رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي-
كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد:

عتوسي مروة

مدب سهيلة

تحت عنوان:

تحضير ودراسة الخصائص الطيفية والكهروكيميائية لبعض أملاح فيروسينيل مثيل الإميدازوليوم

Synthesis and Spectroscopic and Electrochemical Characterization of some Ferrocenyl Methyle Imidazolium Salts

نوقشت يوم: 13 /2024/06

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

نغموش نصر صالح	أستاذ محاضر - أ -	رئيسا
دهامشية محمد	أستاذ تعليم عالي	مناقشا
خلف عبد الحميد	أستاذ تعليم عالي	مؤطرا

السنة الجامعية: 2024/2023

بسم الله الرحمن الرحيم

{وَأَن لَّيْسَ لِلإِنسَانِ إِلاَّ مَا سَعَى}

الشكر والتقدير

رجوتُ الكريم قد وثِقتُ بصُنعِه وما كان من يرجو الكريم يَخيبُ

لولا اتكاؤنا على ركن شديد ما كان لهذا العمل أن يرى النور فالشكر لله وحده أن هدانا وأعاننا ووفقنا.

إلى من قادنا لنور فينا لم نكن نُدركه، ثم وثق بنا ووافقنا في كل ما أردنا، فأذاقنا رفاهية لا ينالها إلا محظوظ، كل الشكر والإمتنان له أستاذنا ومشرفنا خلف عبد الحميد، راجين من الله أن يُعطِيَه حتى يرضى.

والشكر في عظيم الصُّنعِ قليل، إلى من أعطى وأجزل بعطائه وقَدَّم لنا علمهُ بسخاءٍ، أستاذنا ورئيس اللجنة نغموش نصر صالح، جزاه الله عنَّا خيرا ورزقه من حيث لا يحتسب.

كما نتوجه بالشكر إلى الأستاذ الدكتور دهامشية محمد لقبوله مناقشة هذه المذكرة.

نخص بالشكر كذلك الأستاذ طليبة علي، لم يَصُد سؤالنا ولم يُخيِّب لنا رجاءً.

إلى كل أولئك الذين تركوا فينا أثرا لن يزول، من علمنا ومن أعاننا ومن كان له فضل علينا، فهنيئا لنا بكم أن كنتم جزء من المسير، دمتم نبراسا يضيء درب السائرين إلى العلى، راجين من المولى أن يسدد خطاكم ويبلغكم المنى، طيب الله أثركم في قلوب المحبين.

الاهداء

من قال أنا لها نالها وأنا لها وإن أبت رغمًا عنها أتيتُ بها...ومن سار على درب وصل ...

لم تكن الرحلة قصيرة ولا ينبغي لها أن تكون، ولم يكن الحلم قريبا ولا طريق كان محفوفا بالتسهيلات لكني فعلتها ونلتها.

الحمد لله حبا وشكرًا وإمتنانا الذي بفضله ها أنا اليوم أنظر الى حلما طال إنتظاره وقد أصبح واقعا أفتخر به.

الى من كلل عرق جبينه وعلمني أن النجاح لا يأتي الا بالصبر والإصرار والى من جعل الله الجنة تحت أقدامها ....

والداي الحبيبان...

الى ضلعي الثابت وأمان أيامي وكان سندا لي في كل خطوة، يسر لي الصعاب ولولاه لما كنت أقف في هذا المكان

زوجي الغالي...

رغم سنها الصغير إلا أن ابتسامها كانت مصدر قوة لي ... أميرتي: جوري

الى من كانت تساندني بكل حب ...حماتي التي فيها من رائحة أبي.

الى من شددت عضدي بهم فكانو لي ينابيع أرتوي منها والى خيرة أيامي وصفوتها ...

أخي الغالي وأخواتي حبيبات الروح

الى من كنت لها كتف الذي تميل عليه وكانت لي مصدر إلهامي، نلت صداقتها في وقت لم يكن في الحسبان

صديقتي مروة

لم تطالبني في أي يوم بشئ لكنها كانت تساندني في كل وقت وفرحتها بي لا يمكن وصفها رغم قلة تواصل ....

صديقتي نور

أهديكم هذا الإنجاز وثمرة نجاحي الذي طالما تمنيته وها أنا اليوم أتممت أول ثمراته بفضل الله عز وجل فالحمد لله على ما وهبني وأن يعينني ويجعلني مباركة أينما كنت.

سميلة...

الاهداء

إلى كل الذين جاهدوا...

فحق فيهم قول ربنا "لنهدينهم سبلنا"

إلى كل الذين ضحُّوا...

فكان عوض الله أكبر من أسمى أمانيهم.

إلى كل الذين صبروا...

ولم يكن الفرج قريبا...

كان كالحلم في سماء بعيدة...

لكن الأمر ليس لأحد...

بل كله لله

والله أراد لهم شيئا عظيما، فهنيئا لهم.

مروة ...

الملخص

تعد الكيمياء العضوية المعدنية من المجالات الحيوية في تطوير مواد جديدة بتطبيقات متنوعة تشمل الحفز، الإلكترونيات، والطاقة. يبرز الفيروسين كأحد المركبات المهمة في هذا المجال، بفضل خصائصه الكهروكيميائية واستقراره الحراري، مما يجعله مفيدًا في التطبيقات مثل البطاريات وخلايا الوقود.

ركزت هذه الدراسة على تحضير ودراسة أملاح فيروسينيل مثيل الإميدازوليوم باستخدام التحليل الطيفي والكهروكيميائي، بهدف فهم العلاقة بين تركيب الأملاح وخصائصها الكهروكيميائية لتطوير مواد متقدمة للصناعات الحديثة.

حيث أظهرت الدراسة الكهروكيميائية أن ثلاثة أملاح تتسم بنظام سريع وعكوس وأحادي الإلكترون، وظاهرة الإنتشار هي المتحكمة في انتقال الشحنة، في حين أن المركب الاخر أظهر نظامًا سريعًا وعكوسًا بعمليات أكسدة وإرجاع مختلفة.

كما أثبتت النتائج وجود فعالية مضادة لبعض أنواع البكتيريا وبنسب متفاوتة.

الكلمات المفتاحية: أملاح فيروسينيل مثيل الإميدازوليوم، الدراسة الطيفية، الخصائص الكهروكيميائية، الفولتامتري الحلقي.

Abstrac

Organometallic chemistry is a vital field in developing new materials with diverse applications ،including catalysis ،electronics ،and energy. Ferrocene stands out as one of the important compounds in this field due to its unique electrochemical properties and high thermal stability ،making it useful in applications such as batteries and fuel cells.

This study focused on the preparation and investigation of ferrocenyl methyl imidazolium salts using spectroscopic and electrochemical analyses. The aim was to understand the relationship between the structure of the salts and their electrochemical properties to develop advanced materials for modern industries.

The electrochemical study showed that three salts exhibit a rapid ،reversible ،and mono-electron transfer system ،and controled by diffusion transfer. In contrast ،the other compound displayed a rapid and reversible system with different oxidation and reduction processes.

Additionally ،the results demonstrated antibacterial activity against certain types of bacteria in varying degrees.

Keywords: Ferrocenyl Imidazolium Salts ،Spectroscopic Study ،Electrochemical Properties ، Cyclic Voltammetry

فهرس المحتويات

الشكر والتقدير I

الاهداء II

الملخص IV

فهرس المحتويات V

فهرس الجداول XI

فهرس الأشكال XII

قائمة الإختصارات والرموز XV

المقدمة العامة 1

قائمة المراجع 3

الجزء النظري

الفصل الأول: عموميات حول الإميدازول، الفيروسين، وأملاح الإميدازوليوم

I-عموميات حول الإميدازول، الفيروسين، وأملاح الإميدازوليوم. 6

I.1.الإميدازول: طرق التحضير، الخصائص، والتفاعلات. 6

I.1.1.طرق التّصنيع 7

I.1.1.1.تفاعُل بريدريك (Bredereck) 7

I.1.1.2. تفاعُل ماركوالد (Marckwald) 8

I.1.1.3. تفاعل إرمولات (Ermolat) 8

I.1.1.4.تفاعل شارما (Sharma) 8

I.1.1.5. تفاعل حاجي زاده (Hajizadeh) 9

I.1.2.خصائص الإميدازول 9

I.1.2.1.الخصائص الفيزيائيّة 9

I.2.2.1.الخصائصُ الكيميائيّة 10
I.2.2.1.الخصائص الطّيفيّة 11
I.2.2.1.الخصائص الكهروكيميائيّة 12
I.3.1.تفاعلات الإميدازول 12
I.2.الفيروسين: طرق التحضير، الخصائص، والتفاعلات. 13
I.2.1.طرق التحضير 14
I.2.2.خصائص الفيروسين 15
I.2.2.1.الخصائص الفيزيائيّة 15
I.2.2.2. الخصائص الكيميائيّة 15
I.2.2.3. الخصائصُ الطيفيّة..... 16
I.2.2.4.الخصائص الكهرُوكيميائيّة 16
I.3.2.تفاعلات الفيروسين 17
I.4.2.تحضير الملح الفيروسيني..... 17
I.3.أملاح الإميدازوليوم: طرق التحضير، الخصائص، والتطبيقات. 18
I.3.1.الخصائص الفيزيوكيميائيّة لأملاح الإميدازوليوم 18
I.3.2.طرق التحضير 19
I.3.2.1.طريقة تفاعل حمض-أساس 19
I.3.2.2.طريقة التفاعل من خلال التبادل الأيوني 20
I.3.2.3.طريقة تفاعل الاستبدال النيكلوفيلي (SN)..... 21
I.3.3.تحضير ملح فيروسينيل إميدازوليوم اليود..... 21
I.3.4.تطبيقات أملاح الإميدازوليوم 21
قائمة المراجع 23

II.طرق التحليل الكيميائي (Chemical Analysis Methods) 27
1.II.طُرق التّحليل الطّيفي (Spectrometric Methods) 27
1.1.II.مطيافيّة الأشعَّة فوق البنفسجيّة والمرئيّة (Ultraviolet and Visible Spectrome) ... 27
1.1.1.II.مجال امتصاص الأشعّة المرئية وفوق البنفسجية (UV-UIS) 28
2.1.1.II.مطياف الأشعّة المرئية وفوق البنفسجية (Spectrophotometer) 28
3.1.1.II.الإنتقالات الإلكترونية 29
4.1.1.II.طرق تحليل طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية 30
2.1.II. مطيافيّة الأشعة تحت الحمراء (Infrared Spectroscopy) 31
1.2.1.II.مجال الأشعّة تحت الحمراء(IR) 31
2.2.1.II.أنماط الاهتزازات الجزيئية 32
3.2.1.II.طيف الأشعّة تحت الحمراء (IR) 32
4.2.1.II.محدودية الأشعّة تحت الحمراء (IR) 33
3.1.II.مطيافيّة الرّنين النّووي المغناطيسيّ (Nuclear Magnetic Resonance
Spectroscopy) 33
1.3.1.II.مبدأ عمل تقنية الرنين النووي المغناطيسي 34
2.3.1.II.طيف الرّنين النّووي المغناطيسي 35
3.3.1.II.التّحليل النّوعي لطيف أشعة الرنين النووي المغناطيسي (NMR) 35
2.II.الطرق الكهروكيميائية (Electrochemical Methods) 37
تمهيد 37
1.2.II.الفولتامتري الحلقي: (Cyclic Voltammetry) 37
1.1.2.II.الخليّة الفولتامترية 38

2.1.2.II. تحليل منحنى فولتاموغرام الحلقي 40
1.2.1.2.II. الفولتاموغرام الحلقي (Cyclic Voltammogram) 40
2.2.1.2.II. أنواع الأنظمة الكهروكيميائيّة والخصائص المميّزة لها 41
3.1.2.II. تطبيقات تقنية الفولتامتري الحلقي 42
قائمة المراجع 43

الفصل الثالث: تقدير الفعالية المضادة للبكتيريا

III. تقدير الفعالية المضادة للبكتيريا 46
1.III.تعريف البكتيريا 46
2.III.البنية الخلوية للبكتيريا 46
3.III.تسمية البكتيريا 48
4.III.التمثيل الغذائي للبكتيريا 48
5.III.أهمية البكتيريا 49
6.III.البكتيريا المستعملة في الدراسة 49
1.6.III.بكتيريا Escherichia Coli 49
2.6.III.بكتيريا Bacillus Subtilis 49
3.6.III.بكتيريا Pseudomonas Aeruginosa 50
4.6.III.بكتيريا Staphylococcus Aureus 50
7.III.المضادات الحيوية 51
1.7.III.تعريف المضادات الحيوية 51
2.7.III.مصدر المضادات الحيوية 51
3.7.III.تصنيف المضادات الحيوية 51
8.III.المقاومة البكتيرية للمضادات الحيوية 52

III.9.طرق تقييم نشاط المضادات الحيوية 53
III.9.1.طريقة الإنتشار 53
III.9.2.طريقة التخفيف 53
III.9.3.كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC–التحليل البيولوجي 53
قائمة المراجع 54

الجزء التطبيقي

الفصل الرابع: طرق والوسائل، النتائج ومناقشتها

IV.الطرق والوسائل، النتائج ومناقشتها. 58
IV.1. التحضير المخبري لأملاح يوديد 1–فيروسينيل الإميدازوليوم 58
IV.1.1. الأدوات والمواد المستعملة 58
IV.1.2. خطوات العمل المخبري 59
IV.1.3. ألية التفاعل 62
IV.1.4.مردود التفاعل 63
IV.2.التحليل الطيفي للمركبات المحضرة 64
IV.2.1.الأشعة الفوق البنفسجية(UV-VIS) 64
IV.2.2.الأشعة تحت الحمراء (IR) 66
IV.2.3.طيف أشعة الرنين النووي المغناطيسي (NMR) 66
IV.3.دراسة الخصائص الكهروكيميائية 67
IV.3.1.المواد والأجهزة المستعملة في الدراسة 67
IV.3.2.آلية العمل في التحليل الكهروكيميائي 68
IV.3.3.دراسة السلوك الكهروكيميائي للمذيب 68
IV.3.4.دراسة السلوك الكهروكيميائي للفيروسين والمركبات المحضرة 69

IV.3.5. آلية التفاعل المقترحة 71
IV.3.6.القيم الكهروكيميائية المهمة التي تم حسابها 72
IV.3.7.تحديد الظاهرة المسؤولة على إنتقال الشحنة 74
IV.3.8.حساب معامل الانتشارD 75
IV.4.دراسة الخصائص الفيزيائية 76
IV.5.تقدير الفعالية المضادة للبكتيريا 76
IV.5.1.الأجهزة والمواد المخبرية 77
IV.5.2.طريقة العمل المخبري 77
قائمة المراجع: 82
الخاتمة العامة: 84
الملاحق: 86

فهرس الجداول

الفصل الأول

الجدول I.1: إشارات طيف IR للإميدازول. 11
الجدول I.2: إشارات طيف NMR^1H للإميدازول. 12
الجدول I.3: إشارات طيف الأشعة تحت الحمراء للفيروسين. 16
الجدول I.4: إشاراتNMR للفيروسين 16

الفصل الثاني

الجدول II.1: مناطق الإمتصاص في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-UIS). 28
الجدول II.2: مناطق إمتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR). 31

الفصل الثالث

الجدول III.1: تصنيف البكتيريا المستعملة في الدراسة 51

الفصل الرابع

الجدول IV .1. الكمية المستعملة من مشتقات الإيميدازول. 59
الجدول IV.2. صيغ الجزيئية للمركبات المتحصل عليها. 63
الجدول IV.3. قيم مردود التفاعل المتحصل عليه. 64
الجدول IV.4. نتائج λmax للمركبات المدروسة بتقنية الأشعة الفوق البنفسجية (UV-VIS) 65
الجدول IV .5. المجموعات الوظيفية المهمة المركبات المدروسة بتقنية الأشعة تحت الحمراء (IR). 66
الجدول IV.6. مجال وسرعة المسح المستعمل في دراسة سلوك الكهروكيميائي للمذيب. 68
الجدول IV.7. مجال وسرعة المسح المستعمل في دراسة السلوك الكهروكيميائي للفيروسين والمركبات المحضرة. 69
الجدول IV.8. التراكيز المستعملة في دراسة السلوك الكهروكيميائي للفيروسين والمركبات المحضرة. 69
الجدول IV.9. القيم الكهروكيميائية المهمة التي تم حسابها. 72
الجدول IV.10. قيم معامل الإنتشار للمركبات المدروسة. 76
الجدول IV.11. قيم درجة الإنصهار للمركبات المحضرة. 76
الجدول IV.12: نتائج قياس قطر تثبيط للمركب A. 79
الجدول IV.13. نتائج قياس قطر تثبيط للمركب C 80

فهرس الأشكال

الفصل الأول

الشكل I.1: بنية الإميدازول، البيرول، والبيريدين. 6

الشكل I. 2: تفاعل ديبوس (Debus). 6

الشكل I. 3: تفاعل والاش (Wallach). 7

الشكل I. 4: تفاعل بريدريك (Bredreck). 7

الشكل I. 5: تفاعل ماركوالد (Marckwald). 8

الشكل I. 6: تفاعل إرمولات (Ermolat). 8

الشكل I. 7: تفاعل شارما (Sharma). 9

الشكل I. 8: تفاعل حاجي زاده (Hajizadeh). 9

الشكل I. 9: الخاصية الأمفوتيرية للإميدازول. 10

الشكل I. 10: الخاصية التوتوميرية للإميدازول. 11

الشكل I. 11: تفاعل أكسدة إرجاع للإميدازول. 12

الشكل I. 12: النماذج الهيكلية لرنين حلقة الإميدازول. 12

الشكل I. 13: تفاعلات الإميدازول. 13

الشكل I. 14: هيكلة الرنين للفيروسين المقترحة أول مرة. 14

الشكل I. 15: بنية الفيروسين. 14

الشكل I. 16: تفاعل ويلكينسون(Wilkinson). 15

الشكل I. 17: متشاكلات الفيروسين a.متقارب Staggered(D5d) b. مكسوف Eclipsed (D5h) ... 16

الشكل I. 18: أكسدة أحادية الإلكترون للفيروسين 17

الشكل I. 19: تفاعلات الفيروسين. 17

الشكل I. 20: تحضير الملح يوديد فيروسينيل مثيل أمونيوم. 18

الشكل I. 21: تحضير ملح الإميدازول بتفاعل حمض-أساس 20

الشكل I. 22: تحضير ملح الإميدازوليوم بتفاعل التبادل الأيوني .a الطريقة الأولى .b الطريقة الثانية. 21

الشكل I. 23: تحضير ملح الإميدازوليوم بتفاعل الإستبدال الإلكتروفيلي (SN). 21

الشكل I. 24 :تحضير ملح فيروسينيل إميدازوليوم اليود. 21

الفصل الثاني

الشكل II.1 : مجال الأشعّة الكهرومغناطيسية. 27

الشكل II.2 : رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة المرئية والفوق البنفسجية (UV-VIS). 29

الشكل II. 3: رسم تخطيطي يوضّح الانتقالات الإلكترونية الجزيئية. 29

الشكل II. 4: أنواع الحركات الاهتزازية. 32

الشكل II. 5 : الأطوال الموجيّةُ الممتصّة في مجال الأشعة تحت الحمراء (IR). 33

الشكل II. 6: تمثيل a لتأثير المجال مغناطيسي الخارجي على فارق الطاقة بين المستويات، b.تأثُّر النواة بالمجال B_0، ... 34
c.حالة الإثارة والإسترخاء للنواة. 34
الشكل II. 7: الإزاحات الكيميائيّة لذرّة الهيدروجين ^1H 36
الشكل II. 8: الإزاحات الكيميائية لذرّة الكربون ^{13}C 36
الشكل II. 9 :إنتقال الإلكترون والشحنة والتفاعلات الممكنة على مستوى سطح قطب العمل. 38
الشكل II. 10:مخطّط يوضح a.خلية فولتامترية ثلاثية الأقطاب، b.الدارة الكهربائية للفولتامتري. 39
الشكل II. 11: مخطط يبين a.جهد القطب الدوري، b.فولتاموغرام. 40
الشكل II. 12 :المنحنيات الفولتامتريّة للأنظمة الكهروكيميائية. 41

الفصل الثالث

الشكل III. 1: رسم تخطيطي يوضح بنية البكتيريا..... 47

الشكل III. 1: صور بالمجهر الإلكتروني للبكتيريا:a. E. Coli ، B.Subtilis.b ، P. Aeruginosa.c، d
S.Aureus..... 50
الشكل III. 2: الصيغة الجزئية للمضادات الحيوية..... 52

الفصل الرابع

الشكل IV. 1: التركيب التجريبي لتصنيع ملح يوديد 3-أريل-1- فيروسينيل مثيل الإيمدازوليوم. 60
الشكل IV. 2: a. تبريد المزيج، b. الترشيح، c. الراسب الأسود. 60
الشكل IV. 3: تمثيل لعملية الإستخلاص. 61
الشكل IV. 4: a عملية الترسيب، b. القوام الهلامي للناتج .c القوام النهائي على شكل مسحوق. 62
الشكل IV. 5: آلية التفاعل الحاصل. 62
الشكل IV. 6: النتائج المتحصل عليها من التحليل الطيفي بتقنية (UV-VIS) للمركبات المحضرة A، B،C ، و D
بتركيز أقل من 10^{-3} mol/l ، المذيب المستخدم: كلوروفورم. 65
الشكل IV. 7: طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركبات المحضرة A ، B، C ، و D 66
الشكل IV. 8: الفولتاموغرام الحلقي للمذيب (0.1M) CH2Cl2//TBAP بقطب البلاتين الثابت و مجال
مسح V/ECS [-1.2, 1.2] و سرعة مسح 100mv/s. 69
الشكل IV. 9: الفولتاموغرام الحلقي للفيروسين المذاب في (0.1M) CH_2Cl_2//TBAP، 70
الشكل IV. 10: الفولتاموغرام الحلقي للمركبات A، B، C، و D المذابة في (CH_2Cl_2//TBAP, 0.1M)
بقطب بلاتين ثابت ومجال مسح V/ECS[1.2-0] وسرعة مسح متغيرة. 71
الشكل IV. 11: تفاعلات الإيميدازول. 72
الشكل IV. 12: الرسم البياني لتغيرات Ip بدلالة √v للفيروسين. 74
الشكل IV. 13: الرسم البياني لتغيرات Ip بدلالة √v للمركبات A، B، C، و D 75

الشكل IV. 14: الأدوات المستعملة في دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا للمركبات المحضرة. 77
الشكل IV. 15: الشاهد السلبي والشاهد الإيجابي. 78
الشكل IV. 16: نتائج اختبار دراسة الفاعلية المضاد للميكروبات للمركب A. 79
الشكل IV. 17: نتائج اختبار دراسة الفاعلية المضاد للميكروبات للمركب C. 79
الشكل IV. 18: منحنيات مقارنة قطر تثبيط للمركبين A و C لأربع أنواع مختلفة من البكتيريا.....80

قائمة الإختصارات والرموز

الإختصارات	
CIP	سيبروفلوكساسين
CV	الفولتامتري الحلقي
Fc	الفيروسين
Ils	السوائل الأيونية
IMSs	أملاح الإميدازوليوم
IR	الأشعة فوق الحمراء
NMR	الرنين النووي المغناطيسي
SN	الإستبدال النكليوفيلي
TBAP	رباعي بيوتيل الأمونيوم ثنائي الكلورات
TMS	رباعي ميثيل السيليكون
UV-VIS	الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
WD	طريقة الإنتشار لتقدير الفعالية المضادة للبكتيريا
الرّمـــــــــــوز	
A	الإمتصاصية
α	معامل إنتقال الشحنة
B_0	شدة المجال المغناطيسي الخارجي
D	معامل الإنتشار
E	طاقة الإلكترون
$Ep_{/2}$	الجهد القياسي
Ep_a	كمون قمة الأكسدة
Ep_c	كمون قمة الإرجاع
F	ثابت فرداي
I	شدة الشعاع
I_P	شدة تيار القمة
K_S	ثابت السرعة
R	مردود التفاعل
T_f	درجة الإنصهار
Γ	نسبة مغناطيسية دورانية
E	معامل الإمتصاصية

المقدمة العامة

المقدمة العامة

في العصر الحديث، تعتبر الكيمياء العضوية المعدنية من المجالات الحيوية التي تلعب دورًا مهمًا في تطوير مواد جديدة ذات تطبيقات واسعة في مجالات متنوعة مثل الحفز، والإلكترونيات، والطاقة، حيث أن الكيمياء العضوية المعدنية تجمع بين خواص المركبات العضوية وغير العضوية، مما يتيح تصميم مركبات ذات خصائص فريدة تلبي احتياجات متنوع [1،2].

أحد المركبات البارزة في هذا المجال هو الفيروسين، الذي يمتاز بخصائصه الكهروكيميائية الفريدة واستقراره الحراري العالي، مما يجعله مادة مثالية للعديد من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية. فهو مركب عضوي معدني يحتوي على جزيئين من حلقة السايكلوبنتادينيل المرتبطة بذرة حديد مركزية. هذا التركيب الفريد يضفي عليه خصائص كهروكيميائية متميزة، مثل القدرة على إجراء عمليات أكسدة واختزال متكررة دون تدهور في البنية، أيضا يجعله مفيدًا في تطبيقات التخزين الكهروكيميائي، مثل البطاريات وخلايا الوقود [3-7].

لقد جذبت مشتقات الفيروسين اهتمام العديد من مجموعات الباحثين بسبب فائدتها في التخليق العضوي[8]، والكيمياء الطبية[9]، والدراسات الكهروكيميائية [10،11] ومن بين المشتقات العضوية المعدنية للفيروسين تبرز مشتقات فيروسينيل الإيميدازول بأهميتها بسبب إمكاناتها التطبيقية الكبيرة[12،13] إذ أن الإيميدازول كمجموعة وظيفية يضفي خصائص تحفيزية وإلكترونية إضافية، مما يزيد من تنوع وتطبيقات هذه المشتقات، كما تعتبر أملاح فيروسنيل الإميدازوليوم من المركبات المهمة التي تم تصنيعها كيميائيا، وهي فئة من الأملاح الأيونية ذات خصائص مميزة [14] .تحضى هذه الأملاح باهتمام كبير لدى الكيميائيين بسبب تطبيقاتها الواعدة في مجالات متعددة، كالحفز الكيميائي، تخزين الطاقة[15،16] وغيرها.

في هذه الدراسة، نهدف إلى تحضير بعض أملاح فيروسينيل مثيل الإميدازوليوم ودراستها بالطرق التحليلة الطيفية والكهروكيميائية تحليلا شاملا، كما تم دراسة العلاقة بين تركيب الاملاح والخصائص الكهروكيميائية لها لتوفير فهم أعمق للتفاعلات بين مكونات هذه المركبات ودراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا، وذلك يفتح آفاقًا جديدة لتطوير مواد متقدمة تلبي احتياجات الصناعات الحديثة. حيث تمت الدراسة وفق أربعة فصول:

الفصل الأول: تم التطرق فيه إلى دراسة ببليوغرافية لطرق تحضير، خصائص، وتفاعلات كل من نواة الإميدازول، الفيروسين، وأملاح فيروسينيل مثيل الإميدازوليوم.

الفصل الثاني: تناولنا في هذا الفصل طرق التحليل الطيفي الأكثر استخداما (UV-VIS، IR ، NMR)، والتحليل الكهروكيميائي بتقنية الفولتامتري الحلقي.

الفصل الثالث: تم فيه التطرق إلى دراسة نظرية لتقدير الفعالية المضادة للبكتيريا.

الفصل الرابع (تجريبي): تم فيه التطرق لطريقة تحضير أربع أملاح من نوع 1-فيروسينيل مثيل-3-أريل الإميدازوليوم والتحقق من بنيتها بطرق التحليل الطيفي، ومن ثم دراسة خصائصها الكهروكيميائية والفعالية المضادة للبكتيريا مع مناقشة النتائج المتحصل عليها.

قائمة المراجع

[1]Smith، J. (2020). *Organometallic Chemistry: Principles and Applications*. Journal of Organometallic Chemistry.

[2] White، R. & Green، D .*(2022). Advances in Organometallic Chemistry*. Annual Review of Physical Chemistry.

[3] Doe، A. et al. *(1018). Ferrocene: Structure، Properties، and Applications*. Inorganic Chemistry Communications.

[4] Brown، P. et al. (2021). *Crystallographic Studies on Ferrocene Derivatives*. Crystallography Reviews.

[5] Hernandez، M. et al. *(2021). Chemical Modifications of Ferrocene and Their Applications*. Coordination Chemistry Reviews.

[6] Wang، Y. et al. *(2020). Ferrocene-Based Materials for Energy Storage*. Energy & Environmental Science.

[7] Zhao، X. et al. *(2021). Novel Applications of Ferrocene Derivatives in Catalysis*. Catalysis Today.

[8]Cano، J.، Benito، A.، Martı´nez-Ma´ n˜ ez، R.، Soto، J.، Paya´، J.، Lloret، F.، Julve، M.، Marcos، M. D. & Sinn، E. (1995).*Inorg. Chim*. Acta، 231، 45–56

[9] Argyropoulos، N. & Coutouli-Argyropoulou، E. (2002). J. *Organomet. Chem*.654، 117–122.

[10] Shaabani، B. & Shaghaghi، Z. (2010).*Tetrahedron*، 66، 3259–3264.

[11] Nguyen، L. et al. (2020). *Electrochemical Behavior of Ferrocenyl Compounds*. Journal of Electroanalytical Chemistry.

[12] Lee، K. et al. (2019). *Synthesis and Electrochemical Properties of Ferrocenyl Imidazole Derivatives*. Electrochimica Acta.

[13] Kim، S. et al. *Structural Analysis of Imidazole Derivative*s. Journal of Molecular Structure، 2019.

[14] Nicholson، Richard S. (1965). *Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kineticsm Anal.* Chem، 37، 11، 1351–1355

[15] Väyrynen، A.، & Salminen، J. (2012). *Lithium ion battery production.* The Journal of Chemical Thermodynamics، 46، 80-85.

[16] Singh، S. K.، & Savoy، A. W. (2020). *Ionic liquids synthesis and applications: An overview.* Journal of Molecular Liquids، 297، 112038.

الجزء النظري

الفصل الأول

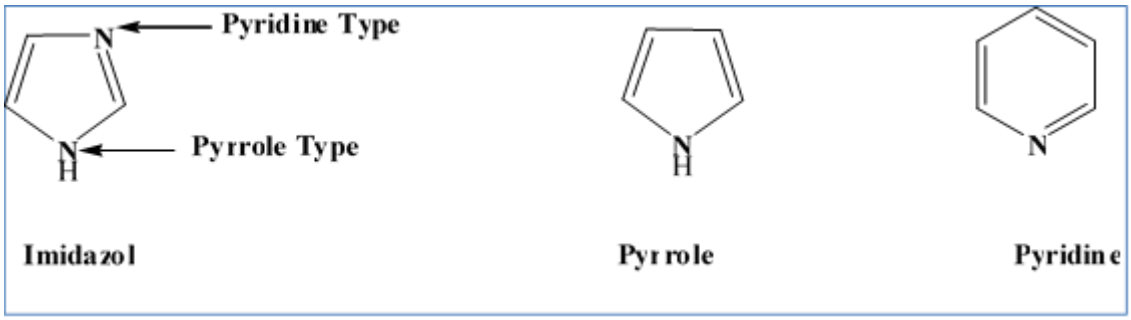
عموميات حول الإميدازول،

الفيروسين، وأملاح الإميدازوليوم

I–عموميات حول الإميدازول، الفيروسين، وأملاح الإميدازوليوم.

