ID رقم

4

دراسة مقارنة للإرجاع الحفزي لوظائف عضوية

نمر شهرزاد

الأستاذ المؤطر:رحيم أم الخير ودريد محمد لحبيب

Chahrazadnemer94@gmail.com

الملخص

إن إرجاع بعض الوظائف العضوية يتطلب البحث عن طرق تجريبية آمنة ونظيفة وبتجهيزات بسيطة وبأقل التكاليف مع الحصول على مردود أكبروذلك لأجل التسهيل والمساهمة في تخليق مركبات جديدة ذات فعالية وذات تطبيقات في العديد من المجالات الطبية والصناعية، لذا يبقى دوما محل اهتمام وبحث واسع أمام الكيميائين.

ومن بين طرق الإرجاع يوجد الإرجاع بالهيدريدات في أوساط عضوية جافة جدا تتطلب شروط قاسية، إضافة إلى ذلك وجود العديد من النواتج مما يزيد في صعوبة الفصل. كما أن الإرجاع بالهدرجة المحفزة يتطلب مفاعل لتحمل الضغط العالي والحرارة المرتفعة حيث تعتبر هذه الطريقة قليلة الاستخدام لأنها ذات تكلفة عالية وتقوم بإرجاع الروابط المضاعفة والمركبات الأروماتية فقط،

لذا اقترحنا في هذه الدراسة طريقة لإرجاع معظم الوظائف العضوية باستخدام الهيدروجين الوليد الناتج من $NaBH_4$ من خلال تفاعلات سطحية في وسط مائي بشروط بسيطة. وسنتطرق أيضا إلى دراسة مقارنة بين هذه الطريقة المتمثلة في الارجاع بـ$NaBH_4$ في وجود محفز غير متجانس(Pd/C10%) مع الإرجاع بـPMHS في وسط عضوي بوجود محفز متجانس (TBAF).

الكلمات الدالة: إرجاع، $NaBH_4$، Pd/C، PMHS، TBAF.

Résume: La réduction des certains fonctions organiques nécessite une recherche des méthodes expérimentales sûres et propres. Avec des équipements simples moins couteux avec l'obtention d'un meilleur rendement afin de faciliter et de contribuer à la création de nouveaux composés efficaces et ayant des applications dans de nombreux domaines médicaux et industriels, c'est pour cela qu'il reste toujours un grand intérêt et une large recherche devant les chimistes.

Parmi les méthodes de réduction, Il existe ce qu'on appelle la réduction par l'hydrure dans milieux organiques très secs qui nécessitent des conditions durs, En outre; il existe de nombreux produits, ce qui rend la séparation plus difficile, ainsi que la réduction par l'hydrogénation catalytique nécessite une réaction résistante à la haute pression et à la chaleur élevée, cette méthode est peu utilisée car elle est très coûteuse et ne réductée uniquement que des doubles liaisons et des composés aromatiques. Nous avons donc suggéré dans cette étude pour retourner la plupart des fonctions organiques en utilisant l'hydrogène néonatal à partir de $NaBH_4$ travers des réactions de surface en milieu aqueux avec des conditions très simples. Nous envisagerons également une étude comparative entre la réduction du $NaBH_4$ en présence d'un catalyseur hétérogène (Pd/C10%) et la réduction par PMHS dans un milieu organique en présence catalyseur homogène (TBAF).

Mots- clés : Réduction , $NaBH_4$, Pd/C, PMHS, TBAF.

المقدمة

تعد تفاعلات الأكسدة والإرجاع من أهم التفاعلات الكيميائية في حياتنا اليومية ، فهي تحدث في معظم الأماكن من حولنا والبيئة المحيطة بنا، فالطعام الذي نأكله يتأكسد في أجسامنا ليمدنا بالطاقة اللازمة للحركة والعمل، ونحصل على التيار الكهربائي من البطاريات بعمليات الأكسدة والإرجاع، وكذلك السيارة والطائرة تتحركان بالطاقة الناتجة عن أكسدة الوقود.وكان أول تفاعل للأكسدة والإرجاع عندما إكتشف الإنسان النار بصدم صخرتين .

تعتبر تفاعلات الإرجاع مصدرا جيدا لتصنيع عدد كبير من المركبات العضوية، والذي يعرف في الكيمياء العضوية على أنه إضافة لجزيء الهيدروجين أو نزع لذرة هالوجين أو أوكسجين[1]، ويكون الإرجاع بطرق مختلفة منها: الإرجاع بالهيدريدات مثل: بوروهيدريد الصوديوم(NaBH4) في وجود ثلاثي أكسيد الموليبدان (MoO_3)، أو هيدريد الليثيوم ألمنيوم ($LiAlH_4$) في وجود محفز البوران (BH_3)[2]لإرجاع وظائف عديدة ، وأيضا هناك الإرجاع بالهدرجة بواسطة ثنائي الهيدروجين.

