الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

المركز الجامعي بالوادي

معهد العلوم والتكنولوجيا

مذكرة تخرج **لنيل شهادة**

ليسانس أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: كيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد: بالحيرش فيروز
بوزيد حسينة

الموضوع

الدراسة الكهرو كيميائية للمشتق الفيروسيني ن-فيروسينيل ميثيل أمين -2- نترو بنزن

نوقشت يوم:

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

ربيعي عبد الكريم		رئيس
زيدان محمد		مناقش
خلف عبد الحميد	أستاذ مساعد-أ-	مؤطر

بسم الله الرحمن الرحيم

إنما يخشى الله من عباده العلماء

شكر و عرفان

إن الحمد لله وحده لا شريك له هو الذي هدانا إلى الحق و الطريق مستقيم و علمنا م ا لم نكن نعلم له يكون الحمد و الشكر التامين.

و الشكر و الإمتنان إلى نبي الهدى الذي شق لنا في الظلمة طريق إلى النور، أما بعد:

فإننا ننتهز فرصة هذا العمل المتواضع لنوجه شكرنا الجزيل إلى كل من أمدنا بيد العون حتى وصلنا إلى ما نحن عليه الأن ، و إن كانت كلمة الشكر ليست بالكافية للتعبير عن إمتنانا لهم.

مستهلين بتوجيه أسمى عبارات الشكر و العرفان لجميع أساتذتنا الكرام الذين أشرفوا على تكويننا طيلة المشوار الجامعي ونخص بالذكر الأستاذ خلفة عبد الحميد.

كما نخص بالشكر جميع الأصدقاء و الأساتذة الذين شجعونا و وقفوا بجانبنا ، كما لا يفوتنا أن نتوجه بخالص الإمتنان و التقدير لطلبة السنة الثالثة علوم المادة قسم كيمياء.

و أخيرا نشكر جميع من ساعدونا و وقفوا بجانبنا و إن فاتنا ذكرهم جزاهم الله عنا خير جزاء و نسأل الله كما جمعنا في الدنيا على طاعته أن يجمعنا في الأخرة في جنته و برفقة نبيه.

و لله الحمد من قبل و من بعد.

إهداء

إلى من أرضعتني الحب والحنان
إلى رمز الحب وبلسم الشفاء
إلى القلب الناصع بالبياض
- والدتي الحبيبة رحمها الله وأسكنها فسيح جنانه -
****

إلى من جرع الكأس فارغاً ليسقيني قطرة حب
إلى من كلّت أنامله ليقدم لنا لحظة سعادة
إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم
إلى القلب الكبير - والدي العزيز -
******

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة إلى رياحين حياتي إخوتي :
مصطفى زكريا فوزية مديحة نجاح
وأعمامي : السعيد وعائلتها ويوسف وزوجته و إبنهما هشومة
*****

إلى الذين بذلوا كل جهدٍ وعطاء لكي أصل إلى هذه اللحظة أساتذتي الكرام ولا سيما الدكتور الفاضل : خلف عبد الحميد
****

الآن تفتح الأشرعة وترفع المرساة لتنطلق السفينة في عرض بحر واسع مظلم هو بحر الحياة وفي هذه الظلمة لا يضيء إلا قنديل الذكريات ذكريات الأخوة البعيدة إلى الذين أحببتهم وأحبوني صديقاتي وخاصة : فيروز و فطيمة –طونة- فتيحة جنيدي وكل عائلتها وفتيحة تليلي وكل عائلتها و أحلام درام وكل عائلتها وأسماء عبير حبيبة أمينة زينة سميرة عبلة إيمان حنان إلهام نور الهدى نذيرة نسرين خديجة يسمينة نسرين ريحانة فاطمة الزهراء هدى كوثر المحامية سليمة وصديقتها نادية أمال دودو نور الاسلام نوال نبيلة حكيمة صحراء و نادية نبيلة سهام خضرة وإلى كل طلبة الكيمياء .

وإلى كل من مد يد العون لي : هشام أسامة زكريا خالد نصر الدين علاء حاتم عبد القادر و الطاهر

وإلى كل من لم أذكرهم .

***

أهدي هذا العمل المتواضع

الفهـــــــرس

مقدمة

الفصل الأول: عموميات حول الفيروسان

1-1 - إكتشاف الفيروسان 2

1-2 - الخصائص الفيزيائية للفيروسان 3

1-3 - الخصائص الطيفية 3

1-4 - البنية البلورية 5

1-5 - الخصائص الكهروكيميائية 6

1-6 - إستعمالات الفيروسان و مشتقاته 7

1-7 - تحضير المشتق الفيروسيني المستعمل (ن- فيروسينيل مثيل أمين -2- نيترو بنزن) 7

الفصل الثاني: الطريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقية

2-1- مقدمة 9

2-2- مبدأ العمل 9

2-3- الطريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقية 10

2-4- تفسير منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي 12

2-5- العبارات الرياضية لشدة التيار و كمون النتؤات في حالة إنتقال الشحنة 13

2-6- المسرى الدوار 15

2-7- التمييز بين الاليات الرئيسية عند المسرى 18

2-8- الاجهزة المستعلة في الفولط امبيرومتري الحلقي 19

2-9- مزايا الطرق الكهروكميائية التحليلية 22

الفصل الثالث: دراسة كهروكيميائية للمركب فيروسينيل مثيل أمين 2 نترو بنزن

3-1- السلوك الكهروكيميائي لـ:ن-فيروسينيل ميثيل أمين-2- نتروبنزن 23

3-2- الشروط التجريبية 24

3-3- مناقشة النتائج 25

3-3-1- دراسة كهروفاعلية المذيبات المستعملة 25

3-3-2- دراسة السلوك الكهروكيميائي للمركب فيروسينيل مثيل أمين -2- نترو بنزن 26

3-3-2-1- على الكترود ثابت 26

3-3-2-2- على الكترود دوار 31

الخاتمة

مقدمة

ان التطور السريع لوسائل الإعلام الآلي والبرمجيات في السنوات الأخيرة أعطى للكيمياء وبالخصوص الكهروكيمياء دفعة كبيرة للامام. كما مكنت هذه الوسائل المتطورة لدارسي الكهروكيمياء من إجراء عدد كبير جدا من التجارب في وقت قياسي، على سبيل المثال تصل عدد النقاط المقاسة في تجربة واحدة لاكثر من 100000 نقطة في الدقيقية.

يرتكز عملنا هذا في دراسة الخصائص الكهروكيميائية لأحد مشتقات الفيروسان نقصد فيروسينيل مثيل أمين – 2– نترو بنزن ،حيث تمت الدراسة على مستوى مخبر تثمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية VTRS بجامعة الوادي .

يشتمل عملنا على ثلاث فصول:

الفصل الأول: عنون بـــ: عموميات حول الفيروسان وهو عبارة عن بحث بيبليوغرافي حول الفيروسان وكيفية اكتشافه ثم تطرقنا لبعض من خصائصه بالخصوص الكهروكيميائية .

في **الفصل الثاني** المعنون بـــ: الطريقة الفولطا أمبيرومتري الحلقية حيث تحدثنا على هذه الطريقة بالتفصيل (منحنيات شدة التيار بدلالة الكمون، المسرى الدوار...).

الفصل الثالث: عنوانه دراسة كهروكيميائية لفيروسينيل مثيل أمين – 2– نترو بنزن حيث تم فيه تحليل ومناقشة المنحنيات الفولطا أمبيرومتري الحلقية واستخرجنا من خلالها جملة من الوسائط الكهروكيميائية التي من خلالها استنتجنا السلوك الكهروكيميائي للمشتق المدروس.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة السلوك الكهروكيميائي للمشتق الفيروسيني ن- فيروسينيل مثيل أمين -2- نترو بنزن بالطريقة الفولطاأمبيرومترية الحلقية ، بهدف إيجاد التأثيرات الإليكترونية للمستبدل على الفيروسان وفهم آليات التفاعل عند المصعد، حيث بينت النتائج المتحصل عليها بأن أكسدة المركب وفق سياق كهروكيميائي عكوس وسريع أحادي التبادل الشحني ، مسؤولة عليه ظاهرة الإنتشار.

الفصل الثالث

دراسة كهروكيميائية للمركب فيروسينيل ميثيل أمين-2-نترو بنزن

الفصل الثاني

الطريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقية

الفصل الأول

عموميات حول الفيروسان

الفصل الثالث

دراسة كهروكيميائية للمركب فيروسينيل ميثيل أمين-2-نترو بنزن

الفصل الثاني

الطريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقية

الفصل الأول

عموميات حول الفيروسان

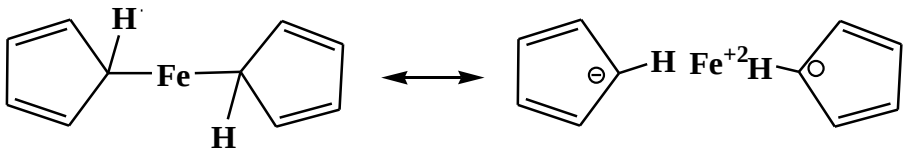
1 عموميات حول الفيروسان:

1-1-اكتشاف الفيروسان:

شهد القرن التاسع عشر اهتماما واسعا بالكيمياء العضوية المعدنية [1]، وخاصة بعد إكتشاف الفيروسان سنة 1951 من طرف بوزون وكيلي T.jkealy – P-L pauson [2] . إذ حاولا تحضير dihydrofulvalène وذلك بتفاعل أكسدة لمتفاعل غرينيار grignard والمتمثل في C_5H_5 MgBr مع كلوريد الحديد الثلاثي في وجود الإيثر وفق المعادلة 1-1 فتحصلا على مركب برتقالي اللون مستقر كيميائيا له رائحة تشبه الكافور[1].

واقترح بوزون Pauson صيغة رنينية لهذا المركب الجديد يرتبط فيها الحديد مع حلقتي البنتادينيل برابطة δ لها صيغة أيونية كما هي موضحة بالشكل (1-1):

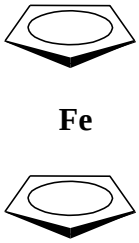
1-1..... $2C_5H_5MgBr + FeCl_3 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe$



الشكل (1-1) : تفاعل بوزون و كيلي (1951).

لعب الكيميائي الانجليزي ويلكيسون Wilkison Geoffery والفيزيائي الالماني فيشر Emest Fischer دورا مهما في تصحيح الصيغة المقترحة من طرف pauson و Kealy وإعطاء صيغة الرابطة بين الحديد والكربون في مركب ثنائي (حلقي بنتادينيل) الحديد التي أطلق عليه اسم الفيروسان(1) [3].

فتوصلوا إلى أن جميع ذرات الكربون العشرة مرتبطة بذرة الحديد بواسطة روابط تكافؤية من نوع δ. كما بينا أيضا ان حلقتي البنتادنيل موضوعتان إحداهما فوق الأخرى وأن ذرة الحديد الموجودة بينهما ، مما أعطى الفيروسان بنية فراغية تشبه السندويتش (الشطيرة) فأطلق هذا الإسم على مثل هذا النوع من معقدات π . وذلك لأن حلقتا البنتادنيل موضوعتان بالتوازي إحداهما على الأخرى يكونان سحابة إلكترونية تغلق مدارات ذرة الحديد على شكل سندويتش[4] [5].



الشكل (1-2) : الصيغة السندويتشية لويلكيسون و فيشر (1952)

إن اكتشاف الفيروسان اعتبر نقطة الانطلاقة لفتح فرع جديد في الكيمياء تدعى الكيمياء العضوية المعدنية.

1-2-الخصائص الفيزيائية للفيروسان:

أغلبية المشتقات الفيروسينية هي بلورات ملونة حيث تحوي على مستبدلات حلقية و تكون ألوانها تختلف من الأحمر إلى البرتقالي و لها درجة إنصهار عالية مقارنة بالمشتقات الحاوية لمستبدلات إليفاتية و التي لها اللون الأصفر.

الفيروسان بحد ذاته هو عبارة عن صلب بلوري لونه برتقالي كتلته المولية 186.04غ/مول، درجة غليانه249 م° و درجة إنصهاره بين 173-174 م° و يتفكك بداية من 400 م°، ذوبانيته في الماء حوالي 0.1 مغ/مل في الدرجة 21 م° و 100مغ/مل في DMSO في الدرجة 19.5 م° وكذلك ذواب في غالبية المذيبات العضوية مثل الإيثر و البنزن.

1-3-الخصائص الطيفية:

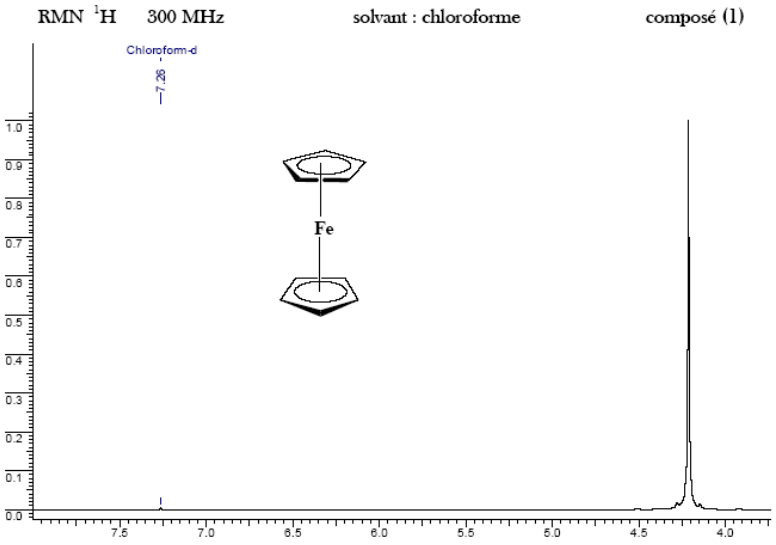
1-3-1الأشعة تحت الحمراء:

يمتص الفيروسان الأشعة تحت الحمراء في 3075سم$^{-1}$ وهو ما يكافئ إستطالة الرابطة العطرية C-H وفي 811 و 1002سم$^{-1}$ بالمقابل للإهتزاز التقلصي لـ: C-H وفي 1108سم$^{-1}$ يكافئ الإهتزاز الضد تناظري للحلقة بنتانديل، و يعطي كذلك إمتصاص عند 1411سم$^{-1}$ تخص الرابطة C-C لحلقة بنتانديل.

1-3-2-الرنين المغناطيسي النووي:

ا-الرنين المغناطيسي النووي ^{1}H:

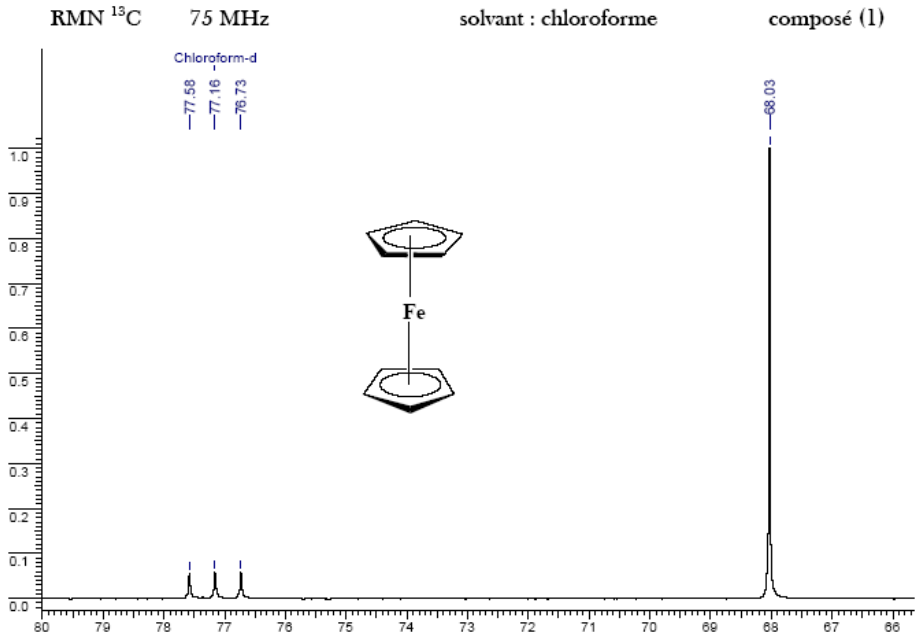
طيف الرنين المغناطيسي النووي ^{1}H لجزيء الفيروسان جد بسيط ، يظهر قمة واحدة يعود لـــ: 10 بروتونات لحلقتي بنتانديل عند 4.15 ppm.



الشكل (1-3): طيف الرنين المغناطيسي النووي ^{1}H للفيروسان.

ب-الرنين النووي المغناطيسي^{13}C:

بنفس الكيفية طيف الرنين المغناطيسي النووي^{13}C ، للفيروسان يمثل قمة واحدة عند 68ppm يربط 10 ذرات كربون لحلقتي بنتانديل.

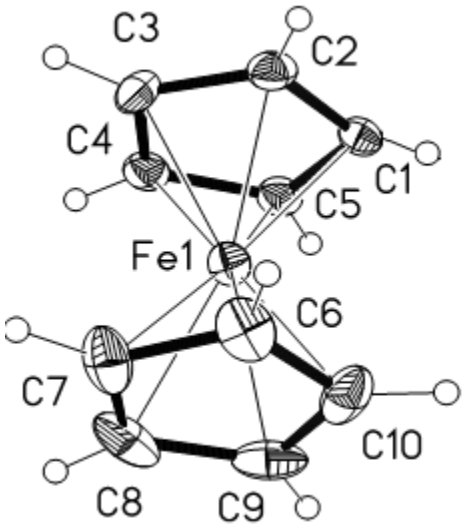


الشكل (1-4): طيف الرنين المغناطيسي النووي^{13}C.

1-4-البنية البلورية:

البنية البلورية للفيروسان درست من طرف العالم "ويلكينسون" بواسطة انحراف الأشعة السينية بفضل تحليل طول الروابط C-C، C-Fe، C-H إستطاع تحديد البنية بوضوح.

