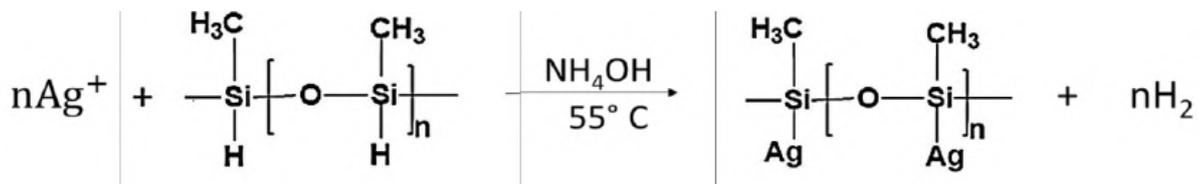
أن تصنيع Ag-PMHS nanocomposite عبارة عن بولي سيليكسان عضوي، حيث يتفاعل الجزء النشط

(Si-H) مع الأملاح المعدنية لتشكيل المعدن المقابل بسبب قدرة الإختزال القوية لل PMHS على وجه

الخصوص عندما تتفاعل أملاح الفضة مثل  $AgNO_3$  مع PMHS تتأكسد رابطة Si-H إلى أنواع Si-O-Si

بغاز الهيدروجين ومع التطور تم إستبدال الهيدروجين المائي بـ Ag-NPs كما نلاحظ في المعادلة التالية (الشكل

(1) [62].



الشكل رقم 1.3 تفاعل أملاح الفضة  $AgNO_3$  مع PMHS

### 2.3-إستخداماته في الطلاءات المضادة لتآكل:

#### 1.2.3- تصنيع طبقة طلاء من بولي ميثيل ثلاثي ايثوكسيسيلان وبولي ميثيل هيدروسيلوكسان

##### فائقة المقاومة للماء:

تم تصنيع الطلاءات فائقة المقاومة للماء بولي ميثيل ثلاثي

ايثوكسيسيلان-polymethyltriethoxysilane- بولي ميثيل هيدروسيلوكسان polymethylhydrosiloxane

على ركائز زجاجية عن طريق تقنية الرش من قبل (K. Zheng وزملائه عام 2020)، حيث إحتوت الخلائط

الأولية على جسيمات نانوية بولي ميثيل ثلاثي ايثوكسيسيلان polymethyltriethoxysilane nanoparticles

تم الحصول عليها بطريقة المحلول المعلق (sol-gel)، وتم تعديل سطحها بواسطة بولي ميثيل

هيدروسيلوكسان polymethylhydrosiloxane. تم الفحص البنيوي والتشكيلات والخصائص الكارهة للماء

لطلاءات فائقة المقاومة للماء بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR)، ومجهر المسح الإلكتروني

(SEM)، وقياس زاوية ملامسة الماء (water contact angle measurement). علاوة على ذلك تم دراسة

تأثير نسبة المكون و كمية المذيب و زمن التفاعل على خصائص مقاومة للماء و للطلاء وكانت الشروط

التجريبية لتحقيق ذلك قاموا بمزج: 1.2% من نسبة المكون و 60مل من المذيب لمدة 8 ساعات هي الشروط

التجريبية المثلى ، و كانت زاوية ملامسة الماء لهذا الطلاء حوالي 153 درجة ، وفي الوقت نفسه ، أظهر طلاء

البولي ميثيل ثلاثي ايثوكسيسيلان-polymethyltriethoxysilane-بولي ميثيل

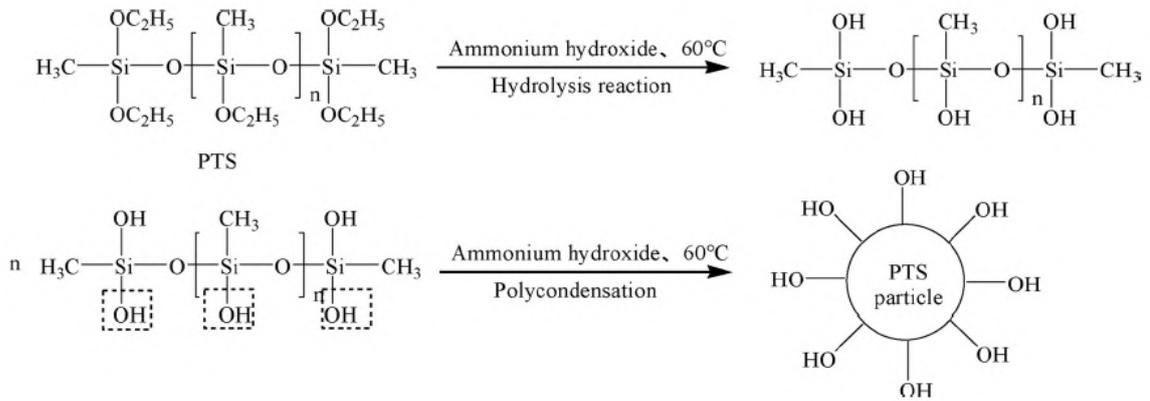
هيدروسيلوكسان polymethylhydrosiloxane ثبات حراري جيد و خاصية التنظيف الذاتي ، قد تتجم

المقاومة الفائقة الممتازة للطلاء عن هيكل خشن دقيق النانو . قد توفر النتائج متوصل إليها في هذا العمل نهجا

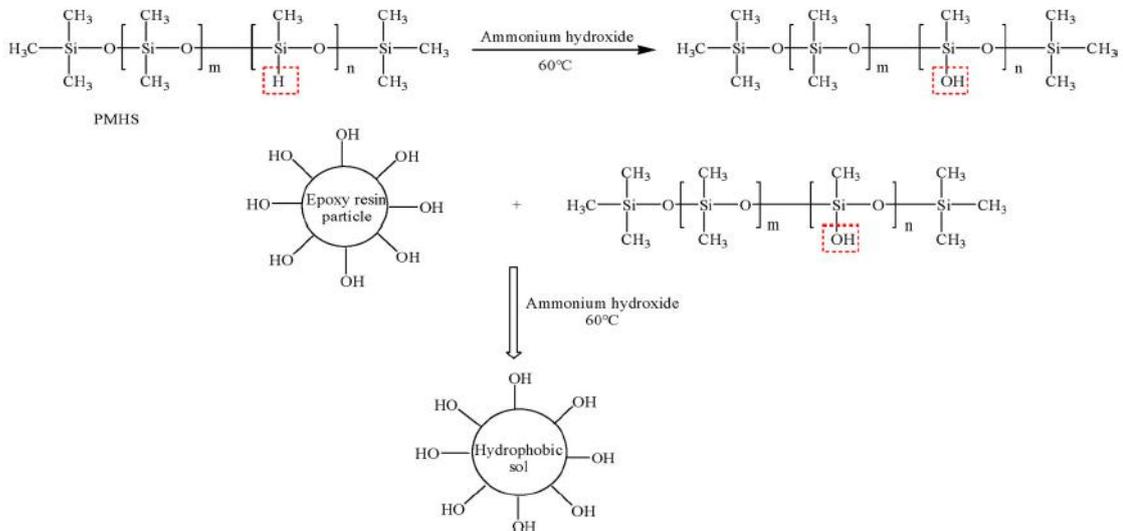
بسيطا ومنخفض التكلفة وصديقا للبيئة للتطبيق في مجالات مكافحة الإلتصاق والتلوث أي التنظيف الذاتي

