وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية العلوم التطبيقية

قسم هندسة الطرائق

مذكرة ماستر أكاديمي

ميدان :علوم وتكنولوجيا

شعبة :علوم وهندسة البيئة

تخصص: هندسة الطرائق البيئية

من إعداد : عجاين سعاد

طبة ربيعة

بعنوان:

# دراسة الشروط التجريبية لتفاعل اللاتناظري للاسيتوفينون باستخدام ثمار الدقلة بيضاء (phoenix dactylifera L.) في وسط مائي

نوقشت يوم : 2019/07/06

أمام اللجنة المكونة من السادة :

| | | |
|---|---|---|
| نجيمي محمد السعيد | أستاذ محاضر –ب– جامعة قاصدي مرباح ورقلة | مؤطر |
| صخري لخضر | أستاذ جامعة التعليم العالي | رئيسا |
| سراوي مبروك | أستاذ مساعد –ب– جامعة قاصدي مرباح ورقلة | مناقشا |
| بن علي مصطفى | أستاذ مساعد –ب– جامعة قاصدي مرباح ورقلة | مناقشا |

السنة الجامعية: 2018/2019

# إهداء

أحمد الله عز و جل على منه وعونه لإتمام هذا البحث.

إلى الذي وهبني كل ما يملك حتى أحقق له آماله،إلى من كان يدفعني قدما نحو الأمام لنيل المبتغى،إلى الإنسان الذي امتلك الإنسانية بكل قوة،إلى الذي سهر على تعليمي بتضحيات جسام

مترجمة في تقديسه للعلم،إلى مدرستي الأولى في الحياة،

**أبي** الغالي على قلبي أطال الله في عمره؛

إلى التي وهبت فلذة كبدها كل العطاء والحنان،إلى التي صبرت على كل شيء،التي رعتني حق الرعّاية وكانت سندي في الشدائد،وكانت دعواها لي بالتوفيق ،تتبعتني خطوة خطوة في عملي،إلى من ارتحت كلما تذكرت ابتسامتها في وجهي نبع الحنان **أمي** أعز ملاك على القلب والعين جزاها الله عني خير الجزاء في الدارين؛

إليهما أهدي هذا العمل المتواضع لكي أُدخل على قلبهما شيئا من السعادة إلى إخوتي **وأخواتي** الذين تقاسموا معي عبء الحياة؛

كما أهدي ثمرة جهدي لأستاذي الكريم **الدكتور نجيمي محمد السعيد** لذي كلما تظلمت الطريق

أمامي لجأت إليه فأنارها لي وكلما دب اليأس في نفسي زرع فيا الأمل لأسير قدما وكلما سألت عن معرفة زودني بها وكلما طلبت كمية من وقته الثمين وفره لي بالرغم من مسؤولياته المتعددة؛إلى كل أساتذة قسم الفيزياء خاصة

وإلى كل من يؤمن بأن بذور نجاح التغيير هي في ذواتنا وفي أنفسنا قبل أن تكون في أشياء أخرى...

قال الله تعالى : " **إن الله لا يغير ما بقوم حتى يغيروا ما بأنفسهم**...."

الآية 11 من سورة الرعد

إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل

**الطالبتان عجاين سعاد وطبة ربيعة**

# شكر وعرفان

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم:
"من لم يشكر الناس لم يشكر الله"

صدق رسول الله صلى الله عليه وسلم

الحمد لله على إحسانه والشكر له على توفيقه وامتنانه ونشهد أن لا إله إلا الله وحده لا

شريك له تعظيما لشأنه ونشهد أن سيدنا ونبينا محمد عبده ورسوله الداعي إلى رضوانه

صلى الله عليه وعلى آله وأصحابه وأتباعه وسلم.

بعد شكر الله سبحانه وتعالى على توفيقه لنا لإتمام هذا البحث المتواضع أتقدم بجزيل الشكر

إلى الوالدين العزيزين الذين أعانوني وشجعوني على الاستمرار في

مسيرة العلم والنجاح،وإكمال الدراسة الجامعية والبحث؛كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى من

شرفني بإشرافه على مذكرة بحثي الأستاذ **الدكتور** **نجيمي محمد السعيد و البروفيسور صخري لخضر** الذي لن تكفي حروف

هذه المذكرة لإيفائه حقه بصبره الكبير علينا،ولتوجيهاته العلمية التي لا تقدر بثمن واشكر اعضاء اللجنة الاستاذة بن زاهي خديجة والاستاذة مقدم خضرة على قبولهم دعوة مناقشة هذه المذكرة والتي

ساهمت بشكل كبير في إتمام واستكمال هذا العمل؛إلى كل أساتذة قسم الطرائق

؛كما أتوجه بخالص شكري وتقديري إلى كل من ساعدني من قريب أو من

بعيد على إنجاز وإتمام هذا العمل.

"رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي وعلى والدي وأن أعمل صالحا ترضاه

وأدخلني برحمتك في عبادك الصالحين"

| الفهرس | |
|---|---|
| مقدمة عامة | 1 |
| **الفصل الأول : مفهوم الإرجاع في الكيمياء العضوية** | |
| I– مقدمة | 2 |
| I–1 – مفاهيم و تعاريف | 2 |
| I– 1– 1–مفهوم الكيرالية والمركبات النقية ضوئيا | 2 |
| I- 1– 1– 1– مفهوم الكيرالية | 2 |
| I–1– 1–2 – مفهوم الايزوميرات (Isomers) | 3 |
| I-2 أهمية المركبات الكيرالية والفاعلية البيولوجية | 6 |
| I–2 –1– أهمية المركبات الكيرالية في مجال صناعة الغذاء والروائح | 6 |
| I–2–2 –المركبات الكيرالية في المجال صناعة الأدوية | 7 |
| I– 2–3 – أهمية المركبات الكيرالية في المجال الاقتصادي | 8 |
| I–3–متغيرات النقاوة الضوئية | 8 |
| I-3–1– مفهوم النقاوة الضوئية | 8 |
| I-3–2–الانتقائية الانانتيوميرية | 8 |
| I-3-3- الانتقائية الدياستوميرية | 9 |
| I-3–4 –الدوران النوعي (specific rotation [α]) | 9 |
| I- 4 – طرق تحضير وتحليل مركبات نقية ضوئيا | 10 |
| I- 5 – الطرق التحليلية لتحديد نقاوة المركبات الكيرالية | 12 |
| I–5–1–الكروماتوغرافيا | 12 |
| I–5–2–مطيافية الاشعة تحت الحمراء | 12 |
| I–5–3المقطاب polarimetre | 12 |

| | |
|---|---|
| I-5-4-ظاهرة الرنين المغناطيسي Nuclear magnetc resonance ( RMN) | 13 |
| I-6-الخاتمة | 13 |
| **الفصل الثاني : الإرجاع الكيميائي والبيوكيميائي** | |
| II_مقدمة | 14 |
| II -1 –التحفيز الكيميائي | 14 |
| II -2- المحفزات الكيميائية | 15 |
| II-3 –انواع المحفزات الكيميائية | 15 |
| II-3-1-الحفز الغير متجانس Heterogeneous catalysis: | 15 |
| II-3-2-الحفز المتجانس Homogeneous catalysis: | 15 |
| II -3 - 3-الحفز الانزيمي Enzymatic catalysis: | 15 |
| II-4 مفهوم الارجاع | 16 |
| II-5-الارجاع الكيميائي والبيوكيميائي | 16 |
| II-5-1 الارجاع الكيميائي | 16 |
| II-5-2 - بعض الدرسات حول الارجاع بالهدريدات المعقدة | 18 |
| II-5-2-1- الارجاع ب $NaBH_4$ | 18 |
| II-5- 2-2- الارجاع ب $LiALH_4$ | 20 |
| II-5- 2-3- الارجاع ب PMHS | 21 |
| II-6- التحفيز البيوكيميائي | 22 |
| II-6-1- الانزيمات محفزات بيوكيميائية | 22 |
| II-6-2- العوامل المؤثرة على نشاط الانزيم | 22 |
| II-6-3-خصائص الانزيمات | 23 |
| **الفصل الثالث :دراسة الشروط المثلى لتفاعل الارجاع اللاتناظري للاسيتوفينون باستخدام ثمار دقلة بيضاء في الوسط المائي** | |
| III- مقدمة | 24 |
| III-1- نوع الثمار المستخدم كمحفز بيو كيميائي للإرجاع | 24 |

| | |
|---|---|
| III-2- التصنيف العلمي لنخيل التمر | 24 |
| III-3-التجربة | 25 |
| II-3-1-الأدوات والأجهزة والمواد المستعملة | 25 |
| III-3-2-تحضير العامل المرجع | 26 |
| III-3-3-طريقة العمل | 26 |
| **الفصل الرابع :النتائج والمناقشة** | |
| IV- 1- النتائج | 28 |
| IV -1 -1- تأثير مدة اجراء التفاعل | 28 |
| IV-1 -2 - تأثير تركيز الجلوكوز كمرافق للتفاعل على مردود الارجاع اللاتناظري للاسيتوفينون باستخدام ثمار دقلة بيضاء | 29 |
| IV-1-3 تأثير درجة الحرارة على الإرجاع اللاتناظري للاسيتوفنون باستخدام ثمار دقلة بيضاء | 30 |
| IV-1-4 الشروط المثلى للإرجاع اللاتناظري للاسيتوفنون باستخدام ثمار دقلة بيضاء: | 32 |
| IV-1-5 الإرجاع اللاتناظري لمشتقات الاسيتوفنون باستخدام ثمار دقلة بيضاء : | 32 |
| IV-1-6 تحليل نتائج الإرجاع اللاتناظري لمشتقات الأسيتوفينون باستخدام ثمار دقلة بيضاء | 33 |
| IV-2-النتائج | 34 |
| خاتمة | 40 |
| المراجع باللغة العربية | 41 |
| المراجع باللغة الفرنسية | 42 |
| المراجع المولقع الالكترونية | 43 |
| الملخص | |

## قائمة الأشكال

### الفصل الأول


| | |
|---|---|
| الشكل( ا–1)عدم تطابق اليد والكرسي في المراة | 2 |
| الشكل ( ا–2)عدم تطابق المركبات الكيرالية | 2 |
| الشكل ( ا–3)المركبات الكيرالية | 3 |
| الشكل ( ا–4)متماكبات سلسلية | 4 |
| الشكل( ا–5) متماكبات موضعية | 4 |
| الشكل ( ا–6)متماكبات وظيفية | 4 |
| الشكل ( ا–7) تماكب هندسي | 5 |
| الشكل ( ا–8)ايزوميرات الضوئية لمركب النعناع | 6 |
| الشكل (ا–9) اشكال مركب الكارفون | 7 |
| الشكل(ا–10) مخطط مختلف الطرق التحليلية لتحديد نقاوة المركبات الكيرالية | 11 |
| الشكل(ا–11) جهاز المقطاب | 13 |


### الفصل الثاني


| | |
|---|---|
| الشكل (II–1) :ارجاع الرابطة المضاعفة$NaBH_4$ | 18 |
| الشكل (II-2): ارجاع وظيفة الاستر ب $NaBH_4$ الى كحول | 18 |
| الشكل (II-3) ارجاع هاليد الاسيل الى كحول اولي ب$NaBH_4$ | 19 |
| الشكل (II–4): ارجاع السيتون الى كحول ثانوي | 19 |
| الشكل (II–5) : ارجاع الالدهيدات الى كحول ب$NaBH_4$ | 19 |
| الشكل (II–6): ارجاع المشتقات الهالوجينية | 20 |
| الشكل (II–7) :ارجاع وظيفة الاستر الى كحول | 20 |
| الشكل (II–8) :ارجاع وظيفة الكربوكسيل الى كحول | 21 |
| الشكل (II–9) : ارجاع الكيتونات الى كحولات ثانوية | 21 |
| الشكل (II–10): ارجاع كلوريدات الاريل | 22 |

| | |
|---|---|
| **الفصل الثالث** | |
| الشكل(III–1) خطوات العمل | 27 |
| **الفصل الرابع** | |
| الشكل (VI–1)مخطط تاثير الزمن على مردود التفاعل والزيادة في | 28 |
| الشكل (VI–2)مخطط تاثير الجلوكوز على مردود التفاعل والزيادة في الانانتيومير | 30 |
| الشكل (VI–3)مخطط تاثير درجة الحرارة على مردود التفاعل والزيادة في الانانتيومير | 31 |
| الشكل (VI–4)ارجاع مشتقات الاسيتوفينون | 32 |
| الشكل (VI–5) طيف (IR) للأسيتوفينون (a1) | 35 |
| الشكل (VI–6) طيف (IR) للمركب فينيل إيثانول (b) phenylethanol1 | 35 |
| الشكل (VI–7) طيف (H– NMR1) للمركب فينيل إيثانول (b) 1 phenylethanol | 36 |
| الشكل (VI–8) طيف (C NMR13) للمركب فينيل إيثانول (b) 1 phenylethanol | 36 |
| الشكل (VI–9) طيف (IR) للمركب 4'–2a) chloroacetophenone) | 37 |
| الشكل (VI–10) طيف (IR) للمركب 4'–2b) Chlorophenylethanol) | 37 |
| الشكل (VI–11) طيف (IR) للمركب 4'–3a) Bromoacetophenone) | 38 |
| الشكل (VI–12) طيف (IR) للمركب 4'–3b) Bromophenylethanol) | 38 |
| الشكل (VI–13) طيف (IR) للمركب 4'–4b) Nitrophen)ylethanol | 39 |
| الشكل (VI–14) طيف (IR) للمركب 4'–4a) nitroacetophenone) | 39 |

| قائمة الجداول | |
|---|---|
| الجدول (III-1)التصنيف النباتي لنخيل التمر | 25 |
| الجدول(III-2) الادوات والأجهزة والمواد المستعملة | 25 |
| الجدول (VI-3)تأثير الزمن على مردود التفاعل للإرجاع اللاانتاظري للاسيتوفينون | 28 |
| الجدول (VI-4)تأثير تركيز الجلوكوز على الارجاع اللاتناظري للاسيتوفينون | 29 |
| الجدول (VI-5)تأثير درجة الحرارة على مردود الارجاع | 31 |
| الجدول (VI-6)الشروط المثلى للإرجاع | 32 |
| الجدول (VI-7)الإرجاع اللاتناظري لمشتقات الاسيتوفينون باستخدام دقلة بيضاء | 33 |

## قائمة الرموز و الاختصارات

| الرمز | الاسم |
|---|---|
| TBAF | Teradutyl ammonium fluoride |
| PMHS | poly methyl hydro silaxane |
| UV | Ultraviolet |

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة:

إن دراسة علم النباتات أمر ضروري للإطلاع على العالم الذي نعيش فيه ذلك لأن حياة الإنسان مرتبطة بحياة النباتات باعتبارها المصدر الرئيسي لغذائه وأكسجين تنفسه. [1]

لكن منذ فترة طويلة الإنسان أهمل استخدام الأعشاب الطبية في العلاج اعتمادا على البديل الصناعي من الأدوية التي يكون الكثير منها تأثيرات جانبية ضارة فبالرغم من هذا الإهمال من طرف الطب الحديث الذي يعتمد على الجزيئات المصنعة فانه وجد مصدقيه جديدة , فالطب الحديث يعتمد على فصل المركبات الفعالة للنباتات ودراستها وهده الدراسة أثبتت فعالية العلاج لبعض المركبات الكيرالية المستخرجة من بعض النباتات والتي تساهم في الشفاء من الأمراض.[2]

لكن هناك بعض المركبات بالرغم أنها مستخرجة من النباتات إلا أنها لها تأثيرات ضارة لهذا قمنا بدراسة الإرجاع اللاتناظري للاسيتوفينون باستخدام نبات وهو تمار الدقلة بيضاء من أجل استخراج مركبات كيرالية نقية ضوئيا تستخدم في صناعة أدوية فعالة تقضي على بعض الأمراض. [3]

وتعتبر 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 أوكسجين وهو عكس تفاعل الأكسدة ،تكون تفاعلات الإرجاع بطرق عديدة ومختلفة نذكر منها الإرجاع بالهيدريدات المعقدة و أكثرها استعمالا هو بوروهيدريد الصوديوم المعروف باللإنتقائية العالية. [4]

في هذا العمل تطرقنا إلى تناول ثلاث فصول أساسية الفصل الأول يتضمن مفاهيم حول الكيمياء العضوية الفراغية والمركبات العضوية الكيرالية وأهميتها في حياتنا اليومية، والفصل الثاني أيضا نظري يتضمن مفاهيم أساسية عن الإرجاع اللاتناظري و الطرق المختلفة للإرجاع أما الفصل الثالث فهو يشمل الجانب العملي الذي يعرض خطوات العمل التجريبي وعرض النتائج ومناقشتها و أخيرا اختتمت المذكرة بخلاصة عامة تلخص أهم النتائج ثم المراجع المعتمد عليها في انجاز هذا العمل.

