

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء عضوية

من إعداد: نمر شهرزاد

بعنوان

## دراسة مقارنة للإرجاع الحفزي لوظائف عضوية

نوقشت علنا يوم: 2018/06/13 أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ محاضر (ب)	بن زاهي خديجة
مناقشا	أستاذ محاضر (أ)	عطية سالم
مقررا	أستاذ محاضر (أ)	رحيم أم الخير
مساعد مشرف	دكتوراه	دريد محمد الحبيب

السنة الجامعية : 2017 / 2018

## شكر

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك، ولا يطيب النهار إلا بطاعتك، ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك، ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك، لك الشكر والحمد حمدا كثيرا كما ينبغي لجلال وجهك الكريم وعظيم

سلطانك

الشكر أولا وأخيرا لله سبحانه وتعالى على إمدادي بالقوة والعزيمة لإتمام وإنجاز هذا البحث أما بعد:

أتقدم بالشكر الجزيل إلى أمي الحبيبة الغالية وأبي العزيز إلى من كلهم الله بالهبة والوقار وكانا حافظا لي على مواصلة دراستي، لذا أطرز من خيوط الشمس اللامعة حروف شكر ومن ماء الذهب عرفان لحرصهم الدائم بالدعاء لي وتشجيعي.

كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذة أم الخير رحيم والأستاذ دريد محمد الحبيب على إشرافهما على هذا

البحث

أتقدم بالشكر إلى الأستاذ عطية سالم والأستاذة بن زاهي خديجة لقبولهم مناقشتي ومشاركتي في هذا

العمل

كما أشكر الدكتور لخضر صخري على مساعدته لي وأشكر كذلك الدكتور دندوقي حسين وأتقدم بالشكر إلى عمال المخبر على رأسهم السيد مكايي رمضان وعباس خضراوي والسيدة أسماء وأنيسة وحنان.

وأشكر كل عمال المكتبة. أشكر إخواني واخواتي وزوجات أخوي كما أتقدم بالشكر إلى الصديقة والأخت والأستاذة صيد سهام والتي لا أنسى وفتتها معي وأشكر كذلك خطيبي حمزة صوالح وزميلي الذي ساعدني كثيرا مسعودي عبد الجبار وأشكر كذلك قريشي مارية وأشكر كل زملائي و أصدقائي أخص بالذكر سعدي حومدي و وردة الصيد صفاء بن حامد وبن راس أمينة ريان بن قرية مبروكة وابتسام نايلي ومحمد عدنان بن ساسي كما أشكر مقدم إيمان وزوجها عماري سليم على مساعدتهما

ومساندتهما لي وأشكر كذلك إبنة عمتي رانيا قدوري

وأشكر أحلام عميرات وعاشوراء ونفيسة.

أشكر كل من ساعدني من قريب ومن بعيد

## قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
الشكل (1)	الإرجاع بنزع ذرات هالوجين	3
الشكل (2)	الإرجاع بنزع أكسجين	3
الشكل (3)	آلية إرجاع الرابطة المضاعفة كربون-كربون في وجود غاز الهيدروجين والبلاتين	5
الشكل (4)	إرجاع الرابطة المضاعفة بواسطة ثنائي الإيميد	5
الشكل (5)	مخطط تفاعل LAH مع الماء	6
الشكل (6)	إرجاع الرابطة المضاعفة به $\text{NaBH}_4$	7
الشكل (7)	إرجاع الإيمين إلى أمين بواسطة $\text{NaBH}_4$	7
الشكل (8)	إرجاع وظيفة الأستر إلى كحول به $\text{NaBH}_4$	8
الشكل (9)	إرجاع هاليد الأسيل إلى كحول أولي به $\text{NaBH}_4$	8
الشكل (10)	إرجاع الستون إلى كحول ثانوي	8
الشكل (11)	إرجاع الألكهيد إلى كحول بواسطة $\text{NaBH}_4$	8
الشكل (12)	إرجاع المشتقات الهيدروجينية إلى ألكان	9
الشكل (13)	إرجاع وظيفة الأستر إلى كحول	9
الشكل (14)	إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية إلى كحول	10
الشكل (15)	إرجاع الكيتونات باستعمال PMHS بوجود TBAF	10
الشكل (16)	إرجاع الكربونيل إلى كحول	11
الشكل (17)	إرجاع كلوريد الأريل إلى ألكانات	11
الشكل (18)	إرجاع نيترو بنزن إلى أنيلين	12
الشكل (19)	إرجاع وظيفة النترو الأروماتية والأليفاتية إلى أمينات	12
الشكل (20)	إرجاع مجموعة النترو الأروماتية باستعمال PMHS بوجود أسيتات البلاديوم	13
الشكل (21)	إرجاع وظيفة النترو بواسطة الحديد	13
الشكل (22)	إرجاع وظيفة النترو بواسطة الأمونيوم	13
الشكل (23)	إرجاع وظيفة النترو بـ $\text{H}_2$ و $\text{CuSiO}_2$	13
الشكل (24)	إرجاع وظيفة النترو الأروماتية إلى أمينات بـ $\text{H}_2$ و Pd/C	14
الشكل (25)	إرجاع وظيفة النترو بواسطة $\text{NaH}_2\text{PO}_2$	14
الشكل (26)	إرجاع وظيفة النترو إلى أمينات بواسطة $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	14
الشكل (27)	إرجاع وظيفة النترو إلى أمينات بواسطة فورمات الأمونيوم	15
الشكل (28)	إرجاع الأמיד إلى أمين أولي بواسطة $\text{NaBH}_4$	15

15	إرجاع الأמיד إلى أمين أولي بواسطة $\text{LiBH}_4$	الشكل (29)
15	إرجاع الأמיד إلى أمين أولي بواسطة $\text{BH}_3$	الشكل (30)
16	إرجاع النتريلات إلى أمينات بواسطة $\text{NaBH}_4$	الشكل (31)
16	إرجاع النتريلات إلى أمينات بواسطة $\text{LiAlH}_4$	الشكل (32)
16	إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية بواسطة $\text{LiAlH}_4\text{CN}$	الشكل (33)
17	إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية بواسطة $\text{NaBH}_4$	الشكل (34)
17	إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية بواسطة $\text{BH}_3\text{-DMS}$	الشكل (35)
17	إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية بواسطة $\text{PMHS}$	الشكل (36)
18	إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية الأليفاتية والأروماتية بـ $\text{TMS}$	الشكل (37)
18	إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة $\text{NaBH}_4$ بوجود $\text{H}_2\text{SO}_4$	الشكل (38)
19	إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة $\text{NaBH}_4$ بوجود اليود	الشكل (39)
20	تفاعل إرجاع N- (فيروسينيل مثيل) 2- نيتروانيلين إلى N- (فيروسينيل مثيل) 2.1-ثنائي أمين بنزن	الشكل (40)
21	آلية تفاعل $\text{NaBH}_4$ مع الماء	الشكل (41)
22	آلية التفاعل إرجاع وظيفة النترو إلى أمينات	الشكل (42)
22	تفاعل إرجاع N- (فيروسينيل مثيل) 4- نيتروانيلين إلى N- (فيروسينيل مثيل) 4.1-ثنائي امين بنزن	الشكل (43)
23	تفاعل إرجاع N- (فيروسينيل مثيل) 3- نيترو انيلين إلى N- (فيروسينيل مثيل) 3.1-ثنائي امين بنزن	الشكل (44)
23	تفاعل إرجاع 4- نيتروانيلين إلى 4.1-ثنائي أمين بنزن	الشكل (45)
24	تفاعل إرجاع 2-نترو انيلين بواسطة $\text{NaBH}_4$ و $\text{Pd/C}_{10\%}$	الشكل (46)
24	تفاعل إرجاع 3-نترو انيلين بواسطة $\text{NaBH}_4$ و $\text{Pd/C}_{10\%}$	الشكل (47)
25	تفاعل إرجاع N- فنيل فورماميد إلى N-مثيل انيلين	الشكل (48)
26	آلية الإرجاع الحفزي لوظيفة الأמיד إلى أمين	الشكل (49)
26	تفاعل إرجاع N- فنيل أسيتاميد إلى N-إيثيل انيلين	الشكل (50)
27	إرجاع N- ( فيروسينيل مثيل امينو) 4- بنزو نتريل بـ $\text{NaBH}_4$ و $\text{Pd/C}_{10\%}$	الشكل (51)
28	آلية إرجاع النتريل إلى أمين أولي بـ $\text{NaBH}_4$ و $\text{Pd/C}_{10\%}$ .	الشكل (52)
28	تفاعل إرجاع أمينو بنزو نتريل بـ $\text{NaBH}_4$ و $\text{Pd/C}_{10\%}$	الشكل (53)
29	تفاعل إرجاع (S) حمض 2-أمينو-3- فنيل بروبانويك إلى (S) 2-أمينو-3- فنيل بروبان-1- أول	الشكل (54)
30	آلية تفاعل إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية بـ $\text{NaBH}_4$ و $\text{Pd/C}_{10\%}$	الشكل (55)

30	تفاعل إرجاع حمض 2-أمينو إيثانويك بـ $\text{NaBH}_4$ و $\text{Pd/C}_{10\%}$	الشكل (56)
30	تفاعل إرجاع حمض (S)-أمينو-4-(مethyl ثيو) بوتانويك بـ $\text{NaBH}_4$ و $\text{Pd/C}_{10\%}$	الشكل (57)

## قائمة الجداول

رقم الجدول	العنوان	الصفحة
1	يوضح نتائج إرجاع بعض الأحماض الأمينية ومردودها بـ $\text{KBH}_4$	19
2	يوضح مردود تفاعل المركبات الناتجة	30
3	يوضح كمية المواد الناتجة عن تفاعل الإرجاع.	31
4	يوضح نتائج إرجاع بعض المركبات بطريقة $\text{PMHS-TBAF}$ وطريقة $\text{NaBH}_4\text{-Pd/C}_{10\%}$	32
5	يشمل جميع المذيبات التجارية المستخدمة في هذا العمل	33
6	يشمل جميع المواد التجارية المستخدمة في هذا العمل	34

## قائمة الرموز

الرمز	الإسم
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	بوروهيدريد الصوديوم
<b>NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub></b>	هيبوفوسفيت الصوديوم
<b>InBr<sub>3</sub></b>	ثلاثي بروم إنديوم
<b>BiCl<sub>3</sub></b>	ثلاثي كلورو البيسموت
<b>CoCl<sub>2</sub></b>	ثنائي كلور الكوبالت
<b>THF</b>	رباعي هيدروفوران
<b>PMHS</b>	متعدد المثلث هيدرو سيلوكسان
<b>Pd/C</b>	البلاديوم على الكربون
<b>TBAF</b>	ملح الأمونيوم الرباعي
<b>HCOONH</b>	فورمات الأمونيوم
<b>Pd(oAc)<sub>2</sub></b>	أسيئات البلاديوم
<b>LiBH<sub>4</sub></b>	بورو هيدريد الليثيوم
<b>BH<sub>3</sub></b>	ثلاثي هيدرو بوران
<b>ZrCl<sub>4</sub></b>	رباعي كلور الزركونيوم
<b>LiAlH<sub>4</sub></b>	هيدريد الليثيوم ألومنيوم
<b>LiAlH<sub>4</sub>CN</b>	سيانو هيدريد الليثيوم ألومنيوم
<b>BTHF</b>	معقد البوران-رباعي هيدروفوران
<b>KF</b>	فلوريد البوتاسيوم
<b>BF<sub>4</sub></b>	رباعي فلوريد البوران
<b>NiCl<sub>2</sub></b>	ثنائي كلور النيكل
<b>KOH</b>	هيدروكسيد البوتاسيوم
<b>TMDS</b>	رباعي مثلث ثنائي سيلوكسان
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	حمض السلفوريك
<b>AlCl<sub>3</sub></b>	ثلاثي كلور الألومنيوم
<b>KBH<sub>4</sub></b>	بورو هيدريد البوتاسيوم
<b>PtO<sub>2</sub></b>	ثنائي أكسيد البلاتين

1	مقدمة	
	الجزء النظري	
	الفصل الأول: عموميات حول الإرجاع	
3	تعريف الأكسدة والإرجاع	1
3	طرق الإرجاع	2
3	الإرجاع بالمعادن	1.2
4	الإرجاع بإضافة الهيدروجين	2.2
4	الهدرجة المحفزة	1.2.2
5	إعادة توزيع الهيدروجين	2.2.2
5	الإرجاع بالهيدريدات المعقدة	3.2
6	بعض الدراسات حول الإرجاع بالهيدريدات المعقدة	1.3.2
6	الإرجاع بـ $\text{NaBH}_4$	1.1.3.2
7	إرجاع الرابطة المضاعفة	أ
7	إرجاع الأسترات	ب
8	إرجاع مجموعة هاليدات الأسيل إلى كحول	ج
8	إرجاع السيتون	د
8	إرجاع الألدهيدات	هـ
9	الإرجاع بـ $\text{LiAlH}_4$	2.1.3.2
9	إرجاع المشتقات الهالوجينية	أ
9	إرجاع الأسترات	ب
9	إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية	ج
10	الإرجاع بـ $\text{PMHS}$	3.1.3.2
10	إرجاع الكيتونات	أ
11	إرجاع المشتقات الهالوجينية	ب
	الفصل الثاني	
	بعض الدراسات حول إرجاع وظيفة النترو، الأميد، النتريل والأحماض الأمينية	
12	دراسات حول إرجاع وظيفة النترو إلى أمينات	1
12	الإرجاع بـ $\text{NaBH}_4$	1.1
12	الإرجاع بـ $\text{PMHS}$	2.1
13	الإرجاع باستعمال المعادن	3.1



14	الإرجاع بالهدرجة	4.1
14	الإرجاع بـ $\text{NaH}_2\text{PO}_2$	5.1
14	إرجاع وظيفة النترو بفورمات الأمونيوم	6.1
15	بعض الدراسات حول إرجاع الأميدات	2
15	الإرجاع بواسطة $\text{NaBH}_4$	1.2
15	الإرجاع بواسطة $\text{LiBH}_4$	2.2
15	الإرجاع بواسطة $\text{BH}_3$	3.2
16	بعض الدراسات حول إرجاع النتريلات	3
16	الإرجاع بواسطة $\text{NaBH}_4$	1.3
16	الإرجاع بواسطة $\text{LiAlH}_4$	2.3
16	بعض الدراسات حول إرجاع المجموعة الكربوكسيلية	4
16	الإرجاع بـ $\text{LiAlH}_4$	1.4
17	الإرجاع بـ $\text{NaBH}_4$	2.4
17	الإرجاع بواسطة البوران	3.4
17	الإرجاع بواسطة PMHS	4.4
18	الإرجاع بـ TMS	5.4
18	بعض الدراسات حول إرجاع الأحماض الأمينية	5
18	الإرجاع بـ $\text{NaBH}_4$	1.5
18	باستعمال حمض السلفوريك	1.1.5
18	باستعمال ثنائي اليود	2.1.5
19	الإرجاع بواسطة $\text{KBH}_4$	2.5
الجزء العملي		
الفصل الأول النتائج والمناقشة		
20	تحضير الأمينات العطرية	1
20	إرجاع وظيفة النترو	1.1
20	إرجاع N-(فيروسينيل مثيل) 2- نيترو انيلين إلى N-(فيروسينيل مثيل) 2.1-ثنائي أمين بنزن	1.1.1
21	آلية تكوين الهيدروجين الوليد والمتمثلة في آلية تفاعل $\text{NaBH}_4$ مع الماء	
22	آلية التفاعل للإرجاع الحفزي (الهدرجة الحفزية) لوظيفة النترو بثنائي الهيدروجين	
22	إرجاع N- (فيروسينيل مثيل) 4- نيترو انيلين إلى N-(فيروسينيل مثيل) 4.1-ثنائي أمين بنزن	2.1.1
23	إرجاع N- (فيروسينيل مثيل) 3- نيترو انيلين إلى N- (فيروسينيل مثيل) 3.1-ثنائي أمين بنزن	3.1.1
23	إرجاع 4-نترو انيلين	4.1.1
24	تفاعل 2-نترو انيلين	5.1.1
24	تفاعل 3-نترو انيلين	6.1.1

25	إرجاع وظيفة الأמיד	2.1
25	إرجاع N-فنيل فورماميد (الفورمانليد)	1.2.1
25	آلية التفاعل الخاصة بإرجاع الأميدات	
26	إرجاع N-فنيل أسيتاميد	2.2.1
27	إرجاع النتريلات	3.1
27	إرجاع N- ( فيروسنيل مثيل امينو ) 4-بنزو نتريل	1.3.1
27	آلية التفاعل للإرجاع الحفزي (الهدرجة الحفزية) لوظيفة النتريل بثنائي الهيدروجين	
28	تفاعل أمينو بنزو نتريل في المواضع الثلاثة أورثو وميتا وبارا	2.3.1
29	إرجاع الأحماض الأمينية إلى كحولات أمينية	2
29	إرجاع (S) حمض-2-أمينو-3-فنيل بروبانويك (فنيل ألانين)	1.2
29	آلية التفاعل العامة المقترحة في إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية	
30	إرجاع حمض-2-أمينو إيثانويك (غليسين)	2.2
31	إرجاع حمض (S)-أمينو-4-(مثيل ثيو) بوتانويك (الميثيونين)	3.2
32	المقارنة بين طريقة الإرجاع الحفزي غير المتجانس $\text{NaBH}_4\text{-Pd/C}$ والمتجانس $\text{PMHS-TBAF}$	3
32	الإرجاع بواسطة $\text{PMHS-TBAF}$	1.3
32	الإرجاع بواسطة $\text{NaBH}_4\text{-Pd/C}_{10\%}$	2.3
الفصل الثاني خطوات العمل التجريبي		
33	التقنيات والأجهزة المستخدمة	1
34	المذيبات المستخدمة	2
35	المواد المستخدمة	3
35	خطوات العمل	4
46	خلاصة عامة	
47	المراجع	
	الملحق	
	الملخص	

مقدمة عامة

## مقدمة عامة:

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، نحصل على التيار الكهربائي من البطاريات بعمليات الأكسدة والإرجاع، كذلك السيارة والطائرة تتحركان بالطاقة الناتجة عن أكسدة الوقود. كان أول تفاعل للأكسدة والإرجاع عندما إكتشف الإنسان النار بصدمة صخرتين.

تعتبر تفاعلات الإرجاع مصدرا جيدا لتصنيع عدد كبير من المركبات الكيميائية العضوية، الذي يعرف في الكيمياء العضوية على أنه إضافة لذرة هيدروجين على الأقل أو نزع لذرة هالوجين أو أوكسجين [1] وهو عكس تفاعل الأكسدة، تكون تفاعلات الإرجاع بطرق عديدة ومختلفة نذكر منها الإرجاع بالهيدريدات المعقدة وأكثرها انتشارا واستعمالا هو بوروهيدريد الصوديوم ( $\text{NaBH}_4$ ) المعروف بالانتقائية العالية حيث أنه في وجود ثنائي اليود ( $\text{I}_2$ ) يمكن من إرجاع الأسترات والأميدات والأحماض الأمينية [2] وأيضا في وجود رباعي كلور الزركونيوم ( $\text{ZrCl}_4$ ) لإرجاع وظيفة النترو الأليفاتية والأروماتية [3]، ومرجع آخر لا يقل أهمية عن المرجع الأول يتمثل في هيدريد الليثيوم ألنيوم ( $\text{LiAlH}_4$ ) لإرجاع الوظيفة الكربوكسيلية والمشتقات الهالوجينية والأسترات في وجود الإيثر ( $\text{OEt}_2$ ) [4] وهذا النمط من الهيدريدات المعدنية ذو فعالية عالية حيث يرجع أغلب الوظائف العضوية لكنه غير إنتقائي، أيضا هناك طريقة الإرجاع بالهدرجة المحفزة بواسطة ثنائي الهيدروجين تستعمل هذه الطريقة في الغالب لإرجاع الروابط الثنائية والثلاثية لكنها تعتبر خطيرة في بعض الأحيان.

خلال أي عملية تصنيع عضوي يتم الأخذ بعين الاعتبار الجانب الاقتصادي والجانب الأمني من خلال استعمال الطرق الأبسط والأسهل في التجهيز والأكثر أمان وأقل تكلفة.

