الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
المركز الجامعي بالوادي
معهد العلوم والتكنولوجيا

ر :
رقم التسلسل:

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ليسانس أكاديمي

مجال: علوم و تقنيات

فرع: هندسة طرائق

تخصص: هندسة طرائق

من إعداد: جغل خديجة

بوحمدة عفاف

تواتي صفاء

الموضوع

دراسة نظرية لتحفيز التفاعلات الكيميائية في المستحلبات المجهرية (تحضير النترونات)

اللجنة مكونة من :

نغموش نصر صالح	مؤطر
مصباحي محمد عادل	مصحح
زواري احمد رشيدة	مصححة

الموسم الجامعي 2011/2010

Π

[يرفع الله الذين آمنوا منكم و الذين

أوتوا العلم درجات]

ω

تشكرات

الحمد و الشكر لله عز وجل حمدا مباركا فيه على نعمه العظيمة و آلائه الجسيمة و على توفيقه لنا في انجاز هذا العمل

و إيمانا منا و تصديقا للحديث

{لا يشكر الله من لا يشكر الناس}

نتقدم بخالص تشكراتنا إلى

الأستاذ المؤطر **نغموش نصر صالح** الذي لم

يبخل علينا بما قدمه لنا من علم و نصائح

ومساعدة و إلى كل الذين ساهموا من قريب

أو بعيد في إتمام هذا العمل

إهداء

إلى زخرفة قلبي و شمعة حبي و نور دربي أمي الغالية ساحة الأمان و الدفء و الحنان

إلى من وقف على بتلات الورود و رسم بسمات الخدود و صنع الحب الموعود أبي الغالي

إلى إخوتي الأعزاء و أخواتي من وضعوا البسمة بين أيامي و شجعوني

على تحصيل العلم لزهر عبد الباسط و عبد الله و نعيمة وشفاء و إلى صغير البيت المدلل بشير

إلى روح أخي الطيبة رحمه الله واسكنه فسيح جنانه

إلى أعمامي و عماتي وأخوالي و خالتي و جدتاي أطال الله عمرهما

إلى نعيمة و تبر و سعاد و أسماء صديقاتي العزيزات على قلبي

إلى وفاء عماري و اشكرها على تعاطفها ودامت وفية بإذن الله جل علاه

إلى أجمل صديقتين هدى و عفاف و أتمنى لهما مزيدا من التوفيق و النجاح إن شاء الله

إلى كل الأساتذة الذين شجعوني على مواصلة دربي و إلى كل من ساهم في

انجاز هذا العمل

جغل

خديجة

إهداء

إلى حبيبتي مبلسمة جراحي و موضع ألمي و أفراحي أمي الحبيبة

إلى ملهمي و ملاكي راسم الأحرف الأولى في عالمي أبي الغالي

إلى من عبدوا لي طريق النجاح إخوتي و زوجاتهم أخواتي و أبنائهم و من

ساعدتني بحنانها أختي عقيلة و أخواي العزيزين عبد المالك و عبد الحق

و إلى صغار البيت و أتمنى من الله أن يحفظ خطاهم وينير طريقهم و يطيب كلامهم و يجعلهم

من الصالحين الوافدين إلى الجنة إن شاء الله

إلى جميع الأقارب و الجدة أطال الله في عمرها

إلى مجموعة الصديقات المفضلة مليكة، أمال ،خيرة ،هاجرة، كريمة

إلى إيمان و وفاء والهادي و اشكرهم على المجهودات المبذولة

إلى من وضعتا أسمى معاني الصداقة في حياتي العزيزتين هدى و خديجة

إلى كل الأساتذة الذين بادلوني الاحترام و التقدير و إلى كل من تمنى لي التوفيق في الدراسة

بوحمدة عفاف

إهداء

إلى أغلى ما في قلبي إلى من أنارا دربي من أكن لهما كل حبي

أمي و أبي أغلى ما في الوجود

إلى زوجي يزيد و أتمنى من الله أن يرعاه و يحفظ خطاه

إلى جميع إخوتي و اخص بالذكر التوأم الحسن و الحسين و أتمنى لهما التوفيق و النجاح

إلى أعمامي و عماتي و أخوالي وخالاتي

و إلى جدتاي أطال الله عمرهما

إلى كل أفراد عائلة زوجي

و إلى كل من أحب لي الخير و تمنى لي التوفيق

تواتي صفاء

جدول لأسماء المركبات الكيميائية بالعربية والإنجليزية

رمز المركب الكيميائي	التسمية بالعربية	التسمية بالإنجليزية
SDS	دوديسيل سولفات الصوديوم	Sodium dodecysulfate
DBSA	حمض دوديسيل- بنزوسولفونيك	Dodecylbenzensulfonic acid
CTAB	بروميد هيكسودوسيل- ثلاثي مثيل الأمونيوم	Tetradecyl trimethyl ammonium
$C_{14}TAAc$	أسيتات رباعي ديسيل ثلاثي مثيل أمونيوم	Tetradecyltrimethyl ammonium acetate
Na_2WO_4	تانغستات الصوديوم	Sodium tungstate
H_2O_2	هيدروبيروكسيد	Hydrogen peroxide
HgO	أوكسيد الزئبق.	Mercury oxide
MnO_2	ثنائي أوكسيد المنغنيز	Manganese dioxide
MTO	مثيل ثلاثي أوكسورونيوم	Methyltrioxorhenium
UHP	اليوريا هيدروبيروكسيد	Urea hydrogen peroxide
DCC	ثنائي حلقي الهيكسيل ثنائي إيميد	Dicyclohexylecarbodiimide
NHS	N - هيدروكي سواإينيميد	N- Hydroxysuccinimide
NaClO	هيبوكلوريد الصوديوم	Sodium hypochlorite
m- $ClC_6H_4Co_3H$	حمض الميتا كلوروبنزويك	m- Chlorobenzoic acid
t-BuOOH	ثالثي بوتيل هيدروبيروكسيد	t- Tert - butyl hydrogen peroxide
PBNLP	نترون PBN و مجموعة lipoite	PBN nitrone and lipoite group
DEPMOP	5 - ثنائي إثيل أوكسي فوسفوريل - 5 - مثيل - 1 - بيرولين- N - أوكسيد	5- diethoxy phophoryl-5-methyl-3- phenyl-1- pyroline - N- Oxide
CS_2	ثنائي سولفيد الكربون	Carbon disulfide
CSI	كلوروسلفونيل إيزوسيانات	Chlorosulfonylisocyanate
SmI_2	ثنائي يوديد السماريوم	Samarium (II) iodide
TMSCN	سيانيد ثلاثي مثيل سيليل	Trimethylsilyl cyanide
PCWP	ثلاثي سيتيل رباعي أوكسو ثنائي بيروكسوتانغستو فوسفات	Trixetyl Pyridinium Tetrakis oxodiperoxotungsto - Phosphate
NBTA	N - بنزيل، N - ثالثي بوتيل أمين	N- Benzyle - N - tert- butyl amine
PBN	N- بنزيل- N- ثالثي بوتيل أمين N- أوكسيد	N- Benzylidene-tert- butylamine N- oxide

HLB: التوازن الهيدروفيلي الليبوفيلي.

CMC: التركيز المسيلي الحرج.

Cat: المحفز.

LA: حمض لويس

الفهرس

الملخص
مقدمة عامة
الفصل الاول: المؤثرات السطحية والمستحلبات المجهرية.....3
المؤثرات السطحية.....3
1.I. تعريـف المؤثر السطحي.....3
2.I. أنواع المؤثرات السطحية.....4
1.2.I. المؤثرات السطحية الأيونية.....5
1.1.2.I.المؤثرات السطحية الأنيونية.....5
2.1.2.I. المؤثرات السطحية الكاتيونية.....5
3.2.I.المؤثرات السطحية الأمفوترية.....5
2.2.I.المؤثرات السطحية غير الأيونـية.....5
3-I-خواص المؤثرات السطحية.....6
1-3-I.التوتر السطحي.....6
2-3-Iالتركيز الميسلّي الحرج **CMC** 7
3-3-I تشكل المسلات.....8
4.Iالانحلالية.....10
– التوازن هيدروفيل – هيدروفوب(العدد **HLB**) 10
1. II. مفهوم المستحلبات المجهرية.....11
1.1. II. النسبة **R** لوينسور **Winsor** 11
2.1. II. أنظمة وينسور **Winsor** 11
3.1 .II. الانتقال بين أنظمة وينسور **Winsor**.....12
2. II. مجالات استعمال المستحلبات المجهرية.....13
1.2. II . تثمين البترول المسترجع.....13
2.2 .II . استعمال المستحلبات المجهرية كمثبطات للتآكل.....13
3.2. II . استعمال المستحلبات المجهرية لتنظيف الزيوت المتسربة.....14
4.2. II . استعمال المستحلبات المجهرية في تمييع الزفت.....14
5.2. II . استعمال المستحلبات الإسفلتية.....14

II .6.2. استعمال المستحلبات المجهرية كزيت وقود.....14
II .7.2 . استعمال المستحلبات المجهرية كمواد منظفة.....14
II .8.2. استعمال المستحلبات المجهرية كمواد مزيتة.....15
II .9.2. استعمال المستحلبات المجهرية كمواد مانعة للترسب(دهن).....15
II .10.2. استعمال المستحلبات المجهرية في البيئة و الاستخلاص.....15
II .2. 11. المستحلبات المجهرية لتحفيز التفاعلات الكيميائية.....16
الفصل الثاني:لمحة عامة حول النترونات 17
1. مفهوم
النترونات.....17
2. تسمية النترونات.....18
3. التماكب الهندسي.....19
4. تطبيقات النترونات.....19
1.4. تفخيخ الجذور الحرة.....20
2.4 . الحماية العصبية.....21
4. 3 . التفاعلات الكيميائية.....21
4. 3 . 1. تفاعلا ت الإضافة الحلقية.....21
4. 3 . 1.تحضير الأمينات الثانوية.....22
4. 3 .3 . تحضير الأميدات.....22
4. 3 .4. تحضير الأحماض الأمينية.....23
4. 3 .5. تحضير الهيدروكسيل أمين.....24
الفصل الثالث: تحفيز التفاعلات الكيميائية في المستحلبات المجهرية.....25
1-تأثير طبيعة المؤثر السطحي في التفاعلات الكيميائية.....26
2. الإنتقائية الموضعية في المستحلبات المجهرية.....27
3- طرائق تحضير النترونات.....29
3-1-من الهيدروكسيل أمين.....29
3-2-أكسدة N، N- ثنائي بديل هيدروكسيل أمين.....29
3-3-تكاثف أحادي بديل هيدروكسيل أمين مع المركبات الكربونيلية.....31
3-4-تفاعل مركبات النترو.....33
3-5-ألكلة الأوكسيمات.....34

3-6-أكسدة الأمينات الثانوية.....35
3-6-1-تأثير المؤكسدات.....36
3-6-2-تأثير المحفزات.....36
3-6-3-آلية التفاعل.....37
3-7-الانتقائية الموضعية في طرائق تحضير النترونات.....39
الخاتمة

الملخص

تعتبر المؤثرات السطحية من المركبات النشطة سطحيا حيث تحتوي على جزئين جزء محب للماء (هيدروفيل) و جزء كاره للماء (هيدروفوب) و تسمح هذه المركبات بخلط طورين غير قابلين للامتزاج للحصول على مستحلب مجهري و الذي يعتبر بدوره وسط جيد يمكنه تحفيز التفاعلات الكيميائية و اعطاء مردود افضل و من بينها تفاعلات تحضير النيترونات التي تلعب دورا هاما في الكيمياء الصناعية

Les tentioactifs sont des composes superficiellement actif.lls se composent de deux paties ,l'une hydrophile et l'autre hydrophope .ces composes permettent la mixible phases non mixibles pour donner une micro-emuls micelle qui est un milieu favorable pour catalyser certaines reactions en donnant un meilleur rendement. Parmi ces reactions ,celles de preparation de neutrone dont elles jouent un role important en chimie industrielle.

مقدمة عامة

تعمل المحفزات على زيادة سرعة التفاعل الكيميائي دون أن تتغير في الخواص الكيميائية مع إمكانية التغير في الخواص الفيزيائية و يعود استخدام المواد المحفزة إلى عام 1831حيث استخدم البلاتين في عملية أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت و في عام 1838 استخدم أيضا في أكسدة النشادر إلى حمض الازوت و تتالت بعد ذلك الصناعات الكيميائية التي تقوم على استخدام المحفزات و مازالت تتطور إلى يومنا هذا خاصة بعد اكتشاف النفط حيث أن للمحفزات أهمية بالغة في الصناعات البتر وكيميائية من خلال عمليات التصنيع المختلفة (هدرجة– نزع الهيدروجين– أكسدة– إرجاع– بلمرة .....).

حيث أنها تعمل على خفض تكلفة المنتج و تحسين المردود و لعل من بين هذه المحفزات نذكر المستحلبات المجهرية التي تلعب دورا هاما في العديد من الصناعات كما تعمل على تحفيز عدد من التفاعلات الكيميائية من بينها تفاعلات تحضير النترونات.

والتي هي تحتل مكانة هامة في الكيمياء العضوية، فهي تستعمل لتفخيخ الجذور الحرة و الحماية العصبية و لتحضير الكثير من المركبات الكيميائية ذات قيمة بيولوجية كبيرة(كعوامل مضادة للبكتيريا و مثبطات للأورام)، بالإضافة إلى تفاعلاتها الأخرى مثل تفاعلات الإضافة الحلقية و تحضير الأمينات الهيدروكسيلية وتحضير المركبات الطبيعية. هذه الأهمية أدت بالكثير من الباحثين إلى الإهتمام بطرائق تحضيرها. من بين هذه الأخيرة نذكر أكسدة N، N ـ ثنائي بديل هيدروكسيل أمين [1]، تكاثف N – أحادي بديل هيدروكسيل أمين مع المركبات الكربونيلية [2] و تفاعل مركبات النترو [3] وألكلة الأوكسيمات [4]. تتميز هذه الطرائق بطول زمن تفاعلها و الصعوبة خاصة عند تحضير الهيدروكسيل أمين وقلة الإنتقائية الموضعية.

هذا بالإضافة إلى التطبيقات الصناعية لهذه المركبات في مجالات شتى (البلمرة – الكيمياء الصيدلانية – الكيمياء الحيوية ...

شمل بحثنا البيبليوغرافي ثلاثة فصول :

الفصل الأول:

يتضمن مدخل إلى كيمياء السطوح والرغويات حيث قمنا في هذا الفصل بتعريف المؤثرات السطحية و المستحلبات المجهرية.

الفصل الثاني:

يتطرق التعريف بوظيفة جديدة في الكيمياء العضوية وهي وظيفة النترونات حيث تناولنا فيها تعريفها وتسميتها وفق (UIPAC) وكذلك تطبيقاتها.

الفصل الثالث:

يشمل هذا الفصل على أمثلة في كيفية مساهمة المستحلبات المجهرية في تحفيز التفاعلات الكيميائية من بينها تحضير النترونات في أوساط كلاسيكية وفي وسط مستحلب مجهري.

وننتهي أخيرًا بخلاصة عامة.

المؤثرات السطحية والمستحلبات المجهرية

منذ اكتشاف المستحلب المجهري تحققت زيادة مهمة في كل من البحوث الأساسية وفي قطاع الصناعة نظرا لخصائصه الفريدة المتمثلة في بينية التوتر و الاستقرار الحراري و القدرة على ذوبان السوائل الغير قابلة للامتزاج خلاف ذلك و قد تمت استخدامات و تطبيقات عديدة للمستحلبات المجهرية و هذه الفئة عادة ما تكون مستقرة من ناحية الديناميكا الحرارية و منخفضة اللزوجة و قد كانت موضع بحث مستفيض في المقام الأول على مدى العقدين الماضيين نظرا للأهمية البالغة في الوضع العلمي و التكنولوجي و قد ثبت أيضا أن كميات كبيرة من امتزاج اثنين مثل المياه و النفط يكون في مرحلة واحدة فينتج خليط متجانس كما يظهر للعين المجردة و غير متجانس مجهريا و تتم هذه العملية بإضافة كمية من المؤثر السطحي[01].

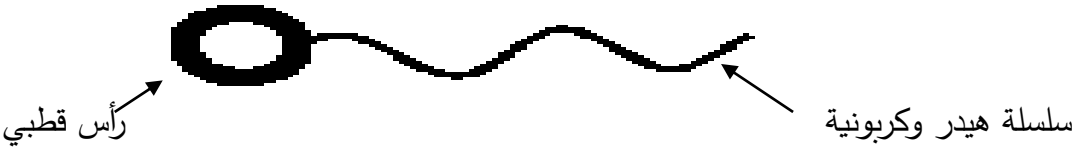
I. المؤثرات السطحية:

تشير كلمة أمفيفيل (Amphiphile) تستعمل للإشارة إلى جزيئة لها ألفة تجاه وسطين غير قابلين للمزج، تتكون الجزيئة الأمفيفيلية من جزأين، كل منها له ألفة تجاه جزيئات أحد الوسطين. في أغلب الأحيان يكون أحد هذه الأوساط هو الماء و الوسط الآخر مركب غير قطبي مثل الزيوت الهيدروكاربونية[02].

تتجه الجزيئات الأمفيفيلية في تموضعها على الحد الفاصل بين السائلين أو السطح الحر لسائل في حالة سائل– هواء . وجودها له تأثير مثير ،حيث أن الطاقة في الشريط الفاصل بين السائلين تتناقص و سيلان السوائل فيه مكبوح و التفاعل يمكن أن يغير من طبيعته ، نتيجة هذه التأثيرات على السطح. يمكن تسمية هذه الجزيئات بالمؤثرات السطحية (Tensioactifs)،فالتسمية أمفيفيل أ و مؤثر سطحي(Surfactant) تشير إلى نفس المعنى الفيزيائي فهي كل جزيئة أمفيفيلية قادرة على الإدمصاص على السطح بين السوائل و لها ألفة معتبرة.

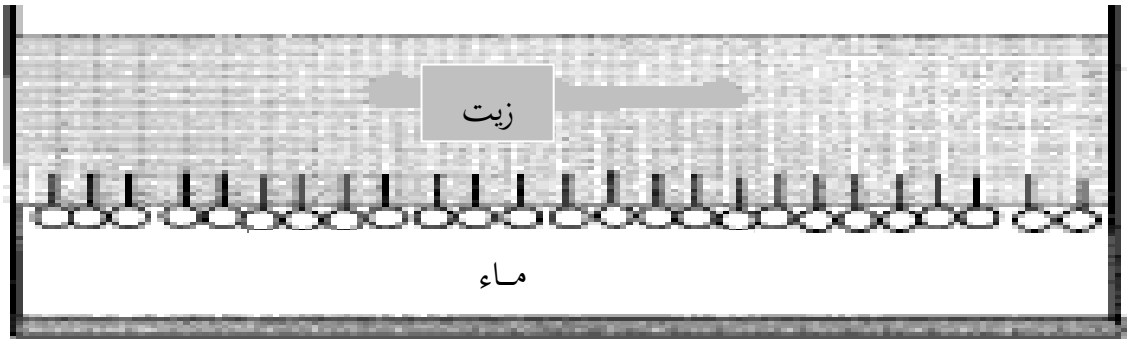
I.1. تعريف المؤثر السطحي :

المؤثرات السطحية هي مركبات عضوية أمفيفيلية[03 ، 04]. تحتوي في بنيتها على جزأين: رأس قطبي هيدروفيلي (hydrophile) ذو ألفة تجاه الماء و ذنب هيدروفوبي (hydrophobe)كاره للماء ذو سلسلة فحمية طويلة (C10-C18) [05] الشكل(1)، يمكن أن تكون متفرعة في بعض الأحيان[06] .إن الرؤوس الهدروفيلية عبارة عن شاردة أو مجموعة تحتوي على قطبية .عندما تكون هذه المركبات في السطح الحر ماء–هواء فإنها تتجه برؤوسها الهيدروفيلية نحو الماء والسلسلة الفحمية نحو الهواء الشكل (2)وكذا في حالة السطح البيني ماء/زيت الشكل(3)، حيث تكون الرؤوس القطبية متجهة نحو الماء والسلسلة الهيدروكاربونية نحو الزيت هذا التمركز على السطح للمؤثرات السطحية يؤدي إلى إنخفاظ ملحوظ في الطاقة السطحية .



