

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية رقم:

Ministère de l'enseignement Supérieure
et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université d'El-Oued
Faculté de sciences et technologie
Département de Chimie



جامعة الوادي
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة:

ليسانس أكاديمي

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد الطالبين:

نويب الجيلاني & نويب علاء الدين

بعنوان:

دراسة نظرية التفاعلات العضوية في الأوساط المائية والمنظمة

لجنة المناقشة:

- | | |
|---------|----------------------------|
| رئيساً | * الأستاذة: دباش حنان |
| ممتحناً | * الأستاذ: فرج الله السعيد |
| مشرفاً | * الأستاذ: نغموش نصر صالح |

السنة الجامعية 2013/2012
(دفعة جوان)

الفصل الأول: نظرة عامة حول كيمياء السطوح

2	I. تمهيد
2	1.1. التصنيف حسب الحالة التجمعية للطور المبعثر ووسط التبعثر
3	2.1. مدخل إلى تعريف التوتر السطحي
4	1.2.1. تعريف التوتر السطحي البيئي
5	2.2.1. تغير التوتر السطحي بدلالة درجة الحرارة
6	3.1. طرق قياس التوتر السطحي
7	1.3.1. طريقة الخاصية الشعرية
8	2.3.1. طريقة الأنبوب الشعري
9	3.3.1. طريقة القطرة
10	4.3.1. طريقة الاقتلاع
11	4.1. نظرة عامة عن المؤثرات السطحية
12	1.4.1. تمثيل تخطيطي للمؤثرات السطحية
13	2.4.1. لمحة تاريخية عن المؤثرات السطحية
14	3.4.1. تصنيف المؤثرات السطحية
15	1.3.4.1. مؤثرات سطحية غير أيونية
16	2.3.4.1. المؤثرات السطحية الأنيونية
17	3.3.4.1. المؤثرات السطحية الكاتيونية
18	4.3.4.1. المؤثرات السطحية الأمفوتيرية
19	4.4.1. خواص المؤثرات السطحية
20	1.4.4.1. الامتزاز على السطح
21	2.4.4.1. التركيز المسلي الحرج
	أ- طريقة حساب (CMC)
	ب- العوامل المؤثرة في (CMC)

22	3.4.4.I. تشكل المسلات
23	5.I. المستحلبات
24	1.5.I. عدم إستقرارية المستحلبات البسيطة
25	6.I. المستحلبات المجهرية
26	1.6.I. دور المؤثر السطحي المساعد (COTA)

الفصل الثاني: دراسة التفاعلات العضوية في الأوساط المائية والمنتظمة

27	II. التفاعلات العضوية في الأوساط المائية
28	1.II. التفاعلات العضوية في الماء
29	1.1.II. التفاعلات العضوية في الأوساط ثنائية الأطوار
30	2.1.II. التفاعلات العضوية في الأوساط المنتظمة
31	1.2.1.II. التفاعلات العضوية في المسلات
32	2.2.1.II. التفاعلات العضوية في المستحلبات
33	3.2.1.II. التفاعلات العضوية في المستحلبات المجهرية
34	2.II. أهمية الأوساط المنتظمة في التفاعلات العضوية
35	1.2.II. زيادة تركيز المتفاعلات محليا
36	2.2.II. تقريب المتفاعلات
37	3.2.II. منع إقتراب متفاعل غير مرغوب
38	4.2.II. تنظيم الجزيئات

الفصل الثالث: نماذج لتفاعلات بعض الوظائف العضوية في الأوساط المائية والمنتظمة

39	III. نماذج لتفاعلات بعض الوظائف العضوية في الأوساط المائية والمنتظمة
40	1.III. تفاعلات الألسرانات
41	2.III. تفاعلات الأسترة
42	3.III. تأثير طبيعة المؤثر السطحي في التفاعلات الكيميائية
43	4.III. الإنتقائية الموضعية في المستحلبات المجهرية
44	5.III. نيترة كل من الفينول والأنيسول
45	6.III. تفاعل ديلس-ألدز
46	7.III. أكسدة N، N-ثنائي بديل هيدروكسيل أمين
47	8.III. تحضير السيتونترات

الخاتمة

مقدمة عامة

إن سرعة ومردود التفاعل يتعلق كثيرا بتقارب المتفاعلات إلى بعضها البعض، فلكي

تتفاعل جريئتين فيما بينهما يجب أن تكونا قريبتين من بعضهما البعض وأن تبقىا في هذا

الموضع لمدة زمنية كافية.

إن اختيار المحل المستعمل في التفاعل مهم جدا للإجابة على هذا الغرض.

العديد من الدراسات أقيمت حول اختيار المحلات للعديد من التفاعلات، وبينت أن

للأوساط المنتظمة فوائد كبيرة في زيادة السرعة الانتقائية ومردود التفاعل.

في عملنا هذا قمنا بدراسة بعض التفاعلات التي أجريت في الأوساط المنتظمة وخصينا

بالذكر الأوساط المائية لفائدتها على الوسط البيئي، حيث تضمننا عملنا ثلاثة فصول أساسية

وهي:

الفصل الأول: تناولنا فيه عموميات حول كيمياء السطوح.

الفصل الثاني: دراسة التفاعلات العضوية في الأوساط المائية والمنتظمة.

الفصل الثالث: نماذج لتفاعلات بعض الوظائف العضوية في الأوساط المائية

والمنتظمة.

وفي الأخير أنهينا عملنا بخلاصة عامة.

تمهيد:

تختلف الخواص الكيميائية الفيزيائية للطبقة الفاصلة (السطحية) بين طورين مختلفين اختلافا جذريا عن خواص الأطوار المجاورة لها، وذلك نتيجة وجود طاقة حرة إضافية في الطاقة السطحية ناتجة عن القوى الضاغطة المؤثرة عليها، (الضغط الجزيئي)، وتنتج تلك القوى عن عدم التوازن الحاصل في الروابط الجزيئية للطبقة السطحية، إن كل ذلك يؤدي إلى تمتع الجزيئات الموجودة في الطبقة السطحية بحالة ترموديناميكية مختلفة تماما عن الحالة الترموديناميكية للجزيئات الموجودة في الأطوار المجاورة لها، حيث تكون الجزيئات الموجودة في الطبقة السطحية محاطة من جهة بجزيئات من نوع معين بينما في الجهة الأخرى يوجد جزيئات مختلفة عنها تماما.

1.I. التصنيف حسب الحالة التجمعية للطور المبعثر ووسط التبعثر:

تقسم الجمل المبعثرة تبعا للحالة التجمعية إلى تسعة أنماط (الجدول) يرمز عادة إلى كل نمط منها بطريقة مختصرة على شكل كسر، فيشار إلى الحالة الفيزيائية للمادة بالحرف الأول من إسمها (Gaz(G) ، Solid(S)·Liquid(L) ، ويوضع رمز الطور المبعثر في صورة الكسر، ورمز وسط التبعثر في مخرجه. إن الشرط الضروري لتشكل الجملة المبعثرة هو الانحلالية المحدودة لمادة الطور المبعثر، لذلك فإن الجملة G/G تسقط عادة من التصنيف وذلك بسبب انحلالية الغازات المتبادلة غير المحدودة. غير أن الحالة الغروية كحالة عامة متميزة ليست ممكنة فحسب، إنما هي واقع، بمعنى أن الأجسام الحقيقية هي عبارة عن جمل مبعثرة، فمثلا إن تقلبات Fluctuation الكثافة في الوسط الغازي المتجانس، على الرغم من فترة الحياة القصيرة، هو عبارة عن تشكل غير متجانس يتصف بخواص الطور المبعثر، وكذلك السوائل النقية لا تشكل على ما يبدو، استثناء لما ذكر (التجمعات، والبلورات السائلة)، لذلك من الصعب جدا في الوقت الحاضر أن نتصور جسما حقيقيا لا يتمتع بميزات وخواص الجمل المبعثرة[1].

الجدول(1): أنماط الجمل المبعثرة

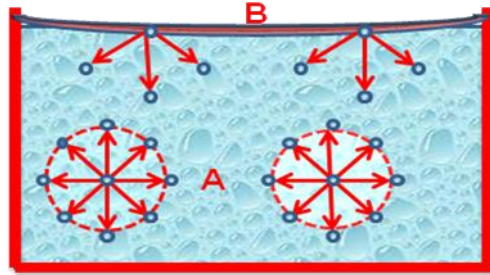
وسط التبعثر	الطور المبعثر	رمز الجملة	نمط الجملة	بعض الأمثلة
سائل	صلب	S/L	حالات- معلقات	المعلقات في المياه الطبيعية
سائل	سائل	L/L	مستحلبات	الحليب- زيوت التشحيم
سائل	غاز	G/L	المستحلبات الغازية - الرغوة	رغوة الصابون
صلب	صلب	S/S	المحاليل الرغوية الصلبة	الفلزات- السبائك
صلب	سائل	L/S	المستحلبات الصلبة	
صلب	غاز	G/S	الرغويات الصلبة - الأجسام المسامية	هلام السليكا- نواتج البراكين والفحم المنشط
غاز	صلب	S/G	حالات دخانية(غبار، دخان)	دخان التبغ- غبار الفضاء
غاز	سائل	L/G	حالات ضبابية	الضباب- الغيوم
غاز	غاز	G/G	الجمل التي تحدث فيها تقلبات الكثافة	الغلاف الجوي للأرض

2.I. مدخل إلى تعريف التوتر السطحي:

إذا حاولنا زيادة السطح الفاصل بين طورين، أي نقل جزيئات من داخل أحد الطورين إلى السطح يجب القيام بعمل ضد قوى الترابط الجزيئية (قوى بين الذرات أو الشوارد أو الجزيئات)، حيث يخزن هذا العمل على شكل طاقة سطحية[2]:

$$dG = \gamma \cdot dS \dots \dots \dots (1)$$

تمثل γ تلك الطاقة السطحية، بينما تمثل dG الزيادة في الطاقة الحرة المتشكلة عندما يزداد السطح بمقدار dS في درجة حرارة وضغط ثابتين مع ثبات عدد الجزيئات للجمله أيضا، ينتج عن ذلك تمتع جزيئات الطبقة السطحية بطاقة حرة أعلى من جزيئات الطور الحجمي، تلك الطاقة الإضافية في واحدة السطوح للطبقة السطحية يطلق عليها اسم التوتر السطحي ويرمز لها ب γ ، يوضح الشكل (1) مقطع في سائل علي تماس مع بخاره:



الشكل(1): مقطع في سائل علي تماس مع بخاره

إن الجزيئات الواقعة في عمق السائل (A) تكون معرضة لقوى متساوية في جميع الإتجاهات ومحصلتها معدومة، أما الجزيئات الواقعة على السطح فإنها تتعرض لقوى جزيئات السائل من جهة ولقوى جزيئات البخار من جهة أخرى وتلك القوى غير متماثلة وبالتالي فإن محصلتها غير معدومة وهي متجهة إلى داخل السائل، لذلك فإن سطوح الأطوار السائلة تميل إلى التقلص لإعطاء أصغر سطح ممكن في حالة غياب قوى خارجية. وهذا ما يتضح في إعطاء قطرة السائل الشكل الكروي لأنه يمثل أصغر سطح ممكن لنفس الكمية من المادة.

إن العمل اللازم لزيادة السطح السائل بمقدار 1cm^2 يدعى التوتر السطحي، إذا كانت الزيادة في السطح قدرها dS فإن العمل اللازم لإحداث تلك الزيادة يعطي بالعلاقة التالية:

$$dW = -\gamma dS = -dG \dots \dots \dots (2)$$

حيث γ التوتر السطحي، dW العمل المبذول، dG تحولات الطاقة الحرة.

يقاس التوتر السطحي ب $(\text{ergs}/\text{cm}^2)$ وهي المساوية إلى (dyne/cm) في الجملة CGS أو (N/m) في الجملة العالمية.

يتمتع الماء بتوتر سطحي عالي ضمن السوائل العادية $(72.8 \text{ dyne}/\text{cm})$ في الدرجة (20°C) ، ويعطينا الجدول التالي قيم التوتر السطحي لبعض السوائل:

الجدول (2): التوتر السطحي لبعض السوائل في الدرجة 20°

C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₁₂	CHCl ₃	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ Cl	H ₂ O	السائل
22.03	26.54	27.1	28.88	33.2	72.8	التوتر السطحي (dyne/cm)

بينما يعطي الجدول الثاني التوتر السطحي لبعض المعادن في حالتها المميعة وذلك عند الدرجات العالية من الحرارة.

الجدول (3): التوتر السطحي لبعض المعادن المنصهرة

Pt	Ag	Pb	المعدن
2000	970	350	درجة الحرارة المئوية
1619	800	453	التوتر السطحي (dyne/cm)

الجدول (4): قيم التوتر السطحي لبعض السطوح

20C° في (dyne/cm) γ_s	السطح (سائل / هواء)	السائل
21.2	إيثانال / هواء	إيثانال
23.7	بروبانول / هواء	بروبانول
18.4	هيكسان / هواء	هيكسان
25.3	حلقي الهكسان / هواء	حلقي الهكسان
33.2	كلورو بنزن / هواء	كلورو بنزن
72.8	الماء / هواء	الماء
28.88	البنزن / هواء	البنزن
22.03	الكحول الأيثيلي / هواء	الكحول الأيثيلي

1.2.I. تعريف التوتر السطحي البيني:

هو مقدار الأنتالبية الحرة المبذولة من طرف جزيئات السطح التي تعاكس قوى التماسك لكي تزيد في السطح بمقدار وحدة واحدة [3].

$$\gamma_L = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{P,n,T} \dots \dots \dots (3)$$

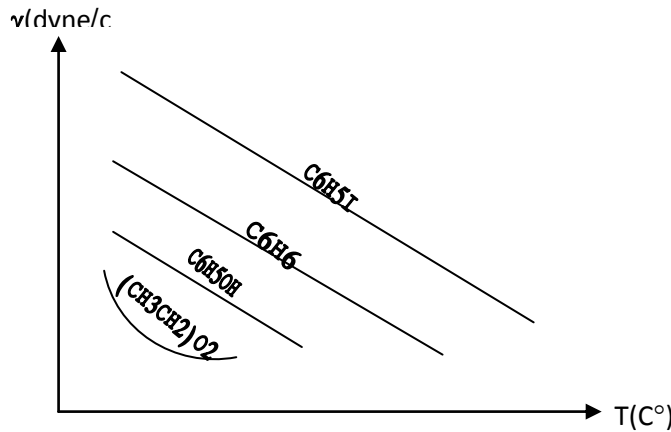
والجدول التالي يبين قيم γ_i لبعض السطوح البيينية (سائل/ماء) في 20C°.

الجدول (5): قيم التوتر السطحي البيني (سائل / ماء)

(dyne/cm) γ_i	السطح (سائل / ماء)
5.77	الإيثيلين / ماء
35	البنزن / ماء
10.7	الإثير / ماء
8.5	nC ₈ H ₁₇ OH / ماء
0	إيثانول / ماء

2.2.I. تغير التوتر السطحي بدلالة درجة الحرارة:

تتعلق قيمة التوتر السطحي بدرجة الحرارة بشكل كبير، حيث أن تغير درجة الحرارة يؤدي إلى تغير القوى الرابطة بين الجزيئات وبالتالي تغير قيمة التوتر السطحي، فارتفاع درجة حرارة سائل ما يؤدي إلى تمدده وبالتالي انخفاض قوى الجذب الجزيئية داخل السائل أو بخاره، مما ينتج عنه نقصان في التوتر السطحي، ويوضح الشكل أدناه تغير التوتر السطحي لبعض السوائل بدلالة درجة الحرارة. نلاحظ أن العلاقة بين التوتر السطحي ودرجة الحرارة خطية من أجل العديد من السوائل. يطلق إسم الدرجة الحرجة T_c على درجة الحرارة التي ينعدم عندها التوتر السطحي وتختلط الأطوار مع بعضها البعض[4].



الشكل(2): علاقة التوتر السطحي بدرجة الحرارة لبعض السوائل.

