



جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية الرياضيات و علوم المادة  
قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص : كيمياء تطبيقية

من إعداد الطلبة :

• بن السايح ندى

• بن الصديق أسماء

بعنوان

دراسة الشروط المثلى لتفاعل الاختزال لمركب (Acétophenone)  
إلى الإيثر المقابل باستخدام النظام المرجع (PMHS/I<sub>2</sub>) في أوساط عضوية  
مختلفة

نوقشت يوم : 2022/05/24

أمام اللجنة المكونة من :

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر أ	• زروقي حياة
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر أ	• عبد القادر بن منين
مؤطرا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر أ	• نجيمي محمد السعيد

السنة الجامعية : 2022/2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"ربي أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت عليا و علي والدي و أن أعمل صالحا  
ترضاه و أصلح لي في دريتي إني تبت إليك و إني من المسلمين"

صدق الله العظيم

# إهداء

ما أجمل أن يوجد المرء بأعلى ما لديه و الأجل أن يهدي الغالي للأعلى  
هي ذي ثمرة جهدي أجنيتها اليوم و أهديها إلى :  
من أفضلها على نفسي و التي قد ضحت من أجلى ، و لم تذخر جهدا في سبيل إسعادي

" أمي منبع أمانى "

صاحب الوجه الطيب و الأفعال الحسنة ، الذي لم يخل عليها طيلة حياتي

" أبي مصدر ثقتي "

إلى أخواتي و إخوتي سندي في الحياة و إلى كل عائلة " بن السايح " و " بن الصديق "

إلى أصدقائي دفعة 2022 و جميع من وقفوا بجوارنا و ساعدونا في إتمام هذا العمل من

قريب أو بعيد

أقدم لكم هذا البحث و أتمنى أن يحوز على رضاكم

# شكر وتقدير

نحمد الله عز و جل الذي وفقنا في إتمام هذا البحث العلمي ، و الذي وهبنا الصحة والعافية و العزيمة

فالحمد لله حمدا كثيرا

نتقدم بجزيل الشكر و التقدير إلى الأستاذ الدكتور المشرف " **نجيبي محمد السعيد** " على كل ما قدمه لنا

من توجيهات و معلومات قيمة ساهمت في إثراء هذا العمل ، كما نتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء لجنة

المناقشة الموقرة الأستاذ " **بن منين عبد القادر** " و رئيس اللجنة الأستاذة " **زروقي حياة** " لقبولهم مناقشة

هذه المذكرة و إفادتنا بتصحيحاتهم و توجيهاتهم

كما أشكر أيضا الأستاذ الفاضل " **مسعودي عبد الجبار** " و الأستاذة الكريمة " **بن رأس أمينة** "

بجامعة قاصدي مرباح ورقلة

## ملخص

إن تحديث وتطوير طرق التحضير العضوي للسلسلة والصديقة للبيئة بشكل عام والإرجاع بشكل خاص تبقى مجال تطبيقي واسع للأبحاث العلمية ، كما نشر " N.J.Lawrence و زملاؤه سنة 1999 في المجالات العلمية أن العامل المرجع (PMHS) في وجود محفزات مختلفة تعتبر أنظمة إرجاعية ممتازة ، تستخدم في إرجاع مجموعات الكربونيل ، ومجموعة الاستر ، والأحماض الكربوكسيلية ، و الألدهيدات والكيونات إلى ايثرات .

في بحثنا هذا نحاول دراسة عامل مرجع تتوفر فيه الشروط الأمانة والنظيفة إلى حد ما ، ألا وهو العامل المرجع بولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS) في وجود محفز اليود الجزيئي (I<sub>2</sub>) . حيث أثبت أن النظام المرجع (PMHS/I<sub>2</sub>) كفاءته العالية في إرجاع الكيونات و الألدهيدات إلى الايثرات المقابلة في ظروف معتدلة و سلسلة و بمردود ممتاز . مقارنة بالطرق التي يتم فيها استخدام محفزات أخرى مثل أحماض لويس مثل البورون ثلاثي فلوريد (boron trifluoride) ، حمض ثلاثي فلورو أسيتيك (trifluoroacetic acid) وكذلك كلوريد الحديدك (ferric chloride) وثلاثي ميثيل سيليلتريفلات (trimethylsilyltriflate) كمحفزات مع ثلاثي ايثيل سيلان (triethylsilane) لاختزال مركبات الكربونيل إلى الايثرات المقابلة والتي تعتبر حساسة للرطوبة وتتطلب كميات متكافئة.

## الكلمات المفتاحية

الإرجاع ، (PMHS) ، الإرجاع الايثيري ، الأسيثوفينون ، الايثرات ، اليود الجزيئي (I<sub>2</sub>)

### Abstract

The modernization and development of smooth and environmentally friendly organic preparation methods in general and reductions in particular remain a wide field of application for scientific research, as N.J. Lawrence and his colleagues published in 1999 in scientific journals that the reducing agent (PMHS) in the presence of different catalysts are excellent reduction systems, used in reducing carbonyl groups, ester groups, carboxylic acids, aldehydes and ketones to ethers.

In our research , we try to study a reducing agent with safe and fairly clean conditions, which is the reference agent polymethylhydrosiloxane (PMHS) in the presence of a molecular iodine catalyst ( $I_2$ ). Where the reduction system (PMHS/ $I_2$ ) proved its high efficiency in reducing ketones and aldehydes to the corresponding ethers in moderate and smooth conditions and with excellent yield. Compared with the methods in which other catalysts such as Lewis acids such as boron trifluoride, trifluoroacetic acid as well as ferric chloride and trimethylsilyltriflate are used as catalysts with triethylsilane. To reduction carbonyl compounds to corresponding ethers, which are sensitive to moisture and require stoichiometric amounts.

#### key words:

Reducing, (PMHS) , Ethereal Reduction, Acetophenone Ethers, Molecular Iodine ( $I_2$ )

الفهارس

الصفحة	المحتويات	الفهرس
I	الإهداء	1
II	شكر وتقدير	2
III	ملخص	3
IV	Abstract	4
VI	فهرس العناوين	5
X	فهرس الأشكال	6
XIV	فهرس الجداول	7
XV	قائمة الملاحق	8
XVI	قائمة الرموز	9
1	مقدمة	10

### الفصل الأول : دراسة نظرية للمركبات الايثرية و طرق تحضيرها

3	تمهيد
5	1-I-تعريف الايثرات
5	2-I-تسمية الايثرات
7	3-I- تصنيف الايثرات
7	1-3-I-الايثرات الأليفاتية
7	2-3-I- الايثرات الأروماتية (العطرية)
7	3-3-I- الايثرات المختلطة
8	4-3-I- الايثرات الحلقية
10	4-I- الايثرات التاجية éthers couronnes
12	5-I- الطرق المختلفة لتصنيع الايثرات
12	1-5-I-تصنيع ثنائي ميثيل ايثر (DME) synthèse de diméthyl éther
12	1-1-5-I- تجفيف الميثانول
13	2-1-5-I-تصنيع بالغاز
13	2-5-I- تصنيع ألكيل أريل ايثر Synthèse de alkyle aryle éther
15	3-5-I- تصنيع ألكيل كوميل ايثر Synthèse de alkyle cumyl éther
16	4-5-I- تصنيع أولمان ثنائي أريل ايثر Synthèse de Ullmann diaryl éther



17	Synthèse de vinyl éther 5-5-I تصنيع فينيل ايثر
18	Diaryloxy méthane بالوسائل الأيوني 6-5-I تصنيع ويليامسون للـ
18	Synthèse d'éthers cycliques الحلقية 7-5-I تصنيع الايثرات
19	6-I الخصائص الفيزيائية للايثرات
19	1-6-I درجة الغليان
20	2-6-I الذوبانية
21	7-I تفاعلات الايثرات
21	1-7-I تفاعل الايثرات مع الأحماض المعدنية القوية HCl , HBr
22	2-7-I تفاعل الايثرات مع كلوريد الهيدروجين HCl
22	3-7-I تفاعل الايثرات الأليفاتية مع هاليدات الأحماض Halogénures d'acide
22	4-7-I تفاعل الايثرات الحلقية (THF) مع هاليدات الأحماض Halogénures d'acide
23	5-7-I تفاعل الايثرات الحلقية من نوع الايبوكسيدات (époxydes)
24	6-7-I تفاعل انقسام الايثرات
25	7-7-I تفاعل بارتولي Bartoli
25	8-7-I تفاعل إزالة الألكلة من أليل ايثر Allyle éther
26	8-I ايثرات الكبريتيد (Thio éthers)
26	9-I استخدامات ومخاطر الايثرات
26	1-9-I استخدامات الايثرات
27	2-9-I مخاطر الايثرات
<p><b>الفصل الثاني : العامل المرجع بولي ميثيل هيدروسيلوكسان Poly méthyle hydrosiloxane (PMHS) و استخداماته المختلفة في الكيمياء العضوية</b></p>	
29	تمهيد
30	1-II-1 تعريف الإرجاع
30	1-II-1-أهم طرق تفاعلات الإرجاع
30	1-II-2 تفاعلات الإرجاع بالهيدروجين الغازي (هدرجة)
30	1-II-3 تفاعلات الإرجاع الهيدريدات المعقدة
31	2-II-2 بولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS) Poly méthyle hydrosiloxane
31	1-II-2-1 تعريف بولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS)
32	1-II-2-2 تحضير مركب بولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS)
32	1-II-3 بعض دراسات السابقة حول استخدام العامل المرجع (PMHS)

32	1-3-II-استخدامات (PMHS) ككاشف في التصنيع العضوي بناءً على نوع المحفز
33	1-1-3-II-استخدام النحاس كمحفز Cu
33	2-1-3-II- استخدام أيون الفلوريد كمحفز KF
36	3-1-3-II- استخدام الأريديوم كمحفز Ir
36	4-1-3-II- استخدام القصدير كمحفز Sn
37	5-1-3-II- استخدام التيتانيوم كمحفز Ti
38	6-1-3-II-استخدام البلاديوم كمحفز Pd
39	7-1-3-II- استخدام الزنك كمحفز Zn
39	2-3-II- استخدام بولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS) في تصنيع الايثرات
39	1-2-3-II-استخدام عامل (PMHS) في وجود محفز $(B(C_6F_5)_3)$ لتصنيع الايثرات
40	2-2-3-II-استخدام عامل (PMHS) في وجود محفز $(I_2)$ لتصنيع الايثرات
41	3-2-3-II-استخدام عامل (PMHS) في وجود أملاح الأنديوم $(InBr_3)$ لتصنيع الايثرات
<b>الفصل الثالث : الجزء العملي</b>	
44	تمهيد
45	1-III- مبدأ العمل
45	2-III- الأجهزة و طريقة العمل
45	1-2-III- المواد المستعملة
46	2-2-III- الأجهزة المستعملة
47	3-III- طريقة العمل
47	1-3-III- التحضير العضوي
47	1-1-3-III- التجربة الأولى
47	2-1-3-III- التجربة الثانية
48	3-1-3-III- التجربة الثالثة
49	2-3-III- الإستخلاص
49	1-2-3-III- التجربة الأولى
49	2-2-3-III- التجربة الثانية
49	3-2-3-III- التجربة الثالثة
50	3-3-III- التجفيف والترشيح

50	III-3-4- الفصل بالمبخر الدوار
50	III-3-5- التنقية بالكروماتوغرافيا السريعة (Chromatographie Flash)
51	III-3-6- التحليل الطيفي باستعمال جهاز IR ، $RMN^{1H}$ ، $RMN^{13C}$
51	III-4- مراحل الدراسة
52	III-5- النتائج والمناقشة
54	III-6- ملخص نتائج التجارب الثلاثة
55	خلاصة الفصل

الصفحة	قائمة الأشكال
الفصل الأول	
3	الشكل I-1 شراب بيكتورال pectoral يحتوي على citrate de pentoxyvérine, المكون النشط ضد السعال
4	الشكل I-2 بعض المركبات الإيثرية الحلقية و غير الحلقية [1]
5	الشكل I-3 مركب ميثوكسي ميثان (ثنائي ميثيل ايثر) (diméthyl éther)
5	الشكل I-4 مركب الإيثوكسيتين (إيثيل فينيل ايثر) (Ethyl vinyl éther)
6	الشكل I-5 مركبات ايثرية بالتسمية الشائعة
6	الشكل I-6 مركبات ايثرية حسب تسمية نظام IUPAC
6	الشكل I-7 مركبات ايثرية حلقية بالتسمية النظامية الخاصة
7	الشكل I-8 مركبات ايثرية أليفاتية
7	الشكل I-9 مركبات ايثرية أروماتية (عطرية)
8	الشكل I-10 مركبات ايثرية مختلطة
8	الشكل I-11 أمثلة لمركبات الأوكسيران الحلقية
9	الشكل I-12 مركب اكزانثوكسين (xanthoxine) المسؤول عن سبات البراعم والبذور
9	الشكل I-13 مركبات ايثرية خماسية و سداسية الحلقة
10	الشكل I-14 مركبات ايثرية خماسية و سداسية الحلقة موجودة في الطبيعة
11	الشكل I-15 المركبات الايثرات التاجية
11	الشكل I-16 مقارنة قطر تجويف 18 تاج 6 (18-couronne-6) بقطر أيون البوتاسيوم $K^{+1}$
12	الشكل I-17 مقارنة قطر تجويف 15 تاج 6 (15- couronne-5) بقطر أيون الصوديوم $Na^{+1}$
12	الشكل I-18 تفاعل تجفيف الميثانول لتحضير DME
12	الشكل I-19 تفاعل تجفيف الكحول (Alcool) لتصنيع ثنائي ألكيل ايثر
13	الشكل I-20 تفاعل تصنيع ثنائي ميثيل ايثر من غاز $H_2$ و $CO$

13	Sodium phenoxide	تفاعل تصنيع ألكيل أريل ايثر باستخدام	الشكل I-21
13		تفاعل تصنيع ألكيل أريل ايثر باستخدام مشتقات الفينول	الشكل I-22
14	Anisole	تفاعل تصنيع	الشكل I-23
14	Anisole	تفاعل King and wright لتصنيع	الشكل I-24
15		تفاعل تصنيع ألكيل أريل ايثر باستخدام الكحولات مع البيتانول	الشكل I-25
16	(catalyseur de résine échangeuse d'ions)	تفاعل تحضير ألكيل كوميل ايثر في وجود محفزات	الشكل I-26
16	Ullmann diaryl éther	تفاعل أولمان لثنائي أريل ايثر	الشكل I-27
17	(Vinyl éther)	تفاعل تصنيع فينيل ايثر	الشكل I-28
18	Diaryloxy méthane	تفاعل ويليامسون بالسائل الأيوني لتصنيع	الشكل I-29
18	(époxyde)	تفاعل تصنيع ايثرات الإيبوكسيد	الشكل I-30
18	(époxyde)	تفاعل تصنيع ايثرات الإيبوكسيد عن طريق الأكسدة	الشكل I-31
19		تفاعل تصنيع ايثرات الإيبوكسيد بمركبات الهالوهيدرين	الشكل I-32
19	DMC و diol	تفاعل تصنيع الايثرات الحلقية الخماسية من الدايلول و	الشكل I-33
19	Sn- Beta Zéolite	تفاعل تصنيع الايثرات الحلقية الخماسية عن طريق الدايلول في وجود	الشكل I-34
20		توضيح لتفاعلات ثنائية القطب الضعيف بين جزيئات الايثر	الشكل I-35
20		توضيح تقارب درجة الغليان الايثرات و الألكانات المماثلة لها في الوزن الجزيئي	الشكل I-36
20		توضيح تكوين الرابطة الهيدروجينية الضعيفة	الشكل I-37
21	HBr , HI	تفاعل الايثرات مع الأحماض المعدنية القوية	الشكل I-38
21	(Halogénures d'alkyle)	تفاعل الايثرات مع هاليدات الألكيل على الساخن	الشكل I-39
21	(Halogénures d'alkyle)	تفاعل الايثرات مع هاليدات الألكيل على البارد	الشكل I-40
22	HCl	تفاعل الايثرات مع كلوريد الهيدروجين	الشكل I-41
22	(Halogénures d'acide)	تفاعل الايثرات الأليفاتية مع هاليدات الأحماض	الشكل I-42

23	الشكل I-43	تفاعل الايثرات الحلقية مع هاليدات الأحماض (Halogénures d'acide)
23	الشكل I-44	تفاعل الإيبوكسيد (époxydes) مع الماء في وسط حمضي
24	الشكل I-45	تفاعل الإيبوكسيدات (époxydes) مع الكحولات في وسط حمضي
24	الشكل I-46	تفاعل الإيبوكسيدات (époxydes) مع الأمينات العطرية
25	الشكل I-47	تفاعل انقسام الايثرات باستخدام هاليدات البورون (halogénures de bore)
25	الشكل I-48	تفاعل بارتولي لانقسام الايثرات
26	الشكل I-49	تفاعل إزالة الألكلة من ايثر أليل allyles éther
26	الشكل I-50	تسمية بعض مركبات الثيوايثرات (Thio éthers)
الفصل الثاني		
31	الشكل II-1	الصيغة الكيميائية للبولي ميثيل هيدروسيلوكسان (poly méthyle hydrosiloxane)
32	الشكل II-2	تفاعل تحضير (PMHS)
33	الشكل II-3	تفاعل فتح حلقة ميثيلان سيكلوبروبان باستخدام (PMHS) في وجود النحاس كعامل محفز
33	الشكل II-4	إرجاع المركبات الكربونولية باستخدام PMHS في وجود KF
34	الشكل II-5	إرجاع المركبات الكربونيلية باستخدام PMHS في وجود TBAF أو Triton <sup>®</sup> B
35	الشكل II-6	آلية تفاعل إرجاع المركبات الكربونيلية PMHS في وجود النيكلوفيل F <sup>-</sup>
36	الشكل II-7	تفاعل إرجاع الأمينات الثانوية باستخدام (PMHS) في وجود الأريديوم كمحفز
36	الشكل II-8	تفاعل إرجاع هاليدات الألكيل أو الأريل باستخدام (PMHS) في وجود أكسيدات القصدير كمحفز
36	الشكل II-9	تفاعل إرجاع الكيتونات باستخدام (PMHS) في وجود (DBATO) كمحفز
37	الشكل II-10	تفاعل إرجاع الكيتونات باستخدام (PMHS) في وجود معقد القصدير (Sn(OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
37	الشكل II-11	تفاعل إرجاع الاسترات باستخدام (PMHS) في وجود التيتانيوم كمحفز
38	الشكل II-12	تفاعل إرجاع اللاكتون باستخدام (PMHS) و محفز التيتانيوم

38	الشكل II-13	تفاعل إرجاع كلوريدات الأريل باستعمال (PMHS) بوجود محفز خلات البلاديوم
38	الشكل II-14	تفاعل إرجاع مجموعة النيترو باستخدام (PMHS) في وجود البلاديوم كمحفز
39	الشكل II-15	تفاعل إزالة الهالوجين باستخدام (PMHS) في وجود البلاديوم كمحفز
39	الشكل II-16	تفاعل إرجاع الأمينات باستخدام (PMHS) في وجود الزنك كمحفز
39	الشكل II-17	تفاعل تحضير الايثرات باستخدام (PMHS) في وجود $(B(C_6F_5)_3)$ كمحفز
40	الشكل II-18	تفاعل إرجاع الألدهيدات لتحضير الايثرات باستخدام PMHS و $I_2$
41	الشكل II-19	تفاعل إرجاع الكيتونات لتحضير الايثرات باستخدام PMHS و $I_2$
41	الشكل II-20	تفاعل تحضير الايثرات بواسطة الكحولات الأروماتية في وجود PMHS و $InBr_3$
42	الشكل II-21	تفاعل تحضير الايثرات بواسطة الكحولات الأليفاتية في وجود PMHS و $InBr_3$
الفصل الثالث		
45	الشكل III-1	تفاعل تحضير الايثرات المتناظرة باستخدام (PMHS) في وجود $(I_2)$
48	الشكل III-2	صيغة المحفز $A_1$
49	الشكل III-3	تركيبة التجربة الخاصة بالتحضير العضوي
51	الشكل III-4	تركيبة الكروماتوغرافيا السريعة Chromatographie Flash
52	الشكل III-5	مركب الأسيتوفينون Acétophenone
54	الشكل III-6	أعمدة بيانية تمثل مردود الإرجاع بالنسبة لكل نظام

الصفحة	قائمة الجداول
<b>الفصل الأول</b>	
14	الجدول I-1 -O- مثيلة 2 – ter – Butyl -5- méthyl phénol
15	الجدول I-2 ايثرة البيتانول (butanol) مع كحول باختلاف الجذور $R^3, R^2, R^1$
15	الجدول I-3 ايثرة الكحولات المختلفة مع البيتانول باستخدام Sn- و Sn-Beta Zéolite كمحفزات MCM-41
17	الجدول I-4 تفاعل اقتران أولمان في وجود 2,2,6,6-Tétramentylheptane-3,5-dione
23	الجدول I-5 فتح حلقة THF بهاليدات الأحماض تحت ظروف خالية من المذيبات والعوامل المحفزة
25	الجدول I-6 إزالة t-Bu-éthers في وجود $CH_3CN$ في $CeCl_3, 7H_2O / NaI$
<b>الفصل الثاني</b>	
32	الجدول II-1 الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمركب بولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS)
34	الجدول II-2 مردود تفاعل إرجاع مشتقات الأستيوفينون (1) و البنزالدهيد (3) بـ PMHS
35	الجدول II-3 مردود تفاعل إرجاع الكيتونات الحلقية بـ PMHS
37	الجدول II-4 تغيير مردود الكحول بتغير R و $R^1$ للكيتون
40	الجدول II-5 إرجاع مركبات الكربونيل لتحضير الايثرات باستخدام PMHS في وجود $I_2$
41	الجدول II-6 تصنيع الايثرات من الأحماض الكربوكسيلية المختلفة و كحول الفينيثيل في وجود PMHS و $InBr_3$
42	الجدول II-7 : تصنيع الايثرات من الأحماض الكربوكسيلية المختلفة و كحول أليفاتي في وجود PMHS و $InBr_3$
<b>الفصل الثالث</b>	
46	الجدول III-1 أهم المواد المستعملة وبعض خصائصها
51	الجدول III-2 توضيح الأبعاد اللازمة وكمية السيليكا والعينة والمذيب المستخدم
52	الجدول III-3 جميع التجارب المبرمجة وشروط كل تجربة
53	الجدول III-4 نتائج مردود إرجاع الأستيوفينون في 3 تجارب
54	الجدول III-5 الشروط المثلى لإرجاع الأستيوفينون



الصفحة	قائمة الملاحق
65	الملحق 1 طيف الأشعة ما تحت الحمراء لمركب بولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS) من طرف مؤسسة Sigma-Aldrich
66	الملحق 2 طيف الأشعة ما تحت الحمراء لمركب الأسيتوفينون Acétophénone
67	الملحق 3 طيف $RMN^1H$ النظري لمركب Acétophénone (محاكات باستعمال برنامج ChemDraw)
68	الملحق 4 طيف $RMN^{13}C$ النظري لمركب Acétophénone (محاكات باستعمال برنامج ChemDraw)
69	الملحق 5 طيف $RMN^1H$ النظري لمركب Di-2-phenethyl éther (محاكات باستعمال برنامج ChemDraw)
71	الملحق 6 طيف $RMN^{13}C$ النظري لمركب Di-2-phenethyl éther (محاكات باستعمال برنامج ChemDraw)

Ar	Groupe Aryle
BuCE	Butyle cumyl éther
CCM	Chromatographie de couche mince
cP	Centipoise وحدة اللزوجة
DCM	Dichloromethane
DMC	Diméthyle carbonte
DME	Diméthyle éther
DMF	Diméthyle formamide
DMSO	Diméthyle sulfoxyde
ETBE	Ethyle ter- butyle éther
EtCE	Ethyle cumyl éther
IR	Infrarouge
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Me	Groupe méthyle
MTBE	Méthyle ter-butyle éther
OMS	Organisation mondiale de la santé
PEG	Poly éthylène glycol
Ph	Groupe Phényle
PMHS	Polyméthylehydrosiloxane
PrCE	Propyle cumyl éther
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
rt	Room temperature
TBAF	Fluorure de tétra-n- butylammonium
THF	Tétra hydro furane
X	Groupe halogène

# المقدمة

في السنوات الأخيرة الماضية وصل التصنيع العضوي إلى مستوى عالي من التطور . حيث وصل البحث العلمي الكيميائي خلال القرن الماضي للعديد من المنتجات الصيدلانية التي تستعمل حاليا ، إلا أن تطبيقات التصنيع العضوي الحديثة لم تقتصر فقط على الصناعات الصيدلانية والعلاجية ، إنما تعدته لتصل إلى مجالات عديدة مهمة في حياتنا اليومية مثل صناعة الجزيئات الضخمة مثل البوليمرات ، الصناعة النسيجية ، والمبيدات الحشرية ،،،، الخ .

تعد تفاعلات الإرجاع مهمة في مجال الكيمياء العضوية خاصة في تفاعلات التصنيع العضوي للمركبات المختلفة . لذلك لا يزال البحث قائما للتوصل إلى طرق جديدة لتطبيق مثل هذه التفاعلات والبحث عن مركبات جديدة يمكنها أن تلعب دور العامل المرجع ، بحيث تكون هذه العوامل أكثر فاعلية في تفاعلات الإرجاع في المخابر بسلاسة وأمان .

من أهم الاكتشافات في هذا المجال هو العامل المرجع بولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS) ، وهو المركب الذي اخترناه في هذه الدراسة فقد أثبت كفاءته في إرجاع الكيتونات ونهدف من خلال هذه الدراسة إلى تحديد الشروط المثلى التي يتم فيها هذا التفاعل .

ما دفعنا لاختيار هذا العامل المرجع في هذه الدراسة كونه صديق للبيئة ولا يشكل خطرا على صحة من يستخدمه ، إذ أنه لم يتم تسجيل أي حالة من حالات الإصابة بالتسمم وغيرها من الآثار السلبية . يعتبر (PMHS) مهم للغاية في تفاعلات الإرجاع وذلك لكونه مصدر متجدد للهيدريدات اللازمة للإرجاع ، فلهذا المركب أكثر من مركز للتفاعل قد تصل إلى 35 مركز .