ففي هذا العمل تطرقنا إلى الإرجاع بواسطة بورو هيدريد الصوديوم ( $\text{NaBH}_4$ ) في وجود محفز غير متجانس المتمثل في البلاديوم على الكربون ( $\text{Pd/C}_{10\%}$ ) في وسط مائي وبتجهيزات بسيطة وأمنة حيث قمنا بإرجاع وظيفة النترو الأروماتية إلى أمينات وأيضا قمنا بإرجاع وظيفة الأמיד إلى أمين وإرجاع بعض الأحماض الأمينية إلى كحولاتها الموافقة لكن كانت ذات مردود ضعيف جدا ربما تتطلب شروط تجريبية أخرى وقمنا أيضا بإرجاع وظيفة النتريل في المركبات الأروماتية إلى أمينات، أيضا تطرقنا في هذا البحث إلى المقارنة بين طريقتين للإرجاع الطريقة السابقة وطريقة الإرجاع بمتعدد المثل هيدروسيلوكسان ( $\text{PMHS}$ ) في وجود محفز متجانس المتمثل في ملح الأمونيوم الرباعي  $\text{TBAF}$  في وسط عضوي ( $\text{THF}$ ).

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

الجانب النظري يحتوي على فصلين:

الفصل الأول: يشمل عموميات حول الإرجاع.

الفصل الثاني: بعض الدراسات السابقة حول إرجاع وظيفة النيترو، إرجاع الوظيفة الكريوكسيلية في الأحماض

الأمينية، وظيفة الأמיד، ووظيفة النتريل.

الجانب العملي يشمل الدراسة التجريبية وهو يتضمن فصلين:

الفصل الأول: النتائج ومناقشتها.

الفصل الثاني: خطوات العمل التجريبي.

اختتمت المذكرة بخلاصة عامة تلخص أهم النتائج ثم المراجع المعتمدة في إنجاز هذا العمل ثم الملحقات

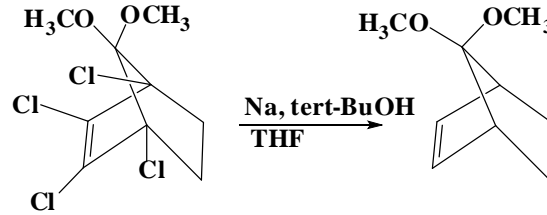
التي تتضمن أشكال الأطياف للمواد المتفاعلة والنااتجة.

الجزء النظري

عموميات حول الإرجاع

### 1- تعريف الأكسدة والإرجاع:

تم تعريف الأكسدة في الكيمياء اللاعضوية على أنها عبارة عن فقد للإلكترونات، أما الإرجاع فهو عبارة عن اكتساب للإلكترونات، وفي الكيمياء العضوية تفاعل الأكسدة يتم فيه حذف للهيدروجين أو إضافة هالوجين أو أكسجين [1]. والإرجاع هو تفاعل يتم من خلاله إضافة هيدروجين أو نزع هالوجين كما هو موضح في الشكل (1) [5]. أو نزع أكسجين حسب الشكل (2) [6].



الشكل (1): الإرجاع بنزع ذرات هالوجين



الشكل (2): الإرجاع بنزع ذرة أكسجين

### تعريف آخر للإرجاع:

هو تحول وظيفي في سلسلة كربونية ثابتة مع خفض لمستوى الأكسدة إما بنزع أكسجين (حمض كربوكسيلي ← ألدهيد) أو بضم ذرة هيدروجين (ألدهيد ← كحول) [7].

### 2- طرق الإرجاع:

هناك طرق عديدة للإرجاع، حيث أن الإرجاع قد يحدث على ذرة الكربون أو على ذرة مغايرة والأكثر دراسة هي آليات الإرجاع على ذرة الكربون، وأهم الطرق نذكر منها:

#### 1.2- الإرجاع بالمعادن:

المعادن هي عبارة عن ذرات سهلة التأكسد، لذا يمكن أن تساهم في إرجاع مركبات عضوية عديدة ومن بين هذه المعادن: الرودينيوم [8]، البلاديوم، النيكل، البلاتين، النحاس [9]، والإرجاع بالمعادن يتطلب حضور مانحات للبروتونات التي تساعد على تعديل المركبات الأيونية الوسيطة [10].



## 2.2- الإرجاع بإضافة الهيدروجين:

## 1.2.2- الهدرجة المحفزة:

تعتبر هذه الطريقة الأكثر انتشارا واستعمالا لإضافة ثنائي الهيدروجين على الرابطة المضاعفة كربون-كربون، والمحفزات الأكثر شيوعا هي أشكال مختلفة من المعادن الإنتقالية خصوصا البلاتين، النيكل، الرودينيوم، النحاس، تكون هذه المعادن صلبة وناعمة، بحيث تحدث تفاعلات الهدرجة على سطح أحد هذه المعادن المدمص على حامل خامل وغالبا ما يكون الكربون أو الألومينا، ويمكن أن يحدث هذا النوع من الإرجاع في هدرجة مجموعات وظيفية أخرى [11] .

إيجابيات وسلبيات هذه الطريقة [12]،[13]:

## إيجابياتها:

1- مردود جيد.

2- تتم تفاعلات هذه الطريقة بشكل سريع وواضح.

## سلبياتها:

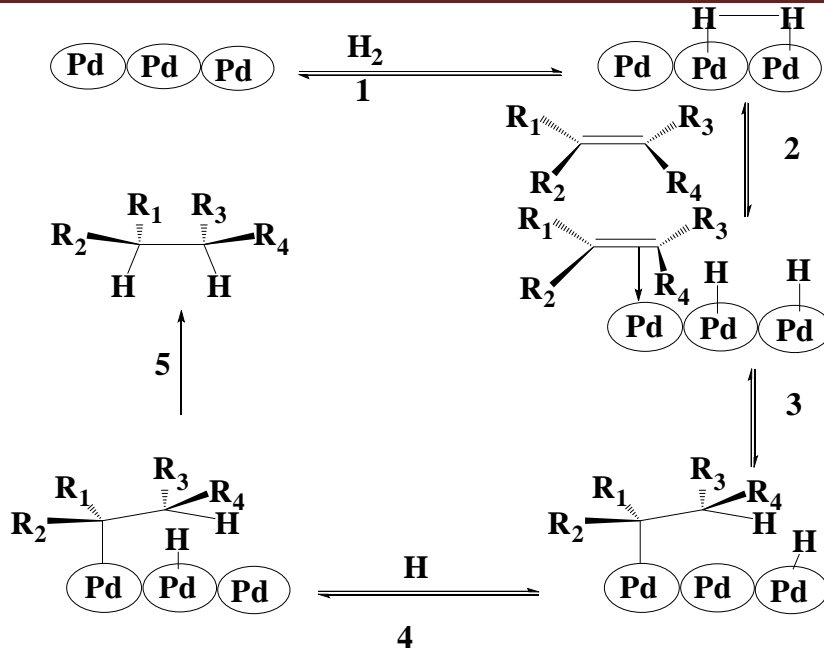
1- تستغرق وقت طويل.

2- تتطلب ضغط عالي.

3- تستعمل غاز الهيدروجين الخطر وهو غاز متفجر.

4- تفاعلات ناشرة للحرارة تسبب خطورة على العامل.

تتم تفاعلات الهدرجة عادة على الرابطة المضاعفة مثال على ذلك إرجاع الرابطة المضاعفة كربون-كربون بثنائي الهيدروجين والبلاتين والبلاديوم على الكربون [14] وآلية التفاعل موضحة في الشكل(3).

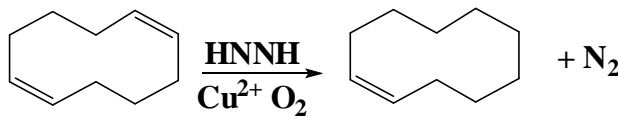


الشكل(3): آلية إرجاع الرابطة المضاعفة كربون-كربون في وجود غاز الهيدروجين والبلاتين.

### 2.2.2- إعادة توزيع الهيدروجين:

تتم هذه الميكانيكية من خلال عمليتين متكاملتين وهما الهدرجة ونزع الهيدروجين أو تحويل الهيدروجين بين جزيئتين ينفصل الهيدروجين عن أحدهما وينضم إلى الآخر، تحتل هذه العمليات مركزا هاما في تصنيع النواتج البترولية كما تستخدم في التخليق العضوي [15].

ومثال على ذلك ثنائي الإيميد الذي يعتبر مانح لهيدروجين غير مستقر الذي بدوره يساهم في إرجاع الرابطة المضاعفة كربون-كربون كما هو موضح في الشكل (4) [16]، ويمكن أيضا إرجاع مجموعات وظيفية أخرى كمجموعة النيترو والنتريل .



الشكل(4): إرجاع الرابطة المضاعفة بواسطة ثنائي الإيميد

### 3.2- الإرجاع بالهيدريدات المعقدة:

انتشر هذا النوع من المرجعات عام 1947، من أهمها الهيدريدات المعدنية المعقدة التي اكتشفت في الحقيقة عام 1942 من طرف Brown و Schlessing [17] وهي: هيدريد الليثيوم ألومنيوم  $LiAlH_4$  وبورو هيدريد الصوديوم  $NaBH_4$  وهما يستخدمان كثيرا في التخليق العضوي حيث أن التفاعل بإستعمال الهيدريدات المعدنية المعقدة غالبا ما يتم على شكل هجوم نكليوفيلي بواسطة الهيدريد وفي وجود مذيب ايثيري كثنائي أو رباعي هيدروفوران.

يرجع هيدريد الليثيوم ألنيوم  $\text{LiAlH}_4$  أغلب المجموعات الوظيفية العضوية (الألدهيدات، السيتونات والأسترات، الأحماض الكربوكسيلية، الإيبوكسيدات ومركبات النيتروجين) بإستثناء الروابط المضاعفة كربون-كربون المعزولة والحلقات الأروماتية، وهو أكثر قوة من بوروهيدريد الصوديوم لكن  $\text{NaBH}_4$  غير حساس للرطوبة [18].

إيجابيات وسلبيات هذه الطريقة [7]، [14]:

أ- الإيجابيات:

1- يحتاج إلى تجهيز بسيط.

2- مردود جيد.

3- أكثر أمان وسلامة.

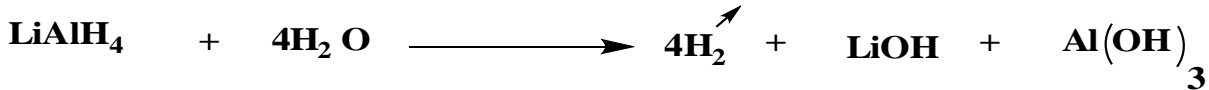
ب- السلبيات:

1- ارتفاع الأسعار.

2- تستعمل بكميات كبيرة في التفاعلات.

3- يحتاج إلى تجفيف قوي للأدوات في التركيب التجريبي.

4-  $\text{LAH}$  يتفاعل بشكل نشط مع الماء بما في ذلك الرطوبة الجوية ، فعند تعريض  $\text{LAH}$  إلى الهواء يمتص الرطوبة ويتحول إلى مزيج من هيدروكسيد الليثيوم وهيدروكسيد الألمنيوم وينطلق غاز الهيدروجين الذي تكفي حرارة التفاعل لإشعاله حسب الشكل (5).



الشكل (5): مخطط تفاعل  $\text{LAH}$  مع الماء

1.3.2- بعض الدراسات حول الإرجاع بالهيدريدات المعقدة:.

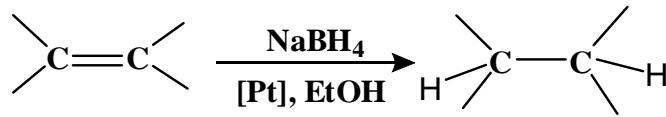
1.1.3.2- الإرجاع بـ  $\text{NaBH}_4$ :

يعرف  $\text{NaBH}_4$  في الكيمياء العضوية كعامل إرجاع معتدل وإقتصادي يمكنه إرجاع الكيتونات والألدهيدات بسهولة. اكتشف في إطار أبحاث عسكرية من طرف Brown وفريقه، لكن هذه الأبحاث بقيت مخفية إلا بعد إنتهاء الحرب العالمية ومنذ ذلك التاريخ وهو محور العديد من الدراسات. فقد كرس Brown جل أعماله في دراسة هذا العامل وعوامل مرجعة أخرى وله العديد من الأعمال رفقة فريقه والتي تحصل من خلالها على جائزة نوبل للكيمياء سنة 1979.

كانت أعمال Brown في البداية، تدور حول فاعلية  $\text{NaBH}_4$  بالمقارنة مع  $\text{LiAlH}_4$  فوجد أن هذا الأخير أكثر كفاءة لكنه أقل إنتقائية، ثم اتجهت الأبحاث إلى تطوير فاعلية بوروهيدريد الصوديوم اتجاه الوظائف العضوية الأخرى وذلك بإضافة عامل مساعد مثل:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  من أجل إختزال مركبات النتريل وإستعمال أسيتات النحاس أو كبريتات النحاس لإرجاع النتروبنزن إلى أنيلين، كذلك من أجل إرجاع الأحماض الكربوكسيلية استعمل مع إلكتروفيل مثل  $\text{I}_2$  [19].

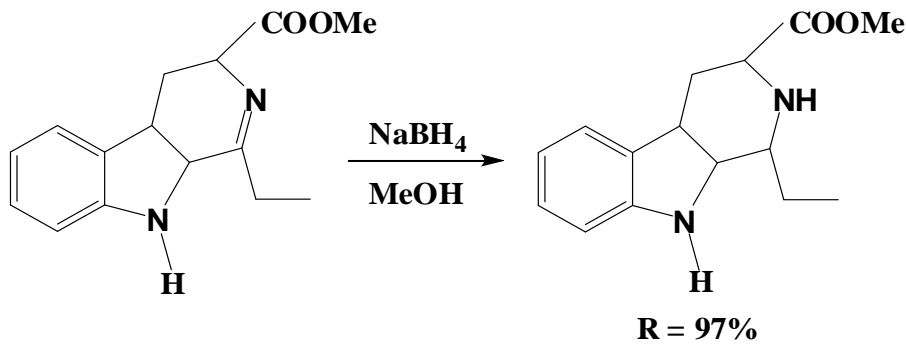
أ- إرجاع الرابطة المضاعفة:

قام Brown بإرجاع الرابطة المضاعفة سنة 1969 [20]، حيث استعمل  $\text{NaBH}_4$  مع البلاتين والإيثانول كما هو موضح الشكل (6) الموالي:



الشكل (6): إرجاع الرابطة المضاعفة بـ  $\text{NaBH}_4$

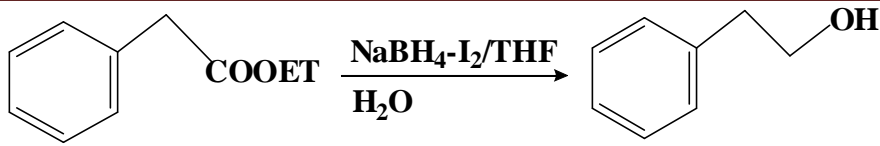
تم أيضا إرجاع الإيمين إلى أمين بواسطة بوروهيدريد الصوديوم المعروف بالانتقائية العالية بخلاف هيدريد الليثيوم ألومنيوم الذي يعتبر مرجع لأغلب المجموعات الوظيفية العضوية والمذيب المستعمل هو الميثانول [21] الشكل (7).



الشكل (7): إرجاع الإيمين إلى أمين بواسطة  $\text{NaBH}_4$ .

ب- إرجاع الأسترات:

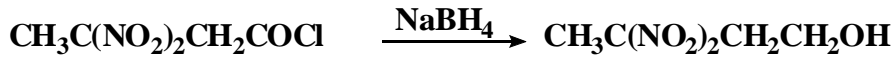
هناك دراسة حول إرجاع وظيفة الأستر إلى كحول بواسطة بوروهيدريد الصوديوم وثنائي اليود في وجود رباعي هيدرو فوران كمذيب والماء تم التفاعل في درجة حرارة عالية حوالي  $70^\circ\text{C}$  لمدة نصف ساعة وكان مردود التفاعل جيد [22] الشكل (8).



الشكل(8): إرجاع وظيفة الأستر به  $\text{NaBH}_4$  إلى كحول

### ج- إرجاع هاليدات الأسيل إلى كحول:

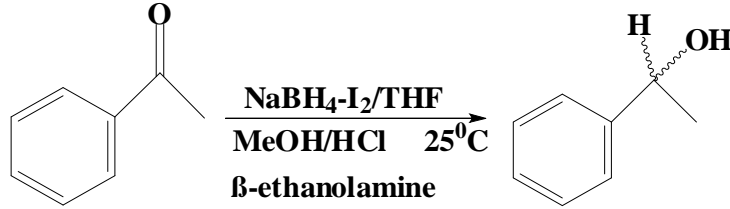
إرجاع مشتق الحمض الكربوكسيلي المتمثل في كلوريد الحمض إلى كحول بواسطة  $\text{NaBH}_4$  الشكل (9)، كذلك يمكن إرجاع الكربونيلات فترجع الألهيدات إلى كحولات أولية و الكيتونات إلى كحولات ثانوية [23].



الشكل(9): إرجاع هاليد الأسيل إلى كحول أولي به  $\text{NaBH}_4$ .

### د- إرجاع السيتون:

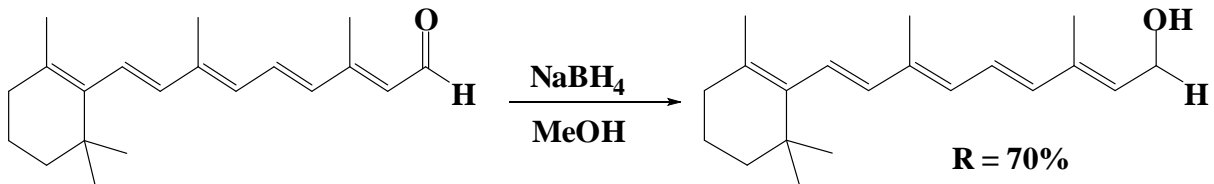
يتم إرجاع الكيتونات  $\text{NaBH}_4$  وثنائي اليود في وجود بيتا إيثانول أمين ومحلول حمضي المتمثل في كلور الهيدروجين إلى كحول ثانوي في درجة الحرارة العادية لمدة تتراوح ما بين 30-45 دقيقة حسب مذكرة ماجستير [24] الشكل(10)



الشكل(10): إرجاع الستون إلى كحول ثانوي.

### ه- إرجاع الألهيدات:

تم إرجاع وظيفة الكربونيل في فيتامين أ إلى مجموعة هيدروكسيل باستعمال  $\text{NaBH}_4$  ذو الانتقائية العالية في وجود الإيثانول والماء [25]، حيث استغرق زمن التفاعل 3 ساعات الشكل(11)

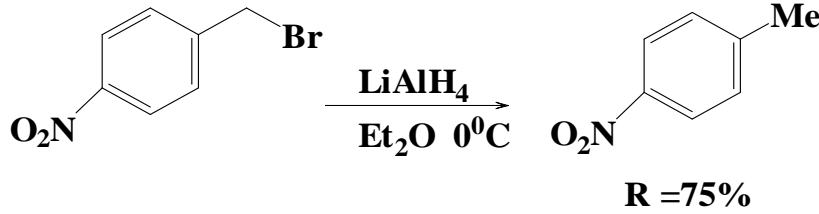


الشكل(11): إرجاع الألهيد إلى كحول به  $\text{NaBH}_4$

2.1.3.2 - الإرجاع بـ  $\text{LiAlH}_4$ :

أ- إرجاع المشتقات الهالوجينية

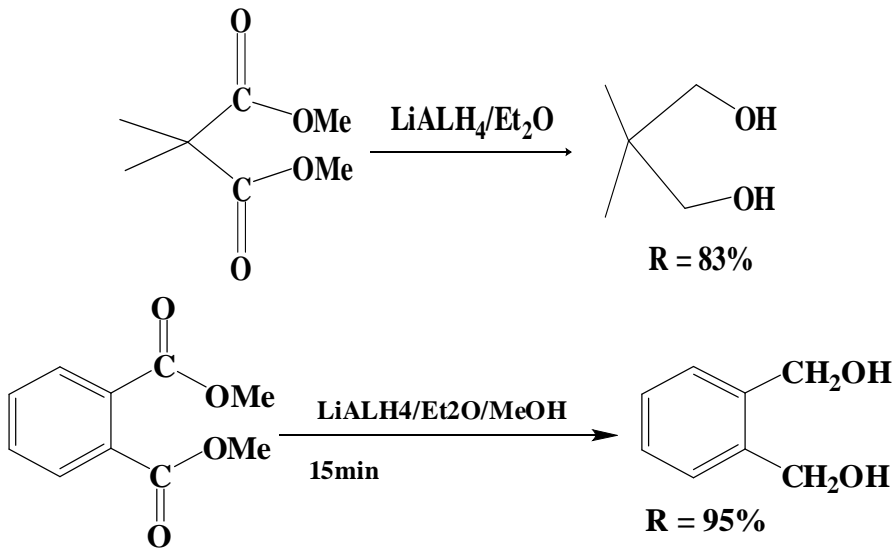
يمكن إرجاع المشتقات الهالوجينية بهيدريد الليثيوم ألومنيوم  $\text{LiAlH}_4$  في وجود الإيثر عند درجة حرارة  $0^\circ\text{C}$  [26] مثل ما هو موضح في الشكل الموالي (12).



