

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

كلية العلوم وعلوم المهندس

FACULTE DES SCIENCES
ET SCIENCES DE L'INGENIEUR

قسم هندسة الطرائق



رقم الترتيب: 07/13
رقم التسلسل: THECH

Département de Génie des Procédés

مذكرة تخرج لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء

تخصص: التحضير العضوي والفيثوكيمياء

من إعداد الطالب:

دريد محمد الحبيب

تحت عنوان:

إرجاع الأحماض الأمينية باستعمال

PMHS - TBAF

نوقشت يوم: 2008/ 04 /14

أمام اللجنة المناقشة المكونة من:

أ. د. سعدي مختار	أستاذ التعليم العالي	جامعة قاصدي مرباح بورقلة	رئيسا
أ. د. بوطرفاية أحمد	أستاذ التعليم العالي	جامعة قاصدي مرباح بورقلة	مناقشا
د. سقني لعجال	أستاذ محاضر	جامعة قاصدي مرباح بورقلة	مناقشا
د. غراف نورالدين	أستاذ محاضر	جامعة قاصدي مرباح بورقلة	مناقشا
أ. د. صخري لخضر	أستاذ التعليم العالي	جامعة قاصدي مرباح بورقلة	مقررا

قائمة الجداول

رقم الجدول	العنوان	الصفحة
الجدول (01) :	نتائج تفاعلات الإرجاع بالاعتماد على البوروهيدريدات والبوران - مذكرة ماجستير -	35
الجدول (02) :	تأثير طريقة إضافة PMHS على مردود التفاعل	47
الجدول (03) :	تأثير مدة التفاعل على مردود التفاعل	48
الجدول (04) :	تأثير كمية PMHS على مردود التفاعل	49
الجدول (05) :	تأثير حجم الوسط على مردود التفاعل	51
الجدول (06) :	تحديد نتائج تطبيق الشروط المثلى	52
الجدول (07) :	خلاصة النتائج	56
الجدول (08) :	أهم المواد المستعملة	61
الجدول (09) :	خصائص المذيبات المستعملة	62
الجدول (10) :	طريقة تنقية بعض المواد المستخدمة	63
الجدول (11) :	قائمة الأحماض α - الأمينية الداخلة في تركيب البروتينات مع خصائصها	73

المفهرس

إهداء

شكر

ملخص

قائمة الأشكال والجداول

قائمة الرموز

01 مقدمة

الجانب النظري

I - الأحماض الأمينية

- 04 I - 1. لمحة تاريخية
- 04 I - 2. مفهوم الأحماض الامينية
- 05 I - 3. التسمية
- 06 I - 4. تصنيف الأحماض الأمينية
- 07 I - 5. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأحماض الأمينية
- 10 I - 6. تفاعلات الأحماض الأمينية
- 10 I - 6. 1 - بعض تفاعلات المجموعة الكربوكسيلية
- 11 I - 6. 2 - بعض تفاعلات المجموعة الأمينية
- 13 I - 6. 3 - التفاعلات اللونية للأحماض الأمينية
- 14 I - 7. تحضير الأحماض α -الأمينية
- 16 I - 8. بعض استخدامات الأحماض الأمينية

II - عموميات حول الإرجاع

- 17 II.1 - تعريف الإرجاع
- 17 II.2 - أهم طرق الإرجاع
- 17 II.2.1 - تفاعلات الإرجاع بالمعادن
- 17 II.2.2 - تفاعلات الإرجاع بالهيدروجين الجزيئي
- 18 II.2.3 - تفاعلات الإرجاع بالهيدريدات
- 20 II.2.4 - تفاعلات الإرجاع بـ : PMHS
- 27 II.3 - إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية
- 27 II.3.1 - بواسطة الهيدروجين
- 31 II.3.4 - بواسطة PMHS
- 32 II.4 - بعض الدراسات السابقة حول إرجاع الأحماض الأمينية

32	 $LiAlH_4$ باستعمال	II 4 - 1
32	 $M(BH_4)_x$ البور هيدريدات	II 4 - 2
34	 البوران	II 4 - 3

III - الكحولات الأمينية

36	 مفهومها	III 1 - 1
36	 تحضيرها	III 2 - 2
36	 أهميتها	III 3 - 3

الجانب العملي

VI - نتائج ومناقشات

41	 الإشكالية المطروحة	VI 1 - 1
42	 إرجاع الحمض الأمين الغليسين	VI 2 - 2
44	 الاختبار الكزانتوجيني	VI 2 - 1
45	 مطيافية تحت الحمراء	VI 2 - 2
46	 تحديد الشروط التجريبية المثلى	VI 3 - 3
47	 طريقة إضافة PMHS	VI 3 - 1
48	 مدة التفاعل أو الزمن التجريبي	VI 3 - 2
49	 كمية PMHS المضافة	VI 3 - 3
50	 كمية المحفز	VI 3 - 4
51	 حجم الوسط	VI 3 - 5
53	 تطبيق الشروط المثلى	VI 4 - 4
53	 إرجاع الحمض الأمينى (الألائين)	VI 4 - 1
54	 إرجاع الحمض الأمينى (حمض الأسبارتيك)	VI 4 - 2
55	 إرجاع الحمض الأمينى (الأرجينين)	VI 4 - 3
56	 خلاصة النتائج	VI 5 - 5
57	 آلية التفاعل المقترحة	VI 6 - 6

V - العمل التجريبي

59	 التقنيات و الأجهزة المستخدمة	V 1 - 1
61	 المواد المستخدمة	V 2 - 2
62	 المذيبات المستخدمة	V 3 - 3
63	 تنقية بعض المذيبات المستعملة	V 4 - 4
64	 خطوات العمل	V 5 - 5
66	 الخلاصة العامة	
68	 المراجع	
73	 الملحق	

الإهداء

أهدي ثمرة هذا العمل بأسطر من ذهب إلي :

♣ والذي الكريمين اللذين أمداني بالعناية وحسن التربية ومافتنا يشجعانني في طلب العلم منذ

الصغر وإلى الآن فجازاهما الله عني خيرا.

♣ زوجتي الغالية التي صبرت معي وغرست في داخلي روح البحث والمثابرة .

♣ ابني وحببي الكتكوت أحمد ياسين الذي أسأل الله سبحانه وتعالى له أن يكون من علماء هذه

الأمة وناصرها لها .

♣ جميع إخواني وأخواتي و إلى جميع أفراد عائلات : دريد - بوعافية - طواهرير .

♣ أساتذتي الأفاضل في جامعة ورقلة وإلى جميع أحبائي وأصدقائي .

شكر

مصدقاً لقول الله سبحانه وتعالى : « هذا من فضل ربي ليبلوني ءأشكر أم أكفر ومن شكر فإنما يشكر لنفسه ومن كفر فإن ربي غني كريم » .

فالشكر لله الذي وفقني لإنجاز هذا العمل ونسأله عز وجل أن يجعله في ميزان حسناتنا وأن ينفع به غيرنا .
في البداية أتوجه بتحية احترام وشكر إلى الأستاذ صخري لخضر الذي أشرف على تأطيري لإنجاز هذا العمل ، وذلك من خلال التوجيهات والإرشادات والنصائح التي كان يقدمها لي خلال كل مراحل العمل .
كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى السادة الأساتذة :

- الأستاذ الدكتور : سعيدي مختار

- الأستاذ الدكتور : بوطرفاية أحمد

- الدكتور : سقني لعجال

- الدكتور : غراف نور الدين

الذين ساهموا في مناقشة وإثراء هذه المذكرة فلهم مني فائق الشكر والاحترام والتقدير .

وأتوجه بالشكر الكبير إلى جميع الأساتذة والعاملين في مخابر الكيمياء السيدات والسادة :

(رحيم أم الخير ، بقاري العايش ، بقودة مصطفى ، بلفار محمد الأخضر) الذين قدموا لي يد المساعدة في إنجاز هذا البحث .

كما لا أنسى أن أتوجه بالشكر إلى جميع زملائي ورفقائي في العمل :

(قادري لزهرة ، سنيقرة موسى ، نجيمي محمد السعيد ، شولة سميرة) وإلى جميع طلبة نفعتي الماجستير « فيتو كيميائ » ، « كيميائ عضوية » .

وفي الأخير أشكر والدي الكريمين وزوجتي الفاضلة وجميع إخوتي خاصة عائشة دريد ، وجميع أصدقائي وعلى رأسهم الصديق بلقاسم معمري على صبرهم ودعمهم لي مادياً ومعنوياً لإتمام هذا العمل على أحسن وجه .

المخلص :

إن تطوير طرق و آليات الإرجاع الآمنة و النظيفة تبقى مساحة ذات نشاط واسع للأبحاث العلمية. فكما جاء في تقارير لـ: " N.J. Lawrence " ومساعدوه سنة 1997 أن PMHS و TBAF هي تركيبة تفاعلية إرجاعية ممتازة تستخدم في إرجاع مجموعة الكربونيل ، مجموعة الأستر ، الأحماض الكربوكسيلية والألدهيدات إلى كحولات.

في هذا الإطار قمنا بمشروعنا الجديد الذي يهتم باستخدام التركيبة التفاعلية (TBAF - PMHS) لإرجاع المجموعة الكربوكسيلية للأحماض الأمينية محولا إياها مباشرة إلى كحولات أمينية ، مع ضبط الشروط التجريبية المثلى للحصول على أكبر مردود .

الكلمات الدالة :

الإرجاع ، الأحماض الأمينية ، PMHS ، TBAF

Abstract :

The development of methods and mechanisms for safe and clean reduction is still a vast area for scientific researches.

In 1997 N. J. Lawrence and co-workers reported the convenient procedure for reduction of esters ,Carboxylic acids , ketones , and aldehydes using tetra butyl-ammonium fluoride (TBAF) and polymethylhydrosiloxane (PMHS) to the corresponding alcohols.

We now found that poly methyl hydro siloxane in combination with catalytic TBAF is excellent reducing agent for the mild reduction of amino acids to the corresponding amino alcohols and high Yields were obtained under ieoeal conditions.

Key words:

Reduction , amino acids , PMHS , TBAF

قائمة الأشكال

الرقم	عنوان الشكل	الصفحة
الفصل الأول : الأحماض الأمينية		
الشكل (01. I) :	الصيغة المفصلة العامة للأحماض الأمينية	04
الشكل (02. I) :	التسمية D-L للأحماض الأمينية	08
الشكل (03. I) :	مختلف التوازنات التي تحدث لحمض أميني داخل محلول	09
الشكل (04. I) :	مخطط إرجاع الأحماض الأمينية إلى كحولاتها المرافقة	10
الشكل (05. I) :	مخطط يوضح تكوين الأسترات انطلاقا من الأحماض الأمينية	10
الشكل (06. I) :	مخطط يوضح تكوين الأميدات انطلاقا من الأحماض الأمينية	11
الشكل (07. I) :	مخطط تفاعل حمض النيتروز مع الغليسين	11
الشكل (08. I) :	مخطط تفاعل كلوريد النيتروزيل مع الغليسين	12
الشكل (09. I) :	مخطط تفاعل الأحماض الأمينية مع فلوروثنائي النتروبنزين	12
الشكل (10. I) :	مخطط تفاعل الحمض الأميني التايروسين مع حمض النتريك	13
الشكل (11. I) :	مخطط تفاعل الأحماض α - الهالوجينية مع محلول الأمونياك	14
الشكل (12. I) :	مخطط تحضير الغليسين انطلاقا من الفورمالدهيد	14
الشكل (13. I) :	مخطط تحضير الألانين انطلاقا من الأسيتالدهيد	15
الشكل (14. I) :	مخطط تحضير الإيريثروميسين	16

الفصل الثاني : عموميات حول الإرجاع

الشكل (01.II) :	مخطط تفاعل LAH مع الماء	19
الشكل (02.II) :	مخطط تفاعل النتروبنزين مع LAH	19
الشكل (03.II) :	استعمال PMHS لتحضير هيدريد القصدير العضوي	20

- الشكل (04.II) : إرجاع هاليدات الألكيل أو الأريل باستعمال PMHS بوجود
أوكسيدات القصدير 21
- الشكل (05.II) : إرجاع الكيتونات باستعمال PMHS بوجود معقدات للقصدير 21
- الشكل (06.II) : إرجاع كلوريدات الأريل باستعمال PMHS بوجود أسيتات
البلاديوم 22
- الشكل (07.II) : إرجاع مجموعة النيترو الأروماتية باستعمال PMHS بوجود
أسيتات البلاديوم 22
- الشكل (08.II) : إرجاع أريلات كلوريد الحمض باستعمال PMHS بوجود
أسيتات البلاديوم 23
- الشكل (09.II) : مهاجمة أليلات الإثيرات - الأمينات - الأسترات باستعمال
PMHS بوجود معقدات البلاديوم 23
- الشكل (10.II) : الألكلة الإرجاعية للأمينات الثانوية باستعمال PMHS بوجود
معقدات الإريديوم 24
- الشكل (11.II) : إرجاع الوظيفة الإيمينية باستعمال PMHS بوجود ثنائي إيثيل
الزنك 24
- الشكل (12.II) : إرجاع الأسترات باستعمال PMHS بوجود معقدات التيتانيوم 25
- الشكل (13.II) : إرجاع المجموعة الكربونيلية الأسترات باستعمال PMHS
بوجود فلوريد لبوتاسيوم 26
- الشكل (14.II) : إرجاع الألهيدات والكيتونات الأسترات باستعمال PMHS
بوجود TBAF 26
- الشكل (15.II) : إرجاع الأسترات بواسطة الهيدروجين 27
- الشكل (16.II) : مخطط إرجاع مجموعة الكربوكسيل بواسطة LAH 27
- الشكل (17.II) : ناتج إرجاع مجموعة الكربوكسيل بواسطة NaBH_4 28
- الشكل (18.II) : آلية إرجاع مجموعة الكربوكسيل بواسطة NaBH_4 بوجود
إلكتروفيل 29
- الشكل (19.II) : إرجاع مجموعة الكربوكسيل بواسطة NaBH_4 والكاشف
BOP 30

- الشكل (20.II) : إرجاع مجموعة الكربوكسيل بواسطة البوران 30
- الشكل (21.II) : إرجاع الأحماض والأسترات الكربوكسيلية بواسطة PMHS بوجود TBAF 31
- الشكل (22.II) : إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة LiAlH_4 32
- الشكل (23.II) : إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة NaBH_4 بوجود I_2 33
- الشكل (24.II) : إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة NaBH_4 بوجود H_2SO_4 33
- الشكل (25.II) : إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة NaBH_4 بحضور مركبات وسائطية لمعادن انتقالية 34
- الشكل (26.II) : إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة البوران 34
- الشكل (27.II) : إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة البوروهيدريدات والبوران بحضور الكتروفيلات مختلفة 35

الفصل الثالث : الكحولات الأمينية

- الشكل (01.III) : الصيغة العامة المفصلة للكحولات β - الأمينية 36
- الشكل (02.III) : تصنيع الأكسازولدين انطلاقاً من الكحولات الأمينية 37
- الشكل (03.III) : تصنيع الأكسازوليدينون انطلاقاً من الكحولات الأمينية 37
- الشكل (04.III) : مخطط تصنيع الأكسازولين انطلاقاً من الكحولات الأمينية 38
- الشكل (05.III) : الصيغة المفصلة لبعض المحفزات التي مصدرها الأساسي الكحولات الأمينية 39

الفصل الرابع : نتائج و مناقشات

- الشكل (01.VI) : مخطط يوضح مسار تفاعل الحمض الأميني في حالة هجوم النيكلوفيل NH_2 42
- الشكل (02.VI) : كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة لتفاعل إرجاع مركب الغليسين 43
- الشكل (03.VI) : مخطط الاختبار الكزانتوجيني للوظيفة الكحولية 44
- الشكل (04.VI) : مخطط إرجاع مركب الغليسين بواسطة PMHS - TBAF 46

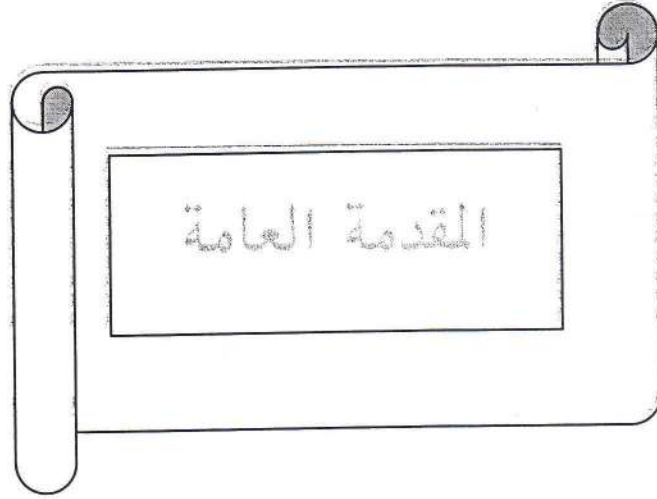
- 53 الشكل (05.VI) : مخطط إرجاع مركب الألائين بواسطة PMHS – TBAF
- 54 الشكل (06.VI) : مخطط إرجاع مركب حمض الأسبارتيك بواسطة PMHS – TBAF
- 55 الشكل (07.VI) : مخطط إرجاع مركب الأرجينين بواسطة PMHS – TBAF
- 58-57 الشكل (08.VI) : مخطط آلية تفاعل إرجاع مركب الأحماض الأمينية بواسطة PMHS – TBAF

الملحقات

- 74 الملحق (1) بنية الأحماض الأمينية العشرون الأساسية الداخلة في تركيب البروتينات
- 75 الملحق (2) طيف – IR – لمركب الغليسين
- 76 الملحق (3) طيف – IR – لنواتج إرجاع مركب الغليسين
- 77 الملحق (4) طيف الرنين المغناطيسي النووي $^1\text{H NMR}$ لنواتج الاستخلاص بثنائي إيثيل الإيثر
- 78 الملحق (5) طيف – IR – لمركب الألائين
- 79 الملحق (6) طيف – IR – لنواتج إرجاع مركب الألائين
- 80 الملحق (7) طيف – IR – لمركب حمض الأسبارتيك
- 81 الملحق (8) طيف – IR – لنواتج إرجاع حمض الأسبارتيك
- 82 الملحق (9) طيف – IR – لمركب الأرجينين
- 83 الملحق (10) طيف – IR – لنواتج إرجاع مركب الأرجينين

قائمة الرموز

التسخين	Δ
ثنائي نترو بنزيل	DNB
هيدريد الليثيوم أليمنيوم	LAH
متعدد المثل هيدرو سيلوكسان	PMHS
ثلاثي إيثيل هيدرو سيلوكسان	Et ₃ SiH
تتراي بوتيل المنيوم فلوريد	TBAF
إلكترو فيل	"E ⁺ "
بور هيدريد (الصوديوم - البوتاسيوم - الكالسيوم - الزنك)	M(BH ₄) _x
مرجع	Red
المردود	Rdt
-C ₆ H ₅	Ph
نيكليوفيل	Nu ⁻
محفز	Cat
كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة	CCM
مطيافية تحت الحمراء	IR
درجة حرارة الغرفة	rt
ضغط جوي	at
مكافئ	eq
تترا هيدرو فيوران	THF



مقدمة عامة :

تعتبر الكحولات β - الأمينية من المركبات المهمة في الكيمياء العضوية وخاصة في الكيمياء الحديثة حيث تستخدم في عدة مجالات مثل : المجال البيولوجي والمجال الطبي ، إذ أن هناك عدة مشتقات للكحولات الأمينية لها خصائص المعالجة الطبية ، وفي المجال الكيميائي حيث تستخدم كمحفزات لمختلف تفاعلات التصنيع العضوية اللاتناظرية [1] .

الكحولات β - الأمينية يمكن أن تحضر من أحماض أمينية وبشكل سهل ، وذلك من خلال تفاعلات الإرجاع التي تعتبر مصدرا جيدا لتصنيع عدد كبير من المركبات العضوية .
إن البحث عن طرق تجريبية آمنة ونظيفة و بأبسط التجهيزات وأقل التكاليف مع الحصول على مردود أكبر ، يبقى دوما محل اهتمام وبحث واسع أمام الكيميائيين ، حيث إن إرجاع الأحماض الأمينية إلى كحولات أمينية نشر مؤخرا في عدة تقارير تصف هذه العملية وبعده طرق ، إحدى هذه الطرق تستعمل نظام بورهيدريد الصوديوم (NaBH_4) وحمض الكبريت (H_2SO_4) [2] . بينما تستعمل أخرى NaBH_4 وجزيء اليود (I_2) [3].

متفاعلات أخرى استعملت لإرجاع الأحماض الأمينية كهيدريد الليثيوم ألومنيوم LiAlH_4 [4] والبوران (BH_3) [5]، وفي تقارير حديثة نشر فيها أن تفاعلات الأحماض الأمينية مع NaBH_4 بوجود NiCl_2 أو MoO_3 في الماء يعطي كحولات β - أمينية بمردود عال [6] .

على إثر هذه الدراسات كان هدفنا في هذا العمل هو تحديد عوامل وظروف جديدة ومثيرة لتحضير الكحولات β - الأمينية انطلاقا من إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية في الأحماض α - الأمينية ، وذلك باستخدام التركيبة التفاعلية ($\text{TBAF} - \text{PMHS}$) .

إن العمل المعروض في هذه المذكرة يتكون من قسمين: جانب نظري وجانب عملي .

الجانب النظري

يشمل دراسة نظرية قمنا بتقسيمها إلى ثلاثة فصول أساسية :

الفصل الأول : يحتوي على دراسة عامة ومختصرة حول الأحماض الأمينية و تفاعلاتها .

الفصل الثاني : عرضنا فيه عموميات حول الإرجاع و طرقه مع المقارنة بين مختلف هذه

الطرق مع التركيز على إرجاع الوظيفة الحمضية الكربوكسيلية بمختلف الجمل
الإرجاعية المهمة إضافة إلى ذكر بعض الدراسات السابقة حول إرجاع
الأحماض الأمينية .

الفصل الثالث : ركزنا فيه على أهمية الكحولات β - الأمينية الناتجة عن الإرجاع
المباشر للأحماض α - الأمينية .

الجانب العملي

يشمل الدراسة العملية و قمنا بتقسيمه إلى فصلين أساسيين

الفصل الرابع : يشمل عرضا مفصلا حول ماهية العمل الذي قمنا بإنجازه مع تحليل
وتحليل النتائج المتوصل إليها بالأرقام والأطياف .

الفصل الخامس : ويتمثل في جزء عملي تجريبي عرضنا فيه التقنيات والأجهزة والأدوات
المستخدمة وخطوات العمل .

وفي الأخير أنهينا عملنا بخلاصة عامة يليها قائمة المراجع باللغتين العربية والأجنبية التي اعتمدناها
في إنجاز هذا العمل وختاما نجد ملحق يحوي بنية الأحماض α - الأمينية العشرون التي تدخل في
تركيب البروتينات مع بعض خصائصها إضافة إلى أشكال أطياف بعض المواد المتفاعلة والنتيجة .

الجانِب النظري

الفصل الأول

-1-

الأعضاء الأمنية

I - الأحماض الأمينية :

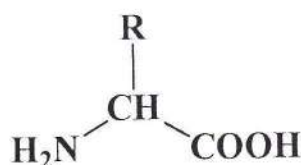
1. I - لمحة تاريخية :

كان العالم الإيطالي " براكونا " أول من بحث في تركيب البروتينات ، وقد حدث ذلك أثناء تحليل الجيلاتين حيث حصل على مواد بلورية لها طعم حلو سميت غليكوكول (أمينو حمض الخل) . واحتاج البرهان على أن البروتينات تتركب من أحماض أمينية حوالي 80 عاما ، وحتى عام 1900 تم التعرف على خمسة عشرة حمضا أمينيا من الأحماض الأمينية التي تدخل في تركيب البروتينات وإلى الوقت الحاضر فقط عرف أن البروتينات تتألف من 20 حمضا أمينيا مختلفا . و كان الفضل الأول في حل بنية البروتينات للباحث الألماني فيشر الذي استعمل حمض كلور الماء 6 نظامي لتحليل العديد من المركبات البروتينية الموجودة في الطبيعة [7] .

2. I - مفهوم الأحماض الأمينية :

يطلق مصطلح الحمض الأميني على المركبات الكيميائية التي تحتوي على وظيفة حمض كربوكسيلي (COOH) مقترنة مع وظيفة أمينية (NH₂) ، وهذه الأخيرة يمكن أن تكون أولية ، ثانوية أو ثالثة والوضعية النسبية للوظيفتين يمكن أن تتغير (حمض α - أميني ، حمض β - أميني ..) . وتعتبر الأحماض α - الأمينية من أهم الأحماض ذات الأهمية البيولوجية ، وتلعب دورا أساسيا في تكوين الأنسجة الحية .

وفي الأحماض α - الأمينية تكون الوظيفة الأمينية مرتبطة بذرة الكربون (α) بالنسبة للزمرة الكربوكسيلية حسب ما هو موضح في الشكل (1. I) [8] .



R = Alkyl , Benzyl , Hétérocycle

الشكل (1. I) : الصيغة المفصلة العامة للأحماض α - الأمينية

I. 3 - التسمية :

تتم تسمية الأحماض الأمينية بالطريقة الشائعة و بالرغم من أن هذه التسمية لا تعطي وصفا كاملا للمركب لكنها تتميز بأنها أقصر من التسمية النظامية [طريقة قواعد جنيف] (IUPAC) كما أنها تدل على مصدر وخصائص المادة فمثلا [9] :

- الحمض الأميني أسبارجين (Asparagine) يسمى بهذا الاسم لأنه عزز من عصير الأسبارجوس (Asparagus) .

- الحمض الأميني غليسين (Glycine) أتى من كلمة يونانية بمعنى حلو .

و يرمز عادة للأحماض الأمينية بثلاثة أحرف ومنذ وقت قريب أصبح يستعمل الرمز باستعمال حرف واحد [10] .

4.I - تصنيف الأحماض الأمينية :

تستعمل طرق متعددة لتقسيم الأحماض الأمينية تعتمد على : [8 ، 10] .

1.4.I - ما تحتويه من مجموعات أمينية و كربوكسيلية :

- أ - أحماض أمينية متعادلة مثل : الغليسين
- ب - أحماض أمينية قاعدية مثل : الأرجينين
- ج - أحماض أمينية حامضية مثل : حمض الأسبارتيك

2.4.I - طبيعتها الكيميائية:

- أ - أحماض أمينية أليفاتية مثل : الألانين
- ب - أحماض أمينية أروماتية مثل : فنيل الألانين

3.4.I - وجود أو غياب الكبريت :

- أ - أحماض أمينية تحتوي على الكبريت مثل : الميثيونين
- ب - أحماض أمينية لا تحتوي على الكبريت مثل : التربتوفان

4.4.I - وجود مجموعة الإmino (NH) والمجموعة الأمينية (NH₂) :

- أ - أحماض أمينية تحتوي على المجموعة الأمينية وهي جميع الأحماض α - الأمينية باستثناء البرولين والهيدروكسي برولين .
- ب - أحماض أمينية تحتوي على مجموعة الإmino وتسمى بالأحماض إmino ألفا (α - imino acids) وتشمل البرولين والهيدروكسي برولين .