خلال التصنيع العضوي يتم الأخذ بعين الاعتبار الجانب الاقتصادي من خلال استعمال الطرق الأبسط والأسهل في التجهيز والأكثر أمان وأقل تكلفة . ففي هذا العمل تطرقنا إلى المقارنة بين طريقتين لإرجاع الأحماض الأمينية إلى كحولات أمينية، ووظيفة النيترو إلى أمينات، الطريقة الأولى هي الإرجاع بالهيدريدات المتمثلة في بوروهيدريد الصوديوم ($NaBH_4$) في وجود محفز البلاديوم على الكربون Pd/C، أما الطريقة الثانية هي: الإرجاع بمتعدد المثيل هيدروسيلوكسان (PMHS)في وجود محفز ملح الأمونيوم الرباعي TBAF.

المواد والأجهزة المستعملة

المواد

بوروهيدريد الصوديوم، البلاديوم على الكربون

الأحماض الأمينية: الغليسين- التيروسين

مركبات النترو: 4-نتروأنيلين، 3-نتروأنيلين، 2-نتروأنيلين

N-(مثيل فيروسينيل)2-نتروأنيلين

N-(مثيل فيروسينيل3-نتروأنيلين. N -(مثيل فيروسينيل)4-نتروأنيلين

فروسينيل نتروبنزن في الوضعيات الثلاثة أورثو وميتا وبارا.

الأجهزة

جهاز التبخير الدوار
جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) جهاز الرج والتسخين
جهاز قياس قرائن الإنكسار
جهاز قياس الـPH

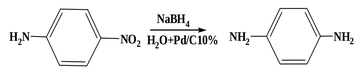
طريقة العمل

قمنا في هذا العمل بإرجاع وظيفة النترو إلى أمين وإرجاع الأحماض الأمينية إلى كحولات أمينية، أخذت طريقة العمل من مذكرتين ماجستير [3]،[4].

الإرجاع بالهيدروجين الوليد(إستعمال $NaBH_4$ في وسط مائي بوجود محفز غير متجانس)

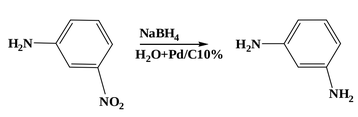
طريقة العمل لإرجاع 4-نيتروأنيلين:

وضعنا 0.05غرام من Pd/C في أرلينة ثم أضفنا إليه 5 مليلتر من الماء مع القيام بالرج المغناطيسي. وأيضا نذيب0.224 غرام من بارا نيتروأنيلين. 1.63ملي مول) في بيشر ثم القيام بتذويبه في 5مليلتر من الإيثانول، نخلط المحلولين السابقين مع مواصلة الرج المغناطيسي بعد ذلك إضافة 0.12 غرام من NaBH4 على شكل دفعات، ثم ترك المزيج مع تغطية الأرلينة لمدة 15 دقيقة في درجة الحرارة العادية. قمنا بمتابعة التفاعل بالصفائح الرقيقة (هلام السليس كطور ثابت أما الطور المتحرك فهو ثنائي كلوروميثان–ايثر دو بترول2/1)حيث وضحت لنا وجود مركب جديد ذو فرق مسير R_f=0.22يختلف عن فرق مسير المتفاعل R_f=0.18 ، ثم رشحنا المحلول للتخلص من Pd/C.تركنا المزيج ليلة كاملة لاحظنا تشكل بلورات في المحلول قمنا بالترشيح كانت البلورات ذات لون برتقالي ،ثم قمنا بتبخير الإيثانول بعدها القيام بالإستخلاص سائل-سائل للمزيج بعد ضبط PH الوسط بثنائي كلورو ميثان مرة واحدة عند PH=1 لنزع المتبقي من المتفاعل ثم الإستخلاص أربع مرات وذلك بعد ضبط PH الوسط عند PH=13 من أجل الحصول على الناتج المتوقع.