لمقاومة التآكل وحضروا بولي ميثيل ثلاثي ايثوكسيسيلان polymethyltriethoxysilane-بولي ميثيل

هيدروسيلوكسان polymethyltriethoxysilane بشكلين على شكل جسيمات نانوية وفق المعادلة 1(الشكل 2) وعلى شكل محلول وفق المعادلة 2(الشكل 3) [63].



### الشكل رقم 2.3 تفاعل تحضير PTS على شكل جسيمات نانوية

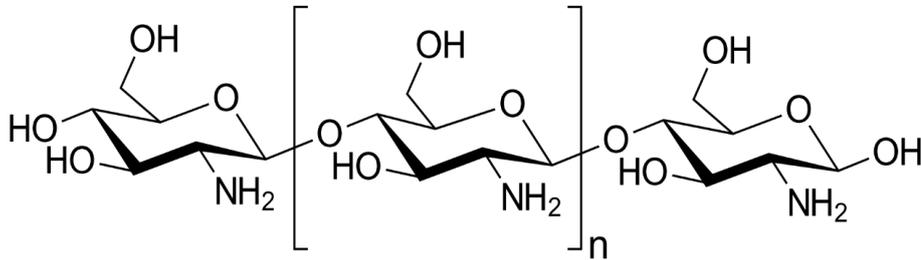


### الشكل رقم 3.3 تفاعل تحضير PTS على شكل محلول

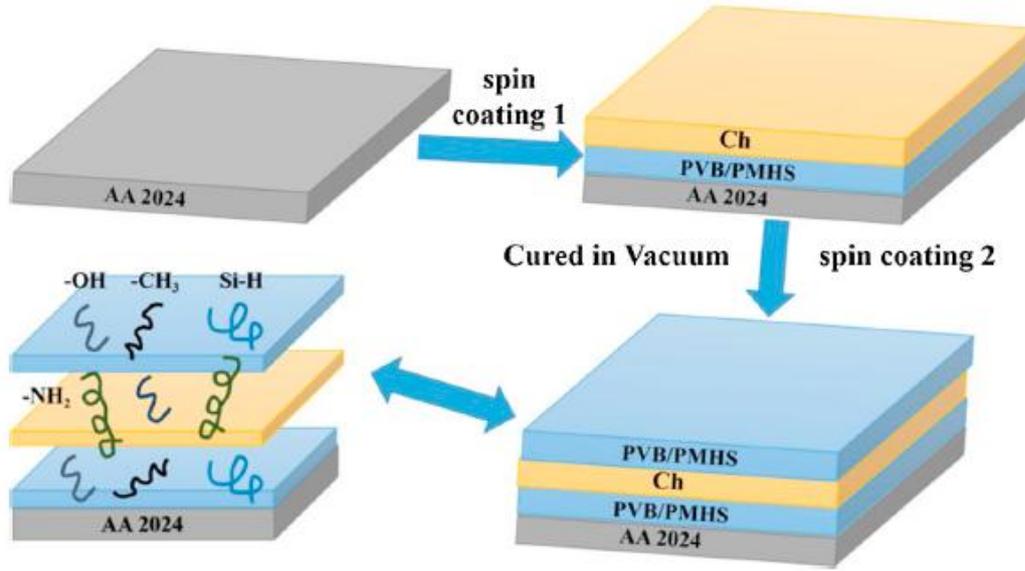
### 2.2.3- تصنيع الطلاءات المجمعّة من فينيل بوتيرال (PVB) / بولي هيدروسيلوكسان

#### (PMHS) الشيتوزان (Ch) الصديقة للبيئة وذات سلوك مقاوم للتآكل:

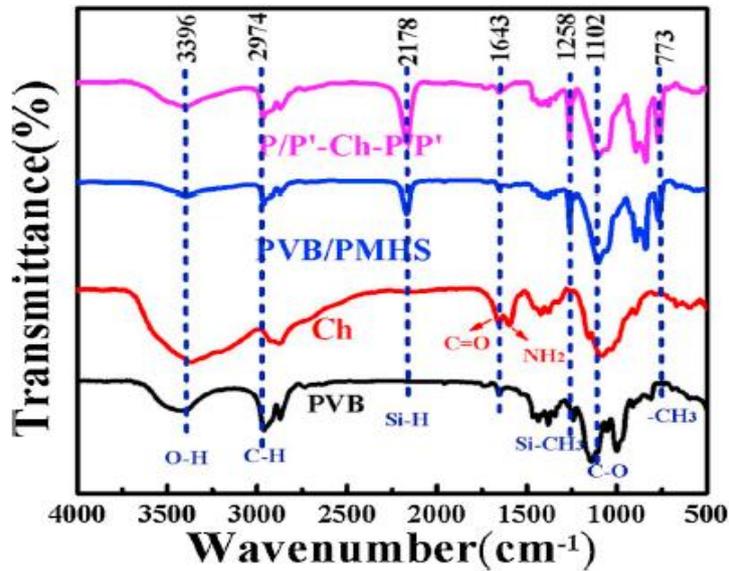
تم تحضير طلاء مركب جديد صديق للبيئة ذو التركيبة (p / p-ch-p / p) (الشكل 5) من قبل (Z. Ma وزملائه عام 2020) عن طريق تجميع طبقة تلو الأخرى من البولي فينيل بوتيرال (PVB) وبولي مثيل هيدروسيلوكسان (PMHS) والشيتوزان (Ch) (شكل 4) على ركيزة درست خصائص الطلاء المصنوع بتقنية (FT-IR) (الشكل 6)، ومجهر مسح الإلكتروني (SEM) (الشكل 7) والمجهر المتحد البؤر بالليزر (LTCM) (الشكل 8). أظهرت النتائج أن إضافة PMHS زادت من مقاومة الماء للطلاء المركب، حيث أن الطبقة المتوسطة Ch أيضا تقوم بربط المكونات الأخرى أثناء تشكيل طبقة الطلاء في الوقت نفسه، تميزت مقاومة التآكل لطلاء في محلول كلوريد الصوديوم (3.5wt%) من خلال الفحص الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية والاستقطاب الديناميكي. بالمقارنة مع ركائز الألمنيوم، تمت زيادة الإعاقة للطلاء المركب بمقدار 3 مرات من الحجم، تم تقليل كثافة تيار التآكل للطلاء المركب بمقدار 5 مرات من الحجم. أظهرت نتائج الغمر على المدى الطويل أن طلاء المركب لا يزال يتمتع بقدرة جيدة على مقاومة التآكل بعد 60 يوم. توفر هذه الدراسة طريقة بسيطة وصديقة للبيئة للحماية من التآكل لسبائك الألمنيوم في البيئة البحرية كما توضحه الصور التالية [64].



