



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي



رقم الترتيب:

كلية العلوم الدقيقة

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج لنيل شهادة

**ماستر أكاديمي**

مجال: علوم المادة

فرع: كيمياء

تخصص: كيمياء عضوية تحليلية

من إعداد الطالبة: بشر إيمان

الموضوع

**Détermination de quelques paramètres  
électrochimique de trois amides ferrocenique**  
تحديد بعض الثوابت الكهروكيميائية لثلاث أميدات فيروسينية

نوقشت يوم 18/12/2015

أمام اللجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ محاضر (ب)	دهامشية محمد
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ مساعد (أ)	شعيبية الناصر
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ مساعد (ب)	نغموش نصر صالح
مقررا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ محاضر (ب)	خلف عبد الحميد

الموسم الجامعي: 2014 - 2015

# شكر وعرفان

الشكر لله عز وجل الذي نريننا بزينة الإسلام وأكرمنا بالعقل وأناكر لنا طريق العلم والمعرفة وهداني ووفقني  
لإنجاز هذا العمل .

الذي أتمنى أن يكون في المستوى المطلوب وكم يرجع يستعان به إن شاء الله .

وإنه لمن دواعي سروري أن أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ المشرف خلف عبد الحميد الذي كان عوناً لي في  
هذا البحث وغرس زهراً جميلاً في طريقي

ولا تسع حروفي إلا أن تتمتع بكون كلمات شكر وعرفان له .

وأشكر الأستاذ الفاضل ربيعي عبد الكريم الذي كان خير مرشد اهتديت به بما قدمه لي من معلومات قيمة  
كما أقدم شكري إلى مسؤول مخبر ترقية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية طليبة محمد علي لما جاد به من نصائح  
ومساعدة طوال مدة عملي في المخبر . ولا يفوتني أن أتقدم بجزيل الشكر للأستاذة والأخت همامي هادية لما أبدته من  
مشورة وتشجيع ونصائح متواصلة طوال فترة البحث وللزميلات هاني ميمونة، حني مرهم وبن عائشة حنان لهم كل  
الشكر لمساعدتهم في سيرورة عملي هذا .

كما أتقدم بشكري الخالص إلى اللجنة المناقشة على منحهم لنا جزءاً من وقتهم الثمين لمناقشة هذه المذكرة .

والشكر موصول إلى كافة الأساتذة الكرام والإداريين وكل من ساعدني من قريب وبعيد وكل زملاء  
الدراسة .

هذا ونسال الله في علاه أن يبارك في جهدنا ويوفقنا لما يحب ويرضى والمنزلة من النجاحات

. آمين يا رب العالمين . . وآخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمين .

يتمثل عملنا هذا في تحديد بعض المعطيات الكهروكيميائية لثلاث أميدات فيروسينية: N- فيروسينيل مئيل- N- فينيل ايتاناميد، N- فيروسينيل مئيل - N - فينيل بروبيوناميد، N- فيروسينيل مئيل - N - فينيل بنزاميد ودراسة سلوكها الكهروكيميائي وذلك بتقنيات الفولطأمبيرومترية ( الحلقية، الهيدروديناميكية) في وسط مائي وفوق مسربين البلاتين والكربون الزجاجي، مع تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بالطريقة الكهروكيميائية.

بفضل هذه الدراسة تمت معرفة الخصائص الكهروكيميائية للأميدات الفيروسينية ومدى تأثير مجموعات الأמיד المستبدلة على الفيروسان حيث بينت النتائج المحصل عليها أن أكسدة كل مركب من المركبات المدروسة تمت وفق سياق كهروكيميائي عكوس و سريع وأحادي الإلكترون وأن جميعها محددة بانتقال شحني مسؤولة عنه ظاهرة الانتشار، إضافة لما سبق تعتبر هذه الأميدات لها فعالية مضادة للأكسدة جد ضعيفة.

### الكلمات المفتاحية

الأميدات الفيروسينية، طريقة الفولطأمبيرومترية الحلقية، الطريقة الهيدروديناميكية، الفعالية المضادة للأكسدة.

### Résumé

Le comportement électrochimique de trois dérivées: N-ferrocenylmethyl-N-phenylacetamide, N-ferrocenylmethyl-N-phenylpropionamide, N-ferrocenylmethylbenzamide A été étudié le par le voltamètre cyclique et hydrodynamique dans un milieu aqueux sur deux électrodes (platine et Carbone Vitreux), afin d'établir les influences électroniques des substituants sur le ferrocène et de comprendre le mécanisme réactionnel sur l'électrode, Avec une estimation des activités antioxydation par la méthode électrochimique.

Les résultats obtenus ont montré que la réduction de chaque amide ferrocénique se déroule selon un processus électrochimiquement réversible monoélectronique, Nernstien et contrôlé par diffusion, En plus les résultats montrent que les produits étudiés présentent des pouvoirs antioxydant très faible.

### Mots clés

Les amides ferocénique, la voltamétrie cyclique, hydrodynamique et activités antioxydant.

## فهرس المحتويات

الصفحة	المحتوى
	فهرس الأشكال.
	فهرس الجداول.
1	مقدمة عامة.

### الجزء النظري

#### الفصل الأول: عموميات حول الفيروسسان

2	1.1. مقدمة.
4	2.1. بنية الفيروسسان.
4	3.1. خصائص الفيروسسان.
4	1.3.1. الخصائص الفيزيائية.
5	2.3.1. الخصائص الكهروكيميائية.
6	4.1. تحضير الفيروسسان.
7	5.1. أهم تفاعلات الفيروسسان.
8	6.1. بعض استخدامات الفيروسسان ومشتقاته.
9	7.1. كيفية تحضير الأميدات الفيروسسينية.
10	1.7.1. المرحلة الأولى: تحضير N- فيروسينيل مثيل أنيلين.
11	2.7.1. المرحلة الثانية: تفاعلات الأسيلة.

#### الفصل الثاني: دراسة نظرية حول التقنيات الكهروكيميائية

13	1.2. مقدمة.
14	2.2. دراسة تقنيات الفولطأمبيرومترى.
14	1.2.2. طريقة الفولطأمبيرومترى الحلقى.
17	2.2.2. طريقة فولطأمبيرومترى الهيدروديناميكي.
20	3.2. مجالات استخدام تقنيات الفولطأمبيرومترى.
20	1.3.2. تقدير الفعالية المضادة للأكسدة.