حسب الدراسات السابقة فقد أثبت (PMHS) كفاءته إرجاع أغلب الكيتونات حيث أعطى مردود جيد مع معظمها وفي ظروف سلسلة ، فهل سيثبت (PMHS) كفاءته في إرجاع الأسيتوفينون المراد دراسته ؟ وهل سيعطي مردود مرتفع مقارنة بعوامل مرجعة أخرى ؟ وهل ظروف إجراء هذا التفاعل ستكون سلسلة ؟ أم أنها ستكون قاسية كما في أغلب العوامل المرجعة المعتمدة في مثل هذه التفاعلات ؟

يحتوي هذا العمل على ثلاثة فصول فصلين نظريين ، الفصل الأول سنتطرق فيه إلى مفهوم الايثرات وتصنيفها وطرق تصنيعها وخصائصها الفيزيائية وأنواع التفاعلات التي تشارك فيها الايثرات ، أما الفصل الثاني فقد ركزنا فيه على مفهوم الإرجاع وأهم طرقه الكيميائية كالإرجاع الهيدريدات المعقدة والغاز الهيدروجيني والإرجاع باستخدام العامل المرجع (PMHS) باستخدام عوامل محفزة مختلفة وتطبيقاته في تصنيع الايثرات . كما سيتم الإجابة على الأسئلة السابقة في الفصل الثالث الذي يهتم بالجانب العملي لهذه الدراسة ، حيث يوضح الطرق المتبعة في هذه الدراسة وكذلك النتائج المتحصل عليها

# الفصل الأول

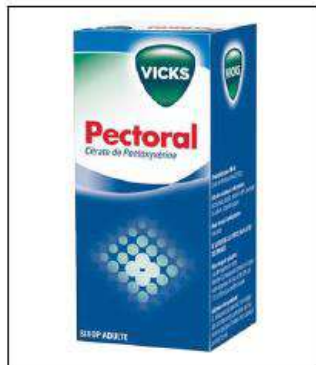
دراسة نظرية للمركبات الايثرية وطرق تحضيرها

## تمهيد

مصطلح "الايثر" يأتي من معنى الأثير اللاتيني (aether signi) وهي تعني "المنطقة العليا من الهواء" ، حيث اعتقد العلماء قديما أن الطبقات العليا من الغلاف الجوي تتكون من الايثر ، وهو فهم خاطئ بسبب التقلب الشديد لهذه الجزئيات.

و يتم استخدام العديد من الإيثرات الطبيعية والاصطناعية على نطاق واسع ، سواء في المختبرات الكيميائية أو في الحياة اليومية . على سبيل المثال ، من بين الإيثرات غير الحلقية الأكثر شهرة إيثوكسي إيثان (أو إيثيل إيثر) غالبًا ما يشار إليه ببساطة باسم "الايثر" . على الرغم من أن إيثوكسي إيثان (I'éthoxyéthane) حاليا يستعمل كمذيب عضوي ، وقد استخدم منذ فترة طويلة كمخدر في الطب ولكن لآثاره الجانبية غير المرغوبة . استبدل بالعديد من أدوية التخدير الحديثة ، مثل (sévoflurane et le desflurane)، والتي تحتوي أيضًا على وظيفة الأثير والتي لها آثار جانبية أقل .

كما تُستخدم الإيثرات غير الحلقية الأخرى مثل MTBE (ميثيل ثلاثي بيوتيل الايثر) و ETBE (إيثيل ثلاثي بيوتيل الأثير) كمضافات بنزين لزيادة رقم الاوكتان . و يعتبر Pentoxyvérine citrate ، المكون الفعال الموجود في شراب Vicks pectoral (الذي تسوقه شركة Procter & Gamble في فرنسا) لعلاج السعال الجاف والسعال المهيج ( الشكل I-1). من بين الايثرات الحلقية ، oxirane (أو أكسيد الايثيلين) و هو أصغرهما ، و المعروف باسم "الإيبوكسيد (époxyde)" ، وهو ايثر حلقي ثلاثي . وهو مادة تصنع من مادة الإيثيلين جلايكول المستخدمة كمضاد للتجمد في نظام تبريد محركات السيارة . كما أنها تستخدم في تصنيع بوليمر بولي إيثيلين جلايكول (PEG) ، وهو بولي ايثر المستخدم كملين ، وكذلك تستخدم بعض الإيثرات الحلقية ، مثل الفيرومونات (les pheromones) و المبيدات الحشرية و العطور و العوامل المضادة للسرطان (الشكل I-2) [1].

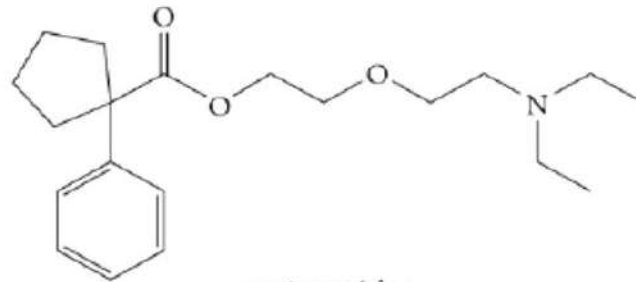
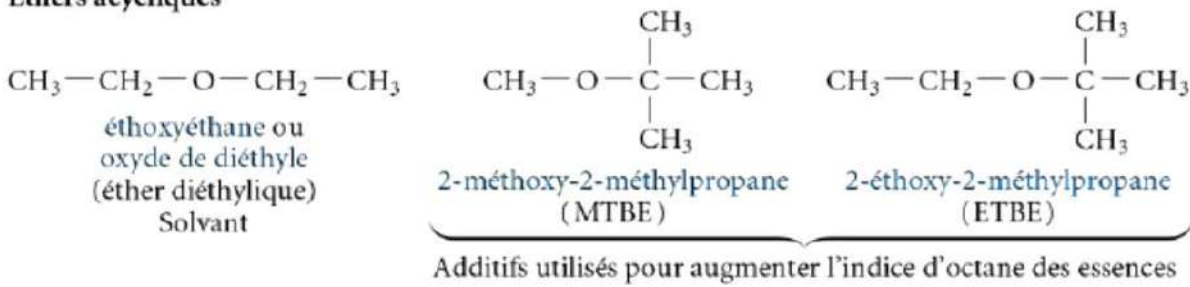


Le sirop pectoral Vicks renferme du citrate de pentoxyvérine, l'ingrédient actif antitussif.

(الشكل I-1) شراب بيكتورال pectoral يحتوي على citrate de pentoxyvérine ،المكون النشط ضد

السعال

**Éthers acycliques**



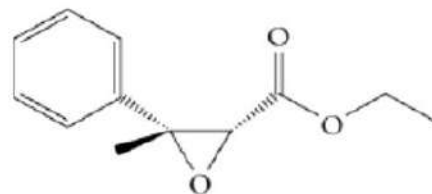
pentoxyvérine

Antitussif ayant également des propriétés antispasmodiques, présent sous la forme de citrate de pentoxyvérine dans certains sirops contre la toux

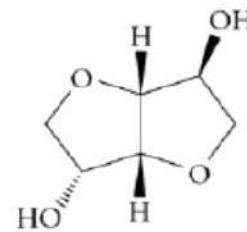
**Éthers cycliques**



oxirane (oxyde d'éthylène)  
Précurseur de l'éthylène glycol et du polymère PEG

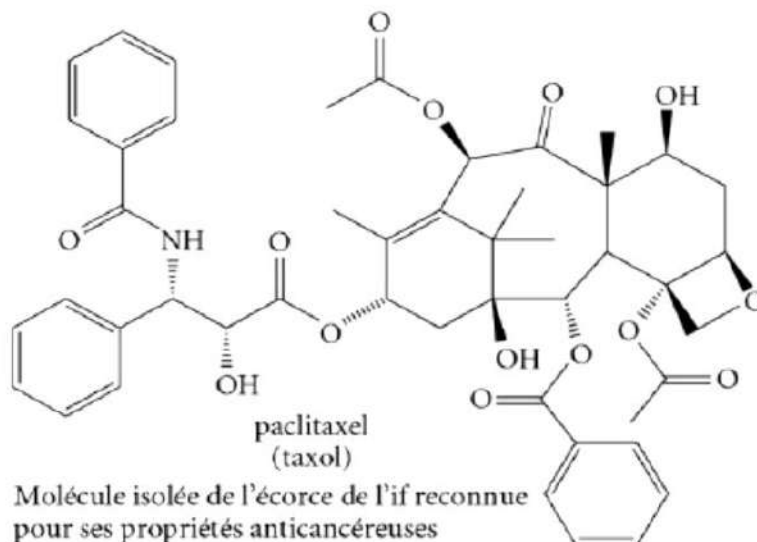


3-méthyl-3-phénylglycidate d'éthyle  
Molécule artificielle qui simule l'odeur de la fraise



isosorbide

Molécule utilisée en pharmacie pour ses propriétés diurétiques et pour le traitement de la maladie de Ménière (trouble de l'oreille interne)



paclitaxel (taxol)

Molécule isolée de l'écorce de l'if reconnue pour ses propriétés anticancéreuses

(الشكل I-2) بعض مركبات الإيثرية الحلقية و غير الحلقية [1].

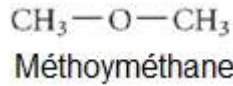
**I-1- تعريف الإيثرات :**

وبشكل أدق تعرف الإيثرات على أنها مركبات عضوية لها الصيغة العامة R-O-R' , حيث أن R , R' هي عبارة عن مجموعتي ألكيل أو أريل أو مجموعة ألكيل ومجموعة أريل ، وهي يعتبر من مشتقات الماء حيث يتم استبدال الهيدروجين بمجموعة ألكيل أو أريل ، ويعرف الأكسجين ثنائي التكافؤ في الايثر بالأكسجين الايثيري [2]، حيث يمكن تقسمها إلى قسمين :

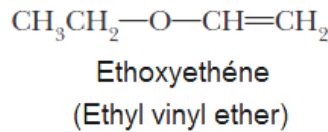
ايثرات متناظرة *éther symétrique* في هذه الحالة تكون المجموعة R مماثلة للمجموعة R' ، و ايثرات غير متناظرة *éther asymétrique* وفي هذه الحالة تكون المجموعتين R و R' مختلفتين [2]

والمجموعة الوظيفية للايثر هي ذرة من الأكسجين مرتبطة بذرتين من الكربون ، كما هو الحال في ثنائي مثيل ايثر DME (*diméthyl éther*) (الشكل I-3) و يعتبر من أبسط ايثرات ، و يشكل مداران هجينان  $sp^3$  من الأكسجين روابط  $\sigma$  إلى ذرتين من الكربون. يحتوي كل من المدارات الأخرى الهجينة  $sp^3$  من الأكسجين على زوج غير مشترك من الإلكترونات. زاوية الرابطة C-O-C في ثنائي مثيل ايثر هو 110.3 درجة ، وهي قيمة قريبة من زاوية رباعي السطوح 109.5 درجة [3].

في الإيثرات الأخرى ، يرتبط الأكسجين الأثير بـ  $sp^2$  الكربونات المهجنة. في إيثوكسيثين (إيثيل فينيل ايثر) ، Ethyl vinyl éther على سبيل المثال ، يرتبط أكسجين الايثر بـ  $sp^3$  واحد وكربون مهجن  $sp^2$  واحد. (الشكل I-4) [3] .



(الشكل I-3) مركب ميثوكسي ميثان (ثنائي مثيل ايثر) (*diméthyl éther*)

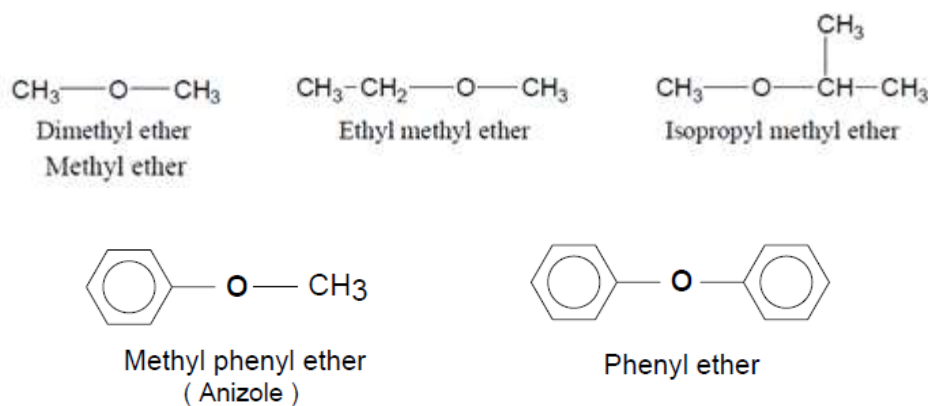


(الشكل I-4) مركب الإيثوكسيثين (إيثيل فينيل ايثر) (*Ethyl vinyl éther*)

**I-2- تسمية الايثرات :**

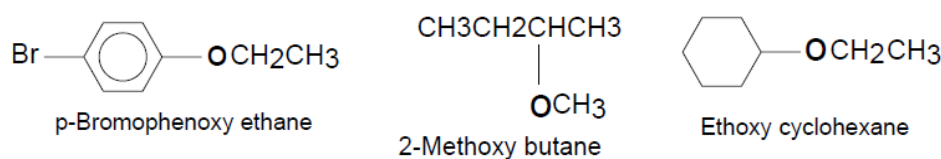
أثناء تسمية الايثرات نعتمد على الطريقة الشائعة وذلك بتسمية المجموعتين المرتبطتين بذرة الأكسجين حسب ترتيبهما الأبجدي ثم تتبع بكلمة ايثر *éther* [4,2]. أما إذا كان الايثر متماثل أي المجموعتين متشابهتين ، فانه يكفي تسمية مجموعة واحدة (الشكل I-5) [2].





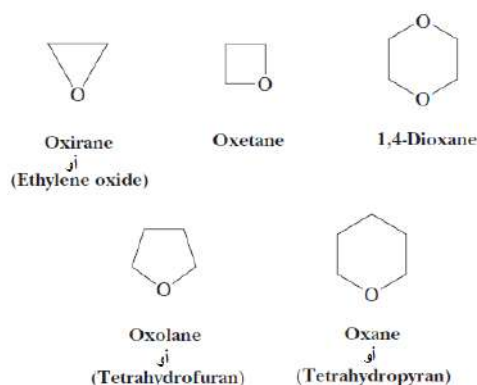
(الشكل I-5) مركبات ايثرية بالتسمية الشائعة

أما الايثرات الأكثر تعقيدا فتسمى حسب نظام IUPAC للتسمية وذلك باعتبار (-O-R) مجموعة مستبدلة فتسمى ألكوكسي (Alkoxy) [4,2] عندما تكون المجموعة R مجموعة ألكيل ، وتسمى أريلوكسي (Aryloxy) عندما تكون R مجموعة أريل . (الشكل I-6)[2].



(الشكل I-6) مركبات ايثرية حسب تسمية نظام IUPAC

وهناك تسميات نظامية خاصة الايثرات الحلقية حيث يشار إلى وجود ذرة أكسجين في الحلقة بواسطة السابقة (-OX) و يتم الإشارة إلى أحجام الحلقات من الثلاثية إلى السادسة بواسطة النهايات -irane , -etane , -olane , -ane و يشار إلى الايثرات الحلقية الصغيرة بأسمائها الشائعة الموضحة بين قوسين (الشكل I-7)، حيث يبدأ ترقيم الحلقة بذرة الأكسجين وتسمى هذه المركبات التي تحتوي على ذرة غير كربونية بالحلقات غير المتجانسة les hétérocycle [3].



(الشكل I-7) مركبات ايثرية حلقية بالتسمية النظامية الخاصة

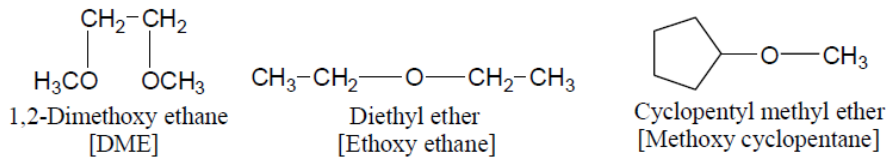
**I-3- تصنيف الايثرات :**

هناك 4 تصنيفات للايثرات وذلك حسب نوع المجموعات المتصلة بذرة الأوكسجين نذكر من بينها [4]:

**I-3-1- الايثرات الأليفاتية :**

وهي المركبات التي تتصل فيها ذرة الأوكسجين بمجموعتي ألكيل كمركب ثنائي ايثيل ايثر (DME).

(الشكل I-8) [4] .

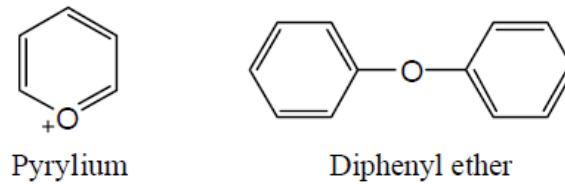


(الشكل I-8) مركبات ايثرية أليفاتية

**I-3-2- الايثرات الأروماتية (العطرية) :**

هي المركبات التي تتصل فيها ذرة الأوكسجين بمجموعتي أريل أو تكون الرابطة الايثرية جزء من الحلقة

العطرية (الشكل I-9) [4] .

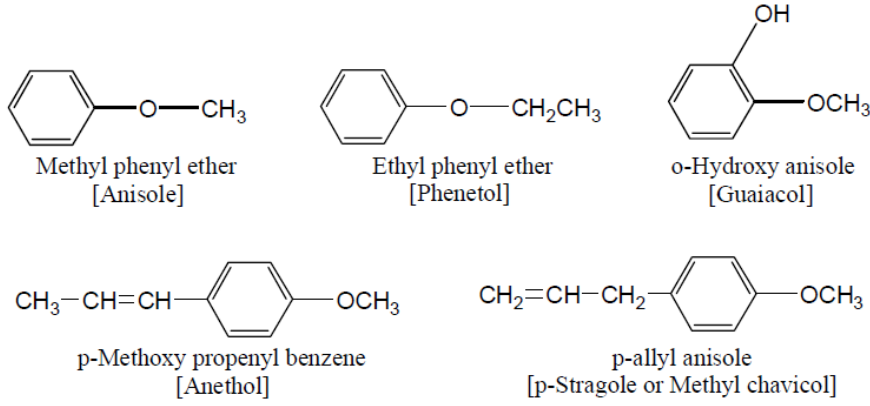


(الشكل I-9) مركبات ايثرية أروماتية (عطرية)

**I-3-3- الايثرات المختلطة :**

وهي المركبات التي تتصل فيها ذرة الأوكسجين بمجموعة ألكيل ومجموعة أريل أكثرها شيوعا إنيسول

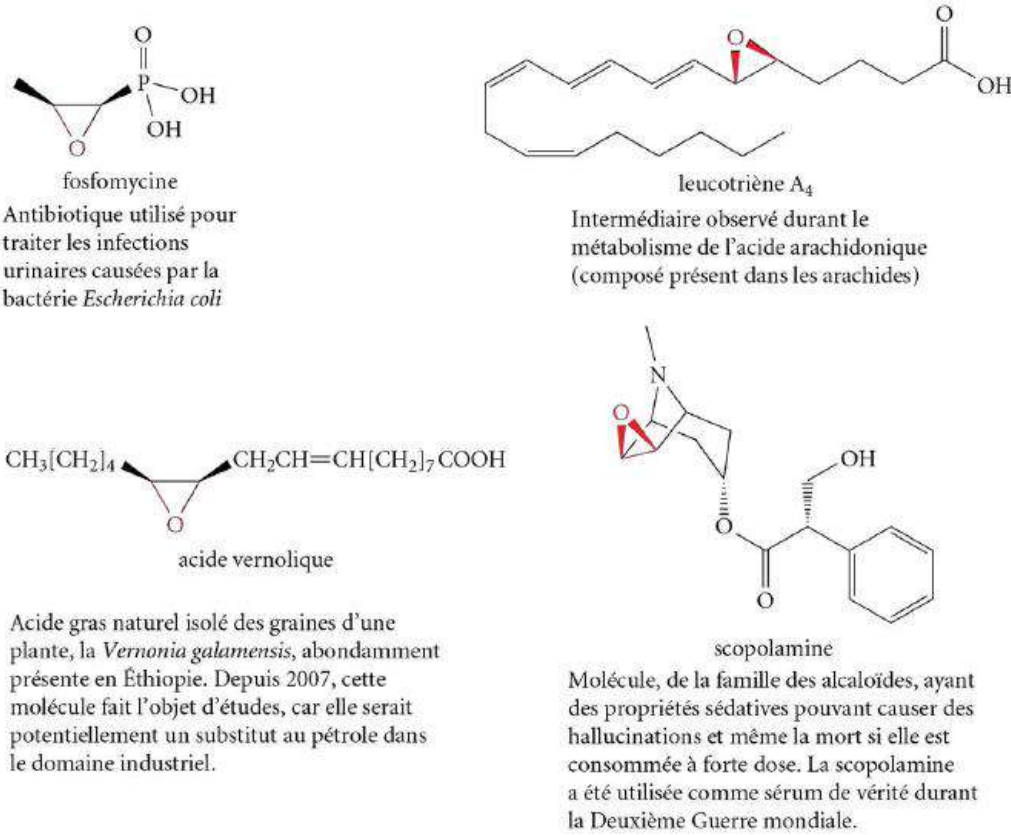
(Anisol), (الشكل I-10) [4] .



(الشكل I-10) مركبات ايثرية مختلطة

### I-4-3-4- الايثرات الحلقية :

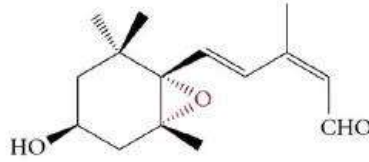
وهي المركبات التي تكون فيها الرابطة الايثرية جزء من الحلقة فعندما تشارك وظيفة الأثير في حلقة ، تسمى هذه المركبات بالايثرات الحلقية [4] ، وأكثرها شيوعًا الأوكسيران (الإيبوكسيدات) (الشكل I-11) من بينها مركب الزانثوكسين (xanthoxine) . (الشكل I-12) [1] .



(الشكل I-11) أمثلة لمركبات الأوكسيران الحلقية



La xanthoxine est une molécule participant à la biosynthèse de l'acide abscissique. Cet acide est une phytohormone notamment responsable de la dormance des bourgeons et des graines.



xanthoxine

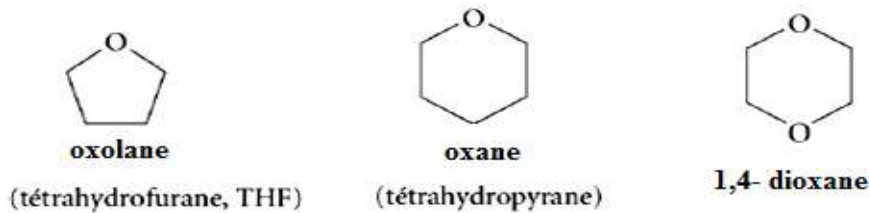
Molécule responsable, entre autres, de la dormance des bourgeons

(الشكل I-12) مركب اكرانتوكسين (xanthoxine) المسؤول عن سبات البراعم والبذور

كما توجد ايثرات حلقيه أكبر من الأوكسييران في المركبات العضوية الطبيعية. على الرغم من وجود ايثرات طبيعية رباعية الحلقة ، تسمى الأوكسيتانات مثل باكليتاكسيل أو تاكسول ، فهي نادرة بسبب التوتر و الإجهاد الحلقي القوي الذي يتسبب في عدم استقرارها بالمقابل ، فإن الإيثرات خماسية و سداسية الحلقة أكثر استقرارًا و ثباتًا . نتيجة التوتر و الإجهاد الحلقي المنخفض والتي تكون أقل تفاعلاً. ويلاحظ انه في هذه الأخيرة لا يمكن إجراء تفاعل فتح الحلقة في وسط قاعدي باستخدام نيكولوفيل قوي ، كما هو الحال بالنسبة للأوكسييران. وغالبًا ما تستخدم كمذيبات في التخليق العضوي أهمها oxolane و oxane و 1,4- dioxane (الشكل I-13) ، والتي تمتاز بإذابة عدد كبير من المركبات العضوية. رغم عيوبها المتمثلة في عدم تلاشيها من البيئة بعد اكتمال التجربة [ 1 ]

و نظرًا لاستقرارها العالي ، فإن الإيثرات خماسية و سداسية الحلقة موجودة بكثرة في الطبيعة (الشكل I-14) على سبيل المثال ، الأوكالبيتول ، وهو جزيء يحتوي على أثير سداسي الحلقة ، موجود بشكل رئيسي في شجرة ألكينا . والمسكارين مادة سامة معزولة عن فطر Amanita muscaria. ينشط الجهاز العصبي السمبثاوي. ابتلاعه يسبب تشنجات ويمكن أن يسبب الوفاة [ 1 ].

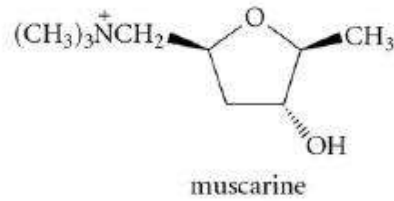
وكذلك يتم استخلاص حمض Hippospongque من الإسفنج البحري وله خاصية تثبيط النمو الجنيني للأسماك.



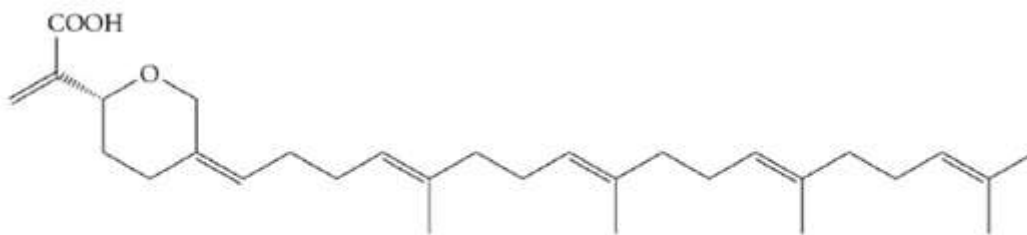
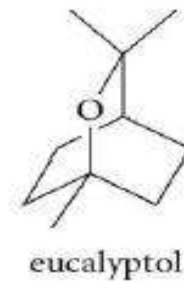
(الشكل I-13) مركبات ايثرية خماسية و سداسية الحلقة



Le champignon *Amanita muscaria* (amanite tue-mouches) est une source de muscarine.



