الفـــهـــــرس

صفحة

مقدمة عامة ..... ا

الفصـــــــــــــــل الأول

التـــــذكـــــــير البـــيـــبلـــيـــوغـــرافـــــــي

I– المقدمة التاريخية عن مطيافية RPE**.....1**

II– المبادئ الأساسية فيRPE**.....2**

II-1-العزم الحركي الذاتي-السبيني **.....2**

II-2- الإلكترون الحرّ.....4

II-3-البنية الدقيقة.....6

II-4- ملخص القواعد الأساسية في طيفRPE.....8

III– تطبيقات مطيافية RPE في الكيمياء العضوية.....8

III-1-الدراسة الضوئية في درجة حرارة منخفضة.....9

III-2-طريقة تشكيل الجذور الحرّة المستمرة.....9

III-3-طريقة تفخيخ الجذور الحرّة.....10

VI- دراسة المركبات اللاحلقية لجذورα-فوسفوريل نتروكسيل بواسطة RPE.....13

VI-1-مقدمة.....13

V-تعريف النترونات.....18

V-1-التسمية.....20

V-2-التماكب الهندسي.....21

V-3-طرائق تحضير النترونات.....22

الفصـــــــــــــــل الثاني

عرض النـــتـــائـــج و مناقشتها

المخابر و الأجهزة المستعملة.....27
I-المقدمة.....28
II-مناقشة النتائج.....30
II-1-تحضير النترونات.....31
II-2-تحضير هيدروكسيل أمينات الفسفوريلية.....52
II-3-دراسة النتروكسيدات الفسفوريلية.....67
II-4- استعمالRPE في دراسة بنية بعض الهيدروكسيل أمين الفسفوريلية المحضرة.....69

الفصـــــــــــــــل الثـــالث

دراسة التـــأثـــيرات البـــيـــولـــوجـــيـــة

I-المقدمة.....87
II-طريقة التحضير.....88
III-النتائج.....90
VI-تفسير النتائج.....93

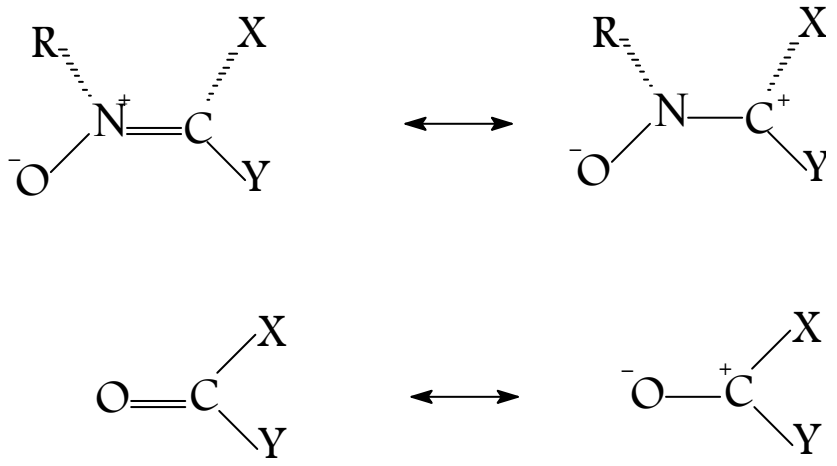
الفصـــــــــــــــل الرابـــع

الـــــــدراسة التـــــجريـــبـــية

I-تحضير النترونات.....94
II-تحضير هيدروكسيل أمينات الفسفوريلية.....103
III-تحضير النتروكسيدات الفسفوريلية.....111

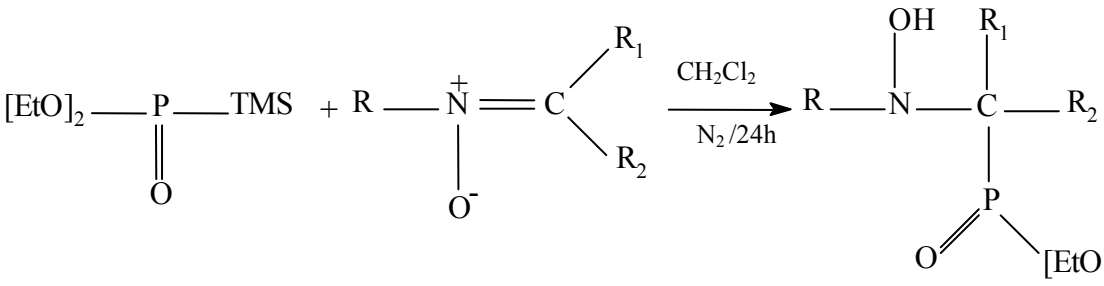
مقـــــدمة عامـــــة

تتصرف النترونات و التي يمكن تشبيهها بالكيتونات في الفعل الميزوميري المبين في المخطط (1) كتصرف مجموعة الكربونيل فالخاصية القطبية لمجموعة الأزوميتين N–أوكسيد يمكنها أن تضبط بالأفعال الإلكترونية للبديلات(X, Y, R) :



مخطط 1

إن النترونات هي إحدى الطرق لتحويلها إلى هيدروكسيلات أمينية فوسفوريلية مخطط(2) :