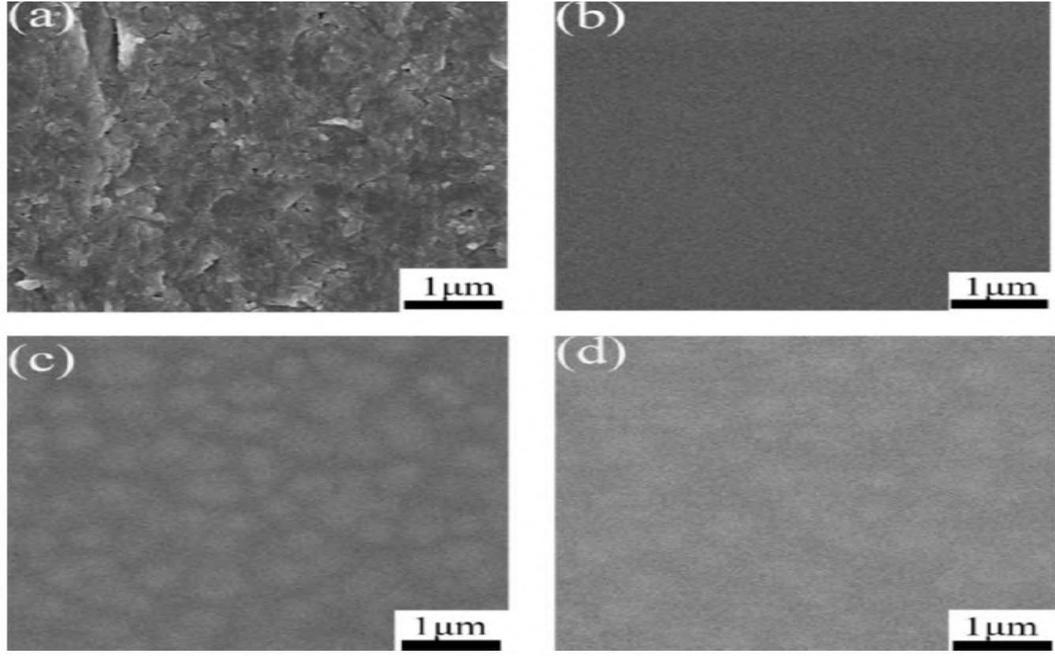
الشكل رقم 4.3 الصيغة الكيميائية لشيتوزان (ch)



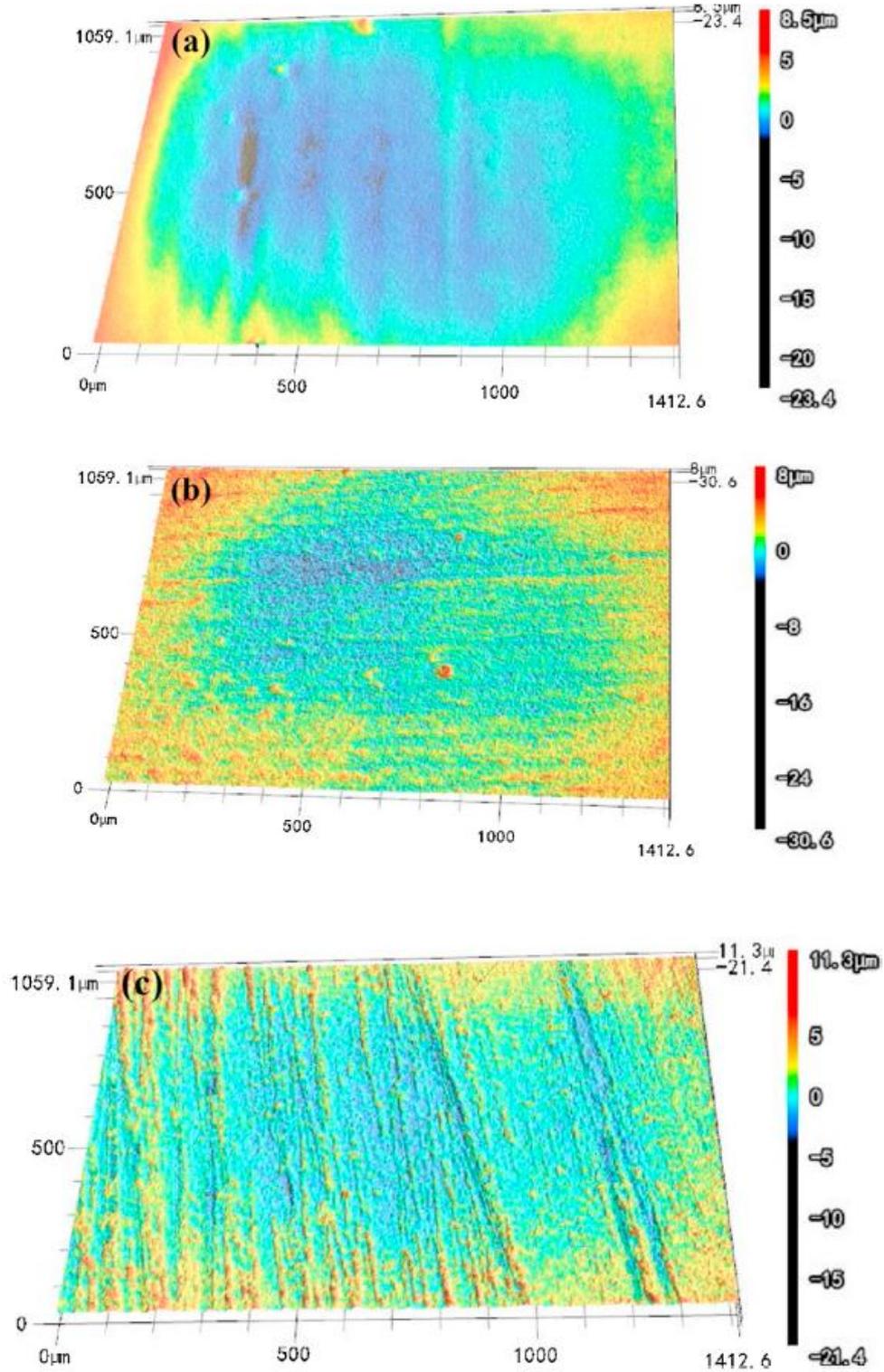
الشكل رقم 5.3 رسم تخطيطي لهيكل الطلاءات المركبة المجهزة طبقة تلو الأخرى