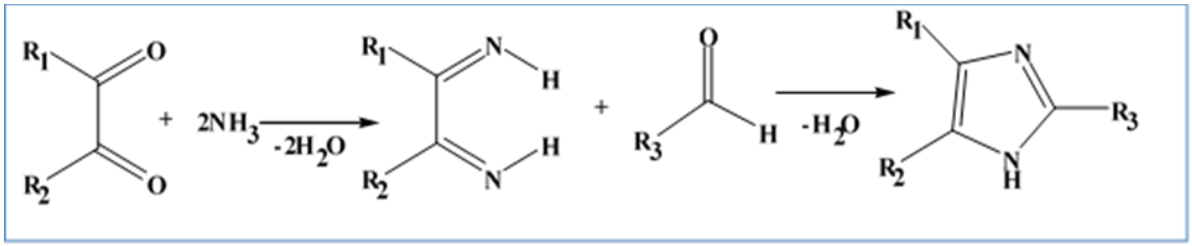
1.I.الإميدازول: طرق التحضير، الخصائص، والتفاعلات.

الإميدازول عبارة عن مركب عضوي مستقر، ذو بنية حلقية عطرية غير متجانسة، يتكون من ثلاث ذرات كربون وذرتي نتروجين في الموضعين 1 و3 و4 ذرات هيدروجين إحداهنَّ مرتبطة بنتروجين. صيغته العامّة ($C_3H_4N_2$) . صُنّفت ذرة النّيتروجين المرتبطة بهيدروجين من نوع بيرول والأخرى بنوع بيريدين نظرًا لتشابه خصائص كلّ منهما بنتروجين البيرول والبيريدين على الترتيب[1] (**الشكل I. 1**).



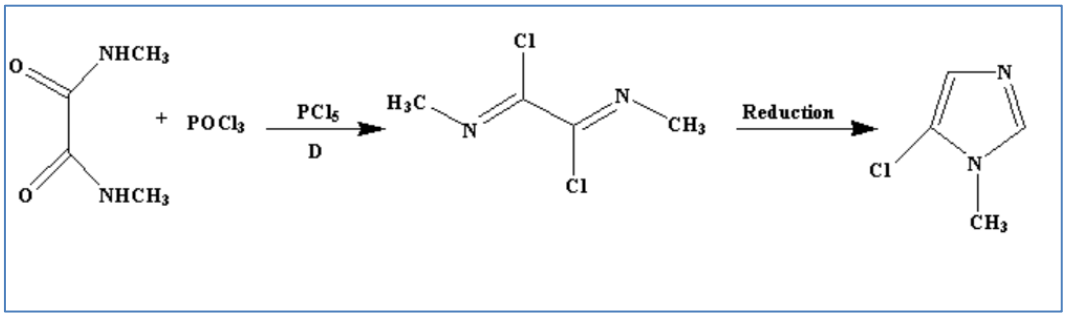
الشكل I.1: بنية الإميدازول، البيرول، والبيريدين.

تمّ اكتشاف الإميدازول أوّلَ مرةّ سنة 1858 من قِبل العالم ديبوس (Debus)، وذلك من خلال تفاعل جليوكسال مع الألدهيد في الأمونيا (**الشكل I. 2**).



الشكلI. 2: تفاعل ديبوس (Debus).

لذلك كانت أول تسمية له جليكوسين، بينما أخذ تسمية إميدازول من قبل العالم آرثر رودولف هانتزش (Arthur Rudolf Hantzsch) سنة 1887، لكن تم تصنيع بعض المشتقات قبل ذلك، حيث أن العالم والاش (Wallach) قام بتصنيع المشتق كلورو إيميدازول من خلال تكثيف جزيئتي أوكساميد ذو مستبدلات في وجود حامض خماسي كلوريد الفوسفور كوسيط وذلك سنة 1840[3،2] (**الشكل I.3**).



الشكلI. 3: تفاعل والاش (Wallach).

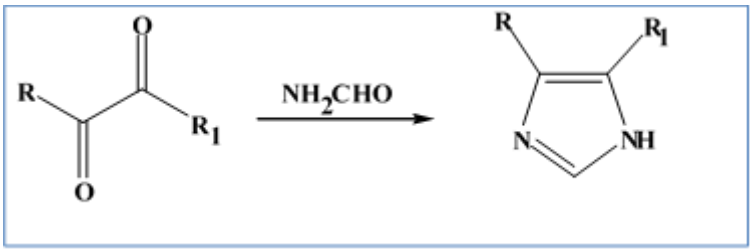
أمّا البنية، فقد تمّ دراستها من قِبل العديد من العلماء إلى أن تمّ الإعتماد على الحلقة الخماسية المسطّحة بناءً على اقتراح العالم جاب (Gapp) سنة 1882[2].

I.1.1.طرق التّصنيع:

منذ اكتشافه، تمّ تصنيع الإميدازول بعدّة طرق مختلفة وبقيم للمردود متفاوتة، وفي ما يلي أهمّ الطرق التقليدية لتصنيع الإميدازول ومشتقاّته، رغم أهمّية هذه الطّرق إلّا أنّها تأخذ مدة طويلة في التفاعل، ولها مردود ضعيف نسبيًّا.

I.1.1.1.تفاعُل بريدريك (Bredereck):

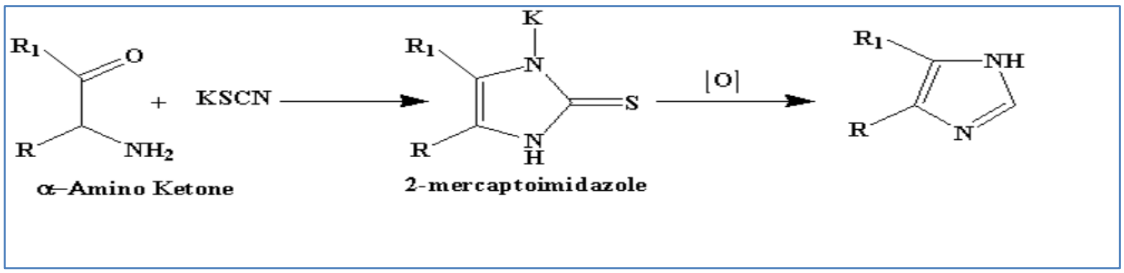
تمّ تقديم هذا التّفاعل من قِبل الكيميائي الألماني هلموت بريدريك (Hellmut Bredereck) في عام 1953. حيث يُستخدم هذا التفاعل لإنتاج إميدازول 4، 5 ثنائي الاستبدال. يتمّ التّفاعُل عادةً في مرحلتين، الأولى يتم فيها تكثيف ثنائي الكربونيل مع الأمونيا لتكوين ثنائي الأمين، يتفاعل هذا الأخير مع الألدهيد في المرحلة الثّانية، فيتشكّل الإميدازول المحدّد. (**الشكلI.4**).



الشكلI. 4: تفاعل بريدريك (Bredreck).

2.1.1.I. تفاعُل ماركوالد (Marckwald):

يستخدم لهذه الطريقة من التصنيع α أمينو كيتون أو ألدهيد مع ثيوسيانات البوتاسيوم، فيتم الحصول على مركب 2-ميركابتو إميدازول ، حيث يمكن إزالة الكبريت بسهولة وذلك باستخدام تفاعل أكسدة مما يعطي مشتق إميدازولي بمردود تفاعل يصل إلى 86.97% (الشكلI.5).

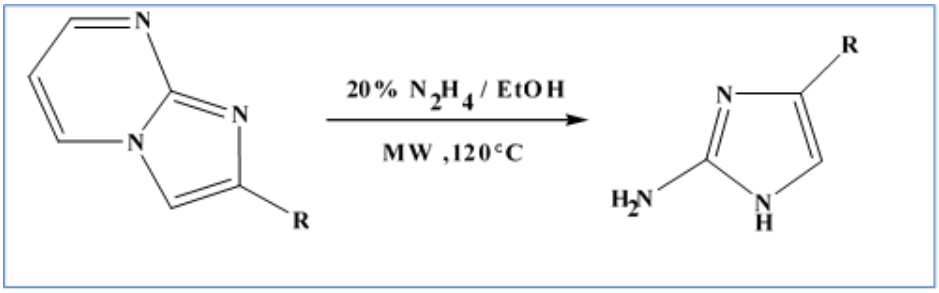


الشكلI. 5: تفاعل ماركوالد (Marckwald).

فيما لم يتوقف تصنيع الإميدازول على الطرق التقليدية، بل استحدث الباحثون طرقا وتقنيات أخرى، نستعرض منها:

3.1.1.I. تفاعل إرمولات (Ermolat):

هذا التفاعل يُعتبر من الطّرق الجديدة لتحضير مشتقّات إيميدازول محدّدة (2-أمينو-H1-إميدازول أحادي أو ثنائي الاستبدال)، وذلك باستخدام الميكروويف والهيدرازينوليسيس. حيث أن هذه الطريقة محسّنة على الطّريقة التّقليدية (التكثيف الحلقي)، وذلك بتجنب استخدام الأحماض القويّة وإمكانية الحصول على مردود أفضل، تم نشر هذه الطريقة من طرف الباحث إيرمولات وآخرون سنة 2009 (الشكل I .6).



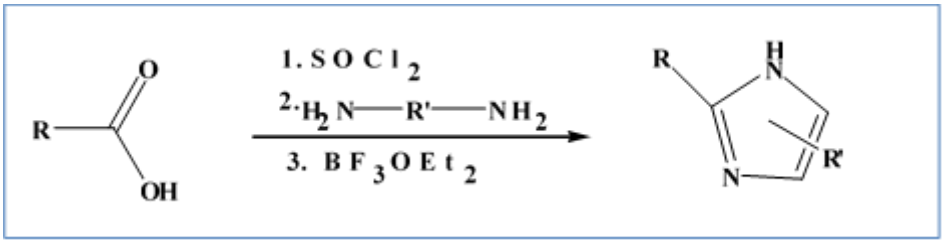
الشكلI. 6: تفاعل إرمولات (Ermolat).

4.1.1.I.تفاعل شارما (Sharma):

قام شَارما وفريقه بتقديم طريقة لتحضير إميدازولات مُستبدَلة في الكربون ذو الرقم 2. حيث يمرّ التفاعلُ بمرحلتين:

• الأولى: تفاعل الإيثيلين ثنائي الأمين مع كلوريد الحمض في ثنائي أُكسيد الإيثيلين الجاف في درجة حرارة الغرفة لتشكيل أميد.

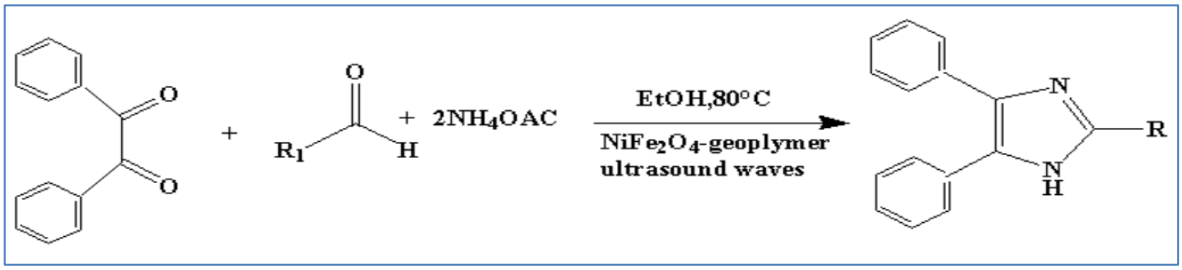
• الثانية: تفاعل الأميد مع ثلاثي فلوروبورات البورون ($BF_3.OEt_2$) للحصول على مشتقات الإيميدازول[5،4] (**الشكل I.7**).



الشكلI. 7: تفاعل شارما (Sharma).

I.5.1.1. تفاعل حاجي زاده (Hajizadeh):

ابتكرت حاجي زاده وفريقها طريقة جديدة وفعالة لتحضير مشتقّات الإيميدازول، وذلك باستخدام المحفّز النّانوي NiF_2O_4-geopolymer ، وهو محفّز مُبتكر وصديق للبيئة، منشطٌ بإشعاع الموجات فوق الصّوتية[6].(**الشكل I-8**)



الشكل I. 8: تفاعل حاجي زاده (Hajizadeh).

I.2.1.خصائص الإميدازول:

الإميدازول عبارةٌ عن مادّة صلبة بلّورية عديمة اللون يشوبها اصفرار ذو رائحة خفيفة تُشبه الأمين. بوزن جُزَيئي M=68g/mol .

I.1.2.1.الخصائص الفيزيائيّة:

- **درجة الانصهار والغليان:**
  - درجة الإنصهار: T_f=90°C

- درجة الغليان: يتميز الإميدازول بدرجة غليان تُقدّر ب: T_b=256°C، المسؤول عنها الهيدروجين المرتبط بالنّتروجين، حيث يؤدي استبداله إلى انخفاض هذه الدرجة من الغليان. هذه الخاصية تجعل من الإميدازول مستقرًا حراريًا.

- **القُطبيّة**: يعد الإميدازول مركب قُطبي للغاية، حيث يبلغ عزم ثنائي القطب الكهربائي له ب: 3.67D (ديباي)، مما يُفسّر ذَوْبانيّته الكبيرة في المذِيبات القطبيّة، حيث تبلغ في الماء: 663 g/l عند T=20°C. [8،7]

I.2.2.1.الخصائصُ الكيميائيّة:

- **الخاصيّة الأمفوتيريّة**: يتميّزُ الإميدازول بخاصيَّة قاعدية وأخرى حامضيّة ضعيفة (**الشكل I.9**)، وهي خاصية تسمح له بنقل البروتونات، تَبرُز أهمّيتها في التّفاعلات الكيميائية والبيولوجية.

- **الخاصية القاعديّة**:

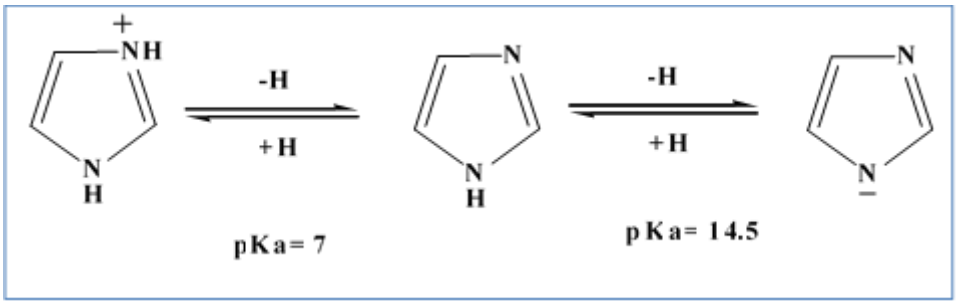
وذلك لقدرة نتروجين من نوع البيرول على فقد البروتون المرتبط به عند قيمة pka=14.5. حيث أن وجود المستبدلات تؤثر على القوّة القاعدية حسب طبيعتها:

مانحة: مثل CH_3، تؤدي إلى زيادة القوّة القاعدية.

ساحبة: مثل الهالوجينات Br، Cl... تؤدي إلى إضعاف القوة القاعدية.

- **الخاصية الحامضية**:

وتعود إلى قدرة نتروجين من نوع بريدين على كسب بروتون عند pka=7، حيث تعمل المستبدلات ذات الكهروسالبية العالية على زيادة القوة الحامضية، وذلك بإضعاف الكثافة الإلكترونية للنتروجين[10،9].



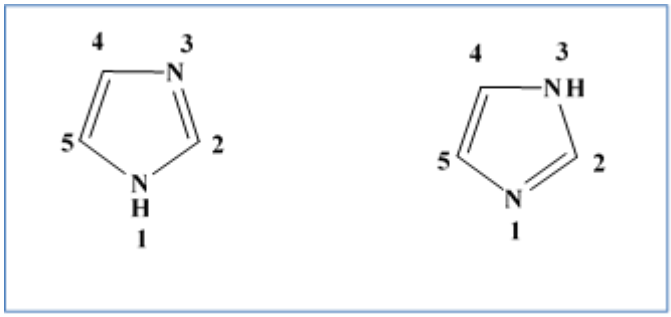
الشكلI. 9: الخاصية الأمفوتيرية للإميدازول.

- **الخاصية العطرية**:

يُصنّف الإميدازول على أنه مركّب عطريّ لأن له بنية حلقية مُستوية تحتوي على ستّة إلكترونات فهو يخضع لقاعدة هوكل (Hückel)، هذه الخاصية العطرية للإمدازول ناتجة عن الزّوج الإلكتروني للنتروجين البيرولي وإلكترون واحد من الذرّات الأخرى للحلقة. له طاقة رنين تبلغ 14.2 (cal/mol).[3]

- **الخاصية التّوتومرية:**

يتواجد الإميدازول على شكلين تُوتُومريّين مُتطابِقين، وذلك في حالة عدم وجود مُستبدَلات، حيث يمكن للبروتون الحركة بين ذرتي نيتروجين الحلقة [11]. (**الشكل I.10**).



الشكل I. 10: الخاصية التوتوميرية للإميدازول.

I.3.2.1.الخصائص الطّيفيّة:

- **طيف الأشعّة المرئية وفوق البنفسجيّة(UV-VIS):**

للإميدازول قمة إمتصاص عند $\lambda_{max} = 207\ cm^{-1}$ ، وهي مميزة للإنتقال الإلكتروني من نوع π—π*.

- **الأشعّة تحتَ الحمراء (IR):**

نميز وجود ثلاث إشارات لطيف الأشعة تحت الحمراء للإميدازول (**الجدول I.1**)[5].

الجدول I. 1: إشارات طيف IR للإميدازول.

C=N	C=C	C-N
$1550cm^{-1}$	$1492cm^{-1}$	$1451cm^{-1}$

- **الرّنين النووي المِغناطيسي (NMR H¹)**: للإميدازول إشارتين في طيف (**NMR H¹**)[12]. (**الجدول I.2**) .

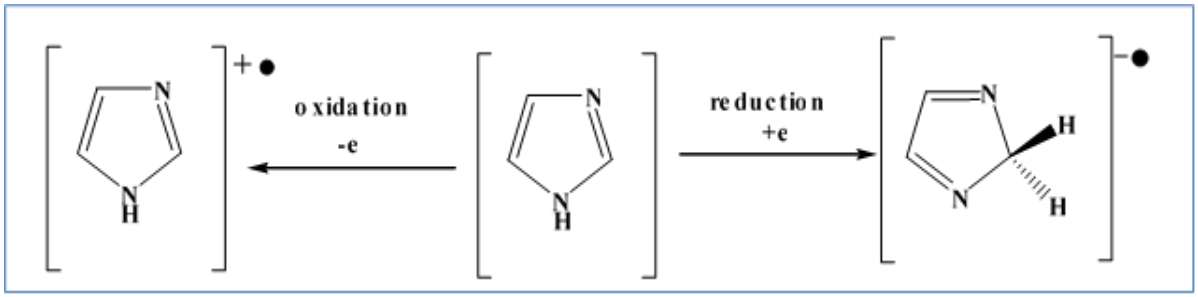
الجدول2.I : إشارات طيف NMR^1H للإميدازول.

σ (N-H)	σ (C_2-H)	σ (C_4-H, C_5-H)
11.62ppm	7.73ppm	7.15ppm

I.4.2.1.الخصائص الكهروكيميائيّة:

الإميدازول مقاومٌ للأكسدة الذاتية، لأن أكسجين الهواء غيرُ كافٍ لأكسدته بشكل تلقائي، حيث أنّه يحتاج إلى طاقة كبيرة من أجل ذلك، أو وجود عوامل خاصّة كمؤكسدٍ قوي.

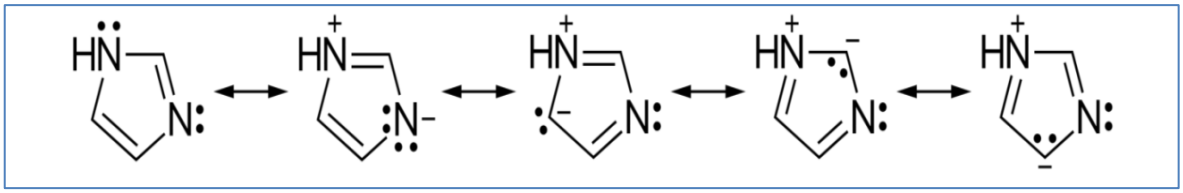
بالمقابل يحتاج الإيميدازول إلى طاقة أقل من أجل الإرجاع، إذْ يمكنه اكتساب إلكترون في وجود مرجع [13]. (**الشكل I.11**)



الشكلI. 11: تفاعل أكسدة إرجاع للإميدازول.

I.3.1.تفاعلات الإميدازول:

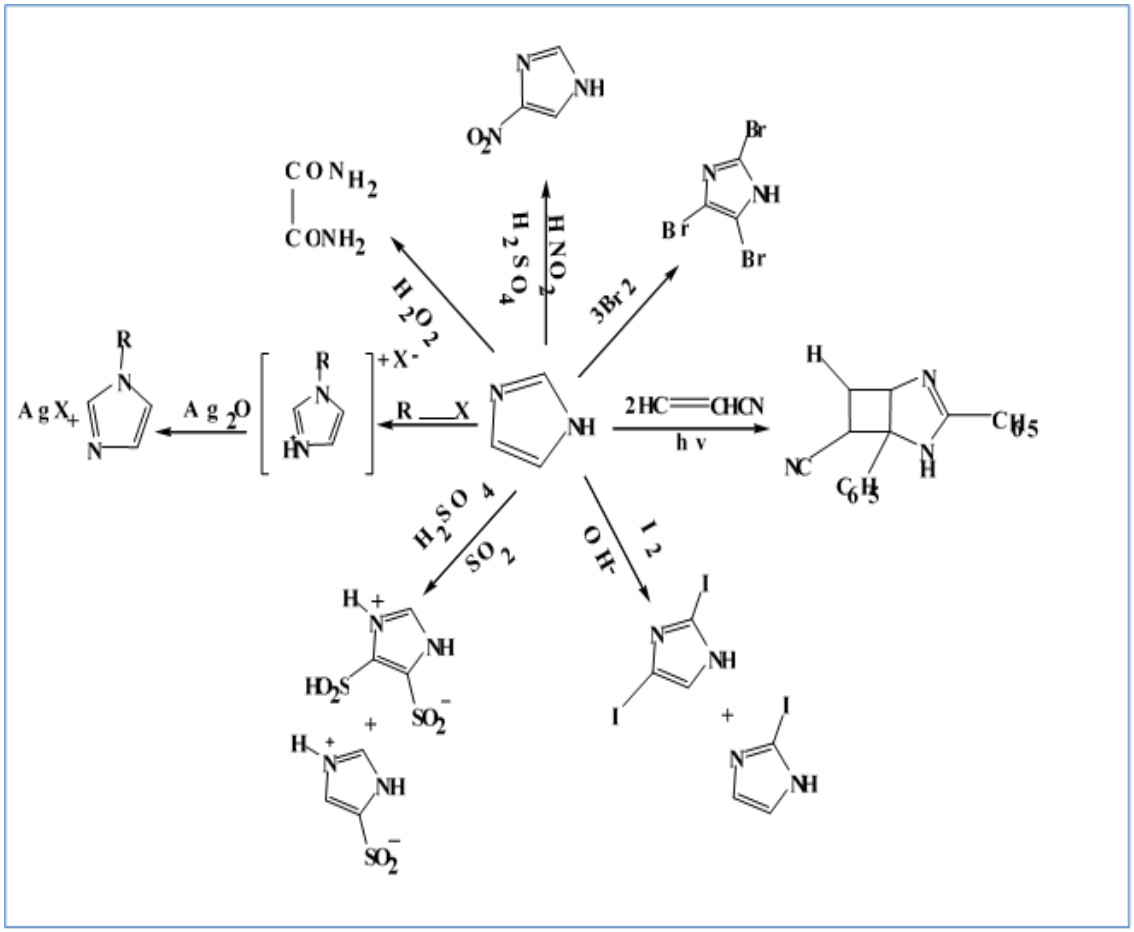
لرنين حلقة الإميدازول خمس نماذج الهيكلية (**الشكل I.12**).



الشكلI. 12: النماذج الهيكلية لرنين حلقة الإميدازول.

الإميدازول يتفاعل كنكليوفيل، لكن على مستوى الحلقة يمكن أن يحدث تفاعل استبدال إلكتروفيلي (SE) لأنه حلقة عطرية، على غرار الهلجنة والسلفنة والنيترة، لكن لا يُمكنه أن يخضع لتفاعل الأسيلة لأن ذلك يُؤدّي إلى فتح الحلقة .كما يمكن أنْ يخضع الإميدازول لتفاعلٍ إضافة على مستوى النتروجين البيريديني أو على مستوى الرابطة الثنائية [14,11،3].

(**الشكل I.13**).



الشكلI. 13: تفاعلات الإميدازول.

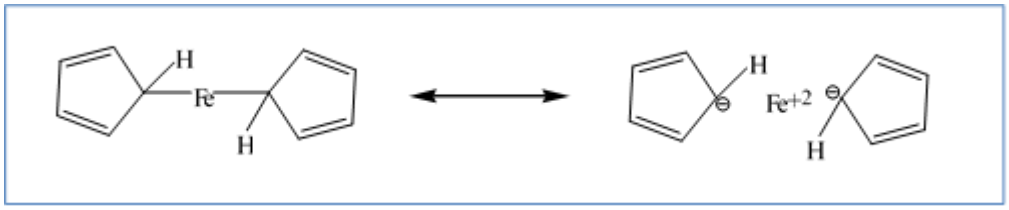
2.I.الفيروسين: طرق التحضير، الخصائص، والتفاعلات.

على الرغم من مرور عقود على اكتشافه، يُعتبر الفيروسين ذو أهميّة بالغةٍ في الكيمياء لاحتوائه على خصائصَ مميزةٍ جعلت منه محلَّ اهتمام الباحثين إذْ تمّ نشر عددٍ هائلٍ من الأبحاث والأوراق العلميّة التي شمِلت دراسة مختلف جوانبه وتطبيقاته[15]. تمّ الكشفُ عنه أوّل مرةٍ في مقالةٍ للعالمين كايلي وباوسون (Kealy and Pauson) سنة 1951، وذلك من خلال تفاعل أكسدة لكاشف غرينيار (Grignard reagent)، ليحصلا على مادة صلبة بلّورية ذاتِ لون برتقالي (**المعادلة 1.I**). وهو عبارةٌ عن مركّبٍ عضويّ معدنيّ من صنف الميتالوسينات[16].

$$2(C_5H_5MgBr) + FeCl_2 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + MgBr_2 + MgCl_2 \ldots\ldots\ldots (1.I)$$

بعد سنة من اكتشافه، حضّر كل من ميلر، تيبوث، وتريماين (Miller Tebboth ،and Tremaiute) الفيروسين بطريقة مختلفة، وذلك من خلال تفاعل الحديد المؤكسد مع غاز حلقة البنتاديين[17].

في البداية كان الاعتقاد السّائد بأن بنية الفيروسين ممثلة برابطة أحادية لذرة الحديد مع ذرة كربون واحدة من كل حلقة بنتادينيل (**الشكل I.14**).



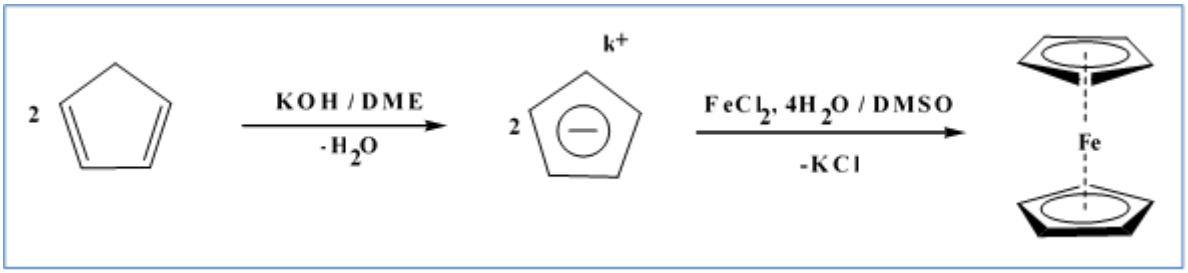
الشكلI. 14: هيكلة الرنين للفيروسين المقترحة أول مرة.

لكن الكيميائيان ج.ويلكينسن ور.ب.وودوارد (G. Wilkinson and R.B. Woodward)، وبشكل مستقل أثبتا بنية السّندويتش وأطلقا عليه اسم فيروسين، حيث ترتبط ذرّة الحديد مع خمس ذرّات كربون من كل حلقة (**الشكلI.15**) ، وذلك بالاعتماد على مطيافية IR وNMR، ليتم تأكيد هذه البنية لاحقا بواسطة التّصوير البلّوري بالأشعّة السّينية X سنة 1954[18].

الشكلI. 15: بنية الفيروسين.

I.1.2.طرق التحضير:

- **طريقة ويلكينسون (Wilkinson)**: كان ذلك سنة 1956. حيث يمرّ تحضير الفيروسين بهذه الطريقة بمرحلتين (**الشكلI.16**):
  - **الأولى**: نزع بروتون من حلقةِ البنتادينين بواسطة تفاعل أكسدة-إرجاع مع الصّوديوم في وجود الزيلين.
  - **الثانية**: تفاعل ملح بنتادينين الناتج مع THF يعطي نواة الفيروسين[19].



الشكلI. 16: تفاعل ويلكينسون(Wilkinson).

- كما يمكن استخدام حلقة بنتادينيد الصّوديوم كعامل نقل للمعادن في العديد من المركبات العضويّة المعدنيّة، بما في ذلك الفيروسين. تُعدّ هذه الطريقة بديلةً لتلك التي تستخدم كواشف غرينيار[20].(**المعادلة 2.I**).

$$2NaC_5H_5 + FeCl_2 \longrightarrow Fe(C_5H_5)_2 + 2NaCl \text{.....(2.I)}$$

- يمكن كذلك تحضير الفروسين من خلال كلوريد الحديد في وجود ثنائي مثيل أمين (**المعادلة 3.I**)[16].

$$2C_5H_6 + 2(C_2H_5)_2NH_2 + FeCl_2 \longrightarrow Fe(C_5H_5)_2 + 2(C_2H_5)_2NH_2Cl \text{.....(3.I)}$$

I.2.2.خصائص الفيروسين:

الفروسين مركب بلوري صلب، أصفر اللون، له كتلة مولية M=186.03g/mol [21].