هيدروكسيل أمين الفوسفوريلي نترون ثنائي إثيل فوسفيت ثلاثي مثيل سيليل

مخطط2

إلا أنها ليست الطريقة الوحيدة لذلك الغرض. و من الضروري جدا أن نؤكد أن هناك عدة طرق لتحضيرها. و بالرغم من أن المجال لا يتسع لذكرها جميعا، فإن من الواجب على الباحث الذي يهتم بكيمياء مركبات الهيدروكسيل أمين أن يلم بتفاصيل إحدى تلك الطرق و التي يطلق عليها اسم الفسفرة السيليسية. و من الممكن أيضا تسمية تلك العملية بالإرجاع الانتقائي للنترونات باستعمال الفوسفونات السيليسية.ثمة خاصيتين هامتين من خواص الهيدروكسيل أمينات الفوسفوريلية ترتبطان ارتباطا وثيقا بالتركيب البنائي لهذه المركبات و تفسران كثيرا من خواصها الأخرى و هما :

ا–الخاصة الأولى هي الذوبان: من المعروف أن الهيدروكسيل أمينات تذوب في الماء والمذيبات القطبية الأخرى في معظم الأحوال ولا تذوب في المذيبات العضوية غير القطبية في حين أن النترونات لا تذوب في الماء أو تذوب بدرجة محدودة.

ب–الخاصة الثانية هي نقطة الانصهار:و هي عالية نسبيا، و يحدث تفكك في تلك المركبات دون أن يمكن الحصول على نقطة انصهار دقيقة و محددة. في حين أن النيترونات العضوية المناظرة التي توجد في الحالة الصلبة لها نقطة انصهار منخفضة و دقيقة.

توجد أهمية متعددة الأوجه لتحضير النترونات و مشتقاتها من الهيدروكسيل أمينات الفوسفوريلية باعتبارها:

أولا: كنواتج وسطية لتحضير المركبات الطبيعية(1)

ثانيا: كمفخخات للجذور الحرّة التي لها نصف حياة قصيرة جدا(2)

ثالثا: كعوامل مضادة للبكتيريا(1)

رابعا: كمثبطات للأورام(3)

خامسا: كمصدر أساسي لتحضير الجذور الحرّة المستقرة(4 ,5)

هذا، بالإضافة إلى التطبيقات الصناعية لهذه المركبات في مجالات شتى(البلمرة، الصناعة السينمائية، الكيمياء الصيدلانية، الكيمياء الحيوية.....الخ)

و قد تعرضنا في هذا البحث إلى:

- تحضير سلسلة من النترونات.
- إضافة الفوسفونات إلى النترونات الحاصلة.
- دراسة بعض الهيدروكسيل أمينات الفوسفوريلية الحاصلة بعد أكسدتها باستعمال طريقة الرنين البارامغناطيسي الإلكتروني (R.P.E) محاولة منا للحصول على ثوابت التزاوج(a_N ,a_P ,a_H) تجريبيا.
- استثمرنا علاقة هلر ماك كونال ($a_H = A + B\cos^2\theta$) لإظهار ما استطاعت هذه الطريقة من تقديمه في تحديد بنية الجزيء التامة ببيانات ناتجة عن تطبيق عملية التطابق (المقارنة).

و لعل ما نشر في هذه الرسالة يكون مدلول لبعض الصعوبات التي قد يلاقيها الطلاب لدى دراستهم لهذا العلم بلغة أجنبية و قد حرصنا كل الحرص في تقريب بعض الكلمات الفنية و التقنية الأجنبية ناشدين بذلك الدقة العلمية و العملية كما احتفظنا في استخدام الحروف اللاتينية و المصطلحات الأجنبية كون أنها مصطلحات دولية، على أن في اعتمادنا على هذه المصطلحات و الرموز و إدخالها في مفهوم لغتنا العربية، و هذا لغرض تسهيل على إخواننا الطلاب المطالعة في هذا العلم، و يتيح لهم سرعة العودة إلى تلك المراجع الأجنبية، هذا مع العلم بأنها قد عمدنا أيضا و لأول مرّة، في استخدام مصطلحات علمية أجنبية و تعريبها باللغة العربية الفصيحة.

من المؤكد أن هذا البحث غير شامل، إذ أن هناك عددا من المشاكل كان بالإمكان معالجتها، إذ كنا نأمل أن نطبق النظرية النصف الإحصائية (semi-impirique) للحصول على ثوابت التزاوج النظرية و مقارنتها مع النتائج التجريبية للنتروكسيدات المدروسة باستعمال الرنين البارامغناطيسي الإلكتروني.

و بالإجمال فقد كانت رغبتنا في تطوير الانعكاسات النوعية في الكيمياء العضوية، لا المسائل العامة جدا التي قلما تقدم خصوصيات في مجال مركبات النترون و الهيدروكسيل أمين.

ونتمنى أن يجد الكثيرون من القراء حتى دون إتباع حبكة النص أجوبة مفيدة حول الكثير من المشاكل التي قد يطرحونها على أنفسهم.