الشكل رقم 6.3 طيف الأشعة تحت الحمراء لطلاء مركب P/P-CH-P/P



الشكل رقم 7.3 صورة مجهر المسح الالكتروني (SEM) لعينة: (a) غير مغلفة، (b) المطلية بال (PVB) النقي، (c) المطلية ب (PVB/PMHS)، (d) المطلية (P/P-CH-P/P)



الشكل رقم 8.3 صور مجهرية لمتحد البؤر بالليزر (LTCM) لعينة (a) PVB, (b)

P/P-CH-P/P (c), PVB/PMHS الطلاءات المضادة للتآكل المركبة

## 3.3- استخدامه في التحضير العضوي:

## 1.3.3- إرجاع مادة بولي ميثيل هيدرو سيلوكسان لوظيفة الكربونيل المحفزة بواسطة رباعي

كلوريد التيتانيوم  $TiCl_4$ :

إختزال الأدهيدات العطرية و الكينونات الى مشتقات الميثيلين المقابلة بواسطة بولي ميثيل هيدرو سيلوكسان في وجود رباعي كلوريد التيتانيوم تم تحقيقه من قبل (Ndze p.j) و زملائه عام (2018) بمرود جيدة الى ممتازة تتراوح من (55-99%) حيث تم تحقيق التفاعل في ظل ظروف معتدلة نسبيا وادى بسلاسة إلى الجزيئات المستهدفة المرغوبة وإختزال مجموعة الكربونيل في الميثوكسي في وجود مجموعات وظيفية أخرى مثل مجموعات الهالوجينات و الهيدروكسيل و النيترو والميثوكسي , وإستلزم التفاعل كمية من محفز التيتانيوم كان وقت التفاعل طويل نوعا ما لإختزال وظيفة الكربونيل بسبب إحتمال تكوين المعقد لرباع كلوريد التيتانيوم مع مجموعات الميثوكسي والجدول رقم 1 يوضح إرجاع لبعض مركبات الكربونيل بإستخدام PMHS في وجود  $TiCl_4$  رباعي كلوريد التيتانيوم [65].

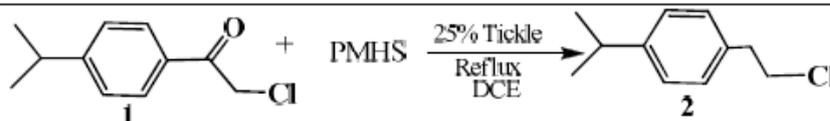


Table 1: The PMHS Reduction of Ketones and Aldehydes Catalyzed by Tickle(25%)

Entry	Carbonyl compound	Product	Yield (%)
1			79.4
2			89
3			85
4			90
5			78
6			67
7			55
8			65
9			25
			50

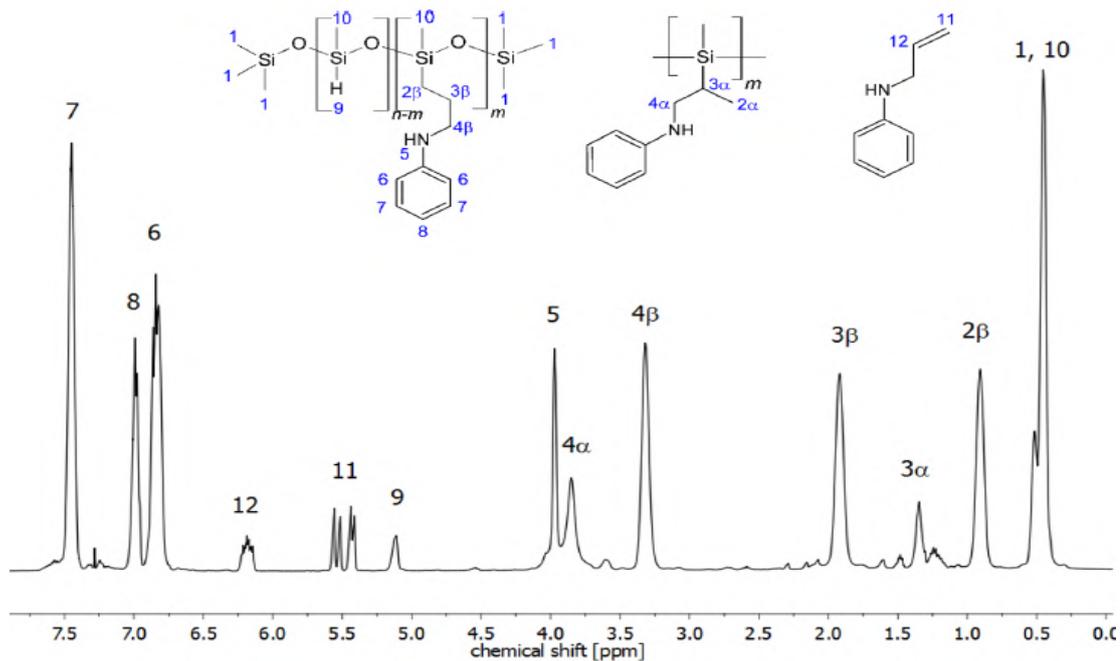
جدول رقم 1.3 إرجاع الـ PMHS للكيتونات والألدهيدات المحفزة بـ  $\text{TiCl}_4$