الشكل (12): إرجاع المشتقات الهالوجينية.

ب- إرجاع الأسترات:

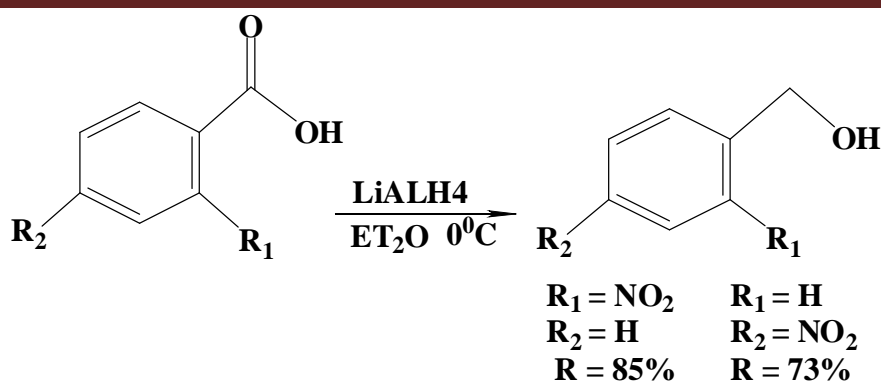
يمكن إرجاع الأسترات الأروماتية والأليفاتية بواسطة بوروهيدريد الليثيوم واستعمال الإيثر والميثانول في وقت قياسي 15د وعند درجة الحرارة الغرفة [27] الشكل (13).



الشكل (13): إرجاع وظيفة الأستر إلى كحول.

ج- إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية:

يتم إرجاع المجموعة الكربوكسيلية إلى كحول بواسطة هيدريد الليثيوم ألومنيوم الذي يعتبر عامل مرجع جيد بالنسبة لهذه الوظيفة خاصة في وجود الإيثر [26] كما هو موضح في الشكل (14).



الشكل (14): إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية إلى كحول

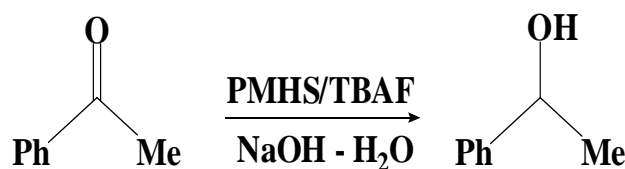
## 3.1.3.2 - الإرجاع بـ PMHS:

PMHS منتج فرعي من صناعة السيلكون وهو عبارة عن سائل لزج عديم اللون قابل للذوبان في معظم المذيبات العضوية، متوفر تجارياً وهو غير غال، غير مضر للبيئة، غير سام [28]، يمكن أن يخزن لمدة طويلة دون أن يفقد فعاليته ونشاطه، لا يتأثر بالهواء والرطوبة (خامل تجاه الهواء والرطوبة) مما يجعله سهل التعامل اليدوي، على الرغم من أن PMHS معروف ومتوفر بشكل سهل طيلة 50 سنة الماضية إلا أنه أستعمل بشكل قليل كمتفاعل للتصنيع العضوي، لذلك تتزايد عدد المنشورات المتناولة لاستعماله كمرجع.

PMHS يشترك مع عدة محفزات ليكون عامل إرجاع فعال جداً في التصنيع العضوي، وذلك من خلال إرجاعه لمجال واسع من المجموعات الوظيفية العضوية، وفي مثل هذه الحالات فإن المحفز يتصرف كعامل ناقل للهيدريد، ومن بين المحفزات المشتركة هي: البلاتينيوم، القصدير، الفلوريد، الزنك، الإيريديوم [29].

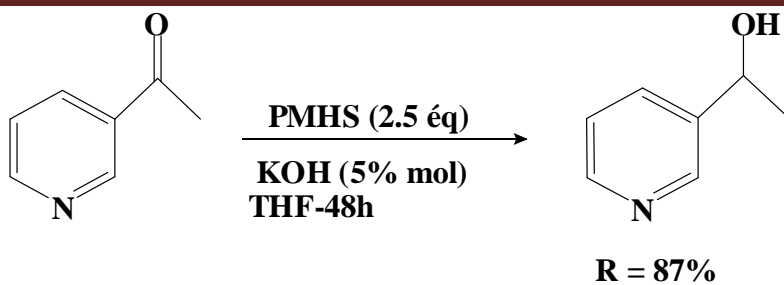
## أ- إرجاع الكيتونات بـ PMHS:

تم إرجاع الكيتونات مباشرة إلى كحولات ثانوية بواسطة PMHS في وجود محفز TBAF ومحلول قاعدي وذلك حسب ما هو موضح في الشكل (15)، حيث أن إرجاع أسيتوفينون حسب دراسة سابقة لـ M said أعطى مركب غير تناظري [30].



الشكل (15): إرجاع الكيتونات إلى كحولات ثانوية.

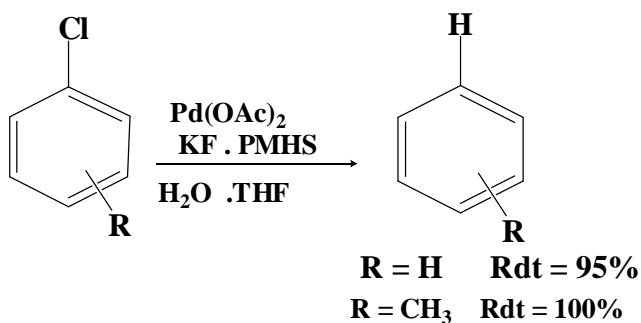
وهناك طريقة أخرى لإرجاع الكيتونات بواسطة PMHS إلى كحولات في وجود KOH أو ter-BuOk مثلما هو موضح في الشكل (16)، وهناك إمكانية أيضاً لإرجاع الأسترات إلى كحولات بهذه الطريقة [31].



الشكل (16): إرجاع الكربونيل إلى كحول

ب- إرجاع كلوريدات الأريل بـ PMHS:

قام E.Rebert وزملائه عام 2002م بإرجاع كلوريدات الأريل بواسطة PMHS بوجود محفز أسيتات البلاديوم في درجة الحرارة العادية وكان مردود التفاعل يتجاوز 90% [29] الشكل (17).



الشكل (17): إرجاع كلوريدات الأريل.

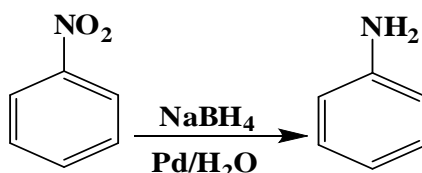


دراسات حول إرجاع وظيفة  
النتر، والأميد، النتريل والأحماض  
الأمينية

## 1- دراسات حول إرجاع وظيفة النترو إلى أمينات:

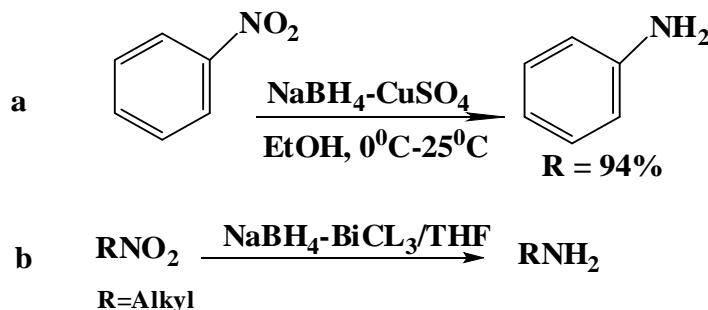
1.1- الإرجاع بـ  $\text{NaBH}_4$ :

يتم إرجاع نيترو بنزن بواسطة  $\text{NaBH}_4$  في وجود  $\text{Pd/C}$  في وسط مائي إلى أنيلين [19] الشكل (18) الذي يعتبر ذو أهمية إقتصادية في كثير من الصناعات الكيميائية الحديثة مثل صناعة النسيج والأصبغة وغيرها...



الشكل (18): إرجاع نيترو بنزن إلى أنيلين

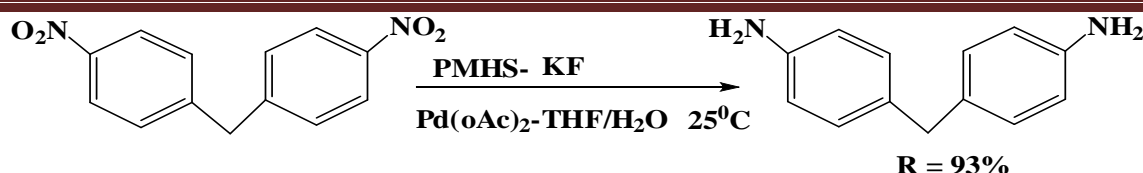
يتم أيضا إرجاع مجموعة النترو الأروماتية بواسطة  $\text{NaBH}_4$  في وجود كبريتات النحاس ( $\text{CuSO}_4$ ) والمذيب المستعمل هو الإيثانول حيث كان مردود التفاعل جيد 95% أما وظيفة النيترو الأليفاتية يمكن إرجاعها بـ  $\text{NaBH}_4$  لكن في وجود THF و  $\text{BiCl}_3$  كمذيب فلوحت أن المردود يتراوح ما بين 35-90% [32] الشكل (19).



الشكل (19): إرجاع وظيفة النترو الأروماتية والأليفاتية إلى أمينات.

2.1- الإرجاع بـ  $\text{PMHS}$ :

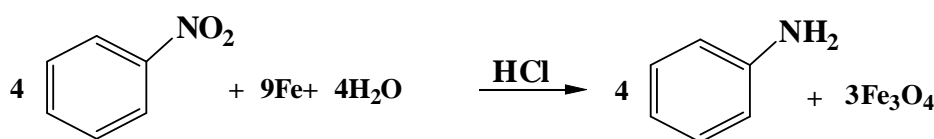
لإرجاع مجموعات النترو الأروماتية إلى أمينات أستعمل  $\text{PMHS}$  وفلوريد البوتاسيوم الممدد بوجود محفز أسيتات البلاديوم ومذيب إيثري (THF) والماء. تم الحصول على مردود عال في زمن قصير تحت درجة حرارة الغرفة [33] الشكل (20).



الشكل (20): إرجاع مجموعة النتروالأروماتية باستعمال PMHS بوجود أسيتات البلاديوم.

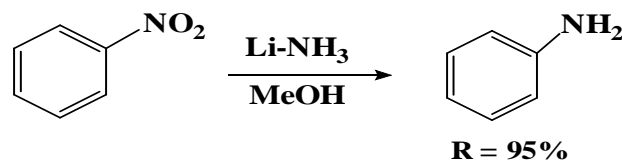
### 3.1- الإرجاع باستعمال المعادن:

هناك طريقة أخرى لإرجاع مجموعة النترو الأروماتية بصفة عامة هي طريقة Béchamp (1854) يستخدم فيها معدن الحديد بوفرة في وجود الماء مع القليل من حمض كلور الماء أو حمض الخليك حسب الشكل (21) وفي طرق أخرى يستبدل الحديد بالزنك في وجود ثنائي البود أو الأديوم [34].



الشكل (21): إرجاع وظيفة النترو بواسطة الحديد.

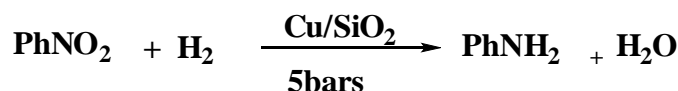
يمكن إستعمال معدن الليثيوم أو الصوديوم مع سائل الأمونيوم لإرجاع وظيفة النترو الأروماتية في وجود الميثانول [35] لكن مردود التفاعل في هذه الطريقة يختلف حسب طبيعة المستبدلات ووضعيتهما الشكل (22).



الشكل (22): إرجاع وظيفة النترو بواسطة الأمونيوم.

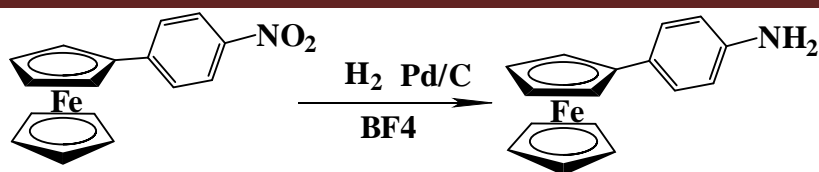
### 4.1- الإرجاع بالهدرجة:

توجد طريقة لإرجاع النترو أنيلين وهي أكثر إستعمالا تتمثل في الهدرجة بوجود محفزات معدنية مثل النحاس الشكل (23). تعد هذه الطريقة إقتصادية وأيضاً تنتج كميات كبيرة من الأنيلين لكنها تتطلب درجة الحرارة العادية 25 درجة مئوية وضغط عالي [19].



الشكل (23): إرجاع وظيفة النترو بـ H2 و CuSiO2.

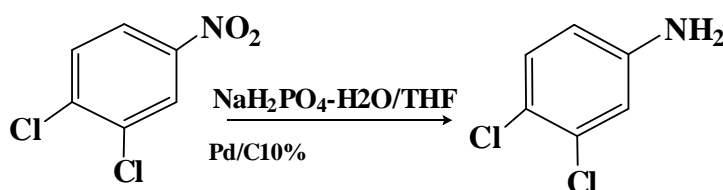
قام V.O Nyamori و I. Christopher بإرجاع وظيفة النترو في مركب 4-نتروفنيل فيروسان إلى 4-فيروسنيل أنيلين بواسطة ثنائي الهيدروجين ورباعي فلوريد البور والمحفز المستعمل هو البلاديوم على الكربون، كان مردود التفاعل 96 % [36] الشكل (24).



الشكل(24): إرجاع وظيفة النتروالأروماتية إلى أمينات بـ  $H_2$  و  $Pd/C$ .

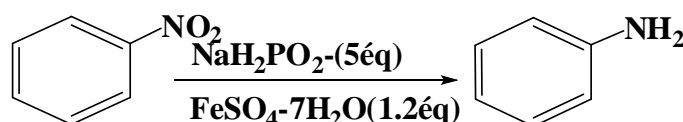
### 5.1 - الإرجاع بـ $NaH_2PO_2$ :

في عام 1977 قام Johnstone بإرجاع وظيفة النترو إلى أمين حيث قام بتذويب المركب برياعي هيدروفوران وبطريقة إنتقائية وفعالة بواسطة  $NaH_2PO_2$  في وجود  $Pd/C$  ووسط مائي وكان مردود التفاعل جيد حيث يتجاوز 90% [37] كما هو موضح في الشكل(25).



الشكل(25): إرجاع وظيفة النترو بواسطة  $NaH_2PO_2$ .

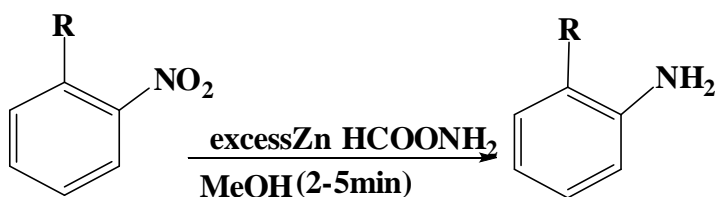
كما قام Meshram بدراسة حديثة لإرجاع نيتروبنزن في عام 2000 إلى أنيلين بنفس الوسيط الذي استعمله Johnston وهو هيبو فوسفيت الصوديوم لكن في وجود كبريتات الحديد والماء، وكان مردود التفاعل يصل إلى 60% [38] الشكل(26).



الشكل(26): إرجاع وظيفة النترو إلى أمينات بواسطة  $NaH_2PO_4$

### 6.1 - إرجاع وظيفة النترو بفورمات الأمونيوم:

يمكن إرجاع وظيفة النترو الأروماتية بفورمات الأمونيوم واستعمال الزنك كمحفز في مدة قصيرة من دقيقتين إلى خمس دقائق إضافة إلى ذلك مردود التفاعل جيد حيث يتجاوز 90% [39] حسب الشكل(27).

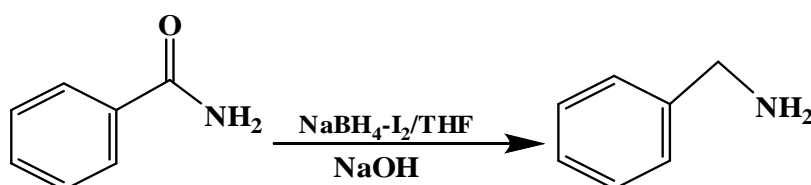


الشكل(27): إرجاع وظيفة النترو إلى أمينات بواسطة فورمات الأمونيوم.

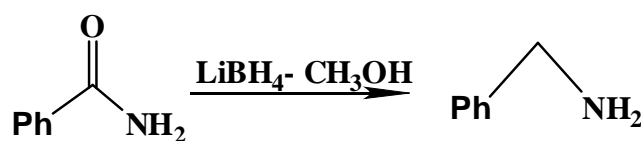
## 2- بعض الدراسات حول إرجاع الأميدات:

1.2- الإرجاع بواسطة  $\text{NaBH}_4$ :

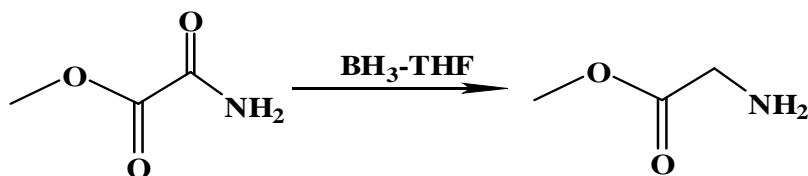
ترجع وظيفة الأميد بواسطة بوروهيدريد الصوديوم إلى أمين أولي في وجود ثنائي اليود وهيدروكسيد الصوديوم والمذيب المستعمل هو THF حسب الشكل (28)، وكان ناتج التفاعل ذو مردود عالي نوعا ما حيث يصل إلى 70% [22].

الشكل (28): إرجاع الأميد إلى أمين أولي بواسطة  $\text{NaBH}_4$ 2.2- الإرجاع بواسطة  $\text{LiBH}_4$ :

يمكن إرجاع الأميدات الأروماتية إلى أمينات بواسطة بورو هيدريد الليثيوم مع إستعمال الميثانول كمذيب وعند درجة الحرارة العادية حيث أن مردود التفاعل يصل إلى 92 % [24] كما هو موضح في الشكل (29).

الشكل (29): إرجاع الأميد إلى أمين أولي بواسطة  $\text{LiBH}_4$ .3.2- الإرجاع بواسطة  $\text{BH}_3$ :

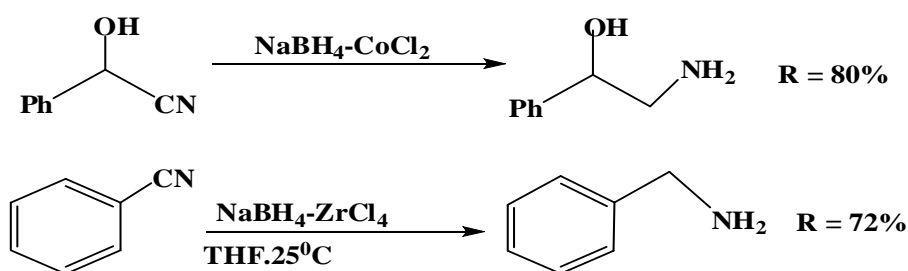
يمكن حدوث الإرجاع الإنتقائي الكيميائي لوظيفة الأميد في وجود ثلاثي هيدرو بوران مع الحصول على مردود عالي وفي درجة حرارة تتراوح ما بين  $-23^\circ\text{C}$  إلى  $0^\circ\text{C}$  [40] الشكل (30)

الشكل (30): إرجاع الأميد إلى أمين أولي بواسطة  $\text{BH}_3$ .

### 3- بعض الدراسات حول إرجاع النتريلات:

#### 1.3- الإرجاع بواسطة $\text{NaBH}_4$ :

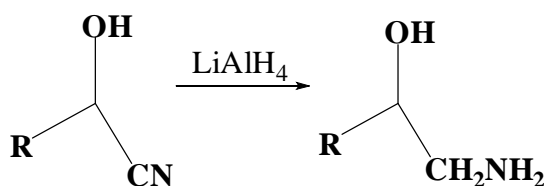
ترجع النتريلات إلى أمينات بإستعمال  $\text{NaBH}_4$  مع ثنائي كلور الكوبالت في درجة الحرارة العادية أو رباعي كلور الزركونيوم إضافة إلى رباعي هيدروفوران فكان مردود التفاعل في الحالتين يفوق 70% [41] كما هو موضح الشكل (31).