5.4.I - ضرورتها للإنسان :

- أ - الأحماض الأمينية الأساسية : وهي الأحماض التي لا يستطيع الجسم أن يبنئها من مركبات أخرى أثناء البناء الحياتي ولهذا يعتبر الغذاء المصدر الرئيسي لها مثل : الليوسين و الأرجينين .
- ب - الأحماض الأمينية غير الأساسية : وهي الأحماض التي يمكن للجسم أن يبنئها بالقدر الملائم ولا يسبب نقص تناولها أضرارا للجسم .

I. 5. - الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأحماض الأمينية [7، 8 - 10، 11] :

I. 5. 1 - قابلية الذوبان :

أغلبية الأحماض الأمينية سريعة الذوبان في الماء البارد عدا التايروسين الذي هو قليل الذوبانية في الماء البارد و يذوب أكثر في الماء الساخن ، وهناك أحماض أمينية قليلة جدا تذوب في الكحول مثل: البرولين والهيدروكسي برولين ، وكذلك تذوب الأحماض الأمينية بصورة عامة في الأحماض المخففة والقواعد المخففة ماعدا التايروسين الذي هو قليل الذوبان في الأحماض المخففة ، أما السيستين فيذوب في المحاليل المركزة للأحماض المعدنية مثل الهيدروكلوريك (HCl) .

I. 5. 2 - درجة الانصهار:

تتصف الأحماض الأمينية بدرجات انصهار عالية أعلى من 200°م وفي بعض الحالات تتجاوز 300°م

I. 5. 3 - المذاق:

هناك أحماض أمينية عديمة الطعم مثل الليوسين وأحماض مرة المذاق مثل الإيزوليوسين والأرجينين وأحماض حلوة المذاق مثل الغليسين و الفالين .

I. 5. 4 - اللون :

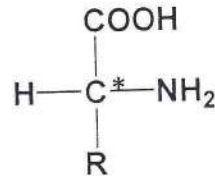
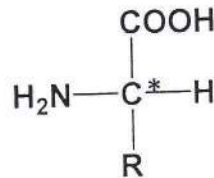
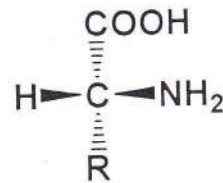
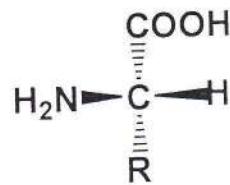
تكون الأحماض الأمينية عادة عديمة اللون عندما تكون نقية .

I. 5. 5 - الشكل :

توجد الأحماض الأمينية بشكل بلورات مميزة .

I. 5. 6 - النشاط الضوئي :

لجميع الأحماض الأمينية نشاط ضوئي عدا الغليسين ويعود هذا النشاط إلى وجود ذرة كربون لا تناظرية (كيرا ليه) في تركيبها ويعتمد في تسمية هذه المراكز على وضع المجموعة الوظيفية NH_2 حول ذرة الكربون اللاتناظرية فإذا كانت المجموعة NH_2 على يمين هذا الكربون فالحمض الأميني من الصف D وإذا كانت على يساره فالحمض الأميني من الصف L كما هو موضح في الشكل (I . 2) ، والأحماض الأمينية الطبيعية توجد بشكل L أما التي تحضر كيميائيا فهي خليط من النوعين L و D . أما بالنسبة للتشكيل R و S فكما قلنا سابقا كل الأحماض الأمينية باستثناء الغليسين تملك تشكيلا مطلقا (S) ، [ما عدا السيستين (cgsteine) حيث تشكيله المطلق هو (R)] وبعض الأحماض الأمينية المكونة لغشاء الخلية البكتيرية [12] . وتستخدم عادة صيغ فيشر الإسقاطية للتعبير عن تشكيل الأحماض الأمينية حيث أن وضع مجموعة الأمينو تتخذ أساسا في الرسم D أو L .



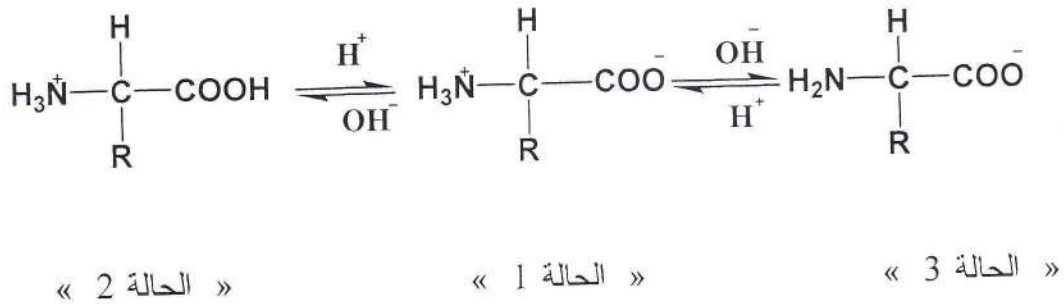
الصف : L

الصف : D

الشكل (I . 2) : التسمية D,L للأحماض α -الأمينية

I 5. 7 - الخواص الحمضية - القاعدية :

تظهر الأحماض الأمينية عادة الصفات الحمضية والقاعدية في المحاليل المائية ، أي لها القدرة على التفاعل مع الأحماض وكذلك مع القواعد ويعتمد سلوك الحمض الأميني على الوسط الذي يتوفر فيه ذلك المركب (أي قيمة درجة الحموضة pH) ويعتمد كذلك على طبيعة الحمض الأميني ، ففي المحاليل ذات الصفة الحمضية القوية توجد جميع الأحماض الأمينية على هيئة كاتيونات حسب الشكل (I 3) « الحالة 2 » أما في المحاليل القاعدية القوية فجميع الأحماض الأمينية توجد على هيئة أنيونات « الحالة 3 » ، وعندما تكون قيمة pH المحلول متوسطة فتسمى نقطة التكافؤ الكهربائي (Iso electric point) ، وفيها يتساوى تركيز الأنيونات والكاتيونات وذلك بأن توجد جميع الجزيئات في المحلول على هيئة أيون مزدوج أو ملح داخلي « زويترون » (zwitterion) « الحالة 1 » وتكون محصلة سريان الشحنات الكهربائية صفرا أي جميع الجزيئات متعادلة كهربائيا [9] .



الشكل (I 3) : مختلف التوازنات التي تحدث لحمض أميني داخل محلول

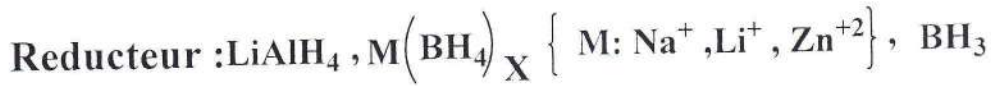
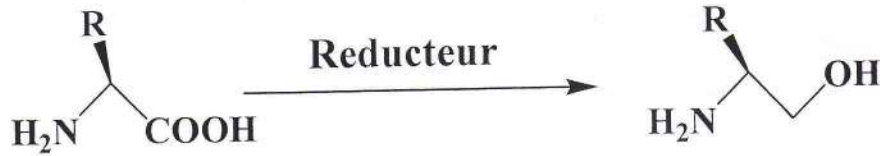
6.I - تفاعلات الأحماض الأمينية :

تعتمد أغلبية التفاعلات الكيميائية التي تقوم بها الأحماض الأمينية على وجود مجموعة الكربوكسيل (COOH) ومجموعة الأمين (NH₂) (2 ، 3 - 13 ، 14) .

1.6.I - بعض تفاعلات المجموعة الكربوكسيلية :

أ - الإرجاع :

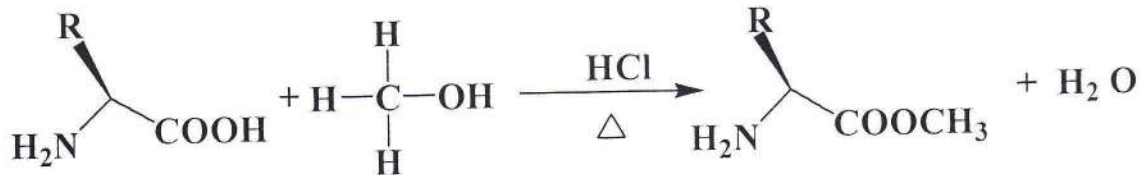
يتم تحويل الأحماض الأمينية إلى الكحولات الموافقة عن طريق تفاعلات الإرجاع . الشكل (4. I)



الشكل (4. I) : مخطط إرجاع الأحماض الأمينية إلى كحولاتها الموافقة

ب - تكوين الأسترات :

يمكن أن تتفاعل الأحماض الأمينية مع الكحولات بوجود حمض HCl الجاف مكونا الأستر المناسب حسب الشكل (5. I) .



الشكل (5. I) : مخطط يوضح تكوين الأسترات انطلاقا من الأحماض الأمينية

ج - تكوين الأميدات :

تتفاعل الأحماض الأمينية مع الأمونيا مكونة الأميدات من خلال مجموعة الكربوكسيل كما هو موضح في الشكل (6. I).

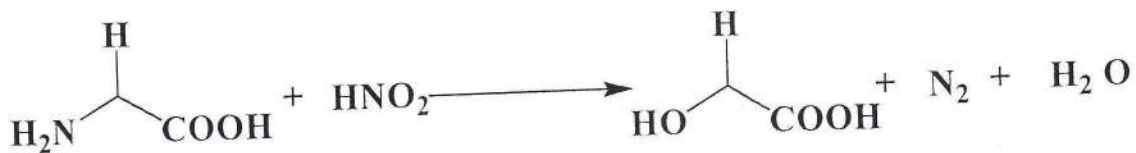


الشكل (6. I) : مخطط يوضح تكوين الأميدات انطلاقا من الأحماض الأمينية

2. 6.I - بعض تفاعلات المجموعة الأمينية :

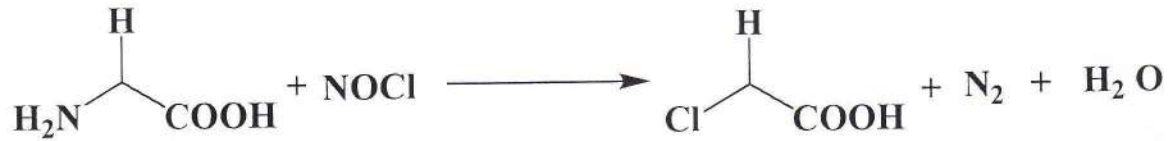
1 - التفاعل مع مركبات النيتروجين :

تتفاعل مجموعة الأمين الأولية الأليفاتية مع مركبات النيتروجين ويتحرر النيتروجين مع بعض النواتج الأخرى فمثلا يتفاعل حمض النيتروز (HNO_2) مع الغليسين ليعطي الحمض الغليكولي كما في الشكل (7. I) التالي :



الشكل (7. I) : مخطط تفاعل حمض النيتروز مع الغليسين

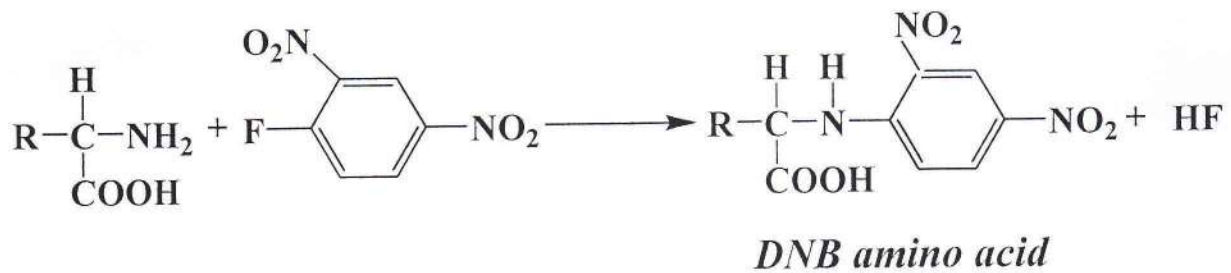
كذلك يتفاعل الغليسين مع كلوريد النيتروزيل ليعطي كلورو حمض الخل وفقا للشكل (8. I) التالي :



الشكل (8. I) : مخطط تفاعل كلوريد النيتروزيل مع الغليسين

ب - التفاعل مع مادة فلور ثنائي النترو بنزين :

تتفاعل هذه المادة مع مجموعة الأمين وفي وسط قلوي ضعيف مكونة ثنائي النترو بنيل للحمض الأميني DNP amino acid ذات اللون الأصفر المقاومة للتحليل المائي الشكل (9. I).



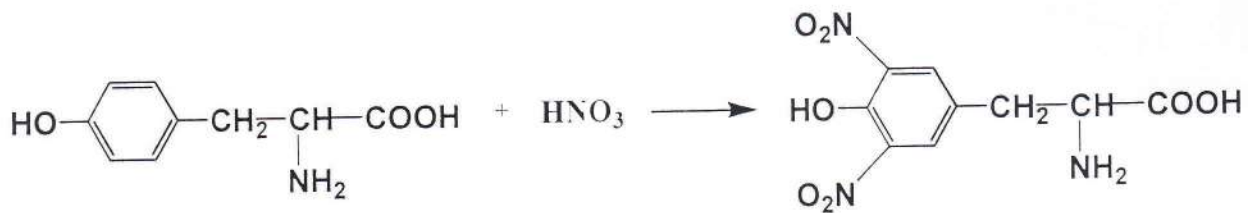
الشكل (9. I) : مخطط تفاعل الأحماض الأمينية مع فلورو ثنائي النترو بنزين

3. 6.I - التفاعلات اللونية للأحماض الأمينية :

تمارس الأحماض الأمينية تفاعلات لونية متعددة تعتمد على المجاميع الخاصة التي تحملها و يستفاد من هذه التفاعلات لتشخيص الكثير من هذه الأحماض [8] .

أ - كشف الزانثوبروتييك (xanthoproteic) :

يعتمد هذا الكشف على وجود مجموعة حلقة البنزين ، وعن طريقه يمكن تفرقة الأحماض الأمينية الأروماتية عن الأليفاتية ، و يتم الكشف بتفاعل حمض النتريك المركز مع الحمض الأميني مكونا محلولاً ذا لون أصفر يتحول بوجود الأمونيا إلى لون برتقالي ومثال ذلك موضح في الشكل (10. I)



الشكل (10. I) : مخطط تفاعل الحمض الأميني - التايروسين - مع حمض النتريك

ب - كشف ميلون (millon) :

يستعمل هذا الكشف لتشخيص الحمض الأميني التايروسين لإحتوائه على مجموعة الفينول معطياً لونا أحمر نتيجة تفاعله مع نترات الزئبق المذابة في حمض النتريك .

ج - كشف إساتن (Isatin) :

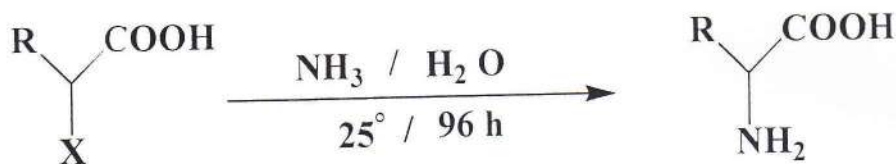
يعطي حمض البرولين والهيدروكسي برولين لونا أزرقا حين تفاعله مع محلول إساتن Isatin

7.I - تحضير الأحماض α - الأمينية :

استعملت عدة طرق لتحضير الأحماض α - الأمينية منها [9 ، 15 - 16] .

(أ) انطلاقا من الأحماض α الهالوجينية :

في هذه الطريقة أمكن تحضير الأحماض α - الأمينية بإضافة حمض هالوجيني في كمية كبيرة من محلول الأمونياك المائي كما في الشكل (11. I) الآتي :



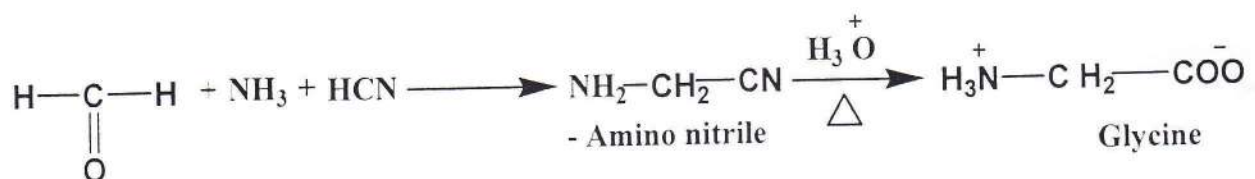
R = %95

X = Cl , Br

الشكل (11. I) : مخطط تفاعل الأحماض α - الهالوجينية مع محلول الأمونياك

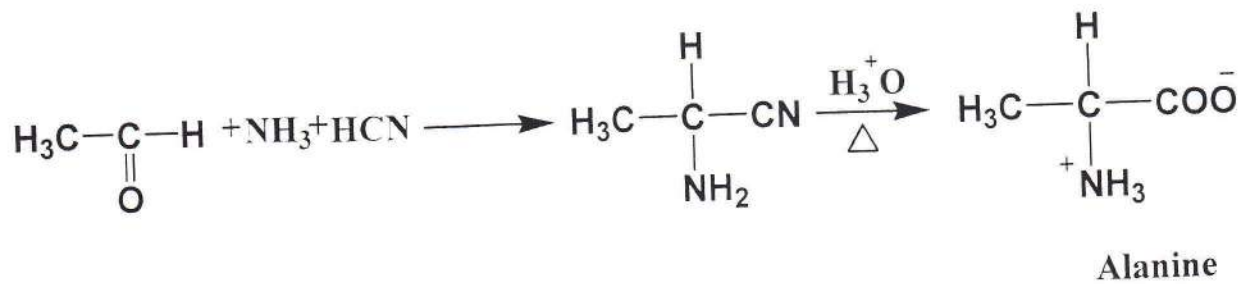
(ب) طريقة ستريكر :

تعتمد هذه الطريقة على التحلل المائي لـ : ألفا أمينو نيتريل الذي يحضر من معاملة الألدهيدات الأليفاتية بالأمونيا وسيانيد الهيدروجين . فعند استخدام الفورمالدهيد على سبيل المثال فإنه ينتج الغليسين الشكل (12. I)



الشكل (12. I) : مخطط تحضير الغليسين انطلاقا من الفورمالدهيد

وعندما يجري التفاعل السابق مع الأسيتالدهيد فإنه ينتج الألانين كما هو موضح في الشكل (13. I) .



الشكل (13. I) : مخطط تحضير الألانين انطلاقاً من الأسيتالدهيد

8.I - بعض استخدامات الأحماض الأمينية :

إن الأحماض الأمينية لها استخدامات كبيرة في المجالين الحيوي والكيميائي (الصناعي) ففي المجال الحيوي الأحماض الأمينية تعتبر الوحدة الأساسية للبروتينات التي تلعب دورا أساسيا في وظائف الخلايا و الأعضاء، كما تعتبر المكونات الأساسية لعدد معتبر من الأنسجة الحية (نباتية وحيوانية) .

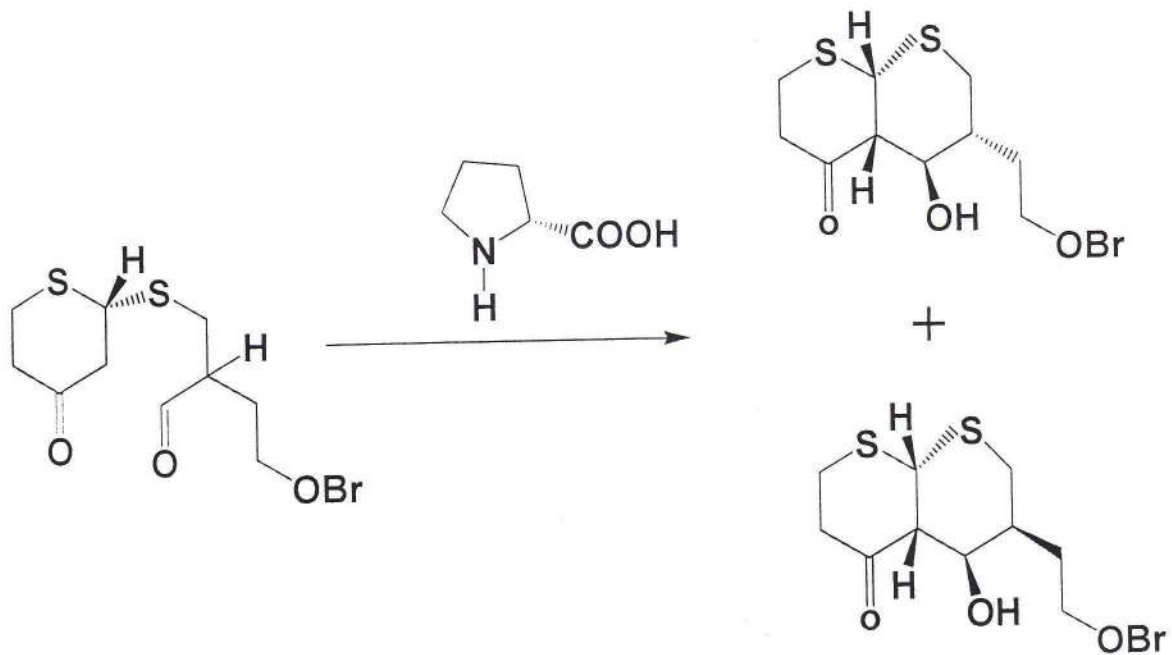
كما يستخدم البعض منها في المجال الطبي لعلاج بعض الأمراض الميكروبية والفيروسية . ولعلاج بعض الأورام السرطانية [17] ، وفي المجال الكيميائي للأحماض الأمينية عدة استخدامات من بينها :

أ - تستعمل كمواد أولية لتحضير سلسلة كبيرة من المركبات الكيميائية [18] .

ب - مشاركتها في سلسلة من التفاعلات لإعطاء مركبات ستيرويدية [19] علما أن الستيرويدات هي مركبات كيميائية ذات أهمية كبيرة من الناحية البيولوجية بحيث نجدها في كثير من الأدوية التي توصف لعلاج أمراض مختلفة [20] .

ج - استخدام الأحماض الأمينية السلفوأميدية لاصطناع معقدات نشطة لأحماض لويس والتي بدورها تحفز جملة من التفاعلات الكيميائية [21-22] .

د - تستعمل كمحفزات في بعض التفاعلات الكيميائية مثل تحضير إيريثروميسين (erythromycin) عن طريق التكاثف اللامتناظر باستخدام الحمض الأميني (R) بروتين كمحفز حسب الشكل (14. I) . [23]



الشكل (14. I) : مخطط تحضير الإريثروميسين

المجلد الثاني

II

مجموعات حول الرجال

II - عموميات حول الإرجاع :

1.II - تعريف الإرجاع :

إن الإرجاع في الكيمياء اللاعضوية يرافق اكتساب إلكترونات ، أما في الكيمياء العضوية فقد أعطى الكيميائيون العضويون عدة تعاريف للإرجاع من بينها :

- الإرجاع هو: تفاعل يتم من خلاله نزع هالوجين أو أكسجين أو إضافة هيدروجين [24] .
- الإرجاع هو: تحول وظيفي في سلسلة كربونية ثابتة مع خفض لمستوى الأكسدة إما بنزع أكسجين (حمض كربوكسيلي ← ألدهيد) ، أو بضم هيدروجين (ألدهيد ← كحول) [25] .

2.II - أهم طرق الإرجاع :

2.II.1 - تفاعلات الإرجاع بالمعادن :

يتخلل المعدن في هذه التفاعلات عن إلكتروناته ، ولها صفة جذرية شاردية ، الأمر الذي يتطلب حضور مانحات للبروتونات التي تساعد على تعديل المركبات الأنيونية الوسيطة ، ومن أهم المعادن المستخدمة في هذه التفاعلات هي اللثيوم ، الصوديوم ، المنغنيزيوم ، الزنك ، القصدير ، الحديد [26] .

2.II.2 - تفاعلات الإرجاع بالهيدروجين الجزيئي :

يستخدم المصطلح « هدرجة » عادة عندما يكون الأمر خاص بإرجاع وسيطي بالهيدروجين الجزيئي وتستخدم كلمة إرجاع وهي الأعم عند إدخال الهيدروجين في جزئ بواسطة جمل مرجعة أخرى. إن الهدرجة باستعمال الهيدروجين الجزيئي تتمتع بأهمية أساسية سواء في الصناعة، أو في المختبر، خاصة بحضور محفزات غير متجانسة وتوجد عدة أنواع أساسية للمواد المحفزة غير المتجانسة مثل : [27-28] .

- المعادن الإنتقالية كالنيكل ، البلاتين أو البلاتيوم ومعادن أخرى
- أكاسيد بعض الفلزات (WO_3 , Fe_2O_3 , MgO)
- كبريتيدات الكوبالت ، النيكل والتغنيتين
- مواد محفزة معقدة تتكون من فلزين أو أكثر ($Cu + Ni$) أو من أكاسيد و معادن، أو من مجموعة من الأكاسيد والكبريتيدات .

تحدث تفاعلات الهدرجة على سطح المعدن المنتشر على حامل عادة ما يكون من الكربون أو من الألمين من أجل جعل سطح التلامس أكبر ما يمكن أن يكون عليه ، ويكون دور المعدن هو تفكيك جزئ الهيدروجين الذي يعطي ذرتين بإمكانهما مهاجمة الوظيفة العضوية بالطريقة الجذرية وحسب الشروط

والمحفز يمكن هدرجة مجموعات وظيفية مختلفة : $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$.

لكن رغم المردود الجيد للهدرجة المحفزة إلا أن لها سلبيات عديدة [29-30-31] .

- 1 - تتطلب ضغط مرتفع (أكبر من 250 بار) .
- 2- تتطلب درجات حرارة مرتفعة (أكبر من 300°) . وهذا يتطلب نظام تبريد دقيق .
- 3- تستغرق وقتا طويلا يصل إلى 30 ساعة .
- 4- استخدام كميات كبيرة من المحفز .
- 5- حدوث التفاعل في تجهيز دقيق وفي وجود غاز الهيدروجين المتفجر مما يسبب خطورة في العمل .
- 6- في أغلب عمليات الهدرجة يكون الناتج مزيجا من المواد مما يدل على إمكانية تكون مركبين أو أكثر مهما كان الضبط التجريبي .