L'eucalyptol est un composé extrait de l'eucalyptus. Il est reconnu par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) pour ses propriétés apaisantes dans le traitement des voies respiratoires (usage interne) et des douleurs rhumatismales (usage externe).



acide hippospongique

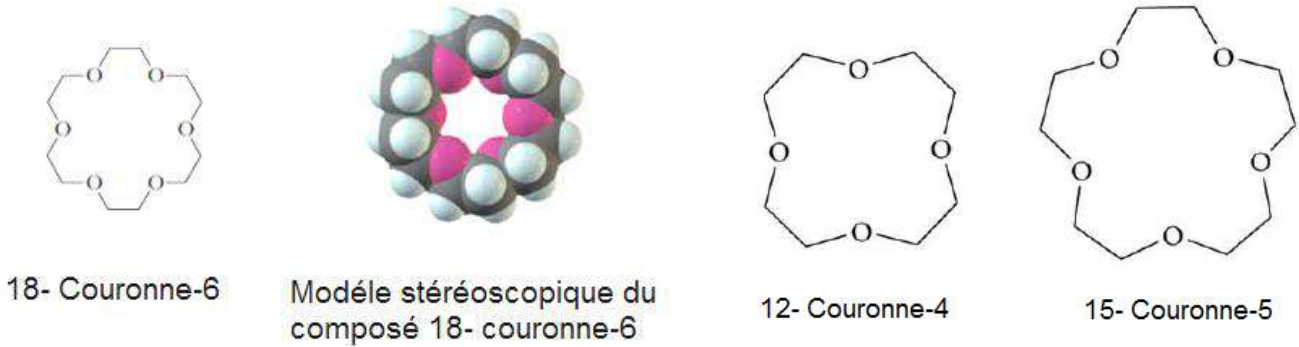
(الشكل I-14) مركبات ايثرية خماسية و سداسية الحلقة موجودة في الطبيعة [1].

#### 4-I- الإيثرات التاجية Éthers couronnes :

تتكون بعض الجزيئات الكبيرة على حلقة غير متجانسة تحتوي على عدد كبير من وظائف الأثير. تسمى

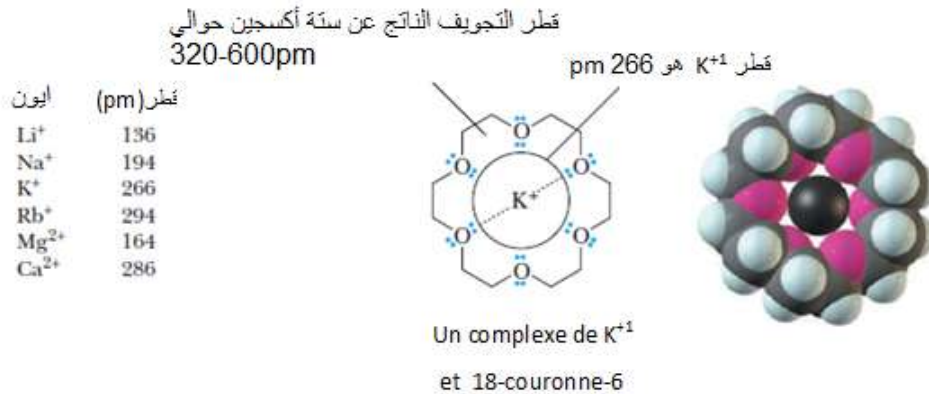
البولي ايثرات الحلقية الكبيرة بالايثرات التاجية. يأتي اسمهم من مظهرهم الذي يشبه التاج [1].

في أوائل الستينيات ، اكتشف تشارلز بيدرسن Charles John Pedersen من شركة دوبونت [3,1] عائلة من البولي ايثرات الحلقية المشتقة من جلايكول الإيثيلين و جلايكول الإيثيلين البديل. تسمى مركبات هذا الهيكل الكبيرة بالايثرات التاجية لأن أحد أكثر أشكالها استقرارًا يشبه شكل التاج. تمت تسمية هذه الإيثرات بواسطة النظام الذي ابتكره بيدرسن. حيث يسبق تاج الاسم الأصلي رقم يصف حجم الحلقة ويتبعه رقم يصف عدد ذرات الأكسجين في الحلقة ، على سبيل المثال ، 18 تاج 6 [3] (18-couronne-6) ويوضح (الشكل I-15) بعض الأمثلة على الإيثرات التاجية.

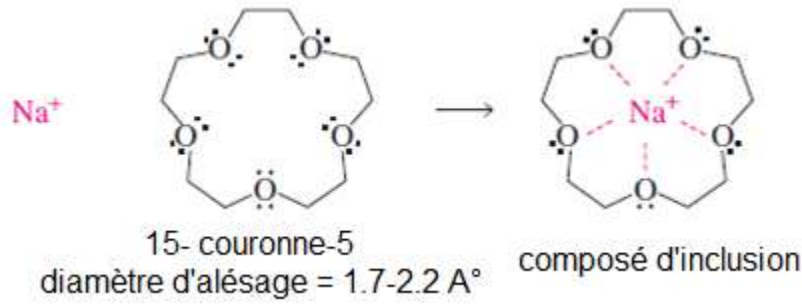


### (الشكل I-15) مركبات الايثرات التاجية

ومن أهم مميزات هيكل الايثرات التاجية هي أن قطر التجويف الناتج عن تكرار ذرات الأكسجين للحلقة يمكن مقارنته بقطر أيونات المعادن القلوية. فقطر التجويف في 18 تاج 6 يماثل تقريبًا قطر أيون البوتاسيوم، و عندما يتم إدخال أيون البوتاسيوم في تجويف 18 تاج 6 ، الأزواج الإلكترونية غير المشتركة على ستة ذرات أكسجين تكون قريبة بدرجة كافية من أيون البوتاسيوم لتوفير إذابة فعالة جدًا لـ  $K^+$  (الشكل I-16) [3] ونفس الشيء بالنسبة لأيون البوتاسيوم  $Na^+$  مع 15 تاج 5 (الشكل I-17).



(الشكل I-16) مقارنة قطر تجويف 18 تاج 6 (18-couronne-6) بقطر أيون البوتاسيوم  $K^+$



(الشكل I-17) مقارنة قطر تجويف 15 تاج 6 (15- couronne-5) بقطر أيون الصوديوم  $Na^+$

### I-5-الطرق المختلفة لتحضير الايثرات :

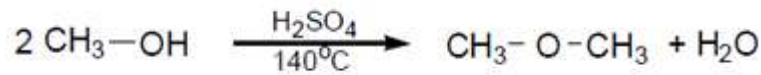
يتم تخليق الايثرات من خلال البروتوكولات المختلفة مثل تخليق ويليامسون للايثر Williamson ether وتجفيف الكحولات وتفاعل أولمان وذلك حسب نوع الايثر الذي نريد تصنيعه

### I-5-1-تصنيع ثنائي مثيل ايثر (DME) Synthèse de diméthyle éther :

يتم تصنيع ال DME بعدة طرق من بينها :

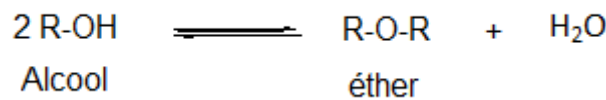
#### I-5-1-1- تجفيف الميثانول :

يتم هذا التفاعل عن طريق إضافة حمض الكبريت للكحول والتسخين عند درجة حرارة  $140^{\circ}C$  [5,4] يتم امتصاص الايثر الغازي المتطاير باستخدام  $H_2SO_4$  المتلج (الشكل I-18) [5].



(الشكل I-18) تفاعل تجفيف الميثانول لتحضير DME

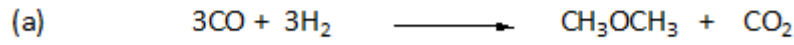
حيث يمكن استخدام هذه الطريقة لتصنيع ثنائي ألكيل ايثر بصفة عامة يمكن القول أن نزع الماء من الكحول في درجة حرارة  $140^{\circ}C$  في وجود  $H_2SO_4$  ينتج لنا ثنائي ألكيل ايثر Dialkyl éther (الشكل I-19) [6,4].



(الشكل I-19) تفاعل تجفيف الكحول (Alcool) لتصنيع ثنائي ألكيل ايثر

**2-1-5-I- تصنيـع بالغاز :**

ويتم ذلك عن طريق تفاعل غاز CO و H<sub>2</sub> (الشكل I-20) [7]



(الشكل I-20) تفاعل تصنيـع ثنائي ميثيل ايثر من غاز CO و H<sub>2</sub>

يعتبر فصل DME عن CO<sub>2</sub> أكثر كفاءة ولا يستهلك طاقة مقارنة بالفصل عن الماء في حالة التفاعل (b) [7].

**2-5-I- تصنيـع ألكيل أريل ايثر : Synthèse de alkyle aryle éther**

تم تطوير العمليات المطلوبة لتكوين الايثرات غير متماثلة في منتصف القرن ال 19 ، وقد شملت العمليات المعنية تخليق ويليامسون للايثر ، والذي يمكن استخدامه لإنتاج ألكيل أريل ايثر . وذلك بتفاعل هاليد الألكيل مع Sodium phenoxide (الشكل I-21) [8].

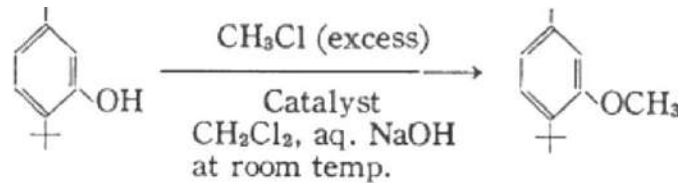


Ar = substituted phenyl, naphthyl

RX = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br

(الشكل I-21) تفاعل تصنيـع ألكيل أريل ايثر باستخدام Sodium phenoxide

O-ألكلة الفينولات هو تطبيق كلاسيكي ومعروف لتصنيـع ويليامسون للايثر حيث تم استنباط مجموعة من الإجراءات من بينها استخدام محفزات التي طورتها شركة MCKLLOP وزملاءها ، بسبب بساطتها وسرعتها وكفاءتها من وجهة نظر صناعية (الشكل I-22) الجدول I-1 [6,9].



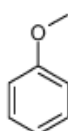
(الشكل I-22) تفاعل تصنيـع ألكيل أريل ايثر باستخدام مشتقات الفينول



## الجدول I-1: O-مثلة 5-ter-Butyl -1-phenol

Run	Catalyst	Equivalent of catalyst	Reaction time (h)	GLC yield (%)
1	$(n-C_4H_9)_3N$	0.1	24	0
2	$(n-C_4H_9)_4N^+Cl^-$	0.1	24	100
3	$(n-C_4H_9)_4N^+Cl^-$	0.1	12	25
4	$(n-C_4H_9)_4N^+Cl^-$	0.2	12	96
5	$(n-C_4H_9)_4N^+Cl^-$	0.3	12	99
6	$(n-C_4H_9)_4N^+Cl^-$	0.4	12	100
7	$(n-C_4H_9)_4N^+Br^-$	0.1	24	80
8	$(n-C_4H_9)_4N^+I^-$	0.1	24	66
9	$C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$	0.1	24	20
10	$C_6H_5CH_2N^+(C_2H_5)_3Cl^-$	0.1	24	25
11	$n-C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Cl^-$	0.1	24	22
12	$C_6H_5CH_2P^+(C_6H_5)_3Cl^-$	0.1	24	51

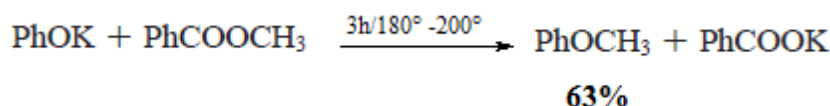
يمكن تخليق ايثر ويليامسون وألكلة بدرجة حرارة عالية مع عامل ألكلة ضعيف حسب عملية Jage و Zerbe في عام 1935 لتخليق Anisole من الصوديوم أو فينولات البوتاسيوم مع الميثانول وأول أكسيد الكربون عبر خطوتين هما (الشكل I-23) [8].



Anisole

(الشكل I-23) تفاعل تصنيع Anisole

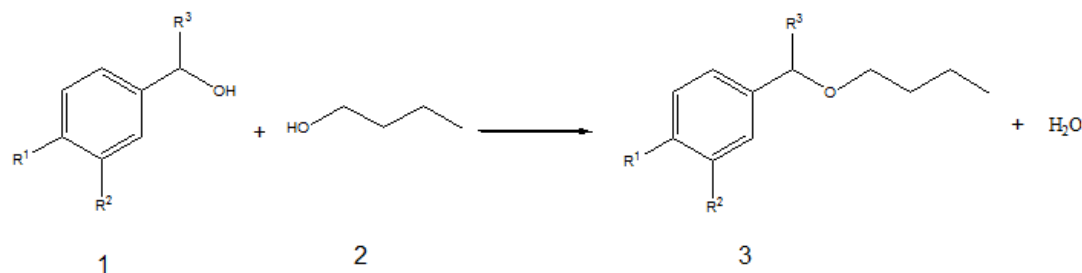
وفي عام 1939 وصف King and wright تخليق Anisole باستخدام كميات متساوية من فينولات البوتاسيوم ومثيل بنزوات أو ثنائي مثيل فتالات عند درجة حرارة  $180-200\text{ }^\circ\text{C}$  (الشكل I-24) [8].



(الشكل I-24) تفاعل King and wright لتصنيع Anisole

يمكن تخليق ألكيل أريل ايثر باستعمال الكحول في وجود أحماض لويس المستقرة في الماء مثل Sn-Beta

Zéolite و Sn-MCM-41 (الشكل I-25) الجدول I-2، الجدول I-3 [10]



(الشكل I-25) تفاعل تصنيع ألكيل أريل ايثر باستخدام الكحولات مع البيتانول

الجدول I-2: ايثرة البيتانول (butanol) مع كحول باختلاف الجذور  $R^3$ ،  $R^2$ ،  $R^1$

$R^1$	$R^2$	$R^3$	Alcool	éther
OMe	H	H	<b>1a</b>	<b>3a</b>
OMe	H	Me	<b>1b</b>	<b>3b</b>
OH	OMe	H	<b>1c</b>	<b>3c</b>
OH	OEt	H	<b>1d</b>	<b>3d</b>
OMe	OMe	H	<b>1e</b>	<b>3e</b>

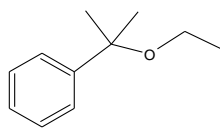
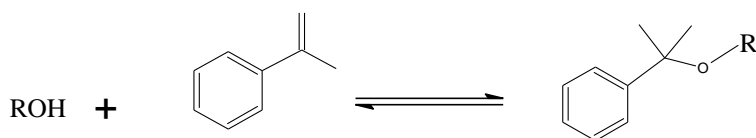
الجدول I-3: ايثرة الكحولات المختلفة مع البيتانول باستخدام Sn-MCM-41 و Sn-Beta Zéolite كمحفزات

Entrée	Alcool	catalyseur	t [h]	Conv [%]	sélectivité [%]	
					éther 3	dimère 4
1	<b>1a</b>	Sn-Beta	4	97 (71)	98	2
2	<b>1a</b>	Sn-MCM-41	4	92 (60)	95	5
3	<b>1b</b>	Sn-Beta	0.5	99	97	2
4	<b>1b</b>	Sn-MCM-41	0.5	99	99	1
5	<b>1c</b>	Sn-Beta	7	23 (5)	100	0
6	<b>1c</b>	Sn-MCM-41	4	100 (90)	100	0
7	<b>1d</b>	Sn-Beta	6	64 (14)	100	0
8	<b>1d</b>	Sn-MCM-41	6	98 (58)	98	0
9	<b>1e</b>	Sn-Beta	6	64 (20)	100	0
10	<b>1e</b>	Sn-MCM-41	6	85 (44)	96	3

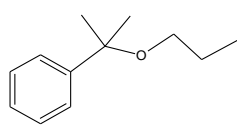
### I-3-5- Synthèse de alkyle cumyl éther

يتم تحضيره عن طريق تفاعل n-alkanols مع a- méthyl styrène في وجود محفزات راتينج

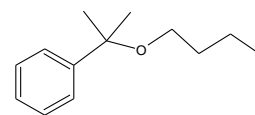
(الشكل I-26) [11]. (catalyseur de résine échangeuse d'ions)



(1-ethoxy-1-methylethyl)benzene



(1-methyl-1-propoxyethyl)benzene



(1-butoxy-1-methylethyl)benzene

**ethyl cumyl ether**

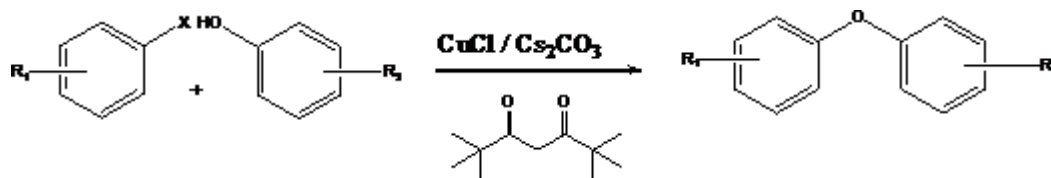
**propyl cumyl ether (PrCE)**

**butyl cumylether (BuCE)**

(الشكل I-26) تفاعل تحضير ألكيل كوميل ايثر في وجود محفزات (catalyseur de résine échangeuse d'ions)

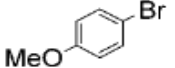
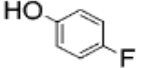
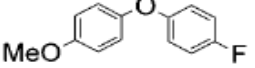
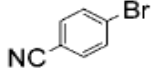
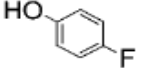
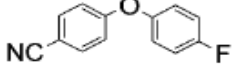
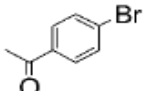
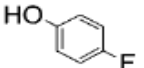
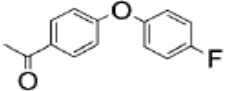
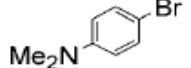
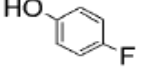
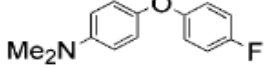
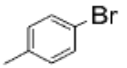
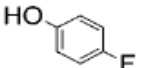
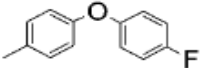
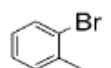
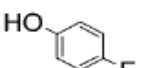
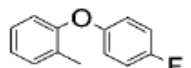
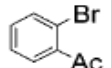
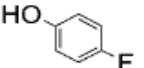
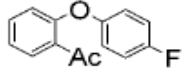
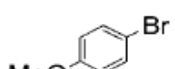
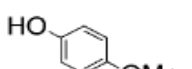
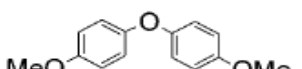
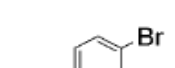
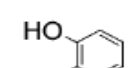
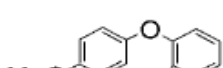
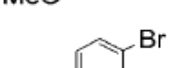
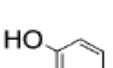
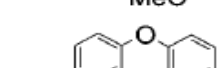
#### I-4-5-4- تصنيع أولمان ثنائي أريل ايثر : Synthèse de Ullmann diaryl éther

ايثرات ثنائي الأريل هي فئة مهمة من المركبات في المستحضرات الصيدلانية والكيمواويات الزراعية ، يسمى التفاعل الذي يساهم في تكوينها هو تكوين ايثر أولمان حيث يتفاعل يوديد أو بروميد الأريل مع الفينولات في ظل الظروف الأساسية مع وجود 2,2,6,6-Tétramentylheptane-3,5-dione (الشكل I-27) الجدول I-4 [12].



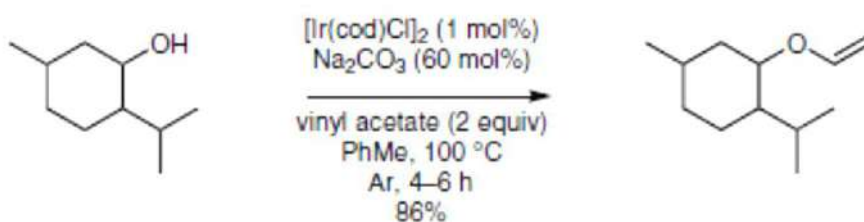
(الشكل I-27) تفاعل أولمان لثنائي أريل ايثر Ullmann diaryl éther

الجدول I-4: تفاعل اقتران أولمان في وجود 2,2,6,6-Tétramentylheptane-3,5-dione

entry	Ar-X	ArOH	ether product	reaction time (h)	assay yield %	isolated yield %
1				10	70	55
2				1.5	90	82
3				4	83	60
4				15	79	59
5				7.5	86	63
6				15	97	85
7				24	67	61
8				10	85	77
9				10	80	66
10				10	92	79

## 5-5-I- تصنيع فينيل ايثر : Synthèse de vinyle éther

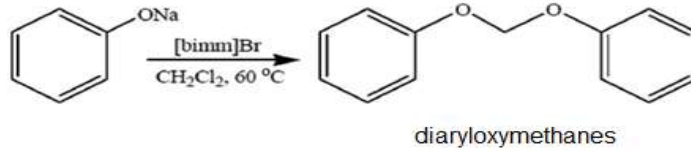
تشتمل ايثرات الفينيل على فئة خاصة من وظائف الألكين بسبب الطبيعة الغنية باكترونات الرابطة المضاعفة . على الرغم من فائدة ايثرات الفينيل في الكيمياء العضوية التركيبية إلا أنه لا يوجد سوى عدد قليل من ايثرات الفينيل الأصلية المتاحة تجاريا ، لذلك اقترحت عدة طرق لتخليق عدة أنواع من مركبات الفينيل ايثر من بينها (الشكل I-28) [13].



(الشكل I-28) تفاعل تصنيع فينيل ايثر (Vinyl éther)

### 6-5-I- تصنيع ويليامسون للـ Diaryloxy méthane بالسائل الأيوني :

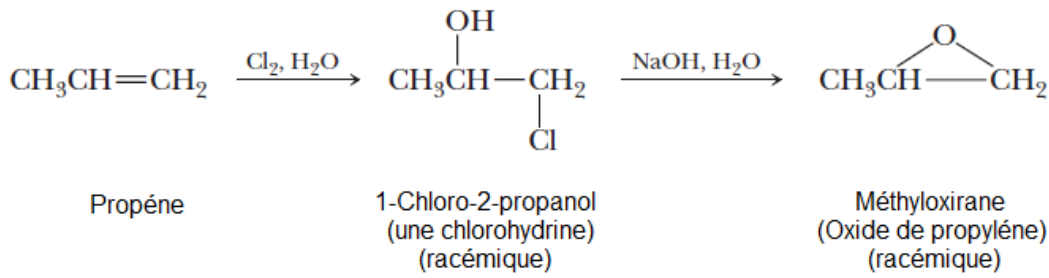
يتم تحضير Diaryloxy méthane من تفاعلات أيونات الفينوكسيد المستبدلة مع ثنائي كلوروميثان في وجود السائل الأيوني [bmim]Br عند درجة حرارة 60 c° (الشكل 29-I) [6].



(الشكل 29-I) تفاعل ويليامسون بالسائل الأيوني لتصنيع Diaryloxy méthane

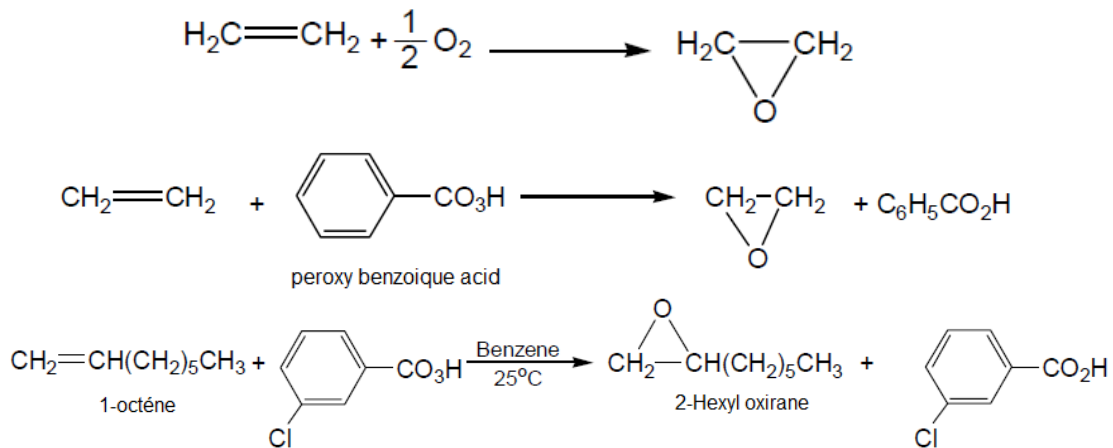
### 7-5-I- تصنيع الايثرات الحلقية :

يتم تحضير الايثرات الحلقية الثلاثية (époxyde) في وجود الرابطة الثنائية (الشكل 30-I) [3].



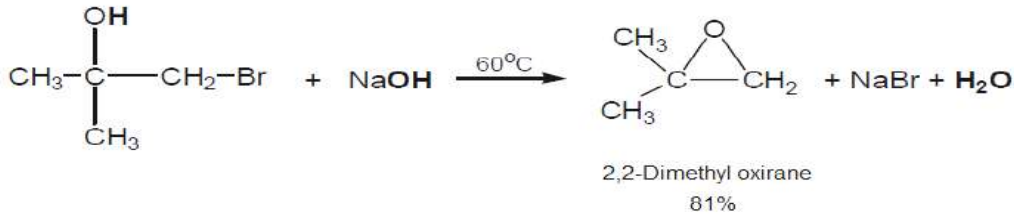
(الشكل 30-I) تفاعل تصنيع ايثرات الإيبوكسيد (époxyde)

أو عن طريق أكسدة الألكين بإمرار الايثلين على الفضة معامل محفز في الهواء الجوي وتحت ضغط ودرجة حرارة (200-400 c°) (الشكل 31-I) [4].



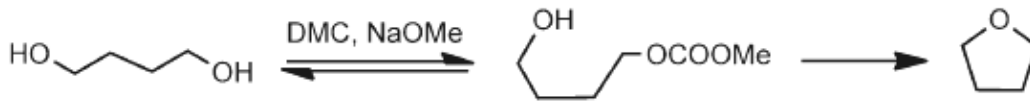
(الشكل 31-I) تفاعل تصنيع ايثرات الإيبوكسيد (époxyde) عن طريق الأكسدة

أو عن طريق مركبات هالوهيدرين في وجود قاعدة NaOH و تحت درجة حرارة  $60^{\circ}\text{C}$  (الشكل I-32) [4].