شكل(1): رسم تخطيطي لجزيئة مؤثر سطحي

شكل(2): جزيئات المؤثر السطحي على السطح الحر(ماء/هواء)



شكل(3): جزيئات المؤثر السطحي على السطح البيني (ماء/زيت)

2.I. أنواع المؤثرات السطحية :

تصنف المؤثرات السطحية من الناحية التجارية حسب تطبيقاتها، لكن من جهة أخرى نجد أن النوع الواحد يستخدم في تطبيقات مختلفة وهذا ما يعيق هذا التصنيف[02]، وعليه فإن تصنيف المؤثرات السطحية من الناحية الإصطلاحية مبني أساسا على طبيعة الرأس القطبي [03]. أي الجزء الهيدروفيلي ، حيث نميز أساسا مؤثرات سطحية أنيونية ، كاتيونية ، أمفوتيرية (زويتريونية) وغير أيونية [07 ، 08].

1.2.I. المؤثرات السطحية الأيونية:

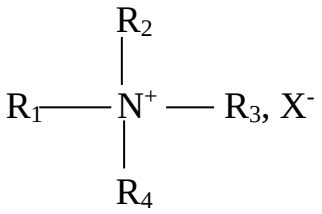
1.1.2.I.المؤثرات السطحية الأنيونية :

المؤثرات السطحية الأنيونية تتكون من رأس أنيوني، وأيون مضاد كاتيوني[05].نميز في هذه العائلة الأملاح الألكيلية للأحماض الكاربوكسيلية($Y^+, RCOO^-$) ، السولفات ($Y^+, ROSO_3^-$)،الألكيل سولفات (Y^+, RSO_3^-)[5] و الألكيل بنزن سولفات ($Y^+, R\Phi SO_3^-$) ، الفوسفات والبيروفوسفات.

و الأيونات المضادة يمكن أن تكون: K^+، Li^+ Rb^+, Na^+، NH_4^+ Cs^+،R_3HN^+ في هذه المجموعة يعتبر مركب الدود يسيل سولفات الصوديوم $C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$ (SDS) ، من بين المؤثرات السطحية الأيونية الأكثر استعمالا.

2.1.2.I. المؤثرات السطحية الكاتيونية :

المؤثرات السطحية الكاتيونية تنحل في المحاليل المائية إلى كاتيون عضوي وأيون مضاد أنيوني [05 , 09]، بصفة عامة من الهالوجينات ، أغلب هذا النوع من المؤثرات من المركبات الآزوتية من صنف أمين رباعي.



حيث R1: سلسلة هيدروكربونية طويلة.

R3،R2 : جذور هيدروكربونية قصيرة.

R4: جذر هيدروكربوني أو ذرة هيدروجين.

في هذه المجموعة يعتبر مركب ستيل ثلاثي مثيل أمونيوم بروميد (CTAB) من بين أكثر المؤثرات السطحية الكاتيونية المستعملة (الجدول1).

3.1.2.I. المؤثرات السطحية الأمفوترية :

يحمل هذا النوع من المؤثرات السطحية شحنة موجبة و سالبة في نفس الجزيئة، وهذا عند وجود في المحاليل المائية.إن قيمة رقم الهيدروجين (pH) في هذه الحالة هو الذي يحدد الصفة السائدة، حيث يكون أنيوني في حالة pH أساسي وكاتيوني في حالة pH حمضي، و بالقرب من نقطة التعادل الكهربائي(isoélectrique) يكون أمفوتيريا أي يحمل الشحنتين معا [02]، يستعمل هذا النوع من المؤثرات السطحية خاصة في مواد التجميل واسترجاع البترول الخام[10، 11].

2.2.I. المؤثرات السطحية غير الأيونية :

هذا النوع من المؤثرات السطحية يكون فيه الجزء الهيدروفيلي عبارة عن سلسلة قطبية من نوع متعدد الإيتوكسيل ،حيث أنه لا يحمل أي شحنة[12]. فهو ينحل في المحاليل المائية [02] مهما كانت حمضياتها وحتى في وجود الإلكتروليتات، أو المياه المالحة . وكمثال على ذلك مركب نوتيل فينول متعدد أكسي إثينيل $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$.

إضافة إلى ذلك فإن في هذا النوع يمكن تغير المعامل n فنحصل على درجات مختلفة من الهيدروفيل.

جدول(**1**): أمثلة عن المؤثرات السطحية الأكثر استعمالا[13].

نـــوع المـــؤثر السطحي	الاسم الكيميائي	الصيغة الكيميائية	الرمـز
أنيوني	دوديسيل سولفات الصوديوم	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	SDS
كاتيوني	ستيل ثلاثي مثيل أمونيوم بروميد	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	CTAB
أمفوتري	هكسا ديسيل سلفو بيتاين	$C_{16}H_{33}\text{-}N^+Me_2\ (CH_2)_3SO^-_3$	SB3-16
غير أيونـي	p– نونيـل فنيـل أوكســي بنتــا إثيلين أوكسي كحول	$4\text{-}(C_9H_{19})\text{-}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_4\text{-}CH_2CH_2OH$	Igepal C0-520

I-3- خواص المؤثرات السطحية :

إن الخواص الأساسية التي تسمح بفهم ظواهر المؤثرات السطحية والتي تحدد مجالات تطبيقاتها هي:

– الإمتزاز على السطح و الذي يؤدي إلى تخفيض التوتر السطحي ، هذه الخاصية مسؤولة على ظاهرة التبليل و التبعثر و الترغون و الاستحلاب.

– خاصية التجمع في المحلول مثل المسلات والتي تتحكم في خواص الإنحلال و الإستحلاب المجهري.

I-3-1.التوتر السطحي :

يرجع التوتر السطحي إلى التوزيع الأنيزوتروبي(anisotrope) للقوى الجاذبة لجزيئات المحلول على سطحه بالتماس مع الهواء ، حيث أنه في وسط المحلول النقي كل الجزيئات خاضعة فيما بينها إلى قوى جاذبة محصلتها معدومة، بينما الجزيئة التي تكون على السطح تخضع إلى قوة جاذبة تتجه داخل المحلول. و باعتبار القوى الجاذبة من طرف الهواء مهملة إذن فالتماس بين الهواء والمحلول صغير جدا.

لرفع مساحة التماس بين السطح و الهواء يجب تطبيق قوة وتكوين عمل نسبي لزيادة سطح التماس، من هذا فإن التوتر السطحي يترجم بزيادة طاقة النظام عندما تتجه الجزيئات نحو السطح وملاحظة أن عددها ينقص.

إذا وضعت كمية من المؤثر السطحي في محلول مائي فإننا نلاحظ إدمصاصا للمؤثر السطحي على السطح سائل – هواء كما في الشكل (2) .حيث يحدث تماس بين الجزء الهيدروفيلي و الماء بينما الجزء الهيدروفوبي يكون نحو الخارج .بالمقابل، بعض جزيئات الماء في وسط المحلول تستبدل بجزيئات المؤثر السطحي ما يؤدي إلى انخفاض في التوتر السطحي .هذا الانخفاض يسهل عدة ظواهر من بينها الترغون و التبلبل و.....الخ.

وبصفة عامة فإن خفض أو انخفاض التوتر السطحي يسمح بتشكيل طورين لا يمتزجان وتبعثر أحدهما في الآخر[02 ، 14].

I-3-2 التركيز الميسلّي الحرج CMC :

التركيز المسلي الحرج تعريفا هو تركيز المؤثر السطحي في المحلول والذي بعده تبدأ جزيئات هذا الأخير في التجمع على شكل مسلات داخل المحلول [15] . من أجل نظام معطى فإن الزيادة في تركيز المؤثر السطحي يقابله نقصان في التوتر السطحي إلى حد الوصول إلى قيمة أين يبقى هذا الأخير ثابتا مهما ازداد التركيز شكل(4).

يدعى التركيز الذي تثبت عنده قيمة التوتر السطحي، وكذا بداية تشكل الميسلات بالتركيز المسلي الحرج. هناك عدة طرق لتعيين(CMC) منها قياس التوتر السطحي و الضغط الأسموزي[16]ودرجة التعكير و الناقلية و RMN [17 ، 18].

تتغير قيمة CMC بتغير الخواص الهيدروفوبية و تركيز الإلكتروليتات [18 ، 19].وضعت العديد من التعميمات التي تخص قيمة عدد جزيئات المؤثر السطحيN المشكلة للمسلة وقيمة التركيز المسلي الحرج.

– عندما يزداد طول السلسلة الهيدروكربونية يزداد العدد N وكذلك تزداد قيمة التركيز المسلي الحرج هي الأخرى عندما يكون هناك تفرعات في الهيكل الهيدروفوبي.

– إضافة رابطة ثنائية في نهاية الهيكل الهيدروفوبي تعمل على خفض الخاصية الهيدروفوبية للمؤثر السطحي مما يسمح بمضاعفة قيمة التركيز المسلي الحرج.

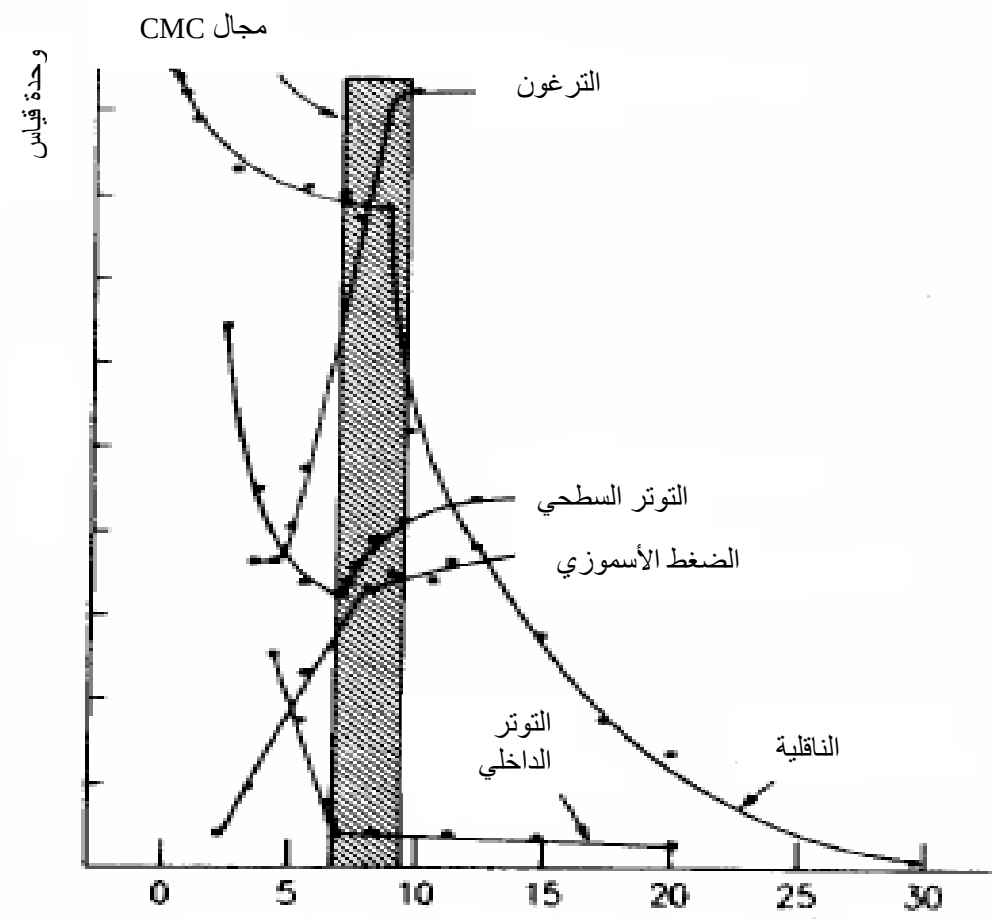
– العوامل التي تزيد في قيمة العدد N تنقص من قيمة التركيز المسلي الحرج.

– من أجل قيمة مساوية أو أكبر من التركيز المسلي الحرج تكون المسلات شبه كروية ومشتتة.

– وجود مذيب عضوي يزيد من قيمة التركيز المسلي الحرج.

– بصفة عامة المؤثرات السطحية غير الأيونية ونظرا لإرتفاع هيدروفوبيتها تملك قيمة لـ CMC أصغر من تلك بالنسبة للمؤثرات السطحية الأيونية [20].

– إضافة إلكتروليتات قوية يقلل من قيمة CMC للمؤثرات الأيونية ويزيد في قيمة N لأن الأيونات تنقص من قوى التدافع بين الرؤوس المشحونة للمسلة مما يقتضي طاقة ضعيفة جدا لتشكل المسلة والجدول(2) من الملحق يبين قيما لـ CMC لبعض المؤثرات السطحية..



شكل(4): تغيرات بعض الخواص الفيزيائية لمحلول مائي لـSDS (mM)

I-3-3 تشكل المسلات :

من خلال اقتراحات كابان (cabane) وهينون (Hénon) (2003)، فإن معظم خواص المؤثرات السطحية تفهم جيدا من الوجهة الكيفية و ليس الكمية. فمن خلال الخواص الأمفيفيلية للجزيئات توجد خاصية لا تشرح بسهولة وهي مدى قدرة السوائل مثل الزيت أو الماء على إذابة المؤثر السطحي .هذه الإنحلالية لا تفهم إلا من خلال تكوين تجمعات صغيرة داخل المحلول و التي نسميها بالمسلات[02].

إذن فالمسلات هي تجمعات صغيرة لجزيئات المؤثر السطحي فمثلا تتجه السلاسل الهيدروكربونية نحو المركز في قلب المسلة بينما يتجه الرأس القطبي نحو الماء في حالة المحاليل المسلية المائية[02].

للإشارة فإن تكوين المسلات داخل محاليل المؤثرات السطحية (ماء أو زيت) عندما يتجاوز تركيز المؤثر السطحي عتبة التركيز الميسلي الحرج يؤدي إلى تواجدها بأشكال متعددة.

يوجد نوعين من المسلات: مباشرة، و غير مباشرة الشكل (5).فالأولى تكون مرتبة بحيث المجموعات القطبية في تلامس مع الماء و السلاسل الهيدروكربونية تتجه نحو قلب المسلة، بينما في الثانية متجهة نحو الزيت و الرؤوس القطبية نحو قلب المسلة.هذا ما يفسر قدرة المحاليل المسيلية على حل مواد لا يمكن أن تنحل في الماء أو الزيت[02 , 21].

مسلة ماء في زيت مسلة زيت في ماء

شكل (5) نوعي المسلات

وفقا لبنية جزيئات المؤثر السطحي وكذا الخواص الفيزيوكيميائية للمحلول (درجة الملوحة، pH ، درجة الحرارة ...الخ) ، تستطيع المسلات أن تكتسب عدة أشكال أخرى شكل (6).

اقترح ماك بان (McBain) سنة 1950 تعايش المسلات الكروية و المسلات الصفيحية [22]، و أشار هارتلي (Hartly) إلى أن المسلات تكون كروية بوجود تجمعات مشحونة متمركزة على سطح المسلة. وتبعا لهذا النموذج فإن الأيونات المضادة تكون مرتبطة بالرأس القطبي المشحون للمؤثر السطحي الشيء الذي يوضح انخفاض ناقلية محلول المؤثر السطحي عند التركيز المسلي الحرج (CMC) . وأشار هارتلي أيضا إلى أن قلب المسلة يملك خواص محلول هيدروكربوني مما يجعلها قادرة على إذابة المركبات الهيدروكربونية [23].

اقترح دوباي (Debye) و أناكر (Anaker) مسلات على شكل أسطوانات [24] حيث تبين فيما بعد لـ مونجر (Menger) من خلال الدراسات الحركية التي قام بها باستعمال الـ RMN أن للمسلات درجة تبعثر وتكون غير مرتبة و تحتوي على سلاسل عنقودية متصلة بالماء [25]. حسب هذا النموذج الأخير تكتسب المسلات سطحا على شكل نتئات بها جيوب مائية علما أن زيادة تركيز المؤثر السطحي يحدث تغيرا في شكل المسلات وهذا وفق الترتيب التالي:كروي – أسطواني – سداسي – صفيحي [24] .

مسلة أسطوانية مسلة كروية

مسلات على شكل سلاسل عنقودية مسلات مسطحة

شكل(6): مختلف الأشكال المقترحة للمسلات

4.I الإنحلالية :

- **التوازن هيدروفيل – هيدروفوب(العدد HLB) :**

وضع العددHLB من طرف العالم غريفين (Griffine) ، حيث قام بربط كل مؤثر سطحي بقيمة معينة للعددHLB حسب ذوبانيته في الماء.

- إن انحلال المؤثرات السطحية في الماء باعتبار درجة الحرارة يستلزم تمييز حالتين:

– حالة انحلال المؤثرات السطحية الأيونية التي تزيد بزيادة درجة الحرارة وتكون هذه الزيادة معتبرة انطلاقا من درجة حرارة تسمى درجة حرارة كرافت(Krafft) [03].

– حالة انحلال المؤثرات السطحية غير أيونية التي تنقص بزيادة درجة الحرارة وهذا انطلاقا من درجة حرارة تسمى نقطة التعكر (Point de Trouble) [03].

- أما فيما يخص تشكل المسلات فانه يتم بانحلال المركبات الهيدروكربونية في الماء وكذا انحلال كمية معتبرة من الماء في المركبات الهيدروكربونية .

II - المستحلبات المجهرية :

تعرف المستحلبات بأنها عبارة عن مزيج غير مستقر ترموديناميكيا لمحلولين غير قابلين للامتزاج يكون احدهما موزع في الآخر ،هذا المزيج يتكون من : مؤثر سطحي ،زيت و ماء[25] وفقا لتراكيز و نسب تجعله ينتمي إلى النظام ثنائي الطور و ثلاثي الطور لمخطط الأطوار:(مؤثر سطحي/زيت/ماء).

تخضع مختلف خواص المستحلبات مثل : ابعاد القطيرات و توزعها ، نوع المستحلب ، الاستقرار، الخواص الريولوجية لعدة عوامل هي :

– التركيبة الكيميائية للزيت(البنية الجزيئية و التركيز) .

– التركيبة الكيميائية للماء (نوع وتركيز الاملاح الموجودة) .

– التركيبة الكيميائية للمؤثر السطحي (ايوني ،غير ايوني،امفوتيري) . [26]

– بنية وتركيز شبه المؤثرات السطحية .

– عدد ونوع مختلف العناصر الموجودة .

– درجة الحرارة و ضغط الجملة [27،28].

– الطاقة الممنوحة .

– الترتيب المتبع خلال مزج و صنع المستحلب .

II .1. مفهوم المستحلبات المجهرية :

عند شروط معينة يمكن لقطيرات الزيت أو الماء الموجودة في المستحلب أن تكون صغيرة جدا (اصغر من100نانومتر) الشيء الذي يمكننا من الحصول على محلول شفاف، هذه التشتتات للقطيرات تكوّن لنا محلول مستقر ترموديناميكيا يطلق عليه اسم المستحلب المجهري .

فالمستحلب المجهري هو عبارة عن تشتت لسائل في آخر غير منحلان. يتميز هذا التشتت بالشفافية و الاستقرار الترموديناميكي [29،30]. يتكون في الغالب من ماء و زيت و مؤثر سطحي بالإضافة إلى مؤثر سطحي مساعد [31]يمكن أن نميز ثلاثة أنواع للمستحلب المجهري : مستحلب مجهري زيت في ماء ، مستحلب مجهري ماء في زيت ، مستحلب مجهري ثنائي الاستمرار . (الشكل7)

تتشكل المستحلبات المجهرية تلقائيا عند تراكيز محددة للماء و الزيت و المؤثر السطحي [32] .

تشكل المستحلبات يستدعي بالضرورة كمية معتبرة نسبيا من المؤثر السطحي لاستقرار السطح البيني الأكبر للقطيرات ، كما يستدعي أيضا إضافة شبه المؤثر السطحي لبلوغ السيولة البينية (زيت/ماء) أو لزوجة سطحية معتبرة للسطح البيني .

II .1.1. النسبة R لوينسور Winsor :

قدم وينسور (Winsor) تعريف نظري لتشكل المستحلبات حيث ركز على النسبة R و المعرفة على انها النسبة بين طاقة التجاذب بين جزيئات المؤثر السطحي الممتزة و بين الماء و الزيت في النظام .

و نميز ثلاث حالات للنسبة R لما:

R <1: نتحصل على مستحلب من النوع ماء في زيت .

R =1: يتشكل نظام ثنائي الاستمرار مستقر ترموديناميكيا .

R >1: نتحصل على مستحلب من النوع زيت في ماء .

II .2.1. أنظمة وينسور Winsor :

وضعت أربعة أنظمة من طرف وينسور وهذا وفق عدد أطوار النظام[33] :

- Winsor I :وهو عبارة عن توازن بين طور علوي زيتي و طور سفلي عبارة عن مستحلب مجهري.