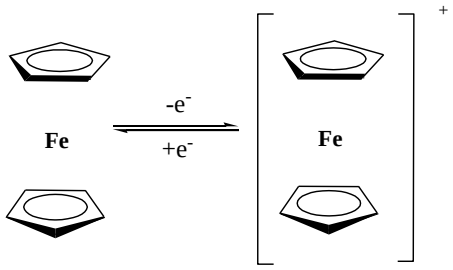
الطول المتوسط للرابطة C-C في الحلقتي بنتانديئيل للفيروسان هو 1.389A° وهي قيمة قريبة للبنزن(1.395A°)، طول الرابطة Fe-C تساوي 2.03 A° وهي قيم قريبة لما هو موجود في المراجع.



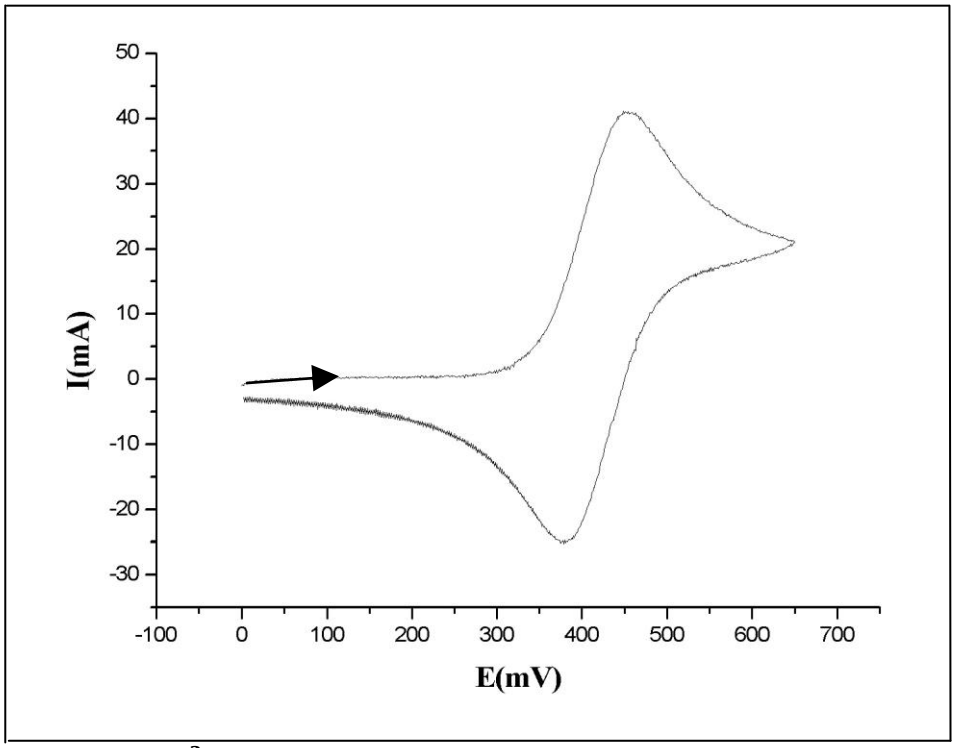
الشكل (1-5): البنية البلورية للفيروسان.

1-5-الخصائص الكهروكيميائية:

لقد تم إجراء العديد من الدراسات و التحاليل بواسطة الطرق الكهروكيميائية المستعملة لخصائص الأكسدة الإرجاعية للفيروسان ، بصفة عامة السلوك المهبطي للفيروسان في وسط عضوي مثل ثنائي كلور الميثان، أسيتونتريل ، ديميثيل فورماميد، يمكن تفسيره بإرجاع عكوس لإلكترون، معطية أيون الفيروسينيوم الشكل (1-6). عكوسية تفاعل الأكسدة الإرجاعية مبينة بواسطة الفولطاأمبيرومتري الحلقي للفيروسان، حيث ان المعلومات المتعلقة بالوسائط الكهروكيميائية المستخرجة من منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي توضح ان آلية الاكسدة الارجاعية تتم وفق نظام سريع ، عكوس واحادي التبادل الشحني. الشكل (1-7) .



الشكل (1-6): أكسدة إنعكاس أحادي الكهرباء.



الشكل (1-7): منحنى الفولطأمبيرومتري للفيروسان في الاسيتونتريل 10^{-3}مول/ل بإستخدام إلـــكترود من الهلاتين.

القيم الكهروكيميائية المستخرجة من المنحنى الشكل 1-7 ملخصة في الجدول 1-1. هذه القيم تسمح بمعرفة سرعة و عكوسية النظام.[6]

Ep_a mv	Epc mv	Ipa $\mu A/cm^2$	Ipc $\mu A/cm^2$
453.7	377.6	-19.5	18.4

الجدول (1-1): القيم الكهروكيميائية المميزة للفيروسان.

1-6-إستعمالات الفيروسان و مشتقاته:

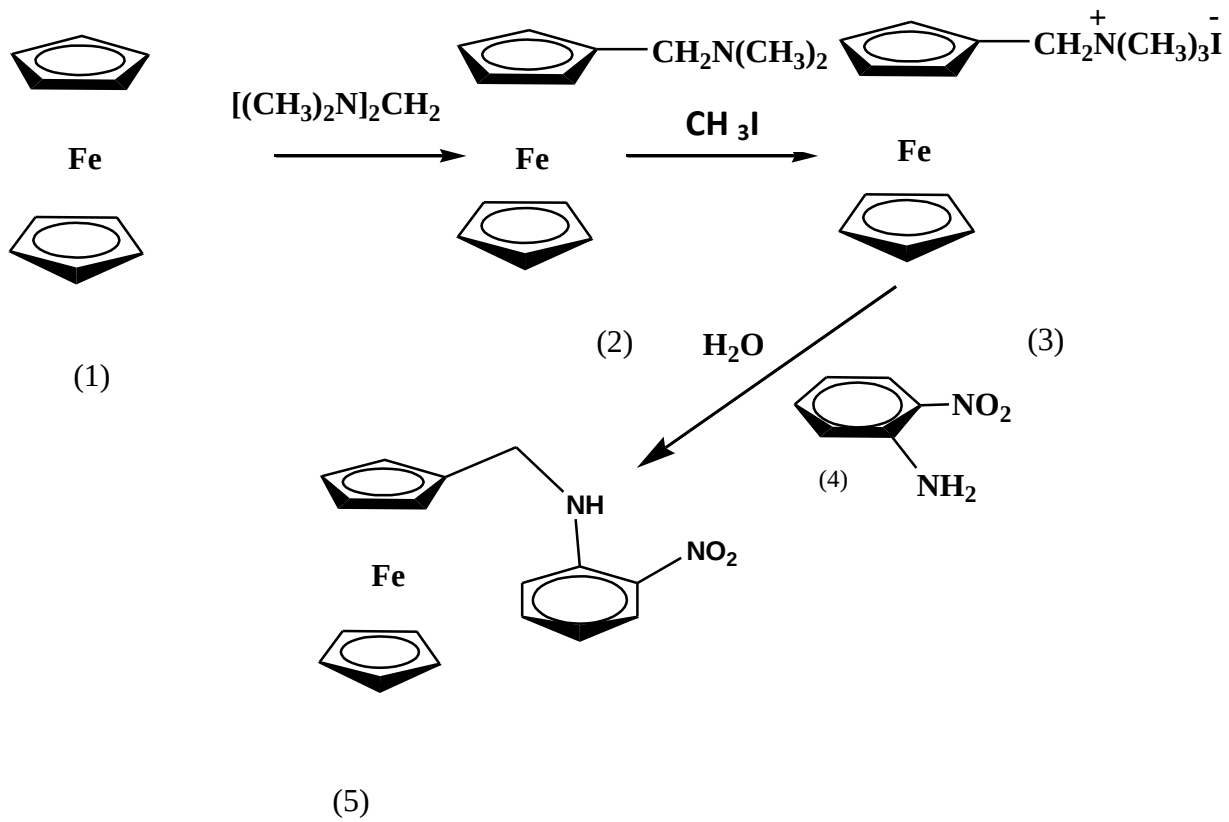
للفيروسان (1) عدة إستخدامات منذ أن تم إكتشافه و هذا في كثير من المجالات نلخصها فيما يلي:

- ❖ الفيروسان يستعمل كمادة تضاف إلى الوقود في المحركات النفاثة حيث تسمح خواصه التأكسدية بالرفع من طاقة التفاعل الحرارية مما يعطي المحركات النفاثة قدرة إضافية على الدفع تقدر ب 40٪، كما أنه يضاف في مختلف أنواع الإحتراق حيث يلعب دور معتبر في تخفيض الدخان و مراقبة التلوث، و يمدد عمر المحركات [7].
- ❖ يمكن أن يستعمل كعامل حماية و يلعب دور مثبط للشيخوخة في متعدد الإثيلين [8].
- ❖ تستعمل بعض مشتقات الفيروسان في حماية الطبقات الرقيقة للأقطاب الكهروكيميائية الضوئية [9].
- ❖ إضافة الفيروسان تثبت البلمرة على مادة السيليلوز و تعطيه صلابة ضد الحرارة و الهواء [10].
- ❖ بعض مشتقات الفيروسان تستخدم كمبيد للحشرات [11].
- ❖ يستعمل الفيروسان في تحسين الإستقرار الحراري للبلاستيك و المطاط.
- ❖ يستعمل الفيروسان في معالجة الغلوكوز في الدم و دواء مضاد للأورام و هو علاج لفقر التغذية.

1-7- تحضير المشتق الفيروسيني المستعمل (ن- فيروسينيل ميثيل أمين -2- نترو بنزن):

المركب المدروس في هذه المذكرة تم تحضيره بآلية إستبدال نيكلوفيلي لمجموعة ثلاثي مثيل أمين على الملح الرباعي (4) حيث يحدث التفاعل في درجة حرارة °100 وبإستخدام الماء كمذيب يستمر التفاعل لمدة ساعتين و مراقبته تكون بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة .

ويمكن توضيح طريقة التحضير بالمخطط التالي:



الشكل(1−8) المخطط العام لتحضير المشتق الفيروسيني

(ن− فيروسينيل ميثيل أمين −2− نترو بنزن).

2-1- مقدمة:

الفولطمتري هي تقنية للتحليل الكهربائي التي تعتمد على قياس تدفق التيار الناتج من إرجاع أو أكسدة مركبات (اختبار) متواجدة في محلول وهذا تحت تأثير تغير مراقب في فرق الكمون بين لبوسين نوعيين.

إن الفولطمتري تسمح باكتشاف وقياس (كميا) عدد كبير من المركبات (شوارد موجبة، بعض الشوارد السالبة، مركبات عضوية)، وربما نوعين في آن واحد، كما يسمح بدراسة التفاعلات الكيميائية المؤدية لهذه المركبات.

2-2-مبدأ العمل:

في الدراسات البولاروغرافية أو الفولطا أمبيرومترية على المساري الدوارة تستعمل سرعات مسح لفرق الكمونات الضعيفة من (0.1 إلى 0.5 فولط / دقيقة) حتى نصل في كل لحظة إلى حالة استقرار في طبقة الانتشار، أما عند السرعات الكبيرة من (0.1 إلى 100 فولط / ثانية)، فإن منحنى الاستقطاب يتغير أثناء تحري فرق الكمونات لذلك فإننا نستعمل مساري ثابتة (قرص معدني أو قطرة الزئبق) حيث يتغير فرق الكمون وفق العلاقة:

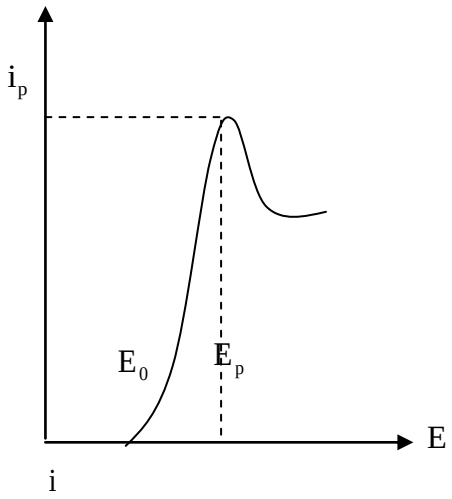
$$E = E_0 \pm \nu(t)$$

E_0 : فرق الكمون الابتدائي

υ: سرعة المسح.

t: الزمن المستغرق من بداية المسح.

يتم اختيار الكمون في المجال الذي لا تكون فيه أية مادة كهروفعالة، ويسمى منحنى الاستقطاب بالمنحنى الفولطا أمبيرومتري، ويمثل نتوء التيار الكهربائي عند سفح الموجة أين يكون التيار محدود بحركية الانتقال الالكتروني (التوتر العالي لانتقال الشحنة)، ويكون لهذا المنحنى شكلا أسيا. عندما تصبح قيمة فرق الكمون كافية لحدوث تفاعل كهروكيميائي نتيجة كون سرعة المسح عالية فإن المادة الكهروفعالة تختفي بسرعة في جوار المصعد ويأخذ التركيز قيمة مرتفعة، ثم يزداد سمك طبقة الانتشار، وفي لحظة ما يصبح تناقص سرعة الانتشار أكثر أهمية من تزايد سرعة انتقال الشحنة فيمر عندئذ التيار الكهربائي بقيمة عظمى، ثم بعد ذلك يأخذ التركيز في التناقص إلى أن يتناهى إلى قيمة مستقرة توافق منحنى مسطح للتيار كما هو مبين في الشكل (2-1)



الشكل (2-1) : الشكل العام للمنحنى الفولطا أمبيرومتري

يتميز المنحنى الفولطا أمبيرومتري بخاصيتين هما: تيار النتوء i_p وكمون النتوء E_p ويعطي تيار النتوء بعلاقة سيفيك راندل SEVICK RANDELS معبرا بالأمبير [12].

$$I_p = K\ An^{3/2}D^{1/2}v^{1/2}C_0$$

حيث:

n: عدد الإلكترونات المتبادلة في التفاعل عند المسرى.

A: مساحة المسرى.

v: سرعة المسح.

K: معامل عددي.

D: معامل الانتشار.

C_0 : التركيز الابتدائي.

2-3-الطريقة الفولطاأمبيرومتريّة الحلقية:

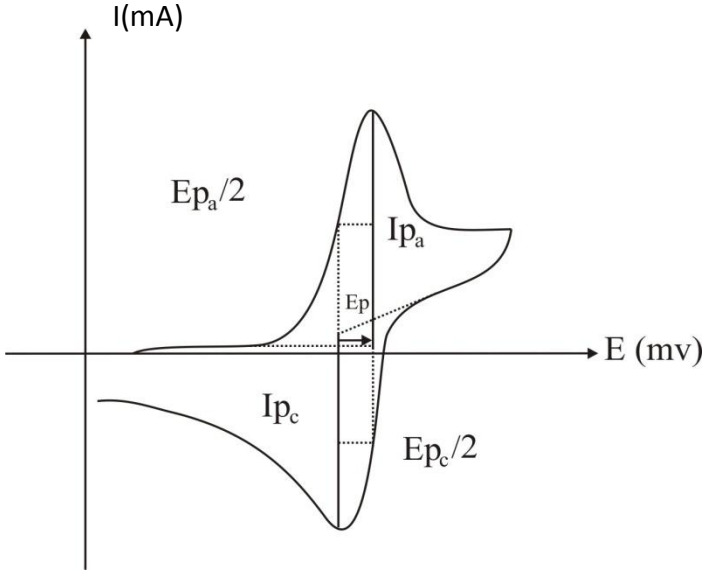
إنّ طريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقية هي واحدة من طرق التحليل الكهروكيميائي، وفيها يطبق فرق الكمون المتغير على مسرى العمل بالنسبة للمسرى المرجعي. تسمح هذه الطريقة على الخصوص بتحديد الشروط التي ينجز فيها تفاعل الأكسدة والإرجاع، وكذا تقدير درجة عكوسيّة جملة (أكسدة- إرجاع)، كما

تسمح أحيانا بتحديد آلية التفاعل عند المسرى خاصة عندما تشترك تفاعلات كيميائية في نقل الإلكترونات (الآليةECE.EE.EC) وكذلك تحديد ثوابت السرعة للتفاعلات الكهروكيميائية السريعة.

حيث أنّ ظاهرة الانتشار هي المســـ ؤولة الوحيدة عن نقل المواد الفعّالة، أما الهجرة الأيونية يتمّ عزلها باستعمال الكهروليت المساعد.

يتم مسح فرق الكمونات في هذه الطريقة بصورة حلقية، فبعد إجراء المسح مثلا باتجاه فرق الكمونات المصعدية وإنجاز تفاعل أكسدة، يعكس اتجاه تغيرات فرق الكمون لإجراء مسح في اتجاه فرق الكمونات المهبطية. والشكل العام للمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقية ممثل بالشكل (2-2) للحالة الأكثر بساطة التي تحدث فيها عملية إرجاع واحدة متبوعة بعملية أكسدة في المجال المدروس.

إن المنحنى $I=f(E)$ التجريبي والنظري مميّز بنتوء للتيّار المهبطي يليه نتوء مصعدي، هذه النتوءات تتميز بالمقادير التجريبية الممثلة في الشكل (2-2):



الشكل (2-2): المقادير الأساسية لمنحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي

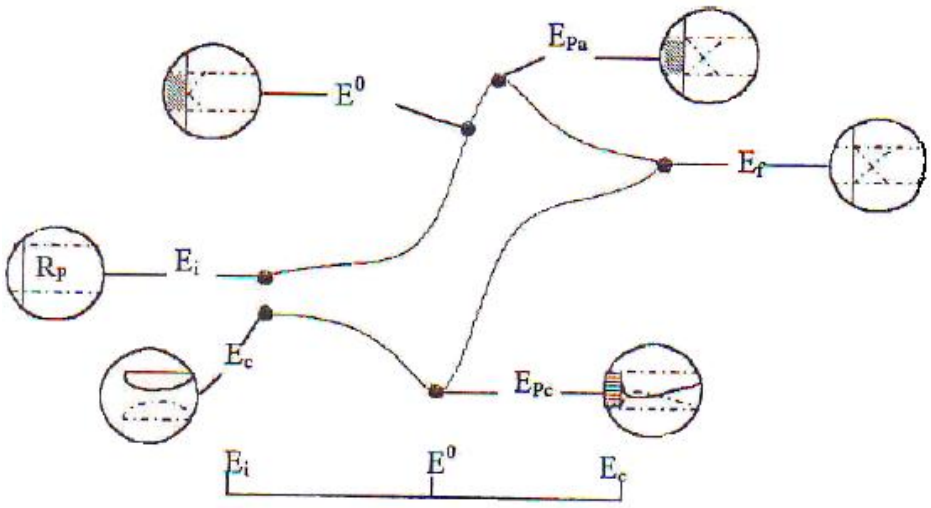
Ip_a،Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

Ep_a،Ep_c : كمونات النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

$Ep_{a/2}$،$Ep_{c/2}$: كمونات نصف النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

ΔEp :التغير في الكمونات بين Ip_c وIp_a.