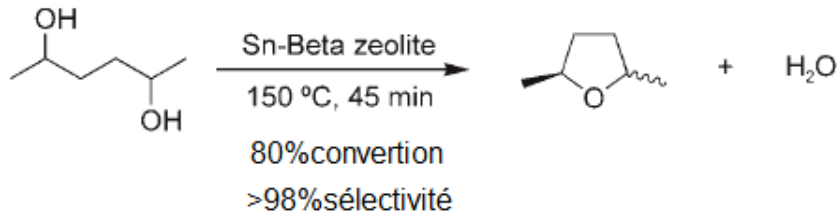
(الشكل I-32) تفاعل تصنيع ايثرات الإيبوكسيد بمركبات الهالوهيدرين

كما يمكن تحضير الايثرات الحلقية الخماسية من تفاعل دايول مع DMC (الشكل I-33) [14].



(الشكل I-33) تفاعل تصنيع الايثرات الحلقية الخماسية من الدايول و DMC

أو تفاعل الدايول في وجود Sn-Beta Zéolite (الشكل I-34) [10]

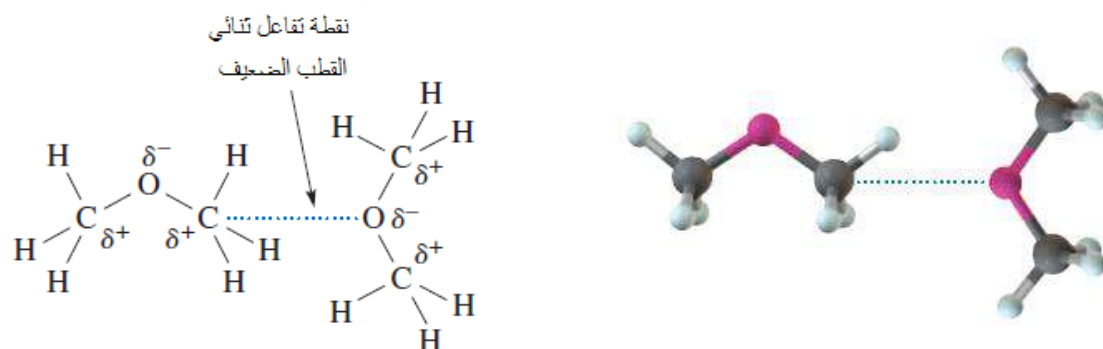


(الشكل I-34) تفاعل تصنيع الايثرات الحلقية الخماسية عن طريق الدايول في وجود Sn-Beta Zéolite

## 6-I- الخصائص الفيزيائية للايثرات :

### 6-I-1-درجة الغليان :

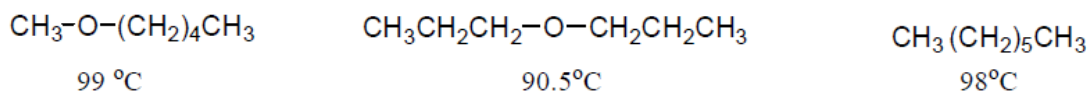
تتميز الايثرات بأنها جزيئات قطبية يحمل فيها الأكسجين شحنة جزئية سالبة وكل ذرة كربون متصلة تحمل شحنة جزئية موجبة ، حيث أن للايثرات درجة غليان منخفضة جدا نظرا لعدم مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها [4,6]، ومع ذلك توجد تفاعلات ثنائية القطب ضعيفة بين جزيئات الايثر في الحالة السائلة ، ونتيجة لذلك تكون درجة غليان الايثرات أقل بكثير من درجة غليان الكحولات ذات الوزن الجزيئي المماثل وذلك لأن هذه الأخيرة تكون روابط هيدروجينية (الشكل I-35) [3,6]



(الشكل I-35) توضيح لتفاعلات ثنائية القطب الضعيف بين جزيئات الايثر

بينما تتقارب درجة غليان بعض الايثرات ودرجة غليان الألكانات التي تقاربها في الوزن الجزيئي [2,3,4,6]، تتأثر القطبية بطول السلسلة الهيدروكربونية حيث كلما زاد طول السلسلة كلما قلة قطبية جزيء الايثر ، وبالتالي تقترب درجة غليانها من درجة غليان الألكانات المماثلة لها في الوزن الجزيئي (الشكل I-36)

[4]



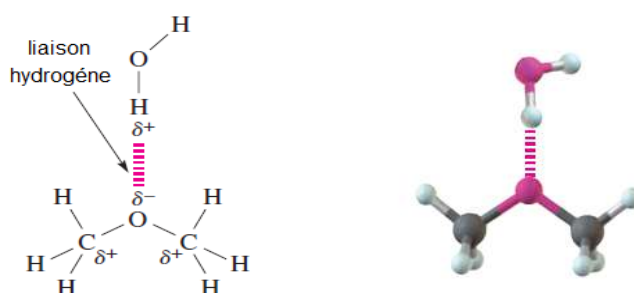
(الشكل I-36) توضيح تقارب درجة الغليان الايثرات و الألكانات المماثلة لها في الوزن الجزيئي

## I-6-2- الذوبانية :

للايثرات ذوبانية منخفضة في الماء وذلك لأنها تكون روابط هيدروجينية ضعيفة جدا مع هيدروجين الماء (الشكل I-37) نظرا لحجم مجموعة الألكيل التي تعيق ارتباط ذرة الأكسجين بذرة الهيدروجين ، فمثلا نجد أن

أعلى الايثرات الأليفاتية ذوبانية هو Diméthyl éther [4]

إلا أن قابلية ذوبانيتها في الماء أكثر من المركبات الهيدروكربونية ذات الوزن الجزيئي المماثل لها [3]



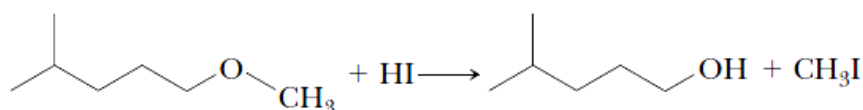
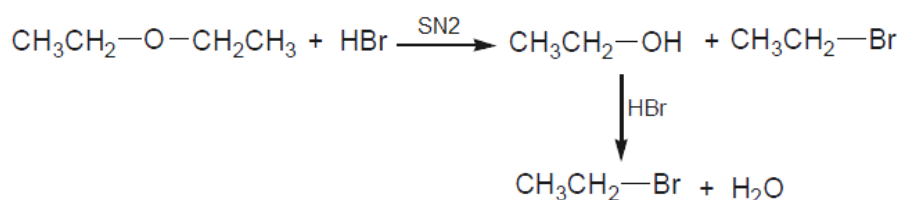
(الشكل I-37) توضيح تكوين الرابطة الهيدروجينية الضعيفة

## 7-I- تفاعلات الايثرات :

## 1-7-I- تفاعل الايثرات مع الأحماض المعدنية القوية HBr, HI :

تتفاعل مركبات الايثر مع الأحماض المعدنية القوية المركزة HX عن طريق انقسامها ، ويتطلب هذا الانقسام الايثرات من نوع Dialkyl éther وحمض قوي ، حيث يتم استخدام كل من HI , HBr باعتبارهما أكثر فاعلية في هذا التفاعل من HCl (الشكل I-38) ونفس ذلك بأن أيونات البروم Br واليود I هي نكليوفيلات أفضل من Cl من ناحية الحجم [3,4]

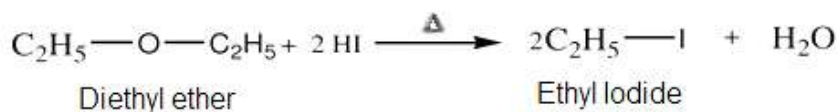
إن الآلية التي تفسر حدوث هذا التفاعل هي  $SN_1, SN_2$  حسب طبيعة ذرة الكربون المرتبطة بالأكسجين [3]



(الشكل I-38) تفاعل الايثرات مع الأحماض المعدنية القوية HBr , HI

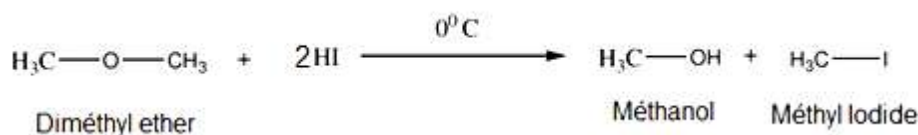
عندما يكون المركب الهيدروكسيلي الناتج هو كحول فان هذا التفاعل يعتمد على درجة الحرارة

حين يتفاعل الكحول الناتج مع الزيادة من الحمض على الساخن تنتج مركبات هاليدات الألكيل (Halogénures d'alkyle) [4] (الشكل I-39)



(الشكل I-39) تفاعل الايثرات مع هاليدات الألكيل (Halogénures d'alkyle) على الساخن

أما إذا كان على البارد فانه لا يحدث تفاعل الكحول الناتج مع الحمض (الشكل I-40) [4]

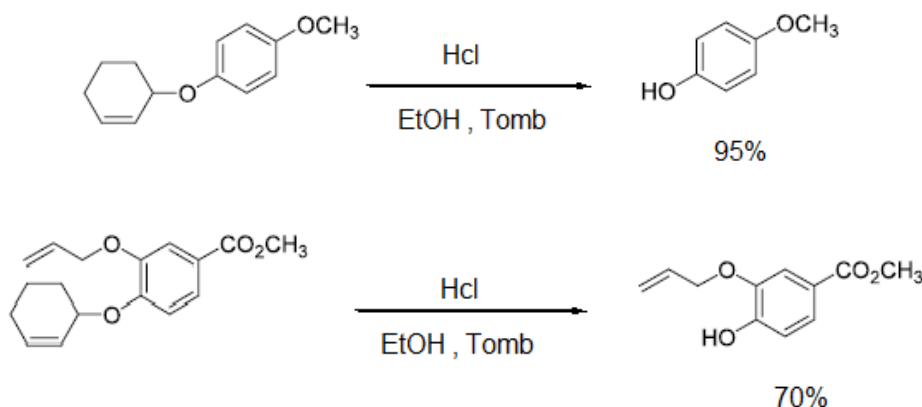


(الشكل I-40) تفاعل الايثرات مع هاليدات الألكيل (Halogénures d'alkyle) على البارد



**I-7-2- تفاعل الايثرات مع كلوريد الهيدروجين HCl :**

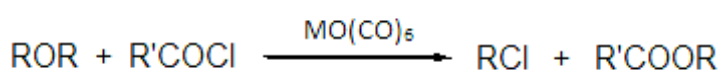
هناك العديد من مركبات الايثر التي تتشكل من أجل حماية وظيفة معينة مثل مركبات الفينول ومن أجل نزع هذه الحماية يتفاعل الايثر مع كلوريد الهيدروجين في الايثيل ايثر اللامائي anhydrous ethyl ether ، حيث يتميز هذا التفاعل بأنه سهل وسريع وذو إنتاجية عالية (الشكل I-41) [15]



(الشكل I-41) تفاعل الايثرات مع كلوريد الهيدروجين HCl

**I-7-3- تفاعل الايثرات الأليفاتية مع هاليدات الأحماض ( Halogénures d'acide ) :**

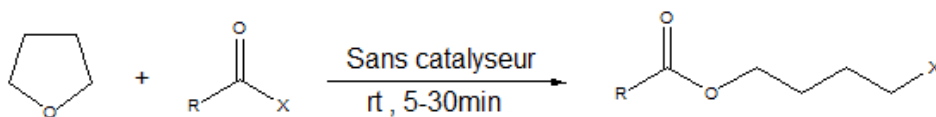
يمكن أن تتفاعل الايثرات غير الحلقية acyclique ether مع هاليدات الأحماض ( Halogénures d'acide ) في وجود molybdenum hexacarbonyl كعامل محفز معطينا الاسترات والكلوريدات العضوية (الشكل I-42) [16]



(الشكل I-42) تفاعل الايثرات الأليفاتية مع هاليدات الأحماض ( Halogénures d'acide )

**I-7-4- تفاعلات الايثرات الحلقية (THF) مع هاليدات الأحماض ( Halogénures d'acide ) :**

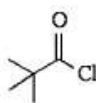
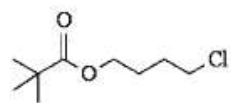
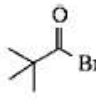
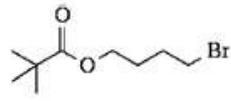
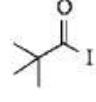
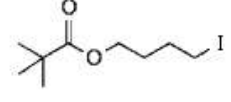
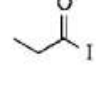
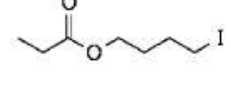
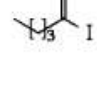
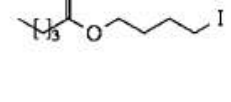
تدخل بعض الايثرات الحلقية خصوصا الخماسية والسداسية في تفاعلات مع هاليدات الأحماض ( Halogénures d'acide ) لتكوين أسترات الهالوهيدرينات الطرفية Halohydrine terminale عن طريق فتح حلقة الايثر، في ظل ظروف نظيفة وخالية من المذيبات والمحفزات وفي درجة حرارة الغرفة بالإضافة إلى عوائد ممتازة جدا (الشكل I-43) الجدول I-5 [17].



halogénure d'aide

(الشكل I-43) تفاعل الايثرات الحلقية مع هاليدات الأحماض (Halogénures d'acide)

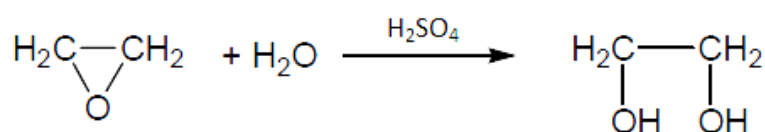
الجدول I-5: فتح حلقة THF بهاليدات الأحماض تحت ظروف خالية من المذيبات والعوامل المحفزة

Entrée	Halogénure d'acide	Produit	Temps (min)	Rendement (%)
1			30	99
2			10	99
3			<5	100
4			10	95
5			5	99

### I-5-7-5- تفاعلات الايثرات الحلقية من نوع الإيبوكسيدات (époxydes) :

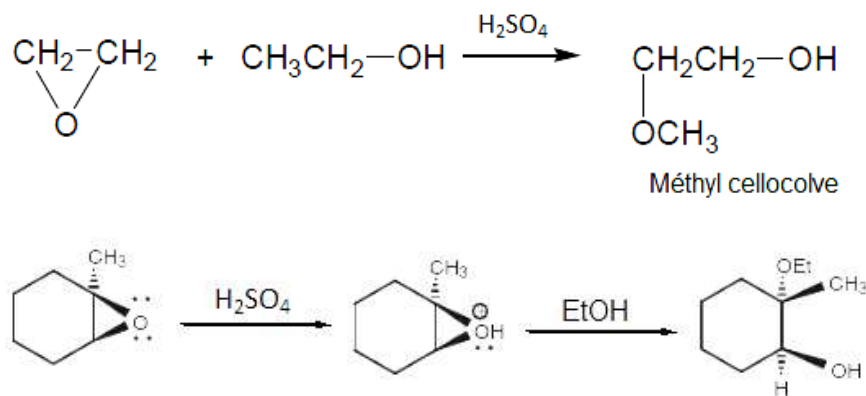
إن الإجهاد العالي في الحلقة الثلاثية للإيبوكسيد (époxydes) يجعلها أكثر تفاعلا مقارنة بالإيثرات العادية وتكون أكثر فاعلية اتجاه الإحلال النيكليوفيلي ، حيث يعتبر تفاعل حلقة éthylène oxide مهما جدا في التصنيع الكيميائي [4]

1- استعمال الماء في وجود حمض مركز يؤدي إلى انكسار الرابطة C-O حيث ينتج éthylène glycol (الشكل I-44) [4]



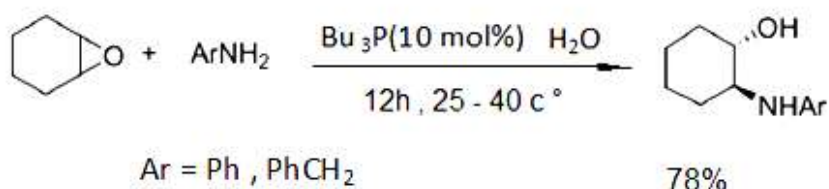
(الشكل I-44) تفاعل الإيبوكسيد (époxydes) مع الماء في وسط حمضي

2- يمكن أن تتفاعل الكحولات مع الايبوكسيدات (époxydes) في وسط حمضي لتنتج مركبات ايثر كحولية تعرف تجاريا باسم cellosolves (الشكل I-45) [18,4].



(الشكل I-45) تفاعل الإيبوكسيدات (époxydes) مع الكحولات في وسط حمضي

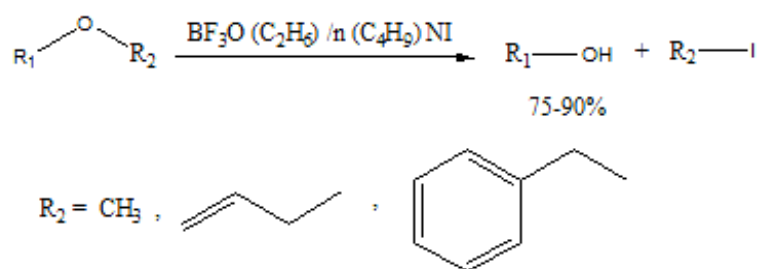
3- يمكن أن يتفاعل الايبوكسيد (époxydes) مع الأمينات العطرية في شكل أنيلين (aniline) أو في شكل بنزويل أمين (benzylamine) عند استخدام ثلاثي بيوتيل فوسفات tributyl phosphane كمحفز لفتح حلقة الايبوكسيد في الماء (الشكل I-46) [19].



(الشكل I-46) تفاعل الإيبوكسيدات (époxydes) مع الأمينات العطرية

### I-6-7-6- تفاعل انقسام الايثرات :

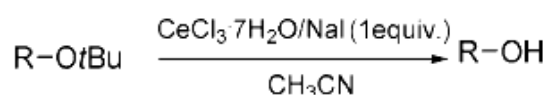
يعد تفاعل انقسام الايثرات تفاعلا مهما ومتعدد الاستخدامات في تصنيع العضوي ، يحدث هذا النوع من التفاعلات باستخدام كواشف هاليدات البورون (halogénures de bore) ، ويكون عن طريق أنظمة متكونة من  $BF_3O(C_2H_5)_2/n(C_4H_9)NI$  و  $BF_3/EtSNa$  التي تعتبر ذات أهمية كبيرة في تفاعل انقسام الايثرات (الشكل I-47) [21,20].



(الشكل I-47) تفاعل انقسام الايثرات باستخدام هاليدات البورون (halogénures de bore)

### I-7-7-7: تفاعل بارتولي Bartoli :

في هذا التفاعل استخدم بارتولي مزيج من كلوريد السيريوم  $CeCl_3$  ويوديد الصوديوم NaI في وجود  $CH_3CN$  من أجل كسر رابطة الايثر C-O بالنسبة لمجموعة الألكيل الأولية أو الثانوية أو العطرية ل  $ter$  butyl éther ويكون بمردود يفوق 93% (الشكل I-48) الجدول I-6 [22].



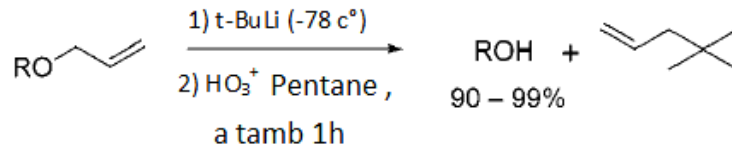
(الشكل I-48) تفاعل بارتولي لانقسام الايثرات

الجدول I-6: إزالة t-Bu-éthers في وجود  $CeCl_3, 7H_2O / NaI$  في  $CH_3CN$

Entrée	Réactif	t (h)	T (°C)	Rendement (%)
1	1-octyl-OtBu 3a	8	70	94
2	Ph-OtBu 3b	8	40	93
3	(R)-menthyl-OtBu 3e	17	70	>98

### I-8-7-8: تفاعل إزالة الألكلة من أليل ايثر allyles éther :

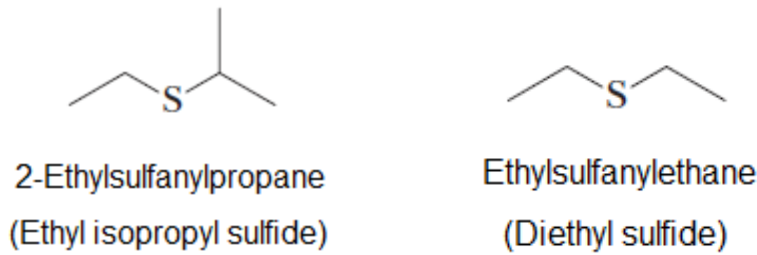
توصل بيلى Bailey لعملية إزالة الألكلة من مركبات ايثر أليل allyles éther (الأولية ، الثانوية ، الثالثة) باستخدام t-butyl lithium البارد ( $-78^\circ C$  1éq) في وجود البنتان pentane . يتم الحصول على الكحولات بمردود 89% بعد ساعة من التسخين ، في حين أن الإلية التي يسير بها هذا التفاعل هي  $SN_1$  ويكون التفاعل أقل جودة في حالة استخدام diéthyle éther و THF (الشكل I-49) [23].



(الشكل I-49) تفاعل إزالة الأكلية من ايثر أليل allyles éther

### 8-I- اثيرات الكبريتيد (Thio éther) :

هناك نوع آخر من الايثرات تستبدل فيه ذرة الأكسجين (O) بذرة الكبريت (S) و يطلق عليها اسم الكبريتيدات أو الثيوايثرات (Thio éthers). يتم اشتقاق الاسم النظامي (IUPAC) لمركبات الكبريتيد (الثيوايثرات) عن طريق اختيار أطول سلسلة هيدروكربونية و الإشارة إلي المجموعة المحتوية على ذرة الكبريت كمجموعة ألكيل سلفونيل (Alkytsulfanyle) ، ولاشتقاق الاسم الشائع للثيوايثرات نذكر أسماء المجموعات المرتبطة بذرة الكبريت متبوعة بكلمة كبريتيد (Sulfide) (الشكل I-50) [21].



(الشكل I-50) تسمية بعض مركبات الثيوايثرات (Thio éthers)

### 9-I- استخدامات ومخاطر الايثرات :

#### 1-9-I- استخدامات الايثرات :

- تستعمل الايثرات في العديد من الأشياء فهي تستعمل في الغالب كمذيبات عضوية خاصة في عمليات الإستخلاص [2].
- تستخدم بعض أنواع الايثرات كمواد وسطية في التوليفات (التصنيعات) العضوية [24].
- كما يمكن استخدام DME كوقود بديل ونظيف [25].
- يمكن استخدام الايثرات ومشتقاتها كخافضات للتوتر السطحي و البوليمرات والوقود السائل MTBE [26].
- تدخل أيضا الايثرات في عمليات صناعة العطور ومستحضرات التجميل والمواد الصيدلانية والصبغات [27,8].

- الايثرات التاجية مفيدة في العديد من المجالات حيث تستخدم كعوامل معقدة ومحفزات نقل الطور في التصنيع العضوي [27].

- يمكن استخدام الايثرات التاجية للتصوير و الاستهداف في تشخيص الأمراض [27].

- تستخدم الايثرات التاجية في تصنيع الموصلات العضوية و مضادات التآكل [27].

- يمكن استخدام الايثرات كمخدر جراحي من بينها مركب ثنائي ايثيل ايثر  $di\acute{e}thyle\ ether$  [28].

- يمكن استخدام الايثرات التاجية بشكل أساسي في تحليل ايونات المعادن الانتقالية فهي مناسبة لإخفاء و إزالة التلوث من ايونات المعادن الثقيلة الضارة بيئيا و فيزيولوجيا [2].

### I-9-2- مخاطر الايثرات :

- بسبب قابلية ذوبان الايثرات في الماء أدى هذا إلى تلوث المياه الجوفية بسبب تسرب صهاريج التخزين وخطوط الأنابيب [11].

- مع أن الايثرات مركبات كيميائية إلا أنه يجب الحذر عند تداولها لأن تعرضها للهواء لمدة طويلة خاصة الايثرات الأليفاتية يتسبب في تفاعلها ببطء مكونة مادة فوق الأوكسيد Peroxyde التي تنفجر بسهولة [2].

- تعتبر الايثرات مركبات ذات سمية عالية خاصة الايثرات التاجية ، فهي عوامل معقدة تسبب ضررا في توازن الايونات في الجسم و بالتالي فإن التأثيرات الرئيسية تكون على مستوى الجهاز العصبي المركزي [27].

- يمكن للايثرات التاجية أن تحدث أضرارا بليغة في حالة استنشاقها بكميات كبيرة أو عند ملامستها للعين و الجلد لذلك يجب أخذ الاحتياطات اللازمة عند التعامل معها [27].

# الفصل الثاني

العامل المرجع بولي مثيل هيدروسيلوكسان

poly méthyle hydrosiloxane (PMHS)

واستخداماته المختلفة في الكيمياء العضوية

## تمهيد

الإرجاع في الكيمياء العضوية هو تفاعل يتم خلاله نزع هالوجين أو أوكسجين أو إضافة هيدروجين حيث أن تفاعلات الإرجاع في الكيمياء العضوية مهمة في مجال التصنيع العضوي و تستخدم على نطاق واسع في التحضير العضوي الأساسي و البتروكيميائي [29] و يوجد عدة عوامل لتحقيق تفاعلات الإرجاع على سبيل المثال لا الحصر الهيدروجين الغازي في وجود عوامل تحفيز مثل الزنك و الحديد و الكبريتيد و النيكل و البلاديوم و الهيدريدات مثل  $BH_4$  و  $LiAlH_4$  والتي تعتبر من أقدم عوامل الإرجاع حيث تم استخدامها منذ الأربعينيات من القرن الماضي ، و لكن لهذه العوامل سلبيات منها الإضرار بالبيئة و سامة و خطيرة على الصحة و غير آمنة و تفاعلها يتم في ظروف قاسية و صعبة لذلك و جب التفكير في إيجاد بدائل لها و تعويضها بعوامل إرجاع أقل خطورة و صديقة للبيئة و من بين هذه العوامل التي تتوفر فيه هذه المزايا نذكر عامل الإرجاع بولي ميثيل هيدروسيلوكسان PMHS الذي يلاحظ أنه عامل إرجاع غير مكلف و سهل التعامل معه و مستقر في الهواء على الرغم من أنه معروف و متاح بسهولة خلال الـ 70 عاماً الماضية إلا أنه لم يستخدم إلا في مجال ضيق في الكيمياء العضوية. و لذلك نصبوا و نهدف في هذا الفصل للتطرق لمعرفة العامل المرجع البولي ميثيل هيدروسيلوكسان و استخداماته المختلفة في مجال الكيمياء العضوية و خاصة تفاعلات الإرجاع التي تستخدم على نطاق واسع في التحضير العضوي كما ذكرنا أعلاه [29]. حيث سنتطرق كذلك إلى مفهوم الإرجاع و الطرق المستخدمة في تحقيقه. و تصنيع الإيثرات .