## الجزء العملي

### الفصل الثالث: دراسة كهروكيميائية لتحديد بعض معطيات الأميدات الفيروسيينية

- 25 1.3. السلوك الكهروكيميائي للفيروسان.
- 33 2.3. الدراسة الكهروكيميائية للمشتقات N- فيروسينيل مثيل-N- فينيل ألساناميد.
- 34 1.2.3. السلوك الكهروكيميائي لـ N- فيروسينيل مثيل-N- فينيل ايثاناميد .
- 41 2.2.3. السلوك الكهروكيميائي لـ N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد .
- 50 3.2.3. السلوك الكهروكيميائي لـ N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد.
- 58 3.3. دراسة الفعالية المضادة للأكسدة.
- 64 **خاتمة.**
- 65 **قائمة المراجع.**

## فهرس الأشكال

الصفحة

الشكل

### الجزء النظري

#### الفصل الأول: عموميات حول الفيروسسان

- 3 الشكل (1.1). البنية المقترحة من طرف Pauson و Kealy سنة 1951.
- 3 الشكل (2.1). الصيغة السندويتشية المقترحة من قبل Wilkinson وزملاؤه.
- 4 الشكل (3.1). بنية الفيروسسان.
- 5 الشكل (4.1). أكسدة عكوسة أحادية الالكترن للفيروسسان.
- 5 الشكل (5.1). منحى فولطأمبيرو متري مسجل على مسرى البلاطين في أسيتو نتريل  $10^{-3}$ .
- 7 الشكل (6.1). فك سريع لرابطة حديد كربون ومغادرة البروتون الخارجي.
- 8 الشكل (7.1). الهجوم السريع للالكتروفيل الخارجي.
- 8 الشكل (8.1). بنية مركب فيروسيني مثبت للتأكل.
- 9 الشكل (9.1). بنية المضاد الحيوي فيروسينيل بنسيلين.
- 10 الشكل (10.1). مراحل تحضير الأميدات الفيروسينية.
- 10 الشكل (11.1). آلية التفاعل لتحضير تحضير N- فيروسينيل مثيل أنيلين.
- 11 الشكل (12.1). تفاعل الأسيلة للحصول على N - فينيل N- أسيتيل فيروسينيل مثيل أمين و N- فينيل N- ايثانويل فيروسينيل مثيل أمين.
- 12 الشكل (13.1). تفاعل الأسيلة للحصول على مركب N- فينيل N- بنزويل فيروسينيل مثيل أنيلين.

#### الفصل الثاني: دراسة نظرية حول التقنيات الكهروكيميائية

- 14 الشكل (1.2). تطور الكمون بدلالة الزمن في الفولطأمبيرومتري الحلقي.
- 15 الشكل (2.2). المقادير الأساسية لمنحنى الفولطأمبيرومتري الحلقي.
- 16 الشكل (3.2). منحى الفولطأمبيرومتري الحلقي لنظام سريع (عكوس).

- 17 الشكل (4.2). منحني الفولطأمبيرومتري الحلقي لنظام بطيء.
- 17 الشكل (5.2). مخطط توضيحي لترتيب المسرى الدوار.
- 18 الشكل (6.2). المظهر العام للتركيز على المسرى الدوار.
- 19 الشكل (7.2). منحني التيار بدلالة الكمون للمسرى الدوار في حالة نظام سريع.

## الجزء العملي

### الفصل الثالث: دراسة كهروكيميائية لتحديد بعض معطيات الأميدات الفيروسيانية

- 24 الشكل (1.3). تركيب التجريبي يوضح المكونات الأساسية لجهاز (PGZ 301، VOLTALAB 40).
- 25 الشكل (2.3). المنحني الفولطأمبيرومتري الحلقي للكهروليت المساعد المسجل في مجال من 0 إلى 1000 mV/ECS بسرعة مسح 100 mV/s. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.
- 26 الشكل (3.3). منحنيات الفولطأمبيرومتري الحلقية للفيروسان المسجلة من 0 إلى 700 mV/ECS عند سرعات مسح مختلفة (75، 150، 300، 500 mV/s). (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.
- 29 الشكل (4.3). التمثيل البياني لتغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة سرعة المسح للفيروسان. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.
- 30 الشكل (5.3). منحنيات الأكسدة لمركب الفيروسان على المسرى الدوار المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS عند سرعات الدوران (400، 600، 1000، 1200 rpm). (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.
- 31 الشكل (6.3). التمثيل البياني لتغير شدة التيار الحدي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.
- 34 الشكل (7.3). منحنيات الفولطأمبيرومتري الحلقية N- فيروسينيل مثل- N- فينيل إيثاناميد عند سرعات مسح مختلفة (75، 150، 300، 500 mV/s). (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

الشكل (8.3). التمثيل البياني لتغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة سرعة المسح  
N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي،  
37 (ب) على مسرى البلاتين.

الشكل (9.3). منحنيات الأكسدة للمشتق N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد على  
المسرى الدوار عند سرعات دوران (400 ، 600 ، 1000 ، 1200 rpm).  
38 (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

الشكل (10.3). التمثيل البياني لتغير شدة التيار الحدي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة  
دوران مسرى العمل. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.  
39

الشكل (11.3). منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية لمركب الفيروسان مع المشتق  
N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد المسجلة في مجال 0 إلى 700 mV/ECS عند  
سرعة مسح 150 mV/s فوق المسرى الثابت. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي،  
40 (ب) على مسرى البلاتين.

الشكل (12.3). منحنيات الفولطأ أمبيرومترية الحلقية للمركب N- فيروسينيل مثيل  
- N - فينيل بروبيوناميد عند سرعات مسح مختلفة (75 ، 150 ، 300 ، 500 mV/s).  
42 (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

الشكل (13.3). التمثيل البياني لتغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة سرعة المسح  
للمشتق N- فيروسينيل مثيل- N - فينيل بروبيوناميد. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي،  
45 (ب) على مسرى البلاتين.

الشكل (14.3). منحنيات الأكسدة للمشتق N- فيروسينيل مثيل- N - فينيل بروبيوناميد  
على المسرى الدوار عند سرعات دوران (400 ، 600 ، 1000 ، 1200 rpm).  
46 (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

الشكل (15.3). التمثيل البياني لتغير شدة التيار الحدي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة  
دوران مسرى العمل. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.  
47

48 **الشكل (16.3):** منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية لمركب الفيروسان مع المشتق N- فيروسينيل مئيل - N - فينيل بروبيوناميد المسجلة في مجال 0 إلى 700 mV/ECS عند سرعة مسح 150 mV/s فوق المسرى الثابت.