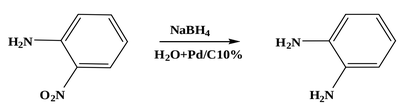


الشكل (1):إرجاع 4-نتروأنيلين إلى 4،1- ثنائي أمين بنزن

وقمنا بارجاع كل من 3-نتروأنيلين و 2-نيتروأنيلين بنفس الطريقة السابقة



الشكل (2): إرجاع 3-نتروأنيلين إلى 3،1-ثنائي أمين بنزن

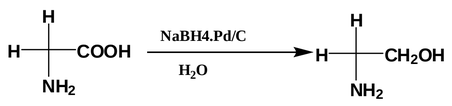


الشكل (3): إرجاع 2-نتروأنيلين إلى 2،1-ثنائي أمين بنزن

إرجاع الغليسين :

نضع 0.05 غرام منPd/C مع 5مليليتر من الماء في أرلينة مع القيام بالرج المغناطيسي، ومن جهة أخرى تمت إذابة (غ0.122-1.63مليمول) من الغليسين في 10مليلتر من الماء مع الرج ثم نقوم بمزج الخليطين بعدها إضافة 0.12 غ من$NaBH_4$ على شكل دفعات مع تغطية الأرلينة لمنع خروج غاز الهيدروجين، التفاعل يبقى 15 د في درجة حرارة الغرفة بعدها قمنا بالتأكد من سير التفاعل بواسطةCCM فلاحظنا وجود مركب جديد .

بعد عملية الترشيح أجرينا الاستخلاص بواسطة ثنائي كلورو ميثان مرة واحدة بعد ضبطPHالوسط عندPHi=6.06 من أجل التخلص من المتبقي وقمنا بتبخير المذيب بعد التجفيف باستعمال $MgSO_4$ ثم الإستخلاص ثلاث مرات بعد ضبط PH الوسط عند PH=9.5 لإستخراج الناتج المتوقع وقمنا بتبخير المذيب مرة أخرى بعد التجفيف، كان الناتج عبارة عن مادة صلبة وشمعية.



الشكل(): إرجاع الغليسين إلى غليسنول

النتائج والمناقشة

في هذه الدراسة قمنا بإرجاع بعض الوظائف العضوية بـ$NaBH_4$ في وجود محفز متجانس Pd/C حيث أن النتائج موضحة في الجدول(1)

المواد	الغليسين	التيروسين	2-نتروأنيلين	3-نيتروأنيلين	4-نيتروأنيلين
المردود %	7.35	2.72	11.42	17.15	32.25

- مناقشة النتائج حسب السلسلة الجانبية في الأحماض الأمينية المرجعة:

نلاحظ أن مردود التفاعل كان ضعيف جدا خاصة حمض التيروسين ربما لوجود سلسلة جانبية مانحة مقارنة بحمض الغليسين الذي لا يحتوي على سلسلة جانبية.

- مناقشة النتائج حسب تغير موضع وظيفة النترو في مركب الأنيلين:

نلاحظ في إرجاع 2-نتروأنيلينو3-نتروأنيلين و4-نتروأنيلين أن هناك تزايد بالترتيب في المردود (32.25-17.15-11.42) ربما راجع إلى الإعاقة الفراغية تكون كبيرة عند2-نتروأنيلين وتتناقص هذه الإعاقة عند ميتا وبارا وأيضا لوجود تأثير ميزوميري مانح في وظيفة الأمين والترافق مع الحلقة البنزينية .

وكدراسة مقارنة بين هذه الطريقة وطريقة الإرجاع الوظائف العضوية بـPMHS- في وسط عضوي بوجود محفز متجانس TBAFوالتي تتطلب مدة التفاعل أكثر من 16 ساعة، وضرورة وجود THF، وأيضا ارتفاع ثمن المرجع على عكس طريقة الإرجاع بـ$NaBH_4$ تستغرق مدة التفاعل 15دقيقة وتجهيز بسيط وأكثر أمان والمذيب يكون وسط مائي

لكن بمقارنة مردود التفاعل في إرجاع الأحماض الأمينية بطريقة التحفيز غير المتجانس حيث كان المردود ضعيف جدا إلا أنه كان جيد حيث يتجاوز 50%في طريقة الإرجاع بـPMHS

الخلاصة

تم إرجاع وظيفة النترو وبعض الأحماض الأمينية بطريقة الإرجاع بالهيدريدات المتمثل في $NaBH_4$في وجود محفز غير متجانس وظروف مائية وبتجهيزات بسيطة، وكانت النتيجة بالنسبة لمركبات الأنيلين المستبدلة بوظيفة النترو أحسن من نتائج الإرجاع في الأحماض الأمينية، حيث كانت نتائج هذه الأخيرة خلال الإرجاع بواسطةPMHS في وجود المحفز المتجانسTBAF والوسط العضوي THF جيدة.

وسنواصل عملنا بإرجاع مركبات عضوية أخرى مع ضبط الشروط التجريبية و تطبيق الشروط المثلى.

المراجع

[1]-J. Mc.Murry . "Chimie Organique les grands principes",(2000) .Ed.Dunod , Paris , 129

[2]- Gage, J.R.; Evans, D.A. *Org. Synth.* (1989), 68, 77.

[3]- أ. رحيم ؛ "*رسالة ماجستير*"، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2002.

[4]- س. بلحكل ، "*رسالة ماجستير*"، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2003.