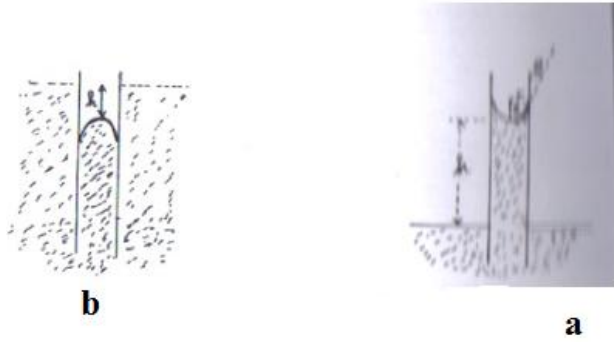
3.I. طرق قياس التوتر السطحي:

هناك عدة طرق لقياس التوتر السطحي نذكر منها:

1.3.I. طريقة الخاصية الشعرية:

إذا غمس أنبوب شعري في حوض يحوي سائل ما، فإن السائل يرتفع في الأنبوب الشعري أو ينخفض تبعاً لقوى التماسك بين جزيئات السائل وقوى الالتصاق بين جزيئات السائل من جهة وجزيئات المادة المشكلة للأنبوب الشعري.

إن تلك القوى تحدد الزاوية الكائنة بين سطح السائل وجدار الأنبوب (الزاوية θ) وهذا ما يوضحه الشكل (3-a)، فإذا كانت قيمة الزاوية θ أقل من 90 درجة فإن السائل يبيل جدار الأنبوب ويشكل سطحه منحنى متقعر ويرتفع الماء في الأنبوب الشعري (حالة الأنبوب)، أما إذا كانت الزاوية θ أكبر من 90 درجة فإن الشكل السطحي يكون محدباً ويؤدي إلى هبوط السائل في الأنبوب الشعري عن مستواه في الحوض شكل (3-b)، تسمى تلك الظاهرة بالخاصية الشعرية[5].



الشكل(3): الخاصية الشعرية

إن الارتفاع h يتناسب مع قيمة التوتر السطحي للسائل وقابلية بتل جدار الأنبوب الشعري بالسائل ، غير أن ارتفاع السائل يولد قوة معاكسة باتجاه الأسفل نتيجة قوة الجاذبية الأرضية، ويمكن حساب الارتفاع الذي يصله مستوى سطح الماء في الأنبوب الشعري بدراسة اتزان عمود الماء في الأنبوب الشعري حيث أنه يخضع إلى قوتين هما:

ب. وزن عمود الماء:

$$F_1 = \pi r^2 h.d.g \dots\dots\dots(4)$$

r : نصف قطر الأنبوب الشعري.

h : ارتفاع السائل في الأنبوب الشعري عن سطح السائل في الحوض.

d : كثافة السائل.

g : الجاذبية الأرضية.

ج. قوة سحب السائل للأعلى:

$$F_2 = 2\pi r \gamma \cos \theta \dots\dots\dots(5)$$

علما أن القوة F_2 تمثل الضغط الشعري مضروبا بالسطح $(\pi r 2 \cos \theta)$:

$F_1 = F_2$ عند الاستقرار:

$$2\pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h.d.g \dots\dots\dots(6)$$

وبالتالي تكون قيمة ارتفاع السائل مساوية إلى:

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{a.g.r} \dots\dots\dots(7)$$

وفي حالة الزئبق فإن h تمثل مقدار إنخفاض الزئبق داخل الأنبوب الشعري عن مستوى سطح الزئبق في الحوض.

2.3.I. طريقة الأنبوب الشعري:

يغمس أنبوب شعري نصف قطره r في سائل ويقاس ارتفاع السائل في الأنبوب الشعري شكل (3-a)

ويتم حساب التوتر السطحي إستنادا للعلاقة:

$$\gamma = \frac{h.d.g.r}{2\cos\theta} \dots\dots\dots(8)$$

كما أنه يمكن الاستغناء عن معرفة قيمة γ بإستعمال سائلين أحدهما كمرجع ويكون توتره السطحي معروف، والأخر مجهول ويحدد توتره السطحي بقياس إرتفاع كل من السائلين ضمن نفس الشروط وبإستعمال نفس الأنبوب الشعري، وبإفتراض أن الزاوية θ مساوية للصفر فإن:

$$\frac{\gamma}{\gamma'} = \frac{h \cdot d}{h' \cdot d'} \dots \dots \dots (9)$$

حيث تمثل h إرتفاع السائل المرجع ذو الكثافة d و h' إرتفاع السائل المجهول ذو الكثافة d' .

3.3.I طريقة القطرة:

ي تألف جهاز القياس من خزان صغير مدرج لمعرفة كمية السائل، وينتهي ذلك الخزان بأنبوب شعري يؤدي إلى سقوط السائل قطرة فقطرة، علما أن القطرة تسقط عندما يتساوى وزنها مع قوة التوتر السطحي، تجري عملية القياس باستعمال جهاز طريقة القطرة وذلك على السائل المراد قياس توتره السطحي وسائل أخر توتره السطحي معروف، وبتطبيق العلاقة التالية:

$$\frac{\gamma'}{V'd'} = \frac{\gamma''}{V''d''} \dots \dots \dots (10)$$



الشكل(4): جهاز قياس التوتر السطحي بطريقة القطرة.

يمكن حساب γ' إذا كانت γ'' معروفة، علما أن V' و V'' تمثلان حجم عدد ثابت من القطرات للسائلين 1 و 2.

4.3.I طريقة الاقتلاع:

يتألف الجهاز من حلقة معدنية مغمورة بشكل أفقي في سائل ومت صل بسلك عمودي عليها ومتصل من الناحية الأخرى بمؤشر، فإذا طبقنا على الحلقة قوة F باتجاه الأعلى وبشكل عمودي على مركزها وذلك لنزعها من السائل بعد التغلب على قوى التوتر السطحي،، يمكن حساب التوتر السطحي من العلاقة التالية:

$$\gamma = \frac{F}{2L} \dots \dots \dots (11)$$

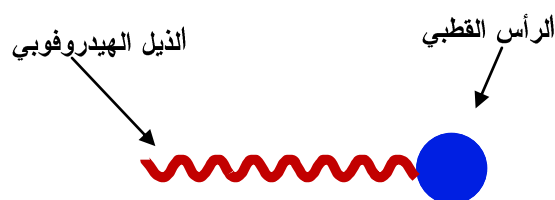
حيث L هي محيط الحلقة [6].

4.I. نظرة عامة عن المؤثرات السطحية:

المؤثرات السطحية مركبات عضوية أمفييلية وهي من بين الجزيئات الأكثر استعمالاً، تحتوي في بنيتها على جزئين :

جزء محب للماء (ينحل في الماء) ويسمى رأس قطبي هيدروفيلي (hydrophile)، تتعدد المؤثرات السطحية حسب طبيعة هذا الجزء قد تكون عبارة عن شاردة سالبة أو موجبة أو مجموعة تحتوي على قطبية أو غير مستقطبة.

- جزء غير قطبي كاره للماء (غير منحل في الماء) ويسمى ذيل هيدروفوبي (hydrophobe) وهو عبارة عن سلاسل فحمية طويلة (C₁₀-C₁₈) ويمكن أن تكون متفرعة في بعض الأحيان.



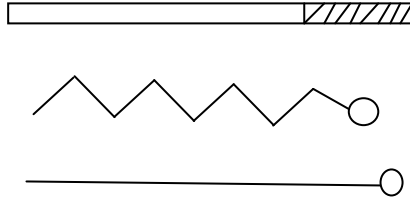
الشكل (5) : تمثيل جزيئه المؤثر السطح

الجدول(6): المجموعات الوظيفية المستعملة

المجموعة الوظيفية	صيغة الوظيفية	المركب
Hydroxyle	هيدروكسيل -OH	كحول، فينول
Carboxyle	كربوكسيل $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	حمض
Carboxyle	كربوكسيل $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	أستر
Secondaire ، Primaire ،tertiaire	أولي ، ثانوي ، ثالثي $\begin{array}{c} \\ \text{N} \\ \end{array}$	أمين NH ₂ - -NH-
Carbamide	كربون أميد $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	أميد أولي
N-Alkylcarbamide	-N ألكيل كربون أميد $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{NHR} \end{array}$	أميد ثانوي
N- dialkylcarbamide،N	-N ،N ثنائي ألكيل كربون أميد $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{NR}_2 \end{array}$	أميد ثالثي

1.4.I. تمثيل تخطيطي للمؤثرات السطحية :

من أجل شرح بعض الظواهر وجب علينا إعطاء رسم تخطيطي للمؤثرات السطحية بصفة مبسطة، هذا التمثيل يوضح الرأس القطبي والذيل الهيدروفوبي لأهم الرسوم التخطيطية الأكثر استعمالاً.



الشكل(6): أهم الرسوم التخطيطية للمؤثرات السطحية.

ويمكن التأكيد على طبيعة الجزء الهيدروفيلي بإستعمال التمثيلات التالية:



الشكل(7): أشكال تخطيطية لأنواع المؤثرات السطحية.

2.4.I. لمحة تاريخية عن المؤثرات السطحية:

إن الصابون هو أول مؤثر سطحي تم استعماله قديماً، إذ هناك نباتات مثل *la saponaire* استعملت كمؤثر سطحي منذ القدم. فلقد كان الرومان يحرقون بقايا أشجار الصنوبر (*sapo*) والحيوانات الميتة في المرتفعات، وعند سقوط الأمطار يمزج رماد أشجار الصنوبر مع الدسم الذائبة للحيوانات الميتة و يتشكل سائل هو عبارة عن ماء صابوني، ينزل من المرتفعات إلى حافة النهر ويعطي طيف رغوي مصفر في الماء. كما أن النساء الرومانيات كن يلاحظن عند غسلهن الملابس على حافة الوادي أن ذلك يتم بسرعة وبأكثر نظافة، ولهذا أصبح سكان منطقة القالوا (*Galois*) في الرومان يسمون الصابون بـ *sapo* وأصبحوا يحضرونه بخلط بقايا الشجر مع دسم المعز.

في عام 1836م، ظهر أول مؤثر سطحي محضر حيث قام *Jean-baptiste* بتحضير أول إستر سلفوريك و كحول الستيليك.

في عام 1914م، بحث مصنعون ألمان على بديل للصابون وذلك لنقص المواد الأولية ففكروا بمركبات (*Jeans*)، فأخذوا طريقة التحضير التي تؤهلهم على تطبيقها في الصناعة واستعمال المواد الأولية المصنعة لأن المركبات الأصلية الطبيعية تعطي مركبات خاطئة.

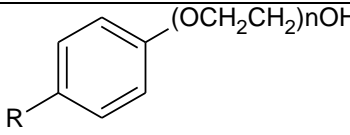
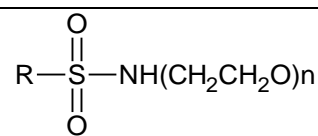
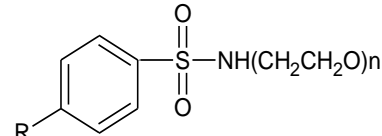
3.4.I. تصنيف المؤثرات السطحية:

يمكن تصنيف المؤثرات السطحية عامة حسب أصلها أو حسب تطبيقاتها في الكيمياء الصناعية. أبسط تصنيف يمكن الاعتماد عليه هو تصنيف حسب طبيعة الجزء القطبي الهيدروفيلي، حيث نميز أساسا مؤثرات سطحية أيونية، كاتيونية، أمفوتيرية، وغير أيونية [7].

1.3.4.I. مؤثرات سطحية غير أيونية:

هي مؤثرات سطحية تحمل رأس قطبي من نوع متعدد الإيتوكسيل حيث انه لا يحمل أي شحنة شكل (7) مما يجعلها تتحلل في الماء، مهما كانت حمضية المحلول وحتى في وجود الإلكترونات، أو المياه المالحة، هذا النوع من المؤثرات السطحية منظفات جيدة عند استعمالها مع البولي فوسفات. الجدول الآتي يوضح بعض الأمثلة للمؤثرات السطحية الغير أيونية.

الجدول (7): أمثلة عن المؤثرات السطحية غير الأيونية

التسمية بالفرنسية	الصيغة	التسمية
2-alkoxypolyoxy Ethylenehanole	$R(OCH_2CH_2)_nOH$	2-كحول أكسي متعدد أكسي إثلين إيثانول
2-alkylphenylpolyoxy Ethylenehanole		2- ألكيل فنيل متعدد أكسي إثلين إيثانول
N-polyoxyethylenethanol amide d'alkylcarboxylique	$R-CO-NH(CH_2CH_2O)_nOH$	N-متعدد أكسي إيثيلين إيثانول أميد ألكيل كربوكسليك
N-polyoxyethylenethanol Amide d'alkylsulfonique		N-متعدد أكسي إيثيلين إيثانول أميد ألكيل سلفونيك
N-polyoxyethylethanol amide d'alkylarylsulfonique		N-متعدد أكسي إيثيل إيثانول أميد ألكيل أريل سلفونيك
N-polyoxyethylenethanol amine-N ,N-dialkyl	$R_2N-(CH_2CH_2O)_nH$	N-متعدد أكسي إيثيلين إيثانول أميد N-N ثنائي ألكيل

2.3.4.I. المؤثرات السطحية الأنيونية:

الجزء الهيدروفيلي يحمل شحنة سالبة شكل (7) يكون في الغالب إحدى المجموعات الوظيفية الأربعة

التالية:

- الكاربوكسيلات (carboxylate).

- السيلفات (sulfates).

- السلفونات (sulfonate).

- والفوسفات (phosphates).

الأيون مضاد كاتيوني [8] يمكن أن يكون Li^+ ، R_3HN^+ ، Cs^+ ، NH_4^+ ، Na^+ ، Rb^+ ، k^+ في هذه المجموعة يعتبر مركب الدوديسيل سولفات الصوديوم $C_{12}H_{25}SO_3-Na^+$ (SDS) من بين المؤثرات السطحية الأنيونية الأكثر استعمالاً، ونجد أيضاً بعض الأمثلة الملخصة في الجدول التالي :

الجدول(8): أمثلة عن بعض المؤثرات السطحية الأنيونية:

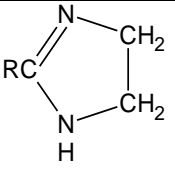
التسمية بالفرنسية	الصيغة	التسمية
Sel d'acide alkyl carboxyl de Na	RCOONa	ملح حمض الكيل كربوكسي الصوديوم
Sel d'acide ethyl sulfonique de Na ،K	RSO ₃ N,K	ملح حمض إيثيل سلفونيك الصوديوم، البوتاسيوم
Sel d'acide alkylaryl sulfonique de Na		ملح حمض ألكيل إريل سلفونيك الصوديوم
Sel d'acide alcoxypoly oxyethylene sulfonique	RO(CH ₂ CH ₂ O) _n SO ₃ Na	ملح حمض ألكوكسي متعدد أكسي إيثيلين سلفونيك
Sel d'acide dioxyalkyl Phosphorique	(RO) ₂ POOK,Na	ملح حمض ثنائي أكسي ألكيل فوسفوريك
Sel d'acide 2-sulfoalkylcarboxy		ملح حمض 2-سلفو ألكيل كربوكسيل
Sel d'acide alcenesulfonique	RHC=CHCH ₂ SO ₃ Na	ملح حمض ألكن سلفونيك
Sel d'acide alkyloxy Sulfonique	ROSO ₃ Na	ملح حمض ألكيل أكسي سلفونيك
Sel d'acide alkyloxy polyetheleneacetique	R(OCH ₂ CH ₂) _n OCH ₂ COONa	ملح حمض ألكيل أكسي متعدد إيثيلين أستيك

3.3.4.I. المؤثرات السطحية الكاتيونية:

الجزء الهيدروفيلي يحمل شحنة موجبة شكل (7)، الأيون المضاد يمكن أن يكون I^+ ، Br^+ ، Cl^+ أو $CHOO^+$ أهم المؤثرات السطحية الكاتيونية مركبات الأمونيوم [6].