الشكل (31): إرجاع النتريلات إلى أمينات بواسطة  $\text{NaBH}_4$

#### 2.3- الإرجاع بواسطة $\text{LiAlH}_4$ :

يمكن إرجاع النتريلات إلى أمينات أولية بواسطة هيدريد الليثيوم ألمنيوم [24] كما هو موضح في الشكل (32).

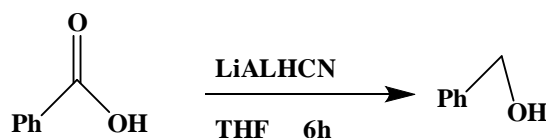


الشكل (32): إرجاع النتريلات إلى أمينات بواسطة  $\text{LiAlH}_4$ .

### 4- بعض الدراسات حول إرجاع المجموعة الكربوكسيلية:

#### 1.4- الإرجاع بـ $\text{LiAlH}_4\text{CN}$ :

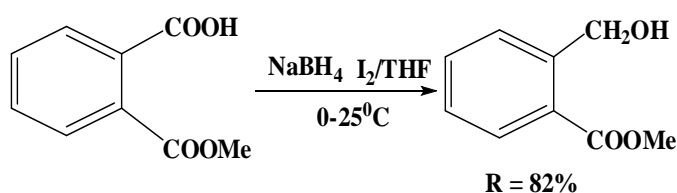
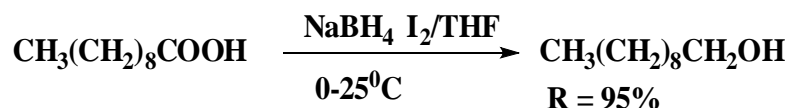
يمكن إرجاع الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية بواسطة سيانو هيدريد الليثيوم ألمنيوم  $\text{LiAlH}_4\text{CN}$  في وجود مذيب ايثيري THF حيث يستغرق التفاعل 6 ساعات الشكل (33) [42].



الشكل (33): إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية بواسطة سيانو هيدريد الليثيوم ألمنيوم.

### 2.4 - الإرجاع بـ $\text{NaBH}_4$ :

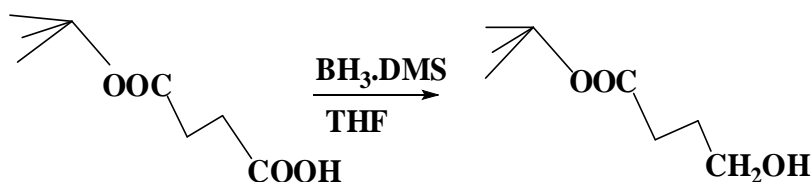
يمكن كذلك إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية إلى كحولاتها المرافقة بواسطة بوروهيدريد الصوديوم في وجود ثنائي اليود والمذيب المستعمل هو رباعي هيدروفران وكان مردود التفاعل يتجاوز 80% سواء في الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية أو الأليفاتية الشكل (34) [43].



الشكل (34): إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية بواسطة  $\text{NaBH}_4$

### 3.4 - الإرجاع بواسطة البوران:

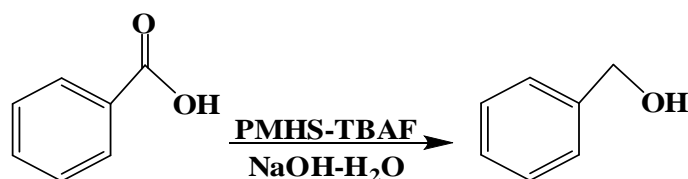
هناك تقارير كثيرة تصف أن البوران والذي هو عبارة عن حمض لويس أنه عامل مرجع انتقائي للأحماض الكربوكسيلية حيث يتم إرجاع الوظيفة الحمضية دون وظيفة الأستر أي أن التفاعل يتم بشكل انتقائي بواسطة البوران في وجود THF وكان مردود التفاعل يصل إلى 93% [44] الشكل (35).



الشكل (35): إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية بواسطة  $\text{BH}_3\text{-DMS}$ .

### 4.4 - الإرجاع بواسطة PMHS:

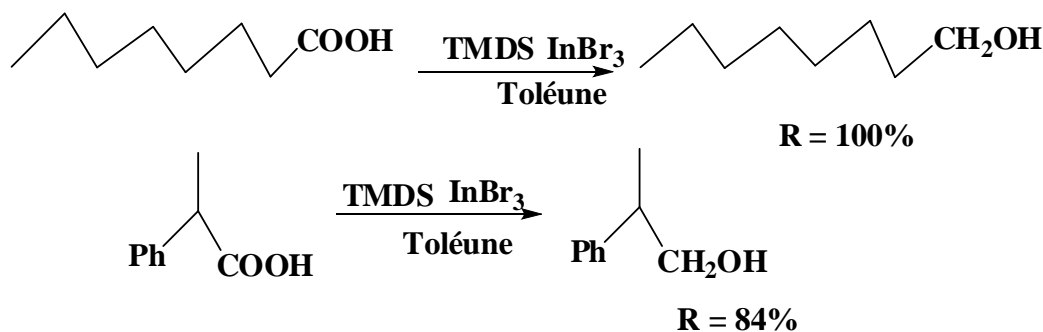
قام N. J. Lawrence باستعمال PMHS لإرجاع الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية والأليفاتية إلى كحولاتها الموافقة بشكل فعال في وجود المحفز TBAF. وكان مردود التفاعل جيد يصل إلى 82% الشكل (36) [45].



الشكل (36): إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية بواسطة PMHS

#### 5.4 - الإرجاع بـ TMDS:

يمكن إرجاع الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية والأروماتية إلى كحولات رباعي مثيل ثنائي سيلوكسان في وجود محفز ثلاثي بروم إنديوم والمذيب المستعمل هو الطولوين عند درجة حرارة 60°C [46] حسب الشكل (37).



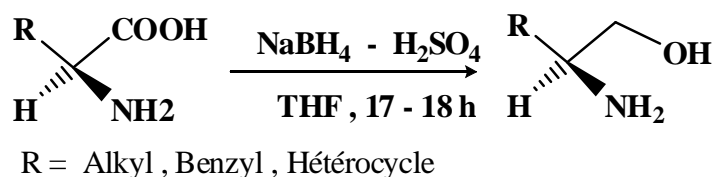
الشكل (37): إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية الأليفاتية والأروماتية بـ TMDS.

#### 5 - بعض الدراسات حول إرجاع الأحماض الأمينية:

##### 1.5 - الإرجاع بـ NaBH<sub>4</sub>:

##### 1.1.5 - بإستعمال H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

في سنة 1992 قام Abiko وزملائه بإرجاع مجموعة من الأحماض الأمينية إلى كحولات أمينية بواسطة بوروهيدريد الصوديوم في وجود حمض السلفوريك حيث كان مردود التفاعل يتراوح ما بين 80-98% الشكل (38) [47].

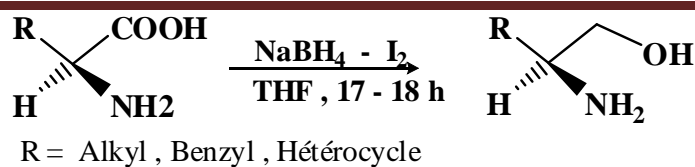


الشكل (38): إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة NaBH<sub>4</sub> بوجود H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

##### 2.1.5 - بإستعمال I<sub>2</sub>:

التقارير التي جاء بها Meyers ومساعدوه [48] تصف إرجاع الأحماض الأمينية إلى كحولات أمينية في زمن يقدر بـ 18 سا بإستعمال بوروهيدريد الصوديوم وبوجود ثنائي اليود واستعمال مذيب إيثيري المتمثل في THF وكان مردود التفاعل يتراوح من 45-90% الشكل (39).





الشكل(39): إرجاع الأحماض الأمينية بواسطة  $\text{NaBH}_4$  بوجود البيود

## 2.5- الإرجاع بواسطة $\text{KBH}_4$ :

يتم إرجاع الأحماض الأمينية باستعمال بوروهيدريد البوتاسيوم وفي وجود إلكتروفيل ( $\text{AlCl}_3$  أو  $\text{BH}_3$ ) و THF لمدة تتراوح ما بين 16 - 18 ساعة إلى كحولات  $\beta$ -أمينية [24] كما هو موضح في الجدول(1).

الجدول(1): يوضح نتائج إرجاع بعض الأحماض الأمينية ومردودها بـ  $\text{KBH}_4$ .

الكحولات الأمينية	L-ليوسينول	D-ميثيونينول	D-برولينول	D-فانينول
المردود عند استعمال $\text{BH}_3\text{-KBH}_4$	%80.5	%75	%70	%89
المردود عند استعمال $\text{AlCl}_3\text{-KBH}_4$	%95	%80	%65	%90.7

الجزء العملي

النتائج والمناقشة

## 1-تحضير الأمينات العطرية:

الأمينات هي عبارة عن مشتقات الأمونيا تستبدل فيها ذرة هيدروجين أو أكثر، وتكون الأمينات إما أليفاتية أو أريالية، فالأمينات العطرية ذات أهمية إقتصادية حيث أنها تدخل في صناعات متعددة مثل المبيدات الحشرية والأدوية كالمسكنات وصناعة النسيج أما أشهر إستخداماتها فهي صناعة الأصباغ مثل الصبغة البرتقالية التي تحضر من الأنيلين [19]،[14]، ويتم تحضير الأمينات العطرية بطرق عديدة منها إرجاع مركبات النترو الأروماتية أو النتريلات الأروماتية.

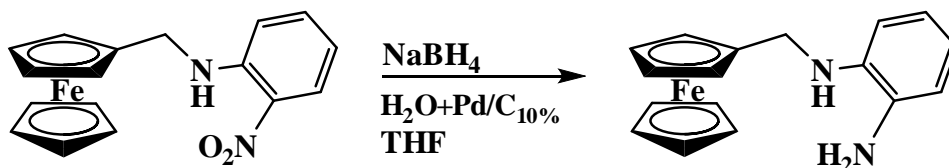
لذا في عملنا هذا درسنا طريقة لتحضير الأمينات الأروماتية وذلك بإرجاع وظائف عضوية في مركبات أروماتية والمتمثلة في وظيفة النترو، ووظيفة السيانو ووظيفة الأמיד.

## 1.1-إرجاع وظيفة النترو:

قمنا بإختبار إرجاع بعض المركبات التي تحتوي على وظيفة النترو بطريقة الهيدروجين الوليد.

## 1.1.1-إرجاع N-(فيروسينيل مثيل) 2- نيترو انيلين إلى N-(فيروسينيل مثيل) 2.1-ثنائي أمين

بنزن



الشكل (40): إرجاع N-(فيروسينيل مثيل) 2- نيترو انيلين إلى N-(فيروسينيل مثيل) 2.1-ثنائي أمين

بنزن.

قمنا بمتابعة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة فتيبين لنا ظهور ناتج جديد ذو فرق مسير  $R_f=0.58$  يختلف عن فرق مسير المتفاعل  $R_f=0.87$ ، كان الناتج بعد الإستخلاص سائل-سائل عند  $PH=12$  بثنائي كلورو ميثان عبارة عن مادة صلبة ذات لون أحمر غامق وكان مردود التفاعل  $R=13.5\%$ ، هذا راجع إلى حجم المركب والتداخل الكبير لوظيفة النترو الموجودة في الموضع أورثو مع بقية المركب الذي يسبب إعاقة فراغية وصعوبة حدوث التفاعل بين ثنائي الهيدروجين ووظيفة النترو على المحفز.

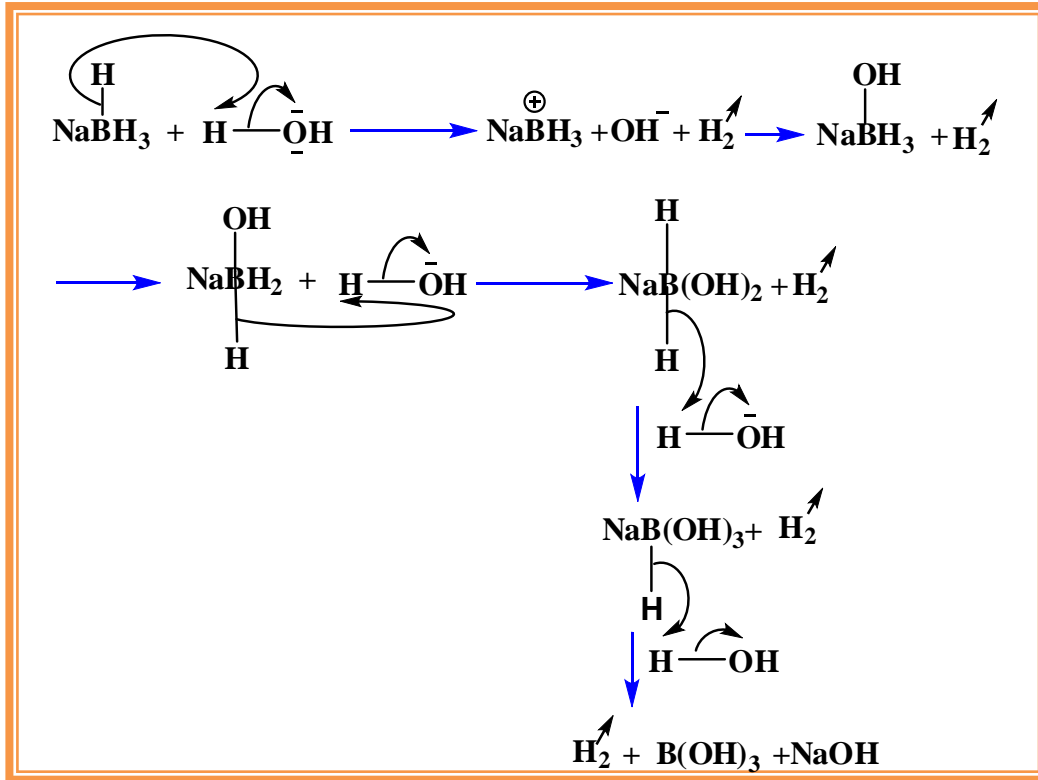
قمنا بتحليل المركب الناتج بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء وقارناها بطيف المادة المتفاعلة فلاحظنا إختفاء للحزمة الخاصة بـ  $NO_2$  المتواجدة في المركب الأصلي عند (1519.8 سم<sup>-1</sup>) و(1355.9 سم<sup>-1</sup>) وظهور الحزمة الخاصة بـ  $NH_2$  (3400 سم<sup>-1</sup>) وأيضاً إختفاء للحزمة الخاصة بـ  $N-O$  المتواجدة في المركب الأصلي عند (837 سم<sup>-1</sup>) و(859 سم<sup>-1</sup>) الملحق (1).

وأيضاً قمنا بمقارنة نقطتي الإنصهار فكانت بالنسبة للمركب الناتج  $90^{\circ}\text{C}$  أما المادة المتفاعلة  $110^{\circ}\text{C}$  مما يدل على إختلاف المادتين.

آلية التفاعل العامة المقترحة في إرجاع وظيفة النترو:

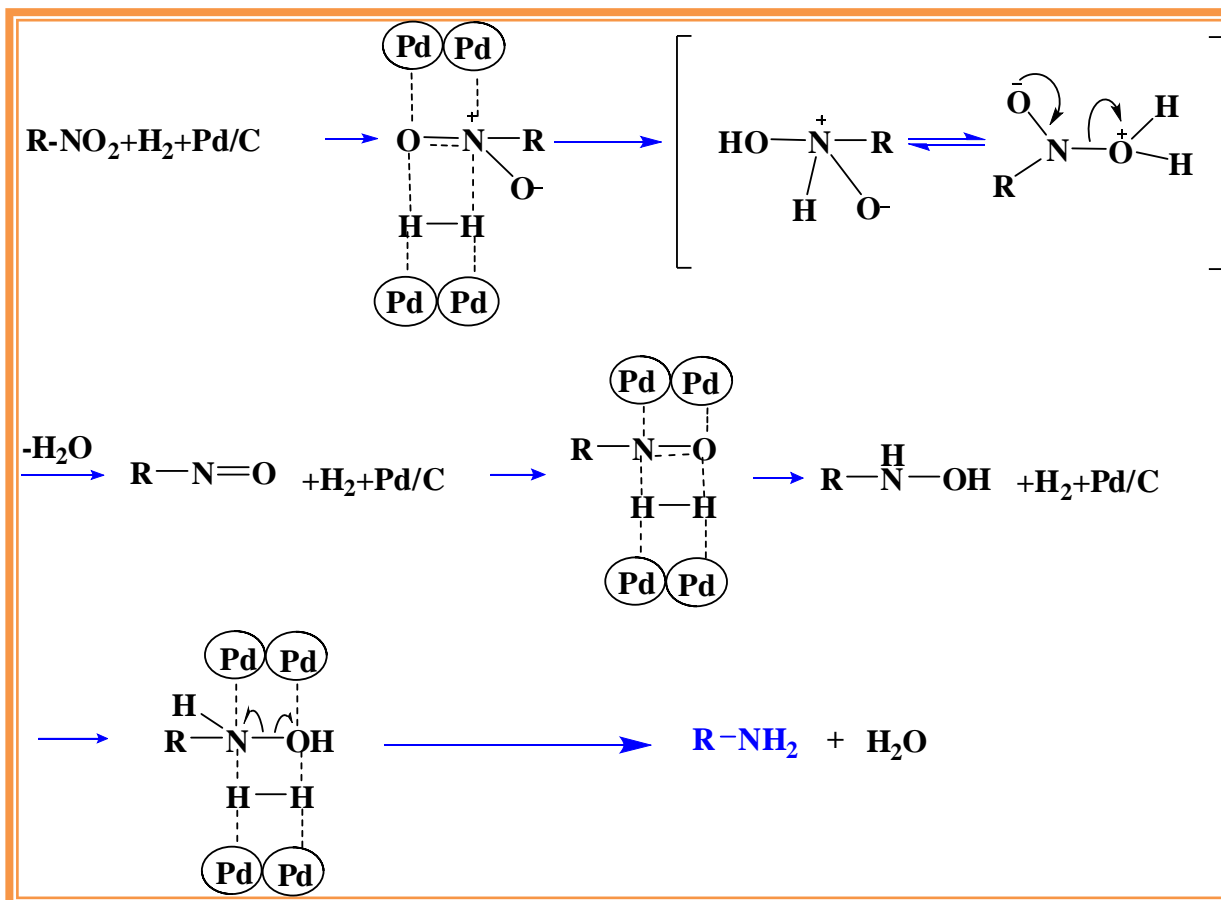
ينقسم هذا النمط من التفاعلات إلى قسمين:

1-آلية تكوين الهيدروجين الوليد والمتمثلة في آلية تفاعل  $\text{NaBH}_4$  مع الماء.



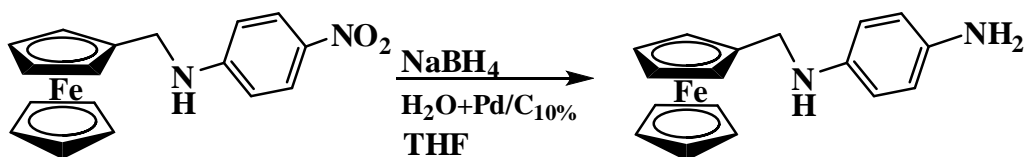
الشكل (41): آلية تفاعل  $\text{NaBH}_4$  مع الماء.

2-آلية التفاعل للإرجاع الحفزي (الهدرجة الحفزية) لوظيفة النترو بثنائي الهيدروجين كما هو موضح في الشكل(42).



الشكل(42): آلية التفاعل إرجاع وظيفه النترو إلى أمينات.

2.1.1- إرجاع -N- (فيروسينيل مثيل) 4- نيترو انيلين إلى -N- (فيروسينيل مثيل) 4.1-ثنائي امين بنزن:

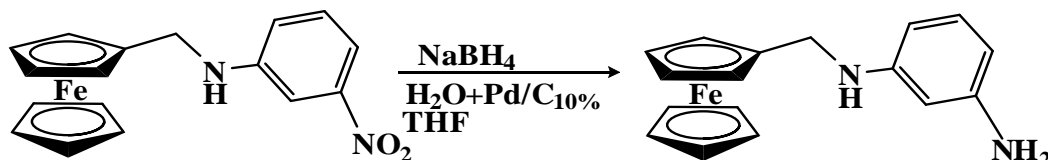


الشكل(43): إرجاع-N- (فيروسينيل مثيل) 4- نيتروانيلين إلى -N- (فيروسينيل مثيل) 4.1-ثنائي امين بنزن.

تمت متابعة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة فتبين ظهور ناتج جديد ذو فرق مسير  $R_f=0.38$  يختلف عن فرق مسير المتفاعل  $R_f=0.58$ ، كان الناتج بعد الإستخلاص سائل-سائل عند  $PH=12$  بثنائي كلوروميثان عبارة عن مادة صلبة ذات لون بني غامق وكان مردود التفاعل ضعيف حيث  $R=25\%$  وهذا راجع إلى الحجم الكبير للمركب الذي يعيق إدمصاص الوظيفة على المحفز.