# الفصل الأول

# مفهوم الإرجاع في الكيمياء العضوية

## I– مقدمة:

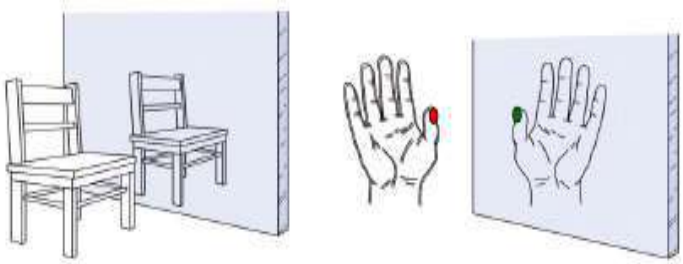
ترتبط الكيرالية بحياة الإنسان بشكل كبير فكثيرا ما نصادف في حياتنا اليومية توأمين متماثلين لهما نفس صورة الملامح الوجه ونفس التكوين الجيني لكن يختلفان في التصرف والتفكير ومنه نلاحظ أن الكيرالية لها علاقة بالإنسان فهي لها نفس الصيغة الجزئية ومختلفة في الشكل البنيوي و الخصائص .[5]

## I–1 – مفاهيم و تعاريف:

### I– 1– 1–مفهوم الكيرالية والمركبات النقية ضوئيا:

**I- 1– 1– 1– مفهوم الكيرالية :**

نقول عن المركبات في الكيمياء العضوية أنها كيرالية اذ كانت تملك خاصية عدم تطابق شكلها الأصلي في المرآة على سبيل المثال تطابق اليد اليمنى مع اليد ليسرى وأصل كلمة( كيراليةً) يوناني. [6]



الشكل (I–1 ) :عدم تطابق اليد والكرسي في المرآة .[7]

الشكل (I –2) : عدم تطابق المركبات الكيرالية.[8]

وتكون المركبات الكيرالية غير متناظرة تحتوي على كربون أوغيره كمركز كيرالي غير متناظر به اربعة مستبدلات مختلفة

الشكل (I-3 ): مركبات كيرالية . [7]

**I-1- 1-2 - مفهوم الايزوميرات (Isomers):**

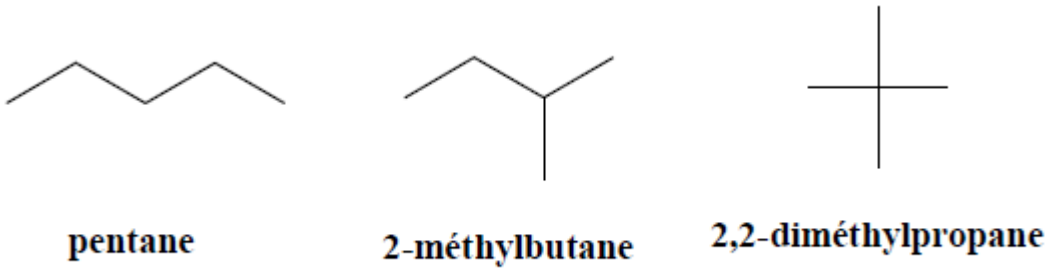
يطلق لفظ متشابهات (متشابكات أو متماكبات) على المركبات التي لها صيغ جزيئية واحدة ولكن مختلفة في التوزيع الفراغي لذرات ضمن الجزيئة وسنتطرق الى انواع التماكبات المختلفة واهميتها في حياتنا اليومية فيمكن تقسيم المتماكبات الى مجموعتين متماكبات بنيوية ومتماكبات فراغية.[9]

**a) التماكب البنيوي(structural isomerism):**

يمكن لمتماكب البنيوي أن يحصل بسرعة من ناحية عدد المتماكبات المحتملة حيث ينقسم هذا النوع من التماكب الى ثلاث اقسام رئيسية(متماكبات موضعية متماكبات سلسلية ومتماكبات الزمر الوظيفية.[10]

**1. المتماكبات السلسلية (chain isomers):**

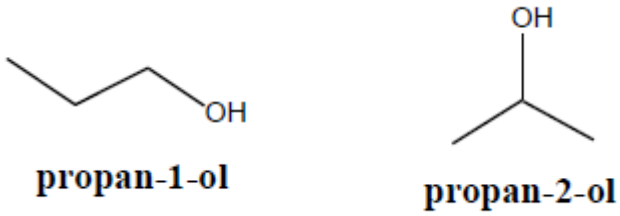
هي جزيئات لها نفس الصيغة العامة ،ولكن تختلف في توزع ذرات الكربون"الهيكل الاساسي"




الشكل (I –4) :متماكبات سلسلية .[10]

**2. المتماكبات الموضعية( position isomers) :**

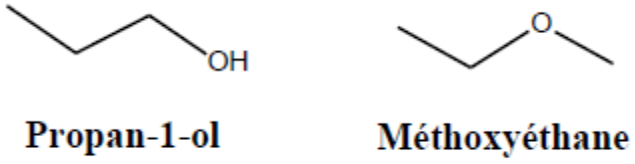
ترتكز المتماكبات الوظيفية على حركة"الزمرة الوظيفية "functionaigroup" ضمن الجزيء حيث الزمرة الوظيفية تكسبه الفعالية في الجزيء.




الشكل (I –5) : متماكبات موضعية.[10]

**3. المتماكبات الوظيفية (fonctional Isomers ):**

هي مركبات لها نفس الصيغة الجزيئية لكن يتغير نوع الزمرة الوظيفية ،هذه الظاهرة ممكنة بإعادة ترتيب الذرات ضمن الجزيء لذا يمكن ان ترتبط الذرات ببعضها باشكال مختلفة.




الشكل (I– 6) : متماكبات وظيفية.[10]

**b) التماكب الفراغي (Stereoisomerism):**

هناك نوعان من التماكب الفراغي وهما التماكب الهندسي والتماكب الضوئي:

**1) التماكب الهندسي Geometric isomers:**

الشكل (I -7) : االتماكب الهندسي Geometric isomers[7]

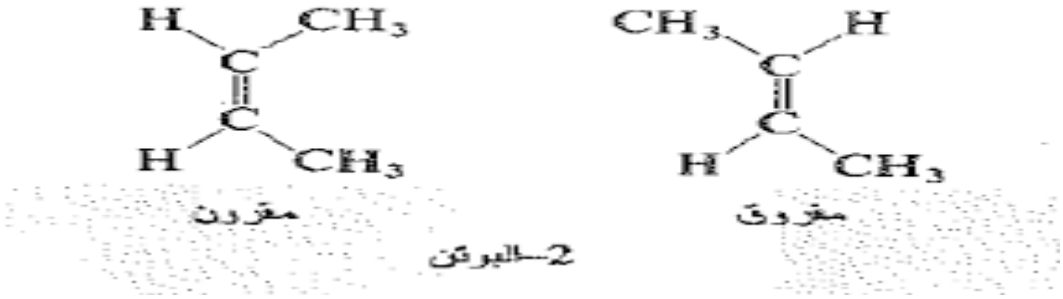
**2) المتماكبات الضوئية (Optical Isomerism):**

تعود هذه التسمية بالمتماكبات الضوئية بفضل خواصها المؤثرة على الضوء المستقطب ضمن المستوى ،حيث تكون هذه المتماكبات متزاوجة ،عادة تكون حاوية على مركز لا تناظري،طالما انه لا يمكن لترتيب واحد ان يصطف لكي يصبح تماما كالأخر،يمكن ان نشير اليهم كصور في المرآة للأخر حيث تنطبق هذه الفكرة على اليدين لا يمكن ان تنطبق يد على الاخرى ،كون الابهامين ممدودين ضمن اتجاهين متعاكسين .[10]

- **الايزوميرات ايناتيوميرية:**

وهي المركبات المتماكبة ضوئيا التي توجد على شكل مماكبين إحداهما خيالا للآخر حيت يدور محلول أحد الأناتوميرات مستوى الاستقطاب باتجاه عقارب الساعة ويعرف هذا الاناتومير بالشكل (+) ويدور محلول الايناتيوميرات الآخر مستوى الاستقطاب عكس عقارب الساعة ويعرف هذا الايناتيومير بالشكل (−) .[11]

$$\left.\begin{aligned} ee_S(\%) &= \frac{[S]-[R]}{[S]+[R]}x100 \\ ee_R(\%) &= \frac{[R]-[S]}{[R]+[S]}x100 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \; 1.2$$




الشكل (I -8): الايزوميرات الضوئية لمركب النعناع .[12]

- **الايزوميرات الديستيريوميرية:**

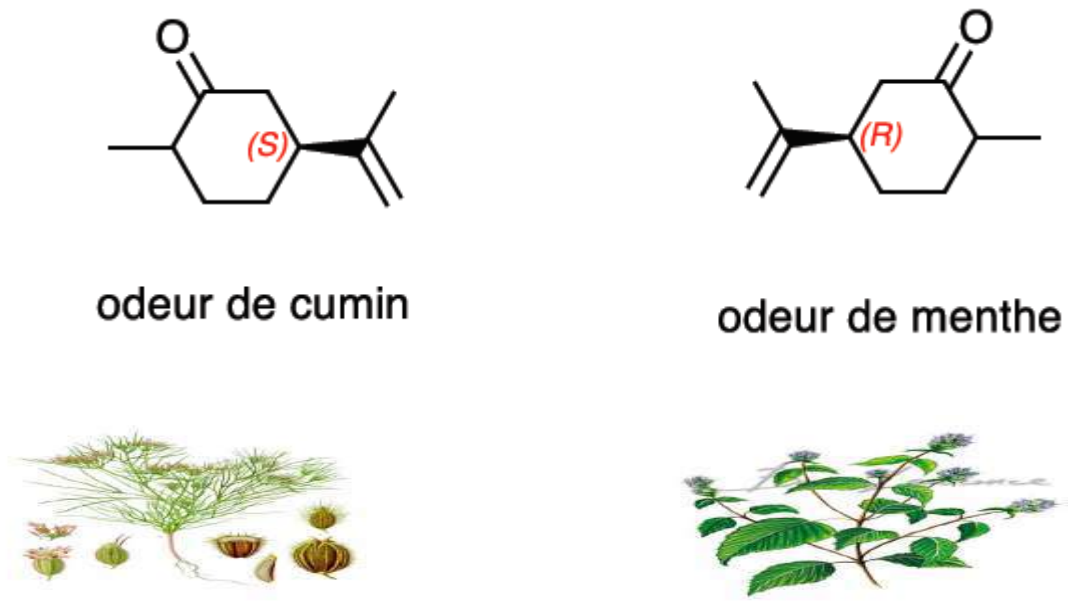
تسمى الايزوميرات الضوئية المختلفة في الخواص الفيزيائية والكيميائية ولا تكون خيالا لبعضها البعض بالمركبات الديستيروميرات .[11]

## I-2 أهمية المركبات الكيرالية والفاعلية البيولوجية:

المتشكلات الضوئية هي متشكلات لها اربع مستبديلات مختلفة على نقس ذرة الكربون التي لها نفس الخصائص الفيزائية والكيميائية لان تفاعلاتها الكيميائية تعتمد على الكيرالية ماعدا التفاعلات الكيميائية التي تكون فيها الكيرالية مهمة ومنها التفاعلات المحفزة بالانزيمات في الانظمة البيولوجية فلخلايا البشرية تسمح بدخول الأحماض الامينية من النوع L فقط في بناء البروتينات من حمض الاسكروبيك فعال بوصفه فيتامين C وتعد الكيرالية جزيء الدواء مهمة مثلا يكون المتشكل واحد فقط في بعض الأدوية فعال في حين يكون الآخر ضار.[5]

## I-2 -1- أهمية المركبات الكيرالية في مجال صناعة الغداء والروائح:

الكثير من المركبات الحيوية تستخدم في صناعة الغذائية والمواد التجميل وصناعة العطور كما أن الكثير من العقاقير الطبيعية و المركبات الحيوية تكون في الطبيعة كيرالية وتكون على شكل مما كبات ضوئية وتكون لها نفس الخواص الفيزيائية و تختلف في إزاحة الضوء على سبيل المثال مركب الكارفون carvone حيت يتواجد تشكيل Rمنه في أوراق النعناع هو المتسبب في الرائحة العطرة , والتشكيل Sفي بدور الكمون ويملك رائحة مختلفة تماما .[9]




الشكل (I -9): يمثل أشكال مركب الكارفون .[13]

## I-2-2 -المركبات الكيرالية في المجال صناعة الأدوية:

اعتمد الصيد ليون الباحثون على النباتات والأعشاب الطبيعية كدواء تخفيف بعض الآلام . فقد استطاعا الأطباء باكتشاف الكثير من الأدوية التي استخدمت في علاج الأمراض الاضطرابات التي تصيب جسم الإنسان ومن أشهر الاكتشافات العلاجية بالعقاقير الدواء المستخدم في علاج علاج مرض النوم وهو عبارة عن صبغة حمراء "أحمر تريبان "والدواء المستخدم في مرض الزهيمر الذي يسمى "سالفرسان" أو الرصاص السحري وهو مكون من مركبات كيرالية .[14]

## I- 2-3 - أهمية المركبات الكيرالية في المجال الاقتصادي:

المركبات الكيرالية لها أهمية كبيرة وتساهم في التطور الاقتصادي من خلال الاعتماد في صناعة الأدوية التي تحتوي على مركبات كيرالية نقية ضوئيا ذات التأثير الايجابي لهذا فالمبيعات الأدوية النقية ضوئيا تزداد باستمرار.[ 14]

## I-3-متغيرات النقاوة الضوئية:

### I-3-1- مفهوم النقاوة الضوئية:

تستخدم لوصف ايناتيومير واحد او مخلوط من ايناتيوميرين،حيث نعبر عن العينة النقية ضوئيا التي تحوي ايناتيومير واحد انها نقية % ونعبر عن النقاوة الضوئية بالعلاقة التالية

$$pe = \frac{\alpha}{[\alpha]_D^t} x\ 100 \quad ..... \quad 1\ .\ 1$$

حيث: α:زاوية الدوران المقاسة للناتج

$[\alpha]_D$:زاوية الدوران النوعي للأناتيومر النقي

### I-3-2-الانتقائية الاناتيوميرية:

إن انتاج اناتيومير معين متعلق بوسط التفاعل مثل الكواشف المستعملة حيث نتحصل على اناتيومير واحد بدقة وفي هذه الحالة تقاس الاناتيوميرية ب (ee%) الذي يعطى بالعلاقة التالية

$$\left.\begin{aligned} ee_S(\%) &= \frac{[S]-[R]}{[S]+[R]} x100 \\ ee_R(\%) &= \frac{[R]-[S]}{[R]+[S]} x100 \end{aligned}\right\} .....1.2$$

حيث:

[R] و[S] تركيز الاناتيومير ذو التشكيل المطلق لRوS على الترتيب

وفي حالة استخدام المقطاب يمكن حساب ee بالعلاقة التالية:

$$ee\% = \frac{[\acute{\alpha}]_d^t}{[\alpha]_d^t} \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1.3$$

**I-3-3- الانتقائية الدياستوميرية:**

يمكن اعطاء علاقة انتاج الدياستيوميرية وفق العلاقة التالية:

$$de\% = \frac{[X]-[y]}{[X]+[Y]} \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1.4$$

[X] تركيز الدياستيومير الموجود بنسبة اكبر

[Y] تركيز الدياستيومير الموجود بنسبة اقل

## I-3-4 –الدوران النوعي ([α] specific rotation):

للحصول على قيمة ثابتة للدوران لا تعتمد على مقدار المادة المستعملة تسمى الدوران النوعي، وهي خاصية فيزيائية مكثفة (intensive property) خاصة بكل مادة، فإننا نقسم قيمة الدوران الملاحظ على تركيز المادة مضروبا بطول الأنبوبة كما يتضح من المعالة التالية:

$$\alpha = [\alpha]_\lambda^T . L . c$$

$$[\alpha]_\lambda^T = \frac{\acute{\alpha}}{l . c}$$

حيث: α زاوية الدوران المقاسة للناتج .