في هذه المجموعة يعتبر مركب ستيل ثلاثي مثيل أمونيوم بروميد $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ (CTAB) من بين المؤثرات السطحية الكاتيونية الأكثر استعمالاً، كما نجد أمثلة أخرى ملخصة في الجدول التالي :

الجدول(9): أمثلة عن بعض المؤثرات السطحية الكاتيونية

التسمية بالفرنسية	الصيغة	التسمية
Alkylammonichlorure	$[RNH_3]^+Cl$	الكيل أمونيوم كلورور
Trialkylammonibromure	$[R_3NH]^+Br$	ثلاثي الكيل أمونيوم برومور
Dimethylalkylammoni alkylsulfurique	$[(CH_3)_2NHR]^+RSO_3$	ثنائي مثيل الكيل أمونيوم الكيل سلفوريك
Tetraalkylammonichlorure	$[R_4N]^+Cl$	رباعي الكيل أمونيوم كلورو
Tetraalkylphosphoni chlorure	$[R_4P]^+Cl$	رباعي الكيل فوسفوني كلورو
Tetraalkylesulfoni bromure	$[R_3S]^+Br$	رباعي الكيل سلفوني برومو
N-alkylpyridinechlorure	$[Ph-R]^+Cl$	N-الكيل بيريدين كلورو
Acide d'alkylimidozoline carboxylique		حمض ألكيل إيميدوزولين كربوكسليك

4.3.4.I. المؤثرات السطحية الأمفوتيرية :

هذه المركبات الكيميائية لها خاصية الحصول علي بنية زويتز أيونية، أي لها في نفس الوقت طبيعة أيونية وطبيعة كاتيونية شكل (7).

إن قيمة الـ pH في هذه الحالة هو الذي يحدد الصفة السائدة، حيث يكون أنيوني في حالة pH أساسي وكاتيوني في حالة pH حمضي وبالقرب من نقطة التعادل الكهربائي يكون أنفوتيريا أي يحمل الشحنتين معاً، ويستعمل هذا النوع من المؤثرات السطحية خاصة في مواد التجميل والمجال الطبي وإسترجاع البترول [9].

الجدول التالي يوضح بعض الأمثلة عن المؤثرات السطحية الأمفوتيرية:

الجدول(10): أمثلة عن بعض المؤثرات السطحية الأمفوتيرية

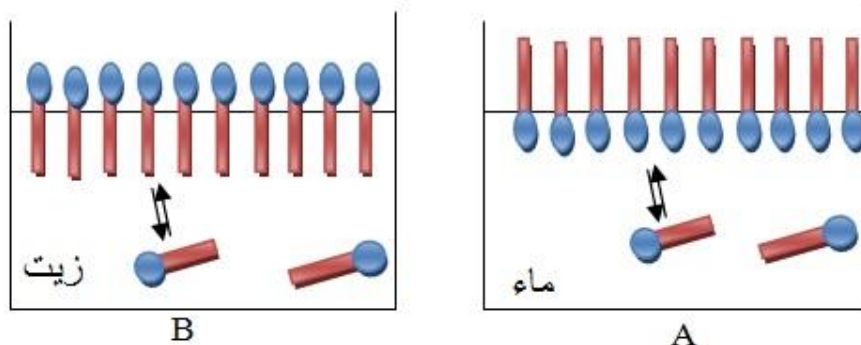
التسمية بالفرنسية	الصيغة	التسمية
Hydroxyde de triméthylamino éthanol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$	ثلاثي مثيل - إيثانول أمين
Ethanolamino carboxylique	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HOOC} \end{array}$	إيثانول أمينو كربوكسليك
Acides alkylamino caroxyliques	$\text{R}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$	حمض الكيل أمينو كربوكسليك
Triéthanolamine Acide chloracétique	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	ثلاثي إيثانول أمين حمض كلورو أسيتيك

4.4.I. خواص المؤثرات السطحية :

من أهم الخواص التي تسمح بفهم ظواهر المؤثرات السطحية وتحدد مجالات تطبيقاتها هي:

1.4.4.I. الإمتزاز على السطح:

فعندما تكون هذه المركبات في السطح الحر(ماء /هواء)، فليها تتجه برؤوسها الهيدروفيلية نحو الماء والسلسلة الفحمية نحو الهواء الشكل (8-A)، وأما في حالة السطح البيني (ماء /زيت) تكون الرؤوس القطبية متجهة نحو الماء والسلسلة الهيدروكربونية نحو الزيت الشكل (8-B)، هذا التمرکز على السطح للمؤثرات السطحية يؤدي إلى انخفاض ملحوظ في الطاقة السطحية [12،11،10].



الشكل (8): رسم تخطيطي يوضح كيفية امتزاز المؤثرات السطحية في السطح

الإختلاف في تركيز المنحل داخل المحلول وفي السطح البيني تمثل التركيز السطحي الإضافي هذا الأخير يتعلق بمساحة السطح والتوتر السطحي كما هو موضح في علاقة جيبس (Gibbs) :

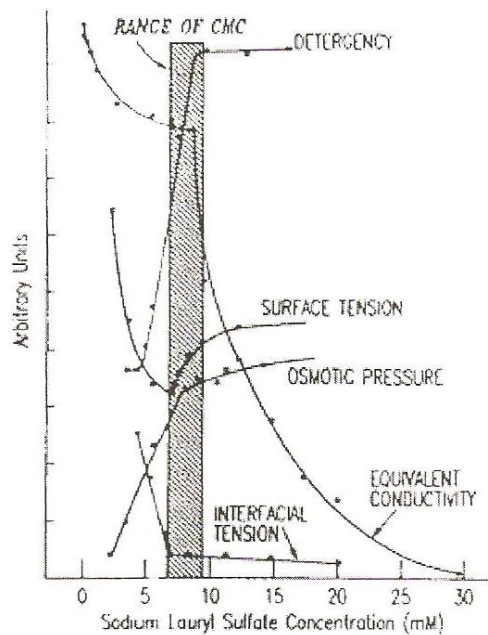
$$\Gamma = \frac{-C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \dots\dots\dots(12)$$

2.4.4.I. التركيز المسلي الحرج:

التركيز المسلي الحرج هو تركيز المؤثر السطحي للمحلول الذي تبدأ عنده جزيئات هذا الأخير في التجمع علي شكل مسلات داخل المحلول [13]، من أجل نظام معطى فإن الزيادة في تركيز المؤثر السطحي يقابله نقصان في التوتر السطحي حتى يصل إلى قيمة أين يبقى هذا الأخير ثابتا مهما إزداد التركيز. يدعى التركيز الذي تثبت عنده قيمة التوتر السطحي وكذا بداية تشكل المسلات بالتركيز المسلي الحرج والتغيرات في الخواص الفيزيوكيميائية لمحلول المؤثر السطحي بدلالة الزيادة في تركيز جزيئات المؤثر السطحي يسمح لنا بإيجاد قيمة (CMC) وهناك عدة طرق لتعيين (CMC) منها التوتر السطحي والضغط الأسموزي، درجة التعكر، الناقلية، [12]RMN.

أ. طريقة حساب (CMC):

عندما نقرب من CMC فإن الخواص الفيزيائية للمؤثرات السطحية تتغير بشكل ملاحظ. هذا ما يسمح لنا بقياس هذه القيمة بتتبع تغير إحدى هذه الخواص بدلالة تركيز المؤثر السطحي داخل المحلول المراد دراسته.



الشكل(9): تغيرات معظم الخواص الفيزيائية للمحاليل المائية لـ SDS بدلالة التركيز

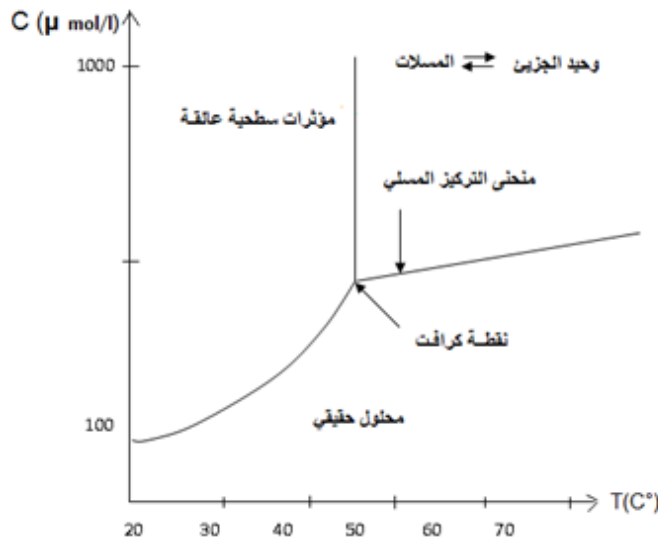
ب. العوامل المؤثرة في (CMC):

- تتغير قيمة (CMC) بتغير الخواص الهيدروفوبية وتركيز الإلكتروليتات وقد وضعت العديد من التعميمات التي تخص قيمة عدد جزيئات المؤثر السطحي المشكل للمسلة N وقيمة التركيز المسلي الحرج (CMC).
- إن الذي يعمل على خفض الخاصية الهيدروفوبية للمؤثر السطحي هو إضافة رابطة ثنائية في نهاية الهيكل الهيدروفوبي مما يسمح بمضاعفة قيم (CMC).
- إن العوامل التي تزيد في العدد N تنقص من قيمة (CMC).
- تزداد قيمة (CMC) للمؤثر السطحي في وجود مذيبات عضوية.
- المؤثرات السطحية غير الأيونية تملك قيمة N أصغر من التي عند المؤثرات السطحية الأيونية وهذا راجع إلى ارتفاع هيدروفوبية المؤثرات السطحية غير الأيونية بالنسبة للمؤثرات السطحية الأيونية [14].

إن إضافة إلكتروليتات قوية تقلل من قيمة التركيز المسلي الحرج للمؤثرات السطحية الأيونية وتزيد من قيمة N لأن الأيونات تنقص من قوى التدافع بين الرؤوس المشحونة للمسلة مما يقتضي طاقة ضعيفة جدا لتشكيل المسلة.

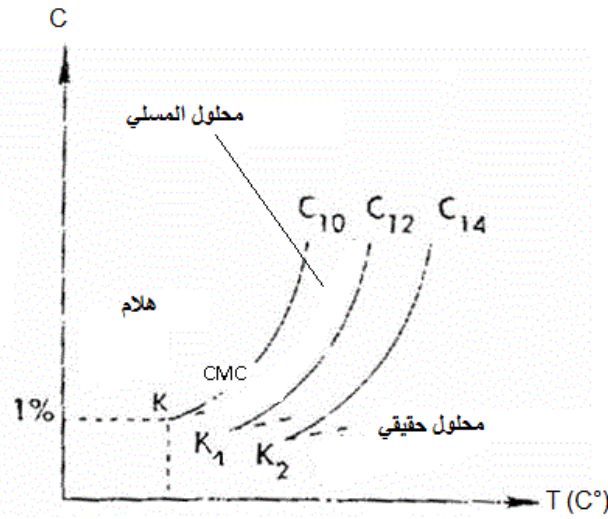
❖ تأثير طول السلسلة الهيدروفوبية ودرجة الحرارة على (CMC):

دور طول السلسلة الهيدروفوبية على خواص المؤثرات السطحية يتبين فيما يلي:
استقرار المؤثرات السطحية متعلق بتركيبها الكيميائي وأيضاً بدرجة حرارتها، بالنسبة للمؤثرات السطحية الأيونية، تعرف درجة كرافت بالدرجة الحرارية التي يتعكر عندها محلول المؤثر السطحي بالتبريد. في الحقيقة هي درجة الحرارة الحدية للذوبان كما يوضحه الشكل (10):



الشكل (10): مخطط الأطوار للمؤثرات السطحية الأيونية

كلما زادت طول السلسلة الهيدروفوبية زادت درجة كرافت كما يوضحه الشكل (11).



الشكل (11): تغيير نقطة كرافت وفقا لطول السلسلة

عكسا للمؤثرات السطحية الأيونية التي تعرف بنقطة كرافت فإن المؤثرات السطحية الغير أيونية تعرف بنقطة تعكر عندما ترتفع درجة الحرارة نقل قوة الإنجذاب إلى الماء فينفصل المؤثر السطحي من محلوله مسببا تعكر.

من جهة أخرى فإن قطر المسلات يزداد مع زيادة درجة الحرارة. هذا القطر يتزايد إلي ان يحدث تعكر المحلول، إذن من أجل تركيز معين.

درجة الحرارة التي من أجلها يحدث تعكر يسمي بدرجة التعكر [15].

بصفة عامة كلما زاد عدد جزيئات أكسيد الإيثيلن المربوط بالجزء الهيدروفوبي للمؤثر السطحي، كلما زادت درجة تعكر هذا المؤثر السطحي.

بنفس الطريقة كلما زاد عدد ذرات الكربون في الجزء الهيدروفوبي كلما نقصت درجة تعكر المؤثر

السطحي.

من أجل سلسلة متماثلة من المؤثرات السطحية ذات سلسلة خطية وعند درجة حرارة ثابتة تبين أن

التركيز المسلي الحرج يتضاعف كلما نقص كربون واحد من السلسلة الخطية الكارهة للماء.

3.4.4.I. تشكل المسلات:

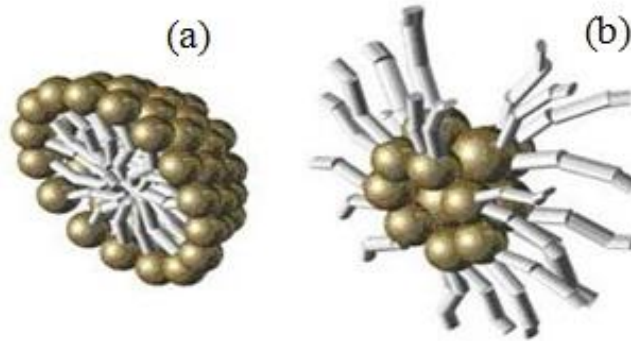
إن معظم خواص المؤثرات السطحية تفهم جيدا من الناحية الكيفية وليس الكمية وذلك من خلال

اقتراحات (Cabane) و (Hénon)، فمن خلال الخواص الأمفيغيلية للجزيئات توجد خاصية لا تشرح بسهولة

وهي مدى قدرة السوائل مثل الزيت أو الماء على إذابة المؤثر السطحي.

ويمكن أن نفهم هذه الانحلالية من خلال تكوين تجمعات صغيرة داخل المحلول والتي تسمى المسلات [16]، إذا فهذه الأخيرة هي تجمعات صغيرة لجزيئات المؤثر السطحي حيث تتجه السلاسل الهيدروكربونية نحو المركز في قلب المسلة بينما يتجه الرأس القطبي نحو الماء في حالة المحاليل المسلية المائية [17]. إن تشكيل المسلات داخل محاليل المؤثرات السطحية (ماء أو زيت)، عندما يتجاوز تركيز المؤثر السطحي عتبة التركيز المسلي الحرج يؤدي إلى تواجدها بأشكال متعددة يوجد نوعين من المسلات:

- مسلات مباشرة: وتكون مرتبة بحيث تكون المجموعات القطبية في تلامس مع الماء أما السلاسل الهيدروكربونية تتجه نحو قلب المسلة.
- مسلات غير مباشرة: تكون السلاسل الهيدروكربونية متجهة نحو الزيت أما الرؤوس القطبية تتجه نحو قلب المسلة [18] ، كما هو موضح في الشكل (12).



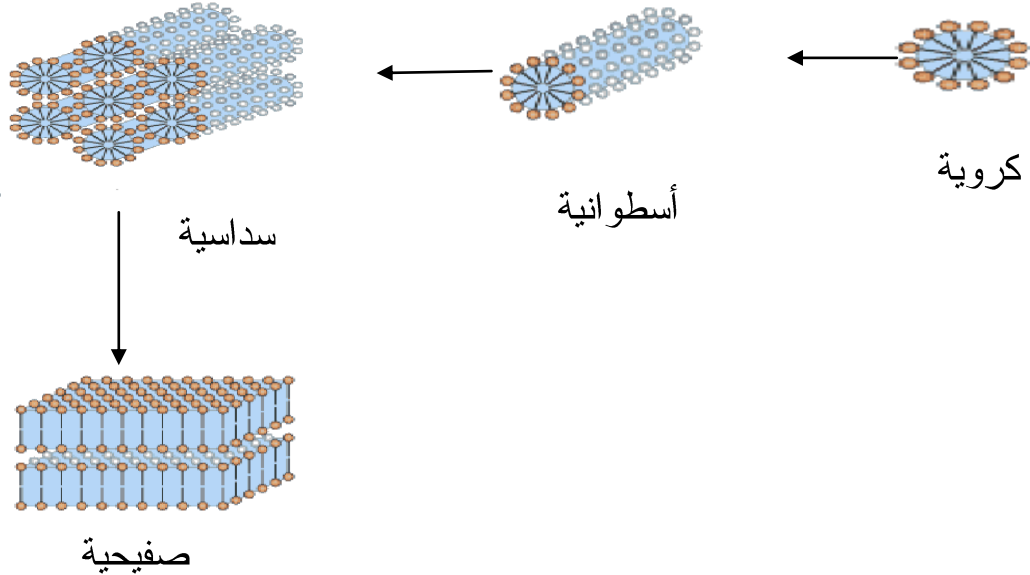
الشكل (12): نوعا المسلات. (a) مسلات مباشرة. (b) مسلات غير مباشرة.