II.2. 3- تفاعلات الإرجاع بالهيدريدات :

نوع آخر من المرجعات مثير للاهتمام يتمثل في الهيدريدات ، ومن أهمها الهيدريدات المعدنية المعقدة ومن أمثلتها : هيدريد الليثيوم ألمنيوم و بوروهيدريد الصوديوم اللذان انتشرا بسرعة منذ عام 1947، و هما يستخدمان بصورة عامة في التخليق العضوي.

إن هيدريد الليثيوم ألمنيوم (LiAlH_4) المعروف اختصارا بـ : LAH عامل إرجاع أقوى من بوروهيدريد الصوديوم ، بسبب الرابطة $\text{Al}-\text{H}$ الأضعف مقارنة بـ $\text{B}-\text{H}$ [32] .

و يستعمل في الكيمياء العضوية لإرجاع الأسترات ، الأحماض الكربوكسيلية، الكيتونات الألدهيدات والإيبوكسيدات إلى كحولات والمركبات النيتروجينية إلى أمينات ولكنه غير قادر على إرجاع الروابط المضاعفة - كربون . كربون - المعزولة أو حلقات البنزين [33] . و يعد بوروهيدريد الصوديوم (NaBH_4) عاملا مرجعا أكثر انتقائية من LiAlH_4 إذ يرجع الألدهيدات والكيتونات إلى كحولات وغير قادر على إرجاع الأسترات ، الأميدات والأحماض الكربوكسيلية [34] .

إن التفاعل باستعمال الهيدريدات المعدنية المعقدة يتم على شكل هجوم نيكلو فيلي بواسطة الهيدريد H^- وتجري هذه التفاعلات في مذيب إثيري مثل ثنائي هيدروفيوران أو رباعي هيدروفيوران THF.

بالرغم من الانتشار الواسع لهذا النوع من المرجعات إلا أن له عدة سلبيات منها : [35-36] .

1- ارتفاع الأسعار .

2- تستعمل بكميات كبيرة في التفاعلات .

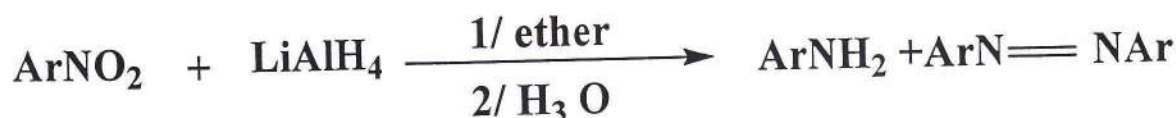
3- LAH يتفاعل بشكل نشط مع الماء بما في ذلك الرطوبة الجوية ، فعند تعريض LAH إلى الهواء يمتص الرطوبة ويتحول إلى مزيج من هيدروكسيد الليثيوم وهيدروكسيد الألمنيوم وينطلق غاز الهيدروجين الذي تكفي حرارة التفاعل لإشعاله حسب الشكل (1.II) .



الشكل (1.II) : مخطط تفاعل LAH مع الماء

4- يحتاج إلى تجفيف قوي للأدوات في التركيب التجريبي .

5- الناتج في أغلب التفاعلات يكون عبارة عن مزيج من المواد أو تكاثف من المركبات الوسيطة مما يصعب الفصل والتقدير الكمي لها ومثال ذلك ما هو موضح في الشكل (2.II) .



الشكل (2.II) : مخطط تفاعل النترو بنزين مع LAH

2.II. 4- تفاعلات الإرجاع ب : PMHS

PMHS (poly methyl hydro siloxane) $\{ \text{Me}_3\text{SiO} [(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}]_n \text{SiMe}_3 \}$:

منتج فرعي من صناعة السيلكون [37] وهو عبارة عن سائل لزج عديم اللون قابل للذوبان في معظم المذيبات العضوية ، متوفر تجاريا وهو غير غال ، غير مضر للبيئة ، غير سام ، يمكن أن يخزن لمدة طويلة دون أن يفقد فعاليته ونشاطه ، لا يتأثر بالهواء والرطوبة (خامل تجاه الهواء والرطوبة) مما يجعله سهل التعامل اليدوي خلافا للعوامل المرجعة الأخرى مثل : LiAlH_4 والهيدروجين والبوران التي هي خطيرة بشكل واضح [38-39-40] .

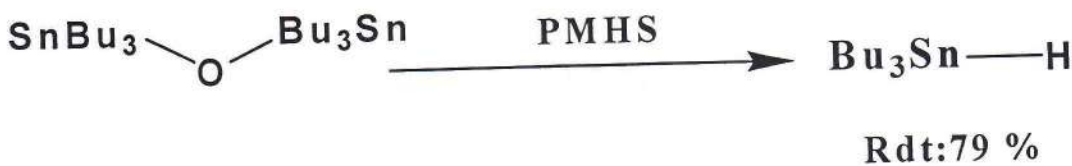
على الرغم من أن PMHS معروف ومتوفر بشكل سهل طيلة 50 سنة الماضية إلا أنه استعمل بشكل قليل كمتفاعل للتصنيع العضوي ، لذلك تتزايد عدد المنشورات المتناولة لاستعماله كمرجع .

إن أول تصنيع لـ PMHS نشر سنة 1946 من طرف ' sauer ' وفريقه. حيث تجرى لتثاني كلورو-مثيل السيلان إمالة في الإثير ليعطي خليط من السيلوكسانات الحلقية، والسيلوكسانات الخطية تحضر بالموازاة انطلاقا من السيلوكسانات الحلقية مع كمية وفيرة من هكسا مثيل ثنائي السيلوكسان بالتسخين في درجة حرارة معتدلة (60 - 150 م°) [41] .

PMHS يشترك مع عدة محفزات ليكون عامل إرجاع فعال جدا في التصنيع العضوي ، وذلك من خلال إرجاعه لمجال واسع من المجموعات الوظيفية العضوية ، وفي مثل هذه الحالات فإن المحفز يتصرف كعامل ناقل للهيدريد [38 ، 42] .

1 (محفز القصدير :

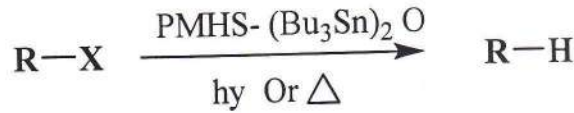
" Hayachi " ومساعدوه سنة 1967 استعملوا PMHS لتحضير هيدريد القصدير العضوي انطلاقا من أكسيدات القصدير العضوية الموافقة حسب الشكل (3.II) .



الشكل (3.II) : استعمال PMHS لتحضير هيدريد القصدير العضوي

إن إرجاع الرابطة أكسجين قصدير بهذه الطريقة موضوع متكرر في الكيمياء PMHS والذي يفضل على العوامل المرجعة الأخرى مثل (BH_3) المستعمل لتحويل أوكسيدات القصدير العضوية إلى الهيدريدات القصديرية الموافقة [43].

" Grday " و " kuivila " قد بينا لأول مرة أن استعمال أوكسيدات القصدير العضوي (أوكسيد - ثلاثي بيوتيل القصدير) للتحضير الآني للهيدريد القصديري العضوي الموافق في وجود PMHS قادر على إرجاع هاليدات الألكيل أو الأريل إلى الألكان والآران المناسب حسب الشكل (4.II) [44].

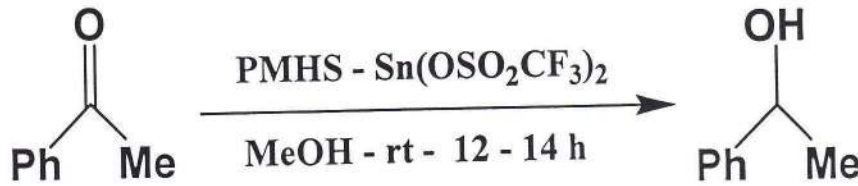


X = Cl , Br

R = Alkyl , Aryl

الشكل (4.II) : إرجاع هاليدات الألكيل أو الأريل باستعمال PMHS بوجود أوكسيدات القصدير

الكيتونات يمكن أن ترجع مباشرة إلى كحولات بواسطة PMHS ومعد القصدير $S_n(OSO_2CF_3)_2$ وذلك حسب ما هو موضح في الشكل (5.II) [45].

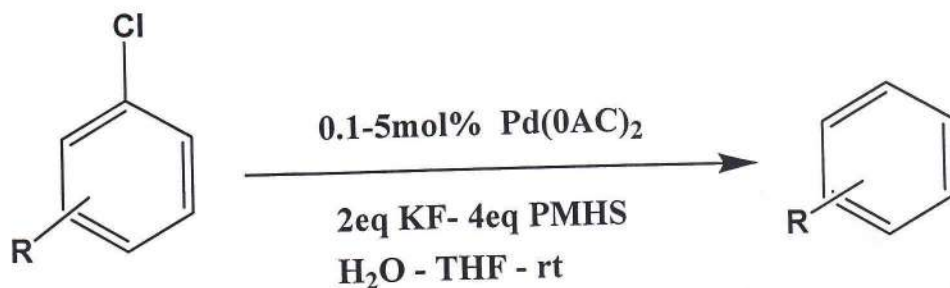


الشكل (5.II) : إرجاع الكيتونات باستعمال PMHS بوجود معقدات للقصدير

" Chelucci " وفريقه طوروا عدة معقدات للقصدير مع كثير من مشتقات البردين لتكون مستعملة كمحفز كيرا لي مع PMHS لإرجاع فعال للأستوفينون إلى كحول كيرا لي تحت نفس شروط التفاعل السابقة [46].

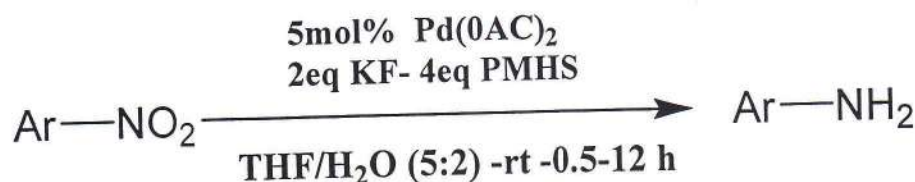
2) محفز البلاديوم :

يمكن إرجاع كلوريدات الأريل باستعمال PMHS المنشط بـ فلوريدات البوتاسيوم KF بوجود كميات من محفز أسيتات البلاديوم $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ، وبنفس الطريقة يمكن إرجاع يودات وبروميدات الأريل وبشكل انتقائي بـ $(\text{Ph}_3\text{P})_2 \text{Pd Cl}_2$ مع PMHS المنشط بـ KF الشكل (6.II) [47] .



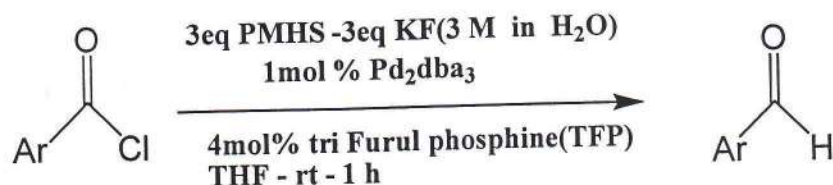
الشكل (6.II) : إرجاع كلوريدات الأريل باستعمال PMHS بوجود أسيتات البلاديوم

لإرجاع مجموعات النيتروالأروماتية إلى أمينات أستعمل PMHS و فلوريد البوتاسيوم الممدد بوجود البلاديوم كمحفز. وتم الحصول على مردود عال في زمن قصير تحت درجة حرارة الغرفة. الشكل (7.II) والمركبات نيترو الأليفاتية ترجع إلى الأمينات الموافقة باستعمال ثلاثي إيثيل السيلان بدلا من PMHS / KF [48] .



الشكل (7.II) : إرجاع مجموعة النيتروالأروماتية باستعمال PMHS بوجود أسيتات البلاديوم

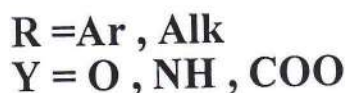
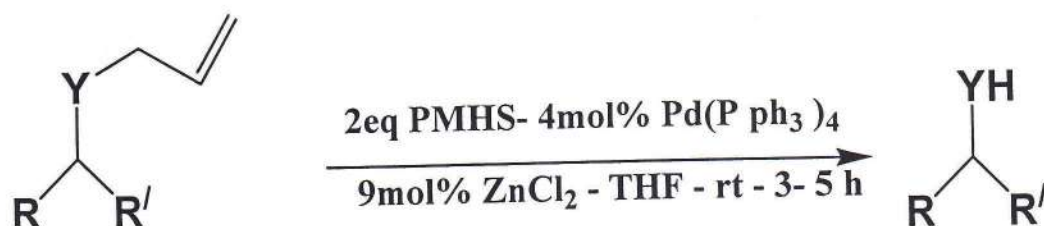
PMHS تحت تحفيزات Pd (O) يمكنه إرجاع أريلات كلوريد الحمض إلى الألدهيدات الموافقة بشكل فعال في وجود الفلوريد دون اللجوء إلى مرجع إضافي حسب الشكل (8.II) [49].



الشكل (8.II) : إرجاع أريلات كلوريد الحمض باستعمال PMHS بوجود أكسيدات البلاتيوم

مهاجمة أليلات الإيثيرات - الأمينات - الأسترات لتكوين مجموعة الهيدروكسيل والمجموعات الأمينية والحمضية ينتج تحت ظروف عادية والتركيبية التفاعلية المستعملة في هذا التحول هي :

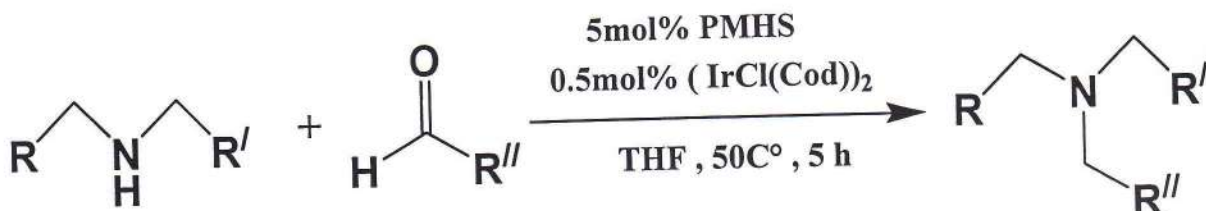
PMHS و $\text{Pd (Pph}_3)_4$ و ZnCl_2 الشكل (9.II) [50].



الشكل (9.II) : مهاجمة أليلات الإيثيرات - الأمينات - الأسترات باستعمال PMHS بوجود معقدات للبلاديوم

3) محفز الإريديوم :

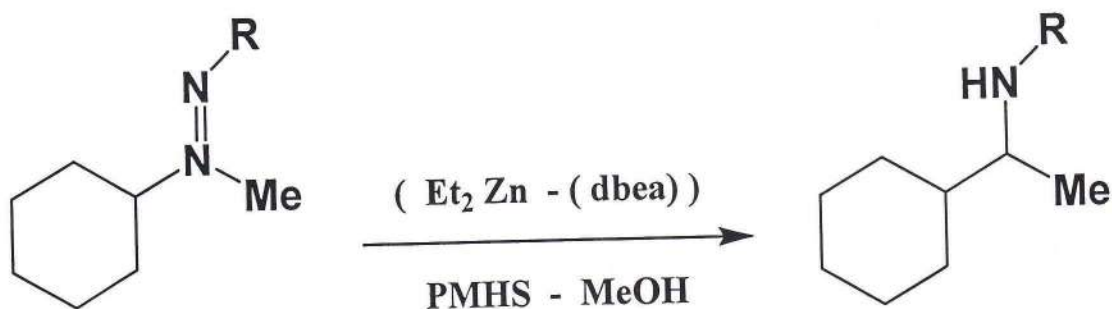
الطريقة الفعالة للأكلعة الإرجاعية للأمينات الثانوية بالألدهيدات والمرجع Et_3SiH باستعمال معقد الإريديوم كمحفز قد طورت باستعمال المرجع PMHS الأسهل استعمالا الشكل (10.II) [51].



الشكل (10.II) : الأكلعة الإرجاعية للأمينات الثانوية باستعمال PMHS بوجود معقدات الإريديوم

4) محفز الزنك :

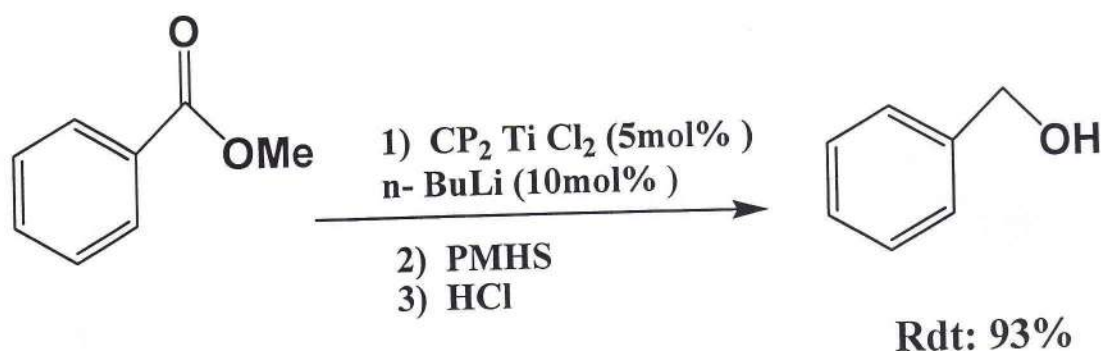
عدة مركبات ذات الوظيفة الإيمينية يمكن إرجاعها باستعمال PMHS ومزيج (1:1) من ثنائي إيثيل الزنك و N.N ثنائي بنزيل إيثونليك ثنائي أمين [dba] إلى أمينات كما هو موضح في الشكل (11.II) [52].



الشكل (11.II) : إرجاع الوظيفة الإيمينية باستعمال PMHS بوجود ثنائي إيثيل الزنك

5) محفز التيتانيوم :

في سنة 1991 ' Buchwald ' ومساعدوه نشرُوا طريقة فعالة لإرجاع الأسترات باستعمال Et_3SiH و Cp_2TiCl_2 . Cp_2TiCl_2 و Et_3SiH و $n\text{-BuLi}$ ولقد وجدوا أن الألكينات والإيبوكسيدات وبروميديات الألكيل قابلة للإرجاع بهذه الطريقة، كما أشاروا أنه يمكن استبدال المرجع Et_3SiH بواسطة PMHS حسب الشكل (12.II) [53] .



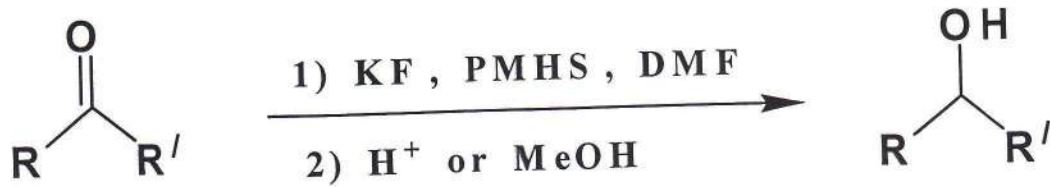
الشكل (12.II) : إرجاع الأسترات باستعمال PMHS بوجود معقدات التيتانيوم

6) محفز الفلوريد :

أنواع نيكيلوفيلية خاصة شاردة الفلوريد تعدّ قسماً آخر من المحفزات التي تستعمل كوسائط في الإرجاع وتلعب الدور نفسه [37 ، 42 ، 47] .

لقد عرف لفترة طويلة أن التنشيط النيكليوفيلي للسيلانات يعطي أصناف متعددة التكافؤ والتي تنصرف كمعطي قوي للهيدريد [54] .

' Corriu ' ومساعدوه استعملوا PMHS و فلوريد البوتاسيوم كمحفز نيكليوفيلي لإرجاع المجموعات الكربونيلية والأسترات ، لكن مثل هذه التفاعلات وصفت أنها تفاعلات غير متجانسة ، وعموماً تتطلب وفرة من الفلوريد الشكل (13.II) [55] .

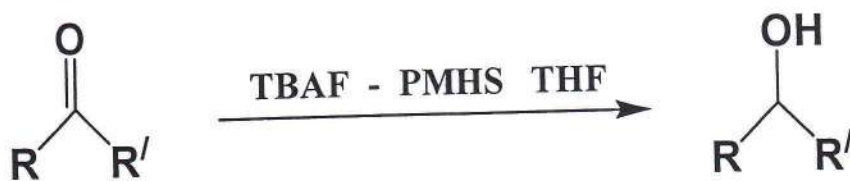


الشكل (13.II) : إرجاع المجموعات الكربونيلية و الأسترات باستعمال PMHS بوجود

فلوريد البوتاسيوم

نظرا للذوبانية الضعيفة لفلوريد البوتاسيوم في المحاليل اللاقطبية المستعملة ، فلقد وجد محفز آخر يمكن أن يستعمل كمصدر للفلوريد قابل للذوبان في أغلب المحاليل العضوية ألا وهو : TBAF (تترافلور-نظامي البيوتيل أمونيوم فلوريد) (tetra-n-butyl ammonium flourid) .

TBAF هو ملح الأمونيوم الرباعي ذو الصيغة الكيميائية $(\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2)_4 \text{NF}^-$ متوفر تجاريا وكان محل أبحاث لعدد من الفرق ، فالأحماض و الأسترات الكربوكسيلية تم تحويلها إلى الكحولات الموافقة باستعمال PMHS بشكل فعال في وجود المحفز TBAF و كذلك إرجاع الكيتونات والألدهيدات بـ PMHS وسيلوكسانات أخرى تم وصفه في عدة تقارير فمثلا ' kobayachi ' وفريقه بينوا أن الألدهيدات والكيتونات ترجع بنقاء و بمردود جيد إلى الكحولات الموافقة بواسطة PMHS بوجود TBAF (5مول %) كمحفز في THF وذلك حسب الشكل (14.II) [57-56] .



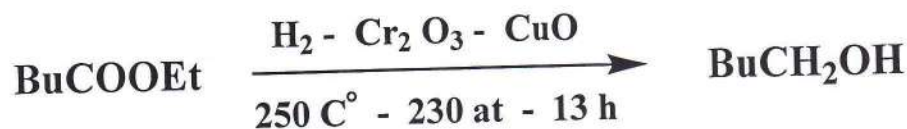
الشكل (14.II) : إرجاع الألدهيدات و الكيتونات باستعمال PMHS بوجود TBAF

بما أننا بصدد إرجاع الأحماض الأمينية سنركز دراستنا حول إرجاع الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات .

3.II - إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية :

3.II - 1 - بواسطة الهيدروجين :

لا يمكن هدرجة الأحماض الكربوكسيلية وأملاحها ، ويتم التفاعل مع الأسترات [26]. الشكل (15.II)

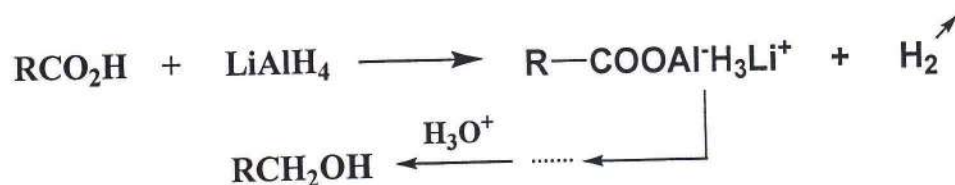


الشكل (15.II) : إرجاع الأسترات بواسطة الهيدروجين

وهناك مراجع عديدة تنص أن الهدرجة المحفزة للأحماض الكربوكسيلية غير ممكنة [58] وفي مراجع أخرى ممكنة لكن بشروط جد قاسية [59] .

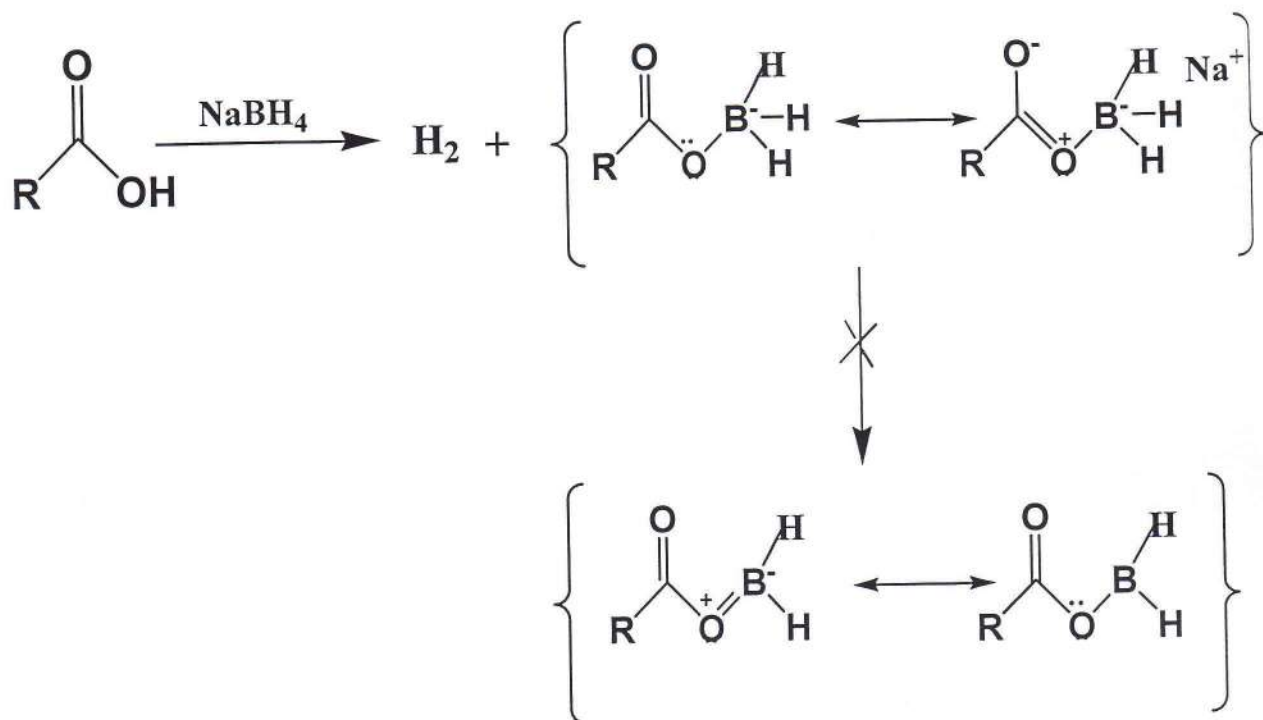
3.II - 2 - بواسطة الهيدريدات المعدنية المعقدة :

يمكن إرجاع مجموعة الكربوكسيل بواسطة هيدريد الليثيوم ألومنيوم بسهولة إذ نعلم أن قاعدة LiAlH_4 قاعدة قوية تدخل في تفاعل ناشر للحرارة مع البروتونات ويستهلك هيدريد واحد في التفاعل حمض - قاعدة السريع مع الحمض الكربوكسيلي - وجزء هيدريد الألومنيوم في الملح المتكون ، يكون رغم ذلك مصدرا للهيدريد الذي له مقدرة كافية للتفاعل أكثر لتكوين كحول وذلك حسب الشكل (16.II) [11] .