- Winsor II : يتكون من طورين علوي متمثل في مستحلب مجهري و طور سفلي مائي.

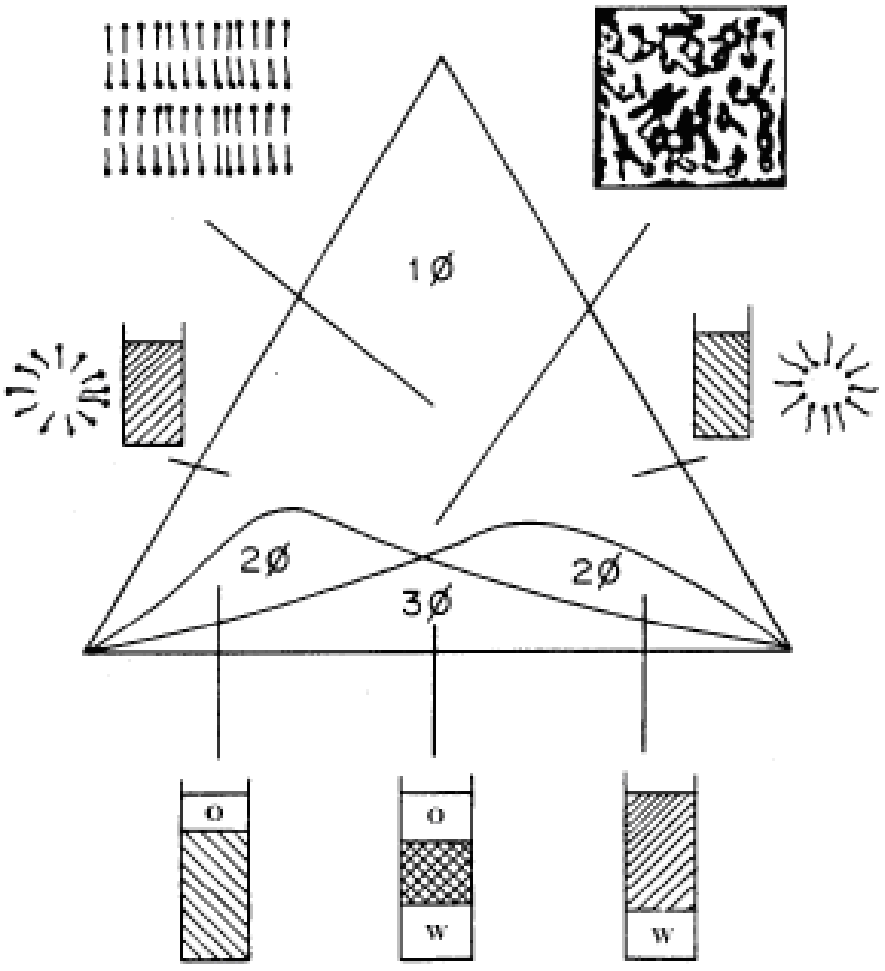
- WinsorIII : في هذا النظام نميز ثلاثة أطوار: طور علوي زيتي و وطور سفلي مائي وطور بيني عبارة عن مستحلب مجهري.

- WinsorIV :يتكون من طور واحد عبارة عن مستحلب مجهري مستقر ترموديناميكيا.

مناطق تواجد هذه الأنظمة على مخطط ثلاثي الأطوار مبين في الشكل(7).

مؤثر سطحي/ مؤثر

سطحي مساعد

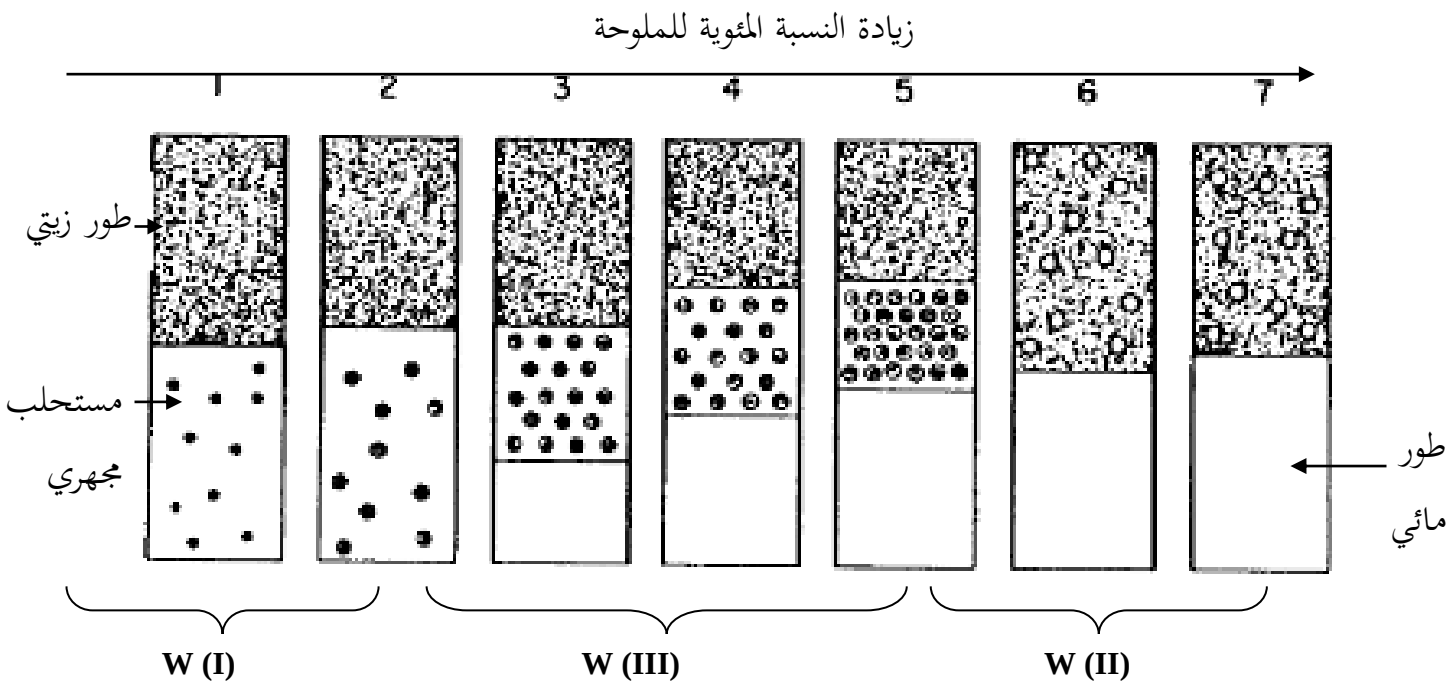


شكل (7): مناطق تواجد أنظمة وينسور في مخطط الأطوار الشبه ثلاثي للنظام:
(ماء/زيت/مؤثر سطحي/مؤثر سطحي مساعد)

II. 3.1. الانتقال بين أنظمة وينسور Winsor :

يمكن الانتقال من النظام الثنائي لوينسور W(I) إلى النظام الثلاثي W(III) [34، 35] وبعدها إلى النظام الثنائي W(II) [28 -36- 38] الشكل(8). وهذا بشروط نذكر منها :

- زيادة الملوحة[39-40].
- زيادة الكتلة الجزيئية للمؤثر السطحي.
- زيادة كمية الكحول المستعمل كمؤثر سطحي مساعد[40].
- خفض درجة الحرارة[41].
- زيادة تركيز المؤثر السطحي[38].



شكل(8): تأثير النسبة المئوية للملوحة في الانتقال بين أنظمة وينسور.

II .2. مجالات استعمال المستحلبات المجهرية :

تعددت مجالات استعمال المستحلبات المجهرية من بينها فلا يسعنا أن نذكر كل الاستخدامات لكن سنكتفي بذكر أهمها وسنقدم هنا لمحة مختصرة عن بعض تطبيقاتها

II .1.2 . تثمين البترول المسترجع:

من بين التطبيقات الأولى للمستحلبات المجهرية استخراج البترول المحبوس في جيوب الآبار لاستعماله كمصدر طاقة. ولاستخراج هذا الزيت تم تطوير عدة تقنيات مثل: تقنية تقييض مؤثر سطحي –بوليمير، الرغوة والتجزئة الحمضية[42]. غير أن هذه التقنيات تستعمل في حالة الآبار التي تحتوي بالتقريب على 65% من الزيت الابتدائي.

تتميز الرغوة بخواص شاذة في استرجاع البترول، إلا أنها تتسبب في مشاكل عويصة عندما نريد التخلص منها، ويرجع تشكل هذه الرغوة، إلى وجود شوائب طبيعية أو مواد مسببة للتآكل، لهذا تضاف عوامل مضادة لتشكل الرغوة وعوامل نازعة للرغوة الموجودة مسبقا[43].

II .2.2 . استعمال المستحلبات المجهرية كمثبطات للتآكل :

يعتبر التآكل من المشاكل التي تعاني منها جميع الصناعات، خاصة ميادين الصناعات البتر وكيميائية، حيث أن مختلف الأجزاء المعدنية المستعملة في كل مراحل عمليات التكرير وفي المصانع البتر وكيميائية تكون عرضة للتآكل. يرجع هذا إلى إدمصاص شوارد H^+ على سطح المعدن الذي يليه تفاعل إلكتروكيميائي غير عكوس بين البروتون وذرات المعدن. الطريقة الأكثر استعمالا في مراقبة التآكل هي التثبيط الأومي (L'inhibition ohmique) أو بواسطة شريط، إذ يستعمل مؤثر سطحي كاتيوني له القدرة على الإدمصاص

بشكل أفضل على المواقع السالبة لسطح المعدن، مكونا بذلك شريط هيدروفيلي منتظم والذي يعمل على التقليل من التبادلات الكيميائية بين العوامل المِؤكسدة والمواقع السالبة على سطح المعدن.

II .3.2 . استعمال المستحلبات المجهرية لتنظيف الزيوت المتسربة :

إن البترول المتسرب تلقائيا في البيئة أو بسبب الحوادث، يعتبر سببا رئيسيا في حدوث التلوث والكوارث الإيكولوجية. للتخلص من الزيوت المتسربة في الطبيعة، يستعمل محلول يحتوي على مؤثر سطحي تقوم جزيئاته بالتموضع على طول محيط البقعة الزيتية وتعمل على خفض التوتر السطح، مما يؤدي إلى تقلص البقعة الزيتية، حيث تأخذ هذه الأخيرة شكل عدسة يسهل نزعها فيما بعد.

II .4.2 . استعمال المستحلبات المجهرية في تمييع الزفت :

الزفت عبارة عن هيدروكربون طبيعي موجود على شكل شبه صلب أو صلب وهذا راجع إلى لزوجته العالية (أكبر من 100ملي باسكال.ثا) مما يسبب صعوبة في استرجاعه[45]. لتفادي هذا المشكل يستعمل مزيج تجاري وهو عبارة عن مستحلب زيت في الماء، يتشكل من الزفت ومؤثر سطحي غير أيوني، يعمل على التقليل من لزوجة الزفت (من105 إلى102 ملي باسكال.ثا) والتقليل أيضا من انبعاث غاز NO_2 .

II .5.2 . استعمال المستحلبات الإسفلتية:

للتقليل من لزوجة الإسفلت وبالتالي تجنب استعمال الغاز ولين في عملية تعبيد الطرق، يستعمل مستحلب إسفلتي زيت في الماء [45]. فعندما يكون المستحلب الإسفلتي في اتصال مع التربة، فإن جزيئات المؤثر السطحي تهاجر من سطح قطرات الإسفلت إلى سطح الصخور، مما يحسن من عمليات التعبيد.

II .6.2. استعمال المستحلبات المجهرية كزيت وقود :

إن الفائدة الأولى من استعمال المستحلبات المجهرية كزيت الوقود هو وجود الماء، هذا الأخير يعمل على الإنقاص من تشكل السناج (سواد الدخان) .

كما توجد فوائد أخرى من إستعمال المستحلبات المجهرية كزيت الوقود من بينها التخفيض من انبعاث الغازات مثل غاز NO_2 و CO و القدرة على تخفيض الرقم الأوكتاني للغاز ولين ووقود محركات الديازال.

هناك عدة مستحلبات مجهرية حددت كأنظمة تلعب دور زيت الوقود [46].و تمتاز بخواص منظفة ضعيفة مثل النظام :(1–بوتانول/ديازال/ماء) .

II .7.2 . استعمال المستحلبات المجهرية كمواد منظفة :

تعتبر المستحلبات المجهرية أنظمة واعدة في مجال التنظيف، وهذا راجع إلى المميزات التي تمتلكها فهي تحل محل المذيبات العضوية المستعملة عادة، إذ أن للمستحلبات المجهرية القدرة على إذابة المركبات القطبية مثل الأملاح، الملونات والبروتينات، والمركبات غير القطبية مثل الدهون و البترول.

لقد حققت عدة دراسات نجاحات تخص استعمال المستحلبات المجهرية في عملية التنظيف[47].

II .8.2. استعمال المستحلبات المجهرية كمواد مزيتة :

استعملت المستحلبات المجهرية كمواد مزيتة منذ عقود (18).و إن الماء الموجود داخل المستحلبات المجهرية يمتاز بناقلية حرارية عالية ،وهذا ما يسمح بإعطاء قدرة حرارية للنظام (يتم نقل الحرارة بواسطة الماء).

II .9.2. استعمال المستحلبات المجهرية كمواد مانعة للترسب(دهن) :

إن استخدام المستحلبات المجهرية كدهن حقق نتائج جد ايجابية في هذا المجال لان المستحلب المجهري كرانتيج تسمح بتجاوز عدة نقائص تعاني منها الأنظمة التقليدية التي ترتكز على الماء وهذا بدون خلق مشاكل صحية أو بيئية و بدون خلق كذلك أخطار التهاب الدهون التي ترتكز في تكوينها على المذيبات إن تشكيل الأصبغة باستعمال المستحلبات المجهرية اظهر مقاومة كبيرة و شدة في الألوان المقاومة للبقع أكثر من تلك المتشكلة من المستحلبات

II .10.2 . استعمال المستحلبات المجهرية في البيئة و الاستخلاص :

تستعمل المحاليل المنظفة و التي تتركب من الماء و المؤثرات السطحية في المواقع الملوثة، حيث تلعب هذه المحاليل دور مذيب جيد في عملية ذوبان المواد العضوية القطبية وغير القطبية، كما تستعمل هذه المحاليل أيضا في عملية استخلاص المركبات الأروماتية متعددة الحلقات(HAP) [48–49]، مركبات ثنائي فينيل متعدد الكلور ومركبات عضوية أخرى انطلاقا من جسيمات دقيقة باستعمال عدة طرق.فمثلا عند استعمال النظام: C12E4 /ماء/ألكيل متعدد الغليكوسيد(PAG)/زيت الكولزا، تم الحصول على نسبة استخلاص تقدر بـ 70% والتي هي أكثر بكثير من النسبة المتحصل عليها عند استعمال الطولوين النقي[47].

استعمل هاجل (Haelgel) المستحلبات المجهرية لنفس الغرض وهذا بتتبع مختلف طرق الفصل التي تضم: مختلف أنواع الاستخلاص (سائل/صلب) و(صلب/سائل) أو (سائل/ سائل)[50].

المستحلبات المجهرية ثنائية الاستمرار والتي تحتوي على نسبة 39–45 % من المزيج مثيل أستر– زيت الكولزا وكذلك المستحلبات المجهرية من النوع الزيت في الماء بنسبة أكبر من 1 %لزيت الكولزا حققت نتائج كبيرة في عملية استخلاص المركبات الأروماتية متعددة الحلقات (HAP) ومركبات متعدد كلور البنزن.

قام باران(Baran) بتنقية المياه الجوفية الملوثة بأطوار سائلة لا مائية بواسطة تشكيل مستحلبات مجهرية تحتوي مؤثرات سطحية جد هيدروفيلية مثل: ألكيل سلفوسوكسينات الصوديوم، أكسيد الإيثيلين وأكسيد البر وبيلين،بالإضافة إلى مؤثرات سطحية أخرى مثل:ألكيل سولفونات البنزن ، ألكيل الغلوكاميد، ألكيل متعدد الغلوكوسيد....الخ.

و قد تم استعمال المستحلبات المجهرية في إزالة تسمم التربة، بأكسدة الملوثات إلى سلفوكسيدات وهيبوكلورات غير سامة كمستحلب مجهري زيت في الماء مكون من: (ماء/ هيبتان/ 1-بوتانول) [51].

– كما توجد مفاعلات مصممة للطرد المركزي تستعمل لتحطيم الأسمدة بالاعتماد على الأنظمةWinsorI و WinsorII.

II .11 .2. المستحلبات المجهرية لتحفيز التفاعلات الكيميائية :

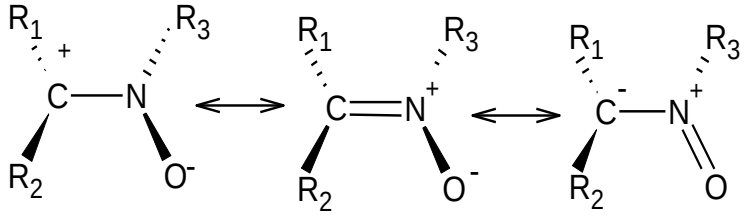
تدل الدراسة البيبليوغرافية أن المستحلبات المجهرية قد أستُعمِلت بإمتياز في كثير من التفاعلات العضوية مثل التفاعلات الحلقية [10] و البلمرة [11] و التفاعلات الإنزيمية [12- 13- 14] و تفاعلات الأكسدة [15].... الخ.

في بحثنا هذا نتناول هذا النوع من التطبيقات ونأخذ كنموذج وهي النترونات.

لمحة عامة حول النترونات

1. مفهوم النترونات:

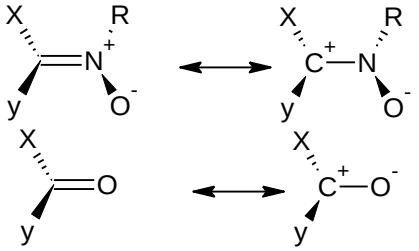
هي مركبات تتضمن الوظيفة العضوية أزومتين N . أكسيد ($C{=}N{\rightarrow}O$) [52]، تتميز بقطبيتها العالية التي تعود بالدرجة الأولى إلى الرابطة الثنائية $C{=}N$ [52]، تُظهِر هذه النترونات أشكالا ميزوميرية على النحو التالي (الشكل (9))[54]:



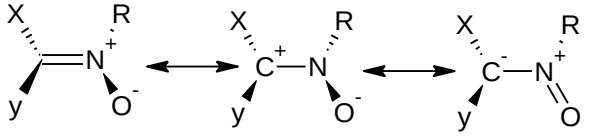
الشكل (9): الأشكال الميزوميرية للنترونات

و تسمية النترون اقترحت من طرفPfeiller سنة 1916[55] و هو تصغير ومزج لكلمة نتروجين كيتون و التماثل بين الكيتون و النترون يكمن في الفعل الميزوميري للمركبات المبنية في الأشكال التالية :

الشكل (10) :التماثل في الفعل الميزوميري بين النترون و الكيتون



إن هذه الأفعال الميزوميرية للنيترون تجعلها تتصرف كتصرّف مجموعة الكربونيل،فالخاصية القطبية للمجموعةN=Cيمكن أن تضبط بالأفعال الالكترونية للبديلات R,Y,X

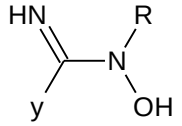


الشكل(11) :الأفعال الالكترونية للبديلاتR,Y,X

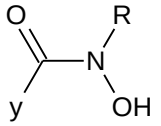
فالرابطة المزدوجة تكون محدودة (Alkyl=R,Y,X) ففي حالة كون البديلات الثلاثة عبارة عن الكيل أي الشحنة الموجبة تتموضع إما على ذرة الأزوت أو على ذرة الكربون،أما إذا كانت البديلات الثلاثة غير الكيلية تعاني حركية لالكتروناتها نتيجة الأفعال الالكترونية التي تفرضها المجموعة البديلة ، N=C فالرابطة المزدوجة و الشحنة الموجبة على ذرة الكربون إما أن تكون غير مستقرة أو صغيرة أو معدومة .

يمكن أن تكون غير مستقرة توتوميريا N=C فان المجموعة Hعبارة عن ذرة هيدروجين إذا كانتR عبارة عن مجموعة هيدروكسيل أو مجموعة امينو فان النترون يكون توتوميري معY وX وإذا كانت

– هيدروكسيل اميدين [56]. أو N حمض الهيدروكزاميك



هيدروكسيل اميدين



N–حمض الهيدروكزاميك

فإن وجود المجموعة الساحبة سواء من Yأو Xيخفض من الكثافة الالكترونية على ذرة الكربون و بالتالي البديل يرفع من الخواص الاكتروفيلية للمركب .