وهذا ما يفسر قدرة المحاليل المسلية على حل مواد لا يمكن أن تتحلل في الماء أو الزيت. يتحكم في بنية المسلات التوازن بين القوى الطاردة (بين الرؤوس الهيدروفيلية) والقوى الجاذبة (بين السلاسل الهيدروفوبية) ولقد اقترح ماك بان (Mc Bain) سنة 1950 تعايش المسلات الكروية والمسلات الصفيحية [19]، ولقد أشار هارتلي (Hartley) إلى أن المسلات تكون كروية بوجود تجمعات مشحونة متمركزة على سطح المسلة، وتبعاً لهذا النموذج فإن الأيونات المضادة تكون مرتبطة بالرأس القطبي المشحون للمؤثر السطحي الشيء الذي يوضح إنخفاض ناقلية محلول المؤثر السطحي عند التركيز المسلي الحرج (CMC) ولقد أشار هارتلي أيضاً إلى أن قلب المسلة يملك خواص محلول هيدروكربوني مما يجعلها قادرة على إذابة الجزيئات الهيدروفوبية [20].

تم إقترح مسلات على شكل إسطوانات [21] من طرف دوباي (Debye) و أناكر (Anaker) حيث تبين فيما بعد ل مونجر (Menger) من خلال الدراسات الحركية التي قام بها وباستعمال RMN أن للمسلات درجة تبعثر أكبر وغير مرتبة تحوي سلاسل عنقودية متصلة بالماء [22].

حسب هذا النموذج الأخير تكتسب المسلات سطحا على شكل نتوءات بها جيوب مائية.

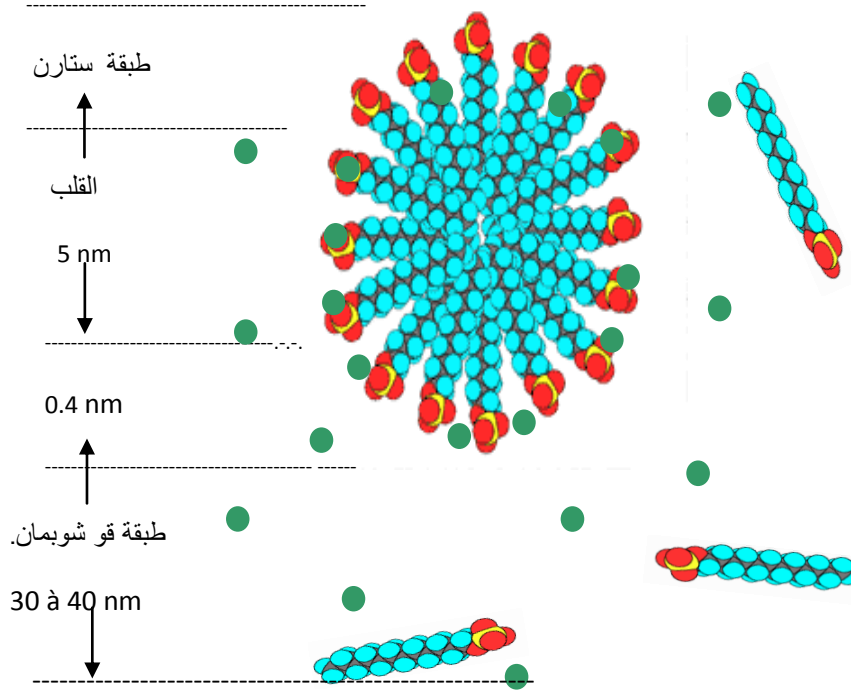
إن زيادة تركيز المؤثر السطحي يحدث تغيراً في الشكل وهذا وفق الترتيب التالي كروي، إسطوانيات، سداسي، صفيحي [23]، كما هو موضح في الشكل (13).



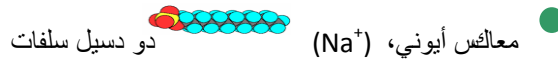
الشكل (13): تطور شكل المسلات داخل محلول مائي للمؤثرات السطحية بدلالة تركيزه.

❖ بنية المسلات:

- طبقة ستارن: تتكون من الرؤوس القطبية والأيونات المضادة. سمك هذه الطبقة هو من رتبة عشر النانومتر. تكون خاضعة لحقل كهربائي وهذا راجع إلى كون عدد عكس الأيونات أقل من الرؤوس القطبية.
- قلب المسلة: تتكون من أجزاء للمؤثر السطحي، قطره ما بين 1 إلى 3 نانومتر حسب المؤثر السطحي.
- طبقة قوشوبمان: سمكها بضع عشرات النانومتر متكونة من حجم الماء المتأثر بفعل الحقل الكهربائي لطبقة ستارن.



الشكل (14): -التمثيل النموذجي لمسلة مباشرة لـ SDS داخل الماء عند 25°C [20].

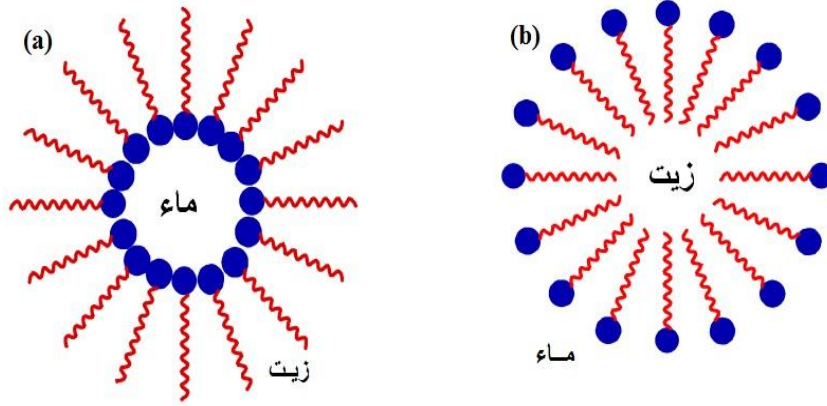


5.I. المستحلبات:

المستحلبات تعني جميع الجمل المتواجدة على شكل تشتتات لقطيرات من سائل داخل سائل آخر. هذين السائلين غير قابلين للامتزاج أو قليلا الانحلال فيما بينهما. بصفة عامة، كلما كانت الطاقة السطحية لهذين السائلين صغيرة، كلما كانت ظروف الحصول على مستحلب مستقر أكبر. إستقرارية المستحلب أو نقصان سرعة فصل الطورين، يمكن تحسينها بإضافة المؤثرات السطحية التي تعمل على خفض قيمة التوتر السطحي وزيادة لزوجة أحد السائلين [24].

يوجد نوعين من المستحلبات:

- مستحلبات زيت في الماء: H/E تتكون من قطيرات زيت متشتتة في الماء.
- مستحلبات ماء في الزيت: E/H تتكون من قطيرات ماء متشتتة داخل الزيت.



الشكل (15): رسم تخطيطي لأنواع المستحلبات

(a) مستحلب ماء/زيت

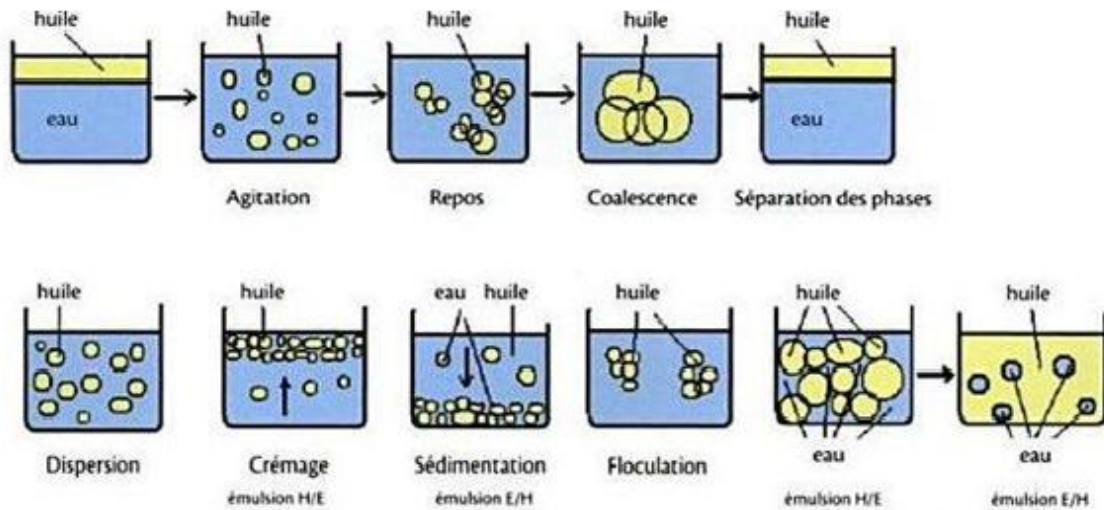
(b) مستحلب زيت/ماء

إن تحضير نوع معين من أنواع المستحلبات لا يتعلق بالشروط العملية ولا بنسب السائلين بل يتعلق بطابع المؤثر السطحي [25]. يمكننا التمييز بين نوعي المستحلبات باستعمال الملونات المنحلة في الماء أو في الزيت. الأولى تنحل في الوسط المشتمل للمستحلب E/H ويلون الوسط، والثانية تنحل في الزيت فتلون الوسط المشتمل للمستحلب H/E [26].

1.5.I. عدم إستقرارية المستحلبات البسيطة:

من غير الممكن مزج الماء بالزيت بسهولة ولكن يمكن الحصول على تشتت الماء في الزيت أو زيت في الماء تحت الرج العنيف.

عندما نوقف الرج فإن الجزيئات المتشتتة سوف تتجمع شيئاً فشيئاً وتكبر على شكل قطيرات (ظاهرة La Coalescence)، وهناك عدة أنواع يظهر عليها عدم الإستقرار. الشكل (16).



الشكل (16): عدم إستقرارية المستحلبات

لذلك نقول أن المستحلب بطبيعة غير مستقرة، ثم إن عدم إستقرار المستحلبات ناتجة عن القوى المزدادة من سطح الفصل لسائلين والتي تحاول التقليل من هذا سطح التوتر السطحي. لكن أيضا البطء الذي يسبب تنقل الجزيئات المنتشرة على حسب كثافتها إما باتجاه الأعلى (Cremage)، أو نحو الأسفل (Sedimentation).
يضاف إلى ذلك عدة ظواهر كهروستاتيكية.
وكنتيجة الجزيئات المنتشرة هي عموما تشحن كهربائيا، إنها تأخذ كل الشحنات بنفس القيمة (+) أو (-) متنافرة فيما بينها.

تعديل هذه الشحنات يسبب توافق هذه الجزيئات والتي تتكثف حسب ظاهرة (Floculation)، إذا كان المؤثر السطحي سيء الاختيار، بكميات مقدرة للطور الدسم والطور المائي. وله كذلك علاقة بالحرارة، يمكن أن نحصل على إنعكاس الطور: مستحلب E/H تتحول بعنف لمستحلب E/H أي إنعكاس.

في الأخير عندما يكون المستحلب جد متغير، الكريات الصغيرة وهي تميل إلى أن تتحلل في الأكبر منها، هذه الأخيرة بدورها تميل أيضا إلى الأكبر وهكذا تزداد اللزوجة. وهذه ظاهرة (Murissement)، ليست حقيقية غير مستقرة، ولكنها تطور للمستحلب بمرور الزمن يستقر المستحلب وذلك في بضعة أيام [27].

6.I. المستحلبات المجهرية:

تتكون المستحلبات المجهرية كذلك من سائلين غير قابلين للامتزاج فيما بينها، مشتتة على شكل قطيرات متناهية في الصغر. تكون هذه الأخيرة مستقرة بوجود مؤثر سطحي ومؤثر سطحي مساعد [28]. هذا الأخير عبارة عن مؤثر سطحي غير أيوني ذو سلسلة هيدروفوبية من 3 إلى 6 ذرات كربون بحيث يجب أن يكون قليل الانحلال في الطور المائي والطور الزيتي. تتكون المستحلبات المجهرية انتقائيا ولا تتطلب إلا القليل من الطاقة، وتتميز بمظهرها الشفاف مقارنة بالمستحلبات [29]. المستحلبات المجهرية أكثر أهمية، فهي تسمح بدوبان كميات هامة من المواد الكيميائية وبتطوير مساحة سطحية كبيرة تتسع إلى 40% أو أكثر من الحجم الكلي [30] وهذا ما يسمح باستعمالها كوسط تفاعل [31,32].

1.6.I. دور المؤثر السطحي المساعد (COTA):

- عندما يزداد تركيز COTA فإن (CMC) تنقص وبالتالي التوتر السطحي يتناقص إندساس COTA بين TA مما يؤدي إلى التناقص بين الرؤوس القطبية وبالتالي تزيد من الألفة بين (الماء والزيت).
- تقليل التوتر السطحي يؤدي إلى إستقرار كبير للتبعثر الناتج.
- تغيير كبير في بني المستحلبات المجهرية.
- إضافة COTA يزيد مميوعة الغشاء البيني (أي مرونة) [33].

الفصل الأول

نظرة عامة حول تهيء السطوح

الفصل الثاني

دراسة التفاعلات العضوية في الأوساط المائية و المنتظمة

الفصل الثالث

نماذج لتفاعلات بعض الوظائف العضوية في الأوساط
المنتظمة والمائية

مقدمة عامة

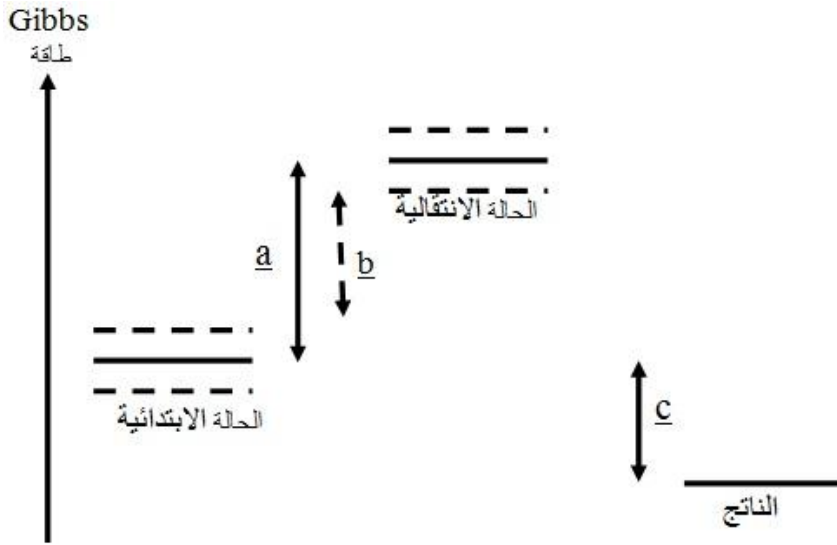
الخاتمة

المراجع المستعملة

II. التفاعلات العضوية في الأوساط المائية:

إن دور المحلات في التفاعلات العضوية كان ولا يزال محور العديد من الدراسات ولقد بينت هذه الأخيرة أن نجاح التفاعلات يتوقف على اختيار نوع المحلات المستعملة. فعل المحلات في التفاعلات العضوية، يمكن شرحه باستعمال نظرية الحالات الانتقالية [34].