I.2.2.1.الخصائص الفيزيائيّة:

- **درجة الانصهار والتبخّر:**
  - درجة الانصهار: T_f=172.5°C [15]
  - درجة التّبخر: T_b=249°C

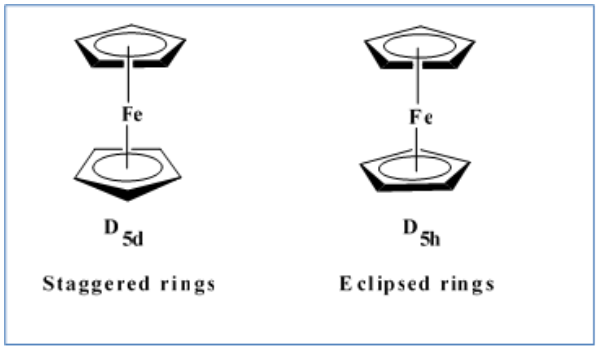
الفيروسين مستقرٌّ جدا حراريًّا، يمكن أنْ يتعرّض لدرجة حرارة تصل الى°C 400 ولا يتفكك.

- **القطبيّة:** الفيروسين غير قطبي ما يفسر عدم ذوبانيّته في الماء، وذوبانيته في المذيبات العضوية كالهكسان[21].

I.2.2.2. الخصائص الكيميائيّة:

- الفيروسين مستقرٌ كيميائيًّا، يعود ذلك إلى الخاصيّة العطريّة، حيث يتوزع 18 إلكترونا من نوع π في المدارات الجزئية غير المرتبطة.

- لنواة الفيروسين نوعين من المتشاكلات، متقارب staggered (D5d)، ومكسوف eclipsed (D5h)، التحوُّل بينهما يكون بسهولة عن طريق الدوران[22].(**الشكل I. 17**)



الشكلI. 17: متشاكلات الفيروسين a.متقارب Staggered(D5d) b. مكسوف Eclipsed (D5h) .

I.3.2.2. الخصائصُ الطيفيّة:

- **طيف الأشعّة المرئية وفوق البنفسجيّة(UV-VIS)** :

للفيروسين قمّة امتصاص واحدة عند: λ_{max}= 358nm ، ويكون فيها الإنتقال الإلكتروني من نوع π–π*[21].

- **طيف الأشعة تحتَ الحمراء IR**: يحتوي على طيف بسيط لكونه متناظر ونميز الإشارات التالية (**الجدول I.3**).

الجدول I. 3: إشارات طيف الأشعة تحت الحمراء للفيروسين.

غير المتماثلC-Cاهتزاز الرابطة	اهتزاز الحلقة غير المتماثل	اهتزازاتC-Hالانحناء للرابطة	اهتزازC- H العطري
1411cm-1	1108cm-1	811 ،1002cm-1	3075cm-1

- **طيف الرّنين النووي المِغناطيسي NMR**: بسبب التناظر فإنّ جميع البروتونات والكربونات ذات بيئات متماثلة، لذلك يظهر الطيف ذروة واحدة فقط[16] . (**الجدول I.4**).

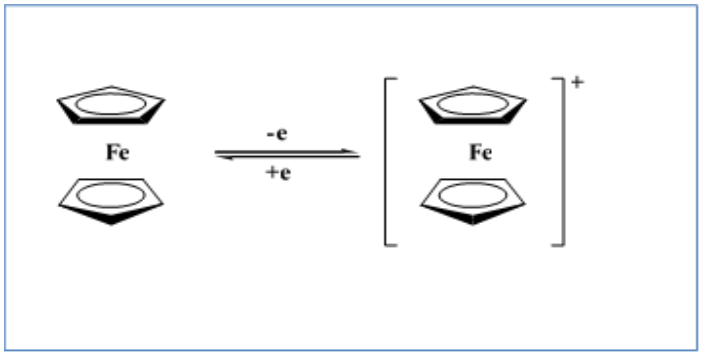
الجدول I. 4: إشاراتNMR للفيروسين .

$NMR^{13}C$	$NMR^{1}H$
68ppm	4.15ppm

I.4.2.2.الخصائص الكهرُوكيميائيّة:

الفيروسين يخضع بسهولة لأكسدة وإرجاع إلكترونٍ واحدٍ وتكوين كاتيون الفيريسينيوم[23]

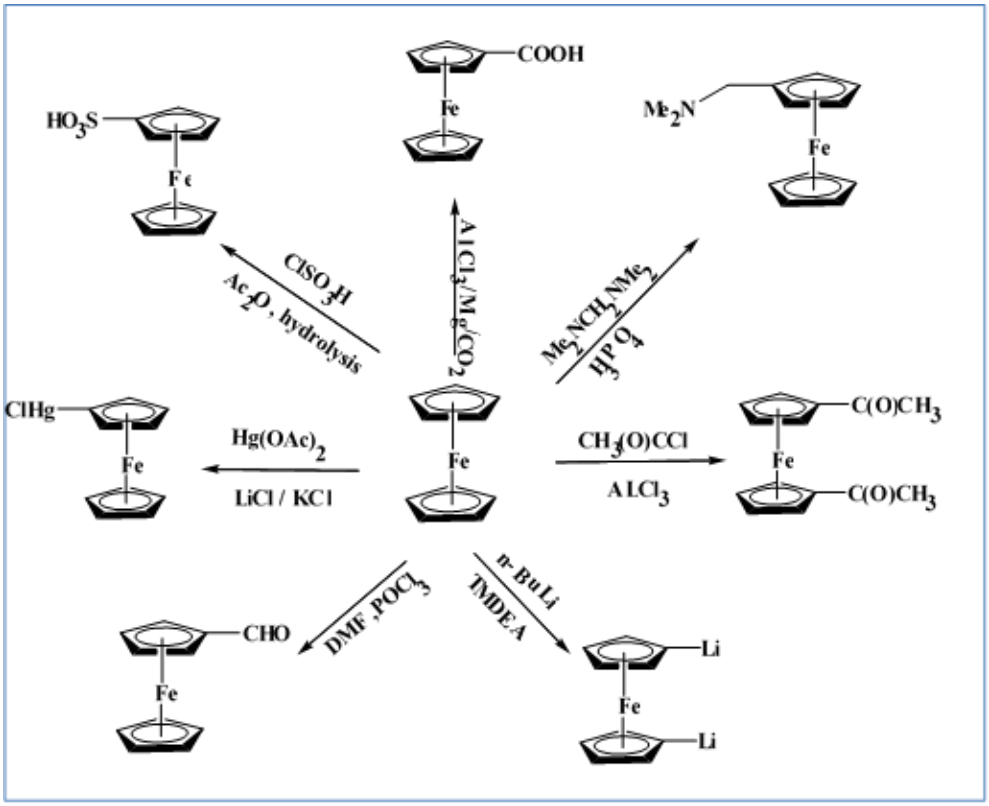
$(Fe(C5H5)_2^+ / Fe(C5H5)_2)$. (**الشكل I.18**).



الشكلI. 18: أكسدة أحادية الإلكترون للفيروسين .

I.3.2.تفاعلات الفيروسين:

كأيّ مركّب عطري، على غرار البنزين، التوليان، أو الفينول.... فإنّ الفيروسين يخضع لتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيل مما يسمح باختيار وتحضير مشتقّات وفق الحاجة التي يُصنع من أجلها[24]. (**الشكل I.19**).

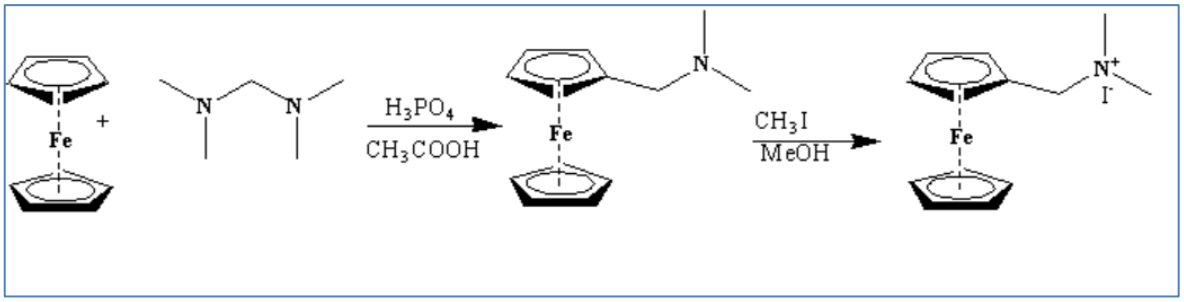


الشكلI. 19: تفاعلات الفيروسين.

I.4.2.تحضير الملح الفيروسيني:

يُعتبر ملحُ يوديد الفيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم من أكثر المشتقات المستعملة للحصول على الفيروسينات المستبدلة، حيث يمكن تصنيعه انطلاقا من نواة الفيروسين وكاشف مانيش (Mannich Reagent) في وسط يحتوي على

خليط من حامض الفوسفوريك وحامض الخل المجمد، من هذا التفاعل ينتج مركّب ثنائي مثيل أمينو ميثيل الفيروسين، بمعالجته بفائض من يُوديد المثيل والمثانول يتم الحصول حصل على يُوديد الفيروسينيل مثيل ثلاثي مثيل الأمونيوم[13]. (**الشكل I.20**).



الشكل I. 20: تحضير الملح يوديد فيروسينيل مثيل أمونيوم.

I.3.أملاح الإميدازوليوم: طرق التحضير، الخصائص، والتطبيقات.

أملاحُ الإميدازوليوم (IMSs) تحضر من مشتقّات الإميدازول ذات مستبدلات على كلّ من ذرّتي النتروجين، وهي عبارةٌ عن أملاحٍ تتكوّن من عددٍ متكافئ من الكاتيونات والأنيونات، معروفة كونها نوع من السوائل الأيونيّة (ILs)، تميّزها درجة انصهار أقل من 100°C، لها استعمال واسع في كثير من المجالات الكيميائيّة والصناعيّة والبيولوجيّة وغيرها[25].

يعود تاريخ السّوائل الأيونية إلى منتصف القرن التاسع عشر، عندما تمّ الحُصول على زيت أحمرَ من خلال تفاعلات فريدل–كرافت (Freidel-Crafts)، تَبين فيما بعد أنّها نترات إيثيل الأمونيوم (EAN)، ليتمّ تحضيرها لاحقا من قبل العالم ولدن (Walden) سنة 1914 والتي تميزت بنقطة انصهار 12°C[26].

ظهر الجيل الثاني من السوائل الأيونية سنة 1951 عن طريق العالمين هيرلي وير (Hurley and Wier)، وذلك بتفاعل كلوريدات ألكيل البيريدينيوم مع ثلاثي كلورو الألمنيوم ($AlCl_3$)، والتي ثبُت عدم استقرارها في الرطوبة والهواء وصعوبة تعديل الحموضة لديها، ممّا قيّد مجال تطبيقها[27].

سنة 1992 قام العالمين ويلكس وزاوروتكو (Wilkes and Zaworotko) بتصنيع سوائل أيونية تتميز بالاستقرار في وجود الرطوبة والهواء، بالاعتماد على مشتقات الإميدازول[25].

I.3.1.الخصائص الفيزيوكيميائيّة لأملاح الإميدازوليوم:

لأملاح الإميدازوليوم خصائص مميزة منها:

- **الاستقرار الحراري:** مما يتيح لها الحفاظ على بنيتها دون تحلل على مجال واسع من تغيرات درجة الحرارة، بذلك تكون مناسبة للاستخدام في التفاعلات الكيميائية التي تحتاج إلى درجات حرارة عالية[27].
- **التوصيل الكهربائي:** المسؤول عن حركة الإلكترونات، وهو متعلق بلزوجة السائل وعدد الشحنات والكثافة[28].
- **إمكانيّة تعديل خصائصها:** وذلك من خلال اختيار مجموعة مختلفة من الأيونات والجذور على حلقة الإميدازول[27].
- **ضغط بخار منخفض:** مما يجعل منها غير قابلة للاشتعال وإمكانية في إعادة تدويرها، وبهذا يمكن أن تكون بديلًا مناسبًا للمذيبات العضويّة الطيّارة[29].
- الحالة السائلة في درجات حرارة مختلفة.
- سهلة التصنيع، غير مكلّفة، غير سامّة وغير قابلة للاشتعال[27،13].

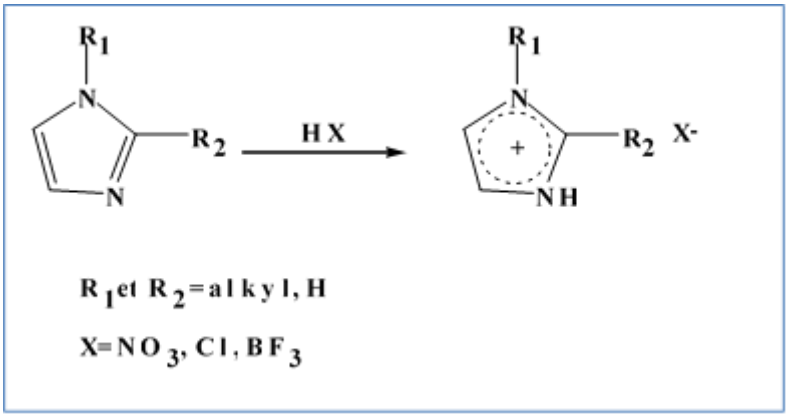
I.2.3.طرق التحضير:

يمكن الحصول على أملاح الإميدازوليوم بعدة طرق من خلال التفاعلات الآتية:

- تفاعل حمض-أساس.
- تفاعل التبادل الأيوني.
- تفاعل الاستبدال النيكليوفيلي.

I .1.2.3.طريقة تفاعل حمض-أساس:

يمكن تحضير ملح الإميدازوليوم من خلال تفاعل حمض-أساس في وجود وسط حامضي، حيث أن تأين الإميدازولات المستبدلة عند الموضع الأول (N1)، بواسطة حمض HX يؤدي إلى حصول مباشر على الأملاح المراد تصنيعها، هذه الطريقة مستخدمة للحصول على أملاح إميدازوليوم بروتينية (**الشكل I.21**).



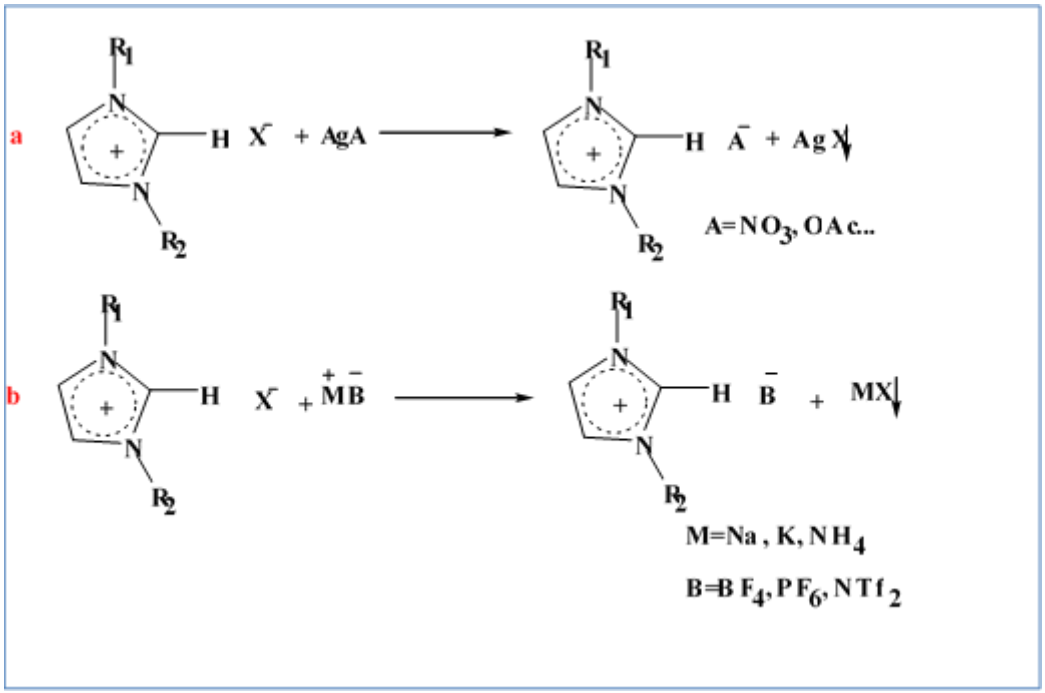
الشكلI. 21: تحضير ملح الإميدازول بتفاعل حمض-أساس .

I.2.2.3.طريقة التفاعل من خلال التبادل الأيوني:

يمكن لهذا التّفاعل أن يُجرى بطريقتين:

- **الأولى**: عن طريق معالجة مباشرة لملح الإميدازوليوم بحامض لويس (MB) فينتج عنه تشكل كاتيون معدني مضاد (MX)، يحتاج هذا التفاعل إلى وسط خالي من الماء وله طاقة إنتاجية عالية (**الشكل I. 22. a**).

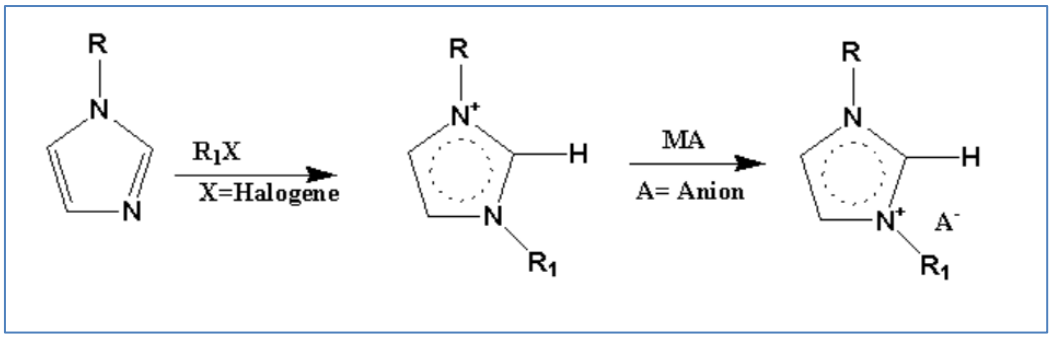
- **الثانية**: من خلال تبادل أيوني بين ملح إيميدازوليوم مع ملح معدني، يكون ناتج التفاعل عالي النّقاوة وذو مردود عالي. أمّا في حالة التّفاعل غير التام يكون الملح المتحصَّل عليه غير نقي ويصعب فصله عن باقي المكونات. (**الشكل I. 22. b**).



الشكلI. 22: تحضير ملح الإميدازوليوم بتفاعل التبادل الأيوني .a الطريقة الأولى .b الطريقة الثانية.

I.3.2.3.طريقة تفاعل الاستبدال النيكلوفيلي (SN):

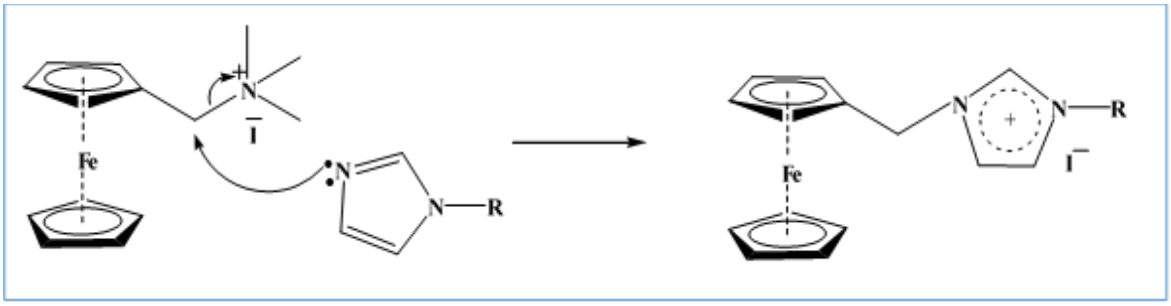
تتم هذه الطريقة من التصنيع باعتبار المشتق الإميدازولي كنكليوفيل من خلال ألكلة النّتروجين ذو الرقم 3 لإميدازولات مستبدلة على النّتروجين N1.(**الشكل I.23**).



الشكلI. 23: تحضير ملح الإميدازوليوم بتفاعل الإستبدال الإلكتروفيلي (SN).

I.3.3.تحضير ملح فيروسينيل إميدازوليوم اليود:

يتمُّ التّفاعلُ بين المشتقّ الإميدازولي وملح يوديد الفيروسينيل مثيل ثلاثي مثيل الأمونيوم في مذيب مناسب وحرارة وفق تفاعل الآتي[10]. (**الشكل I.24**):



الشكل I. 24 تحضير ملح فيروسينيل إميدازوليوم اليود.

I.4.3.تطبيقات أملاح الإميدازوليوم:

خصائص أملاحِ الإميدازوليوم أثارت اهتماما كبيرا لدى الباحثين من مختلف المجالات، خاصّة كونها فئة جديدة من المذيبات البديلة للمذيبات العضوية، حيث أنّها أُستعملت في:

- **الكيمياء العضويّة**: حيث أظهرت أملاح الإميدازوليوم دورًا هاما كونها محفزًا يتحكّم في التّفاعل، وذلك من خلال المجموعات الوظيفيّة المرتبطة بها، حيث يمكنها استخدامها كمحفّز حمضيّ، قاعدي، أو عضوي[30].

- **الكيمياء التحليليّة**: تمّ استخدام أملاح الإميدازوليوم بنجاح في الكيمياء التحليليّة، حيث أنّ لها تطبيقات مهمة في التحليل مثل: الكروماتوغرافيا، الطيفية، الاستخلاص، والتحليل الكهربائي وغيرها.
- **الكيمياء الكهربائيّة**: بسبب خصائصها المميَّزة خاصة التوصيل الكهربائي والاستقرار، أمكن استخدام أملاح فيروسينيل الإميدازوليوم كمذيبات كهروليت لتحسين أداء المكثفات الكهربائية وبطّاريات الليثيوم. ممّا يمهّد لتطبيقها بشكلٍ واسعٍ في مجال تخزين الطّاقة[31،32] .
- **البيولوجيا**: أملاح الأميدازوليوم المحتوية على جذر فيروسيني تُعد نهجًا واعدًا لتطوير مضادات البكتيريا قابلة للتعديل مع الحفاظ على خصائص آمنة نسبيا للاستخدام في المجال الطبي[33].
- **الصناعة**: لقدرتها الانتقائية، تم تصميم أجهزة مستشعرات كهروكيميائيّة باستخدام أملاح الإميدازوليوم الفيروسينيّة ذات تطبيقات مختلفة ومجالات متنوّعة مثل أجهزة قياس الجهد، أجهزة الاستشعار المناعية للبروتينات وDNA، أجهزة معالجة المعلومات البصرية، وأجهزة استشعار الغاز وغيرها[33-35] .

قائمة المراجع:

[1]Bhatnagar، A.، Sharma، P. K.، & Kumar، N. (2011). *A review on "Imidazoles": Their chemistry and pharmacological potentials*. Int J PharmTech Res، 3(1)، 268-282.

[2]Hofmann، K. (1953). *Imidazole and Its Derivatives، Volume 6، Part 1*. New York: Interscience publishers.

[3]Khedkar، S. R.، & Salve، M. T. (2023) *A comprehensive review on utilisation of various method in the synthesis of imidazole: methods and strategies.*

[4]Chawla، A.، Sharma، A.، & Sharma، A. K. (2012). *A convenient approach for the synthesis of imidazole derivatives using microwaves*. ChemInform، 43(24)، no.

[5]Bhatnagar، A.، Sharma، P. K.، & Kumar، N. (2011). *A review on "Imidazoles": Their chemistry and pharmacological potentials*. Int J PharmTech Res، 3(1)، 268-282.

[6] Hajizadeh, Z., Radinekiyan, F., Eivazzadeh-Keihan, R., & Maleki, A. (2020). *Development of novel and green NiFe2O4/geopolymer nanocatalyst based on bentonite for synthesis of imidazole heterocycles by ultrasonic irradiations*. Scientific Reports, 10(1).

[7]Kale، S. S.، Pawar، R. R.، & Kale، A. S. (2016). *Imidazole، its derivatives & their importance: a review*. Int. J. Curr. Advanced Res، 5(5)، 906-911.

[8]Meißner، R.، Feketeová، L.، Ribar، A.، Fink، K.، Limão-Vieira، P.، & Denifl، S. (2019). *Electron ionization of imidazole and its derivative 2-nitroimidazole*. Journal of The American Society for Mass Spectrometry، 30(12)، 2678-2691.

[9]Chermhini، A. N.، Farrokhpour، H.، Teimouri، A.، & Pourmoghaddas، F. (2013). *Theoretical studies on tautomerism of imidazole-2-selenone*. Structural Chemistry، 24، 1215-1227.

[10]Neghmouche، N. S. (2021). *Synthèse et étude du comportement électrochimique des composés polymériques et non polymériques* (Doctoral dissertation، Université Frères Mentouri-Constantine 1).

[11]Gupta، R. R.، Kumar، M.، & Gupta، V. (2013). *Heterocyclic Chemistry: Volume II: Five-Membered Heterocycles.* Springer Science & Business Media.

[12]Pekmez, N. Ö., Can, M., & Yildiz, A. (2007). *Spectroscopic and Electrochemical Observation of Hydrogen-Bonded Imidazole and 2-Aminoimidazole Clusters*. Acta Chimica Slovenica, 54(1).

[13]Raczyńska، E. D. (2012). *Quantum-chemical studies of the consequences of one-electron oxidation and one-electron reduction for imidazole in the gas phase and water*. Computational and Theoretical Chemistry، 993، 73-79.

[14]Adeyemi، O. S.، Eseola، A. O.، Plass، W.، Atolani، O.، Sugi، T.، Han، Y.، ... & Kayode، O. T. (2020). *Imidazole derivatives as antiparasitic agents and use of molecular modeling to investigate the structure–activity relationship*. Parasitology research، 119، 1925-1941.

[15]Astruc، D. (2017). *Why is ferrocene so exceptional?. European Journal of Inorganic Chemistry*، 2017(1)، 6-29.

[16]Khelef، A. (2014). *Synthèse et étude du comportement anodique de quelques N-ferrocenyl-N-phenylalkanamides et N'-ferrocenyl-N'-phenylalkanehydrazides et étude structurale de leurs phases cristallines* (Doctoral dissertation، Université Mohamed Khider Biskra).

[17]Miller، S. A.، Tebboth، J. A.، & Tremaine، J. F. (1952). 114. *Di cyclo pentadienyliron*. Journal of the Chemical Society (Resumed)، 632-635.

[18]Togni، A. (2021). *70 Years Ferrocene! Chemical Education*. Chimia، 75(9)، 805-805.

[19]Wilkinson، G. (1956*). Ferrocenes*. Organic Syntheses، 36 ،

[20] Brown، D. A. (2014، September 15). *An Introduction to the Synthesis and Reactions of Ferrocene*. AZO Materials. https://www.azom.com/

[21]Bashyal، J. (2023، June 13). *Ferrocene: Discovery، Synthesis، Properties، Applications*. Science Info. https://scienceinfo.com/ferrocene-discovery-synthesis-propertie/

[22]Behera، N. (2011). *Synthesis and characterization of ferrocene containing organometallic compounds* (Doctoral dissertation).

[23]Neghmouche، N. S.، & Lanez، T. (2013). *Electrochemical properties of ferrocene in aqueous and organic mediums at glassy carbon electrode*. Recent Trends in Physical Chemistry: An International Journal، 1(1)، 1-3.

[24]Bashyal، J. (2023، June 13). *Ferrocene: Discovery، Synthesis، Properties، Applications*. Science Info. https://scienceinfo.com/ferrocene-discovery-synthesis-propertie/

[25]Do، T. D. (2017). *Développement de nouveaux sels d'imidazolium: application du milieu cristal liquide ionique pour la réaction de Diels-Alder Intramoléculaire et à la préparation des nanoparticules d'Or Anisotropes*.

[26]Wang، B.، Qin، L.، Mu، T.، Xue، Z.، & Gao، G. (2017*). Are ionic liquids chemically stable?*. Chemical reviews، 117(10)، 7113-7131.

[27]Ramnial، T. (2006). *The Chemistry of Imidazolium Salts and Phosphonium-Based Ionic Liquids* (Doctoral dissertation، Ph. D، Chemistry، Simon Fraser، Burnaby).

[28]Green، M. D.، & Long، T. E. (2009). *Designing imidazole-based ionic liquids and ionic liquid monomers for emerging technologies*. Polymer Reviews، 49(4)، 291-314.

[29]Fredlake، C. P.، Crosthwaite، J. M.، Hert، D. G.، Aki، S. N.، & Brennecke، J. F. (2004). *Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids*. Journal of Chemical & Engineering Data، 49(4)، 954-964.

[30]Singh، S. K.، & Savoy، A. W. (2020). *Ionic liquids synthesis and applications: An overview*. Journal of Molecular Liquids، 297، 112038.

[31]Liu، H.، Liu، Y.، & Li، J. (2010*). Ionic liquids in surface electrochemistry*. Physical Chemistry Chemical Physics، 12(8)، 1685-1697.

[32]Zhen، Y.، Zhang، C.، & Li، Y. (2023). *Imidazolium-functionalized liquid ferrocene derivative positive material enables robust cycling stability of non-aqueous redox flow battery*. Chemical Engineering Journal، 468، 143697.

[33]Zhang، T.، Guo، J.، Ding، Y.، Mao، H.، & Yan، F. (2019). *Redox-responsive ferrocene-containing poly (ionic liquid) s for antibacterial applications.* Science China Chemistry، 62، 95-104.

[34]Shiddiky، M. J.، & Torriero، A. A. (2011). *Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems.* Biosensors and Bioelectronics، 26(5)، 1775-1787.

[35]Zhuo، J. B.، Zhang، C. Y.، Lin، C. X.، Bai، S.، Xie، L. L.، & Yuan، Y. F. (2014). *Acyclic ferrocene-based imidazolium salts as multi-site anion receptors.* Journal of Organometallic Chemistry، 763، 34-43.

الفصل الثاني

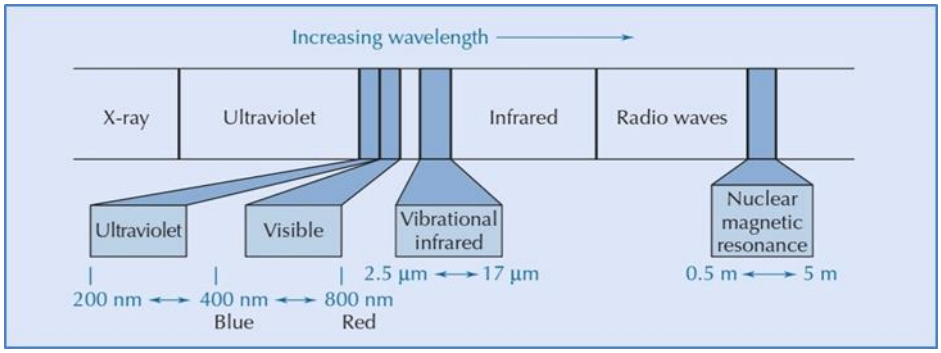
طرق التحليل الكيميائي

II.طرق التحليل الكيميائي (Chemical Analysis Methods)

II.1.طُرق التّحليل الطّيفي (Spectrometric Analysis Methods):

التّحليل الطّيفي علمٌ نشأ من تفاعل الطّاقة الكهرومغناطيسية مَع الجسيمات الأساسية المكوّنة للمادة[1]. حيث هناك العديدُ من الطُّرق التحليليّة الطّيفية تختلُف فيما بينها بما يتعلّق بالأنواع المدروسة (جزيء أو ذرة)، ونوع الشعاع المراد رصده (امتصاص، انبعاث، أو حيود)، وكذلك منطقة الطّيف الكهرومغناطيسي المستخدمة في التّحليل [2] (**الشكل II.1**).