(TICKLE) بنسبة 25%

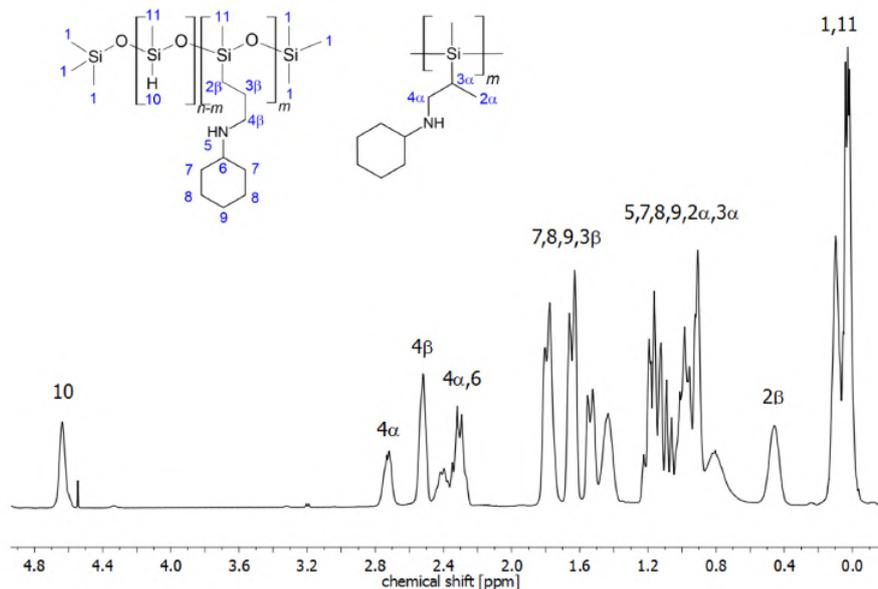
### 2.3.3-تفاعل بولي هيد رومثيل سيلوكسان مع مركبات عضوية تحتوي على النيتروجين:

قامت (Marai.O وزملائها عام 2021م) لتحقيق تفاعل PMHS مع المركبات العضوية المحتوية على النيتروجين مثل 4-vinylpyradine و n-allylpiperidine، n-allylcyclohexylamine، n-allylaniline تفاعل التحلل المائي في وجود مركب Pt (محفز karstedt) في ظل ظروف معتدلة وبينت نتائج التحليل الطيفي باستخدام مطيافية FT-IR (الشكل 10) و  $^1\text{H}$  (الشكل 11 و 12) و  $^{29}\text{Si}$  NMR قد حدث التفاعل ولكن لم يحدث مع n-allyl مع الأمينات بالإضافة الى التحليل الاولي. أظهرت النتائج أن تفعيل MAS-  $^{29}\text{Si}$  NMR يكتمل في أي من الأنظمة التحلل بالمائي لذلك لم يحدث التفاعل في وجود Nach و Nap تفاعل PMHS و 4VP وانما التفاعلات الوحيدة في الأنظمة كانت التحلل المائي لمجموعات Si-H من PMHS متبوعا بتكثيف مجموعات Silanol مما أدى لربط البوليمير , كما احتوت جميع البوليميرات الوظيفية التي تمت دراستها في العمل على شقوق أمين وتم تعريض هذه التفاعلات لمزيد من التعديلات وبالتالي تظهر إمكانية كبيرة للتطبيقات المختلفة وكما اكدت مناقشة النتائج أن التحلل المائي للروابط الكربونية المزدوجة الموجودة في مجموعات الاليل ل Naa, تم تفاعل Nach و Nap وكذلك تلك التي تحدث في مجموعة الفينيل 4VP مع PMHS باستخدام محفز Karstedt حيث تم توضيح التفاعلات التي تم إجراؤها بشكل تخطيطي [66].