قمنا بتحليل الناتج بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء فلاحظنا إختفاء للحزمة الخاصة بـ  $\text{NO}_2$  المتواجدة في المركب الأصلي عند (1519.8 سم<sup>-1</sup>) و (1355.9 سم<sup>-1</sup>) وظهور حزمة لـ  $\text{NH}_2$  (3400 سم<sup>-1</sup>) و (3380 سم<sup>-1</sup>) وإختفاء للحزمة الخاصة بـ  $\text{N-O}$  عند (835 سم<sup>-1</sup>) الملحق (2).  
قمنا بتعيين درجتي الإنصهار للمادتين المتفاعلة والناتجة فكانتا على التوالي:  $124^{\circ}\text{C}$  -  $115^{\circ}\text{C}$ .

3.1.1- إرجاع N- (فيروسينيل مثيل) 3 - نيترو انيلين إلى N- (فيروسينيل مثيل) 3.1-ثنائي أمين بنزن:

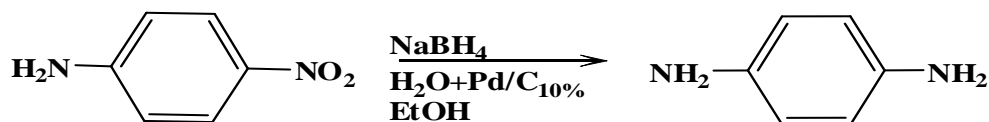


الشكل (44): إرجاع N-(فيروسينيل مثيل) 3- نيترو انيلين إلى N- (فيروسينيل مثيل) 3.1-ثنائي أمين بنزن.

تمت متابعة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة فتبين ظهور ناتج جديد ذو فرق مسير  $R_f = 0.66$  يختلف عن فرق مسير المتفاعل  $R_f = 0.5$ ، كان الناتج بعد الإستخلاص سائل-سائل عند  $\text{PH}=12$  بثنائي كلوروميثان عبارة عن مادة صلبة ذات لون برتقالي وكان مردود التفاعل قليل حيث  $R = 19.68\%$  وهذا راجع إلى الحجم الكبير للمركب الذي يعيق إدمصاص الوظيفة على المحفز.

قمنا بتحليل الناتج بمطيافية الأشعة تحت الحمراء فلاحظنا إختفاء للحزمة الخاصة بـ  $\text{NO}_2$  المتواجدة في المركب الأصلي عند (1340 سم<sup>-1</sup>) أما الحزمة الثانية (1521.7 سم<sup>-1</sup>) فلم تختفي هذا راجع إلى نقاوة المركب وظهور الحزمة الخاصة بـ  $\text{NH}_2$  (3328.9 سم<sup>-1</sup>) الملحق (3).  
قمنا بتعيين نقطة الإنصهار  $100^{\circ}\text{C}$  وكانت مختلفة عن المتفاعل  $118^{\circ}\text{C}$ .

4.1.1- إرجاع 4-نترو انيلين:

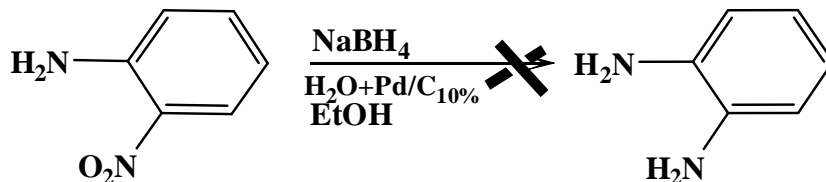


الشكل (45): تفاعل إرجاع 4-نيتروأنيلين إلى 4.1-ثنائي أمين بنزن

قمنا بمتابعة التفاعل بالصفائح الرقيقة فوضحت لنا وجود مركب جديد ذو فرق مسير  $R = 0.55$  يختلف عن فرق مسير المتفاعل  $R_f = 0.73$ ، بعدها قمنا بالإستخلاص سائل-سائل بثنائي كلورو الميثان عند  $\text{PH}=13$ ، كانت طبيعة المادة الناتجة عبارة عن مادة صلبة ذات لون برتقالي داكن ومردود التفاعل يفوق  $R = 30\%$ .

قمنا بتعيين نقطة الإنصهار للنواتج فكانت قريبة من القيمة النظرية للنواتج المتوقع حيث أن القيمة النظرية هي  $145^{\circ}\text{C}$  أما القيمة التجريبية المتحصل عليها هي  $144^{\circ}\text{C}$  [49].

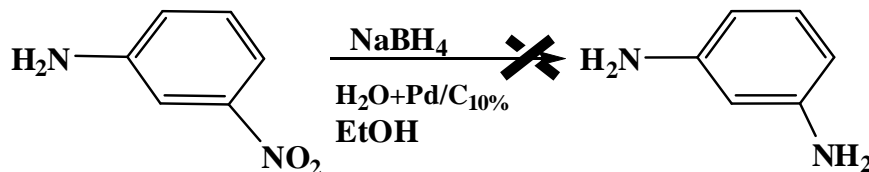
### 5.1.1-تفاعل 2-نترو انيلين:



الشكل (46): تفاعل إرجاع 2-نترو انيلين بواسطة  $\text{NaBH}_4$  و  $\text{Pd/C}_{10\%}$ .

عند متابعة سير التفاعل بـ CCM (هلام السليس. ثنائي كلوروميثان-إيثرالبترول 1/2) لاحظنا وجود مركب ذو فرق مسير  $R_f=0.39$  مختلف عن فرق مسير المتفاعل  $R_f=0.55$  ، قمنا بالإستخلاص سائل-سائل بثنائي كلورو ميثان عند  $\text{PH}=13.6$  تحصلنا على ناتج بكمية 0.02 غ قمنا بتحليله بمطيافية الأشعة تحت الحمراء فتبين أنه مختلف عن الناتج المتوقع ومختلف عن المتفاعل في نفس الوقت، قمنا أيضا بتعيين نقطة الإنصهار ( $120^{\circ}\text{C}$ ) وهي مختلفة عن نقطة الإنصهار المتفاعل ( $73^{\circ}\text{C}$ ) وعن نقطة الإنصهار الناتج النظري ( $102^{\circ}\text{C}$ ) [49].

### 6.1.1-تفاعل 3-نترو انيلين:



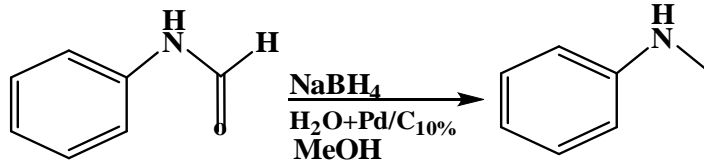
الشكل (47): تفاعل إرجاع 3-نترو انيلين بواسطة  $\text{NaBH}_4$  مع  $\text{Pd/C}_{10\%}$

قمنا بمتابعة سير التفاعل بـ CCM (هلام السليس. ثنائي كلوروميثان-إيثرالبترول 1/2) فتبين لنا تشكّل مركب جديد ذو فرق مسير  $R_f=0.23$  المختلف عن فرق مسير المتفاعل  $R_f=0.29$  بعد الإستخلاص سائل-سائل بثنائي كلوروميثان تحصلنا على مادة صلبة ذات درجة إنصهار  $102^{\circ}\text{C}$  مختلفة عن القيمة النظرية للنواتج المتوقع ( $114^{\circ}\text{C}$ ) ومختلفة أيضا عن درجة الإنصهار للمتفاعل ( $66^{\circ}\text{C}$ ) حيث كتلة الناتج هي 0.03 غ.



2.1- إرجاع وظيفة الأמיד:

1.2.1- إرجاع N-فنييل فورماميد (الفورمانليد):



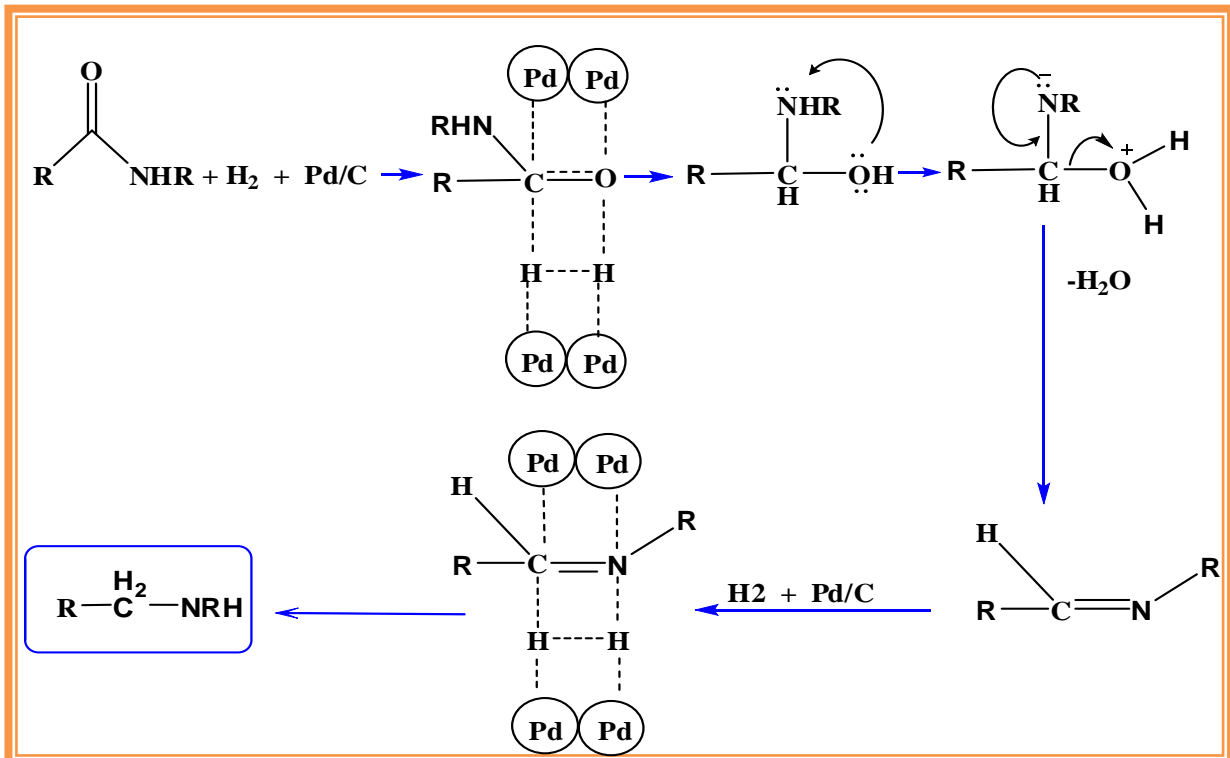
الشكل (48): تفاعل إرجاع N-فنييل فورماميد إلى N-مثيل انيلين.

تم إرجاع N-فنييل فورماميد إلى N-مثيل انيلين بواسطة  $\text{NaBH}_4$  و  $\text{Pd/C}_{10\%}$  حيث قمنا بالإستخلاص سائل-سائل بثنائي كلورو الميثان بعد التأكد من سير التفاعل بـ CCM (فرق مسير المتفاعل  $R_f = 0.48$  أما فرق مسير المركب الأصلي  $R_f = 0.74$ ) فتحصلنا على مادة ذات طبيعة لزجة زيتية بنية اللون وكان مردود التفاعل جيد يصل إلى  $R = 71.1\%$ .

قمنا بتحليل الناتج بمطيافية الأشعة تحت الحمراء فلاحظنا ظهور حزمة الخاصة بـ  $\text{CH}_3$  ( $2840 \text{ سم}^{-1}$  و  $3000 \text{ سم}^{-1}$ ) وإختفاء كلي للحزمة الخاصة بـ  $\text{CO}$  للأמיד ( $1680 \text{ سم}^{-1}$ ) الملحق (4).

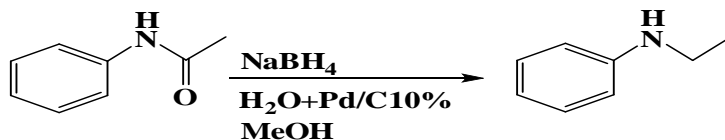
قرينة الإنكسار:  $n^{20} = 1.2245$

آلية التفاعل الخاصة بإرجاع الأמידات: تم إقتراح لآلية التفاعل الخاصة بإرجاع الأמידات بواسطة بوروهيدريد الصوديوم والمحفز  $\text{Pd/C}_{10\%}$  كما هو موضح الشكل (49).



الشكل (49): آلية الإرجاع الحفزي لوظيفة الأמיד إلى أمين.

## 2.2.1-إرجاع N-فنييل أسيتاميد:

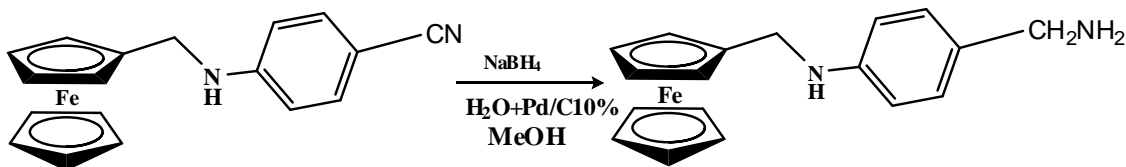


الشكل (50):تفاعل إرجاع N-فنييل أسيتاميد إلى N-إيثيل أنيلين.

تم إرجاع N-فنييل أسيتاميد إلى N-إيثيل أنيلين حيث قمنا بالاستخلاص سائل-سائل عند PH =5.1 بأسيئات الإيثيل بعد التأكد من سير التفاعل بـCCM (فرق مسير الناتج  $R_f=0.6$  أما فرق مسير المتفاعل  $R_f=0.21$ ). كان ناتج التفاعل عبارة عن مادة لزجة ذات مردود التفاعل  $R=52.63\%$  قمنا بتحليل الناتج بمطيافية الأشعة تحت الحمراء فلاحظنا ظهور الحزمة الخاصة بـ $CH_2$  عند ( $2840\text{سم}^{-1}$  و  $3000\text{سم}^{-1}$ ) وإختفاء للحزمة الخاصة بـ $CO$  للأميد ( $1680\text{سم}^{-1}$ ) الملحق (5). قمنا أيضا بقياس قرينة الانكسار:  $n^{20}=1.5459$

## 3.1- إرجاع النتريلات:

## 1.3.1- إرجاع N- ( فيروسنيل ميثيل امينو) 4-بنزو نتريل:

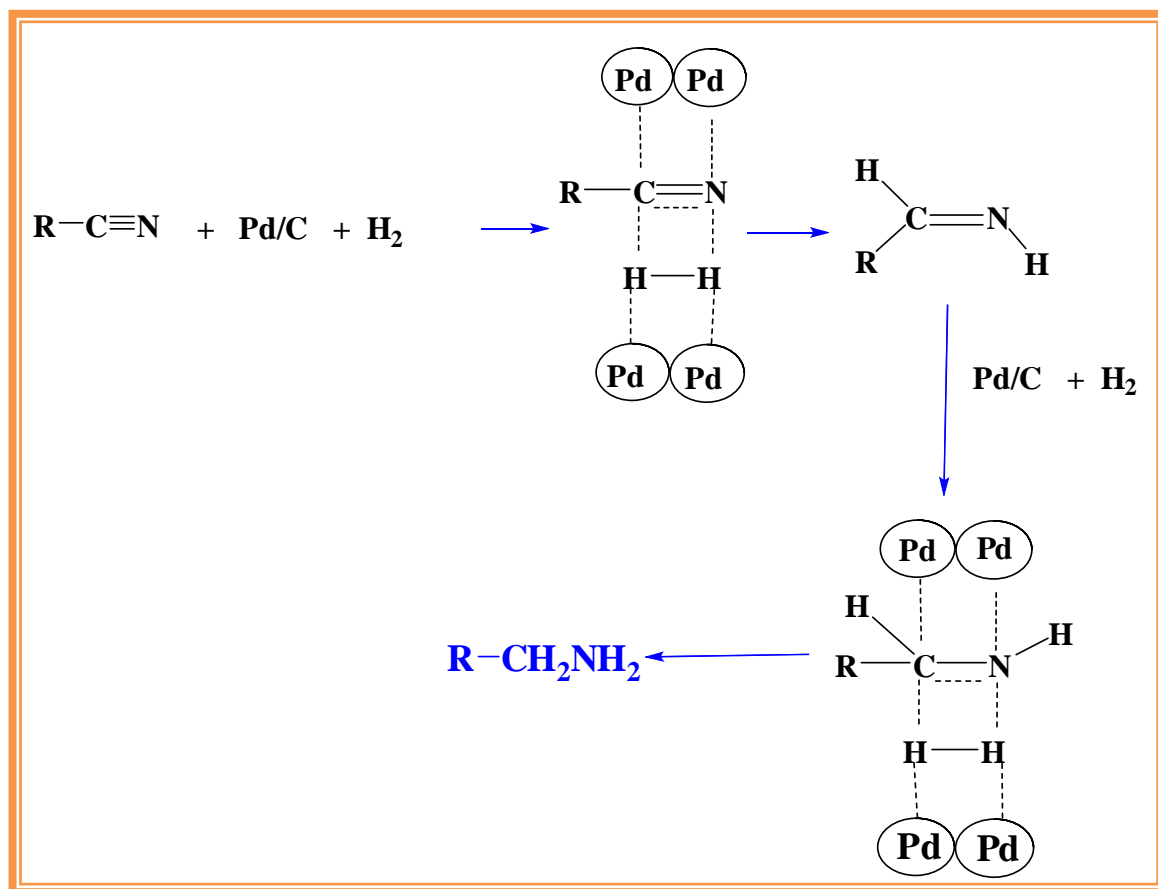


الشكل (51): تفاعل إرجاع N- ( فيروسنيل ميثيل امينو) 4-بنزو نتريل بـ $NaBH_4$  و  $Pd/C_{10\%}$ .

قمنا بمتابعة سير التفاعل بـCCM حيث تبين لنا وجود مركب جديد ذو فرق مسير  $R_f=0.51$  يختلف عن فرق مسير المتفاعل  $R_f=0.64$  فقمنا بالإستخلاص سائل-سائل بواسطة ثنائي كلورو PH=13.5 فتحصلنا على مادة صلبة ذات لون بني فاتح. كتلتها 0.0089غ. قمنا بقياس نقطة الإنصهار  $123^{\circ}C$  وهي تختلف عن المتفاعل  $132^{\circ}C$  وهذا ما يؤكد سير التفاعل. تم تحليل الناتج بمطيافية الأشعة تحت الحمراء فتبين لنا إختفاء للحزمة الخاصة بـ $CN$  عند ( $2208\text{سم}^{-1}$ ) وظهور الحزمة الخاصة بالأمين عند ( $3332\text{سم}^{-1}$ ) وأيضاً ظهور الحزمة الخاصة بـ  $CH_2$  عند ( $2900\text{سم}^{-1}$ ) الملحق (6).

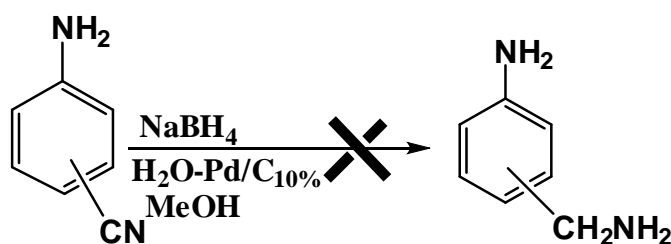
آلية التفاعل المقترحة:

آلية التفاعل للإرجاع الحفزي (الهدرجة الحفزية) لوظيفة النتريل بثنائي الهيدروجين الناتج من تفاعل  $\text{NaBH}_4$  مع الماء الشكل (52).



الشكل (52): آلية إرجاع النتريل إلى أمين أولي بـ  $\text{NaBH}_4$  و  $\text{Pd/C}_{10\%}$ .

3.3.1- تفاعل أمينو بنزو نتريل في المواضع الثلاثة أورثو وميتا وبارا:



الشكل (53): تفاعل إرجاع أمينو بنزو نتريل بواسطة  $\text{NaBH}_4$  و  $\text{Pd/C}_{10\%}$ .