تستخدم التقنيات الطيفية عمليا لتحديد المركب العضوي حيث يوفر طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV- VIS) معلومات عن وجود روابط متعدّدة، وطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) على وجود مجموعات وظيفية، وطيف الرّنين النّووي المغناطيسي (NMR) معلومات حول حائطة "الهيدروجين" أو "الكربون" [3].



الشكل II.1 : مجال الأشعّة الكهرومغناطيسية.

II.1.1.مطيافيّة الأشعَّة فوق البنفسجيّة والمرئيّة (Ultraviolet and Visible Spectrome):

التّحليلُ الطيفيّ بالأشعّة فوق البنفسجيّة والمرئية من تقنيات القياس المستخدمة لتحليل مجموعة مختلفة من المركبات[4]. فكما هو معروف تتكون الجزيئات من ذرات كل منها يتألّف من نواة وإلكترونات تدور حولها في مستويات طاقوية محددّة[5]. فإذا اِمتصت الجزيئات طاقة معينة اِنتقلت الإلكترونات من مستوى الطاقة الأدنى (Grounde starte) إلى مستوى الطاقة الأعلى (Excited state) وهذا ما يدعى بالإثارة الإلكترونية (الإنتقال الإلكتروني). ولكي يسبب شعاع ضوئي إثارة إلكترونية ينبغي أن يكون هذا الشعاع في مجال الأشعّة المرئية (VIS) أو فوق البنفسجية (UV)[6]. وتردد الشعاع الممتص يرتبط بالطاقة بالعلاقة التالية[4]:

حيث:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{.....(1.II)}$$

E: طاقة الإلكترون.

h: ثابت بلانك (6.626070×10^{-34} j.s) .

C: سرعة الضّوء في الفراغ (3×10^{8} m/s) .

λ: طول الموجي(cm).

II.1.1.1.مجال امتصاص الأشعّة المرئية وفوق البنفسجية (UV-UIS):

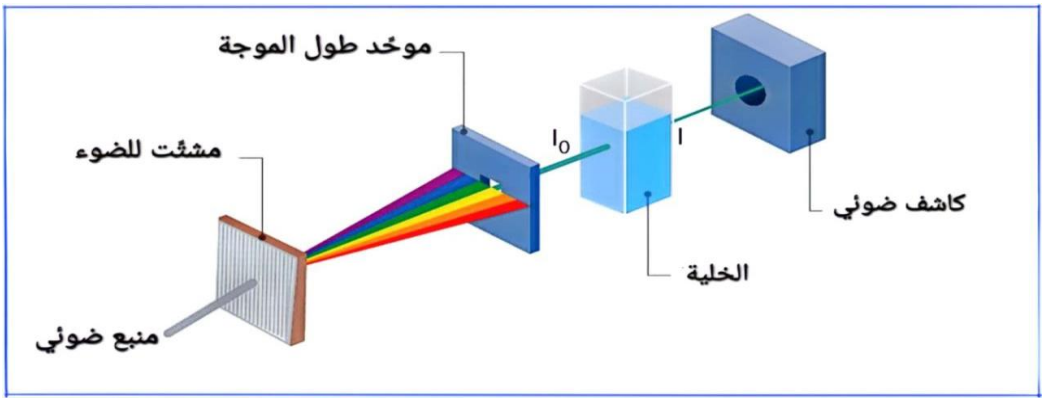
نُميز وجود ثلاث مناطق امتصاص في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية[3، 7] (**الجدول II.1**).

الجدول 1.II :مناطق الإمتصاص في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-UIS).

الأشعة المرئية	الأشعة فوق البنفسجية القريبة	الأشعة فوق البنفسجية البعيدة
400-800 nm	200-400 nm	10-200 nm

II.1.1.2.مطياف الأشعّة المرئية وفوق البنفسجية (Spectrophotometer):

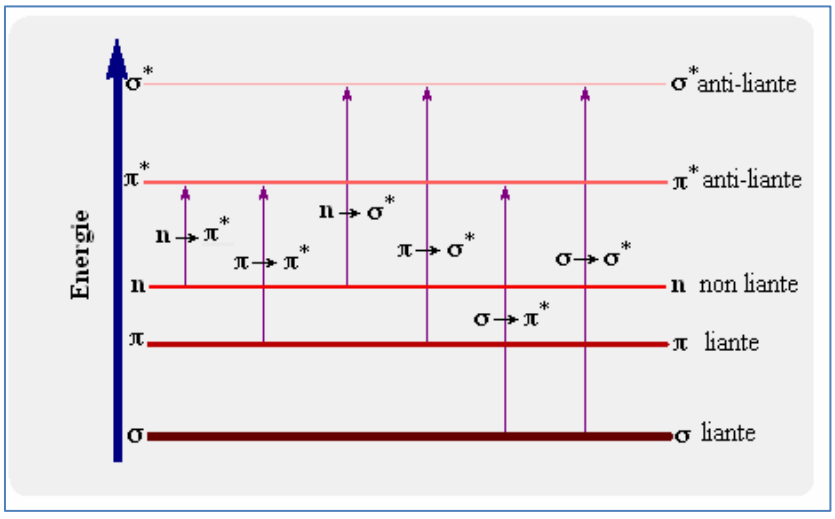
يتكوّن جهاز طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من مصدر للأشعة، حيث بمرور الشعاع الصادر منه على وحدة التشتيت يتجزأ، ثم يمر على مرشح طول الموجة الذي يسمح بمرور شعاع أحادي واحد فقط، يخترق الشعاع الصادر من مرشح طول الموجة العينة الموضوعة في الخلية المخصصة لها، حيث تمتص جزيئات العينة جزء من الشعاع الصادر إليها I_0، ويتم تقدير الامتصاص من خلال التقاط المكشاف للأشّعة النافذة من خلية العينة[8]. و من خلال البيانات المسجلة على الجهاز يتمّ الحصول على طيف الامتصاص الذي يمثل قيمة الإمتصاصية A بدلالة الطول الموجي λ، ويُعبر عنه بوحدة (nm)[9] (**الشكل II.2**).



الشكل II.2 : رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة المرئية والفوق البنفسجية (UV-VIS).

II.1.1.3.الإنتقالات الإلكترونية:

إن طبيعة وطريقة ترتيب الإلكترونات في الجزيء هي المسؤولة عن مدى امكانية امتصاص الجزيء للأشعة في المجال المرئي وفوق البنفسجي[4]، حيث أن الجزيئات العضوية لها ثلاث أنواع من الإلكترونات تؤدي الى أربع أنواع من الانتقالات **(الشكل II .3)**.



الشكل II. 3: رسم تخطيطي يوضّح الانتقالات الإلكترونية الجزيئية.

- σ ⟵ σ *: يكون هذا الانتقال في الجزيئات التي تحتوي على الروابط الأحادية المشبعة تتطلب إثارتها طاقة عالية فكل المركبات التي تحتوي على هذا النوع من الانتقال مثل الألكانات والألكينات وكل المركبات العضوية المشبعة هي الأخرى لا تمتص في المجال فوق البنفسجي والمرئي .

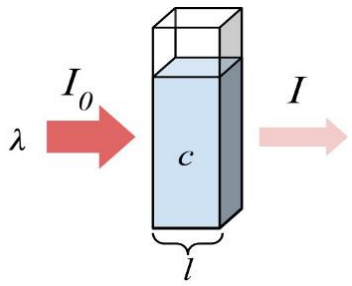
- $n \longrightarrow \sigma^*$: وتكون في الجزيئات التي تحتوي على ذرة الأوكسجين أو النتروجين أو الكبريت أو الهالوجينات مثل: الكحولات الأمينات هاليدات الألكيل وغيرها وهي أسهل إثارة من إلكترونات الروابط الأحادية المشبعة، لذلك هي تمتص في المجال المرئي وفوق البنفسجي.
- $n \longrightarrow \pi^*$ و $\pi \longrightarrow \pi^*$: هذه الأنواع من الإنتقالات تكون في الجزيئات غير المشعة وتلك التي تحتوي على زوج من الإلكترونات غير المرتبط، تعتبر الأسهل إثارة مقارنة بأنواع الإنتقالات الأخرى، وهي المسؤولة عن أغلب عمليات الإمتصاص في المجال المرئي وفوق البنفسجي[6].

II.4.1.1.طرق تحليل طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

- **التحليل النّوعي**: يمكن تحديد نوع المركب من خلال الأطوال الموجية التي يتمّ عندها الإمتصاص λ_{max} ، وذلك بالإستعانة بالمعلومات المتواجدة مسبقا من أجل التحقق من بنية المركبات.
- **التحليل الكمي:** يهدف التّحليل الكمّي إلى تحديد تركيز المادة المراد تحليلها عن طريق قياس كمّية الضّوء الممتص من العيّنة عند مرور الشعاع عليها، من أجل ذلك يمكن تطبيق قانون بير-لامبيرت [10].

❖ **قانون الامتصاص الضوئي بير-لامبيرت(Beer–Lambert law)** :

قانون بير–لامبيرت يصف العلاقة الخطية بين الإمتصاصية (A) وتركيز المادة (c) [4]، ويعطى بالعلاقة الآتية:



$$A = \log(I_0/I) = \varepsilon cl \quad \text{.....(2.II)}$$

A: الامتصاصيّة.

I_0: شدّة الضّوء المسلّطة العينة.

I: شدّة الضّوء النّافذة.

ε: معامل الامتصاصيّة.

c: تركيز المحلول.

l: سُمك الخليّة (طول مسار الضوء).

❖ **الحيود عن قانون بير-لامبيرت:**

هناك أسباب عديدة تؤدي إلى الحيود عن قانون بير–لامبير، منها:

- الظروف التجريبية كدرجة الحرارة ونوع المذيب.
- أسباب كيميائيّة، مثل: التّفاعلات الكيميائية للجزئ، تأثير الـ pH وتركيز العيّنة.
- أخطاء من الجهاز كعدم ثبات المصدر الضوئي أو آلية اختيار λ_{max} [11].

وبصفة عامة، التّحليل بمطيافيّة (UV-VIS) يسمح بتحديد نوع وعدد الإنتقالات الإلكتروني. ومن أجل تحديد المجموعات الوظيفية الفعّالة نقوم بدراسة طيف الأشعة تحت الحمراء IR [3، 12].

II.2.1. مطيافيّة الأشعة تحت الحمراء: (Infrared Spectroscopy)

يعد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR) أحد أكثر الطرق الطيفية استخدامًا لتوصيف الجزيئات العضوية. حيث يعتمد نجاح هذه التقنية على سرعة التوصيف وحساسية الجزيئات الموجودة. المبادئ الأساسية للتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء قريبة جدًا من تلك التي تحكم التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية. يأتي الإختلاف من مستويات الطاقة التي تتطلبها هذه التقنية، حيث أن الأشعة تحت الحمراء تملك طاقة ضعيفة فهي غير قادرة على إثارة المستويات الإلكترونية كما في حالة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية وإنما تؤدي إلى إثارة المستويات الإهتزازية والدورانية وهي طاقات الإهتزاز للروابط الجزيئية (إهتزازات التكافؤ أو الإستطالة وإهتزازات التشوه الزاوي)[6].

II.2.1.1. مجال الأشعّة تحت الحمراء (IR):

لمنطقة الأشعة تحت الحمراء (IR) ثلاث نطاقات :تحت الحمراء القريبة، تحت الحمراء الوسيطة وتحت الحمراء البعيدة، لكن معظم التطبيقات التحليلية ترتكز على المنطقة الوسيطة[13]. (**الجدول II.2**).

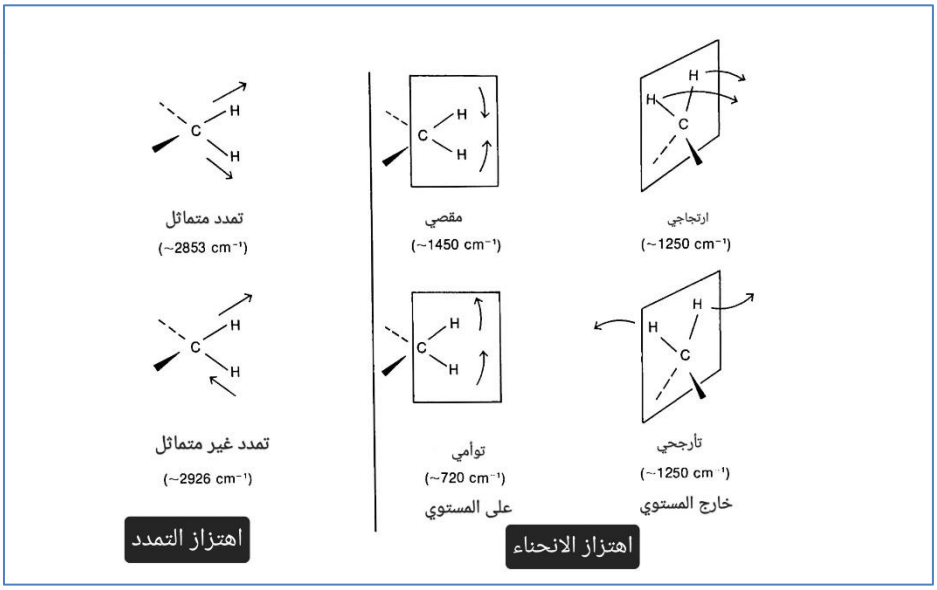
الجدول II. 2: مناطق إمتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR).

الأشعة تحت الحمراء القريبة	الأشعة تحت الحمراء الوسطية	الأشعة تحت الحمراء البعيدة
4000-12500 cm^{-1}	400-4000 cm^{-1}	10-400 cm^{-1}

II.2.2.1.أنماط الاهتزازات الجزيئية:

يُوجد أنماطٌ متعدّدة من الاهتزازات التي تخضع لها الجزيئات لكن الفعّالة منها في منطقة الأشعة فوق الحمراء هي:

- **اهتزازات التمدّد:** ناتجة عن تغيّر طول الرّابطة، وتكون متماثلة أو غير متماثلة.
- **اهتزازات الانحناء :**ناتجة عن تغيّر زاوية الرّابطة، يمكن أنْ تكون هذه الاهتزازات تأرجحية، مقصية، توأمية أو ارتجاجية[10، 13] (**الشكل II.4**).



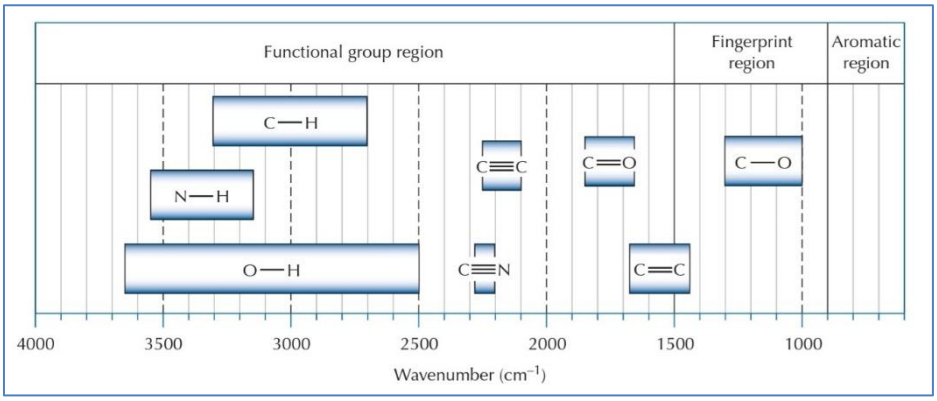
الشكل II. 4: أنواع الحركات الاهتزازية.

II.2.1.3.طيف الأشعّة تحت الحمراء: (IR)

يُعبّر عن طيف الأشعة تحت الحمراء بشدّة الامتصاص (A) بدلالة العدد الموجي (v) وهو مقلوب الطّول الموجي ووحدته (cm^{-1}). حيث يمكن من خلاله الحصول على معلومات كمّية ونوعيّة حول الجزيء المدروس[13، 14].

- **التحليل الكمّي:** من أجل التحليل الكمي وتحديد تركيز العينة في مجال الأشعة تحت الحمراء يمكن استعمال قانون بير-لامبيرت [15] .

- **التّحليل النوعي**: التحليل النوعي في مجال الأشعة تحت الحمراء يمكّن من تحديد المجموعات الوظيفية المميزة للجزيء، حيث يُقسم طيف الأشعّة تحت الحمراء (IR) إلى ثلاث مناطق (منطقة المجموعات الوظيفية، منطقة البصمة، والمنطقة العطرية فوق المستوى)[7]. (**الشكل II.5**).



الشكل II. 5 : الأطوال الموجيّةُ الممتصّة في مجال الأشعة تحت الحمراء (IR).

II.4.2.1.محدودية الأشعّة تحت الحمراء: (IR)

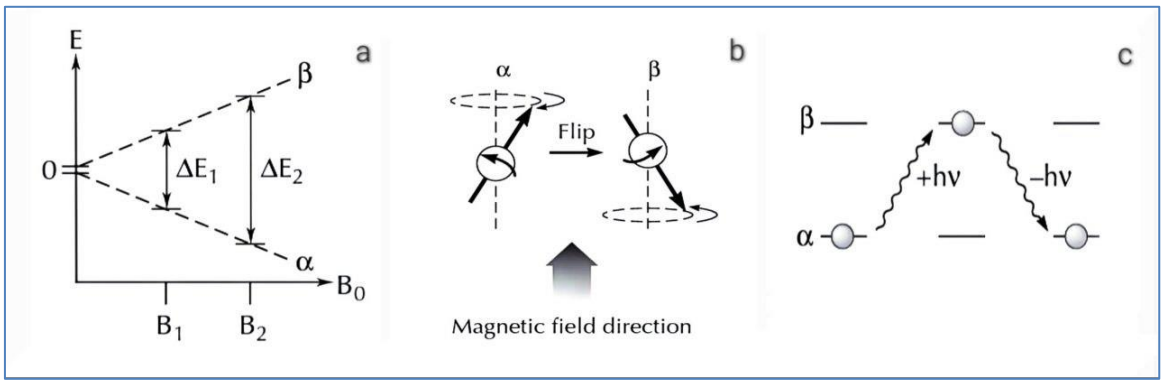
للأشعّة تحت الحمراء (IR) تطبيقات واسعة في الكيمياء التحليلية كمتابعة تطوّر التّفاعل وتحديد المجموعات الوظيفيّة المكوّنة للجزيء، لكن لا يُمكن استخدامها لتحديد البنية الجزيئية أو تحديد مواضع المجموعات الوظيفية التي تمّ التعرّف عليها، كما أنّه لا يمكن من خلالها التّمييز بين المركبات النقية والمركبات التي تحتوي على شوائب .ومعرفة ذلك ممكنة من خلال دراسة التحليل النووي المغناطيسي [3].

II.3.1.مطيافيّة الرّنين النّووي المغناطيسيّ (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy):

منذ أن طوره الفيزيائيان بلوخ وبورسيل (Bloch and Purcell) لأول مرّة سنة 1954 أصبح التحليل بالرنين النووي المغناطيسي(NMR) طريقةً لا يمكن الاستغناء عنها لأهميّتها الكبيرة في تحديد بنية المركبات[12]، فالرّنين النّووي المغناطيسي عبارة عن ظاهرة فيزيائية تتمثل في امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي وإعادة انبعاثه في مجال التردّد [40-1000MHz] ، حيث يوافق هذا المجال تردّد موجات الرّاديو، وهي ظاهرة تخصّ الأنوية التي لها دوران كلّي I غير معدوم. نجد أن الأنوية الأكثرُ استخداما في التّحليل النووي المغناطيسي هما ذرتا ^{1}H و^{13}C لوفرة هذه النظائر في الطبيعة[16].

II.1.3.1.مبدأ عمل تقنية الرنين النووي المغناطيسي:

دوران الأنوية حول نفسها يولد حولها مجال مغناطيسي[7]، وبتطبيق مجال مغناطيسي خارجي B_0 تنقسم مستويات طاقة الكهرومغناطيسية إلى مستويين α وβ في الأنوية التي لها قيمة دوران I=-1/2 مثل ^1H و^{13}C[16]، حيث أن الفرق في الطاقة بين المستويين α وβ يزداد بزيادة B_0 (**الشكل II. 6.a**) ، تكون عزوم الأنوية موازيةً لـ B_0 وفي اتجاهين متعاكسين، في حين أنّها كانت في اتجاهات عشوائيّة ومتغيرة باستمرار في الحالة الطبيعية [12] (**الشكل II. 6.b**)، وبتطبيق تردد راديو مساوي لتردد فرق الطاقة بين المستويين α وβ، تمتص النواة الأشعة المسلطة عليها فينقلب إتجاه دورانها إلى عكس إتجاه المجال المغناطيسي B_0 وتنتقل من مستوى الطاقة α إلى مستوى الطاقة الأعلى منه β، وعند وقف التردّد الراديوي عن الأنوية تعود إلى حالتها الطبيعية المستقرة بما يعرف بحالة الاسترخاء[7] (**الشكل II.6.c**)، حيث أن الطّاقة المنبعثة منها تنتج إشارة طيف الرنين النووي المغناطيسي(NMR) .



الشكل II. 6: تمثيل a لتأثير المجال مغناطيسي الخارجي على فارق الطاقة بين المستويات، b.تأثُّر النواة بالمجال B_0، c.حالة الإثارة والإسترخاء للنواة.

وتعطي قيمة التردد اللازم للرنين المغناطيسي الخارجي B_0 بعلاقة لامور(Larmor) [12]:

$$V=\frac{\gamma}{2\pi}\times B_0 \quad \text{.....(3.II)}$$

حيث:

V: العدد الموجي(Hz)

γ : نسبة مغناطيسية دورانية($Hz.T^{-1}$)

B_0: شدّة المجال المغناطيسي الخارجي (T).

II.2.3.1.طيف الرّنين النّووي المغناطيسي:

طيف الرنين النووي المغناطيسي عبارةٌ عن رسمٍ بيانيّ لشدّة الإشارات مقابلَ المجال المغناطيسي أو التردّد .حيث أنّ لكلّ نواة ترددات رنين خاصة بها، لذلك نجد أن الأجهزة تركز على دراسة نوع واحد من الأنوية، والطّيف المتحصَّل عليه يكون خاصّا بنوعٍ واحدٍ فقط من الأنوية.

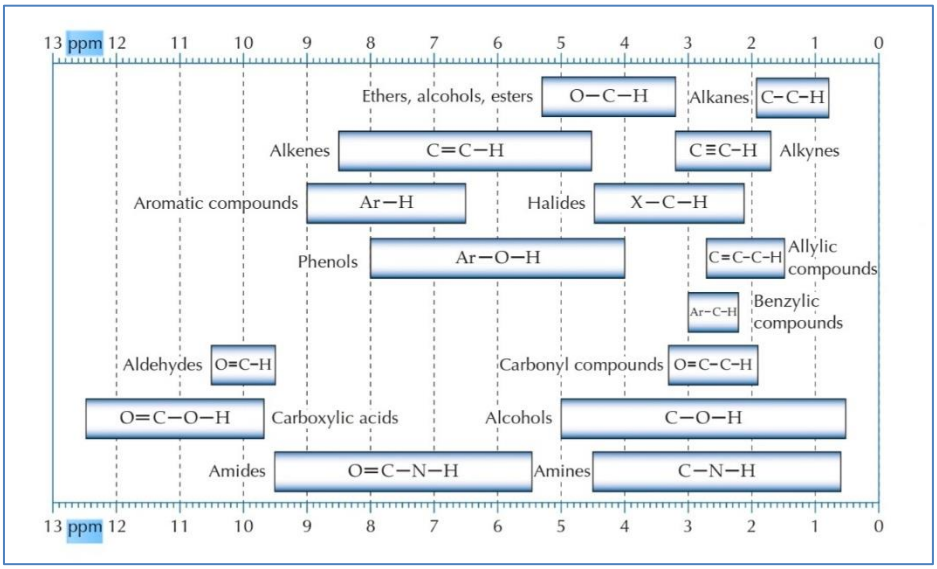
في طيف الرنين النووي المغناطيسي يختلف موضع ومظهر وشدة الإشارة حسب اختلاف البيئات التركيبة للنواة المدروسة في الجزيء، لذلك يكون الطيف عبارة عن مجموعة من الاشارات ذات الإنزياحات المختلفة.

- **الإزاحة الكيميائيّة: (Chemical Shift)** تُعرّف الإزاحة الكيميائية بأنها إنزياح لتردّد الرّنين (الإشارة) مقارنة بالتردّد الذي يُمكن تسجيله لنفس النّواة في الفراغ. حيث أن الإزاحة تكون بسبب نقص الحجب عن النواة عند إرتباطها بمجموعات ساحبة لكثافتها الإلكترونية، ونظرا للحساسية الكبيرة لتردّدات الرّنين يُضاف إلى العينة المدروسة معيار داخلي، يتمّ من خلاله حساب الإزاحة الكيميائيّة بالنّسبة إليه . عادة ما يتمّ اختيار(TMS)كمعيار داخلي، ويعبّر عن النّسبة المتحصَّل عليها بالرمز σ ووحدّته (ppm) .
- **العوامل المؤثرة على الإزاحة الكيميائية:** يوجد عدة عوامل يمكنها أن تؤثر على الإزاحة الكيميائية، منها:
  - أنواع الروابط والكثافة الإلكترونية المجاورة للنواة المدروسة.
  - نوع الروابط الكيميائية.
  - شدة المجال المغناطيسي الخارجي B_0 [7، 12] .

II.3.3.1.التّحليل النّوعي لطيف أشعة الرنين النووي المغناطيسي (NMR):

يمكن تحليل طيف الرنين النووي المغناطيسي والتعرف على البنية الجزيئة للمركب المجهول من خلال مقارنة إنزياحات الطيف المتحصَّل عليه بأطياف المركبات المدروسة سابقا .

- **الإزاحة الكيميائية للهيدروجين ^1H** : يمثل (**الشكل II.7**). الإزاحات الكيميائية لنواة الهيدروجين، وذلك باستعمال (TMS) كمرجع و($CDCl_3$)كمذيب .حيث يُمكن من خلال الإشارات المتحصل عليها من طيف الرنين النووي المغناطيسي لنواة الهيدروجين التعرّف على المجموعات الوظيفية وبيئاتها المرتبطة بها.

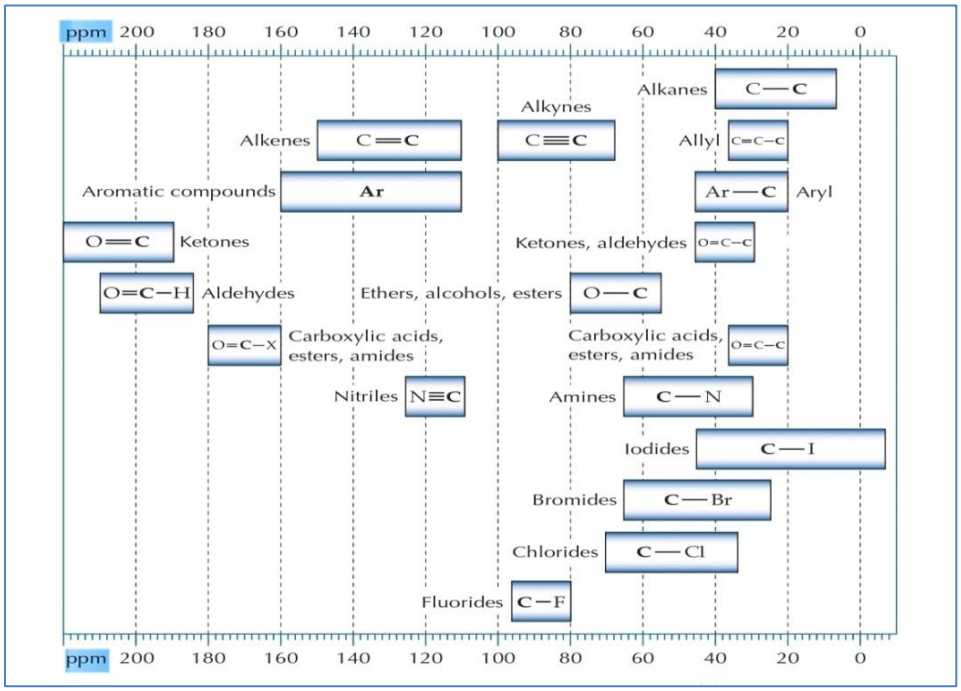


الشكل II. 7: الإزاحات الكيميائيّة لذرّة الهيدروجين ^{1}H .

- **الإزاحة الكيميائيّة للكربون^{13}C** :

يمثل (**الشكل II.8**) الإزاحات الكيميائية لنواة الكربون، وذلك باستعمال(TMS) كمرجع و($CDCl_3$)كمذيب.

حيث يُمكن من خلال الإشارات المتحصل عليها من طيف الرنين النووي المغناطيسي لذرة الكربون التعرّف على البنية الهيكلية للجزيء[7].



الشكل II. 8: الإزاحات الكيميائية لذرّة الكربون ^{13}C .

II.2.الطرق الكهروكيميائية (Electrochemical Methods):

تمهيد:

الكهروكيمياء علمٌ يهتمّ بدراسة التغيّرات الكيميائيّة التي تحدث تحت تأثير الظّواهر الكهربائيّة[17]، ذلك لاعتمادها على تفاعلات أكسدة-إرجاع، تتمّ خلالها حركةٌ للإلكترونات، والتي هي أساس الظّواهر الكهربائيّة القابلة للقياس[18].

يشمل التّحليل الكهروكيميائي عدّة تقنيات، وذلك حسب الخاصية الفيزيائيّة المقاسة، منها الطريقة الجهديّة، التوصيلية، والفولتامترية وغيرها[19].

تعتمد التّقنية الفولتامترية على تطبيق جهود متغيّرة على قطب العمل وقياس شدّة التيّار النّاتج . النتائج المتحصَّل عليها تعطي معلومات مهمّة حول نوع وحركية التفاعلات الكهروكيميائيّة الحاصلة[20]. نستعرض فيما يلي إحدى الطّرق التحليلية بالتقنيّة الفولتامترية.