## II-1-1- تعريف الإرجاع:

في مجال الكيمياء اللاعضوية من السهل تعريف تفاعل أكسدة و إرجاع على أنه تفاعل يرافقه فقدان أو اكتساب إلكترونات لكن في حالة الكيمياء العضوية من الصعب معرفة ما إذا كان هناك فقدان أو اكتساب إلكترونات في تفاعل ما. لذلك وجد الكيميائيون تعريف مناسباً ودقيقاً بخلاف الأول ينص على أن الأكسدة هي تفاعلات يتم أثناءها إضافة ذرات كهروسلبية كالأكسجين أو الهالوجين أو نزع هيدروجين أما تفاعل الإرجاع عكس ذلك أي انه عبارة عن نزع أكسجين أو هالوجين أو إضافة هيدروجين [30]. علماً أن تفاعل الإرجاع يتم بطرق عدة نذكر منها ما يلي.

### II-1-1- أهم طرق تفاعلات الإرجاع :

في الكيمياء العضوية هناك طرق عدة للإرجاع عامة وخاصة وعموماً يمكن أن يتم الإرجاع بواسطة الهيدروجين الجزيئي (الغازي) وجملة إرجاع أخرى وهي مركبات يمكنها التنازل عن هيدروجيناتها بحيث نجد لكل طريقة سلبياتها وإيجابياتها نتطرق إليها باختصار قصد إبراز خصائصها ومميزاتها [31,32].

### II-1-2- تفاعلات الإرجاع بالهيدروجين الغازي (الهدرجة):

الهيدروجين منفرد ونظراً لضعف الفاعلية للرابطة (H-H) لا يتفاعل تلقائياً مع الركائز العضوية لكن له أهمية كبرى في التحضير العضوي الصناعي في وجود محفزات غير متجانسة (المعادن الانتقالية) مثل النيكل ، البلاتين ، البلاديوم وغيرها. ولهذا فإن تفاعلات الهدرجة تكون دائماً محفزة وتحدث عادة على سطح المعدن المنتشر على حامل غالباً يكون الكربون أو الألومين من أجل زيادة سطح التلامس وحسب شروط التجربة ونوع المحفز المستخدم يمكن إرجاع العديد من الوظائف العضوية [33]. ومن إيجابيات هذا النوع من الإرجاع عادة ما يتم بشكل سريع وواضح (عدم وجود مركبات وسطية) وتستعمل الهدرجة المحفزة على نطاق واسع في الصناعة لمردودها الجيد. ولإرجاعها للعديد من الوظائف العضوية. لكن لهذه الطريق سلبيات حيث أنه في الكثير من الأحيان تتطلب ضغط عالي (250 – 500 بار) ودرجات حرارة مرتفعة تصل إلى 400 درجة حرارة مئوية كما يستخدم فيها غاز الهيدروجين وهو غاز خطير ومتفجر.

### II-1-3- تفاعلات الإرجاع بالهيدريدات المعقدة:

وهي عبارة عن جمل إرجاع أخرى مهمة في التحضير العضوي منها (بوروهيدريد الصوديوم  $\text{NaBH}_4$  و هيدريد الليثيوم الألمونيوم  $\text{LiAlH}_4$  وغيرهما) بحيث يتم التفاعل على شكل هجوم نيكوليفلي بواسطة الهيدريد ( $\text{H}^-$ ) وتجرى هذه التفاعلات في مذيب إيثيري مثل (THF) و بوروهيدريد الصوديوم عامل مرجع أقل فاعلية وأكثر انتقائية من هيدريد الليثيوم الألمونيوم الذي يعتبر عاملاً مرجعاً أعنف وأكثر فاعلية [34]. ونلاحظ أن لهذه الطريقة كذلك إيجابيات تتمثل في أن عامل هيدريد الليثيوم الألمونيوم عامل مرجع جيد فعال بحيث يمكن له اختزال العديد من الوظائف العضوية و العامل بوروهيدريد الصوديوم يمتاز بخاصية انتقائية في الإرجاع (لا

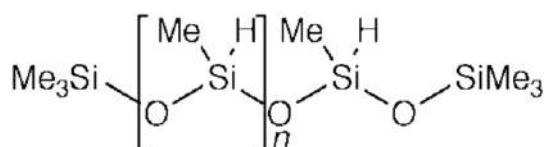
يرجع الأحماض والأسترات) ومن سلبياتها أن التفاعل يتم في وسط جاف ووجود الماء يمكن أن يتفاعل مع الهيدريد بعنف مما يعتبر مصدر خطورة كبيرة ويؤدي كذلك لإيقاف التفاعل وخاصة مع هيدريد الليتيوم الألمونيوم . وينتج عن ذلك مركبات وسطية . وكذلك فإن المرجع بوروهيدريد الصوديوم غير قادر على إرجاع العديد من الوظائف العضوية .

ومما سبق ونظرا للسلبيات الملاحظة للإرجاع بالهيدروجين الغازي والإرجاع بالعوامل بوروهيدريد الصوديوم و هيدريد الليتيوم الألمونيوم و رغبتنا في التطرق لعوامل إرجاع نظيفة و ركزنا اهتمامنا على دراسة العامل المرجع متعدد ميثيل هيدروسيلوكسان ( PMHS ) (شكل 37 ) وهو عامل مرجع نظيف غير مضر بالبيئة وغير سام ومستقر لا يتأثر بالرطوبة واقتصادي ويزوب في العديد من المذيبات العضوية مقارنة بالمرجعات الأخرى مثل بوروهيدريد الصوديوم (  $\text{NaBH}_4$  ) و هيدريد الليتيوم الألمونيوم (  $\text{LiAlH}_4$  ) والهيدروجين التي تعتبر خطيرة [34]. وقد استخدم ( PMHS ) مؤخرا في العديد من التحضيرات العضوية

## II -2- البوليميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS):

### II -2-1- تعريف البوليميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS):

يعتبر مركب بولي ميثيل هيدروسيلوكسان ذو الاسم المختصر (PMHS) من المركبات المعروفة قديما حيث يعد ناتج فرعي من تفاعل صناعة السيلكون [35]، فهو سائل لزج عديم اللون وقابل للذوبان في معظم المذيبات العضوية ، لا يتأثر بالهواء و الرطوبة ، لذلك يمكن أن يخزن لفترات طويلة دون أن يفقد فعاليته أو نشاطه . هذا ما يجعله سهل التعامل معه بخلاف المرجعات الشائعة الأخرى مثل  $\text{LiAlH}_4$  و الهيدروجين الغازي التي تعتبر خطيرة . وقد كان الـ (PMHS) مؤثر في العديد من التحضيرات العضوية ، حيث يتكامل مع محفزات معدنية تعمل على نقل الهيدريدات مثل ( Pd, Cu, Ti, Zn, Sn ) و هذا ما يجعله فعالا كعامل إختزال ممتاز في التصنيع العضوي (الشكل 1-II) [34] .



(الشكل 1-II) الصيغة الكيميائية للبوليميثيل هيدروسيلوكسان (poly méthyle hydrosiloxane)

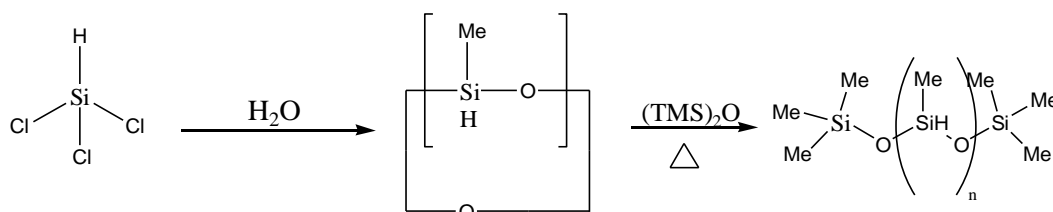
جدول II-1: الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمركب بولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS)

$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{30-35}\text{SiMe}_3$	الصيغة المجملة
شفاف عديم اللون	المظهر
3200-1700 g/mol	الكتلة المولية
12-45 cP	اللزوجة
1.006 g /cm <sup>3</sup>	الكثافة
121 C°	نقطة الوميض
يذوب في الماء لا يذوب في أغلب المذيبات العضوية	الذوبانية

## II-2-2- تحضير مركب بولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS):

تم تحضير بولي ميثيل هيدروسيلوكسان في سنة 1946 على يد العالم Sauer و مساعده [36] و ذلك بتحلل ميثيل ديكلورو سيلان في الايثر لإنتاج خليط السيلوكسان الحلقي (Cyclosiloxane) والتي تحتوي تقريبا من 4 إلى 6 وحدات من السيلوكسان.

تحضير مركبات البولي سيلوكسان الخطي (Linear poly siloxane) عن طريق موازنة سيلوكسان الحلقي (Cyclosiloxane) في وجود زيادة من هيكسا ميثيل ديسيلوكسان (Hexamethyl disiloxane) و ذلك بالتسخين إلى درجات حرارة ما بين 60-150 c° (الشكل II-2) [34] [37].



(الشكل II-2) تفاعل تحضير (PMHS)

## II-3- بعض الدراسات السابقة حول استخدام العامل المرجع (PMHS) :

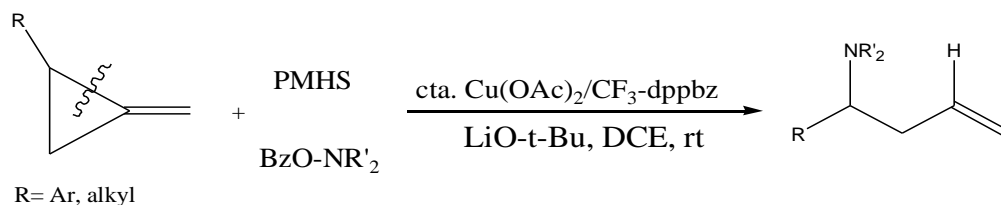
يستخدم (PMHS) كعامل مرجع في العديد من تفاعلات إرجاع الوظائف العضوية المختلفة و ذلك بالتكامل مع محفزات معدنية ، كما استخدم أيضا أيون الفلوريد في مجموعة من التفاعلات نلخصها كالآتي .

### II-3-1- استخدامات PMHS ككاشف في التصنيع العضوي بناءً على نوع المحفز:

يستخدم PMHS ككاشف في التصنيع العضوي بناءً على أنواع مختلفة للمحفز في العديد من التفاعلات العضوية لتصنيع مركبات ذات أهمية في المجالات العلمية المختلفة مثل صناعة الأدوية والمبيدات الحشرية وغيرها

### II-1-1-3- استخدام النحاس كمحفز Cu:

يستخدم (PMHS) و O-بنزويل هيدروكسيل أمين (O-benzoyl hydroxylamine) لفتح حلقة الميثيلان سيكلوبروبان (Méthylène cyclopropane) و ذلك في وجود محفز النحاس  $(\text{Cu}(\text{OAc})_2)$  للحصول على (Homo allylamine) عن طريق كسر الرابطة C-C في الحلقة للموضع الأكثر مستبدلات (الشكل-II-3) [38].



(الشكل-II-3) تفاعل فتح حلقة ميثيلان سيكلوبروبان باستخدام (PMHS) في وجود النحاس كعامل محفز

### II-2-1-3- استخدام أيون الفلوريد كمحفز KF:

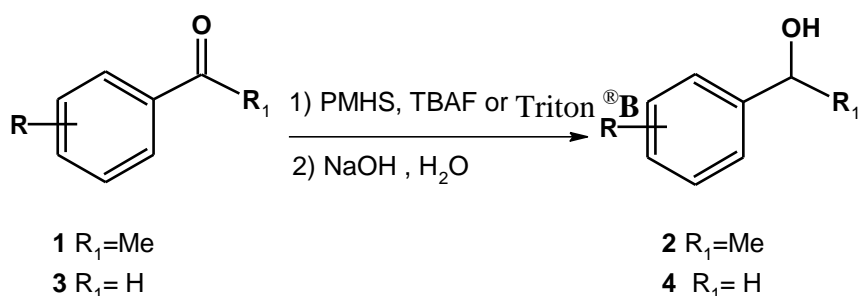
يمكن استخدام أيون الفلوريد مع PMHS ككاشف نيكولوفيلي منشط يقوي التبرع بالهيدريد حيث استخدم Corriu وزملائه فلوريد البوتاسيوم KF كمصدر لأيون الفلوريد لإرجاع المركبات الكربونولية في وجود المذيبات DMF و DMSO حيث أن عند الدرجة 20°م أرجعت الألدهيدات وعند 30-60°م أرجعت الكيتونات وعند 80-100°م أرجعت الاسترات وفي هذه الأخيرة استخدم DMSO كمذيب (الشكل-II-4) [39]



(الشكل-II-4) إرجاع المركبات الكربونولية باستخدام PMHS في وجود KF

هناك مصدر آخر لأيون الفلوريد ألا وهو TBAF القابل للذوبان في المذيبات العضوية كما نلاحظ في العمل الذي قام به Kobayashi وزملائه في إرجاع المركبات الكربونولية (كيتونات, الدهيدات, أسترات) [40]. و بالإضافة للعمل الذي قام به الأستاذ L.Sehkri وزملائه عام 1997م حيث قام بإرجاع مشتقات الأستيفينون والكيتونات الحلقية و الألدهيدات الأروماتية والأسترات والأحماض الكربوكسيلية حيث استخدم PMHS كعامل مرجع في وجود TBAF كعامل محفز أو (Triton®B) (بنزيل ثلاثي ميثيل أمونيوم هيدروكسيد)

بدلا من هذا الأخير (الشكل II-5) ويمتاز هذا التفاعل بأنه سريع يتم في دقائق و ذا انتقائية ومردود جيد كما في جدول II-2 و جدول II-3 . [41]



(الشكل II-5) إرجاع المركبات الكربونيلية باستخدام PMHS في وجود TBAF أو Triton<sup>®</sup>B

جدول II-2: مردود تفاعل إرجاع مشتقات الأسيتوفينون (1) و البنزالدهيد (3) بـ PMHS

R	مردود التفاعل (%) 1 $\longrightarrow$ 2 (R <sub>1</sub> =Me)	مردود التفاعل (%) 3 $\longrightarrow$ 4 (R <sub>1</sub> =H)
H	93 <sup>a</sup>	92 <sup>a</sup> (99 <sup>b</sup> )
4-F	68 <sup>a</sup> (97 <sup>b</sup> )	- - -
4-Cl	96 <sup>a</sup> (88 <sup>b</sup> )	88 <sup>a</sup>
4-NO <sub>2</sub>	92 <sup>a</sup>	91 <sup>a</sup>
3,4(OCH <sub>2</sub> O)	93 <sup>a</sup>	95 <sup>a</sup>
4-Me	94 <sup>a</sup> (88 <sup>b</sup> )	98 <sup>a</sup> (92 <sup>b</sup> )
3,4,5-(OMe) <sub>3</sub>	89 <sup>a</sup> (93 <sup>b</sup> )	96 <sup>a</sup> (83 <sup>b</sup> )
4-CN	86 <sup>a</sup>	84 <sup>b</sup>
3-CHO	-	79 <sup>a, b</sup>

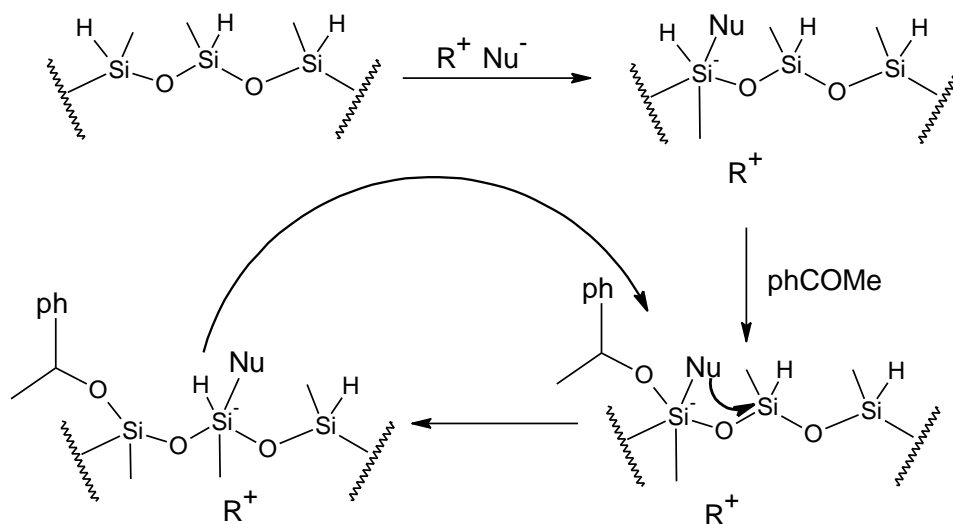
a . عند استخدام TBAF      b . عند استخدام Triton<sup>®</sup>B

جدول 3-II: انتقائية تفاعل إرجاع الكيتونات الحلقية بـ PMHS

الكيتون الحلقي	الانتقائية (Sélectivité)
	Trans : cis 88 : 12 <sup>a</sup> (79 : 3 <sup>b</sup> )
	Trans : cis 82 : 18 <sup>a</sup> (84 : 16 <sup>b</sup> )
	Cis : trans 76 : 33 <sup>a</sup> (70 : 30 <sup>b</sup> )
	Trans : cis 67 : 33 <sup>a</sup> (87 : 13 <sup>b</sup> )

a . عند استخدام TBAF . b عند استخدام Triton<sup>®</sup>B

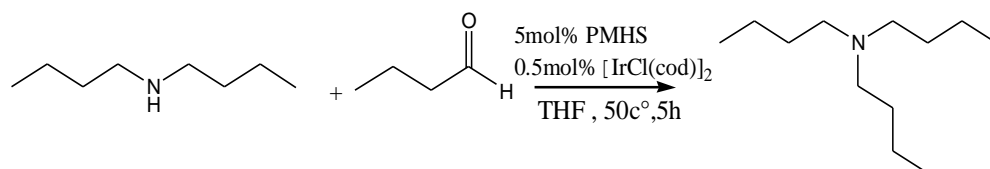
إن أيون الفلوريد يعمل على نقل الهيدريد باستمرار حيث ينتقل عبر سلسلة البوليمر التي تشبه العمود الفقري و ميكانيكية التفاعل موضحة في (الشكل 6-II) [34،41].



(الشكل 6-II) آلية تفاعل إرجاع المركبات الكربونيلية PMHS في وجود النيكلوفيل F<sup>-</sup>

### II-3-1-3- استخدام الأريديوم كمحفز Ir:

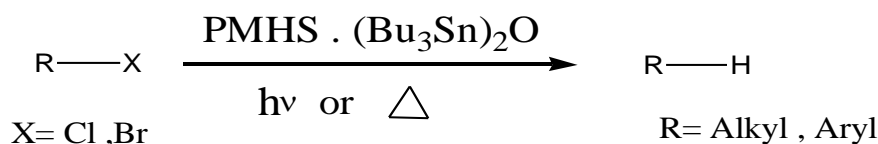
يمكن القيام بألكلة مجموعة متنوعة من الأمينات الثانوية بواسطة الألدهيدات و المرجع (Et<sub>3</sub>SiH) وجود معقد الأريديوم كعامل محفز ولكن طورت هذه الطريقة باستعمال المرجع (PMHS) الأسهل استعمال لتصبح طريقة فعالة جدا (الشكل-II-7) [42]



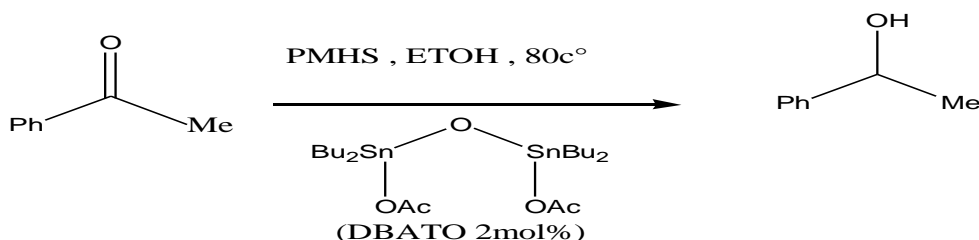
(الشكل-II-7) تفاعل إرجاع الأمينات الثانوية باستخدام (PMHS) في وجود الأريديوم كمحفز

### II-4-1-3- استخدام القصدير كمحفز Sn:

يمكن استعمال القصدير كمحفز على شكل أكسيدات القصدير العضوي (أكسيد ثلاثي بيوتيل القصدير) في وجود (PMHS) لإرجاع هاليدات الألكيل أو الأريل إلى ألكان أو أران (الشكل-II-8) [34].

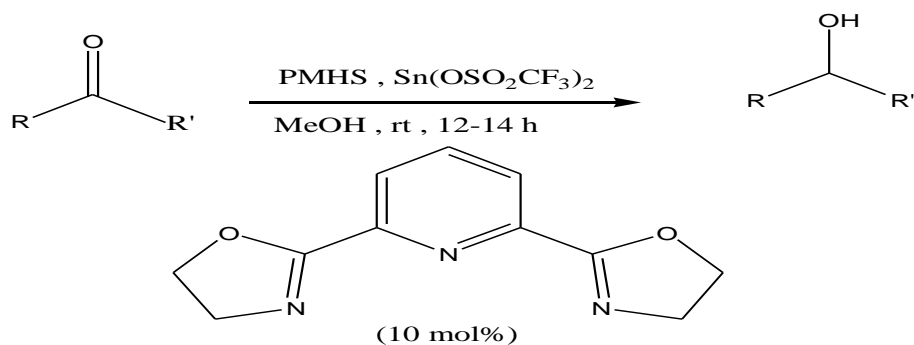


(الشكل-II-8) تفاعل إرجاع هاليدات الألكيل أو الأريل باستخدام (PMHS) في وجود أكسيدات القصدير كمحفز يمكن استعمال القصدير كمحفز في شكل (Bis(dibutylacetoxytin)oxide) (DBATO) ذو الصيغة ((Bu<sub>2</sub>SnOAc)<sub>2</sub>O) في وجود عامل (PMHS) لإرجاع الألدهيدات والكيونونات إلى كحولات بمردود جيد (الشكل-II-9) [43].



(الشكل-II-9) تفاعل إرجاع الكيونونات باستخدام (PMHS) في وجود (DBATO) كمحفز

كما يمكن أيضا إرجاع الكيونونات غير المتناظرة مباشرة إلى كحولات باستخدام (PMHS) في وجود معقد القصدير (Sn(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) و أحد مشتقات البيريدين من بينها (Pybox) (الشكل-II-10) جدول II-4 [44].