الشكل (16.II) : إرجاع مجموعة الكربوكسيل بواسطة LAH

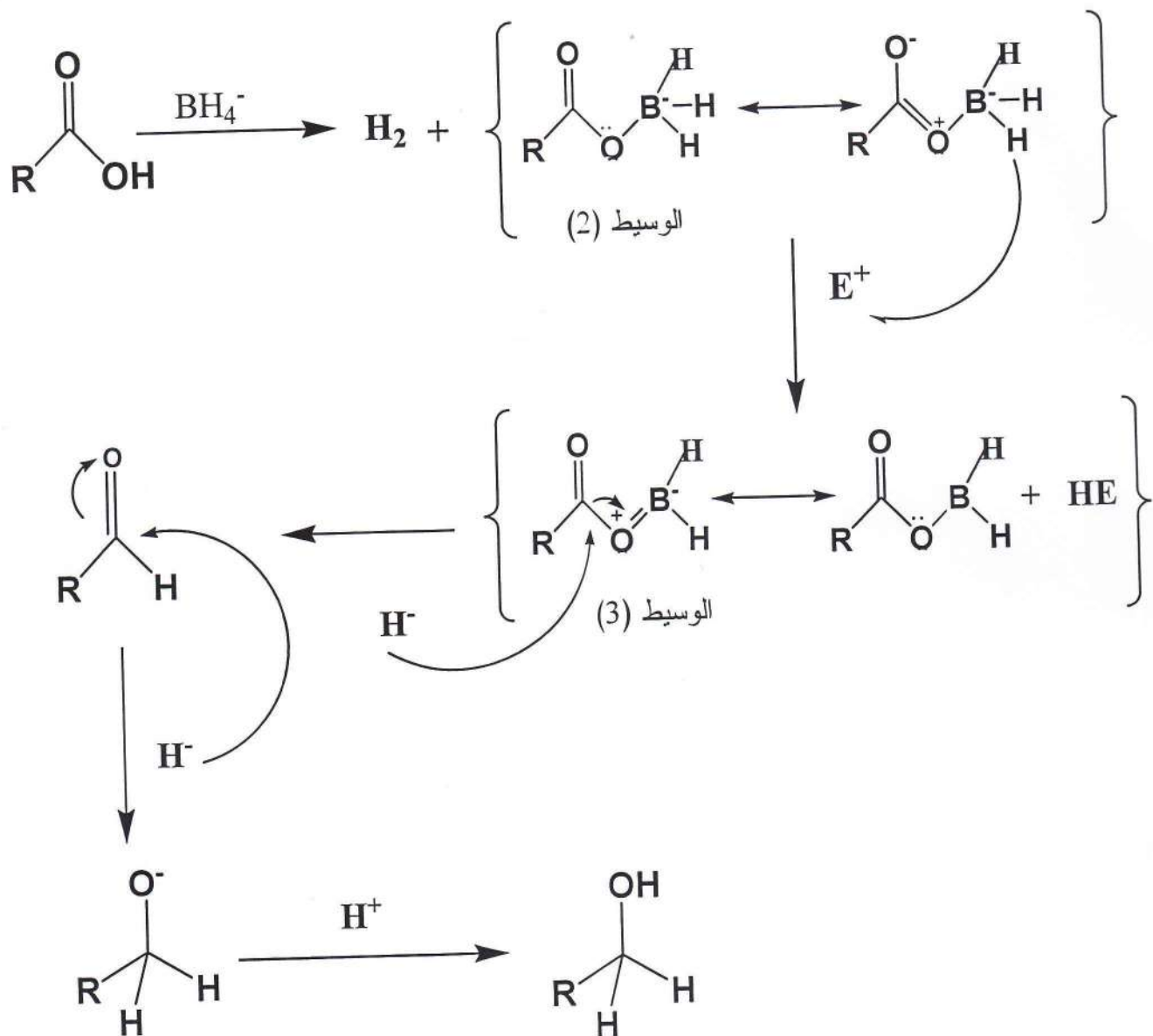
إن إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية باستعمال NaBH_4 يعطي فقط ألكيلوكسي بوروهيدريد الذي يبقى ثابتاً تحت الشروط المألوفة ويمكن كتابة التفاعل حسب الشكل (17.II) [60] .



الشكل (17.II) : ناتج إرجاع مجموعة الكربوكسيل بواسطة NaBH_4

إن الانتقال من الوسيط (2) إلى الوسيط (3) لا يمكن أن يتم إلا بفقد هيدريد وتغيير الوسيط الإلكتروني للكربون الذي يحمل مجموعة الكربونيل .

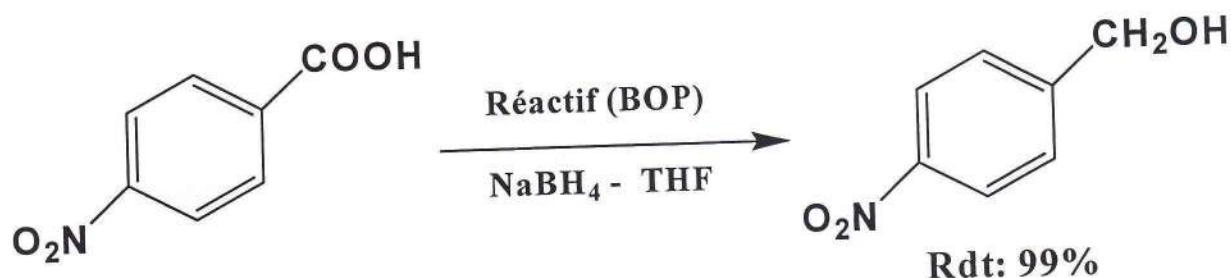
ولكن هناك عدة تقارير تظهر أنه بعد إضافة ابتدائية من حمض كربوكسيلي إلى NaBH_4 ثم إضافة موالية من إلكتروفيل : جزيء اليود (I_2) أو حمض الكبريت (H_2SO_4) [61] فإنها ترجع الحمض الكربوكسيلي إلى كحول ، والآلية الأرجح يمكن تلخيصها في الشكل (18.II).



الشكل (18.II) : آلية إرجاع مجموعة الكربوكسيل بواسطة NaBH_4 بوجود إلكتروفيل

من خلال المخطط نجد أن الوسيط (2) غير معرض لهجوم الهيدريد في الكربون الكربونيلي ، لكن الوسيط (2) يتفاعل مع الإلكتروفيل " E^+ " المضاف منتجاً الوسيط (3) .
 الشكل الرنيني الأيسر للوسيط (3) يظهر أن البورون ثلاثي الرابطة يستخدم لسحب الإلكترونات من الأكسجين المجاور تاركاً ذرة الكربون الكربونيلية عرضة لهجوم نيكليوفيلي من هيدريد (H^-) .

ولقد وجد كذلك أن الأحماض الكربوكسيلية ترجع باختياريية كيميائية باستعمال NaBH_4 والكاشف (BOP) hexafluorophosphate phosphonium حسب الشكل (19.II) [62] .

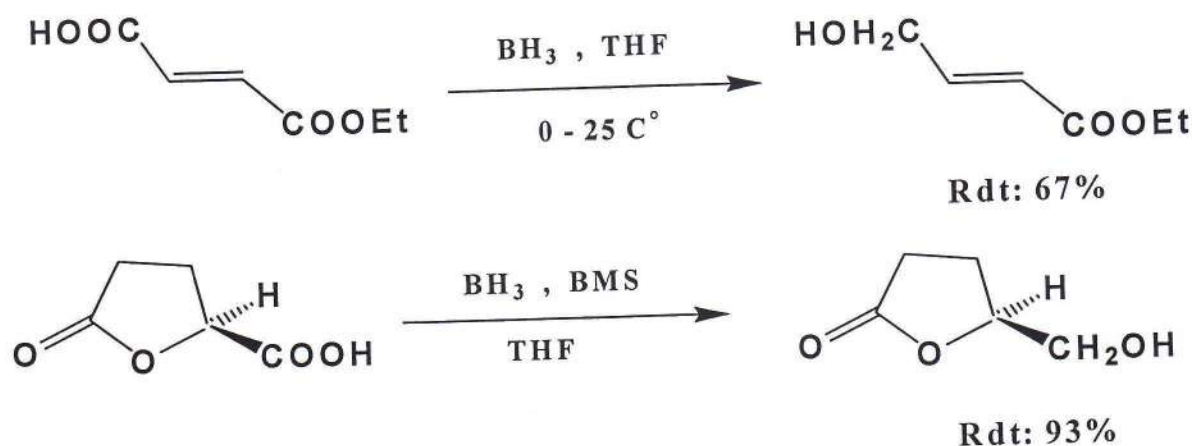


الشكل (19.II) : إرجاع مجموعة الكربوكسيل بواسطة NaBH_4 و الكاشف

BOP

II. 3-3- بواسطة البوران :

تقارير كثيرة تصف أن البوران و الذي هو عبارة عن حمض لويس أنه عامل مرجع انتقائي للأحماض الكربوكسيلية كما هو موضح في الشكل (20.II) [63] ، وفعالية البوران تجاه الوظائف العضوية المختلفة مرتبة حسب الترتيب التنازلي التالي : الأحماض الكربوكسيلية ، الكيتونات ، النتريلات ، الإيبوكسيدات ، الأميدات ، الأسترات ، كلوريدات الاحماض [64] .

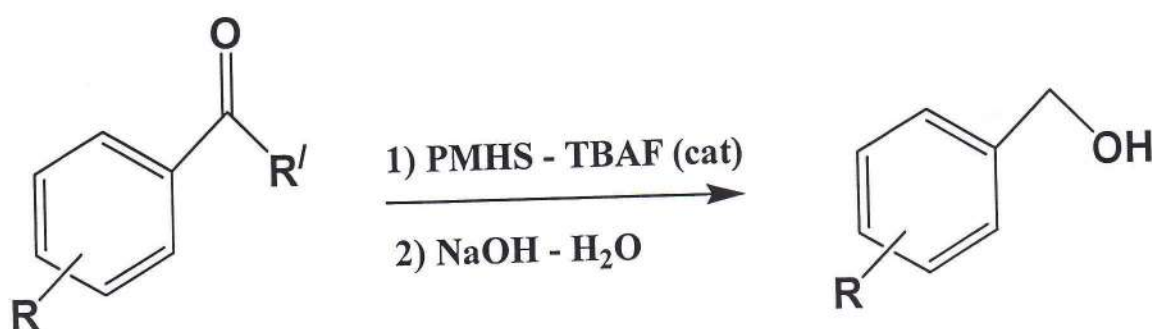


الشكل (20.II) : إرجاع مجموعة الكربوكسيل بواسطة البوران

3.II-4 - بواسطة PMHS :

عدة أحماض وأسترات كربوكسيلية تم تحويلها إلى الكحولات الموافقة باستعمال PMHS بشكل فعال في وجود المحفز TBAF. الشكل (21.II) حيث أنه يلزم على الأقل مكافئين من Si-H لإرجاع الأسترات و 3 مكافئات لإرجاع الأحماض الكربوكسيلية .

إن الناتج الابتدائي للتفاعل هو سليل الإيثر ويخلص إلى كحول بمعالجته بهيدروكسيد الصوديوم الممدد [65].



Rdt: 67 → 97%

الشكل (21.II) : إرجاع الأحماض والأسترات الكربوكسيلية بواسطة PMHS بوجود المحفز TBAF

II. 4 - بعض الدراسات السابقة حول إرجاع الأحماض الأمينية :

إن تكوين الكحولات β -الأمينية باستعمال إرجاع مباشر للأحماض α -الأمينية كان مصدرا هتمام عدة فرق من الباحثين ، وهناك تقارير كثيرة تصف إرجاع الأحماض الأمينية إلى كحولاتها الموافقة.

II. 4 - 1 - الإرجاع باستعمال LiAlH_4 :

تختزل مجموعة الكربوكسيل في الأحماض الأمينية إلى مجموعة هيدروكسيل بواسطة هيدريد الليثيوم و الألمنيوم وينتج كحول أميني حسب الشكل (22.II) [4] .



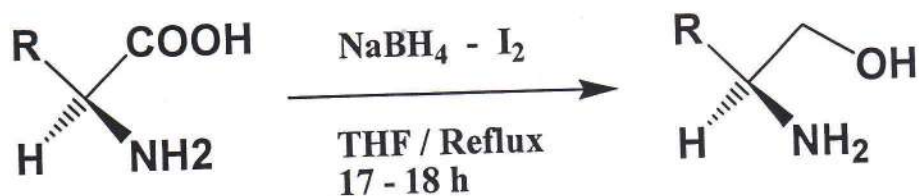
الشكل (22.II) : إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة LiAlH_4

II. 4 - 2 - الإرجاع باستعمال البور هيدريدات $\text{M(BH}_4\text{)}_x$:

إن إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة البور هيدريدات $\text{M(BH}_4\text{)}_x$ حيث M أيون معدني من النوع $\text{Na}^+ . \text{Li}^+$ يحتاج دوما إلى عامل مساعد (إلكتروفيل " E^+ ") ما عدا $\text{Zn(BH}_4\text{)}_2$ الذي له القدرة على إرجاع الأحماض الأمينية إلى كحولات أمينية بدون وجود إلكتروفيل ، وتم ذلك لأول مرة سنة 1996 من قبل ' narasimhan ' ومساعديه [66] و مردود التفاعل يتراوح من 70 - 90 % .

أ - باستعمال اليود I_2 :

التقارير التي جاء بها ' Meyers ' ومساعدوه [3] تصف إرجاع الأحماض الأمينية إلى كحولات أمينية في زمن يقدر بـ : 18 سا باستعمال بور هيدريد الصوديوم و بحضور اليود في وجود مذيب THF المرتد وكان مردود التفاعل يتراوح من 45 - 90 % . الشكل (23.II)

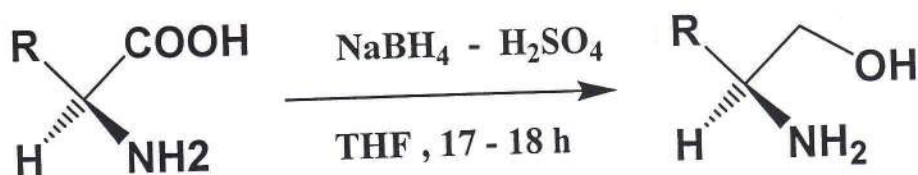


R = Alkyl , Benzyl , Hétérocycle

الشكل (23.II) : إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة NaBH_4 بوجود I_2

ب - باستعمال حمض الكبريت :

أعمال " Abiko " ومساعديه [2] سنة 1992 تصف الإرجاع لسلسلة من الأحماض الأمينية إلى كحولات أمينية بواسطة النظام $\text{NaBH}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ وكان مردود التفاعل يتراوح من 80 - 98 % .
الشكل (24.II)

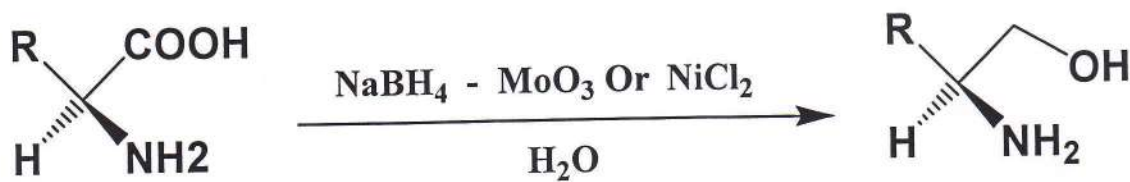


R = Alkyl , Benzyl , Hétérocycle

الشكل (24.II) : إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة NaBH_4 بوجود H_2SO_4

ج - باستعمال هيدرات المعادن :

إن الإرجاع باستعمال بورهيدريد الصوديوم بحضور مركبات وسائطية لمعادن انتقالية :
 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} , \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} , \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} , \text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$
 $[\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} , \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} , \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ قد وصف من قبل " Demiret " ومعاونوه
 [6] ومثال ذلك ما هو موضح في الشكل (25.II).

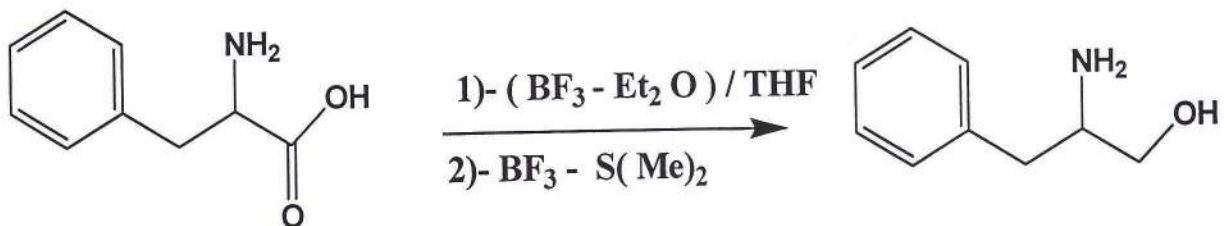


الأحماض الأمينية المدروسة هي : البرولين - الفالين - فنيل ألانين - ميثونين - ليوسين .

الشكل (25.II) : إرجاع بعض الأحماض الأمينية بواسطة NaBH_4 بحضور مركبات وسائطية لمعادن انتقالية

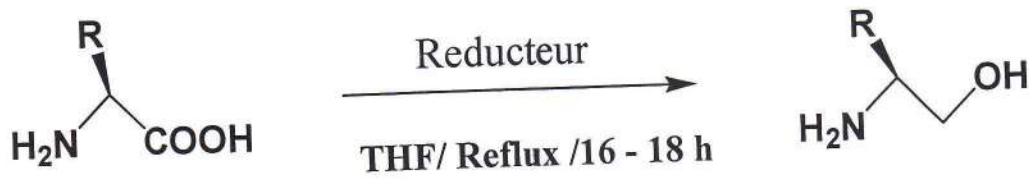
II. 4 - 3 - الإرجاع باستعمال البوران :

" Gage " وفريقه [5] و منذ بداية أعمالهم سنة 1989 وجدوا أن البوران عامل مرجع جيد للأحماض
 الأمينية الطبيعية محولا إياها مباشرة إلى كحولات أمينية، فإرجاع الحمض الأميني (S) فنيل ألانين بوجود
 المعقد $(\text{BF}_3 - \text{Et}_2\text{O})$ كالكتروفيل ينتج لنا فنيل أنينول حسب الشكل (26.II) .



الشكل (26.II) : إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة البوران

إن إرجاع الأحماض الأمينية باستعمال عدة أنظمة إرجاعية أخرى بالاعتماد على البوروهيدريدات والبوران كان موضوع مذكرة ماجستير حسب الشكل (27.II) [67] .



الشكل (27.II) : إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة البوروهيدرات والبوران
بحضور إلكتروفيلات مختلفة

المرجع (Reducteur)	الإلكتروفيل (" E ⁺ ")	مردود التفاعل % (Rdt)
NaBH ₄	AlCl ₃	65 ← 90
	BH ₃	74 ← 91.2
KBH ₄	I ₂	68 ← 88.4
	((CH ₃) ₂ CH ₂ Cl)SiCl	61.4 ← 86.8
	AlCl ₃	65 ← 90.7
	BH ₃	70 ← 89
Ca(BH ₄) ₂	I ₂	75 ← 85.5
	((CH ₃) ₂ CH ₂ Cl)SiCl	70 ← 90
	AlCl ₃	64.5 ← 89
	BH ₃	67 ← 94
BH ₃	AlCl ₃	70.6 ← 87

الجدول (01) : نتائج تفاعلات الإرجاع بالاعتماد على البوروهيدريدات والبوران - مذكرة ماجستير -

الجزء الثالث

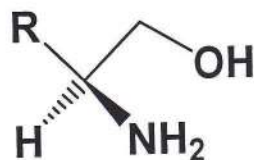
III

الحوادث المصيبة

III - الكحولات الأمينية :

1.III - مفهومها :

الكحولات الأمينية : عبارة عن مركبات ذات وظائف مختلفة حيث يشمل جزيئها على مجموعة أمينو ومجموعة هيدروكسيل ، ومن الكحولات الأمينية ، الكحولات β - الأمينية ذات الصيغة الكيميائية الموضحة في الشكل (1.III) الآتي :



R = Alkyl , Benzyl , Hétérocycle

الشكل (1.III) : الصيغة العامة المفصلة للكحولات الأمينية

2.III - تحضيرها :

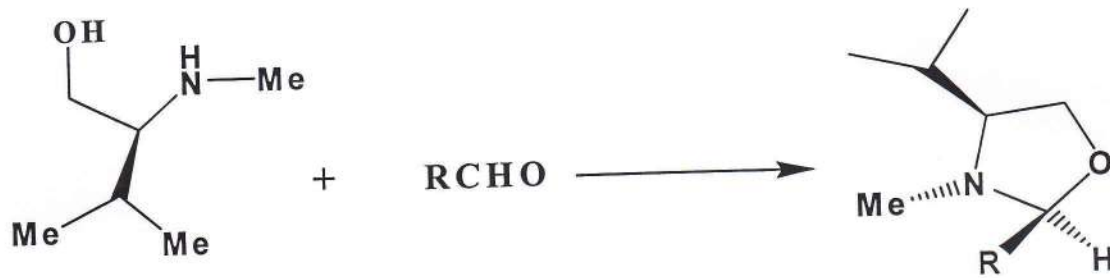
يتم تحضيرها بالإرجاع المباشر للأحماض α - الأمينية الذي هو محور عملنا ، كما يمكن تحضير هذا النوع من الكحولات ، انطلاقا من إرجاع الأسترات الأمينية باستعمال LiAlH_4 [68]. أو من الكربونيلات الأمينية [69]. وكذلك عن طريق الإيبوكسيدات وذلك بتفاعل الإيبوكسيد مع مركب ذو وظيفة أمينية مع التسخين إلى درجات حرارة عالية [70] إلخ .

3.III - أهميتها :

الكحولات β - الأمينية تلعب دورا مهما في الكيمياء العضوية الحديثة ، إذ أن هناك العديد من الحلقات الخماسية والسداسية غير المتجانسة ، يتم تحضيرها انطلاقا من الكحولات β - الأمينية ومصدر أهمية هذه المركبات أنها توجد في كثير من المنتجات الطبيعية ، وفي بعض الأدوية المحضرة ، وكذلك الأصباغ [1].

1 (صناعة الأوكسازولدين :

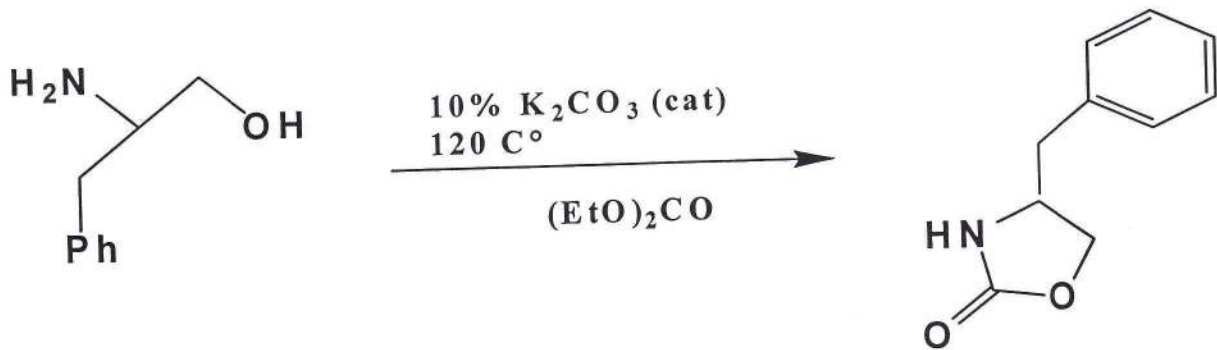
إن تصنيع الأوكسازولدين (oxazolidine) يستعمل في عدة ميادين مثل: التطبيقات البيولوجية (مادة أولية لإنتاج مبيدات الحشرات) [71] وفي التخليف العضوي (الإضافة النيكليوفيلية) [72]. هذه المركبات يتحصل عليها من تكثيف الألدهيدات ، والإيثانول أمينات الثانوية و الأولية . إن الكحولات β - الأمينية المشتقة من الأحماض α - الأمينية الطبيعية وصفت بأن لها دور مهم في تحضير الأوكسازولدين . فمثلا تكثيف الكحول الأميني: S- مثيل فالينول (S- methyl valinol) بواسطة الألدهيد يعتبر طريقة انتقائية لإنتاج مركب لا تناظري وحيد حسب الشكل (2.III) [73] .



الشكل (2.III) : تصنيع الأوكسازولدين انطلاقا من الكحولات الأمينية

2 (صناعة الأوكسازوليدينون :

الطريقة الأكثر شيوعا لإنتاج هذا النوع من الحلقات المتغايرة هو تفاعل الكحول الأميني مع ثنائي إيثيل كربونات (Le diéthyle carbonate) كما هو موضح في الشكل (3.III) [71] .

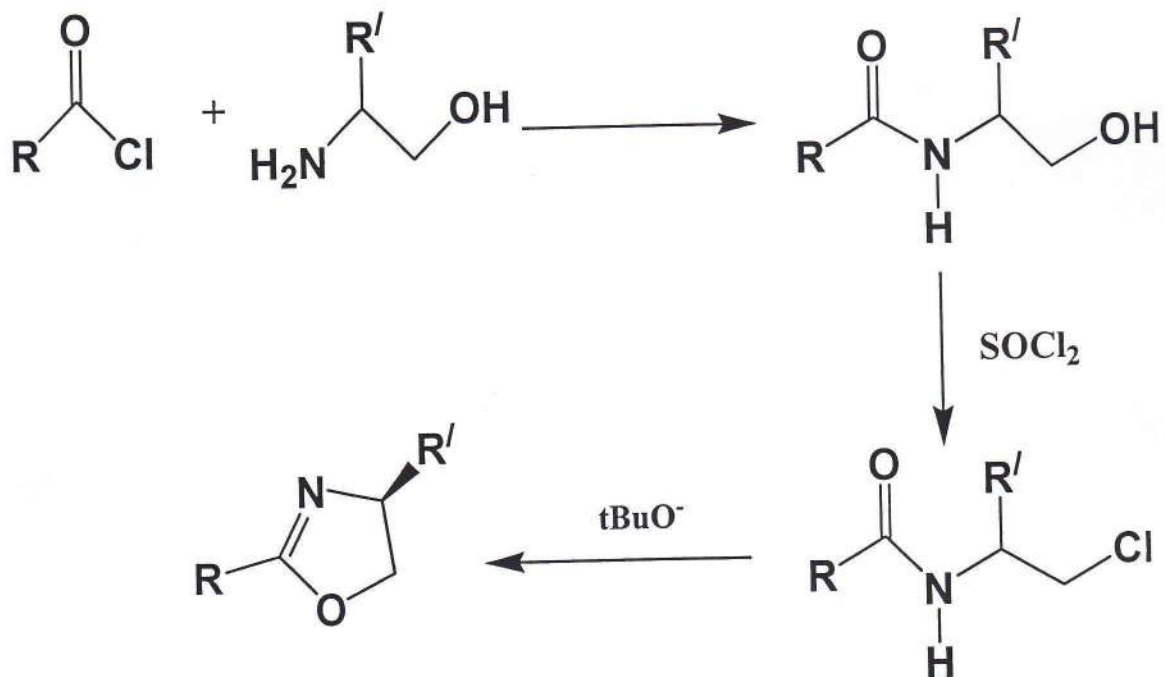


الشكل (3.III) : تصنيع الأوكسازوليدينون انطلاقا من الكحولات الأمينية

إن مركبات الأكسازوليدينونات (lesoxazolidinones) تستعمل بكثرة في التفاعلات الانتاظرية مثل تفاعلات الألكلة [74] - الاستبدال [75] - الإضافة [76] - الإضافة المترافقة [77] .

