



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي

رقم الترتيب:

رقم التسلسلي:

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد الطالبتين:

بوتة سندس

معيزة شهبناز

تحت عنوان:

تحضير ودراسة السلوك الكهروكيميائي لسلسلة من السوائل
الأيونية من نوع أملاح الايميدازوليوم

نوقشت يوم : 06 / 06 / 2024 أمام اللجنة المكونة من :

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي	أ. تعليم العالي	وهرابي مُجد رضا
مقررا	جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي	أ. محاضر (أ)	نغموش نصر صالح
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي	أ. تعليم العالي	خلف عبد الحميد

السنة الجامعية: 2023 / 2024

إهداء

(وَآخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ)

الحمد لله حباً وشكراً وامتنان على البدء والختام

الى من كلل العرق جبينه وعلمني أن النجاح لا يأتي إلا بالصبر والإصرار، من بذل الغالي والنفيس واستمدت منه قوتي واعتزالي

والدي

الى من جعل الله الجنة تحت أقدامها وسهلت لي الشدائد بدعائها ، الى العظيمة التي طالما تمننت أن تقر عينها برؤيتي في يوم كهذا

والديتي

الى ضلعي الثابت وأمان أيامي ، الى من شددت عضدي بهم فكانوا لي ينباع أرتوي منها ، الى خيرة أيامي ،

أخواني وأخواتي الغاليين

الى الجندي المجهول الذي لطالما كان معطاءً كريماً داعماً وسنداً لي في مسيرتي .. نبيل

الى باعثة العزم والإرادة، رفيقة الدرب وتوأم الروح ، شهيناز

لكل من كان عوناً وسنداً في هذا الطريق..

أهديكم هذا الإنجاز وثمره نجاحي الذي لمطالما تمنيت ، ها أنا اليوم أتممت أول ثمراته بفضل من الله عز وجل ، فالحمد لله على ما

وهبني ، وأن يعينني ويجعلني مباركة أينما كنت



إهداء

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنين)

صدق الله العظيم

إله لا يطيب الليل إلا بشكره ولا يطيب النهار إلا بطاعته ... ولا تطيب اللحظات إلا بذكره.. الله ﷻ

وفي اللحظة الأكثر فخرا أهدي عملي هذا إلى من أحمل اسمه بكل افتخار.. الذي حصد الأشواك عن دري ليمهد لي طريق العلم

... طاب بك العمر يا سيد الرجال وطبت لي عمرا يا **أبي الغالي** ... أرجو من الله أن يمد عمرك لترى تمارا قد حان قطافها بعد

طول انتظار، وستبقى كلماتك نجوم اهتدي بها اليوم وغدا وإلى الأبد...

إلى قدوتي الأولى ومعنى الحب والتفاني ... إلى بسمه الحياة وسر الوجود إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي..

إلى من ارشدتني ورافقتني في كل مشاوير حياتي ولا تزال تفعل إلى الآن.. اللهم احفظها ارزقها العفو والعافية..

أمي الحبيبة

إلى ضلعي الثابت الذي لا يميل ... إلى من رزقت بهم سندا وملاذي الأول والأخير....

اخوتي واخوتي

إلى صديقة المواقف لا السنين شريكة درب والطموح البعيد.. إلى من كانت دوما موضع اتكاء عثرات حياتي ... **حبيبتي سندس**

شهياناز

شكر وتقدير

قال رسول الله ﷺ:

(من لم يشكر الناس لم يشكر الله ومن أهدى إليكم معروفا فكافئوه فإن لم تستطيعوا فأدعوا له)
وعملا بهذا الحديث واعترافا بالجميل، نحمد الله عز وجل ونشكره على أن وفقنا لإتمام هذا العمل المتواضع. ونتقدم بالشكر الجزيل إلى الدكتور المؤطر " نغموش نصر صالح " الذي رافقنا طيلة هذا البحث وأمدنا بالمعلومات والنصائح القيمة راجين من الله عز وجل أن يسدد خطاه ويحقق مناه فجزاه الله عنا كل خير. ونشكر الأستاذ " خلف عبد الحميد " والأستاذ " وهراني محمد رضا " على قبولهم مناقشة

هذه المذكرة

ولا ننسى أن نشكر طلبة الدكتوراه " سهام " " شيماء " " فتحي الدين "

وأخيرا لا يفوتنا أن نعبر عن بالغ تحياتنا إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد في إنجازنا لهذا

البحث المتواضع

الملخص

في هذا العمل، تم تحضير سلسلة من مركبات أملاح فيروسينيل ميثيل ألكيل إيميدازوليوم، وتم دراسة خصائصها الكهروكيميائية ونشاطها البيولوجي. تضمنت الخطوات التحضيرية تخليق المركبات من الفيروسينيل ميثيل والإيميدازول، واستخدام تفاعلات تكوين الأملاح مع ألكيلات مختلفة. تم تحليل التركيب الكيميائي للمركبات باستخدام تقنيات التحليل الطيفي لأشعة تحت الحمراء (FTIR) والرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H NMR}$). لدراسة السلوك الكهروكيميائي للمركبات، تم استخدام الفولطامبيرومترية الحلقية لتحليل سلوك الأكسدة والارجاع. أظهرت النتائج أن التأثيرات الإلكترونية لمجموعة الإيميدازوليوم على الفيروسان تؤثر بشكل واضح على خواص الأكسدة والارجاع لهذه المركبات. علاوة على ذلك، أظهرت المركبات $\text{Imi C}_2\text{H}_5$ و Imi ph نشاطاً مضاداً للفطريات ضد *Alternaria sp.*، وأظهرت أيضاً نشاطاً مضاداً للبكتيريا ضد MRSA، مما يعزز من إمكانيات استخدامها كمضادات حيوية جديدة وفعالة ضد البكتيريا المقاومة للمضادات الحيوية التقليدية. تستدعي النتائج المزيد من الدراسات لتحديد الآليات الكامنة وراء النشاط البيولوجي لهذه المركبات وتقييم فعاليتها في تطبيقات طبية متنوعة.

الكلمات المفتاحية: أملاح، الفيروسينيل، MRSA، *Alternaria*

ABSTRACT

In this work, a series of ferrocene methyl alkyl imidazolium compounds salts were prepared, and their electrochemical properties and biological activities were studied. The preparatory steps included synthesizing the compounds from ferrocene methyl and imidazole, and using alkylation reactions with different alkyl groups to form the salts. The chemical structures of the compounds were analyzed using spectroscopic techniques such as Fourier-transform infrared (FTIR) and NMR ^1H spectroscopy's. To study the electrochemical behavior of the compounds, cyclic voltammetry was employed to analyze their oxidation and reduction behaviors. The results showed that the electronic effects of the imidazolium group on ferrocene significantly influenced the oxidation and reduction properties of these compounds. Additionally, the compounds $\text{Imi C}_2\text{H}_5$ and Imi ph exhibited antifungal activity against *Alternaria sp.*, and also demonstrated antibacterial activity against MRSA, highlighting their potential as new and effective antibiotics against antibiotic-resistant bacteria. The findings call for further studies to elucidate the mechanisms underlying the biological activity of these compounds and to assess their efficacy in various medical applications.

Key words: salts, ferrocene, MRSA, *Alte*

[BMIM][BF₄]	tétrafluoroborate de Butyl-1-méthyl-3-imidazolium
[BMIM][PF₆]	hexafluorophosphate de 1-Butyl-3-methylimidazolium
(EMIM) (F), 2.3HF	Fluorure de 1-éthyl-3- méthyl imidazolium
FcEImC1	Chlorure de 1-(méthylferrocényl)-3-méthyl- imidazolium
[MIMBS] [OTf]	Sulfate de 1-(4-sulfonic acid)butyl-3-méthylimidazolium hydrogène
[bmim]OH	hydroxide de 1-butyl-3-methylimidazolium
[C₄mim][BF₄]	tetrafluoroborate de 1-butyl-3-methyl-1-imidazolium
[C₄mim][Cl]	Chlorure de 1-butyl-3-methyl-1-imidazolium
[C₂mim] [PF₆]	hexafluorophosphate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium
[C₂mim] [BF₄]	tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium
[EMIm] [BF₄]	Tétrafluoroborate de 1-méthyl,3-éthylimidazolium
[C₄mpyr] [NTf₂]	1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[HEMIm] [BF₄]	tétrafluoroborate de 1- (2-hydroxyéthyl) -3-méthyl imidazolium

b-Abréviations

PCs	Polymères conducteurs	ATC	acide trichloracétique
PEDOT	Poly (3,4-éthylènedioxythiophène)	NHC	N-hétérocyclique carbène
MEB	Microscopie électronique à balayage	TfOH	Acide triflique
PMDOB	Poly (1,2-méthylènedioxybenzène)	Et₂O	Ether diéthylique
SWCNT	Single-walled nanotubes (nanotube de carbone monofeuillet)	ECS	Electrode à calomel saturé
LI-EPC	Electrode en pâte de carbone modifiée par liquide ionique	THF	Tétrahydrofurane
GPB	Graphite du plan basal	DMF	N, N-diméthylformamide
SWV	voltampérométrie différentielle à onde carrée	Cp₂Fe	Ferrocène
RMN	Résonance magnétique nucléaire	EPC	Electrode en pâte de carbone

CCM Chromatographie sur couche mince

المختصرات

D	Coefficient de diffusion
E_{pc}	Potentiel du pic cathodique
E_{pc/2}	Potentiel de demi-pic cathodique
E_{pa}	Potentiel du pic anodique
F	Constante de Faraday (96485 C.mol ⁻¹)
I	Courant
i	Densité de courant
k⁰	Vitesse de transfert de charge
A	Coefficient de transfert de charge
T	Température
R	Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)

فهرس المحتويات

فهرس المحتويات

إهداء

شكر وتقدير

الملخص

قائمة المختصرات

فهرس المحتويات

مقدمة

الجزء النظري

الفصل الأول: أملاح إيميدازوليوم: التحضير والتفاعلات والتطبيقات

- I. أملاح إيميدازوليوم: التحضير والتفاعلات والتطبيقات-----4
- 1.1.1. إيميدازولات:4
- 1.1.1. تعريف الإيميدازول:4
- 2.1.1. طرق تحضير الإيميدازول:5
- طريقة راديشفسكي:5
- طريقة حذف الهيدروجين من الإيميدازولين:6
- طريقة والاش (Walash):6
- بواسطة α halo ketone:6
- طريقة ماركوالد:7
- من الامينونتريل والألدهيد:7
- من الفورمالدهيد وحمض الطرطريك ثنائي النترات:7
- عن طريق تكوين رابطة واحدة:8
- تعلق α -acylaminoketones:8
- 3.1.1. تفاعلات الإيميدازول:9
- الألكلة:9
- النترجة والسلفنة:10
- الهلجنة:10
- الأسيلة:11
- التفاعلات مع الالديهيدات والكيتونات:11
- التفاعلات مع الكواشف النيوكليوفيلية على ذرات الكربون الحلقية:12
- 4.1.1. تطبيقات الإيميدازول:12
- 5.1.1. الأنشطة البيولوجية:13
- الإيميدازولات كعوامل مضادة للفطريات:13

14	الإيميدازولات كعوامل مضادة للبكتيريا:
14	الإيميدازولات كعوامل مضادة لمرضى السكري:
14	الإيميدازولات كعوامل مضادة للإلتهابات:
14	الإيميدازولات كمضادات للديدان:
14	الإيميدازولات كعوامل مضادة للسرطان:
15	الإيميدازولات كعوامل مضادة لمرضى السل:
15	الإيميدازولات كعوامل مضادة لمرضى الإكتئاب:
16	2.I. أملاح الإيميدازوليوم:
16	1.2.I. تعريف أملاح الإيميدازوليوم:
16	2.2.I. الخواص الكيميائية والفيزيائية لأملاح الإيميدازوليوم:
16	3.2.I. طرق تحضير أملاح الإيميدازوليوم:
16	طريقة الاستبدال النيوكليوفيلي:
18	التوليف عن طريق تفاعل حمض أساس:
19	التوليف عن طريق التبادلات الأيونية:
19	4.2.I. تفاعلات أملاح الإيميدازوليوم:
19	تفاعلات الأرجاع:
20	تفاعل هيك:
20	5.2.I. تطبيقات أملاح الإيميدازوليوم:
21	استخدام أملاح الإيميدازوليوم كمنظف:
22	استخدام أملاح الإيميدازوليوم كمحفز:
23	استخدام أملاح إيميدازوليوم كربيطة:
26	المراجع

الفصل الثاني: أساسيات الدراسة الكهروكيميائية

30	II. أساسيات الدراسة الكهروكيميائية
30	1.II. الطريقة الفولطأمبيروميترية الحلقية:
31	2.II. تفسير منحى الفولطأمبيروميترى الحلقى:
32	3.II. العبارات الرياضية لشدة التيار وكمون التوتوات في حالة انتقال الشحنة:
32	3.II. 1. حالة التحول الشحني السريع (النظام السريع):
32	3.II. 2. حالة التحول الشحني نصف سريع (النظام نصف سريع):
32	3.II. 3. حالة التحول الشحني بطيء (غير عكوس):
33	4.II. الخصائص المميزة لمختلف أنظمة انتقال الشحنة:
35	5.II. مجالات استخدام التقنيات الفولطامترية:

35	II .6. الأجهزة المستعملة في الفولطأمبيرومتر الحلقية:-----
35	II .6.1. الخلية الزجاجية:-----
36	II .6.2. المساري:-----
36	II .6.3. المذيب المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية:-----
36	II .6.4. الكهروليت المساعد:-----
37	المراجع

الجزء التجريبي

الفصل الثالث: الأجهزة والطرق المستعملة

41	III.1. الأجهزة والطرق المستعملة:-----
43	III.2. المواد والأدوات المستعملة:-----
44	III.3. تحضير المركب الأول D'IODURE 1-(FERROCENYLMETHYL) -3-ETHYL IMIDAZOLIUM :-----
45	III.4. تحضير المركب الثاني D'IODURE 1-(FERROCENYLMETHYL) -3-PHENYL IMIDAZOLIUM :-----

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

47	IV. النتائج والمناقشة :-----
47	IV.1. تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء للفيروسين:-----
48	IV.2. تحليل ومناقشة نتائج المركب الأول d'iodure 1-(Ferrocénylméthyl) -3-ethyl imidazolium :-----
48	الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:-----
49	تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء IR:-----
49	تحليل طيف ^1H RMN:-----
50	IV.3. تحليل ومناقشة المركب الثاني d'iodure 1-(Ferrocénylméthyl) -3-phenyl imidazolium :-----
50	الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:-----
51	الأشعة تحت الحمراء IR:-----
52	تحليل طيف ^1H RMN:-----

الفصل الخامس: السلوك الكهروكيميائي للمركبات المحضرة

54	V. مقدمة :-----
54	V.1. تحديد الخصائص الكهروكيميائية للمركبات المحضرة :-----
55	V.2. دراسة السلوك الكهروكيميائي للفيروسان كمرجع:-----
57	V.3. السلوك الكهروكيميائي للمركبات المدروسة:-----
58	V.3.1. تأثير معدل المسح:-----
60	V.3.2. معامل الانتشار (D):-----
61	V.3.3. ثابت معدل نقل الإلكترون غير المتجانس (k^0):-----

الفصل السادس: الفعالية البيولوجية للمركبات المحضرة

64	1.VI. النشاط المضاد للفطريات للمركبات المحضرة-----
64	1.1.VI. مواد:.....
64	2.1.VI. بروتوكول:
64	3.1.VI. النتائج:
64	4.1.VI. مناقشة النتائج:
65	2.VI. النشاط المضاد للبكتيريا للمركبات المحضرة:-----
66	1.2.VI. تحليل النتائج:
69	خاتمة عامة

المقدمة

الإيميدازوليوم هو مركب عضوي حلقي يحتوي على حلقة خماسية مع ذرة نيتروجين في موضعين متجاورين. والأملاح المشتقة من الإيميدازوليوم هي مركبات تحتوي على كاتيونات إيميدازوليوم متعددة النيتروجينات. تمتاز هذه الأملاح بخصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة التي تجعلها مثيرة للاهتمام للعديد من التطبيقات المختلفة. تشمل تلك التطبيقات على الكثير من الاستخدامات الصناعية، بما في ذلك الاستخدامات الكيميائية والفيزيائية والبيولوجية. تتميز أملاح الإيميدازوليوم بقابلية حلها في المذيبات العضوية، وهي مستقرة طوال فترات طويلة، وتظهر خصائصها الحمضية أو القاعدية اعتماداً على الكاتيون والأنيون الموجودين في التركيب.

أملاح فيروسينيل إيميدازوليوم هي فئة من المواد التي جذبت العديد من العلماء لأنها تحمل وعدًا كبيرًا لتطبيقات مختلفة [2,1]. قدم Paul Walden تعريفًا للسوائل الأيونية [3]. على أنها مواد مكونة من الكاتيونات والأيونات، والتي تذوب عند حوالي 100 درجة مئوية أو أقل كحد أقصى لدرجة الحرارة. ويحدد هذا التعريف الفرق مع الأملاح المنصهرة المعروفة منذ زمن طويل وهي أملاح غير عضوية ذات درجات انصهار عالية [4]. يحتوي ملح الإيميدازوليوم النموذجي على كاتيون عضوي ضخم (على سبيل المثال: N-alkylpyridinium و N-N-dialkylimidazolium) يتم ارتباطه بشكل ضعيف مع أيون عضوي أو غير عضوي، مثل $AlCl_4^-$ و $CF_3SO_3^-$ ، I^- ، Cl^- ، BF_4^-

إن الاختلاف الكبير في حجم الكاتيون الكبير والأيون الصغير لا يسمح بالتعبئة الشبكية، وهو ما يحدث في العديد من الأملاح غير العضوية؛ مما يسبب عدم انتظام الأيونات. ونتيجة لذلك، تظل بعض هذه الأملاح سائلة في درجة حرارة الغرفة [5]. أملاح الإيميدازوليوم عبارة عن إلكتروليات سائلة تتكون بالكامل من الأيونات. ونظراً للموصلية الأيونية العالية وعدم التطاير وضغط البخار المنخفض والثبات الحراري وميزته الكارهة للماء والنافذة الكهروكيميائية الواسعة التي تمتلكها أملاح الإيميدازوليوم، فقد أصبحت هذه المركبات حلاً جديداً للمشاكل التي تواجه المذيبات العضوية وتعتبر هذه الجزيئات حلاً محتملاً للقيود التي واجهتها الأنظمة الكهروكيميائية [6,7] يمكن لهذه المجموعة الكيميائية الجديدة أن تقلل من استخدام المذيبات العضوية الخطرة والملوثة بسبب خصائصها المميزة والفريدة من نوعها، ويمكنها المشاركة في العديد من التركيبات الجديدة. ولهذا الغرض، تم استخدام أملاح إيميدازوليوم على نطاق واسع في مجالات مختلفة. يمكن اختلاف خصائصه الفيزيائية عن طريق اختيار مجموعات مختلفة من الأيونات [8,9].

تعتمد النافذة الكهروكيميائية للأملاح الإيميدازوليوم النقية على ثبات الكاتيون أو الأنيون وكذلك فهم السلوك الأيوني على سطح القطب مما يؤدي إلى تحسين وتطبيق ملح الإيميدازوليوم في النظام الكهروكيميائي المطلوب [10]. إن وجود وفرة من حاملات الشحنة يعني أنه عند استخدام هذه الأملاح كمذيبات، لن تكون هناك حاجة إلى إلكتروليات داعمة للتجارب الكهروكيميائية وهذا يقلل من النفايات في المواقع الأكثر خضرة. [11]

الهدف من هذا العمل هو تصنيع عائلة من أملاح إيميدازوليوم، حيث يشمل عملنا هذا ما يلي:

يتناول الجزء الأول دراسة بيليوغرافية تتكون من فصلين يتضمنان على التوالي:

الفصل الأول بعنوان "أملاح إيميدازوليوم: التوليف والتفاعل والتطبيقات" قمنا بتذكيرات بيليوغرافية حول تركيب أملاح الإيميدازوليوم وتفاعلاتها وتطبيقاتها الحفزية والكهروكيميائية.

والفصل الثاني بعنوان "أساسيات الدراسة الكهروكيميائية" حيث وصفنا أساس قياس الجهد الحلقي بناءً على المعلمات

التالية: جهد المسح، سرعة المسح، منحنيات شدة التيار، إلخ.

أما الجزء الثاني، فيقدم الجزء التجريبي الذي قمنا فيه بتفصيل طرق العمل والخصائص الطيفية للمركبات المحضرة. وهو مقسم

إلى أربعة فصول.

في الفصل الأول ذكرنا المواد والطرق المستعملة

أما الفصل الثاني "تحضير أملاح الفيروسينيل-إيميدازوليوم" عرضنا نتائج تحضير أملاح الفيروسينيل-إيميدازوليوم وخصائصها الطيفية.

أما الفصل الثالث "دراسة السلوك الكهروكيميائي لأملاح الإيميدازوليوم" فقد أتاح لنا التحليل الكهروكيميائي لمنحنيات قياس الجهد الحلقي المرسومة باستخدام برنامج OriginPro 9 استنتاج أهم المعلمات الكهروكيميائية وهي (التيار، الجهد، القمم الأنودية، والقمم الكاثودية، وإمكانات نصف الموجة، وما إلى ذلك). تمت مناقشة تأثير سرعة المسح على مظهر الفولتاموجرام وبالتحديد على شدة التيار الكاثودي والأنودي وأنهينا هذا الفصل بحساب معامل الانتشار وسرعة نقل الشحنة لأملاح الفيروسينيل-إيميدازوليوم المحضرة.

أما الفصل الرابع حللنا نتائج الفعالية البيولوجية.

وأخيراً، فإن الخاتمة العامة سوف تلخص النتائج الرئيسية لهذه المذكرة، فضلاً عن وجهات النظر الناتجة عنها.

المراجع:

- [1] Pan, Yunfeng, Walter E. Cleland Jr, and Charles L. Hussey. "Heterogeneous electron transfer kinetics and diffusion of ferrocene/ferrocenium in bis (trifluoromethylsulfonyl) imide-based ionic liquids." *Journal of the Electrochemical Society* 159.5 (2012): F125.
- [2] Naik, Prashant U., et al. "Imidazolium-2-Carboxylate as an Efficient, Expeditious and Eco-Friendly Organocatalyst for Glycerol Carbonate Synthesis." *Advanced Synthesis & Catalysis* 351.11-12 (2009): 1753-1756.
- [3] Silvester, Debbie S., and Richard G. Compton. "Electrochemistry in room temperature ionic liquids: A review and some possible applications." *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 220.10 (2006): 1247-1274.
- [4] Hallett, Jason P., and Tom Welton. "Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2." *Chemical reviews* 111.5 (2011): 3508-3576.
- [5] Bittermann, Agnes, et al. "Acceptor substituted N-heterocyclic carbenes and their Rh (I) complexes: Synthesis, structure and properties." *Journal of Organometallic Chemistry* 693.12 (2008): 2079-2090.
- [6] Nicholson, Richard S. "Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics." *Analytical chemistry* 37.11 (1965): 1351-1355.
- [7] Freemantle, Michael. "Designer solvents-Ionic liquids may boost clean technology development." *Chemical & engineering news* 76.13 (1998): 32-37.
- [8] Feroci, Marta, et al. "Stability and organocatalytic efficiency of N-heterocyclic carbenes electrogenerated in organic solvents from imidazolium ionic liquids." *Electrochimica Acta* 153 (2015): 122-129.
- [9] Tunckol, Meltem, Jérôme Durand, and Philippe Serp. "Carbon nanomaterial-ionic liquid hybrids." *Carbon* 50.12 (2012): 4303-4334.

[10] Bentley, Cameron L., et al. "Mass-transport and heterogeneous electron-transfer kinetics associated with the ferrocene/ferrocenium process in ionic liquids." *The Journal of Physical Chemistry C* 120.30 (2016): 16516-16525.

[11] Armand, Michel, et al. "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future." *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* (2011): 129-137.

الجزء الأول

الدراسة النظرية

الفصل الأول

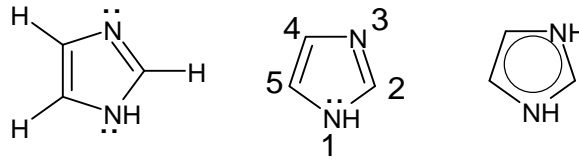
أملاح الایمیدازولیوم: التحضير
والتفاعلات والتطبيقات

I. أملاح إيميدازوليوم: التحضير والتفاعلات والتطبيقات

1.1.1.1. إيميدازولات:

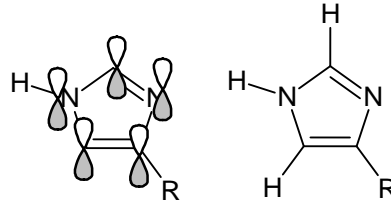
1.1.1.1. تعريف الإيميدازول:

تم إكتشاف الإيميدازول لأول مرة سنة 1858 على يد العالم " هانتريش دييوس " الذي قام بتحضير هذه الحلقة غير المتجانسة التي تحتوي على ذرات النيتروجين انطلاقاً من الجليوكسال والأمونيا، وهو عبارة عن حلقة غير متجانسة وذو بنية مستوية مكونة من خمسة أعضاء تحتوي على ثلاث ذرات كربون وذرتين نيتروجين في الموضعين 1 و3. النيتروجين في الموضع 1 من نوع "بيرول" أما الذي في الموضع 3 فهو نيتروجين من نوع "بيريدين" وله نظام 6 إلكترونات غير متمركزة [1]. كل ذرة كربون لها مدار P متعامد على الحلقة، وثلاثة أزواج من الإلكترونات n. يشارك الزوج الإلكتروني الذي تحمله ذرة النيتروجين N1 في عطرية الحلقة غير المتجانسة، بينما لا يشارك الزوج الإلكتروني الذي تحمله ذرة النيتروجين N3 في التداخل الإلكتروني للمدار P لأنه يتوافق مع تهجين SP_2 المتعامد مع المدار P فإن الثنائي الإلكتروني لذرة النيتروجين N3 يعطيها طابعاً محباً للنواة (نيوكليوفيلي)، و يمثل الإيميدازول أو 3,1- دياز -4,2- سيكلو بنتادين النواة الأساسية لعدد كبير من العوامل النشطة في مختلف المجالات ولاسيما في الطب (الشكل 1) [2].