50 **الشكل (17.3).** منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية للمشتق N- فيروسينيل مئيل - N - فينيل بنزاميد عند سرعات مسح مختلفة ( 75 ، 150 ، 300 ، 500 mV/s ).  
(أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

53 **الشكل (18.3).** التمثيل البياني لتغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة سرعة المسح للمشتق N- فيروسينيل مئيل - N - فينيل بنزاميد. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

54 **الشكل (19.3).** منحنيات الأكسدة للمشتق N- فيروسينيل مئيل - N - فينيل بنزاميد على المسرى الدوار عند سرعات دوران ( 400 ، 600 ، 1000 ، 1200 rpm ).  
(أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

55 **الشكل (20.3).** التمثيل البياني لتغير شدة التيار الحدي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

56 **الشكل (21.3).** منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية لمركب الفيروسان مع المشتق N- فيروسينيل مئيل - N - فينيل بنزاميد المسجلة في مجال 0 إلى 700 mV/ECS عند سرعة مسح 150 mV/s فوق المسرى الثابت. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

59 **الشكل (22.3):** المنحنى الفولطأمبيرومترية الحلقية للكهروليت المساعد مع المذيب المسجل من 0 إلى 1400 mV/ECS - وعند سرعة مسح 100 mV/s.

60 **الشكل (23.3):** منحنى الفولطأمبيرومترية الحلقية للكهروليت المساعد مع المذيب وبوجود الأكسجين، المسجل من 0 إلى 1400 mV/ECS - وعند سرعة مسح 100 mV/s.

61 **الشكل (24.3):** المنحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية لإرجاع الأكسجين في وجود تراكيز متزايدة من حمض الأسكوربيك المسجل من 0 إلى 1400 mV/ECS - وعند سرعة مسح 100 mV/s.

الشكل (25.3): منحى بياني لتغيرات نسبة القدرة اللازمة لتثبيط الجذور الحرة بدلالة التركيز لحمض الأسكوربيك.

62

الشكل (26.3): المنحنيات الفولطأمبيرومتريية الحلقية لإرجاع الأكسجين في وجود تراكيز متزايدة من المشتق (N- فيروسينيل مثيل- N- ايثانأميد) المسجل من 0 إلى 1400 mV/ECS - وعند سرعة مسح 100 mV/s.

62

الشكل (27.3): المنحنيات الفولطأمبيرومتريية الحلقية لإرجاع الأكسجين في وجود تراكيز متزايدة من المشتق (N- فيروسينيل مثيل- N - فينيل بروبيوناميد) المسجل من 0 إلى 1400 mV/ECS - وعند سرعة مسح 100 mV/s.

63

## فهرس الجداول

الصفحة

الجدول

### الجزء العملي

الفصل الثالث: دراسة كهروكيميائية لتحديد بعض معطيات الأميدات الفيروسيانية

- الجدول (1.3). وسائط كهروكيميائية لمركب الفيروسان عند سرعات مسح مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين. 27
- الجدول (2.3). تغيرات شدة التيار المصعدي و المهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح لمركب الفيروسان. 28
- الجدول (3.3). وسائط كهروكيميائية متحصل عليها انطلاقا من منحنيات الأكسدة للفيروسان في سرعات دوران مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين. 30
- الجدول (4.3). قيم معامل الانتشار وطبقة الانتشار محسوبة انطلاقا من معادلة ليفيش (Levich) لمركب الفيروسان. 33
- الجدول (5.3). وسائط كهروكيميائية للمشتق N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد عند سرعات مسح مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين. 35
- الجدول (6.3). تغيرات شدة التيار المصعدي و المهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح لمشتق N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد. 36
- الجدول (7.3). وسائط كهروكيميائية متحصل عليها انطلاقا من منحنيات الأكسدة للمركب N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد في سرعات دوران مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين. 38
- الجدول (8.3). قيم معامل الانتشار وطبقة الانتشار محسوبة انطلاقا من معادلة ليفيش (Levich) لمشتق N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد. 41
- الجدول (9.3). وسائط كهروكيميائية للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد عند سرعات مسح مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين. 43

- 44 **الجدول (10.3).** تغيرات شدة التيار المصعدي و المهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد.
- 46 **الجدول(11.3).** وسائط كهروكيميائية متحصل عليها انطلاقا من منحنيات الأكسدة للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد عد سرعات دوران مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين.
- 49 **الجدول(12.3).** قيم معامل الانتشار وطبقة الانتشار محسوبة انطلاقا من معادلة ليفيش (Levich) للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد.
- 51 **الجدول (13.3).** وسائط كهروكيميائية للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد عند سرعات مسح مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين.
- 52 **الجدول (14.3).** تغيرات شدة التيار المصعدي و المهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد.
- 54 **الجدول(15.3).** وسائط كهروكيميائية متحصل عليها انطلاقا من منحنيات الأكسدة للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد في سرعات دوران مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين.
- 57 **الجدول(16.3).** قيم معامل الانتشار وطبقة الانتشار محسوبة انطلاقا من معادلة ليفيش (Levich) للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد.

مفترمة عامة

## مقدمة عامة

في الآونة الأخيرة، زاد اهتمام الباحثين بعلم كيمياء العضوية المعدنية وعلى الخصوص كيمياء الفيروسان حيث استقطب هذا المركب ومشتقاته العديد من المجموعات البحثية لما تملكه بنيته الفريدة من خصائص مثالية<sup>[1]</sup>، وقد أصبح يمثل النجاح العلمي في النصف الثاني للقرن العشرين. ولا تزال البحوث على الفيروسان ومشتقاته متواصلة بسرعة و في اتساع دائم يحفزها على ذلك نجاح تطبيقاته في مجالات شتى كالمجال الطبي<sup>[2]</sup>.

وفي هذا الصدد ارتأينا أن نساهم في دراسة كهروكيميائية للأميدات الفيروسيينية بطرق الفولطأمبيرومترية وذلك باعتبارها من أحسن الطرق الكهروكيميائية الحديثة لما تميزت به من مصداقية ودقة في العمل، حيث تم اقتراح دراستنا هذه كتكملة لدراسة سابقة<sup>[3]</sup> ومواصلة البحث فيها. و يكمن هدف هذا العمل في تحديد خصائص والسلوك الكهروكيميائي للأميدات الفيروسيينية، و دراسة تأثير مجموعات الأמיד على كمون الأكسدة و الإرجاع للفيروسان اضافة إلى ذلك تقدير فعاليتها المضادة للأكسدة.

أنجزت هذه الدراسة في مخبر ترقية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة حمه لخضر - الوادي، حيث اشتملت دراستنا هذه على مقدمة وجزئين رئيسيين هما:

**الجزء النظري:** يضم هذا الجزء فصلين:

• **الفصل الأول:** عموميات حول الفيروسان.

• **الفصل الثاني:** دراسة نظرية حول التقنيات الكهروكيميائية.

**الجزء العملي:** ضم هذا الجزء الفصل الثالث المتمثل في دراسة كهروكيميائية لتحديد بعض معطيات الأميدات الفيروسيينية.

وفي الأخير تم إنهاء هذه الدراسة بخاتمة تشمل مختلف النتائج المتحصل عليها مع بعض التوصيات.