II.1.2.الفولتامتري الحلقي: (Cyclic Voltammetry):

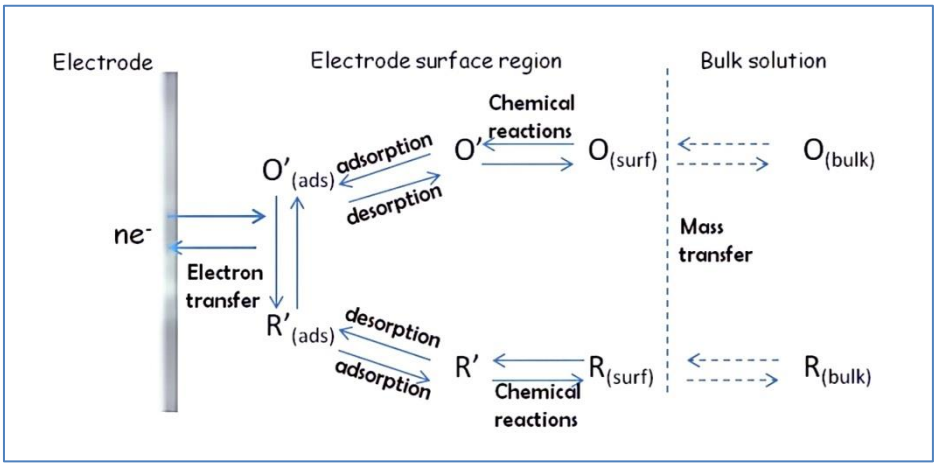
الفولتامتري الحلقي أحد أكثرِ تقنيات التحليل الكهروكيميائي شيوعا، ليس فقط للكيميائيين الكهربائيين، ولكن أيضا للباحثين في المجالات الأخرى، لقدرتها على توفير معلومات مهمة حول التفاعلات الكيميائية[21].

تعتمد تقنية الفولتامتري الحلقي على مسح جهد كهربائي متغيّر بمعدّلٍ ثابتٍ ثم عكسه على مجال محدّد مسبقا، يتم خلال هذا المسح تسجيل شدّة التيار[22]، حيث أن التيّار الكلي يتأثر بما يلي:

- ❖ إنتقال الإلكترونات(Electron transfer) : يتم هذا النوع من الإنتقالات على مستوى سطح قطب العمل.
- ❖ إنتقال المادّة (Mass transfer) : تنتقل المادة في المحلول وفق الطرق الآتية:
- الهجرة(Migration) : وتكون نتيجة قوة كهروستاتيكية ناتجة عن فصل الشحنات الكهربائية على أقطاب الخلية .حيث يمكن تحييدها من خلال اضافة إلكتروليت.
- الإنتشار (Diffusion): حيث يكون انتقال المادّة في المحلول وفق التدرّج في التّركيز (من الأكثر تركيزًا إلى الأقلّ تركيزا) بحركة تلقائيّة.
- الحملُ الحراري(Convection): يكون الانتقال في هذه الحالة عبر حركة فيزيائية كالتّحريك أو الدوران أو تدرّج في الكثافة نتيجة تغيّر درجة الحرارة.

- التفاعلات الكيميائيّة: يمكن أن تحدث تفاعلات كيميائية قبل إنتقال الإلكترون أو بعده.
- تفاعلات السّطح :كما يمكن أن تحدث تفاعلات على مستوى سطح قطب العمل مثل الإدمصاص أو الترسيب.

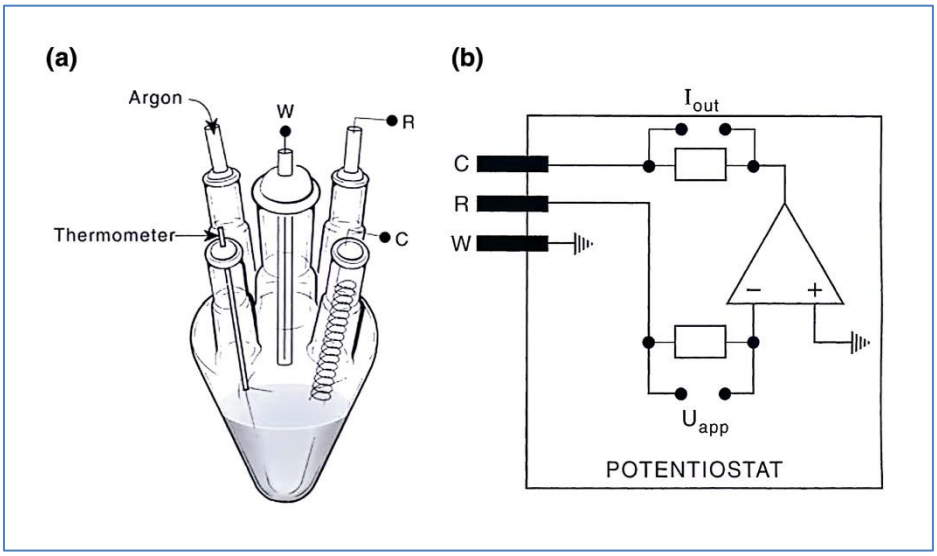
حيث يمثل (**الشكل II.9**) إنتقال كل من الإلكترونات والشحنة والتفاعلات الممكنة على مستوى سطح قطب العمل داخل خلية الفولتامتري الحلقي[23، 24].



الشكل II. 9 :إنتقال الإلكترون والشحنة والتفاعلات الممكنة على مستوى سطح قطب العمل.

II.1.1.2.الخليّة الفولتامترية:

من أجل التّحليل الفولتامتري (CV) تُستخدم عادة الخلية الكهروكيميائية (**الشكل II.10.a**)، وهي خليّة لها ثلاثة أقطاب جميعها تكون مغمورة في المحلول ومتصلة بمقياس جهد، حيث يسمح منظم الجهد (**الشكل II.10.b**) بالتّحكّم في فرق الجهد بين القطب المرجعي وقطب العمل[25]. يتمّ على مستوى الخلية جميع الظواهر الكهروكيميائيّة .حيث تتكون خلية الفولتامتري الحلقي بشكل أساسي من:



الشكل II. 10:مخطّط يوضح a.خلية فولتامترية ثلاثية الأقطاب، b.الدارة الكهربائية للفولتامتري.

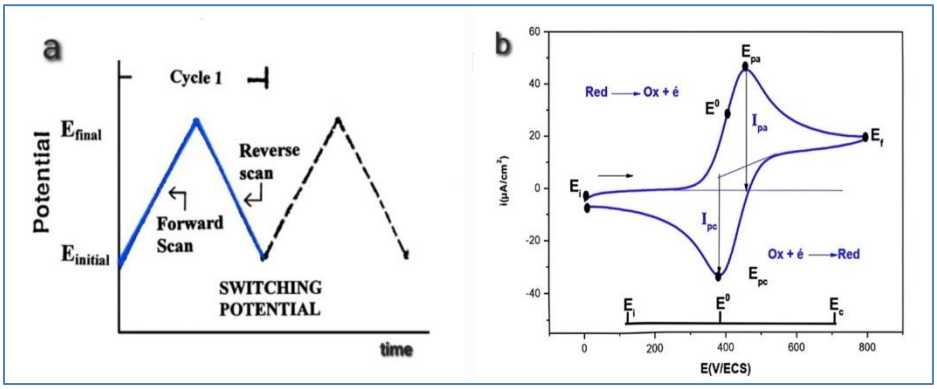
- **المذيب:** من أجل اختيار مذيب مناسب يجب مراعاة عدّة عوامل، أهمها:
  - التوصيل الكهربائي للمذيب.
  - قابليّة ذوبان العينة والإلكتروليت فيه.
  - التفاعلات الجانبية معه.
- **الكهروليت :** وهو عبارة عن شوارد تتمّ إضافتها للمحلول من أجل زيادة الناقلية الكهربائية في خلية القياس، إذ يجب أن يكونَ غير فعال لا كيميائيا ولا كهربائيا في مجال الدراسة، كما تهدف إضافته إلى تقليل تأثير هجرة الشّوارد إلى الحد الأدنى[26].
- **الأقطاب**: تتكون خلية الفولتامترية من ثلاثة أقطاب:
  - قُطبُ العمل(Working Electrode) : تتمّ على مستوى سطحه تفاعلات الأكسدة أو الإرجاع، يوجد عدة أنواع منها: كقطب الكربون الزجاجي، قطب الزئبق، الجرافيت...
  - القطب المرجعي (Reference Electrode): يوفّر قيمة مرجعيّة ثابتة لقياس الجهد في الخليّة، يمكن أنْ يكون من الكالومال المشبّع (SCE)، كلوريد الفضّة(Ag/AgCl) ، أو غيرِها.
  - القطبُ المساعد(Audllary Electrode): يعمل على غلق الدّارة في الخليّة، يمكن أنْ يكون من البلاتين.

يُمكن للخليّة أنْ يكونَ لها مداخل أخرى غير تلك المخصّصة للأقطاب، وذلك من أجل تحقيق أغراض أخرى مختلفة كقياس درجة الحرارة أو تحييد الأكسجين أو غيرها[27].

II.2.1.2. تحليل منحنى فولتاموغرام الحلقي:

II.1.2.1.2. الفولتاموغرام الحلقي (Cyclic Voltammogram):

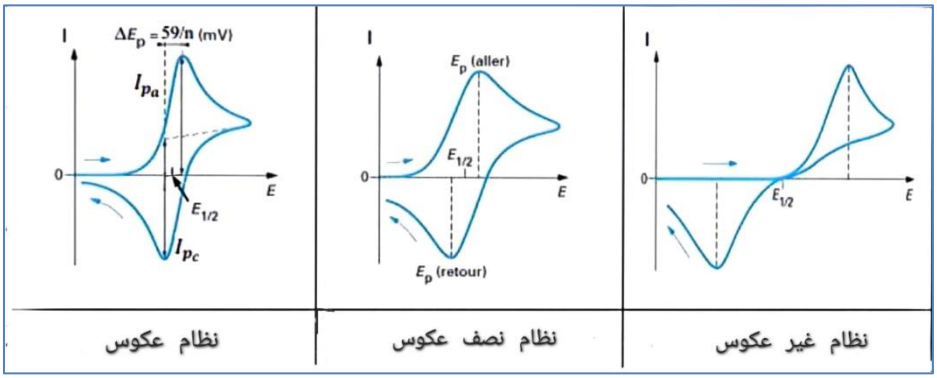
الفولتاموغرام الحلقي هو المنحنى المتحصَّلُ عليه من تسجيل شدّة التيّار بدلالة تغيّر جهد القطب خطيّا مع مرور الزمن (**الشكل II.11**)، حيث يكون المسح بين قيمتين، وينعكس عندما يصل الجهد إلى E_f ويعود إلى E_i، يشكّل ذلك دورةً واحدةً في جهاز الفولتامتري الحلقي. عادة ما يكون الجهد الإبتدائي E_i هو الجهد الذي لا يكون فيه نشاط كهروكيميائي، و E_f هو الجهد الذي يتم فيه التحكّم في انتقال الكتلة. حيث أن النتائج المتحصل عليها المتمثلة في الفولتاموغرام الحلقي ذات سمات مميزة لآلية التفاعل والظروف الحركية التي تمت فيها التفاعلات الكهروكيميائية، مما يجعل من هذه التقنية مناسبة لدراسة مركب جديد صنع لأول مرة[21].



الشكل II. 11: مخطط يبين a.جهد القطب الدوري، b.فولتاموغرام.

II.2.2.1.2. أنواع الأنظمة الكهروكيميائيّة والخصائص المميّزة لها:

يوجد ثلاث أنواع من الأنظمة الكهروكيميائية (**الشكل II.12**).



الشكل II. 12 :المنحنيات الفولتامتريّة للأنظمة الكهروكيميائية.

- **النظام العكوس (Reversible Systems):**

يسمى هذا النظام كذلك بنظام نيرنيست (Nernest)، تكون فيه سرعة انتقال الإلكترونات كبيرة جدا على مستوى سطح قطب العمل مقارنة بسرعة انتقال المادة، حيث أن أهم العلاقات التي يخضع النظام العكوس هي:

- الجهد القياسي: يعطى بالعلاقة التالية

$$Ep = Ep/2 + 0.029/n \quad \text{.....(4.II)}$$

- فرق الجهد بين ذروتي الأكسدة والإرجاع: يعطى بالعلاقة التالية

$$\Delta Ep = Ep_a - Ep_c = 0.059/n \quad \text{.....(5.II)}$$

- شدّة التيّار: تعطى بمعادلة راندلز-سيفتشيك (Randel-Sevcik) ، وذلك عند درجة حرارة $25^{\circ}C$

$$Ip = 2.69\times10^{5}\times(n)^{3/2}\times A\times(D)^{1/2}\times C\times(V)^{1/2} \quad \text{.....(6.II)}$$

حيثُ:

Ip: شدّة تيّار (A/cm^2) .

n: عدد الإجمالي للإلكترونات المتبادلة.

A: مساحة سطح قطب العمل (cm^2).

D: معامل الانتشار (cm^2/s).

V: سرعة المسح(V/s) .

C: تركيز المحلول(mol/l) .

في النّظام العكوس تتناسب شدّة التّيار(Ip) خطيّا مع الجذر التربيعي لسرعة المسح ($\sqrt{V}$)، ومن ذلك يمكن الحكم عليه بأنّ السّرعة المتحكّمة في انتقال المادة هي ظاهرة الانتشار.

- العلاقة بين شدتي التيار المصعدي والمهبطي: تعطى بالعلاقة التالية

$$|Ip_a/Ip_c|=1 \quad \text{.....(7.II)}$$

إذا كانت هذه النّسبة مخالفة للوحدة، يشير ذلك إلى وجود تعقيدات حركية أخرى كالتفاعلات الكيميائية والامتزاز على مستوى سطح قطب العمل.

- **النظام شبه العكوس(Quasi-Reversible Systems)**:

في النظام شبه العكوس، يتم التحكم في شدّة التيّار بكلّ من نقل الشحنة ونقل المادة، ويُعبر عنه بالعلاقة:

$$Ip=2.69\times10^5\times(n)^{3/2}\times A\times(D)^{1/2}\times C\times Ks\times(V)^{1/2} \quad \text{.....(8.II)}$$

K_S: ثابت السرعة.

هذه العلاقة الرياضية تمّ تطويرها من طرف العالمين ماتسودا وأياب، في هذا النّظام العلاقة $Ip=f(\sqrt{V})$ غير خطيّة .

- **النظام غير العكوس(Irreversible Systems)** :

النظام غير العكوس هو نظام بطيء لأنّ سرعة انتقال الإلكترونات فيه تكون بطيئة جدًّا.حيث يتمّ التّعبير عن شدّة التّيار بالمعادلة الآتية[21، 28]:

$$Ip=2.69\times10^5\times(n)^{3/2}\times A\times(D)^{1/2}\times C\times Ks\times\alpha\times(V)^{1/2} \quad \text{.....(9.II)}$$

α: مُعامل التحوّل.

II.3.1.2. تطبيقات تقنية الفولتامتري الحلقي:

أُستخدمت التّقنيات الكهروكيميائيّة في العديد منَ المجالات، منها:

- الاستشعار الكيميائي والكيميائي الحيوي: كأجهزة استشعار الجلوكوز وأجهزة الكشف عن الغازات وأجهزة قياس الأسّ الهيدروجيني pH .
- التطبيقات التكنولوجية: الطلاء الكهربائي وشاشات العرض اللّونية
- تخزين الطاقة: الخلايا الشمسية والبطّاريات [29].
- التّطبيقات البيئية: كالكشف عن المعادن في النّفايات السائلة.
- التصنيع الكيميائي للمواد :مثل صناعة البوليمرات [30].

قائمة المراجع:

- **العربية:**

[3]الحيدري، عبد المحسن. (2006). *التحليل الكيميائي الآلي*. دار ابن الهيثم للطباعة والنشر والتوزيع، بغداد.

[5]بانويل، كولن وماكاش، أليان. *مبادئ التحليل الطيفي الجزيئي*(ترجم من طرف الأزهري عباس).[الجزء الثاني].

[6]محرم، محمد وربيع، سميرة. *(2003)أساسيات وتطبيقات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية*. دار النشر للجامعات.

[8]مجوه، عادل والخليوي، تركي. (2010). *تجارب في التحليل الآلي*. جامعة الملك سعود للنشر.

[11]عبد اللطيف، منذر. (2018). *مبادئ التحليل الطيفي*.

[17]واصل، محمد. (2004). *الكيمياء الحركية والكهربائية*. دار النشر للجامعات، مصر.

[19]الغامدي، أحمد بن حامد. *طرق التحليل الكهروكيميائي*.

- **الأجنبية:**

[1] National Center for Optics and Photonics Educaton. (2008). *Basics of Spectroscopy*. University of Central Florida**.**

[2]Penner، M. H. (2017). *Basic principles of spectroscopy*. Food analysis، 79-88.

[4]Akash، M. S. H.، & Rehman، K. (2020). *Essentials of pharmaceutical analysis* (pp. 167-174). Singapore:: Springer.

[7]Mohrig، J. R.، Alberg، D. G.، & Hofmeister، G. E. (2014). *Laboratory techniques in organic chemistry*. WH Freeman and Company.

[9]Rocha، F. S.، Gomes، A. J.، Lunardi، C. N.، Kaliaguine، S.، & Patience، G. S. (2018). *Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis*. The Canadian Journal of Chemical Engineering، 96(12)، 2512-2517.

[10]Penner، M. H. (2017). *Ultraviolet، visible، and fluorescence spectroscopy.* Food analysis، 89-106.

[12]Rouessac، F.، & Rouessac، A. (2004). *Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes 6e édition.*

[13]Hsu، C. P. S. (1997). *Infrared spectroscopy*. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry، 249.

[14]Ng، L. M.، & Simmons، R. (1999). *Infrared spectroscopy*. Analytical chemistry، 71(12)، 343-350.

[15]Stuart، B. (2000). *Infrared spectroscopy.* Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology.

[16]Rhodes، C. J. (2017). *Magnetic resonance spectroscopy*. Science progress، 100(3)، 241-292.

[18]Torriero، A. A. (2015). *Electrochemistry in ionic liquids (Vol. 1، p. 1).* Cham، Switzerland: Springer.

[20]Saito، Y.، & Kikuchi، T. (Eds.). (2013). *Voltammetry: Theory، types and applications*. Nova Science Publishers، Incorporated.

[21]Zoski، C. G. (Ed.). (2007). *Handbook of electrochemistry*. Elsevier.

[22]Gosser، D. K. (1993). *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms (Vol. 43).* New York: VCH.

[23]Bard، A. J.، Faulkner، L. R.، & White، H. S. (2000). *Electrochemical methods: fundamentals and applications.* John Wiley & Sons.

[24]Joseph، W. (2000). *Analytical electrochemistry.*

[25]Scholz، F. (2010). *Electroanalytical methods (Vol. 1).* Berlin: Springer.

[26]Gosser، D. K. (1993). *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms (Vol. 43*). New York: VCH.

[27] Wang، Joseph. (2001). *analytical Electrochemistry (second edition)*. Wiley-VCH.

[28] Neghmouche، N. S. (2021). *Synthèse et étude du comportement électrochimique des composés polymériques et non polymériques* (Doctoral dissertation، Université Frères Mentouri-Constantine 1).

[29]Compton، R. G.، Kätelhön، E.، Ward، K. R.، & Laborda، E. (2014). *Understanding voltammetry: simulation of electrode processes.*

[30]Pandey، R. K. *Associate Professor*، Department of Chemistry MGCU.

الفصل الثالث

تقدير الفعالية المضادة للبكتيريا

III. تقدير الفعالية المضادة للبكتيريا

البكتيريا كائنات حية دقيقة، تتميز بقدرتها على العيش في بيئات مختلفة كالتربة والمياه وحتى داخل الكائن الحي (النبات والحيوان والإنسان)، إذ أن لها أثر كبير في جميع جوانب الحياة.

لقد تم رصد البكتيريا أول مرة من طرف العالم أنطوني ف.ل(Antonie V.L) سنة 1676 واصفا إياها بالحيوانات الدقيقة، وذلك باستخدام مجهر بسيط، ليطلق عليها كريستيان ج.إ (Christian G.E) فيما بعد اسم "بكتيريا" سنة 1859. كما اكتشف العالم لويس باستور (Louis Pasteur) أن التخمر ناتج عن نمو الكائنات الدقيقة وليس ذاتي المنشأ. أما رائد علم الأحياء الدقيقة روبرت كوخ (Robert Koch) بين أن البكتيريا تسبب المرض كالكوليرا والسل. رغم ذلك، فقد أثبت العلم الحديث أن للبكتيريا دور مهم، وأن دراستها تؤدي إلى فهم ومواجهة التحديات الصحية والبيئية والصناعية المختلفة[1، 2].

III.1.تعريف البكتيريا:

البكتيريا كائنات دقيقة وحيدة الخلية بدائية النواة[3]، ذات حجم صغير جدا حيث يقدر طولها بالميكرومتر لها أشكال مختلفة (كروية أو عصوية أو حلزونية)، تتحمل البكتيريا الظروف القاسية كنقص التغذية والهواء والجفاف ودرجات الحرارة المنخفضة جدا أو المرتفعة جدا، لكن عندما تتحسن ظروفها المحيطة بها يمكنها أن تنمو وتتكاثر، ومن أجل الحفاظ على حياتها تظهر سلوكيات حسب بيئاتها المختلفة مثل الحركة أو العيش في مستعمرات أو إفراز مواد كيميائية أو التوهج البيولوجي. كما نجد منها الضارة المسببة للأمراض والنافعة ذات الدور الحيوي المهم[4، 5].

III.2.البنية الخلوية للبكتيريا:

البكتيريا لها تركيب خلوي متطور للغاية هو المسؤول عن خصائصها العديدة، حيث أن للبكتيريا مكونات مشتركة بين جميع أنواعها، ومكونات أخرى تختلف من بكتيريا إلى أخرى **(الشكل III.1)**.

❖ **المكونات الخلوية المشتركة:**

- **الجدار الخلوي (Cell wall)**: يوفر الجدار الخلوي الحماية للخلية من الصدمات الخارجية والضغوط الداخلية، حيث يوجد نوعان أساسيان من الأغشية الخلوية، هما:

  - **النوع الأول**: جدار خلوي بطبقة ببتيدوجليكان سميكة، يمنحها خصائص مميزة تسمح بالتصاق الصبغة البنفسجية عليه حتى بعد غسلها. وتصنف هذه البكتيريا بالبكتيريا إيجابية الجرام.

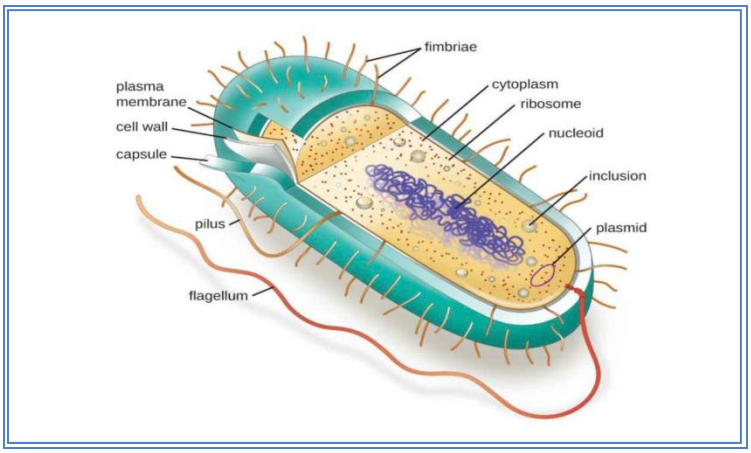
  - **النوع الثاني**: يتميز الجدار الخلوي في هذا النوع أنه ذو طبقة رقيقة من الببتيدوجليكان وتصنف بأنها سالبة الجرام لأنها تفقد اللون البنفسجي وتمتص الصبغة المضادة فتظهر باللون الأحمر.

- **الغشاء البلازم(Plasma membrane)** : وهو عبارة عن غشاء يحيط بمكونات الخلية، له عدة أدوار مهمة كالأكسدة التنفسية والنفاذية الإنتقائية والإنقسام الخلوي والتركيب الضوئي.

- **الهيولى(Cytoplasm)** : وهي عبارة عن سائل رغوي ذوpH معتدل يحتوي على عدة عناصر منها الريبوزومات والمادة الوراثية.

- **المادة الوراثية (Nucleoid)**: البكتيريا بدائية النواة كما اسلفنا الذكر، لذلك فإن مادتها الوراثية أو الكروموزوم متواجد في الهيولى وليس لها غشاء يفصلها مثل حقيقيات النوى[6،5].

أما المكونات المختلفة قد نجد في البكتيريا بذور أو أسواط أو حافظ للمغذيات أو غيرها[1].



الشكل III. 1: رسم تخطيطي يوضح بنية البكتيريا.

III.3.تسمية البكتيريا:

يتم تسمية جميع الأنواع البيولوجية باللغة اللاتينية، حيث أن اسم البكتيريا يتكون من جزأين:

- **الاسم الأول:** يعبر عن الجنس، وقد يحمل شكل أو اسم مكتشف البكتيريا مثل Staphylococcus أو E.Coli.
- **الاسم الثاني:** ويكون عبارة عن وصف خاص بالنوع، وقد يشير إلى لون البكتيريا أو المرض الذي تسببه مثل: Staphylococcus أو Cholerqe[3،1].

III.4.التمثيل الغذائي للبكتيريا:

للبكتيريا أنواع مختلفة من التمثيل الغذائي، وتصنف وفق ثلاث معايير أساسية، هي:

- **مصدر الكربون:**
  - **ذاتية التغذية:** يتم الحصول على الكربون من CO_2 .
  - **غير ذاتية التغذية:** حيث تعتمد في الحصول على الكربون على المركبات العضوية.
- **مصدر الطاقة المستخدمة في النمو:**
  - **ضوئية:** وذلك من خلال استخدام الضوء لإنتاج الطاقة اللازمة لها مثل البكتيريا الزرقاء.
  - **المواد الكيميائية:** حيث أن هذا الصنف من البكتيريا يعتمد على استخدام المواد الكيميائية من أجل الحصول على الطاقة مثل أغلب البكتيريا.
- **المانح الإلكتروني:**
  - **هوائي:** وذلك باستخدام أكسجين الهواء كمصدر إلكتروني لها.
  - **لا هوائي:** الأكسجين غير مهم بالنسبة لهذه البكتيريا وتستخدم مركبات غير عضوية أخرى كمصدر لها للإلكترونات مثل: النترات أو الكبريتات أو ثاني أكسيد الكربون[5].

III.5.أهمية البكتيريا:

- **الأهمية الغذائية:** منذ آلاف السنين استخدمت البكتيريا في تحضير الأطعمة المخمرة مثل الجبن والخل.
- **التنقية البيئية ومعالجة المخلفات:** وذلك من خلال قدرتها على تحليل المركبات العضوية يجعل منها مفيدة للغاية في معالجة مياه الصرف الصحي والتخلص من النفايات .
- **التصنيع الكيمياء:** البكتيريا المعدلة وراثيا لها دور كبير في الإنتاج الصناعي للمواد الكيميائية المهمة مثل المذيبات، والأحماض العضوية، والإنزيمات. كما أن البكتيريا ضرورية من أجل صناعة مواد نقية تستخدم في الأدوية والمبيدات الزراعية.
- **علم الأحياء:** تعد البكتيريا ذات أهمية كبيرة في العديد من المجالات العلمية بسبب قدرتها على النمو السريع وسهولة إجراء التعديلات على بنيتها بما يتوافق مع استعمالها، حيث تستخدم البكتيريا المعدلة لإنتاج البروتينات العلاجية مثل الأنسولين والأجسام المضادة[5].

III.6.البكتيريا المستعملة في الدراسة:

في دراسة الفعالية البيولوجية في هذه المذكرة تم استخدام أربع أنواع من البكتيريا، ذات تصنيفات مختلفة، وهي:

III.1.6.بكتيريا الإشريكية القولونية Escherichia Coli:

هذا النوع من البكتيريا متواجد على مستوى الجهاز الهضمي للإنسان، وهي ذات شكل عَصوي سالبة الجرام، تؤدي الإصابة بها إلى العديد من الأمراض مثل: أمراض الجهاز التنفسي، إلتهاب الزائدة الدودية، وإلتهاب القلب مما يتسبب في إرتفاع درجة الحرارة عند إنتشارها في الدم .(**الشكل III.2.a**)

III.2.6.بكتيريا الجراثيم العصوية Bacillus Subtilis:

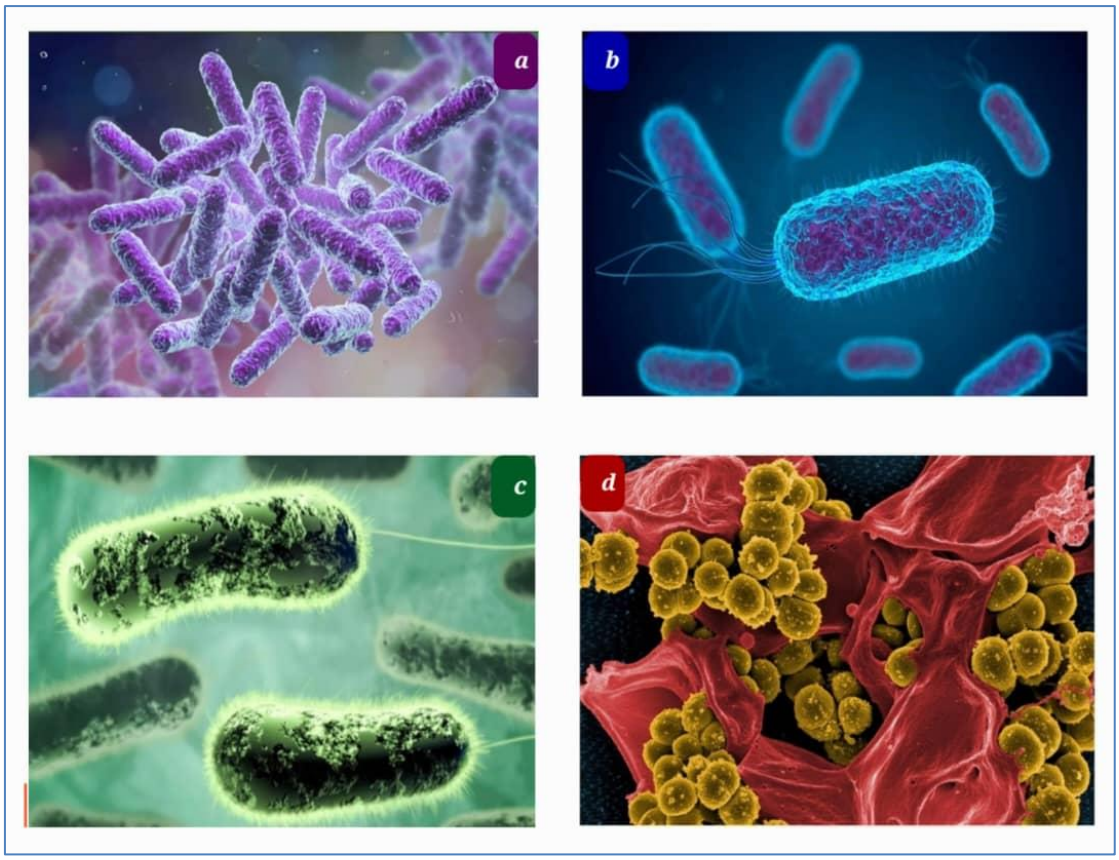
وهي بكتيريا موجبة الجرام ذات شكل عصوي، لها قدرة فريدة على التكيف في أوساط مختلفة تمكنها من البقاء على قيد الحياة في بيئات ذات ظروف قاسية، وهي من النوع غير المسبب للمرض. (**الشكل III.2.b**).

III.3.6.بكتيريا الزائفة النخامية Pseudomonas Aeruginosa:

وهي بكتيريا عصوية الشكل ولها أسواط طرفية، من نوع موجب الجرام، تعتبر من أقوى أنواع البكتيريا المقاومة طبيعيا لمعظم المضادات الحيوية، تتواجد في التربة أو الماء أو الجهاز الهضمي للإنسان، وهي من النوع المسبب للمرض مثل: تعفن العين، وتصيب الرئة والسحايا . (**الشكل III.2.c**).