$[\alpha]_\lambda^T$ زاوية الدوران النوعي للانانتيومير النقي.

ά الدوران المشاهد.

T درجة الحرارة (25°C).

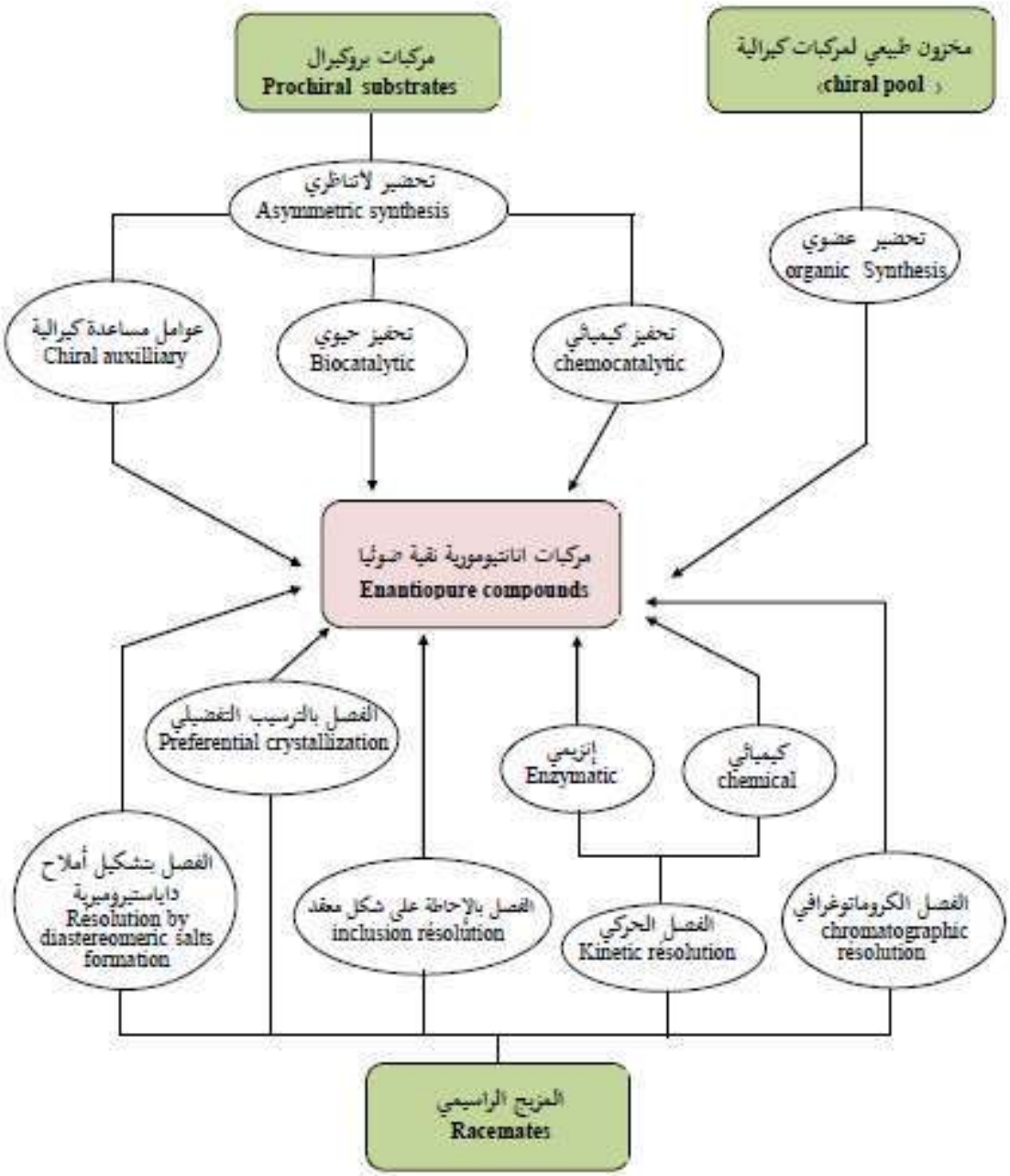
L طول الانبوب ( dm).

C تركيز العينة ( $g\ .cm^3$).[15]

**I- 4 – طرق تحضير وتحليل مركبات نقية ضوئيا:**

لتحضير مركبات نقية ضوئيا نميز ثلاث طرق أساسيا وهي كالتالي :

- التحضير انطلاقا من مركبات كيرالية ذات أصل طبيعي(chiral pool)
- التحضير اللاتناظري انطلاقا من مركبات بروكيرال (prochiral substrats)
- التحضير بفضل المزيج الراسيمي ( Resolution of racemate)




الشكل (I–10): مخطط مختلف الطرق التحليلية لتحديد نقاوة المركبات الكيرالية.[ 16]

## I- 5 – الطرق التحليلية لتحديد نقاوة المركبات الكيرالية:

### I-5-1-الكروماتوغرافيا:

الكروماتوغرافيا هي عملية فصل مزيج من المركبات من خلال التوزيع بين طورين طور ثابت وطور متحرك حيث ان اصل كلمة كروماتوغرافيا chromategraphy مشتقة من كلمتين هي chromate تعني اللونcolor والكلمة الاخرى هي graphy تشير إلى الكتابة writing.[ 17]

✓ **كروماتوغرافيا السائلة:**

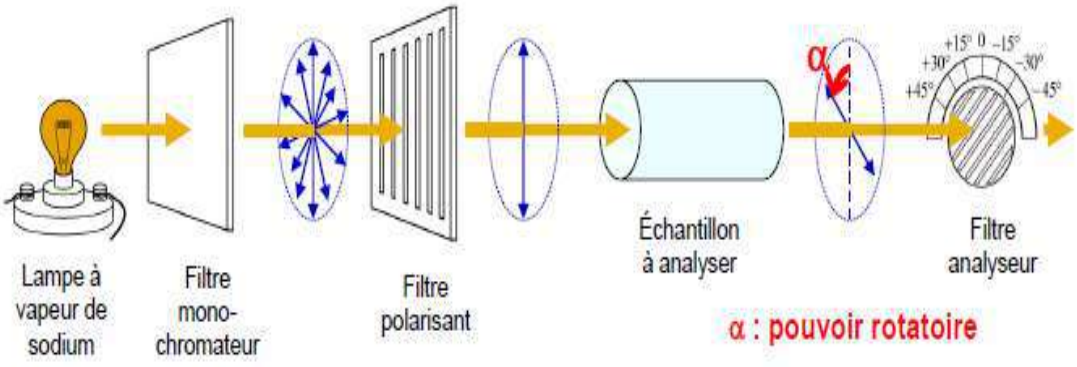
تتم هذه العملية عبر عمود صغير متعدد الاميد ،افضل ما في هذه التقنية ان الفصل يتم بشكل جيد وفي مدة قصيرة تحت ضغط عال لدفع الملص خلال العمود الرفيع.[17]

### I-5-2- مطيافية الاشعة تحت الحمراء:

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من الطرق الطيفية الرئيسية المتبعة في تشخيص المركبات العضوية المختلفة حيث يستفاد منها في الكشف عن المجاميع الفعالة في المركب.[ 18]

### I-5-3 المقطاب polarimetre :

لتعيين زاوية التدوير لشعاع الضوء المستقطب لمركب فعال ضوئيا يستخدم جهاز يسمى المقطاب polarimetre يتكون هذا الجهاز من مصدر لضوء عادة ما يكون مصباح صوديوم ليعطي ضوء أحادي اللون monochromatic light ذو طول موجي واحد ويلي مصدر ضوء منشور زجاجي يسمى منشور الاستقطاب polarizer وعند مرور الضوء خلال هذا المنشور تخرج منه الموجات وهي تتذبذب في مستوى واحد zed lihgt plane polari و امام هذا المنشور أنبوب زجاجي شفاف simple tube ذات طول معين بوضع فيها محلول المادة المراد قياس النشاط الضوئي لها ويلي هذا الأنبوب منشور تحليل Analyser الذي يكون مثبت بقرص مدرج من 1 الى°180 مئوية.[ 7]




الشكل **(I-11)** : جهاز المقطاب .[7]

### I-5-4- ظاهرة الرنين المغناطيسي Nuclear magnetc resonance ( RMN)

احدى الظواهر الفبزيائية التي تعتمد على الخواص المغناطيسية الميكانيكية الكمية لنواة الذرة، ويستخدم الرنين المغناطيسي للدلالة على مجموعة منهجيات وتقنيات علمية ،وتستخدم هذه الظاهرة لدراسة الجزيئات من حيث البنية والتشكيل الفراغي .[ 18]

### I-6- الخاتمة:

نلاحظ أن الكيرالية لها أهمية كبيرة جدا في مجال الصيدلة وصناعة الأدوية وكذلك في مجال الاقتصادي لهذا اهتما الصيادلة والكيميائيين في البحث والتطوير فيما ذلك بتصنيع مركبات كيرالية نقية ضوئيا بالاعتماد على محفزات بيوكيميائية مختلفة .

# الفصل الثاني

## الإرجاع الكيميائي والبيوكيميائي

## II_ مقدمة :

نتيجةً للتجارب العديدة التي أجريت، فقد وجد أن التفاعلات الكيميائية تختلف في سرعاتها، فبعض التفاعلات تحدث بشكل سريع جداً مثل المتفجرات ومختلف التفاعلات الأيونية التي تحدث في أجزاء من الثانية،ومنها البطيء الذي يأخذ زمناً طويلاً (شهوراً أو سنين او حتى مئات السنين) لكي يتم فعلى سبيل المثال عند ترك قطعة من الحديد لتصدأ في هواء جاف (يتأكسد الحديد في وجود الأوكسجين وبخار الماء) فإن الأمر يأخذ بضعة أشهر لكي يتم التفاعل ولكنه يسرع بازدياد رطوبة الهواء، ويكون التفاعل بطيئاً جداً في حالات أخرى كما يحدث عند التعرية الكيميائية للصخور حيث تأخذ آلاف السنين،التأكسد والاختزال هو احد انواع التفاعلات الكيميائية ذات الاهمية في حياة الانسان,ولدلالة على اهميته يكفي ان نعلم ان جميع عمليات الاحتراق سواء في اجسام الكائنات الحية (التنفس) او في عالم الجمادات كحرق الوقود بأنواعه هي تفاعلات اكسدة واختزال. [19]

ويستخدم المصطلح هدرجة عادة عندما يكون الامر خاص بإرجاع وسيطي بالهيدروجين الجزيئي وتستخدم كلمة ارجاع وهي الاعم عند ادخال الهيدروجين جزيء بواسطة جمل مرجعة اخرىا. [17]

## II – 1 –التحفيز الكيميائي:

هي عبارة عن مادة كيميائية تضاف بكميات قليلة للتفاعل الكيميائي بهدف تسريعه دون ان يحدث لها تحوّل في خواصها الكيميائية رغم إمكانية حدوث تغيرات في خواصها الفيزيائيّة، وتسرّع المادة المحفّزة التفاعلات القابلة للحدوث من الناحية الحركيّة الحراريّة Thermodynamic وذلك عن طريق خفض طاقة التنشيط للتفاعل، وعامل الحفز الذي يزيد من سرعة التفاعل يكون تأثيره موجباً، أما الذي يقلل من سرعة التفاعل يكون تأثيره سالباً.[20]

## II -2- المحفزات الكيميائية :

إن استخدام المحفزات الكيميائية في التحضير اللاتناضري يتنامى بسرعة ويعمل الباحثون بشكل مستمر على تصنيع مترابطات جديدة كمحفزات ذات انتقائية فراغية عالية وفعالة ويمكن تطبيقها بشكل اوسع .[21]

## II-3 -انواع المحفزات الكيميائية:

### II-3-1-الحفز الغير متجانس (Heterogeneous catalysis):

الحفز غير المتجانس هو حفز يكون فيه طور الحفّاز مختلف عن طور المواد المتفاعلة والناتجة، إذ يمكن أن يكون الحفّاز صلباً في حين تكون المواد المتفاعلة والناتجة غازيّة أو سائلة، ومن أمثلة الحفز غير المتجانس هو هدرجة الأوليفينات،ومساحة السطح الإجمالية للمادة الصلبة لها تأثير هام على معدّل التفاعل.[22].