الجبر والنظرية

# الفصل الأول

عموميات حول الفيزياء

## 1. عموميات حول الفيروسان

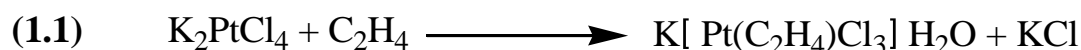
## 1.1. مقدمة

عند البحث في مكونات المركبات العضوية نلاحظ انها تتكون أساسا من كربون وغالبا ما تحتوي على الهيدروجين و الأكسجين و الكبريت والهالوجينات. وتسمى هذه العناصر بالعناصر النموذجية المكونة للمادة العضوية.

اكتشف العالم الكيميائي Edward Frankland سنة 1849 المركبات العضوية التي تحتوي على معدن وهو أول من أدخل هذا المقطع (العضو معدني) في علم الكيمياء. ونظرا لقدرتها غير العادية على التفاعل فإن هذه المركبات اكتسبت أهمية كبيرة وتم فصلها في طائفة خاصة سميت بالمركبات العضوية المعدنية، حيث أسهمت دراسة المركبات العضوية المعدنية في تقديم معلومات نظرية وعملية إلى الكيمياء.

يمكن تعريف المركبات العضوية المعدنية بأنها تلك التي يتواجد فيها على الأقل رابطة واحدة معدن-كربون<sup>[4]</sup>، وقد تم اكتشاف أول معقد من هذا النوع (معدن – كربون) من قبل الكيميائي W.C.Zeise في سنة 1827 وأطلق عليه اسم ملح Zeise.

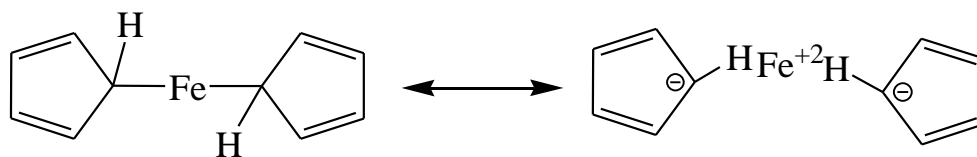
تم تحضير هذا الملح وذلك بوضع الإيثيلان في محلول رباعي الكلور بلاتينات (II) البوتاسيوم<sup>[5]</sup> حسب المعادلة التالية:



بالرغم من عدم استقرار المركبات المكونة من رابطة كربون – معدن المصنعة من طرف أول كيميائي، إلا أن البحوث استمرت من خلال العديد من العلماء مثل Werner، Grignard، Sabster، الذين أعدوا مركبات عضوية معدنية، وقد شهدت الكيمياء العضوية المعدنية تطورا كبيرا في القرن العشرين عند اكتشاف الفيروسان في سنة 1951 من قبل Kealy و Pauson، تم الحصول على الفيروسان بواسطة أكسدة الكاشف Grignard لحلقي بنتادينيل<sup>[6]</sup> حسب المعادلة التالية:

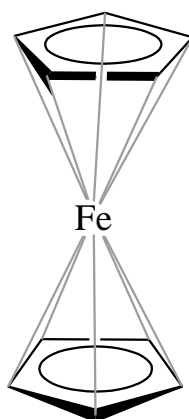


المركب الذي نتج من هذا التفاعل ذو لون برتقالي و ثابت حراريا وجد مستقر. حيث اقترح Kealy و Pauson بنية لهذا المركب تأخذ الصيغة الرنينية بحيث يرتبط الحديد فيها مع حلقتي بنتادينيل بواسطة الرابطة الأيونية كما هو موضح في الشكل (1.1).



الشكل (1.1): البنية المقترحة من طرف Kealy و Pauson سنة 1951.

هذه البنية المقترحة تم تصحيحها واعادة هيكلتها بواسطة الكيميائيين في جامعة Harvard يصل عددهم إلى أربعة وهم: Woodward، Whiting، Rosenblum و Wilkinson<sup>[7]</sup>، كما أن الفيزيائي الألماني Ernest Fischer توصل لنفس الإقتراح البنوي لهذا المركب، و استنتجوا أن هذا الجزيء مكون من حلقتي بنتادينيل وذرة الحديد الثنائي تقع داخلهما وأن جميع ذرات الكربون العشرة في الجزيء مرتبطة بذرة الحديد<sup>[8]</sup>. وكانت البنية المقترحة من Wilkinson و زملاؤه كالاتي:



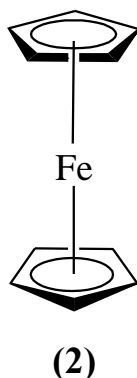
(1)

الشكل (2.1): الصيغة السندوينشية المقترحة من قبل Wilkinson و زملاؤه.

وبالتالي، اكتشاف هيكل السندوينتش (شطيرة) للفيروسان (1)، كان نقطة انطلاق للتوسع السريع في الكيمياء العضوية المعدنية وفتح مجالا جديدا فيها، مما أدى إلى منح جائزة نوبل لـ Wilkinson و Fischer.

## 2.1. بنية الفيروسان

الفيروسان (2) هو مركب عضوي معدني صيغته العامة هي  $Fe(C_5H_5)_2$  مكون من حلقتي بنتان ( $C_5H_5$ ) متوضعتان بالتوازي احدهما فوق الأخرى تتوسطهم ذرة الحديد، لذلك أطلق على هذا الشكل اسم السندويتش (شطيرة)<sup>[8]</sup>.



الشكل (3.1): بنية الفيروسان

يتبلور الفيروسان في درجة حرارة ملائمة بحيث يأخذ اللون البرتقالي المصفر وله رائحة الكافور، له الإمكانية في أن يتحول إلى أيون فيروسينيوم في المحاليل الحمضية بوجود غاز ثاني أكسجين. كيميائياً، يعتبر الفيروسان مستقر ولا يتفاعل مع الأحماض والقواعد<sup>[9]</sup>.

كما بينت الدراسات أن جميع ذرات الكربون العشرة في الجزيء مرتبطة بذرة الحديد بواسطة روابط تكافؤية من نوع  $\delta$ ، وأن ذرة الحديد في الفيروسان تكون في حالة أكسدة  $+2$  وان كل من حلقتي بنتادينيل تحملان شحنة سالبة. طول الرابطة كربون-كربون في كل حلقة هي  $1,4 \text{ \AA}$  والرابطة كربون-ذرة الحديد تقدر بـ  $2,04 \text{ \AA}$ <sup>[10]</sup>.