2- 4- تفسير منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي

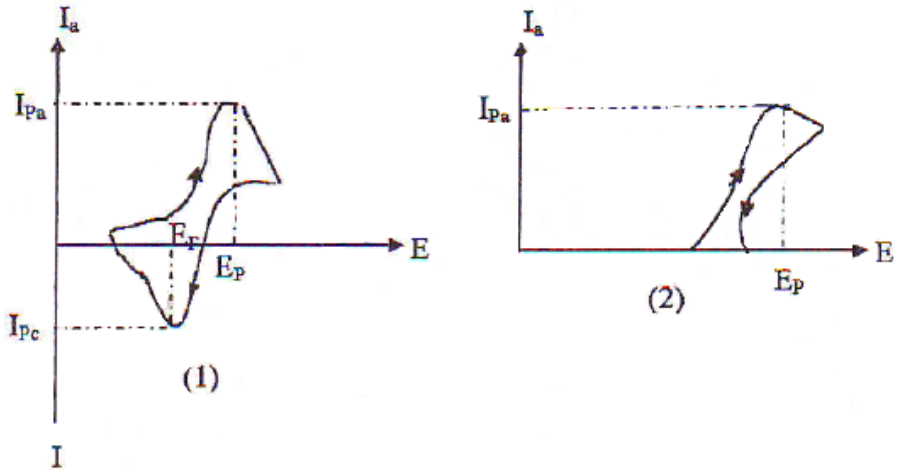


الشكل (2-3) :مخطط بياني مفصل لمنحنى I=f(E) لانتقال إلكترون واحد.

إن تركيز المواد المتفاعلة R والمواد الناتجة P مشار إليه في منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي المعطى بالشكل (II- 2)، عند فروق كمونات مختلفة. تمثل Ep_c و Ep_a فرق الكمون المهبطي والمصعدي على التوالي.

- عند فرق الكمون E_i : ليس هناك أيّة مادة كهروفعّالة ويكون تركيز المادة المتفاعلة R مساويا C_0 في المحلول وكذلك عند المسرى، أما تركيز ناتج التفاعل P فمن البديهي أن يكون مساويا للصفر.
- عند فرق الكمون E^0 : تكون المادة الكهروفعّالة R عند المسرى في تناقص، بينما المادة الناتجة P يزداد.
- عند فرق الكمون Ep_a :يتناهى تركيز المادة المتفاعلة R عند الصفر في جوار المسرى، في حين أن تركيز المادة الناتجة P يؤول إلى C_0 . وهو ما نفسره بظاهرة استهلاك المادة الكهروفعّالة 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 يتناهى إلى مقدار ثابت، ثم يعكس اتجاه المسح لفرق الكمونات.
- عند فرق الكمون Ep_c : في هذه الحالة فإن المادة الناتجة P الكهروفعّالة هي التي تكون موجودة عند المسرى،وهي التي تخضع لاستهلاك فيتناقص تركيزها عند المسرى متناهيا إلى الصفر. في حين أن تركيز المادة R يقترب مرّة أخرى من C_0 ونعود من جديد إلى فرق الكمون الابتدائي.

إن الطريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقية تسمح بدراسة عكوسيّة الانتقال الالكتروني [13] وحسب الحالات فإننا نحصل على منحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقية الموضحة في الشكل(2-4):



الشكل (2-4): منحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقية (1) جملة عكوسة و (2) جملة غير عكوسة

2-5- العبارات الرياضية لشدة التيار وكمون النتوءات في حالة انتقال الشحنة :

العبارات الرياضية لكل من التيار والجهد طورت في البداية من طرف الباحثين ريندلس و سيفيك (Rendels et sevik) [14، 15].وكان ذلك من أجل المسح ذهابا فقط للأنظمة السريعة ، وبعد ذلك جاء الباحث ديلهاي (Delhay)[16] حيث خصص دراسته للأنظمة البطيئة ، هذه النظريات قام بتطويرها الباحثان أياب وماتسيده (Matsuda et Ayabe) [17] لتشمل الأنظمة النصف السريعة ، أما الأعمال التي قام بها كل من نيكولسن و شين (Nicholson et Shain) [18] هو الربط بين العلاقات النظرية وبعض النقاط الأساسية للمنحنى التجريبي الناتجة عن المسح الدوري:

2-5-1- حالة التحول الشحني السريع (النظام السريع):

$$Ox + né \rightleftharpoons Red$$

التيار يعطى بالعلاقة التالية : $Ip = 2.69.10^5.A.n^{3/2}.D_R^{1/2}.C_R.V^{1/2}$ (mA)

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

الفرق في الجهد بين منحنيات الأكسدة والإرجاع : $Ep_a - Ep_c = 0.059/n$ (V) à25°C

والنسبة بين التيار المصعدي المهبطي: $Ip_a / Ip_c = 1$

2-5-2- إذا كان التحول الشحني نصف سريع (النظام نصف سريع):

التيار يعطى بالعلاقة التالية : $Ip = 2;99.10^5.A.n^{3/2}.D_R^{1/2}.C_R.K_S.V^{1/2}$

2-5-3- إذا كان التحول الشحني بطيء (غير عكوس):

العبارة الرياضية للتيار تعطى كما يلي : $Ip = 2;99.10^5.A.n.(\alpha n)^{1/2}.D_R^{1/2}.C_R.K_S.V^{1/2}$

K_S: ثابت السرعة .

α: معامل التحول.

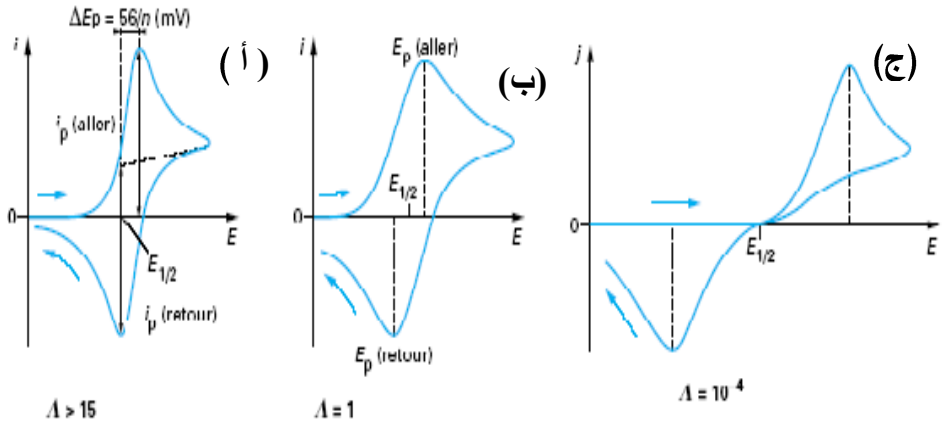
D_R: معامل الانتشار بوحدة(Cm^2/s).

C_R: تركيز العناصر المتفاعلة بوحدة (mol/Cm^3).

V: سرعة المسح (V/s).

A: مساحة سطح المسرى (Cm^2).

n: العدد الإجمالي للإلكترونات المتبادلة (المتحولة).

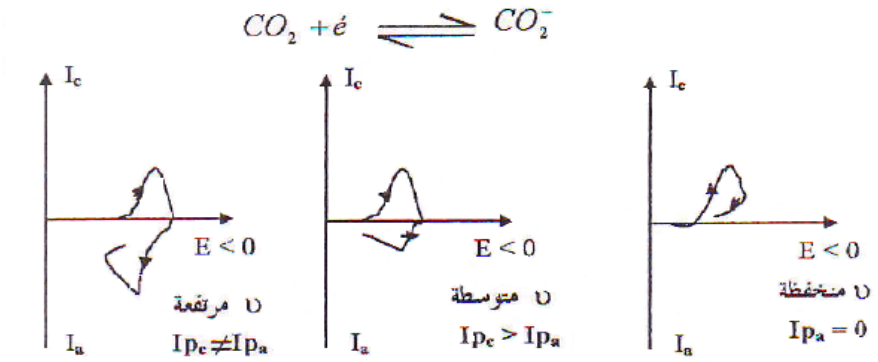


الشكل(2-5): منحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي لـــ:

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

تسمح الطريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقية أيضا بتوضيح التفاعل الكيميائي الذي يتبع الانتقال الإلكتروني (آليةEC) إذ يكون منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي متعلّق بسرعة المسح [13][19].

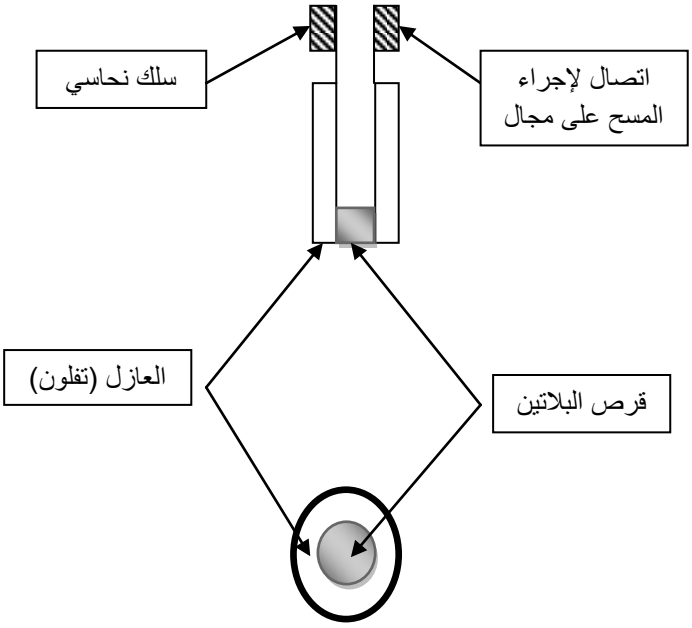
إنّ الشكل(II–5) يوضح المنحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لتفاعل كيميائي بعد عملية إرجاع عكوسة أحاديّة الإلكترون، وهي حالة نلاحظها مثلا عند إرجاع CO_2 في DMF .



الشكل(2–6): يوضح عمل الفولطاأمبيرومتري الحلقي بدلالة سرعة المسح لفرق الكمونات في حالة الآلية EC

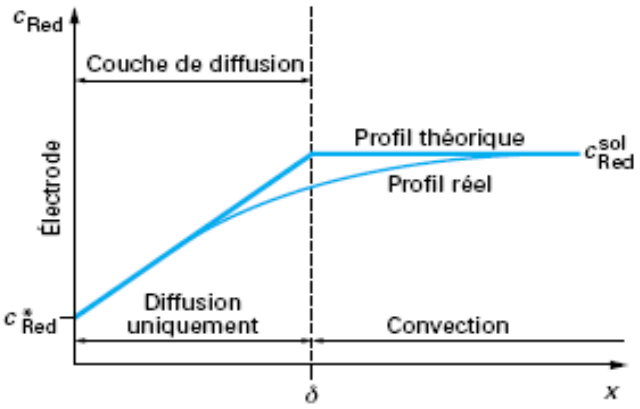
2–6– المسرى الدوّار:

المسرى الدوار عبارة عن اسطوانة معدنية موصلة للتيار مثبتة في نهاية ساق عازلة بطريقة يكون فيها سطح القرص عمودي على محور الساق، وغالبا ما تكون المادة العازلة هي التفلون (Téflon) وهي مادة لدائنية تتحمل الحرارة كما يمكن أن تكون من البلاستيك. المسرى الدوار يرتبط بمحرك يسمح له بالدوران، فإذا كان F هو عدد الدورات في الثانية تكون سرعة الدوران الزاوية $w = 2\pi F$. ويتصل المسرى الدوار بالدارة لقياس التيار وإجراء مسح للتيار على مجال محدد.



الشكل(2-7): مخطط توضيحي لتركيب المسرى الدوار.

باختيار شروط هندسية وهيدروديناميكية مناسبة كقطر الاسطوانة، سرعات الدوران المرتفعة وإهمال العوامل المتعلقة بالسطح واعتبار الانتشار يحدث فقط للمواد الكهروفعالة ويكون من المحلول نحو سطح المسرى و باستمرار دوران المسرى يتولد حقلين متمايزين داخل المحلول[20]:



الشكل(2-8): المظهر العام للتركيز على المسرى الدوار.

الأول: يتم فيه إنحفاظ الحرارة، حتى المسافة δ من المسرى ، تركيز كل المواد الكيميائية متساو ومساوي لتركيزها في المحلول.

الثاني: ويتعلق بالمسرى، ويتم فيه انتقال المادة بالانتشار فقط.عبارة طبقة الانتشار تعطى حسب علاقة Levich :

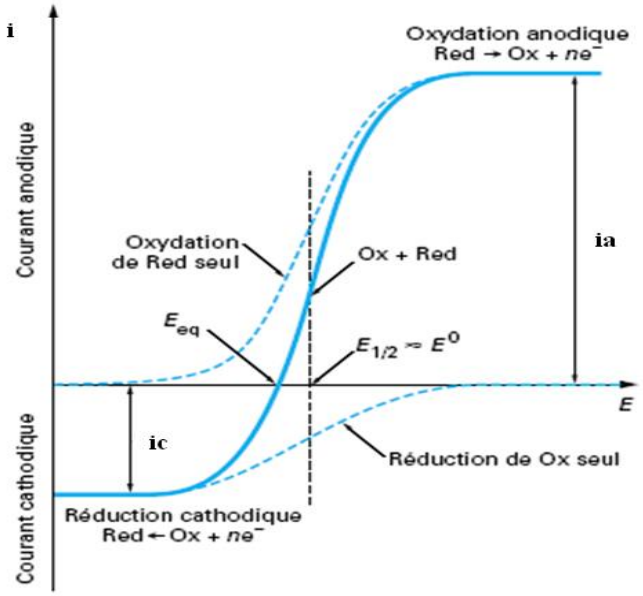
$$\delta = 0.645.D_{ox}^{1/3}.\upsilon^{1/6}.N^{-1/2}$$

N: سرعة الدوران($tour/s^{-1}$)

υ: لزوجة (ميوعة) حركية الإلكتروليت ($g.cm^2.s^{-1}$) .

D_{ox}: معامل الانتشار في للمحلول($cm^2.s^{-1}$).

منحنى التيار بدلالة الكمون للمسرى الدوار في حالة نظام عكوس وفي حدوث انتشار للحالة الأكثر بساطة والتي تتم فيها عملية أكسدة واحدة متبوعة بعملية إرجاع واحدة يكون كالآتي:



الشكل(2−9): منحنى العام التيار بدلالة الكمون للمسرى الدوار في حالة نظام عكوس

حيث أن : I_{lim} : التيار النهائي للانتشار.

$E_{1/2}$: كمون نصف النتؤ للنظام.

في حالة حدوث انتقال سريع للشحنة فإن $E_{1/2} = E^0 + 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log\left[\frac{D_{Red}}{D_{Ox}}\right]^{2/3}$ وتكون ثابتة مهما اختلفت سرعات دوران المسرى الدوار.

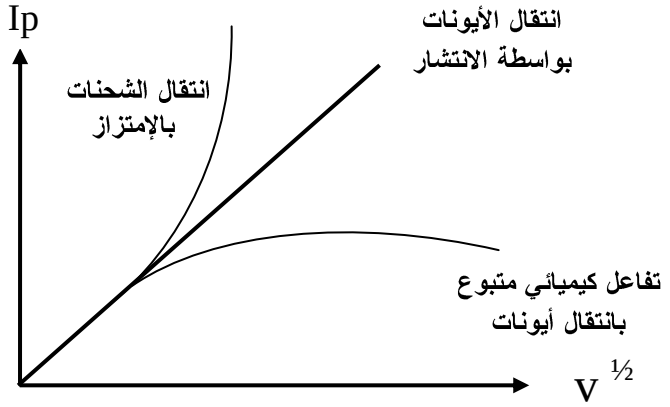
2-7- التمييز بين الآليات الرئيسية عند المسرى:

تتعلق خصائص المنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقية بالآلية الإجمالية للتفاعل الكهروكيميائي فدراسة المنحنيات التجريبية $Ep = f(Log\ \upsilon)$ و$Ip = f(\upsilon^{1/2})$ تعطي معلومات مفيدة عن طبيعة المرحلة المحددة لعبارة التيّار المقاس وآلية التفاعل عند المسرىو وفي ما يلي ملخص سريع للحالات الأكثر مصادفة :

* إذا كان $Ip = f(\upsilon^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم يمر بالمركز، ظاهرة الانتشار هي المسؤولة عن نقل الأيونات في التفاعل المدروس (تفاعل كهروكيميائي).
* إذا كان $Ip = f(\upsilon^{1/2})$ عبارة عن منحنى مقعّر ومخروط في اتجاه المحور الخاص بالتيّار، في هذه الحالة تمّ حدوث تحول شحني على مستوى المسرى مصحوب بظاهرة الإمتزاز.
* إذا كان $Ip = f(\upsilon^{1/2})$ عبارة عن منحنى مقعّر ومخروط في اتجاه محور سرعة المسح نجزم على وجود تفاعل كيميائي مشترك مع تحول شحني(تفاعل كهروكيميائي).
* إذا كان $Ep = f(Log\ \upsilon)$ عبارة عن خط مستقيم:

- حالة الميل معدوم، التفاعل على مستوى المسرى سريع.
- حالة الميل مختلف عن الصفر، ومساويا لـــ $\pm 30/nF$ (ملي فولط) فقد حدث تحول شحني (تفاعل كهروكيميائي بطيء.

* إذا كان $Ep = f(Log\ \upsilon)$ عبارة عن خط منحنى و $Ip = f(\upsilon^{1/2})$عبارة عن خط مستقيم نستنتج أن التفاعل الحادث نصف سريع. كما يمكن ملاحظة أن الظاهرة الم سؤولة عن هذا التفاعل هي ظاهرة الانتشار إذا كانت شدة التيّار تتناسب تناسبا طرديا مع تركيز العناصر المتفاعلة [13].