تفرض هذه النظرية أنه توجد حالة توازن بين المتفاعلات ومركب الحالة الانتقالية أو الانتقالي و أن سرعة التفاعل محددة بواسطة طاقة التنشيط لجيبس (Gibbs). هذه الطاقة تمثل الفرق بين طاقة جيبس للحالة الابتدائية (المتفاعل) والحالة الانتقالية (المركب الانتقالي)، (مخطط a-1) وبما أن هذين المركبين يتفاعلان بطريقتين مختلفتين مع المحل المستعمل فإن طاقة جيبس تتغير بتغير المحل. فمثلا إذا كان المحل يعمل على عدم استقرار المتفاعل و استقرار مركب الانتقال (مقارنة بمحل نعتبره محلا مرجعيا)، فإن طاقة جيبس سوف تنقص (مخطط b-1) وبذلك فإن سرعة التفاعل تزيد. الفعل العكسي يحدث في حالة ما إذا كان المحل يعمل على استقرار المتفاعل وعدم استقرار المركب الانتقالي (مخطط c-1) أين نشهد تباطئا في التفاعل.



مخطط (1): تمثيل تخطيطي لفرضية مستويات الطاقة.

إلى حد الآن الأكثرية من التفاعلات أنجزت في محلات عضوية لكن في التسعينيات ظهر مفهوم جديد وهو "الكيمياء العضوية في الماء". يهدف هذا المفهوم إلى استعمال الماء كمحل في الكثير من التفاعلات العضوية التي تستعمل في أغلب الأحيان المحلات العضوية كوسط تفاعل.

استعمال الأوساط المائية كمحلات يسمح لنا باستعمال طرق تحضير بسيطة وتقدم لنا حولا للتخلص من المواد المعدنية، للفصل، الاستخلاص الخاص والترشيح. هذه الأوساط يمكنها أن تكون نقية ثنائية الطور بوجود محل عضوي أو منظمة بإضافة مؤثر سطحي.

II.1. التفاعلات العضوية في الماء:

إن استعمال الماء في التفاعلات العضوية له أهمية كبيرة. فالماء ليس خطيرا وغير سام، وهو بدون شك المحل الأقل تكلفة كما أنه غير قابل للاشتعال وكذا غير قابل للانفجار. هذه الصفات جعلت من الماء كثير الاستعمال، ليس فقط في المخابر و إنما كذلك في الصناعة الكيميائية [35].

فعل الماء في التفاعلات العضوية يرجع بالخصوص إلى التأثير الهيدروفوبي وهو القدرة المحدودة للماء على حل المركبات الغير قطبية. هذا الفعل الكاره للماء يدفع كل المتفاعلات الكارهة له إلى النفور منه و التجمع فيما بينها مما يسرع التفاعل. كذلك تلعب قدرة الماء على تكوين الروابط الهيدروجينية دورا هاما في التحولات الكيميائية.

العديد من التفاعلات لقيت نجاحا كبيرا في الأوساط المائية، نذكر من بينها: تفاعل (Mannich) [36]، تفاعل (Michael)، [37-38]، تفاعل الهلجنة [39]، تفاعل البلمرة [40] وتفاعل الأكسدة [41]. في السنوات الأخيرة ظهرت طريقة جديدة لاستعمال الأوساط المائية في التفاعلات العضوية وهي استعمال الماء العالي التسخين، مما يجعله ملائما لتحفيز التفاعلات بأحماض لويس وقواعدها. الكثير من التفاعلات أنجزت بهذه الطريقة، نذكر منها تفاعلات الانفتاح الحلقي، التحليل، الحذف، التكتيف و تمت بنجاح في هذه الأوساط [42].

II.1.1. التفاعلات العضوية في الأوساط ثنائية الأطوار:

إن التوزيع العشوائي للمتفاعلات في الأوساط المائية النقية (أحادية الطور) تعرقل تقارب المتفاعلات فيما بينها. زيادة على ذلك، فإن تركيز المتفاعلات يتناقص مع تقدم التفاعل. لذا لجأ الباحثون إلى استعمال الأوساط غير المتجانسة وأول وسط هي الأوساط ثنائية الأطوار. عند إضافة المتفاعلات الكيميائية إلى هذه الأوساط، فإنها تتوزع بعدة طرق في هذه الأخيرة. فالمركبات العضوية القطبية تتركز في الطور العضوي قريبة جدا من السطح البيني، بينما تبتعد المركبات العضوية غير القطبية عن السطح البيني، هذا التوزيع الخاص يجعل تركيز المتفاعلات يزيد في مناطق معينة (في السطح البيني أو بعيدا عنه) ويمنع اقتراب متفاعل غير مرغوب فيه أو تنظيم المتفاعلات وتقاربها، مما يعطي مردودا جيدا بالنسبة للمتفاعل المنتقى.

II.2.1. التفاعلات العضوية في الأوساط المنتظمة:

من أجل استغلال أكثر لفعالية الأوساط ثنائية الأطوار، لجأ الباحثون إلى استعمال أوساط غير متجانسة على المستوى المجهرى، من بينها نذكر المحلات المسلية، المستحلبات وكذا المستحلبات المجهرية. هذه الأوساط استعملت كثيرا في التفاعلات العضوية، وبينت فوائد عديدة [43]. إن استعمال الكيمياء في هذه الأوساط في تزايد وتطور مستمر في العديد من المجالات من بينها: التحفيز، الكيمياء الفوتونية، التفاعلات البيوميثيكية... [44].

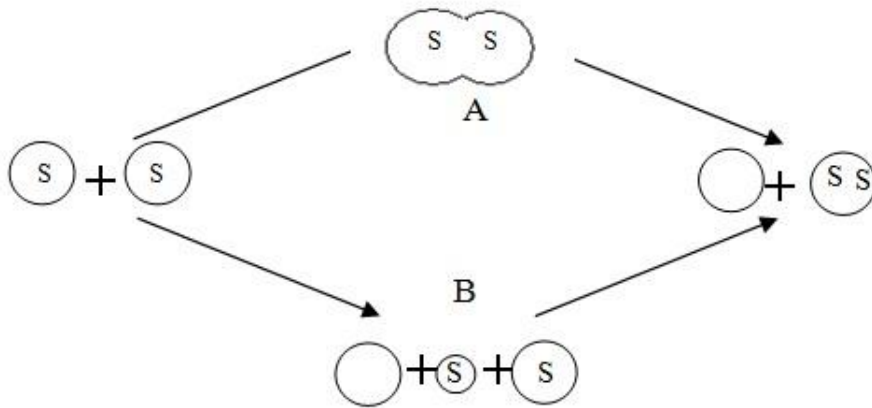
❖ أهمية الإنحلال في الأوساط المنتظمة:

تتمتع عملية الإنحلال في الأوساط المنتظمة بأهمية كبيرة جدا، فهي تستخدم على نطاق واسع في مجال الحصول على البوليميرات بطريقة البلمرة الإستحلابية، وكذلك في تحضير زيوت التشحيم والسوائل المبردة، ومن أجل تقوية الفعل البكتيري للفينول والكريزول في الصناعات الصيدلانية والغذائية، ويشكل الإنحلال في الأوساط المنتظمة أحد العوامل التي تشترك في عملية تنظيف الأوساخ الهيدروكربونية بالصوابين. يتصف الإنحلال في الأوساط المنتظمة ب أهمية عظيمة أيضا فيما يتعلق بسلسلة من العمليات التي تجرى داخل جسم الإنسان، حيث يؤخذ بالحسبان عند دراسة بعض جوانب إستقلاب المواد، وفي عمليات إنتقال وتمثيل Assimilation المواد الأوليوفيلية المختلفة في الجسم الحي[45].

II.1.2.1. التفاعلات العضوية في المسلات:

يمكننا فهم طريقة التفاعل في هذه الأنظمة المنتظمة نذكر من بين أهم هذه:

طريقة الانشطار أو بمعنى آخر تصادم مع ذوبان مؤقت فهي تشرح هجرة متفاعل من مسلة إلى أخرى، كما يفسره الشكل (25). هذه الطريقة لها أهمية كبيرة في الفعالية الكهربائية ففي بعض الشروط التجريبية، سرعة الهجرة ما بين المسلات تمكن من تحديد سرعة التفاعل بين المتفاعلات.



الشكل(25): هجرة الجزيئة ما بين المسلات بـ (A) التحام وانشطار مؤقت لمسلات أو بـ (B) انشطار و تجمع المسلات .

في آخر، يترجم التفاعل ما بين متفاعل ينحل في الزيت و يتمركز إذن داخل قلب المسلة و متفاعل ثاني ينحل في الماء ولا يستطيع الوصول إلى القلب الكاره له ، هذا المظهر يسهل ولوج الماء داخل المسلة [46].

يخص التبادلات السريعة للمتفاعلات الذائبة في الزيت ما بين قلب المسلة، والسطح البيني أين يكون بإمكانه التفاعل [47].

ثابت سرعة التبادل يكون في الغالب أكبر من ثابت سرعة التفاعل المستعمل، رغم ذلك فإنه يمكن دائما للتفاعل أن يحدث بسرعة أكبر مقارنة بالطور المتجانس، بسبب تراكم التفاعلات الذائبة في الماء على سطح المسلة [48]، هنالك اختلافات كبيرة يمكن ملاحظتها عندما تكون هنالك عوائق عقيمة مثلا حجز المتفاعل أو الجزء المتفاعل الذائب في الزيت داخل المسلة.

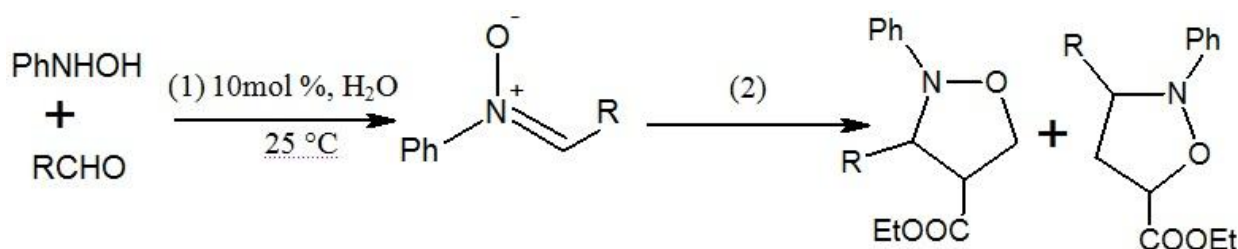
مواقع الانحلال و المظاهر الديناميكية للمسلات يمكن تطبيقها على المستحلبات و المستحلبات المجهرية. التفاعل في المسلات كان ولا يزال محور العديد من الدراسات [49، 50]، فهي تعطي مردودا عال [51]، خاصة في تفاعلات معينة [52، 53]، وتتعلق بنوع المؤثر السطحي المستعمل [54، 55] وبشروط التفاعل. ثوابت السرعة تكون حوالي 103-104 مرة أكثر من تلك التي في الطور المتجانس، لكن تبقى صغيرة ب 3 مقادير عن ثوابت سرعة التفاعلات الأنزيمية [56].

II.2.2.1. التفاعلات العضوية في المستحلبات:

استعملت المستحلبات كثيرا كأوساط تفاعل [57، 58] فاختيار وفعل المؤثر السطحي على مختلف التفاعلات المدروسة قد نوقشت كثيرا. آخر الدراسات بينت أن استعمال المؤثر السطحي الذي يمتاز بخواص حمض لويس و برونشتد يحسن كثيرا من التفاعلات.

استعملت كذلك المستحلبات كوسط تفاعل لتحضير النيترونات و الإضافة الحلقية مباشرة [59]، هذه العملية تمت بمزج التفاعلات العضوية (هيدروكسيل أمين وألدهيد) في وجود كمية صغيرة جدا من المؤثرات السطحية داخل الماء.

بصفة عامة تتطلب هذه النيترونات وسطا جافا. في حالة استعمال المستحلبات فإن التفاعل يتم داخل قلب المستحلب الليبوفيلي المحاط بشريط من المؤثرات السطحية الذي يحمي التفاعلات من التمييه. النيترونات المحضرة بهذه الطريقة تم مباشرة استعمالها في تفاعل الإضافة الحلقية، (معادلة). النتائج المتوصل إليها توحى أن المردود المتحصل عليه جيد على العموم (71 إلى 91%). يجب الإشارة إلى أن هذه التفاعلات قد خضعت للاهتزازات الصوتية لمدة 5 دقائق مما قلص من مدة التفاعل بـ 5 إلى 6 مرات.



(1): SDS ou CTAB, (2): EtOOC-CH=CH₂

3.2.1.II. التفاعلات العضوية في المستحلبات المجهرية:

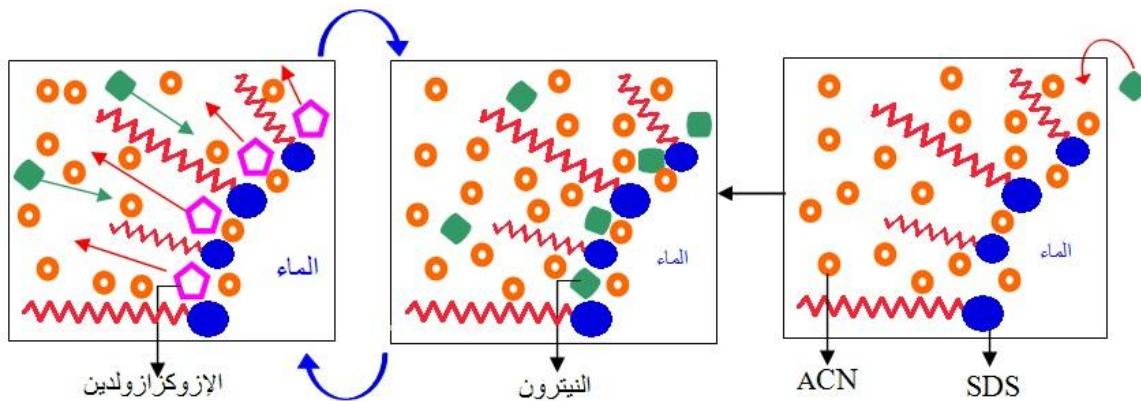
العديد من التفاعلات أجريت في المستحلبات المجهرية، ولقيت نجاحا كبيرا ، نذكر أهم مثال وهو استعمال المستحلبات المجهرية في التفاعلات الأنزيمية. فبعض المستحلبات المجهرية ماء في الزيت تكون قابلة لإذابة الأنزيمات أو الخلايا الحية. هذه المستحلبات تعتبر بمثابة آلة تفاعل مجهرية أين قرب الأنزيم من المتفاعلات من رفع سرعة التفاعل وانتقائية النواتج.

2.II. أهمية الأوساط المنتظمة في التفاعلات العضوية:

العديد من الميادين الكيميائية التي أصبحت تهتم بالأوساط المنتظمة بإستعمالها كوسط تفاعل بين فعاليته من حيث التنشيط أو من حيث إنتقائية هذه الأوساط تختلف من الأوساط المائية العادية وهذا ما يسمح بترتيب الجزيئات، تقريبها إلى بعضها البعض وزيادة التركيز محليا وتمنع في بعض الأحيان إقتراب متفاعل غير مرغوب فيه.