## 3.1. خصائص الفيروسان

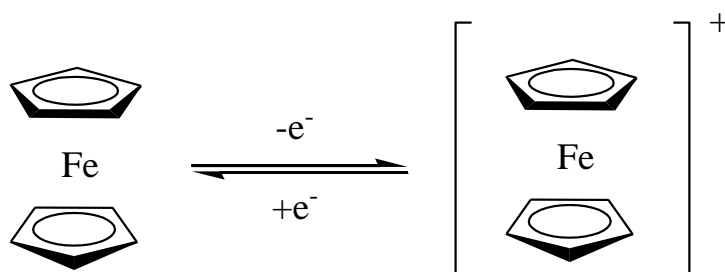
### 1.3.1. الخصائص الفيزيائية

الفيروسان هو عبارة عن مادة بلورية صلبة، ذو كتلة مولية  $186,04 \text{ mol.g}^{-1}$ ، ينصهر في درجة حرارة محصورة ما بين  $173 - 174 \text{ C}^\circ$ ، ويتم غليانه عند درجة  $249 \text{ C}^\circ$ ، وغير قابل للتفكك عند درجات حرارة أقل من  $400 \text{ C}^\circ$ .

تقدر ذوبانية الفيروسان في الماء عند درجة  $21^{\circ}\text{C}$  بـ  $0,1\text{mg/ml}$  وفي DMSO تقدر بـ  $100\text{ mg/ml}$  عند درجة  $19,5^{\circ}\text{C}$ ، إضافة إلى ذلك فهو ذواب في معظم المذيبات العضوية مثل الايثر والبنزن<sup>[11]</sup>.

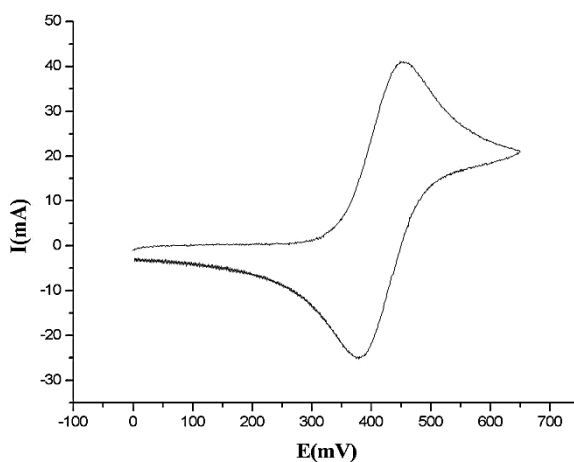
### 2.3.1. الخصائص الكهروكيميائية

أجريت العديد من الدراسات والتحليل بالطرق الكهروكيميائية على خصائص الأكسدة الإرجاعية للفيروسان. بشكل عام، أن سلوك الفيروسان المهبطي في وسط عضوي مثل ثنائي كلوروميثان، أسيتونتريل و DMF أنه يكون تفاعل ارجاع عكوس للإلكترون مما يؤدي إلى تشكل ايون فيروسينيوم<sup>[12]</sup>.



الشكل(4.1): أكسدة عكوسة أحادية الإلكترون للفيروسان.

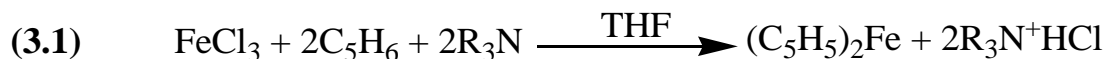
انعكاسية تفاعل الأكسدة الإرجاعية تظهر بواسطة الفولطأمبيرومتر الحلقي، المعطيات الكهروكيميائية تستخرج من منحنى فولطأمبيرومتر الحلقي للفيروسان وتوضح عملية الأكسدة الإرجاعية بشكل سريع، عكوس وأحادي الإلكترون الشكل(5.1).



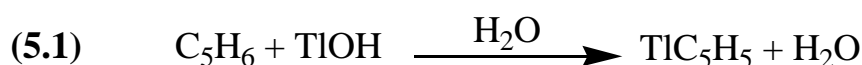
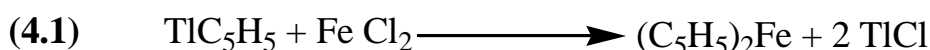
الشكل(5.1): منحنى فولطأمبيرومتر مسجل على مسرى البلاطين في أسيتو نتريل  $10^{-3}$ .

## 4.1. تحضير الفيروسان

يتم تحضير الفيروسان بالاعتماد على تفاعل مباشر لحلقة بنتاديين مع كلوريد الحديد في وجود ثنائي إيثيل أمين ورباعي هيدروفوران (THF)<sup>[13]</sup>.



يمكن أيضا أن يستخدم حلقي بنتادينيل التيليوم كمركب ابتدائي لتحضير الفيروسان<sup>[14]</sup>:

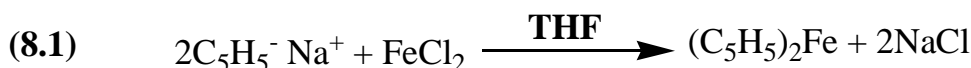
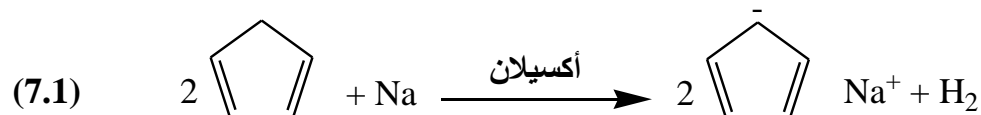


كما تمكن Kealy و Pauson من تحضير الفيروسان باستخدام الكاشف Grignard لحلقي بنتاديين<sup>[11]</sup>، وتم تطوير هذه التقنية بواسطة Pauson في سنة 1955<sup>[15]</sup>.



هناك العديد من الطرق الأخرى المقترحة لتصنيع الفيروسان. يمكن تحضيره بواسطة تفاعل مباشر لحلقي بنتاديين مع معدن الحديد<sup>[16]</sup>، أو تفاعل كلوريد الحديد مع حلقي بنتادينيل الصوديوم في المذيب الأمونياك<sup>[17]</sup> وكذلك يمكن تحضيره من تفاعل حلقي بنتادينيل مع معقد الحديد أستيل أسيتون ثنائي البيريدين<sup>[18]</sup>.

لقد تم تطوير طريقة تحضير الفيروسان، ومركبات مشابهة له من قبل Wilkinson. وهذه الطريقة تقوم أساسا على نزع بروتون من حلقي البنتاديين وذلك بإجراء تفاعل الأكسدة الإرجاعية بواسطة الصوديوم في وجود الأكسيلان لتعطي ملح حلقي بنتادينيل الصوديوم، فيتفاعل هذا الأخير مع كلوريد الحديد (FeCl<sub>2</sub>) في وجود رباعي هيدروفوران لينتج الفيروسان<sup>[13]</sup><sup>[19]</sup>.