### II-3-2-الحفز المتجانس (Homogeneous catalysis):

هو عبارة عن حفز يكون فيه طور الحفاز نفس طور المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل أي أن الحفاز يكون غازاً في تفاعلات الغازات، ويكون سائلاً في تفاعلات المحاليل [23]

### II -3 - 3-الحفز الانزيمي (Enzymatic catalysis):

هو حفز تستخدم فيه مواد أنزيمية كمحفزات في التفاعلات الحيوية او البيوكيميائية ولقد كانت تعرف الأنزيمات على أنها عوامل عضوية تكونت بوساطة الخلايا الحية ولا تعتمد على وجود الخلايا في عملها، ولكن وجد حديثاً أن الأنزيمات عبارة عن مواد بروتينية تكونت بوساطة الخلايا الحية وهي تساعد على سرعة تفاعلات معينة بدون التأثير على ثابت الاتزان للتفاعل وذلك بتقليل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل وقد دلت التجارب العديدة أن جميع الأنزيمات عبارة عن بروتينات في تركيبها ووجد أن الحرارة

العالية وأملاح المعادن الثقيل والأحماض المعدنية المركزة تسبب ترسيب الأنزيمات وبالتالي فقدانها لنشاطها. [24]

## II-4 مفهوم الارجاع :

من المعلوم ان المفهوم الاولي للأكسدة_ارجاع هو تعبير عن اتحاد العنصر او المركب بالأكسجين(اكسدة) او فقدها له (ارجاع)،فحينما يتأكسد عنصر يكون هناك عنصر اخر قد اختزل,والأمر ببساطة انه حينما يفقد عنصر بعضا من الكتروناته فان عنصرا اخر يأخذها و،تعتبر تفاعلات الارجاع مصدرا جيدا لتصنيع عدد كبير من المركبات الكيميائية العضوية .[25] الإرجاع في الكيمياء العضوية هو تفاعل يتم من خلاله اضافة هيدروجين او نزع هالوجين, وسنتطرق في دراستنا هده على تفاعلات الارجاع باظافة الهدروجين والمسماة بالهدرجة ،كما يمكن ان تصنف عملية الارجاع الى نوعين حسب طبيعة المحفز فيكون هناك ارجاع كيميائي وإرجاع بيوكيميائي

## II-5-الارجاع الكيميائي والبيوكيميائي:

### II-5-1 الارجاع الكيميائي :

يتم استخدام محفزات كيميائية في عملية الارجاع للعديد من الوظائف العضوية (ارجاع وظيفة الكربونيل(O-C) الى وظيفة الكحول(O-H)) والتي يمكن تحقيقها وفق عدة طرق :

**a) الارجاع بالمعادن:**

في هذه التفاعلات نستخدم عدة معادن من اهمها (الحديد، القصدير، الزنك،المغنزيوم، الصوديوم،الليثيوم) حيث يفقد المعدن في هذه التفاعلات الكتروناته ولها صفة جذرية شاردية الامر الذي يتطلب مانحات للبروتونات التي تساعد على تعديل المركبات الايونية الوسيطية.. [26]

**b) الارجاع بإضافة الهيدروجين :**

- **الهدرجة المحفزة :**

الهدرجة هي عملية اضافة هيدروجين الى رابطة متعددة (مضاعفة او ثلاثية) باستعمال محفزات ووجود شروط معينة في الاغلب فالمحفزات الاكثر شيوعا هي اشكال مختلفة من المعادن الانتقالية خصوصا البلاتين النيكل,الرودينيوم,النحاس تكون هذه المعادن صلبة وناعمة,بحيث تحدث تفاعلات الهدرجة على سطح احد هذه العناصر المدمص على حامل خامل وغالبا ما يكون الكربون او الالومينا,ويمكن ان يحدث هذا النوع من الارجاع في هدرجة مجموعات وظيفية اخرى .[26].

- **اعادة توزيع الهيدروجين:**

تتم هده التفاعلات من خلال عمليتين متكاملتين وهما اضافة الهيدروجين(الهدرجة ) اونزعه او انتقال الهيدروجين بين جزيئتين ينفصل الهيدروجين على احدهما وينظم الى الاخر تحتل هده العمليات مركزا هاما في تصنيع النواتج البترولية كما تستخدم في التخليق العضوي.[27]

**c) الارجاع بالهيدريدات المعدنية(المعقدة):**

تم اكتشاف اهم الهيدريدات المعدنية المعقدة في الحقيقة عام 1947 انتشر هذا النوع من المرجعات عام 1942 طرف Brownو Schlessing وهي هدريد الليثيوم المنيوم $LiAlH_4$ وبورو هدريد الصوديوم $NaBH_4$ وهما يستخدمان كثيرا في التخليق العضوي حيث ان التفاعل باستعمال الهدريدات المعدنية المعقدة غالبا ما يتم على شكل هجوم نيكلوفيلي بواسطة الهدريد وفي وجود مذيب ايثيري كثنائي او رباعي هيدروفوران يرجع هدريد اليثيوم المنيوم $LiAlH_4$ اغلب المجموعات الوظيفية العضوية (الالدهيدات ,السيتونات ,الاسترات الاحماض الكربوكسيلية,الابوكسيدات ومركبات النيتروجين) باستثناء الرابطة المضاعفة كربون_كربون المعزولة والحلقات الاروماتية وهو اكثر قوة من بوروهدريد الصوديوم لكن $NaBH_4$ غير حساس للرطوبة [28].

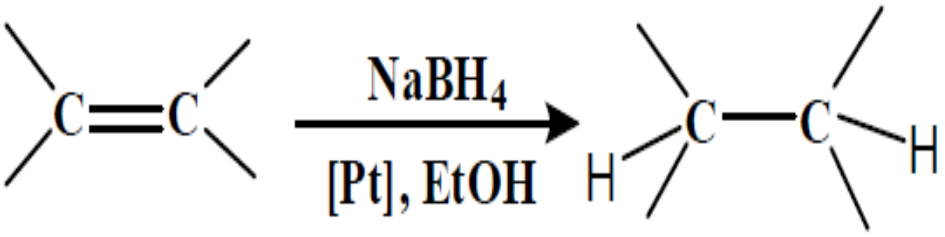
## II-5-2 – بعض الدرسات حول الارجاع بالهدريدات المعقدة :

### II-5-2-1- الارجاع ب $NaBH_4$:

وقد عرف هذا الارجاع في الكيمياء العضوية كعامل ارجاع معتدل واقتصادي يمكنه ا إرجاع وظيفة الكربونيل (الكيتونات والالدهيدات ) بسهولة

**a) ارجاع الرابطة المضاعفة :**

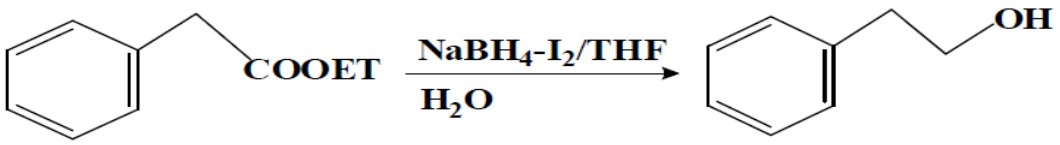
قام Brown بإرجاع الرابطة المضاعفة ، حيث استعمل $NaBH_4$ مع البلاتين والايثانول كما هو موضح في الشكل الموالي[29]




الشكل (II-1): ارجاع الرابطة المضاعفة[29]$NaBH_4$

**b) ارجاع الاسترات :**

يتم ارجاع وظيفة الاسترالى وظيفة الكحول بواسطة بوروهدريد الصوديوم وثنائي اليود في وجود رباعي هيدروفوران كمذيب والماء ثم التفاعل في درجة حرارة عالية حوالي70°C لمدة نصف ساعة وتوصل الى مردود تفاعل جيد [30]




الشكل (II-2): ارجاع وظيفة الاستر ب $NaBH_4$ الى كحول

**c) إرجاع هاليدات الاسيل الى كحول:**

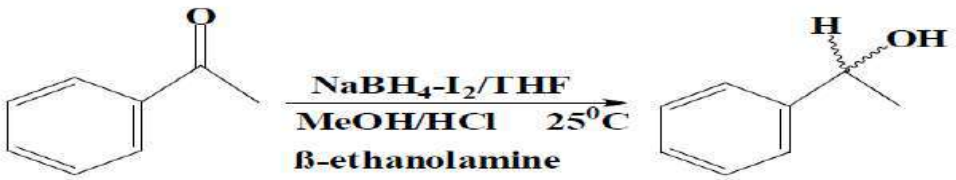
ارجاع كلوريد الحمض مشتق الحمض الكربوكسيلي بواسطة $NaBH_4$ الى كحولات وكذلك يمكن ارجاع وظيفة الكربونيل فترجع الالدهيدات الى كحولات اولية والكيتونات الى كحولات ثانوية [31].

$$CH_3C(NO_2)_2CH_2COCl \xrightarrow{NaBH_4} CH_3C(NO_2)_2CH_2CH_2OH$$

الشكل (3-II) ارجاع هاليد الاسيل الى كحول اولي ب$NaBH_4$

**d) ارجاع الكيتونات:**

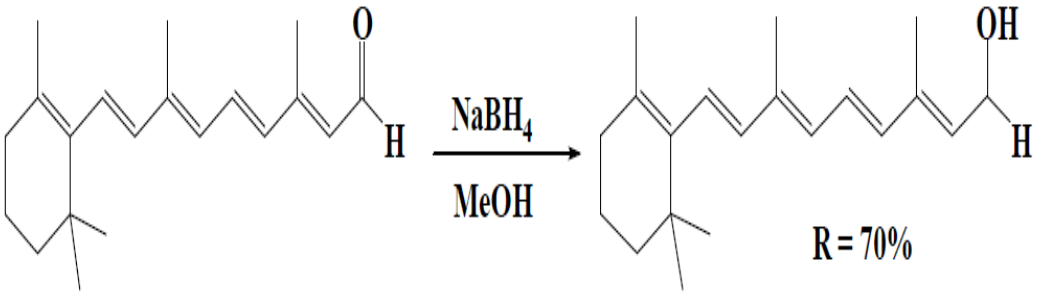
يتم ارجاع الكيتونات $NaBH_4$ وثنائي اليود في وجود بيتا ايثانول امين ومحلول حمضي المتمثل في كلور الهيدروجين يتم ارجاع الكيتونات $NaBH_4$ وثنائي اليود الى كحول ثانوي في درجة الحرارة العادية لمدة تتراوح ما بين 30_ 45 دقيقة حسب مذكرة ماجستير [32].




الشكل (II–4): ارجاع السيتون الى كحول ثانوي

**e) ارجاع الالدهيدات :**

تم ارجاع وظيفة الكربونيل المتمثلة في الادهيد المتواجدة في فيتامين A الى مجموعة هيدروكسيل باستعمال $NaBH_4$ دو الانتقالية العالية في وجود الايثانول والماء.[33]

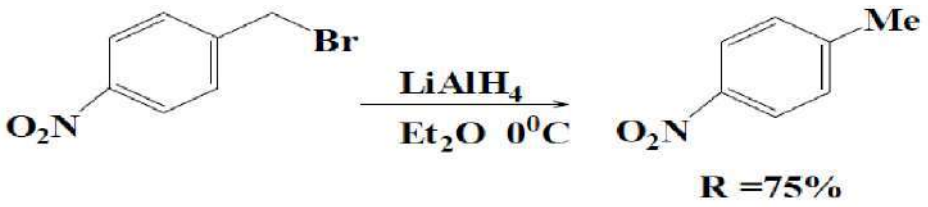



الشكل (II–5) : إرجاع الالدهيدات الى كحول ب$NaBH_4$

### II-5- 2-2- الارجاع ب $LiALH_4$ :

**a)** ارجاع المشتقات الهالوجينية:

يتم ارجاع المشتقات الهالوجينية بهيدريد الليثيوم المينيوم $LiAlH_4$ في وجود الايثر وذاك عند درجة حرارة 0°C .[34]




الشكل (II-6): ارجاع المشتقات الهالوجينية

**b) ارجاع الاسترات:**

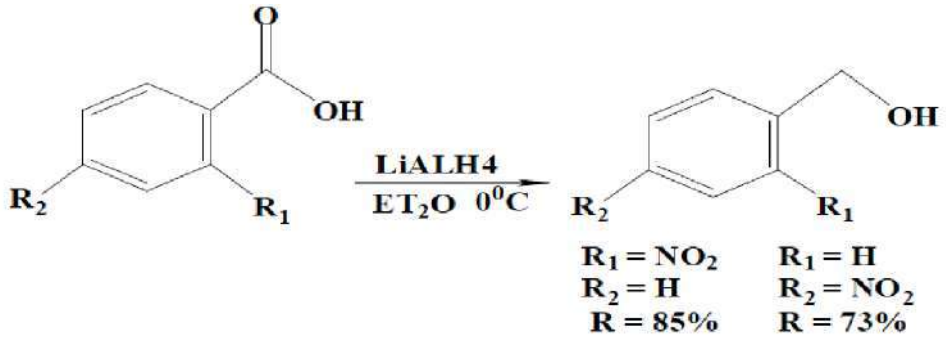
يمكن إرجاع الاسترات الروماتية و الخطية بواسطة بوروهدريد الليثيوم في وجود الايثر والميثانول في وقت قياسي 15 دقيقة وعند درجة الحرارة الغرفة.[35]

الشكل (II-7) :ارجاع وظيفة الاستر الى كحول

**c) ارجاع الوظيفة الكربوكسيلية:**

يمكن ارجاع المجموعة الكربوكسيلية في وجود الايثر الى كحول بواسطة هيدريد الليثيوم المنيوم الذي يعتبر

عامل مرجع جيد بالنسبة لهده الوظيفة .[34]



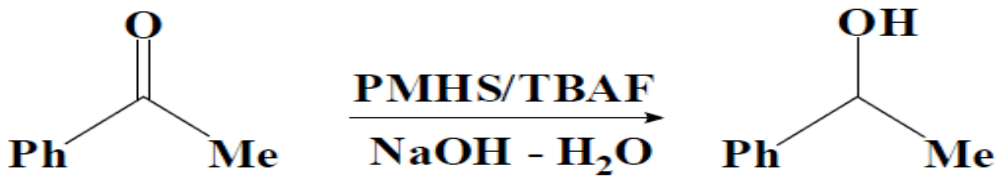

الشكل (II-8) : ارجاع وظيفة الكربوكسيل الى كحول

**II-5- 2-3- الارجاع ب PMHS:**

PMHS منتج فرعي من صناعة السيليكون وهو عبارة عن سائل لزج عديم اللون قابل للذوبان في اغلب المذيبان العضوية وهو منتج ،متوفر تجاريا وهو صديق للبيئة ،غير سام.[36].

**a) ارجاع الكيتوناتPMHS :**

يمكن ارجاع الكيتونات مباشرة الى كحولات ثانوية بواسطة PMHS في وجود محفز TBAF ومحلول قاعدي وذالك حسب ما هو موضح في الشكل (19) .[37]




الشكل (II-9) : ارجاع الكيتونات الى كحولات ثانوية

**b) إرجاع كلوريدات الاريل ب PMHS:**

قام العالم E.Rebart وزملائه عام 2002م بإرجاع كلوريدات الاريل بواسطة PMHS بوجود محفز اسيتات البلاديوم في درجة الحرارة العادية وكان مردود التفاعل يتجاوز 90%. [38]

الشكل (II-10): ارجاع كلوريدات الاريل

## II-6- التحفيز البيوكيميائي:

### II-6-1- الانزيمات محفزات بيوكيميائية:

هي عوامل مساعدة حيوية تعمل على تسريع معدلات التفاعلات الكيميائية وهي ذات تركيب بروتين عالي الوزن الجزيئي، وكغيرها من البروتينات فان الانزيم يتألف من اتحاد عدد كبير من الاحماض الامينية تكون في ما بينها سلسلة او اكثر من عديد الببيتيد. [39]

### II-6-2- العوامل المؤثرة على نشاط الانزيم:

**a) تأثير تركيز الانزيم:**

تتناسب سرعة التفاعل الانزيمي طردا مع تركيز الانزيم حيث يزداد نشاط الانزيم بزيادة التركيز لنفس مادة التفاعل

**b) تأثير تركيز المادة المتفاعلة:**

ترتفع السرعة الابتدائية $V_i$ تدريجيا بزيادة مادة التفاعل حيث تثبت وتصل الى السرعة القصوى $V_{max}$ حيث الانزيم تشبعت جميع مواقعه الفعالة ومهما زادت مادة التفاعل بعد ذلك تبقى $V_{max}$ ثابتة.

**c) تأثير الـ PH:**

يؤثر الرقم الهيدروجيني بطريقتين مختلفتين اما ان يغير البنية الفراغية للإنزيم او يغير الشحنات الكهربائية للمجاميع الوظيفية للأحماض الامينية بالموقع الفعال للإنزيم.