III.4.6.بكتيريا العنقودية الذهبية Staphylococcus Aureus:

تتميز هذه البكتيريا بلون أصفر براق، ذات شكل كروي تتجمع على شكل عناقيد، وهي موجبة الجرام، يمكنها أن تتواجد في جلد أو أمعاء أو على وجه الإنسان، كما أن هذه البكتيريا من النوع المسبب للمرض كالإلتهابات الجلدية الخطيرة وإلتهاب الرئة وتسمم الدم (**الشكل III.2.d**).



الشكل III. 2: صور بالمجهر الإلكتروني للبكتيريا:a. E. Coli ، B.Subtilis.b ، P. Aeruginosa.c، d S. Aureus.

يمثل تصنيف البكتيريا المستعملة في الدراسة[1، 7، 8، 9، 10] (**الجدول III.1**).

الجدول III. 1: تصنيف البكتيريا المستعملة في الدراسة .

النوع	Escherichia Coli	Bacillus Subtilis	Pseudomonas Aeruginosa	Staphylococcus Aureus
المملكة	Bacteria	Bacteria	Bacteria	Bacteria
الشعبة	Proteobactérie	Firmicutes	Pseudomonabactéries	Firmicutes
القسم	Gammaproteobacteria		Gammaproteobacteria	Bacilli
الرتبة	Enterobacteriales	Bacillales	Enterobacteriales	Bacillales
العائلة	Enterobacteriaceae	Bacillaceae	Enterobacteriaceae	Staphylococcaceae
الصنف	Escherichia	Bacillus	Pseudomonas	Staphylococcus

III.7.المضادات الحيوية:

III.7.1.تعريف المضادات الحيوية:

هي عبارة عن جزيئات صغيرة تنتج عادة من البكتيريا أو الفطريات المخصصة لهذا الغرض، تعمل على تثبيط العمليات الحيوية للكائنات الدقيقة المتواجدة في الكائن الحي الذي يتم علاجه و ذلك بتراكيز منخفضة دون الإضرار به، عن طريق قتل البكتيريا أو تثبيط نموها[11، 12، 13].

III.7.2.مصدر المضادات الحيوية:

المضادات الحيوية يمكن أن تكون ذات مصدر:

طبيعي: تصنعها الكائنات الحية الدقيقة البكتيريا أو الفطريات مثل البنسلين.

شبه إصطناعي: وهي مركبات طبيعية معدلة كيميائيا مثل الميثيسيلين.

إصطناعي: وتكون المركبات مصنعة بالكامل[13].

III.7.3.تصنيف المضادات الحيوية:

تصنف المضادات الحيوية حسب بنيتها الكيميائية إلى العديد من الأنواع منها:

ß–Lactams: هذا النوع من المضادات الحيوية نشط جدا، يحتوي على بنية مشابهة لجدار البكتيريا تعمل على تعطيل الإنزيمات المؤدية إلى تصنيع الجدار مما يؤدي إلى إنفجار البكتيريا وموتها. يوجد أربع فئات في هذا النوع الكيميائي من

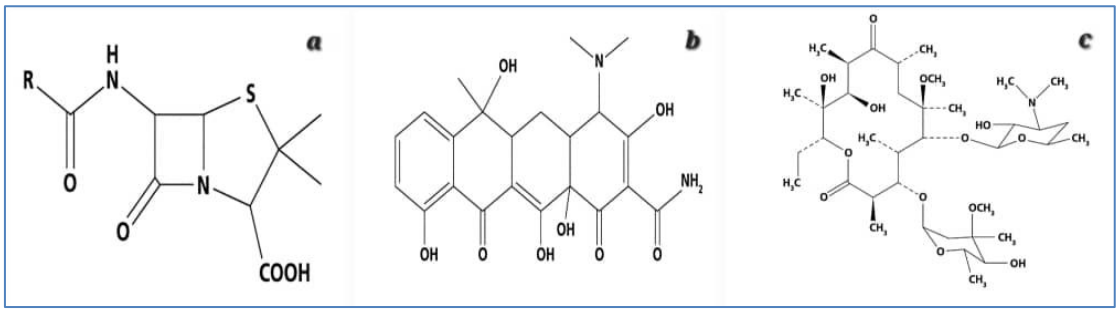
المضادات الحيوية، وهي: penicillins، cephalosporins، carbapenems، وmonbactams (**الشكل III.3.a**).

Tetracylines: لهذه المضادات الحيوية بنية رباعية الحلقات (**الشكل III.3.b**)، تعمل على منع الخلايا البكتيرية من صنع البروتينات مما يؤدي إلى إيقاف نموها وتوقف انقسامها، مما يتيح الوقت للجهاز المناعي تدمير هذه البكتيريا، من أمثلة ذلك: Tetracycline وoxytetracycline .

Aminoglycosides: وهي مجموعة من المضادات الحيوية التي تحتوي على سكريات مرتبطة بمجموعات أمينية، ومن تركيبتها الكيميائية أخذت اسمها. هذا النوع من المضادات الحيوية يعمل على تشويه البروتينات المصنعة من طرف البكتيريا غالبا ما يؤدي إلى موتها، وتشمل:streptomycin، gentamicin، وkanamycin.

Macrolides: تمثل هي الأخرى نوع مهم من المضادات الحيوية، لها بنية حلقية كبيرة الشكل، تعمل على منع البكتيريا من تصنيع البروتين مثل: Clarithromycin (**الشكل III.3.c**).

Quinolones: هذه الفئة من المضادات الحيوي تعمل على تجزئة المادة الوراثية وتمنعها من ترميم نفسها، مما يؤدي إلى موت البكتيريا، وتشمل: naladixic acid، ciprofloxacin، levofloxacin، وgatifloxacin[10، 13].



الشكل III. 3: الصيغة الجزئية للمضادات الحيوية.

III.8.المقاومة البكتيرية للمضادات الحيوية:

المقاومة البكتيرية ظهرت مباشرة بعد استخدام المضادات الحيوية للعلاج ضد الأمراض المعدية، مما شكل خطرا على المرضى وتحديا للباحثين لإيجاد الحلول الفعالة. وهي تعني قدرة الكائنات الحية الدقيقة بما فيها البكتيريا على مقاومة دواء كان فعالا في السابق. قد تكون هذه المقاومة طبيعية أو مكتسبة من أجل التكيف مع بيئاتها المتغيرة، وتنتشر بانتقال الجينات المتحولة المقاومة للمضادات الحيوية عن طريق النمو والتكاثر[1، 15، 16].

- **آليات المقاومة للمضادات الحيوية:**
  - منع البكتيريا من امتصاص المضاد الحيوي مما يمنع دخوله إلى الخلية.
  - تغيير البكتيريا للمستقبلات المستهدفة من طرف المضاد الحيوي.
  - تحويل المضاد الحيوي إلى طبيعة غير فعالة بواسطة إنزيمات تفرزها البكتيريا.
  - طرد المضاد الحيوي خارج الخلية[17].

III.9.طرق تقييم نشاط المضادات الحيوية:

III.1.9.طريقة الإنتشار:

وهي تقنية شائعة من أجل اختبار حساسية البكتيريا للمضادات الحيوية، حيث أنها تعتمد على وضع أقراص أو أبار تكون مشبعة بالمضاد الحيوي على سطح الآجار المحتوي على البكتيريا، ومن ثم قياس قطر المنطقة التي تم فيها القضاء على البكتيريا أو تثبيط نموها.

III.2.9.طريقة التخفيف:

تعتمد هذه التقنية على التخفيف المتدرج للعامل المضاد للبكتيريا في وسط النمو، وتهدف إلى تحديد التركيز الأدنى CMI المثبط لنمو الكائنات الحية الدقيقة.

III.3.9.كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC–التحليل البيولوجي:

وهي تقنية مستخدمة لاكتشاف المركبات المضادة للكائنات الحية الدقيقة (بكتيريا أو فطريات) في المستخلصات العضوية مثل المستخلصات النباتية، وذلك عبر دمج طرق الكشف البيولوجية والكيميائية، حيث عندما تنتقل المركبات المضادة للبكتيريا من الكروماتوغرافيا إلى طبق الآجار الملقح بالبكتيريا يتم الكشف عن فعاليتها من خلال مناطق تثبيط النمو بعد فترة من حضانته[18].

قائمة المراجع:

- **العربية**

[1]زيدان محمد، *دراسة الفعالية المضادة لأكسدة والبكتيريا لمستخلصات الرمان*، أطروحة دكتوراه في العلوم، كلية الرياضيات وعلوم المادة، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2018-2019.

[6]لحوم، عبد الهادي. (2018-2019). *مطبوعة الأعمال التطبيقية*. القبة: المدرسة العليا للأستاذة

[8]حميد زينب، *تحديد جينات CTX-M-1 و CTX-M-3 في العزلات الضارية ذات المقاومة المتعددة لبكتيريا النزائفة الزنجارية*، رسالة ماجستير في علوم الحياة، كلية العلوم، جامعة ديالى، العراق، (2017)

- **الأجنبية:**

[2]Beaudry، Anahi. (2016). *Bacteria(Microbiology)*. United States: Research World.

[3]Amyes، S. G. (2022). *Bacteria: a very short introduction (Vol. 352)*. Oxford University Press.

[4]Wassenaar، T. M. (2011). *Bacteria: the benign، the bad، and the beautiful*. John Wiley & Sons.

[5]Russell، Haris. (2017*). Introduction to Bacteriology.* New York، USA: Library Press.

[7]Iqbal، S.، Begum، F.، Rabaan، A. A.، Aljeldah، M.، Al Shammari، B. R.، Alawfi، A.، ... & Khan، A. (2023*). Classification and multifaceted potential of secondary metabolites produced by Bacillus subtilis group: a comprehensive review*. Molecules، 28(3)، 927.

[9]Lim، J. Y.، Yoon، J. W.، & Hovde، C. J. (2010*). A brief overview of Escherichia coli O157: H7 and its plasmid O157*. Journal of microbiology and biotechnology، 20(1)، 5.

[10]Kovács، Á. T. (2019*). Bacillus subtilis*. Trends in microbiology، 27(8)، 724-725.[10]

[11]Guilfoile، P.، & Alcamo، I. E. (2007*). Antibiotic-resistant bacteria*. Infobase Publishing.

[12]Zhang، J. (2003). *Synthesis of phosphinic acids and aza-beta and gamma-lactams as potential inhibitors of bacterial D، D-peptidases and beta-lactamases* (Doctoral dissertation، UCL). .

[13]Ferri، M.، Ranucci، E.، Romagnoli، P.، & Giaccone، V. (2017). *Antimicrobial resistance: A global emerging threat to public health systems*. Critical reviews in food science and nutrition، 57(13)، 2857-2876.

[14]Etebu، E.، & Arikekpar، I. (2016*). Antibiotics: Classification and mechanisms of action with emphasis on molecular perspectives*. Int. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. Res، 4(2016)، 90-101.

[15]Bockstael، K.، & Van Aerschot، A. (2009). *Antimicrobial resistance in bacteria*. Central European Journal of Medicine، 4، 141-155.

[16]Brack، H. G. (2016). *Antibiotic Resistance: Bacteria، Viruses، Fungiand other Pathogens ، a Threat to World Health(Vol 4).* United States: Pennywheel Press.

[17] Reygaert، W. C. (2018). *An overview of the antimicrobial resistance mechanisms of bacteria*. AIMS microbiology، 4(3)، 482.

[18] Balouiri، M.، Sadiki، *M.، & Ibnsouda، S. K. (2016). Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. Journal of pharmaceutical analysis*، 6(2)، 71-79.

الجزء التطبيقي

الفصل الرابع

طرق والوسائل، النتائج ومناقشتها

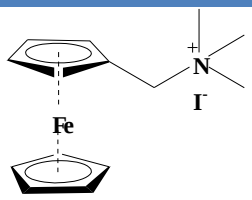
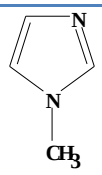
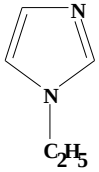
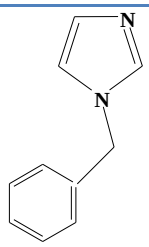
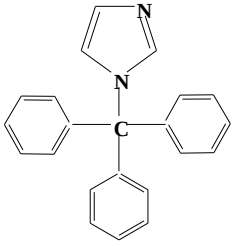
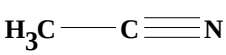
IV.الطرق والوسائل، النتائج ومناقشتها.

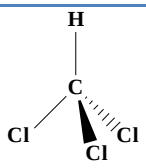
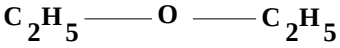
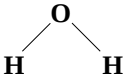
1.IV. التحضير المخبري لأملاح يوديد 1-فيروسينيل مثيل الإميدازوليوم:

تم انجاز هذا العمل التطبيقي بمخبر الكيمياء في كلية العلوم الدقيقة بجامعة الشهيد حمة لخضر الوادي.

1.1.IV. الأدوات والمواد المستعملة:

- **المواد المستعملة:**

المواد	الصيغة الجزئية
التسمية: ملح رباعي يوديد مثيل فيروسينيل-ثلاثي مثيل الأمونيوم. الكتلة المولية:385.06g/mol	
التسمية: 1-مثيل إميدازول. الكثافة: $1.03g/cm^3$	
التسمية: 1-إيثيل إميدازول. الكثافة:$0.997g/cm^3$	
التسمية:1- بنزيل إميدازول. الكتلة المولية:158.2 g/mol	
التسمية:1-ثلاثي فنيل مثيل إميدازول. الكتلة المولية: 310.4 g/mol.	
التسمية: أسيتونتريل . الكثافة: $0.79g/cm^3$. درجة التبخر:80 °C.	

التسمية: كلوروفورم. الكثافة: $1.48\ g/cm^3$. درجة التبخر: 61 °C.	
التسمية: ثنائي الإيثيل إيثر. الكثافة: $0.71\ g/cm^3$.	
التسمية: ماء مقطر. الكثافة: $1g/cm^3$.	

- **الأدوات والأجهزة:**

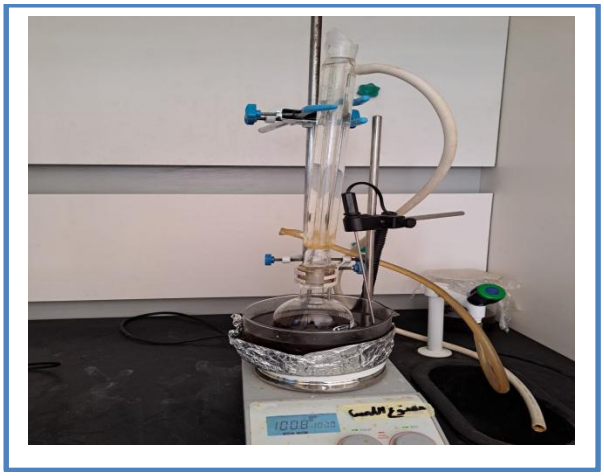
الأدوات	الأجهزة
دورق كروي ذو عنق واحد سعته250ml. مكثف ارتدادي. حمام زيتي. حامل، قمع. ورق ترشيح. إبانة الفصل. ماصة مدرجة. بيشر سعته 50 ml. زجاجة الساعة. مخبار مدرج.	شافط الأبخرة (Hotte) . جهاز الرج المغناطيسي مزود بمسخن. ميزان إلكتروني حساس. جهاز مبخر الدوار (Rotavapor) .

2.1.IV. خطوات العمل المخبري:

تم تصنيع ملح فيروسينيل الإميدازوليوم وفق المقال العلمي[1]، حيث يتم وضع ملح رباعي يوديد مثيل فيروسينيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم (2.6 mmol,1.0047g) مع أحد مشتقات الإيمدازول(2.86mmol) (**الجدول IV.1**). في دورق كروي، ويتم إذابتها في(50ml) من أسيتونتريل. يترك المزيج تحت التقطير المرتد ودرجة حرارة 100°C مع الرج المستمر لمدة 18 ساعة.

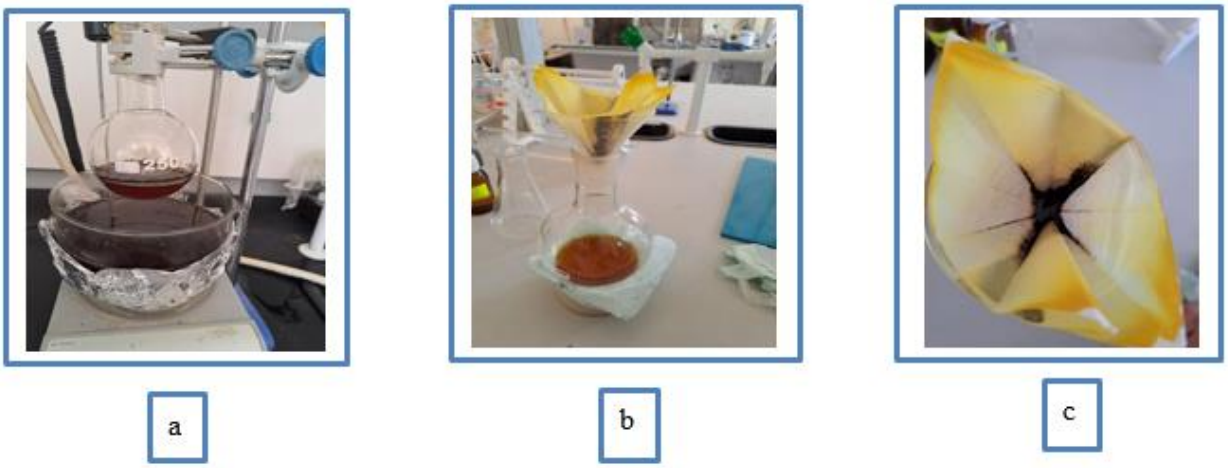
الجدول IV.1 : الكمية المستعملة من مشتقات الإيميدازول.

1-مثيل إميدازول. (R_1)	1-إيثيل إميدازول. (R_2)	1- بنزيل إميدازول(R_3).	1-ثلاثي فنيل مثيل إميدازول(R_4).
0.23 ml	0.28 ml	0.45 mg	0.89mg



الشكل IV. 1: التركيب التجريبي لتصنيع ملح يوديد 3-أريل-1- فيروسينيل مثيل الإيمدازوليوم.

بعد نهاية التجربة يتم تبريد المزيج الناتج ذو القوام الزيتي واللون البرتقالي في حرارة الغرفة (**الشكل IV. 2.a**) وللتخلص من الرواسب (ذات اللون الأسود) يتم ترشيحه (**الشكل IV 2.c,b.**) ثم تبخير أكبر قدر ممكن من المذيب بجهاز المبخر الدوار.



الشكل IV. 2: a. تبريد المزيج، b. الترشيح، c. الراسب الأسود.

بعد ذلك تتم عملية الاستخلاص كما يلي:

يتم إضافة الكلوروفورم (25ml) والماء المقطر (50ml) إلى المزيج المتبقي من عملية التبخير، وبعد الرج الجيد وترك المزيج يستقر نفصل الطور العضوي المتواجد أسفل زجاجة الإبانة (لأن كثافة كلوروفورم أكبر من كثافة الماء)

(**الشكل IV. 3.a.**).

نكرر إضافة الكلوروفورم ثلاث مرات (25ml في كل مرة) إلى الطور المائي لفصل أكبر كمية ممكنة من الناتج عن الطور المائي.

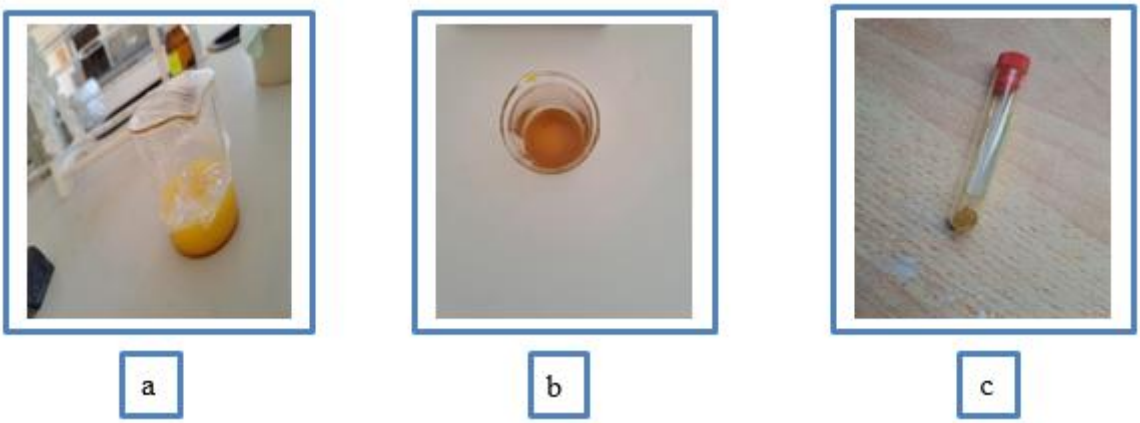
نضيف للطور العضوي المتحصل عليه من عملية الاستخلاص الأولى (50 ml) من الماء المقطر وبعد الرج الجيد، واستقرار المزيج يتم فصل الطور المائي. تكرر هذه العملية ثلاث مرات بهدف فصل أكبر كمية ممكنة من المتفاعلات المتبقية في الطور العضوي (**الشكل IV. 3 .b**).

الشكل IV. 3: تمثيل لعملية الإستخلاص.

يتم تبخير أكبر كمية من الكلوروفورم المتواجد في المزيج المتحصل عليه من عملية الاستخلاص بواسطة جهاز المبخر الدوار.

ومن ثم نضيف (25ml) من ثنائي إيثيل الإيثر إلى المزيج المتبقي من عملية التبخير(**الشكل IV. 4 .a**). فنتحصل على راسب برتقالي ذو قوام هلامي (Gel) (**الشكل IV. b.4**)، يترك ليجف في درجة حرارة الغرفة لنتحصل على مسحوق ذو لون أصفر (**الشكل IV.c.4**) .

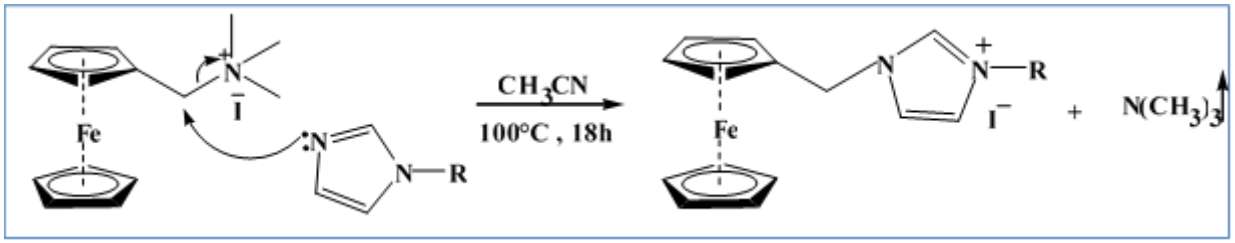
النواتج التي تحتوي على الجذور R_1 وR_2وR_3 تحصلنا عليها على شكل هلام وبعد مرور مدة من الزمن جفت لتصبح على شكل مسحوق ما عادا المركب الذي يحتوي على الجذر R_2 بقي علي شكل هلام، أما المركب الناتج الذي يحتوي على جذرR_4 تحصلنا عليه على شكل مسحوق مباشرةً.



الشكل IV. 4: a عملية الترسيب، b. القوام الهلامي للناتج .c القوام النهائي على شكل مسحوق.

3.1.IV. ألية التفاعل:

التفاعل الحاصل عبارة عن استبدال نيكلوفيلي ثنائي الرتبة (SN_2) ويحدث عن طريق هجوم الزوج الإلكتروني الحر لذرة الأزوت البيريديني على ذرة الكربون للجذر الفيروسيني (كربوكاتيون أولي) مما يؤدي لمغادرة مجموعة الأمين الثالثي على شكل غاز ذو رائحة كريهة (**الشكل IV. 5**).

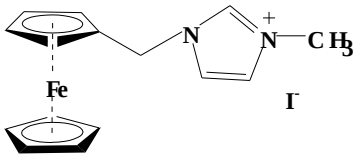
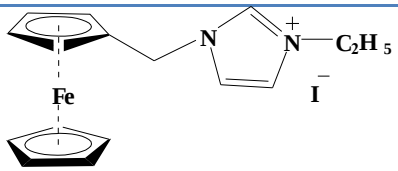
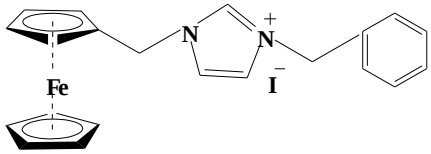
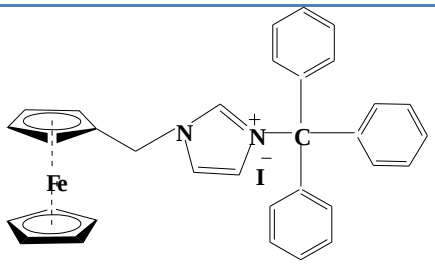


الشكل IV. 5: آلية التفاعل الحاصل.

الصيغ الجزئية للمركبات المحضرة:

في ما يلي الصيغ الجزيئة للمركبات المحضرة (**الجدول IV. 2**):

الجدول2.IV : صيغ الجزيئية للمركبات المتحصل عليها.

الإسم النظامي	صيغة الجزيئية
المركب (A) : ملح يوديد-1- فيروسينيل مثيل -3-مثيل- إميدازوليوم	
المركب (B) : ملح يوديد 1- فيروسنيل مثيل -3-إيثيل- إميدازوليوم.	
المركب(C) : ملح يوديد-1- فيروسينيل مثيل -3- بنزيل- إميدازوليوم	
المركب (D): ملح يوديد-1- فيروسنيل مثيل -3- ثلاثي فنيل ميثيل – إميدازوليوم .	

4.1.IV.مردود التفاعل:

يتم حساب مردود التفاعل وفق القانون التالي:

$$R\,\% = \frac{m_{\text{expérimental}}}{m_{\text{théorique}}} \times 100 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1.IV)$$

حيث:

R: مردود تفاعل (نسبة مئوية %).

$m_{expérimental}$: الكتلة التجريبية التي يتم وزنها للناتج المتحصل عليه وحدته(g) .

$m_{théorique}$: الكتلة النظرية التي يتم حسابها من منطلق نظري وحدته .(g)

وفي الجدول التالي النتائج المتحصل عليها من حساب مردود التفاعل (**الجدول IV. 3**):

الجدول3.IV : قيم مردود التفاعل المتحصل عليه.

المركبات	الكتلة النظرية(g)	الكتلة التجريبية (g)	المردود%
(A)	1.06	0.3883	38.83
(B)	1.1	0.3285	29.86
(C)	1.258	0.7466	59.35
(D)	1.66	0.1794	10.8

الناتجين A وB : بناء على المقال العلمي[3] كان من المفترض الحصول على مردود أعلى من المتحصل عليه، لكن نظرا للظروف التجريبية تم الحصول على مردود أقل من المتوقع .

الناتج C : يمكن القول بأن المردود جيد، بالنسبة إلى مركب يصنع لأول مرة.

الناتجD : المركب جديد، ومردوده ضعيف، لتحسين مردوده يمكن إعادة النظر في طريقة التصنيع أو أحد المواد الكيميائية المستخدمة كالمذيب.

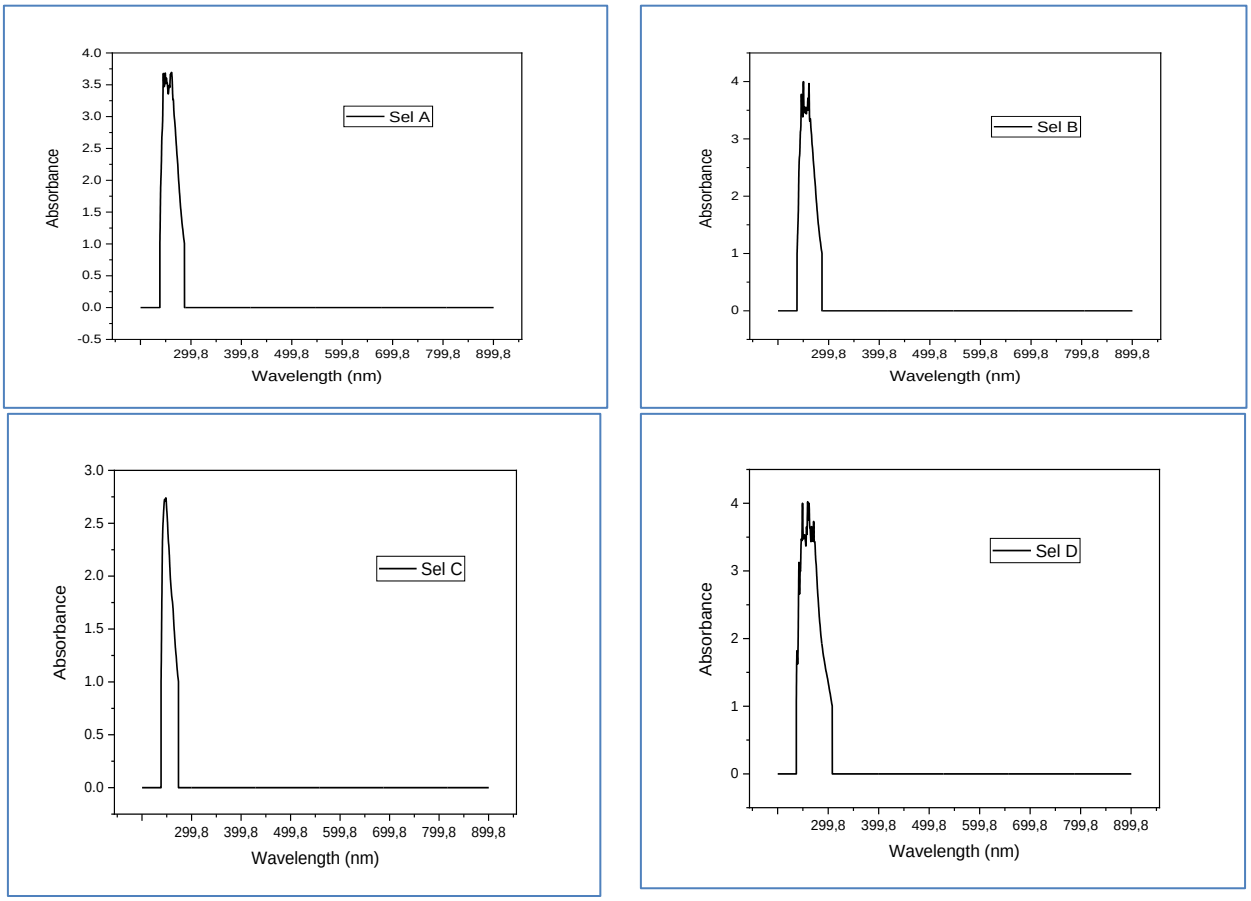
2.IV.التحليل الطيفي للمركبات المحضرة:

بهدف التأكد من بنية الجزيئية للمركبات الناتجة تم التحليل بالتقنيات الطيفية التالية:

1.2.IV.الأشعة الفوق البنفسجية(UV-VIS):

تم دراسة المركبات المحضرة A، B، C، و D بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-VIS) بهدف تحديد أقصى امتصاص لها λ_{max}

حيث تم استخدام الكلوروفورم (CH_3Cl)كمذيب ويكون التركيز المستعمل أقل من 10^{-3} mol/l، النتائج المتحصل عليها متمثلة في (**الشكل IV. 6**).