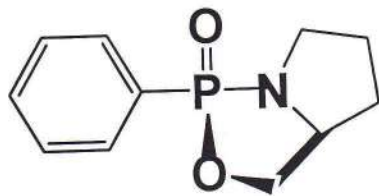
3) صناعة الأكسازولين :

الكحولات الأمينية تعتبر المركبات الأساسية لتحضير الأكسازولينات (oxazolines) بطرق مختلفة : منها تفاعل الكحول الأميني مع كلوريد الحمض ، كما هو موضح في الشكل (4.III) [78] .

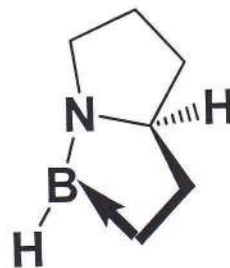


الشكل (4.III) : مخطط تصنيع الأكسازولين انطلاقاً من الكحولات الأمينية

كما تعتبر الكحولات β -الأمينية المصدر الأساسي لصناعة بعض المحفزات التي تستعمل لتفاعلات الإرجاع اللاتناظرية مثل : محفزات الأكسازفوليدينات (oxazapholidines) ومحفزات الأكسازبروليدينات (oxazaborolidines) أنظر الشكل (5.III) [79] .



OXazaphspholidine



OXazaborolidines

الشكل (5.III): الصيغة المفصلة لبعض المحفزات التي مصدرها الأساسي الكحولات الأمينية

في رسالة ماجستير أستعمل محفز الأكسازبورليدين في عملية إرجاع الأسيتوفينون لإنتاج المركب الفينيل إيثانول النشط ضوئياً [67] وفي رسالة دكتوراه أستعمل الأكسازوليدينون في عدة تفاعلات لإنتاج أكسيدات الفوسفين بمرود عال [80] .

كما أن الإيثانول أمينات: $[(\text{OHCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} - (\text{OHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH} - (\text{OHCH}_2\text{CH}_2)\text{NH}_2]$ تستخدم على نطاق واسع في الصناعة كعوامل مستحلبة ، وكمواد ذات نشاط سطحي ، وكذلك في مختلف عمليات تنقية الغازات بما فيها استخلاص ثاني أكسيد الكربون من الغازات المنصرفة [81] .
وتستخدم بشكل واسع في الأدوية المضادة للهستامين ، وفي المواد الكيميائية الفوتوغرافية ، وصناعة الصابون الحمضي الدهني ، وكزيوت للتشحيم الخ .

الفصل الرابع

-VI-

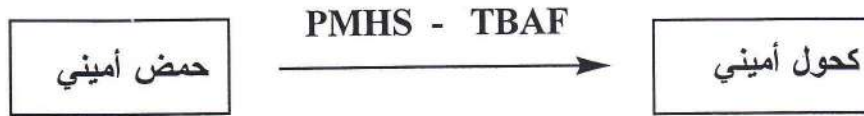
الذئب و منافقاه

مقدمة :

لا تزال الأبحاث قائمة في سبيل إيجاد طرق جديدة للحصول على الكحولات الأمينية ذات الأهمية الصناعية الكبرى ، ويعد تحضيرها بالإرجاع المباشر للأحماض الأمينية بواسطة جمل مرجعة مختلفة محور هذه الأبحاث التي تسعى لإيجاد طرق أكثر بساطة وبأقل التكاليف مع الحصول على أكبر مردود .

لهذا الغرض وعلى ضوء مجمل الدراسات السابقة واعتمادا على دراسات للأستاذ " صخري لخضر " التي تخص الإرجاع باستعمال PMHS بوجود المحفز TBAF لعدة وظائف كيميائية مختلفة ، وباقتراح منه أردنا أن نرى ونجرب مدى إمكانية هذه التركيبة الكيميائية التفاعلية (TBAF-PMHS) لإرجاع الوظيفة الحمضية الكربوكسيلية في الأحماض الأمينية ، وبالتالي الحصول على كحولات أمينية بطريقة جد سهلة وذلك لأول مرة لأنه تبين لنا من خلال أبحاث مكتبية مكثفة أنه لم يتم التطرق لإرجاع الأحماض الأمينية بهذه الطريقة من قبل .

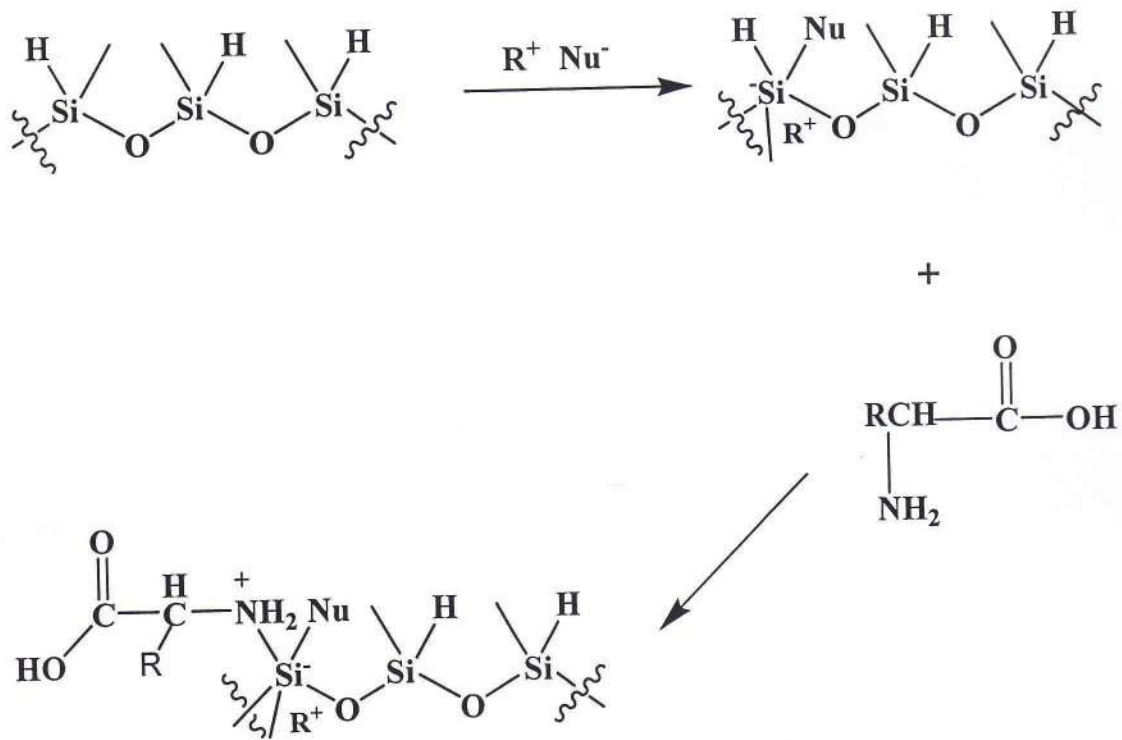
?



VI- نتائج ومناقشات

1.VI- الإشكالية المطروحة :

إن وجود المجموعة الأمينية (NH_2) في الحمض الأميني تحدث منافسة بين المجموعة الأمينية كنيلوفيل وشاردة الكربوكسيلات ، وفي حالة ما إذا حدث هجوم نيكوليفيلي بواسطة NH_2 فإن التفاعل المتوخى الوصول إليه (الحصول على كحول أميني) لا يمكن أن يحدث كما هو موضح في المخطط (1.VI) الآتي :



الشكل (1.VI): مخطط يوضح مسار تفاعل الحمض الأميني في حالة هجوم النيكولوفيل NH_2

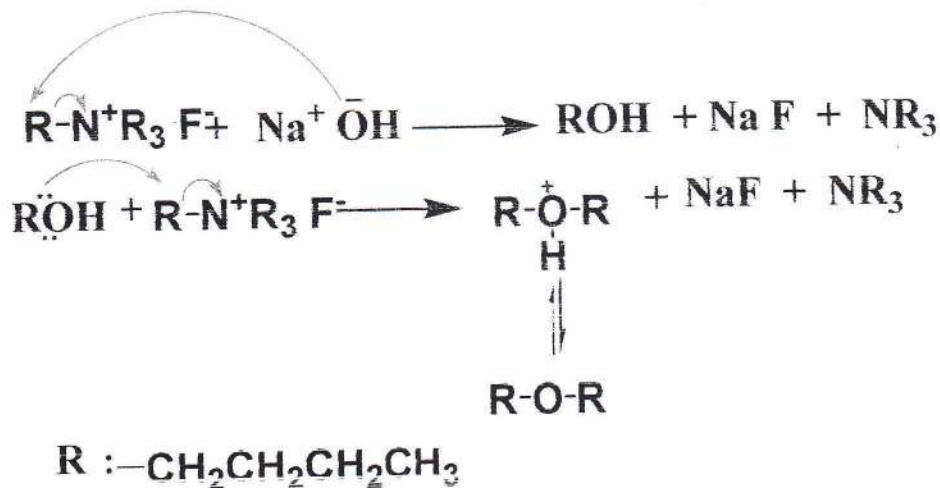
VI.2- إرجاع الحمض الأميني الغليسين :

بدأنا تجاربنا بإرجاع الحمض الأميني (الغليسين) باتباع نفس خطوات العمل الخاصة بإرجاع الأسترات والأحماض الكربوكسيلية [65] إلا أننا لم نحصل على الناتج المطلوب بسبب استعمالنا لثنائي إيثيل الإيثر كمذيب في عملية الاستخلاص ، وأثناء أبحاثنا المكتبية تبين لنا أنه لا يمكن أن يستخلص الكحول الأميني (إيثانول أمين) باستعمال هذا المذيب لأن الإيثانول أمينات لا تذوب في الإيثر ، و بالتالي قمنا بتغيير مذيب الاستخلاص واستعملنا ثنائي كلورو ميثان كما جاء في بعض المراجع ، فتحصلنا على الناتج المرغوب فيه ، وقمنا بمتابعة التفاعل باستخدام كروما توغرافيا الطبقة الرقيقة كما هو موضح في الشكل (2.VI) التالي :

الشكل (2.VI): متابعة تفاعل إرجاع مركب الغليسين بكروما توغرافيا الطبقة الرقيقة

ملاحظة

عند استعمالنا لثنائي إيثيل الإيثر كمذيب في عملية الإستخلاص تم استخلاص المركب (ثنائي نظامي بيوتيل الإيثر) حسب ما أكدته لنا نتائج تحليل $^1\text{H-NMR}$ (انظر الملحق 4 ص 77) و الذي تشكل حسب آلية التفاعل المقترحة كما يلي :



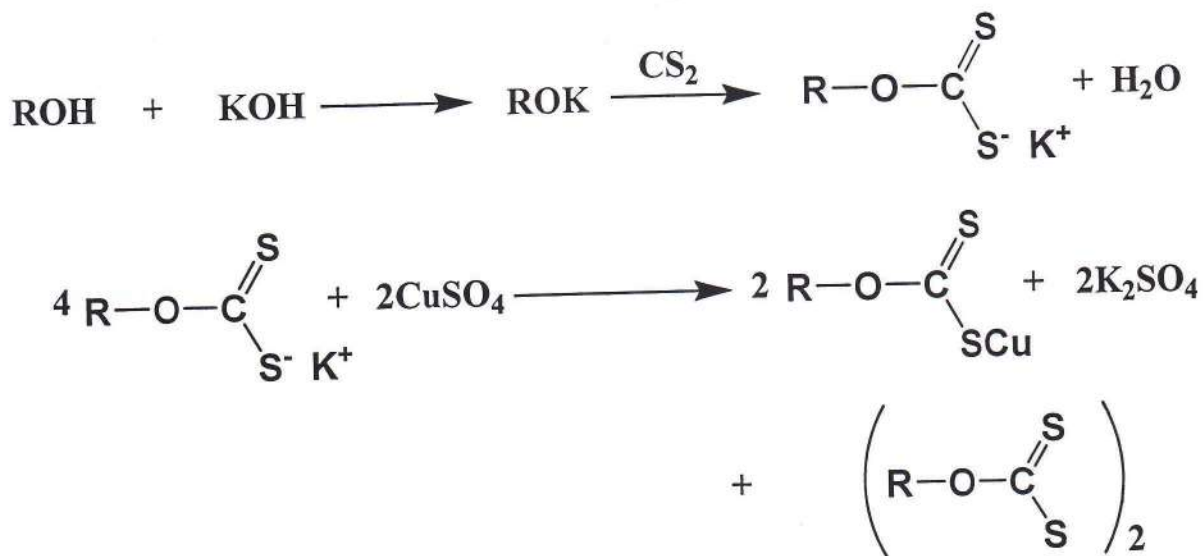
للتأكد من نجاح عملية الإرجاع السابقة وقبل تحديد الشروط المثلى للتفاعل قمنا بإجراء عدة اختبارات على الناتج لتأكد من وجود الوظيفة الكحولية .

VI. 2- 1- الاختبار الكزانتوجيني :

للكشف عن المركب الناتج استخدمنا هذا النوع من الاختبارات الذي يعتبر أكثر حساسية بالنسبة للوظيفة الكحولية حيث يتكون لون بني مصفر من كزانتوجين النحاس (ROCSSCu) [82] ، والمواد المستعملة في هذا الاختبار هي : كبريتيد الكربون (CS₂) ، هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) ، محلول كبريتات النحاس (CuSO₄) .

طريقة العمل :

في أنبوب اختبار نضع كمية من المادة المراد الكشف عنها ثم نضيف إليها قطعة من هيدروكسيد البوتاسيوم وقطرات من كبريتيد الكربون (CS₂) ، ثم نسخن بلطف باستعمال حمام مائي ، ثم نضيف قطرات من محلول كبريتات النحاس ، فتشكل لنا راسب بني مصفر مما يدل على وجود الكحول . الشكل (3.VI)



الشكل (3.VI): مخطط الاختبار الكزانتوجيني للوظيفة الكحولية

VI. 2-2- مطيافية تحت الحمراء :

عرضنا الناتج على مطيافية تحت الحمراء وقمنا بمقارنة طيف المادة الناتجة بطيف المادة الأصلية . إن اختفاء خواص الغليسين وظهور خواص الإيثانول أمين يؤكد نجاح هذه الطريقة والمتمثلة في إرجاع الحمض الأميني الغليسين إلى كحول أميني (إيثانول أمين) باستعمال التركيبة (PMHS- TBAF) . وفيما يلي بعض خصائص المادة الناتجة:

• الشكل : زيت غروي غليظ القوام .

• الحزم المميزة في FT- IR : (انظر الملحق -3- ص: 76)

- 3253.7 سم⁻¹ : عصابة امتصاص قوية وعريضة ناتجة عن اهتزاز الامتطاط للرابطين (N-H . O-H)

- 2873.7 ← 2960.5 سم⁻¹ : عصابة امتصاص قوية ناتجة عن اهتزاز الامتطاط للرابطة (C-H)

- 1635.5 سم⁻¹ : عصابة امتصاص قوية ناتجة عن اهتزاز الانحناء للمجموعة (NH₂)

- 1469.7 سم⁻¹ : عصابة امتصاص قوية ناتجة عن اهتزاز الانحناء داخل المستوي للمجموعة (C-O-H)

- 1380.9 سم⁻¹ : عصابة امتصاص متوسطة ناتجة عن اهتزاز الانحناء خارج المستوي للمجموعة (CH₂)

- 1066.6 سم⁻¹ : عصابة امتصاص قوية ناتجة عن اهتزاز الامتطاط للرابطة (C - O)

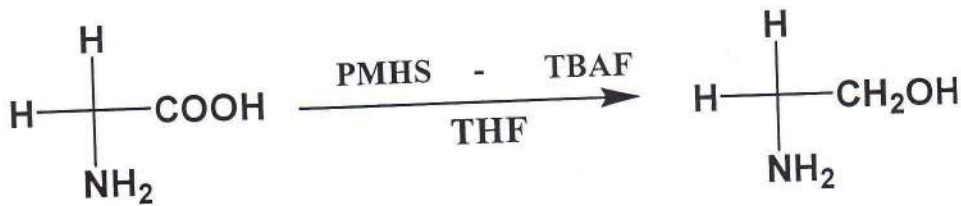
- 885.3 سم⁻¹ : عصابة امتصاص متوسطة ناتجة عن اهتزاز الانحناء خارج المستوي للمجموعة (C-O-H)

- 732.9 سم⁻¹ : عصابة امتصاص ضعيفة ناتجة عن اهتزاز الانحناء خارج المستوي للمجموعة (NH₂)

VI.3- تحديد الشروط التجريبية المثلى :

نظرا لتوفر كمية كافية من الحمض الأميني - الغليسين - وبساطة تركيبته الكيميائية $[H_2CH_2COOH]$ ارتأينا أن يكون هذا الحمض منطلقا لأعمالنا و به يتم ضبط الشروط التجريبية المثلى لطريقة الإرجاع هذه والتي يستخدم فيها PMHS كمرجع و TBAF كمحفز في وسط عضوي THF . الشكل (4.VI)

- العناصر الثلاثة (THF- TBAF- PMHS) المستعملة في عملية الإرجاع إضافة إلى الزمن التجريبي هي العوامل التي حددناها لدراسة مدى تأثيرها على مردود التفاعل .



الشكل (4.VI): مخطط إرجاع مركب الغليسين بواسطة (TBAF- PMHS)

أجرينا التفاعل على كمية (1 غ ، 13.32 ملي مول) من الغليسين باستعمال (8,81 مل، 39.96 ملي مول) من PMHS بوجود كمية (0.17 غ ، 0.53 ملي مول) من TBAF في 20 مل من المذيب العضوي THF في زمن تجريبي يقدر بـ : 30د فننتج من خلال ذلك الكحول الأميني الغليسينول (2- أمينو - إيثانول) .

طريقة إضافة PMHS وكمياته والزمن التجريبي وحجم الوسط, كذلك كمية المحفز حيث في كل مرة نغير في أحد العوامل ونثبت البقية كانت هي خطة العمل المتبعة في بداية الأمر .

VI. 3-1- طريقة إضافة PMHS :

أضفناه في المرة الأولى على شكل دفعة واحدة إلى وسط التفاعل ثم أضفناه على دفعات متقطعة ثم أضفناه قطرة قطرة إلى غاية انتهاء الكمية المحددة ولاحظنا تأثير ذلك على مردود التفاعل والنتائج مدونة في الجدول أدناه :

طريقة الإضافة	مردود التفاعل
دفعة واحدة	25%
دفعات متقطعة	32%
قطرة بقطرة	47%

الجدول (02) : تأثير طريقة إضافة PMHS على مردود التفاعل .

إن إضافة PMHS قطرة قطرة إلى وسط التفاعل أعطى مردود أحسن لأن إضافته على شكل دفعة واحدة أو دفعات متقطعة تؤدي إلى تكوين رواسب يصعب إذابتها باستعمال الرج المغناطيسي مما أدى إلى توقيف التفاعل في بعض الأحيان, حيث تطلب منا إضافة كميات كبيرة من المذيب (THF) لمواصلة العمل .

لقد لاحظنا كذلك أثناء إضافة PMHS دفعة واحدة انطلاق كميات كبيرة لغاز الهيدروجين، مما أدى إلى رفع الضغط الداخلي فسبب في دفع بعض السدادات المستعملة في التركيب التجريبي. أما إضافة PMHS قطرة بقطرة إلى وسط التفاعل أدى إلى تكوين رواسب بيضاء سرعان ما تتم إذابتها بالرج السريع و المستمر، وانطلاق غاز الهيدروجين بشكل غير مكثف .

VI. 3-2- مدة التفاعل أو الزمن التجريبي :

تم إجراء التفاعل في مدات زمنية مختلفة من 30 د إلى 24 سا من لحظة بداية إضافة PMHS قطرة قطرة إلى وسط التفاعل ولاحظنا تأثير الوقت على مردود التفاعل .

الزمن	مردود التفاعل
30 د	47%
6 سا	59%
16 سا	68%
24 سا	70%

الجدول (03) : تأثير مدة التفاعل على مردود التفاعل .

نلاحظ أن تغير الزمن يؤثر بشكل واضح على مردود التفاعل ، مما يدفعنا إلى الاستنتاج التالي : عامل الوقت ضروري لإذابة الرواسب المتكونة لحظة إضافة PMHS حتى نحصل على خليط متجانس لأن بقاء رواسب يعني نقصان في مردود التفاعل ومن خلال الجدول أعلاه فالزمن الأقل الذي أدى إلى أحسن مردود هو 16 سا .

VI.3-3- كمية PMHS المضافة :

هناك عدة تقارير كما بينا سابقا تبين أنه لإرجاع مكافئ واحد من الحمض أو الأستر يلزم 3 مكافئات من PMHS ، فأردنا أن نتحقق من ذلك ونرى مدى تأثير كمية PMHS على إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية في الحمض الأميني مع إبقاء التفاعل المدة الزمنية 16 سا وثبتت حجم الوسط وكمية المحفز ، وقمنا بتحديد 3 كميات منه وأضفناها حسب الطريقة السابقة .

كمية الهيدريد بـ: (ملي مول)	مردود التفاعل
13.32	37%
39.96	68%
53.28	71%

الجدول (04) : تأثير كمية PMHS على مردود التفاعل .

من خلال الجدول نلاحظ أنه كلما زادت كمية المرجع (PMHS) ازداد مردود التفاعل ، وبما أننا نريد أن نصل إلى أكبر مردود بأقل تكلفة فإننا نختار كمية PMHS (3 مكافئات) ، وهذا ما يتفق مع التقارير السابقة.

VI. 3-4- كمية المحفز :

إن محفز TBAF يتأثر بالهواء و يتأكسد بفعل الأكسجين الجوي لذا يحبذ التعامل معه في معزل عن الهواء ، ونظرا للإمكانيات التجريبية المتوفرة لدينا لم نستطع التعامل معه في معزل عن الهواء، فلجأنا إلى التعامل معه بسرعة (وزن و إضافة سريعان) ومضاعفة الكمية المستعملة ، لذا لم تستطع تحديد الشروط التجريبية المثلى لتحديد كمية المحفز .

لقد جاء في كثير من التقارير أن كمية صغيرة جدا من المحفز TBAF قادرة على إحداث عملية الإرجاع فمثلا 1 ملي مول من الحمض أو الأستر يلزمه 0,02 ملي مول من TBAF في الظروف التجريبية الآمنة (المعزولة عن الهواء) ، ولكننا نحن في عملنا ضاعفنا الكمية واعتمدنا على الحساب التالي :

لكل 1 ملي مول من الحمض الأميني يلزمه 0,04 ملي مول من TBAF .

VI. 3-5- حجم الوسط :

لقد بدأنا تجاربنا بحجم 20 مل من THF ونظرا لطبيعة إضافتنا لـ : PMHS في المرة الأولى على شكل دفعة واحدة، مما أدى إلى تشكل رواسب كبيرة ، أدت إلى صعوبة في عملية الرج المغناطيسي خلصت في النهاية إلى بقاء هاته الرواسب في المحلول، مما أدى إلى ضعف في مردود المركب الناتج ، لذا أردنا معرفة مدى تأثير حجم الوسط على مردود التفاعل بعدما حددنا طريقة إضافة PMHS قطرة قطرة إلى وسط التفاعل مع تثبيت بقية العوامل الأخرى والنتائج مسجلة في الجدول الآتي :

حجم الوسط	مردود التفاعل
10مل	34%
20مل	68%
30مل	69%
40مل	70%

الجدول (05) : تأثير حجم الوسط على مردود التفاعل .

نلاحظ من خلال العمل التجريبي أنه كلما قل حجم المذيب THF كان غير قادر على إذابة الرواسب المتشكلة وخاصة الرواسب الموجودة على جدران الدورق الكروي المستعمل في التركيب التجريبي ، لذا فإنه كلما زاد حجم الوسط كلما كان المحلول أكثر تجانسا وخال من الرواسب ، فالقيمة الدنيا التي اعتمدناها من THF للحصول على مردود أكبر هي 30 مل .

من خلال النتائج السابقة نصل إلى الملخص التالي :

العوامل الثابتة	المتغير	التجربة	مردود التفاعل (%)
مدة التفاعل: 30 حجم الوسط: 20 مل كمية PMHS: 39,96 ملي مول كمية TBAF: 0,53 ملي مول	طريقة إضافة PMHS	دفعة واحدة دفعات متقطعة قطرة بقطرة *	25 32 47
طريقة إضافة PMHS * حجم الوسط: 20 مل كمية PMHS: 39,96 ملي مول كمية TBAF: 0,53 ملي مول	مدة التفاعل	30 د 6 سا 16 سا * 24 سا	47 59 68 70
طريقة إضافة PMHS * مدة التفاعل: 16 سا * حجم الوسط: 20 مل كمية TBAF: 0,53 ملي مول	كمية PMHS	13,32 ملي مول 39,96 ملي مول * 53,28 ملي مول	37 68 71
طريقة إضافة PMHS * مدة التفاعل: 16 سا * كمية PMHS: 39,96 ملي مول * كمية TBAF: 0,53 ملي مول	حجم الوسط	10 مل 20 مل 30 مل * 40 مل	34 68 69 70

الجدول (06) : تحديد نتائج تطبيق الشروط المثلى .

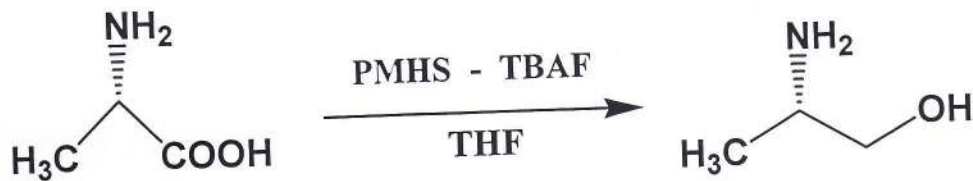
* تشير إلى الشروط المثلى .