أما إذا كانتRأوXوYعبارة عن مجموعات مانحة فإنها تعمل على رفع الكثافة الالكترونية فتخفض من الخواص الاكتروفيلية [57] .

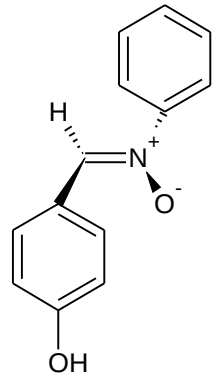
2. تسمية النترونات:

في ملخصات الكيمياء يرمز لذرة الكربون المبادلات x, y في الصيغة العامة للنترون بالرمزαو المبادل لنفس الصيغة لذرة الأزوت يرمز لها بالرمزN ثم يذكر الجذر

وفي مراجع أخرى مثلا في Chimie Anglwandte يرمز لذرة الكربون التي تحمل المبادلات بالرمزC اتفاقا حسب نمط (I.U.P.A.C)

تعتبر النترونات مثلN – الكيلات أوكسيم[58]

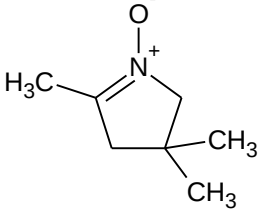
مثلا اسم المركب التالي :



قديما : α– بارا هيدروكسي فينيل–N– فينيل نترون .

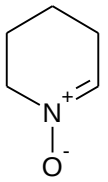
حديثا :C، P –هيدروكسي فينيل–N– فينيل نترون .

أما بالنسبة للنترونات الحلقية فتسميتها تكون بتحديد أكسيد الحلقة الغير متجانسة فمثلا اسم المركب



هو4،4،2– ثلاثي ميثيل –1– بيرولين 1– أكسيد

أما المركب التالي :



فاسمه 2،3،4،5،6-رباعي هيدروبيريدين 1- أكسيد أو △- بيبريدين-N أكسيد[59]

كما يستعمل اسم "الدونترون"عندما تكون إحدى بديلات ذرة الكربون عبارة عن هيدروجين واسم"كيتونترون" عندما تكون إحدى بديلات ذرة الكربون عبارة عن جذور الكيلية[60]

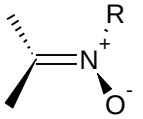
الدونترون $R_1CH=N(O)R_2$

كيتونترون $R_1R_2C= N(O)R_3$

3. التماكب الهندسي:

يرجع وجود التماكب الهندسي للنترونات لاحتوائها على الرابطة المزدوجة بين N=C

وقد عرف أول تماكب هندسي سنة 1918و كان للمركبC -فينيلC ،P طوليل- N- ميثيل نترون صيغته كما في **الشكل(12)** [61]



الشكل(12)C -فينيلC ،P طوليل- N- ميثيل نترون

ونعتمد في تحديد المتماكبات على قياس العزم القطبي لها.

فمثلا المتماكبين التاليين:

المتماكب(Z) **المتماكب(E)**

العزم القطبي للصيغة(Z) تتراوح بين D6.3 - D5.6

العزم القطبي للصيغة(E) تتراوح بينD 1.7- D0.9

فالصيغةZتتحول بسهولة إلى الصيغة Eو ذلك بعملية التسخين [62]

4. تطبيقات النترونات:

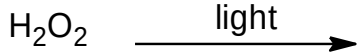
تعددت أوجه أهمية النترون ومشتقاته في ميادين مختلفة الإختصاص، فهي ذات أهمية خاصة في كثير من البحوث الطبية و البيولوجية [63]، تفخيخ الجذور الحرة [64]، تحضير المركبات الطبيعية [64]، وفي عدد كبير من التفاعلات الكيميائية [66-67-68].... الخ.

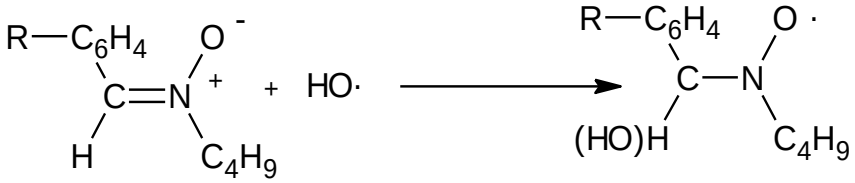
1.4. تفخيخ الجذور الحرة:

تُستعمَل تقنية تفخيخ الجذور الحرة في مجالات مختلفة لفهم ودراسة حركية التفاعلات الكيميائية ، كما تظهر أهميتها في كل من المجال البيولوجي والطبي(الحماية العصبية) [69]. يَكمُن جوهر هذه الطريقة في التقاطها للجذور الحرة خاصة الأوكسيجينية منها التي لا يُمكِن الكشف عنها باستعمال RPE إما لزمن حياتها القصير جدا وإما لتركيزها الصغير جدا، تُفخَخ هذه الجذور في وسط مائي أو في المحاليل العضوية بمركبات النتروزو حيث يتثبت الجذر الحر على ذرة الأزوت. في حالة التفخيخ بالنترون، يتثبت الجذر الحر على الكربون α ويكون الناتج عبارة عن جذر يطلق عليه اسم : Spin adduct مستقر و غير فعّال و عاجز بيولوجيا عن إحداث أي خطر في أنسجة الخلايا. يَسمَح تحليل طيفRPE للجذر المتشكل Spin adductبالحصول على معلومات حول الجذر المُفخَخ (.R). (المعادلة (1)) [70−71].

(المعادلة (**1**))

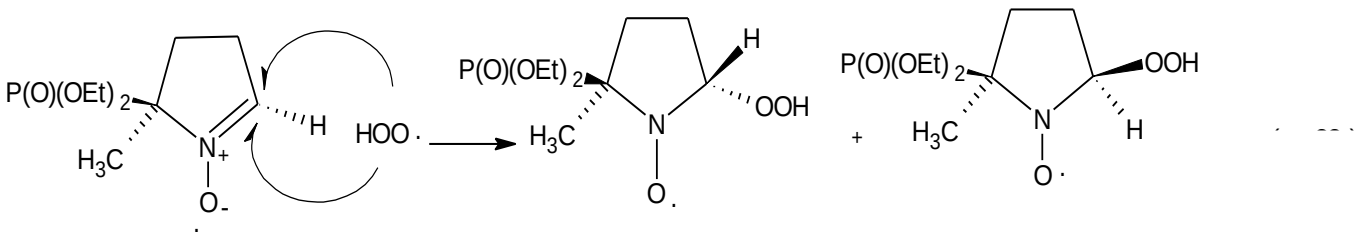
من النترونات الشائعة الاستعمال 3و4 . بديل PBN الذي يُفخِخ جذر الهيدروكسيل الناتج عن تعريض الهيدروبيروكسيد للضوء في الأسيتونتريل. (المعادلة (2))[72] .





(المعادلة(**2**))

من النترونات الحلقية التي تُستعمَل للكشف على الجذور الحرة لدينا 5 . ثنائي إثيل أوكسي فوسفوريل . 5 . مثيل . 1 . بيرولين N . أوكسيد (DEPMOP) حيث يُنتِج جذرا في شكليه المقرون (Cis) و المفروق (Trans). (المعادلة (3)) [73].



((**المعادلة (3**))

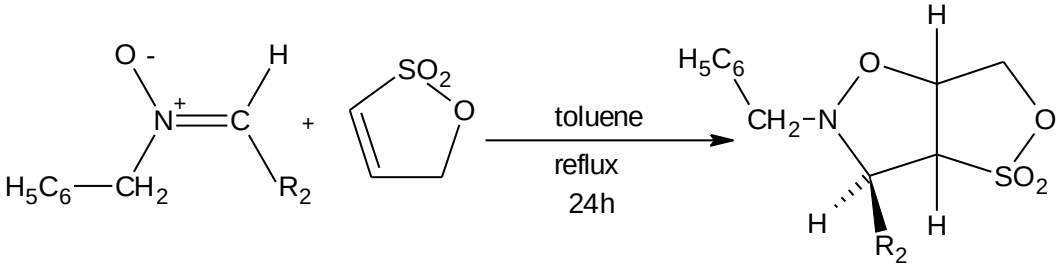
2.4 . الحماية العصبية:

تكتسب النترونات خاصية الحماية العصبية لتميزها بتفخيخ الجذور الحرة. هذه الأخيرة أستُغِلت من طرف عدة باحثين في المجال الطبي مثل معالجة أمراض neurodégénérative [74] . إن آلية التفاعل التي تؤدي إلى توفير و تعزيز الحماية العصبية المتمثلة في توقيف مسار الإشارة الشديدة التي تلعب دور وسيط في توازن المورثات المُنتِجَة للمُسمِمات العصبية [75–76].

4. 3 . التفاعلات الكيميائية:

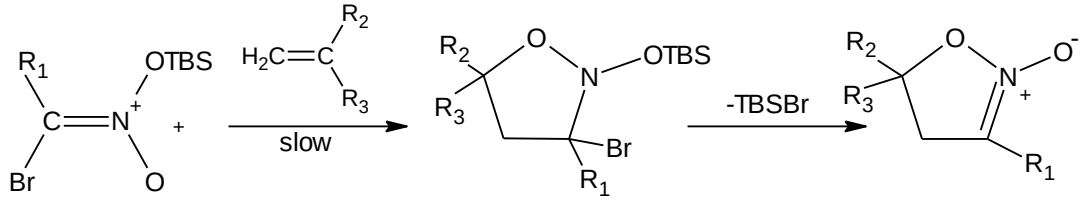
4. 3 . 1. تفاعلا ت الإضافة الحلقية:

من أهم التفاعلات التي تعطيها النترونات، نذكر تفاعلات الضم الحلقي مثل تفاعل الضم الحلقي مع (2 . (أسيتوكسي مثيل) . 2 . بروبنيل) ثلاثي مثيل سيلان بتحفيز البلاديوم [77]. الضم الحلقي1 – 3 ثنائي قطب مع الألسَنات الأحادية الإستبدال تُنتِج أربعة مركبات إيزوكسازوليدين هما 4 – بديل و5 – بديل [78]، حيث يتكون كل متماكب من هذين الأخيرين من متماكبين ضوئيين (R) و (S)[79]. بهدف تحسين الشروط التجريبية لهذا التفاعل الأخير، تم نقله إلى أوساط أكثر إنتظاما هي المستحلبات المجهرية أين أصبح زمن التفاعل من رتبة الدقائق عند درجة حرارة 55°C بمردود يقارب 100% [80]. كما عَمِل Chan [81] على تطوير تفاعل الضم الحلقي و ذلك بمفاعلة النترون مع1 – بروبن –1، 3 – سولفون الذي حقق إنتقائية موضعية عالية بإعطائه متماكب واحد فقط من الإيزوكسازوليدينات. (المعادلة (4)).



(**المعادلة (4**))

الإضافة الحلقية1 – 3 ثنائية القطب سيليل نترون للألسَن يُنتِج N – سيليل إيزوكسازوليدين. الحذف السريع لثالثي بوتيل ثنائي مثيل برومو سيلان يؤدي إلى تشكيل مركبات حلقية أخرى غير متجانسة إيزوكسازولين – N – أوكسيد. (المعادلة (5)) [81] .

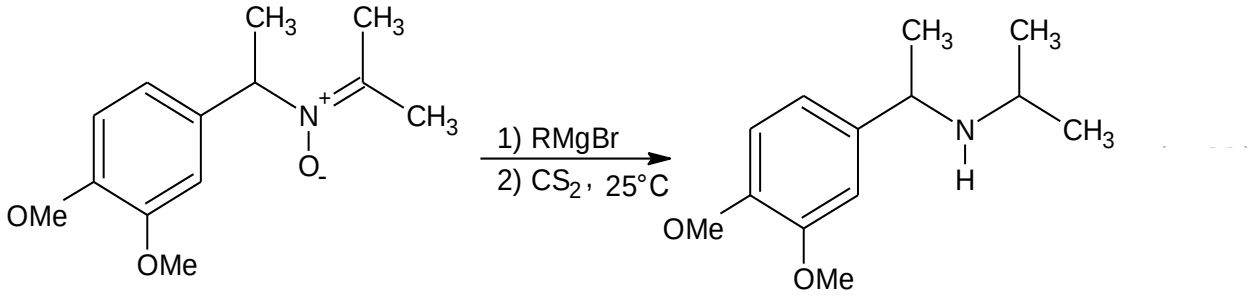


TBS = t-BuMe $_2$Si

(**المعادلة (5)**)

4. 3 .2. تحضير الأمينات الثانوية:

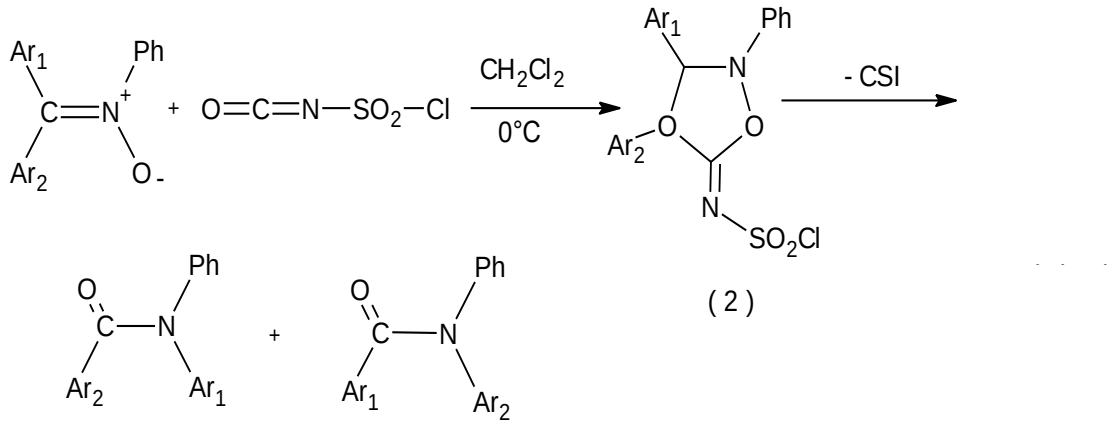
يعتبر NaOH مُرجِع فعّال لكثير من الوظائف العضوية إذ يعمل على إرجاع وظيفة النترون إلى إيمينات عند10-11 = pH أو إلى أمينات ثانوية عند 6 = pH [82] أو باستعمال (R)– أو(S) - مثيل بارا توليل سلفوكسيد للحصول على أمينات ثانوية فعّالة ضوئيا [83]. كواشف غرينيارد تؤدي إلى تَشكُل هيدروكسيل أمين في محلول ثنائي إيثيل إيثر عند 0°C ، مباشرة برفع درجة الحرارة إلى درجة حرارة الغرفة يُنزَع الأوكسجين بثنائي سولفيد الكربون (CS_2) لإنتاج الأمينات الثانوية. (المعادلة (6)) [82].



(**المعادلة (6)**)

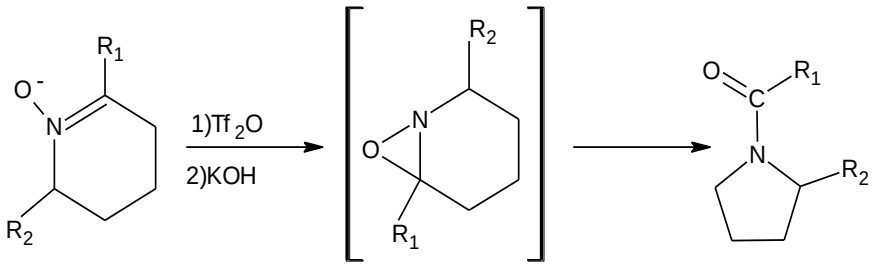
4. 3 .3. تحضير الأميدات:

تأثير المتبادلات على تفاعل نترون – أميد له عدة صعوبات فقد حضرت الأميدات إنطلاقا من α ، N – ثنائي أريل نترون بينما لم تُحقَق مع α ، α ، N – ثلاثي أريل نترون. عمل Joseph وDhar [82] على تحقيق هذا الهدف بكلورو سلفونيل إيزوسيانات (CSI). آلية التفاعل توضح أن النترون يكوِن حلقة مع الرابطة الثنائية كربون – أوكسجين لكلوروسلفونيل إيزوسيانات ليتشكل الوسيط (2) تليها مرحلة نزع CSI لتعطي الأميدين (3) و(4). (المعادلة (7)).



(**المعادلة (7)**)

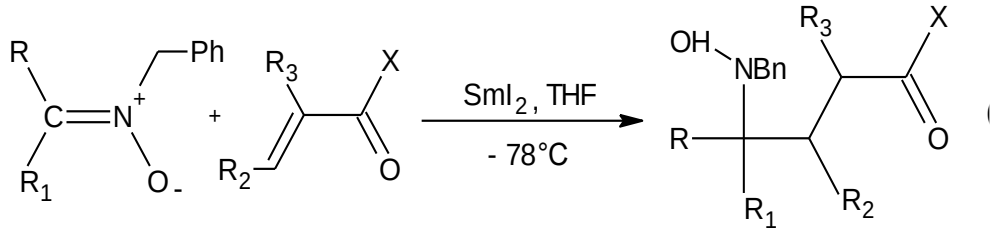
التفاعل الداخلي للنترونات الحلقية يؤدي إلى اللكتام باستعمال Tf_2O وKOH عن طريق تشكل وسيط الأكسازوريدين. (المعادلة (8)) [84].



(**المعادلة (8)**)

4. 3 .4. تحضير الأحماض الأمينية:

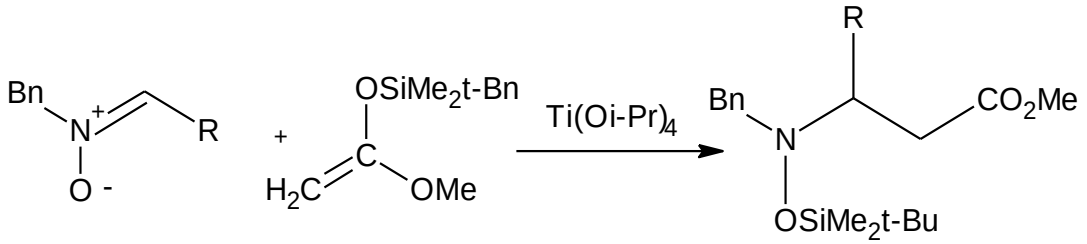
يعزز SmI_2 تفاعل الإضافة الجذرية الذي يخضع له النترون α . ألكيل N **.** أريل نترون عند درجات الحرارة المنخفضة ليعطي أحماض γ . أمينو ذات وظائف مختلفة. (المعادلة (9)) [85].



X=On-Bu,OMe,OEt,Phe(OMe)

(**المعادلة (9)**)

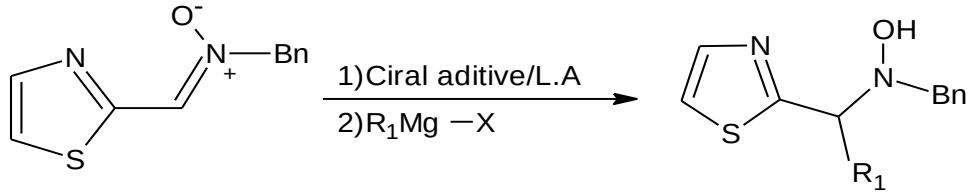
إضافة1. (ثالثي . بوتيل ثنائي مثيل سيليل أوكسيل) .1 . ميتوكسي إيثن للنترون بدون محفز يعطي آثارا قليلة من حمض β . أمينو الكيرالي. استخدام معقدات التيتانيوم التي تعتبر سند ملائم لتشكل الرابطة كربون . كربون يعطي مردودا يصل إلى 85% من الأستر 3 . (N . ثالثي . بوتيل ثنائي مثيل سيليل . N . بنزيل أمينو) . 3 . بروبانوات. (المعادلة (10)) [86].