الشكل IV. 6: النتائج المتحصل عليها من التحليل الطيفي بتقنية (UV-VIS) للمركبات المحضرة A، B،C ، و Dبتركيز أقل من 10^{-3} mol/l ، المذيب المستخدم: كلوروفورم.

فيما يلي نتائج λ_{max} المتحصل عليها من قراءة طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (**الجدول IV. 4**).

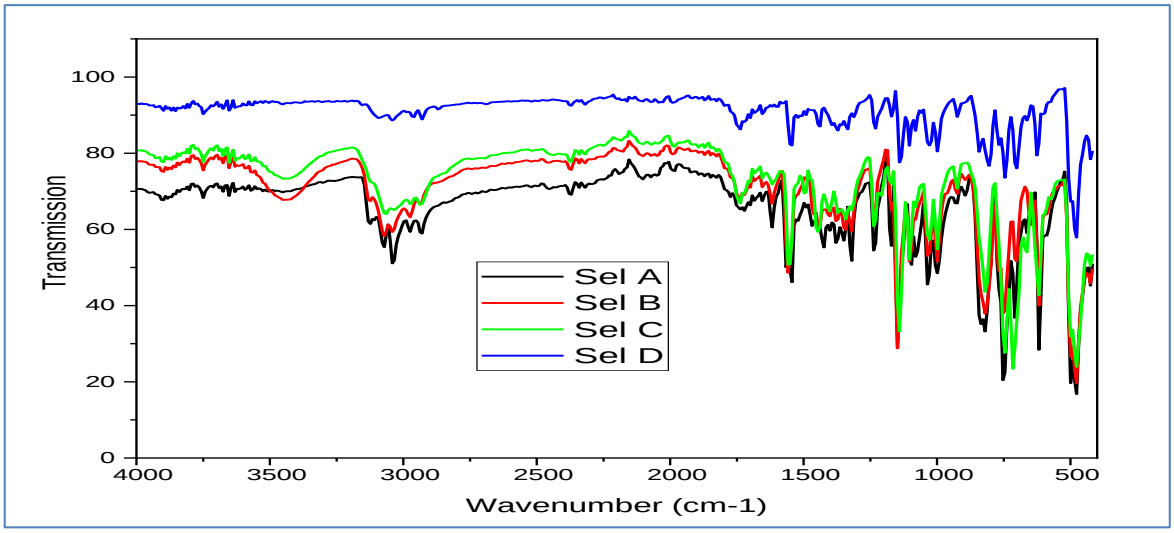
الجدول4.IV : نتائج λ_{max} للمركبات المدروسة بتقنية الأشعة الفوق البنفسجية (UV-VIS) .

الأملاح	A	B	C	D
λ_{max} (nm)	248.9	250	248	242
الإنتقال الالكتروني	$\pi - \pi^*$	$\pi - \pi^*$	$\pi - \pi^*$	$\pi - \pi^*$

النتائج المتحصل عليها لقيم λ_{max} تبرز وجود عُصابة امتصاص واحدة تعود إلى الانتقال الإلكتروني $\pi - \pi^*$ في جميع مركبات المدروسة.

2.2.IV.الأشعة تحت الحمراء (IR) :

تم دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات المحضرة A ، C, B، و D قصد معرفة المجموعات الوظيفية حيث تحصلنا على النتائج التالية (**الشكل IV. 7**):



الشكل IV. 7: طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركبات المحضرة A ، B، C ، و D

من خلال الأطياف السابقة تم تحديد الإشارات البارزة للمجموعات الوظيفية (**الجدول** IV. 5).

الجدول IV. 5. : المجموعات الوظيفية المهمة المركبات المدروسة بتقنية الأشعة تحت الحمراء (IR).

الوظيفة		C–H Sp3	C–H Sp2	C–N	C=N	C=C Aromatique	Fe–Cp	OH
العدد الموجي (cm-1)	المركبA	2974.41	3041.50	1148.02	1543.11	1655.02	477.79	
	المركبB	2989.32	3011.68	1148.02	1558.02	1654.65	478.02	3441.28
	المركبC	2959.50	3034.05	1140.56	1558.02	1655.02	478.02	3442.64
	المركبD	2929.68	3034.05	1140.56	1550.57	1655.67	478.02	

النتائج المتحصل عليها في (**الجدول IV. 5**) تتوافق مع الوظائف الموجودة في البنية الجزئية للمركبات المحضرة A ، B، C ، و D أما وجود الوظيفة OH في كل من مركبينC و B ربما يعود لتواجد الماء .

3.2.IV.طيف أشعة الرنين النووي المغناطيسي: (NMR)

دراسة المركبات المحضرة A ، B، C ، و D بتقنية الرنين النووي المغناطيسي (NMR^1H) تهدف لمعرفة بيئة كل بروتون (H) و في ما يلي قراءات الإشارات المتحصل عليها:

تم قراءة الإشارات من خلال تحليل طيف الرنين النووي المغناطيسي (NMR^1H) للمركب A،وهي كالتالي:

NMR ^1H(250 MHz, $CDCl_3$): σ = 3.3(s,3H, CH_3), 4.1(s,2H, Cp-H),4.3(s,5H, Cp-H),4.5(s,2H, Cp-H), 5.4(s,2H, Fc-CH_2-), 7.4(d,1H,4et5 im H), 9.9 (s,1H, 2 im H) ppm.

تم قراءة الإشارات من خلال تحليل طيف الرنين النووي المغناطيسي (NMR^1H) للمركب B، وتتمثل فيما يلي:

NMR ^1H(250 MHz, $CDCl_3$): σ= 1.8(t, 3H, CH_3), 2.1(q,2H,Im-CH_2), 4.2(s,2H, Cp-H),4.4(s,5H, Cp- H),4.6(s,2H, Cp-H), 5.4(s,2H, Fc-CH_2-), 7.3(d,1H,4et5 im H), 10.1 (s,1H, 2 im H).ppm

تم قراءة الإشارات من خلال تحليل طيف الرنين النووي المغناطيسي (NMR^1H) للمركب C، وهي كالتالي:

NMR ^1H(250 MHz, $CDCl_3$): σ= 4.2(s,7H, Cp-H),4.3(s,2H, Cp- H), 5.5(s,2H, Fc-CH_2) 5.7(s,2H,ph-CH_2), 7.1(d,1H,4et5 im H),7.5(s,5H, ph-H), 10.3 (s,1H, 2 im H).ppm

تم قراءة الإشارات من خلال تحليل طيف الرنين النووي المغناطيسي (NMR^1H) للمركب D، و هي كالتالي:

NMR ^1H(250 MHz, $CDCl_3$): σ= 4.3(s,7H, Cp-H),4.4(s,2H, Cp- H), 5.4(s,2H, Fc-CH_2-), 7.1(d,1H,4et5 im H), 7.4 (s,15H,3ph-H),10.2 (s,1H, 2 im H).ppm

ومنه يمكننا القول أنه تم تأكيد الصيغ الجزيئية للمركبات الناتجة.

إن تواجد إشارات أخرى إضافية في مجال ppm [0–2] في كل من مركباتB ,C, D دلالة على وجود شوائب يمكن التخلص منها بإعادة البلورة أو تحسين الظروف التجريبية.

3.IV.دراسة الخصائص الكهروكيميائية:

دراسة الخصائص الكهروكيميائية تمت باستعمال تقنية الفولتامتري الحلقي بإستخدام تقنية قطب العمل ثابت.

1.3.IV.المواد والأجهزة المستعملة في الدراسة:

الأجهزة	المواد والأدوات
جهاز التحليل الكهروكيميائي مكون من:	CH_2Cl_2 ثنائي كلوروميثان
قطب مرجعي.	المركبات: A ، B، C ، و D
قطب عمل.	ناقل كهربائي (الكهروليت): رباعي بيوتيل الأمونيوم ثنائي

قطب مساعد. خلية تحليل زجاجية بخمس فتحات. في جهاز المبرمج (Volta Mastre 4)برنامج تشغيل الحاسوب المرتبط بجهاز تحليل.	كلورات(TBAP) . (TetraButylAmmnium Pairchlorate) الماء المقطر أسيتون ورق الكاشط بيشر 50ml

2.3.IV.آلية العمل في التحليل الكهروكيميائي:

قصد دراسة السلوك الكهروكيميائي للأملاح المحضرة تم استعمال تقنية الفولتامتري الحلقي وذلك باستخدام جهاز GAMRY INTEREACE 1010 E موصولا بخلية تحليل زجاجية ثلاثية الأقطاب: قطب مرجعي وهو قطب كالومال (ESC) المشبع بكلوريد البوتاسيوم KCl ، و قطب مساعد متمثل في سلك من بلاتين يعمل على غلق دارة الكهربائية، وقطب العمل الذي تتم على مستواه تفاعلات الأكسدة الإرجاعية التي تحدث بتطبيق الجهد الكهربائي، وهو عبارة عن سلك من بلاتين على شكل أسطوانة ذو مساحة سطح $1cm^2$، تُغمر الأقطاب الثلاثة في المحلول المحضر ويتم تطبيق مسح لجهد خطي ذهابا وإيابا. في المجال المحدد بدئا من اتجاه الأكسدة.

عند كل عملية قياس يتم تنظيف قطب العمل باستعمال الماء المقطر والأسيتون مع دلكه جيدا على ورق الكاشط من أجل التخلص من أي شوائب قد تكون موجودة على سطحه.

3.3.IV.دراسة السلوك الكهروكيميائي للمذيب:

تم استعمال ثنائي كلورو الميثان كمذيب(CH_2Cl_2) (20ml)، حيث تم اختياره لتوفره على الشروط التالية:

- ❖ مذيب جيد للأملاح المحضرة.
- ❖ غير فعال كهربائيا في مجال دراسة المطلوب.

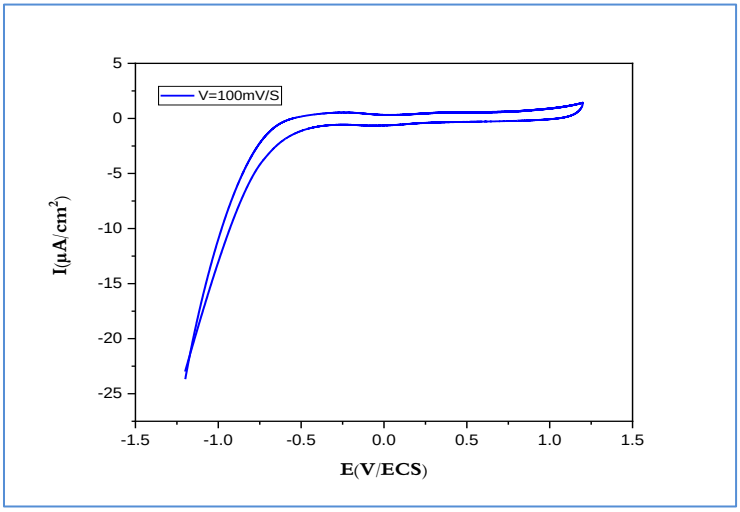
وللنقل الكهربائي تم استخدام الكهروليت (Sel de fond) كميته 98 mg.

المجال وسرعة المسح المستعمل في الدراسة موضحة في الجدول التالي (**الجدول IV. 6**):

الجدول IV. 6 : مجال وسرعة المسح المستعمل في دراسة سلوك الكهروكيميائي للمذيب.

مجال المسح (mV)	سرعة المسح(mV/s)
[-1200−1200]	100

فكانت النتيجة المتحصل عليها من التحليل الكهروكيميائي بتقنية الفولتامتري الحلقي للمذيب كما يلي(**الشكل IV. 8**):



الشكل IV. 8: الفولتاموغرام الحلقي للمذيب (0.1M) CH2Cl2//TBAP بقطب البلاتين الثابت و مجال مسح V/ECS [-1.2, 1.2] و سرعة مسح 100mv/s.

المنحنى المتحصل عليه يدل على عدم وجود أي مادة فعالة كهربائيا في المذيب عند مجال دراسة المطلوبة.

4.3.IV.دراسة السلوك الكهروكيميائي للفيروسين والمركبات المحضرة:

تم دراسة تأثير المشتق الإميدازولي على السلوك الكهروكيميائي للفيروسين. حيث أن شروط التجربة موضحة في ما يلي (**الجدول IV. 7**):

الجدول7.IV : مجال وسرعة المسح المستعمل في دراسة السلوك الكهروكيميائي للفيروسين والمركبات المحضرة.

مجال المسح(mV)	سرعة المسح(mV/s)
[0 − 1200]	40,60,80,100,120

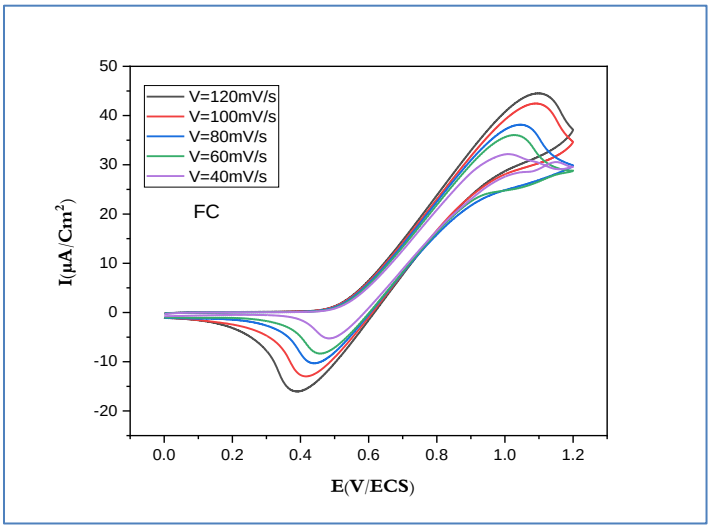
التراكيز المستعملة للعينات في هذه الدراسة موضحة في الجدول التالي (**الجدول IV. 8**).

الجدول8.IV : التراكيز المستعملة في دراسة السلوك الكهروكيميائي للفيروسين والمركبات المحضرة.

العينات	فيروسين	المركبA	المركب B	المركبC	المركبD
C(mol/l)	10^{-3}	2.01×10^{-4}	2.27×10^{-4}	3.26×10^{-4}	4.8×10^{-4}

من هذه الدراسة تم الحصول على النتائج التالية:

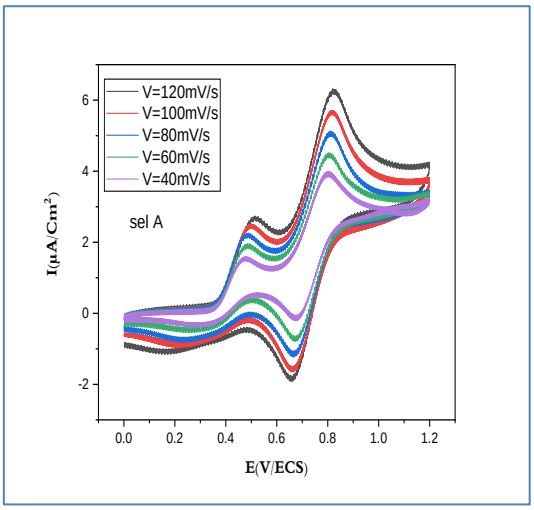
منحنيات الفولتامتري الحلقي للفيروسين بقطب عمل ثابت متمثل في ما يلي(**الشكل IV. 9**):

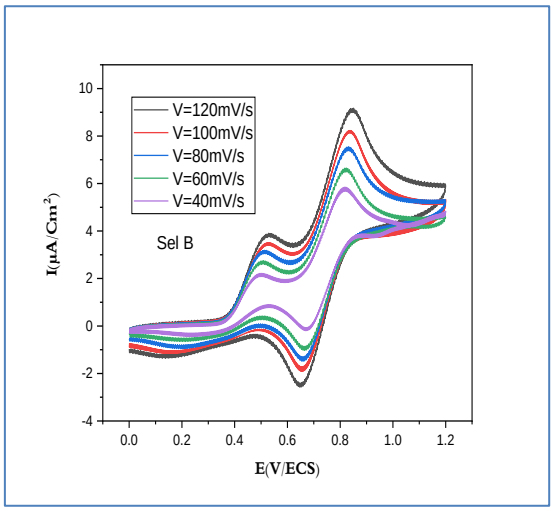


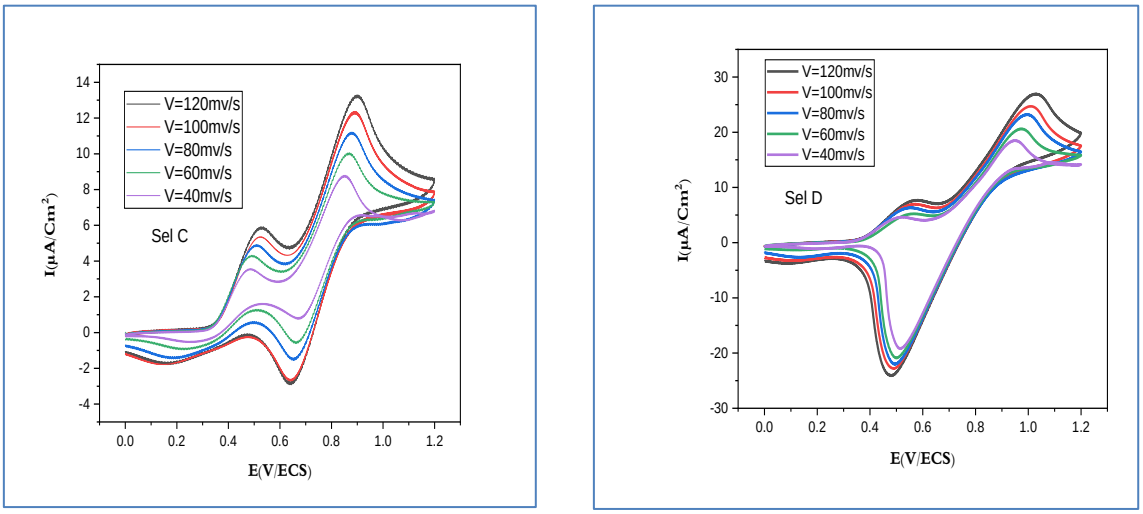
الشكل IV. 9: الفولتاموغرام الحلقي للفيروسين المذاب في (0.1M) CH_2Cl_2//TBAP، وسرعة مسح متغيرة (V/ECS). بقطب بلاتين ثابت ومجال مسح [0-1.2]

منحنيات الفولتامتري الحلقي للمركبات المدروسة A، B، C، و D بقطب عمل ثابت المتمثلة في ما يلي:

(الشكل IV. 10):







الشكل IV. 10: الفولتاموغرام الحلقي للمركبات **A**، **B**، **C**، و **D** المذابة في $(CH_2Cl_2//TBAP, 0.1M)$ بقطب بلاتين ثابت ومجال مسح V/ECS[1.2-0] وسرعة مسح متغيرة.

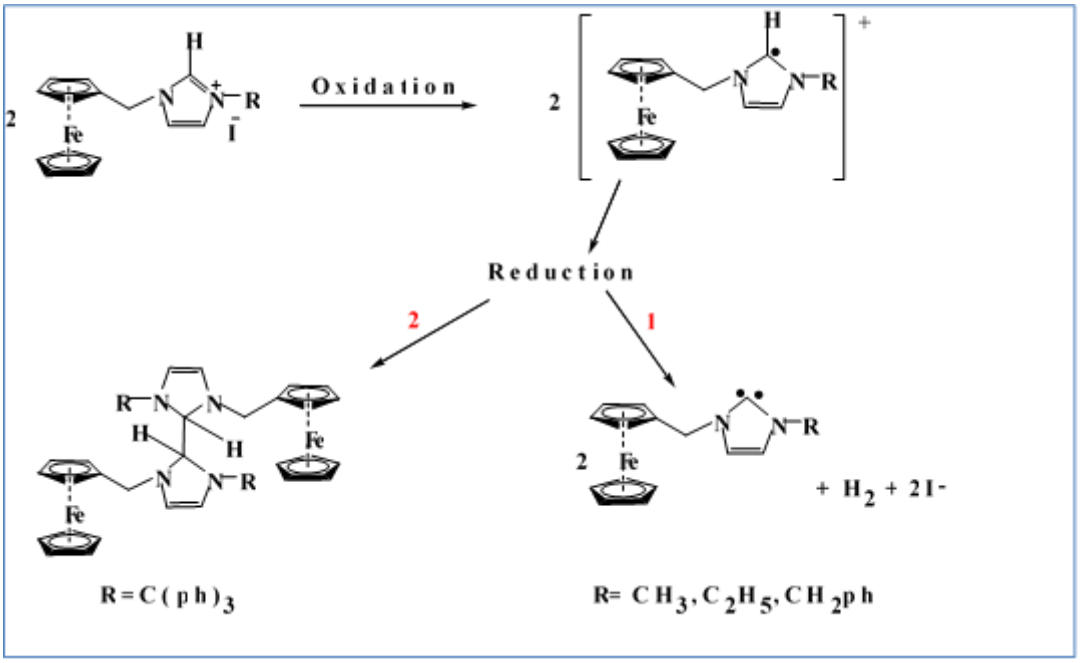
5.3.IV. آلية التفاعل المقترحة:

إن التفاعل الحاصل في تحليل الكهروكيميائي هو عبارة عن أكسدة إرجاعية وعليه فإنه يمكننا القول أن جذر الفروسيني يحدث له أكسدة تكون عند E_{OX}= 1.1 V وعملية الإرجاع تكون عند E_{Red}= 0.48 V ويكون التفاعل الحاصل كما يلي:

عند الأكسدة: $Fc \longrightarrow Fc^+ + 1e^-$ .....(2.IV)

عند الإرجاع: $Fc^+ + 1e^- \longrightarrow Fc$ .....(3.IV)

أما بالنسبة للإميدازول فهو يخضع للتفاعلات التالية[2]:



الشكل IV. 11: تفاعلات الإيميدازول.

تفاعل الأكسدة للإيميدازول يحدث بفقد إلكترون من ذرة النتروجين N3 .

أما تفاعل الإرجاع يحدث إما بفقد بروتون من ذرة الكربون C2 فيكتسب بذلك إلكترون، أو يحدث بتفاعل كيميائي و يكون بتشكيل رابطة بين ذرتي كربون 2 لإيمدازولين مُؤكسدين.

6.3.IV.القيم الكهروكيميائية المهمة التي تم حسابها:

موضحة في (**الجدول IV.9**):

الجدول IV.9 : القيم الكهروكيميائية المهمة التي تم حسابها.

ΔEp (V)	E0 (V)	Ec (V)	Ea2 (V)	Ea1 (V)	$\left\|\frac{Ipa}{Ipc}\right\|$	Ipc (µA/cm2)	Ipa2 (µA/cm2)	Ipa1 (µA/cm2)	V (mV/s)	
0.531	0.750	0.485	1.016	-	0.97	-32.776	32.031	-	40	الفيروسين
0.567	0.741	0.458	1.025	-	1.08	-33.160	35.943	-	60	
0.607	0.743	0.440	1.047	-	1.08	-35.030	37.977	-	80	
0.675	0.753	0.416	1.091	-	1.01	-41.510	42.217	-	100	
0.709	0.745	0.391	1.100	-	0.98	-45.160	44.305	-	120	
0.141	0.739	0.669	0.810	0.486	0.98	-2.762	2.719	1.590	40	المركبA
0.142	0.739	0.668	0.810	0.486	0.91	-3.323	3.030	1.964	60	

0.151	0.741	0.666	0.817	0.492	0.90	-3.722	3.351	2.213	80	
0.163	0.740	0.659	0.822	0.503	0.91	-3.974	3.639	2.512	100	
0.164	0.740	0.658	0.822	0.518	0.95	-4.514	3.957	2.651	120	
0.152	0.744	0.668	0.820	0.511	1.05	-3.789	4.041	2.207	40	
0.165	0.739	0.657	0.822	0.516	0.95	-4.608	4.423	2.738	60	
0.175	0.745	0.658	0.833	0.516	0.93	-5.283	4.930	3.171	80	المركبB
0.186	0.747	0.654	0.840	0.528	0.94	-5.459	5.137	3.506	100	
0.198	0.752	0.653	0.851	0.529	0.91	-6.433	5,866	3.906	120	
0.181	0.762	0.672	0.853	0.487	1.04	-5.702	5.960	3.578	40	
0.201	0.763	0.663	0.864	0.496	0.97	-6.867	6.663	4.380	60	
0.226	0.765	0.652	0.878	0.507	0.98	-7.451	7.359	4.853	80	المركبC
0.250	0.767	0.642	0.892	0.523	0.90	-8.900	8.049	5.352	100	
0.252	0.766	0.640	0.892	0.529	0.91	-9.392	8.635	5.915	120	
0.432	0.735	0.519	0.951	0.523	0.46	-31.190	14.466	4.638	40	
0.478	0.739	0.500	0.978	0.559	0.46	-34.220	15.790	5.207	60	
0.502	0.744	0.493	0.995	0.554	0.49	-35.370	17.558	6.286	80	المركبD
0.517	0.749	0.491	1.008	0.568	0.48	-37.650	18.404	6.982	100	
0.545	0.753	0.481	1.026	0.574	0.49	-40.320	19.929	7.629	120	

من خلال النتائج المتحصل عليها (**الجدول IV.9**)، نلاحظ انزياح كمون الأكسدة للمركبات المحضرة في الإتجاه السالب نسبة إلى كمون أكسدة الفيروسين، نستنتج من ذلك أن الجذر الإميدازولي عبارة عن مجموعة مانحة، حيث أن قيمة الانزياح تتعلق بالأريل المرتبط بالنتروجين N3 ، حيث أنه كلما كانت هذه المجموعة أكبر كان الانزياح أقل.

النسبة $\left|\frac{Ipa}{Ipc}\right|$ قريب أو مساوية للوحدة لكل من الفيروسين والمركبات A ، B ،و C، ومنه فإن النظام المدروس سريع أحادي الإلكترون وعكوس ويكون تفاعل الإرجاع للإيميدازل لهذه المركبات يتبع المسار1 (**الشكل IV. 11**).

أما المركب D فإن نظامه سريع وعكوس، حيث أن الإميدازول يخضع للتفاعل 2 أثناء الإرجاع. (**الشكل IV. 11**). ويتم إرجاع للفيروسينين وذلك ما يفسر النسبة $\left|\frac{Ipa}{Ipc}\right|$ المساوية لـ 0.49

حدث هذا الإرجاع بالنسبة للمركب D وذلك راجع لإستقرار ذرة الأزوت 3 لأنه لا يوجد ترافق مع الجذر الألكيلي.

قيم ΔEp الناتجة مرتفعة نسبيا، يمكن أن يعود إلى عدة أسباب منها:

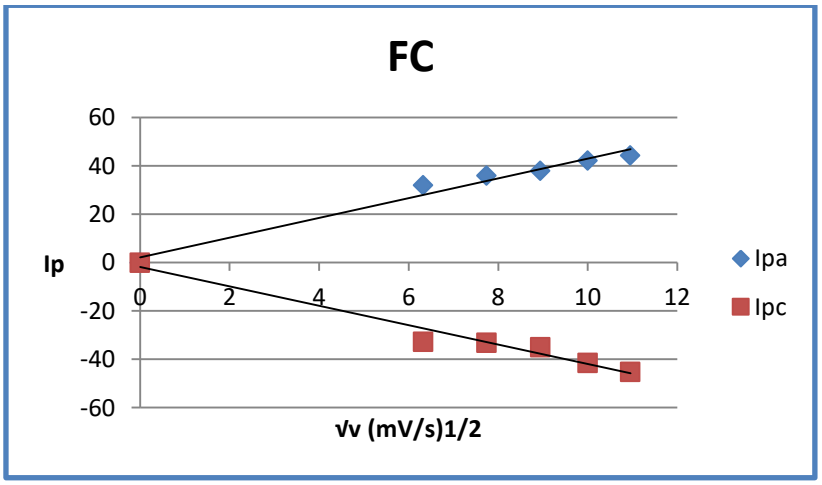
- تواجد الشوائب على سطح قطب العمل.
- قِدم القطب المرجعي.
- تواجد الأكسجين في وسط.
- نقاوة العينة والمذيب.

- نوعية وجودة أجهزة القياس.

7.3.IV.تحديد الظاهرة المسؤولة على إنتقال الشحنة:

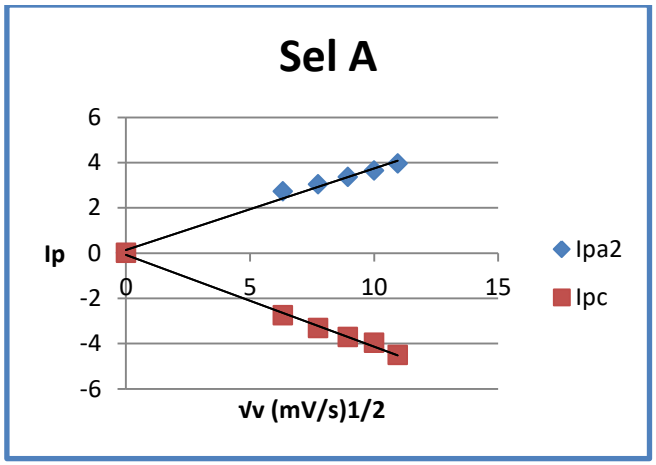
لتحديد الظاهرة المسؤولة عن انتقال الشحنة يتم دراسة تغيرات Ip بدلالة $\sqrt{v}$.