**d) تأثير درجة الحرارة:**

- تقل حركات الجزيئات بشكل كبير في درجات الحرارة المنخفضة ويصبح الانزيم غير نشط.
- تتخرب البروتينات في درجات الحرارة المرتفعة (اكبر من 40°م) وتفقد نهائيا بنيتها الفراغية المميزة(كسر الروابط الهيدروجينية خاصة) وبالتالي تفقد وظيفة التحفيز

يبلغ التفاعل الانزيمي سرعة اعظمية عند درجة حرارة مثلى هي درجة حرارة الوسط الخلوي[40]

## II-6-3-خصائص الانزيمات :

1. الأنزيمات مثل عوامل الحفز غير العضوية لا تؤدي إلى الاختلال بحالة الاتزان في التفاعل العكسي.
2. غالباً يتناسب سرعة التفاعل مع تركيز الانزيم.
3. الانزيمات متخصصة جداً في حفزها فلكل تفاعل الأنزيم الخاص به.
4. تتجمع وتفقد فاعليتها عند درجات حرارة عالية.
5. يمكنها أن تتسمم وتسترجع نشاطها مثل العوامل الحفزية العادية.
6. تتجمع عند إضافة كميات قليلة من الإلكترونيات وتفقد نشاطها.
7. الأشعة فوق البنفسجية تحطمها.

لها دور مهم جداً في عملية التحفيز البيولوجي والإسراع من معدلات التفاعلات الكيميائية الحيوية.

لها أهمية اقتصادية لدخولها في كثير من الصناعات الغذائيّة وصناعات الأدوية. [41]

# الفصل الثالث العملي

## دراسة الشروط المثلى لتفاعل الارجاع اللاتناظري للاسيتوفينون باستخدام ثمار دقلة بيضاء في الوسط المائي

## III- مقدمة:

لكل تفاعل كيميائي زمن معين لحصوله ،هناك تفاعلات يستغرق حصولها زمن قصير واخرى زمنا اطول، ولزيادة وتيرة التفاعل يمكن استعمال عامل محفز_مادة او انزيم يعمل او تعمل على تقليل الزمن اللازم لحصول التفاعل وعلى زيادة احتمال حصوله،فكان الانزيم او العامل المحفز في عملنا هذا دراسة الشروط المثلى لتفاعل الارجاع اللاتنلظري للاسيتوفنون باستخدام ثمار دقلة بيضاء كعامل ارجاع وكذا اعتمدنا على السكريات او الجلوكوز بصفة خاصة المتواجد بها كمصر للهيروجين واتباع او دراسة الشروط المثلى للتوصل الى مردود جيد

## III-1- نوع الثمار المستخدم كمحفز بيو كيميائي للإرجاع :

يعتبر ثمار تمر دقلة بيضاء من اهم الاصناف الجافة في الجزائر ونخله يتحمل الملوحة وشكل الثمرة مستطيل رفيع قمتها مسطحة ومائلة القمع مسطحة والثمرة صفراء في الطور البسر وعند النضج تكون بنية اللون فاتحة وغالبا ما تميل جهة من الثمرة للون اغمق يبلغ متوسط محصول النخلة 36 كغ وثماره مبكرة النضج. [ 42 ] حيث يعتبر درجة اولى تمر جاف ولكنه طري يستعمل لتصنيع العديد من المواد من بينها (الشكولاطة،السكر وغيرها) [43]

## III-2- التصنيف العلمي لنخيل التمر:

تختلف أنواع التمور العديدة باختلاف مكان غرسها،وهي متواجدة اساسا في المناطق الحارة والجافة من العالم تختلف تسمياتها من منطقة الى اخرى حسب التقاليد والاعراف الخاصة بكل منطقة [44] الاسم العلمي لنخيل التمر هو فينيكس داكتيليفيرا phoenix dactylifera والذي من المفترض انه مشتق من الاسم الفينيقي phoenix طائر الفينيق dactylifera مشتقة من الكلمة اليونانية daktulos بمعنى اصبع وهذا ما يوضحه شكل الفاكهة(التمر) نخلة التمر من نباتات الفلقة الواحدة،وهي ثنائية

المسكن اي هناك نخلة تحمل ازهار ذكرية وتسمى الذكر او الفحل او الذكار بالجزائر ونخلة اخري تحمل ازهار انثوية وتسمى النخلة الانثى وهي التي تثمر .[ 16]

| المملكة | تحت المملكة | القسم | تحت القسم | الصف | الرتبة | العائلة | الجنس | النوع |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **النباتات** | النباتات الجنينية | النباتات البذرية | مغلفات البذور | أحاديات الفلقة | أريكال | النخيليات | النخيل | نخيل التمر |

الجدول (III-1):الوضعية التصنيفية لنخيل التمر. [45]

## III-3-التجربة:

### II-3-1-الأدوات والأجهزة والمواد المستعملة:

قمنا في عملنا هذا باستخدام عدد من الزجاجيات والأجهزة والمواد الكيميائية وأيضا استعملنا عدد من الكيتونات البروكيرالية.

| المواد الكيميائية | الاجهزة المستعملة | الزجاجيات |
|---|---|---|
| **كيتونات بروكيرالية**<br>**Nitroacetophinone**<br>**Promoacetophinone**<br>**Chloroacetophinone**<br>**ايثر البترول**<br>**الجلوكوز** | جهاز الترشيح تحت الفراغ<br>جهاز الرج المغناطيسي<br>جهاز المبخر الدوار<br>جهاز الاشعة تحت الحمراء | انبوب مدرج<br>بيشر سعته 250 مل<br>ارلنة ماير سعته 250 مل<br>قمع فصل<br>حوجلة سعتها<br>قمع زجاجي |

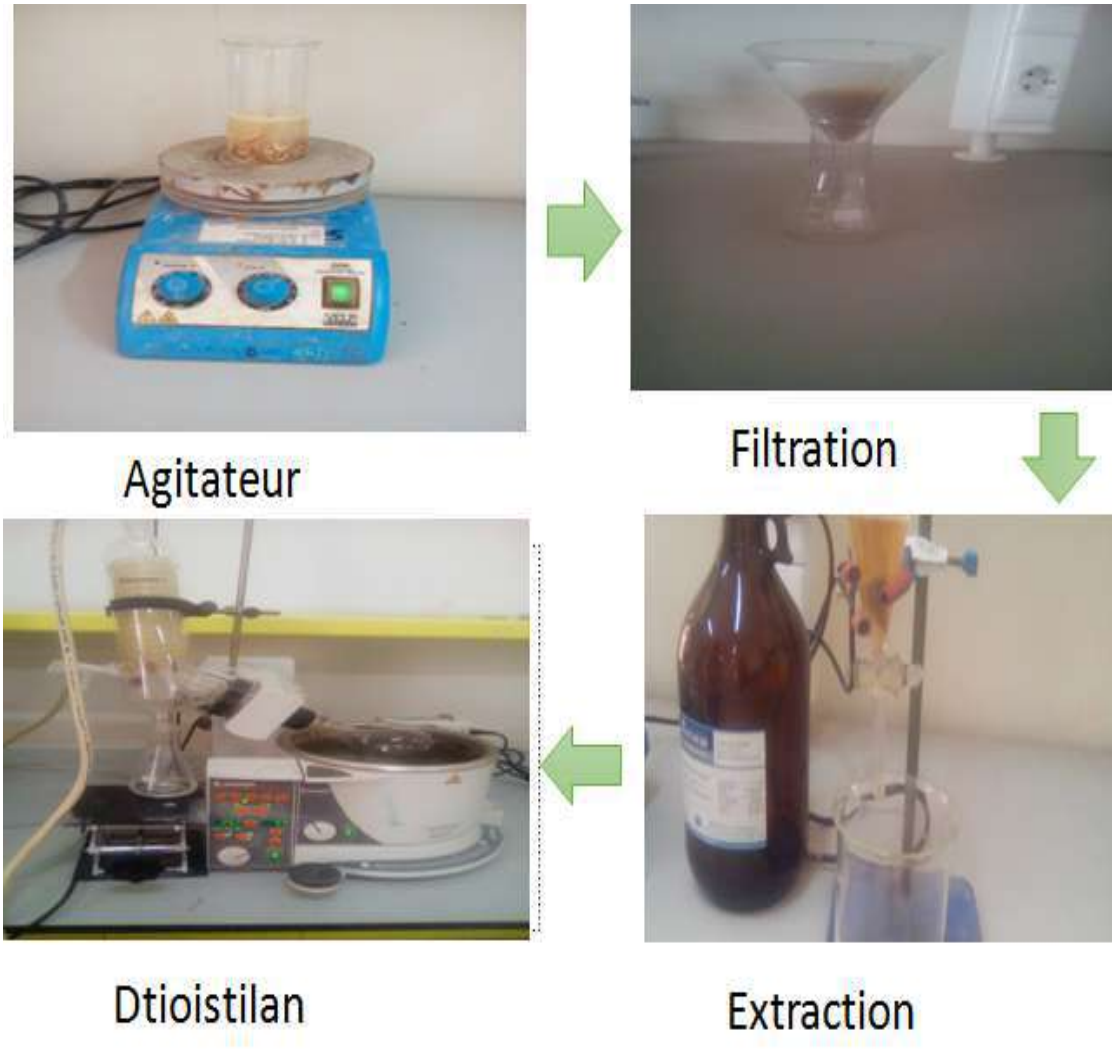
الجدول(III-2) :الأدوات والأجهزة والمواد المستعملة

## III-3-2-تحضير العامل المرجع:

تم الحصول على الثمار من النخيل نوع دقلة بيضاء من منطقة تقرت,لاستعماله كعامل مرجع تم تحضيره اولا بغسله جيدا بماء المقطر الخالي من الاملاح ثم تقطيعه بسكين منظف جيدا الى قطع صغيرة ثم نقعه في الماء المقطر واستخدامه كعامل مرجع.

## III-3-3-طريقة العمل:

بعد تحضير المواد والأدوات اللازمة لهذا العمل،داخل قمع سعته (250ml) قمنا بوضع كمية من الاسيتوفينون (4ml) ثم و(20ml) من المحلول المنظم (PH7_PH6.5) ثم اضافة(5% v\w) من الغلوكوز المقدرة ب (4g) ثم وضع( 20g )من ثمار التمر المقطعة على شكل شرائح صغيرة .قطعت بشكل منظم وعلى شكل معلق في (80ml) من الماء المقطر والخالي من الاملاح المعدنية،وبعدها نقوم برج المزيج باستعمال جهاز الرج المغناطيسي Agitateur magnétique لمدة بين يوم وأربعة ايام وعند درجة حرارة تتراوح (10°C_50°C)وبعد انتهاء المدة نرشح المزيج الناتج لإزالة بقايا التمر,وبعدها نستخلص الرشاحة باستخدام ايثر البترول(3X100ml) ثم نفصل المذيب باستخدام المبخر الدوار rotary évaporation ،ثم نقوم بفصل المركب الناتج والذي كان لونه اصفر ذو قوام زيتي باستخدام كروماتوغرافيا العمود ومسحوق السيليكا $Sio_2$ ثم نقوم بتحليل النتائج باستخدام طيف تحت الاحمر (IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني($H^1$ -RMN) وطيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني( $C^{13}$ -RMN ) ونحدد نسبة النقاوة الانانتومورية ( ee% ) باستخدام جهاز المقطاب Polarimètr .




الشكل (III-1):يمثل خطوات العمل

# الفصل الرابع

# النتائج والمناقشة

## IV- 1- النتائج:

### IV -1 -1- تأثير مدة اجراء التفاعل:

قمنا بدراسة المدة اللازمة لاجراء التفاعل للارجاع اللاتناظري لـ( 4ml ) من الاسيتوفنون باستخدام ( 20g) من ثمار دقلة بيضاء في (80ml ) من الماء المقطرو (5% w\v) من الجلوكوز كمصدر للهيدروجين عند 5. PH=6 وعند درجة حرارة 25°C فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول ادناه:

الجدول ( IV -1): تأثير الزمن على مردود تفاعل الإرجاع اللاتناظري للأسيتوفينون باستخدام ثمار الدقلة بيضاء

| الزيادة في الأنانتيومر(ee%) | مردود التفاعل (%) | الزمن ( اليوم) | مرافق االمتفاعل (الجلوكوز)(w/v) | الأسيتوفينون بـــ ml | ثمار الدقلة بيضاء بـ g |
|---|---|---|---|---|---|
| ----- | 10 | 1/2(12h) | 4% | 4 | 20 |
| 72 | 70.5 | 2 | 4% | 4 | 20 |
| 65 | 60 | 4 | 4% | 4 | 20 |

الشكل (IV-1 ): يمثل مخطط تأثير الزمن على مردود تفاعل والزيادة في الانانتيومير

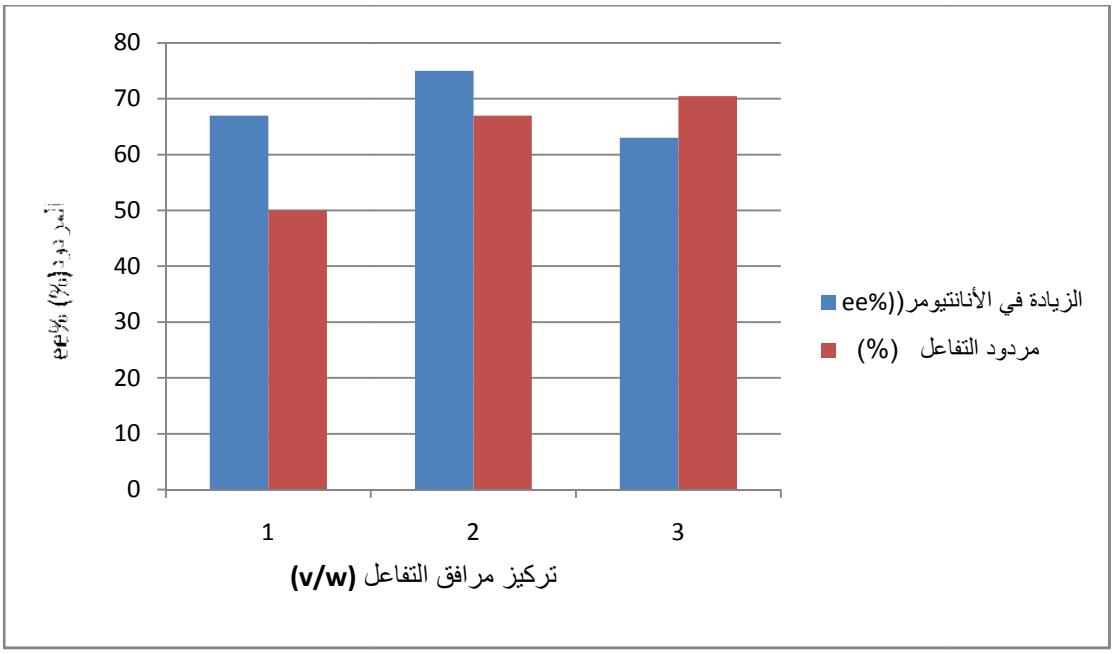
نلاحظ تاثير تركيز الزمن ان المدة المناسبة لاجراء التفاعل تتراوح بين يومين واربعة ايام حيث يكون مردود التفاعل يتراوح بين% (60-70.5) ونسبة الزيادة في الأنانتومير %(65-72)

## IV-1 -2 - تأثير تركيز الجلوكوز كمرافق للتفاعل على مردود الارجاع اللاتناظري للاسيتوفينون باستخدام ثمار دقلة بيضاء:

حسب مذكرة الأستاذ نجيمي محمد السعيد الذي توصل ان الجلوكوز يعتبر المركب المرافق الأكثر توافق كمصدر للهيدروجين ،قمنا بدراسة معدل تأثير الإرجاع ونسبة الزيادة في الاتانتيومير (ee%) فتوصلنا الى النتائج المدونة في الجدول التالي:

الجدول ( IV-2): تأثير تركيز الجلوكوز على مردود الإرجاع اللاتناظري للأسيتوفينون باستخدام ثمار الدقلة بيضاء

| الزيادة في الأنانتيومر(ee%) | مردود التفاعل (%) | الزمن (اليوم) | مرافق المتفاعل (الجلوكوز)(v/w) | الأسيتوفينون بـــ ml | ثمار الدقلة بيضاء بـ g |
|---|---|---|---|---|---|
| 67 | 50 | 2 | 1% | 4 | 20 |
| 75 | 67 | 2 | 2% | 4 | 20 |
| 63 | 70.5 | 2 | 5% | 4 | 20 |




الشكل (IV-2) : تأثير تركيز الجلوكوز على مردود التفاعل والزيادة في الانانتيومير.