(**المعادلة (10)**)

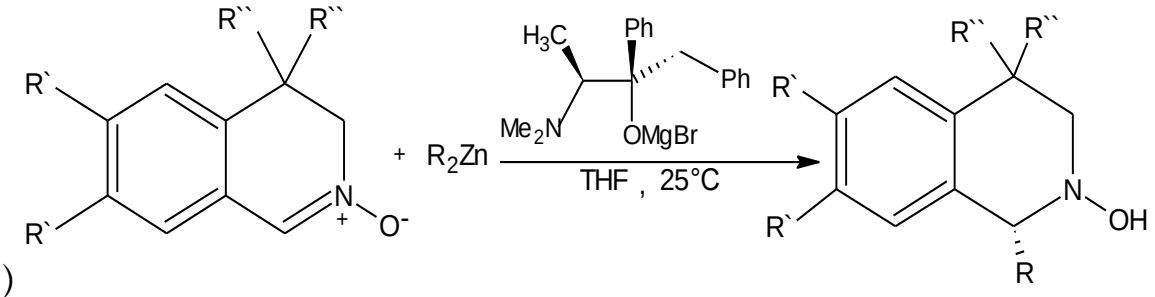
4. 3 .5. تحضير الهيدروكسيل أمين:

حسب البحث البيبليوغرافي فإن ألكلة النترون بالمركبات المعدنية العضوية يؤدي إلى تشكل الهيدروكسيل أمين [117] وبحضور مركبات مساعدة كيرالية وإضافة أحماض لويس حيث كانت أحسن النتائج بإستعمال $ZnBr_2$، تأثير حمض لويس يَكمُن في الربط بين النترون و المركبات الكيرالية ليُشكِل التجمع " نترون . حمض لويس . مركب كيرالي" الذي يتفاعل مع كاشف غرينيارد ثم يَنتُج الهيدروكسيل أمين. (المعادلة (11)) [87].



(**المعادلة (11)**)

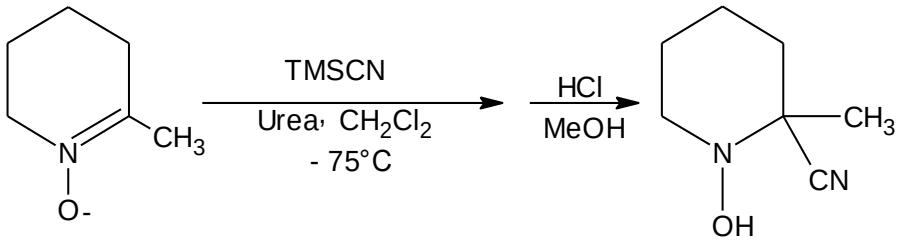
إضافة كواشف الزنك العضوية بمساعدة المحفز الكيرالي (2S ، 3R) . 4 . ثنائي مثيل أمينو .1 ، 2 . ثنائي فنيل . 3 . مثيل . 2 . بوتوأوكسيد يعمل على الربط بين النترون وثنائي ألكيل الزنك في وسط من رباعي هيدروفوران عند 25°C. (المعادلة (12)) [87].



)

المعادلة (12))

طريقة أخرى باستعمال مشتقات اليوريا و TMSCN عند − 75 °Cتليها مباشرة المعالجة بحمض الكلورهيدريك ليَنتُج مركب 2 . مثيل 2 . سيانيد هيدروكسيل أمين. (المعادلة (13))[89].



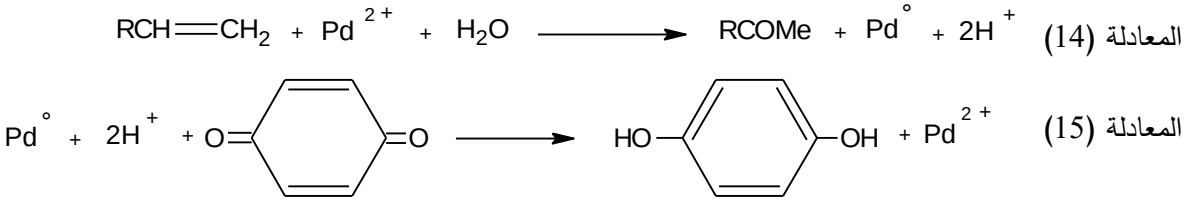
(المعادلة (**13**))

تحفيز التفاعلات الكيميائية في المستحلبات المجهرية:

تدل الدراسة البيبليوغرافية أن المستحلبات المجهرية قد أستُعمِلت بإمتياز في كثير من التفاعلات العضوية مثل التفاعلات الحلقية [10] و البلمرة [11] و التفاعلات الإنزيمية [12- 13- 14] و تفاعلات الأكسدة [15].... الخ. نعطي هنا نماذج تدل على أهمية هذه الأوساط في التفاعل الكيميائي:

تكتسب الألسَنات أهمية صناعية كبيرة رغم أن معظمها غير منحل في الماء خاصة ذات السلاسل الطويلة مثل 1 - دودسن الذي تم تحضيره في المستحلبات المجهرية التي تعتبر البديل الملائم [16]. وفي الوسط نفسه وإبتداءا من الألسَنات الطويلة السلسلة، تم تحضير ألدهيدات طويلة السلسلة بحضور الكربون الأحادي الأوكسجين والهيدروجين بتحفيز المعادن الإنتقالية [17].

نستطيع الحصول على السيتونات ($RCOMe$) إبتداءا من الألسَن ($RCH{=}CH_2$) وذلك بإستعمال الجملة الموكسدة (Pd^{2+}\ كينون) كما هو موضح في المعادلة (14). يتجدد Pd^{2+} في هذا التفاعل الكيميائي بوجود الكينونات. (المعادلة (15)).

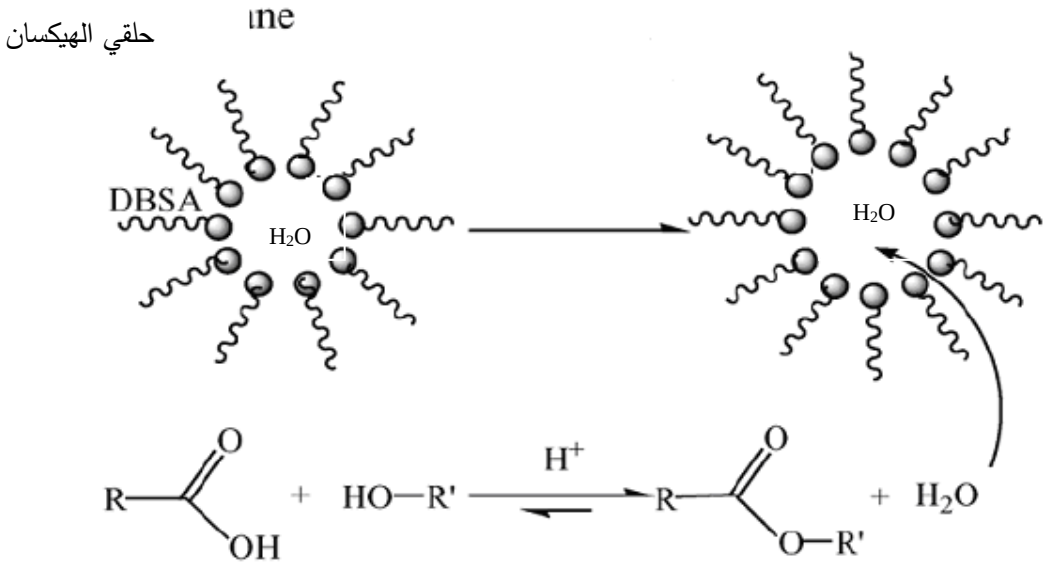


تم نقل هذا التفاعل إلى مستحلبات مجهرية تتكون من مساعد المؤثر السطحي 2 - بروبانول و المؤثر السطحي الغير أيوني $H_{19}C_9{-}C_6H_4{-}(OCH_2CH_2)_8{-}OH$ و الماء و الفورماميد و المادة المتفاعلة المتمثلة في الهكسَن. التقارب الذي حدث بين هذا الأخير و المحفز في هذا الوسط المنتظم أدى إلى زيادة المردود و تقليص زمن التفاعل بنسبة كبيرة [18].

المستحلبات المجهرية للنظام ***ماء احلقي الهكسَن ا (SDS ا بوتانول=1ا2)*** أُستُعمِلت لأكسدة الهِكسَن بالهيدروبيروكسيد بتحفيز بورفيرين المنغنيز (Mn(TDMP)Cl). نسجل نقطة أساسية هي إختيار المستحلبات المجهرية كوسط تفاعلي لهذا التفاعل بتعويض الطور المائي بمحلول مائي من H_2O_2. هذه البنية الخاصة لهذا الوسط تسمح بتقارب فعّال بين المتفاعلات حيث صار دور المحفز ثانويا [19].

تتطلب زيادة مردود الأسترة أن تكون كمية أحد المتفاعلات كبيرة أو نزع الماء المتشكل لتعزيز التوازن في إتجاه المركبات الناتجة، لذلك قام Chu و فريقه بمفاعلة الهيكسانول وحمض الهيكسانويك اللذان يتميزان بقطبية مَكنت من توجيههما نحو السطح البيني وجعلتهما يلعبان دورا مساعدا للمؤثر السطحي في مستحلبات مجهرية معكوسة في النظام ***حلقي الهيكسا ن ا DBSA اماء*** بتحفيز إنزيم الليباز، حيث يتم طرد الماء الناتج

عن تفاعل الأسترة إلى داخل الميسلة المعكوسة وتوجيه توازن التفاعل نحو الأستر المُتشكِل. أعطى هذا التفاعل مردودا يفوق 90 % في زمن قدره 12 ساعة بالمحفز أو بدونه [20]. التفاعل موضح في الشكل (13).



$R = C_5H_{11}$

الشكل (13): أسترة مباشرة في مستحلب مجهري ***حلقي الهيكسان | DBSA | اماء***.

I - 3 - تأثير طبيعة المؤثر السطحي في التفاعلات الكيميائية:

توجد عدة أمثلة توضح كيف يُمكِن أن تُأثر طبيعة المؤثر السطحي المتمثلة أساسا في شحنته ذات الأثر الفعّال في زيادة المردود وتقليص زمن التفاعلات الكيميائية. هذا التأثير يحدث بين شحنة رأس المؤثر السطحي والجزيئات العضوية الليبوفيلية أوالنيوكليوفيلات القطبية. في المستحلبات المجهرية تنص القاعدة العامة على أن المؤثرات السطحية الكتيونية تُسرِع التفاعلات الكيميائية التي تعتمد على متفاعلات نيوكليوفيلية أنيونية لأن الشحنة الموجبة تسهل تمركز المتفاعلات في السطح البيني أين يحدث التفاعل بينما إختيار متفاعلات ذات شحنة مضادة لمؤثر سطحي أنيوني تكتسب أهمية أقل [21].

أظهر Oh وفريقه [22] أن إضافة كمية قليلة من مؤثر سطحي أنيوني (SDS) إلى مستحلبات مجهرية تعتمد في تشكيلها على مؤثر سطحي غير أيوني دوديسيل بنتا إيثيلن غليكول إ يثر($C_{12}E_5$) يزيد من مردود تشكل دوسيل سولفونات صوديوم إبتداءا من بروميد الدوسيل وسولفيت الصوديوم. إضافة كمية قليلة من المؤثر السطحي الكتيوني (CTAB) تؤدي إلى نقص مردود التفاعل بينما إضافة المؤثر السطحي الكتيوني ($C_{14}TAAc$) تؤدي إلى زيادة معتبرة. يتميز تفاعل 1، 2 إيبوكسي أوكتان مع هيدروسولفيت الصوديوم بسرعته عند إستعمال مؤثر سطحي غير أيوني في حين أن إضافة كمية قليلة من المؤثر السطحي الأنيوني (SDS) عند تشكيل المستحلبات المجهرية تؤدي إلى تأخير التفاعل [23]. أظهرت كذلك دراسة تأثير إضافة المؤثر

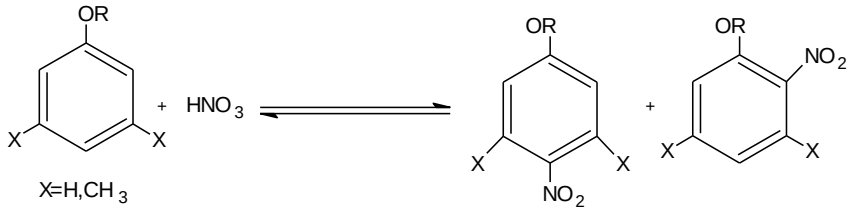
السطحي الأنيوني في أكسدة أزودين (Azodynesَ) بالهيدروبيروكسيد بتحفيز بورفيرين المنغنيز في المستحلبات المجهرية أن إضافة كمية قليلة من مؤثر سطحي كتيوني تُسرِع التفاعل بينما إضافة مؤثر سطحي أنيوني يؤدي إلي تأخيره [24]. هذه النتائج تدل ضمنيا على أهمية تأثير شحنة المؤثر السطحي في تحديد مردود وزمن التفاعلات الكيميائية.

الأيونات ذات القطبية الكبيرة مثل أيونات اليوديد و البروميد، عندما يُراد تفاعلها و تجمعُها عند السطح البيني فهذا يمكّن من عدة إيجابيات لتحقيق أهداف كثيرة في مجال صناعة المركبات الكيميائية. فزيادة تركيز هذه الأيونات في منطقة السطح البيني أين يحدث التفاعل يؤدي إلى زيادة مردود المركبات الناتجة، فنظرا لفاعلية الأيونات ذات القطبية المعتبرة جدا فإن المستحلبات المجهرية لاتحتاج إلى مؤثرات سطحية كتيونية كونها تعمل على قيادة الأيونات إلى السطح البيني بالقوى الإليكتروستاتيكية [25].

I - 4 - الإنتقائية الموضعية في المستحلبات المجهرية:

السطح البيني الواسع ***زيت - ماء*** للمستحلبات المجهرية فعّال عند الإستعمال كوسط نموذجي للتفاعلات الكيميائية العضوية، الجزيئات العضوية جزء منها قطبي وأخر أقل قطبية تتجمع عند السطح البيني ***زيت - ماء*** للمستحلب المجهري. يحدث توجيه عند هذا السطح بحيث يتوجه الجزء القطبي للجزيئة نحو الماء و الجزء الغير قطبي نحو الزيت أو المجال الهيدروكربوني. الهدف الإيجابي من هذا التوجيه عند السطح البيني هو إحداث إنتقائية موضعية في نواتج التفاعلات الكيميائية [26]. تجدر الإشارة إلى ملاحظة جِدُّ مهمة حيث أنه في المستحلبات المجهرية لا يوجد إنتقال للمتفاعلات من بيئة إلى أخرى أي من الطور المائي إلى الزيتي أو العكس [27] .

من الأمثلة التي توضح الإنتقائية الموضعية، لدينا نيترة كل من الفينول والأنيسول التي تعطي مزيجاَ من مركبين هما الأُورثو و البارا بينما عند نقل هذا التفاعل إلى مستحلب مجهري من نوع ***زيت في ماء*** فإن الناتج هو التوجيه بارا بنسبة عالية أكبر من نسبة المحاليل العضوية. (المعادلة (16)) [28].

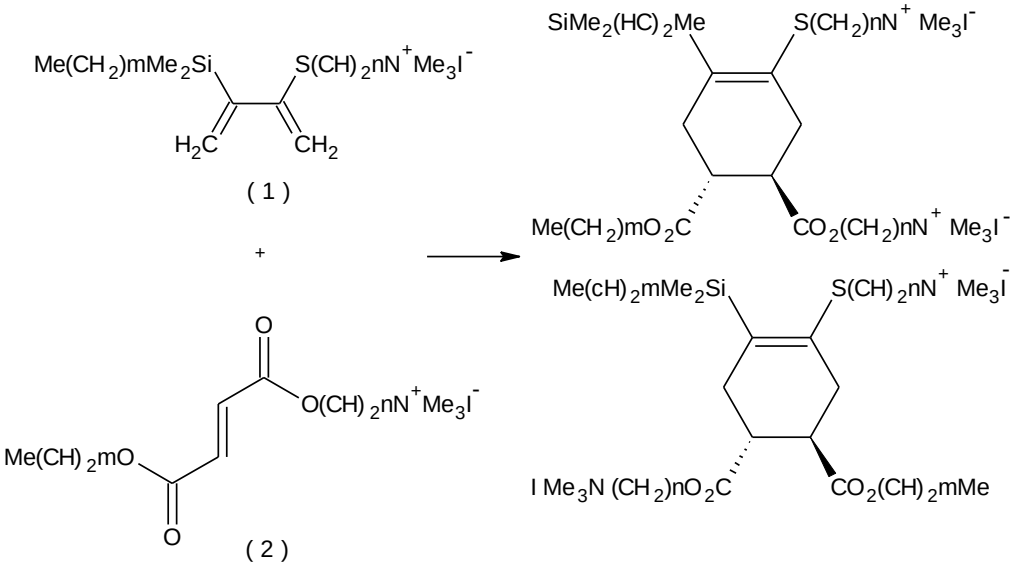


المعادلة (16)

أُستُعمِل مؤخرا المستحلب المجهري ***ماء في زيت*** للتحكم في الإنتقائية الموضعية لتفاعل الضم الحلقي الضوئي للمركب 9 - بديل إنثرا سن [29]، حيث أعطى التفاعل في المستحلبات المجهرية توجيهاَ مختلفا تماما عن المحاليل العضوية. يُعتقد أن هذا الإختلاف يرجِع إلى توجيه الإنثراسن عند السطح البيني للمستحلب المجهري ***زيت في ماء*** قبل الإشعاعية.

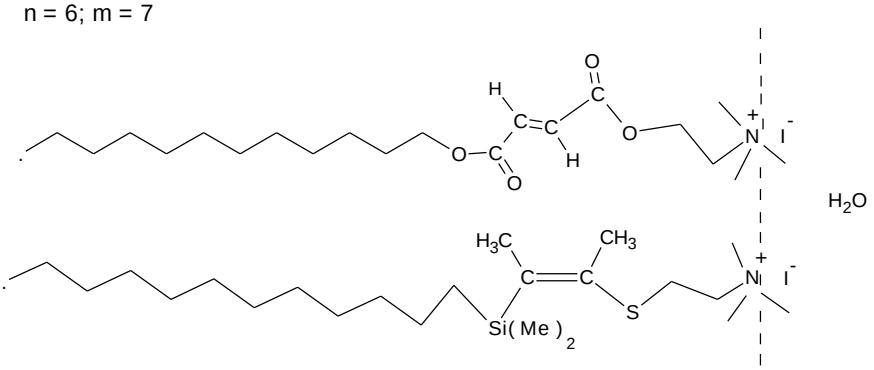
دراسات عديدة تناولت تفاعل **ديلس - ألدر** في وسط ميسلي وليس في المستحلبات المجهرية من بينهم Jaeger و فريقه [30] الذي قام بتجميع الديين (1) وثنائي إينوفيل (2) عند السطح البيني الفعّال مع إضافة مجموعة الأمونيوم الرباعية التي تساعد على الإنتقائية الموضعية حيث تحصل على توجيه مناسب عند السطح البيني للميسلات قبل حدوث تفاعل الإضافة الحلقية (الشكل (14)، المعادلة (17)).

المعادلة (17)



n = 2; m = 11

n = 6; m = 7



الشكل (14): توجيه المتفاعلات (الديين (1) وثنائي إينوفيل (2)) عند السطح البيني في وسط ميسلي.

حسب البحث البيبليوغرافي فإن كثيراً من التفاعلات الكيميائية أُجرِيت في المستحلبات المجهرية ***زيت في ماء*** [31]، أو ***ماء في زيت*** [32]، أين كان الهدف منها في أغلب الأحيان تحقيق إنتقائية موضعية جيدة. عمل Garti [33] وفريقه على تحضير نكهات عطرية غذائية إبتداءا من السيستئين والفورفورال. هذا التفاعل يُعطي في المحاليل العضوية مزيجا معقدا يتكون من عدة مركبات، عند نقل هذا التفاعل إلى المستحلبات المجهرية ذات المؤثر السطحي الغير أيوني من نوع ***زيت في ماء*** الملائمة للتفاعلات الإنزيمية، حققت إنتقائية موضعية كبيرة حيث نتحصل على المركب 2 - (2 - فورانيل) تيازولين بنسبة تفوق 80 %. هذه النتيجة الجد

إيجابية تُعزى إلى تمركز و بتوجيه معين للمتفاعلات بين كل من الطور المائي والطور الزيتي وإلى خواص السطح البيني ذاته.

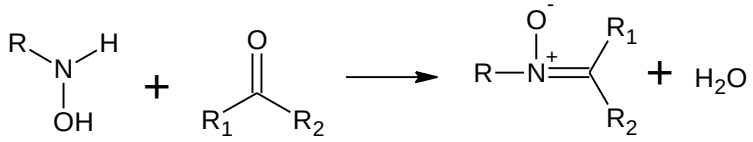
I.5. طرائق تحضير النترونات:

اشتد اهتمام كثير من الباحثين في ميدان الكيمياء العضوية و غيره من الميادين بالنترونات خلال السنوات الأخيرة [28-29]، لذلك تعددت طرائق تحضيرها كأكسدة الإيزوكسازوليدين[30]، تفاعل مركبات النتروزو الأروماتية[31]، أكسدة الإيمينات[32]...الخ.