VI.4- تطبيق الشروط المثلى :

بعد أن أجرينا تفاعل الغليسين بنجاح وحددنا الشروط التجريبية المثلى للوصول إلى أكبر مردود ، أردنا أن نطبق هذه الطريقة على مجموعة أخرى من الأحماض الأمينية المتوفرة لدينا .

VI.4-1- إرجاع الحمض الأميني (الألائين) :

المركب الثاني الذي سنرى نجاعة هذا النظام على إرجاعه كما هو موضح في الشكل (5.VI) هو الحمض الأميني L- الألائين الذي هو عبارة عن مادة صلبة على شكل بلورات بيضاء دقيقة الحجم .



الشكل (5.VI): مخطط إرجاع مركب الألائين بواسطة (TBAF- PMHS)

بنفس خطوات العمل أجرينا عليه التفاعل بتطبيق الشروط التجريبية المثلى المختارة والمعمول بها سابقا وقمنا بمتابعة التفاعل باستعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة وحسب هذه الأخيرة تبين لنا أن هناك ناتج غير المركب الابتدائي ، ثم عرضنا الناتج على مطيافية تحت الحمراء ليتم التأكد أن الحمض الأميني L- الألائين قد أرجع إلى كحول أميني (الألاينول) (2- أمينوبروبانول) وكان مردود التفاعل يقدر بـ: 63 % . وفيما يلي بعض خصائص الناتج :

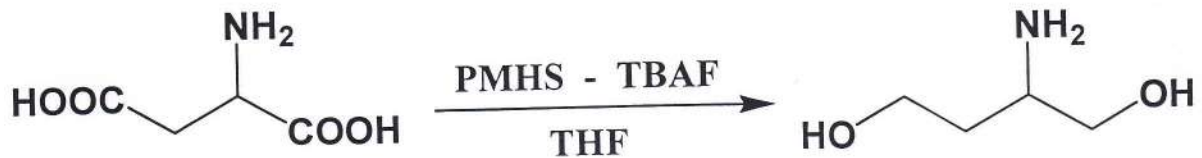
- الشكل : سائل زيتي مصفر .
- الحزم المميزة في FI- IR : (انظر الملحق -6- ص: 79) .

IR : (cm^{-1}) : 3261.4 (L , $\text{V}_{\text{OH et NH}_2}$) ; 2873,7- 2937.4 (F , $\text{V}_{\text{C-H}}$) ; 1645.2

(F , $\text{V}_{\text{N-H}}$) ; 1487.0 (F , $\text{V}_{\text{C-O-H}}$) ; 1072.3 (F , $\text{V}_{\text{C-O}}$) ; 738.7 (f , V_{NH_2})

VI. 4-2- إرجاع الحمض الأميني (حمض الأسبارتيك) :

الحمض الثالث الذي أجرينا عليه الدراسة هو DL - حمض الأسبارتيك الذي يحتوي على وظيفتي حمض كربوكسيلي . الشكل (6.VI)



الشكل (6.VI): مخطط إرجاع مركب حمض الأسبارتيك بواسطة (TBAF- PMHS)

كما رأينا مع المركبين السابقين قمنا بنفس خطوات العمل و لكننا حصلنا على ناتج بكمية قليلة ، فارتأينا أن نضاعف كمية المواد الأساسية المستعملة في التفاعل (TBAF - PMHS) بسبب وجود مجموعتين (COOH) بالمركب وهذه المرة حصلنا على ناتج تم عرضه على مطيافية تحت الحمراء للتأكد أن المجموعتين الكربوكسيليتين قد تم إرجاعهما والحصول على الكحول الأميني : (2- أمينو- بيوتان 1- 4 ثنائي أول) وكان مردود التفاعل يقدر بـ: 74% .

وفيما يلي بعض خصائص المركب الناتج :

- الشكل : سائل زيتي برتقالي غليظ القوام (نصف صلب) .
- الحزم المميزة في IR - FI : (انظر الملحق -8- ص: 81) .

IR : (cm⁻¹) : 3384.8 (L , V_{OH et NH2}) ; 2873.7- 2935.5 (F , V_{C-H}) ; 1635.5

(F , V_{N-H}) ; 1488.9 (F , V_{C-O-H}) ; 1029.9-1107.1 (F , V_{C-O}) ; 738.7 (f , V_{NH2})

VI. 5- خلاصة النتائج :

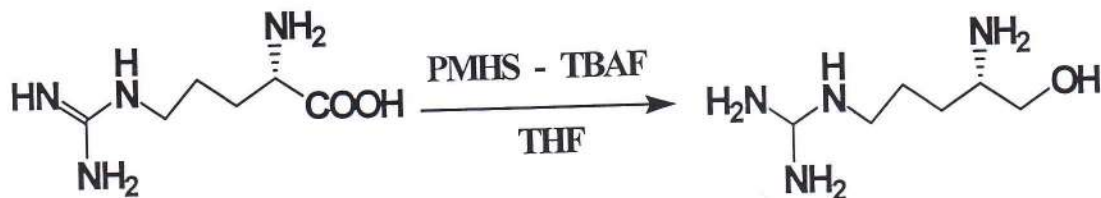
النتائج المتحصل عنها من خلال إرجاعنا لمجموعة من الأحماض الأمينية ملخصة في الجدول الآتي :

المركب	الشروط التجريبية	المركب الناتج	مردود التفاعل
الجليسين	- 39,96 ملي مول من PMHS - 0,53 ملي مول من TBAF - 30 مل من THF - درجة الحرارة بين 25-35 م° - الزمن التجريبي 16 سا	جليسينول (2- أمينو إيثانول)	69 %
الالانين	- 33,66 ملي مول من PMHS - 0,45 ملي مول من TBAF - نفس بقية الشروط السابقة	الالانينول (2- أمينو بروبانول)	63 %
حمض الأسبارتيك	- 22,53 ملي مول من PMHS - 0,3 ملي مول من TBAF - نفس بقية الشروط السابقة	(2- أمينو - بيوتان - 1-4 تتائي أول)	74 %
الأرجينين	- 17,22 ملي مول من PMHS - 0,23 ملي مول من TBAF - نفس بقية الشروط السابقة	2- أمينو - 5- (تتائي أمينومثيل أمينو) بنتانول	61 %

جدول (07) : خلاصة النتائج

VI. 4-3- إرجاع الحمض الأميني (الأرجينين) :

كالمعتاد تم إتباع نفس الخطوات السابقة والخاصة بإرجاع حمض الأسبارتيك بسبب وجود رابطة مزدوجة إضافة إلى وجود مجموعة الكربوكسيل في المركب L - أرجينين الذي نحن بصدد إرجاعه وذلك حسب الشكل (7.VI) .



الشكل (7.VI): مخطط إرجاع مركب L - أرجينين بواسطة (TBAF- PMHS)

حسب نتائج الـ CCM والتي تؤكد أن هناك ناتج للتفاعل ، وبمراقبة حزم الامتصاص في مطيافية تحت الحمراء للناتج ومقارنتها بحزم الامتصاص للتفاعل حيث نلاحظ أنه تم اختفاء الحزمة المميزة للمجموعة (C = N) لمركب الأرجينين في حدود 1676 سم⁻¹ (انظر الملحق -9- ص 82) وظهور الحزمة القوية والعريضة في حدود 3253.7 سم⁻¹ للناتج الخاصة بامتصاص مجموعة OH و NH₂ (انظر الملحق -10- ص: 83) . مما يبين لنا أنه بهذه الشروط تم إرجاع الوظيفتين معا (الوظيفة الكربوكسيلية ، الرابطة المزدوجة) في المركب L - أرجينين و الحصول على كحول أميني بمرود يقدر بـ : 61%

وفيما يلي بعض خصائص المركب الناتج :

- الشكل : مادة لزجة نصف صلبة صفراء اللون .
- الحزم المميزة في IR - FI : (انظر الملحق -10- ص: 83) .

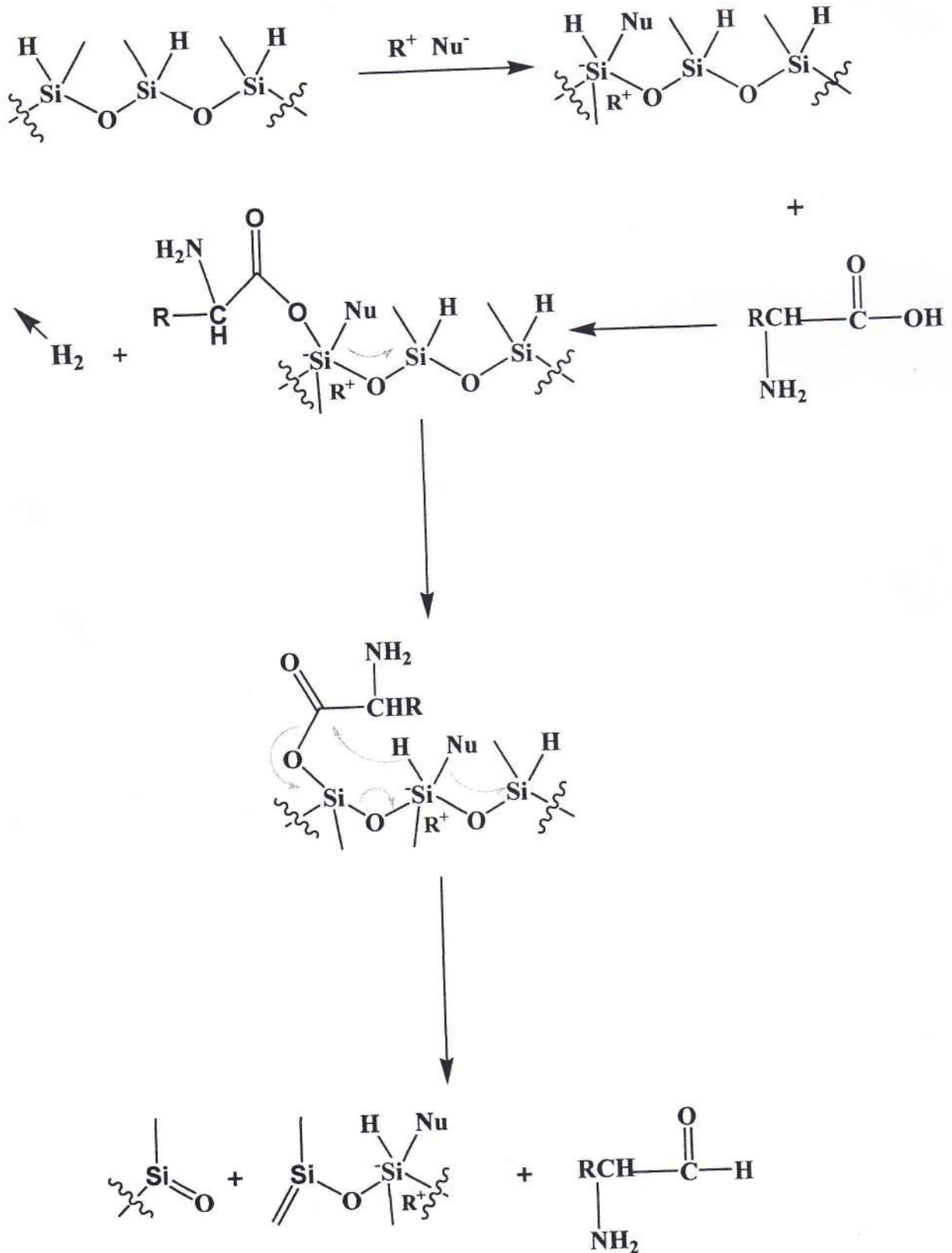
IR : (cm⁻¹) : 3674.1(m, V_{N-H}) ; 3253.7 (L , V_{OH}) ; 2873.7 (F, V_{C-H}) ;

1631.7 (F , V_{N-H}) ; 1467.7 (F , V_{C-O-H}) ; 1029.9 - 1151.4 (F, V_{C-O}) ;

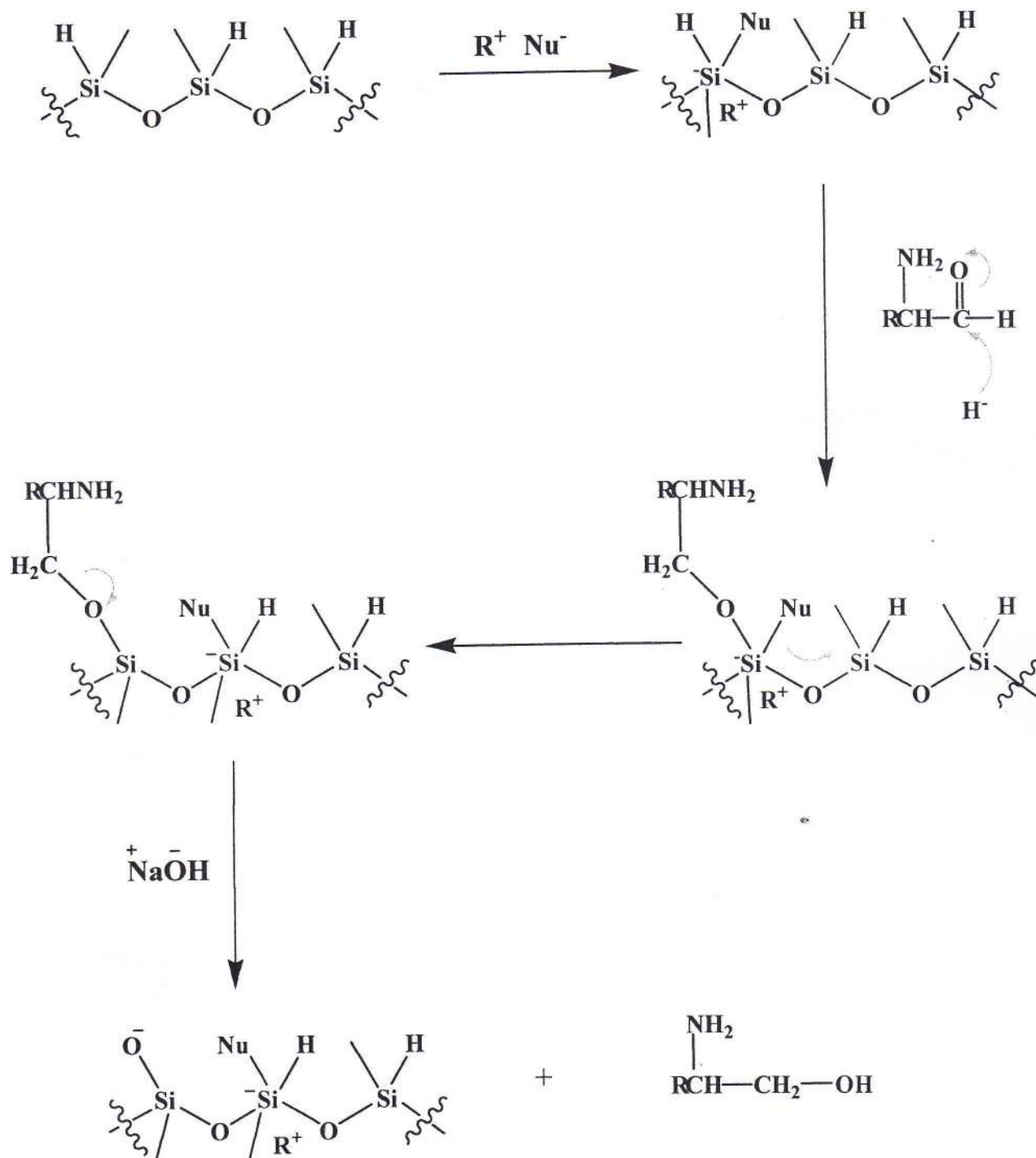
729.0 (f , V_{NH2})

VI.6- آلية التفاعل المقترحة :

إن آلية تفاعل إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة (TBAF - PMHS) المقترحة يمكن توضيحها في الشكل (8.VI).



ثم يتبع إرجاع الألدهيد كما هو موضح في الآلية الآتية :



الشكل (8.VI): مخطط آلية تفاعل إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة (TBAF- PMHS)

الكتاب الخامس

-V-

الكتاب السادس

V- العمل التجريبي

1.V - التقنيات و الأجهزة المستخدمة :

• الميزان :

لتقدير كتل المواد المتفاعلة والنااتجة وبعض الأدوات المستعملة في العمل التجريبي وكذلك لحساب مردود التفاعلات استعملنا :

- ميزان من النوع : S 121 BPSA TRORIAS ذو القياس الأعظم 120 غ ودقة قياس تقدر بـ : 0,1 ملي غرام .
- ميزان إلكتروني ذو سعة 500 غ ودقة قياس 0.1 غ .

• الترشيح :

لفصل بعض الرواسب استعملنا:

- الترشيح العادي باستعمال ورق الترشيح .
- جهاز ترشيح تحت الفراغ .

• التجفيف :

لتجفيف خلاصة التفاعلات من الماء استعملنا $MgSO_4$ ، ولتجفيف الأدوات التجريبية استعملنا فرن كهربائي .

• الكروماتوغرافيا :

لمتابعة سير التفاعل استخدمنا كروماتوغرافيا الطبقة رقيقة (CCM) :

- **الطور الثابت** : صفائح من هلام السيليس (Gel de silice) .
- **الطور المتحرك** : مزيج من أسيتات الإثيل ، الهكسان والميثانول (1 : 1 : 1) .
- **التظهير** : لاستظهار البقع استعملنا أبخرة اليود ومصباح فوق بنفسجي .

• المبخّر الدوار (Rotavapeur) :

من أجل تبخير المذيبات المستعملة استعملنا مبخّر دوار من النوع :
Rvo5-STJANKE & KUNKEL IKA- labortechik

• الاستخلاص :

من أجل فصل المادة الناتجة استعملنا تقنية الاستخلاص: سائل - سائل بواسطة المذيب ثنائي كلورميثان كما شبعنا المحلول بـ: NaCl لتفادي تشكل المستحلبات وقمنا بفصل الأطوار حسب الكثافة .

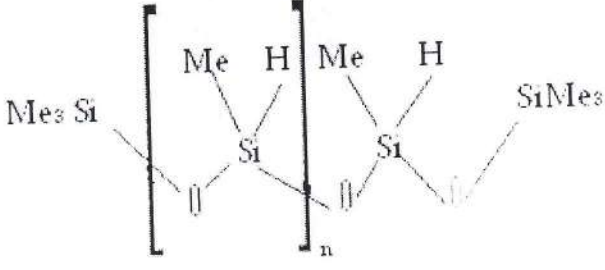
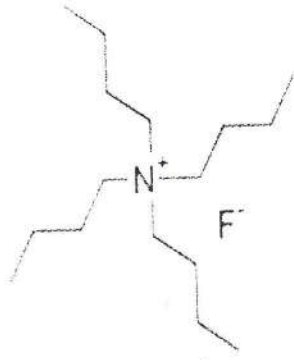
• مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) :

تمت هذه التحاليل في مخبر : التحاليل الفيزيوكيميائية التابع لكلية العلوم والعلوم الهندسية بجامعة ورقلة وذلك باستعمال خلية من كلوريد الصوديوم (NaCl) بالنسبة للمواد السائلة واستخدمنا طريقة الطحن مع KBr بالنسبة للمواد الصلبة وتم الحصول على الأطياف من جهاز :

Testscam Shimadzu FT- IR 8000 Series ما بين 4000 - 500 (سم⁻¹) .

2.V - المواد المستخدمة :

- أهم المواد المستعملة في هذا العمل و المسجلة في الجدول أدناه تحصلنا عليها من مخبري :
- الكيمياء التحليلية كلية العلوم والعلوم الهندسية .
 - الكيمياء الحيوية قسم البيولوجيا كلية العلوم والعلوم الهندسية .

 التسمية : متعدد الميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS) الكثافة : 1.006 الكتلة الجزيئية للوحدة : 223 غ/مول درجة الغليان : 121 م نسبة النقاوة : 98 %	 التسمية : تترا ببيوتيل أمونيوم فلورايد (TBAF) الكتلة الجزيئية: 261.64 غ/مول الكتلة الجزيئية لـ TBAF ثلاثي هيدرات هي 315,52 غ/مول درجة الانصهار : (58 - 60 م)
C₃H₇O₂N التسمية: الألانين (2- أمينو حمض البروبانويك) الكثافة : 1.432 نسبة النقاوة : 99 % درجة الانصهار : 29 م الكتلة الجزيئية : 89.09 غ/مول	C₂H₅O₂N التسمية : الغليسين (أمينو - حمض الخل) الكثافة : 1.1607 نسبة النقاوة : 99 % درجة الانصهار : 250 م الكتلة الجزيئية : 75.07 غ/مول
C₆H₁₄O₂N₄ التسمية: الأرجينين (2- أمينو - 5- جيندينو حمض البنتانويك) نسبة النقاوة : 99 % درجة الانصهار : 223 م الكتلة الجزيئية : 174.20 غ/مول	C₄H₇O₄N التسمية: حمض الأسبارتيك (أمينو حمض السيستينيك) نسبة النقاوة : 98 % درجة الانصهار : < 300 م الكتلة الجزيئية : 133.10 غ/مول

الجدول (08): أهم المواد المستعملة

3.V - المذيبات المستخدمة :

المذيبات التي استعملناها في هذا العمل تحصلنا عليها من مخبر الكيمياء التحليلية بكلية العلوم والعلوم الهندسية بجامعة ورقلة مسجلة مع بعض خصائصها في الجدول الآتي :

المذيب	الكتلة المولية (غ/مول)	درجة الغليان (° م)	درجة الانصهار (° م)	الكثافة	نسبة النقاوة (%)
تتراهدرو فيوران	72.11	66	108-	0.889	99
ثنائي كلور ميثان	84.93	39.8	96.7-	1.33	98
الميثانول	32.04	64.6	98 -	0.79	99
ثنائي إيثيل الإيثير	74.12	34.6	116.3-	0.71	99
الهكسان	86.18	69	95-	0.66	95
أسيتات الإثيل	88.11	77	84-	0.902	99
الأسيتون	58.08	56.2	94.3-	0.79	99

جدول (09) : خصائص المذيبات المستعملة .

4.V - تنقية بعض المذيبات المستعملة :

المذيب	طريقة التنقية
تتراهدرو فيوران	نضع في مسخن كرة كمية من THF ونضيف لها قطع من الصوديوم مع كمية من البنزوفينون ونقوم بتسخين المزيج حتى الغليان مع استعمال مبرد مرتد مزود بسداة ينفذ منها أنبوبة كلوريد الكالسيوم ، ثم نقوم بعملية تقطير عادية للحصول على THF لامائي .
ثنائي كلوريد الميثان	نقوم بخض ثنائي كلوريد الميثان مع حمض الكبريت ثم نسترجع ثنائي كلوريد الميثان ونقوم بغسله باستعمال محلول هيدروكسيد الصوديوم ، ثم بالماء المقطر بعدها يجفف باستعمال كربونات البوتاسيوم ، ثم نقوم بعملية تقطير بسيط للحصول على ثنائي كلوريد الميثان اللامائي .

جدول (10) : طريقة تنقية بعض المواد المستخدمة .

5.V - خطوات العمل :

التجربة:

الطريقة العامة التي اعتمدناها لتحضير الكحولات الأمينية انطلاقاً من الأحماض الأمينية وصفت في عدة تقارير [6 ، 67 ، 80] ، إضافة إلى بعض التقنيات المخبرية التي حددناها أثناء ضبط الشروط التجريبية المثلى والطريقة المفصلة المتبعة في هذا العمل هي كالآتي:

في دورق كروي ثلاثي العنق مزود بمبرد مرتد ومحرك مغناطيسي ، نخلط مع الرج (1 غ من الحمض الأميني) مع 30 مل من THF اللامائي كمذيب وكمية قليلة من TBAF ثم نضيف قطرة قطرة (3 مكافئات) من PMHS في درجة حرارة الغرفة مع الرج الشديد إلى أن ينتهي التفاعل (التفاعل ناشر للحرارة مكثف تبريد للارتداد العكسي ضروري) .

ثم بعد ذلك نضيف NaOH (50 مل ، 3 N) قطرة بقطرة، بعد رج شديد طيلة ليلة كاملة نقوم بتبخير المذيب (THF) .

بعد ذلك أضفنا كمية من الماء المقطر للمحلول وشبع بـ : NaCl ، بعد عملية الترشيح أجرينا الاستخلاص بواسطة ثنائي كلوروميثان (40 مل X 4) .

الطبقات العضوية المجمعة جففت من الماء باستعمال $MgSO_4$ بعد التصفية والتبخير للمحلول، نحصل على الكحول الأميني المناسب كمادة زيتية سائلة أو كمادة زيتية نصف صلبة (زيت لزج غليظ القوام) .

ملاحظة :

1 - لتحديد كمية TBAF اعتمدنا الحساب التالي:

لكل 1 ملي مول من الحمض الأميني يلزمه 0.04 ملي مول من TBAF

2 - لإرجاع حمض الأسبارتيك والأرجينين قمنا بمضاعفة الكميات بالنسبة لـ:

PMHS - TBAF

5.V - خطوات العمل :

التجربة:

الطريقة العامة التي اعتمدناها لتحضير الكحولات الأمينية انطلاقاً من الأحماض الأمينية وصفت في عدة تقارير [6، 67، 80]، إضافة إلى بعض التقنيات المخبرية التي حددناها أثناء ضبط الشروط التجريبية المثلّي والطريقة المفصلة المتبعة في هذا العمل هي كالآتي:

في دورق كروي ثلاثي العنق مزود بمبرد مرتد ومحرك مغناطيسي ، نخلط مع الرج (1 غ من الحمض الأميني) مع 30 مل من THF اللامائي كمذيب وكمية قليلة من TBAF ثم نضيف قطرة قطرة (3 مكافئات) من PMHS في درجة حرارة الغرفة مع الرج الشديد إلى أن ينتهي التفاعل (التفاعل ناشر للحرارة مكثف تبريد للارتداد العكسي ضروري) .

ثم بعد ذلك نضيف NaOH (50 مل، 3 N) قطرة بقطرة، بعد رج شديد طيلة ليلة كاملة نقوم بتبخير المذيب (THF) .

بعد ذلك أضفنا كمية من الماء المقطر للمحلول وشبع بـ : NaCl ، بعد عملية الترشيح أجرينا الاستخلاص بواسطة ثنائي كلوروميثان (40 مل X 4) .

الطبقات العضوية المجمعة جففت من الماء باستعمال $MgSO_4$ بعد التصفية والتبخير للمحلول، نحصل على الكحول الأميني المناسب كمادة زيتية سائلة أو كمادة زيتية نصف صلبة (زيت لزج غليظ القوام) .