1.2.II. زيادة تركيز المتفاعلات محليا:

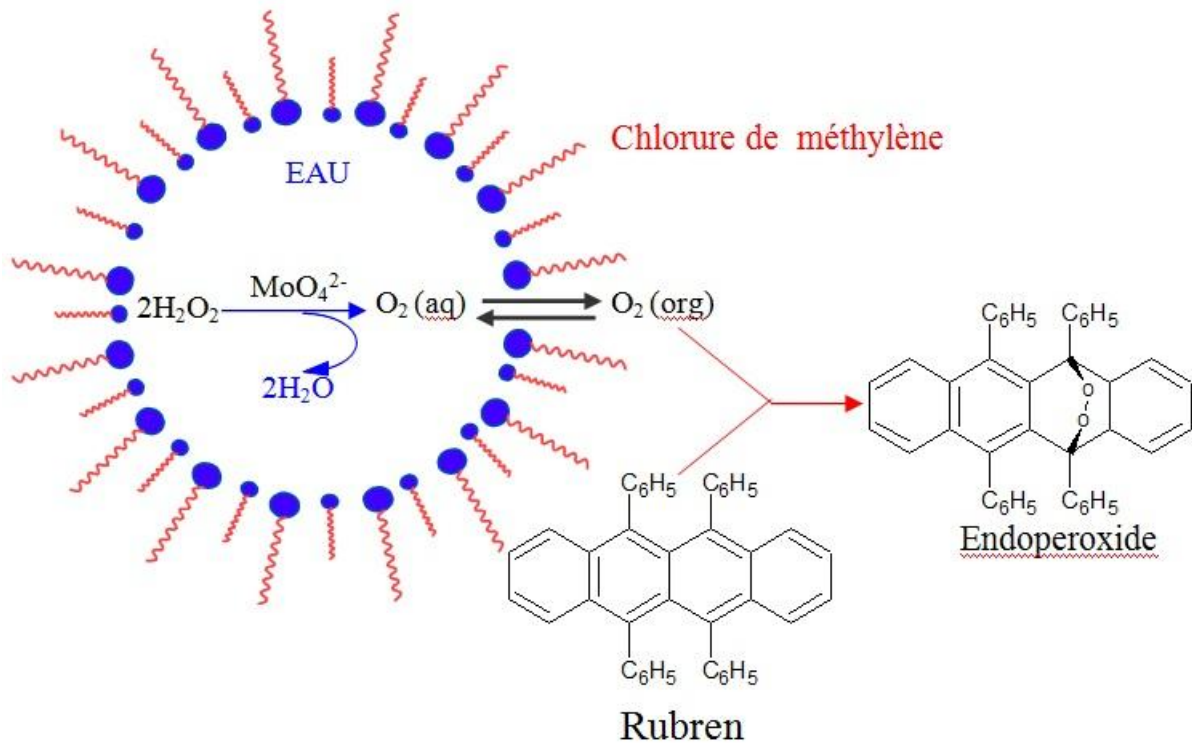
توجد العديد من البحوث تدرس إستعمال الأوساط المنتظمة كوسط تفاعل لعدة تفاعلات عضوية. من بينها تحضير سلسلة من الإيزوكسازولين في المستحلبات المجهرية بتفاعل الأضافة الحلقية 1،3 ثنائي قطب لسلسلة من النترونات على الإكربونتريل، هذه المستحلبات المجهرية عبارة عن قطرات مجهرية من الماء مشتتة في الإكربونتريل يفصل بينهما شريط من المؤثرات السطحية و مساعد المؤثر السطحي. عندما يضاف ثنائي فنيل نيترون تهاجر إلى السطح البيني ماء/ أكريلونتريل أين تتفاعل مع الأكريلونتريل لتكون الإزوكسازولدينات. هذه الأخيرة لكونها أقل قطبية تهاجر بدورها إلى القلب الهيدروفوبي لتسمح للنيترونات بإعادة تمركزها في السطح البيني الشكل (26).



الشكل (26) : توضيح مواقع كسر النيترونات مع الأكريلونتريل في مستحلب مجهري غير مباشر الماء/ الأكريلونتريل.

2.2.II. تقريب التفاعلات:

استعملت المستحلبات المجهرية في تفاعل أكسدة ال Rubren (فحم هيدروجيني متعدد الحلقة وأروماتيكي) بالأكسجين، أهمية هذه الأوساط يتمثل في قدرتها على إذابة كمية لا بأس بها من مركبات هيدروفيلية التي تتموقع في قلب المستحلب المجهري وجزيئات هيدروفوبية التي تتموقع في الطور العضوي المشتت، هكذا فإن بيروكسيد الهيدروجين وموليبدات الصوديوم اللذان يقعان داخل القطرة المجهرية المائية ينتجان الأكسجين، كون ه ذا الأخير صغير الحجم وغير مشحون، يخرج إلى الطور العضوي قبل أن يفقد فعاليته بسبب الماء وهنا يمكنه التفاعل مع Rubren الشكل(27).

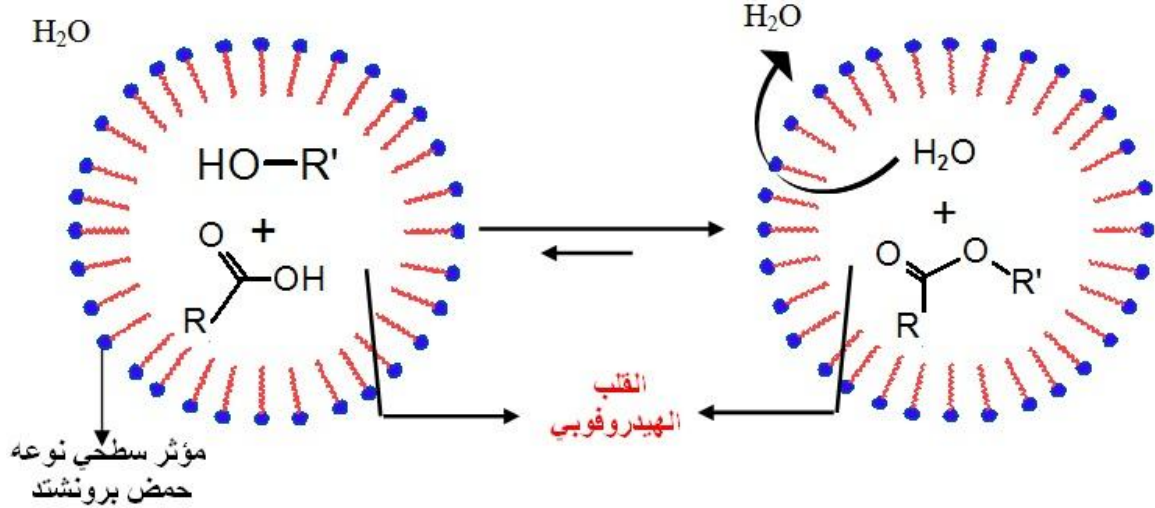


الشكل(27): شرح أكسدة Rubren إلى endoperoxide باستخدام $\text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{O}_2$

لإنتاج الأكسجين في المستحلب المجهري كلورور المنيلان/ماء

3.2.II. منع إقتراب متفاعل غير مرغوب:

نذكر هنا تفاعل الأسترة الذي أجري في الماء بوجود حمض دودسيل بنزن السلفونات (DBSA)، هذا الأخير يلعب دور مؤثر سطحي و حمض برونشيد الذي يحفز التفاعل. هذه الشروط أعطت انتقائية للتفاعل حيث تم الحصول على إستر واحد عند استعمال خليط من كحولين مع حمض واحد. بفضل هذا الوسط، فإن الماء الذي ينتج من التفاعل سوف يتم طرده باستمرار خارج القلب الهيدروفوبي أين يتم التفاعل، مما يزيح توازن التفاعل إلى جهة تكوين الإستر الشكل (28).



الشكل (28) : توضيح تفاعل الأسترة بوجود داخل المستحلبات.

4.2.II. تنظيم الجزيئات:

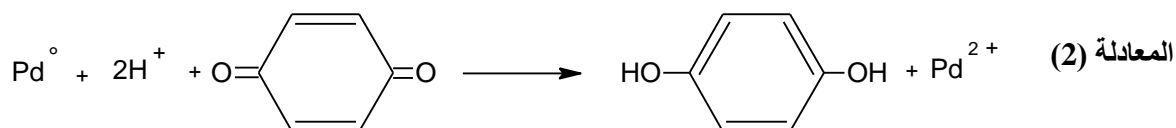
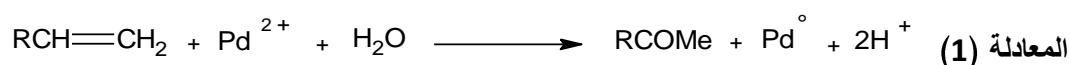
عند إدخال مركب عضوي في مستحلب مجهري فإنه يتموضع في السطح البيني ماء-زيت ، الجهة القطبية تتجه نحو الماء في حين أن الجزء الهيدروفوبي يعوض في الزيت. هذا النموذج يسمح بزيادة الإنتقائية بالفعل متفاعل هيدروفيلي يتفاعل مع الجزء المحب للماء لمركب العضوي في حين أن متفاعل هيدروفوبي يتفاعل مع الجزء كاره للماء.

III. نماذج لتفاعلات بعض الوظائف العضوية في الأوساط المنتظمة والمائية:

تدل الدراسة البيولوجرافية أن المستحلبات المجهرية قد أُستعملت بامتياز في كثير من التفاعلات العضوية مثل التفاعلات الحلقية [60] و البلمرة [61] و التفاعلات الإنزيمية [62،63،64] و تفاعلات الأكسدة [65].... الخ، نعطي هنا نماذج تدل على أهمية هذه الأوساط في التفاعل الكيميائي.

1.III. تفاعلات الألسانات:

تكتسب الألسانات 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 [66]. وفي الوسط نفسه و إبتداءً من الألسانات الطويلة السلسلة، تم تحضير ألدهيدات طويلة السلسلة بحضور الكربون الأحادي الأوكسجين والهيدروجين بتحفيز المعادن الإنتقالية [67]. نستطيع الحصول على السيتونات (RCOMe) إبتداءً من الألسن (RCH=CH₂) وذلك بإستعمال الجملة الموكسدة (Pd²⁺ كينون) كما هو موضح في المعادلة (1)، يتجدد Pd²⁺ في هذا التفاعل الكيميائي بوجود الكينونات، (المعادلة (2)).



تم نقل هذا التفاعل إلى مستحلبات مجهرية تتكون من مساعد المؤثر السطحي 2- بروبانول و المؤثر السطحي الغير أيوني H₁₉C₉-C₆H₄-(OCH₂CH₂)₈-OH و الماء و الفورماميد و المادة المتفاعلة المتمثلة في الهكسن. التقارب الذي حدث بين هذا الأخير و المحفز في هذا الوسط المنتظم أدى إلى زيادة المردود و تقليص زمن التفاعل بنسبة كبيرة [68].

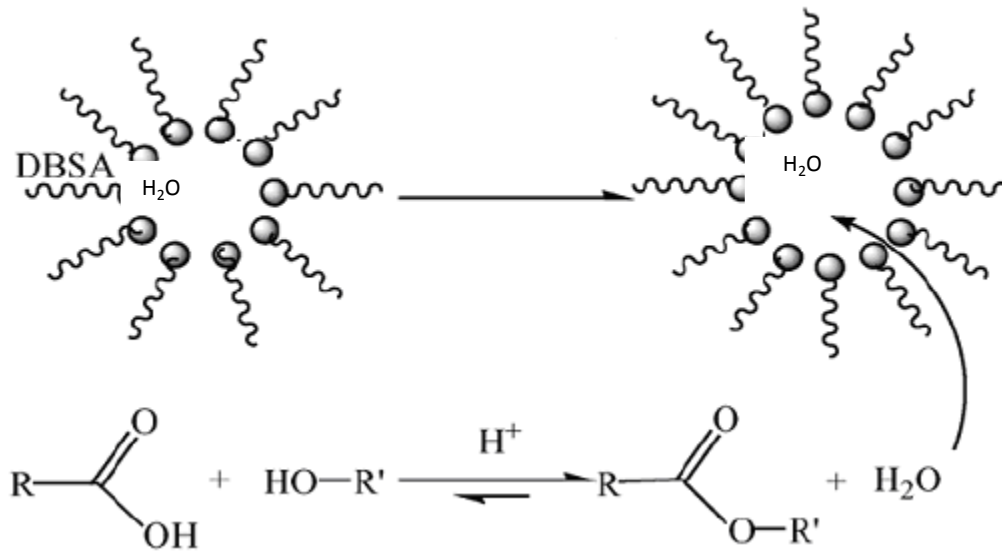
المستحلبات المجهرية للنظام ماء احلقي الهكسن \ (SDS \ بوتانول=2\1) أُستعملت لأكسدة الهكسن بالهيدروبيروكسيد بتحفيز بورفيرين المنغنيز (Mn (TDMP)Cl). نسجل نقطة أساسية هي إختيار المستحلبات المجهرية كوسط تفاعلي لهذا التفاعل بتعويض الطور المائي بمحلول مائي من H₂O₂، هذه البنية الخاصة لهذا الوسط تسمح بتقارب فعال بين المتفاعلات حيث صار دور المحفز ثانويا [69].

2.III. تفاعلات الأسترة:

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 مكنت من توجيههما نحو السطح البيني وجعلتهما يلعبان دورا مساعدا للمؤثر السطحي في مستحلبات مجهرية معكوسة في النظام حلقي الهيكسان DBSA\ اماء بتحفيز إنزيم الليباز، حيث يتم طرد الماء الناتج عن تفاعل الأسترة إلى داخل الميسلة المعكوسة وتوجيه توازن التفاعل نحو الأستر المُتشكل. أعطى هذا التفاعل مردودا يفوق 90% في زمن قدره 12 ساعة بالمحفز أو بدونه [70].

التفاعل موضح في الشكل (29).

حلقي الهيكسان



الشكل (29): أسترة مباشرة في مستحلب مجهري حلقي الهيكسان\ DBSA\ اماء.

3.III. تأثير طبيعة المؤثر السطحي في التفاعلات الكيميائية:

توجد عدة أمثلة توضح كيف يُمكن أن تُؤثر طبيعة المؤثر السطحي المتمثلة أساسا في شحنته ذات الأثر الفعّال في زيادة المردود وتقليل زمن التفاعلات الكيميائية. هذا التأثير يحدث بين شحنة رأس المؤثر السطحي والجزيئات العضوية الليبوفيلية أو النيوكليوفيلات القطبية. في المستحلبات المجهرية تنص القاعدة العامة على أن المؤثرات السطحية الكتيونية تُسرّع التفاعلات الكيميائية التي تعتمد على تفاعلات 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 [71].

أظهر Oh وفريقه [72] أن إضافة كمية قليلة من مؤثر سطحي أنيوني (SDS) إلى مستحلبات مجهرية تعتمد في تشكيلها على مؤثر سطحي غير أيوني دوديسيل بنتا إيثيلين غليكول إيثر (C12E5) يزيد من مردود تشكل دوسيل سولفونات صوديوم ابتداءً من بروميد الدوسيل وسولفيت الصوديوم ، إضافة كمية قليلة من المؤثر السطحي الكتيوني (CTAB) تؤدي إلى نقص مردود التفاعل بينما إضافة المؤثر السطحي الكتيوني (C14TAAc) تؤدي إلى زيادة معتبرة ، يتميز تفاعل 1، 2 إيبوكسي أوكتان مع هيدروسولفيت الصوديوم بسرعه عند إستعمال مؤثر سطحي غير أيوني في حين أن إضافة كمية قليلة من المؤثر السطحي الأنوني (SDS) عند تشكيل المستحلبات المجهرية تؤدي إلى تأخير التفاعل [73].

أظهرت كذلك دراسة تأثير إضافة المؤثر السطحي الأنوني في أكسدة أزودين (Azodynes) بالهيدروبيروكسيد بتحفيز بورفيرين المنغنيز في المستحلبات المجهرية أن إضافة كمية قليلة من مؤثر سطحي كتيوني تسرع التفاعل بينما إضافة مؤثر سطحي أنيوني يؤدي إلى تأخيره [74]. هذه النتائج تدل ضمناً 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 تجمعها عند السطح البيني فهذا يمكن 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، فنظراً لفاعلية الأيونات ذات القطبية المعتبرة جداً فإن المستحلبات المجهرية لا تحتاج إلى مؤثرات سطحية كتيونية كونها تعمل على قيادة الأيونات إلى السطح البيني بالقوى الإليكتروستاتيكية [75].