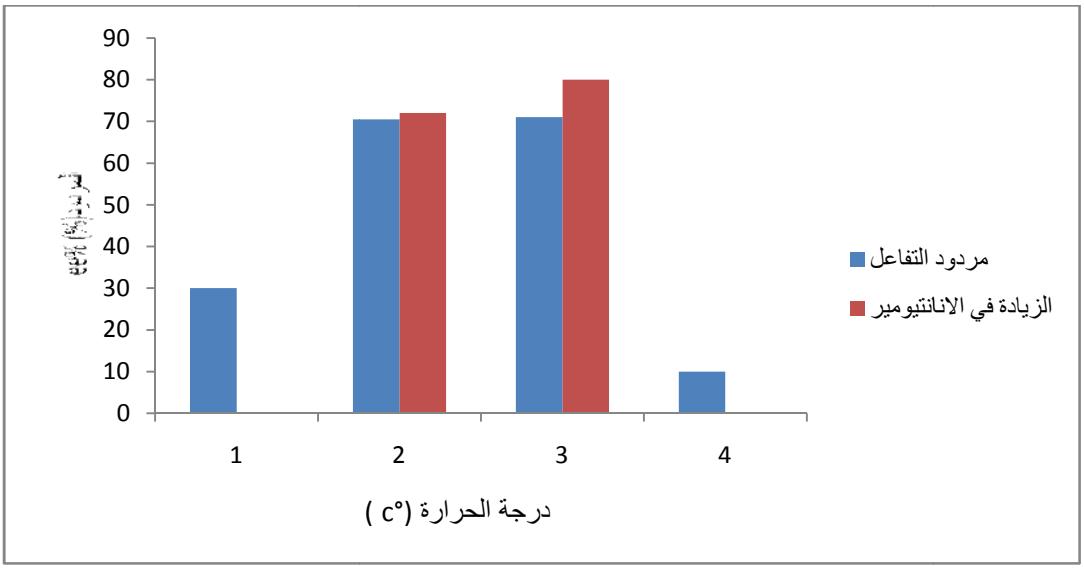
نلاحظ أن تركيز الغلوكوز(مرافق التفاعل) الملائم لإجراء التفاعل بمردود جيد %(2-5) حيث يكون مردود التفاعل في حدود%(67-70.5 ) والزيادة في الأنانتومير%(63-75 ) .

**IV-1-3 تأثير درجة الحرارة على الإرجاع اللاتناظري للاسيتوفنون باستخدام ثمار دقلة بيضاء:**

بهدف معرفة مدى تاثير درجة الحرارة من اجل الارجاع اللاتناظري لـ( 4ml ) من الاسيتوفنون باستخدام( 20g) من ثمار دقلة بيضاء في (80ml ) من الماء المقطر و (5% v\w) من الجلوكوز كمصدر للهيدروجين عند PH=6 .5 ودرجة حرارة تتراوح بين (10°C_50°C )و وفق الطريقة العامة المذكورة سابقا فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول التالي :

الجدول(IV-3 ): تأثير درجة الحرارة على مردود الإرجاع اللاتناظري للأسيتوفينون باستخدام ثمار الدقلة بيضاء

| الزيادة في الأنانتيومر (ee%) | مردود التفاعل (%) | درجة الحرارة (°C) | مرافق المتفاعل ) الجلوكوز)(w/v) | الأسيتوفينون بـــ ml | ثمار الدقلة بيضاء بـ g |
|---|---|---|---|---|---|
| ---- | 30 | 10 | 5% | 4 | 20 |
| 72 | 70.5 | 25 | 5% | 4 | 20 |
| 81 | 71 | 30 | 5% | 4 | 20 |
| -- | 10 | 50 | 5% | 4 | 20 |




الشكل (IV -3): يمثل تأثير درجة الحرارة على مردود التفاعل والزيادة في الأنانتيومير.

نلاحظ أنه عند درجة الحرارة أكبر من (30 c°) تراجع في مردود التفاعل وعلى ذلك تكون درجة الحرارة المناسبة c°(25-30) يكون عندها مردود التفاعل يتراوح بين%(60-71) ونسبة الزيادة في الأنانتومير %(65-72).

## IV-1-4 الشروط المثلى للإرجاع اللاتناظري للاسيتوفنون باستخدام ثمار دقلة بيضاء:

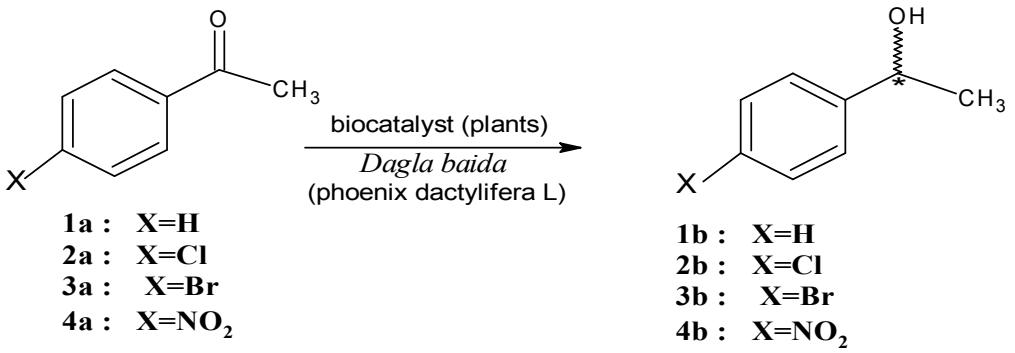
بعد دراستنا للشروط المثلى لإرجاع 4ml من الاسيتوفنون عند PH(7_6.5) بوجود الجلوكوز كمرافق للتفاعل و20g من ثمار دقلة بيضاء كما هو مدون في الجدول(III-6)

الجدول(IV-4): الشروط المثلى للإرجاع اللاتناظري للأسيتوفينون باستخدام ثمار الدقلة بيضاء

| المتغير (الشرط) | الثابت (المُحَدّد من التجارب) |
|---|---|
| **مدة إجراء التفاعل** | **يومان** |
| **نوع مرافق المتفاعل** | **جلوكوز (Glucose)** |
| **تركيز مرافق المتفاعل** | **(1.5%--5% W/V)** |
| **درجة الحرارة** | **(25 – 30C°)** |
| **كمية المحفز (تمار الدقلة بيضاء)** | **(20g )** |

### IV-1-5 الإرجاع اللاتناظري لمشتقات الاسيتوفنون باستخدام ثمار دقلة بيضاء :

بعد دراستنا بعض للعوامل التي تأثر على معدل الزيادة في الانناتيومير لتفاعل الارجاع اللاتناظري للاسيتوفنون باستخدام ثمار دقلة بيضاء كمحفز بيوكيميائي قمنا بتعميمها على بعض مشتقات الاسيتوفنون لملاحظة مدى نجاح التفاعل




الشكل (IV -4): ارجاع مشتقات الاسيتوفنون

الجدول (IV-5): الإرجاع اللاتناظري لمشتقات الأسيتوفينون باستخدام ثمار الدقلة بيضاء

| المركب | الزمن باليوم | مردود التفاعل (%) | ee (%) | $[\alpha]_D^t$ (degrés.dm$^{-1}$.g$^{-1}$.ml) | $[\alpha]_D^t$ (pure enantiomer) | الهيئة المطلقة . |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1b | 2 | 70 | 72 | +32.5 | (*R*)+45 (c=5 in MeOH) | *R* |
| 2b | 2 | 50 | 54 | +20 | (*R*)+37 (c=0.7 in EtOH) | *R* |
| 3b | 2 | 69.5 | 64 | +25 | (*R*)+39 (c=1 in $CHCl_3$) | *R* |
| 4b | 2 | 73 | 71 | +22 | (*R*)+31 (c=1.2 in MeOH) | *R* |

**IV-1-6 تحليل نتائج الإرجاع اللاتناظري لمشتقات الأسيتوفينون باستخدام ثمار دقلة بيضاء:**

بالنسبة للمركب فنيل ايثانول (1b) Phenylethanol ناتج إرجاع الأسيتوفينون تم الحصول عليه بمردود (70 %) وزاوية دوران نوعي $[\alpha]_D^{25}$ = +32.5 (*c* 5, MeOH) والهيئة المطلقة له *(R)* قياسا لما ورد في المرجع بالنسبة للأيزومر *(R)* { $[\alpha]_D^{25}$ = +45 (*c* 5, MeOH) }

بالنسبة لطيف تحت الأحمر (IR) $\nu_{max}$ (KBr Disk, Cm$^{-1}$) في الشكل 1 نجد امتصاص عريض لمجموعة الكحول (OH) 3300-3450 وامتصاص لمجموعة (c-o) عند 1050cm$^{-1}$. واختفاء القمة المميزة لمجموعة الكربونيل مقارنة بطيف تحت الأحمر (IR) للأسيتوفينون الشكل 2

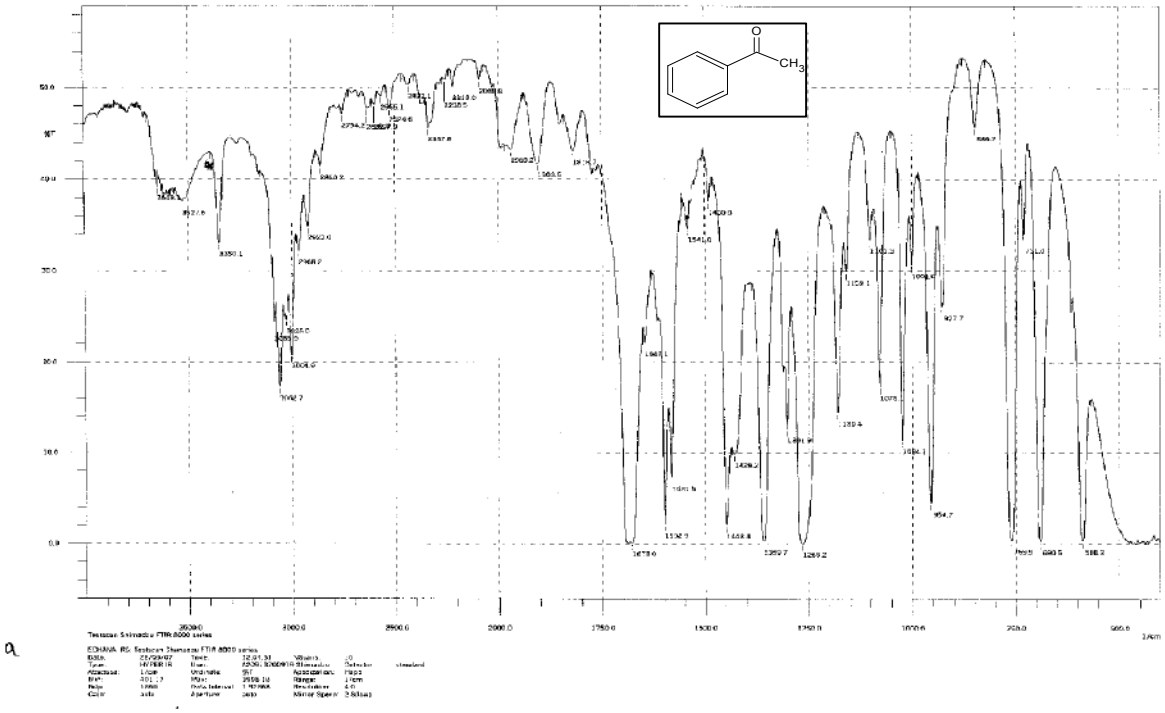
وبالنسبة لطيف البروتون له ($^1$H NMR) ($CDCl_3$, 300 MHz) في الشكل 3 نلاحظ ظهور القيم δ (ppm): 1.48 (3H, d, $\underline{CH_3}$CHOH-), 4.80 (1H, q, -$\underline{CH}$OH) 3.99 (1H, br.s, $\underline{OH}$), 7.25-7.36 (5H, m, Ar-H)

الشكل 4 نلاحظ ظهور القمم($CDCl_3$, 75 MHz) ($^{13}C$ NMR) له 13وبالنسبة لطيف الكربون

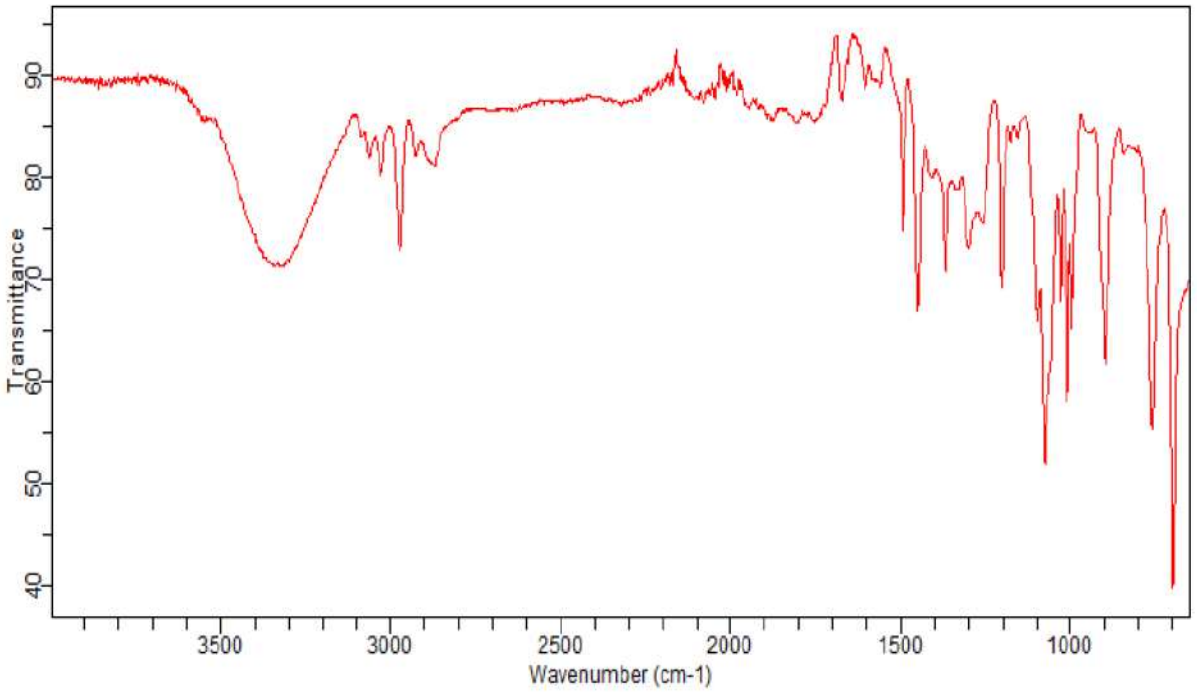
δ (ppm): 25.9 ($\underline{CH_3}$CHOH), 69.8 (-$\underline{CH}$OH), ), 127.0 (-$\underline{CH}$ ,$\underline{Ar)}$ 127.6 (-$\underline{CH}$, $\underline{Ar}$), 128.4 (-$\underline{CH}$, Ar), 145.7 (C, Ar)