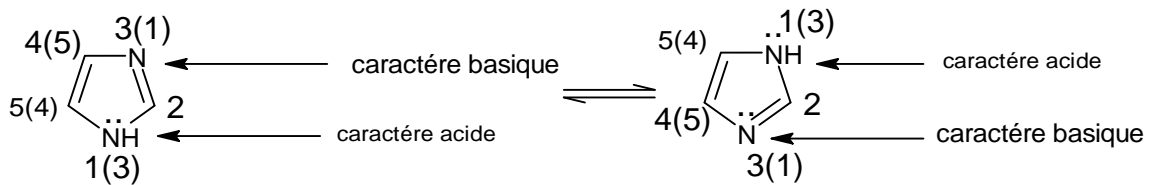
الشكل 1: اشكال كتابة نواة الإيميدازول

يؤدي وجود اثنين من النيتروجين في الحلقة إلى زيادة مستويات الطاقة في المدارات n مقارنة بمستوى البنزين أو البيريدين، مما يجعل المهجوم المحب للنوى على ذرات الكربون أكثر صعوبة من البيروول أو الفيوران المقابل (الشكل 2) [3].



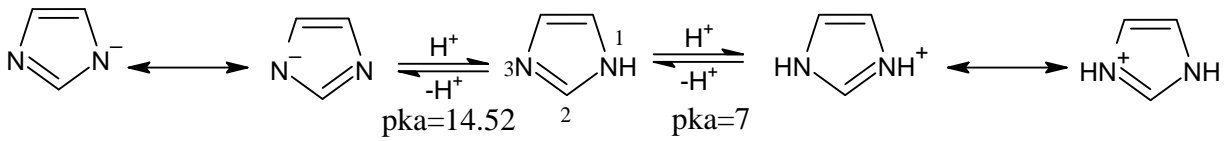
الشكل 2: اربيتالات الإيميدازول

يمتلك الإيميدازول صفة أساسية قوية إلى حد ما (pK_a للحمض المرافق تساوي 7) تنتج من مشاركة ذرتي النيتروجين في الإحتفاظ بالشحنة الموجبة، و صفة حمضية ضعيفة (pK_a تساوي 14.52)، ولكن أعلى من البيروول وغيره من 3,1- آزولات (اوكسازول و ثيازول) (الشكل 3) [4].



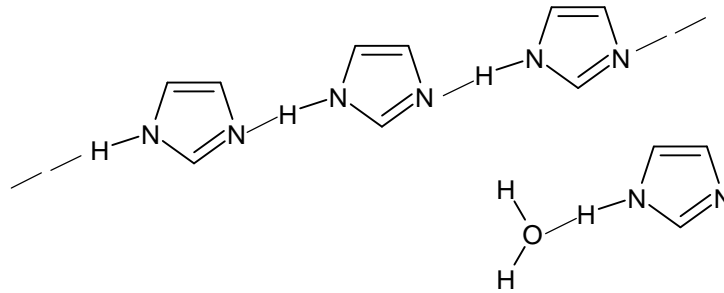
الشكل 3: المميزات الحمضية والاساسية للإيميدازول

تؤدي الطبيعة المذبذبة للإيميدازول غير المستبدل في الموضع 1 إلى إنتقال سريع جدا للبروتون من الموضع 1 إلى الموضع 3 والعكس صحيح، مما يؤدي إلى إعادة ترتيب الإيميدازولات المستبدلة في الموضع 4 إلى إيميدازولات مستبدلة في الموضع 5، والعكس صحيح (الفعل الميزوميري الحلقي) (الشكل 4) [5].



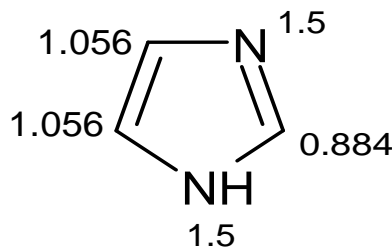
الشكل 4: إعادة ترتيب الإيميدازولات المستبدلة

يحتوي الإيميدازول ومشتقاته غير المستبدلة على في الموضع 1 على نقاط إنصهار وغلان أعلى من مشتقات البيروول المقابلة والأوكسازولات والثيازولات. ويرجع ذلك إلى تكوين روابط بين الجزئيات (الهيدروجين) المرتبطة بالطابع المذبذب (أو المانح والساحب) من هذه الحلقة غير المتجانسة. إن ارتفاع ذوبان هذه المركبات في الماء هو نتيجة تكوين روابط N-H مع جزيئات الماء (H₂O) (الشكل 5) [6].



الشكل 5: الروابط الهيدروجينية لجزئيات الإيميدازول فيما بينها وبين جزيئات الماء.

ان ذرات الكربون الموجودة في الموضعين 4 و 5 لها نفس كثافة الإلكترون. وهي أعلى من الكربون 2. وهذا يفترض أن ذرات النيتروجين N1 و N3 هي المراكز المحبة للنواة (المهجوم على المراكز المحبة للجزئيات الأخرى) للإيميدازول، بينما يمثل الكربون C2 المركز المحب لانوية الجزئيات (الشكل 6) [7].

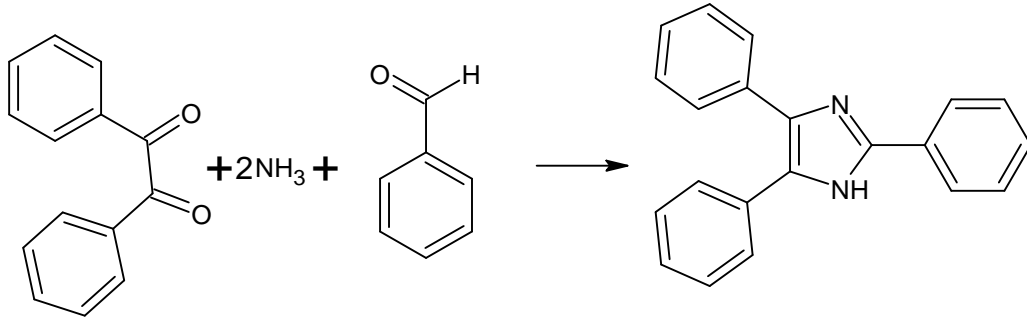


الشكل 6: الكثافة الإلكترونية لذرات الإيميدازول.

2.1.I طرق تحضير الإيميدازول:

طريقة راديشفسكي:

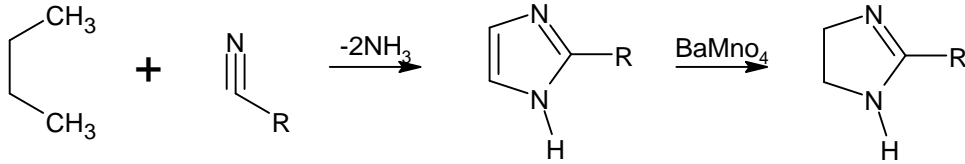
تكثيف مركب ثنائي الكربونيل مثل الجليكوسال أو الكيتو ألدهيد أوديكتونوات مع الألدهيد في وجود الأمونيا على سبيل المثال تفاعل البنزيل مع البنزالدهيد وجزيئتين من الأمونيا (التفاعل 1) [7, 8].



التفاعل 1: تفاعل راديشفسكي

طريقة حذف الهيدروجين من الإيميذازولين:

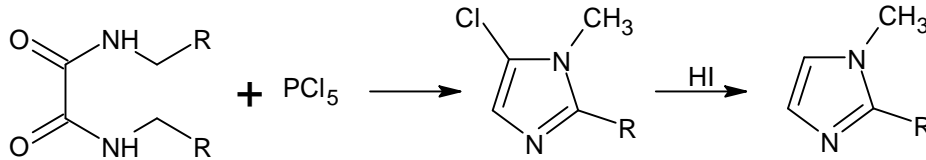
تعتمد هذه الطريقة على الإيميذازولين من تفاعل 1,2 alkyl nitriles و ethanediamine، ويتم الحصول على تحويل الإيميذازولين إلى إيميذازول في وجود الكبريت باستخدام BaMnO₄ كمرحلة ثانية (التفاعل 2) [9].



التفاعل 2: طريقة حذف الهيدروجين من الإيميذازولين

طريقة والاش (Walash):

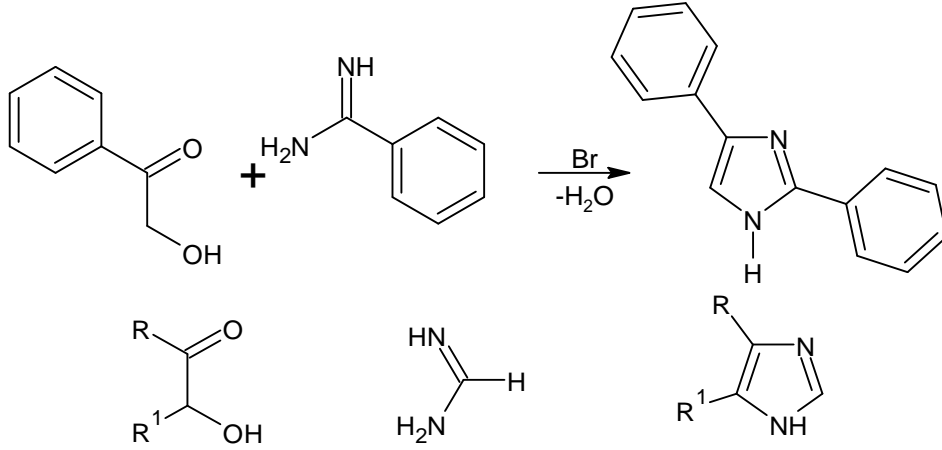
توصل والاش إلى أن تفاعل N,N dimethyloxamide مع خامس كلور الفوسفور ينتج مركب يحتوي على الكلور والذي عند الرجوع باستخدام حمض الهيدروديك يعطي N-methylimidazole (التفاعل 3) [10].



التفاعل 3: تفاعل والاش (Walash).

بواسطة alpha halo ketone

يتضمن هذا التأثير تفاعل اليميدين مع alpha halo ketone ضل هذا النهج مستخدما بشكل فعال لتخليق diphenyl 2,4 imidazol أو 2,5 وبروميدي الفيناسيل بالإضافة إلى البنزاميدين بالمثل يتشكل اليميذازول عندما يتفاعل اليميدين مع الاسبيلون او alpha halo ketone (التفاعل 4) [11].

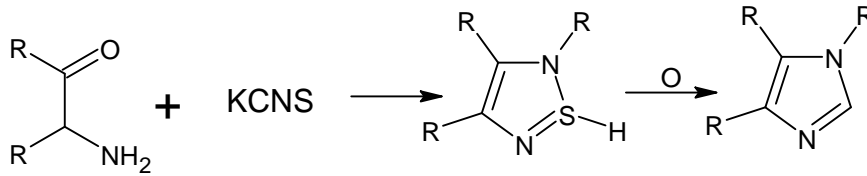


التفاعل 4: تحضير اليميدازول بواسطة alpha halo ketone.

طريقة ماركوالد:

يعد تحضير 2-mercaptoimidazols من alpha amino ketones أو alkyl potassium thiocyanate aldehyde أو isothiocyanate طريقة شائعة لتحضير اليميدازولات. يمكن إزالة الكبريت بسهولة عن طريق مجموعة متنوعة من طرق الأكسدة لإعطاء الإيميدازولات (التفاعل 5) [12].

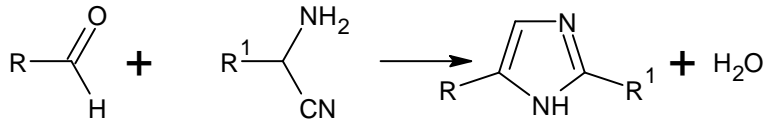
مركبات البداية alpha-amino aldehyde أو ketone، غير متوفرة بسهولة، وربما يكون هذا القيد الرئيسي لتخليق ماركوالد



التفاعل 5: طريقة ماركوالد

من الامينونتريل والألدهيد:

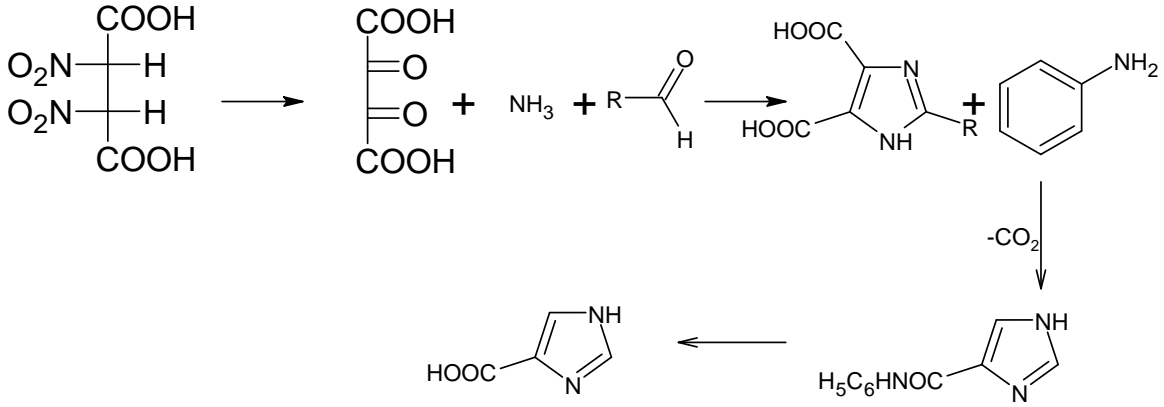
خليط من الالدهيد والامينونتريل يتم تكثيفهما تحت ظروف تفاعل مناسبة لإعطاء إيميدازول (التفاعل 6) [13].



التفاعل 6: تحضير اليميدازول من الامينونتريل والألدهيد

من الفورمالدهيد وحمض الطرطريك ثنائي النترات:

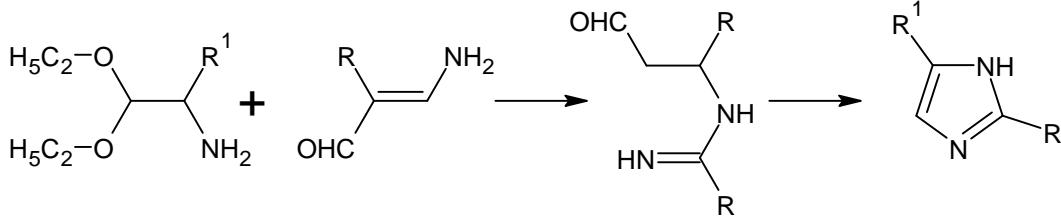
يمكن تحضير الإيميدازول بشكل أفضل عن طريق تفاعل الأمونيا مع خليط من ثنائي نترات حمض الطرطريك والفورمالدهيد ثم تسخين حمض ثنائي الكربوكسيل مع الكينولين في وجود النحاس (التفاعل 7) [14].



التفاعل 7: تحضير الازوليميدازول من الفورمالدهيد وحمض الطرطريك ثنائي النترات.

عن طريق تكوين رابطة واحدة:

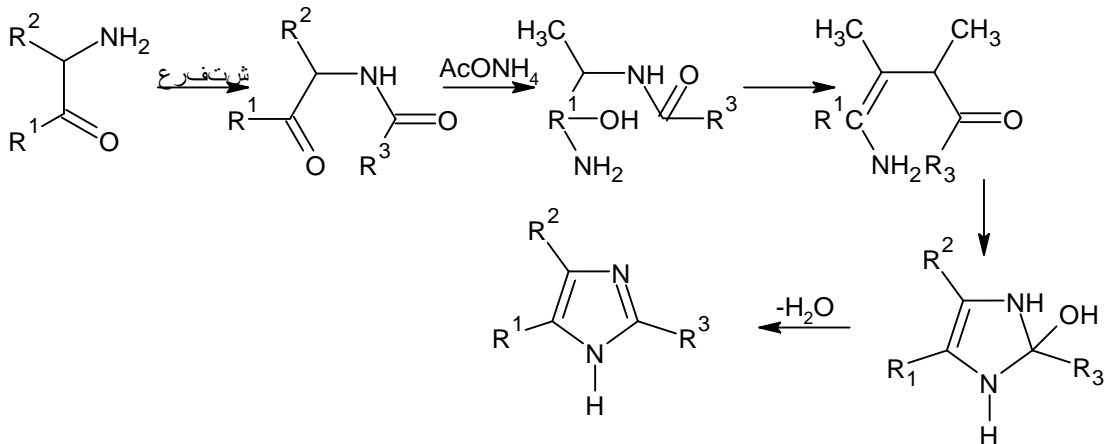
يمكن تكوين الرابطة عن طريق تفاعل محاكاة α -aminoaldehyde أو α -aminoacetale، مما يؤدي الى تحلق الازوليميدازول الى اميدازول، ينطبق المثال ادناه على الازوليميدازول عندما $R=R_1=H$ (التفاعل 8) [15].



التفاعل 8: تحضير الازوليميدازول عن طريق تكوين رابطة واحدة.

تحلق α -acylaminoketones

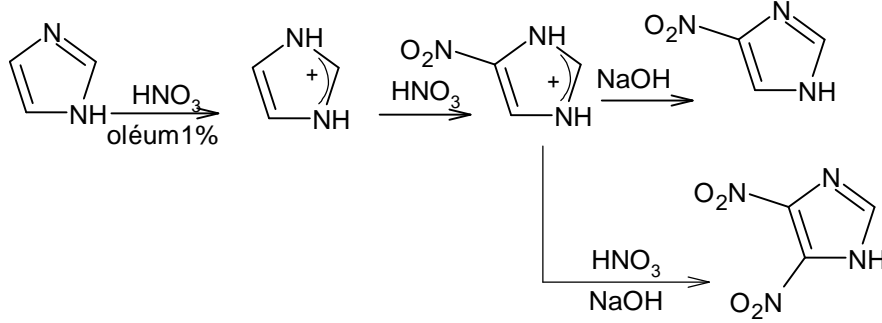
يتصرف α -acylaminoketones كمركبات 1,4-diketo هذا المركب يؤدي الى التحلق الفوري في وجود أحميدريد يليه وجود أسيتات الأمونيوم (التفاعل 9) [16].



التفاعل 9: تحضير الازوليميدازول عن طريق تحلق α -acylaminoketones.

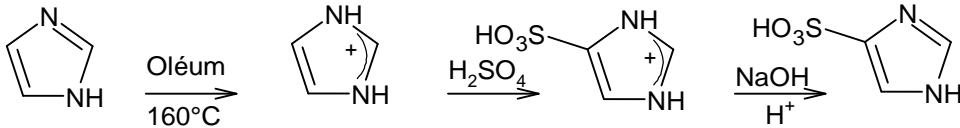
الترجمة والسلفنة:

يؤدي حمض النتريك المركز في وجود 1% من الأوليوم عند درجة حرارة 160° الى nitroimidazole - (5)4 مع مردود بنسبة 90%، علما أن التفاعل بطيء وتكوين ايون اليميذازوليوم يقلل من فعالية الحلقة الغير متجانسة. يحتاج الحصول عليه عملية الاستخلاص سائل- سائل وذلك بالمعالجة بواسطة هيدروكسيد الصوديوم بسبب تشكل ايون اليميذازوليوم، ويمكن اجراء ترجمة ثانية في الموقع (5)4(التفاعل 13)[20].



التفاعل 13: ترجمة اليميذازول بحمض النتريك

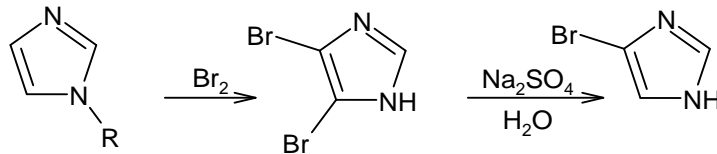
في دراسة أخرى، يقوم الاوليوم بسلفنة اليميذازول في الموقع (5) 4 (التفاعل 14)[21].



التفاعل 14: ترجمة اليميذازول بالاوليوم

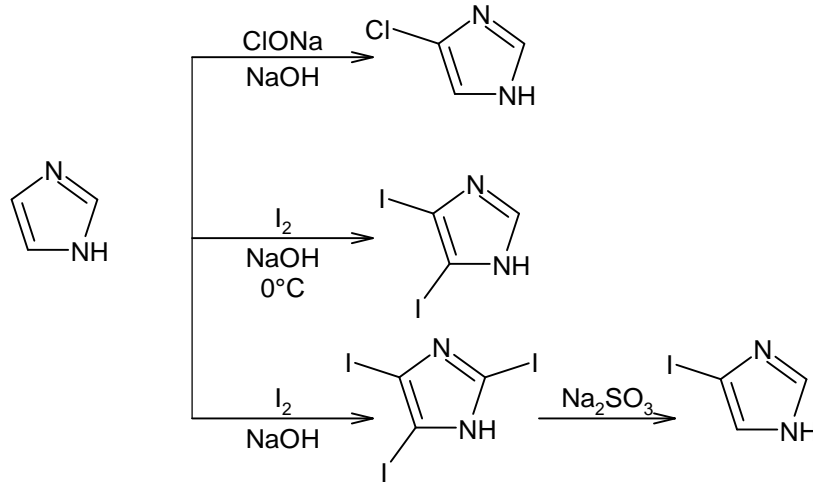
الهلجنة:

يتفاعل البروم بسرعة على اليميذازول ومشتقاته المكونة من 1-ميثيل، في حمض الخليك وفي وجود اسيتات الصوديوم لتحل محل جميع الكربونات في الحلقة، ينتج عن عمل المحلول المائي لكبريتات الصوديوم bromoimidazole - (5)4(التفاعل 15)[22].



التفاعل 15: هلجنة اليميذازول بالبروم

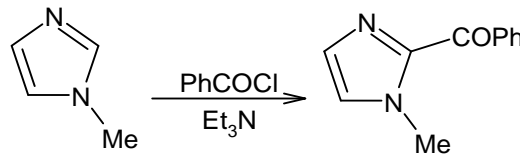
يتم إضافة الكلور في الموضع 4 او 5 بواسطة هيبوكلوريت الصوديوم، ولكن أيضا بواسطة N-الكلوروسوسينييميد في الكلوروفورم. اليود في وسط قاعدي عند الدرجة 0° ينتج 4,5-diiodoimidazole. عند درجة حرارة عالية يتكون 2,4,5-triiodoimidazole بعد معالجته بكبريتات الصوديوم نتحصل على iodoimidazole - (5)4(التفاعل 16)[23].



التفاعل 16: هلجنة اليميذازول

الأسيلة:

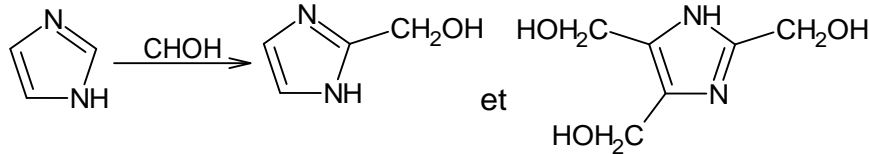
يمكن أسيلة 1-alkylimidazole في الموضع 2 بواسطة كلوريد البنزويل في وجود ثلاثي ميثيل الأمين بواسطة آلية معقدة. (التفاعل 17) [24].



التفاعل 17: أسيلة اليميذازول

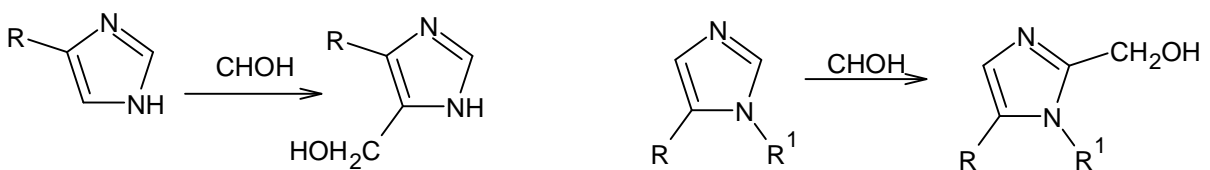
التفاعلات مع الالديهيدات والكيونات:

في معظم الحالات لا تتفاعل اليميذازولات مع الالديهيدات ماعدا الفورمالدهيدات والكيونات. يتفاعل الفورمالدهيد مع اليميذازول ليشكل 1-هيدروكسي ميثيل إيميذازول بالإضافة الى 2،4،5- ثلاثي هيدروكسي ميثيل اليميذازول (التفاعل 18) [25].



التفاعل 18: تفاعلات اليميذازول مع الفورمالدهيد

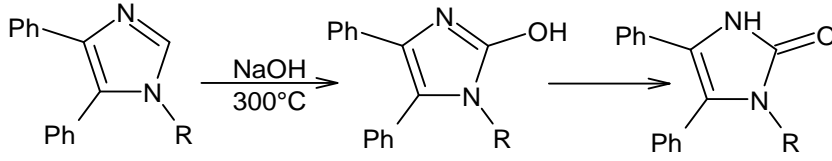
يتفاعل الفورمالدهيد مع مواضع مختلفة في الحلقة حسب موضع مجموعة الالكيل، يتفاعل iodoimidazole - (5) في الموضع 4 او 5، يتفاعل 1,5-diiodoimidazole في الموضع 2 (التفاعل 19) [26].



التفاعل 19: تفاعل اليميذازول في الموضع 4 او 5

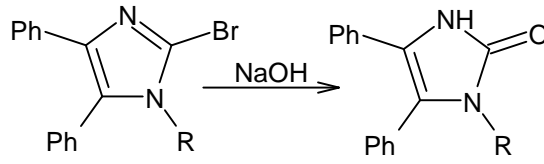
التفاعلات مع الكواشف النيوكليوفيلية على ذرات الكربون الحلقية:

هذه التفاعلات صعبة ونادرة، تتفاعل 4,5-diphenylimidazole في الموضع 1 مع أيون الهيدروكسيد عند 300° لإعطاء imidazoline-2-one (التفاعل 20) [27].