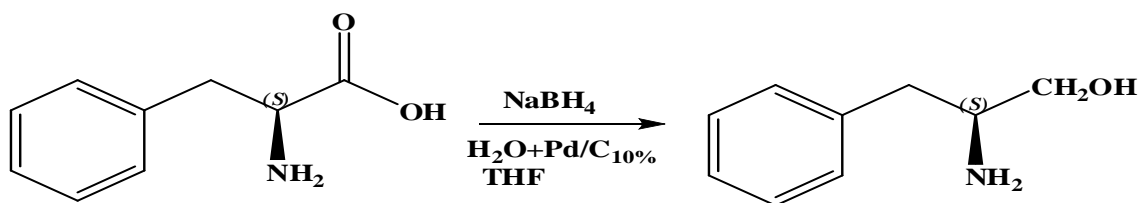
عند متابعة سير تفاعل 4-أمينو بنزو نتريل بـ  $\text{CCM}$  تبين لنا ظهور مركب ذو فرق مسير  $R_f=0.36$  أما فرق مسير المتفاعل  $R_f=0.55$  فقمنا بالإستخلاص سائل-سائل بالكوروفوم عند  $\text{PH}=12$  فتحصلنا على مادة صلبة عندما قمنا بتحليلها بمطيافية الأشعة تحت الحمراء لم يتبين لنا إختلاف للحزمة الخاصة بالنتريلات من خلال المقارنة طيف المتفاعل وطيف المادة الناتجة لكن هناك ظهور لعصابات مختلفة لم نتمكن من التعرف على المركب.

نفس الشيء بالنسبة لـ 3-أمينو بنزو نتريل و 2-أمينو بنزو نتريل وتفسير حدوث التفاعل وعدم التحصل على المركب المتوقع ربما يعود إلى وجود تفاعلات جانبية بعد حدوث عملية الإرجاع أو لم يتم فصل الناتج جيدا.

## 2- إرجاع الأحماض الأمينية إلى كحولات أمينية:

تعتبر الكحولات  $\beta$ -الأمينية من المركبات المهمة في الكيمياء العضوية خاصة 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، ويمكن تصنيع الكحولات  $\beta$ -الأمينية بالإرجاع المباشر للأحماض الأمينية، لهذا قمنا في هذه الدراسة بتحضير الكحولات  $\beta$ -الأمينية إنطلاقاً من إرجاع الأحماض الأمينية.

### 1.2- إرجاع حمض (S) -2- أمينو-3- فنيل بروبانويك (فنيل ألانين):



الشكل (54): تفاعل إرجاع حمض (S) -2- أمينو-3- فنيل بروبانويك إلى (S) -2- أمينو-3- فنيل بروبان-1- أول.

تم إرجاع (S) حمض -2- أمينو-3- فنيل بروبانويك إلى (S) -2- أمينو-3- فنيل بروبان-1- أول (فنيل ألانينول) بواسطة  $\text{NaBH}_4$  و  $\text{Pd/C}_{10\%}$  في وسط مائي وبمتابعة سير التفاعل بـ CCM. تبين لنا ظهور مركب جديد ذو فرق مسير  $R_f=0.45$  يختلف عن فرق مسير المتفاعل  $R_f=0.24$ ، فقمنا بالإستخلاص سائل-سائل بثنائي كلورو الميثان عند  $\text{PH}=9.8$ ، فتحصنا على مادة صلبة شمعية ذات لون بني فاتح، وكان مردود التفاعل  $R=9.53\%$ .

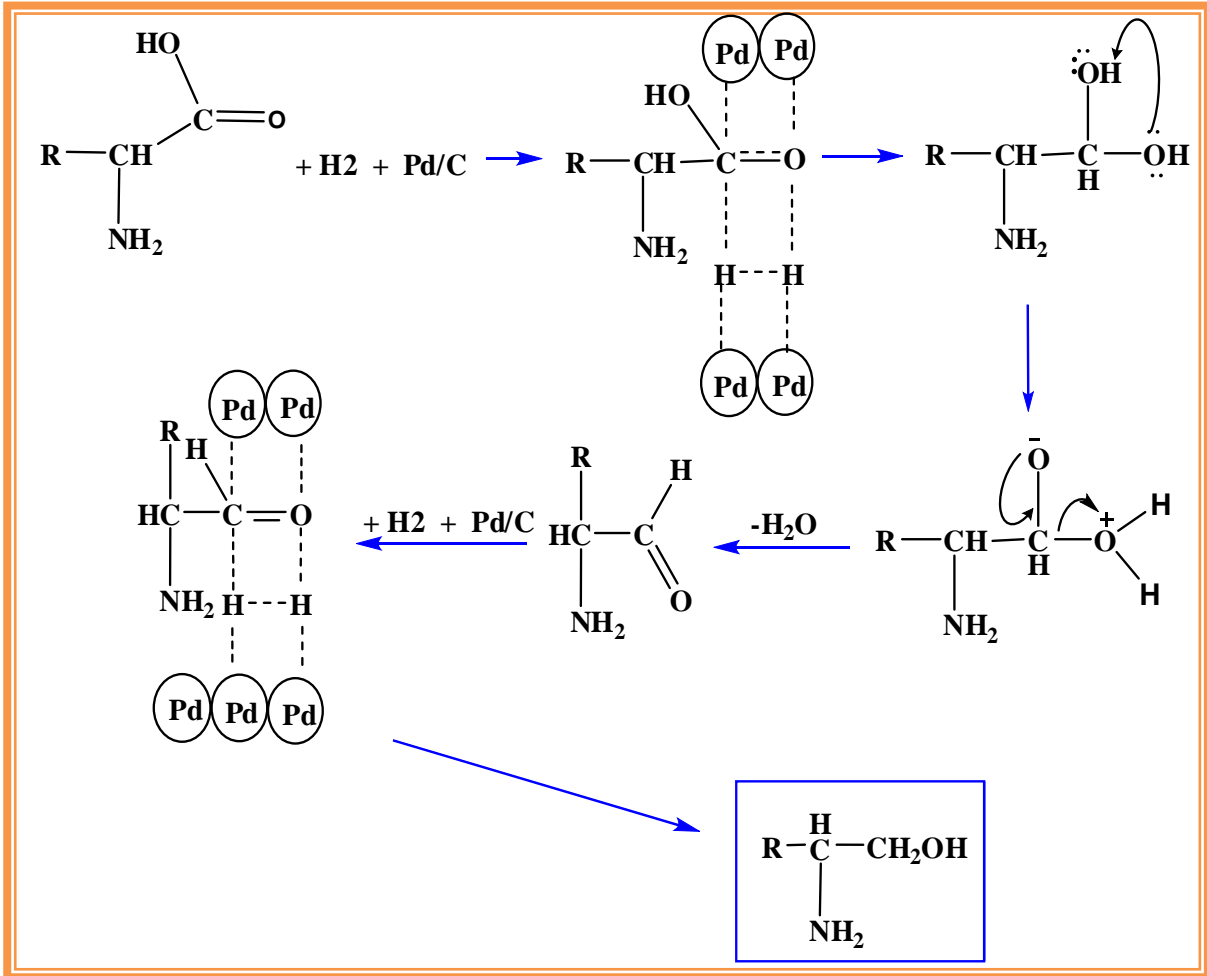
قمنا بتحليل الناتج بمطيافية الأشعة تحت الحمراء فتبين لنا إختفاء لحزمة CO الخاصة بالوظيفة الكربوكسيلية عند (1560 سم<sup>-1</sup>) وظهور الحزمة OH الخاصة بالكحول (3334.7 سم<sup>-1</sup>) الملحق (7).

آلية التفاعل العامة المقترحة في إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية:

ينقسم التفاعل في هذا النمط من التفاعلات:

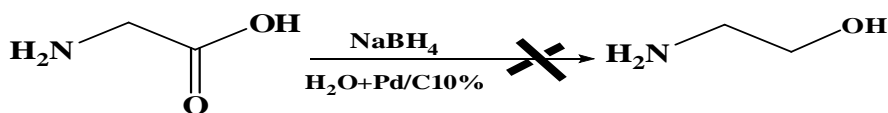
1- آلية تكوين الهيدروجين الوليد والمتمثلة في آلية تفاعل  $\text{NaBH}_4$  مع الماء وهي موضحة في الشكل (41).

2- آلية التفاعل للارجاع الحفزي (الهدرجة الحفزية) للوظيفة الكربوكسيلية بثنائي الهيدروجين الشكل (55).



الشكل (55): آلية تفاعل إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية بـ  $\text{NaBH}_4$  و  $\text{Pd/C}_{10\%}$ .

2.2- إرجاع حمض 2-أمينو إيثانويك (غليسين):

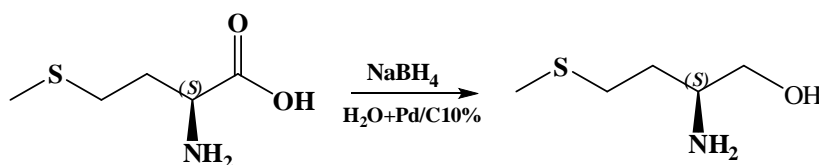


الشكل (56): تفاعل إرجاع حمض 2-أمينو إيثانويك بـ  $\text{NaBH}_4$  و  $\text{Pd/C}_{10\%}$ .

تم متابعة سير التفاعل بـ CCM فتبين لنا وجود مركب ذو فرق مسير  $R_f = 0.65$  يختلف عن فرق مسير المتفاعل  $R_f = 0.33$ ، فقمنا بالإستخلاص سائل-سائل بثنائي كلورو ميثان عند  $\text{PH}=9.5$  فتحصلنا

على مادة ذو طبيعة شمعية ذات وزن (0.0017غ)، قمنا بمقارنة الناتج بالناتج المصنع بطريقة الإرجاع الحفزي المتجانس [7] فمن خلال CCM تبين لنا أنه مختلف تماما عنه.

### 3.2- إرجاع حمض (S)-أمينو-4-(مethyl ثيو) بوتانويك (الميثيونين):



الشكل (57): تفاعل إرجاع حمض (S)-أمينو-4-(مethyl ثيو) بوتانويك بـ NaBH<sub>4</sub> و Pd/C<sub>10</sub>%.

تم تفاعل حمض (S)-أمينو-4-(مethyl ثيو) بوتانويك بواسطة NaBH<sub>4</sub> و Pd/C<sub>10</sub>% في وسط مائي فتبين لنا من خلال متابعة سير التفاعل بـ CCM ظهور مركب جديد ذو فرق مسير (R<sub>f</sub> = 0.31) يختلف عن فرق مسير المتفاعل (R<sub>f</sub> = 0.63) قمنا بالاستخلاص سائل-سائل بثنائي كلوروميثان عند PH=9.7 حصلنا على مادة شمعية ذات لون بني فاتح وكتلة (0.0012غ).

ملخص النتائج المحصل عليها موضحة في الجدول (2) والجدول (3).

جدول (2): يوضح مردود تفاعل للمركبات الناتجة.

المواد	مردود التفاعل
4.1-ثنائي أمين بنزن	32.25%
N-مethyl أنيلين	71.1%
N-إيثيل أنيلين	52.63%
فنيل ألانينول	9.53%
N-(فيروسينيل ميثيل) 2.1-ثنائي أمين بنزن	16%
N-(فيروسينيل ميثيل) 4.1-ثنائي أمين بنزن	25%
N-(فيروسينيل ميثيل امينو) 4-مethyl أمينو انيلين	17.58%
N-(فيروسينيل ميثيل) 3.1-ثنائي أمين بنزن	19.68%

الجدول(3): يوضح كمية المواد الناتجة عن تفاعل الإرجاع.

المتفاعلات	كتلة المواد الناتجة
حمض 2-أمينو إيثانويك (غليسين)	0.0017 غ
2-نترو انيلين	0.02 غ.
3-نترو انيلين	0.03 غ
حمض(S)-أمينو-4-(مثيل ثيو) بوتانويك (المثيونين)	0.0012 غ

ملاحظة: المواد التي لم نقم بتحليل نتائجها قمنا بتقديرها بالكتلة أما التي قمنا بتحليلها قدرناها بالمرودود.

3-المقارنة بين طريقة الإرجاع الحفزي غير المتجانس  $\text{NaBH}_4\text{-Pd/C}$  والمتجانس

**PMHS-TBAF**

1.3-الإرجاع بواسطة **PMHS-TBAF** حسب [7]:

1- الإيجابيات: مردود عالي، **PMHS** متوفر تجارياً، غير باهض الثمن وغير سام.

2- السلبيات: **TBAF** يصعب تخزينه لمدة طويلة، تتطلب وقت طويل من 16 ساعة إلى 72 ساعة

وتتطلب ظروف لامائية، **TBAF** باهض الثمن وصعب التعامل اليدوي حيث يتأثر بالهواء.

2.3-الإرجاع بواسطة  $\text{NaBH}_4\text{-Pd/C}_{10\%}$ :

1-الإيجابيات: توفير الوقت، أكثر أمان وأقل تكلفة، سهل التعامل اليدوي.

2-السلبيات: صعوبة نزع بعض المواد من المحفز(تسمم حفزي)، مردود ضعيف في بعض

الحالات.

المقارنة بين نتائج الإرجاع بطريقة الإرجاع الحفزي المتجانس والإرجاع الحفزي غير المتجانس حسب الجدول (4).

الجدول (4): يوضح نتائج إرجاع بعض المركبات بطريقة الإرجاع بـ PMHS-TBAF (هذه النتائج مأخوذة من دراسة دكتوراه لـ drid Mohamed Alhabib) وطريقة الإرجاع بـ  $\text{NaBH}_4\text{-Pd/C}_{10\%}$ .

المواد	$\text{NaBH}_4\text{-Pd/C}$	PMHS-TBAF
N-(فيروسينيل ميثيل) 4.1- ثنائي أمين بنزن	25%	75%
فنيل ألانينول	9.53%	68%
1،4-ثنائي أمين بنزن	32.25%	66.59%
N-مثيل أنيلين	71.1%	75.64%
N-إيثيل أنيلين	52.63%	74.13%
N-(فيروسينيل ميثيل) 2.1- ثنائي أمين بنزن	16%	60%

نلاحظ من خلال الجدول (4) أن كل المركبات الناتجة عن الإرجاع بـ PMHS في وجود محفز متجانس المتمثل في TBAF ذات مردود أحسن من المركبات الناتجة عن الإرجاع بـ  $\text{NaBH}_4$  في وجود محفز غير متجانس هذا راجع إلى حركية التفاعل حيث أن الإرجاع بـ PMHS يتم في ثلاث خطوات بسيطة على عكس الإرجاع الحفزي المتجانس يتم في عدة خطوات معقدة .



خطوات العمل التجريبي

تم هذا العمل في ثلاثة مخابر جلها تم في مخبر الكيمياء العامة والتحليلية بقسم الكيمياء، كلية الرياضيات وعلوم المادة بجامعة قاصدي ورقلة حيث تم فيه إنجاز كل العمل التجريبي من مستلزماته وتوفير الوقت.

أما بالنسبة لبعض تحاليل مطيافية تحت الحمراء فقد تمت في مخبر التحاليل الفيزيوكيميائية بقسم الكيمياء، كلية الرياضيات وعلوم المادة بجامعة قاصدي ورقلة.

### 1-التقنيات والأجهزة المستخدمة:

#### الأجهزة:

جهاز قياس درجة حموضة الوسط: إستعملنا هذا الجهاز من نوع HANNA INSTRUMENTS.

#### الميزان:

لتقدير كميات المواد المتفاعلة والنااتجة إستعملنا ميزان من النوع: BPSA TRORIAS 121 S ذو القياس الأعظمى 210غ ودقة قياس تقدر بـ 0,1ملي غرام .

#### المبخر الدوار (Rotavapeu):

من أجل تبخير المذيبات المستعملة استعملنا مبخر دوار من النوع : Rvo5-STJANKE & KUNKEL مزود بمخلخلة. IKA- labortechik

#### التقنيات:

#### كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM):

-الطور الثابت: صفائح من هلام السليس.

-الطور المتحرك: تم مع العديد من الأنظمة أهمها:

1- هكسان -ثنائي كلوروميثان (1/1).

2- ثنائي كلوروميثان -إيثربترول (2/1).

3- أسيتات الإيثيل -ثنائي كلوروميثان (2/1).

4- ثنائي كلوروميثان.

#### -التظهير:

لاستظهار البقع استعملنا أبخرة اليود ومصباح فوق البنفسجي.

#### التجفيف:

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

مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):

تم الحصول على أطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز: Testscam Shimadzu FT- IR 8000 Series حيث يتميز بمجال مسح 4000 - 500 (سم<sup>-1</sup>) وذلك باستعمال خلية من كلوريد الصوديوم (NaCl) بالنسبة للمواد السائلة وطريقة الطحن مع KBr بالنسبة للمواد الصلبة.

2-المذيبات المستعملة: إستعملنا العديد من المذيبات كما هو موضح في الجدول(5).

جدول(5): يشمل جميع المذيبات التجارية المستخدمة في هذا العمل.

المذيبات	النقاوة	الشركة
أستات الإيثيل	%99.5	Reidel-de Haen Honeywell
ثنائي كلوروالميثان	%99.5	BIOCHEM Chemopharma
إيثانول	%95	SIGMA-ALDRICH
ميثانول	%99.7	SIGMA-ALDRICH
ثنائي إيثيل الإيثر	%99	BIOCHEM Chemopharma
رباعي هيدروفران	%99.9	SIGMA-ALDRICH
هكسان	%98	VWR PROLABO CHIMICALS
كلو فورم	%99	CARLO ERBA
طولوين	%99	BIOCHEM Chemopharma
الأسيتون	%99.5	Scharlau
إيثر البترول	°C * (60/40)	VWR PROLABO CHIMICALS
هيدروكسيد الصوديوم	%98	BIOCHEM Chemopharma
حمض السلفوريك	%95-97	FLUKA

\* بالنسبة للمذيبات إذا كانت خليط فإنها تتميز بمجال درجة غليانها مثل إيثر البترول

## 3-المواد المستعملة: إستعملنا بعض المواد التجارية كما هو موضح في الجدول(6).

جدول(6): يشمل جميع المواد التجارية المستخدمة في هذا العمل.

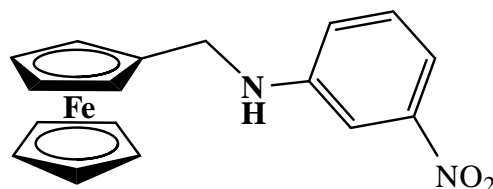
الإسم	النقاوة	الشركة
بوروهيدريد الصوديوم	%99	MERCK
N- فنيل فورماميد	%98	Research Chemicals Ltd
2-نتروأنيلين	%98	SIGMA-ALDRICH
3-نتروأنيلين	%98	SIGMA-ALDRICH
4-نتروأنيلين	%98	SIGMA-ALDRICH
ثنائي اليود(12)	%98	BIOCHEM Chemopharma
2-أمينو بنزوترييل	%98	ACROS Organics
3-أمينو بنزوترييل	%98	ACROS Organics
4-أمينو بنزوترييل	%98	ACROS Organics
N-فنيل اسيتاميد	%99	BIOCHEM Chemopharma
غليسين	%99	SIGMA-ALDRICH
فنيل ألانين	%98	SIGMA-ALDRICH
ميثيونين	%98	SIGMA-ALDRICH

ملاحظة: لإختبار إمكانية إرجاع بعض المركبات ولعدم توفرها تطلب منا تحضيرها كما أن بعضها حضر من طرف باحثين من جامعة ورقلة.

## 4-خطوات العمل:

تحضير بعض المركبات:

تصنيع N- (فيروسينيل مثيل) 3- نيترو انيلين: تم تصنيع هذا المركب حسب [51].

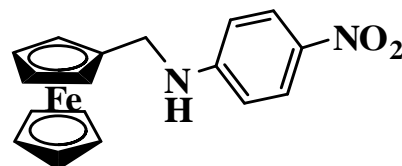


الكتلة الجزيئية: 346.25 غ/مول

في دورق ثلاثي العنق نو حجم 500 مل مزود بمكثف ارتداددي بمعزل عن الهواء وفوق حمام زيتي على صفيحة تسخين ورج مغناطيسي، نضع (6 غ، 15,48 ملي مول) ملح يود(فيروسينيل مثيل)

ثلاثي مثيل أمونيوم في 120 مل ماء مقطر، ثم نضيف (1,83 غ 15,48 ملي مول) من 3-نيتروانيلين و يرج الخليط مدة 6 سا و 30 دقيقة تحت حرارة  $(90-95)^{\circ}\text{C}$ ، يظهر من متابعة التفاعل بالصفائح الرقيقة (ثنائي كلور الميثان-ايثر البترول 1/2 وهلام السليس) ظهور مركب ذو فرق مسير  $R_f=0.78$ ، تركنا التفاعل يبرد ثم قمنا بترشيح المزيج تحصلنا على الناتج عبارة عن بلورات حمراء قرميدية بعد بلورته ثم إعادة البلورة بالكحول الإيثيلي 95% وكان مردود التفاعل حوالي 69.71%.