**IV-2-النتائج:**

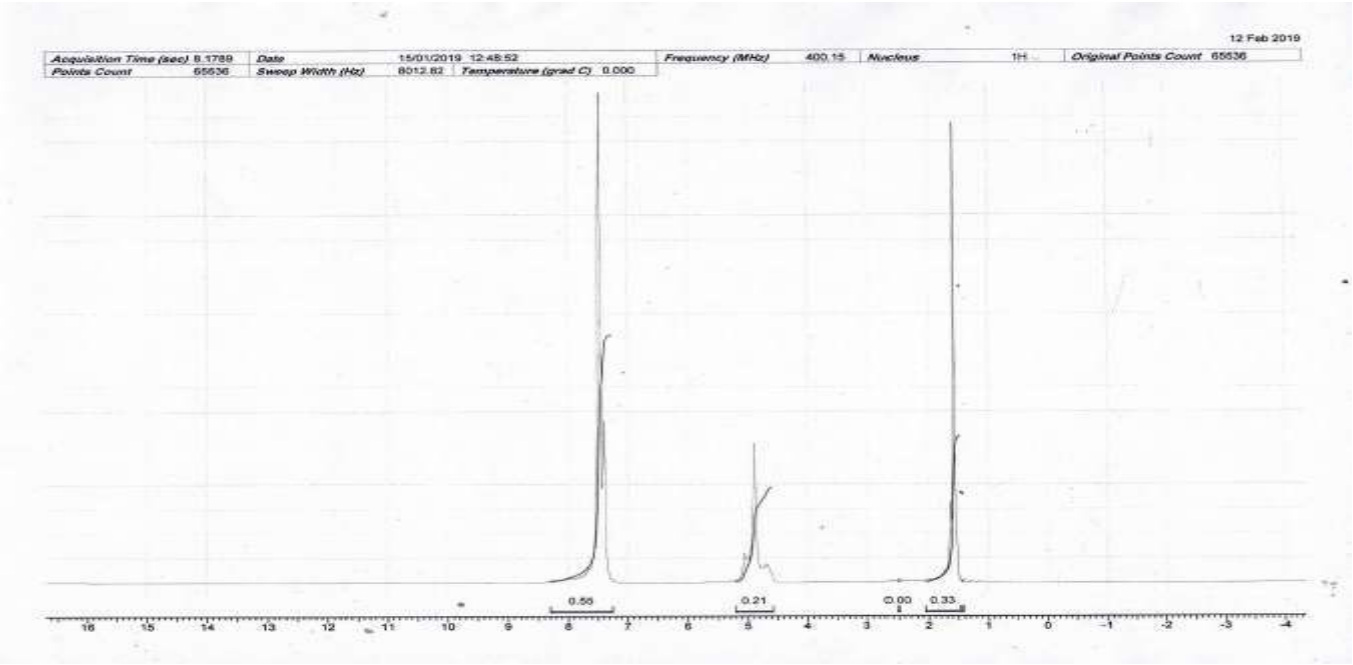
عند ارجاع الكيتون ومقارنة الاطياف الناتجة بالطيف الاصلي لاحظنا عدم تطابق الاطياف وظهور حزم واختفاء حزم اخرى وهذا دليل على حدوث التفاعل .



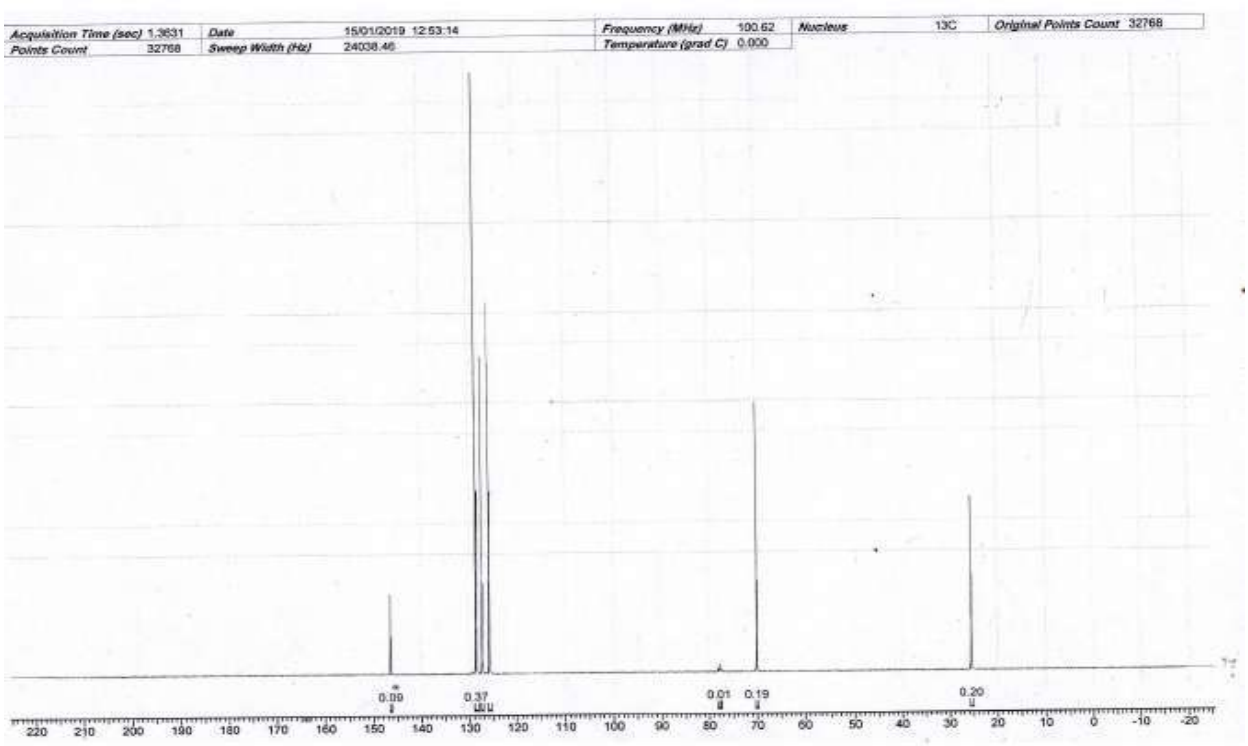

الشكل( 5-IV )طيف (IR) للأسيتوفينون (1a)



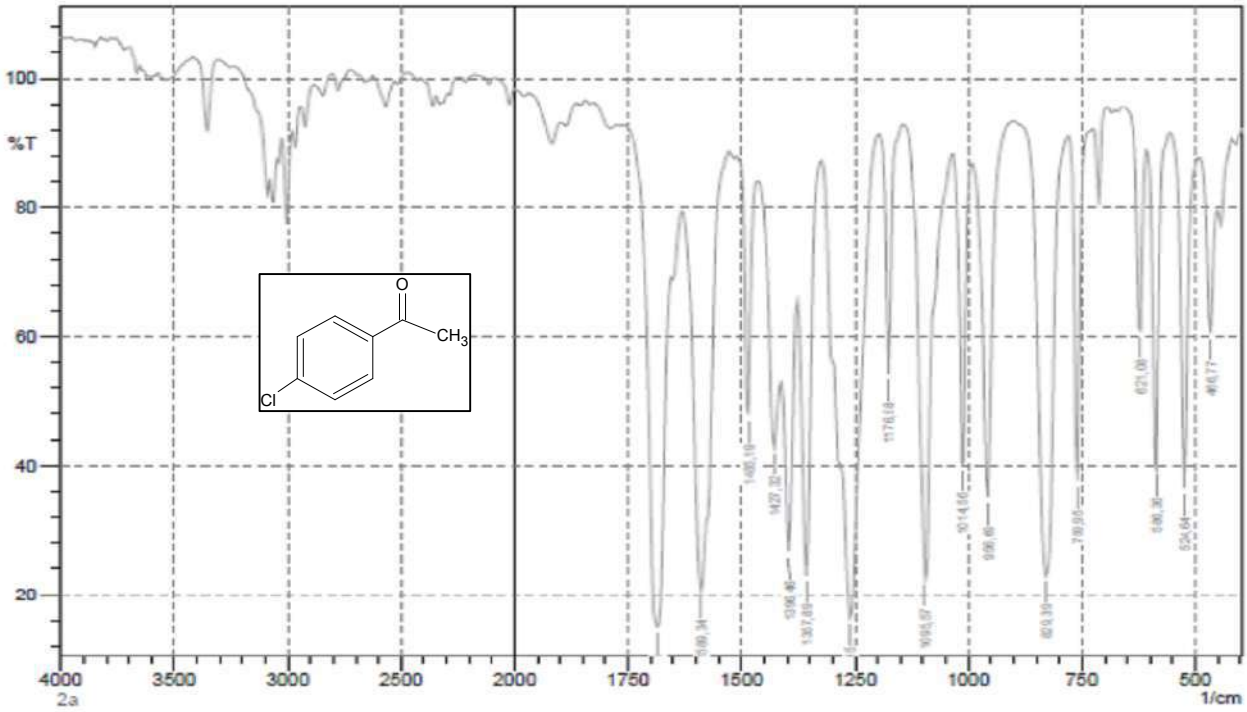

الشكل (6-IV) : طيف (IR) للمركب فينيل إيثانول (1b)



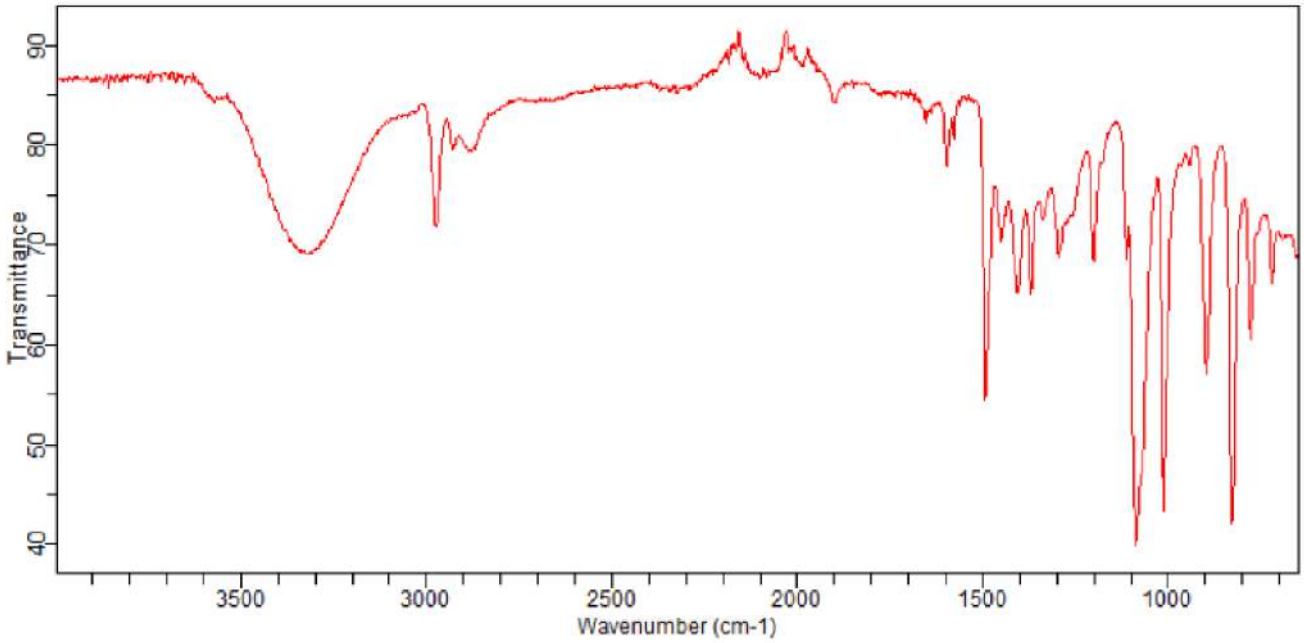

الشكل (IV- 7):طيف ($^1$H- NMR) للمركب فينيل إيثانول (1b)



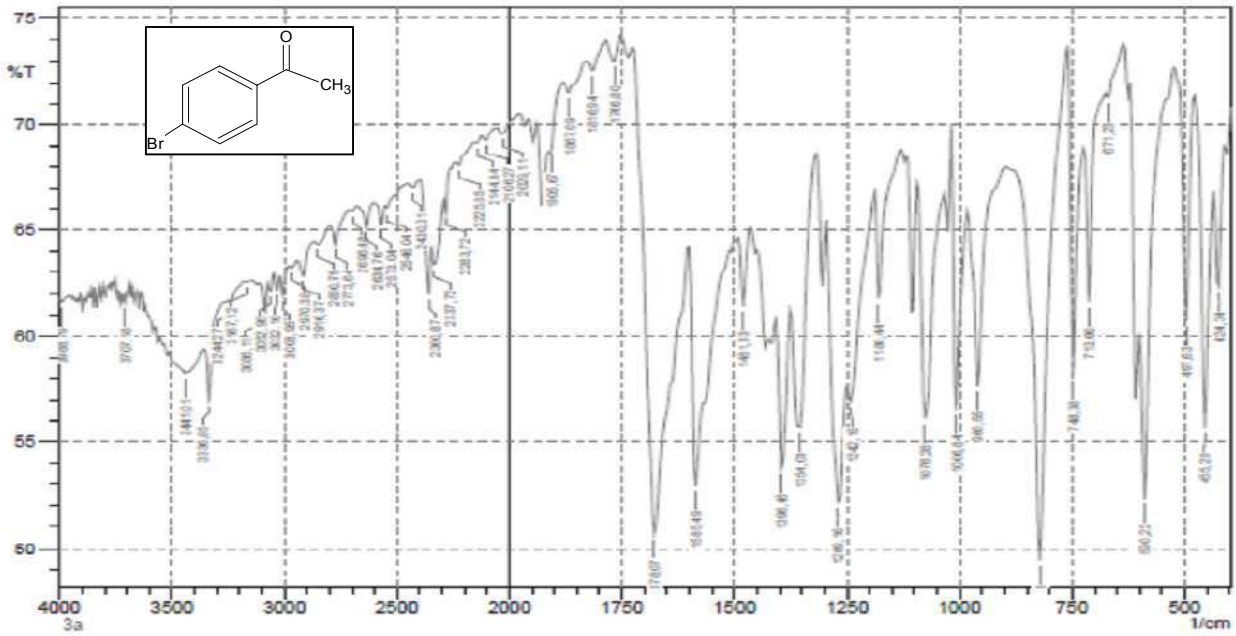

الشكل (IV-8) :طيف ($^{13}$C NMR) للمركب فينيل إيثانول phenylethanol (1b)



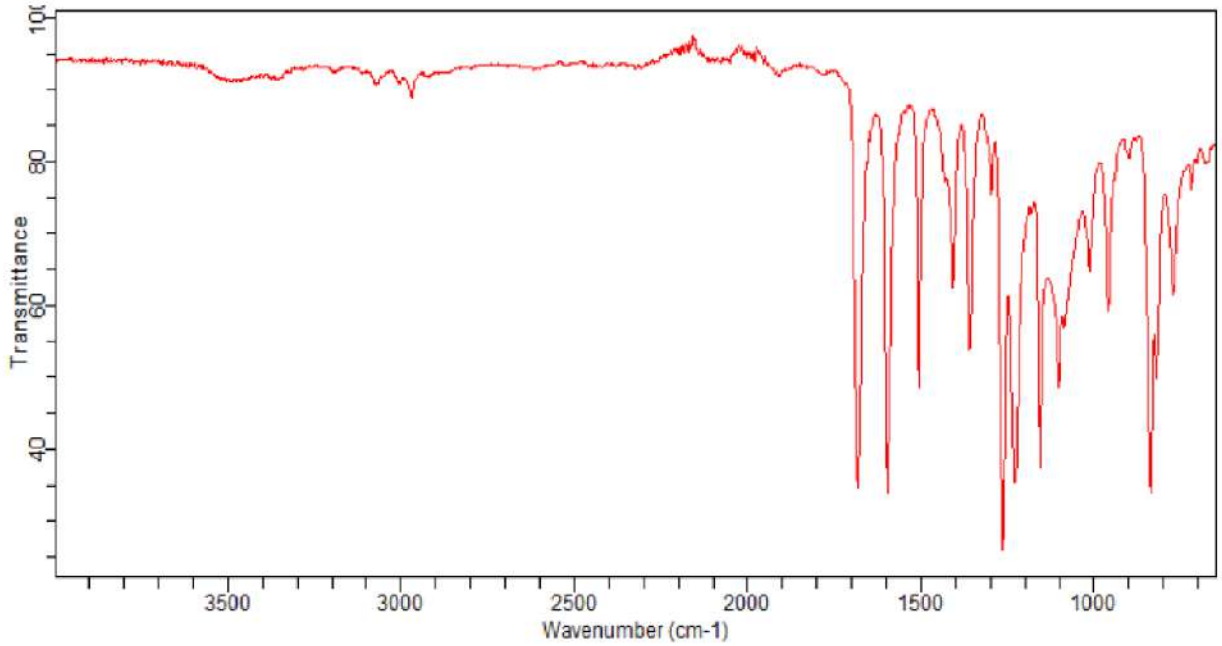

الشكل (9-IV) : طيف (IR) للمركب 4'-chloroacetophenone (2a)