الشكل(2-10): 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 Ep مهبطيّا بمقدار 0.06/n (فولط) عندما تزداد سرعة المسح عشر مرات . والنسبة $Ip/\upsilon^{1/2}$ لا تتغير مع السرعة، أما النسبة Ip_c/Ip_a فتقل عن الواحد عندما تتناقص السرعة.

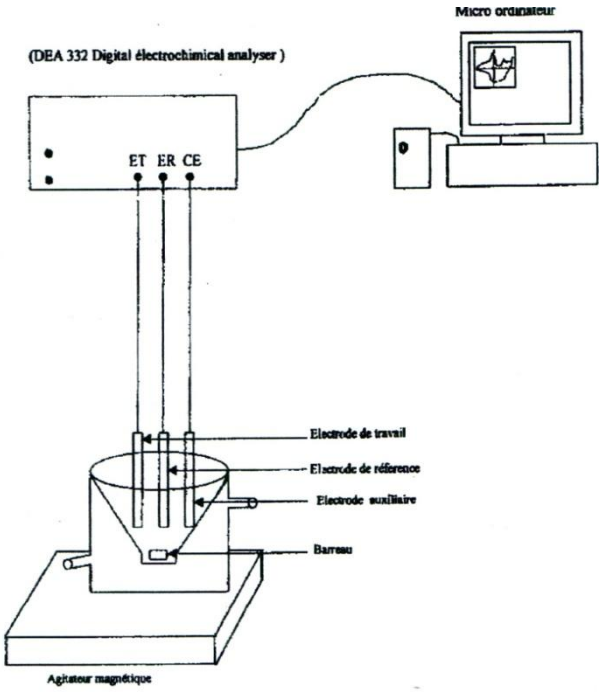
- حالة تفاعل كيميائي متبوع بتفاعل كهروكيميائي:

$$Y \rightleftharpoons Ox \qquad Ox + ne^- \rightleftharpoons Redv(C_{rer}\ E_{rev})$$

وهي حالة ينزاح فيها Ep مصعديّا بمقدار 0.06/n (فولط) عندما تزداد سرعة المسح عشر مرات . والنسبة $Ip/\upsilon^{1/2}$ لا تتناقص عندما تزداد السرعة . أما النسبة Ip_c/Ip_a تساوي الواحد في حالة السرعات الضعيفة، وتزداد عندما تزداد سرعة المسح[13][21].

2- 8- الأجهزة المستعملة في الفولطاأمبيرومتري الحلقية:

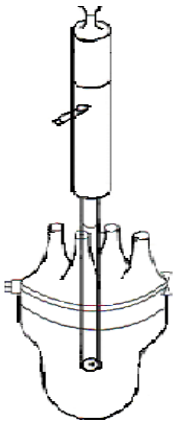
أجريت دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمركبات المحضرة بواسطة جهاز (potentiostat type voltalap 32) باستعمال طريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقية وباستخدام التركيب التجريبي الموضح في الشكل(2-11)



الشكل(2-11): التركيب التجريبي للأجهزة المستعملة في الفولطاأمبيرومتري الحلقي

2-8-1- الخلية الزجاجية:

تم دراسة السلوك الكهروكيميائي داخل خلية زجاجية مزدوجة الجدار غطاؤها يحتوي على خمس ثقب، ثلاثة تسمح بدخول المساري (العمل، المرجعي، المساعد) والرابع لتزويد الوسط بالآزوت الذي يعمل على نزع الأكسجين الذي يمكن أن يكون نشط كهربائيا، والخامس خاص بإضافة المواد.الشكل (2-12)



الشكل(2-12): الخلية الكهروكيميائية .

2-8-2- 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 ينظّف بالماء المقطر ثم بالأسيتون ويجفف بورق «JOSEPH».

2-8-3- 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 تمّ استعمال الأسيتونتريل كمذيب عضوي في دراستنا للمركبات المحضرة.

2-8-4- الكهروليت المساعد:

من أجل الحصول على وسط ناقل للكهرباء، نظيف أملاح خاصة يصعب أكسدة شواردها السالبة وإرجاع شواردها الموجبة، حيث استعملنا Tétrabutylammonium pairchlorate(TBAP) ذات تركيز 0.1M كمادة كهروليتية، وتمّ الاختيار على أساس الخصائص التالية:

- ذوبانيته كبيرة في المذيبات المدروسة لضمان ناقلية كهربائية جيدة.
- يجب أن يكون تركيزه أكبر بـــ 50 إلى 100 مرة من تركيز المواد الكهروفعّالة المدروسة.
- يجب أن يكون محايدا كيميائيا عند درجة حرارة ثابتة.
- مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد يجب أن يكون واسعا قدر الإمكان. [22]

2-9- مزايا الطرق الكهروكيميائية التحليلية

تتميز الطرق الكهروكيميائية بالعديد من المزايا و الجوانب الايجابية جعلتها تتصدر طرق التحليل الكيميائي سواء الكيفي أو الكمي و تكون طريقة مقترحة كبديل للطرق التقليدية ، نعدد أهمها فيما يلي 5: تعتبر من أ دق طرق التحليل. -

-الطريقة يمكنها تحليل أي مادة و مهما كانت طبيعتها و في أي وسط مختار(مائي ، عضوي)، (حمضي ،قاعدي) .

-معظم العمليات الكيميائية و الحيوية ، بما في دلك عملية الإرجاع ، تتم وفق أليات كهروكيميائية أنها لا تتطلب إلا كمية محدودة من المادة المدروسة.

-أنها تسمح لنا بدراسة تأثير العديد منها : درجة الحموضة ، طبيعة الالكتروليت و المذيبات و غيرها . أنها طريقة لا تتطلب كواشف أو مواد كيميائية ما عدا الالكتروليت المساعد .

- طريقة تتميز بحساسية عالية ، و انخفاض تكاليفها.
- طريقة تتيح إمكانات كبيرة للبحث في مجالات لا حصر لها مثل الكيمياء و البيولوجيا و الطب خاصة و أنها تظهر تأثيرات الأدوية و مضادات الأكسدة.

3–1– السلوك الكهروكيميائي لـــ:ن–فيروسينيل ميثيل أمين–2– نتروبنزن:

استعملنا في دراستنا هذه مشتق فيروسيني يسمى : ن–فيروسينيل ميثيل أمين– 2– نتروبنزن (5) والذي يمكن ان يعتبركنظام كهروكيميائي سريع، عكوس وأحادي التبادل الشحني.

تفاعل الاكسدة الارجاعية للمشتق الفيروسيني يمكن توضيحه في التوازن التالي :

التفاعل 3–1– التفاعل العكوس للمشتق الفيروسيني المدروس الى ايون الفيروسينيوم

التوازن السابق الموضح في التفاعل 3–1 يمكن تبسيطه كما يلي:

التفاعل 3–2–الصيغة المبسطة لتفاعل كهروكيميائي لمشتق فيروسيني إلى ايون الفيروسينيوم

هذا التوازن ككل تفاعل كهروكيميائي يختص بالكمون E وهو عبارة عن الجهد بين الجزيئة FcX والايون FcX^+ ولمعرفة هذا الكمون يجب تطبيق قانون نرنست

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF}\log\frac{[FcX^+]}{[FcX]} \qquad (1)$$

حيث: E: كمون المعادلة النصفية (3–1)

F: ثابت فاراداي.

R: ثابت الغازات المثالية.

$[FcX^+]$: تركيز ايون الفيروسينيوم.

[FcX]: تركيزالمشتق الفيروسيني.

E_0: الكمون القياسي لما يكون $[FcX^+]$ =[FcX]=1مول/ل

n: عدد الالكترونات المتبادلة.

يمكن كتابة العلاقة السابقة عند درجة الحرارة 25°م كما يلي :

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n}\log\frac{[FcX^+]}{[FcX]} \qquad (2)$$

3–2– الشروط التجريبية:

أجريت الدراسة الكهروكيميائية للمركب بواسطة جهاز (PGZ301VoltaLab40) وتمت معالجة المعطيات بواسطة برنامج VoltaMaster 4 باستعمال طريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقي.

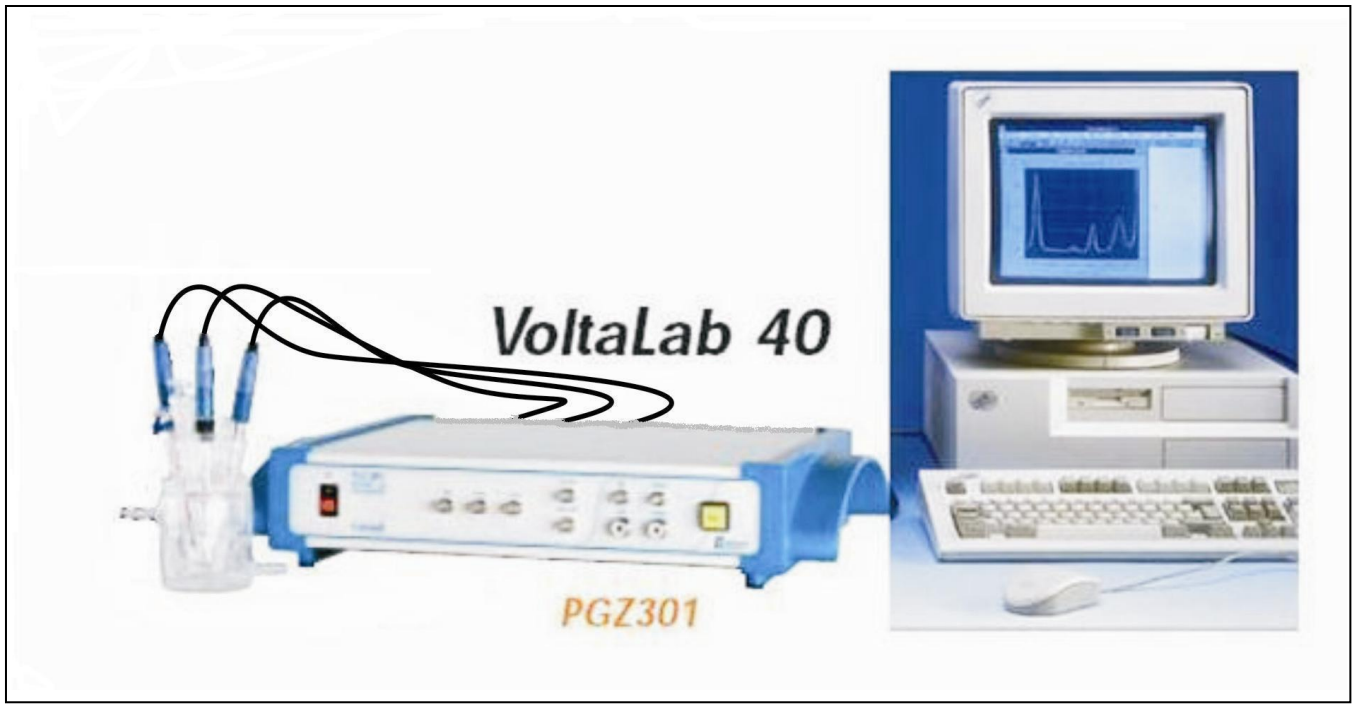
تمت دراسة السلوك الكهروكيميائي داخل خلية زجاجية بها غطاء يسمح بدخول مكيف متصل بمنبع آزوتي يعمل على نزع الأكسجين الغازي الذي يكون نشط كهربائيا، كما يسمح بدخول ثلاثة مساري والمتمثلة في:

–إلكترود عمل (الكربون الزجاجي /بلاتين)

– إلكترود مرجعي محلول من KCl المشبع

– إلكترود مساعد من البلاتين قطره 10مم والشكل 3–1 يوضح ذلك.

كما يجب الإشارة إلى ان مسرى العمل يمكن أن تترسب عليه نواتج التفاعل، لذا ينظف عند بداية كل عملية باستعمال ورق خاص يحتوي على مادة كاشطة، بعدها ينظف بالماء المقطر ثم الأسيتون ويجفف بورق جوزيف (JOSEF).



الشكل 3–1 صورة توضيحية لجهاز الفولطاأمبيرومتري.

المذيب المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية:

استعملنا في دراستنا ثلاثة مذيبات الأسيتونتريل ثنائي كلور الميثان كمذيبين عضويين وحمض الكبريت +الايثانول كمذيب مائي.

الكهروليت المساعد:

من أجل الحصول على وسط ناقل للكهرباء في الوسط العضوي نضيف أملاح خاصة حيث يمنع أكسدة شواردها السالبة وإرجاع شواردها الموجبة في المجال المدروس، حيث استعملنا رباعي بوتيل أمونيوم فليورو بورات $C_{16}H_{36}BF_4N$ ذو تركيز $10^{-1}M$ كمادة كهروليتية.

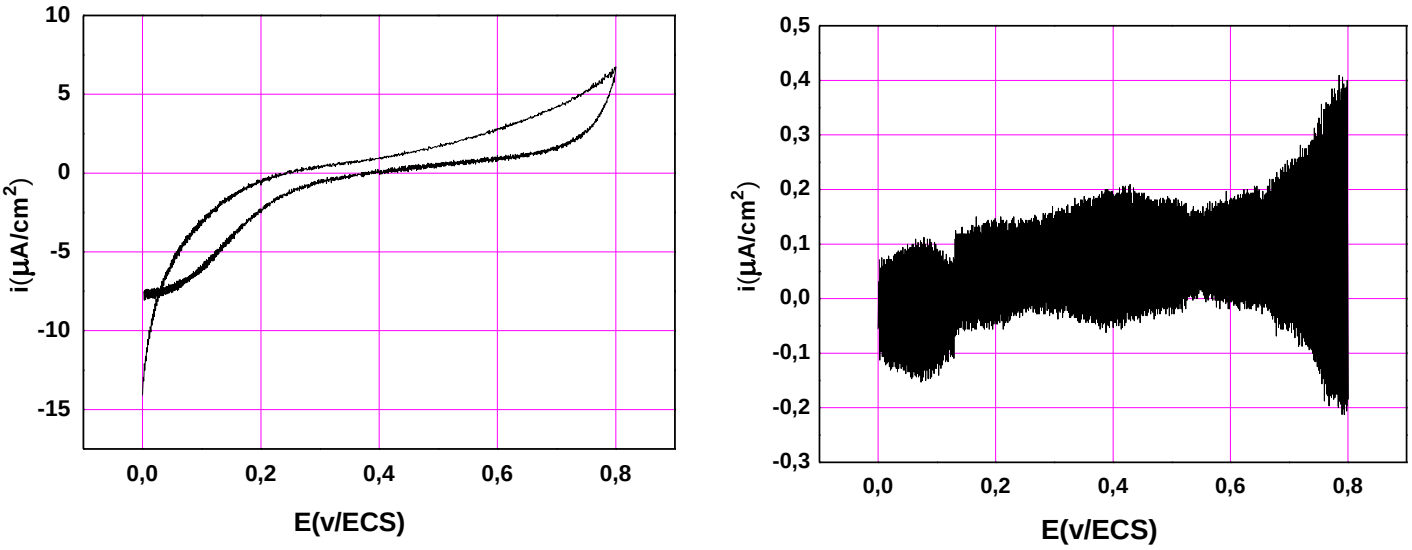
3–3– مناقشة النتائج :

3–3–1– دراسة كهروفاعلية المذيبات المستعملة:

بهدف تجنب استعمال المادة الكهروليتية بسبب لعدم توفرها اقترحنا استعمال وسط مائي لا يكون فيه هذا الملح وهذا الوسط المائي مكون من حمض الكبريت 0.1 مولاري مع الايثانول (1/1) ومن ثم قمنا بدراسة كهروفاعليته . المنحنيات المتحصل عليها توضح ان القيمة العضمى لكثافة التيار الانودي تساوي 0.4 ميكروأمبير عند الكمون800 ميلي فولط ، كما ان كثافة التيار الكاتودي تساوي – 0.1 ميكرو أمبيرعند الكمون 0 ميلي فولط بالنسبة للمذيب العضوي ثنائي كلور الميثان .

كذلك بالنسبة للمذيب المائي فان كثافة التيار الانودي تساوي 6.7 ميكروأمبير عند الكمون800 ميلي فولط ، و كثافة التيار الكاتودي تساوي –7.4 ميكرو أمبيرعند الكمون 0 ميلي فولط .

في مجال دراستنا للمشتقات الفيروسينية 0–800 ميلي فولط نستطيع القول بان المذيبات المستعملة لا تحتوي على اي عنصر نشط كهربائيا.



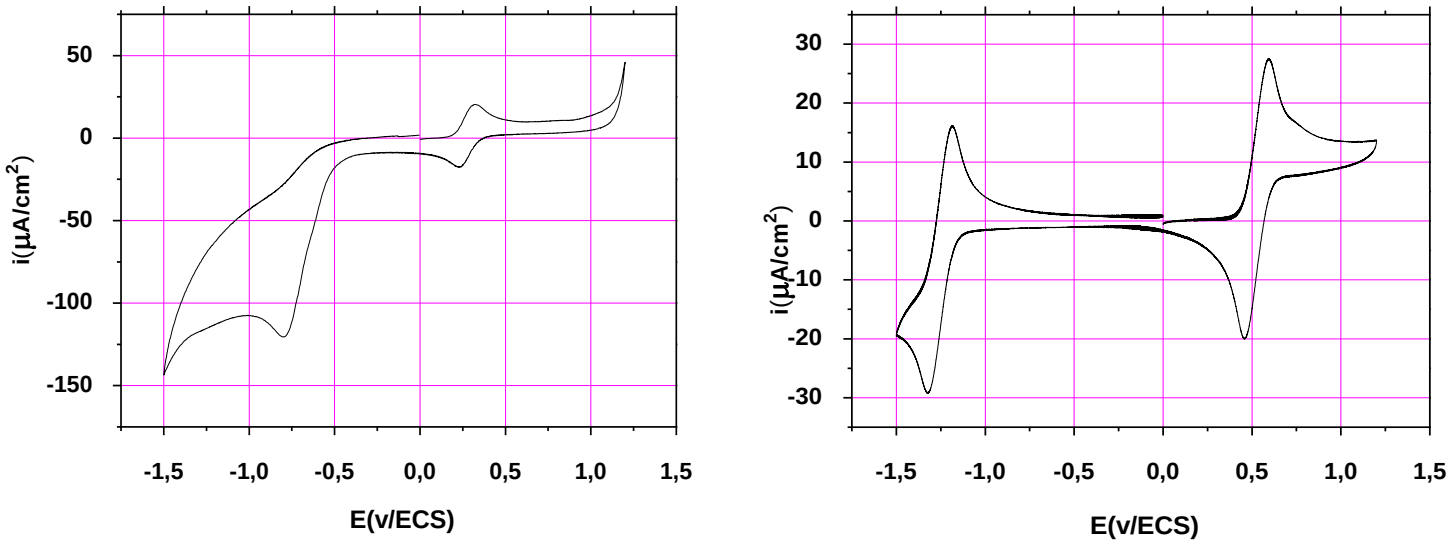
الشكل(3–2): منحنى الفولطاأمبيرومتري لثنائي كلور الميثان (1) ولحمض الكبريت 0.1 مولاري+الايثانول (2) المسجل فوق مسرى من الكربون الزجاجي بسرعة 50 ميلي فولط/ثا في المجال 0 إلى 800 ميلي فولط

3–3–2– دراسة السلوك الكهروكيميائي للمركب فيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بيرين :

دراسة السلوك الكهروكيميائي للمركب فيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بتزين تمت بطريقة الفولطاأمبيرو الحلقي بتركيز 10^{-3}مول/ل في الوسط العضوي ثنائي كلور الميثان بوجود 10^{-1}مول/ل من $C_{16}H_{36}BF_4N$ ، وكذلك في الوسط المائي حمض الكبريت 0.1 مولاري + الايثانول (1/1) بتركيز 2×10^{-3}مول/ل للمركب .