التفاعل 20: تفاعل الإيميدازول مع أيون الهيدروكسيد

يمكن استبدال الهالوجين في الموضع 2 بأيون الهيدروكسيد أو بالثيولات (التفاعل 21) [28].



التفاعل 21: استبدال الهالوجين بالهيدروكسيد على الإيميدازول

4.1.I. تطبيقات الإيميدازول:

- للإيميدازول عدة تطبيقات في العديد من المجالات مثل المجالات الصناعية والطبية ومنها:
- يستخدم الإيميدازول منذ فترة طويلة كمثبط للتآكل على العناصر المعدنية المتغيرة مثل النحاس. يعد منع تآكل النحاس أمرًا بالغ الأهمية، خاصة في الأنظمة المائية حيث تنخفض موصلية النحاس بسبب التآكل [29].
- العديد من المواد الكيميائية الصناعية والتقنية الهامة تشمل إيميدازول. يعد بولي بنزيميدازول PBI القابل للحرارة بمثابة مثبط للحريق يشتمل على إيميدازول مختلط بحلقة بنزين ومرتبطة بالبنزين. يمكن أيضًا الحصول على الإيميدازول في مجموعة متنوعة من المواد الكيميائية المستخدمة في التصوير الفوتوغرافي والإلكترونيات [30].
- الإيميدازولات الموضعية لديها عدد قليل من الوظائف الواضحة. بل هي رائدة في مجموعة متنوعة من المواد الكيميائية الزراعية، بما في ذلك إنيلكونازول، كليمبازول، كلوتريمازول، بروكلورازول وكذلك بيفونازول [31].
- تم إنشاء واختبار المواد الخافضة للتوتر السطحي القائمة على الإيميدازولين على العينين مع الجلد. فتبين أن تركيبات الفاعل بالسطح التي تحتوي على مركبات إيميدازولينوم غير مهيجة للعينين والجلد [32].
- نظرًا لأن الإيميدازول يشكل مركبات مع البنتونيت، فيمكن استخدامه كعامل سماكة أو تبلور في شمع البارافين وأنظمة الطلاء [33].
- من المعروف أن إضافة إيميدازول إلى الطلاء يزيد من التصاق الطلاء حتى على الأسطح الرطبة. كما تم تعزيز مقاومة الماء [34].
- يُستخدم الإيميدازول في كثير من الأحيان كمثبط للتآكل في قطاع النفط، على الرغم من أن خصائصه وسلوكه في مثل هذه البيئة المعقدة ليست مفهومة جيدًا من وجهة النظر العلمية [35].
- أصبح الإيميدازول جزءًا مهمًا في العديد من الأدوية حيث تتواجد الإيميدازولات الاصطناعية في العديد من مبيدات الفطريات والأدوية المضادة للفطريات ومضادات الأوالي والأدوية الخافضة للضغط [36].
- الإيميدازول هو جزء من جزيء الثيوفيلين الموجود في أوراق الشاي وحبوب القهوة، والذي يحفز الجهاز العصبي المركزي. وهو موجود في دواء ميركاتوبورين المضاد للسرطان، والذي يستخدم في سرطان الدم عن طريق التدخل في أنشطة الحمض النووي [37].

- أحد تطبيقات الإيميدازول هو تنقية البروتينات الموسومة في تحليل كروماتوجرافيا تقارب المعادن (IMAC). يستخدم الإيميدازول لإزالة البروتينات الموسومة المرتبطة بأيونات النيكل المرتبطة بسطح الخرز في العمود اللوني. يتم تمرير فائض من الإيميدازول عبر العمود، مما يؤدي إلى إزاحة العلامة الخاصة به من تنسيق النيكل وتحرير البروتينات الموسومة به [38].
- يمكن استخدام الإيميدازول لتحضير المحاليل المنظمة في نطاق الأس الهيدروجيني 6.2-7.8 في درجة حرارة الغرفة. يوصى به كعنصر من عناصر المخزن المؤقت لفحص بيروكسيدات الفجل. كما أنه يستخدم كمخلب لربط الكاتيونات ثنائية التكافؤ المختلفة [39].

I.1.5. الأنشطة البيولوجية:

الإيميدازولات عبارة عن مركبات حلقيية غير متجانسة معروفة (شائعة) ولها ميزة مهمة لمجموعة متنوعة من العوامل الطبية. على أساس الدراسات الإستقصائية الأدبية المختلفة، تظهر مشتقات إيميدازول أنشطة (فعالية) دوائية مختلفة [40]. تتمثل في:

-النشاط المضاد للفطريات.

-النشاط المضاد للبكتيريا.

-النشاط المضاد لمرضى السكري.

-النشاط المضاد للإلتهابات.

-النشاط المضاد للديدان.

-النشاط المضاد للسرطان.

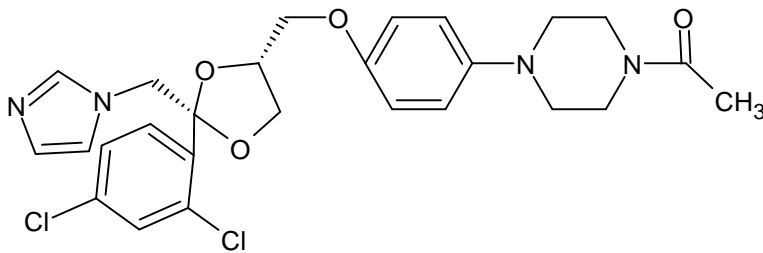
-النشاط المضاد للسيل.

-النشاط المضاد للإكتئاب.

الإيميدازولات كعوامل مضادة للفطريات:

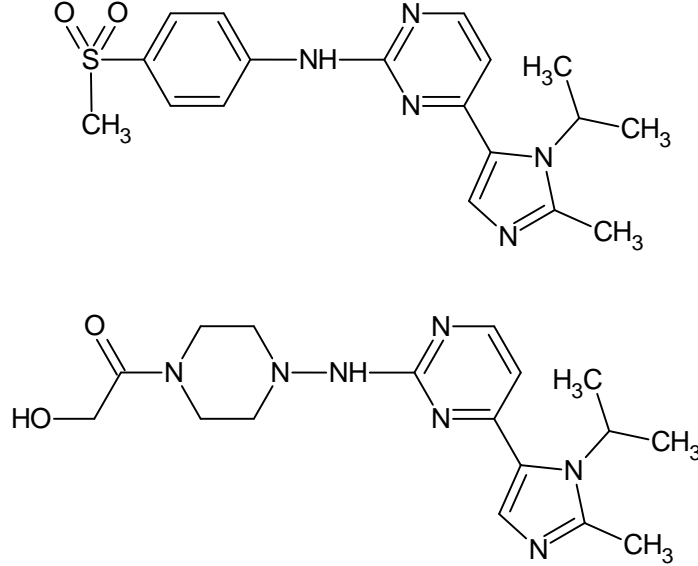
في الآونة الأخيرة، كان هناك اهتمام متجدد بالبحث والتطوير في مجال الأدوية المضادة للفطريات. يعاني العلاج المتوفر حالياً من السمية المرتبطة بالأدوية، والتفاعلات الدوائية الخطيرة، والحركية الدوائية الأقل مرضية وكذلك تطور المقاومة. تم استخدام أدوية إيميدازول مثل ميكونازول وإيكونازول وكيبتوكونازول لعلاج الأمراض الفطرية بسبب سُميتها المنخفضة وطيفها الواسع المضاد للميكروبات الذي يشمل الخمائر والفطريات الفطرية وبكتيريا إيجابية الجرام. أثار هذا اهتمام الباحثين بتطوير عامل جديد مضاد للفطريات يعتمد على النواة الإيميدازول. هنا، تم تلخيص بعض الأعمال المبلغ عنها حول الإيميدازولات كعوامل مضادة للفطريات [41].

أظهرت الإيميدازولات المحبة للدهون مثل كلوتريمازول وإيكونازول وميكونازول توافراً جهازيماً ضعيفاً بعد تناولها عن طريق الفم بسبب ضعف الإمتصاص وإستقلاب المرور الأول الواسع النطاق، لذلك اقتصر استخدامها على العلاج الموضعي للعدوى الفطرية السطحية. الكيتوكونازول وهو إيميدازول أكثر قطبية تم إدخاله في العلاج في أواخر السبعينات، يمثل اختراقاً في علاج الأمراض المضادة للفطريات. على سبيل المثال 1-فينيل إيميدازول (الشكل 7) [42].



الشكل 7: الكيتوكونازول

CDK ذات الجزيء الصغير كعوامل علاجية محتملة. أتاح دمج مجموعة أساسية في سلسلة مثبطات CDK إيميدازول بيريميدين أميد أفضل فرصة لتحقيق خصائص مثبط CDK. تمت دراسة إيميدازول سلفون AZD5438 بشكل أكبر كعامل مضاد للسرطان متاح بيولوجيا عن طريق الفم. أدى استبدال السلفون بالبيرازين إلى سلسلة جديدة من مثبطات CDK القوية مع خصائص فيزيائية محسنة كانت مناسبة أيضا للجرعات الفموية (الشكل 8) [48].



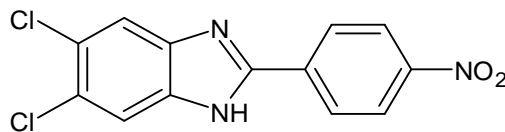
الشكل 8: مثبطات CDK

الإيميدازولات كعوامل مضادة لمرضى السل:

في عام 2012 قام دانيال سفين وفيرا كليميسوفا وفيليب بورييس (جامعة باردوبيتسه، جمهورية التشيك) بدراسة النشاط المضاد للبكتيريا لمشتقات 2-فينيليميدازول التي تم الحصول عليها من الأحماض الأمينية. مشتقات أنكسينج 2-فينيليميدازول هي مركبات تحتوي على مركبات نيترو ونشاط ضد مرض السل، ولكن هذا النشاط كان أقل من نشاط أيزونيازيد. الفعالية ضد *M. avium* و *M. kansaii* يفوق نشاط الأيزونيازيد. كان توفر مجموعة النيترو هو الخاصية الأساسية التي تؤثر على النشاط المضاد للبكتيريا للمركبات المدروسة [49].

الإيميدازولات كعوامل مضادة لمرضى الإكتئاب:

قام فرزين حديزاده وآخرون بتصنيع نظائر موكلوميدي عن طريق إستبدال حلقة فنييل موكلوميدي بإيميدازول المستبدل ودراستها للنشاط المضاد للإكتئاب بإستخدام إختبار السباحة القسري. تم العثور على نظائرها 7a-c لتكون أكثر فعالية من موكلوميدي (الشكل 9) [50].



الشكل 9: موكلوميدي مستبدل إيميدازول

I.2. أملاح الإيميدازوليوم:

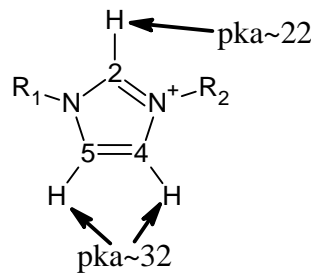
I.12. تعريف أملاح الإيميدازوليوم:

أملاح الإيميدازوليوم هي الفئة الأكبر والأكثر دراسة بين السوائل الأيونية. إيميدازوليوم عبارة عن حلقة عطرية غير متجانسة مكونة من خمس ذرات يتم إلغاء تمركز شحنتها الموجبة على الذرات الخمس للحلقة. حيث يحتوي على ذرتي نيتروجين في الموضعين 1 و3، مما يسمح بتفعيلهما وتعديل خصائصهما بمجرد تغيير المجموعة الجانبية.

I.12.2 الخصائص الكيميائية والفيزيائية لأملاح الإيميدازوليوم :

تظهر أملاح إيميدازوليوم عددًا من الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تجعلها فئة مطلوبة للغاية من المذيبات، مثل سهولة التحضير والثبات الحراري العالي (مما يجعلها المذيب الأفضل للتفاعلات ذات درجات الحرارة المرتفعة) وضغط بخار لا يذكر، مما يجعلها غير قابلة للاشتعال وقابلة لإعادة التدوير بسهولة. فهي سائلة على نطاق واسع من درجات الحرارة. تظهر أملاح إيميدازوليوم درجة عالية من التنظيم، وتعتبر الأملاح المعتمدة على إيميدازوليوم مذيبات ذات بنية نانوية.

يظهر نموذج إيميدازوليوم أنواعًا مختلفة من التفاعلات المهمة في هندسة المواد البلورية. بالإضافة إلى تفاعل كولوم الموجود في جميع فئات السوائل الأيونية، فإن أملاح إيميدازوليوم تقدم تفاعلات إضافية حيث يحتوي كاتيون إيميدازوليوم على نواة عطرية وهي شحنة موجبة غير متمركزة في هذه النواة، وهيدروجينات H₂ و H₄ و H₅ هي حمضية قليلاً، حيث يعتبر الهيدروجين H₂ هو الأكثر حمضية مع pKa قدره 23 (الشكل 10). يمكن نزع بروتون الهيدروجين H₂ لتكوين كاربين. في حالة استبدال الهيدروجين H₂، يمكن نزع بروتونات الهيدروجين الأخرى. هذه الهيدروجينات قادرة على تكوين روابط هيدروجينية مع ذرات متقبلة لجسر الهيدروجين. وبالتالي فإن أملاح إيميدازوليوم لديها القدرة على تكوين تفاعلات الكاتيون والأنيون، والأنيون والروابط الهيدروجينية. يمكن أن تحدث تفاعلات من نوع Van der waals في حالة وجود سلاسل الألكيل على ذرات النيتروجين (المجموعتان R₁ و R₂ في الشكل 10) [22].

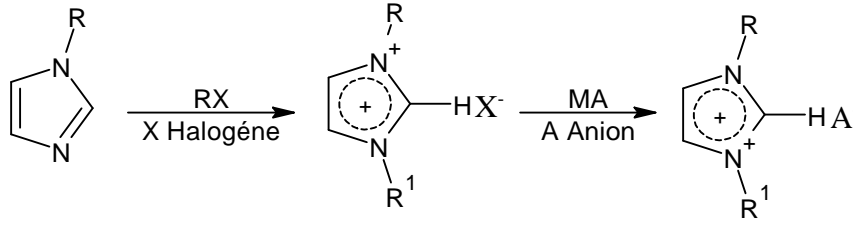


الشكل 10: حموضة كاتيون إيميدازوليوم

I.32. طرق تحضير أملاح الإيميدازوليوم :

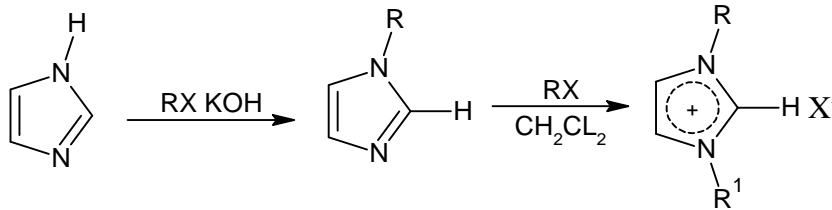
طريقة الاستبدال النيوكليوفيلي:

يتم اعداد هذه المركبات عن طريق ألكلة النيتروجين N-3 من الاميدازول المؤلكل N-1 يليه تفاعل استبدال أيوني يوفر الوصول الى مجموعة واسعة من المركبات ذات الخصائص المختلفة. تم تطوير طرق تصنيع أخرى صديقة للبيئة. باستخدام الموجات الدقيقة، مؤخرًا. يؤدي هذا التفاعل الى انتاج جيد (80-85) لهاليدات الاميدازوليوم [31].



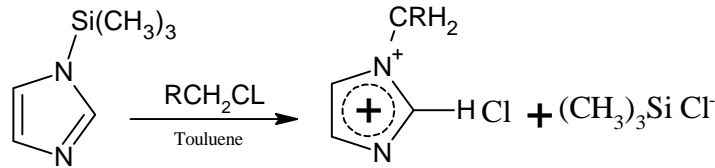
التفاعل 22: تحضير الإيميدازوليوم عن طريق الاستبدال النيوكليوفيلي.

الإيميدازول والإيميدازولات المستبدلة المتوفرة بسهولة تجاريًا أو صناعيًا عن طريق التفاعل مع هاليدات الألكيل الأولية طريقتًا سهلاً لأملاح الإيميدازوليوم مع استبدال الألكيل [19].



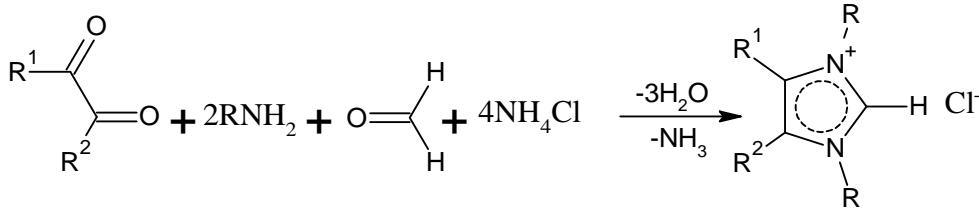
التفاعل 23: رباعية الإيميدازولات المتاحة بسهولة.

يمكن أيضًا تحضير أنواع كلوريد الإيميدازوليوم 1,3-ثنائي الألكيل عن طريق الإضافة المباشرة لمكافئين من كلوريد الألكيل الأولي المقابل لـ trimethylsilyl-imidazole. وميزة هذه المنهجية هي أن سلائف كاربين الحلقية غير المتجانسة إيميدازوليوم يتم فصلها بسهولة عن المنتج الثانوي لكلوريد ثلاثي ميثيل سيليل المتطاير [29].



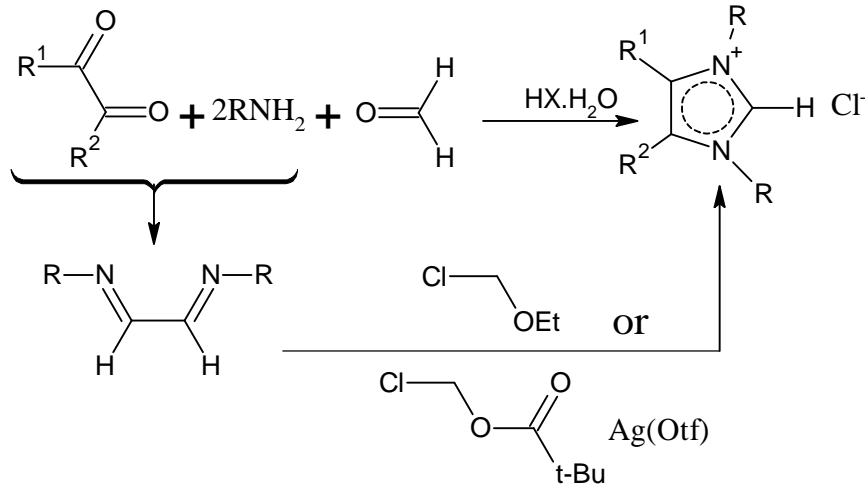
التفاعل 24: تحضير في خطوة واحدة ملح 1,3-ثنائي ألكيل-إيميدازوليوم

التخليق العملي لأملاح إيميدازوليوم عالية الاستبدال مع بدائل أكثر تطلبًا على الذرات غير المتجانسة عبر تفاعل تكثيف يشمل الأمينات ومركبات الكربونيل [41].

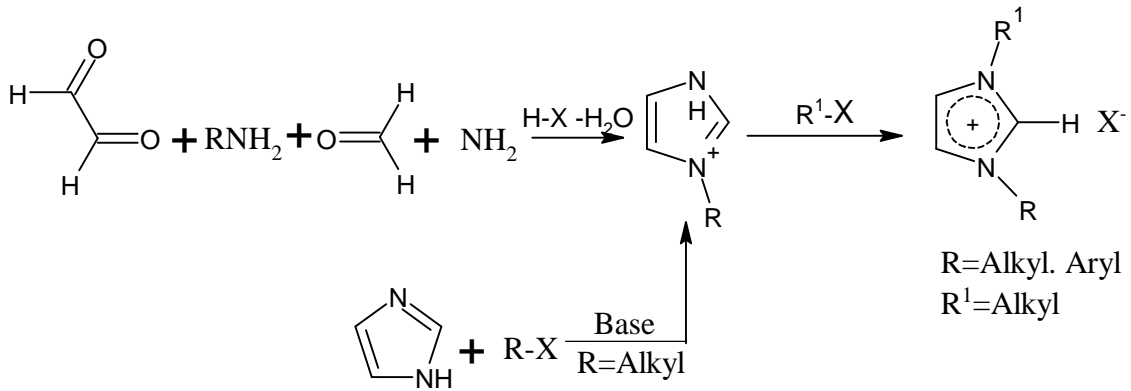


التفاعل 25: التخليق العملي لأملاح إيميدازوليوم عالية الاستبدال

وبطريقة أخرى، لتخليق أملاح إيميدازوليوم، يمكن التمييز بين مسارين مختلفين. فمن ناحية، يمكن ألكلة الإيميدازولات الموجودة باستخدام الكتروفيلات مناسبة، مما يؤدي إلى تكوين أملاح الإيميدازوليوم المستبدلة بـ N-alkyl. وبدلاً من ذلك، يمكن بناء حلقة إيميدازوليوم، على سبيل المثال عن طريق تفاعلات التكثيف [6].



التفاعل 26: تخليق أملاح إيميدازوليوم متناظرة.

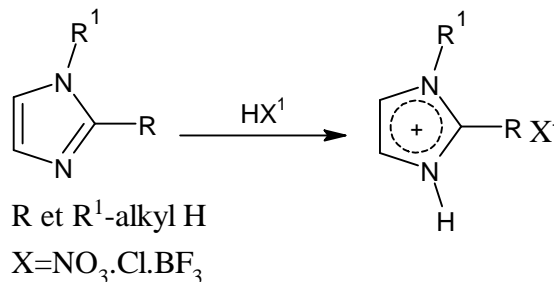


التفاعل 27: تخليق أملاح الإيميدازوليوم غير المتماثلة

قد أصبح الطريق الأخير هو الطريقة المفضلة للعديد من أملاح إيميدازوليوم ذات المتطلبات الفراغية. بسبب الاهتمام المتزايد بالكربونات الحلقية غير المتجانسة وأملاح الإيميدازوليوم، تم تحسين العديد من طرق التوليف مؤخرًا. على سبيل المثال، يتفاعل الجلايكوسال مع الفورمالديهايد والأمين الأولي في وجود حمض قوي مما يؤدي إلى تكوين أملاح إيميدازوليوم. وبدلاً من ذلك، يمكن عزل وسيط البيسيمين ومعالجته بشظايا Cl⁻ الالكتروفيلية مثل إيثر كلورو ميثيل إيثيليك أو بيغلالات كلورو ميثيل. في بعض الحالات الحرجة، ثبت أن إضافة كميات متكافئة من ثلاثي الفضة مفيدة. يمكن تشكيل أملاح الإيميدازوليوم غير المتماثلة عن طريق ألكلة الإيميدازولات أحادية الاستبدال [38].

التوليف عن طريق تفاعل حمض أساس:

من الممكن تصنيع ملح إيميدازوليوم عن طريق تفاعل حمض-أساس بسيط، أي في وسط حامضي يؤدي بروتون الإيميدازولات مع حمض من نوع HX مباشرة إلى الأملاح المرغوبة [50].

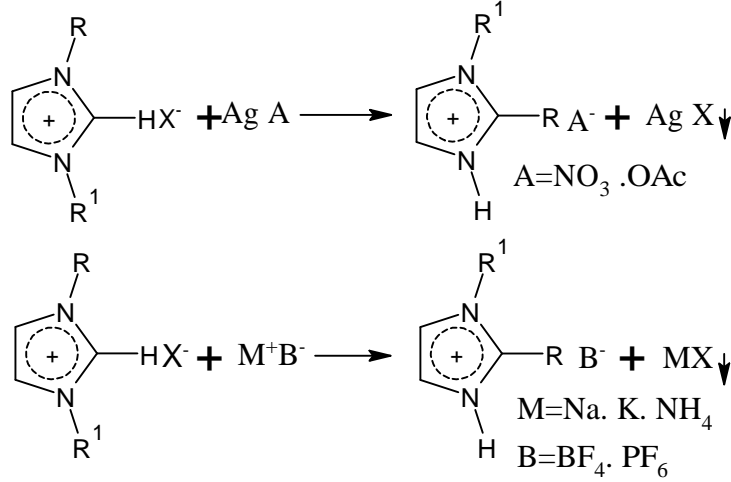


التفاعل 28: تحضير أملاح الإيميدازوليوم عن طريق التفاعل الحمضي القاعدي

إضافة البروتونات هي طريقة تستخدم لتخليق أملاح الإيميدازوليوم البروتينية. تؤدي إضافة حمض إلى محلول إيميدازول N-1 المستبدل مباشرة إلى الحصول على أملاح إيميدازوليوم المرغوبة. ومع ذلك، فإن هذا التفاعل محدود لأنه لا يسمح بالحصول على أملاح الإيميدازوليوم المؤكدة في الموضع 3.

التوليف عن طريق التبادلات الأيونية:

يمكن تنفيذ هذا التفاعل بطريقتين: إما عن طريق المعالجة المباشرة لملح الإيميدازوليوم مع حمض لويس MB، أو عن طريق التفاعل التبادلي بطريقة استبدال الأنيونات. مع المعالجة الأولى هناك يتشكل أيون معدني.