من أهم هذه الطرائق نذكر:

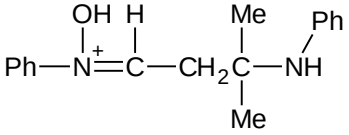
I.5. 1. من الهيدروكسيل أمين

هي طريقة تحدث على العموم وفق معادلة التفاعل التالية (المعادلة(18))



((المعادلة(18))

حيث تتفاعل فيها المركبات التي تحمل مجموعة الكربونيل مثل الالدهيدات و الكيتونات مع هيدروكسيل امين لتعطي نترونات و هي الطريقة الاكثر استعمالا و يمكن بواسطتها تحضير عدة نترونات و رغم ذلك فعدة حالات أجلت و خاصة لتحضير النترونات الاليفاتية و التي تحتوي على المجموعة الالكيلية حيث لا يتشكل أي نترون لذا ففي عدة مرات تحدث عملية الديمرة كما هو الحال في تفاعل الاسيتون مع فنيل هيدروكسيل امين معطيا المركب التالي:

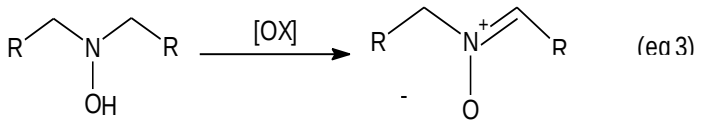


ان كل من الوضيفة الكربونية و مجموعة هيدروكسيل امين تتموضع بشكل ملائم حتى يقودنا تكاثفها الى نترونات حلقية و التي لها مكانة خاصة في الكيمياء العضوية

I.5. 2. أكسدة N، N- ثنائي بديل هيدروكسيل أمين:

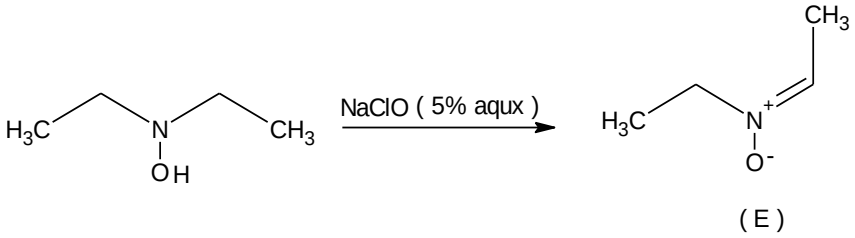
تُحضَر النتروونات الحلقية و اللاحلقية انطلاقا من أكسدة N، N . ثنائي بديل هيدروكسيل أمين وهذه الطريقة ذات مجال واسع في الكيمياء العضوية ، حيث أُستُعمِلت عدة مؤكسدات مهمة منها H_2O_2، Pb^{2+} ‘Fe^{3+} Cu^{2+} ، Ag^{+}، [33-34]، TPAP [35]، أكسيد الزئبق [36]، أكسيد المنغنيز [38] بعض المؤكسدات العضوية مثل بارا بنزوكينون و الأكسازيردين [38] و بعض المعقدات مثل: معقد Mn(III) [52].

تفاعل أكسدة الهيدروكسيل أمين الثانوي هو تفاعل حذف لذرتي هيدروجين إحداهما محمولة على ذرة الأوكسجين و الأخرى على ذرة الكربون α.(المعادلة (19)).



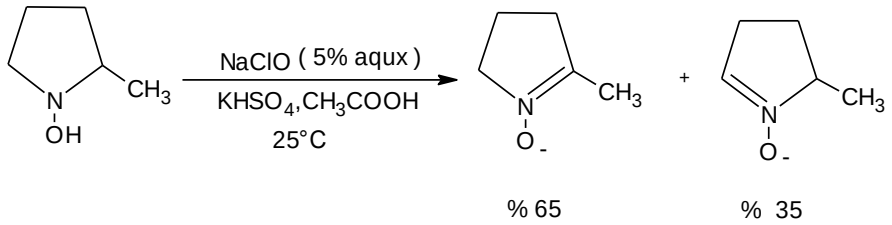
(المعادلة (19))

في معظم تفاعلات أكسدة N، N – ثنائي بديل هيدروكسيل أمين، اكتسب أكسيد الزئبق أهمية بالغة لمردوده الجيد و لكونه أكثر المؤكسدات انتقائية موضعية لكنه ذو سُمية عالية خاصة إذا أُستُعمِل بكميات كبيرة. مؤخرا تم تعويضه بمؤكسد ملائم أقل تكلفة، غير سام وغير ملوث للبيئة؛ أدت كل هذه الأسباب لاستعمال هيبوكلوريد الصوديوم (NaClO)(محلول مائي5 %)، حيث تُنتِج أكسدته لثنائي إثيل هيدروكسيل أمين المتماكب E الأقل استقرارا بنسبة 100% بمردود 50% بينما يُنتِج مزيجا من المتماكبات (Z / E) بنسبة (1/9) باستعمال أكسيد الفضة. نلاحظ أن هيبوكلوريد الصوديوم أكثر انتقائية موضعية من أكسيد الفضة. (المعادلة (20)).



(المعادلة (20))

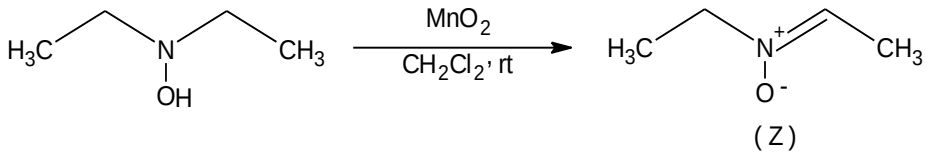
استعمال NaClO (محلول مائي5 %) لأكسدة 1– هيدروكسي – 2– مثيل بيروليدين يُنتِج مزيجا من الألدونترون والسيتونترون بنسبة (1/2) بمردود 68% بينما يُنتِج مزيجا من المركبات نفسها بنسبة (2/3) بالمؤكسد HgO. عند مقارنة هذين المؤكسدين الأخيرين، نلاحظ أن النتيجة تقريبا نفسها، فكلاهما قليل الانتقائية الموضعية. (المعادلة (21))[39].



(المعادلة (21))

يتميز هيبوكلوريد الصوديوم بعدم انتقائيته الموضعية في حالة الهيدروكسي أمينات الثنائية الغير متناظرة و بمردوده المتوسط نسبيا لعدم ذوبان النترونات في الماء لذلك أُستُبدِل بالمُؤكسِد أكسيد المنغنيز الغير السام و ذو الانتقائية الموضعية العالية.

أكسدة هذا الأخير لثنائي إثيل هيدروكسيل أمين تُنتِج المتماكب Z الأكثر استقرارا بنسبة 100 % بمردود 90 %(المعادلة (22)).



(Z)

(المعادلة (22))

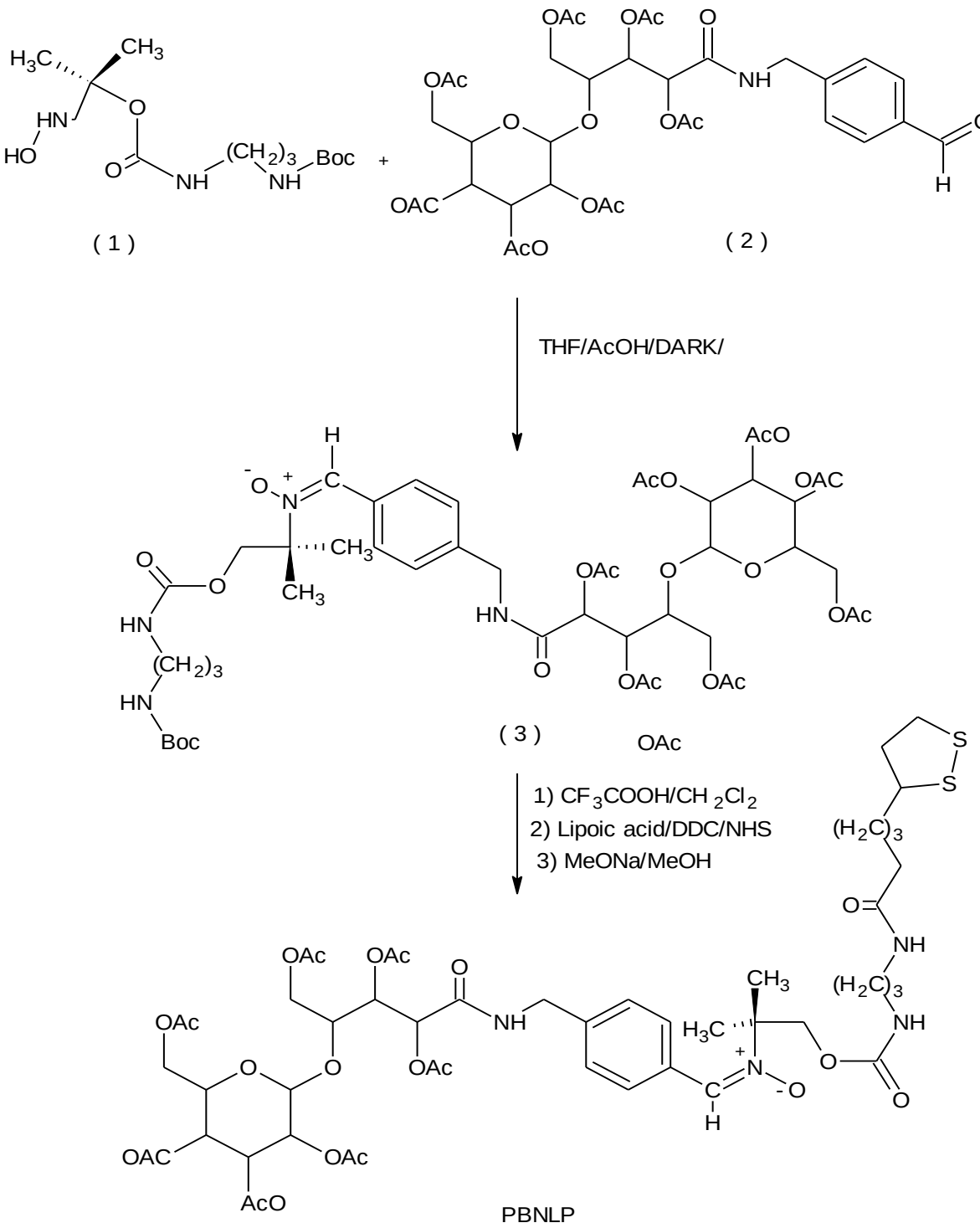
تم تحقيق انتقائية موضعية عالية عندما عوِض المؤكسد HgO بالمؤكسد MnO_2، حيث تم الحصول على مزيج من الألدونترون والسيتونترون بنسبة (1/5) بمردود % 92 بينما كان بنسبة (2/3) مع أكسيد الزئبق [40].

I.5. 3. تكاثف أحادي بديل هيدروكسيل أمين مع المركبات الكربونيلية:

يعمل Pucci و فريقه على تحضير النترونات الأمفيفلية ذات السلاسل الطويلة [41]، نظرا لأهميتها الكبيرة التي ترجع إلى اكتسابها خواص المؤثرات السطحية (التوتر السطحي و التركيز المسيلي الحرج (CMC) والتوازن الهيدروفيلي الهيدروفوبي (HLB)) و لقدرتها على اجتياز غشاء البلازما [4342-44-45].

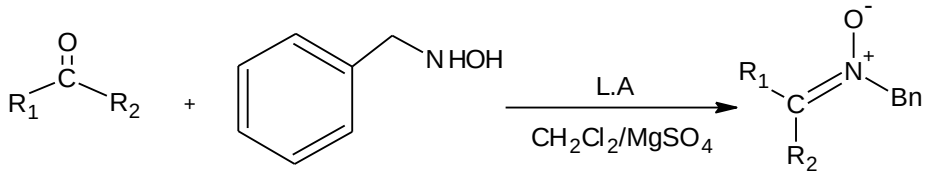
لتحضير نترون PBN وLipoite المسمىPNBLP. يفاعل الهيدوكسيل أمين (1) مع البنزالدهيد (2) في محلول متكون من رباعي هيدروفوران و حمض الأسيتيك بنسبة (1/9)، هذا التفاعل بطيء جدا يبقى لمدة ثمانية أيام ليعطي النترون (3) بمردود 68% بعد إضافة ثلاثي فلورو حمض الأسيتسك وثنائي كلورو ميثان وبوجود حمض Lipoic و(DCC/NHS) و (MeONa / MeOH) يَنتُج المركب PBNLP [42].

مراحل التحضير موضحة في الشكل (15):



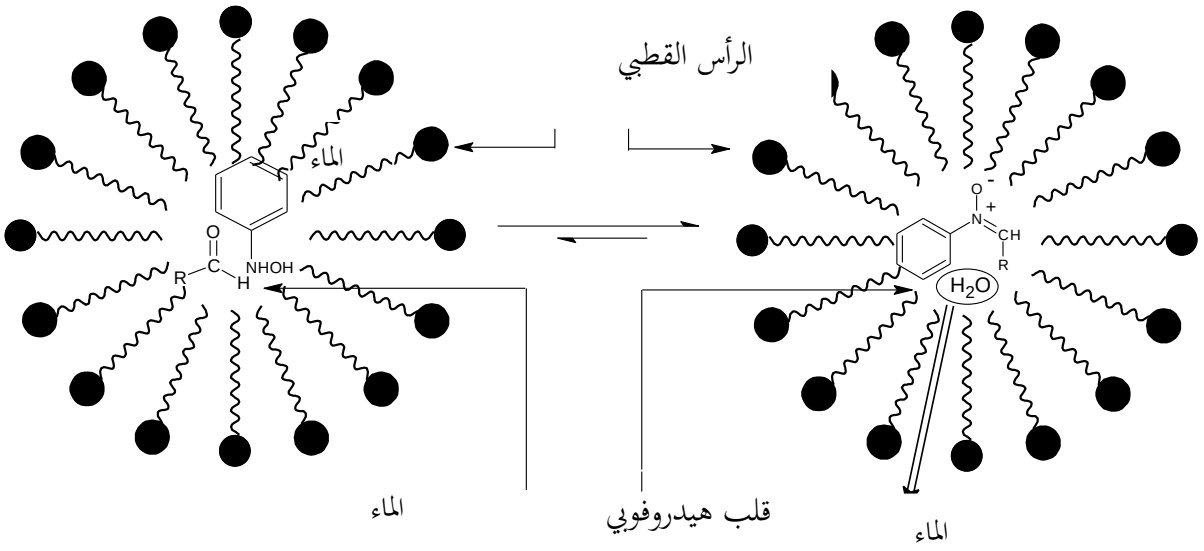
الشكل (15): مراحل تحضير نترون PBNLP

السيتونترونات الغير مترافقة بالميزوميرية صعبة التحضير بطريقة التكاثف وإن حُضرَت فبمردود ضئيل جدا باستثناء السيتونترونات الحلقية مما جعل Franco مع فريقه يطور طريقة التكاثف باستعمال أحماض لويس كمحفزات ($ZnCl_2$، $ALCl_3$، LiBr، MgBr) عند درجة حرارة الغرفة فحَصَل على السيتونترونات بمردود يتراوح مابين % 78و 90%. (المعادلة (23)) [54].



(المعادلة (23))

مؤخرا اهتم Chatterjee وفريقه بدراسة تحفيز تفاعل تحضير النترونات في وسط مستحلبي وذلك بظهور قطيرات مسيلية تتشكل في شروط التفاعل. يمكن لهذه القطيرات بقلبها الهيدروفوبي الكاره للماء حماية المركبات الغير مستقرة في الماء بطرده إلى الخارج، السبب الذي أدى إلى تقليص زمن التفاعل من 48 ساعة إلى ساعة واحدة فقط ، في هذه الحالة يتفاعل أورثو . نترو بنزالدهيد مع الفنيل هيدروكسيل أمين بتحفيز أحد المؤثرين السطحيين الأنيوني دوديسيل سولفات صوديوم أو الكتيوني هيكسدوسيل . ثلاثي مثيل أمونيوم بروميد كما هو موضح في الشكل (16) [47].

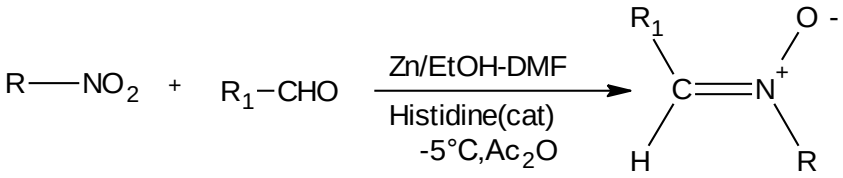


الشكل (16): توضيح تحضير النترونات في الماء بوجود مؤثر سطحي.

I.5. 4. تفاعل مركبات النترو:

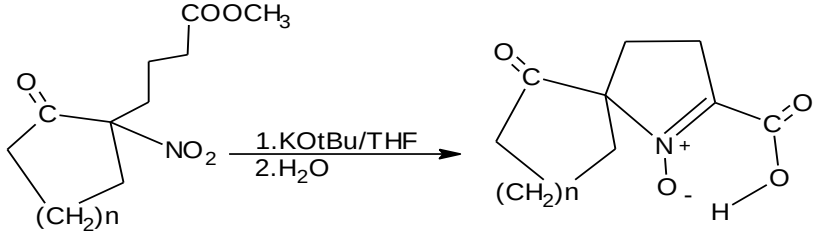
استعمال الزنك كمُرجِع للنترو ألسانات وللنتروأريلات بوجود الألدهيدات، طريقة فعّالة لصناعة مجموعة كبيرة من النترونات بالأخص في حالة الهيدروكسيل أمين الغير مستقر أو الذي يذوب في الماء [48] وبإضافة محفز الهيستدين تم تحضير مجموعة من مركبات α ، N – ثنائي أريل نترون.

حسب آلية التفاعل إضافة أنهيدريد الأسيتيك يسرع من تكوين المركب القاعدي الهيدروكسيل الأمين الأريلي الذي يتفاعل مع ستيون الكحول الأريلي للحصول على النترون أما إضافة الهيستدين وتعديله لوسط التفاعل يجعله أكثر ملائمة لتشكل وزيادة مردود α ، N – ثنائي أريل نترون (المعادلة (24)) [57].



(المعادلة (24))

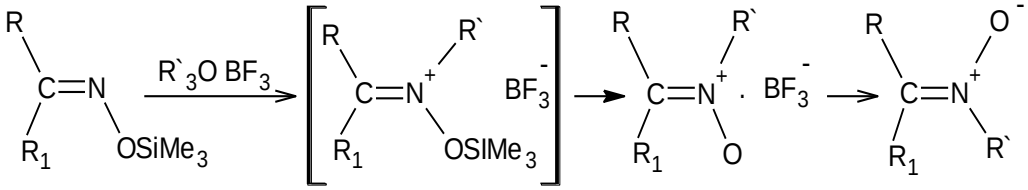
لتحضير النترونات الحلقية الكيرالية يتفاعل النتروألسَن مع الإينامينات الكيرالية [56] ، أماالحلقية الوظيفية فبإرجاع γ – نترو سيتون بالنظام المُرجِع (فورميات الأمونيوم/ محفزالبالاديوم) [58] أوالنترو أسترات في وجود (KOtBu /THF) حيث فُسِر تشكل النترون بالهجوم النيوكليوفيلي للكربَنيُون المُتموضِع في الموقع α بالنسبة لوظيفة الأستر على ذرة النتروجين. (المعادلة (25)[59].



(المعادلة (25)) n = 5; 8

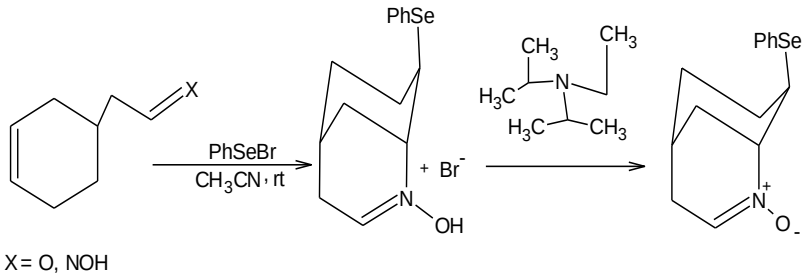
I.5.5. ألكلة الأوكسيمات:

بعض شروط التفاعلات الكيميائية لتحضير النترونات غير مناسبة في حالة وجود مجموعات وظيفية أخرى لذا تُستخدَم طريقة ألكلة – o – ثلاثي مثيل سليل أوكسيم حيث يؤلكل الألدو أوكسيم أوالسيتوأوكسيم – o – بثلاثي مثيل سليل إيثر بثلاثي أوكسونيوم رباعي فلوروبورات ($Me_3O^+.BF_4^-$) فيتشكل ملح في مرحلة وسيطية بخروج ثلاثي مثيل سليل فيتشكل معقد BF3 المستقر و لتحرير النترون الموافق، يوضع محلول هذا المعقد في الأسيتونتريل مع فلوريد البوتاسيوم(المعادلة (26))[60].