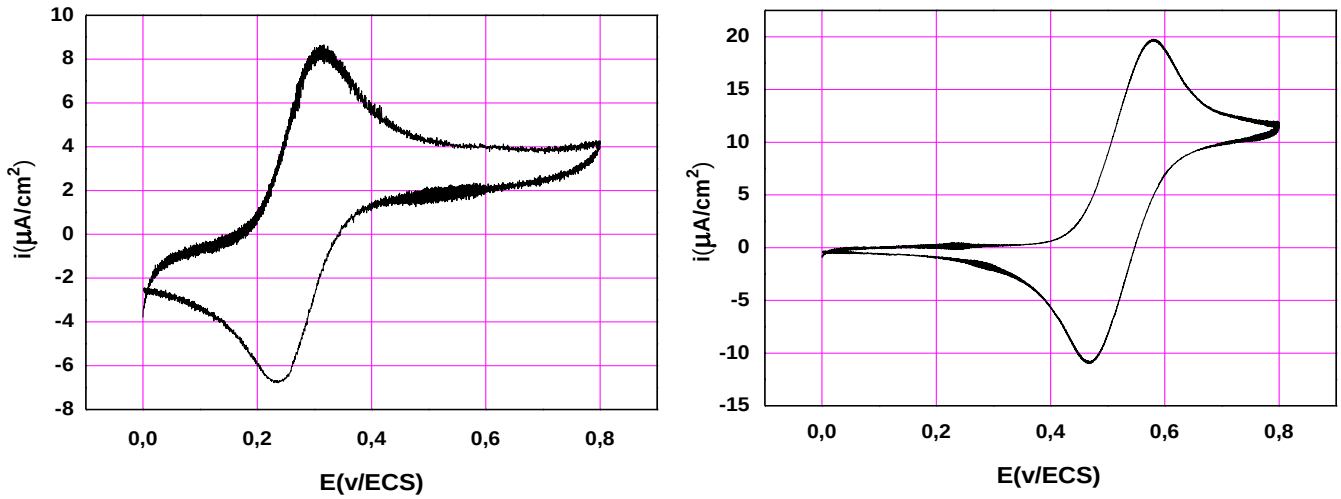
3–3–2–1– على الكترود ثابت (الكربون الزجاجي):

بداية درسنا منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لهذا المركب على إلكترود الكربون الزجاجي في المجال من –1500 إلى 1500 ميلي فولط فسجلنا ظهور نتؤين مصعديين عند 595 و–1185 ميلي فولط، حيث يمثل الأول أكسدة مجموعة الفيروسان والثاني أكسدة مجموعة النترو كما يلاحظ أيضا ظهور نتؤين مهبطيين عند القيمتين 457 و –1324 ميلي فولط يمثلان إرجاع مجموعة الفيروسينيل والنتروجين على الترتيب هذا بالنسبة للمذيب العضوي أما في الوسط المائي فسجلنا ظهور نتؤ مصعدي واحد عند 315 ميلي فولط أكسدة مجموعة الفيروسان ولم نسجل ظهور النتؤ الثاني كما يلاحظ أيضا ظهور نتؤ مهبطي واحد عند القيمة 228 ميلي فولط يمثلان إرجاع مجموعة الفيروسينيل ولم نسجل ظهور النتؤ الثاني وهذا ربما يعود لتأثير شوارد H^+ المتواجدة في المحلول.



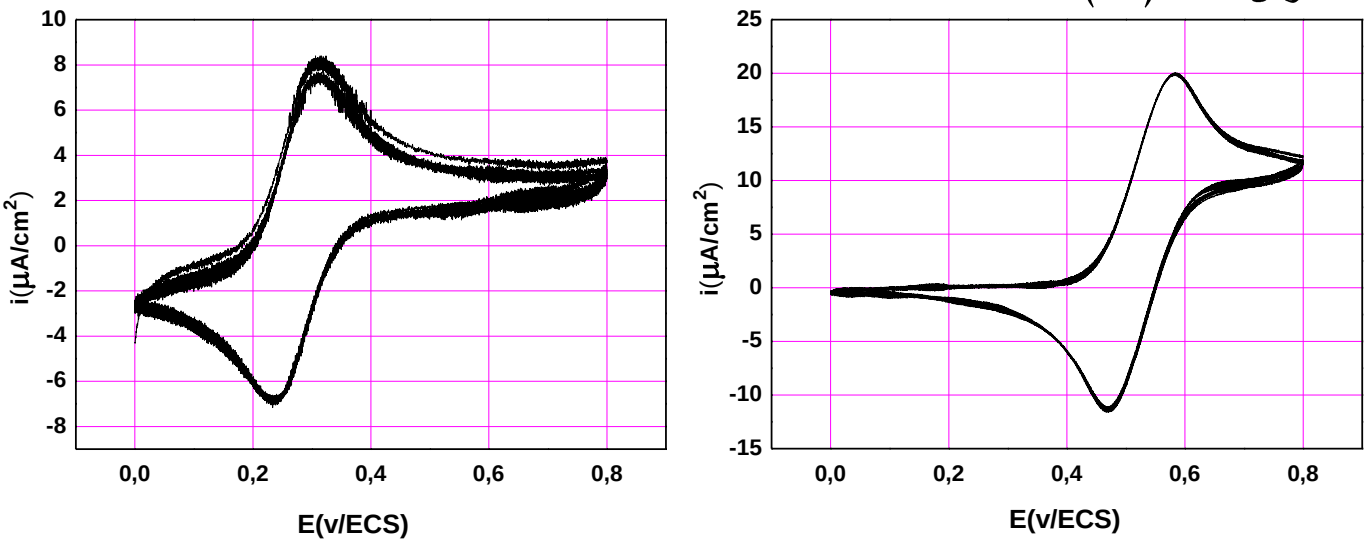
الشكل(3–3): منحنى الفولطاأمبيرومتري لفيروسينيل مثيل أمين –2– نتروبتزين المسجل على مسرى البلاتين بسرعة 50mV/s ، مسح على طول المجال (1500 إلى–1500ميلي فولط) في وسط عضوي آخر مائي

ثم درسنا منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لهذا المركب في مجال فرق الكمون المحصور بين (0 إلى 800 ميلي فولط) وبسرعة مسح 50 ميلي فولط/ثا، بتركيز 10^{-3} مولاري كما هو موضح في الشكل (3–4) حيث نلاحظ بالنسبة للوسط العضوي نتؤ مصعدي عند القيمة 579 ميلي فولط والذي ينسب إلى أكسدة مجموعة الفيروسينيل. ونتؤ مهبطي عند القيمة468 ميلي فولط والذي يعد بمثابة عملية إرجاع الناتجة عن أكسدة مجموعة الفيروسينيل: Cp_2Fe^{+2} / Cp_2Fe^{+3} اما بالنسبة للوسط المائي فكانت قيمة النتؤ المصعدي عند 313.5 ميلي فولط ونتؤ مهبطي عند القيمة 236.5 ميلي فولط



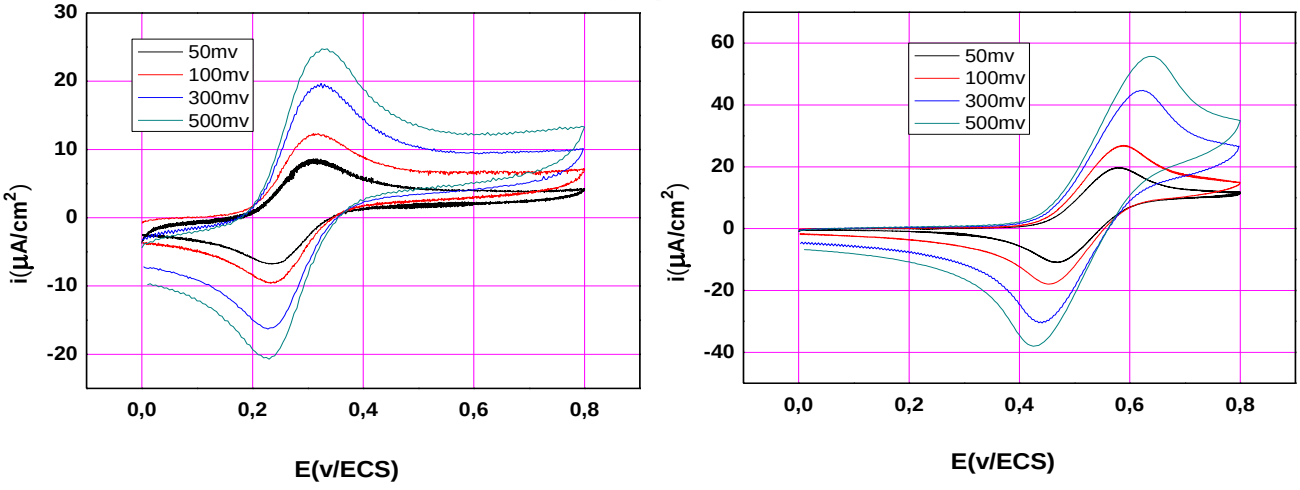
الشكل(3–4): منحنى الفولطاأمبيرومتري لفيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بيفن في الوسط ثنائي كلور الميثان (1) وحمض الكبريت 0.1 مولاري+الايثانول (2) المسجل فوق مسرى من الكربون الزجاجي بسرعة 50 ميلي فولط/ثا .

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال لاحظنا أنه تم المحافظة على نفس القيم للنتؤ المصعدي وكذلك المهبطي في كلا الوسطين وهذا ما يدل على أن النظام مستقر ولا يتغير بتغير الزمن.الشكل (3–5)



الشكل (3–5): منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمشتق الفيروسيني المسجل فوق مسرى من الكربون الزجاجي بسرعة مسح 50 ميلي فولط/ثا لخمس حلقات. (1): الوسط العضوي ،(2): الوسط المائي

من اجل دراسة تاثير سرعة المسح على السلوك الكهروكيميائي للمركب فيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بنزن قمنا بتسجيل منحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقية عند عدة سرعات مسح (50،100،300،500ميلي فولط/ثا) كما حافظنا على باقي الشروط التجريبية حيث تحصلنا على المنحنيات المدروسة في كلا الوسطين كما هو موضح في الشكل 3–6 .



الشكل (3-6): منحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقية لفيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بنزن المسجل فوق مسرى من الكربون الزجاجي بسرعات مسح 50،100،300،500ميلي فولط/ثا.

يلاحظ من الشكل العام لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي أنها حافظت على شكلها الهندسي وأن شدة التيار للنتؤ تتناقص بتناقص سرعة المسح مع المحافظة على عكوسيّة النظام .

من أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار وكمون قمم النتؤات بدلالة سرعة المسح كما هو موضح في الجدول (3-1).

الجدول (3-1) : ثوابت المنحنى الفولطاأمبيرومتري لفيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بنزون على مسرى الكربون الزجاجي في وسط عضوي وآخر مائي عند سرعات المسح 50،100،300،500ميلي فولط/ثا

الوسط	V mv/s	Ipa $\mu A/cm^2$	Ipc $\mu A/cm^2$	Epa mV	Epc mV	Epa- Epc mV	$E_{1/2}$ mV	$\left\|\frac{i_a}{i_c}\right\|$
ثنائي كلور الميثان	50	19.77	-20.6	580	468	112	506	0.96
	100	26.92	-27.77	587	455	132	508	0.97
	300	44.75	-46.2	624	441	183	525	0.97
	500	55.72	-58.4	635	425	210	532	0.95
حمض الكبريت 0.1 مولاري +الايثانول	50	8.65	-8.68	316.5	236.5	80	253	0.99
	100	12.31	-12.24	319	233	86	248	1
	300	19.67	-19.71	324	228	96	252	0.99
	500	24.75	-25.1	335	230	105	255	0.98

من خلال الجدول 3–1 نلاحظ أن النسبة $\left|\frac{ipa}{ipc}\right|$ تبقى دائما قريبة من الواحد 1 ، اذن فالمشتق فيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بنزن يشكل نظام سريع. وكذلك نلاحظ أن القيم $Epa, Epc, E_{1/2}$ لا تتعلق بـــv وهذا مؤشر آخر يدل على أن النظام المدروس سريع.

من أجل معرفة تأثير المجموعة الوظيفية المستبدلة على الفيروسان نقوم بمقارنة الوسائط الكهروكيميائية للمركب المدروس مع وسائط الفيروسان الجدول 3–2 [23]

الجدول (3-2) : ثوابت المنحنى الفولطاأمبيرومتري للفيروسان على مسرى الكربون الزجاجي في وسط عضوي وآخر مائي عند سرعات المسح 50،100،300،500ميلي فولط/ثا

الوسط	V mv/s	Ipa $\mu A/cm^2$	Ipc $\mu A/cm^2$	Epa mV	Epc mV	Epa- Epc mV	$E_{1/2}$ mV	$\left\|\frac{i_a}{i_c}\right\|$
ثنائي كلور الميثان	50	20,4	-21,35	547,5	380	167	456,5	0,96
	100	27,22	-28,65	572	360	212	467	0,95
	300	42,58	-44,4	615	330	285	486	0,96
	500	52,24	-55	645	310	335	500	0,95
حمض الكبريت 0.1 مولاري +الايثانول	50	20,18	-18,35	293,5	219,5	74	226,5	1,10
	100	26,2	-25,07	295	212	83	233	1,05
	300	42,9	-42,07	306	213	93	238	1,02
	500	56,12	-55,4	310	205	105	242	1,01

بمقارنة قيم أنصاف الأمواج $E_{1/2}$ للمركب المدروس فيروسينيل مثيل أمين – 2– نترو بـ ن زن مع الفيروسان بأن القيم المتعلقة بالمشتق تنزاح نحو القيم الأكثر ايجابية، على سبيل المثال عند سرعة المسح 50 ميلي فولط/ثا $E_{1/2}$ للمشتق في الوسط العضوي تساوي 506 ميلي فولط وللفيروسان كانت 456.5 ميلي فولط ، بينما في الوسط المائي كانت 253 ميلي فولط للمشتق و 226.5 ميلي فولط للفيروسان فهذا يدل على أن المركب المدروس يكون من الصعب أكسدته.

ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى والوسط قمنا بدراسة تغيرات شدة كثافة التيار الانودي Ipa والكاتودي Ipc بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح في الوسط العضوي كما هو موضح في الجدول 3–3.

الجدول 3–3: تغير شدة التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح في الوسط العضوي

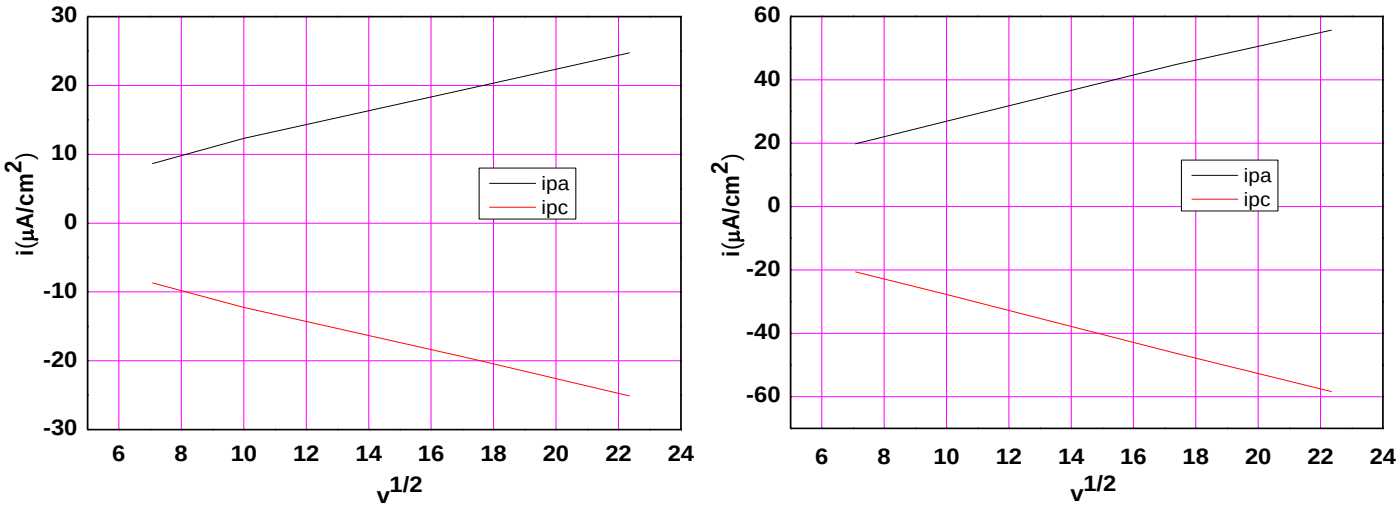
الوسط	V mv/s	$\sqrt{v}$	Ipa $\mu A/cm^2$	Ipc $\mu A/cm^2$
ثنائي كلور الميثان	50	7.071	19.77	-20.6
	100	10	26.92	-27.77
	300	17.32	44.75	-46.2
	500	22.36	55.72	-58.4

وكذلك تغيرات شدة كثافة التيار الانودي Ipa والكاتودي Ipc بدلالة الجذر التربيعي ل سرعة المسح في الوسط المائي كما هو موضح في الجدول 3–4.