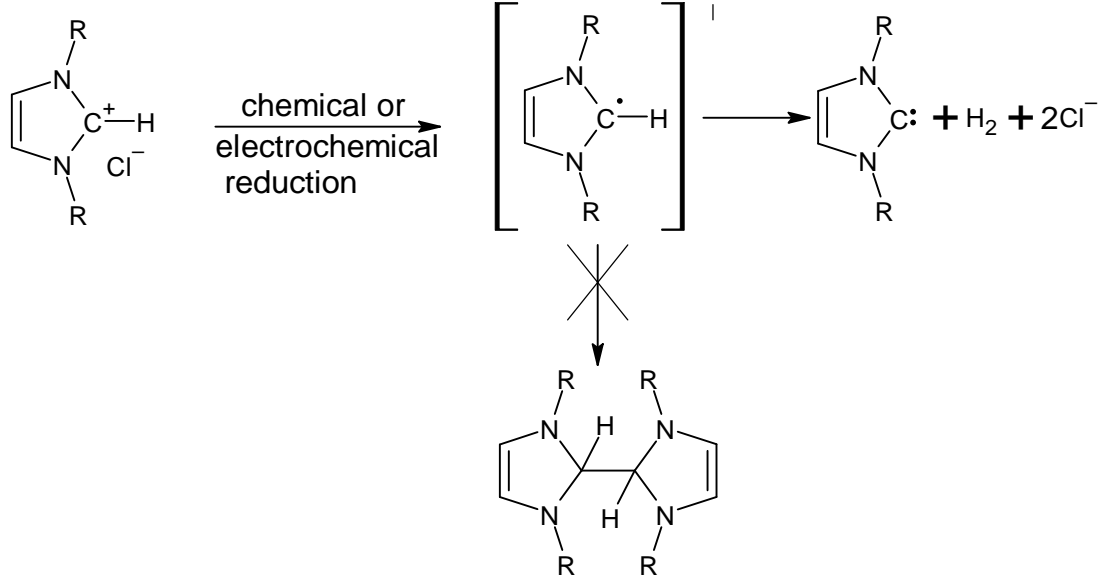
التفاعل 29: تحضير أملاح الإيميدازوليوم عن طريق التبادل الأيوني

هذا التفاعل طارد للحرارة ويجب أن يتم في ظل ظروف لامائية. أما المعالجة الثانية فتتكون من إجراء تبادل أنيون ملح الإيميدازوليوم مع ملح آخر غير عضوي. يؤدي هذا التفاعل إلى أملاح إيميدازوليوم ذات إنتاجية عالية ونقاوة عالية. ومع ذلك، فإن هذا العلاج له حدود في تلوث ملح الإيميدازوليوم إذا لم يكتمل تبادل الأنيونات. بالإضافة إلى ذلك، اتضح أن إزالة منتج MX بعد ذلك أمر معقد للغاية.

I.42 تفاعلات املاح الإيميدازوليوم :

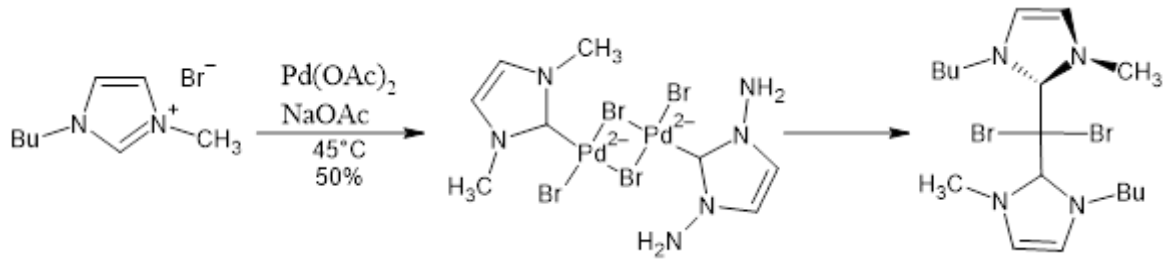
تفاعلات الارجاع:

يتحول ملح الإيميدازوليوم بواسطة الارجاع الى NHCS



التفاعل 30: تحول ملح الإيميدازوليوم بواسطة الارجاع الى NHCS

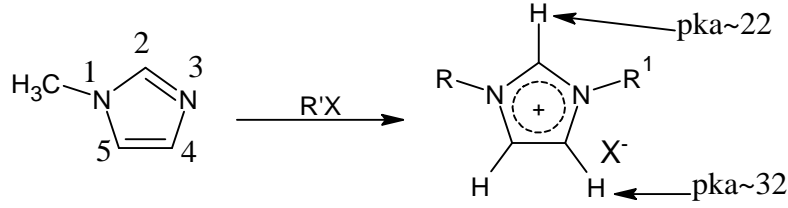
تفاعل هيك:



التفاعل 31: تشكيل NHC في الموقع Br[Bmim]

I. 52 تطبيقات أملاح الإيميدازوليوم :

إنها واحدة من أكثر فئات السوائل الأيونية استخدامًا. يتكون كاتيون إيميدازوليوم عن طريق بروتونة أو ألكلة النيتروجين 3 من إيميدازول N المستبدل (التفاعل 32). هيدروجين H2 الموجود في إيميدازوليوم حمضي قليلاً، مع pKa تبلغ حوالي 2.2 مما يسمح بألكلة الإيميدازوليوم أو لتكوين مجمعات من كربين الحلقي غير المتجانس (NHC) بعد نزع بروتون. تعتبر ذرات الهيدروجين H4 و H5 أقل حمضية ويقدر pKa بحوالي 3.2. قد تشارك في تكوين مجمعات كربين الحلقي غير المتجانسة عندما يتم ألكلة الموضع 2. بالإضافة إلى ذلك، يوفر كاتيون إيميدازوليوم إمكانيات عديدة للتفاعلات سواء من خلال البروتونات التي تشكل روابط هيدروجينية مع الأنيونات أو نواة إيميدازوليوم التي يمكن أن تشارك في تفاعلات الكاتيون والأنيون، أو حتى تفاعلات π-π مما يعطيها قدرة كبيرة على إذابة أي نوع من المركبات. هذه الخصائص وإمكانية تعديلها حسب الرغبة عن طريق تغيير الأنيون أو بدائله تجعل من الإيميدازوليوم أحد الكاتيونات الأكثر استخدامًا في مجال السوائل الأيونية [3,25].



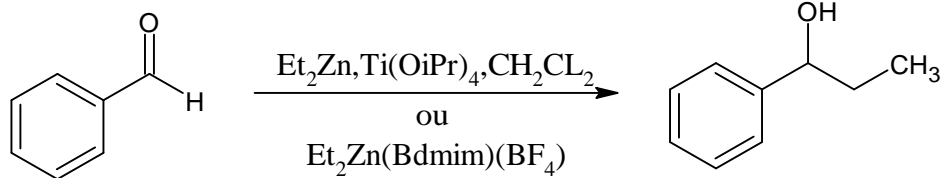
التفاعل 32: الفرق في ظروف التفاعل بين تفاعل الايثيل للألدهيدات العطرية والمذيب العضوي في وسط سائل أيوني

يتم استخدام الإيميدازوليوم في التفاعلات كمذيب أو محفز أو ربيطة.

يمكن تحضير الروابط المعتمدة على الإيميدازوليوم إما عن طريق نزع بروتون الهيدروجين H2 لتكوين مركب NHC، أو عن طريق مجموعات عوامل معقدة على إحدى السلاسل الجانبية للإيميدازوليوم، على سبيل المثال مجموعات الكحولات أو قاعدة شيف.

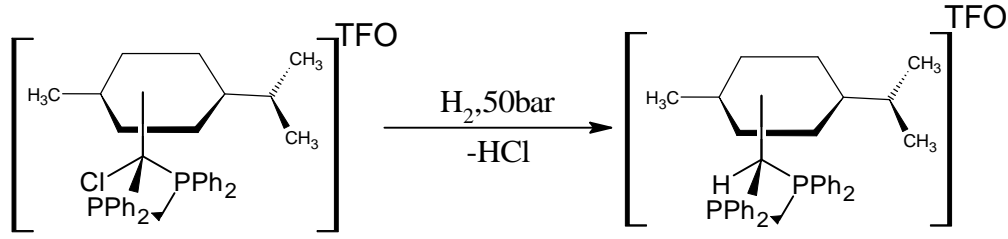
استخدام أملاح الإيميدازوليوم كمذيب:

تمت دراسة عدد كبير من التفاعلات في مذيب الإيميدازوليوم، الكاتيون (Bmim) (1-بوتيل-3-مethyl إيميدازوليوم) يستخدم في أغلب الأحيان. ومع ذلك في التفاعلات المحفزة بواسطة معدن إنتقالي، يمكن للإيميدازوليوم التنسيق مع معدن عن طريق آلية إضافة مؤكسدة وتشكيل مركب NHC وإلغاء تنشيط المحفز. في ظل هذه الظروف يتم استخدام الكاتيون (Bdmim) (1-بوتيل-2،3-ثنائي ميثيل إيميدازوليوم) الذي يحتوي على مجموعة ميثيل بدلا من الهيدروجين H2 وذلك بديلا لتجنب تعطيل المحفز بواسطة المذيب الأيوني. غالبا ماتؤدي تأثيرات الذوبان المحددة للإيميدازوليوم إلى تفاعل مختلف عما يمكن ملاحظته أثناء التفاعل في مذيب عضوي تقليدي. وبالتالي يمكن تنشيط التفاعل أو على العكس من ذلك إلغاء تنشيطه عند إجرائه في مذيب إيميدازوليوم. على سبيل المثال تشان وآخرون. ذكرت أن تفاعل الأثيلة للألدهيدات العطرية مع ثنائي إيثيل الزنك في وسط السائل الأيوني (Bdmim) [BF₄] يحدث بسرعة أكبر وبتنتائج أفضل في غياب المحفز. بينما في المذيب العضوي التقليدي فمن الضروري إضافة حمض لويس، بشكل عام إيزوبروكسيد التيتانيوم، ولا يتم وضوح حموضة لويس للزنك بشكل كافٍ لتنشيط مجموعة الكربونيل (التفاعل 33) [21].



التفاعل 33: مرحلة تفكك الكلوريد من ذرة الروثينيوم اللازمة لتفاعل الهدرجة الحفزية

على العكس من ذلك، دايسون وآخرون. أثبت أن الوسائط الأيونية السائلة [Bmim] [BF₄] و [Bmim] [OTf] يمكن أن تمنع تفاعل هدرجة الستايرين المحفز بواسطة مركب الروثينيوم. تمنع قوة التفكك المنخفضة للسائل الأيوني خطوة تفكك الكلور من ذرة الروثينيوم (التفاعل 34) وبالتالي تمنع تفاعل الهدرجة الحفزية. بإضافة 50% من حجم الماء ينشط التفاعل. وفقا للمؤلفين، يمكن للسوائل الأيونية أن تمنع جميع التفاعلات التحفيزية باستخدام محفز أولي يحتوي على ذرة الكلور والتي يجب فصلها (التفاعل 34) [39].

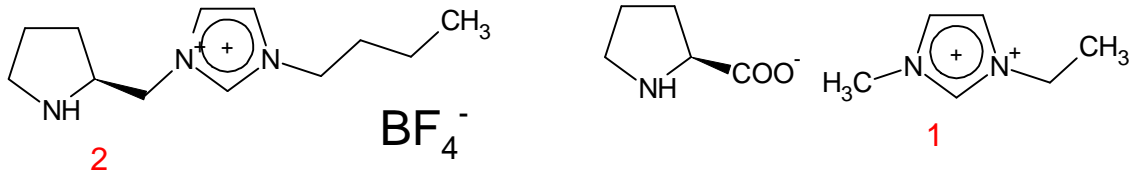


التفاعل 34: خطوة تفكك الكلوريد من ذرة الروثينيوم اللازمة لتفاعل الهدرجة الحفزية

يُنظر أيضا إلى استخدام السوائل الأيونية اللامركزية كمذيب بهدف تحفيز اللامركزية. لهذا يمكن إدخال عنصر لا انطباقي على ملح إيميدازوليوم، إما على مستوى الكاتيون أو على مستوى الأنيون. ومع ذلك فإن الحث غير المتماثل بواسطة السوائل الأيونية المستخدمة كمذيبات لا يسمح حاليا إلا بانتقائية منخفضة تتراوح بين 10 و20%.

استخدام أملاح الإيميدازوليوم كمحفز:

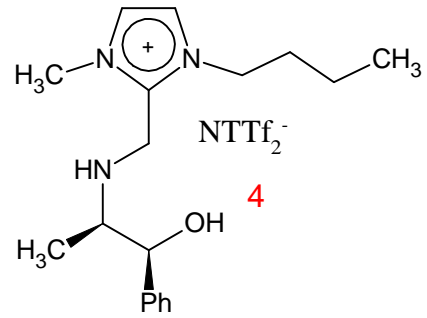
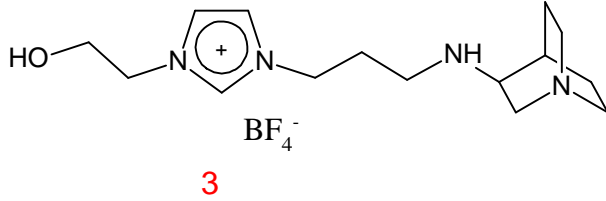
يمكن تفعيل أو تشغيل الإيميدازوليوم بسهولة لإدخال مجموعة تحفيزية على إحدى السلاسل الجانبية. وبالتالي من الممكن الحصول على محفز عضوي له طابع أيوني، مما يوفر إمكانية إعادة التدوير عن طريق الاستخلاص الانتقائي للركيزة، باستخدام مذيب لا تسمح قطبيته باستخلاص المحفز الأيوني. المحفزات العضوية المشتقة من السوائل الأيونية هي في الأساس محفزات تحتوي على مجموعة أمين، أو محفزات ذات روابط هيدروجينية. تعتمد المحفزات العضوية التي تحتوي على مجموعة أمين بشكل أساسي على L-proline، مما يجعل من الممكن توفير عنصر عدم التناظر للمحفز. يمكن ربط البرولين بكاتيون إيميدازوليوم أو استخدامه كأنيون (التفاعل 35). من بين أمثلة التفاعلات الانتقائية للغاية المحفزة بواسطة ملح الإيميدازوليوم الذي يحتوي على كاتيونه على نموذج البرولين حيث يمكننا الاستشهاد بتفاعل مايكل الذي أبلغ عنه تشنج وآخرون. الذي يتم تحفيز انتقائيته بواسطة السائل الأيوني ومشتقاته، حيث يتم الحصول على غالبية ee بين 90 و99%، اعتمادا على الركيزة. يعتمد المركب 2 على وحدة [Bmim] التي ترتبط مجموعتها الجانبية من الميثيل بالبرولين المعروف بتحفيز مايكل للكاتيونات إلى النيتروليفينات. في عام 2008 وانغ وآخرون. تم الإبلاغ عن استخدام السائل الأيوني 1 الذي تكون أنيونته عبارة عن L-proline، في نفس تفاعل مايكل. يتيح هذا المحفز انتقائية أقل من المحفز 2، حيث تتراوح نسبة الكفاءة من 16 إلى 94%. تُستخدم أيضا مركبات الإيميدازوليوم المفعله بوحدة البرولين في التحفيز الإنتقائي التماثلي لتفاعل الألدول (التفاعل 35) [19].



التفاعل 35: سائل أيوني يحتوي على نموذج البرولين على الكاتيون 2 او على الانيون.

بالإضافة إلى المحفزات العضوية الأيونية إيميدازوليوم، من نوع برولين-إيميدازوليوم، هناك بعض الأمثلة على إيميدازوليوم التي يتم تشغيلها بسلسلة جانبية تحتوي على مانح رابطة هيدروجينية بهدف تحفيز تفاعل بايليس-هيلمان. يتطلب تفاعل بايليس-هيلمان تحفيز قاعدة محبة للنواة، عادة DABCO (1،4-ديازابيسايكلو [2.2.2] أوكتان) ليطم تحفيزها. بالإضافة إلى ذلك فقد اقترح أن المضافات البروتينية يمكن أن تكون بمثابة أداة مساعدة لنقل البروتون داخل الجزيئات التي تحدث أثناء التفاعل. وهكذا في عام 2006 تشنج وآخرون. اقترح المحفز الأيوني 3 الذي يحتوي على مجموعة هيدروكسيل على إحدى السلاسل الجانبية لكاتيون إيميدازوليوم ومجموعة الكينوكليدين على السلسلة الجانبية الأخرى. مجموعة الكينوكليدين هي نظير ل DABCO. ولذلك يجمع المحفز 3 بين القاعدة المحبة

للنواة اللازمة لتحفيز التفاعل والمواد المضافة البروتينية مما يجعل من الممكن تسهيل نقل البروتون داخل الجزيئات. تظهر نتائج هذه الدراسة أن مركب 3 له نشاط أفضل من نظيره الذي لا يحتوي على مجموعة هيدروكسيل، وقد استخدم هيدلي وآخرون طريقة أخرى. الذي اقترح المحفز 4 في عام 2008. في هذه الحالة يعمل المركب كمحفز مساعد لـ DABCO. خصوصية المركب 4 هي وجود مجموعة الهيدروكسيل وأمين ثانوي على السلسلة الجانبية في الموضع 2 من حلقة الإيميدازوليوم. تعمل هاتان المجموعتان المانحتان لجسور الهيدروجين على تنشيط مجموعات الكربونيل وبالتالي تسهيل التفاعل. قام الباحثون أيضا بإعادة تدوير هذا المحفز لإستخدامه فيدورة المحفز الثانية (التفاعل 36)[47].

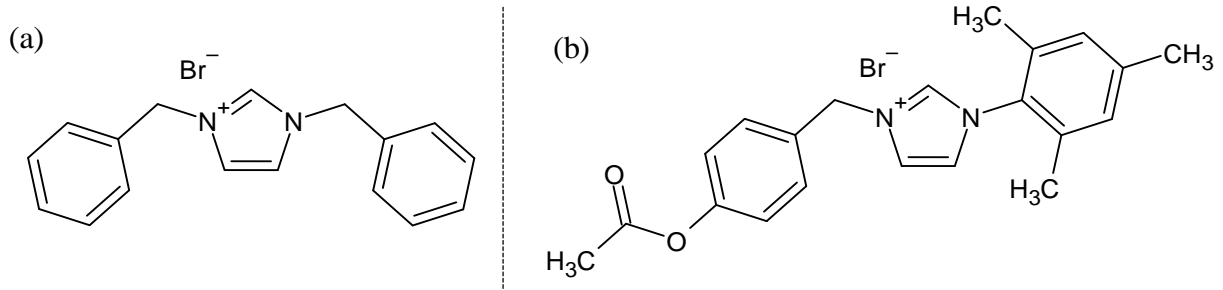


التفاعل 36: إيميدازوليوم يحتوي على مجموعة مانحة لجسر الهيدروجين

استخدام أملاح إيميدازوليوم كربيطة:

يمكن استخدام الإيميدازوليوم إما كـ "علامة أيونية" لبعض الروابط الموجودة بالفعل أو كسلائف لمركبات الكاربن. في الحالة الأولى يعمل الإيميدازوليوم كإضافة إلى المركب الموجود بالفعل مما يمنحه شخصية أيونية. تشكل المركبات المتكونة على هذا النحو فئة السوائل الأيونية الخاصة بمهمة محدودة (TSIL Task-Specific Ionic Liquid) والتي تمت دراستها بشكل متزايد بسبب إمكانية إعادة تدوير هذه الروابط. في الحالة الثانية، يتم نزع بروتونات الإيميدازوليوم لتكوين كربين والذي يعقد فيما بعد مع المعدن. وبالتالي فإن الربيطة المتكونة تفقد طابعها الأيوني، ولهذا السبب لن نناقش روابط NCH هنا.

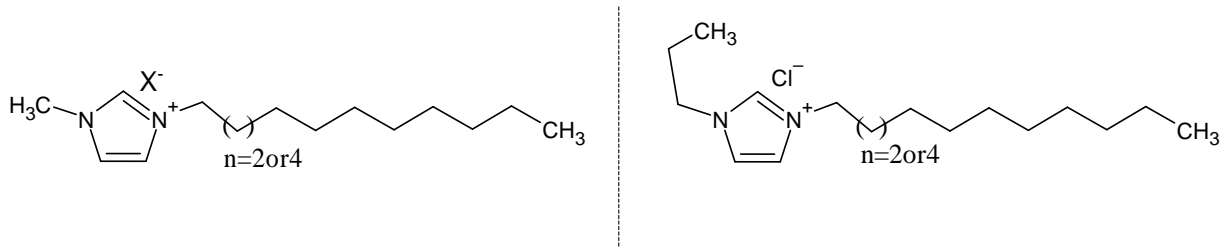
تم الإبلاغ عن المثال الأول للربيطة الذي تم تشغيله باستخدام وحدة إيميدازوليوم بواسطة فان كنوشيل وآخرون. في عام 2000 (الشكل 11)، يتكون ليجنند 5 ببساطة من وحدة [Bmim] [PF4] تعمل في الموضع 2 بواسطة مجموعة ثنائي فينيل فوسفين مما يجعل من الممكن تعقيد ذرة البلاديوم. تم استخدام مجمع Pd-5 لتحفيز تفاعل اقتران Negishi. أبلغ المؤلفون عن معدلات تحويل تتراوح بين 70 إلى 90% لأوقات تفاعل أقل من ساعة واحدة، في حين أن أوقات التفاعل لعدة ساعات ضرورية في المذيبات العضوية التقليدية للحصول على معدلات تحويل بنفس الترتيب من حيث الحجم. تم إعادة تدوير مجمع البلاديوم. ومع ذلك فإن معدل التحويل ينخفض بسرعة حيث يصل إلى 20% فقط بحلول الحلقة الثالثة (الشكل 11)[36].



الشكل 12: أملاح إيميدازوليوم مختارة كعوامل مضادة للورم.

وبهذا المعنى، تم تقييم العديد من أنظمة الرصد الدولي الطبيعية والاصطناعية كعوامل مضادة للورم. وهكذا قد تم دراسة المجمعات المعدنية NHC، مثل NHC-Ru وNHC-Pt بشكل جيد كأدوية مضادة للسرطان. تم فحص الجزيئات المبينة في الشكل 13 في خطوط خلايا سرطان الكبد (HCC)، مما يدل على تثبيط كبير في تكاثر الخلايا واعتقال خلايا سرطان الكبد، قدمت هذه الدراسة دليلاً على استخدام IMSs كعوامل مضادة للسرطان [41].

الأمراض المعدية تسببها الميكروبات مثل البكتيريا والفطريات. وتتراوح آثاره بين التهابات جلدية طفيفة ومرض السل الخطير الذي يعد من بين الأسباب العشرة الأولى للوفيات على مستوى العالم. في الوقت الحاضر تمثل المقاومة التي تطورها هذه الكائنات الحية الدقيقة مشكلة كبيرة، وربما واحدة من أهم القضايا العالمية في المستقبل البعيد. لذلك حظيت مضادات البكتيريا ومضادات الميكروبات الجديدة ذات طرق عمل مختلفة باهتمام كبير في هذا المجال. وهكذا تمت دراسة جزيئات إيميدازوليوم الصغيرة كمضادات للميكروبات. في عام 2004 أدت سلسلة من هاليدات 1-ألكيل 3-ميثيل إيميدازوليوم التي تحتوي على سلسلة ألكيل طويلة إلى (الشكل 13) ظهور مجموعة واسعة من العوامل النشطة المضادة للميكروبات ليكونها كمبيدات جراثيم قوية. أثبتت هذه الIMSs أنها الأكثر كفاءة بين مشتقات الإيميدازوليوم ضد السلالات البكتيرية والفطرية الأخرى. علاوة على ذلك تمت مقارنتها بمشتقات الأمونيوم الرباعية المستخدمة تجارياً وعلى نطاق واسع (مثل كلوريد البنزالكونيوم وسيتيل بيريدينيوم) والمضادات الحيوية (مثل الجنتاميسين والكاناميسين) التي أظهرت نشاطاً مماثلاً.



الشكل 13: أملاح إيميدازوليوم مختارة كمضادات للميكروبات.

يعد تطوير مضادات الأكسدة الطبيعية والصناعية وشبه الاصطناعية كعلاجات في الوقت الحاضر دوراً مهماً للكيميائيين، نظراً لحقيقة أن الإجهاد التأكسدي متورط في التسبب في العديد من الأمراض مثل السرطان وأمراض القلب والأوعية الدموية واضطرابات الميتوكوندريا والأمراض العصبية ومرض السكري. يمكن إدراج أنظمة إدارة المعلومات (IMS) في هذا المجال. في عام 2011 تم استكشاف بروميد 1،3-ثنائي بنزيل إيميدازوليوم الشكل..... لدوره المحتمل في تخفيف السمية العصبية والذبق في شبكية العين والدماغ الناجم عن السمية العصبية الشلل الرعاش، وتم التوصل إلى أن هذه الIMSs قللت من الذباق المميت.

- [1] Debus, Heinrich. "Ueber die einwirkung des ammoniaks auf glyoxal." *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 107.2 (1858): 199-208.
- [2] Neghmouche, N. S., and Touhami Lanez. "Calculation of electrochemical parameters starting from the polarization curves of ferrocene at glassy carbon electrode." *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 4 (2013): 37-45
- [3] Wasserscheid, Peter, and Thomas Welton, eds. *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons, 2008.
- [4] Wilkes, John S., and Michael J. Zaworotko. "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 13 (1992): 965-967.
- [5] Deetlefs, Maggel, and Kenneth R. Seddon. "Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation." *Green Chemistry* 5.2 (2003): 181-186.
- [6] Welton, Thomas. "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis." *Chemical reviews* 99.8 (1999): 2071-2084.
- [7] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [8] Juliá, Sebastian, et al. "N-polyazolylmethanes. 1. Synthesis and nmr study of N, N'-diazolylmethanes." *Journal of Heterocyclic Chemistry* 19.5 (1982): 1141-1145.
- [9] Diez-Barra, E., et al. "Phase transfer catalysis without solvent: synthesis of bisazolyllalkanes." *Heterocycles (Sendai)* 34.7 (1992): 1365-1373.
- [10] Claramunt, Rosa Maria, José Elguero, and Teresa Meco. "N-polyazolylméthanés. III.. Synthèse et étude rmn du proton des dérivés du méthylène-1, 1' diimidazole et du méthylène-1, 1' dibenzimidazole." *Journal of heterocyclic chemistry* 20.5 (1983): 1245-1249.
- [11] Weskamp, Thomas, Volker PW Böhm, and Wolfgang A. Herrmann. "N-Heterocyclic carbenes: state of the art in transition-metal-complex synthesis." *Journal of Organometallic Chemistry* 600.1-2 (2000): 12-22.
- [12] Herrmann, Wolfgang A. "N-heterocyclic carbenes: a new concept in organometallic catalysis." *Angewandte Chemie International Edition* 41.8 (2002): 1290-1309.
- [13] Harlow, Karsten J., Anthony F. Hill, and Tom Welton. "Convenient and General Synthesis of Symmetrical N, N'-Disubstituted Imidazolium Halides." *Synthesis* 1996.06 (1996): 697-698.
- [14] Arduengo III, Anthony J., et al. "Electronic stabilization of nucleophilic carbenes." *Journal of the American Chemical Society* 114.14 (1992): 5530-5534.
- [15] Herrmann, Wolfgang A., et al. "Chiral heterocyclic carbenes in asymmetric homogeneous catalysis." *Angewandte Chemie International Edition in English* 35.23-24 (1996): 2805-2807.
- [16] Favre, F., et al. "From monophasic Dimersol to biphasic Difasol." *Erdöl, Erdgas, Kohle* 121.6 (2005): OG83-OG87.
- [17] Welton, Thomas. "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis." *Chemical reviews* 99.8 (1999): 2071-2084.