## 5.1. أهم تفاعلات الفيروسان

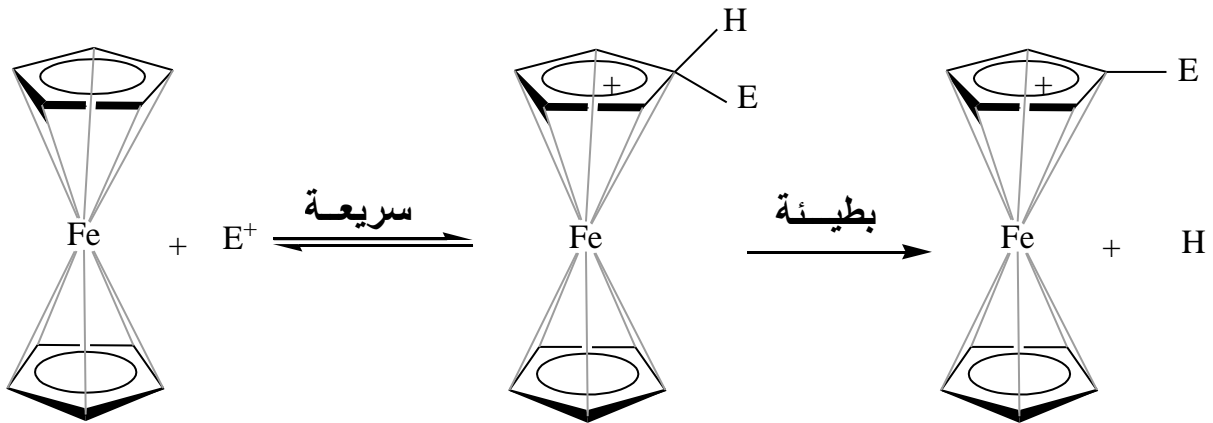
الفيروسينات المستبدلة يمكن تحضيرها بطرق مباشرة أو غير المباشرة. ففي حالة التحضير بالطريقة غير المباشرة، يكون الفيروسان هو مركب الانطلاق من أجل تحضير مختلف المشتقات الفيروسينية. أما الاصطناع بالطريقة المباشرة فيحضر الفيروسان المستبدل بمفاعلة حلقي بنتادينيل المستبدل مع الحديد بطرق بسيطة. حيث أن القواعد القوية مثل كواشف Grignard، كواشف الليثيوم أو الصوديوم تعطي مردود جيد في المشتقات الفيروسينية انطلاقاً من حلقي بنتادينيل المستبدل<sup>[20][21]</sup>. ومن أهم التفاعلات التي تطرأ على الفيروسان نذكر:

### • تفاعلات الاستبدال

ساهمت الخصائص المتشابهة بين الفيروسان والبنزن في تطوير الكيمياء لهذا الجزيء الجديد و سهلت في إنتاج مجموعة متنوعة و واسعة من تفاعلات الاستبدال على الفيروسان، هناك آليتين لتفاعل الاستبدال على حلقة بنتادينيل<sup>[22]</sup> وهما:

#### أ. الآلية الأولى

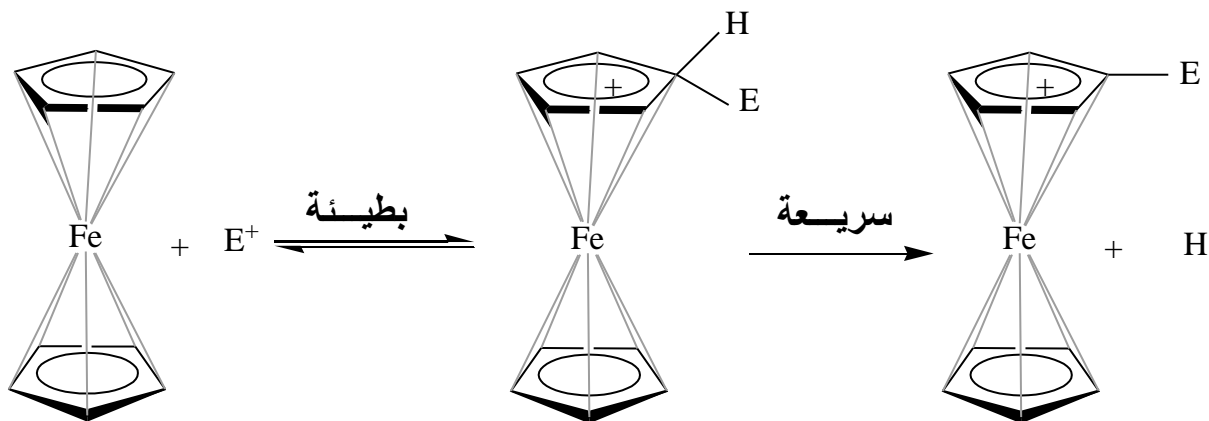
تتضمن مرحلتين، الأولى سريعة ويتم فيها فك سريع للرابطة حديد – كربون بواسطة الإلكترون فيل E بحيث يحدث تفاعل استبدال من الدرجة الثانية (SE2). وفي المرحلة الثانية والتي تكون بطيئة، يغادر فيها البروتون مع انقلاب التشكيلة (S إلى R أو العكس).



الشكل (6.1): فك سريع لرابطة حديد كربون ومغادرة البروتون الخارجي.

## ب. الآلية الثانية

في هذه الآلية يحدث هجوم على الالكتروفيل E ثم مغادرة سريعة للبروتون الداخلي بآلية تفاعل SE2 التي يحدث فيها انقلاب التشكيلة.

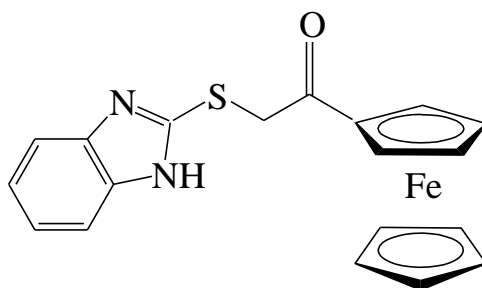


الشكل(7.1): الهجوم السريع للالكتروفيل الخارجي.

## 6.1. بعض استخدامات الفيروسان ومشتقاته

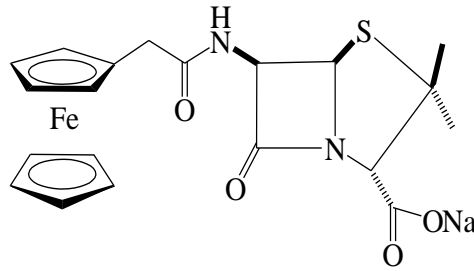
يعتبر الفيروسان أحد أهم المركبات العضوية المعدنية، حيث جذب هذا المركب اهتمام العديد من الباحثين والكيميائيين لما تملكه بنيته الفريدة من خصائص مثالية، وهذا ما أدى إلى تواصل البحوث والدراسات حول الفيروسان ومشتقاته وما حفزهم على ذلك نجاح تطبيقاته في مجالات شتى، فالفيروسان له عدة استخدامات منذ أن تم اكتشافه، نلخص بعضها فيما يلي:

✓ يستعمل الفيروسان ومشتقاته كمثبطات للتآكل مثل 2-benzimidazolylthioacetylferrocene [23].