(الشكل II-10) تفاعل إرجاع الكيتونات باستخدام (PMHS) في وجود معقد القصدير  $(\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2)$

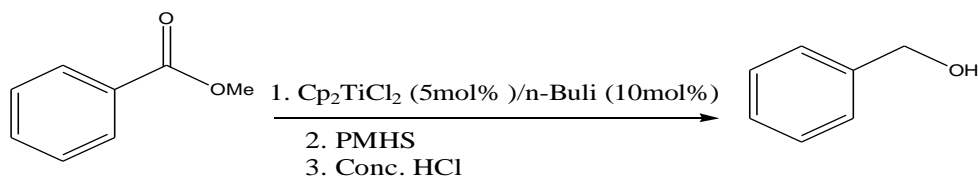
جدول II-4 : تغير مردود الكحول بتغير R و R<sup>1</sup> للكيتون

	R	R <sup>1</sup>	Rendement (%)
a	Ph	Me	98
b	Ph	CO <sub>2</sub> Me	99
c	Ph	CO <sub>2</sub> Et	99 <sup>a</sup>
d	<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> Me	99
e	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> Me	96
f	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> Me	98
g	1-Naphthyl	CO <sub>2</sub> Me	98
h	2-Naphthyl	CO <sub>2</sub> Me	96
i	Ph	CH <sub>2</sub> - <i>N</i> -Phthalimide	98
j	<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> - <i>N</i> -Phthalimide	88 <sup>c</sup>
k	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> - <i>N</i> -Phthalimide	89
l	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> - <i>N</i> -Phthalimide	50 <sup>c</sup>
m	CO <sub>2</sub> Et	CF <sub>3</sub>	75 <sup>b</sup>
n	2-Thienyl	CO <sub>2</sub> Et	98 <sup>b</sup>

(a) l'ester éthylique a été contaminé par le méthyle 3c : 3b , 96 : 4 ; 3c obtenu à 99% lorsque la réaction est conduite dans l'éthanol ; (b) réaction effectuée dans l'éthanol ; (c) réaction effectuée par M. Raheel ashraf , (étudiant MSc.project , UMIST , 1999)

### II-3-1-5- استخدام التيتانيوم كمحفز Ti :

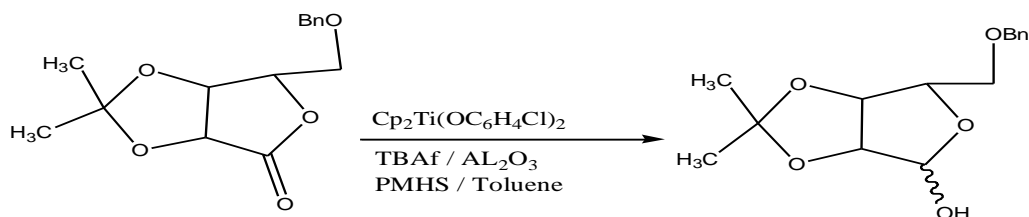
قام (Buchwald) و مساعدوه بإيجاد طريقة فعالة تسمح بإرجاع الاسترات بواسطة (PMHS) و في وجود الإرجاع هذه يمكن تطبيقها على الألكينات و الإيبوكسيدات (الشكل II-11) [45] [46]



(الشكل II-11) تفاعل إرجاع الاسترات باستخدام (PMHS) في وجود التيتانيوم كمحفز



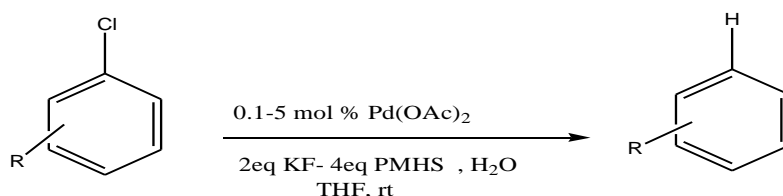
كما يمكن تحويل اللاكتونات ( Lactanes ) إلى اللاكتول (Lactols) بواسطة عملية الإرجاع بـ (PMHS) في وجود التيتانيوم كعامل محفز (الشكل-II-12) [47]



(الشكل-II-12) تفاعل إرجاع اللاكتون باستخدام (PMHS) و محفز التيتانيوم

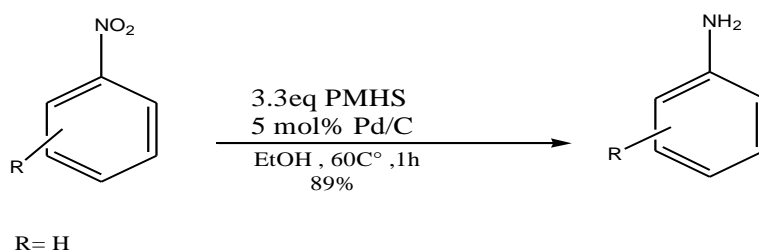
### II-3-1-6- استخدام البلاتينيوم كمحفز Pd :

يمكن استخدام خلات البلاتينيوم ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) كمحفز في وجود (PMHS) و فلوريد البوتاسيوم لإرجاع كلوريدات الأريل (الشكل-II-13) [48]



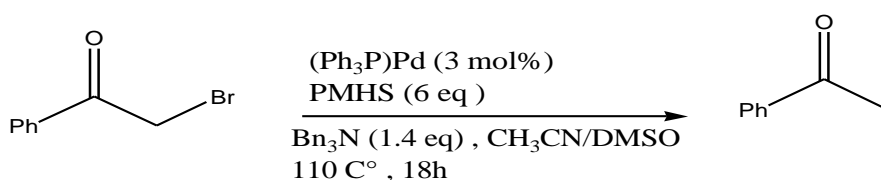
(الشكل-II-13) تفاعل إرجاع كلوريدات الأريل باستعمال (PMHS) بوجود محفز خلات البلاتينيوم

كما يمكن أيضا إرجاع مجموعات النيترو الأروماتية إلى أمينات في وجود (PMHS) و البلاتينيوم (Pd) كمحفز في درجة حرارة  $60\text{ }^\circ\text{C}$  لمدة 1 ساعة [37].



(الشكل-II-14) تفاعل إرجاع مجموعة النيترو باستخدام (PMHS) في وجود البلاتينيوم كمحفز

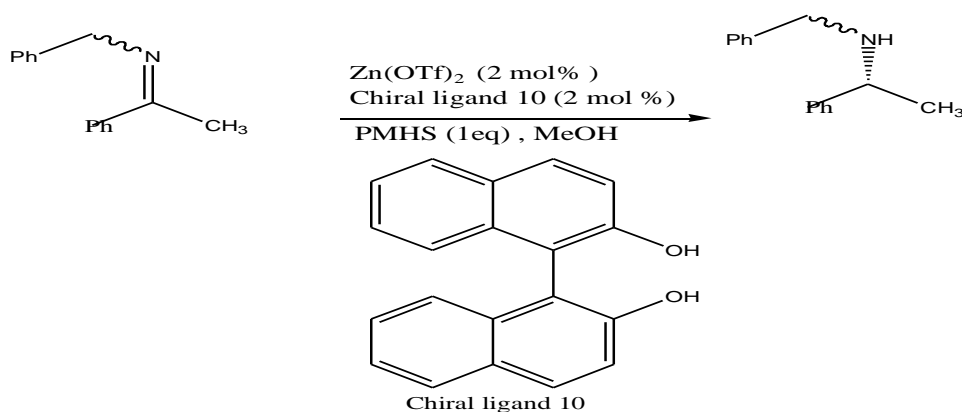
استخدم (Pri-Bar and Bushman) العامل المرجع (PMHS) مع محفز  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}$  لإزالة الهالوجين من البروميديات العضوية (الشكل-II-15) [34].



(الشكل-II-15) تفاعل إزالة الهالوجين باستخدام (PMHS) في وجود البلاتيوم كمحفز

### II-3-1-7- استخدام الزنك كمحفز Zn :

يمكن استخدام (PMHS) مع مزيج من  $(Zn(OTf)_2)$  و  $N$ -بنزيل فينيل ايثيل إمين (N-Benzyl phenylethylamine) لإرجاع الوظائف الأمينية ( $C=N$ ) (الشكل-II-16) [49].



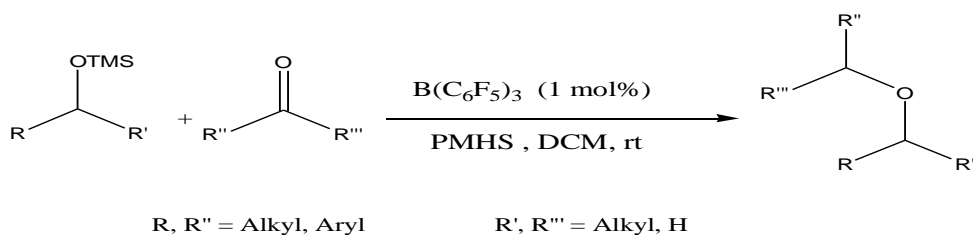
(الشكل-II-16) تفاعل إرجاع الأمينات باستخدام (PMHS) في وجود الزنك كمحفز

### II-3-2- استخدام بولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS) في تصنيع الإيثرات :

ومن الدراسة السابقة نلاحظ أهمية PMHS كعامل مرجع ممتاز لتشكلية مختلفة من الوظائف العضوية في وجود شروط مختلفة وذلك باستخدام عدة عوامل و مذيبات عضوية عديدة ولهذا اخترناه في عملنا هذا والمتمثل في إرجاع مشتقات الأسيتوفينون لتصنيع الإيثرات .

### II-3-2-1- استخدام عامل (PMHS) في وجود المحفز $(B(C_6F_5)_3)$ لتصنيع الإيثرات :

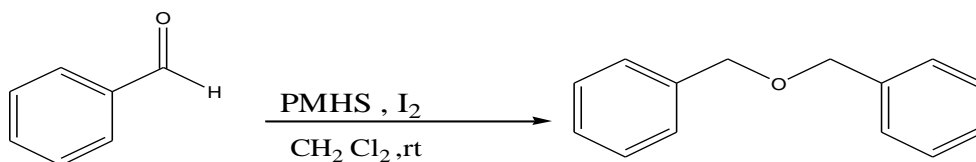
يمكن تحضير الإيثرات أيضا عن طريق اختزال مركبات الكربونيل مع الكوكسيسيلان , وحسب Doyle و زملاؤه يتم هذا التفاعل باستخدام عامل (PMHS) كمصر للهيدريد ومركب  $(B(C_6F_5)_3)$  ثلاثي (خماسي الفلور فينيل) بوران كمحفز (الشكل-II-17) [35].



(الشكل-II-17) تفاعل تحضير الإيثرات باستخدام (PMHS) في وجود  $(B(C_6F_5)_3)$

## II-2-2-3- استخدام عامل (PMHS) في وجود المحفز (I<sub>2</sub>) لتصنيع الإيثرات:

تعد تكوين الرابطة كربون-أوكسجين أحد أكثر تحولات المجموعات الوظيفية استخداما لتحضير الإيثرات وهي طريقة (Williamson) ، ويتم ذلك في وجود محفزات كأحماض لويس وغيرها. في السنوات الأخيرة اكتسب جزيء اليود أهمية باعتباره محفز غير مكلف وغير سام ومتوفر بسهولة و كاشفا فعال في التصنيع العضوي وذلك باستخدام (PMHS) انطلاقا من الألهيدات (الشكل-II-18) جدول 5-II [50]

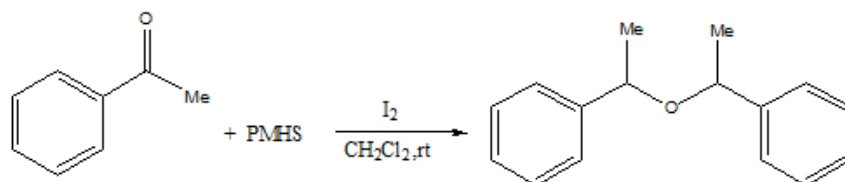


(الشكل-II-18) تفاعل إرجاع الألهيدات لتحضير الإيثرات باستخدام PMHS و I<sub>2</sub>

جدول 5-II : إرجاع مركبات الكربونيل لتحضير الإيثرات باستخدام PMHS في وجود I<sub>2</sub>

Entrée	Composés carbonylés	éthers	Temp de réaction (min)	Rendement (%)
a			30	90
b			35	86
c			30	82 <sup>c</sup>
d			25	85
e			30	88
f			20	89
g			35	87
h			35	87
i			30	85
j			25	86

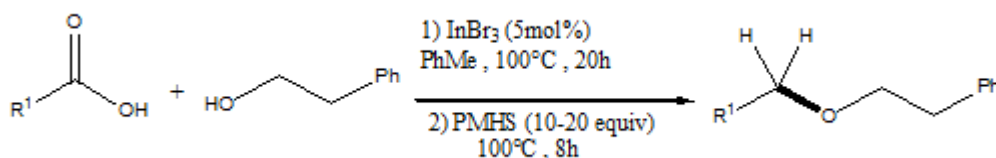
العامل المرجع بولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS) في وجود اليود الجزيئي (I<sub>2</sub>) كعامل محفز . يكون هذا التفاعل تحت ظروف معتدلة بسيطة وملائمة انطلاقا من مركبات الكربونيل لتحضير الإيثرات المتناظرة (Symétrique) وبعوائد ممتازة (الشكل-II-19) [50]



(الشكل-II-19) تفاعل إرجاع الكيتونات لتحضير الايثرات باستخدام PMHS و  $I_2$

### II-3-2-3- استخدام عامل (PMHS) في وجود املاح الأنديموم كمحفز ( $InBr_3$ ) لتصنيع الإيثرات :

تمكن Norio Sakai وزملاءه من إيجاد طريقة مباشرة وقابلة لتطبيق على نطاق واسع لتصنيع مركبات الايثر انطلاقا من الأحماض الكربوكسيلية و الكحولات سواء كانت كحولات أروماتية (الشكل-II-20) أو كحولات أليفاتية (الشكل-II-21) بواسطة مجموعات تشمل على الألكينات والهالوجينات والنيترو والمركبات الحلقية الغير متجانسة (Hétérocycle) ، وذلك باستخدام العامل المرجع بولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS) في وجود عامل ( $InBr_3$ ) كمحفز ، حيث لوحظ أن الايثر الناتج يكون بمردود ممتاز جدول II-6 جدول II-7 [51]

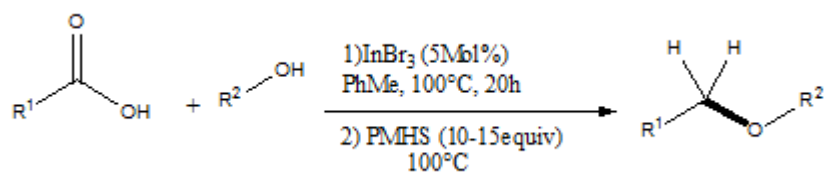


(الشكل-II-20) تفاعل تحضير الايثرات بواسطة الكحولات الأروماتية في وجود PMHS و  $InBr_3$

جدول II-6 : تصنيع الايثرات من الأحماض الكربوكسيلية المختلفة و كحول الفينيثيل في وجود PMHS و

$InBr_3$

Entrée	Silane [equiv]	Produit	Rendement [%]
1	10		82
2	15		82
3	15		91
4 <sup>[b]</sup>	15		90
5 <sup>[b,d]</sup>	15		23 (45) <sup>[c]</sup>
6	10		92



(الشكل II-21) تفاعل تحضير الايثرات بواسطة الكحولات الأليفاتية في وجود  $\text{InBr}_3$  و PMHS

جدول II-7 : تصنيع الايثرات من الأحماض الكربوكسيلية المختلفة و كحول أليفاتي في وجود PMHS و

$\text{InBr}_3$

Entrée	Silane [equiv]	éther	Rendement [%]
1 <sup>[b,c]</sup>	10	13	70
2 <sup>[b,c]</sup>	10	14	50
3 <sup>[b,c]</sup>	15	15	52
4	10	16	85
5 <sup>[c]</sup>	10	17	40
6	10	18	n.d. (85) <sup>[d]</sup>
7 <sup>[b,c]</sup>	10	19	28

# الفصل الثالث

الجزء العملي

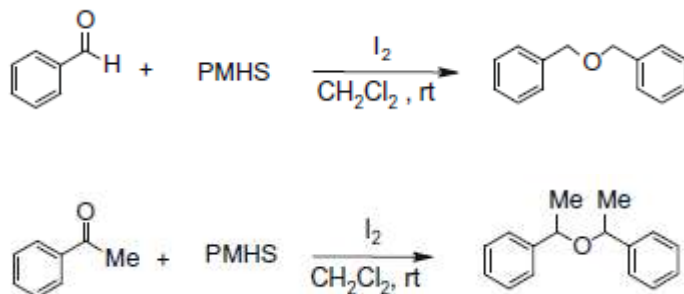
**تمهيد**

يعد تكوين رابطة كربون أكسجين أحد أكثر التحولات الوظيفية استخداما في التصنيع العضوي [35] [50] ، من بين الطرق التقليدية لتصنيع الايثرات طريقة تصنيع ويليامسون و رتز [53,52] ، حيث يعد الاختزال الايثيري هو أحد الطرق المباشرة والبسيطة لتصنيع الايثرات المتناظرة ، عادة ما تستخدم أحماض لويس مثل ثلاثي فلوريد البورون وحمض ثلاثي فلورو أسيتيك و كلوريد الحديد و ثلاثي مثيل سيليلترفات كمحفزات للاختزال الايثيري لمركبات الكربونيل مع ثلاثي ايثيل سيلان [54, 55, 56, 57] . وبصفة عامة يمكن إرجاع مركبات الكربونيل مع مركبات ثلاثي ألكيل سيلان لتحضير الايثرات المتناظرة في وجود محفزات [58] . كما تم استخدام كواشف أخرى مثل بيريدين البوران و الأحماض الصلبة لإرجاع الألهيدات إلى ايثرات متناظرة و غير متناظرة [59, 60] ، إلا أن هذه الكواشف مواد أكالة و حساسة للرطوبة .

تخضع الألهيدات و الكيتونات لتفاعل إرجاع للايثر بواسطة بولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS) في وجود كمية من اليود الجزيئي ( $I_2$ ) كمحفز في ظروف معتدلة لتوفير الايثرات المتناظرة . يوفر نظام الكاشف الجديد (PMHS/ $I_2$ ) طريقا بسيطا و مريحا لإعداد الايثرات المتناظرة من مركبات الكربونيل [50]

**III-1-1- مبدأ العمل :**

يعتمد تفاعل إرجاع الكيتون و الألدهيدات للايثر على وجود محفز  $I_2$  الذي يعمل كعامل نيكليوفيلي لكي يحدث على PMHS على تحرير الهيدريد اللازم لعملية إرجاع في وسط عضوي مناسب (الشكل III-1) [50].



(الشكل III-1) تفاعل تحضير الايثرات المتناظرة باستخدام PMHS في وجود  $I_2$

**III-2-1- الأجهزة و طريقة العمل:****III-2-1- المواد المستعملة :**

-اسيتوفينون (2 مل مول)

-PMHS (0.390 غ ، 6 مل مول)

- $I_2$  (2.5 مول)

-  $Ph_2SiH_2$  (10 مول)

-  $A_1$  ( $5 \cdot 10^{-6}$  مول)

-  $Et_3SiH$  (0.163 غ ، 1.4 مل مول)

-  $BiCl_3$  (0.073 غ ، 0.23 مل مول)

- $CH_2Cl_2$

- ماء مقطر (10 مل)

- $Na_2S_2O_3$  (تستخدم لتعديل كمية اليود)

- $Na_2SO_4$  (تستخدم كميات قليلة للتجفيف)



## - هلام السيليكا Silica gel

- ميثانول (كمية محسوبة من أجل CCM و كروماتوغرافيا السريعة)

جدول III-1- أهم المواد المستعملة و بعض خصائصها

المخاطر	BP(°C)	P(%)	d	M (g /mol)	الخصائص المواد
-	--	98	1.006	-1700 3200	PMHS
مادة مؤذية (Xn)	202	98	1.028	120.151	Ac Phenone
مادة شديدة السمية ، حارقة و مهيجة للجلد و الجهاز التنفسي	232	97	1.192	154.569	4'-Cl-Ac- Phenone
مادة شديدة السمية ، حارقة و مهيجة للجلد و الجهاز التنفسي	255	---	--	199.047	4'-Br-Ac- Phenone
مادة شديدة السمية ، حارقة و مهيجة للجلد و الجهاز التنفسي	196	99	1.138	138.141	4'-F-Ac- Phenone
مادة شديدة السمية ، حارقة و مهيجة للجلد و الجهاز التنفسي	202	---	--	165.148	4'-NO <sub>2</sub> -Ac- Phenone
-	184.3	---	4.933	126.904	I <sub>2</sub>
مهيج للجلد و الجهاز التنفسي	39.6	98	1.327	84.93	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
-	1.429	97	2.66	142.04	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
مادة سامة	447	---	4.75	315.33	BiCl <sub>3</sub>
مادة خطيرة قابلة للاشتعال	107	--	0.728	116.28	Et <sub>3</sub> SiH

(-): لا يوجد ، (--): غير محدد ، (---): مادة صلبة

## III-2-2- الأجهزة المستعملة:

- لوح تسخين مرفق بجهاز قياس الحرارة

- المبخر الدوار

- جهاز مطيافية تحت الحمراء IR

## - جهاز كروماتوغرافيا السريعة Flash Chromatographe

## III-3-3- طريقة العمل :

## III-3-1- التحضير العضوي :

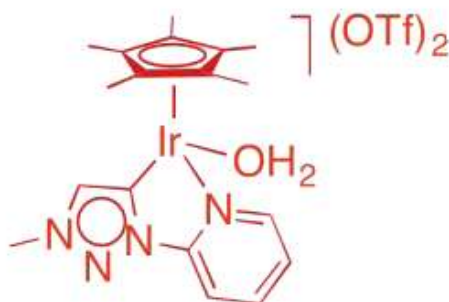
## III-3-1-1- التجربة الأولى :

- نقوم بتجهيز حمام مائي في درجة حرارة الغرفة ( $25^{\circ}\text{C}$ ) فوق لوح التسخين المرفق بجهاز قياس درجة الحرارة ونحرص على تثبيته عند هذه الدرجة
- نقوم بوضع الدورق الكروي ذو العنقين المثبت على الحامل في الحمام المائي ونضع فيه قضيب الرج (الشكل III-3) بوضوح تركيبة التجربة المستخدمة من أجل هذا العمل التطبيقي
- في الدورق نقوم بمزج 10 مل من المذيب (dichlorométhane) مع ( 0.212g-2 mmol ) من الكيتون (Acétophénone) مع ( 2.5mol% ) من اليود الجزيئي (iodine)
- نركب المكثفة في الدورق ونقوم بتثبيتها على الحامل ونشغل جهاز الرج المغناطيسي
- نتأكد من إغلاق الدورق ويكون العمل تحت النتروجين ( $\text{N}_2$ ) لكي لا يتعرض المزيج للهواء ثم نقوم بإضافة ( 0.390g-6mmol ) من PMHS قطرة فقطرة عبر العنق الثاني للدورق وننتبه عند الإضافة حيث يجب أن لا يتعرض المزيج للهواء عند هذه المرحلة
- نترك المزيج مع الرج للمدة المحددة 30 دقيقة
- نقوم بتخفيف المزيج الناتج في نهاية التفاعل بإضافة 10 مل من الماء المقطر ثم نقوم بعملية غسل المزيج المتحصل عليه بـ محلول  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [50].

## III-3-1-2- التجربة الثانية:

- نقوم بتجهيز حمام مائي في درجة حرارة الغرفة ( $25^{\circ}\text{C}$ ) فوق لوح التسخين المرفق بجهاز قياس درجة الحرارة ونحرص على تثبيته عند هذه الدرجة
- نقوم بوضع الدورق الكروي ذو العنقين المثبت على الحامل في الحمام المائي ونضع فيه قضيب الرج
- في الدورق نقوم بمزج 1 مل من المذيب (dichlorométhane) مع ( 5mmol ) من الكيتون (Acétophénone) مع ( 5umol ) من المحفز  $\text{A}_1$  (الشكل III-2)
- نركب المكثفة في الدورق ونقوم بتثبيتها على الحامل ونشغل جهاز الرج المغناطيسي
- نتأكد من إغلاق الدورق ويكون العمل تحت النتروجين ( $\text{N}_2$ ) لكي لا يتعرض المزيج للهواء ثم نقوم بإضافة ( 10mmol ) من  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  قطرة فقطرة عبر العنق الثاني للدورق وننتبه عند الإضافة حيث يجب أن لا يتعرض المزيج للهواء عند هذه المرحلة

- نترك المزيج مع الرج لمدة 5 دقائق [61].

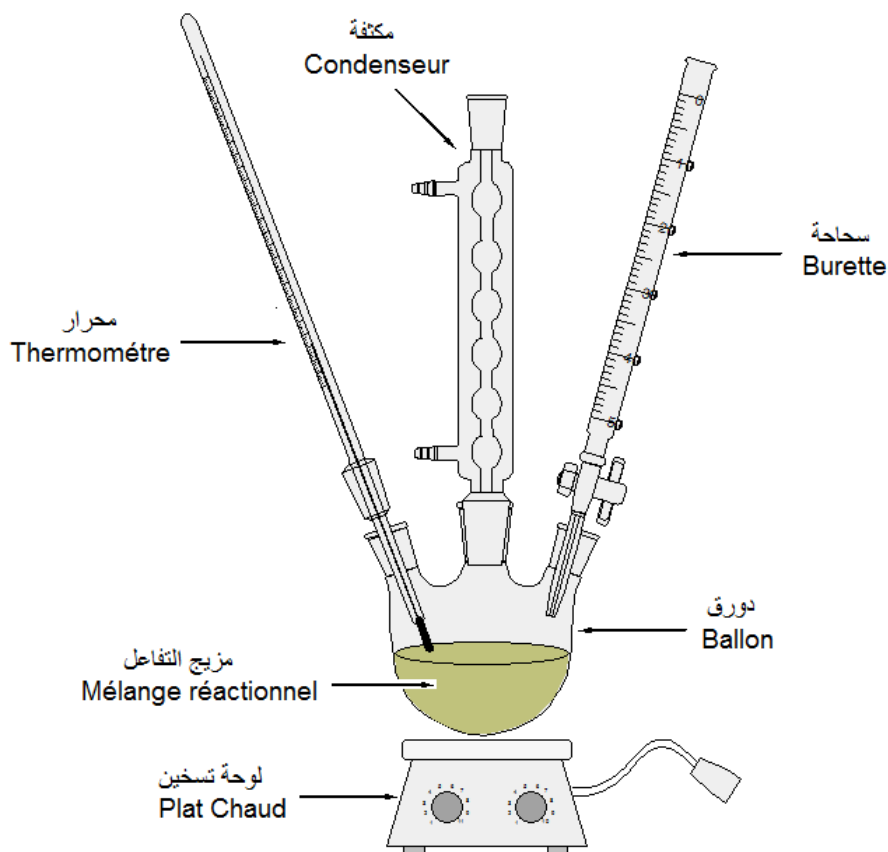


(الشكل III-2) صيغة المحفز A<sub>1</sub>

### III-3-1-3- التجربة الثالثة :

- نقوم بتجهيز حمام مائي في درجة حرارة الغرفة (25°C) فوق لوح التسخين المرفق بجهاز قياس درجة الحرارة ونحرص على تثبيته عند هذه الدرجة
- نقوم بوضع الدورق الكروي ذو العنقين المثبت على الحامل في الحمام المائي ونضع فيه قضيب الرج
- في الدورق نقوم بمزج 5 مل من المذيب (dichlorométhane) مع (2 mmol) من الكيتون (Acétophénone) مع (0.22 mmol) من كلوريد البيزموت (BiCl<sub>3</sub>)
- نركب المكثفة في الدورق ونقوم بتثبيتها على الحامل ونشغل جهاز الرج المغناطيسي
- نتأكد من إغلاق الدورق ويكون العمل تحت النتروجين (N<sub>2</sub>) لكي لا يتعرض المزيج للهواء ثم نقوم بإضافة (2.6 mmol) من Et<sub>3</sub>SiH قطرة قطرة عبر العنق الثاني للدورق وننتبه عند الإضافة حيث يجب أن لا يتعرض المزيج للهواء عند هذه المرحلة
- نترك المزيج مع الرج للمدة المحددة 20 ساعة [62].