- [18] Picquet, Michel, et al. "Ionic liquids, 3. Synthesis and utilisation of protic imidazolium salts in homogeneous catalysis." *Advanced Synthesis & Catalysis* 345.8 (2003): 959-962.
- [19] Noda, Akihiro, Kikuko Hayamizu, and Masayoshi Watanabe. "Pulsed-gradient spin-echo ¹H and ¹⁹F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids." *The Journal of Physical Chemistry B* 105.20 (2001): 4603-4610.
- [20] Lecocq, Vincent, et al. "Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl₂." *New journal of chemistry* 29.5 (2005): 700-706.
- [21] Abbott, Andrew. "Electrochemistry in media of low dielectric constant." *Chemical Society Reviews* 22.6 (1993): 435-440.
- [22] Fuller, Joan, Richard T. Carlin, and Robert A. Osteryoung. "The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: electrochemical couples and physical properties." *Journal of the Electrochemical Society* 144.11 (1997): 3881.
- [23] Larsen, Anna S., et al. "Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions." *Journal of the American Chemical Society* 122.30 (2000): 7264-7272.
- [24] Hagiwara, Rika, et al. "Acidic 1-ethyl-3-methylimidazolium fluoride: a new room temperature ionic liquid." *Journal of Fluorine Chemistry* 99.1 (1999): 1-3.
- [25] Gélinas, Bruno, John C. Forgie, and Dominic Rochefort. "Conductivity and electrochemistry of ferrocenyl-imidazolium redox ionic liquids with different alkyl chain lengths." *Journal of the Electrochemical Society* 161.4 (2014): H161.
- [26] Wang, Wei, Ramjee Balasubramanian, and Royce W. Murray. "Electron transport and counterion relaxation dynamics in neat ferrocenated imidazolium ionic liquids." *The Journal of Physical Chemistry C* 112.46 (2008): 18207-18216.
- [27] Forgie, John C., et al. "Electrochemical characterisation of a lithium-ion battery electrolyte based on mixtures of carbonates with a ferrocene-functionalised imidazolium electroactive ionic liquid." *Physical chemistry chemical physics* 15.20 (2013): 7713-7721.
- [28] Howarth, J., et al. "1, 3-Di (ferrocenylmethyl) imidazolium and 1-ferrocenylmethyl-3-alkylimidazolium salts: A high yield and facile synthesis." *Synthetic Communications* 30.10 (2000): 1865-1878.
- [29] Labulo, Ayomide H., Bernard Omondi, and Vincent O. Nyamori. "Synthesis, crystal structures and electrochemical properties of ferrocenyl imidazole derivatives." *Heliyon* 5.10 (2019): e02580.
- [30] P. He, Y. Du, S. Wang, C. Cao, X. Wang, G. Pang, Y. Shi, *Anorg. Allg. Chem.* 639 (2013) 1004–1010.
- [31] Nyamori, Vincent O., Mhleli Gumede, and Muhammad D. Bala. "Synthesis, characterisation and properties of ferrocenylalkylimidazolium salts." *Journal of Organometallic Chemistry* 695.8 (2010): 1126-1132.
- [32] Lubov'V, Snegur, et al. "Synthesis, structure and redox potentials of biologically active ferrocenylalkyl azoles." *Journal of organometallic chemistry* 689.15 (2004): 2473-2479.
- [33] Narasimhan, Balasubramanian, Deepika Sharma, and Pradeep Kumar. "Biological importance of imidazole nucleus in the new millennium." *Medicinal Chemistry Research* 20.8 (2011): 1119-1140.

- [34] Quintal, Susana, et al. "Silver (I) and copper (I) complexes with ferrocenyl ligands bearing imidazole or pyridyl substituents." *Journal of Organometallic Chemistry* 695.4 (2010): 558-566.
- [35] Toro, Patricia, et al. "Organometallic benzimidazoles: Synthesis, characterization and antimalarial activity." *Inorganic Chemistry Communications* 35 (2013): 126-129.
- [37] Plechkova, Natalia V., and Kenneth R. Seddon. "Applications of ionic liquids in the chemical industry." *Chemical Society Reviews* 37.1 (2008): 123-150.
- [38] Dupont, Jairton, Roberto F. de Souza, and Paulo AZ Suarez. "Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis." *Chemical reviews* 102.10 (2002): 3667-3692.
- [39] Armand, Michel, et al. "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future." *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* (2011): 129-137..
- [40] Welton, Tom. "Ionic liquids in catalysis." *Coordination chemistry reviews* 248.21-24 (2004): 2459-2477.
- [41] Fei, Zhaofu, et al. "From dysfunction to bis-function: on the design and applications of functionalised ionic liquids." *Chemistry—A European Journal* 12.8 (2006): 2122-2130.
- [42] Greaves, Tamar L., and Calum J. Drummond. "Protic ionic liquids: properties and applications." *Chemical reviews* 108.1 (2008): 206-237.
- [43] He, Ling, et al. "One-pot synthesis of Lewis acidic ionic liquids for Friedel-Crafts alkylation." (2006).
- [44] Das, Sudarshan, et al. "Task-specific ionic-liquid-catalyzed efficient synthesis of indole derivatives under solvent-free conditions." *Canadian Journal of Chemistry* 88.2 (2010): 150-154.
- [45] Titze-Frech, Karin, et al. "Highly selective aromatic alkylation of phenol and anisole by using recyclable brønsted acidic ionic liquid systems." *European Journal of Organic Chemistry* 2013.30 (2013): 6961-6966.
- [46] Hajipour, A. R., and F. Rafiee. "Basic ionic liquids. A short review." *Journal of the Iranian Chemical Society* 6.4 (2009): 647-678.
- [47] Wen, Li-Rong, Huai-Yuan Xie, and Ming Li. "A basic ionic liquid catalyzed reaction of benzothiazole, aldehydes, and 5, 5-dimethyl-1, 3-cyclohexanedione: Efficient synthesis of tetrahydrobenzo [b] pyrans." *Journal of Heterocyclic Chemistry* 46.5 (2009): 954-959.
- [48] Xu, Jian-Ming, et al. "A Basic Ionic Liquid as Catalyst and Reaction Medium: A Rapid and Simple Procedure for Aza-Michael Addition Reactions." (2007): 1798-1802.
- [49] Jiang, Tao, et al. "Solvent-free synthesis of substituted ureas from CO₂ and amines with a functional ionic liquid as the catalyst." *Green Chemistry* 10.4 (2008): 465-469.
- [50] Yu, Feng-li, et al. "Synthesis of thermoregulated phase-separable triazolium ionic liquids catalysts and application for Stetter reaction." *Tetrahedron* 66.47 (2010): 9145-9150.

الفصل الثاني

أساسيات الدراسة الكهروكيميائية

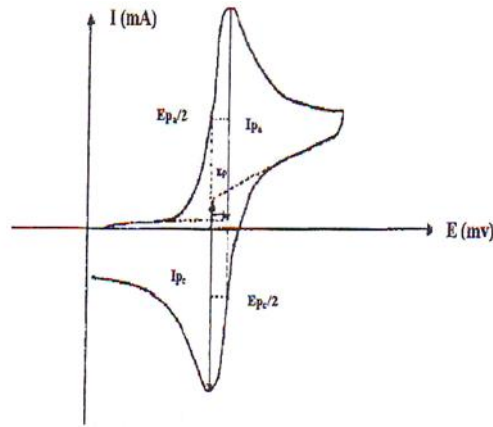
II. أساسيات الدراسة الكهروكيميائية

II. 1. الطريقة الفولطاًمبيرومترية الحلقية:

إنّ طريقة الفولطاًمبيرومترية الحلقية هي واحدة من طرق التحليل الكهروكيميائي، وفيها يطبق فرق الكمون المتغير على مسرى العمل بالنسبة للمسرى المرجعي. تسمح هذه الطريقة على الخصوص بتحديد الشروط التي ينجز فيها تفاعل الأكسدة والإرجاع، وكذا تقدير درجة عكوسية جملة (أكسدة- إرجاع)، كما تسمح أحياناً بتحديد آلية التفاعل عند المسرى خاصة عندما تشترك تفاعلات كيميائية في نقل الإلكترونات (الآلية ECE.EE.EC) وكذلك تحديد ثوابت السرعة للتفاعلات الكهروكيميائية السريعة. حيث أنّ ظاهرة الانتشار هي المسؤولة الوحيدة عن نقل المواد الفعالة، أما الهجرة الأيونية يتمّ عزلها باستعمال الكهروليت المساعد.

يتم مسح فرق الكمونات في هذه الطريقة بصورة حلقية، فبعد إجراء المسح مثلاً باتجاه فرق الكمونات المصعدية وإنجاز تفاعل أكسدة، يعكس اتجاه تغيرات فرق الكمون لإجراء مسح في اتجاه فرق الكمونات المهبطية. والشكل العام للمنحنيات الفولطاًمبيرومترية الحلقية ممثل في (الشكل 14) للحالة الأكثر بساطة التي تحدث فيها عملية إرجاع واحدة متبوعة بعملية أكسدة في المجال المدروس.

إن المنحنى $I=f(E)$ التجريبي والنظري مميّز بنتوء للتيار المهبطي يليه نتوء مصعدي، هذه النتوءات تتميز بالمقادير التجريبية الممثلة في (الشكل 14):



الشكل 14: يوضح المقادير الأساسية لمنحنى الفولطاًمبيرومترية الحلقية

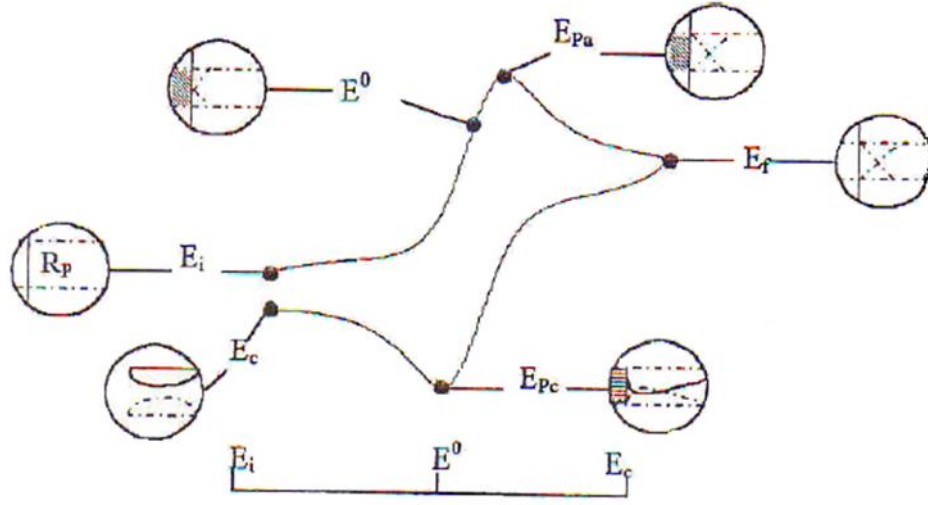
I_{p_a}, I_{p_c} : تيارات النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

E_{p_a}, E_{p_c} : كمونات النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

$E_{p_a}/2, E_{p_c}/2$: كمونات نصف النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

ΔE_p : التغير في الكمونات بين I_{p_a} و I_{p_c} .

II-2 - تفسير منحني الفولطأمبيرومترتي الحلقي :



الشكل 15: مخطط بياني مفصل لمنحني $I=f(E)$ لانتقال إلكترون واحد.

إن تركيز المواد المتفاعلة R والمواد الناتجة P مشار إليه في منحني الفولطأمبيرومترتي الحلقي المعطى في (الشكل 15)، عند فروق كمونات مختلفة. تمثل E_{pa} و E_{pc} فرق الكمون المهبطي والمصعدي على التوالي.

عند فرق الكمون E_i : ليس هناك أية مادة كهروفعالة ويكون تركيز المادة المتفاعلة R مساويا C_0 في المحلول وكذلك عند المسرى، أما تركيز ناتج التفاعل P فممن البديهي أن يكون مساويا للصفر.

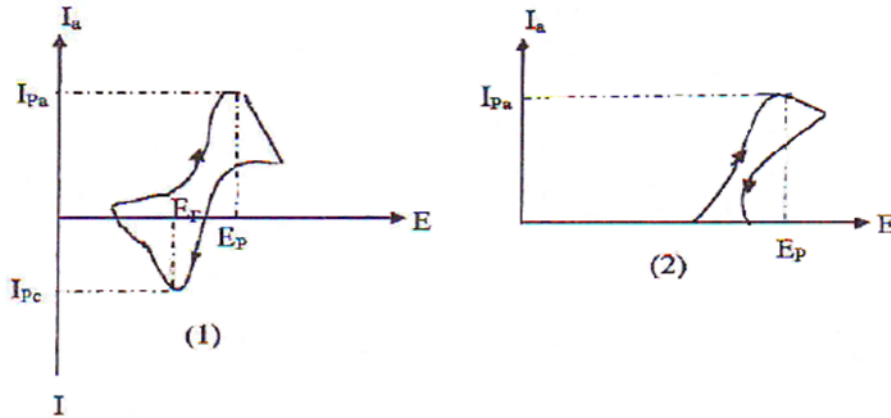
عند فرق الكمون E_0 : تكون المادة الكهروفعالة R عند المسرى في تناقص، بينما المادة الناتجة P يزداد.

عند فرق الكمون E_{pa} : يتناهي تركيز المادة المتفاعلة R عند الصفر في جوار المسرى، في حين أن تركيز المادة الناتجة P يؤول إلى C_0 . وهو ما نفسه بظاهرة استهلاك المادة الكهروفعالة R في جوار المسرى نتيجة لسرعة المسح العالية.

عند فرق الكمون E_f : يزداد سمك طبقة الانتشار لأن المادة الناتجة تنتشر في المحلول ويتناقص مقدار التركيز إلى أن يتناهي إلى مقدار ثابت، ثم يعكس اتجاه المسح لفرق الكمونات.

عند فرق الكمون E_{pc} : في هذه الحالة فإن المادة الناتجة P الكهروفعالة هي التي تكون موجودة عند المسرى، وهي التي تخضع لاستهلاك فيتناقص تركيزها عند المسرى متناهيًا إلى الصفر. في حين أن تركيز المادة R يقترب مرة أخرى من C_0 ونعود من جديد إلى فرق الكمون الابتدائي.

إن الطريقة الفولطأمبيرومترتي الحلقيّة تسمح بدراسة عكوسية الانتقال الإلكتروني [19] وحسب الحالات فإننا نحصل على منحنيات الفولطأمبيرومترتي الحلقيّة الموضحة في (الشكل 16):



الشكل 16: منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية (1) جملة عكوسة و (2) جملة غير عكوسة

3.II. العبارات الرياضية لشدة التيار وكومن النتوات في حالة انتقال الشحنة:

العبارات الرياضية لكل من التيار والجهد طورت في البداية من طرف الباحثين ريندلس و سيفيك (Rendels et sevik) [20]، [21]. وكان ذلك من أجل المسح ذهاباً فقط للأنظمة السريعة، وبعد ذلك جاء الباحث ديلهاي (Delhay) [22] حيث خصص دراسته للأنظمة البطيئة، هذه النظريات قام بتطويرها الباحثان أياي و ماتسيده (Matsuda et Ayabe) [23] لتشمل الأنظمة النصف السريعة، أما الأعمال التي قام بها كل من نيكولسن و شين (Nicholson et Shain) [24] هو الربط بين العلاقات النظرية وبعض النقاط الأساسية للمنحنى التجريبي الناتجة عن المسح الدوري:

3. II. 1. حالة التحول الشحني السريع (النظام السريع):



التيار يعطى بالعلاقة التالية: $I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot CR \cdot V^{1/2}$ (mA)

والجهد يعطى بالعلاقة التالية: $E_p = E_p/2 + 0.029/n$ (mV)

الفرق في الجهد بين منحنيات الأكسدة والإرجاع: $E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n$ (V) à 25°C

والنسبة بين التيار المصعدي المهبطي: $I_{pa} / I_{pc} = 1$

3. II. 2. حالة التحول الشحني نصف سريع (النظام نصف سريع):

التيار يعطى بالعلاقة التالية: $I_p = 2.99 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot CR \cdot KS \cdot V^{1/2}$

3. II. 3. حالة التحول الشحني بطيء (غير عكوس):

العبارة الرياضية للتيار تعطى كما يلي: $I_p = 2.99 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n \cdot (\alpha n)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot CR \cdot KS \cdot V^{1/2}$

KS: ثابت السرعة.

α : معامل التحول.

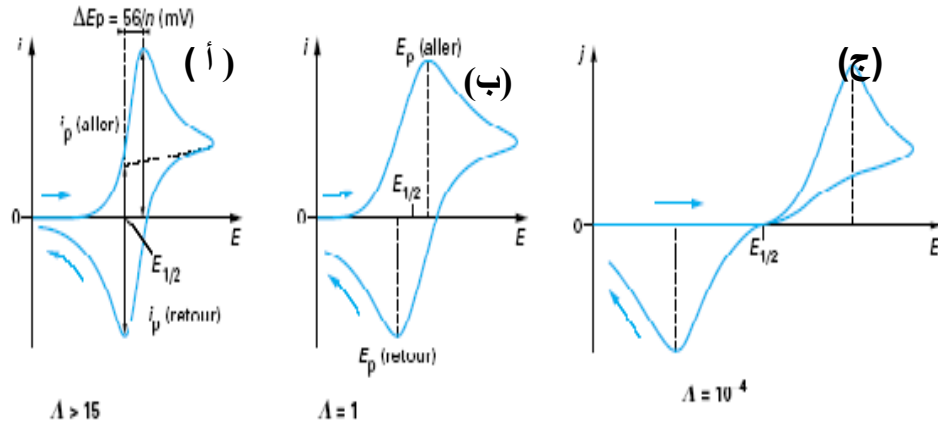
DR: معامل الانتشار بوحدة (Cm²/s).

CR: تركيز العناصر المتفاعلة بوحدة (mol/Cm³).

V: سرعة المسح (V/s).

A: مساحة سطح المسرى (Cm²).

n : العدد الإجمالي للإلكترونات المتبادلة (المتحولة).



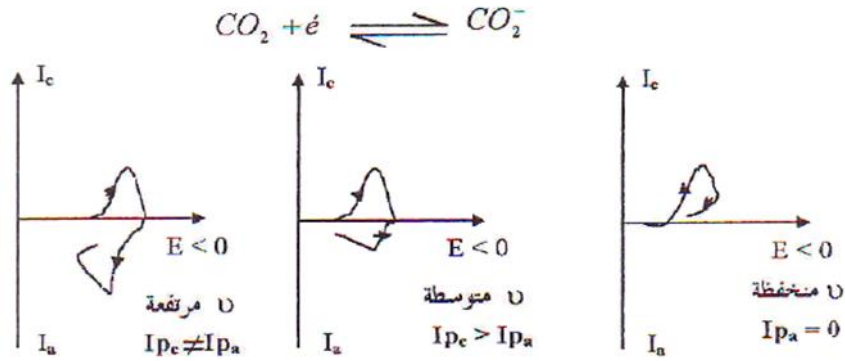
الشكل 17: منحنيات الفولطامبيرومترية الحلقي لنظام عكوس ونصف عكوس وغير عكوس (بطيء)

حيث:

(أ): نظام عكوس، (ب): نظام نصف عكوس، (ج): نظام بطيء

تسمح الطريقة الفولطامبيرومترية الحلقيّة أيضا بتوضيح التفاعل الكيميائي الذي يتبع الانتقال الإلكتروني (آلية EC) إذ يكون منحنى الفولطامبيرومترية الحلقي متعلق بسرعة المسح [25][19].

إنّ الشكل (18) يوضح المنحنى الفولطامبيرومترية الحلقي لتفاعل كيميائي بعد عملية إرجاع عكوسة أحاديّة الإلكترون، وهي حالة نلاحظها مثلا عند إرجاع CO₂ في DMF.



الشكل 18: يوضح عمل الفولطامبيرومترية الحلقي بدلالة سرعة المسح لفرق الكمونات في حالة الآلية EC

II.4. الخصائص المميزة لمختلف أنظمة انتقال الشحنة:

تتعلق خصائص المنحنيات الفولطامبيرومترية الحلقيّة بالآلية الإجمالية للتفاعل الكهروكيميائي فدراس المنحنيات التجريبية $E_p = E_p^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I_p}{I_p^0} \right)$ وتعطي معلومات مفيدة عن طبيعة المرحلة المحددة لعبارة التيار المقاس وآلية التفاعل عند المسرى،

وفيما يلي ملخص سريع للحالات الأكثر مصادفة:

إذا كان $I_p = f(v_{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم يمر بالمركز، ظاهرة الانتشار هي المسؤولة عن نقل الأيونات في التفاعل المدروس (تفاعل كهروكيميائي).

إذا كان $I_p = f(v_{1/2})$ عبارة عن منحنى مقعر ومخروط في اتجاه المحور الخاص بالتيار، في هذه الحالة تم حدوث تحول شحني على مستوى المسرى مصحوب بظاهرة الإمتزاز.

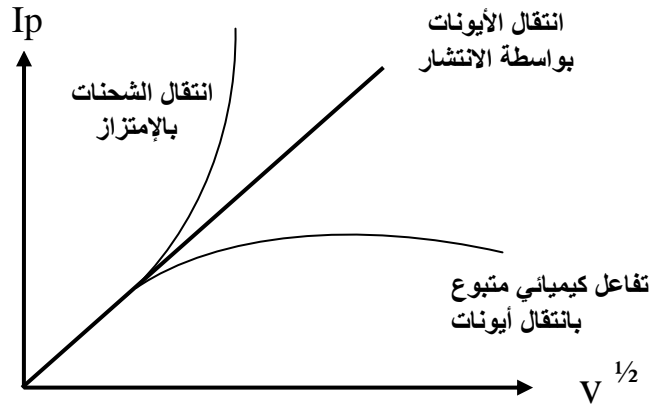
إذا كان $I_p = f(v_{1/2})$ عبارة عن منحنى مقعر ومخروط في اتجاه محور سرعة المسح نجزم على وجود تفاعل كيميائي مشترك مع تحول شحني (تفاعل كهروكيميائي).

إذا كان $E_p = f(\text{Log } v)$ عبارة عن خط مستقيم:

حالة الميل معدوم، التفاعل على مستوى المسرى سريع.

حالة الميل مختلف عن الصفر، ومساويا لـ $30/nF$ (ملي فولط) فقد حدث تحول شحني (تفاعل كهروكيميائي بطيء).

إذا كان $E_p = f(\text{Log } v)$ عبارة عن خط منحنى و $I_p = f(v_{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم نستنتج أن التفاعل الحادث نصف سريع. كما يمكن ملاحظة أن الظاهرة المسؤولة عن هذا التفاعل هي ظاهرة الانتشار إذا كانت شدة التيار تتناسب تناسباً طردياً مع تركيز العناصر المتفاعلة [19].



الشكل 19: المنحنيات المميزة لانتقال الشحنة

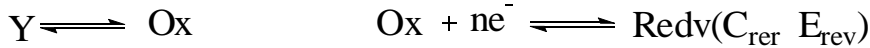
عندما ترفق المرحلة الكهروكيميائية بمرحلة كيميائية فإن حركية التفاعل تكون معقدة والتي نذكر أهمها:

- حالة تفاعل كهروكيميائي متبوع بتفاعل كيميائي:



وهي حالة ينزاح فيها E_p مهبطياً بمقدار $0.06/n$ (فولط) عندما تزداد سرعة المسح عشر مرات. والنسبة $I_p/v_{1/2}$ لا تتغير مع السرعة، أما النسبة I_{pc}/I_{pa} فتقل عن الواحد عندما تتناقص السرعة.

- حالة تفاعل كيميائي متبوع بتفاعل كهروكيميائي:



وهي حالة ينزاح فيها E_p مصعدياً بمقدار $0.06/n$ (فولط) عندما تزداد سرعة المسح عشر مرات. والنسبة $I_p/v_{1/2}$ لا تتناقص عندما تزداد السرعة. أما النسبة I_{pc}/I_{pa} تساوي الواحد في حالة السرعات الضعيفة، وتزداد عندما تزداد سرعة المسح [19][27].