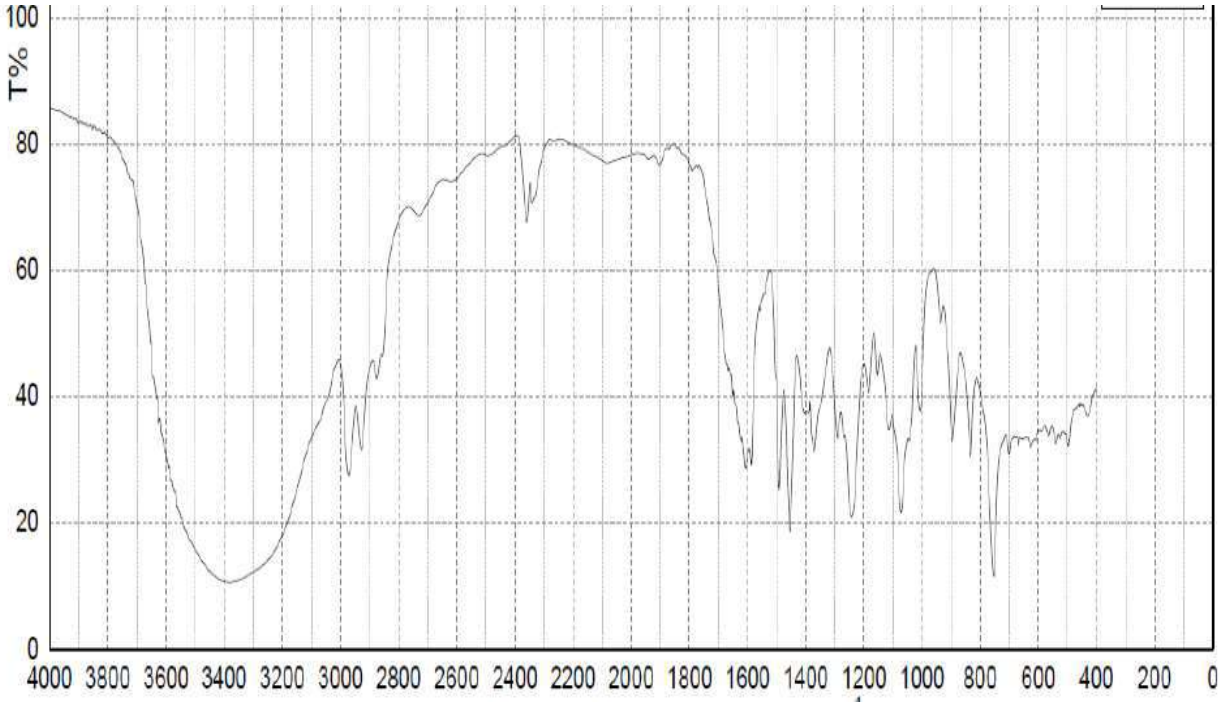

الشكل (10-IV) : طيف (IR) للمركب 4'-Chlorophenylethanol (2b)



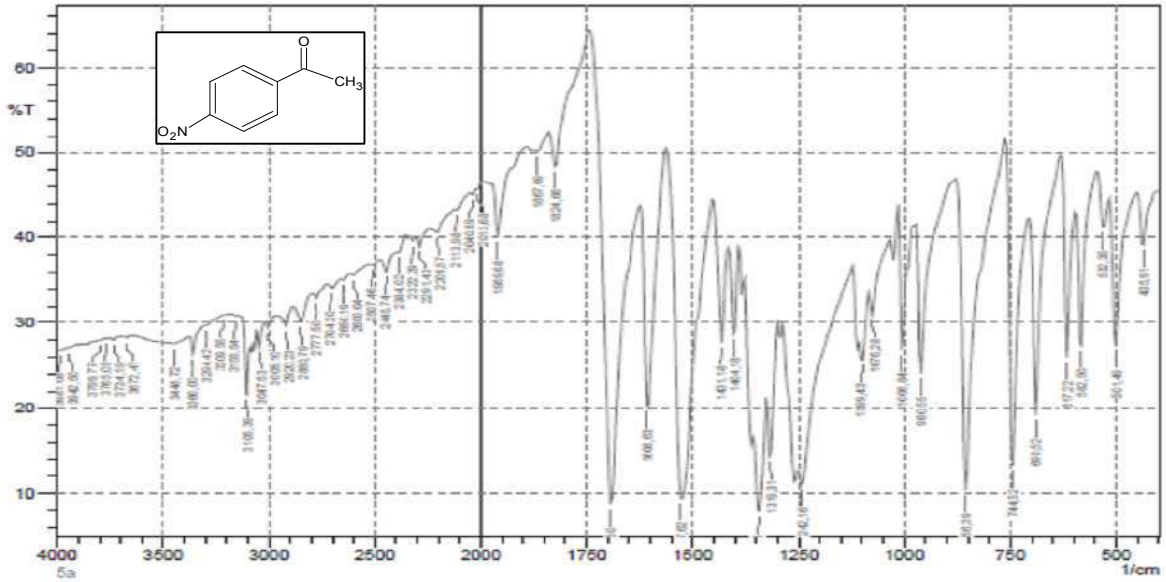

الشكل (**11-IV**) : طيف (**IR**) للمركب 4'-Bromoacetophenone **(3a)**




الشكل (12-IV) : طيف (IR) للمركب 4'-Bromophenylethanol (3b)




الشكل (13-IV) : طيف (IR) للمركب 4'-Nitrophen)ylethanol (4b




الشكل (14-IV) : طيف (IR) للمركب 4'-nitroacetophenone

# خاتمة عامة

**خاتمة:**

توصلنا أن الإرجاع اللاتناظري البيوكيميائي أعطى مردود وزيادة في الانانتيمير جيدة في شروط معينة و كان غير مكلف كون النبتة المستعملة محلية ومتوفرة حيث أعطى التفاعل مركبات كيرالية نقية ضوئيا يتزايد عليها الطلب في مجال التسويق حيث تستعمل في عدة صناعات (صناعة الادوية،صناعة الروائح والعطور ،ومواد التجميل ....) .

استخدام الانزيمات كمحفزات لهو ايجابيات كثيرة منها أن عملية التركيب العضوي تتم تحت شروط بسيطة (درجة حرارة،درجة حموضة،ضغط) والتي تقلل المشاكل في المتماكبات او انتاج خليط راسمي حيث تعتبر الانزيمات اكثر كفاءة بكثير من المحفزات الكيميائية،مردود التفاعل في حدود 70% بالإضافة الى ان استعمالها اقل خطورة واقل تلويثا للبيئة وتستهلك طاقة اقل من التركيب العضوي الكيميائي التقليدي خاصة التي تستعمل فيها المعادن الثقيلة بحيث تمتاز المحفزات الحيوية بميزات خاصة مقارنة بالمحفزات الكيمائية فهي ذات انتقائية فراغية عالية جدا حيث يمكن تحقيق ارجاع انتقائي عالي في الكيتونات الاليفاتية بطريقة سهلة مقارنة بالمحفزات الكيميائية .

وعند ارجاع الكيتون ومقارنة الاطياف الناتجة بالطيف الاصلي لاحظنا عدم تطابق الاطياف وظهور حزم واختفاء حزم اخرى وهذا دليل على حدوث عملية الارجاع للكيتون.

# قائمة المراجع

**المراجع باللغة العربية:**

[1] علم النباتات .دار النشر هلا بوك شوب،صفحة71 1996 .أحمد محمد هاشم أحمد

[2] حمزة علي منصور 2006 .النباتات الطبية العالمية وصفها مكوناتها,طرق استعمالها وزراعتها.دار النشر منشأة المعارف جلال حزي وشركاه, الإسكندرية,403صفحة

[3] مرواني نوال مدكرة دكتراء جامعة فرحات عباس سطيف19 -12 - 2017

[10] عيسى عبد السعداوي .الكيمياء الحيوية.2015/12/30

[11] د.وسن باقر جامعة ديالي كلية العلوم قسم الكيمياء الكيمياء العضوية المرحلة التانية148 صفحة

[13] بوختي حبيبة،مذكرة لنيل شهادة ماجستير في بيولوجيا وفيزيوبولوجيا النبات،النباتات الطبية المتداولة في المنطقة الشمالية لولاية سطيف دراسة تشريحية لنوعين ن جنس Mentha والنشاطية ضد البكتيرية لزيوتهما الاساسية ،جامعة فرحات عباس سطسف 2010

[16] نجيمي محمد السعيد، رسالة محضرة لنيل شهادة الدكتراه، دراسة الارجاع اللاتناظري للاسيتوفينون ومشتقاته والكيتونات الحاوية على الفسفور باستخدام محفزات بيوكيمائية(نباتات نامية) ومقارنتها بمحفزات كيميائية PMHS في وجود TBAF، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2018/01/14

[17] باز مسعود،مذكرة الماجيستار، جامعة منتوري قسنطينة. 2006

[19]سليم حمام ،وزارة التربية والتعليم العالي ،مركز المنهاج ،دولة فلسطين 2008

[21] [الاشراف بسمة ، مذكرة ماستر، دراسة الارجاع اللاتناظري للكيتونات البروكيرالية(مشتقات الاسيتوفينون) بمحفزات بيوكيميائية ذات مصادر نباتية وباستخدام تقنية الامواج فوق الصوتية، جامعة حمة لخضر الواد 2015/10/20

[22]كتاب الحفز الكيميائي/ تقنية التفاعلات الكيميائية صفحة 64

[38] .نجيمي ؛ " مذكرة ماجستير "، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، 2008

[40]بوريش احمد- متقن القل2016-2017

[45] بلال بن عمر، انتخاب أشجار النخيل المذكرة بمحطة الضاوية (واد سوف،الجزائر)دراسة ميدانية ومخبرية،رسالة دكتوراء، جامعة عنابة 2016/2015.

**المراجع باللغة الفرنسية**

[4]J.Mc. Murry "Chimie organique les grands principes" 2eed Dunod, Paris 2007, P119.

[6]T. W. Graham Solomons, Organic Chemistry, Fifth Edition, New York, 1992.

[7] Année universitaire 2011/2012 Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés

[8] Chimie Organique Isomerie Marine ,P ,Universtie Joseph fourier de Grenoble 2011 /2012

C.Vollhardt, N.E.Schore .*Traite de chimie organique* (1999) p294-295[15]

[ 22] Heterogeneous catalysis –chapter 5.

[26] J.Kajima Mulengi" Chimie organique mécanismes réactionnels

[27] F.A.Carey, Sundberg ,Chimie organique avancée ,tome2, 3éme éd., De Boeck ,Paris ,1111 P230.)

[28]A.Dibi et V.I.Kelarev, J.SOC. Alg. Chim., **1997,** 7(1)

[29]C.A. Brown, J. Am. Chem. Soc ., **1969**, 91, 5901.

[30] A. Prasad. S . B. ; Kanth, J. V . B. ; Periasamy, M.Tetrahedron **1992**, 48, 4623

[31]M.H.Gold and k.klager.Tetrahedron Lett ; **1993**;Vol.19. Suppt.1.pp.77 to 84.

[32 ]Kh. Kram. Mémoire de majister université Badji Mokhtar.Anaba.**2005**

[33]C. Guyon, Diplôme de Doctorat Université ClaudeBernard Lyon 3/10/ **2014**.

[34]M. Joseph, M.; Jacob, Domiinic E.; Indian J. Chem., Sect . B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.

[35] K. Soai, ; Isoda, T. ; Hasegawa, H . ; Ishizaki, M . ; Chem. Lett . **1986**, 1897

[36] N. Lawrence,J. Drew.M.D .Bushell.S.M.J .Chem .Soc ,Perkin trans,**1999**, **(1998)**

[38] N.M.Said, k.Abdellatif and Lakhdar.S, World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences6,Issue 05,50-61-**2017**.

**المراجع المولقع الالكترونية**

[5] WWW.ien.edu.sa 21/04/2019

http// :www compoundchem :co /m/2014/05 /22 [9]

[14]https//blog.bradford-jo.com>searchuse 25/04/2019

[12] file://k: user/sbi/document:chap10.configuration.13/06/2019

htt:// www.researchgate.net > 27/04/2019 18][

www.maktaba.com/book chemical catalysis.html [20]

Homogeneous catalysis de Piete W.N.M université de Amsterdam[23]

[24] http ://.www.uqu.edu.Umm al-Qura university

21/04/2019 http://www .kau.edu.sa]39 [

[41] http://Faculty.Ksu.edu de Dr. Farid Ataya 27/05/2019

[42]http://www .informationphants .com 24/05/2019

[43] http://www.taggar .com 15/05/2019

[44]saharaalgerie .blogsport.com 29 ganvier 2010

**ملخص:**

في عملنا هذا قمنا بدراسة الشروط التجريبية للإرجاع اللاتناظري للاسيتوفينون (درجة حرارة وتركيز مرافق التفاعل ،ومشتقات الكيتونات البروكيرالية) باستخدام ثمار دقلة بيضاء في وسط مائي كمحفز بيوكيميائي بهدف الحصول على مركبات كحولية نقية ضوئيا ذات اهمية واسعة حيث يكثر عليها الطلب في مجال الصيدلاني خاصة حيث قمنا في الجزء العملي بدراسة الشروط المثلى التي من شانها ان تأثر على معدل التفاعل وانتقائيته الفراغية

**الكلمات الدالة:** الإرجاع اللاتناظري –البروكيرالية– الانتقائية الفراغية

**Résumé:**

Dans ce travail, nous avons étudié les conditions expérimentales du retour asymétrique de l'acétophénone (température et concentration des installations de réaction et des dérivés cétoniques proctéraux) en utilisant des fruits dectaux blancs en milieu aqueux comme catalyseurs biochimiques pour l'obtention de composés optiques purs de haute importance. Dans la partie pratique, étudier les conditions optimales susceptibles d'affecter le taux d'interaction et la sélectivité spatiale.

**Mots clé** :retour asymétrique- proctéraux- la sélectivité spatiale.

**Abstract:**

In this work, we studied the experimental conditions for the asymmetric return of acetophenone (temperature and concentration of reaction facilities and procteral ketone derivatives) using white dectal fruits in aqueous medium as a biochemical catalyst for obtaining pure optical compounds of high importance. In the practical part to study the optimal conditions that would affect the rate of interaction and selective spatial

**Key words:** asymmetric return- derivatives- selective spatial