نستخدم كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للتجارب الثلاثة وذلك من أجل التحقق من نقاوة المركب باستخدام أسينات الايثيل 1% في n-hexane كطور متحرك و الكيتون الابتدائي (Acétophénone) كشاهد ومن ثم نتحقق فيما إذا كانت هناك كمية من الكيتونات لم تتفاعل بعد وذلك بمقارنة قيم معامل الإعاقة R<sub>f</sub>



(الشكل III-3) تركيبية التجربة الخاصة بالتحضير العضوي

### III-3-2- الإستخلاص :

#### III-3-2-1- التجربة الأولى :

نقوم باستخلاص الايثر الناتج من الطور المائي بـ 15 مل من ثنائي كلورو الميثان  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  الذي يشكل الطور العضوي وتكرر هذه العملية مرتين على التوالي

#### III-3-2-2- التجربة الثانية :

نقوم باستخلاص الايثر الناتج من الطور المائي بـ 20 مل من ثنائي ايثيل ايثر ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) الذي يشكل الطور العضوي وتكرر هذه العملية 3 مرات على التوالي

#### III-3-2-3- التجربة الثالثة :

نقوم باستخلاص الايثر الناتج من الطور المائي بـ 20 مل من ثنائي ايثيل ايثر ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) الذي يشكل الطور العضوي وتكرر هذه العملية 3 مرات على التوالي

**III-3-3- التجفيف والترشيح :**

- نضيف كمية قليلة من هيدروكسيد الصوديوم اللامائي  $Na_2SO_4$  إلى الطور العضوي من أجل امتصاص قطرات الماء المتبقية من الطور المائي

- نقوم بترشيح الخليط باستخدام ورق الترشيح من أجل فصل هيدروكسيد الصوديوم وباقي الشوائب الفيزيائية

**III-3-4- الفصل بالمبخر الدوار :**

يتبخر ثنائي كلورو الميثان  $CH_2Cl_2$  عند  $40^\circ C$  تقريبا لذلك نقوم بتثبيت درجة حرارة الحمام المائي للمبخر الدوار عند هذه الدرجة لكي يتم تبخير المذيب من التجربة الأولى

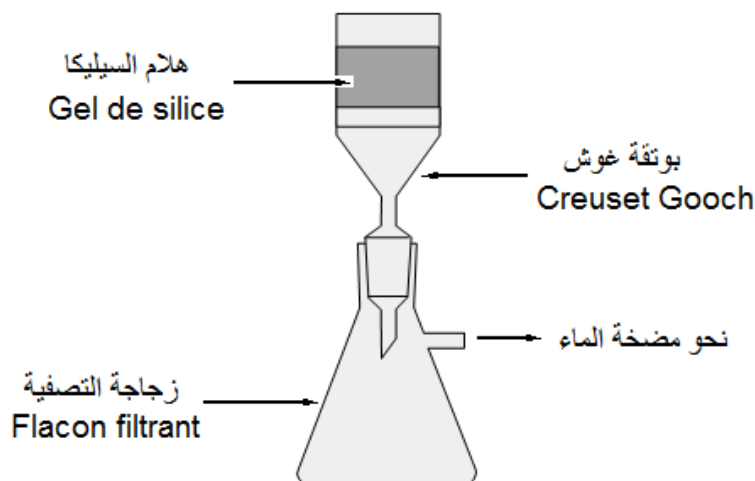
يتبخر ثنائي إيثيل إيثر  $Et_2O$  عند  $34.6^\circ C$  تقريبا لذلك نقوم بتثبيت درجة حرارة الحمام المائي للمبخر الدوار عند هذه الدرجة لكي يتم تبخير المذيب من التجربة الثالثة

**III-3-5- التنقية بالكروماتوغرافيا السريعة (Chromatographie Flash) :**

نلجأ إلى هذه الخطوة في حالة ما إذا وجدنا أن المادة غير نقية بعد التحقق عن طريق CCM أما إذا كانت المادة نقية فلا داعي إلى هذه الخطوة

تعتمد هذه الطريقة على نفس مبدأ كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة و كروماتوغرافيا العمود الكلاسيكي وهي طريقة سهلة وعملية للغاية حيث تستخدم لفصل وتنقية المواد التي تختلف في القطبية . الطور الساكن الذي يستخدم في هذه العملية هو هلام السيليكا بينما الطور المتحرك فهو عبارة عن المذيب العضوي الذي تذوب فيه المادة ، ومن أجل تنقية الايثر الناتج وفصله عن (Acétophénone) المتبقي قمنا باستخدام أسيتات الايثيل 1% في n- hexane كطور متحرك

تعتبر تركيبة الكروماتوغرافيا السريعة سهلة وبسيطة للغاية كما هو موضح في (الشكل III-4) حيث تتطلب بوتقة غوش مع دورق تفريغ ومضخة الماء ، بحيث أن لا يتجاوز طول البوتقة 55 ملم لأنها غير ضرورية وليست عملية أيضا .



(الشكل III-4) تركيبة كروماتوغرافيا السريعة Chromatographie flash

نقوم بتلييد هلام السيليكا داخل البوتقة . (جدول III-2) يبين الأبعاد اللازمة بالإضافة إلى كمية السيليكا وكتلة العينة وحجم المذيب المستخدم [63].

جدول III-2- توضيح الأبعاد اللازمة بالإضافة إلى كمية السيليكا و كتلة العينة و حجم المذيب المستخدم

حجم المذيب (ml)	كتلة العينة (g)	هلام السيليكا		
		القطر (mm)	الارتفاع (mm)	الكتلة (g)
10-15	0.15-0.5	30	45	15
15-20	0.5-3	40	50	30
20-50	2-15	70	55	100

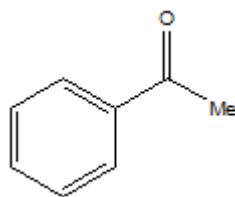
### III-3-6- التحليل الطيفي باستعمال جهاز IR , $RMN^1H$ و $RMN^{13}C$ :

نتحقق من نجاح عملية الإرجاع عن طريق ملاحظة اختفاء الوظيفة الكيتونية ( $C=O$ ) وظهور وظيفة الايثر على طيف الأشعة تحت الحمراء IR

ثم نتحقق من البنية الفراغية للمركب الناتج عن طريق التحليل الطيفي  $RMN^1H$  و  $RMN^{13}C$  .

### III-4- مراحل الدراسة :

يتم إرجاع مركب الأسيتوفينون ( $Acétophénone$ ) (الشكل III-5) في شروط مختلفة من العامل المرجع و المحفز و زمن التفاعل من أجل تحديد الشروط المثلى لهذا التفاعل

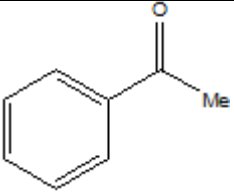


### (الشكل III-5) مركب الأسيتوفينون Acétophénone

قمنا بدراسة 3 تجارب تختلف في العامل المرجع و المحفز و زمن التفاعل باستخدام نفس المذيب في كل التجارب ألا و هو ثنائي كلورو ميثان ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (جدول III-3) يبين جميع التجارب المبرمجة و شروط كل تجربة

مما يستحق الذكر في هذه المرحلة أنه بعد أن يتم التأكد من نقاوة الناتج بطرق الكروماتوغرافيا المذكورة أعلاه والتحقق من نجاح عملية الإرجاع عن طريق تحليل الأشعة ما تحت الحمراء IR والرنين النووي المغناطيسي  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  ,  $\text{RMN}^1\text{H}$  في أول تجربة ، ثم نقوم بمقارنته بالمركبات الناتجة في التجارب الأخرى عن طريق كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM ولا داعي لاستخدام طرق التحليل الطيفي في كل تجربة .

جدول III-3- جميع التجارب المبرمجة و شروط كل تجربة

رقم التجربة	الركازة	المذيب (ml) $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	العامل المرجع	المحفز	زمن التفاعل (min)
1	 Acétophénone	10	PMHS	$\text{I}_2$	30
2		1	$\text{Ph}_2\text{SiH}_2$	$\text{A}_1$	5
3		5	$\text{Et}_3\text{SiH}$	$\text{BiCl}_3$	1200

### III-5- نتائج و المناقشة :

كما ذكرنا سابقا أنه تم دراسة 3 تفاعلات إرجاع الأسيتوفينون باستخدام 3 أنظمة مختلفة في مدة زمنية مختلفة حسب كل تفاعل مما أدى إلى إعطاء مردود مختلف في كل تجربة (جدول III-4)

## جدول III-4- نتائج مردود إرجاع الأستيتوفينون في 3 تجارب

رقم التجربة	المذيب CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ml)	النظام		زمن التفاعل (min)	مردود التفاعل (%)	المرجع
		العامل المرجع	المحفز			
1	10	PMHS	I <sub>2</sub>	30	85	[50]
2	1	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	5	30	[61]
3	5	Et <sub>3</sub> SiH	BiCl <sub>3</sub>	1200	Trace	[62]

و عند تحليل نتائج طيف لمركب Di-2-Phenethyl ether الناتج عن إرجاع الأستيتوفينون بمردود 85% بالنسبة لطيف الأشعة ما تحت الحمراء IR(KBr), Liquid نلاحظ ظهور عصابات الامتصاص على مستوى

$$\nu 2923, 1618, 1218, 771 \text{ cm}^{-1}$$

و بالنسبة لطيف البروتون له (RMN<sup>1</sup>H) (200MHz, CDCl<sub>3</sub>) الملحق 5 نلاحظ ظهور القمم

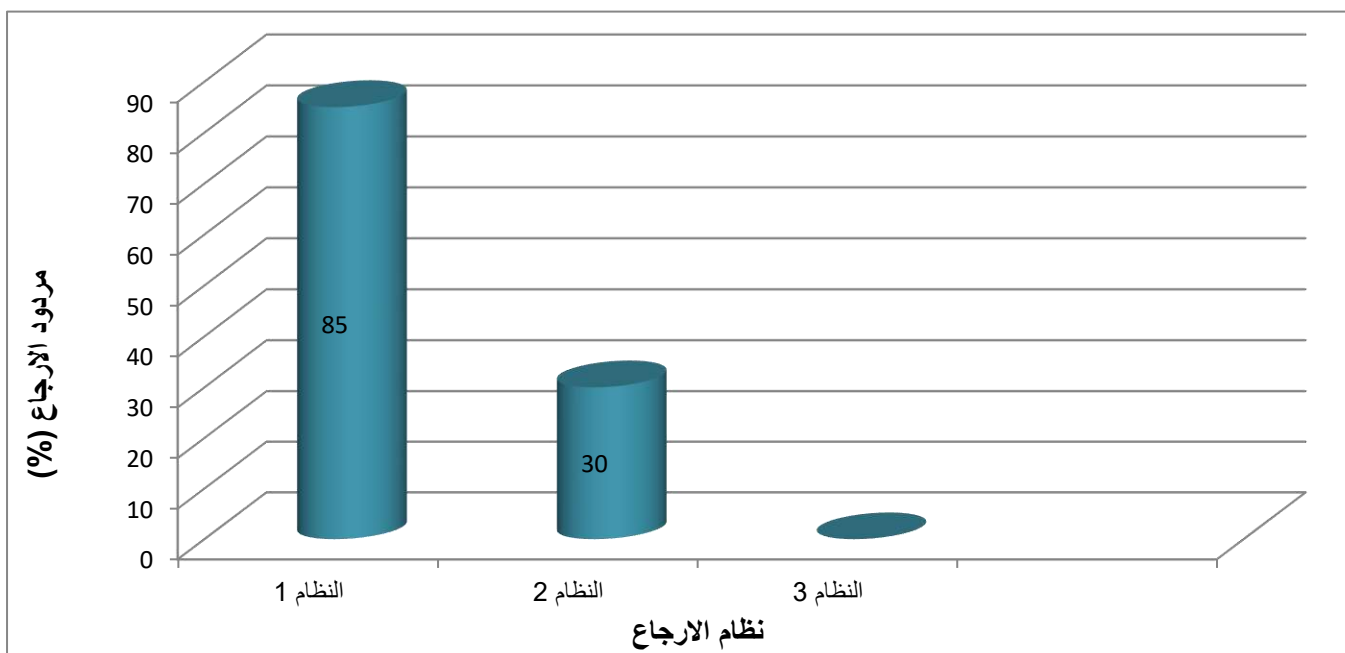
$$\delta (\text{ppm}) = 1.49 (\text{d}, j = 7.0\text{Hz}, -\text{CHCH}_3, 6\text{H}), 4.30 (\text{q}, j = 7.0\text{Hz}, -\text{CHCH}_3, 2\text{H}), 7.19 (\text{m}, \text{Ar}-\text{H}, 10\text{H})$$

بالنسبة لطيف الكربون 13 له (RMN<sup>13</sup>C) (50MHz, CDCl<sub>3</sub>) الملحق 6 نلاحظ ظهور القمم

$$\delta (\text{ppm}) = 23.2 (-\text{CHCH}_3), 72.2 (-\text{CHCH}_3), 127.6 (-\text{CH}-\text{Ar}), 128.4 (-\text{CH}-\text{Ar}), 137.2 (\text{C}-\text{Ar})$$

من أجل توضيح و مقارنة النتائج المبينة في جدول III-4 تم رسم أعمدة بيانية التي توضح التغير في قيم المردود لكل نظام مرجع





النظام 1 : PMHS /I<sub>2</sub> ، النظام 2 : Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>/C<sub>1</sub> ، النظام 3 : Et<sub>3</sub>SiH/BiCl<sub>3</sub>

(الشكل III-6) أعمدة بيانية تمثل مردود الإرجاع بالنسبة لكل نظام

من خلال مقارنة قيم مردود تفاعل إرجاع أسيتوفينون للتجارب الثلاثة الموضحة على شكل أعمدة بيانية (الشكل III-6) فإنه يمكن ملاحظة أن النظام 1 (PMHS/I<sub>2</sub>) أعطى مردود تفاعل يساوي إلى 85% والذي يمثل أعلى مردود

### III-6- ملخص نتائج التجارب الثلاثة :

حسب النتائج السابقة للتجارب الثلاثة لتفاعل إرجاع الأسيتوفينون باستخدام أنظمة إرجاع مختلفة وجدنا أن أفضل نظام الذي يكون فيه مردود جيد هو النظام 1

جدول III-5- الشروط المثلى لإرجاع الأسيتوفينون

الثابت (المحدد من التجارب)	المتغير (الشرط)
PMHS	العامل المرجع
I <sub>2</sub>	العامل المحفز
30	زمن التفاعل (دقائق)

**خلاصة الفصل :**

حسب النتائج المتحصل عليها و الموضحة في هذا الفصل فإنه يمكن أن نلخص أهم النتائج في ما يلي

- مركب البولي ميثيل هيدروسيلوكسان PMHS ذو فعالية عالية في إرجاع الكيتونات في وجود اليود الجزيئي  $I_2$  الصلب كعامل محفز بمردود يصل إلى 85%
- درجة الحرارة المناسبة لهذا التفاعل هي درجة حرارة الغرفة  $25\text{ C}^\circ$
- الزمن اللازم لهذا التفاعل هو 30 min
- المذيب المستخدم في هذا التفاعل هو ثنائي كلورو ميثان  $CH_2Cl_2$

الخاتمة

## الخاتمة

انطلاقاً من الدراسات السابقة التي تطرقنا إليها والمتمثلة في إرجاع الوظيفة الكيتونية بواسطة النظام المرجع (PMHS) مع عوامل محفزة أخرى مختلفة ، أنجزنا هذا العمل والذي يتمثل في إرجاع مركب الأسيتوفينون Acétophénone بنفس نظام الإرجاع السابق إلى الايثر المتناظر المتمثل في di-2-phenethyl ether .

لقد تمكنا من إثبات فعالية (PMHS) بمساعدة الـ ( $I_2$ ) في إرجاع الكيتونات للايثرات المتناظرة وذلك بإجراء دراسة مقارنة بين أعمال تطبيقية سابقة التي تتطرق لإرجاع الأسيتوفينون إلى ايثر متناظر . وبالنسبة للشروط المختارة في هذا العمل العامل المرجع والعامل المحفز وزمن التفاعل ، ومن أهم النتائج التي توصلنا إليها بعد هذه الدراسة هي أن (PMHS) ذو فاعلية عالية في إرجاع الكيتونات بمرود يصل إلى 85 % في وجود العامل المحفز ( $I_2$ ) ، حيث كانت درجة الحرارة المناسبة لهذا التفاعل هي درجة حرارة الغرفة  $25^\circ\text{C}$  أما بالنسبة للمذيب المستعمل هو ثنائي كلور الميثان وفي زمن 30 دقيقة .

وفي الأخير يبقى أملنا في أن يتواصل البحث العلمي في هذا المجال وخاصة على العامل المرجع (PMHS) لما له من مميزات وخصائص تمكن من إجراء تفاعلات الإرجاع في أمان وبسهولة ، حيث مزال هذا العامل حديث مقارنة بالعوامل المرجعة الأخرى ، ويمكن أيضاً دراسة فاعليته في تفاعلات أخرى من غير الإرجاع .

المراجع

### المراجع باللغة الأجنبية

1. Stéphane Girouard , Danielle Lapierre, Claudio Marrano, Chimie organique 1. Julie Fortin et Marie Victoire Martin , 2<sup>o</sup> trimestre ,Canada : 2013,ISBN:978-2-7650-3356-1
2. Daniel R. Bloch , Organic chemistry demystified ,Mc Graw-Hill Companies,USA: 2006, 0-07-148710-7.
3. William H.Brown , Brent. L, Organic chemistry. Mary Finch, USA: 2013, INSS-13:978-1-133-95284-8
5. Stoddart, D. A. L. J. F., Weber, F. V. E., Liotta, C. L., Goldberg, I., Gianni, C. H. B. M. H., Samorí, G. G. B., ... & Block, E. Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and their Sulphur Analogues (1981): Supplement E: Part, Volume.
6. Mandal, S., Mandal, S., Ghosh, S. K., Sar, P., Ghosh, A., Saha, R., & Saha, B. (2016). A review on the advancement of ether synthesis from organic solvent to water. RSC advances, 6(73), 69605-69614.
7. Ogawa, T., Inoue, N., Shikada, T., & Ohno, Y. (2003). Direct dimethyl ether synthesis. Journal of natural gas chemistry, 12(4), 219-227.
8. Fuhrmann, E., & Talbiersky, J. (2005). Synthesis of alkyl aryl ethers by catalytic Williamson ether synthesis with weak alkylation agents. Organic process research & development, 9(2), 206-211.
9. HAMADA, Y., KATO, N., KAKAMU, Y., & SHIOIRI, T. (1981). A Resin-promoted Williamson's Alkyl Aryl Ether Synthesis. Methylation of 2-tert-Butyl-5-methylphenol with Methyl Chloride. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 29(8), 2246-2250.
10. Corma, A., & Renz, M. (2007). A General Method for the Preparation of Ethers Using Water-Resistant Solid Lewis Acids. Angewandte Chemie International Edition, 46(1-2), 298-300.
11. Verevkin, S. P., & Heintz, A. (2001). Chemical equilibria study of the reacting system of the alkyl cumyl ether synthesis from n-alkanols and  $\alpha$ -methylstyrene. Journal of Chemical & Engineering Data, 46(1), 41-46.
12. Buck, E., Song, Z. J., Tschäen, D., Dormer, P. G., Volante, R. P., & Reider, P. J. (2002). Ullmann diaryl ether synthesis: Rate acceleration by 2, 2, 6, 6-tetramethylheptane-3, 5-dione. Organic Letters, 4(9), 1623-1626.
13. Winterheimer, D. J., Shade, R. E., & Merlic, C. A. (2010). Methods for vinyl ether synthesis. Synthesis, 2010(15), 2497-2511

14. Aricò, F., Tundo, P., Maranzana, A., & Tonachini, G. (2012). Synthesis of five-membered cyclic ethers by reaction of 1, 4-Diols with dimethyl carbonate. *ChemSusChem*, 5(8), 1578-1586.
15. Carato, P., Laconde, G., Ladjel, C., Depreux, P., & Hénichart, J. P. (2002). A new mild and rapid deprotecting method for aryl cyclohex-2-en-1-yl ethers to phenols. *Tetrahedron letters*, 43(37), 6533-6535
16. Alper, H., & Huang, C. C. (1973). Group VI metal carbonyl catalyzed reaction of ethers and acid halides. *The Journal of Organic Chemistry*, 38(1), 64-71.
17. Babu, D., VinayáBharadwaj, T., & BhujangaáRao, C. (2014). Synthesis of n-alkyl terminal halohydrin esters from acid halides and cyclic ethers or thioethers under solvent-and catalyst-free conditions. *RSC Advances*, 4(94), 51991-51994.
18. G.Patrick. *Organic chemistry (Second edition)*, 2004, BIOS Scientific, UK.
19. Bonollo, S., Lanari, D., & Vaccaro, L. (2011). Ring-Opening of Epoxides in water. *European Journal of Organic Chemistry*, 2011(14), 2587-2598.
20. Mandal, A. K., Soni, N. R., & Ratnam, K. R. (1985). Boron trifluoride etherate/iodide ion as a mild, convenient and regioselective ether cleaving reagent. *Synthesis*, 1985(03), 274-275.
21. Node, M., Nishide, K., Sai, M., Ichikawa, K., Fuji, K., & Fujita, E. (1979). Aluminium halide-thiol system: a useful reagent for demethylation of aliphatic and aromatic methyl ethers and demethylenation of methylenedioxy compounds. *Chemistry Letters*, 8(1), 97-98.
22. Bartoli, G., Bosco, M., Locatelli, M., Marcantoni, E., Melchiorre, P., & Sambri, L. (2005). Unusual and unexpected reactivity of t-butyl dicarbonate (Boc<sub>2</sub>O) with alcohols in the presence of magnesium perchlorate. A new and general route to t-butyl ethers. *Organic letters*, 7(3), 427-430.
23. Bailey, W. F., England, M. D., Mealy, M. J., Thongsornkleeb, C., & Teng, L. (2000). Facile O-Deallylation of Allyl Ethers via SN<sub>2</sub> 'Reaction with tert-Butyllithium. *Organic Letters*, 2(4), 489-491.
24. Zoubida Taleb, Mémoire de Magister, 2009, UNIVERSITE D 'ORAN. ES-SENIA
25. Sun, J., Yang, G., Yoneyama, Y., & Tsubaki, N. (2014). Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis. *ACS Catalysis*, 4(10), 3346-3356
26. Wu, D., Hernandez, W. Y., Zhang, S., Vovk, E. I., Zhou, X., Yang, Y., ... & Ordomsky, V. V. (2019). In situ generation of Brønsted acidity in the Pd-I bifunctional catalysts for selective reductive etherification of carbonyl compounds under mild conditions. *ACS Catalysis*, 9(4), 2940-2948.
27. Ullmann's , *Encyclopedia of industrial chemistry* , Germany : 2012

28. T.W.Graham solomons , Craig B. Fryhle, Organic chemistry, John wiley & Sons ,INC, USA: 2011 ,ISBN 978-0-470-40141-5.
30. C.Vollhardt, N.E.Schore .*Traité de chimie organique* (1999) p294-295
31. F.A.Cary et R.J.Sundberg .*Chimie organique* , tome 2, 3<sup>éd</sup> DeBoeck Paris,(1997).p 219-269
32. A.Kirrmann, J.Cantacuzen et P.Duhamel, *Chimie organique* tome 1,OPU.ALGER ,(1984)
34. Lawrence, N. J., Drew, M. D., & Bushell, S. M. (1999). Polymethylhydrosiloxane: a versatile reducing agent for organic synthesis. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (23), 3381-3391
35. Chandrasekhar, S., Chandrashekar, G., Babu, B. N., Vijeender, K., & Reddy, K. V. (2004). Reductive etherification of carbonyl compounds with alkyl trimethylsilylethers using polymethylhydrosiloxane (PMHS) and catalytic B (C6F5) 3. *Tetrahedron letters*, 45(28), 5497-5499.
36. Sauer, R. O., Scheiber, W. J., & Brewer, S. D. (1946). Derivatives of the methylchlorosilanes. V. Polysiloxanes from methyldichlorosilane. *Journal of the American Chemical Society*, 68(6), 962-963
37. Rahaim, R. J., & Maleczka, R. E. (2005). Pd-catalyzed silicon hydride reductions of aromatic and aliphatic nitro groups. *Organic letters*, 7(22), 5087-5090
38. D., Nishikawa, Sakae, R., Miki, Y., Hirano, K., & Miura, M. (2016). Copper-Catalyzed Regioselective Ring-Opening Hydroamination of Methylene cyclopropanes. *The Journal of organic chemistry*, 81(24), 12128-12134.
39. C. Chuit, R. J. P. Corriu, R. Perz and C. Reyé. *Synthesis*. (1982) p 981
40. Y. Kobayashi, E. Takahisi, M. Nakano and K. Watatani, *Tetrahedron* . (1997) 53 p 1627.
41. M.D.Drew.Nicholas J.Lawrence, David Fontaine. L.Sehkri .*SYNLETT* (1997) p 989-991
42. T., Mizuta, Sakaguchi, S., & Ishii, Y. (2005). Catalytic reductive alkylation of secondary amine with aldehyde and silane by an iridium compound. *The Journal of organic chemistry*, 70(6), 2195-2199.
43. J., Lipowitz, & Bowman, S. A. (1973). Use of polymethylhydrosiloxane as a selective, neutral reducing agent for aldehydes, ketones, olefins, and aromatic nitro compounds. *The Journal of Organic Chemistry*, 38(1), 162-165.
44. Lawrence, N. J., & Bushell, S. M. (2000). An efficient protocol for the reduction of ketones with tin (II) complexes and PMHS. *Tetrahedron Letters*, 41(22), 4507-4512.
45. Breeden, S. W., & Lawrence, N. J. (1994). Reduction of Carboxylic Esters and Acids by Polymethylhydrosiloxane catalysed by Titanium and Zirconium alkoxides. *Synlett*, 1994(10), 833-835



46. S. C., Berk, Kreutzer, K. A., & Buchwald, S. L. (1991). A catalytic method for the reduction of esters to alcohols. *Journal of the American Chemical Society*, 113(13), 5093-5095
47. Verdaguer, X., Hansen, M. C., Berk, S. C., & Buchwald, S. L. (1997). Titanocene-catalyzed reduction of lactones to lactols. *The Journal of organic chemistry*, 62(24), 8522-8528
48. Maleczka Jr, R. E., Rahaim Jr, R. J., & Teixeira, R. R. (2002). Palladium-catalyzed hydrodehalogenations by fluoride activated polymethylhydrosiloxane. *Tetrahedron letters*, 43(39), 7087-7090.
49. Ireland, T., Fontanet, F., & Tchao, G. G. (2004). Identification of new catalysts for the asymmetric reduction of imines into chiral amines with polymethylhydrosiloxane using high-throughput screening. *Tetrahedron Letters*, 45(22), 4383-4387.
50. Yadav, J. S., Reddy, B. S., Shankar, K. S., & Swamy, T. (2010). The reductive etherification of carbonyl compounds using polymethylhydrosiloxane activated by molecular iodine. *Tetrahedron Letters*, 51(1), 46-48.
51. Sakai, N., Usui, Y., Moriya, T., Ikeda, R., & Konakahara, T. (2012). One-Pot Sequential Synthesis of Ethers from an Aliphatic Carboxylic Acid and an Alcohol by Indium-Catalyzed Deoxygenation of an Ester. *European Journal of Organic Chemistry*, 2012(24), 4603-4608.
52. Wada, M., Nagayama, S., Mizutani, K., Hiroi, R., & Miyoshi, N. (2002). Bismuth trichloride catalyzed efficient reductive etherification of carbonyl compounds with alcohols: a novel method for preparation of symmetrical and unsymmetrical ethers. *Chemistry letters*, 31(2), 248-249.
53. Zhang, Y. J., Dayoub, W., Chen, G. R., & Lemaire, M. (2012). Copper (II) triflate-catalyzed reduction of carboxylic acids to alcohols and reductive etherification of carbonyl compounds. *Tetrahedron*, 68(36), 7400-7407.
54. Postema, M. H. (1992). Recent developments in the synthesis of C-glycosides. *Tetrahedron*, 48(40), 8545-8599.
55. Doyle, M. P., DeBruyn, D. J., Donnelly, S. J., Kooistra, D. A., Odubela, A. A., West, C. T., & Zonnebelt, S. M. (1974). Silane reductions in acidic media. III. Reductions of aldehydes and ketones to alcohols and alcohol derivatives. General syntheses of alcohols, symmetrical ethers, carboxylate esters and acetamides. *The Journal of Organic Chemistry*, 39(18), 2740-2747.
56. Iwanami, K., Yano, K., & Oriyama, T. (2007). Iron (III) chloride-catalyzed reductive etherification of carbonyl compounds with alcohols. *Chemistry letters*, 36(1), 38-39.
57. Doyle, M. P., & West, C. T. (1975). Silane reductions in acidic media. IV. Reductions of alkyl-substituted cyclohexanones by mono-, di-, and trialkylsilanes. Stereochemistry of alcohol and ether formation. *The Journal of Organic Chemistry*, 40(26), 3821-3829.