II.5. مجالات استخدام التقنيات الفولطامترية :

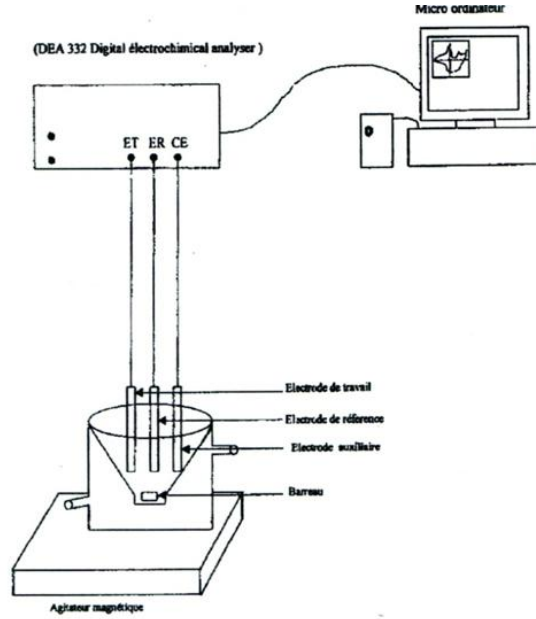
التقنيات الفولطامترية متعددة الاستعمالات في مختلف مجالات البحث العلمي وخاصة في مجال الكيمياء الكهربائية وتفاعلاتها، وكان استخدامها متعدد المجالات وتذكر منها:

- البحث عن المواد المقاومة للصدأ (التاكل يكون نتيجة لسلسلة من التفاعلات الكهربائية والكيميائية) .
- من أهم التطبيقات الفولطامترية هي التحليل الكمي لأثار المعادن مثل الذهب من أكسدة وإرجاع هذه المواد الكيميائية.

➤ إنتاج أنواع جديدة من البطاريات التي يمكنها تخزين كميات كبيرة من الطاقة . استخدمت مؤخرا في تقدير فعالية المواد المضادة للأكسدة باستعمال تقنية الفولطامترية الحلقي . ولذلك لما تملكه من أهمية بالغة في المجال الحيوي.

II.6. الأجهزة المستعملة في الفولطامترية الحلقيّة:

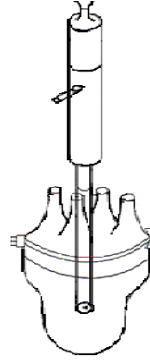
أجريت دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمركبات المحضرة بواسطة جهاز (POTENTIOSTAT TYPE VOLTALAP) باستخدام طريقة الفولطامترية الحلقيّة وباستخدام التركيب التجريبي الموضح في (الشكل 20):



الشكل 20: التركيب التجريبي للأجهزة المستعملة في الفولطامترية الحلقي

II.6.1. الخلية الزجاجية:

تم دراسة السلوك الكهروكيميائي داخل خلية زجاجية مزدوجة الجدار غطاؤها يحتوي على خمس ثقوب، ثلاثة تسمح بدخول المساري (العمل، المرجعي، المساعد) والرابع لتزويد الوسط بالآزوت الذي يعمل على نزع الأكسجين الذي يمكن أن يكون نشط كهربائياً، والخامس خاص بإضافة المواد. (الشكل 21)



الشكل 21: يمثل الخلية الكهروكيميائية.

II. 6. 2. المساري:

المسرى المرجعي: هو إلكترود الكالومال المشبع (ECS).
 المسرى المساعد: له وظيفة وحيدة وهي إغلاق الدارة، وهو عبارة عن سلك من البلاتين قطره 0.5 سم.
 مسرى العمل: هو الإلكترود الذي تتم عليه تفاعلات الأكسدة والإرجاع، وهو عبارة عن اسطوانة من الكربون الزجاجي قطرها 3 ملم أو اسطوانة من البلاتين قطرها 2 ملم. يتم تنظيف هذا الأخير بعد كل عملية باستعمال ورق خاص «ECSCILG,P54» يحتوي على مادة كاشطة بعدها ينظف بالماء المقطر ثم بالأسيتون ويجفف بورق «JOSEPH».

II. 6. 3. المذيب المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية:

يتكون الوسط المدروس من مذيب ومذاب أما المذيب يجب أن تتوفر فيه مجموعة من الخصائص التي نذكر منها:
 الناقلية الجيدة في المجال المدروس.
 غير نشط كهربائيا في المجال المدروس.
 يمتلك حرارة ثابتة.
 يذيب المواد النشطة كهربائيا.
 يجب أن يكون المذيب قليل أو عديم التطاير.
 كما تجدر الإشارة أنه تم استعمال ديكلورو ميثان كمذيب عضوي في دراستنا للمركبات المحضرة.

II. 6. 4. الكهروليت المساعد:

من أجل الحصول على وسط ناقل للكهرباء، نظيف أملاح خاصة يصعب أكسدة شوارد السالبة وإرجاع شوارد الموجبة، حيث استعملنا Tétrabutylammonium pairchlorate (TBAP) ذات تركيز 0.1M كمادة كهروليتيّة، وتمّ الاختيار على أساس الخصائص التالية:
 ذوبانيته كبيرة في المذيبات المدروسة لضمان ناقلية كهربائية جيدة.
 يجب أن يكون تركيزه أكبر بـ 50 إلى 100 مرة من تركيز المواد الكهروفعالة المدروسة.
 يجب أن يكون محايذا كيميائيا عند درجة حرارة ثابتة.
 مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد يجب أن يكون واسعا قدر الإمكان.

المراجع

- [1] Vilas-Boas, Miguel, et al. "Oxidation of ferrocene derivatives at a poly [Ni (saltMe)] modified electrode." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 538 (2002): 47-58.
- [2] Fethi Bedioui, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, p126.
- [3] A. Laforgue, synthèse et caractérisation de polymères conducteurs -application au stockage de l'énergie, thèse de doctorat, université Paris XII- val de marne, 23. 2001
- [4] Ševčík, A. "Oscillographic polarography with periodical triangular voltage." *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 13 (1948): 349-377.
- [5] Nicholson, R. S., and Irving Shain. "Experimental Verification of an ECE Mechanism for the Reduction of p-Nitrosophenol, Using Stationary Electrode Polarography." *Analytical Chemistry* 37.2 (1965): 190-195.
- [6] Ševčík, A. "Oscillographic polarography with periodical triangular voltage." *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 13 (1948): 349-377.
- [7] Nicholson, R. S., and Irving Shain. "Correction. Theory of stationary electrode polarography." *Analytical Chemistry* 36.7 (1964): 1212-1212.
- [8] Reinmuth, William H. "Nernst-controlled currents in hanging-drop polarography." *Journal of the American Chemical Society* 79.24 (1957): 6358-6360.
- [9] Matsuda, Hiroaki, and Yuzo Ayabe. "Zur Theorie der Randles-Sevčíkschen Kathodenstrahl-Polarographie." *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 59.6 (1955): 494-503.
- [10] Nacer, Salah Neghmouche, and Touhami Lanez. "Electrochemical properties of N'-ferrocenylmethyl-N'-phenylbenzohydrazide in aqueous and organic mediums." *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 5 (2013): 76-85.
- [11] Li, Q., et al. "Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. Green Energy Environ 1: 18–42." (2016).
- [12] Matsubara, Yasuo. "Standard electrode potentials for the reduction of CO₂ to CO in acetonitrile–water mixtures determined using a generalized method for proton-coupled electron-transfer reactions." *ACS Energy Letters* 2.8 (2017): 1886-1891.
- [13] Isse, Abdirisak A., et al. "Estimation of standard reduction potentials of halogen atoms and alkyl halides." *The Journal of Physical Chemistry B* 115.4 (2011): 678-684.
- [14] Gagne, Robert R., Carl A. Koval, and George C. Lisensky. "Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements." *Inorganic Chemistry* 19.9 (1980): 2854-2855.
- [15] Howarth, J., et al. "1, 3-Di (ferrocenylmethyl) imidazolium and 1-ferrocenylmethyl-3-alkylimidazolium salts: A high yield and facile synthesis." *Synthetic Communications* 30.10 (2000): 1865-1878.

- [16] Arumugam, Kuppuswamy, et al. "Redox-switchable ring-closing metathesis: Catalyst design, synthesis, and study." *Chemistry–A European Journal* 19.33 (2013): 10866-10875.
- [17] Neghmouche, N. S., and Touhami Lanez. "Calculation of electrochemical parameters starting from the polarization curves of ferrocene at glassy carbon electrode." *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 4 (2013): 37-45.
- [18] Everson, Daniel A., Brittany A. Jones, and Daniel J. Weix. "Replacing conventional carbon nucleophiles with electrophiles: nickel-catalyzed reductive alkylation of aryl bromides and chlorides." *Journal of the American Chemical Society* 134.14 (2012): 6146-6159.
- [19] Chaussard, J., et al. "Scale-up of electrocarboxylation reactions with a consumable anode." *Journal of applied electrochemistry* 19.3 (1989): 345-348.
- [20] Gougis, Maxime. *Développement de capteurs électrochimiques non-enzymatiques pour la gestion du diabète*. Diss. Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, 2014.
- [21] Bard, Allen J., and Larry R. Faulkner. "Fundamentals and applications." *Electrochemical Methods* 2.482 (2001): 580-632.

الجزء الثاني

الدراسة التجريبية

الفصل الثالث

المواد وطرق الدراسة

III.1. الأجهزة والطرق المستعملة:

- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية UV-Visible :

في مطياف الضوء المرئي / فوق البنفسجي تم دمج جهاز مطياف الضوء المرئي مع مطياف الأشعة فوق البنفسجية في جهاز واحد، وهذا الجهاز مزود بمصدرين للضوء أحدهما مصدر للأشعة المرئية والآخر مصدر للأشعة فوق البنفسجية لمبة مع استخدام كشاف يستطيع كشف طاقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، ولذلك يمكن لهذا الجهاز قياس الأشعة الممتصة في نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، ومن ثم تقدير تركيز المواد الملونة والمواد التي تمتص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية.



الشكل 22: جهاز UV-Visible

- الأشعة تحت الحمراء (Specter infra-rad):

يتم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز تحويل فورييه (Fourier F-IR630) Marque Aguent لتحديد الترددات المميزة بواسطة العدد الموجي المعبر عنه ب cm^{-1} ويتم المسح في المجال $400 - 4000cm^{-1}$.



الشكل 23: جهاز تحويل فورييه

- نقطة الانصهار (Melting point):

تم تحديد نقطة الانصهار (mp) غير المصححة باستخدام جهاز نقطة الانصهار (Cole-Parmer start)



الشكل 24: جهاز نقطة الانصهار

- جهاز المبخر الدوار:



الشكل 25: المبخر الدوار

- حاضنة البكتيريا (Incubator) :

تم حفظ البكتيريا بواسطة الحاضنة بتنظيم الحرارة الرطوبة ونسبة غاز ثنائي أكسيد الكربون.

- جهاز قياس كثافة البكتيريا:

تقاس كثافة البكتيريا بالجهاز حيث تتراوح بين (0.5-0.8) McF

- جهاز شفط الأبخرة: Hotte:

يُعدّ جهاز شفط الأبخرة، أو شفاط الهواء، عنصرًا هامًا في أي مختبر كيميائي. فهو عبارة عن جهاز كهربائي يُركب فوق طاولة العمل في المختبر، ويقوم بسحب الأبخرة والغازات والضارة التي تنبعث من التفاعلات الكيميائية

- جهاز مطيافية الرنين النووي المغناطيسي:

هي تقنية تحليلية تستخدم خصائص النوى الذرية المغناطيسية لدراسة بنية الجزيئات وخصائصها. تعتمد هذه التقنية على ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي، حيث تمتص النوى الذرية الموجودة في مجال مغناطيسي خارجي طاقة إشعاعية ترددها يطابق تردد دورانها حول محورها

- جهاز الرج المغناطيسي مزود بمسخن:

هو نوع من المحركات الكهربائية التي تستخدم المجالات المغناطيسية لتوليد حركة دوارة. يتم تسخين جزء من المحرك، عادةً باستخدام سخان كهربائي، مما يؤدي إلى تغيير خصائص المواد المغناطيسية وتوليد قوة دافعة كهربائية. هذه القوة الدافعة الكهربائية بدورها تدفع التيار في لفائف المحرك، مما يخلق المزيد من المجالات المغناطيسية ويستمر في دوران المحرك.

- ميزان حساس:

هو جهاز دقيق لقياس كتلة الأجسام ذات الأحجام الصغيرة جداً بدقة عالية. يُستخدم في مختلف المجالات، مثل المختبرات الكيميائية والصيديات والبحوث العلمية

- جهاز ميكروبيات:

هو أداة معملية تُستخدم بشكل شائع لنقل كميات صغيرة من السوائل بدقة عالية، عادةً في نطاق الميكرو لتر (µL). تُعد هذه الأدوات ضرورية في مختلف المجالات، بما في ذلك البيولوجيا والكيمياء والطب، لمهام مثل تضخيم الحمض النووي واختبارات ELISA وتحضير العينات.

III.2. المواد والأدوات المستعملة:

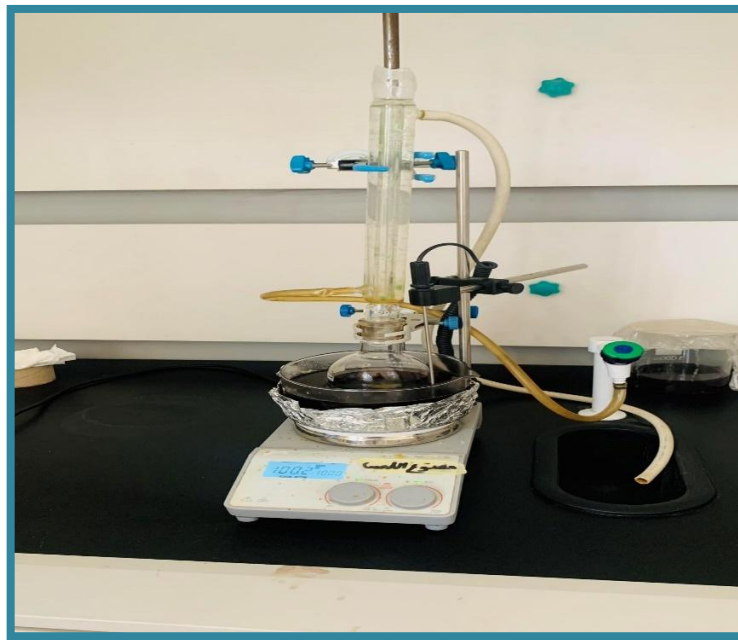
المواد	الأدوات
كلوروفورم	بيشر
أستون	ماصة باستور
ماء مقطر	قمع الفصل
ثنائي إيثيل الإيثر	ملعقة
perchlorate Tetrabutylammonium	دورق
الملح الرباعي يوديد ميثيل فريوسنيل - ثلاثي ميثيل امينيوم	مكتفة
فينيل إيميدازول	مخبار مدرج
إيثيل الإيميدازول	قمع مخروطي
ثنائي كلورو ميثان	بخاخة ماء
DMSO	ماصة مدرجة
	مخبار مدرج

III.3. تحضير المركب الأول 1-(Ferrocénylméthyl)-3-ethyl imidazolium iodure:

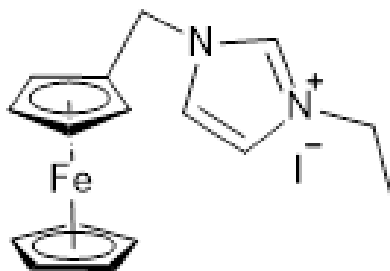
في دورق كروي ذو سعة 250 مل مزود بمكثف ارتدادي، يتم إذابة 1 غ من ملح الرباعي يوديد ميثيل فيروسينيل-ثلاثي ميثيل أمونيوم مع 0.27 غ من إيثيل إيميدازوليوم في 50 مل من أسيتونتريل. يتم ذلك بوجود محرك مغناطيسي لمدة 18 ساعة داخل جهاز Hotte، حيث يسخن المزيج على حمام زيتي تحت درجة حرارة 100 درجة مئوية، مما يؤدي إلى ظهور لون بني غامق. بعد انتهاء هذه المرحلة، يترك الخليط ليبرد عند درجة حرارة الغرفة.

نقوم بترشيح المحلول وتبخيره بواسطة جهاز المبخر الدوار عند درجة حرارة 50 درجة مئوية للتخلص من مذيب الأسيتونتريل. بعد ذلك، يتم الاستخلاص باستخدام قمع الفصل بإضافة كلوروفورم (25 مل × 3) وغسله بالماء المقطر (30 مل × 3) لإزالة المواد غير المتفاعلة. يتم أخذ الطور العضوي الموجود في أسفل القمع وتبخيره في جهاز المبخر الدوار تحت ضغط منخفض للتخلص من الكلوروفورم.

يتم بعد ذلك إضافة كمية من ثنائي إيثيل إيثر، حيث يلاحظ ترسب الملح. بعد مدة قليلة، نقوم بترشيحه لنحصل على الملح على شكل هلام. يُترك ليجف في درجة حرارة الغرفة. المرود النهائي للعملية هو 43%



الشكل 26: التركيب التجريبي لتحضير المركب 1



الصيغة الجزيئية: $C_{16}H_{19}N_2IFe$

الكتلة المولية: 422.08g/mol

درجة الانصهار: 84°C

الحالة الفيزيائية: على شكل هلام أصفر بني

الطول الموجي الأعظمي: $\lambda_{max} = 242.5\text{nm}$

الإمتصاصية الأعظمية $1.329735:A_{max}$

IR (cm⁻¹): (O-H) (3200-3600)، (C-H aromatique) (3075)، (C=C aromatique) (1550)، (Fe-Cp) (486.06)، (C-N) (1150)

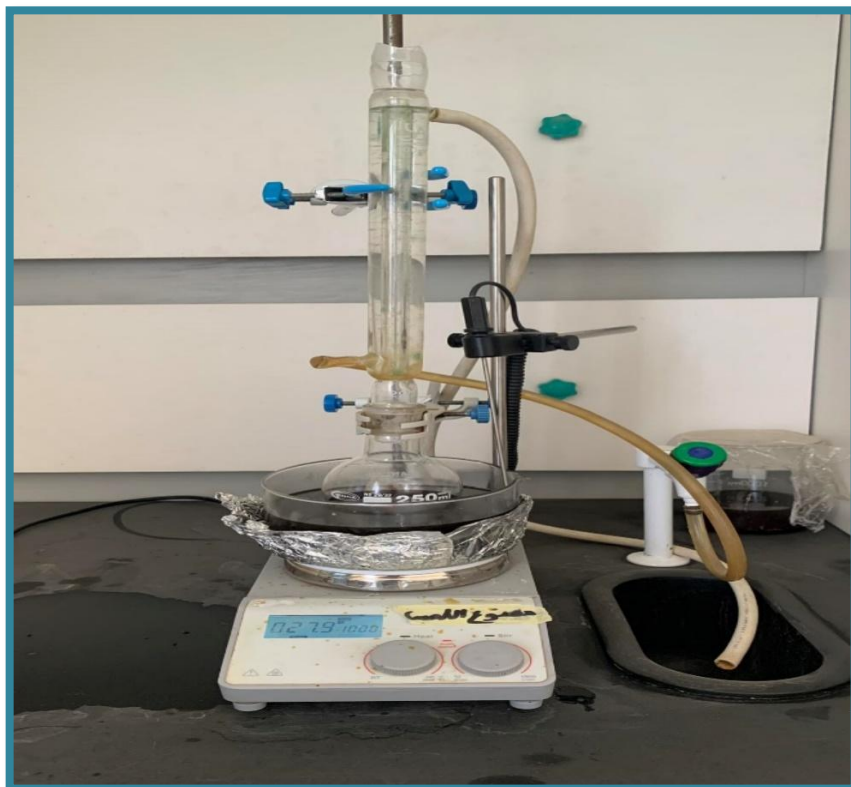
4.III. تحضير المركب الثاني d'iodure 1-(Ferrocénylméthyl)-3-phenyl imidazolium

في دورق كروي ذو سعة 250 مل مزود بمكثف ارتداددي، يتم إذابة 1 غ من ملح الرباعي يوديد ميثيل فيروسينيل-ثلاثي ميثيل أمونيوم مع 0.41 غ من فينيل إيميدازول في 50 مل من أسيتونتريل. يتم ذلك بوجود محرك مغناطيسي لمدة 18 ساعة داخل جهاز Hotte، حيث يسخن المزيج على حمام زيتي تحت درجة حرارة 100 درجة مئوية، مما يؤدي إلى ظهور لون بني غامق. بعد انتهاء هذه المرحلة، يترك الخليط ليبرد عند درجة حرارة الغرفة.

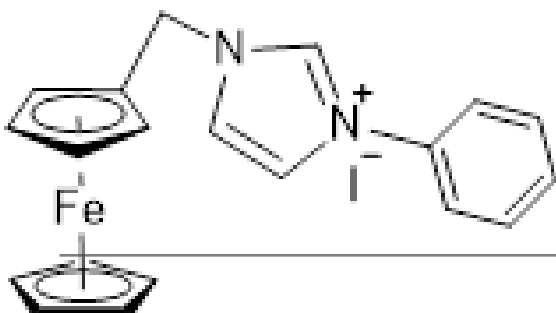
نقوم بترشيح المحلول وتبخيره بواسطة جهاز المبخر الدوار عند درجة حرارة 50 درجة مئوية للتخلص من مذيب الأسيتونتريل. بعد ذلك، يتم الاستخلاص باستخدام قمع الفصل بإضافة كلوروفورم (25 مل × 3) وغسله بالماء المقطر (30 مل × 3) لإزالة المواد غير المتفاعلة. يتم أخذ الطور العضوي الموجود في أسفل القمع وتبخيره في جهاز المبخر الدوار تحت ضغط منخفض للتخلص من الكلوروفورم.

يتم بعد ذلك إضافة كمية من ثنائي إيثيل إيثر، حيث يلاحظ ترسب الملح المرغوب عن طريق الكشط. يتم جمع المادة الصلبة الصفراء بواسطة الترشيح وغسلها باستخدام ثنائي إيثيل إيثر وتجفيفها في درجة حرارة الغرفة. المردود النهائي للعملية هو 85.62%.

ف



الشكل 27: التركيب التجريبي لتحضير المركب 2



الصيغة الجزيئية: $C_{21}H_{19}N_2FeI$
الكتلة المولية: 470.12g/mol

درجة الانصهار: 120°C

الحالة الفيزيائية: مادة صلبة صفراء

الطول الموجي الأعظمي λ_{max} : 259.9nm

الإمتصاصية الأعظمية A_{max} : 3.907338

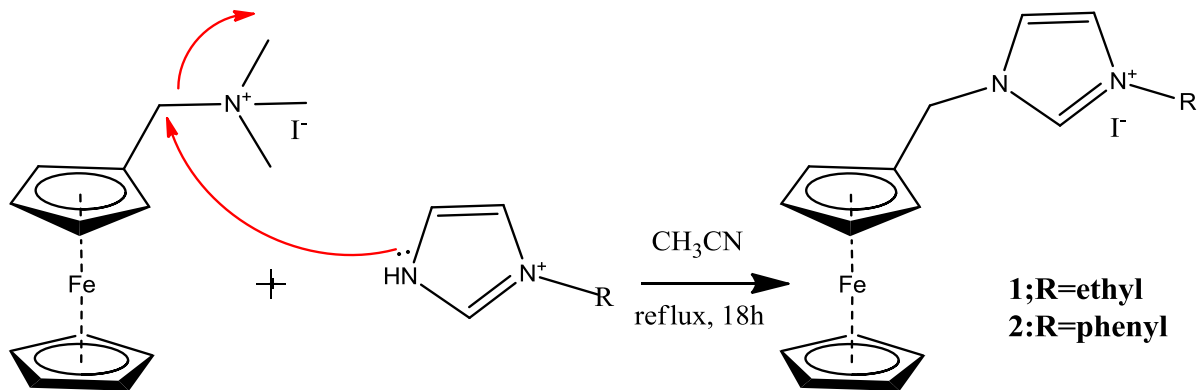
IR (cm^{-1}) : (C=C aromatique) (1150), (C-C aromatique) (3075), (Fe-Cp) (489), (C-N) (1187)

الفصل الرابع

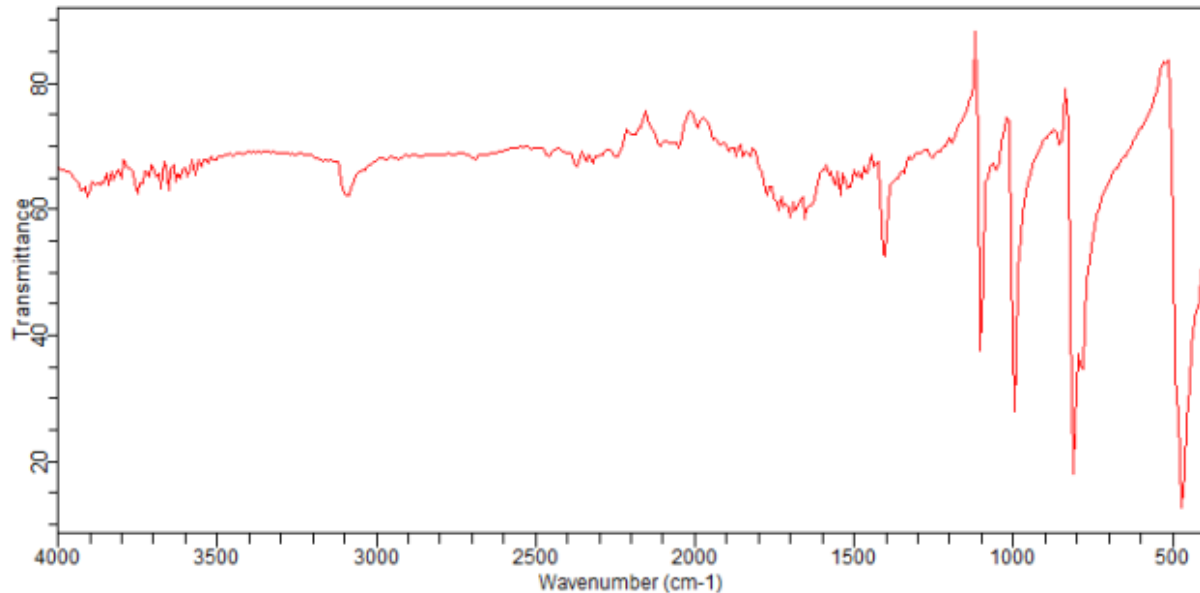
النتائج والمناقشة

IV. النتائج والمناقشة :

يحتوي الملح الفيروسييني على مجموعة مغادرة جيدة لذا فهو ذو فعالية عالية مع المركبات النيكلوفيلية، مما يجعلنا نعتبره مثاليا في التفاعل مع المركبات التي تحتوي على $-NH_2$ ، $-NH$ ، OH .
 قمنا بتفاعل الملح الفيروسييني مع مشتقات اليميدازول في الاستونتريل لان الذوبانية كلية للملح الفيروسييني والفاعلية النيوكليوفيلية للمتفاعلات عالية في هذا الوسط كما تتفاعل في شروط تفاعل غير قياسية.
 يتم تفاعل ملح الفيروسيين مع (فينيل ايميدازول / ايثيل ايميدازول) باستبدال نيوكليوفيلي S_N1 ، فيتم الهجوم النيوكليوفيلي من طرف الزوج الحر للازوت على الكربون لتغادر مجموعة $(N^+(CH_3)_3)$ ويحل محلها (فينيل ايميدازول / ايثيل)



1.IV. تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء للفيروسيين:

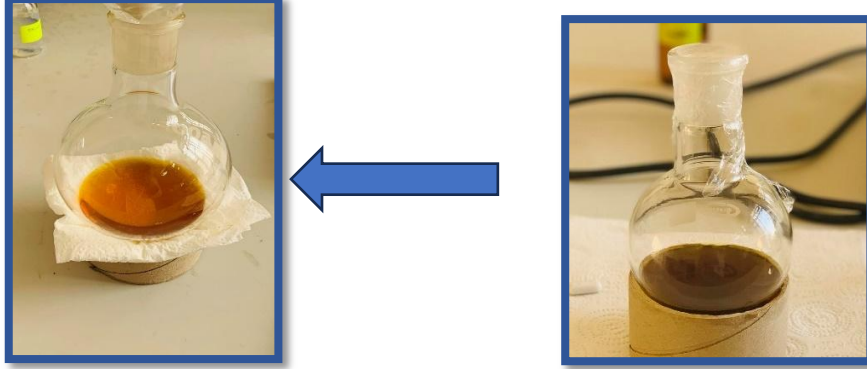


الشكل 27: طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب الفيروسيين

- وجود عصابة امتصاص ضعيفة عند 3075cm^{-1} تدل على وجود C-H .
- وجود عصابة امتصاص قوية عند 486cm^{-1} تدل على وجود Fe-Cp .