تصنيع N- ( فيروسينيل مثيل) 4- نيترو انيلين:

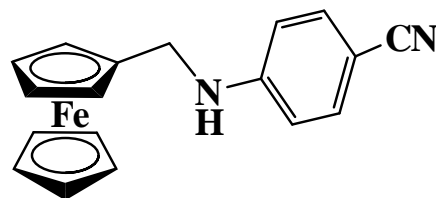


الكتلة الجزيئية 346.25 غ/مول.

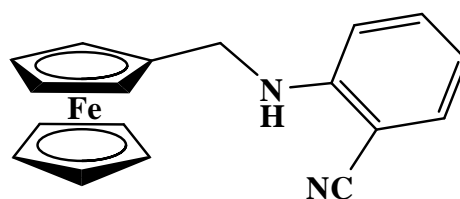
في دورق ثلاثي العنق ذو حجم 500 مل مزود بمكثف ارتدادي موصول بمعزل عن الهواء وفوق حمام زيتي على صفيحة تسخين ورج مغناطيسي، نضع (6 غ، 15,48 ملي مول) ملح يود(فيروسينيل مثيل) ثلاثي مثيل أمونيوم في 120 مل ماء مقطر، ثم نضيف (1.83 غ 15.50 ملي مول) من 4- نيتروانيلين و يرج الخليط مدة 7 سا تحت حرارة  $110^{\circ}\text{C}-115^{\circ}\text{C}$ ، يظهر من متابعة التفاعل ب-CCM (ثنائي كلور ميثان-ايثرالبترول 1/2 وهلام السليس) ظهور مركب جديد ذو فرق مسير  $R_f=0.88$  ثم نترك الخليط يبرد، قمنا بترشيح المزيج فتحصلنا على بلورات ذات لون برتقالي بعد بلورته و إعادة البلورة بالكحول الإيثيلي 95% كان مردود التفاعل يتجاوز  $R=79.91\%$

أما بالنسبة للمركبات المصنعة الأخرى:

N- ( فيروسينيل مثيل امينو) 4- بنزو نتريل، الكتلة الجزيئية: 326.26 غ/مول.



N- ( فيروسينيل مثيل امينو) 2- بنزو نتريل، الكتلة الجزيئية: 326.26 غ/مول.



## الطريقة العامة المتبعة في هذه الدراسة:

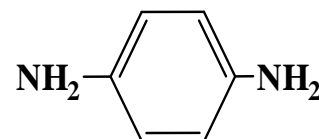
نأخذ 0.05 غ من المحفز Pd/C<sub>10%</sub> في 10 ملل من الماء المقطر مع الرج ثم نضيف المواد المراد إرجاعها بكمية (ك غ، 1.63 ملي مول) وبعدها مباشرة نضيف 0.12 غ من NaBH<sub>4</sub> على دقات بعدها نترك التفاعل 15 د [14]، [19].

## ملاحظة:

- (1) لزيادة توفير التصادمات اللازمة للتفاعل فإن بالنسبة للمتفاعلات التي لا تذوب في الماء نستعمل في تدويبها مذيبات أخرى شريطة أن تكون هذه الأخيرة تمتزج إمتزاج كلي في الماء.
- (2) في بعض التفاعلات قمنا بتغيير بعض الشروط.

## 1- إرجاع وظيفية النترو

إرجاع 4- نيتروأنيلين إلى 4.1-ثنائي أمين بنزن:



- 2.1-ثنائي أمين بنزن

- الكتلة الجزيئية: 108.14 غ/مول

- نقطة الإنصهار: 144 °C

وضعنا 0.05 غ من المحفز في أربينة وأضفنا إليه 10 ملل من الماء المقطر مع القيام بالرج المغناطيسي. وبالتوازي قمنا بإذابة (0.225 غ-1.63 ملي مول) من بارا نيترو أنيلين في 10 ملل من الإيثانول، نخلط المحلولين السابقين ثم يضاف على المزيج المتحصل عليه 0.12 غ من NaBH<sub>4</sub> مع تغطية الأربينة، ثم ترك المزيج لمدة 15 دقيقة، قمنا بمتابعة التفاعل بالصفائح الرقيقة (هلام السليس وثنائي كلوروميثان-إيثر البترول 1/2) حيث وضحت لنا وجود مركب جديد ذو فرق مسير R<sub>F</sub>=0.22 يختلف عن فرق مسير المتفاعل R<sub>F</sub>=0.18، ثم رشنا المحلول للتخلص من المحفز، بعدها قمنا بتبخير الإيثانول ثم القيام بالإستخلاص سائل-سائل للمزيج بثنائي كلورو ميثان مرة واحدة عند PH=1 [51] لنزع المتبقي من المتفاعل ثم الإستخلاص أربع مرات عند PH=13. بعد هذه المرحلة قمنا بتبخير الطور العضوي الناتج عن الإستخلاصين وذلك بعد التجفيف بواسطة MgSO<sub>4</sub>، تبين بأن الناتج من الإستخلاص الثاني هو مادة صلبة ذات لون برتقالي وكان مردود التفاعل (0.0568 غ، 32.25%).

## تفاعل 3-نيتروأنيلين :

وضعنا 0.05 غ من المحفز في أرلينة مع 10 ملل من الماء المقطر وقمنا بالرج، ثم قمنا بإذابة (0.225 غ-1.63 ملليمول) من 3-نيتروأنيلين في 10 ملل من الإيثانول، ثم قمنا بمزج المحلولين بعدها إضافة 0.12 غ  $\text{NaBH}_4$  مع تغطية الأرلينة، نترك التفاعل لمدة 15د، يظهر من متابعة التفاعل بالصفائح الرقيقة (هلام السليس. ثنائي كلوروميثان-إيثربترول 1/2) وجود مركب جديد ذي فرق مسير  $R_f=0.23$  بخلاف المركب الأصلي ذو معامل احتجاز  $R_f=0.29$  ثم القيام بالترشيح ثم تبخير الإيثانول، بعد هذه الخطوة قمنا بالاستخلاص سائل-سائل بثنائي كلوروميثان مرة واحدة عند  $\text{PH}=1.48$  [51] من أجل التخلص من المتبقي حيث قمنا بتجفيف الطور العضوي من جزيئات الماء الناتج عن الاستخلاص بكبريتات المغنيزيوم ثم تبخير المذيب، ثم قمنا بتغيير  $\text{PH}$  الوسط إلى 12.5 وذلك بإضافة قطرات من  $(4\text{N})\text{NaOH}$  ثم تجفيف الطور العضوي بعدها تبخير الطور العضوي كان الناتج عبارة عن مادة بلورية صفراء تميل إلى البرتقالي.

-نقطة الإنصهار:  $102^{\circ}\text{C}$

-كتلة الناتج: 0.03 غ

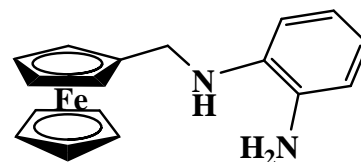
## تفاعل 2-نيترو أنيلين:

وضعنا 0.05 غ من المحفز مع 10 ملل من الماء مع القيام بالرج ثم إذابة (0.225 غ-1.63 ملليمول) من 2-نيتروأنيلين في 10 ملل من الإيثانول، بعدها قمنا بمزج المحلولين ثم بعدها مباشرة قمنا بإضافة 0.12 غ من  $\text{NaBH}_4$  مع تغطية الأرلينة، نترك التفاعل 20د قمنا بمتابعة سير التفاعل بـCCM تبين لنا ظهور مركب جديد ذو معامل احتجاز  $R_f=0.39$  يختلف عن معامل احتجاز المتفاعل  $R_f=0.55$ ، ثم قمنا بترشيح المحلول من أجل التخلص من المحفز بعدها تبخير الإيثانول بعدها تم إجراء الاستخلاص سائل-سائل بـ  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  مرة واحدة عند  $\text{PH}=0.28$  [51] من أجل التخلص من المتبقي ثم تجفيف الطور العضوي بـ  $\text{MgSO}_4$  والتبخير مرة أخرى ثم تغيير حموضة الوسط المائي ليصبح  $\text{PH}=13.6$  والقيام بالاستخلاص أربع مرات ثم التجفيف بعدها تبخير المذيب للحصول على الناتج الذي هو عبارة عن مادة صلبة ذو لون بني فاتح، عندما قمنا بتحليل الناتج بمطيافية تحت الحمراء تبين لنا أن هناك الناتج يختلف عن الناتج المراد الحصول عليه.

- نقطة الإنصهار:  $120^{\circ}\text{C}$  - كتلة الناتج: 0.02 غ.

بالنسبة لـ PHJ المختارة لإستخلاص الناتج المتوقع في مركبات نيترو انيلين في المواضيع الثلاثة الأورثو، الميتا والبارا كان يفوق Pka الناتج المتوقع حيث أن قيمتهم على التوالي 4.47 [52]، 4.98 و 6.2 [53].

إرجاع N-(فيروسينيل مثيل) 2- نيترو انيلين إلى N-(فيروسينيل مثيل) 1.2-ثنائي أمين بنزن:



N-(فيروسينيل مثيل) 2.1-ثنائي امين. بنزن.

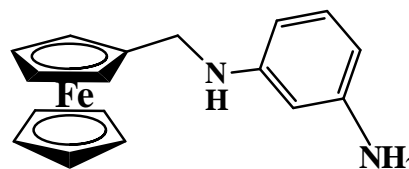
الكتلة الجزيئية: 316.23 غ/مول

نقطة الإنصهار: 90°C.

الحزمة الخاصة بـ NH<sub>2</sub><sup>+</sup> (3400 سم<sup>-1</sup>).

وضعنا 0.05 غ من المحفز مع 10 ملل من الماء المقطر مع القيام بالرج ثم إذابة (0.564 غ-1.63 ملي مول) من N-(فيروسينيل مثيل) 2-نيترو انيلين في 10 مل من THF، بعدها مزج المحلولين السابقين ثم قمنا مباشرة بإضافة 0.24 غ من NaBH<sub>4</sub> مع تغطية الأريلينة، تركنا التفاعل ساعة ونصف قمنا بمتابعة سير التفاعل بـ CCM (هلام السليس وهكسان-ثنائي كلوروميثان 1/1) حيث تبين لنا ظهور مركب جديد ذو معامل احتجاز R<sub>f</sub>=0.58 يختلف عن معامل احتجاز المتفاعل R<sub>f</sub>=0.87 بعدها قمنا بتريشح المحلول ثم تبخير المذيب بعدها قمنا بالاستخلاص سائل -سائل بـ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> مرة واحدة عند PH=8.5 من أجل التخلص من المتبقي ثم تجفيف الطور العضوي بـ MgSO<sub>4</sub> والتبخير مرة أخرى ثم قمنا بتغيير حموضة الوسط ليصبح PH=12 والقيام بالاستخلاص أربع مرات ثم التجفيف بعدها تبخير المذيب للحصول على الناتج الذي هو عبارة عن مادة صلبة ذو لون أحمر داكن. وكان مردود التفاعل (0.0824 غ، 16%).

إرجاع N-(فيروسينيل مثيل) 3- نيترو انيلين إلى N-(فيروسينيل مثيل) 3.1-ثنائي أمين بنزن:



N-(فيروسينيل مثيل) 3.1-ثنائي امين بنزن

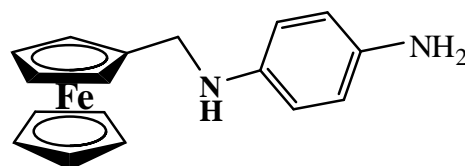
الكتلة الجزيئية: 316.23 غ/مول

نقطة الإنصهار: 100°C



وضعنا 0.05 غ من المحفز مع 10 ملل من الماء المقطر مع القيام بالرج ثم إذابة (0.564 غ-1.63 ملمول) من N-(فيروسينيل مثيل) 3-نيترو انيلين في 10 ملل من THF، بعدها خلط المحلولين ثم قمنا بإضافة 0.24 غ من  $\text{NaBH}_4$  على شكل دفعات مع تغطية الأريلينة. تركنا التفاعل ساعة و15د في درجة حرارة الغرفة قمنا بمتابعة سير التفاعل بـCCM (هلام السليس وهكسان -ثنائي كلوروميثان 1.1)، حيث تبين لنا ظهور مركب جديد ذو معامل احتجاز  $R_f = 0.66$  يختلف عن معامل احتجاز المتفاعل  $R_f = 0.5$ ، بعدها قمنا بترشيح المحلول ثم تبخير THF بعدها قمنا بالاستخلاص سائل-سائل بـ  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  مرة واحدة عند  $\text{PH} = 8.5$  من أجل التخلص من المتبقي ثم تجفيف الطور العضوي بـ  $\text{MgSO}_4$  والتبخير مرة أخرى بعدها قمنا بتغيير حموضة الوسط ليصبح  $\text{PH} = 12$  والقيام بالاستخلاص أربع مرات ثم التجفيف بعدها تبخير الطور العضوي للحصول على الناتج الذي هو عبارة عن مادة صلبة ذو لون برتقالي حيث أن مردود التفاعل (0.101 غ، 19.68%)

إرجاع N- (فيروسينيل مثيل) 4- نيترو انيلين إلى N-(فيروسينيل مثيل) 4.1-ثنائي أمين بنزن:



N-(فيروسينيل مثيل) ( 3.1-ثنائي أمين بنزن

الكتلة الجزيئية: 316.23 غ/مول.

نقطة الإنصهار:  $124^\circ\text{C}$

الحزمة الخاصة بـ  $\text{NH}_2$  ( $3400 \text{ سم}^{-1}$ ) و ( $3380 \text{ سم}^{-1}$ ).

وضعنا من المحفز مع 10 ملل من الماء المقطر مع القيام بالرج ثم إذابة (0.564 غ-1.63 ملي مول) من N-(فيروسينيل مثيل) 4-نيترو انيلين في 10 ملل من THF، بعدها خلط المحلولين ثم قمنا بإضافة 0.24 غ من  $\text{NaBH}_4$  على شكل دفعات مع تغطية الأريلينة تركنا التفاعل لمدة ساعة و15د قمنا بمتابعة سير التفاعل بـCCM حيث تبين لنا ظهور مركب جديد ذو معامل احتجاز  $R_f = 0.38$  يختلف عن معامل احتجاز المتفاعل  $R_f = 0.58$ ، بعدها قمنا بترشيح المحلول ثم تبخير المذيب بعدها قمنا بالاستخلاص سائل-سائل بـ  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  مرة واحدة عند  $\text{PH} = 8.5$  من أجل التخلص من المتبقي ثم تجفيف الطور العضوي بـ  $\text{MgSO}_4$  ثم تبخيره ثم قمنا بتغيير حموضة الوسط ليصبح  $\text{PH} = 12$  والقيام بالاستخلاص أربع مرات بنفس الخطوات عاملنا الطور العضوي الناتج عن

الإستخلاص الثاني للتحصل على الناتج الذي هو عبارة عن مادة صلبة ذو لون بني. وكان مردود التفاعل (0.1287 غ، 25%).

إرجاع الأحماض الأمينية:

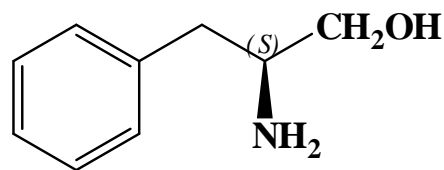
إرجاع حمض 2-أمينو إيثانويك (الجليسين) :

وضعنا 0.05 غ من المحفز مع 10 ملل من الماء في أرلينة مع القيام بالرج المغناطيسي، ومن جهة أخرى تمت إذابة (0.122 غ-1.63 ملي مول) من الجليسين في 10 ملل من الماء المقطر مع الرج ثم نقوم بمزج الخليطين بعدها إضافة 0.12 غرام من  $\text{NaBH}_4$  مع تغطية الأرلينة لمنع خروج غاز الهيدروجين، مدة التفاعل 15 د بعدها قمنا بمتابعة سير التفاعل بـ CCM (هلام السليس وأسيئات الإيثيل -ثنائي كلوروميثان 2/1) وفلاحظنا وجود مركب جديد ذو فرق مسير  $R_f = 0.65$  أما المتفاعل  $R_f = 0.33$ ، بعد عملية الترشيح أجرينا الإستخلاص بواسطة ثنائي كلورو ميثان مرة واحدة عند  $\text{PHi} = 6.06$  [51] من أجل التخلص من المتبقي وقمنا بتبخير المذيب بعد التجفيف بواسطة  $\text{MgSO}_4$  ثم الإستخلاص ثلاث مرات عند  $\text{PH} = 9.5$  [51] لإستخراج الناتج المتوقع ثم تبخير المذيب مرة أخرى بعد التجفيف، كان الناتج عبارة عن مادة شمعية، حيث كتلة المادة الناتجة هي (0.0017 غ).

إرجاع حمض (S)-أمينو-4-(مثيل ثيو) بوتانويك (الميثيونين):

وضعنا 0.05 غ من المحفز في أرلينة مع 10 ملل من الماء المقطر مع القيام بالرج، ثم إذابة (0.243 غ-1.63 ملي مول) من الميثيونين في 10 ملل من THF مع الرج كذلك، ثم نمزج المحلولين ونقوم بإضافة 0.24 غ  $\text{NaBH}_4$  مع مواصلة الرج المغناطيسي وتغطية الأرلينة، نترك التفاعل لمدة ساعة ونصف، وبمتابعة سير التفاعل بـ CCM (هلام السليس وأسيئات الإيثيل -ثنائي كلوروميثان 2/1) تبين لنا ظهور مركب جديد ذو فرق مسير ( $R_f = 0.31$ ) يختلف عن فرق مسير المتفاعل ( $R_f = 0.63$ ) قمنا بالاستخلاص سائل-سائل بثنائي كلوروميثان مرة واحدة عند  $\text{PH} = 5.64$  [51] ثم قمنا بتجفيف الطور العضوي ثم تبخيره قمنا بالاستخلاص 4 مرات عند  $\text{PH} = 9.7$  [51] قمنا بتبخير الطور العضوي بعد تجفيفه بـ  $\text{MgSO}_4$  تحصلنا على مادة شمعية ذات لون بني فاتح وكتلة (0.0012 غ).

إرجاع حمض (S)-2-أمينو-3-فينيل بروبانويك (فينيل ألانين):



(S)-2-أمينو-3-فينيل بروبان-1-أول (فينيل ألانينول).

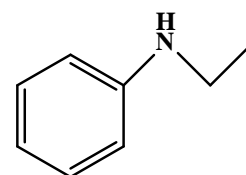
الكتلة الجزيئية: 151.21 غ/مول.

الحزمة الخاصة بـOH الكحول (3334.7 سم<sup>-1</sup>).

وضعنا 0.05 غ من المحفز في أرلينة مع 10 ملل من الماء المقطر مع القيام بالرج، ثم إذابة (0.269 غ-1.63 ملي مول) من حمض (S)-2-أمينو-3-فينيل بروبانويك في 10 ملل من THF مع الرج كذلك، ثم نمزج المحلولين ونقوم بإضافة 0.24 غ NaBH<sub>4</sub> وتغطية الأريلينة، نترك التفاعل لمدة ساعة ونصف وبمتابعة سير التفاعل بـCCM. فتبين لنا ظهور مركب جديد ذو فرق مسير R<sub>f</sub>=0.45 يختلف عن فرق مسير المتفاعل R<sub>f</sub>=0.24 ثم قمنا بترشيح المزيج للتخلص من المحفز ثم تبخير المذيب بعدها قمنا بالاستخلاص سائل-سائل بثنائي كلورو ميثان مرة واحدة عند PH=5.64 [51] بعدها القيام بتجفيف الطور العضوي بكبريتات المغنيزيوم ثم تبخيره ثم قمنا بالاستخلاص 4 مرات عند PH=9.8 [51] وبنفس الخطوات عاملنا الطور العضوي الناتج عن الإستخلاص الثاني فتحصلنا على مادة صلبة دهنية ذات لون بني فاتح. وكان مردود التفاعل (0.0234 غ، 9.53%).

إرجاع الأميدات

إرجاع N-فينيل أسيتاميد (أسيتانليد):



N-إيثيل أنيلين

الكتلة الجزيئية: 121.18 غ/مول.