الشكل رقم 11.3 طيف H- NMR من PMHS Naa-15 في CDCl<sub>3</sub>

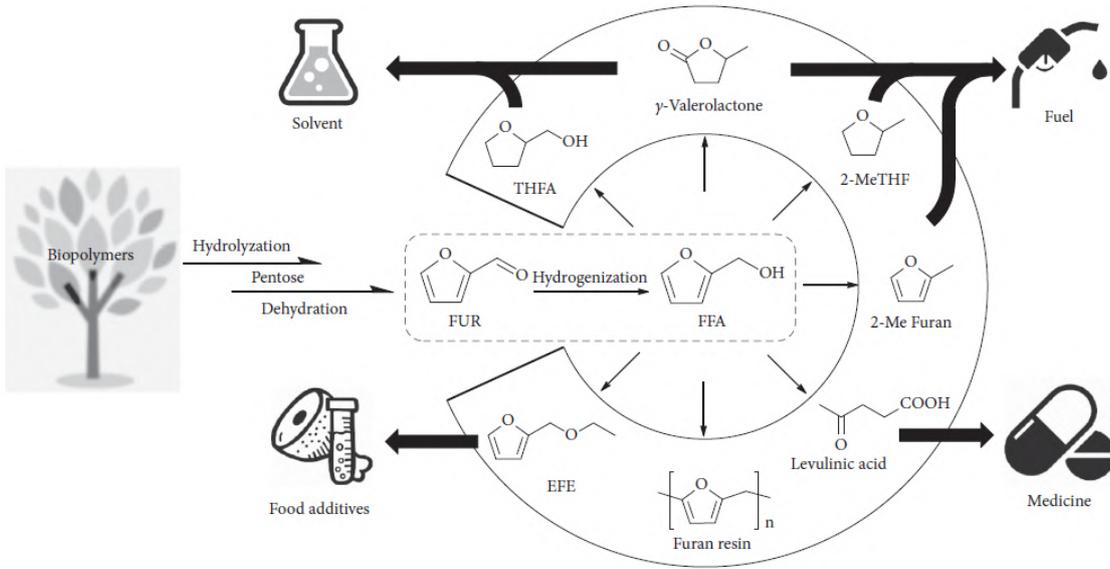


الشكل رقم 12.3 طيف الرنين المغناطيسي النووي من PMHS Nach-15 في CDCl<sub>3</sub>

### 3.3.3- إرجاع بيوكيميائي لفورفورال Bio-Based Furfural إلى الكحول المقابل فورفوريل

#### FurfurylAlcohol بواسطة PMHS في وجود المحفز KF:

تعمل هدرجة مادة الفورفورال الحيوي (FUR) إلى كحول الفورفوريل FFA على توسيع تطبيق البيوكيميائي بشكل كبير في العديد من الصناعات مثل الراتنجات والوقود الحيوي والمستحضرات الصيدلانية ومع ذلك فإن التصنيع الشامل لفورفوريل FAA مقيد بالمتطلبات الصارمة لظروف التفاعل والمحفزات باهظة الثمن وفي هذا العمل استخدم (Zhaozhuo. Yu وزملائه عام 2020) نظام تحفيزي اقتصادي و غير ضار يحتوي على محفز سهل التحضير و قابل لاعادة الإستخدام و مصدر هيدروجين منخفض التكلفة, عالي القيمة تحت الظروف معتدلة. تم تحويل و تطوير FUR إلى FFA ليكون فعالا للهدرجة , وباستخدام PMHS كمحفز KF في ظل وجود KF/ZrO<sub>2</sub> (5wt%) يمكن الحصول على محصول FFA بمردود مرتفع بنسبة 97% و إرجاع FUR بمردود 99% عند 25 درجة مئوية في 0.5 ساعة فقط . والذي كان يتطلب ظروف أقصى عند إستخدام المحفزات الأخرى المختبرة. ويمكن إعادة تدوير المحفز خمس مرات على الأقل , مع انخفاض مردود إنتاج FFA بشكل طفيف من 97% إلى 71% ربما يعزى الانخفاض في مردود الإنتاج FFA إلى انسداد مسام المحفز , كما يجب الأخذ بعين الإعتبار أن FAA هو مادة أولية لا غنى عنها في التخليق المركبات النهائية المتنوعة بما في ذلك ايثيل فورفوريل ايثر , وكحول رباعي الهيدروفلوريل , وحمض levulinic و lacton وما إلى ذلك , وكلها لها تطبيقات واسعة في مجال صناعة الوقود و الأدوية والصناعات الغذائية والكيميائية وهذا مخطط يوضح تامين التصنيع الحيوي عن طريق هدرجة FUR إلى FFA (الشكل 13) [67].



الشكل رقم 13.3 التصنيع الحيوي عن طريق هدرجة FUR إلى FFA

## الخلاصة:

وفي نهاية هذا الفصل توصلنا الى أن PMHS مادة ذات إستخدام واسع وهذا راجع إلى ما توصل إليه الباحثون في السنوات الأخيرة من دراسات حول استخدامه كالإرجاع والتصنيع..... الخ.

ومع ذلك لا تقتصر إستخداماته PMHS على ما ذكرناه في بحثنا هذا فقط وإنما لازلت الأبحاث متواصل في اكتشاف تقنيات جديدة وأكثر تطورا.

## الخلاصة العامة

وفي نهاية هذا العمل الذي تم تقسيمه إلى ثلاثة فصول: الأول يشمل التحضير العضوي ومفهوم الإرجاع في الكيمياء العضوية والثاني اشتمل على الدراسات السابقة والنتائج المتوصل إليها باستخدام PMHS كعامل مرجع، والأخير يبين أحدث استخدامات PMHS في التحضير العضوي.

تناولنا في الفصل الأول مفهوم تفاعلات الإرجاع كبدائية لفهم أغلب طرق إجراء هاته التفاعلات والتعرف على العوامل المرجعة المستخدمة فيها، حيث رأينا كيف تختلف الطرق حسب المجموعات الوظيفية المراد إرجاعها، تعرفنا أيضا على مجموعة كبيرة من العوامل المرجعة حيث يختلف كل عامل عن غيره بطريقة عمله وظروف الإرجاع اللازمة له، لكن ما يمكن ملاحظته وبشكل جلي هو أن أغلب هاته العوامل إما سامة أو متفجرة أو أنها تتم في ظروف قاسية فمنها ما يتم تحت ضغوط مرتفعة ومنها ما يتم في درجات حرارة عالية وأفضل مثال على ذلك هو تفاعل الإرجاع بالهيدروجين الغازي الذي يعد من أكثر العوامل المرجعة استعمالا.

لذلك أردنا في الفصل الثاني التعرف أكثر على أحد العوامل المرجعة المميزة للغاية ألا وهو PMHS وهو حجر الأساس في عملنا هذا حيث يعد هذا العامل المرجع صديقا للبيئة ولم تُسجَل عليه أي مخاطر حتى الآن وإضافة إلى كل هذا فهو لا يتأثر بالرطوبة مما يُسهّل عملية تخزينه. أما بالحديث عن فعاليته في تفاعلات الإرجاع فهو فعال جدا مع أغلب المجموعات الوظيفية وله مردود مرتفع للغاية وما يميزه بالإضافة إلى كل هذا كونه يُعد مصدر متجدد للهيدريد الذي يدخل في تفاعل الإرجاع.

أما عن الفصل الثالث فقد تناولنا فيه آخر وأحدث استخدامات PMHS التي قام بها الباحثون في التحضير العضوي وكون أهميته البالغة فقد تعددت وتنوعت استخداماته في هذا المجال كالإرجاع والتصنيع.... الخ.

ونهاية يبقى أملنا في أن يتواصل البحث العلمي في هذا المجال وخاصة على العامل المرجع PMHS لما له من مميزات وخصائص تسهل إجراء تفاعلات الإرجاع في أمان وسهولة حيث مزال هذا العامل حديث العهد والولادة بين العوامل المرجعة الأخرى إذ يمكن دراسة عوامل أكثر للتفاعل ويمكن أيضا دراسة كفاءته في تفاعلات أخرى من غير الإرجاع.