2.IV. تحليل ومناقشة نتائج المركب الأول d'iodure 1-(Ferrocénylméthyl) -3-ethyl imidazolium

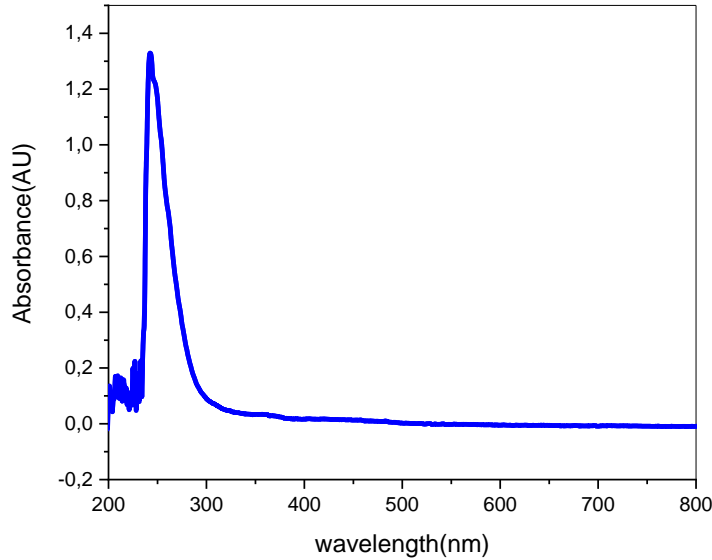
يتغير لون المحلول (الملح الفيروسيني/ ايثيل الاميدازول) ذو التركيز 10^{-3} من اللون البني الغامق الى اللون أصفر برتقالي وذلك يشير إلى تشكل المركب d'iodure 1-(Ferrocénylméthyl) -3-ethyl imidazolium



الشكل 28: تغير اللون أثناء عملية تحضير المركب 1

الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:

تمت دراسة المركبين باستعمال طيف الأشعة باستخدام تقنية امتصاص UV-Vis في محلول كلوروفورم مع مدى مسح أمامي يصل من 200nm إلى 800nm يمثل الشكل الطيف الإلكتروني للمركب 1:



الشكل 29: طيف UV-VIS للمركب 1

من خلال الطيف الإلكتروني للمركبين نلاحظ في المركب 1 وجود قمة للطول الموجي عند $\lambda_{max1} = 242.5nm$ تعود إلى نوع الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ دليل على الروابط الثنائية في المركب.

تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء IR:

تمت الدراسة باستعمال طيف الأشعة تحت الحمراء ذات تحويل فورييه مُسح مجال الترددات من 400 إلى 4000cm⁻¹ فتم الحصول على الطيف الموضح في الشكل التالي:



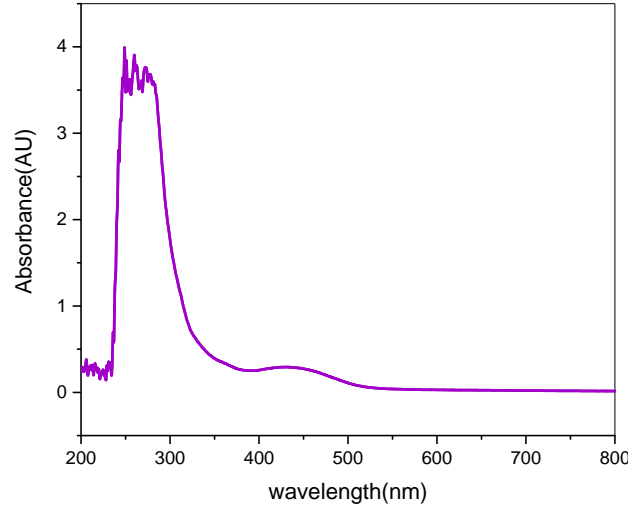
الشكل 30: طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب 1

- وجود عصابة امتصاص عريضة عند 3600-3200 cm⁻¹ تدل على وجود OH.
- وجود عصابة امتصاص ضعيفة عند 3075cm⁻¹ تدل على وجود C-H حلقية.
- وجود عصابة امتصاص ضعيفة عند 2900cm⁻¹ تدل على وجود C-H خطية.
- وجود عصابة امتصاص متوسطة عند 1550cm⁻¹ تدل على وجود C=C حلقية.
- وجود عصابة امتصاص قوية وحادة عند 1150cm⁻¹ تدل على وجود C-N.
- وجود عصابة امتصاص قوية عند 486cm⁻¹ تدل على وجود Fe-Cp.

تحليل طيف 1H RMN:

أظهر طيف 1H RMN للمركب (1) باستخدام الرنين النووي المغناطيسي (250MHz) (الشكل 31) الإشارات التالية:

- إشارة أحادية عند 10ppm تدل على وجود H للكربون المحصور بين ذرتي الأزوت.
- إشارة dd عند 7.5ppm تدل على ذرتي الهيدروجين للرابطة C=C.
- إشارة أحادية عند 5.5ppm تدل على مجموعة الهيدروجين بين الفيروسان والأزوت للاميدازول.
- إشارة متعددة بين 4.1 – 4.8 ppm تدل على الفيروسين.
- إشارة رباعية عند 1.9ppm تدل على وجود CH₂ بجوار CH₃.
- إشارة ثلاثية عند 5.1ppm تدل على وجود CH₃ بجوار CH₂.



الشكل 33: طيف UV-vis للمركب 2

من خلال الطيف الإلكتروني نلاحظ وجود قمة واضحة للطول الموجي عند $\lambda_{max} = 259.9 \text{ nm}$ إلى نوع الانتقال الإلكتروني الذي يتمثل في $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ دليل على الروابط الثنائية في المركب.
الأشعة تحت الحمراء IR:

تمت الدراسة باستعمال طيف الأشعة تحت الحمراء ذات تحويل فورييه مُسح مجال الترددات من 400 إلى 4000 cm^{-1} فتم الحصول على الطيف الموضح في الشكل التالي:



الشكل 34: طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب 2

- وجود عصابة امتصاص ضعيفة عند 3075 cm^{-1} تدل على وجود C-H حلقيّة.
- وجود عصابة امتصاص ضعيفة عند 1550 cm^{-1} تدل على وجود C=C حلقيّة.
- وجود عصابة امتصاص متوسطة عند 1187 cm^{-1} تدل على وجود C-N.

- وجود عصابة امتصاص قوية عند 486cm^{-1} تدل على وجود Fe-Cp .

تحليل طيف ^1H RMN:

أظهر طيف ^1H RMN للمركب (2) باستخدام الرنين النووي المغناطيسي (250MHz) (الشكل 32) الإشارات التالية:

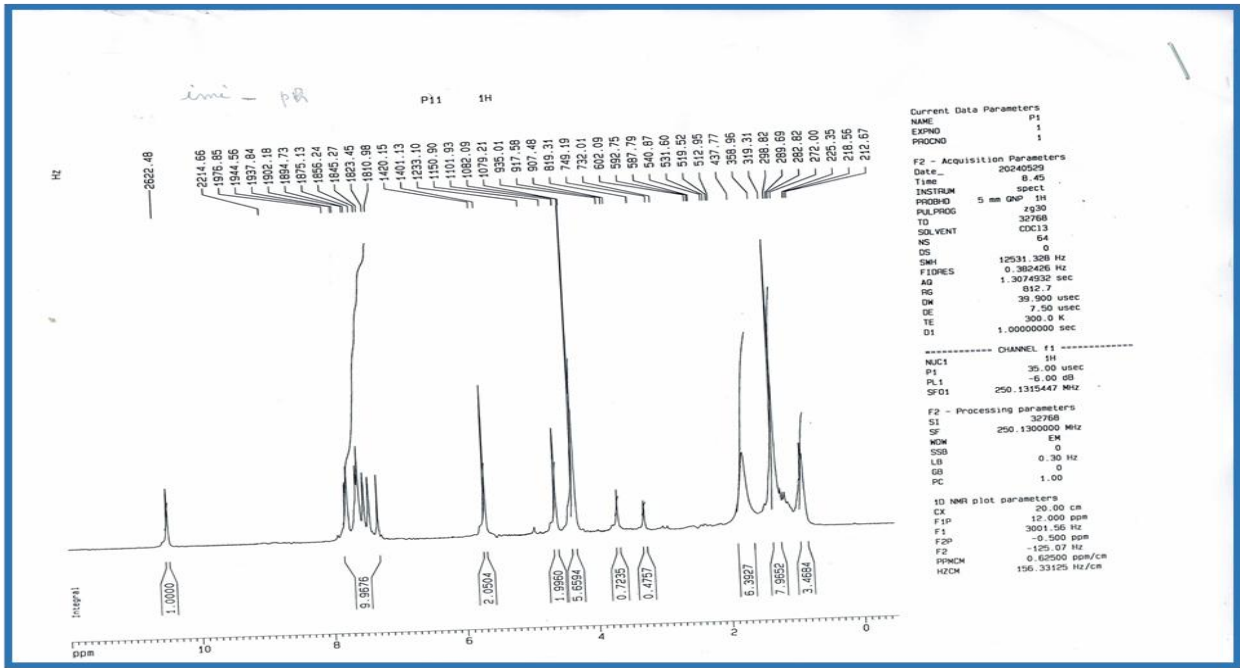
- إشارة أحادية عند 10.3ppm تدل على وجود H للكربون المحصور بين ذرتي الأزوت.

- إشارة dd عند 7.1ppm تدل على ذرتي الهيدروجين للرابطة $\text{C}=\text{C}$.

- إشارة متعددة عند 7.8ppm تدل على حلقة الفينيل.

- إشارة أحادية عند 5.5ppm تدل على مجموعة الهيدروجين بين الفيروسان والازوت للاميدازول.

- إشارة متعددة بين 4.1 - 4.8 ppm تدل على الفيروسين.



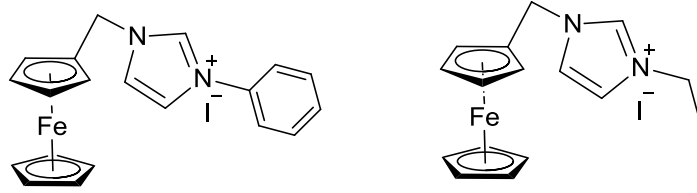
الشكل 35: طيف ^1H RMN للمركب (2)

الفصل الخامس

تحديد الخصائص الكهروكيميائية للمركبات
المحضرة

V. مقدمة :

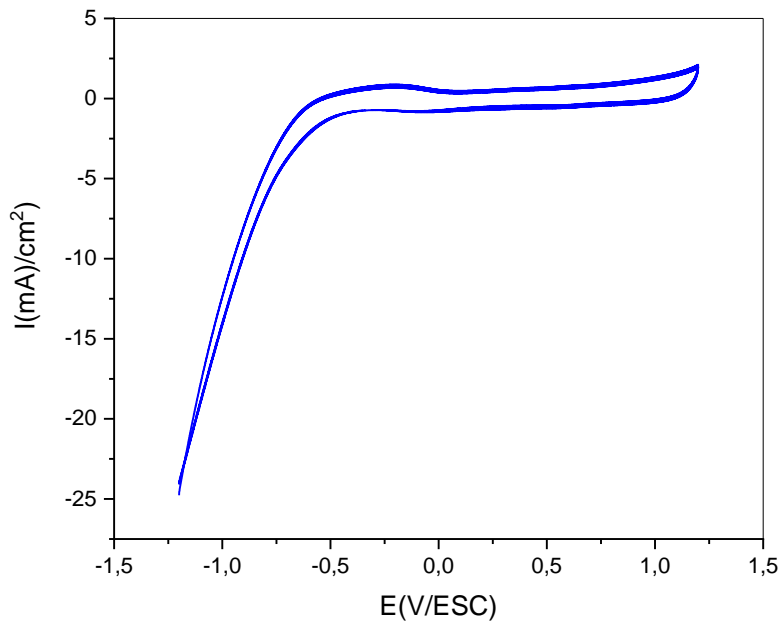
أظهرت الدراسات التجريبية أن العديد من السوائل الأيونية تظهر موصلية عالية. علاوة على ذلك، نظرًا للعدد الكبير من عمليات الامتصاص المحتملة للكاتيونات والأنيونات التي تشكل سوائل أيونية ذات نطاق واسع من الخواص الكهروكيميائية، فإن تطبيق طريقة فعالة مثل منحج الدورة الحرارية المعروفة سيقبل بشكل كبير من الوقت والتكلفة المرتبطة. في دراسة سابقة، تم استخدام الفيروسين كوحدة تخزين إلكترونية في بطاريات تدفق الأكسدة من خلال إمكانات التخفيض القياسية لمقارنات الأنواع المختلفة. يتمتع الفيروسين بقدرة الأكسدة والاختزال التي تبلغ Fe^+/Fe^0 بقيمة $E_{1/2} = +514mV$ عند قطب ESC. في دراستنا قمنا بتحضير ملحين فيروسينيل إيميدازوليوم 1، 2 واختبارهما بتقنية قياس الجهد الدوري لحساب ثوابتهما الكهروكيميائية.



1.V. تحديد الخصائص الكهروكيميائية للمركبات المحضرة :

تم دراسة الخواص الكهروكيميائية للمركبات عند تركيز 10^{-3} مولاري باستخدام قياس الجهد وقياس الجهد الدوري في وسط عضوي. تشتمل هذه الوسيلة على Tétrabutylammoniumpairchlorate (TBAP) بتركيز 0.1 مولار. أجريت التجارب باستخدام قطب كربون بلاتيني أو زجاجي كقطب كهربائي عامل، مع قطب كالوميل مشبع (ECS) يعمل كقطب مرجعي.

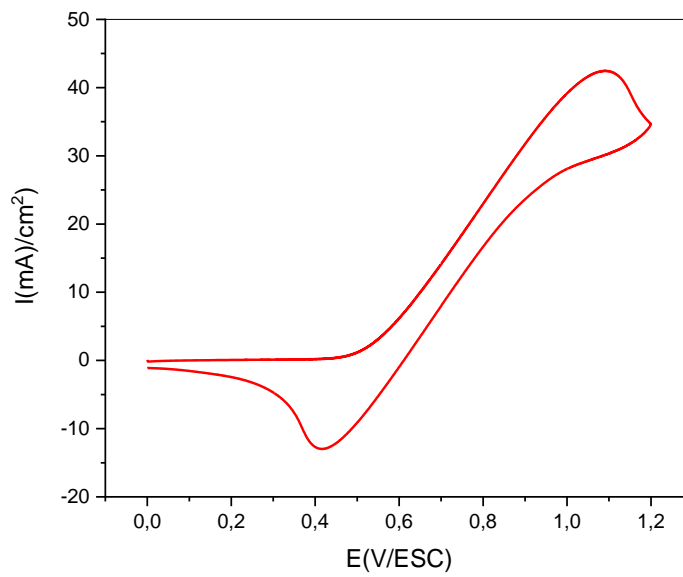
قبل مباشرة الدراسة للمركبات المحضرة، قمنا بتحديد مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد مع المذيب حيث حدد المجال من- 1200 إلى 1250 mV/ECS في الجهة المصعدية، سرعة مسح تساوي 100mV/s كما هو موضح في الشكل الآتي:



الشكل 36: منحني الفولطأمبيرومترتي للكهروليت المساعد المسجل فوق مسرى من البلاطين بسرعة 100 mV/s في المجال 1200 إلى 1250 mV/ESC

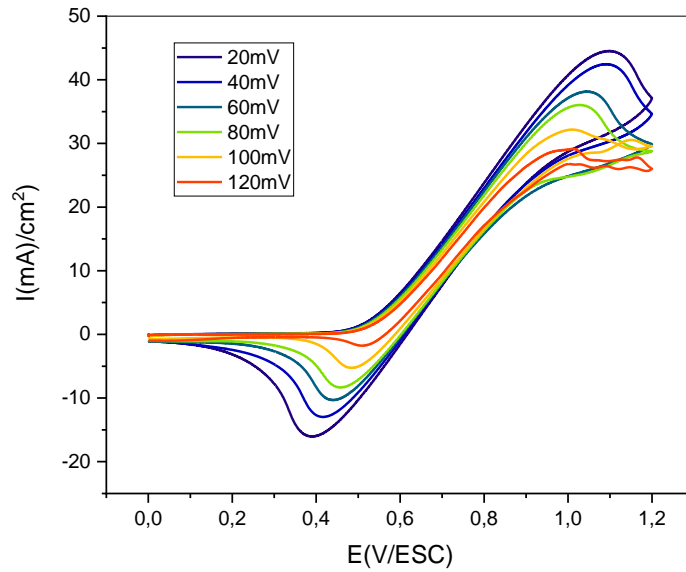
2.V. دراسة السلوك الكهروكيميائي للفيروسان كمرجع:

دُرِسَ منحني الفولطأمبيرومترتي الحلقي لهذا المركب في مجال فرق الكمون المحصور بين (0 إلى 1.2V/ESC) وبسرعة مسح 100mV/ESC، بتركيز 10^{-3} مولاري كما هو موضح في الشكل (37) حيث نلاحظ ذروة مصعدية عند القيمة 1.008V والذي ينسب إلى أكسدة مجموعة الفيروسينيل. وذروة مهبطية عند القيمة 0.4171V والذي يعد بمثابة عملية إرجاع الناتجة عن أكسدة مجموعة الفيروسينيل.



الشكل 37: منحني الفولطأمبيرومترتي الحلقي لمركب الفيروسان المسجل فوق مسرى من البلاطين بسرعة مسح 100mV/s

ثم تبعت الدراسة برسم منحنيات الفولطأمبيرومترتي الحلقي للمركب والمسجلة عند سرعات مسح مختلفة (20،40،60،80،100،120mV/s) فتبين أن شدة التيار للقيمة تتناقص بتناقص سرعة المسح مما يدل على عكوسية النظام كما هو موضح في (الشكل 38):



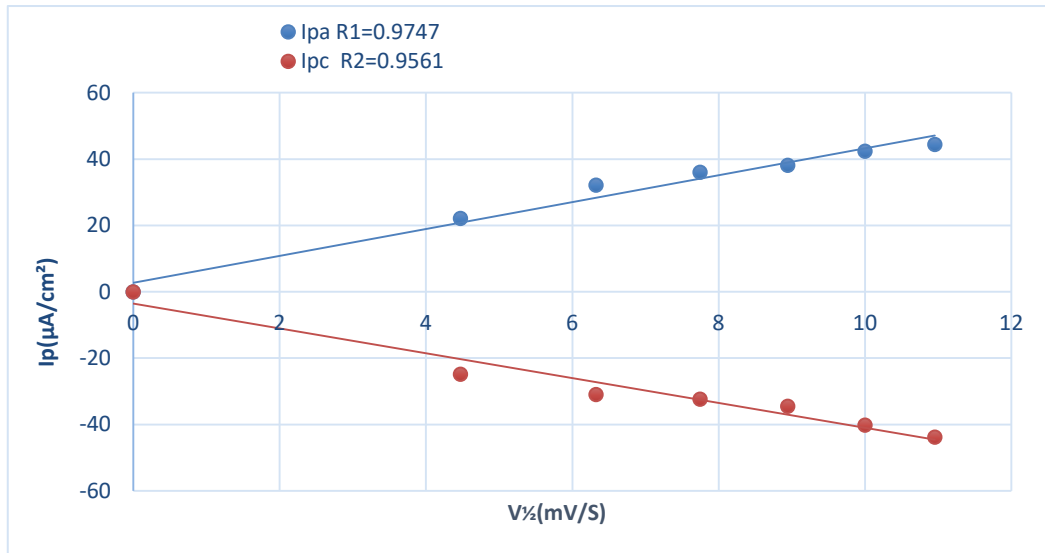
الشكل 38: منحنيات الفولتاميتري الحلقي لمركب الفيروسين عند السرعات المدروسة.

يتم تلخيص الثوابت الكهروكيميائية المحسوبة من الفولتاموجرام في الجدول التالي:

الجدول (1): قيم الفولتامبيوتيرية للمركب 1 و 2

v mV/s	i_{pa} $\mu A/cm^2$	i_{pc} $\mu A/cm^2$	E_{pa} Mv	E_{pc} mV	ΔE_p Mv	$E_{\frac{1}{2}}$ Mv	$\left \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right $
20	22,16	-24,812	1012	509,1	502,9	502,9	0,893116234
40	32,19	-30,934	1008	484,1	523,9	523,9	1,040602573
60	36,07	-32,336	1025	460,1	564,9	564,9	1,115475012
80	38,17	-34,47	1044	441,1	602,9	602,9	1,107339716
100	42,42	-40,16	1088	417,1	670,9	670,9	1,0562749
120	44,45	-43,78	1097	392,2	704,8	704,8	1,015303792

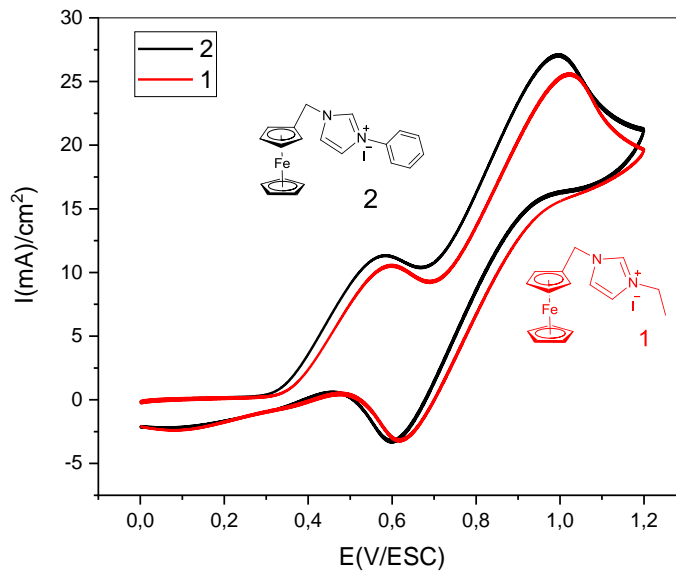
للتعرف على آلية التفاعل عند القطب، تمت دراسة الاختلافات في شدة التيار الأنودي والكاتودي كدالة للجذر التربيعي لسرعة المسح. نمط الخط المستقيم لـ (I_{pa}) و (I_{pc}) بدلالة الجذر التربيعي لمعدل المسح للفيروسين يؤكد أن التفاعل الكهروكيميائي على القطب يتم التحكم فيه عن طريق الانتشار.



الشكل 39: رسم بياني للشدة القصوى بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح للفيروسين

3.V. السلوك الكهروكيميائي للمركبات المدروسة:

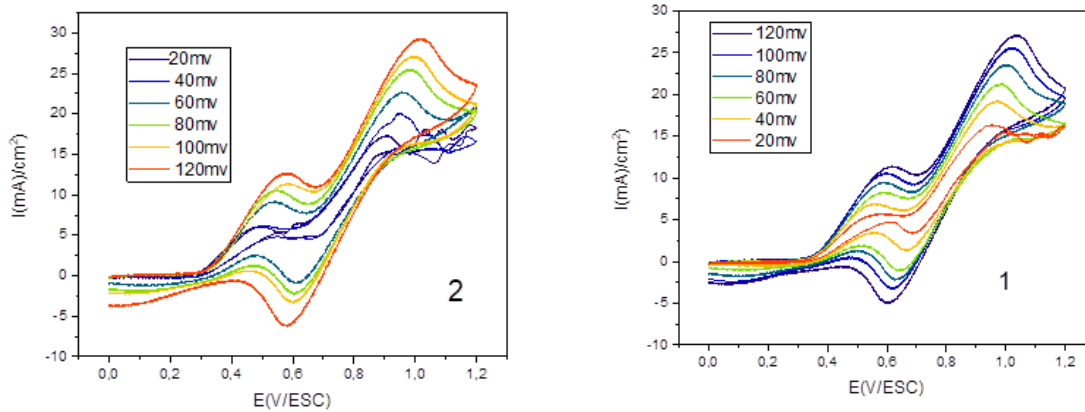
يتم تسجيل تصوير الفولتاموجرام الدوري لمشتق يوديد 1-فيروسينيل ميثيل-3-إيثيل إيميدازوليوم (1) في نطاق محتمل من 0 إلى 12V بمعدل مسح قدره 100 mv/s الشكل 2. في هذا التصوير الفولتاموغرافي تتم ملاحظة ذروتين أنوديتين: الأولى عند 0.5981V نسبة إلى أكسدة إيميدازوليوم، والثانية عند 1.022V نسبة إلى أكسدة الفيروسين Fe⁺/Fe، حيث لوحظت ذروتها الكاثودية عند 0.6181 V، ويعزى ذلك إلى تقليل زوج الأكسدة والاختزال الفيروسيينيوم / الفيروسين Fe⁺/Fe. أما بالنسبة لمشتق يوديد 1-فيروسينيل ميثيل-3-فينيل إيميدازوليوم (2) نفس الشيء، حيث الذروة الأنودية في 0.5852 V و 0.9952V، وتلاحظ الذروة الكاثودية عند 0.5982 V.