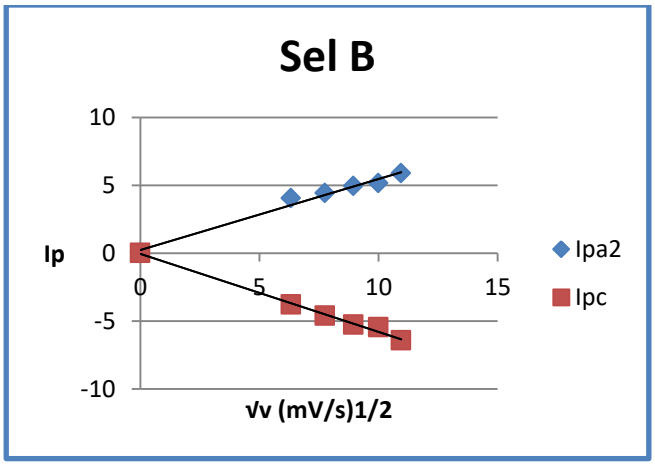
الرسم البياني لتغيرات Ip بدلالة $\sqrt{v}$ للفيروسين متمثلة في ما يلي (**الشكل IV. 12**):

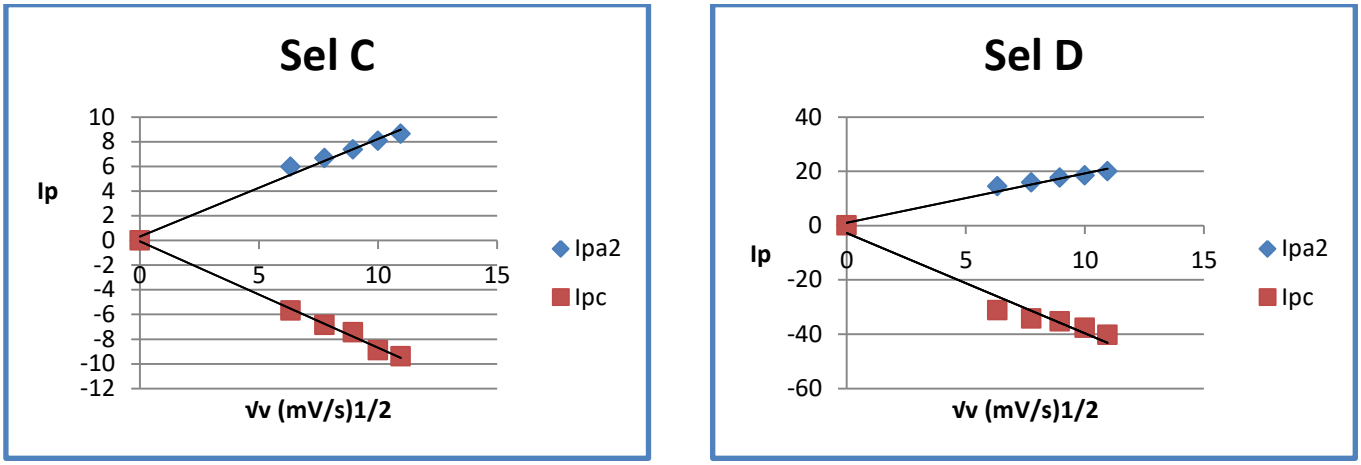


الشكل IV. 12: الرسم البياني لتغيرات Ip بدلالة $\sqrt{v}$ للفيروسين.

الرسم البياني لتغيرات Ip بدلالة$\sqrt{v}$ للمركبات A، B، C، و D متمثلة في ما يلي(**الشكل IV. 13**):







الشكل IV. 13: الرسم البياني لتغيرات Ip بدلالة √v للمركبات A، B، C، و D .

المنحنيات Ip=f(√v) المتحصل عليه عبارة عن دالة خطية ، وبالتالي يمكننا أن نستنتج أن ظاهرة الإنتشار هي المسؤولة عن انتقال الأنواع الكهروكيميائية المتواجدة في المحلول .

8.3.IV.حساب معامل الانتشار D :

لحساب معامل الإنتشار لدينا شدة التيار تعطى بمعادلة راندلز–سيفتشيك (Randel-Sevcik):

$$\mathbf{Ip=2.69\times10^{5}\times n^{3/2}A\times C\times D^{1/2}\times V^{1/2}} \quad \text{.....(4.IV)}$$

ومنه يمكن حساب معامل الانتشار بالعبارة التالية:

$$\mathbf{D} = \left(\frac{\mathbf{a}}{\mathbf{2.69\times10^{5}\times n^{3/2}\times A\times C}}\right)^{2} \quad \text{.....(5.IV)}$$

حيث:

a:قيمة ميل منحنى.

نتائج حساب قيم معامل الإنتشار (**الجدول IV. 10**).

الجدول IV. 10 : قيم معامل الإنتشار للمركبات المدروسة.

العينات	التيار	Y	R^2	$D\times10^{-5}$ (cm^2/s)
الفيروسين	**المصعدي**	4.0844x + 2.1491	0.9748	0.23
	المهبطي	-4.0142x -1.8574	0.9674	0.22
المركب A	**المصعدي**	0.3603x + 0.1426	0.9856	4.44
	المهبطي	-0.4065x -0.0705	0.9956	5.65
المركب B	**المصعدي**	0.524x + 0.2266	0.9798	7.36
	المهبطي	-0.573x - 0.0628	0.994	8.80
المركبC	**المصعدي**	0.7908x + 0.316	0.9856	8.13
	المهبطي	-0.8617x -0.0711	0.9962	9.65
المركبD	**المصعدي**	1.8242x + 0.9904	0.9736	0.19
	المهبطي	-3.6892x -2.7582	0.9513	0.81

4.IV.دراسة الخصائص الفيزيائية

تمت دراسة درجة الإنصهار للمركبات المحضرة A، B، C، و D بجهاز(Stuart SMP 10) وأعطى النتائج المتمثلة فيما يلي (**الجدول IV. 11**):

الجدول IV.11 : قيم درجة الإنصهار للمركبات المحضرة.

المركبات	A	B	C	D
درجة الإنصهار T_f	79-81 °C	49-51 °C	112-114 °C	108-110 °C

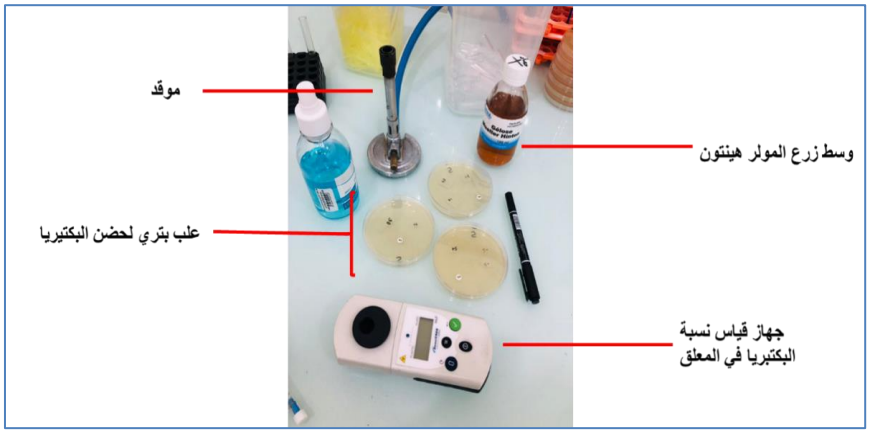
5.IV.تقدير الفعالية المضادة للبكتيريا:

من أجل تحديد الفعالية المضادة للبكتيريا للمركبات المحضرة تمت هذه دراسة في مخبر المجد بالوادي.

1.5.IV.الأجهزة والمواد المخبرية:

الأجهزة	المواد المخبرية
حاضنة على درجة حرارة 37 درجة مئوية	وسط مولر–هينتونMueller-Hinton culture media
ثلاجة	أطباق بتري، حمام مائي
جهاز تعقيم بالبخارAutoclave	عصا معقمة
موقد بنزن	مسحة معقمة
ميزان حساس	ماصة دقيقةmicropipette
جهاز قياس كثافة عكارة ®VITEK® DENSICHEK McFarland	أنابيبtubes
	قمع مخروطي الشكلcones
	قطارات باستير معقمة
	معيار ماكفادين رقم 0.5 (1.5×10^8 CFU / مل)
	محلول ملحي فيزيولوجي معقم (كلوريد الصوديوم 0.9٪)
	ماء مقطر معقم
	DMSO 5٪

في ما يلي بعض من الأدوات المستعملة في تقدير الفاعلية المضادة للبكتيريا (**الشكل IV. 14**).



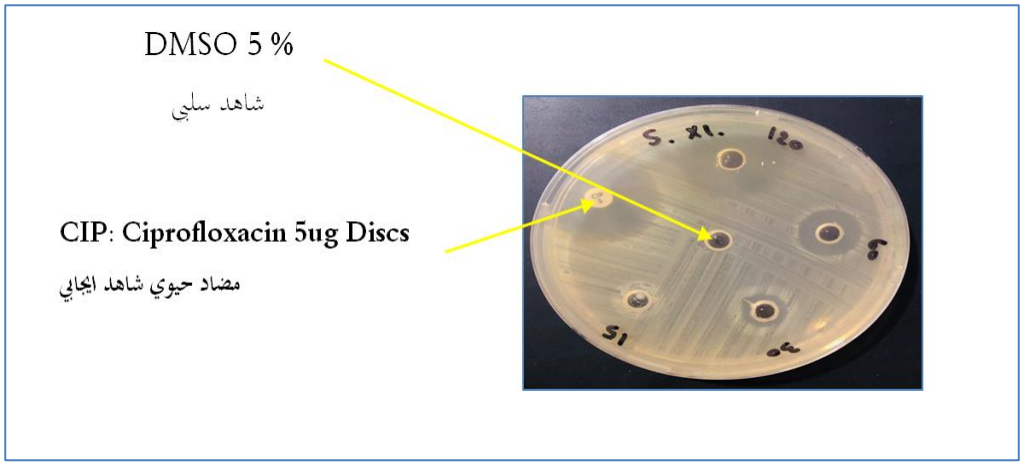
الشكل IV. 14: الأدوات المستعملة في دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا للمركبات المحضرة.

2.5.IV.طريقة العمل المخبري:

تم اختيار طريقة الإنتشار لتقدير الفعالية المضادة للبكتيريا للمركبات المحضرة (WD) وفق مقال العلمي [3]، حيث تم استخدام أربعة سلالات بكتيرية، سلالتين من البكتيريا سالبة الجرام، وهما الزائفة النخامية Pseudomonas aeruginosa والإشريكية القولونية Escherichia coli وسلالتين من البكتيريا موجبة الجرام، وهما العنقودية الذهبية Staphylococcus aureus والجراثيم العصوية Bacillus subtilis.

تُغرس أطباق البتري المحتوية على آجار صابورة دكستروز (Sabouraud dextrose agar) المضاف إليه 2 وآجار مولر-هينتون (للبكتيريا) بشكل معقم بمعلق 10^6cell/ml يتم الحصول عليه من مزرعة حديثة البكتيريا. يتم التطعيم عن طريق المسح. بعد جفاف الأطباق، يتم ثقْب الآجار في الوسط باستخدام الجزء العلوي من ماصة باستير. تُعبأ التجاويف الناتجة بالمحلول المحضر للمركبات المذابة في DMSO 5 % بتراكيز (15, 30,60,120mg/ml) (حوالي 50 µl لكل بئر).

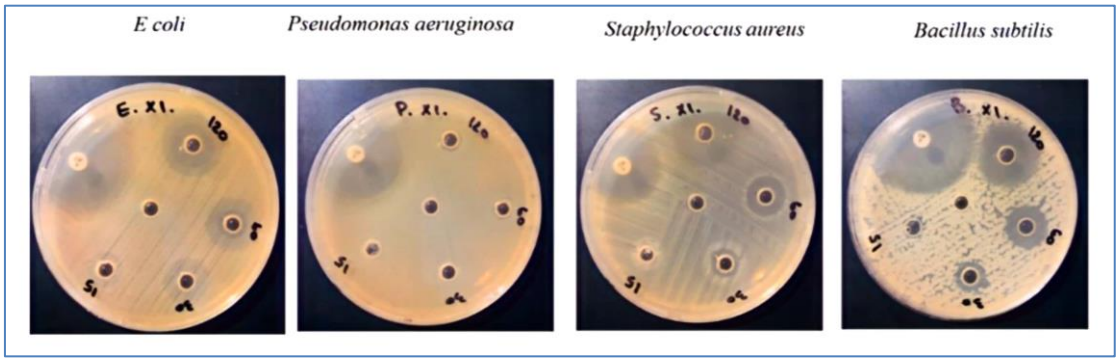
تم استعمال DMSO 5 % كشاهد سلبي، وكذلك من أجل التأكد من فعالية البكتيريا يتم استخدام مضاد حيوي معروف كشاهد إيجابي. (**الشكل IV. 15**).



الشكل IV. 15: الشاهد السلبي والشاهد الإيجابي.

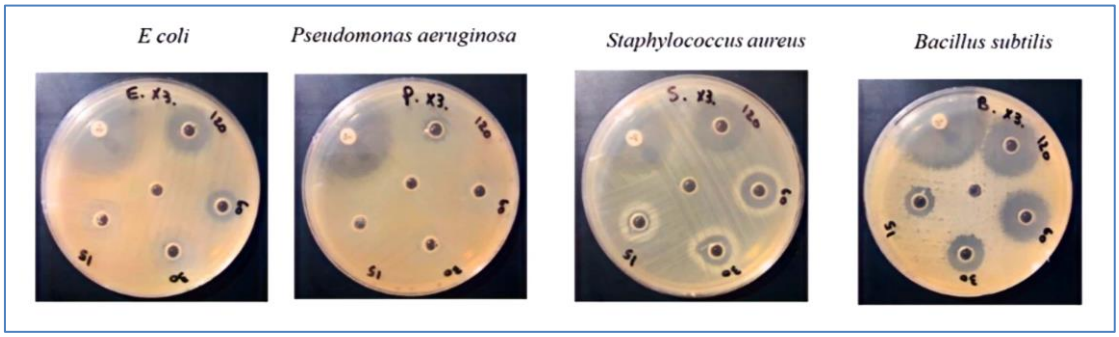
تحضن الأطباق في حاضنة على درجة حرارة 37 °C لمدة 48 ساعة للخميرة و24 ساعة للبكتيريا. يشير الفعل المثبط إلى تكوين منطقة تثبيط حول الآبار. يتم قراءة النتائج عن طريق قياس أقطار مناطق التثبيط. يعتبر المستحضر فعالًا إذا كان قطر منطقة التثبيط أكبر من 6mm . فكانت النتائج المتحصل عليها بعد تحضين الأطباق في الحاضنة كما يلي:

بالنسبة للمركب A أعطى النتائج التالية (**الشكل IV. 16**).



الشكل IV. 16: نتائج اختبار دراسة الفاعلية المضاد للميكروبات للمركب A.

وبالنسبة للمركب B أعطى النتائج التالية (الشكل**IV. 17**):



الشكل IV. 17: نتائج اختبار دراسة الفاعلية المضاد للميكروبات للمركب C.

نستعرض في يلي نتائج قياس قطر التثبيط للمركبات المحضرة:

نتائج الاختبارات النشاط المضاد للبكتيريا للمركب A متمثلة في ما يلي (**الجدول IV. 12**).

الجدول IV.12: نتائج قياس قطر تثبيط للمركب A.

	مجال التثبيط				
أنواع الأحياء الدقيقة	120mg/ml	60mg/ml	30mg/ml	15mg/ml	CIP
Escherichia coli ATCC 25922	22	19	13	8	32
Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853	NI	NI	NI	NI	31
Staphylococcus aureus ATCC 25932	24	16	9	NI	30
Bacillus subtilis ATCC 25973	25	16	8	NI	34

NI=لا يوجد تثبيط

CIP = سيبروفلوكساسين 5 µg

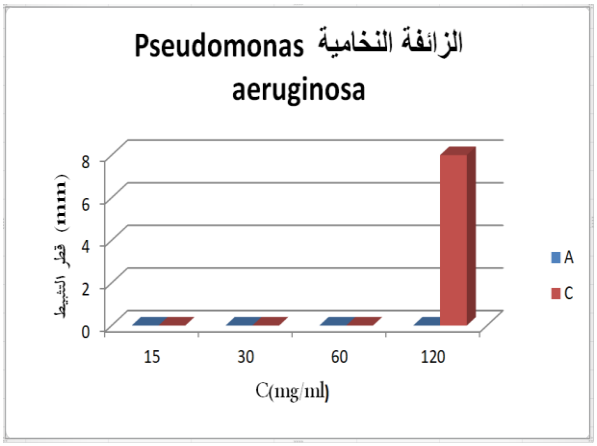
نتائج اختبارات النشاط المضاد للبكتيريا للمركب C ممثلة في ما يلي (**الجدول IV. 13**).

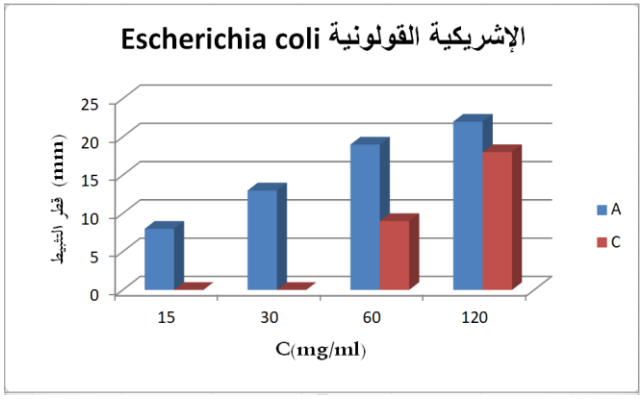
الجدول IV.12 : نتائج قياس قطر تثبيط للمركب C .

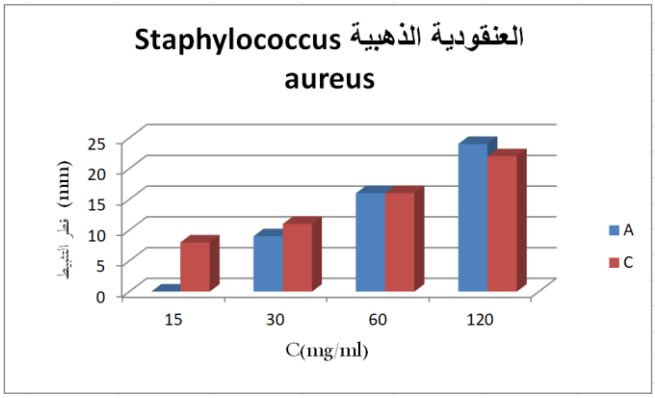
أنواع الأحياء الدقيقة	مجال التثبيط				
	120mg/ml	60mg/ml	30mg/ml	15mg/ml	CIP
Escherichia coli ATCC 25922	18	9	NI	NI	32
Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853	8	NI	NI	NI	30
Staphylococcus aureus ATCC 25932	22	16	11	8	30
Bacillus subtilis ATCC 25973	28	24	16	10	33

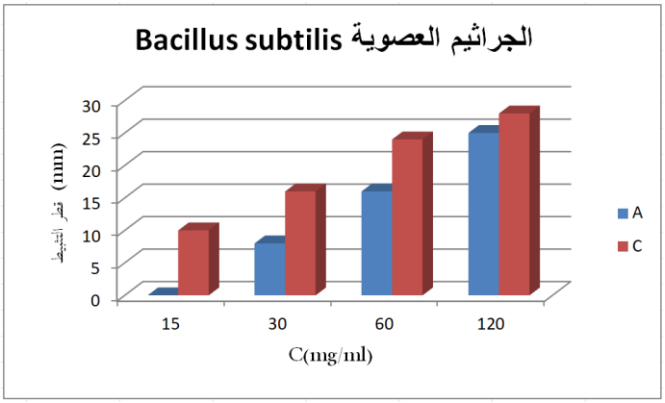
NI = لا يوجد تثبيط

CIP = سيبروفلوكساسين 5 µg









الشكل IV. 18: منحنيات مقارنة قطر تثبيط للمركبين A و C لأربع أنواع مختلفة من البكتيريا.

من خلال النتائج المتحصل من قياس قطر التثبيط (**الشكل IV. 18**).يمكننا قول ما يلي:

• في دراسة فعالية المركب A ضد بكتيريا Escherichia coli أعطى نتائج مقبولة في كل التراكيز ونتيجة جيدة في أعلى تركيز له، أما بالنسبة للمركب C فكان له تأثير فقط في التراكيز المرتفعة .

• في دراسة الفعالية ضد البكتيريا Pseudomonas aeruginosa أعطى المركب C تأثير مقبول وكان ذلك في أعلى تركيز له، أما المركب A فكانت نتيجته سلبية.

• في دراسة الفعالية ضد البكتيريا Staphylococcus aureus: بالنسبة للمركب C له نتيجة جيدة في كل تراكيز أما المركب A كانت له نتيجة سلبية في التركيز الضعيف .

• في دراسة الفعالية ضد البكتيريا Bacillus subtilis: بالنسبة للمركب C أعطى نتيجة تأثير جيدة في كل التراكيز، كذلك المركب A أعطى نتائج إيجابية في كل التراكيز ما عدا أقل تركيز.

ومنه يمكننا القول أن أملاح 3-أريل-1-فيروسينيل الإميدازول تبدي فعالية مضادة للبكتيريا.

قائمة المراجع:

[1] Salah, N. N., Abdelkrim, R., Pierre, D. F., Samuel, D., & Fadila, L. (2020). *Electrochemical studies of 1-ferrocenylmethyl-3-methyl-imidazolium iodide and 1-(ferrocenylmethyl)-3-mesityl-imidazolium iodide: redox potential and substituent effects*. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, 34(3), 605-612.

]2[Neghmouche, N. S. (2021). *Synthèse et étude du comportement électrochimique des composés polymériques et non polymériques* (Doctoral dissertation, Université Frères Mentouri-Constantine 1).

[3] Bauer, A., et al., turck, Turck M. *Antibiotic susceptibility testing by* a *standardized single disk method*. American journal of clinical pathology, 1966. 45(4): p. 493.

الخاتمة

الخاتمة العامة:

الهدف من هذا العمل التجريبي هو تحضير أربع أملاح من 3-أريل-1-فيروسينيل الإميدازوليوم، وذلك انطلاقا من الملح الرباعي يوديد فيروسينيل مثيل ثلاثي مثيل الأمونيوم وأربعة مشتقات إميدازولية مختلفة. تم التحقق من بنية الأملاح المتحصل عليها بواسطة التحلل الطيفي الكيميائي (UV-VIS, IR, NMR).

كما تم دراسة الخصائص الكهروكيميائية من خلال تقنية الفولتامتري الحلقي، إذ أثبتت النتائج المتحصل عليها أن ثلاث أملاح من التي تم تحضيرها A، B، وC تخضع لنظام سريع، عكوس، وأحادي الإلكترون. وظاهرة الانتشار هي المتحكمة في إنتقال الكتلة. أما المركب D يخضع لنظام سريع وعكوس تمت فيه حدوث تفاعل كيميائي أثناء الإرجاع.

تم أيضا دراسة الفعالية المضادة لأربع أنواع من البكتيريا للمركبين A، وC، بطريقة انتشار الآبار (WD)، أظهرت النتائج وجود فعالية مضادة لجميع أنواع البكتيريا التي إختبارها، باستثناء البكتيريا P. aeruginosa لم يظهر المركب A أي فعالية ضدها في التراكيز المحضرة، والمركب C أظهر فعالية أقل من تلك التي ظهرت من الأنواع الأخرى وفي تراكيز عالية فقط.

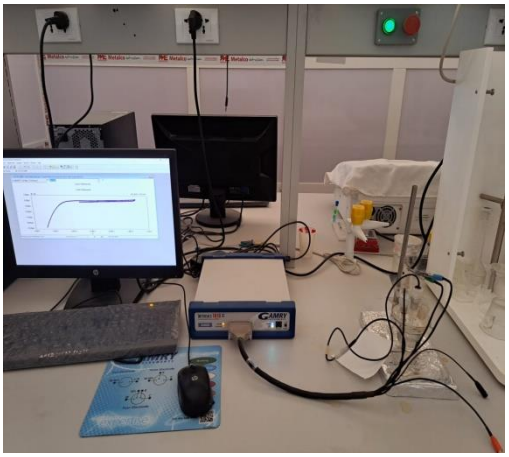
نأمل أن تساهم هذه الدراسة في خدمة البحث العلمي في مجال الكيمياء العضوية وتطبيقاتها الصناعية، وتكون انطلاقة لأبحاث تهدف إلى تطوير استخدامات الأملاح المحضرة كمحفزات كيميائية، أو مضادات للأكسدة، أو غيرها من التطبيقات.

الملاحق

الملاحق:

الملحق 1: الأجهزة المستعملة.

1-جهاز قياس درجة الإنصهار.

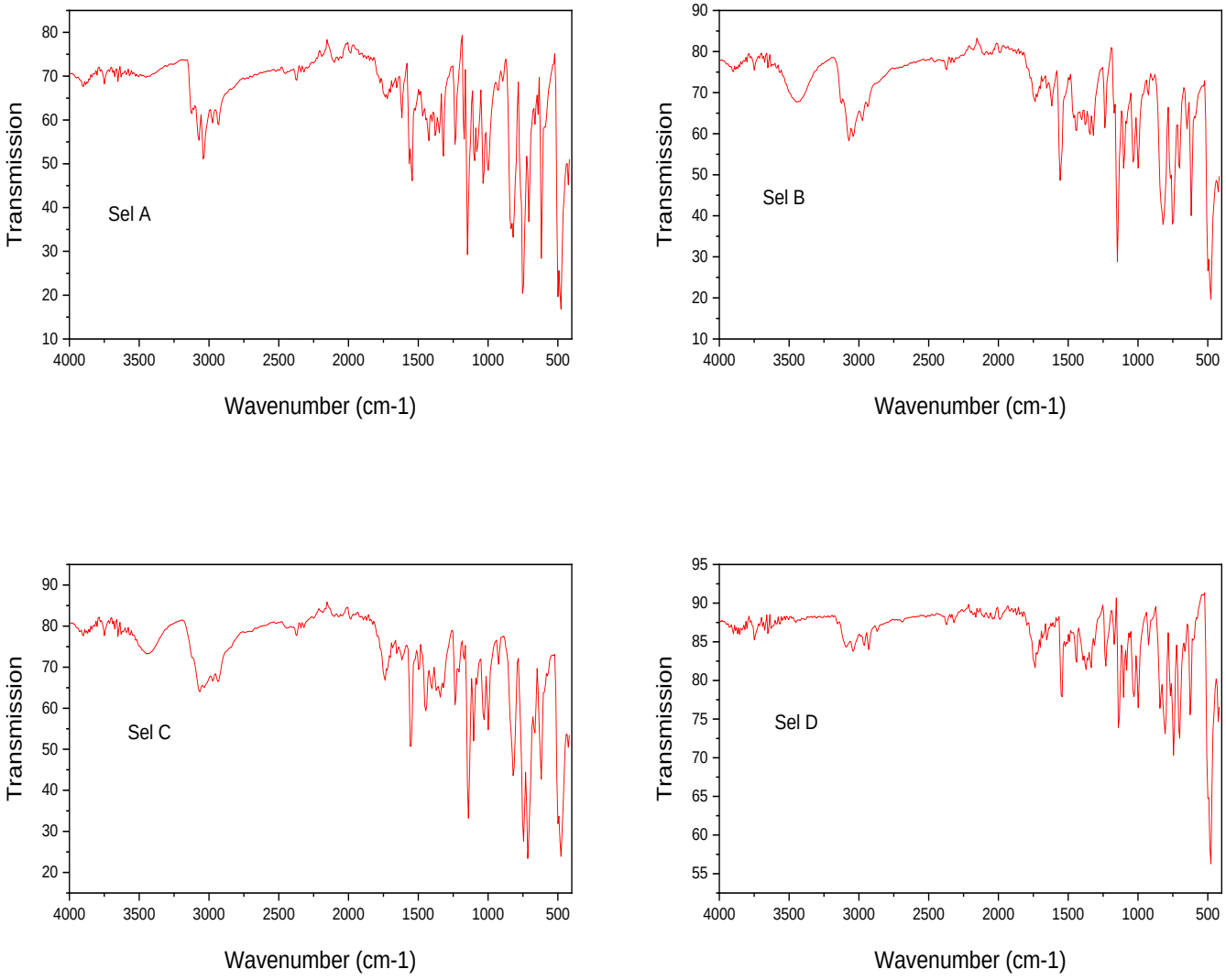


2-جهاز التحليل الكهروكيميائي.

3-جهاز المبخر الدوار.

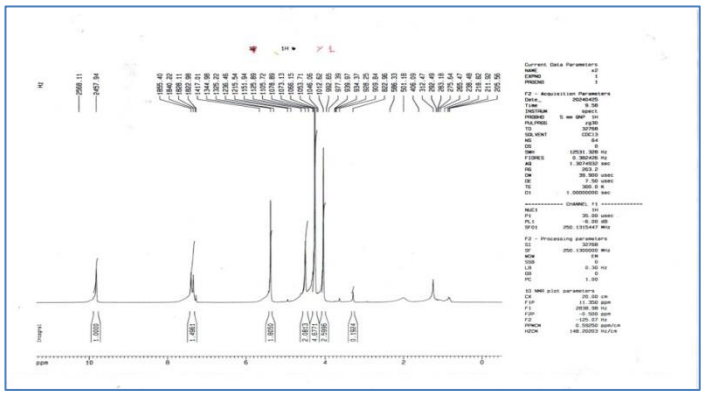
4-جهاز الأشعة تحت الحمراءIR .

الملحق 2: نتائج تحليل طيفي بالأشعة تحت الحمراء.

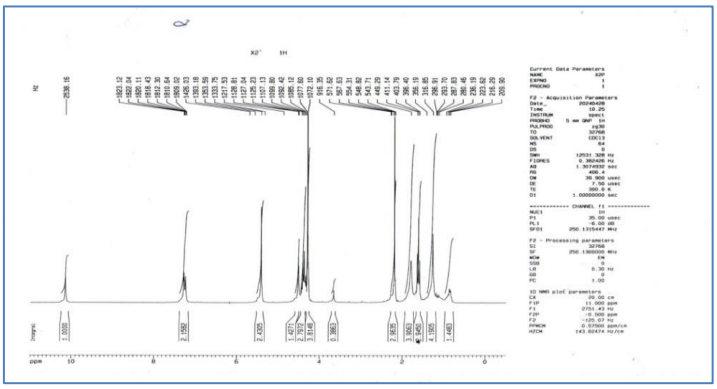


نتائج التحليل الطيفي للمركبات المدروسة **A، B، C، وD**.

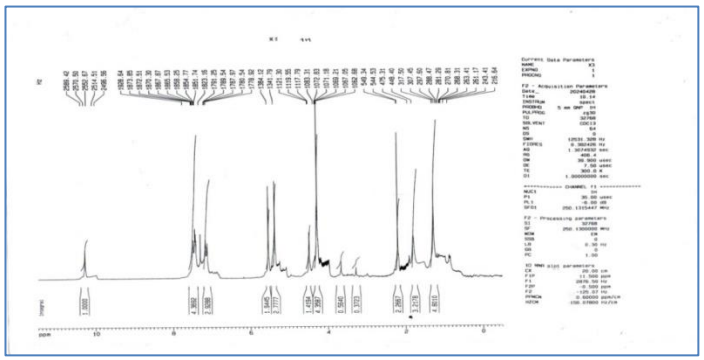
أطياف الرنين النووي المغناطيسي (NMR^1H)



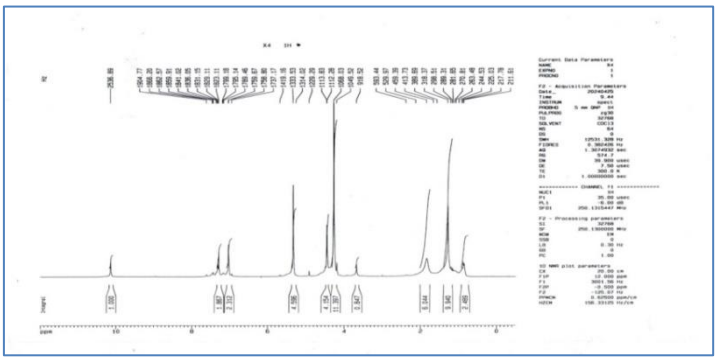
المركب A



المركب B



المركب C



المركب D