(المعادلة (26))

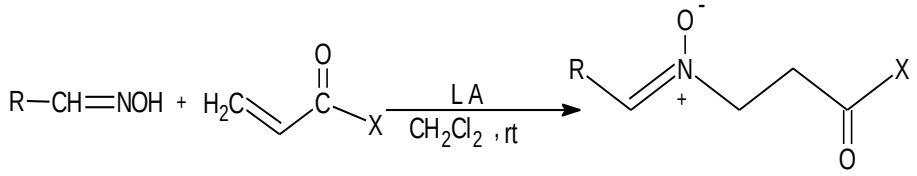
كما تعطي معالجة الألدوأوكسيم بفنيل سلينيل بروميد في الأسيتونتريل عند درجة حرارة الغرفة ملح أزا ثنائي حلقي [3.3.1] نونان نترون الذي يؤدي عند معالجته بقاعدة هينيج (Hunig's base) إلى تكوين النترون. (المعادلة (27)) [61].



X= O, NOH

((المعادلة (27))

أبسط من الطريقتين السابقتين و أكثر فعالية لإنتاج النترون مباشرة في مرحلة واحدة بمردود أكثر من90% أحسن Nakama و فريقه اختيار مزيج محفز يتكون من حمضي لويس بنسبة متساوية ($ZnI_2/BF3.Ot_2$) فعّال لعدم انحلالية مزيج المحفزين. يُجرى التفاعل في وسط من CH_2Cl_2 عند درجة حرارة الغرفة مع الألدوأوكسيمات و المركبات الكربونيلية α ، β غير مشبعة، تكُون الفعالية أكبر كلما كان كل من R وX عبارة عن مجموعة مانحة. (المعادلة (28))[62].

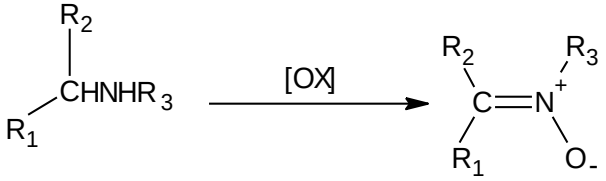


X= Me; OMe. H

(المعادلة (28))

I.5. 6. أكسدة الأمينات الثانوية:

تواجه الطرائق السابقة عدة صعوبات فهي جد طويلة و صعبة خاصة فيما يخص تحضير الهيدروكسيل أمين، للتغلب على هذه الصعوبات كان ضروريا إيجاد طريقة جديدة، بسيطة ومباشرة تعطي النترون في مرحلة واحدة. تتمثل هذه الطريقة في أكسدة الأمينات الثانوية(المعادلة (29)).



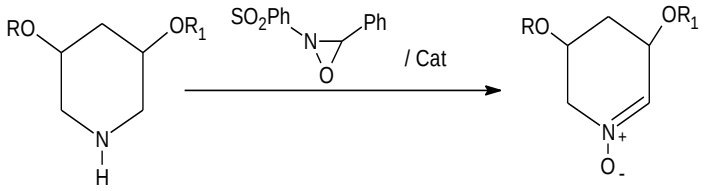
(المعادلة (29))

I.6. تأثير المؤكسدات:

أجريت تجارب عديدة لدراسة تأثير المؤكسدات وتحديد أحسنها فعالية و بهدف توسيع مجال استعمال بعض المعقدات لأكسدة الأمينات الثانوية كالمعقدات الأنيونية أوكسوثنائي بيروكسو مثل

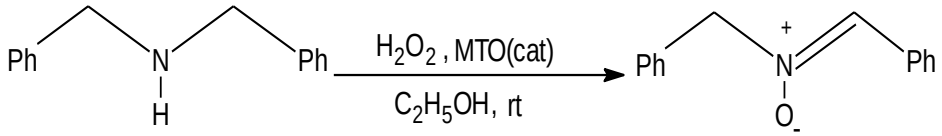
$[WO(O_2)_2OCOC_5H_4N]^-[Bu4N]^+$ [62]. بعض الكواشف ككواشف Davis مثل C− فنيل- N - فنيل سلفونيل أو كسازيريدين [64-65-66] أو على شكل أملاح الأكسازيريدينيوم مثل رباعي فلوروبورات أو كسازيريد ينيوم [66]، ذات فعالية كبيرة لتعويض(Na_2WO_4-H_2O_2) الذي يُنتِج مزيجا معقدا من المركبات عند أكسدته

لبعض الأمينات الثانوية كالبيريدين. لهذا السبب عُوِض بكاشف C- فنيل -N- فنيل سلفونيل أوكسازيريدينيوم. (المعادلة (30)) [67].



(المعادلة (30))

معقدات اليوريا هيدرو بيروكسيد (UHP) والمحفز مثيل ثلاثي أوكسورونيوم (MTO) تعطي مردودا جيدا من 70% إلى 80% [68-69] لكن نتائجه أحسن مع الهيدروبيروكسيد عند أكسدته لثنائي بنزيل أمين. (المعادلة (31)) [70-71].



(المعادلة (31))

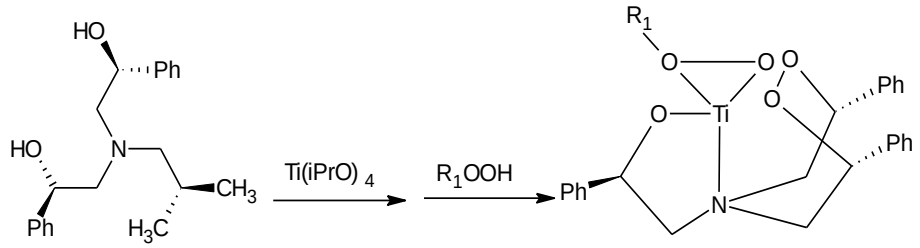
بالرغم من السُمية الشديدة للمحفز أوكسيد السِيلنيوم أعطى هو الأخر أحسن النتائج مع المُؤكسِد هيدروبيروكسيد بمردود وصل إلى أكثر من 90% بالمقارنة مع كل من المركب t-BuOOH والمركب-m $ClC_6H_4Co_3H$ [72].

I.7. تأثير المحفزات:

العديد من المحفزات الفعّالة قد تم استعمالها في تفاعل أكسدة الأمينات الثانوية كالإنزيمات أحادية الأكسجين مثل حلقي الهيكسانون [73-74] والغلافين [75-76] المعادن مثل Na_2MoO_4، SeO_2، Na_2WO_4 [77] أو مع كاشف ناقل الطور($Na_2WO_4 - Et_4NCl$) [78].

المعادن المتواجدة على شكل مَلغَم و التي تمتاز بعدم سُميتها وصلابتها وسهولة فصلها من المزيج السائل (Mg-Al-OH HT ، HT- OtBu ، Mg-Al FHT) [79-80].

المعادن الانتقالية كالتيتانيوم (IV) الذي يعطي لوحده آثارا قليلة من النترون بسبب إماهته بالماء الناتج في مرحلة تحول الهيدروكسيل أمين إلى نترون . لحل هذا المشكل تضاف المناخل الجزيئية التي لها دور أساسي يتمثل في امتصاص الماء الناتج عن تشكل النترون، كما يُمكِّن السند (R، R ،R) ثلاثي-2-فنيل إيثانول أمين (1) من إنتاج معقد التيتانيوم (2) الجِدُّ مستقر الذي يعزز مردود التفاعل كما هو مبين في الشكل (17) [81-82].

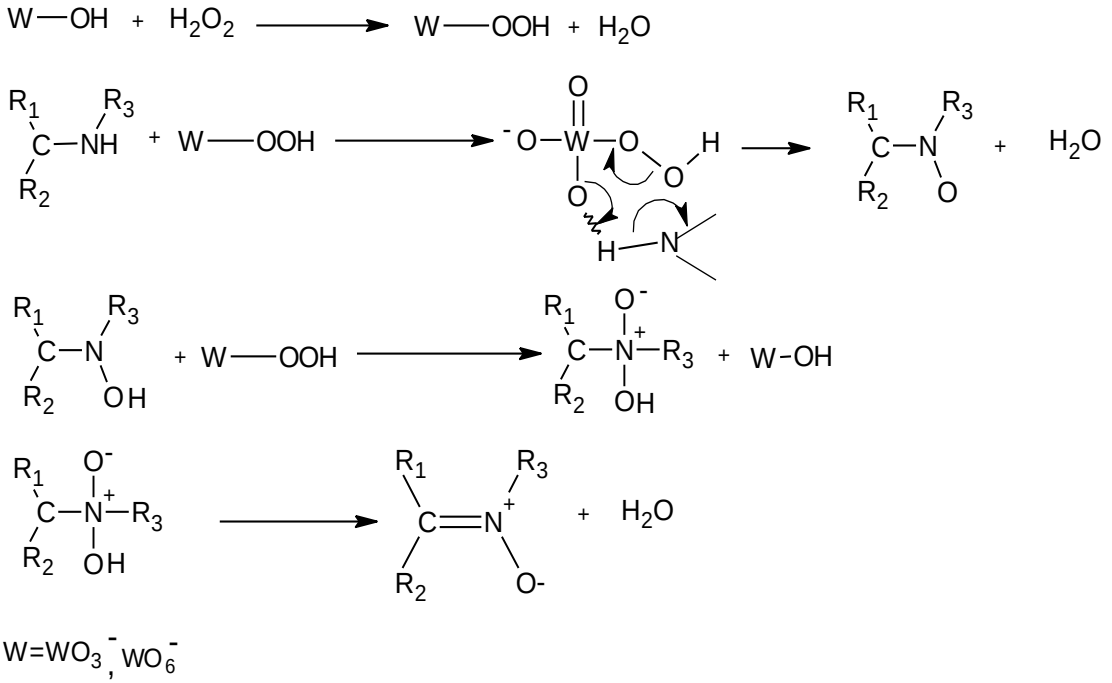


(1) (2)

الشكل (17): تشكل معقد Ti (IV) المستقر إبتداءا من Ti (IV) والسند(R،R، R) ثلاثي – 2– فنيل إيثانول أمين.

آلية التفاعل:

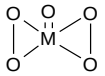
يتحول الأمين الثانوي إلى ثنائي بديل هيدروكسيل أمين الذي يتشكل بعد نقل التفاعل خارج درجة الحرارة المنخفضة وبحذف جزيئة الماء يَنتُج النترون. المحفز الفعّال هو بيروكسي تانغستات المتكون من Na2WO4والمؤكسد H2O2 . الدراسة البولاروغرافية أثبتت وجود نوعين من البيروكسي تانغستات Na_2WO_8 وNa_2WO_5 هذا ما أشار إليه Ogata و فريقه، في حين أثبت Kam ،Stevens أن Na_2WO_5 هو الأكثر فعالية. آلية التفاعل موضحة في الشكل (18)[83].



$W=WO_3^-, WO_6^-$

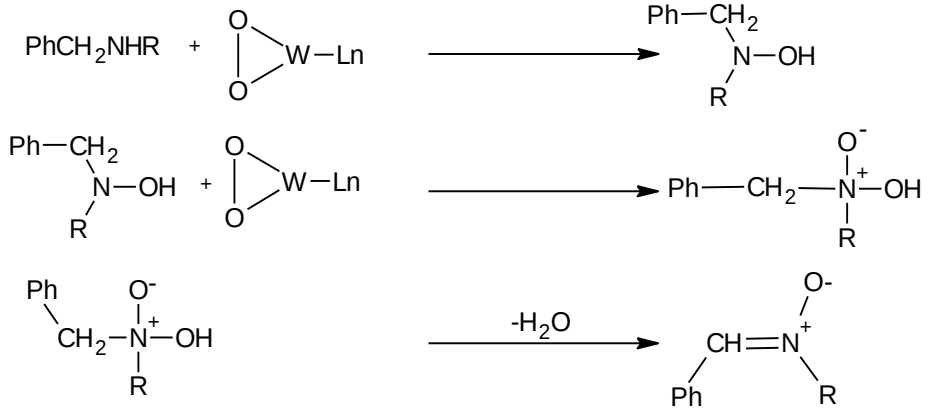
الشكل (18): آلية تشكل النترو ن عن طريق أكسدة الأمينات الثانوية بالمؤكسد H_2O_2 و المحفزNa_2WO_4 حسبOgata وفريقه [83].

يعتقد Tomaselli [84] وفريقه أن الفرضية السابقة خاطئة معتمدا على مايلي:

تمكن Furia وفريقه من فصل معقد  البيروكسي الناتج من (H_2O_2 ،Na_2MO_4).

حيث M=Mo وتحديد بنيته بأشعة X.

المركبات التي تحتوي على الإلكترونات л لها سلوك نيوكليوفيلي نحو معقدات البيروكسي التي تلعب دور مؤكسد إلكتروفيلي لتمركز Mo (VI) أو W (VI) داخل مركز المعقد مما جعل سلوكها يبرر على هذا الأساس ويؤدي بالأمينات الثانوية إلى مهاجمتها نيوكليوفيليا. أجرى Tomaselli وفريقه دراسة حول آلية التفاعل باستعمال المحفز $[C_6H_5N^+CH_2)(CH_2)_{14}]_3\{PO_3[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ (PCWP) والمؤكسد H_2O_2 كما هي موضحة في الشكل (19) [84] .

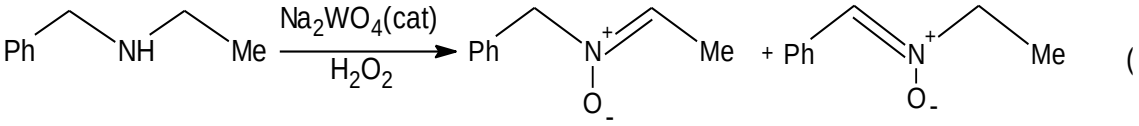


حيث Ln: يمثل باقي المعقد الناتج من المؤكسد و المحفز

الشكل (19): آلية تكوين النترو ن عن طريق أكسدة الأمينات الثانوية بالمؤكسد H_2O_2 و المحفز PCWP حسب Tomaselli وفريقه [84].

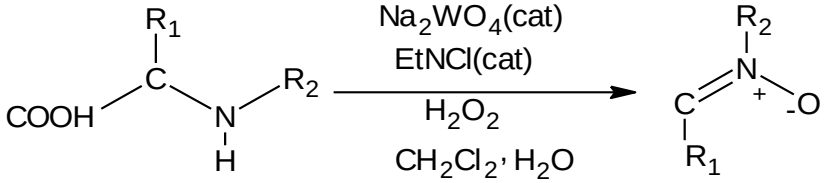
7 -الانتقائية الموضعية في طرائق تحضير النترونات:

تُفاعل مركبات النترو مع الإينامينات أو بعض السيتونات مثل ثنائي حلقي بروبيل سيتون مع يوديد المثيل ينتج مزيجا من النترونات والأوكسيمات [85-86]. بينما تُفاعل الأوكسيمات مع الألسَن يعطي مزيجا معقدا من الإيزوكسازوليدينات والنترونات [87]. من أكثر الطرائق انتقائية موضعية هي طريقة أكسدة الأمينات الثانوية [88] إلا أنها تعطي مزيجا من المتماكبات الموضعية في حالة الأمينات الثانوية الغير متناظرة. على سبيل المثال، أكسدة N– بنزيل N – إثيل أمين بالهيدروبيروكسيد وتانغستات الصوديوم تعطي مزيجا من C– فنيل ، N– إثيلن نترون (41 %) وC– مثيل N– بنزليدننترون (39%) (المعادلة (32)).



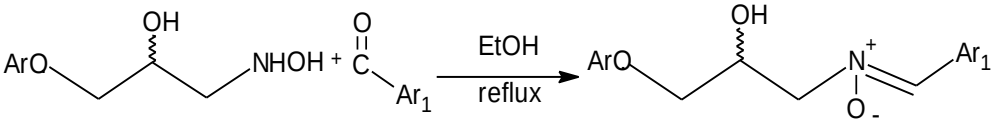
(المعادلة (32))

لتحسين الانتقائية الموضعية لهذا التفاعل اقترح Ohtake [89] و فريقه تحضير النترونات عن طريق أكسدة ونزع الوظيفة الكربوكسيلية لألكيل – α – أمينوأسيد بإستعمال الهيدروبيروكسيد بتحفيز تانغستات الصوديوم و رباعي إيثيل كلور الأمونيوم (المعادلة (33)).



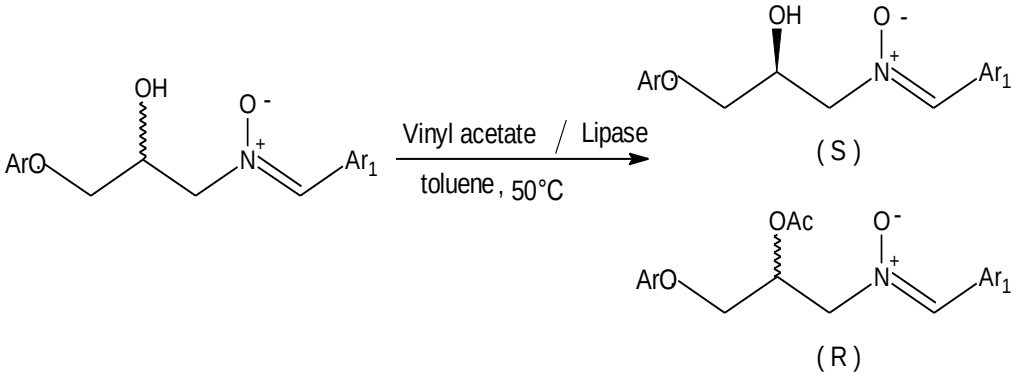
(المعادلة (33))

تم تحضير 1 – أريليدن أمينو– 3 – أريلوكسي بروبان – 2 – أول – N – أوكسيد بتفاعل 3 –أريل – 1 – هيدروكسي – أمينوبروبان – 2– أول مع الألدهيدات الأروماتية حيث يتكون الناتج من خليط راسمي (50% من المتماكب الضوئي R و 50% من المتماكب الضوئي S).(المعادلة (34)).



المعادلة (34))

تمكن Wielechowska و فريقه [90] من فصل هذين المتماكبين الضوئيين بإستخدام إنزيم الليباز وأسيتات الفنيل في محلول الطولوين عند 50 °c الذي يعطي β–هيدروكسي نترون وβ– أسيتوكسي نترون نتائجه جد مرضية إذا احتوت المجموعة الأريلية Ar1 على متبادل واحد فقط. بينما تكون غير ذلك عندما تحتوي المجموعة الأريلية Ar1 على ثلاثة متبادلات (المعادلة (35)) .



(المعادلة (35))

خاتمة

في هذا البحث تناولنا وتعرفنا على الأهمية التي تكتسبها المستحلبات المجهرية التي تعتبر كأحد المحفزات الكيميائية التي تؤدي إلى زيادة مردود التفاعلات ونقص في زمن التفاعلات التي تدوم وقتا طويلا.

دراستنا النظرية شملت تطبيق هذا النوع من المحفزات على بعض الوظائف العضوية و أخذنا كمثال على ذلك تفاعلات تحضير النترونات التي تكتسب دورا هاما في مجال الصناعة الكيميائية وبهذا نستطيع إيجاز استفادتنا من هذا البحث في :

- معرفة المؤثرات السطحية و أنواعها .
- التعرف على المستحلب المجهري كمحفز جيد للتفاعلات و مدى أهميته في مجال الصناعة الكيميائية .
- التعرف على مجموعة عضوية جديدة (النترونات) و أهميتها البالغة .
- معرفة كيفية تحفيز المستحلب المجهري لتفاعلات تحضير النترونات .

[01] **Uses and applications of microemulsions**
Bidyut K. Paul* and Satya P. Moulik**,†
*Geological Studies Unit, Indian Statistical Institute, 203, B. T. Road, Kolkata 700 035, India
**Centre for Surface Science, Department of Chemistry, Jadavpur University, Kolkata 700 032, India

[02] K. C. Njue and J. F. Rusling, **Organic cyclisations in microemulsions catalysed by a cobalt corrin - polyion- scaffold on electrodes**, *Electrochemistry Communication*, **4**, p 340- 343, (2002).