الشكل 40: منحني الفولطامبيروميترى عند (سرعة المسح = 100mV/s، 0.1M CH₂Cl₂//TBAP) للمركبات 1 و 2

3.1.V تأثير معدل المسح:

يوضح الشكل 3 الصور الفولتاموجرامية المسجلة على قطب كربون زجاجي بمعدلات مسح مختلفة حول زوج Fe^{+}/Fe . يُظهر هذا الزوج سلوكًا عكسيًا في $0.001M$ (TBAP/ CH_2Cl_2). في الواقع، فإن نسبة شدة قمم الاختزال والأكسدة تساوي تقريبًا 1 وتطورت الشدة خطيًا مع الجذر التربيعي لمعدلات المسح كما هو موضح في الشكل 4. ومع ذلك، يلاحظ أن الفرق بين ذروة جهد الاختزال والأكسدة يزداد مع سرعة المسح. يتم تسجيل قيم ΔE_p البالغة 305 mV (المركب 1) و 296 mV (المركب 2) بمعدل مسح 40 mV/s ، و 403.9 mV (المركب 1) و 397 mV (المركب 2) لمعدل المسح 100 mV/s . حتى بالنسبة لسرعات المسح المنخفضة، هناك فرق أكبر بكثير من الانحراف النظري المثالي البالغ $2.3.RT/nF$ (أي 59 mV عند 25 درجة مئوية) لنظام قابل للعكس تمامًا. وتجدر الإشارة إلى أن هذا الاختلاف يرجع جزئيًا إلى عدم تعويض الهبوط الأومي.



الشكل 41: منحنيات الفولتاميتري الحلقي في $(0.1M\ CH_2Cl_2//TBAP)$ للمركبات 1 و 2 عند السرعات المدروسة

يتم تأكيد الاستقرار الكهروكيميائي للمركبات 1 و 2 من خلال المسح المتتالي للجهد بين 0 و $1.1V$. يتم تلخيص القيم الكهروكيميائية المحسوبة من الفولتاموجرام في الجدول التالي:

الجدول (2): المعلومات الكهروكيميائية المستخرجة من الفولتاموجرام للمركبين 1 و 2

المركبات	v mV/s	i_{pa_1} $\mu A/cm^2$	i_{pa_2} $\mu A/cm^2$	i_{pc} $\mu A/cm^2$	E_{pa_1} mV	E_{pa_2} mV	E_{pc} mV	ΔE_p mV	$E_{\frac{1}{2}}$ Mv	$\left \frac{i_a}{i_c}\right $
1	20	6,048	11,983	-19,392	493,2	903,2	675,2	228	114	0,62
	40	6,02	14,334	-20,136	508,2	949,2	653,2	296	148	0,71
	60	9,212	15,03	-15,961	539,2	962,3	613,2	349,1	174,55	0,94

	80	10,61	16,57	-17,398	547,2	984,2	607,2	377	188,5	0,96
	100	11,36	16,81	-19,375	585,2	995,2	598,2	397	198,5	0,87
	120	12,73	18,99	-22,145	582,2	1014	583,2	430,8	215,4	0,86
2	20	5,762	10,547	-10,068	578,2	949,2	686,2	263	131,5	1,05
	40	6,965	12,327	-13,238	558,1	970,1	665,1	305	152,5	0,93
	60	8,325	13,825	-15,574	588,1	977,2	643,1	334,1	167,05	0,89
	80	9,52	15,286	17,274	593,2	1000	629,1	370,9	185,45	0,88
	100	10,6	16,252	-18,858	598,1	1022	618,1	403,9	201,95	0,86
	120	11,45	16,85	-20,221	618,1	1034	604,1	429,9	214,95	0,83

للتعرف على آلية التفاعل عند القطب، تمت دراسة الاختلافات في شدة التيار الأنودي والكاثوتي كدالة للجذر التربيعي لسرعة

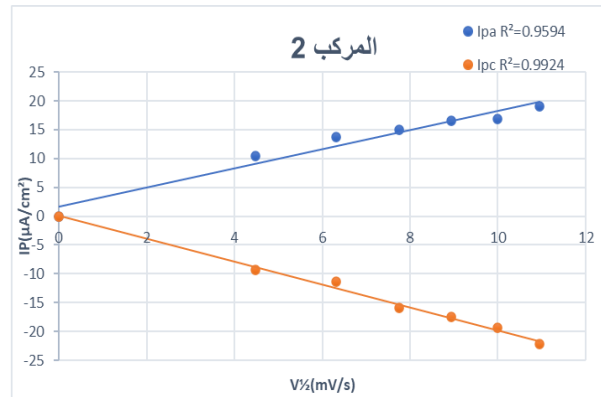
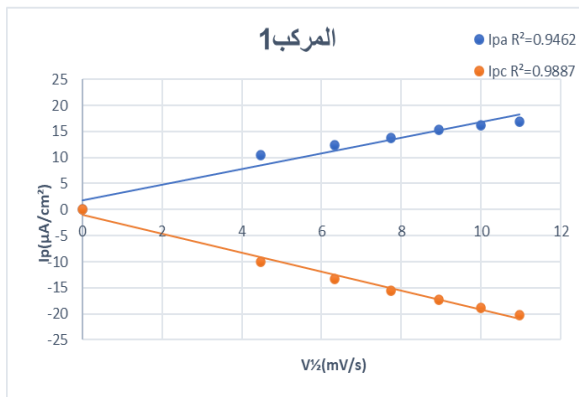
المسح. والنتائج التي تم الحصول عليها ملخصة في الجدول التالي:

الجدول (3): تغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح للمركبين 1 و 2

المركب	V(mv/s)		I _{pa}	I _{pc}
1	20	-10,068	10,547	4,472135955
	40	-13,238	12,327	6,32455532
	60	-15,574	13,825	7,745966692
	80	-17,264	15,286	8,94427191
	100	-18,858	16,252	10
	120	-20,221	16,85	10,95445115
2	20	-9,348	10,377	4,472135955
	40	-11,314	13,712	6,32455532

60	-15,9614	15,03	7,745966692
80	-17,398	16,57	8,94427191
100	-19,375	16,81	10
120	-22,145	18,99	10,95445115

انطلاقاً من الجدول قمنا برسم المنحنى البياني للدالة $I_p = f(V^{1/2})$ كما موضح بالشكل 42:



الشكل 42: رسم بياني للشدة القصوى بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح للمركبات 1 و 2

نمط الخط المستقيم ل (I_p) و (I_{pc}) بدلالة الجذر التربيعي لمعدل المسح لمشتقي الإيميدازوليوم 1 و 2 يؤكد أن التفاعل الكهروكيميائي على القطب يتم التحكم فيه عن طريق الانتشار. **V..23. معامل الانتشار (D):**

تم حساب معامل الانتشار (D) من العبارة السابقة لتيار الذروة الكاثودية لنظام قابل للعكس أو شبه قابل للعكس باستخدام معادلة Randles-Sevcik.

$$i_p = 0.4463nFAC \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

حيث n هو عدد الإلكترونات في هذه الحالة واحد، F هو ثابت فاراداي ($96485.332 \text{ C mol}^{-1}$)، A هي مساحة القطب (cm^2)، C هو التركيز (mol/cm^3)، R هو ثابت الغاز ($J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$)، T هي درجة الحرارة (K)، v هو معدل المسح و D هو معامل الانتشار.

في المعادلة 1، i_p هو ذروة التيار بالمأمبير، و v هو معدل المسح المحتمل بـ V/s . لنقل إلكترون واحد عند 25 درجة مئوية، يصبح هذا مكافئ Eq (2):

يتم الحصول على صور فولتاموجرام دورية بسلسلة من معدلات مسح الجهد ويتم إعداد مخطط ذروة التيار مقابل $v_{1/2}$. يجب أن يكون المنحنى خطي مع تقاطع صفر والميل يساوي $2.69 \times 10^5 \text{ ACD}^{1/2}$. وبالتالي يمكن الحصول على قيمة D إذا كانت مساحة القطب الكهربائي معروفة (0.071 cm^2) (الجدول 2). تم تصحيح معاملات الانتشار هذه وفقاً للنسبة المحددة تجريبياً لتبادل الروابط

الجدول (4): معاملات الانتشار الكاثودية والانودية للمركبين

المركبات	$D_{\text{Ox}} \cdot 10^{-3}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{Red}} \cdot 10^{-3}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
1	6.174	9.156
2	7.558	10.74

يمكن أن نستنتج من خلال نتائج الجدول أنه تم تداخل بين الجذر النشط والمركبات المدروسة انطلاقاً من قيم معامل الانتشار، حيث أن معامل الانتشار أقل في حالة المركب 1 عند تفاعل الأكسدة والذي يليه المركب 2 ويفسر ذلك بزيادة الكتلة المولية للمركب الناتج وبنيتة الفراغية وهي إحدى العوامل المساعدة على تثبيط الجذر النشط.

V..33. ثابت معدل نقل الإلكترون غير المتجانس (k^0):

تتم جميع العمليات الكهروكيميائية عبر حالة انتقالية (ts) تكون أقل استقراراً من كل من المواد المتفاعلة والناتجة α . هو مؤشر على مدى تشابه المواد المتفاعلة أو الناتجة (ts) من حيث سلوكها الكهربائي. قيمة α تقع بين صفر وواحد في الغالب (ولكن ليس دائماً) حوالي 0.5. إذا كان قريباً من أي من الطرفين (صفر أو واحد)، فيمكننا القول إن ts إما شديد الشبه بالمتفاعلات أو شديد الشبه بالنواتج. يعتمد المعدل الثابت للعملية الكهروكيميائية بشكل كبير على كل من جهد القطب و α . تم حساب ثوابت المعدل غير المتجانس للفيروسين النقي ومشتقاته باستخدام العلاقة بين ثابت المعدل لنقل الإلكترون غير المتجانس وفصل الذروة الموضح أدناه. يتم استخدام طريقة نيكلسون بشكل متكرر لتحديد ثابت معدل نقل الإلكترون غير المتجانس القياسي k^0 من خلال ربطه بمعلمة حركية بلا أبعاد Ψ (المعادلة (5)).

حيث $\gamma = (D_O / D_R)^{1/2}$ و $\alpha = 0.5$ حيث قيمة α مستقلة تقريباً عن التفاعلات العكسية.

حيث توصل كوتشي الى التعبير التالي (المعادلة (6)).

$$k^0 = 2.18 \left[\frac{\alpha D_o n F v}{RT} \right]^{1/2} \exp \left[\frac{-\alpha^2 n F (E_{pa} - E_{pc})}{RT} \right] \quad (6)$$

هناك طريقة أبسط نسبياً لتقييم k^0 هي طريقة جلبيدي؛ ثم يتم استخدام المعادلة التالية (7) لحساب قيمة k^0 .

الجدول (5): قيم K^0 المحددة بطريقة Giladi و Nicholson

المركبات	V (V/s)	ΔE_p (mV)	Ψ	K^0 (cm.s ⁻¹)	متوسط k^0 (cm.s ⁻¹)
1	0.02	228	0.45392881	0.06156783	0.1111
	0.04	296	0.45392881	0.08707006	
	0.06	349,1	0.45392881	0.10663861	
	0.08	377	0.45392881	0.12313566	
	0.1	397	0.45392881	0.13766985	
	0.12	430,8	0.45392881	0.15080977	
2	0.02	263	0.45882203	0.0681199	0.1229
	0.04	305	0.45882203	0.09633608	
	0.06	334,1	0.45882203	0.11798712	
	0.08	370,9	0.45882203	0.13623979	
	0.10	403,9	0.45882203	0.15232072	
	0.12	429,9	0.45882203	0.16685899	

من خلال النتائج المتحصل عليها عند دراسة السلوك الكهروكيميائي للمركبين نلاحظ أن:

- للمركب 1 متوسط معدل نقل أفضل من المركب 2 عند حدوث تفاعلات الأكسدة والارجاع مما يخلق توازن كهروكيميائي.

الفصل السادس

الفعالية البيولوجية للمركبات المحضرة

1.VI. النشاط المضاد للفطريات للمركبات المحضرة:

1.1.VI. مواد:

- 0.03 جرام من C_2H_5 imi
- 0.03 جرام من imi ph
- PDA
- تم عزل فطر *Alternaria sp* من *Solanum tuberosum L.*

2.1.VI. بروتوكول:

تم استخدام طريقة تقنية الأغذية السامة لتقييم النشاط المضاد للفطريات. تم تقييم نشاط المركبين ضد الفطر المرض *Alternaria sp*. تم إذابة 0.01 ملغم/مل من المركبين في ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) وأضيفت إلى 20 مل من وسط PDA. تم وضع قرص ممرض بحجم 6 مم في وسط كل طبق بيترى. ثم تم تحضين الأطباق عند درجة حرارة 27 مئوية لمدة 7 أيام. تم قياس أقطار مناطق التثبيط بالسنتيمتر. تم تنفيذ النشاط في ثلاث نسخ وتمت مقارنة جميع الأطباق المعالجة بالضوابط لحساب النسبة المئوية لتثبيط النمو [1].

تمت مراقبة نمو الفطريات عن طريق قياس قطر المستعمرة بالسنتيمتر. يتم حساب النسبة المئوية لتثبيط نمو الميسيليوم بالصيغة التالية:

$$\text{Pourcentage d'inhibition } I\% = (C1 - C2)/C1 \times 100$$

C1 : Croissance diamétrale du contrôle.

C2 : Croissance diamétrale du champignon en présence d'une concentration précise (C) de l'extrait.

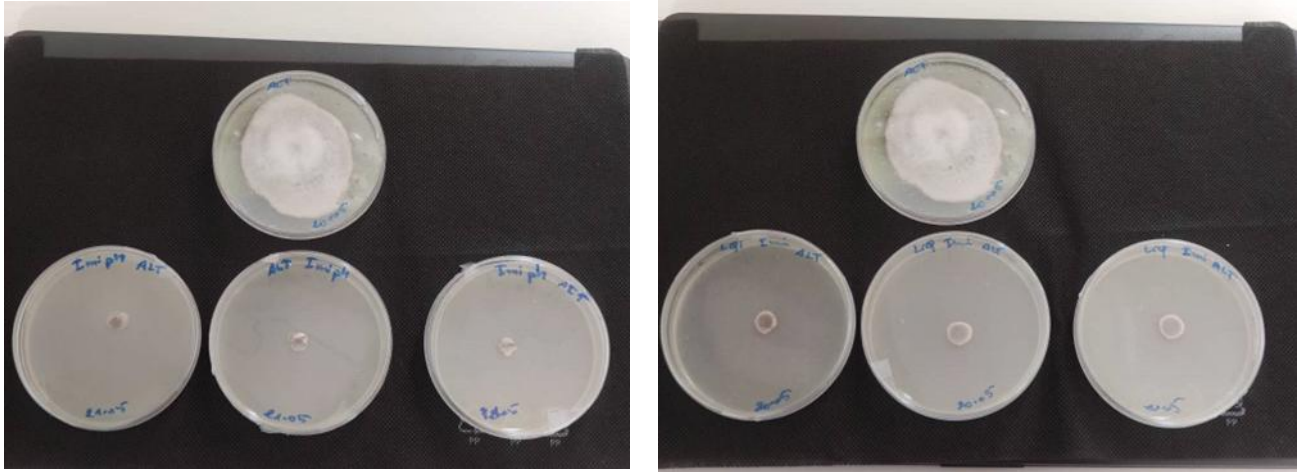
3.1.VI. النتائج:

الجدول(6): نسبة التثبيط للمركبين الاول و الثاني تجاه الفطر *alternatia*.

	R1	R2	R3	Moyenne	Taux d'inhibition %
imi C_2H_5	1	1.3	1.2	1.16	80.98%
imi ph	1	1	0.9	0.96	84.26%
Témoin	6.1	6.1	6.1	6.1	0

4.1.VI. مناقشة النتائج:

كلا مشتقي ال (imi C_2H_5 و imi ph) يظهران نشاطاً مضاداً للفطريات ضد *Alternaria sp*. متوسط قطر نمو *Alternaria sp* للمجموعة الشاهدة هو 6.1 سم، مما يدل على نمو فطري قوي في غياب المركبات المضادة للفطريات.



الشكل 43: نتائج تثبيط ضد الفطر *Alternaria sp*

نسب التثبيط:

Imi C₂H₅: أظهر هذا المركب نسبة تثبيط تبلغ 80.98%. تم تقليل نمو الفطريات إلى متوسط قطر يبلغ 1.16 سم.

Imi ph: أظهر هذا المركب نسبة تثبيط أعلى تبلغ 84.26%، بمتوسط قطر نمو فطري يبلغ 0.96 سم.

كلا المركبين قلل بشكل كبير من نمو الفطريات مقارنة بالشاهد، لكن **imi ph** كان أكثر فعالية من **imi C₂H₅**.

تفسير البيانات:

تشير نسبة التثبيط الأعلى لمركب **imi ph** إلى أن المجموعة الفينيلية (**ph**) أكثر فعالية في تثبيط *Alternaria sp*. مقارنةً بالمجموعة الإيثيلية (**C₂H₅**).

من المحتمل أن الاختلافات الهيكلية بين **imi C₂H₅** و **imi ph** تسهم في اختلاف درجات الفعالية. قد تتفاعل المجموعة الفينيلية بقوة أكبر مع الخلايا الفطرية أو تعطل مسارات أكثر حيوية في الفطريات، مما يؤدي إلى تثبيط أكبر.

التأثيرات على علاج الفطريات:

تشير هذه النتائج إلى أن كلا مشتقي **imi C₂H₅** لهما إمكانية كعوامل مضادة للفطريات ضد *Alternaria sp*. مع إظهار مركب **imi ph** فعالية أعلى.

هناك حاجة إلى مزيد من الدراسات لاستكشاف الآليات الكامنة وراء النشاط المضاد للفطريات لهذه المركبات وتقييم فعاليتها في ظروف مختلفة وضد أنواع أخرى من الفطريات.

2.VI. النشاط المضاد للبكتيريا للمركبات المحضرة:

- c- المذيب (DMSO)
- c+ المضاد الحيوي (Chloramphénicol)
- السلالة البكتيرية المختبرة *Staphylococcus aureus* MRSA ATCC33591

الجدول (7): يمثل أقطار التثبيط ب(ملم) للمركبين **Imi C₂H₅** و **Imi ph**

الجزئيات	c- (DMSO)	c+ (Chloramphénicol)	Imi C ₂ H ₅	Imi ph
قطر التثبيط (مم)	0	20	20	16

1.1.VI. تحليل النتائج:

مقارنة الفعالية المضادة للبكتيريا:

أظهر كل من Imi C₂H₅ و Imi ph نشاطاً مضاداً للبكتيريا ضد MRSA، مما أدى إلى تكوين حالات تثبيط واضحة حول الآبار.

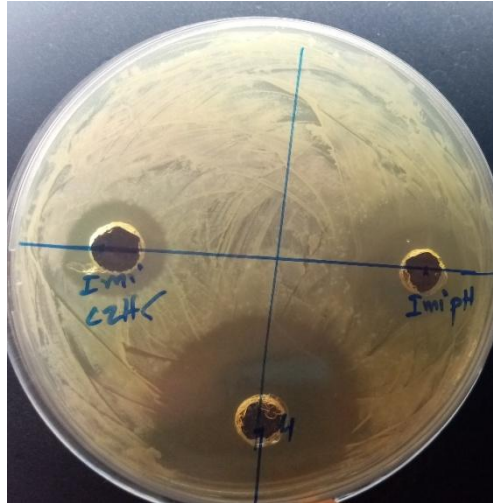
قطر الهالة التثبيطية للمذيب (DMSO) كان 0 مم، مما يؤكد عدم وجود نشاط مضاد للبكتيريا من المذيب وحده.

قطر الهالة التثبيطية للمضاد الحيوي القياسي (Chloramphénicol) كان 20 مم، مما يدل على فعاليته العالية ضد MRSA.

نسب التثبيط:

Imi C₂H₅: أظهر هذا المركب قطر هالة تثبيطية يبلغ 20 مم، مما يجعله فعالاً مثل Chloramphénicol.

Imi ph: أظهر هذا المركب قطر هالة تثبيطية يبلغ 16 مم، مما يجعله أقل قليلاً من Chloramphénicol ولكنه ما زال فعالاً بشكل كبير.



الشكل 45: نتائج التثبيط للمركبين ضد بكتيريا *Staphylococcus aureus* MRSA ATCC33591

تفسير البيانات:

الفعالية العالية للمركبين Imi C₂H₅ و Imi ph تشير إلى أن هذه المركبات يمكن أن تكون بدائل واعده للمضادات الحيوية التقليدية ضد MRSA.

القدرة على تثبيط MRSA بقطر هالة تثبيطية يعادل أو يقارب تلك الناتجة عن Chloramphénicol تعزز من أهمية هذه المركبات في مكافحة البكتيريا المقاومة للمضادات الحيوية [2].

الآثار العملية:

هذه النتائج تدعم إمكانية استخدام Imi C₂H₅ و Imi ph كمضادات حيوية جديدة فعالة ضد MRSA، وهو ما يعد مهماً في ظل تزايد المقاومة البكتيرية للمضادات الحيوية التقليدية.

قد تكون هذه المركبات مفيدة في تطوير علاجات جديدة وأكثر فعالية ضد العدوى البكتيرية المقاومة، مما يساهم في تحسين الرعاية الصحية.

المراجع:

[1] Fontenelle, R.O.S., Morais, S.M., Brito, E.H.S., Kerntopf, M.R., Brilhante, R.S.N., Cordeiro, R.A., Tomé, A.R., Queiroz, M.G.R., Nascimento, N.R.F., Sidrim, J.J.C. and Rocha, M.F.G., 2007. Chemical composition, toxicological aspects and antifungal activity of essential oil from *Lippia sidoides* Cham. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 59(5), pp.934-940.

[2] Andrei, G.Ş., Andrei, B.F. and Roxana, P.R., 2021. Imidazole derivatives and their antibacterial activity-a mini-review. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 21(11), pp.1380-1392.

خاتمة عامة

خاتمة عامة

في هذا العمل، تم تحضير سلسلة من مركبات فيروسينيل ميثيل ألكيل إيميدازوليوم وأملاحها، ودراسة خصائصها الكهروكيميائية ونشاطها البيولوجي. تضمنت الخطوات التحضيرية تخليق المركبات من الفيروسينيل ميثيل والإيميدازول، واستخدام تفاعلات تكوين الأملاح مع ألكيلات مختلفة. كذلك تحليل التركيب الكيميائي للمركبات باستخدام تقنيات التحليل الطيفي مثل التحليل الطيفي لأشعة تحت الحمراء (FTIR).

لدراسة السلوك الكهروكيميائي للمركبات، تم استخدام الفولطامبيرومترى الحلقية لتحليل سلوك الأكسدة والارجاع. أظهرت النتائج أن التأثيرات الإلكترونية لمجموعة الإيميدازوليوم على الفيروسان تؤثر بشكل واضح على خواص الأكسدة والارجاع لهذه المركبات. تم تحليل البيانات لتحديد آليات التفاعل عند المصعد، وحساب بعض الثوابت الكهروكيميائية مثل الجهد الأكسدي والارجاعي، وثوابت الانتشار.

أظهرت الدراسة أن مجموعة الإيميدازوليوم المرتبطة بالفيروسان تؤثر بشكل كبير على السلوك الكهروكيميائي للمركبات، مما يعزز من فهمنا للآليات التفاعلية لهذه المركبات ويمكن من تحسين تصميمها لتطبيقات محددة.

أظهرت المركبات $Imi\ C_2H_5$ و $Imi\ ph$ نشاطاً مضاداً للفطريات ضد *Alternaria sp*، مع تفوق مركب $Imi\ ph$. تشير هذه النتائج إلى إمكانية استخدام هذه المركبات كعوامل مضادة للفطريات.

أظهرت المركبات أيضاً نشاطاً مضاداً للبكتيريا ضد *MRSA*، مما يعزز من إمكانيات استخدامها كمضادات حيوية جديدة وفعالة ضد البكتيريا المقاومة للمضادات الحيوية التقليدية.

هناك حاجة إلى مزيد من الدراسات لاستكشاف الآليات الكامنة وراء النشاط المضاد للفطريات والبكتيريا لهذه المركبات، وتقييم فعاليتها في ظروف مختلفة وضد أنواع أخرى من الكائنات الدقيقة.

يوصى بإجراء تجارب إضافية في النماذج الحيوانية وفي الدراسات السريرية لتحديد السلامة والفعالية المحتملة لهذه المركبات في التطبيقات الطبية.

يمكن أن تكون هذه المركبات مفيدة في تطوير علاجات جديدة وأكثر فعالية ضد العدوى الفطرية والبكتيرية المقاومة، مما يساهم في تحسين الرعاية الصحية.

بناءً على النتائج المستخلصة، يمكن القول ان مركبات فيروسينيل ميثيل ألكيل إيميدازوليوم تمثل إضافة واعدة للمجموعة الحالية من العوامل المضادة للفطريات والمضادات الحيوية، مما يفتح آفاقاً جديدة للبحث والتطوير في هذا المجال الحيوي