# المراجع

## المراجع

- [1] M. HUDLICKY, reduction in organic chemistry, USA: ELLIS HORWOOD LIMITED, 1984.
- [2] Milcent, R. (2007). Chimie organique. France: Ed. *EDP science*, 821.
- [3] J. Lew, "Chemistry LiberTexts," Chemistry LiberTexts, 30 12 2013. [Online]. Available: [http://chem.libretexts.org/Core/Organic\\_Chemistry/Hydrocarbons/Alkenes/Reactivity\\_of\\_Alkenes/Catalytic\\_Hydrogenation](http://chem.libretexts.org/Core/Organic_Chemistry/Hydrocarbons/Alkenes/Reactivity_of_Alkenes/Catalytic_Hydrogenation). [Accessed 11 11 2016].
- [4] Milcent, R. (2012). *Chimie organique: stéréochimie, entités réactives et réactions*. EDP sciences.
- [5] A. E. Finholt, A. C. Bond and H. I. Schesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, no. 96, p. 1199, 1947.
- [6] R. F. Nystrom and W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, no. 69, p. 1197, 1953.
- [7] N. G. Gaylord, "Reduction with complex metal hydrides," *J. Chem. Educ.*, no. 34, p. 367, 1957.
- [8] S. Farmer and W. Reusch, "Chemistry LibreTexts," Chemistry LibreTexts, 6 05 2016. [Online]. Available: [http://chem.libretexts.org/?title=Core/Organic\\_Chemistry/Aldehydes\\_and\\_Ketones/Reactivity\\_of\\_Aldehydes\\_%26\\_Ketones/Reduction\\_of\\_Carbonyls\\_to\\_Alcohols\\_Using\\_Metal\\_Hydrides](http://chem.libretexts.org/?title=Core/Organic_Chemistry/Aldehydes_and_Ketones/Reactivity_of_Aldehydes_%26_Ketones/Reduction_of_Carbonyls_to_Alcohols_Using_Metal_Hydrides). [Accessed 11 11 2016].
- [10] OLAH, George A.; SURYA PRAKASH, G. K: *Synthesis* 1978(5): 397-398.
- [12] Nakamura, K., Yamanaka, R., Matsuda, T., & Harada, T. (2003). Recent developments in asymmetric reduction of ketones with biocatalysts. *Tetrahedron: Asymmetry*, 14(18), 2659-2681.
- [13] Kandarpa, P., & Nirada, D. (2012). Biocatalytic preparative method of asymmetric alcohols using *Lycopersicon esculentum* (tomato). *International Journal of ChemTech Research*, 4(1), 203-207.
- [14] Matsuo, K., Kawabe, S. I., Tokuda, Y., Eguchi, T., Yamanaka, R., & Nakamura, K. (2008). Asymmetric reduction of ketones with a germinated plant. *Tetrahedron: Asymmetry*, 19(2), 157-159.
- [15] Żyłańczyk-Duda, E., Klimek-Ochab, M., Kafarski, P., & Lejczak, B. (2005). Stereochemical control of biocatalytic asymmetric reduction of diethyl 2-oxopropylphosphonate employing yeasts. *Journal of organometallic chemistry*, 690(10), 2593-2596.
- [16] Kazlauskas, R. J., Weissfloch, A. N., Rappaport, A. T., & Cuccia, L. A. (1991). A rule to predict which enantiomer of a secondary alcohol reacts faster in reactions catalyzed by cholesterol esterase, lipase from *Pseudomonas cepacia*, and lipase from *Candida rugosa*. *The Journal of Organic Chemistry*, 56(8), 2656-2665.
- [17]. Zhong-Hua Yang Email author Rong Zeng Gai Yang Yu Wang Li-Zhen Li Zao Sheng Lv Man Yao Bin Lai; Asymmetric reduction of prochiral ketones to chiral alcohols catalyzed by plants tissue. *Microbiol Biotechnol* (2008) 35: 1047-1051.

- [18] N. J. Lawrence, M. D. Drew and S. M. Bushell, "Polymethylhydrosiloxane: a versatile reducing agent for organic synthesis," *The Royal Society of Chemistry*, 1999.
- [19] Lawrence, N. J., Drew, M. D., & Bushell, S. M. (1999). Polymethylhydrosiloxane: a versatile reducing agent for organic synthesis. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (23), 3381-3391.
- [20] Aldrich, S. (2016). Податак доступан на страници: [http://www. sigmaaldrich. com](http://www.sigmaaldrich.com).
- [21] Lawrence, N. J., Drew, M. D., & Bushell, S. M. (1999). Polymethylhydrosiloxane: a versatile reducing agent for organic synthesis. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (23), 3381-3391.
- [22] Dutta, A. (2005). *New inexpensive polymer supported reagents based on polysiloxanes*. Cardiff University.
- [23] Alfa Aesar, "Alfa," 24 11 2015. [Online]. Available: <https://www.alfa.com/en/content/msds/USA/88756.pdf>. [Accessed 06 10 2016].
- [24] V. Bette, A. Mortreux, C. W. Lehmann and J.F. Carpentier. *chem. commun* (2003) p332-333.
- [25] Ireland, T., Fontanet, F., & Tchao, G. G. (2004). Identification of new catalysts for the asymmetric reduction of imines into chiral amines with polymethylhydrosiloxane using high-throughput screening. *Tetrahedron Letters*, 45(22), 4383-4387.
- [26] Yadav, J. S., Reddy, B. S., Premalatha, K., & Swamy, T. (2005). First example of the activation of polymethylhydrosiloxane with molecular iodine: a facile synthesis of 3, 6-dihydropyran derivatives. *Tetrahedron letters*, 46(15), 2687-2690.
- [27] Grady, G. L., & Kuivila, H. G. (1969). Simple technique for performing reactions with organotin hydrides. *The Journal of Organic Chemistry*, 34(6), 2014-2016.
- [28] M. Grignon-Dubois and J. Dunogues, *J. Organomet. Chem.* (1986) 309 p35.
- [29] Lipowitz, J., & Bowman, S. A. (1973). Use of polymethylhydrosiloxane as a selective, neutral reducing agent for aldehydes, ketones, olefins, and aromatic nitro compounds. *The Journal of Organic Chemistry*, 38(1), 162-165.
- [30] C. FANG, H. SUEMUNE, K. SAKAI, *Tetrahedron Lett.*, 1990,31,4751.
- [31] Lipowitz, J., & Bowman, S. A. (1973). Use of polymethylhydrosiloxane as a selective, neutral reducing agent for aldehydes, ketones, olefins, and aromatic nitro compounds. *The Journal of Organic Chemistry*, 38(1), 162-165.
- [32] Rahaim Jr, R. J., & Maleczka Jr, R. E. (2002). Room temperature dehalogenation of chloroarenes by polymethylhydrosiloxane (PMHS) under palladium catalysis. *Tetrahedron letters*, 43(49), 8823-8826.