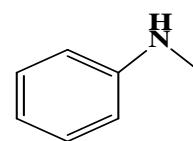
قرينة الانكسار: n<sup>20</sup> = 1.5459

الحزمة الخاصة بـCH<sub>2</sub> (2873.7 سم<sup>-1</sup>)

وضعنا 0.05 غ من المحفز في أرلينة مع 10 ملل من الماء المقطر وقمنا بالرج، ثم إذابة (0.22 غ-1.63 ملي مول) من N-فينيل أسيتاميد في 10 ملل من الميثانول مع الرج كذلك، ثم نمزج المحلولين ونقوم بإضافة 0.24 غ NaBH<sub>4</sub> مع مواصلة الرج المغناطيسي وتغطية الأريلينة، نترك

التفاعل لمدة ساعة كاملة، يظهر من متابعة التفاعل بالصفائح الرقيقة (هلام السليس أسيتات الايثيل- ثنائي كلورو ميثان 1/1) وجود مركب جديد ذي فرق مسير  $R_f=0.6$  بخلاف المركب الأصلي ذو معامل احتجاز  $R_f=0.21$  ثم القيام بالترشيح ثم قمنا بتبخير الميثانول. بعد هذه الخطوة قمنا بالاستخلاص سائل-سائل بأسيتات الايثيل مرة واحدة عند  $PH=0.5$  [51]، ثم قمنا بتجفيف الطور العضوي من جزيئات الماء الناتج عن الاستخلاص بكبريتات المغنيزيوم بعدها قمنا بالاستخلاص 4 مرات عند  $PH=5.1$  [51] قمنا بتجفيف الطور العضوي ثم تبخيره، تحصلنا مادة صفراء ذات طبيعة زيتية. وكان مردود التفاعل (0.1006غ، % 52.63).

إرجاع N-فنييل فورماميد:



N-مثيل أنيلين

الكتلة الجزيئية: 107.15 g/mol

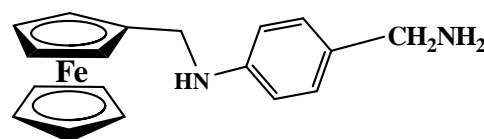
قرينة الإنكسار:  $n^{20}=1.2245$

الحزمة الخاصة بـ  $CH_3$  (2957 سم<sup>-1</sup>).

وضعنا 0.05 غ من المحفز في أرلينة مع 10 ملل من الماء المقطر مع الرج، ثم إذابة (0.197غ-1.63مليمول) من N-فنييل فورماميد في 10ملل من الميثانول مع الرج كذلك، ثم نمزج المحلولين ونقوم بإضافة 024 غ  $NaBH_4$  وتغطية الأرلينة، نترك التفاعل لمدة ساعة كاملة، يظهر من متابعة التفاعل بالصفائح الرقيقة (هلام السليس أسيتات الايثيل- ثنائي كلورو ميثان 1/1) وجود مركب جديد ذي فرق مسير  $R_f=0.48$  بخلاف المركب الأصلي ذو معامل احتجاز  $R_f=0.74$  ثم القيام بالترشيح ثم تبخير الميثانول. بعد هذه الخطوة قمنا بالاستخلاص سائل-سائل بثنائي كلورو الميثان أربع مرات عند  $PH=4.84$  [51] ثم قمنا بتجفيف الطور العضوي من جزيئات الماء الناتج عن الاستخلاص بكبريتات المغنيزيوم بعدها تبخير الطور العضوي، مادة سائلة صفراء الزيت ذو مردود (0.1237غ، % 71.1).

إرجاع النتريلات

إرجاع N- ( فيروسنيل مثيل 0مينو) 4-بنزو نتريل:



N- ( فيروسنيل مثيل) 4- أمينو مثيل أنيلين

نقطة الإنصهار:  $123^{\circ}\text{C}$

الكتلة الجزيئية: 330.26 g/mol

كتلة الناتج: 0.0089 غ

تم وضع 0.0047 غ من Pd/C في أرلينة ثم أضفنا إليه 3 ملل من الماء المقطر مع الرج، ومن جهة أخرى قمنا بإذابة 0.05 غ من 4- (فيروسنيل مثيل امينو) بنزو نتريل في 10 ملل من الميثانول ثم قمنا بمزج الخليطين بعدها إضافة 0.022 غ من  $\text{NaBH}_4$  مع تغطية الأرلينة لتجنب خروج غاز الهيدروجين تركنا التفاعل لمدة 15 د وقمنا بمتابعة سير التفاعل بـ CCM (هلام السليس- أسيتات الإيثيل-ثنائي كلورو الميثان 1/2) حيث تبين لنا وجود مركب جديد ذو فرق مسير  $R_f=0.51$  يختلف عن فرق مسير المتفاعل  $R_f=0.64$  بعدها قمنا بترشيح المحلول للتخلص من المحفز ثم تبخير الميثانول بعدها القيام بالإستخلاص سائل-سائل بواسطة ثنائي كلورو الميثان عند  $\text{PH}=8.5$  للتخلص من المتبقي مع تبخير الطور العضوي بعد تجفيفه بـ  $\text{MgSO}_4$  ثم قمنا برفع  $\text{PH}$  الوسط إلى 13.5 لإستخلاص الناتج المتوقع بـ  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ثم تجفيف الطور العضوي ثم تبخيره فتحصلنا على مادة صلبة ذات لون بني فاتح.

### تفاعل 2-أمينو بنزو نتريل:

وضعنا 0.05 غ من المحفز في أرلينة مع 10 ملل من الماء وقمنا بالرج، ثم إذابة (0.192 غ-1.63 ملي مول) من 2-أمينو بنزو نتريل في 10 ملل من الميثانول مع الرج كذلك، ثم نمزج المحلولين ونقوم بإضافة 0.24 غ  $\text{NaBH}_4$  مع مواصلة الرج المغناطيسي وتغطية الأرلينة، نترك التفاعل لمدة 15 د. يظهر من متابعة التفاعل بالصفائح الرقيقة (هلام السليس وثنائي كلورو الميثان) وجود مركب جديد ذي فرق مسير  $R_f=0.36$  بخلاف المركب الأصلي ذو معامل احتجاز  $R_f=0.55$  ثم القيام بالترشيح ثم تبخير الميثانول. بعد هذه الخطوة قمنا بالاستخلاص سائل-سائل بالكوروفورم مرة واحدة عند  $\text{PH}=1.48$  [51] من أجل التخلص من المتبقي حيث قمنا بتجفيف الطور العضوي بكبريتات المغنيزيوم ثم تبخير الطور العضوي، ثم قمنا بتغيير  $\text{PH}$  الوسط إلى 11 وذلك بإضافة قطرات من  $\text{NaOH}$  ثم تجفيف الطور العضوي وتبخيره كان الناتج عبارة عن مادة صلبة ذات لون أبيض مصفر كتلتها 0.0072 غ.

### تفاعل 3-أمينو بنزو نتريل:

وضعنا 0.05 غ من المحفز في أرلينة مع 10 ملل من الماء وقمنا بالرج، ثم إذابة (0.192 غ-1.63 ملي مول) من 3-أمينو بنزو نتريل في 10 ملل من الميثانول مع الرج كذلك، ثم نمزج

المحلولين ونقوم بإضافة 0.24 غ  $\text{NaBH}_4$  وتغطية الأريلينة، نترك التفاعل لمدة 15د. يظهر من متابعة التفاعل بالصفائح الرقيقة (هلام السليس وثنائي كلوروميثان) وجود مركب جديد ذو فرق مسير  $R_f=0.36$  بخلاف المركب الأصلي ذو معامل احتجاز  $R_f=0.55$  ثم القيام بالترشيح ثم تبخير الميثانول. بعد هذه الخطوة قمنا بالاستخلاص سائل-سائل بالكلوروفورم مرة واحدة عند  $\text{PH}=2.75$  [51] من أجل التخلص من المتبقي حيث قمنا بتجفيف الطور العضوي بكبريتات المغنيزيوم ثم تبخير الطور العضوي، ثم قمنا بتغيير  $\text{PH}$  الوسط إلى 11.5 وذلك بإضافة قطرات من  $\text{NaOH}$  ثم تجفيف الطور العضوي وتبخيره فتحصلنا على مادة صلبة ذات لون بني. كتلتها 0.095غ.

#### تفاعل 4-أمينو بنزو نتريل:

وضعنا 0.05غ من المحفز في أريلينة مع 10 ملل من الماء المقطر مع القيام بالرج، ثم إذابة (0.192غ-1.63ملي مول) من 4-أمينو بنزو نتريل في 10ملل من الميثانول مع الرج كذلك، ثم نمزج المحلولين ونقوم بإضافة 0.24 غ  $\text{NaBH}_4$  وتغطية الأريلينة، ترك التفاعل لمدة 15د. يظهر من متابعة التفاعل بالصفائح الرقيقة (هلام السليس وثنائي كلوروميثان) وجود مركب جديد ذي فرق مسير  $R_f=0.36$  بخلاف المركب الأصلي ذو معامل احتجاز  $R_f=0.55$  ثم القيام بالترشيح ثم تبخير الميثانول. ثم قمنا بالاستخلاص سائل-سائل بكلوروفورم مرة واحدة عند  $\text{PH}=1.74$  [51] من أجل التخلص من المتبقي حيث قمنا بتجفيف الطور العضوي بكبريتات المغنيزيوم ثم تبخير الطور العضوي، ثم قمنا بتغيير  $\text{PH}$  الوسط إلى 12 وذلك بإضافة قطرات من  $\text{NaOH}$  ثم تجفيف الطور العضوي وتبخيره كان الناتج عبارة عن مادة صلبة ذات لون بني. كانت كتلة الناتج هي 0.11غ.

خلاصة عامة

## خلاصة عامة:

في هذه الدراسة قمنا بإرجاع وظائف عضوية بطريقة الإرجاع الحفزي غير المتجانس بواسطة  $\text{NaBH}_4$  و  $\text{Pd/C}_{10\%}$  والوظائف التي قمنا بدراستها هي وظيفة النترو والنتريل من أجل إرجاعها إلى أمينات أولية وإرجاع وظيفة الأמיד إلى أمينات ثانوية، أيضا قمنا بإرجاع الأحماض الأمينية إلى كحولاتها الموافقة، فكانت أحسن النتائج هي حالة إرجاع الأميدات حيث كان مردود التفاعل بالنسبة لنواتج N-فنييل فورماميد يصل إلى 71.1% أما بالنسبة لنواتج N-فنييل أسيتاميد يصل إلى 52.63%، يليها إرجاع لوظيفة النترو حيث كان أحسن مردود في هذه الحالة لنواتج N-نتروانيلين يصل إلى 32.25%. أما مركبات النتريل فكان مردود التفاعل بالنسبة لنواتج إرجاع N-(فيروسنيل مثيل امينو) -4 مثل أمينو انيلين 17.58%، أما بالنسبة للأحماض الأمينية فقد تم التفاعل في كل المركبات المدروسة حيث أن طبيعة كل النواتج كانت عبارة عن مادة شمعية إنطلاقا من مساحيق صلبة كان أحسن مردود هو لنواتج إرجاع حمض (S) -2-أمينو-3-فنييل بروبانويك (فنييل الانين) 9.23% وفي كل نواتج الأحماض الأخرى كانت النتائج ضعيفة ربما يعود إلى تسمم المحفز.

قمنا بدراسة مقارنة بين طريقة الإرجاع الحفزي المتجانس بواسطة PMHS في وجود TBAF وطريقة الإرجاع الحفزي غير المتجانس فكانت أحسن النتائج هي حالة الإرجاع الحفزي المتجانس وهذا يعود إلى حركية التفاعل التي تكون بسيطة في هذه الحالة على عكس طريقة الإرجاع الحفزي غير المتجانس هناك حركية معقدة وكما قلنا سابقا ربما يحدث تسمم للمحفز وهذا ما ينقص من المردود لكن عموما الطريقتين ناجعتان للإرجاع فبدراسة بعض الشروط التجريبية مستقبلا في طريقة الإرجاع الحفزي غير المتجانس ربما يؤدي ذلك إلى حدوث عمليات الإرجاع بمردود جيد بحيث يمكن تطبيقها في المجال الصناعي.



المراجع

- [1] J.Mc. Murry "Chimie organique les grands principes" 2<sup>ed</sup> Dunod, Paris 2007, P119.
- [2] A.RIZI, Mémoire de majister université Badji Mokhtar.Anaba.2005.
- [3] K. Chary,. Purushothama; Ram, S. Raja; Iyengar, D. S.; *Synlett* (2000) 5, 683–685.
- [4] D.W. Johnson, A. Poulos, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2045–2048.
- [5] D.Bryce. Smith et B, J. Wakefield, *Org. Synth.* 47,103 (1967).
- [6] N. Rabasso "Chimie organique . Hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique" 1<sup>er</sup>éd.Paris.2006.P180.183.186.
- [8] Xu, K. ; Zhang, Y. ; Chen, X. ; Huang, L. ; Zhang, R. ; Huang, J. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1260 – 1264.
- [9] L. Pehlivanl, *Diplôme de Doctorat Université Claude Bernard Lyon*.11/12/2012.
- [10] A.Marie.Giroud. *Thésés de doctorat Université de Grenoble* 28/9/1967.
- [11] J.Kajima Mulengi" *Chimie organique mécanismes réactionnels*. 1<sup>ère</sup>éd.2005.P78–79.
- [12] U.K.Singh et M.A.Vannice,*J.Catal.*, **2000**,191,165.
- [13] U.K.Singh et M.Sysak,*J.Catal.*, **2000**,191,181.
- [15] F.A.Carey, Sundberg ,Chimie organique avancée ,tome2, 3<sup>ème</sup> éd., De Boeck ,Paris ,2000 P230.
- [16] J.G.Traynham, G.R.Franzen,G.Xa.kresel et D.J.Northington, Jr. *J. Org.Chem.*32, 3285.(1967).16.
- [17] a): Cha, J. S. ; Brown, H. C. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4121–4131. b) H.I.Schlinger, H.C. Brown, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75,199.
- [18] A.Dibi et V.I.Kelarev, *J.SOC. Alg. Chim.*, **1997**, 7(1) ,1.
- [20] C.A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5901.
- [21] S. Edmonson. ; Danishefsky, J. S., Lorenzino, L. S., Rosen, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2147.
- [22] A. Prasad. S . B. ; Kanth, J. V . B. ; Periasamy, M. *Tetrahedron* **1992**, 48, 4623.
- [23] M.H.Gold and k.klager. *Tetrahedron Lett* ,**1963**;Vol.19. Suppt.1.pp.77 to 84.
- [24] Kh. Kram. Mémoire de majister université Badji Mokhtar.Anaba.2005.
- [25] C. Guyon, *Diplôme de Doctorat Université Claude Bernard Lyon* 3/10/ 2014.
- [26] M. Joseph, M.; Jacob, Domiinic E.; *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* 37 (1998) 9, 945–947.
- [27] K. Soai, ; Isoda, T. ; Hasegawa, H . ; Ishizaki, M . ; *Chem. Lett.* **1986**, 1897.
- [28] N. Lawrence,J. Drew.M.D .Bushell.S.M.J .Chem .Soc ,Perkin trans,**1999**, 3381–3391.
- [30] N.M.Said, k.Abdellatif and Lakhdar.S, *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6,Issue 05 ,50–61–2017.
- [31] K. Revunova, G. I. Nikonov, *Chem. – Eur. J.* **2014**, 20, 839–845.
- [32] a):Borah, H. N.; Prajapati, D. ;Sandhu, J.S.*J. Chem. Res.* **1994**,228.b): Yoo, S. *Synlett.* **1990**, 419.
- [33] R. J. Rahaim, R. E. Maleczka, Jr., *Org. Lett.*, **2005**, 7, 5087.
- [34] A. Béchamp, *J. Ann. Chim. Phys.* **1854**, 42, 186–196.
- [35] A.Paul Krapcho et Theresa A. Collins.*Synthetic Communications*, 12(4), **1982**, 293–298.
- [36] V. O. Nyamori and C. Imrie, *S. Afr. J. Chem.*, **2009**, 62, 97–101.
- [37] I. Entwiste,. D. ; Jackson, A. E. ; Johnstone, R. A. W. ; Telford, R. P. J. *Chem. Soc. Perkin I* **1977**, 443–444.
- [38] H. Meshram, M.; Ganesh, Y. S. S.; Chandra Sekhar, K.; Yadav, J. S. *Synlett* **2000**, 993–994.
- [39] D. G. Channe, A.S. P .Gowda, A.Ramesha Baba and Shankare.G.*Synthetic Communications*, **2000**, 30 (16), 2889–2895.

- [40] E. Corey, J.; Sach dev, H. S. J. *Org. Chem.* **1975**, 40, 579.
- [41] Satoth, T. ; Suzuki, S. ; Miyaji, Y. ; Imai, Z. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10, 995.
- [42] J. Cha, S.; Yu, S. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, 30, 1588–1592.
- [43] J. Kanth, V . B. ; Periasamy, M. J . *Org. Chem.***1991**, 56, 5964
- [44] A. Kende, S.; Fludzinski, P. *Org. Synth.* **1986**, 64, 104.
- [45] M. Drew, D. ; Lawrence, N. J. ; Fontaine, D. ; Sehkri, L. *Synlett.***1997**, 989–991.
- [46] L. Pehlivan, E. Métay, D. Delbrayelle, G. Mignani, M. Lemaire, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 4689–4693.
- [47] A. Abiko,; Masamune, S. *Tetrahedron Lett.***1992**, 33, 5517.
- [48] Mc. kennon, M. J.; Meyers, A. I. J. *Org. Chem.***1993**, 58, 3568.
- [49] A. Jonson Matthey Alfa Aesar. Avocado organics. 2006–07.
- [51] [https:// pubchem.ncbi.nlm.nih.gov](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov).
- [52] J. Dean, A. Handbook of Organic Chemistry. New York, NY; McGraw–Hill Book Co., **1987**., p.8–46.
- [53] D. Perrin, D; Dissociation constants of organic bases in aqueous .IUPAC Chem Data Ser, Buttersworth, London **1965**.

- [19] س. بلكل ؛ "مذكرة ماجستير" ، جامعة قاصدي مرياح ورقلة 2003.
- [14] أم . رحيم ؛ "مذكرة ماجستير" ، جامعة قاصدي مرياح ورقلة 2003.
- [7] م . دريد ؛ "مذكرة ماجستير" ، جامعة قاصدي مرياح ورقلة 2008.
- [29] م . نجيمي ؛ "مذكرة ماجستير" ، جامعة قاصدي مرياح ورقلة 2008.
- [50] أم . رحيم ؛ "رسالة دكتوراه" ، جامعة قاصدي مرياح ورقلة 2014.

الملحق

**الملخص:** إن إرجاع بعض الوظائف العضوية يتطلب البحث عن طرق تجريبية آمنة ونظيفة وبتجهيزات بسيطة وبأقل التكاليف مع الحصول على مردود أكبر وذلك 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 الكيميائيين.

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 بعض الوظائف العضوية (وظيفة النتر، وظيفة الأميد، وظيفة النتريل ووظيفة الحمض الكربوكسيلي) باستخدام الهيدروجين الوليد الناتج من  $\text{NaBH}_4$  من خلال تفاعلات سطحية في وسط مائي بشروط بسيطة. وسنتطرق أيضا إلى دراسة مقارنة بين هذه الطريقة المتمثلة في الإرجاع بـ  $\text{NaBH}_4$  في وجود محفز غير متجانس ( $\text{Pd/C}_{10\%}$ ) مع الإرجاع بـ PMHS في وسط عضوي بوجود محفز متجانس (TBAF).

**الكلمات الدالة:** إرجاع،  $\text{NaBH}_4$ ، Pd/C، PMHS، TBAF.

**Résumé:** 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 dures, 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 certaines fonctions organiques (fonction de nitro, fonction d'amide, fonction de nitrile et fonction d'acide carboxylique) en utilisant l'hydrogène néonatal à partir de  $\text{NaBH}_4$  travers des réactions de surface en milieu aqueux avec des conditions très simples. Nous envisagerons également une étude comparative entre la réduction du  $\text{NaBH}_4$  en présence d'un catalyseur hétérogène ( $\text{Pd/C}_{10\%}$ ) et la réduction par PMHS dans un milieu organique en présence catalyseur homogène (TBAF).

**Mots- clés :** Réduction ,  $\text{NaBH}_4$ , Pd/C, PMHS, TBAF.

**Abstract:** The reduction of certain organic functions requires the search for safe and clean experimental methods, with simple equipment and at the lowest cost and obtaining better yields to facilitate and contribute to the creation of new compounds effective and having applications in many medical and industrial fields, so there is always a subject of interest and research in depth before the chemists.

Among the reduction methods, there is what is called hydride reduction in very dry organic media that require difficult conditions.

In addition, there are many products, which makes separation more difficult. As well as reduction by catalytic hydrogenation will require a reactor resistant to high pressure and high Temperatur—requires where this method is considered as a less use, because it is very expensive and only reduires double bonds and aromatic compounds. This we suggested in this study a way for reduction to some organic fonctions ( the function of nitro, the function of amide, the function of the nitrile and the function of carboxylic acid) using neonatal hydrogen from  $\text{NaBH}_4$  through superticial reactions in aqueous medium under simple conditions and we will also tackle a comparative study of this method of reduction by  $\text{NaBH}_4$  in presence of a heterogeneous catalyst ( $\text{Pd/C}_{10\%}$ ) with the reduction by PMHS in organic medium in the presence of homogeneous catalyst TBAF.

**Key words:** reduction,  $\text{NaBH}_4$ , Pd/C, PMHS, TBAF.