الجدول 3–4: تغير شدة التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح في الوسط المائي

Ipc µA/cm^2	Ipa µA/cm^2	$\sqrt{v}$	V mv/s	الوسط
-8.68	8.65	7.071	50	حمض الكبريت 0.1 مولاري +الايثانول
-12.24	12.31	10	100	
-19.71	19.67	17.32	300	
-25.1	24.75	22.36	500	

انطلاقا من النتائج المدونة في الجدولين قمنا برسم منحنيات $I_p=f(V^{1/2})$ كما هو موضح في الشكل 3-7.



الشكل (3-7): تغير كثافة التيار الانودي والكاتودي بدلالة الجذر التربيعي للسرعة في الوسط العضوي (1) والمائي (2)

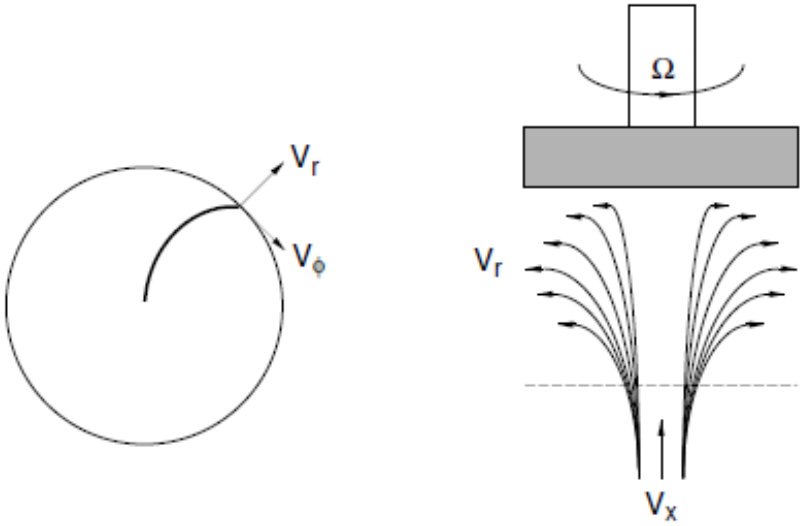
إن رسم المنحنيات Ip = f(V1/2) أعطى خط مستقيم يمر بالمبدأ، هذا يدل على أن ظاهرة الانتشار هي المسؤولة على نقل الشحنة مما يدل على أن التفاعل كهروكيميائي بحت للعناصر النشطة كهربائيا، المشتق فيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بنزن في حالتنا هذه .

3–3–2–2– على الكترود دوار (الكربون الزجاجي):

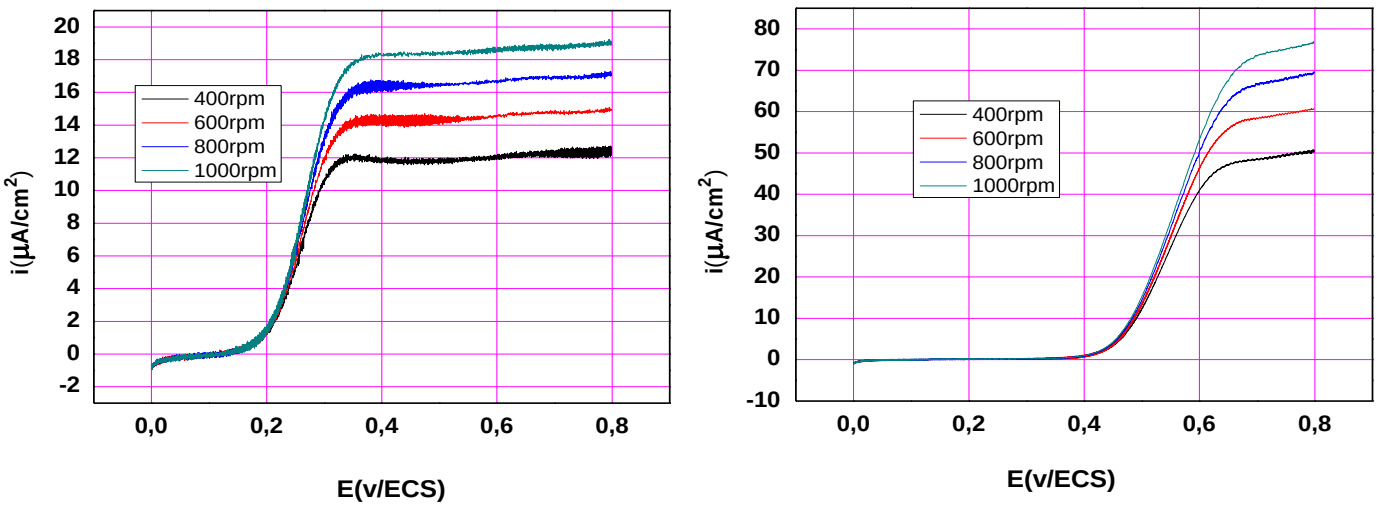
الإلكترود الدوار يعد من أوائل التقنيات القادرة على توليد التيارات الثابتة في حالة الإنتشار .

المبدأ يعتمد على دوران إسطوانة حول محور تناظرها ، الشيء الذي يؤدي الى ضخ السائل على إلكترود قرصي مغمور في هذا الأخير .

هذه الحركة الهيدروديناميكية تسمح بمراقبة سمك طبقة الإنتشار δ بدلالة السرعة الزاوية ω كما هو موضح في المخطط الآتي :



درسنا منحنى أكسدة هذا المركب في مجال فرق الكمون المحصور بين (0 إلى 800 ميلي فولط) وبسرعة مسح مساوية إلى 50 ميلي فولط/ثا وبسرعات دوران لإلكترود العمل مقدرة بـــ: (400، 600، 800، 1000 ميلي فولط/ثا) دائما في وسطين عضوي (ثنائي كلور الميثان) ومائي (حمض الكبريت +الايثانول) فتحصلنا على النتائج الموضحة بالشكل 3–8.



الشكل(3-8): منحنى الفولطأمبيرومتري الحلقي لمركب فيروسينيل مثيل أمين -2-نترو بنزين المسجل بواسطة المسرى الدوار بسرعات 400، 600، 800، 1000 دورة/د على طول المجال 0- 800 ميلي فولط في وسط عضوي ومائي.

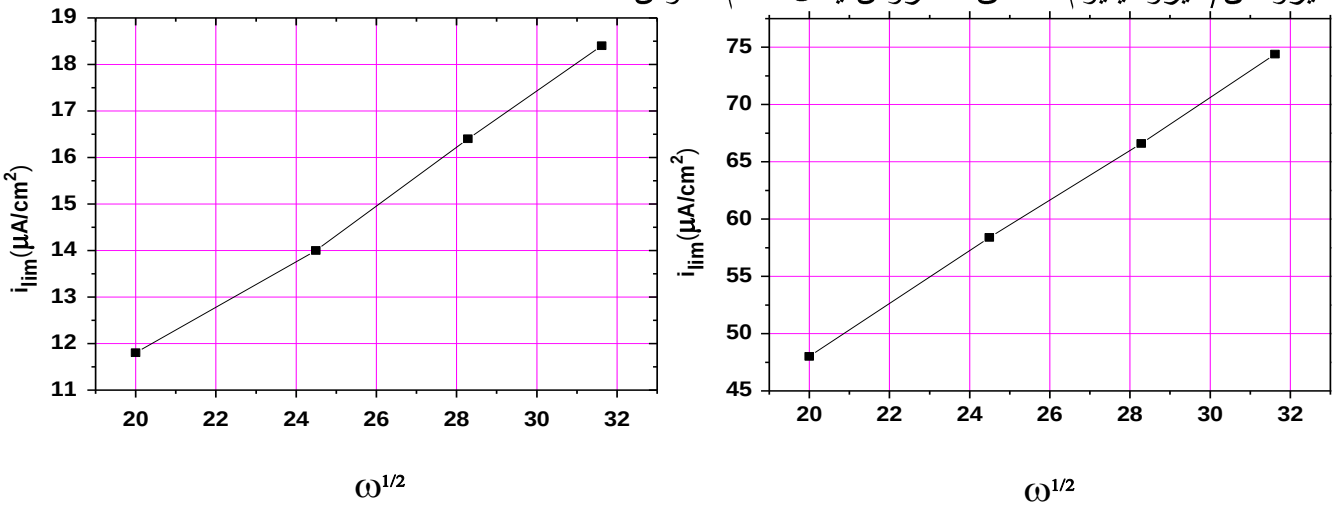
تيار الانتشار الحدي، تيار نصف الموجة وكمون نصف الموجة مسجلة في عدة سرعات دوران للالكترود مدونة في الجدول 3–5.

الجدول 3–5: مختلف الوسائط الكهروكيميائية المسجلة على الكترود دوار في وسط عضوي آخر مائي

الوسط	ω tr/min	$\sqrt{\omega}$	i_{lim} µA/cm²	$i_{P/2}$ µA/cm²	$E_{1/2}$ mV
ثنائي كلور الميثان	400	20	48	24	540.5
	600	24.494	58.4	29.2	549.5
	800	28.284	66.6	33.3	553.5
	1000	31.622	74.4	37.2	559
حمض الكبريت + الايثانول	400	20	11.8	5.9	256.5
	600	24.494	14	7	259
	800	28.284	16.4	8.2	264
	1000	31.622	18.4	9.2	267.5

نلاحظ من خلال منحنى تغير التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة الدوران ω بأنه يتغير بشكل خطي (الشكل 3–9) وهذا ما يؤكد بأن النظام سريع في كلا الوسطين.

كذلك فان كمون نصف الموجة $E_{1/2}$ لا يتعلق بسرعة دوران الالكترود مما يعني أن الثنائية فيروسان/ فيروسينيوم للمشتق المدروس يمثل نظام عكوس.



الشكل(3-9): تغير كثافة تيار الانتشار الحدي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة دوران الالكترود (الكربون الزجاجي) في ثنائي كلور الميثان (1) وحمض الكبريت+الايثانول (2).

3–1– السلوك الكهروكيميائي لـــ:ن–فيروسينيل ميثيل أمين–2– نتروبنزن:

استعملنا في دراستنا هذه مشتق فيروسيني يسمى : ن–فيروسينيل ميثيل أمين– 2– نتروبنزن (5) والذي يمكن ان يعتبركنظام كهروكيميائي سريع، عكوس وأحادي التبادل الشحني.

تفاعل الاكسدة الارجاعية للمشتق الفيروسيني يمكن توضيحه في التوازن التالي :

التفاعل 3–1– التفاعل العكوس للمشتق الفيروسيني المدروس الى ايون الفيروسينيوم

التوازن السابق الموضح في التفاعل 3–1 يمكن تبسيطه كما يلي:

التفاعل 3–2–الصيغة المبسطة لتفاعل كهروكيميائي لمشتق فيروسيني إلى ايون الفيروسينيوم

هذا التوازن ككل تفاعل كهروكيميائي يختص بالكمون E وهو عبارة عن الجهد بين الجزيئة FcX والايون FcX^+ ولمعرفة هذا الكمون يجب تطبيق قانون نرنست

حيث: E: كمون المعادلة النصفية (3–1)

F: ثابت فاراداي.

R: ثابت الغازات المثالية.

$[FcX^+]$: تركيز ايون الفيروسينيوم.

[FcX]: تركيزالمشتق الفيروسيني.

E_0: الكمون القياسي لما يكون $[FcX^+]$ =[FcX]=1مول/ل

n: عدد الالكترونات المتبادلة.

يمكن كتابة العلاقة السابقة عند درجة الحرارة 25°م كما يلي :

3–2– الشروط التجريبية:

أجريت الدراسة الكهروكيميائية للمركب بواسطة جهاز (PGZ301VoltaLab40) وتمت معالجة المعطيات بواسطة برنامج VoltaMaster 4 باستعمال طريقة الفولطأمبيرومتري الحلقي.

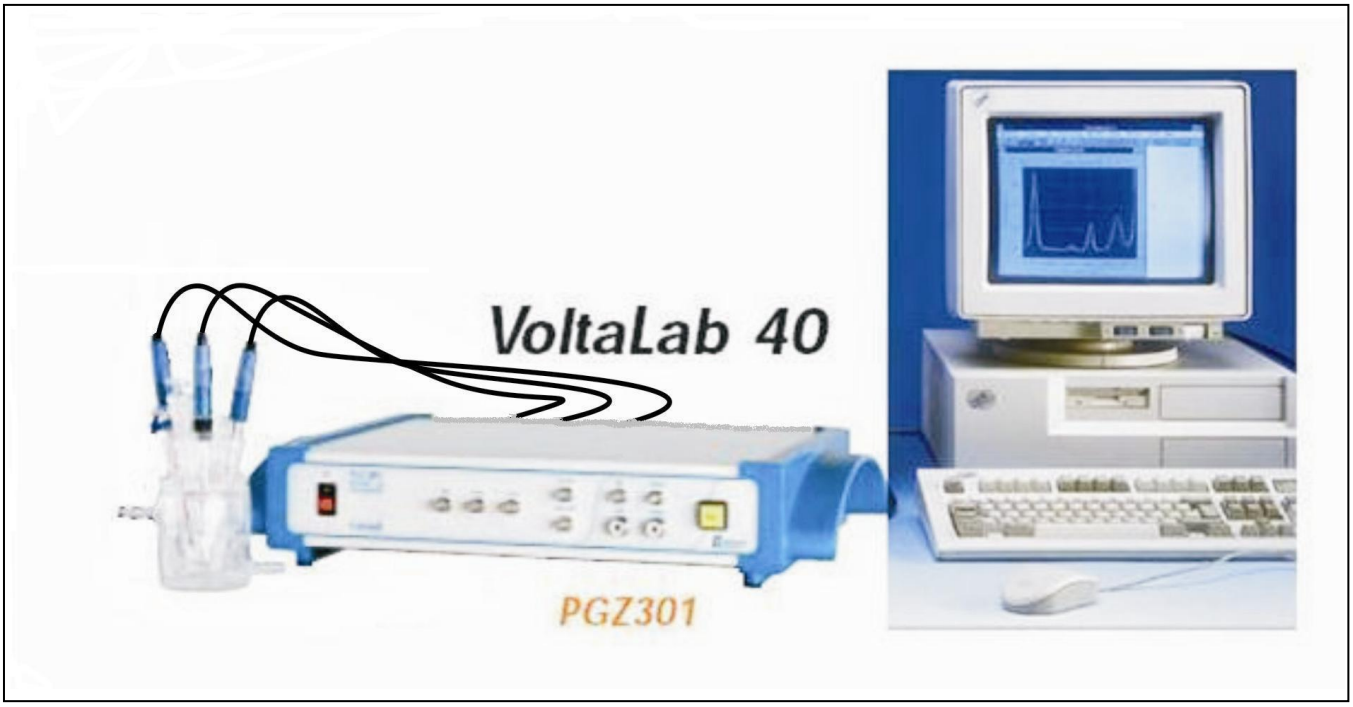
تمت دراسة السلوك الكهروكيميائي داخل خلية زجاجية بها غطاء يسمح بدخول مكيف متصل بمنبع آزوتي يعمل على نزع الأكسجين الغازي الذي يكون نشط كهربائيا، كما يسمح بدخول ثلاثة مساري والمتمثلة في:

–إلكترود عمل (الكربون الزجاجي /بلاتين)

– إلكترود مرجعي محلول من KCl المشبع

– إلكترود مساعد من البلاتين قطره 10مم والشكل 3–1 يوضح ذلك.

كما يجب الإشارة إلى ان مسرى العمل يمكن أن تترسب عليه نواتج التفاعل، لذا ينظف عند بداية كل عملية باستعمال ورق خاص يحتوي على مادة كاشطة، بعدها ينظف بالماء المقطر ثم الأسيتون ويجفف بورق جوزيف (JOSEF).



الشكل 3–1

المذيب المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية:

استعملنا في دراستنا ثلاثة مذيبات الأسيتونتريل ثنائي كلور الميثان كمذيبين عضويين وحمض الكبريت +الايثانول كمذيب مائي.

الكهروليت المساعد:

من أجل الحصول على وسط ناقل للكهرباء في الوسط العضوي نضيف أملاح خاصة حيث يمنع أكسدة شواردها السالبة وإرجاع شواردها الموجبة في المجال المدروس، حيث استعملنا رباعي بوتيل أمونيوم فليورو بورات $C_{16}H_{36}BF_4N$ ذو تركيز $10^{-1}M$ كمادة كهروليتية.