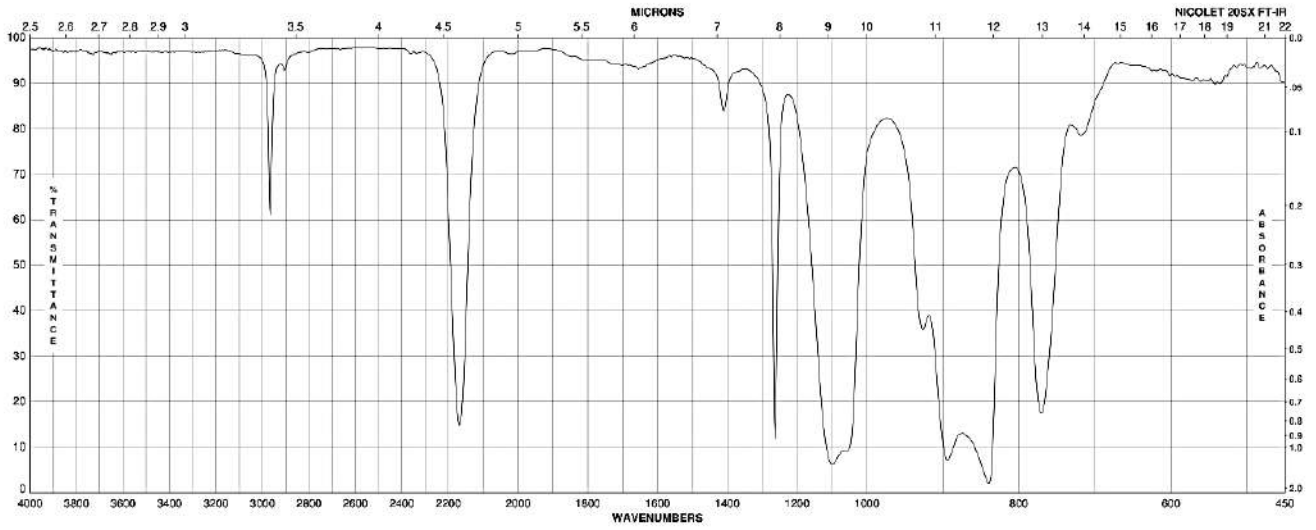
58. Doyle, M. P., DeBruyn, D. J., & Kooistra, D. A. (1972). Silane reductions in acidic media. I. Reduction of aldehydes and ketones in alcoholic acidic media. General synthesis of ethers. *Journal of the American Chemical Society*, 94(10), 3659-3661.
59. Kikugawa, Y. (1979). A NEW SYNTHESIS OF ETHERS BY THE REDUCTION OF ALDEHYDES WITH PYRIDINE-BORANE IN TRIFLUOROACETIC ACID. *Chemistry Letters*, 8(4), 415-418.
60. Olah, G. A., Yamato, T., Iyer, P. S., & Prakash, G. S. (1986). Catalysis by solid super acids. 20. Nafion-H catalyzed reductive cleavage of acetals and ketals to ethers with triethylsilane. *The Journal of Organic Chemistry*, 51(14), 2826-2828.
61. Petronilho, A., Vivancos, A., & Albrecht, M. (2017). Ether formation through reductive coupling of ketones or aldehydes catalyzed by a mesoionic carbene iridium complex. *Catalysis science & technology*, 7(23), 5766-5774.
62. Wada, M., Nagayama, S., Mizutani, K., Hiroi, R., & Miyoshi, N. (2002). Bismuth trichloride catalyzed efficient reductive etherification of carbonyl compounds with alcohols: a novel method for preparation of symmetrical and unsymmetrical ethers. *Chemistry letters*, 31(2), 248-249.
63. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith and A. R. Tatchell, Textbook of: Practical organig Chemistry , New york: Longman scintific & technical, 1989.

### المراجع باللغة العربية

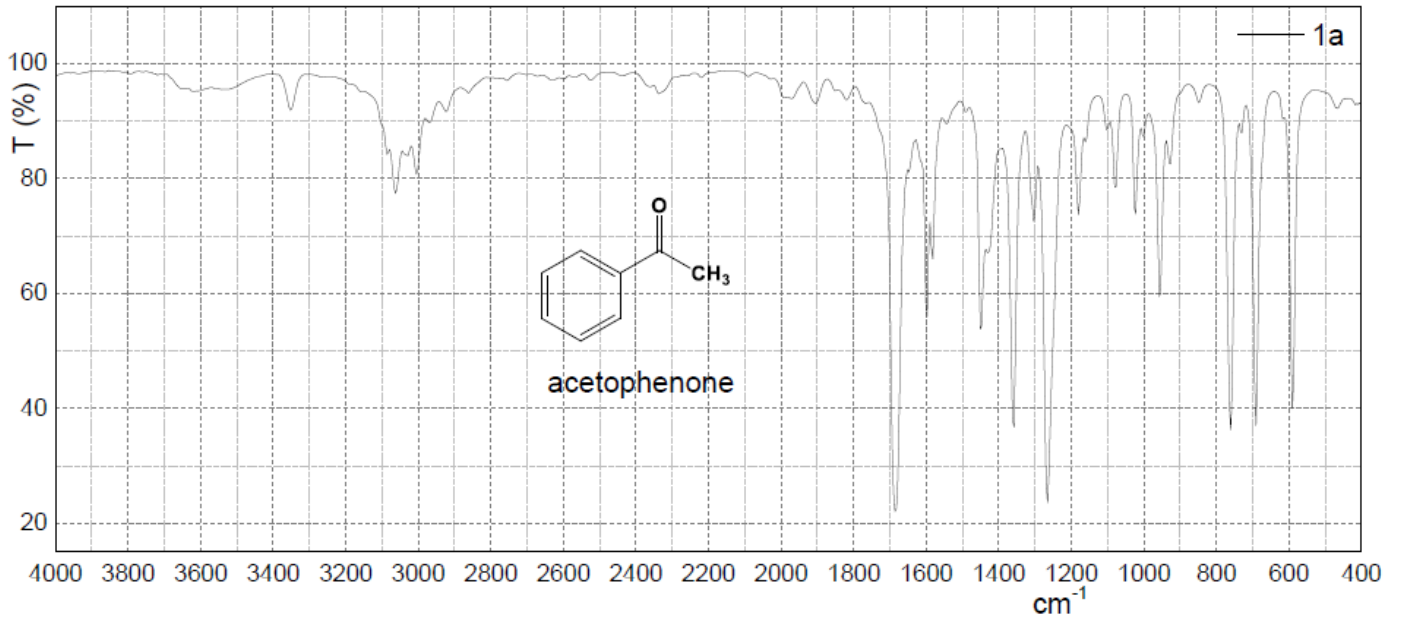
4. و. غالب محمد , و. محمد السعيطي , أسس الكيمياء العضوية. دار الكتب الوطنية, بنغازي ليبيا :2008.
29. كيمياء وتكنولوجيا التخليق العضوي الأساسي والبتروكيميائي (الجزء الثاني) ن.ن ليبيد ف ترجمة الدكتور عيسى مسوح (دار مير موسكو) 1978 ص312 .
33. الكيمياء العضوية (الجزء الثاني) ستانلي. هـ. باين ، جيمس ب. هندريكسون، دونالد. ج. كرام، جورج. س. هاموند. دار ماكجرو هيل (ISBN-07-066476-5) ص660 .

الملاحق

ملحق 1 طيف الأشعة ما تحت الحمراء لمركب البولي ميثيل هيدروسيلوكسان (PMHS) من طرف مؤسسة Sigma-Aldrich

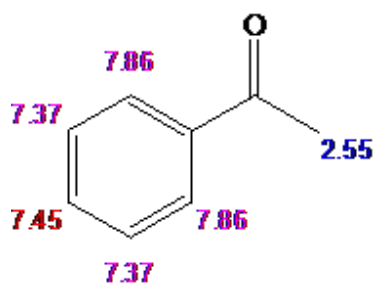


ملحق 2 طيف الأشعة ما تحت الحمراء لمركب الأسيتوفينون Acétophénone

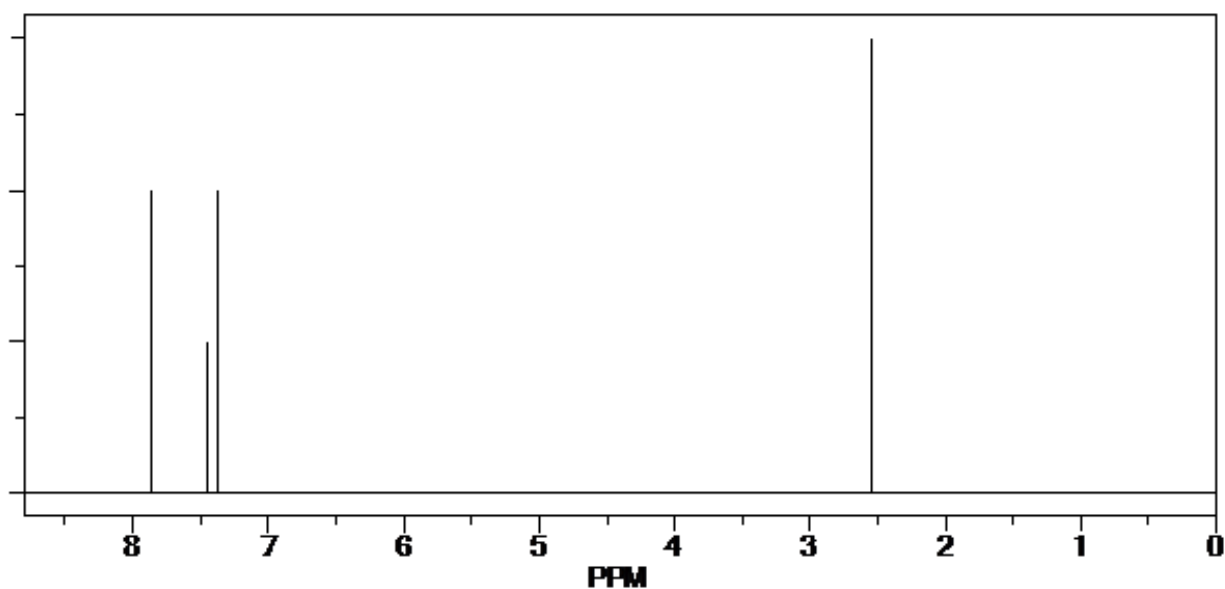


الملحق 3 طيف  $RMN^1H$  النظري لمركب Acétophénone (محاكات باستخدام برنامج ChemDraw)

### Chem $RMN^1H$ Estimation



Estimation Quality : good , medium , rough .

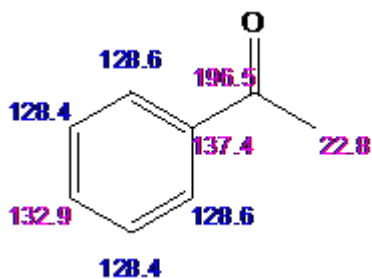


#### Protocol of the $H-1$ NMR Prediction:

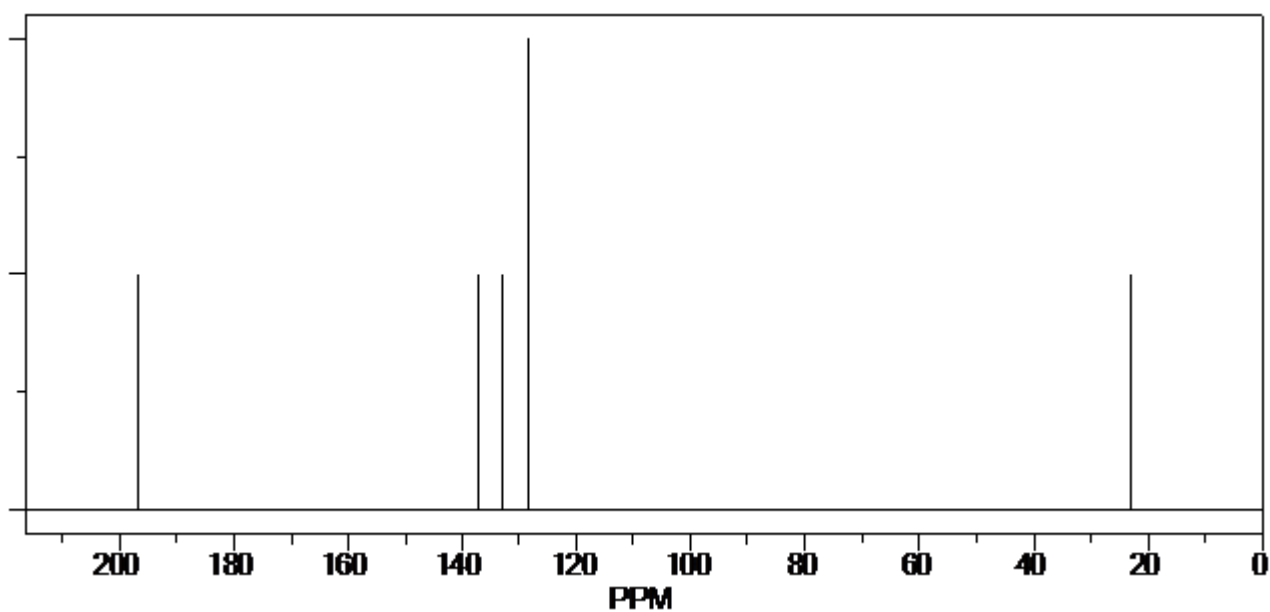
Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH	7.37	7.26	1-benzene
		0.11	1 -C(=O)C
CH	7.45	7.26	1-benzene
		0.19	1 -C(=O)C
CH	7.37	7.26	1-benzene
		0.11	1 -C(=O)C
CH	7.86	7.26	1-benzene
		0.60	1 -C(=O)C
CH	7.86	7.26	1-benzene
		0.60	1 -C(=O)C
CH3	2.55	0.86	methyl
		1.69	1 alpha -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1

الملحق 4 طيف  $RMN^{13}C$  النظري لمركب Acétophénone (محاكات باستعمال برنامج ChemDraw)

### Chem $RMN^{13}C$ Estimation



Estimation Quality : good , medium , rough .

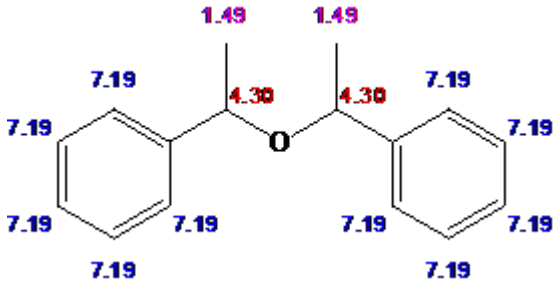


#### Protocol of the C-13 NMR Prediction:

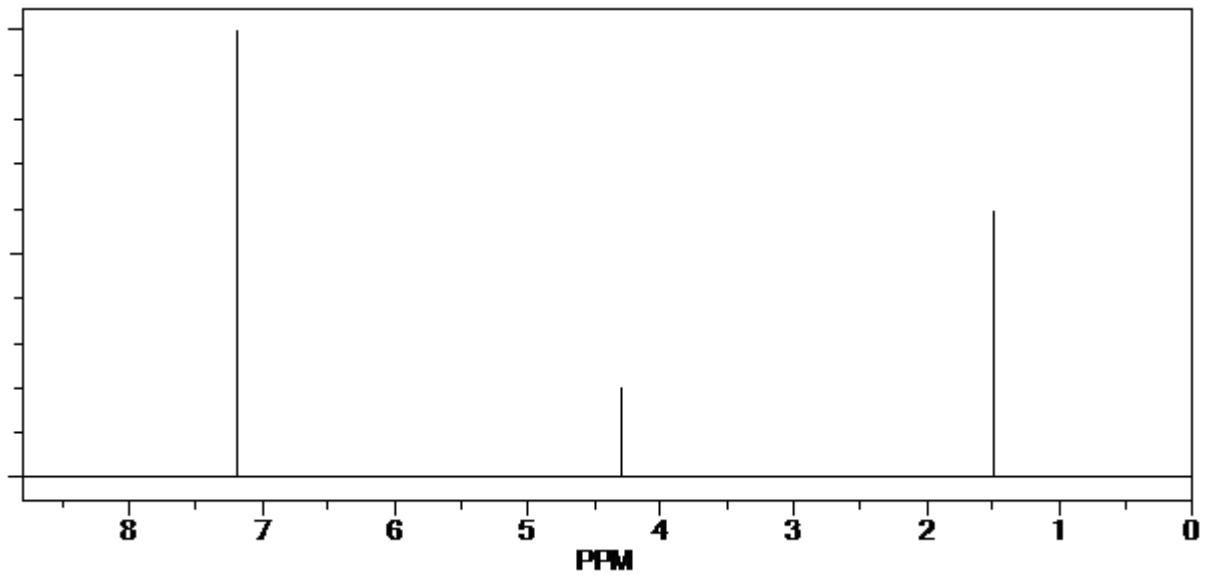
Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH	128.4	128.5	1-benzene
		-0.1	1 -C(=O)-C
CH	132.9	128.5	1-benzene
		4.4	1 -C(=O)-C
CH	128.4	128.5	1-benzene
		-0.1	1 -C(=O)-C
CH	128.6	128.5	1-benzene
		0.1	1 -C(=O)-C
C	137.4	128.5	1-benzene
		8.9	1 -C(=O)-C
CH	128.6	128.5	1-benzene
		0.1	1 -C(=O)-C
C	196.5	193.0	1-carbonyl
		-3.0	1 -1:C*C*C*C*C*1
		6.5	1 -C
CH3	22.8	-2.3	aliphatic
		29.3	1 alpha -C(=O)-C
		-4.2	2 gamma -C*C

الملحق 5 طيف  $RMN^1H$  النظري لمركب Di-2-phenethyl ether (محاكات باستعمال برنامج (ChemDraw

### Chem $RMN^1H$ Estimation



Estimation Quality : good , medium , rough .



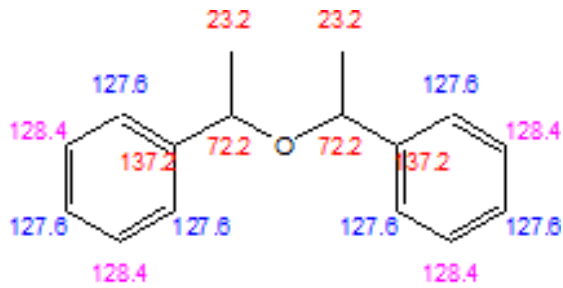


## Protocol of the H-1 NMR Prediction:

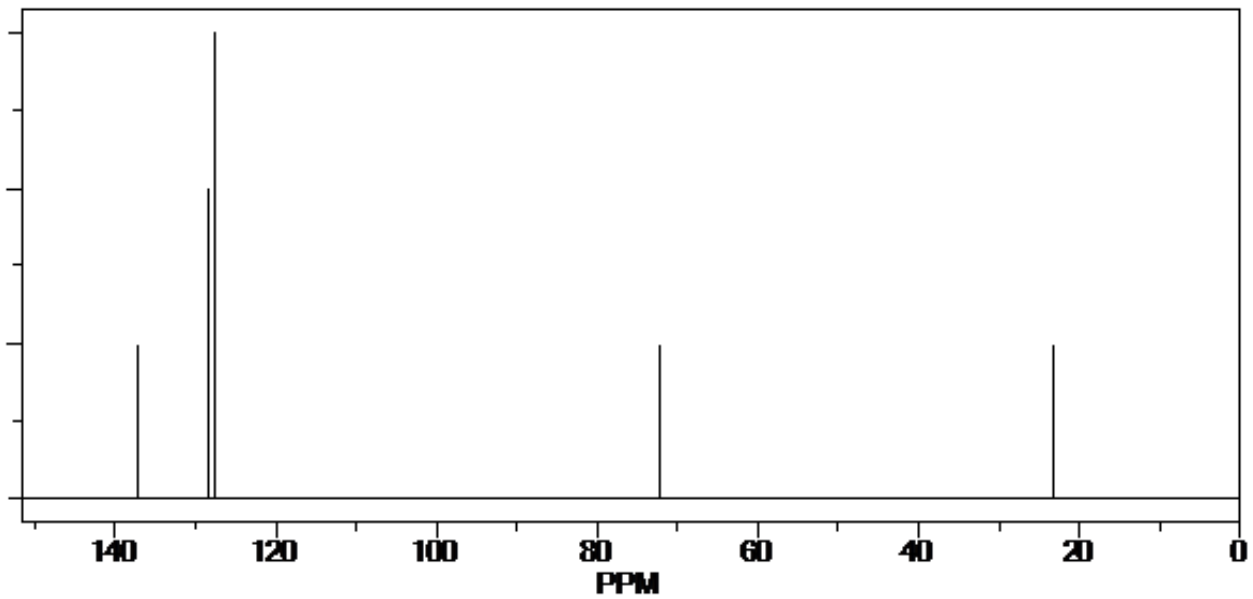
Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH	7.19	7.26	1-benzene
		-0.07	1 -C-O
CH	7.19	7.26	1-benzene
		-0.07	1 -C-O
CH	7.19	7.26	1-benzene
		-0.07	1 -C-O
CH	7.19	7.26	1-benzene
		-0.07	1 -C-O
CH	4.30	1.50	methine
		0.17	1 alpha -C
		1.28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*C*1
		1.35	1 alpha -O-C
CH	4.30	1.50	methine
		0.17	1 alpha -C
		1.28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*C*1
		1.35	1 alpha -O-C
CH	7.19	7.26	1-benzene
		-0.07	1 -C-O
CH	7.19	7.26	1-benzene
		-0.07	1 -C-O
CH	7.19	7.26	1-benzene
		-0.07	1 -C-O
CH	7.19	7.26	1-benzene
		-0.07	1 -C-O
CH	7.19	7.26	1-benzene
		-0.07	1 -C-O
CH3	1.49	0.86	methyl
		0.38	1 beta -1:C*C*C*C*C*C*1
		0.25	1 beta -O-C
CH3	1.49	0.86	methyl
		0.38	1 beta -1:C*C*C*C*C*C*1
		0.25	1 beta -O-C

الملحق 6 طيف  $^{13}\text{C}$  RMN النظري لمركب Di-2-phenethyl ether (محاكات باستعمال برنامج ChemDraw)

Chem RMN $^{13}\text{C}$  Estimation



Estimation Quality : good , medium , rough .



## Protocol of the C-13 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH	128.4	128.5 -0.1	1-benzene 1 -C-O-C
CH	127.6	128.5 -0.9	1-benzene 1 -C-O-C
CH	128.4	128.5 -0.1	1-benzene 1 -C-O-C
CH	127.6	128.5 -0.9	1-benzene 1 -C-O-C
C	137.2	128.5 8.7	1-benzene 1 -C-O-C
CH	127.6	128.5 -0.9	1-benzene 1 -C-O-C
CH	72.2	-2.3 24.3 9.1 49.0 9.4 -2.6 -2.5 -12.2	aliphatic 1 alpha -1:C*C*C*C*C*C*1 1 alpha -C 1 alpha -O 1 beta -C 1 gamma -1:C*C*C*C*C*C*1 1 gamma -C steric corrections
CH	72.2	-2.3 24.3 9.1 49.0 9.4 -2.6 -2.5 -12.2	aliphatic 1 alpha -1:C*C*C*C*C*C*1 1 alpha -C 1 alpha -O 1 beta -C 1 gamma -1:C*C*C*C*C*C*1 1 gamma -C steric corrections
C	137.2	128.5 8.7	1-benzene 1 -C-O-C
CH	127.6	128.5 -0.9	1-benzene 1 -C-O-C
CH	128.4	128.5 -0.1	1-benzene 1 -C-O-C
CH	127.6	128.5 -0.9	1-benzene 1 -C-O-C
CH	128.4	128.5 -0.1	1-benzene 1 -C-O-C
CH	127.6	128.5 -0.9	1-benzene 1 -C-O-C
CH3	23.2	-2.3 9.1 9.3 10.1 -2.5 0.3 0.3 -1.1	aliphatic 1 alpha -C 1 beta -1:C*C*C*C*C*C*1 1 beta -O 1 gamma -C 1 delta -1:C*C*C*C*C*C*1 1 delta -C steric corrections
CH3	23.2	-2.3 9.1 9.3 10.1 -2.5 0.3 0.3 -1.1	aliphatic 1 alpha -C 1 beta -1:C*C*C*C*C*C*1 1 beta -O 1 gamma -C 1 delta -1:C*C*C*C*C*C*1 1 delta -C steric corrections