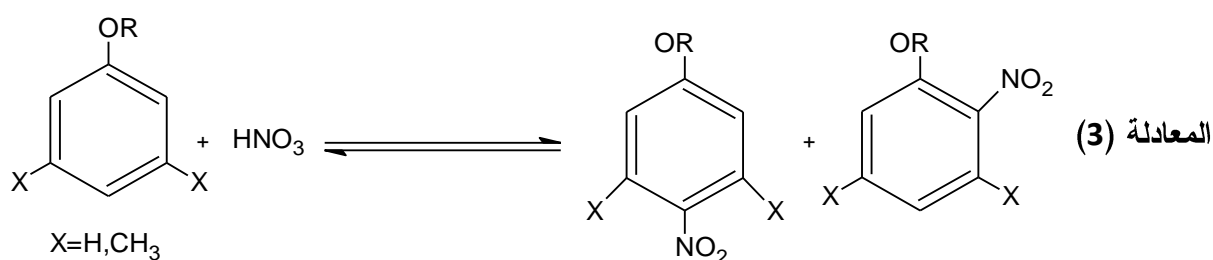
4.III. الإنتقائية الموضعية في المستحلبات المجهرية:

السطح البيني الواسع زيت - ماء للمستحلبات المجهرية فعال عند الإستعمال كوسط نموذجي للتفاعلات الكيميائية العضوية، الجزيئات العضوية جزء منها قطبي وآخر أقل قطبية تتجمع عند السطح البيني زيت - ماء للمستحلب المجهرية ، 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 [76].

تجدد الإشارة إلى ملاحظة جد مهمة حيث أنه في المستحلبات المجهرية لا يوجد إنتقال للتفاعلات من بيئة إلى أخرى أي من الطور المائي إلى الزيتي أو العكس [77].

5.III. نيترة كل من الفينول والأيسول:

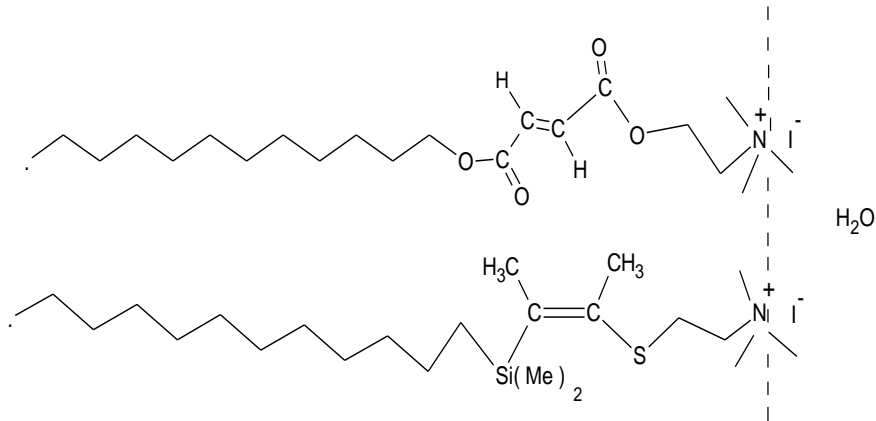
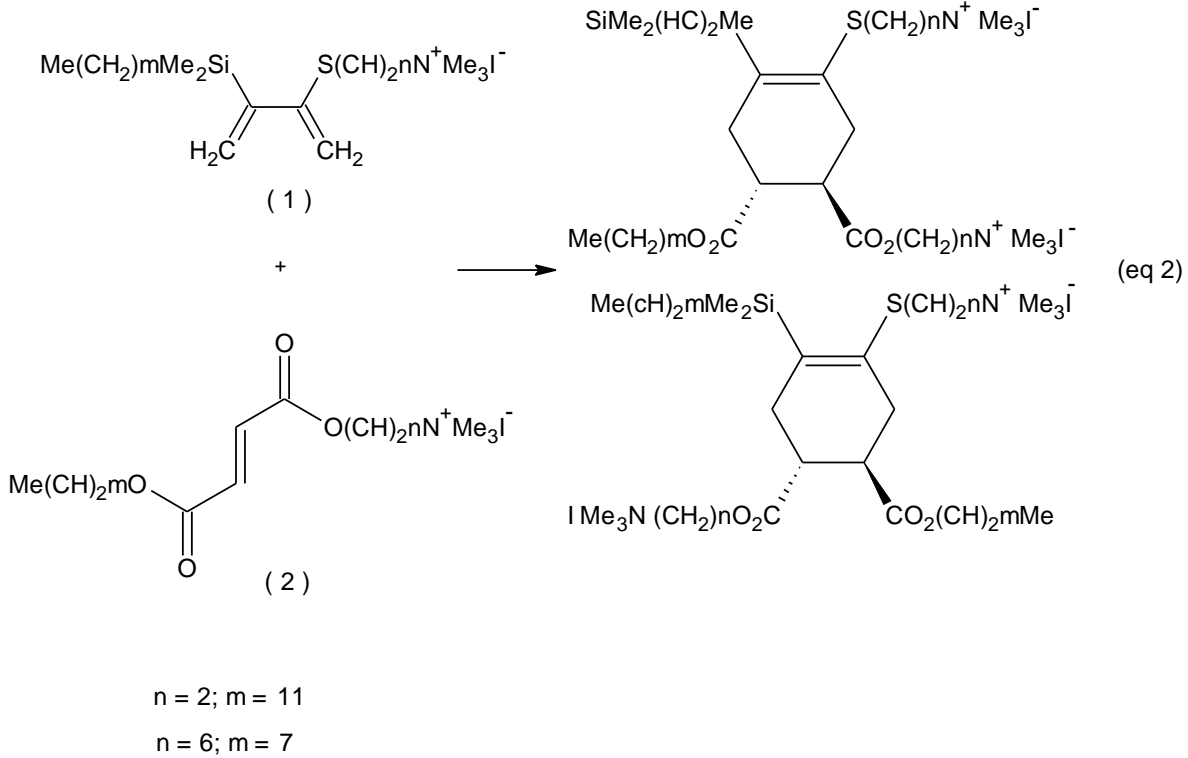
من الأمثلة التي توضح الإنتقائية الموضعية، لدينا نيترة كل من الفينول والأيسول التي تعطي مزيجاً من مركبين هما الأورثو و البارا بينما عند نقل هذا التفاعل إلى مستحلب مجهري من نوع **زيت في ماء** فإن الناتج هو التوجيه بارا بنسبة عالية أكبر من نسبة المحاليل العضوية، (المعادلة (3) [78].



أستعمل مؤخرًا المستحلب المجهري **ماء في زيت** للتحكم في الإنتقائية الموضعية لتفاعل الضم الحلقي الضوئي للمركب 9 - بديل إنثرا سن [79]، حيث أعطى التفاعل في المستحلبات المجهرية توجيهاً مختلفاً تماماً عن المحاليل العضوية، يُعتقد أن هذا الاختلاف يرجع إلى توجيه الإنتراسن عند السطح البيني للمستحلب المجهري **زيت في ماء** قبل الإشعاعية.

6.III. تفاعل د يلس - أدر:

دراسات عديدة تناولت تفاعل د يلس - أدر في وسط ميسلي وليس في المستحلبات المجهرية من بينهم Jaeger و فريقه [80] 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 (30)، المعادلة (4)).



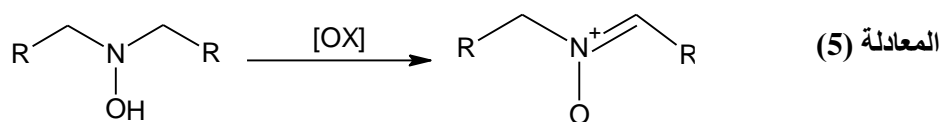
الشكل (30): توجيه المتفاعلات (الديين (1) وثنائي إينوفيل (2)) عند السطح البيئي في وسط ميسلي.

حسب البحث البيبليوغرافي فإن كثيراً من التفاعلات الكيميائية أُجريت في المستحلبات المجهرية زيت في ماء [81]، أو ماء في زيت [82]، أين كان الهدف منها في أغلب الأحيان تحقيق إنتقائية موضعية جيدة. عمل Garti [83] وفريقه على تحضير نكهات عطرية غذائية إبتداءً من السيستئين والفورفورال، هذا التفاعل يُعطي في المحاليل العضوية مزيجاً معقداً 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 %.

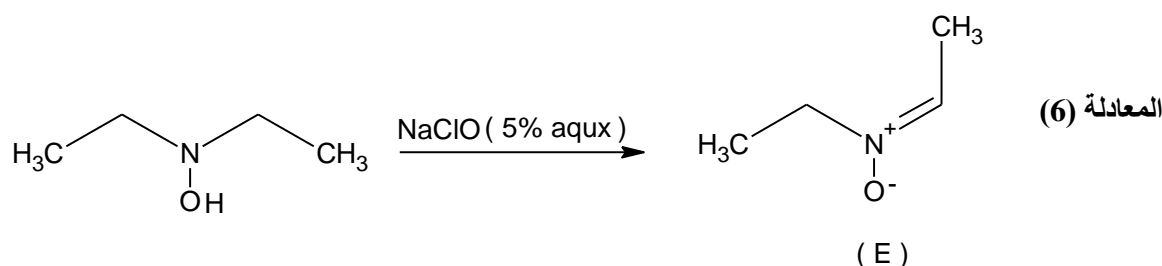
هذه النتيجة الجد إيجابية تُعزى إلى تمركز و بتوجيه معين للمتفاعلات بين كل من الطور المائي والطور الزيتي وإلى خواص السطح البيني ذاته.

7.III. أكسدة N، N - ثنائي بديل هيدروكسيل أمين:

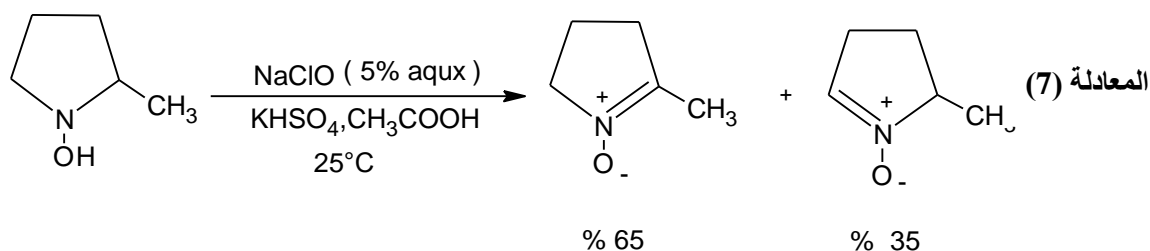
تُحضّر النتروونات الحلقية واللاحقية إنطلاقاً من أكسدة N، N - ثنائي بديل هيدروكسيل أمين ذات مجال واسع في الكيمياء العضوية [84] ، حيث أُستعملت عدة مؤكسدات مهمة منها H_2O_2 ، Pb^{2+} ، Fe^{3+} ، Ag^+ ، Cu^{2+} ، [85-86] ، TPAP [44] ، أو أكسيد الزئبق [87] ، ثنائي أكسيد المنغنيز [88] ، بعض المؤكسدات العضوية مثل بارا بنزوكينون و الأكسازيردين [89] و بعض المعقدات مثل: معقد Mn(III) [90]. تفاعل أكسدة الهيدروكسيل أمين الثانوي هو تفاعل حذف لذرتي هيدروجين إحداهما محمولة على ذرة الأوكسجين و الأخرى على ذرة الكربون α ، (المعادلة (5)).



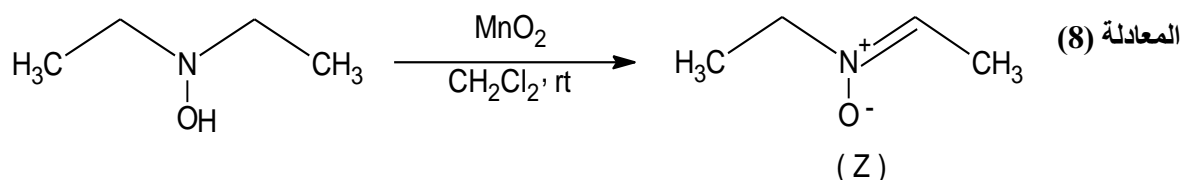
في معظم تفاعلات أكسدة N، N - ثنائي بديل هيدروكسيل أمين، إكتسب أكسيد الزئبق أهمية بالغة لمردوده الجيد و لكونه أكثر المؤكسدات إنتقائية موضعية لكنه ذو سُمية عالية خاصة إذا أُستعمل بكميات كبيرة. مؤخرًا تم تعويضه بمؤكسد ملائم أقل تكلفة، غير سام وغير ملوث للبيئة؛ أدت كل هذه الأسباب لإستعمال هيبوكلوريت الصوديوم (NaClO) (محلول مائي 5 %)، حيث تُنتج أكسدته لثنائي إثيل هيدروكسيل أمين المتماكب E الأقل إستقراراً بنسبة 100 % بمردود 50 % بينما يُنتج مزيجاً من المتماكبات (Z / E) بنسبة (9/1) بإستعمال أكسيد الفضة. نلاحظ أن هيبوكلوريد الصوديوم أكثر إنتقائية موضعية من أكسيد الفضة، (المعادلة (6)).



إستعمال NaClO (محلول مائي 5%) لأكسدة 1 - هيدروكسي - 2 - ميثيل بيروليدين يُنتج مزيجا من الألدونترون والسيتونترون بنسبة (2/1) بمردود 68% بينما يُنتج مزيجا من المركبات نفسها بنسبة (3/2) بالمؤكسد HgO. عند مقارنة هذين المؤكسدين الأخيرين، نلاحظ أن النتيجة تقريبا نفسها، فكلاهما قليل الإنتقائية الموضعية، (المعادلة (7)) [91].



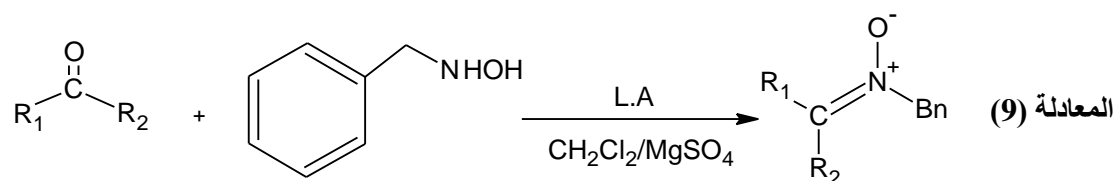
يتميز هيبوكلوريت الصوديوم بعدم إنتقائيته الموضعية في حالة الهيدروكسي أمينات الثنائية الغير متناظرة وبمردوده المتوسط نسبيا لعدم ذوبان النترونات في الماء لذلك أُستبدل بالمؤكسد ثنائي أوكسيد المنغنيز الغير السام و ذو الإنتقائية الموضعية العالية. أكسدة هذا الأخير لثنائي إيثيل هيدروكسيل أمين تُنتج المتماكب Z الأكثر إستقرارا بنسبة 100% بمردود 90% (المعادلة (8)).



تم تحقيق إنتقائية موضعية عالية عندما عُوِضَ المؤكسد HgO بالمؤكسد MnO₂، حيث تم الحصول على مزيج من الألدونترون والسيتونترون بنسبة (5/1) بمردود 92% بينما كان بنسبة (3/2) مع أوكسيد الزئبق [92].

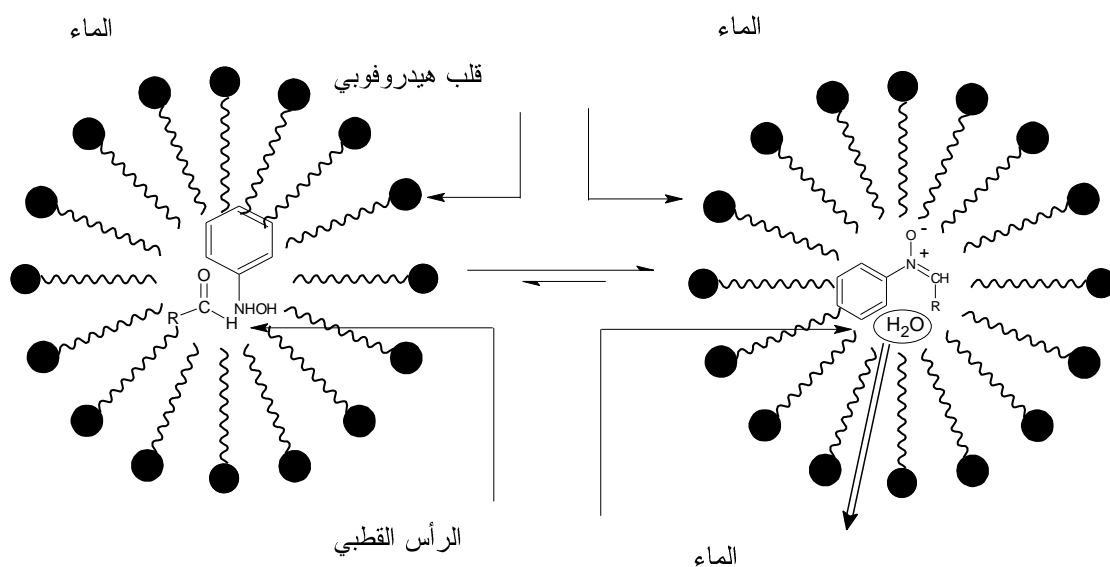
8.III. تحضير السيتونترونات :

السيتونترونات الغير مترافقة بالميزوميرية صعبة التحضير بطريقة التكاثف وإن حُضرت فبمردود ضئيل جدا بإستثناء السيتونترونات الحلقية مما جعل Franco مع فريقه يطور طريقة التكاثف بإستعمال أحماض لويس كمحفزات (MgBr ، LiBr ، AlCl₃ ، ZnCl₂) عند درجة حرارة الغرفة فَحَصَلَ على السيتونترونات بمردود يتراوح ما بين 78% و 90%. (المعادلة (9)) [93].