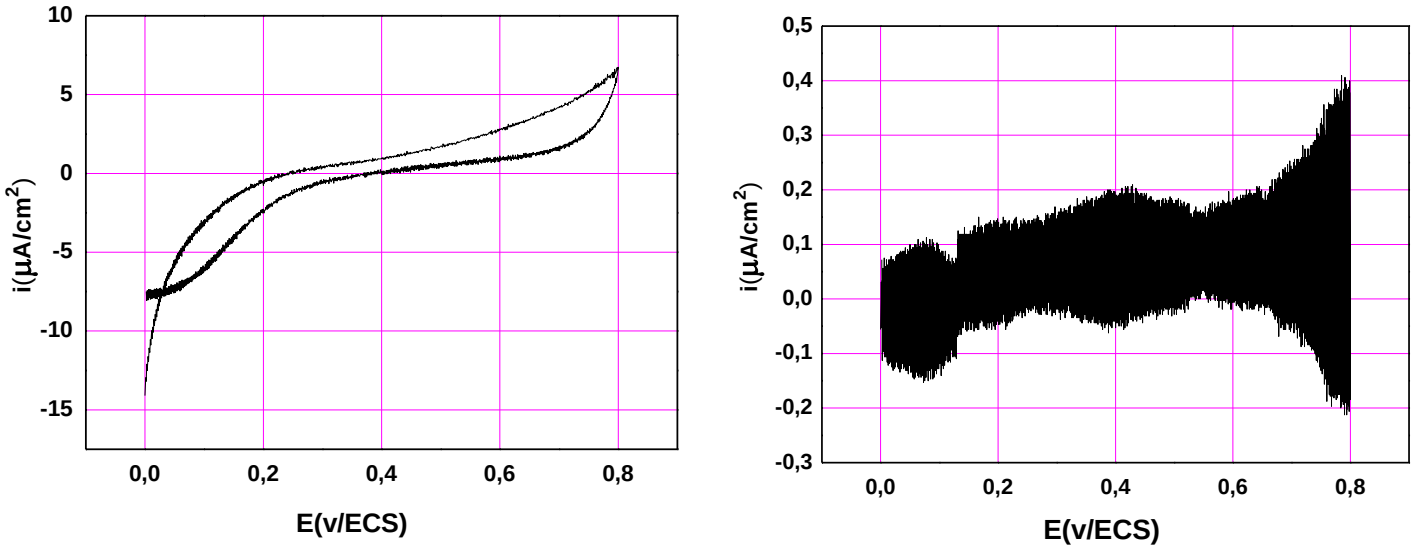
3–3– مناقشة النتائج :

3–3–1– دراسة كهروفاعلية المذيبات المستعملة:

بهدف تجنب استعمال المادة الكهروليتية بسبب غلاء ثمنها الفاحش اقترحنا استعمال وسط مائي لا يكون فيه هذا الملح وهذا الوسط المائي مكون من حمض الكبريت 0.1 مولاري مع الايثانول (1/1) ومن ثم قمنا بدراسة كهروفاعليته . المنحنيات المتحصل عليها توضح ان القيمة العضمى لكثافة التيار الانودي تساوي 0.4 ميكروأمبير عند الكمون800 ميلي فولط ، كما ان كثافة التيار الكاتودي تساوي –0.1 ميكرو أمبيرعند الكمون 0 ميلي فولط بالنسبة للمذيب العضوي ثنائي كلور الميثان .

كذلك بالنسبة للمذيب المائي فان كثافة التيار الانودي تساوي 6.7 ميكروأمبير عند الكمون800 ميلي فولط ، و كثافة التيار الكاتودي تساوي –7.4 ميكرو أمبيرعند الكمون 0 ميلي فولط .

في مجال دراستنا للمشتقات الفيروسينية 0–800 ميلي فولط نستطيع القول بان المذيبات المستعملة لا تحتوي على اي عنصر نشط كهربائيا.



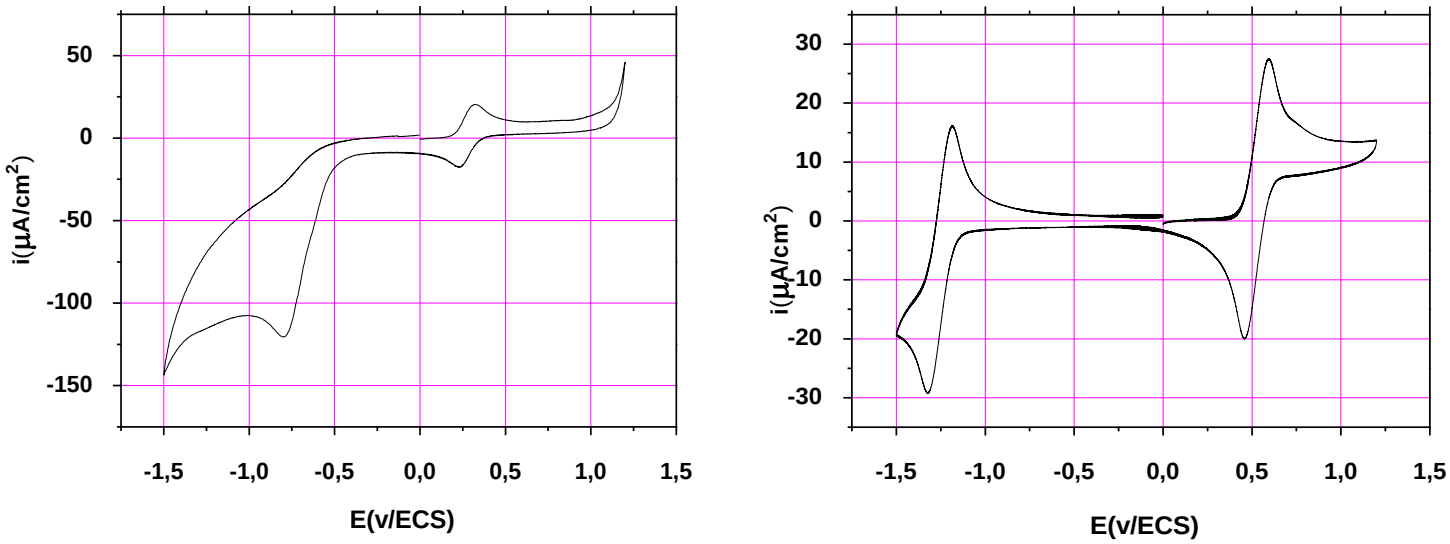
الشكل(3–2): منحنى الفولطاأمبيرومتري لثنائي كلور الميثان (1) ولحمض الكبريت 0.1 مولاري+الايثانول (2) المسجل فوق مسرى من الكربون الزجاجي بسرعة 50 ميلي فولط/ثا في المجال 0 إلى 800 ميلي فولط

3–3–2– دراسة السلوك الكهروكيميائي للمركب فيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بنزن :

دراسة السلوك الكهروكيميائي للمركب فيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بتزين تمت بطريقة الفولطاأمبيرو الحلقي بتركيز 10^{-3}مول/ل في الوسط العضوي ثنائي كلور الميثان بوجود 10^{-1}مول/ل من $C_{16}H_{36}BF_4N$ ، وكذلك في الوسط المائي حمض الكبريت 0.1 مولاري + الايثانول (1/1) بتركيز 2×10^{-3}مول/ل للمركب .

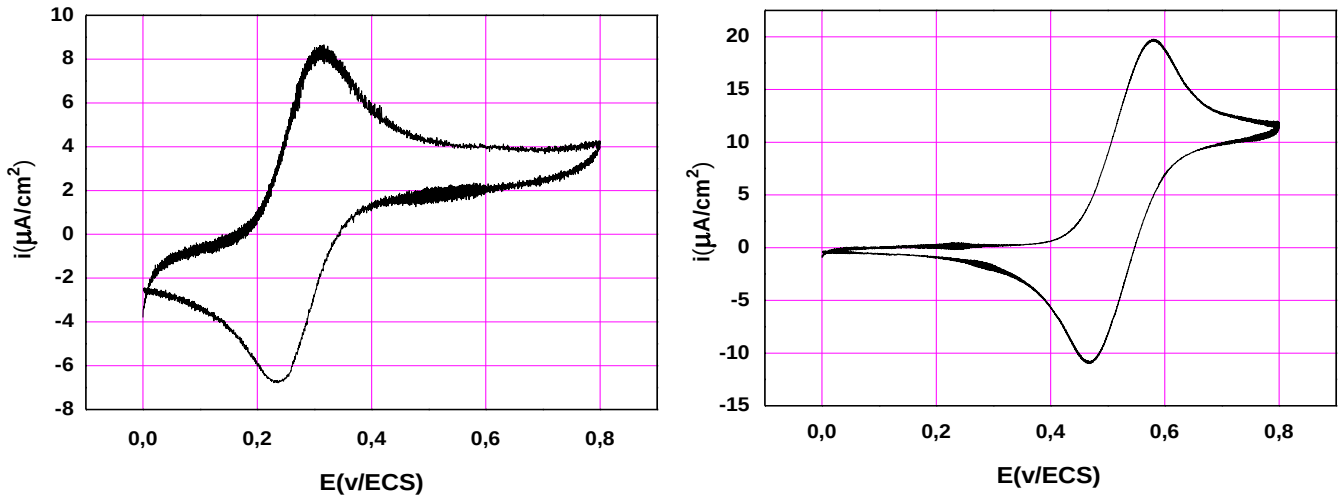
3–3–2–1– على الكترود ثابت (الكربون الزجاجي):

بداية درسنا منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لهذا المركب على إلكترود الكربون الزجاجي في المجال من –1500 إلى 1500 ميلي فولط فسجلنا ظهور نتؤين مصعديين عند 595 و–1185 ميلي فولط، حيث يمثل الأول أكسدة مجموعة الفيروسان والثاني أكسدة مجموعة النترو كما يلاحظ أيضا ظهور نتؤين مهبطيين عند القيمتين 457 و –1324 ميلي فولط يمثلان إرجاع مجموعة الفيروسينيل والنتروجين على الترتيب هذا بالنسبة للمذيب العضوي أما في الوسط المائي فسجلنا ظهور نتؤ مصعدي واحد عند 315 ميلي فولط أكسدة مجموعة الفيروسان ولم نسجل ظهور النتؤ الثاني كما يلاحظ أيضا ظهور نتؤ مهبطي واحد عند القيمة 228 ميلي فولط يمثلان إرجاع مجموعة الفيروسينيل ولم نسجل ظهور النتؤ الثاني وهذا ربما يعود لتأثير شوارد H^+ المتواجدة في المحلول.



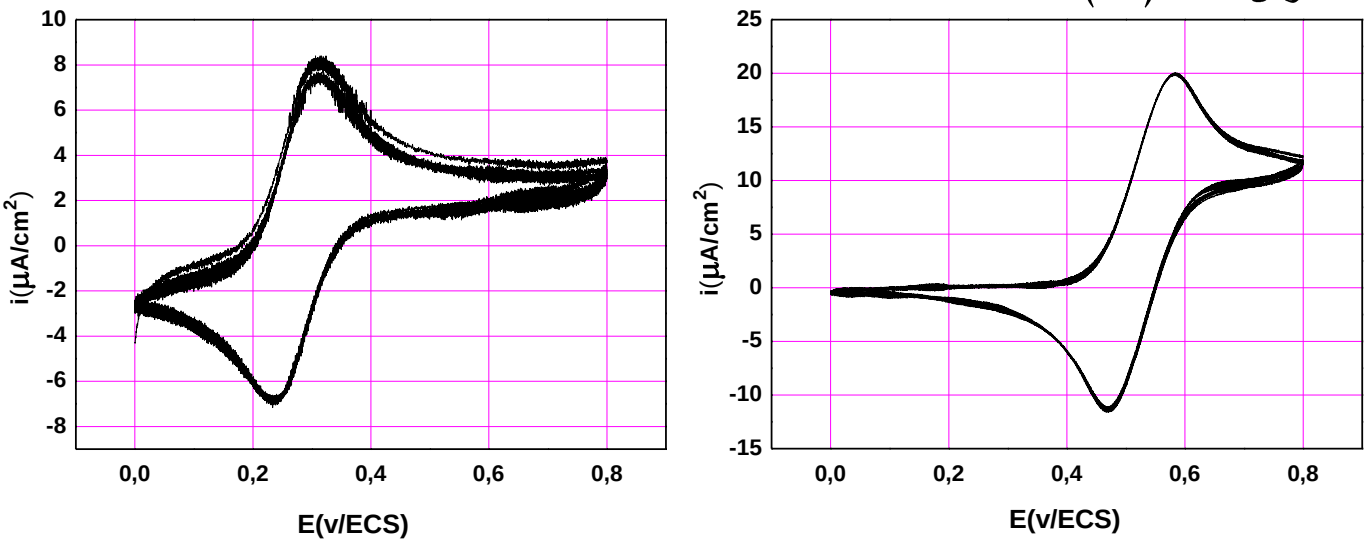
الشكل(3–3): منحنى الفولطاأمبيرومتري لفيروسينيل مثيل أمين –2– نتروبتزين المسجل على مسرى البلاتين بسرعة 50mV/s ، مسح على طول المجال (1500 إلى–1500ميلي فولط) في وسط عضوي آخر مائي

ثم درسنا منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لهذا المركب في مجال فرق الكمون المحصور بين (0 إلى 800 ميلي فولط) وبسرعة مسح 50 ميلي فولط/ثا، بتركيز 10^{-3} مولاري كما هو موضح في الشكل (3–4) حيث نلاحظ بالنسبة للوسط العضوي نتؤ مصعدي عند القيمة 579 ميلي فولط والذي ينسب إلى أكسدة مجموعة الفيروسينيل. ونتؤ مهبطي عند القيمة468 ميلي فولط والذي يعد بمثابة عملية إرجاع الناتجة عن أكسدة مجموعة الفيروسينيل: Cp_2Fe^{+3}/ Cp_2Fe^{+2} اما بالنسبة للوسط المائي فكانت قيمة النتؤ المصعدي عند 313.5 ميلي فولط ونتؤ مهبطي عند القيمة 236.5 ميلي فولط



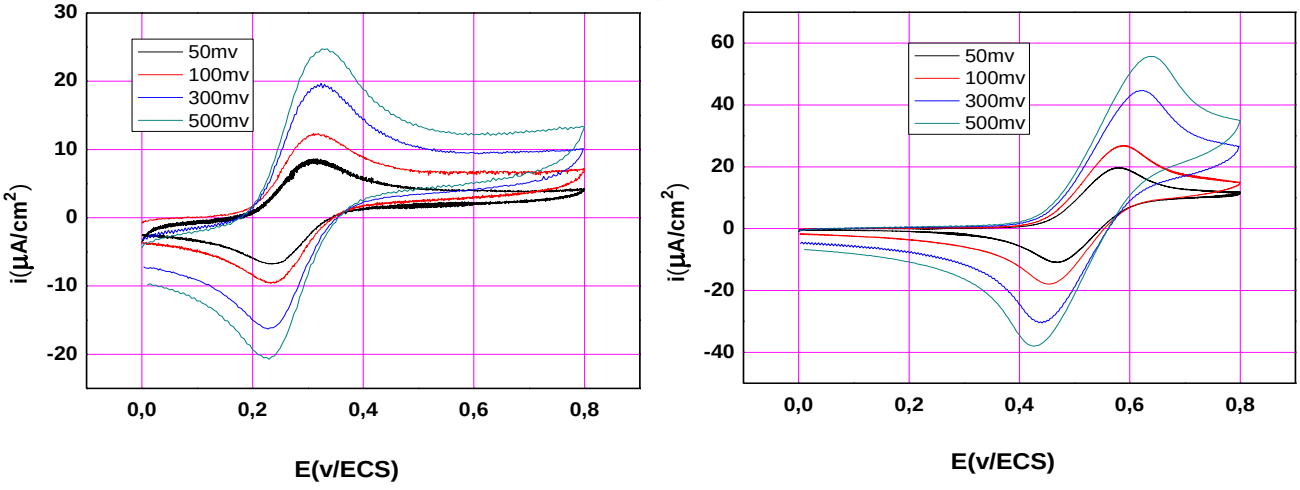
الشكل(3–4): منحنى الفولطاأمبيرومتري لفيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بنزين في الوسط ثنائي كلور الميثان (1) وحمض الكبريت 0.1 مولاري+الايثانول (2) المسجل فوق مسرى من الكربون الزجاجي بسرعة 50 ميلي فولط/ثا .

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال لاحظنا أنه تم المحافظة على نفس القيم للنتؤ المصعدي وكذلك المهبطي في كلا الوسطين وهذا ما يدل على أن النظام مستقر ولا يتغير بتغير الزمن.الشكل (3–5)



الشكل (3–5): منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمشتق الفيروسيني المسجل فوق مسرى من الكربون الزجاجي بسرعة مسح 50 ميلي فولط/ثا لخمس حلقات. (1): الوسط العضوي ،(2): الوسط المائي

من اجل دراسة تاثير سرعة المسح على السلوك الكهروكيميائي للمركب فيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بنزن قمنا بتسجيل منحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقية عند عدة سرعات مسح (50،100،300،500ميلي فولط/ثا) كما حافظنا على باقي الشروط التجريبية حيث تحصلنا على المنحنيات المدروسة في كلا الوسطين كما هو موضح في الشكل 3–6 .



الشكل (3-6): منحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقية لفيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بنزن المسجل فوق مسرى من الكربون الزجاجي بسرعات مسح 50،100،300،500ميلي فولط/ثا.

يلاحظ من الشكل العام لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي أنها حافظت على شكلها الهندسي وأن شدة التيار للنتؤ تتناقص بتناقص سرعة المسح مع المحافظة على عكوسيّة النظام .

من أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار وكمون قمم النتؤات بدلالة سرعة المسح كما هو موضح في الجدول (3-1).

الجدول (3-1) : ثوابت المنحنى الفولطاأمبيرومتري لفيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بنزون على مسرى الكربون الزجاجي في وسط عضوي وآخر مائي عند سرعات المسح 50،100،300،500ميلي فولط/ثا

الوسط	V mv/s	Ipa $\mu A/cm^2$	Ipc $\mu A/cm^2$	Epa mV	Epc mV	Epa- Epc mV	$E_{1/2}$ mV	$\left\|\frac{i_a}{i_c}\right\|$
ثنائي كلور الميثان	50	19.77	-20.6	580	468	112	506	0.96
	100	26.92	-27.77	587	455	132	508	0.97
	300	44.75	-46.2	624	441	183	525	0.97
	500	55.72	-58.4	635	425	210	532	0.95
حمض الكبريت 0.1 مولاري +الايثانول	50	8.65	-8.68	316.5	236.5	80	253	0.99
	100	12.31	-12.24	319	233	86	248	1
	300	19.67	-19.71	324	228	96	252	0.99
	500	24.75	-25.1	335	230	105	255	0.98

من خلال الجدول 3–1 نلاحظ أن النسبة $\left|\frac{ipa}{ipc}\right|$ تبقى دائما قريبة من الواحد 1 ، اذن فالمشتق فيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بنزن يشكل نظام سريع. وكذلك نلاحظ أن القيم $E_{1/2}$,Epc,Epa لا تتعلق بـــv وهذا مؤشر آخر يدل على أن النظام المدروس سريع.