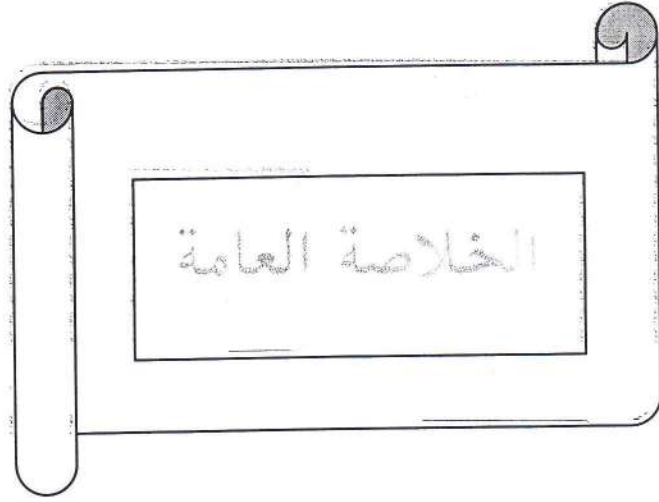
ملاحظة :

1 - لتحديد كمية TBAF اعتمدنا الحساب التالي:

لكل 1 ملي مول من الحمض الأميني يلزمه 0.04 ملي مول من TBAF

2 - لإرجاع حمض الأسبارتيك والأرجينين قمنا بمضاعفة الكميات بالنسبة لـ:

PMHS - TBAF

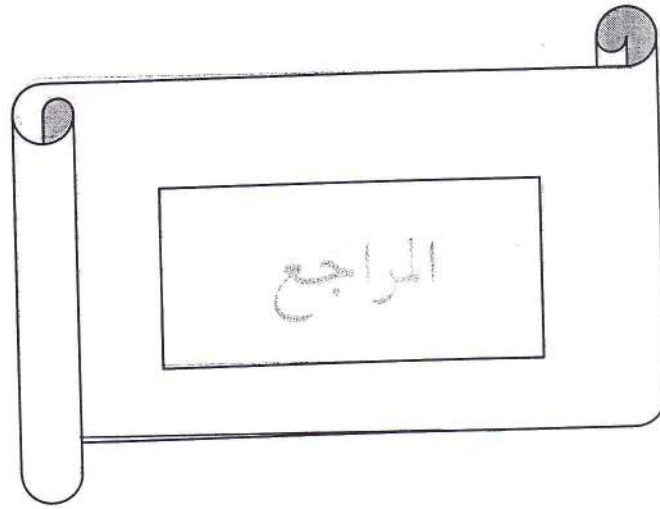


الخلاصة العامة :

انطلاقاً من العمل الذي قام به الأستاذ " صخري لخضر " والمتمثل في إرجاع الوظيفة الكربونيلية في الأسترات ، الأحماض الكربوكسيلية ، الألدهيدات والكيونات بواسطة التركيبة التفاعلية (TBAF - PMHS) ، أنجزنا عملنا هذا والمتمثل في إرجاع الأحماض α -الأمينية بواسطة نفس الجملة الإرجاعية السابقة إلى الكحولات β -الأمينية ذات الأهمية الصناعية الكبرى .

لقد أوضحنا أن PMHS بمساعدة TBAF هو عامل مرجع فعال للوظيفية الكربوكسيلية في الأحماض الأمينية بإجراء عملي قابل للتطبيق في مخبر الكيمياء العضوية ، فلقد تم في عملنا هذا إرجاع مجموعة من الأحماض α -الأمينية [الغليسين-الأنين-حمض الأسبارتيك-الأرجينين] وتحويلها إلى الكحولات الموافقة بمردود يتراوح ما بين 61 % - 74 % في زمن تجريبي يقدر بـ : 16 سا تحت درجة حرارة الغرفة ، إضافة إلى الشروط التجريبية الأخرى التي تم ضبطها خلال مراحل العمل والمتمثلة في كمية المرجع (PMHS) وطريقة إضافته وكذلك مقدار المحفز (TBAF) وكيفية التعامل اليدوي معه ، وفي الأخير حجم المذيب (THF) المستعمل في التفاعل . وفي الأخير يمكن الاستخلاص بأن النظام TBAF / PMHS يقدم نهج تصنيع بسيط وناجح تحت ظروف عادية لتحضير الكحولات β -الأمينية انطلاقاً من الأحماض α -الأمينية .

ونظراً للكمية القليلة من PMHS المتوفرة لدينا لم نستطع الإسهاب في ضبط الشروط التجريبية المثلى للوصول إلى مردود أكبر مما يترك مجالاً واسعاً للبحث لتحضير الكحولات β -الأمينية انطلاقاً من الأحماض α -الأمينية بهذه التركيبة التفاعلية .



المراجع باللغة الأجنبية

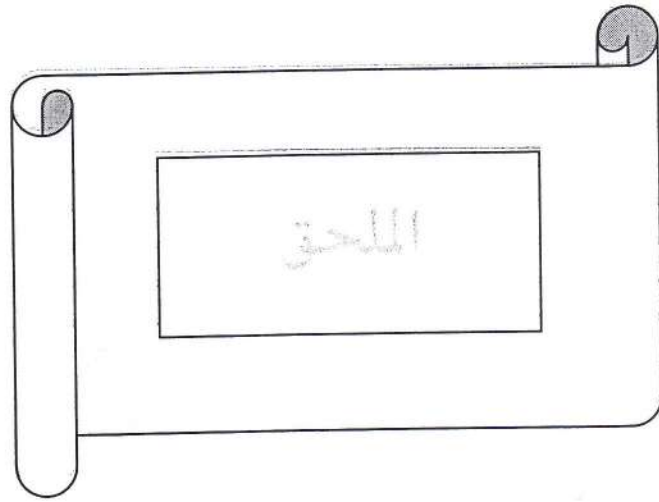
- [1] – Ager , D.J.; Prakash ,I.; Schaad , D.R .*Chem. REV.* **1996**, 96, 835 -875 .
- [2] - Abiko, A.; Masamune, S. . *Tetrahedron Lett.* **1992**,33(38),5517.
- [3] - Mckennon, M.J.; Meyers, A.I.*J. Org Chem.***1993**,58,3568-3571.
- [4] - (a) A. I. Meyers, D. A. Dickman, T. R. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985** 107, 7974, . (b) D. A. Evans, M .
- [5] - Gage, J.R.; Evans, D.A. *Org. Synth.* **1989**, 68, 77.
- [6] - Demir, A.S.; Akhmedov. M.I.; Sesenoglu, O. *Turk J. Chem .* **1999**, 23, 123.
- [12] - Kosinen A. ; Asymmetric Synthesis of Natural Products, 2nd Ed , gohn Wiley & Sons Ltd; England. 1995,116-131.
- [13] - Robyt, J.F. ; White, B. J. Biochemical Techniques Theory and Practice. Edit. Waeland Press, Inc. U.S.A.1990.
- [14] - Ragnarsson, U.; Sune, M.K.; Bengt,E.S.; Lars, EE. L.Org. Synth. 1993,6,203.
- [15] - Evans, D. AA.; Weeber, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**,108, 6757.
- [16] - Church, N. J.; Young, W.D. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36(1), 151.
- [17] - Higton A.A. , Roberts A.D. ; Dictionary OF Antibiotics and Related Substances, Chapman & Hall.; **1988**,23-45.
- [18] - Estermann H., Seebach D.; *Helv. Chim. Acta.* **1988**,55,5437.
- [19] - Gary M.,Coppola G.M., Schuster H.F. ; *Arzniem-Forsch/ Drug Res. Inc.*1987.
- [20] - Belferdi F.; These de Mgister, Universite de Constantine.**1999**,17.
- [21] - Takasu M., Yamamoto H. ; *Synlett.* **1990**, 194.
- [22] - Corey E.J., Sarshar S., Bordner J. ; *J. Am. Chem. Soc.***1992**, 114, 7938.
- [23] - Woodward R.B., Lagush E., Nambiar K.P., Sakan k., Ward D.A., Au- Yeung B. W., Balaram P., Browme L.J., Card P.J., Chen C.H., Chenevert R.B., Fliri A., Frobel K., Gais H.J., Garrat D.G., Hayakawa K., Heggie W., Hesson D.P., Hoppe I. and Al. ; *J.Am. Chem. Soc.* **1981**,103,3210.
- [24] - Vollardt et Schose,Traité de Chimie Organique,3e èd.,De Boeck, Paris, **1999**,294-295.
- [27] - H.U.Blaser,A.Indolese,A.Schnyder,H.Steiner et .Studer,g.Mol.Catal.A, **2001**,173,3.
- [28] - U.K.Singh et M.A.Vannice,J.Catal., **2001**,199,73.
- [29] - U.K.Singh et M.A.Vannice,J.Catal., **2000**,191,165.
- [30] - U.K.Singh et M.Sysak,J.Catal., **2000**,191,181.
- [31] - U.K.Singh et M.A.Vannice,AIChE, **1999**,45(5),1059.
- [32] - Reetz, M. T.; Drewes, M. W.; Schwickardi, R. Organic Syntheses, Coll. Vol. 10, p.256 (2004); Vol. 76, p.110 **1999**.
- [33] - A.Dibi et V.I.Kelarev, J.SOC. Alg. Chim., **1997**,7(1) ,1.
- [34] - Banfi, L.; Narisano, E.; Riva, R. "Sodium Borohydride" in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (Ed: L. Paquette 2004, J. Wiley & Sons, New York. DOI: 10.1002/047084289.

- [37] - Chandrasekhar, S.; Chandrasekhar, G.; Babu, B. N.; Vijeender, K.; Reddy, K. V. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 5497.
- [38] - Lawrence, N. J.; Drew, M. D.; Bushell, S. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 3381.
- [39] - B.H. lipshutz, J.M. Servesko, BR. Teft, g. Amchemsoc, **2004**, 126, 8352-8353.
- [40] - Y.Ikarashi, T. Tsuchiya and A. Nakamura, *J. Toxicol., Cutaneous Ocul. Toxicol.*, **1993**, 12, 15.
- [41] - R.O. Sauer, W.J. Scheiber and S.D. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 962.
- [42] - Rahaim, R. J. Jr.; Maleczka, R. E. Jr. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 8823.
- [43] - H. Deleuze and B. Maillard, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 490, C14
- [44] - G.L. Grady and H.G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 2014.
- [45] - Lawrence, N. J.; Bushell, S. M. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4570.
- [46] - Chelucci, G.; Muroi, D.; Manca, I. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 225, 11.
- [47] - Maleczka, R. E. Jr.; Rahaim, R. J. Jr; Teixeira, R. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43 7087.
- [48] - R. J. Rahaim, R. E. Maleczka, Jr., *Org. Lett.*, **2005**, 7, 5087-5090
- [49] - K. Lee, R. E. Maleczka, Jr., *Org. Lett.*, **2006**, 8, 1887-1888.
- [50] - . Chandrasekhar, R. Reddy, R. J. Rao, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 3435-3438.
- [51] - T. Mizuta, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 2195-2199.
- [52] - Ireland, T.; Fontanet, F.; Tchao, G. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 4383.
- [53] - S. C. Berk, K.A. Kreutzer and S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 471.
- [54] - C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Rey and J.C. Young, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1371
- [55] - C. Chuit, R.J.P. Corriu, R. Perz and C. Reyè, *Synthesis*, **1982**, 981.
- [56] - Y.Kobayashi, Jpn. Kokai Tokkyo Koho J p, *Chem. Abstr.*, **1998**, 128, 25710 q.
- [57] - Y.Kobayashi, E Takahisi, Nakano and K. Watatani, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 1627.
- [58] - M. Lauwiner, P. Rys, J. Wissmann, *J. Appl. Cat. A*, **1998**, 172, 141.
- [59] - F.A.Cary et R. J. Sundberg, *Chimie Organique A vanceé*, tome 2, 3^e éd., De Boeck, Paris, **1997**, 219, 269.
- [60] - J.W.Simek.; T. Tuck; Bush, K-C. *J. Chem. Education*. **1997**, 74, 107.
- [61] - Kanth, J.V.B.J Periasamy, M. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5964.
- [62] - McGearry, R.P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3319.
- [63] - Kurosawa, S.; Takenaka, M.; Dunkelblun, E.; Mendl, Z.; Mori, K. *Chem Biochem.* **2000**, 1, 56.
- [64] - Alcantara, A.F.C.; Barroso, H.D.S. *Quim. Nova*. **2002**, 25(2), 231.
- [65] - Drew, M.D.; Lawrence, N.J.; Fontaine, D.; Sekhri, L., *SYNLETT*, **1997**, 989.
- [66] - Narasimhan, S.; Balakumar, R. *Aldrichimica Acta*. **1998**, 31(1), 19.
- [67] - K. Khairredine, Sujet de Magister, Université BADJI MOKHTAR, ANNABA., **(2005)**.
- [68] - Seki, H.; Koga, K.; Matsuo, H.; Yamada, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1965**, 13, 995.
- [69] - Tramontini, M. *Synthesis* **1982**, 605.

- [70] - Fujiwara, M.; Imada, M.; Baba, A.; Matsuda, H. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 739.
- [71] - Wu, M. J.; Pridgen, L. N. *Synlett*, **1990**, 636.
- [72] - Takahashi, H.; Chida, Y.; Higashiyama, K.; Onisi, H.; *Chem. Pharm. Bull.*, **1985**, 33 (11), 4662.
- [73] - Evans, D. A.; Takacs, J.M.; McGee, L. R.; Ennis, M.D.; Mathre, D.J.; Bartoli, *J. Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 1109.
- [74] - Iseki, K.; Asada, D.; Takahashi, M.; Nagai, T.; Kobayashi, Y. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7399.
- [75] - Evans, D. A.; Bartoli, J.; Shih, T. L. *J. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2127.
- [76] - Wu, M. J.; Yeb, j. Y. *Tetrahedron* **1994**, 56, 4908.
- [77] - Francisco, V.; Olivo, H. F. *Current Organic Chemistry*, **2002**, 6, 1.
- [78] - Meyers, A.I. ; Shipman, M. *J.Org. Chem* **1991**, 56, 7098.
- [79] - Chiodi, O.; Fotiadu, F.; Sylvestre, M.; Buono, G. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37(1), 39.
- [80] - I. Sekhri, Thèse de " Doctorat d'Etat " Université Constantine, **1998**.
- [82] – J . Kajima Muiengi, Chimie Organique Expérimentale, OPU, Alger, **1993**

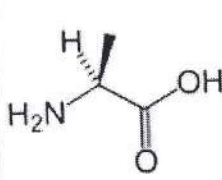
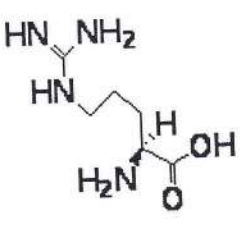
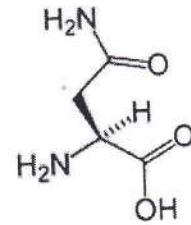
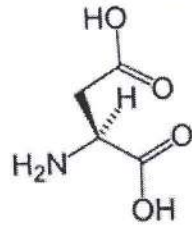
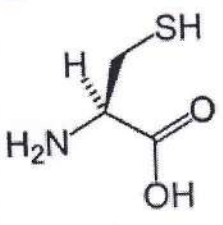
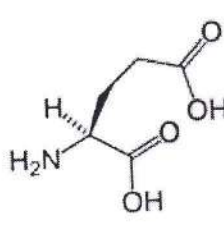
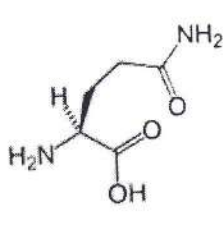
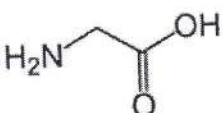
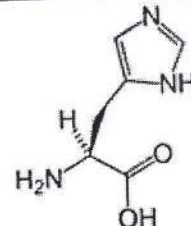
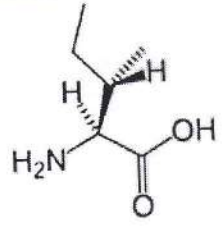
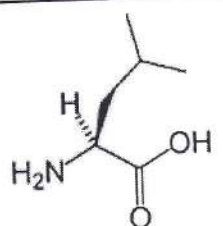
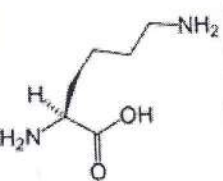
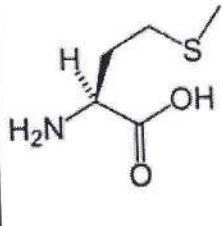
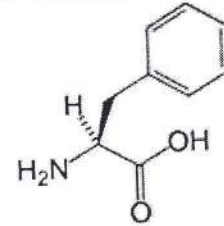
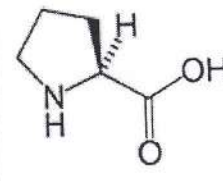
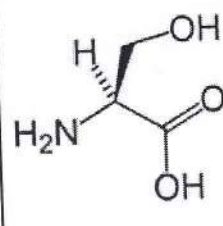
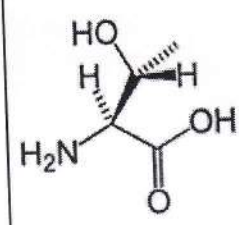
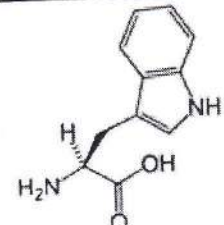
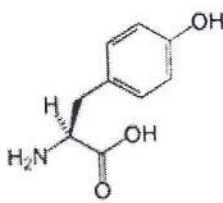
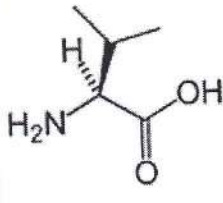
المراجع بالعربية

- [7] - هيفاء العظمة ؛ "الكيمياء الحيوية" ، ديوان المطبوعات الجامعية بن عكنون الجزائر ، 92-03.
- [8] - سامي المظفر ؛ "كيمياء البروتينات" ، دار المسيرة للنشر والتوزيع ، عمان الأردن ، الطبعة الأولى 1421 - 2000.
- [9] - م . بن عبد الله اللحيدان ، س . بن سليم الذياب ؛ "المركبات الحلقية غير المتجانسة والحيوية" عمادة شؤون المكتبات ، جامعة الملك سعود.
- [10] - أحمد مالو وآخرون ؛ "الكيمياء الحيوية البنيوية" ، ديوان المطبوعات الجامعية بن عكنون الجزائر 91-03.
- [11] - ستانلي ه - باين ، جيمس ب - هيدريكسون ، جورج س - هاموند . ترجمة : أ. عبد العزيز ياسين ، ج . حسن تمام ، م . علي خليفة ؛ "الكيمياء العضوية" ، المجلد الثاني ، الدار الدولية للنشر والتوزيع شارع إبراهيم الغرابي - النهضة الجديدة القاهرة . الطبعة الرابعة 1996.
- [25] - ألبير كيرمان ، جان كانتالوزن ، بييردوهامل ؛ "الكيمياء العضوية" ، مترجم ، ديوان المطبوعات الجامعية بن عكنون الجزائر 1982 .
- [26] - وفائي حقي ، يحيى قدسي ؛ "المطيافية العضوية والاصطناع الكيميائي" ، ديوان المطبوعات الجامعية : 10 - 92.
- [35] - س. بلكل ؛ "مذكرة ماجستير" ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2003 .
- [36] - أم . رحيم ؛ "مذكرة ماجستير" ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2003 .
- [81] - ب. بافلوف ، أ. تيرينتييف ؛ "الكيمياء العضوية" ، دار مير للطباعة والنشر . الإتحاد السوفياتي موسكو 1979 .

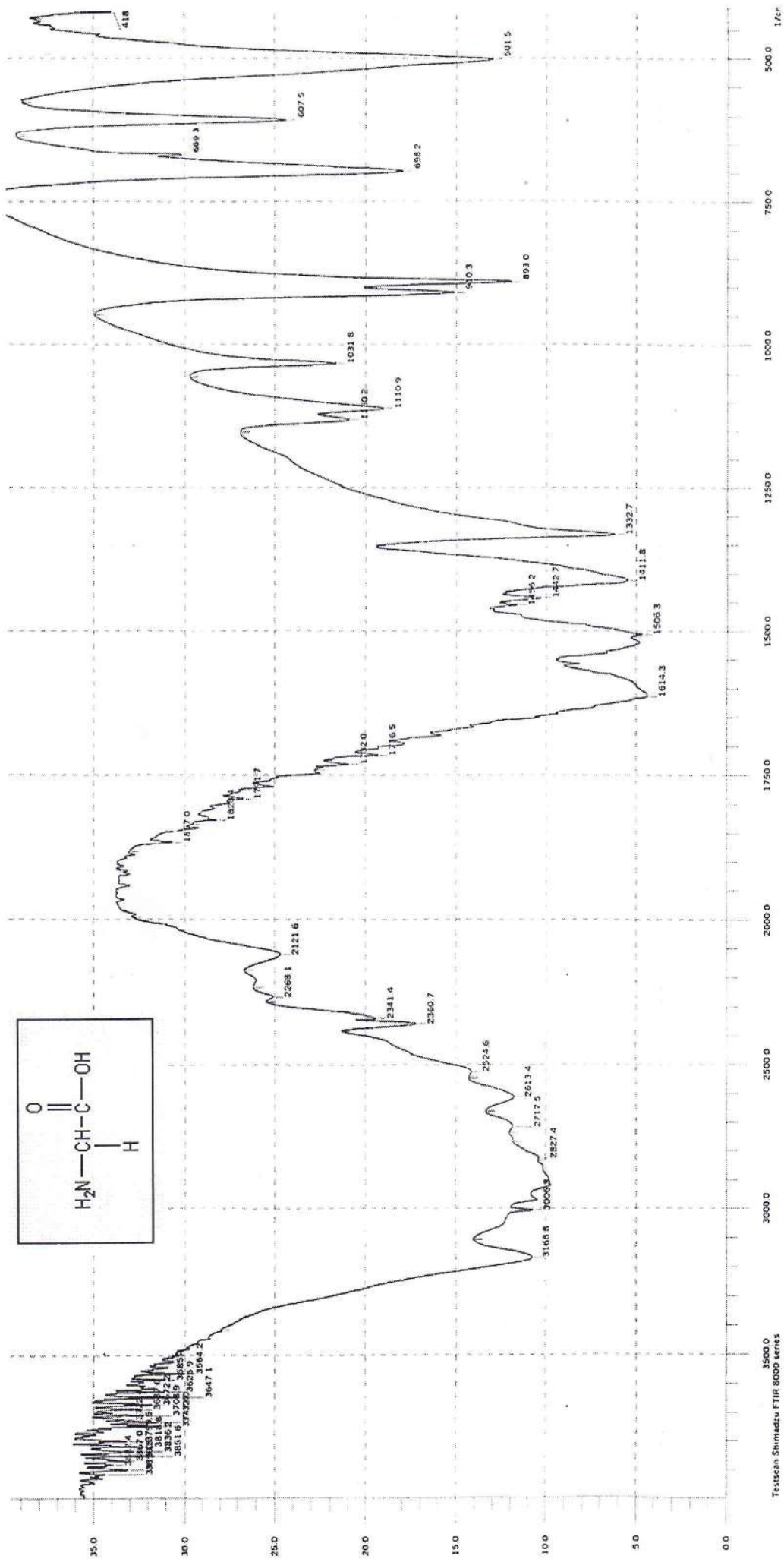


الاسم	الرمز بثلاثة حروف	الرمز بحرف واحد	الكتلة المولية غ / مول	درجة الإصهار م	الإنحلال في الماء في الدرجة 25° غ/100 مل	نقطة التعادل الكهربائي P ^I	الصفة الحامضية
Alanine	Ala	A	89.09	297	16.54	6.01	متعادل
Glycine	Gly	G	75.07	292	24.99	6.06	متعادل
Valine	Val	V	117.15	315	8.85	6	متعادل
Leucine	Leu	L	131.17	337	2.19	6.01	متعادل
Iso Leucine	Ile	I	131.17	284	4.11	6.05	متعادل
Phényl Alanine	Phe	F	165.19	283	2.965	5.49	متعادل
Tryptophane	Try, Trp	W	204.23	289	1.14	5.89	متعادل
Sérine	Ser	S	105.09	228	5.025	5.68	متعادل
Therèonine	Thr	T	119.12	257	20.5	5.60	متعادل
Tyrosine	Tyr	Y	181.19	344	0.045	5.64	متعادل
Aspartic acid	Asp	D	133.10	265	0.5	2.85	حمضي
Glutamic acid	Glu	E	147.13	247	0.843	3.15	حمضي
Lysine	Lys	K	146.19	255	جيد جدا	9.60	قاعدي
Arginine	Arg	R	174.20	238	جيد جدا	10.76	قاعدي
Histidine	His	H	155.16	287	4.29	7.60	قاعدي
Asparagine	Asn	N	132.12	236	3.11	5.41	متعادل
Glutamine	Gln	Q	146.15	186	3.6	5.65	متعادل
Cystèine	Cys	C	121.21	178	جيد جدا	5.05	متعادل
Méthionine	Met	M	149.21	240	0.011	5.74	متعادل
Proline	Pro	P	115.13	220	16.23	6.30	متعادل