- [33] Maleczka Jr, R. E., Rahaim Jr, R. J., & Teixeira, R. R. (2002). Palladium-catalyzed hydrodehalogenations by fluoride activated polymethylhydrosiloxane. *Tetrahedron letters*, 43(39), 7087-7090.
- [34] C. Chuit, R. J. P. Corriu, R. Perz and C. Rey . *Synthesis*. (1982) p 981.
- [35] Kobayashi, Y., Takahisa, E., Nakano, M., & Watatani, K. (1997). Reduction of carbonyl compounds by using polymethylhydro-siloxane: reactivity and selectivity. *Tetrahedron*, 53(5), 1627-1634.
- [36] Drew, M. D., Lawrence, N. J., Fontaine, D., Sehkri, L., Bowles, S. A., & Watson, W. (1997). A Convenient Procedure for the Reduction of Esters, Carboxylic Acids, Ketones and Aldehydes using Tetrabutylammonium Fluoride (or Triton® B) and Polymethylhydrosiloxane. *Synlett*, 1997(08), 989-991.
- [37] Lawrence, N. J., Drew, M. D., & Bushell, S. M. (1999). Polymethylhydrosiloxane: a versatile reducing agent for organic synthesis. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (23), 3381-3391.
- [38] Drew, M. D., Lawrence, N. J., Watson, W., & Bowles, S. A. (1997). The asymmetric reduction of ketones using chiral ammonium fluoride salts and silanes. *Tetrahedron letters*, 38(33), 5857-5860.
- [39] Berk, S. C., Kreutzer, K. A., & Buchwald, S. L. (1991). A catalytic method for the reduction of esters to alcohols. *Journal of the American Chemical Society*, 113(13), 5093-5095.
- [40] Albizzati, E., Abis, L., Pettenati, E., & Gianneti, E. (1986). Titanium (III) alkoxides. A new synthetic route and solid state properties (CP/MAS 13C NMR, X-ray and IR). *Inorganica chimica acta*, 120(2), 197-203.
- [41] Pri-Bar, I., & Buchman, O. (1986). Homogeneous, palladium-catalyzed, selective hydrogenolysis of organohalides. *The Journal of Organic Chemistry*, 51(5), 734-736.
- [42] B. P. S. Chauhan, J. S. Rathore, al., al. and al., *J. Org. chem.*, no. 126, p. 8493, 2004.
- [43] Lipowitz, J., & Bowman, S. A. (1973). Use of polymethylhydrosiloxane as a selective, neutral reducing agent for aldehydes, ketones, olefins, and aromatic nitro compounds. *The Journal of Organic Chemistry*, 38(1), 162-165.
- [44] Trost, B. M., & Rise, F. (1987). Reductive cyclization of 1, 6-and 1, 7-enynes. *Journal of the American Chemical Society*, 109(10), 3161-3163.
- [45] G. L. Larson, "Organosilane reductions with polymethylhydrosiloxanes," *Chimica Oggi - Chemistry today*, no. 6, 2009.
- [46] A. E. Finholt, A. C. Bond and H. I. Schesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, no. 96, p. 1199, 1947.
- [47] N. J. Lawrence and S. M. Bushell, *Tetrahedron Lett*, no. 67, p. 9080, 2000.
- [48] S. Chandrasekhar, C. R. Reddy, al., al and al, *J. Org. chem.*, no. 67, p. 9080, 2002.

- [49] V. Jurkauskas, J. P. Sadighi, al. and al, *Org. Lett.*, no. 4, p. 2417, 2003.
- [50] M. D. Drew, N. J. Lawrence et al., *Synlett*, p. 989, 1997.
- [51] S. W. Breeden and N. J. Lawrence, *Synlett*, p. 833, 1994.
- [52] M. T. Reding and S. L. Buchwald, *J. Org. chem.*, no. 60, p. 5822, 1995.
- [53] Verdaguer, X., Hansen, M. C., Berk, S. C., & Buchwald, S. L. (1997). Titanocene-catalyzed reduction of lactones to lactols. *The Journal of organic chemistry*, 62(24), 8522-8528.
- [54] X. Verdaguer, S. C. Berk, al. and al, *J. am. chem. Soc.*, no. 117, p. 12641, 1995.
- [55] Lopez, R. M., & Fu, G. C. (1997). A mild, convenient, and inexpensive method for converting imines into amines: Tin-catalyzed reduction with polymethylhydrosiloxane (PMHS). *Tetrahedron*, 53(48), 16349-16354.
- [56] S. Chandrasekhar, M. V. Reddy, al. and al., *Synlett*, no. 2000, p. 1351, 2000.
- [57] S. Chendrasekhar, L. Chandraiah, al. and al, *chem. Lett.*, no. 2000, p. 780, 2000.
- [58] Chandrasekhar, S., Reddy, C. R., & Rao, R. J. (2001). Facile and selective cleavage of allyl ethers, amines and esters using polymethylhydrosiloxane–ZnCl<sub>2</sub>/Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. *Tetrahedron*, 57(16), 3435-3438.
- [59] B. H. Lipshutz, J. M. Servesko, al. and al, *Org. Lett.*, no. 6, p. 1273, 2004.
- [60] Hansen, M. C., & Buchwald, S. L. (2000). A method for the asymmetric hydrosilylation of N-aryl imines. *Organic letters*, 2(5), 713-715.
- [61] Verdaguer, X., Lange, U. E., & Buchwald, S. L. (1998). Amine additives greatly expand the scope of asymmetric hydrosilylation of imines. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(8), 1103-1107.
- [62] Agbe, H., Sarkar, D. K., Chen, X. G., Faucheux, N., Soucy, G., & Bernier, J. L. (2020). Silver–Polymethylhydrosiloxane Nanocomposite Coating on Anodized Aluminum with Superhydrophobic and Antibacterial Properties. *ACS Applied Bio Materials*, 3(7), 4062-4073.
- [63] Zheng, K., Zhu, J., Liu, H., Zhang, X., & Wang, E. (2020). Facile fabrication of superhydrophobic polymethyltriethoxysilane-polymethylhydrosiloxane coatings. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-9.
- [64] Ma, Z., Sun, M., Li, A., Zhu, G., & Zhang, Y. (2020). Anticorrosion behavior of polyvinyl butyral (PVB)/polymethylhydrosiloxane (PMHS)/chitosan (Ch) environment-friendly assembled coatings. *Progress in Organic Coatings*, 144, 105662.

- [65] Jumbam, N. D., Makaluza, S., & Masamba, W. (2018). Polymethylhydrosiloxane reduction of carbonyl function catalysed by titanium tetrachloride. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 32(1), 179-184.
- [66] Owińska, M., Chechelska-Noworyta, A., Olejniczak, Z., & Hasik, M. (2021). Functionalization of polyhydromethylsiloxane with nitrogen-containing organic compounds. *Journal of Polymer Research*, 28(5), 1-18.
- [67] Yu, Z., Wu, W., Li, H., & Yang, S. (2020). Highly Selective Reduction of Bio-Based Furfural to Furfuryl Alcohol Catalyzed by Supported KF with Polymethylhydrosiloxane (PMHS). *Journal of Chemistry*, 2020.

[9] م. م. واصل، أسس الكيمياء العضوية، القاهرة: دار الفجر للنشر والتوزيع، 2005.

[11] مبادئ الكيمياء الحيوية: د. نزار حمض مض ديوان المطبوعات الجامعية الجزائر. ط الثانية.