[03] J. E. Puig , E. Mendiazábal, S. Delgado, J. Arellano and F. L. Serrano, **Cosurfactant effects on the microemulsion polymerisation of styrene**, *C. R. Chimie*, **6**, p1267- 1273, (2003).

[04] P. Bauduim, D. Touraud, W. Kunz, M. P. Savelli, S . Pulvin and B. W. Ninham, **The influence of structure and composition of reverse SDS microemulsion on enzymatic activities and electrical conductivities**, *Colloids and Surfaces Science*, **292**, p244- 254, (2005).

[05] S. Mahiuddin ,A. Renoncourt, P. Bauduim, D. Touraud and W. kunz, Am. **Horseradish peroxidatise activity in a reverse cationic microemulsion**,G. *A. Chem. Soc* , (2005).

[06] N. L. Klyachko and A. V. Levashov, **Biorganic synthesis in reverse micelles related systems**, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8**, p179- 186, (2003).

[07] O. P. Yadaf, A. Palmqvist, N. Holmberg, **Synthesis of platinum nanoparticles in microemulsions and their catalytic activity for the oxidation of carbon monoxide,** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **221**, p 131- 134, (2003).

[08] M. Haumann, H. Koch , P.Hugo and R. Shomäcker, **Hydroformylation of 1- dodecene using Rh - TPPTS in a microemulsion**, *Applied Catalysis A: General*, **225**, p 2
39- 134, (2002).

[09] M. Haumann, H. Koch and R. Shomäcker, **Hydroformylation in microemulsions: Conversion of an internal long chain alkene into a linear aldehyde using a water soluble cobalt catalyst**, *Catalysis Today*, **79 (80)**, p 43- 49, (2003).

[10] N. Abed, F. Z. Benouadah, M. Issolah, R. Belal et A.Touati, **Oxydation du cyclohexene catalysée par une metalloporphrine du manganise en milieu microémulsion**, *J. Soc. Alger. Chim*, **5 (1)**, p 85- 89, (1995).

[11] Y. Han and Y. Chu, **The catalytic properties and mechanism of cyclohexane/DBSA/ water microemulsion system for esterification**, *J . Molecular Catalysis A: Chemical*, **237**, p 232- 237, (2005).
[12] I. Rico, F. Couderc, E. Prez, J. V. Laval and A. Lattes, **Investigation of the waker process in formamide microemulsions**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, p 1205- 1206, (1987)

[13] K. Holmberg, **Organic reactions in microemulsions**, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8**, p 187-196, (2003).

[14] S-G. Oh, J. Kizling and K. Holmberg, **Microemulsion as a reaction medium for synthesis of sodium decyl sulfonate, 2) Role of ionic surfactants,** *Colloids and Surfaces*, **104**, p217- 222, (1995).

[15] K. Andersson, J. Kizlig, K. Holmberg and S. Byström, **A ring opening reaction performed in microemulsions**, *Colloids and Surfaces* A, **144**, p 259- 266 ,(1998).

[16] M. Häger, K. Holmberg, A. M. R. Gonsalves and A. Serra, **Oxidation of azo dynes in oil – in - water microemulsions catalysed by metalloporphyrins in presence of lipophilic acids**, *Colloids and Surfaces*, **183 (185)**, p 247- 257, (2001).

[17] A. Kabalnov, U. Olsson and H. Wennerström, **Salts effects on non - ionic microemulsions are driven by adsorption/depletion**, *J. Phys. Chem*, **99**, p 6220- 6230, (1995).

[18] S. G. Oh, J. KIZling and K.Holmberg, **Microemulsions as a reaction for the synthesis of sodium decyl sulfonate, 1)Role of microemulsion composition**, *Colloids and Surfaces*, **97**,169- 179, (1995).

[19] M. Häger and K. Holmberg , **A substitution reaction in an oil- in – water microemulsion catalysed by a phase transfer catalyst**, *Tetrhedron Lett*, **41**,1245- 1248, (2000).

[20] F. Currie, K. Holmberg and G. Westman, **Regioselective nitratation of phenols and anisols in microemulsion**, *Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects*, **182**, p 321- 327, (2001).

[21] D.Y. Wu, L. P. Zhang, L. Z. Wu, B. J. Wang and C. H. Tung, **Water - in - oil microemulsions as microreactors to control the regioselectivity in the photocycloaddition of 9- substituted anthracenes**, *Tetrahedron Lett*, **43**, p 1281- 1283, (2002).

[22] D. A Jeager, D. Su and A. Zafar, **Regioselectivity control in Diels - Alder reactions of surfactant 1, 3 - dienes with surfactant dienophile**s. *J. Am. Chem. Soc*, **122**, p 2749- 2757, (2000).

[23] G. Wu, Y. Kastsumura, N. Chitose and Z. Zuo, **A pulse radiolysis study of oil/water microemulsions**, *Radiation Physics and Chemistry*, **60**, p650- 650, (2001).

[24] B. Orlich and R. Schomäcker, **Candida rugosa Lipase reactions in non-ionic w/o microemulsion with a technical surfactant**, *Enzyme and Microbial Technology*, **28**, p 42- 48, (2001).

[25] A.Yaghmur , A. Aserin and N. Garti, J. Agric. **Furfural - Cysteine model reaction in food grade non - ionic oil/water microemulsions for selective flavour formation**, *Food Chem*, **50**, p 2878- 2883, (2002).

[26] G. Broggini, K. Chiesa, I. D. Marchi, M. Martinelli, T. Pilati and G. Zecchi, **Efficient approach to the unknown isoxazilo [3, 4 - d] thieno [2, 3 - b]pyridine system by regioselective intramolecular nitrone cycloadditions**, *Tetrahedron* , **61**, p 3525- 3531, (2005).

[27] A. M. Voinov and I. A. Grigor'ev, **A route to the synthesis of previously unknown α - heteroatom substituted nitrones**, *Tetrahedron Lett*, **43**, p 2445-2445, (2002).

[28] S. M. A. Hashmi, Sk. Asrof ALI and M. I. M. Wazeer, **Peracid induced ring opining of some isoxazolidines and oxidation of saturated 1, 3- oxazines to new heterocyclic nitrones**, *Tetrahedron Lett*, **54**, p 12959-12972, (1998).

[29] J. Hamer and A. Macaluco, **Nitrones**, p 475- 495, (1964)

[30] R. Bloth, **Additions of organometalic reagents to C=N bonds: Reactivity and selectivity**, *Chem Rev*, **98**, p 1407-1438, (1998).

[31] K. Koyano and H. Suzuki, **The NMR spectra molecular geometry of nitrones**, *Tetrahedron Lett*, **15**, p1859-1864, (1968).

[32] O. A. Attanasi, P. Filippone and C. Fiorucci, **Synthesis and reactions of some nitrone derivatives**, *Tetrahedron*, **53(4)**, p 1467-1480, (1996).

[33] P. F. Alewood, I. C. Calder, R. Fernando, K. Healey and R. Richardson, **N-acetyl –N- oxo -1,4 - benzoquinone imine: Observation of an acyl nitrone**, *Tetrahedron Lett*, **26(20)**, p 2467-2470,(1985).

[34] R. Saladino, V. Neri, F. Cardona and A. Goti, **Oxidation of N, N- disubstituted hydroxylamines to nitrones with hydrogen peroxide catalysed by polymer - supported methylrhenium trioxide systems**, *Adv. Synth. Catal*, **346**, p 639- 647,(2004).

[35] H .T. Zauche and J. H. Espenson, **Kinetics and mechanism of the oxidation of secondary hydroxylamines to nitrones with hydrogen peroxide catalysed by methylrhenium trioxide**, *Inorg. Chem*, **36**, p 5257-5261, (1997).

[36] A. Goi, F. De Sario and M. Remani, **Highly efficient and mild synthesis of nitrones by catalytic oxidation of hydroxylamines with tetra- n- propylammonium perruthenate**, *Tetrahedron Lett*, **35(35),** p 6571- 6574, (1994).

[37] A. P. P. Chevrier, F. Cantagrel, K. L. Jeune, C. Philouze and P. Y. Chavan, **New chiral nitrones as precursors of α, α - disubstituted amino-acids, according to the SRS principle**, *Tetrahedron . Asym*, **17**, p1969-1974, (2006).

[38] A. Hassan, M. I. M. Wazeer and Sk. Asrof Ali, **oxidation of N- benzyl - N- methylhydroxylamines to nitrones. A mechanistic study**, J. *Chem. Soc, Perkin Trans*, **2**, p 393-993, (1998).

[39] S. Cicchi, M. Corsi and A. Goti, **Inexpensive and environmentally friendly oxidation of hydroxylamines to nitrones**, *J. Org. Chem*, **64**, p 7243-7245, (1999).

[40] S. Cicchi, M. Corsi , A. Goti and A. Brandi, **Meganese dioxide oxidation of hydroxlamines to nitrones**, *Tetrahedron Lett*, **42**, p 6503- 6505, (2001).

[41] O. Ouari, F. Chalier, R. Bonaly, B. Pucci and P. Tordo, **Synthesis and spin trapping behaviour of glycosylated nitrones**, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, **2**, p 2299-2307, (1998).

[42] O. Ouari, A. Polidori, B. Pucci, P. Tordo and F. Chalier, **Synthesis of a glycolipidic amphiphilic nitrone as a new spin trap**, *J. Org. Chem*, **64**, p 3554-3556, (1999).

[43] S. Morandat, G. Durand, A. Pldori, L. Desigaux, M. Bortolato, B. Roux and B. Pucci, **PBN derived amphiphilic spin – trap. I/Synthesis and study of their mixibility with poly unsaturated phospholipids**, *Langmuir*, **19**, p 9699-9705, (2003).

[44] G. Durand, A. Polidori, J. P. Salles and B. Pucci, **Synthesis of a new family of glycolipidic nitrones as potential antioxidant drugs for neurodegenerative disorders**, *Bioorg Med. Chem. Lett*, **13**, p 859- 862 , (2003).

[45] G. durand, A. Polidori, O. Ouari, P. Tordo, V. Geromel, P. Rustin and B. Pucci, **Synthesis and preliminary biological evaluation of ionic and non-ionic amphiphilic α- phenyl - N- tert - butylnitrone derivatives**, *J. Med. Chem*, **46**, p 5230- 5237, (2003).

[46] G. Durand, A. Polidori, J. P. Salles, M. Prost, P. Durand and B. Pucci, **Synthesis and antioxidant efficiency of a new amphiphilic spin- trap derived from PBN and lipoic acid**, *Bioorg*. *Med. Chem. Lett*, **13**, p 2673 - 2676, (2003).

[47] A. Chatterjee, D. K. Maiti and P. K. Bhattaxharya, **Water exclusion reaction in aqueous media: Nitrone formation and cycloaddition in a singlepot**, *Org. Lett*, **5(21)**, p 3967- 3969, (2003).

[48] V. G. Chapoulaud, S. U. Pandya, P. Cividino, G. Masson, S. Py and Y. Vallée, **One – pot synthesis of functionalized nitrones from nitro compounds**, *Synlett*, **8**, p 1281- 1283, (2001).

[49] P. A. V. Elburg, G. W. N. Honig and D. N. Rienhoudt, **Chiral four- membered cyclic nitrones: Asymmetric induction in the (4+2) - cycloaddition reaction of chiral ynamines and nitroalkenes**, *Tetrahedron Lett*, **28 (50)**, p 6397- 6400,(1987).

[50] R. Zschieche and H. U. Reissing, **An efficient synthesis of membered cyclic nitrones from γ- nitro ketones**, *Tetrahedron Lett*, **29 (14)**, p 1685- 1686, (1988).

[51] W. Huggenberg, M. Heesse, **Formation of nitrones from tertiry nitroalkanes walter huggenberg and manfred hesse**, Tetrahedron Lett, **30 (38)**, p 5119- 5120,(1989).

[52] J. Hamer and A. Macaluco, **Nitrones**, p 475- 495, (1964)

[53] R. Bloth, **Additions of organometalic reagents to C=N bonds: Reactivity and selectivity**, *Chem Rev*, **98**, p 1407-1438, (1998).

[54] K. Koyano and H. Suzuki, **The NMR spectra molecular geometry of nitrones**, *Tetrahedron Lett*, **15**, p1859-1864, (1968).

[55]-smith.L.I.chem.Rev. ,1938,23 ,193.

[56] -Pfeiller.P.Annalen.,1916,41

[57]-Huiseen.R ,Angeen.R ,Angew.chem.Edn.,1963,2,633

[58]-Huiseen.R ,Angeen.R ,Angew.chem.Edn.,1963,2,565.

[59]-Lindman.H and Tschang.K.T.T,Ber.,1927,60,B ,1725.

[60]-smith.L.I.chem.Rev. ,1938,23 ,222.

[61]-Hamer.J,and Macaloso,chem.Rev.,1964,64 ;474.

[62]-Hamer.J,and Macaloso, « Deparatement of chemisty,Tulane university New Orlens louisiano ».,1964,70118,474.

[63] A. R. Green, T. shwood, T. Odergren and D. M. Jachson, **Nitrones as neuroprotective agents in serebral ischemia With particular reference to NXY- 059**, *Pharmacology and Therapeutics*, **100**, p 195- 214, (2003).

[64] Sueishi, D. Yoshioka, C. Yoshioka, S. Yamamato and Y. Kotake, **High static pressure alters spin trapping rates in solution, dependence on the structure of nitrone spin traps,** *Org. Biomol. Chem*, **4**, p 896- 901, (2006).

[65] J. J. Tufariello and K. Winzerbeg, **A- nitrone – based synthsis of the pyrolizidine alkaloid croalbinecine**, *Tetrahedron Lett*, **27 (15)**, p1645-1648, (1986).

[66] Z. Wang, H. Wang and Y. Lui,Y. Suoy, **Addition reactions pof nitrones on the reconstructed C(100) -2×1 surface**, *Journal of molecular structure. Theochem*, **850 (1-3)**, p 72-78, (2008).

[67] C. A. Carson, I. S. Yong, **The reactions of the nitrones with cyclopropanes: A convenient preparation of tetrahedron-1, 2- oxazines**, *Kerr. M. A, synthesis*, **3**, p 0485- 0489, (2008).

[68] V. Nair, T. D. Suja, **Intramolecular nitrone: 1, 3 dipolar cycloaddition reactions in targeted syntheses**, *Tetrahedron*, **63(50)**, p12247- 12275, (2007).

[69] .L. Fevig, S. M. Bowen, D. A. Janowick, B. K. Jonees, H. R. Munson, F. D. Ohlweiler and C. E. Thomas, **Desing. Synthesis. and in vitro evaluation of cyclic nitrones as free radical traps for the treatement of stroke**, *J. Med. Chem*, **39**, p 4988- 4996, (1996).

[70] V. E. Zubarev, R. Mehner and O. Brede, **Pulse radiolysis study of reactions $OH^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ And e^{-}_{aq} with sping trap C- phenyl – N – tertiary - Butylnitrone**, *Radiat. Phys. Chem*, **39 (3)**, p 281-285, (1992).

[71] A. P. Darmanyan, **Mechanism of singlet oxygen interaction with spin trap α- phenyl-N-tert- butylnitrone**, *Journal of Chemistry*, **26**, p269- 274, (1984).

[72] E. G. Janzen, R. D. Hinton and Y. Kotake, **Substituent effect on the stability of the hydroxyl radical adduct of α- phenyl N- tert- butyl nitrone (PBN**), *Tetrahedron Lett*, **33 (10)**, p 1257, (1992).

[73] C. Nsanzumuhire, J. L. Clément, O. Ouari, H. Karoui, J-P. Finet and P. Tordo, **Synthesis of the cis diastereoisomerof 5 – diethoxyphosphoryl - 5 – methyl - 3 - phenyl -1-pyrroline n-oxide (depmppo$_c$) and ESR study of its superoxide spin adduct,** *Tetrahedron Lett*, **45**, p 6385-6389, (2004).

[74] A. R. Green, T. Ashwood, T. Odergren and D. M. Jckson, **Nitrone as neutroprotective agents in cerebral ischemia with particular reference to NXY- 059**, *Pharmacology and Therapeutic*, **100**, p195- 241, (2003).

[75] G. T. Balong, K. Vukics, Á. Könezöl, Á. K. Varga, A. Gere and J. Fisher, **Nitrone derivatives of trolox as neuroprotective agents**, *Bioorg. Med. Chem. Lett*, **15**, p 3012- 3015, (2005).

[76] L. Yang, N. Y. Calingasan, J. Chen, J. J. Ley, D. A. Becker and M. F. Beal, **A novel nitrone antioxidant protects against MPTP and 3 - nitropropionic acid neurotoxicities**, *Experimental Neurology*, **191**, p 86- 93 (2005).

[77] R. Shintani and T. Hayashi, **Palladium- catalysed [3+3] cycloaddition of trimethylenemethane with azomethine**, *J. Am. Chem*. Soc, **128**, p 6330- 6331, (2006).

[78] J. B. Hendrickson and D. A. Pearson, **Regioselective cycloaddition of a C- alkoxy nitrone**, *Tetrahedron Lett*, **24 (43)**, p 4657- 4660, (1983).

[79] H. M. I. Osborn, N. Gemmell and L. M. Harwood , **1,3- Dipolar cycloaddition reactions of carbohydrate derived nitrones and oximes**, *J. Soc. Chem. Perkin Trans*, **1**, p 2419-2438, (2002).

[80] K. Hamza, **Etude de la réactivité des nitrones vis-à-vis de l'acrylonitrile en milieu aqueux et structuré en présence d'un acide de Lewis,** *These de magister*, E. N. S KOUBA,- Alger, (2005)

[81] H. Zhang, W. H. Chan, A. W. M. Lee and W. Y. Wong, **1, 3- Dipolar cycloadditions of propo - 1- ene - 1, 3- sulfone with nitrile oxides/nitrones**, *Tetrahedron Lett*, **44**, p 395- 397, (2003).

[82] R. A. Kunetsky, A. D. Dilman, S. L. Ioffe, M. I. Struchkova, Y. A. Strelenko and V. A. Tartakovsky, **New approach for the synthesis of isoxazoline - N- oxides**, *Org. Lett*, **5 (25)**, p 4907- 4909, (2003).

[83] S. I. Murahashi, J. Sun and T. Tsuda, **The reactions of nitrones with (R) - (+) - tolyl sulfoxide anion: Asymmetric synthesis of optically active secondary amines**, *Tetrahedron Lett*, **34 (16)**, p 2645- 2648, (1993).

[84] A. M. Schwartz and X. Hu, **Synthesis of hindered secondary amines via Grignard reagent addition to ketonitrones**, *Tetrahedron Lett*, **33 (13)**, p 1689- 1692, (1992).

[85] S. P. Joseph and D. N. Dhar, **Rearragement of nitrones to amides using chlorosulfonyl isocyanate**, *Tetrahedron Lett*, **42 (21)**, p 5979- 5983, (1996).

[86] Y. Zeng, T. B. Smith, J. Hershberger and J. Aubé, **Rearrangements of bicyclic itrones to lactams: Comparison of photochemical and modified Barton conditions**, *J . Org. Chem*, **68**, p 8065- 8067, (2003).

[87] D. Riber and T. Skrydtrup, **SmI_2- promoted radical addition of nitrones to α, β- unsaturated amides and esters: Synthesis of γ- amino acids via a nitrogen equivalent to the ketyl radical**, *Org. Lett*, **5 (2)**, p 229- 231, (2002).

[88] S. I. Murahashi, Y. Imada, T. Kawakami, K. Harada, Y. Yonemushi and N. Tomita , **Enantioselective addition of keten silyl acetals to nitrones catalysed by chiral titanium complexes. Synthesis of optically active β- amino acids**,J. *Am. Chem. Soc*, **124 (12)**, p2888- 2889, (2002)

[89] A. Goti, S. Cicchi, V. Mannucci, F. Cardona, F. Guama, P. Merino and T. Tejero, **Iterative organometalic addition to chiral hydroxylated cyclic nitrones: Highly stereoselective synthesesof α, α - α, α- substituted hyroxypyrolidines**, *Org. Lett*, **5 (22)**, p 4235, (2003).

[90] F. L. Merchán, P. Merino, I. Rojo and T. Tejer, **Enantioselective addition of Grignard reagents to a 2- thiazolyl nitrones**, *Tetrahedron: Asymmetry*,**7(3)**, p 667- 670, (1996).