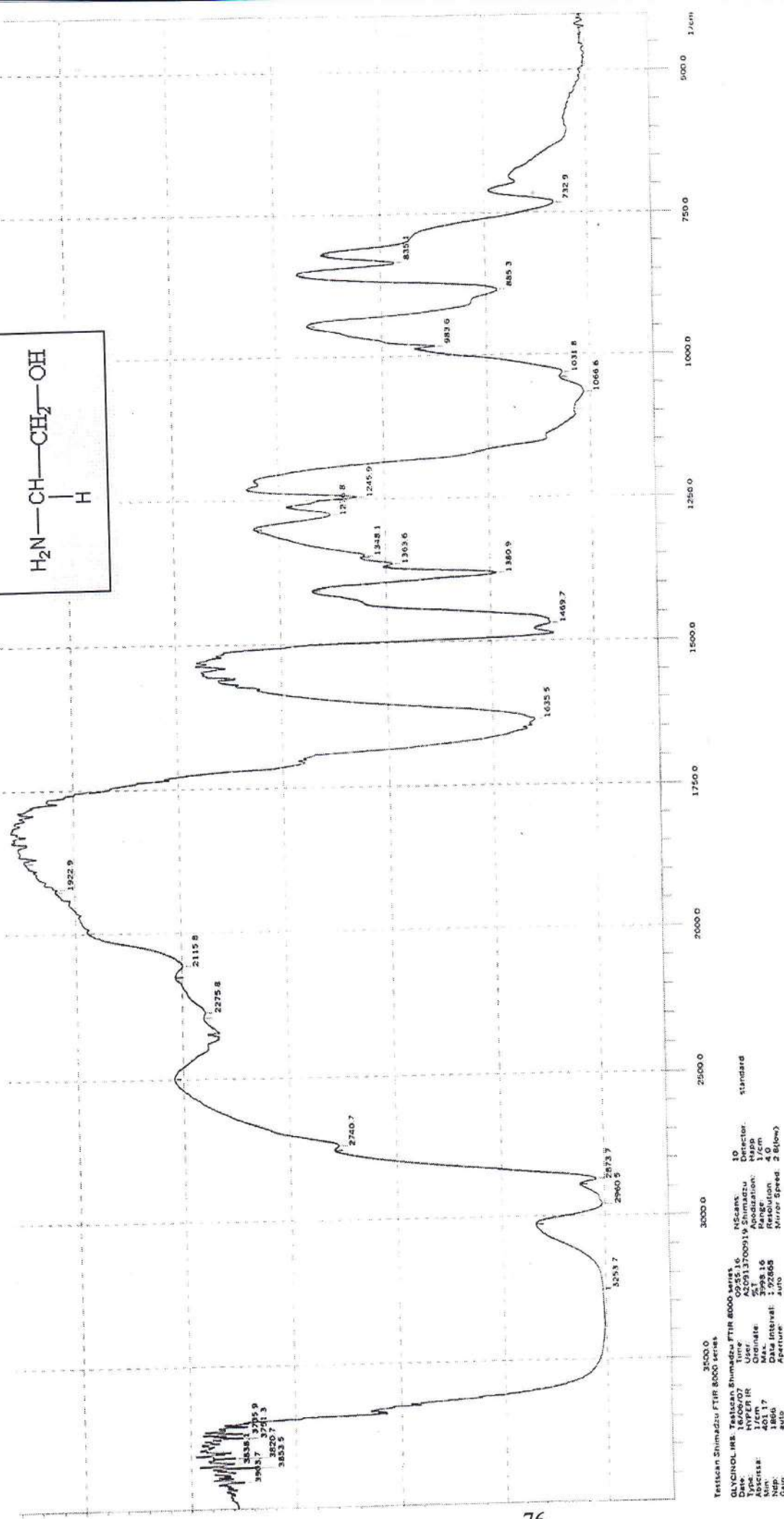
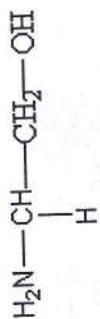
الجدول (11) : قائمة الأحماض α الأمينية الداخلة في تركيب البروتينات مع خصائصها

			
<u>L-Alanine</u>	<u>L-Arginine</u>	<u>L-Asparagine</u>	<u>Acide L-aspartique</u>
			
<u>L-Cystéine</u>	<u>Acide L-glutamique</u>	<u>L-Glutamine</u>	<u>L-Glycine</u>
			
<u>L-Histidine</u>	<u>L-Isoleucine</u>	<u>L-Leucine</u>	<u>L-Lysine</u>
			
<u>L-Méthionine</u>	<u>L-Phénylalanine</u>	<u>L-Proline</u>	<u>L-Sérine</u>
			
<u>L-Thréonine</u>	<u>L-Tryptophane</u>	<u>L-Tyrosine</u>	<u>L-Valine</u>

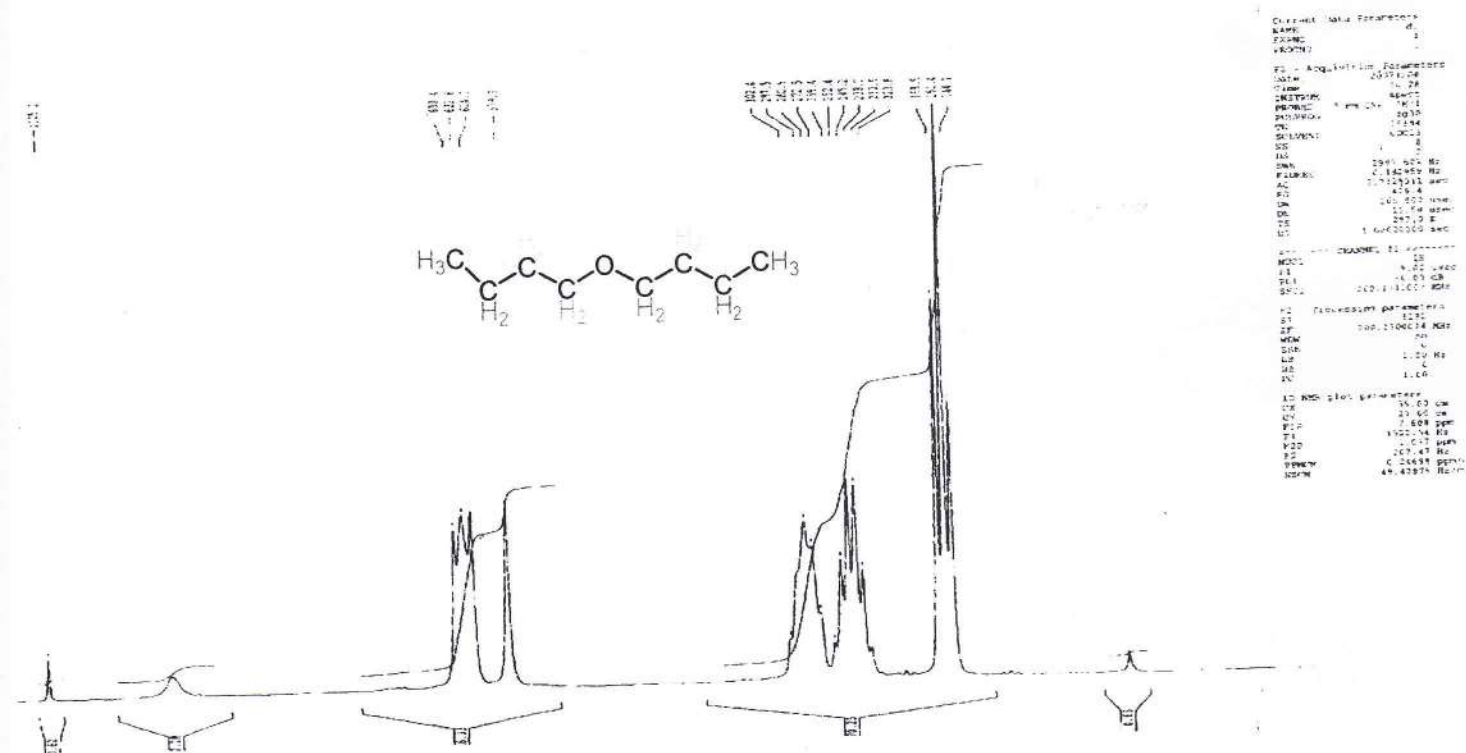
الملحق (01): بنية الأحماض الأمينية العشرون الأساسية الموجودة في البروتينات



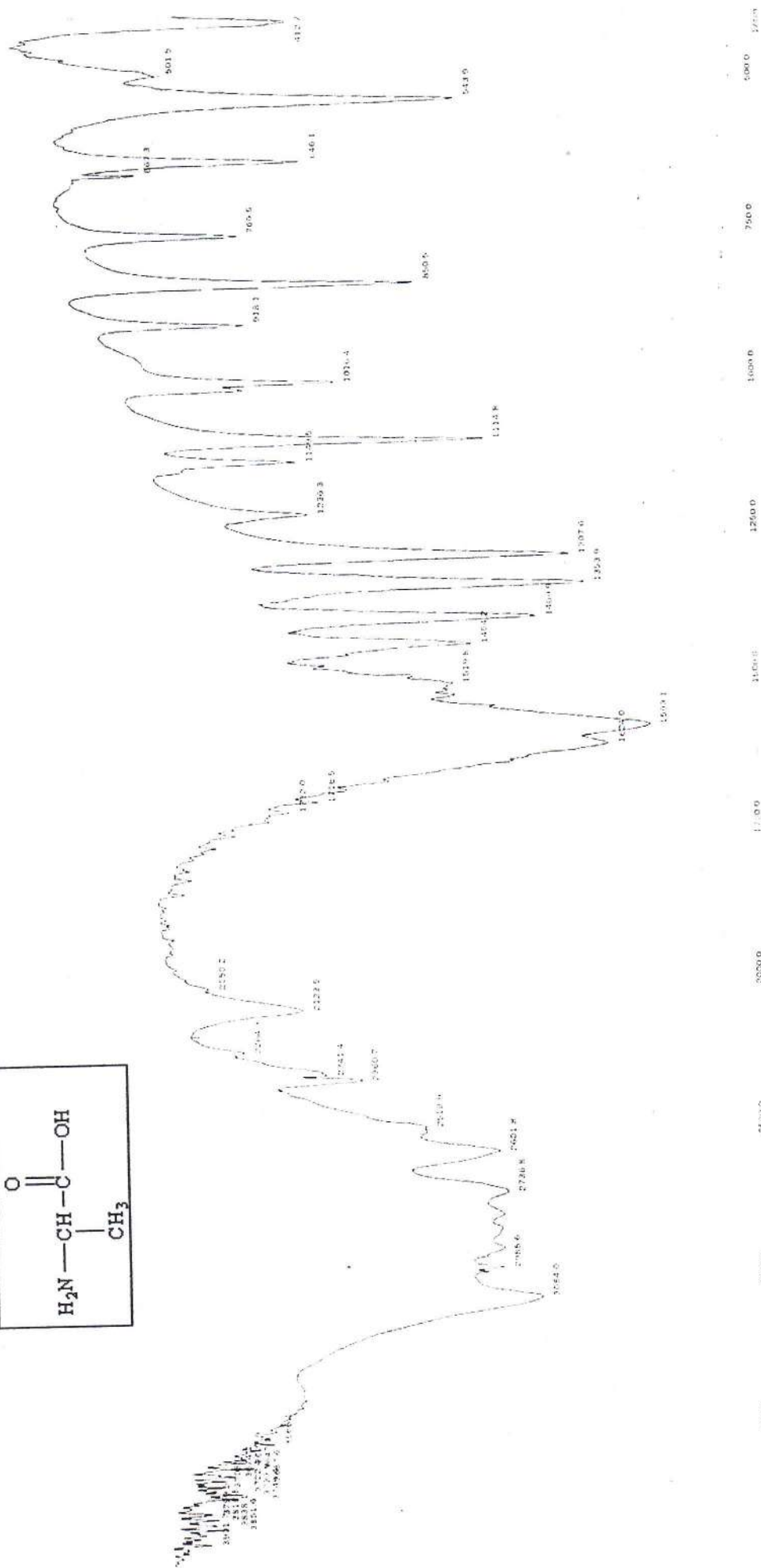
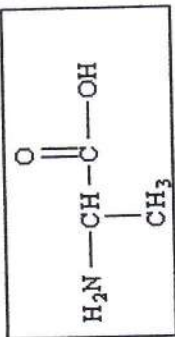
الملحق (2) : طيف – IR – لمركب الغليسين



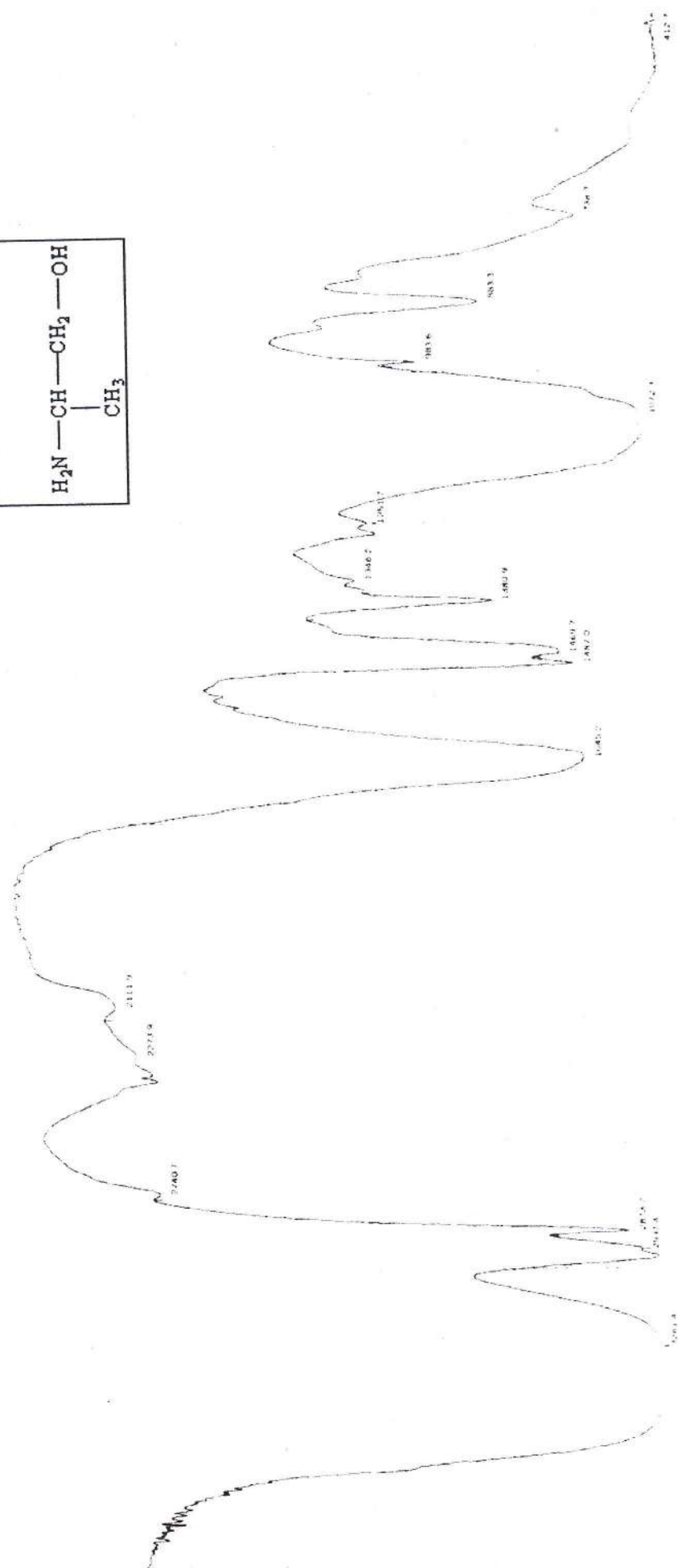
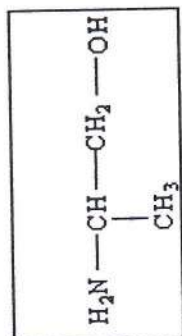
الملحق (3) : طيف - IR - لتأنيج إرجاع مركب الغليسين



77

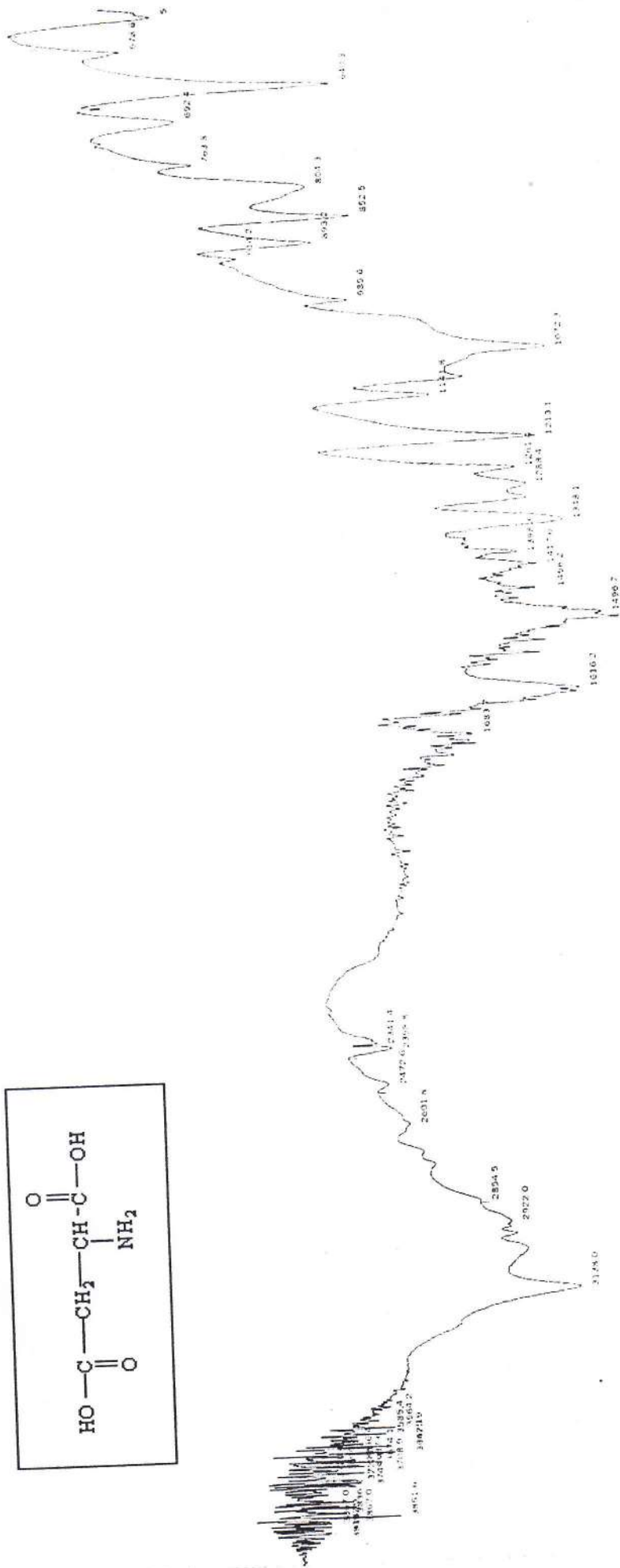


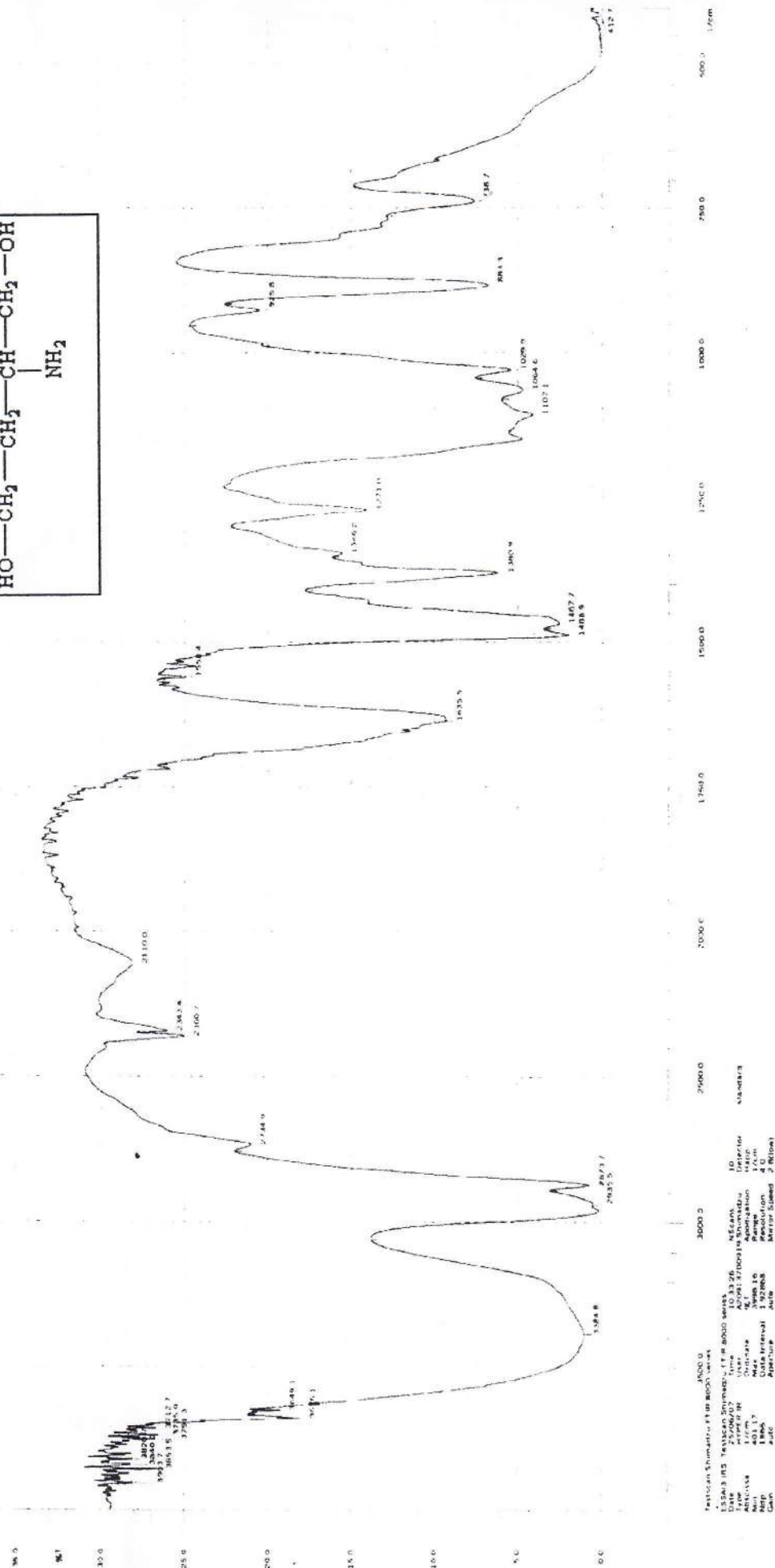
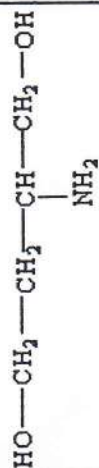
الملحق (4) : طيف - IR - لمركب الالانين



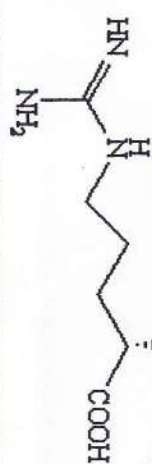
TestScan Shimadzu FTIR 8000 series
 ALANINOL 185 TestScan Shimadzu FTIR 8000 series
 Date 16/06/07 Time 09:11:08
 Type HyperIR File Scan No 10
 Resolution 4 cm⁻¹ Resolution 16 cm⁻¹
 Min 1800 Max 4000 Range 17cm
 Nop 1800 Data Interval 1.928cm
 Gain auto Mirror Speed 2 (times)

الملحق (5) : طيف IR - نتائج ارجاع مركب الألاتين

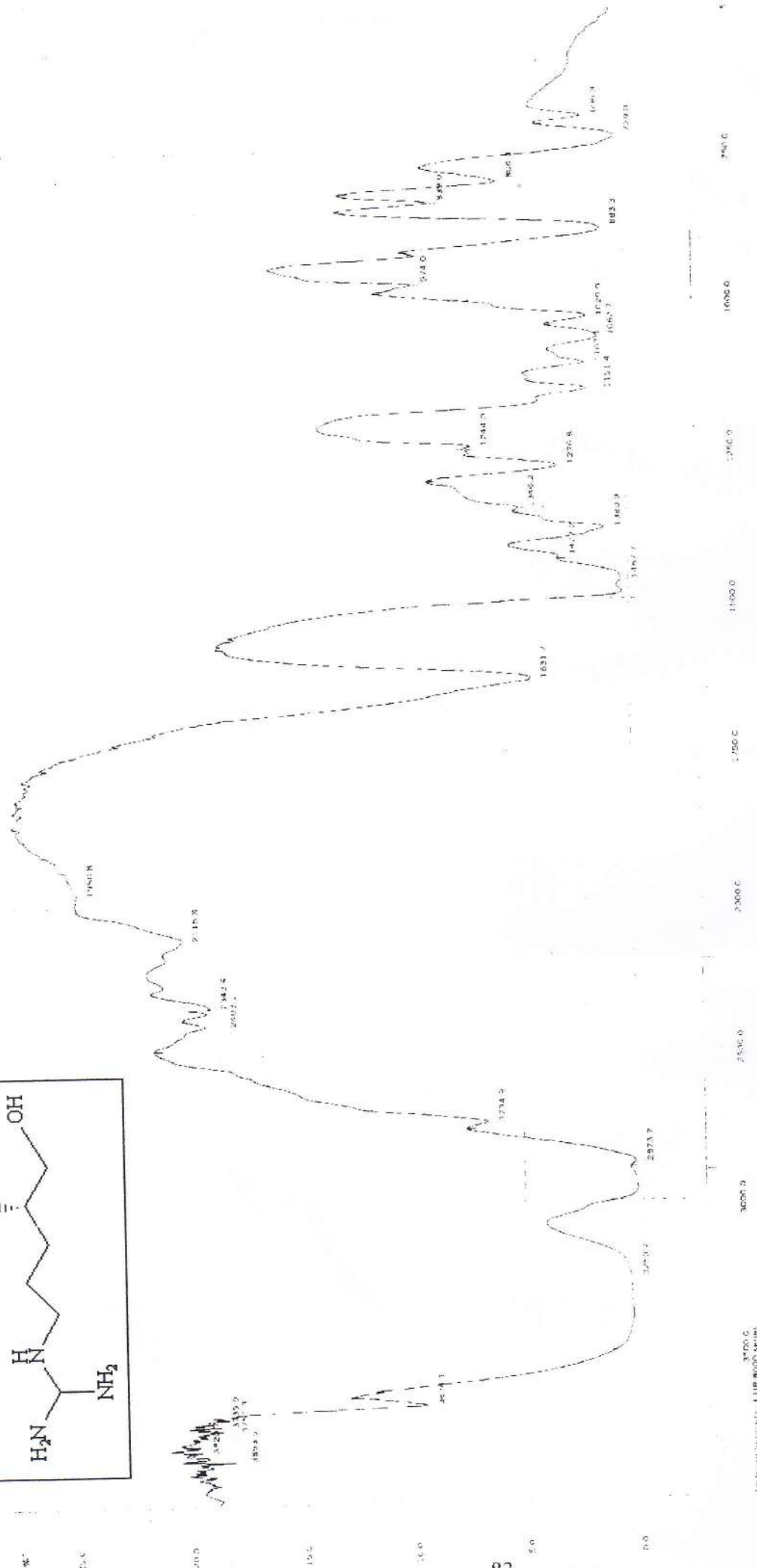
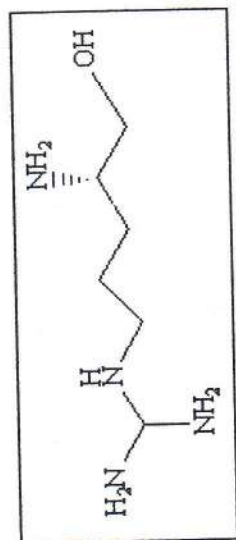
[illegible]



الملحق (7) : طيف - IR - لتأج إرجاع حمض الأسبارتيك



الملحق (8): طيف IR - لمركب الأرجينين



الملحق (9) : طيف IR – لنتائج إرجاع مركب الأرجينين