من أجل معرفة تأثير المجموعة الوظيفية المستبدلة على الفيروسان نقوم بمقارنة الوسائط الكهروكيميائية للمركب المدروس مع وسائط الفيروسان الجدول 3–2 [23]

الجدول (3-2) : ثوابت المنحنى الفولطاأمبيرومتري للفيروسان على مسرى الكربون الزجاجي في وسط عضوي وآخر مائي عند سرعات المسح 50،100،300،500ميلي فولط/ثا

$\left\|\frac{i_a}{i_c}\right\|$	$E_{1/2}$ mV	Epa- Epc mV	Epc mV	Epa mV	Ipc µA/cm^2	Ipa µA/cm^2	V mv/s	الوسط
0,96	456,5	167	380	547,5	-21,35	20,4	50	ثنائي كلور الميثان
0,95	467	212	360	572	-28,65	27,22	100	
0,96	486	285	330	615	-44,4	42,58	300	
0,95	500	335	310	645	-55	52,24	500	
1,10	226,5	74	219,5	293,5	-18,35	20,18	50	حمض الكبريت 0.1 مولاري +الايثانول
1,05	233	83	212	295	-25,07	26,2	100	
1,02	238	93	213	306	-42,07	42,9	300	
1,01	242	105	205	310	-55,4	56,12	500	

بمقارنة قيم أنصاف الأمواج $E_{1/2}$ للمركب المدروس فيروسينيل مثيل أمين – 2– نترو بـ ن زن مع الفيروسان بأن القيم المتعلقة بالمشتق تنزاح نحو القيم الأكثر ايجابية، على سبيل المثال عند سرعة المسح 50 ميلي فولط/ثا $E_{1/2}$ للمشتق في الوسط العضوي تساوي 506 ميلي فولط وللفيروسان كانت 456.5 ميلي فولط ، بينما في الوسط المائي كانت 253 ميلي فولط للمشتق و 226.5 ميلي فولط للفيروسان فهذا يدل على أن المركب المدروس يكون من الصعب أكسدته.

ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى والوسط قمنا بدراسة تغيرات شدة كثافة التيار الانودي Ipa والكاتودي Ipc بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح في الوسط العضوي كما هو موضح في الجدول 3–3.

الجدول 3–3: تغير شدة التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح في الوسط العضوي

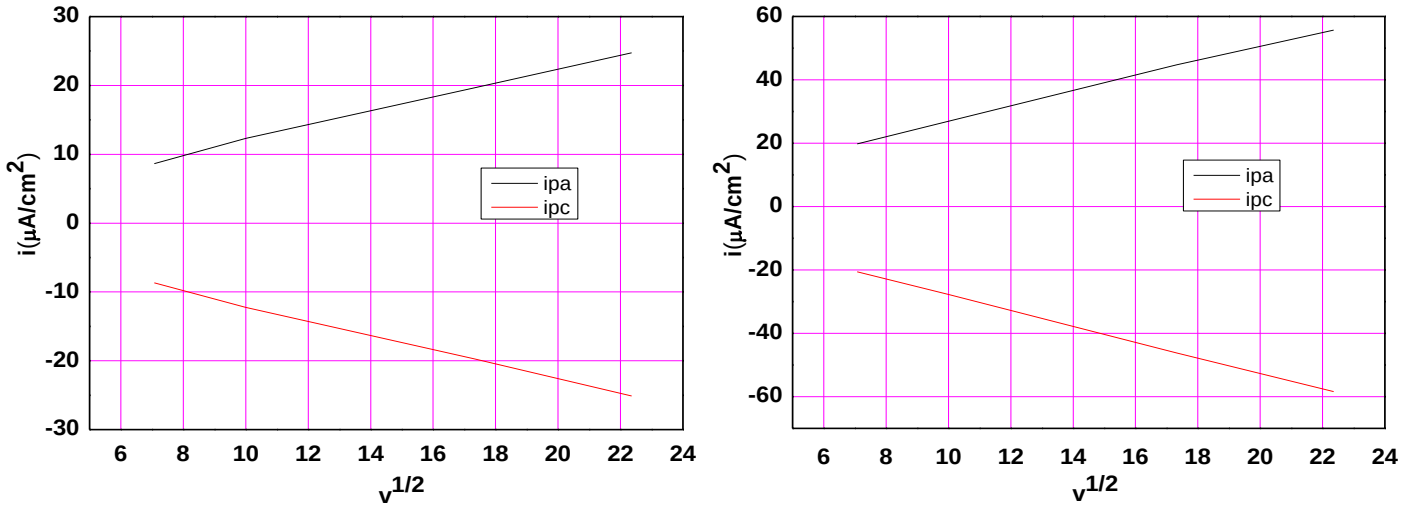
Ipc µA/cm^2	Ipa µA/cm^2	$\sqrt{v}$	V mv/s	الوسط
-20.6	19.77	7.071	50	ثنائي كلور الميثان
-27.77	26.92	10	100	
-46.2	44.75	17.32	300	
-58.4	55.72	22.36	500	

وكذلك تغيرات شدة كثافة التيار الانودي Ipa والكاتودي Ipc بدلالة الجذر التربيعي ل سرعة المسح في الوسط المائي كما هو موضح في الجدول 3–4.

الجدول 3–4: تغير شدة التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح في الوسط المائي

Ipc µA/cm^2	Ipa µA/cm^2	$\sqrt{v}$	V mv/s	الوسط
-8.68	8.65	7.071	50	حمض الكبريت 0.1 مولاري +الايثانول
-12.24	12.31	10	100	
-19.71	19.67	17.32	300	
-25.1	24.75	22.36	500	

انطلاقا من النتائج المدونة في الجدولين قمنا برسم منحنيات $I_p=f(V^{1/2})$ كما هو موضح في الشكل 3-7.



الشكل (3-7): تغير كثافة التيار الانودي والكاتودي بدلالة الجذر التربيعي للسرعة في الوسط العضوي (1) والمائي (2)

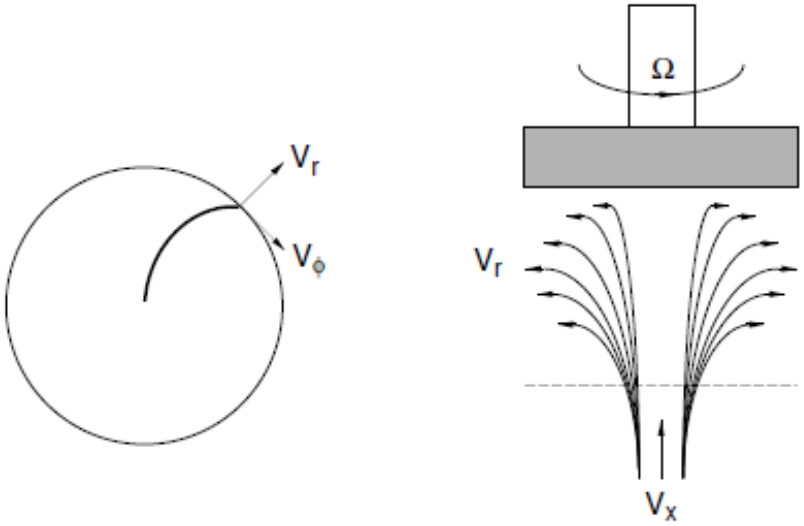
إن رسم المنحنيات Ip = f(V1/2) أعطى خط مستقيم يمر بالمبدأ، هذا يدل على أن ظاهرة الانتشار هي المسؤولة على نقل الشحنة مما يدل على أن التفاعل كهروكيميائي بحت للعناصر النشطة كهربائيا، المشتق فيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بنزن في حالتنا هذه .

3–3–2–2– على الكترود دوار (الكربون الزجاجي):

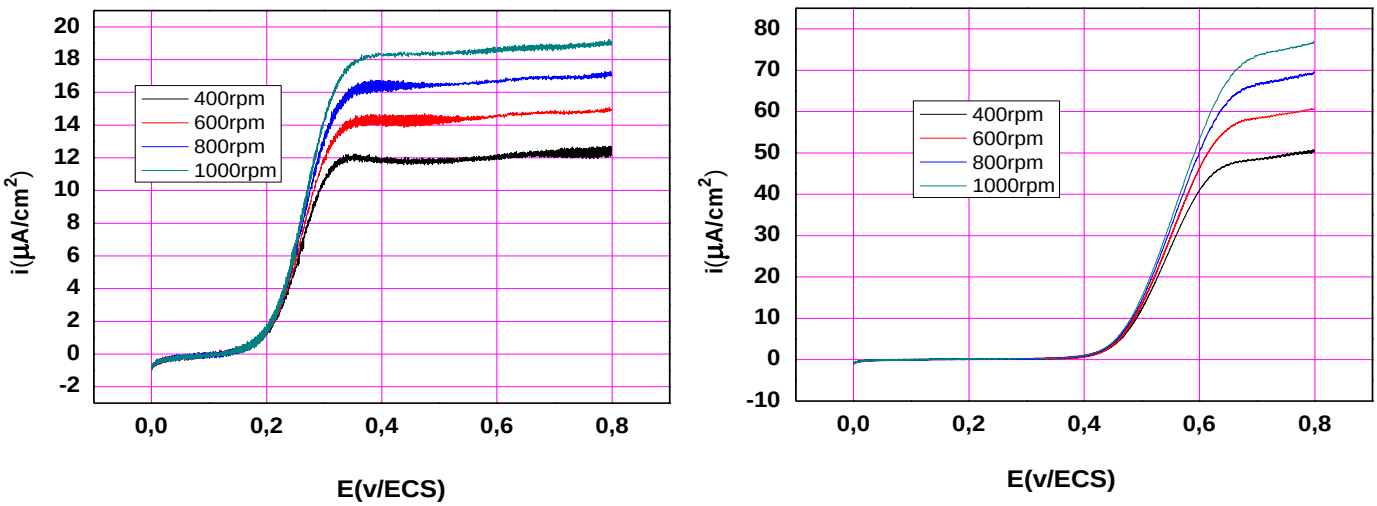
الإلكترود الدوار يعد من أوائل التقنيات القادرة على توليد التيارات الثابتة في حالة الإنتشار .

المبدأ يعتمد على دوران إسطوانة حول محور تناظرها ، الشيء الذي يؤدي الى ضخ السائل على إلكترود قرصي مغمور في هذا الأخير .

هذه الحركة الهيدرو ديناميكية تسمح بمراقبة سمك طبقة الإنتشار δ بدلالة السرعة الزاوية ω كما هو موضح في المخطط الآتي :



درسنا منحنى أكسدة هذا المركب في مجال فرق الكمون المحصور بين (0 إلى 800 ميلي فولط) وبسرعة مسح مساوية إلى 50 ميلي فولط/ثا وبسرعات دوران لإلكترود العمل مقدرة بـــ: (400، 600، 800، 1000 ميلي فولط/ثا) دائما في وسطين عضوي (ثنائي كلور الميثان) ومائي (حمض الكبريت +الايثانول) فتحصلنا على النتائج الموضحة بالشكل 3-8.



الشكل(3-8): منحنى الفولطأمبيرومتري الحلقي لمركب فيروسينيل مثيل أمين -2-نترو بنزين المسجل بواسطة المسرى الدوار بسرعات 400، 600، 800، 1000 دورة/د على طول المجال 0- 800 ميلي فولط في وسط عضوي ومائي.

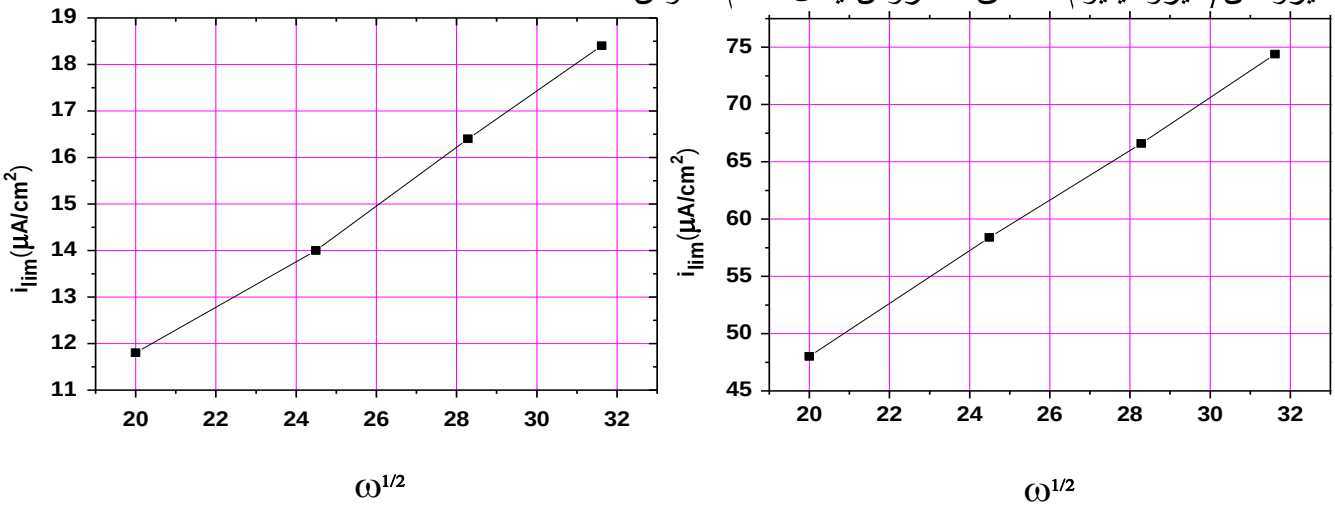
تيار الانتشار الحدي، تيار نصف الموجة وكمون نصف الموجة مسجلة في عدة سرعات دوران للالكترود مدونة في الجدول 3-5.

الجدول 3-5: مختلف الوسائط الكهروكيميائية المسجلة على الكترود دوار في وسط عضوي آخر مائي

الوسط	ω tr/min	$\sqrt{\omega}$	i_{lim} µA/cm²	$i_{P/2}$ µA/cm²	$E_{1/2}$ mV
ثنائي كلور الميثان	400	20	48	24	540.5
	600	24.494	58.4	29.2	549.5
	800	28.284	66.6	33.3	553.5
	1000	31.622	74.4	37.2	559
حمض الكبريت + الايثانول	400	20	11.8	5.9	256.5
	600	24.494	14	7	259
	800	28.284	16.4	8.2	264
	1000	31.622	18.4	9.2	267.5

نلاحظ من خلال منحنى تغير التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة الدوران ω بأنه يتغير بشكل خطي (الشكل 3-9) وهذا ما يؤكد بأن النظام سريع في كلا الوسطين.

كذلك فان كمون نصف الموجة $E_{1/2}$ لا يتعلق بسرعة دوران الالكترود مما يعني أن الثنائية فيروسان/ فيروسينيوم للمشتق المدروس يمثل نظام عكوس.



الشكل(3-9): تغير كثافة تيار الانتشار الحدي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة دوران الالكترود (الكربون الزجاجي) في ثنائي كلور الميثان (1) وحمض الكبريت+الايثانول (2).

الخاتمة

دراسة السلوك الكهروكيميائي للمشتق فيروسينيل مثيل أمين –2– نترو بنزن أوضح بأنه نظام سريع ، عكوس وأحادي التبادل الشحني. آلية تفاعل الأكسدة الارجاعية للزوج فيروسان/فيروسينيوم يتحكم فيه انتشار العناصر النشطة كهربائيا وهذا ما أكده المنحنى الخطي لتغير كثافة التيار للنتوءات الآنودية بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح.

كما نلاحظ أن كمونات الأكسدة و الإرجاع لهذا الأمين مقارنة مع الفيروسان قد انزاحت في الاتجاه الأكثر إيجابية أي أن عملية الأكسدة ازدادت صعوبة، كما يمكن أن يفسر بالفعل الساحب لالكترونات المستبدل مثيل أمين –2– نترو بنزن على الفيروسان.

من ناحية اخرى اعطت الدراسة الكهروكيميائية في الوسط المائي (حمص الكبريت+الايثانول) نتائج جيدة يمكن الاعتماد عليها وبالتالي يمكن القول باننا وجدنا حل لمشكلة استعمال الملح رباعى بوتيل أمونيوم فليورو بورات $C_{16}H_{36}BF_4N$ غالي الثمن.

قائمة المراجع

1-J.Marck ; advenced organic chimistry wiley ; new work,4eme edition,(1991)

2-T. J. Kealy.P.L.pauson.nature (1951)168.1039

3-G.wilkinson , M.rosenblum, MC,whiting, R.B. wood ward, J.Amchemsoc(1952). 742125

4-E.O. fischer W.pfab, Z.natwr forsch.b (1952).7.377

5-J.Dunitz , origins life and Evolution of the Biosphere(1997).27.421see also “forty years of ferrocene”:J.D.Dunitz in originc chenissty : its language and its State of the art (ED:M.V.Kisakurek),verlage Helevetica chimica acta, Bassel.(1993).9

6- N, MAHMOUMDI Etude du comportement anodique de N-phényle-n-benzoyle ferrocényl méthyl amine, (2009)

7-Zelnkova ,T.N,Pashenko, T.E.past massy(1978)5720

8-Pannell, K.H,Roezll,J.M.Macromolecules (1988)21.276

9-Fisther,A.B,kinney,J.B,kinney, J,B,Staley?r.h.Zrighisn M.S.J. Am,chem.soc,(1990)101.650122

10-Pohishachu k,B,O, voll.Laussr pat. (1980). 76386

11- R.H.Crabtree-Transition Metal complexes of B ands.Angew chem. Lnt.Ed… engl, (1993), 23,789

12-ANDER,TALLEC,”électrochimie organiue synthése et mécanismas” ED masson (1985).59-63-77 et80

13-BERNARD .TERMILLON « électrochimie analytique et réaction ensolution, tnne 2 ,réaction et méthodes élzctrochimie Ed MASSON ,PARIS,MILLIM,BARCELENE,(1993)69-97-132 et 134*

14-J.E.B.Rindles , trans faraday ,(1948)

15-A sevick ,chemi.com-soc,(1948)13-349

16-P.Delhay, j am. Chem .soc ,(1953)75-95

17-H .Matsuda et Y.Z Ayabe eleactrochem ,(1964)36-706

18-R.Nicholsom et I.schaim anal : chem ,(1964).706

19-Allen .J.brad, larry R.faulkner <électrochimie, methode et application>EDMASSON.(1983)318-328

20-I.S. Shain and nicholson, anal ,chem.(1964)706

21-Jean, besson ,jacues, guttan ,manipulation d’électrochimie ED MASSON (1975)

22-M.Vilas, boas, EM. Preira, C, freire A.B ,hillmanjournal of electroonaytical chemistry(2002)538-47

23- N, Neghmouche l’oxydation électrochimique de quelques dérivés ferrocénylhydrazides ,(2010).