مؤخراً إهتم Chatterjee وفريقه بدراسة تحفيز تفاعل تحضير النترونات في وسط مستحلب 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 الفينيل هيدروكسيل أمين بتحفيز أحد المؤثرين السطحيين الأنيوني دوديسيل سولفات صوديوم أو الكتيوني هيكسدوسيل - ثلاثي مثيل أمونيوم

بروميد كما هو موضح في الشكل (31) [94].



الشكل (31): توضيح تحضير النترونات في الماء بوجود مؤثر سطحي.

قائمة المصادر والمراجع:

المراجع باللغة العربية:

- [1] د. نزيه قطيش، الكيمياء الغروية، (1982-1981).
- [2] د. نصر الحايك، مدخل إلى كيمياء السطوح، (15-3-1989).
- [3] د.تواتي .ع. محاضرة السنة الخامسة كيمياء - المدرسة العليا للأساتذة- القبة-.

المراجع باللغات الأجنبية:

- [4] N. A. Lebel and N. Balasubramanian, **A convenient synthesis of nitrones by N-alkylation of O - trimethylsilyloximes**, *Tetrahedron Lett*, **26 (36)**, p 4331- 4334, (1985).
- [5] R .Zana , **Microemulsions**, *Heterogeneous Chemistry Reviews*, **1**, 145- 157, (1994).
- [6] B. K. Paul and S. P. Moulik, **Uses and applications of microemulsions**, *Current science*, **80 (8)**, p 990- 1001, (2001).
- [7] J. Pore, **Emulsions, Microemulsions, Emulsions multiples**, *Ed. Tecdes Indusriess Des Corps Gras. Nueuilly*, (1992).
- [8] D. Langevin, **Microemulsions**, *Am Chem. Soc*, **21**, p 255-260, (1988).
- [9] L. R. Angel, D. F. Evens, B. W. Ninham, **Three - component ionic microemulsions**, *J. Phys. Chem*, **87(4)**, p 5388- 540, (1983)
- [10] 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).
- [11] 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).
- [12] 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).
- [13] 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).
- [14] 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).
- [15] 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).

- [16] 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 239- 134, (2002).
- [17] 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).
- [18] 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)
- [19] 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).
- [20] 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).
- [21] K. Holmberg, **Organic reactions in microemulsions**, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8**, p 187-196, (2003).
- [22] 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).
- [23] 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).
- [24] M. Häger, K. Holmberg, A. M. R. Gonsalves and A. Serra, **Oxidation of azo dyes in oil – in - water microemulsions catalysed by metalloporphyrins in presence of lipophilic acids**, *Colloids and Surfaces*, **183 (185)**, p 247- 257, (2001).
- [25] 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).
- [26] 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).
- [27] M. Häger and K. Holmberg , **A substitution reaction in an oil- in – water microemulsion catalysed by a phase transfer catalyst**, *Tetrahedron Lett*, **41**,1245- 1248, (2000).
- [28] F. Currie, K. Holmberg and G. Westman, **Regioselective nitration of phenols and anisols in microemulsion**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **182**, p 321- 327, (2001).

- [29] 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).
- [30] D. A Jeager, D. Su and A. Zafar, **Regioselectivity control in Diels - Alder reactions of surfactant 1, 3 - dienes with surfactant dienophiles**. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, p 2749- 2757, (2000).
- [31] 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).
- [32] 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).
- [33] 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).
- [34] J. Hamer and A. Macaluco, **Nitrones**, p 475- 495, (1964)
- [35] R. Bloth, **Additions of organometallic reagents to C=Nbonds: Reactivity and selectivity**, *Chem Rev*, **98**, p 1407-1438, (1998).
- [36] K. Koyano and H. Suzuki, **The NMR spectra molecular geometry of nitrones**, *Tetrahedron Lett*, **15**, p1859-1864, (1968).
- [37] G. Brogini, 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).
- [38] 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).
- [39] S. M. A. Hashmi, Sk. Asrof ALI and M. I. M. Wazeer, **Peracid induced ring opening of some isoxazolidines and oxidation of saturated 1, 3- oxazines to new heterocyclic nitrones**, *Tetrahedron Lett*, **54**, p 12959-12972, (1998).
- [40] O. A. Attanasi, P. Filippone and C. Fiorucci, **Synthesis and reactions of some nitrone derivatives**, *Tetrahedron*, **53(4)**, p 1467-1480, (1996).
- [41] 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).
- [42] 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).

- [43] 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).
- [44] 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).
- [45] M.L. M. Pennings and D. N. Reinhoudt, **Oxidation of N-hydroxyazetidines: A novel synthesis of N-acetoxy β - lactams and four - membered cyclic nitrones**, *Tetrahedron Lett*, **23(9)**, p1003-1006, (1982).
- [46] 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).
- [47] 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).
- [48] S. Cicchi, F. Cardona, A. Barandi, M. Corsi and A. Goti, **Oxidation of hydroxylamines to nitrones catalysed by (salen) Mn(III) complexes . Enantioselective synthesis of a protected cis - dihydroxypyrroline N-oxide with Jacobsen catalyst**, *Tetrahedron Lett*, **40**, p1989- 1922, (1999).
- [49] S. Cicchi, M. Corsi and A. Goti, **Inexpensive and environmentally friendly oxidation of hydroxylamines to nitrones**, *J. Org. Chem*, **64**, p 7243-7245, (1999).
- [50] S. Cicchi, M. Corsi , A. Goti and A. Brandi, **Manganese dioxide oxidation of hydroxylamines to nitrones**, *Tetrahedron Lett*, **42**, p 6503- 6505, (2001).
- [51] 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).
- [52] 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).
- [53] S. Morandat, G. Durand, A. Polidori, 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).
- [54] 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).
- [55] 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).

- [56] 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).
- [57] A. Chatterjee, D. K. Maiti and P. K. Bhattacharya, **Water exclusion reaction in aqueous media: Nitron formation and cycloaddition in a singlepot**, *Org. Lett*, **5(21)**, p 3967- 3969, (2003).
- [58] 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).
- [59] 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).
- [60] 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).
- [61] W. Huggenberg, M. Heesse, **Formation of nitrones from tertiary nitroalkanes walter huggenberg and manfred hesse**, *Tetrahedron Lett*, **30 (38)**, p 5119- 5120,(1989).
- [62] H. A. Donas, R. Grigg, S. Thibault, W. A. Thomas and M.T. Pett, **X = Y- ZH Systems as potential 1, 3 - dipoles,part 54: sterio and facially- selective formation of bridged bicyclic N- heteocycles via a sequential one – pot electrophile-induced \rightarrow oxime nitron cycloaddition sequence. Multiplication of chirality**. *Tetrahedron*, **58**, 5827- 5836, (2002).
- [63] K. Nakama, S. Seki and S. Kanemasa, **A new synthetic acces to N- alkylated nitrones through Lewis acid – catalysed conjugate additions of aldoximes**, *Tetrahedron Lett*, **42**, p 6719- 6722, (2001).
- [64] F.P. R. Bianchini, C. Pinzino ,G. A. Tomaselli and R. M. Toscano, **EPR Kinetic evidence for radical intermediatly in the oxidation of secondary amines to nitrones by $[\text{WO}(\text{O})_2\text{OCOC}_5\text{H}_4\text{N}][\text{BuN}^+]^+$** , *J. Phys. Chem*, **104**, p 2710- 2715,(2000).
- [65] A. F. Mecaig and R. H. Wightman, **Hydroxylated pyrrolizidines and indilixidines, Syntheses using cycloaddition reactions of funetienalized cyclic nitrones**, *Tetrahedron Lett*, **34 (24)**, p 3939- 3942, (1993).
- [66] F. Stappers, R. Broeckx, S. Leurs, L. V. D. Bergh, J. Agten, A. Lambrechts, D. V. D. Heuvel and D. V. D, **Development of a safe and scalable amine – to - nitron oxidation: A key step in the synthesis of R 107500**, *J. Am. Chem. Soc*, **6**, p 911- 914, (2002).
- [67] A. E. Mecaig, K. P. Meldrum and R. H. Wightman, **Synthesis of trihydroxylated pyrrolizidines and indolizidines using cycloaddition reactions of functionalized cyclic nitrones, and the synthesis of (+) and (-) lentiginosine**, *Tetrahedron Lett*, **54**, p 9429- 9446, (1998).
- [68] G. Hanqut and X. Lusinchi, **Action d'un tétrafluoroborate d'oxaziridiniumsur les imines**, *Tetrahedron*, **50 (42)**, p12185- 12200, (1994).

- [69] A. Brandi, S. Cicchi, V. Paschetta, D. G. Padro and J. Cossy, **A new nitron from C₂ symmetric piperidine for the synthesis of hydroxylated indolizidinone**, *Tetrahedron Lett*, **49**, p 9357- 9359, (2002).
- [70] A. Long and S. W. Baldwin, **Enantioselective syntheses of homophenylalanine derivatives via nitrones 1, 3 - dipolar cycloaddition reactions with styrenes**, *Tetrahedron Lett*, **42**, p 5343,(2001).
- [71] J. Einhorn, C. Einhorn, F. Ratajczak, I. Gautier- luneau and J. L. Pierre, **Alternate self-regeneration of stereocenters: Enantioselective generation of a C₂- symmetric chiral nitroxide and its reduction to the corresponding, highly sterically hindered amine**, *J. Org. Chem*, **62**, p 9385- 9388, (1997).
- [72] R. W. Murray and K. Iyanar, **Synthesis of nitrones using the methyltrioxorhenium /hydrogen peroxide system**, *J. Org. Chem*, **61**, p 8099- 8102, (1996).
- [73] A. Goti and L. Nannelli, **Synthesis of nitrones by methyltrioxorhenium catalysed direct oxidation of secondary amines**, *Tetrahedron Lett*, **37 (33)**, p 6025- 6028, (1996).
- [74] S. I. Murahashi and T. Shiota, **Selenium dioxide catalysed oxidation of secondary amines with hydrogen peroxide. Simple synthesis of nitrones from secondary amines**, *Tetrahedron Lett*, **28 (21)**, p 2383- 2386, (1987).
- [75] S. Colonna, V. Pironti, G. Carrea, P. Pasta and F. Zambianchi, **Oxidation of secondary amines by molecular oxygen and cyclohexanone monooxygenase**, *Tetrahedron*, **60**, p 569- 575, (2004).
- [76] S. Colonna, V. Pironti, P. Pasta, P. Pasta and F. Zambianchi, **Oxidation of amines catalysed by cyclohexanone monooxygenase**, *Tetrahedron Lett*, **44**, p 869- 871, (2003).
- [77] Y. Imada, H. Lida, S. Ono and S. I. Murahashi, **Flavin catalysed oxidations of sulphides and amines with molecular oxygen**, *J. Am. Chem. Soc*, **125**, p 2868- 2869, (2003).
- [78] S. I. Murahashi, **Biomimetic oxidation in organic synthesis using transition metal catalysts**, *Appl. Chem*, **64 (3)**, p 403- 412, (1992).
- [79] E. Marcantoni, M. Petrini and O. Polimanti, **Oxidation of secondary amines to nitrones using urea- hydrogen peroxide complex (UHP) and metal catalysts**, *Tetrahedron Lett*, **36 (20)**, p 3561- 3562, (1995).
- [80] S. I. Murahashi, H. Ohtake and Y. Imada, **Synthesis of (R) - and (S) - 3- (tert butyldimethylsilyloxy) - 1- pyrroline N- oxides – chiral nitrones for synthesis of biologically active pyrrolidine derivative. Geissman- Waiss lactone**, *Tetrahedron Lett*, **39**, p 2765- 2766, (1998).
- [81] B. M. Choudary, B. C. V. Reddy and L. Kantam, **The first example of heterogeneous oxidation of secondary amines by tungstate - exchanged Mg - Al layered double hydroxides: A green protocol**, *Green Chem*, **4**, p 279- 284, (2002).

- [82] B.M. Choudary . C. V. Reddy, B. V. Prakash, B. Bharathi and M. L. Kantam , **Oxidation of secondary and tertiary amines by solid base catalyst**, *Molecuar Catalysis A: Chem*, **217**, p 81- 85, (2004).
- [83] M. G. Buonomenna, E. Drioli, W. A. Nugent, L. J. Prins, P. Scrimin and G. Licini, **Ti(IV) - based catalytic membranes for efficient and selective oxidation of secondary amines** *Tetrahedron Lett*, **5**, p 7515- 7518, (2004).
- [84] M. Forcato, W. A. Nugent, G. Licini, **Awaterproof catalyst for the oxidation of secondary amines to nitrones with alkyl hydroperoxides**, *Tetrahedron Lett*, **44**, p 49- 52, (2003).
- [85] S. I. Murahashi, H. Mitsui, T. Shiota, T. Tsuda and S. Watanabe, **Tungstate- catalysed oxidation of secondary amines to nitrones. α - Substitution of secondary amines via nitrones**, *J. Org. Chem*, **55**, p 1736- 1744, (1990).
- [86] F. P. Bailistreri, U. Chiacchio, A. Rescifina, G. A. Tomaselli and R. M. Toscano, **One - flask transformation of secondary amines to nitrones by oxidation with hydrogen peroxide mediated by triscetyl - peridinium tetraks oxidiperoxotungsto - phosphate (PCWP). Some mechanistic considerations**, *Tetrahedron*, **48 (40)**, p 8677- 8684, (1992).
- [87] Z. A. Bimanand and K. N. Houk, **The synthesis and cycloadditions of C-C-cyclopropyl nitrones**, *Tetrahedron Lett*, **24(5)**, p 435-483 , (1983).
- [88] J. Ficini, A. Boninfant and C. Barbara, **Addition des derives nitres sur les ynamines: Synthèse d'oximes o- alcoylées de nitrones**, *Tetrahedron Lett* , **1**, p 41- 43, (1972).
- [89] E. M. Xenikaki, N. Stampelos, T. A. Characlambis and C. Karapostou **A study on the reactions of indol - 3 - carbaldehyde oximes with electrophilic alkenes. Generation of nitrones from the O-H oximes, 4π participation of the O - Me oximes in Diels- Alder reactions**, *Tetrahedron*, **53 (2)**, p 747- 758, (1997).
- [90] D. S. Black, G. L. Edwards, R. H. Evans, P. A. Keller and S. M. Laaman, **Synthesis and reactivity of 1- pyriline - 5 - carboxylate ester 1- oxides**, *Tetrahedron*, **56**, p 1889- 1897, (2000).
- [91] H. Ohtak, Y. Imada and S. I. Murahashi, **Regioselective synthesis of nitrones by decarboxylative oxidation of N- alkyl - α - amino acids and application to the synthesis of 1- azabicyclic alkaloids**, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **72 (12)**, p 2737- 2754, (1999).
- [92] M. Wielechowska, P. Dąbroska and J. Plenkiewicz, **Lipase- catalysed separation of the enantiomers of 1- arylideneamino - 3 - aryloxypropan - 2 - ol - N- oxides. Preparation of optically active nitrones**, *Tetrahedron: Asymmetry*, **17**, p1786- 1792, (2006).
- [93] 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).

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