الشكل(8.1): بنية مركب فيروسيني مثبط للتآكل.

✓ أستخدم الفيروسان في التطبيقات الطبية، حيث ثبت حسب دراسات علمية وبحثية سابقة أن لمشتقات الفيروسان فاعلية في الأجسام الحية ضد أمراض متعددة مثل السرطان و الملاريا. كما تم استخدامه على شكل مضاد حيوي حيث تم تصنيع سلسلة من المضادات الحيوية مترافقة بالفيروسان مثل فيروسينيل بنسيلين (Ferrocenyl-penicillin)<sup>[23]</sup>.



الشكل (9.1): بنية المضاد الحيوي فيروسينيل بنسيلين.

- ✓ بعض مشتقات الفيروسان تستعمل كمبيد للحشرات<sup>[24]</sup>.
- ✓ يستعمل الفيروسان في معالجة الغليكوز في الدم وذلك لمراقبة الداء السكري، حيث يتم استعمال شاردة الفيرونيوم و شاردة 1-1- ثنائي ميثيل الفيرونيوم في تصنيع انزيم غليكوز أكسيداز الذي بدوره يقدر نسبة الغليكوز في الدم.
- ✓ تستعمل بعض مشتقات الفيروسان في حماية الطبقات الرقيقة للأقطاب الكهروكيميائية الضوئية<sup>[25]</sup>.
- ✓ الفيروسان يستعمل كمادة تضاف في مختلف انواع الاحتراق لدوره المعتبر في تخفيض الدخان ومراقبة التلوث<sup>[26]</sup>.

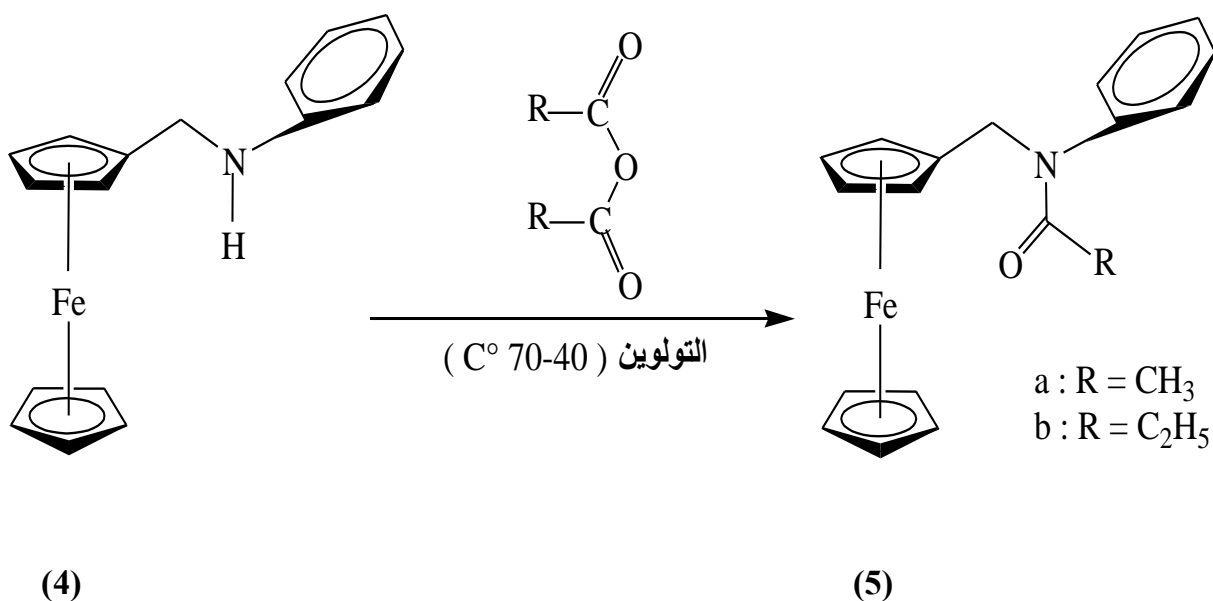
## 7.1. كيفية تحضير الأميدات الفيروسيينية

حسب الدراسات السابقة في تحضير الأميدات الفيروسيينية تتمذج التفاعلات التي تحدث فيها في مرحلتين أساسيتين وتكون انطلاقا من الملح الرباعي (3) الذي يعتبر المركب الابتدائي في بداية تحضير كل المشتقات الفيروسيينية، ونوضح مراحل تحضير الأميدات الفيروسيينية<sup>[3]</sup> في الشكل الآتي:



## 2.7.1. المرحلة الثانية: تفاعلات الأسيلة

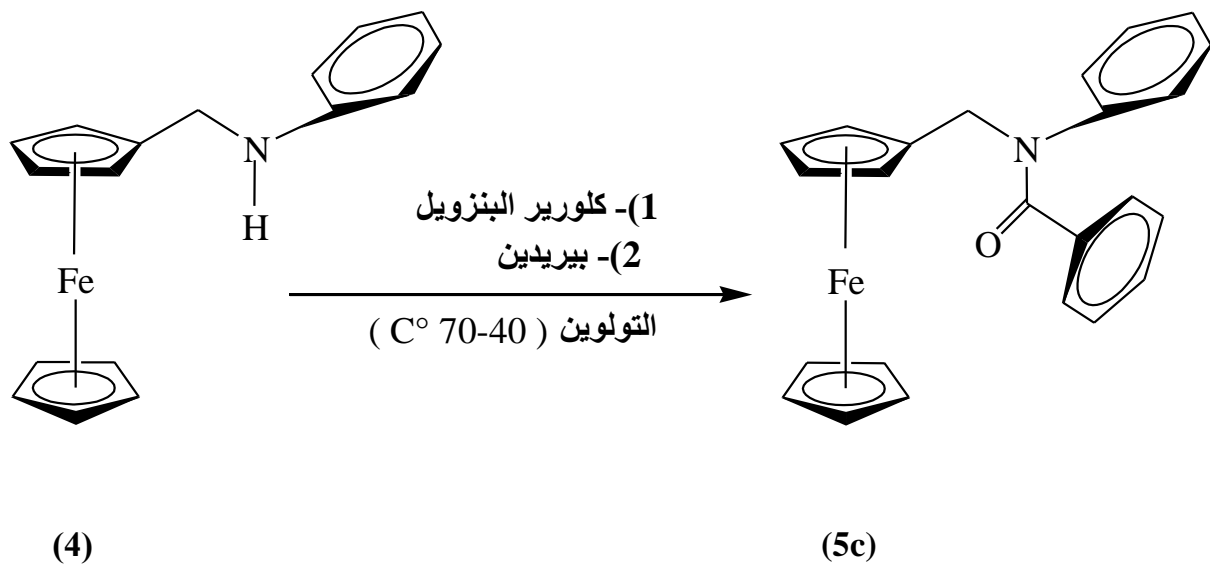
في هذه المرحلة يتم فيها الحصول على المركبات المراد دراستها وهي الأميدات الفيروسينية بحيث ينتج فيها المركب -N- فينيل -N- أسيتيل فيروسينيل ميثيل أمين (5a) و -N- فينيل -N- ايثانويل فيروسينيل ميثيل أمين (5b) على التوالي وذلك طريق تفاعل الأسيلة لأمين -N- فيروسينيل ميثيل أنيلين (4) مع وجود حمض الأسيتيك اللامائي وحمض البروبانويك اللامائي و استعمال التولوين كذيب لهذا التفاعل<sup>[3]</sup>، ونلخصه فيمايلي:



الشكل(12.1): تفاعل الأسيلة للحصول على N - فينيل -N- أسيتيل فيروسينيل ميثيل أمين

و -N- فينيل -N- ايثانويل فيروسينيل ميثيل أمين.

أما عن المركب -N- فينيل -N- بنزويل فيروسينيل ميثيل أنيلين (5c) فهو أيضا يتم الحصول عليه بتفاعل الأسيلة لأمين -N- فيروسينيل ميثيل أنيلين مع كلوريد البنزويل عند درجة حرارة تتراوح ما بين 40-70 درجة مئوية<sup>[3]</sup>.



الشكل (13.1): تفاعل الأسيلة للحصول على مركب N-فينيل-N-بنزويل فيروسينيل مثيل أنيلين.

# الفصل الثاني

دراسة نظرية حول التقنيات

الكهروكيميائية

## 2. دراسة نظرية حول التقنيات الكهروكيميائية

### 1.2. مقدمة

الكيمياء الكهربائية هي طريقة جيدة لدراسة التفاعلات التي تشمل انتقال الإلكترونات و تسمح بالحصول على عناصر مؤكسدة أو مرجعة دون إضافة عامل مؤكسد أو مرجع<sup>[27]</sup>. وتعتبر الطرق الكهروكيميائية من أكثر الطرق التحليلية شيوعاً، إذ تعتمد هذه الطرق على القياسات الكهروكيميائية التي تشمل التيار والمقاومة و الجهد، ومن بين التقنيات المستخدمة في التحليل الكهروكيميائي تقنية الفولطامبيرومترية التي تعتمد على قياس تدفق التيار الناتج من تفاعل الأكسدة أو الأرجاع للعناصر المراد تحليلها المتواجدة في المحلول تحت تأثير فرق كمون متغير بين مسريين نوعيين.

تسمح هذه التقنية بمعرفة وقياس كمية عدد كبير من العناصر (شوارد موجبة، شوارد سالبة، مركبات عضوية)، وأيضاً دراسة سلوك التفاعلات الكيميائية لتلك العناصر<sup>[28]</sup>. والوحدات الأساسية لمحلل الفولطامبيرومترية هي خلية كهروكيميائية تحوي ثلاث مساري مختلفة موصولة بدارة كهربائية ومغمورة في المحلول المراد دراسته وتحليله، وتتمثل هذه المساري:

- **مسرى العمل:** هو المسرى الذي تتم على سطحه تفاعلات الأكسدة والأرجاع، وهو عبارة عن اسطوانة من الكربون الزجاجي قطرها 3 ملم أو اسطوانة من بلاتين قطرها 2 ملم.
- **مسرى المساعد:** وهو متكون من سلك بلاتين، يكمن دوره في إغلاق الدارة الكهربائية.
- **مسرى المرجعي:** وهو عبارة عن الكتروليد الكالومال المشبع (ECS).

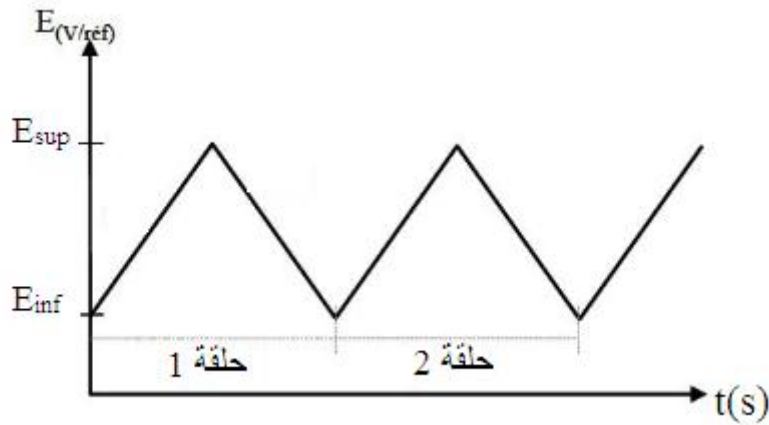
الفولطامبيرومترية مبدأها هو تسجيل التيار الناتج من مسح خطي للكمون المحصور بين قيمتين حديتين  $E_{sup}$  و  $E_{min}$ <sup>[28]</sup>. ويتم معرفة الخصائص الأساسية للتفاعلات الكهروكيميائية التجريبية من خلال منحنى يعبر على العلاقة بين التيار وجهد المسرى، هذا المنحنى يسمى بالفولطامبيروغرام ويعتبر هو الهدف الأساسي الذي يجب الحصول عليه في الفولطامبيرومترية<sup>[29]</sup>.

ان تقنية الفولطامبيرومترية تندرج منها طريقتين مختلفتين من حيث المبدأ وهما طريقة الفولطامبيرومترية الحلقية و طريقة الفولطامبيرومترية الهيدروديناميكية.

## 2.2. دراسة تقنيات الفولطأمبيرومترية

### 1.2.2. طريقة الفولطأمبيرومترية الحلقي

الفولطأمبيرومترية الحلقي هي واحدة من الطرق التحليل الكهروكيميائي، وفيها يطبق فرق الجهد المتغير على مسرى العمل بالنسبة للمسرى المرجعي ويقاس التيار بين مسرى العمل والمسرى المساعد. وفيها يتغير الكمون خطيا بالنسبة للزمن كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (1.2): تطور الكمون بدلالة الزمن في الفولطأمبيرومترية الحلقي.

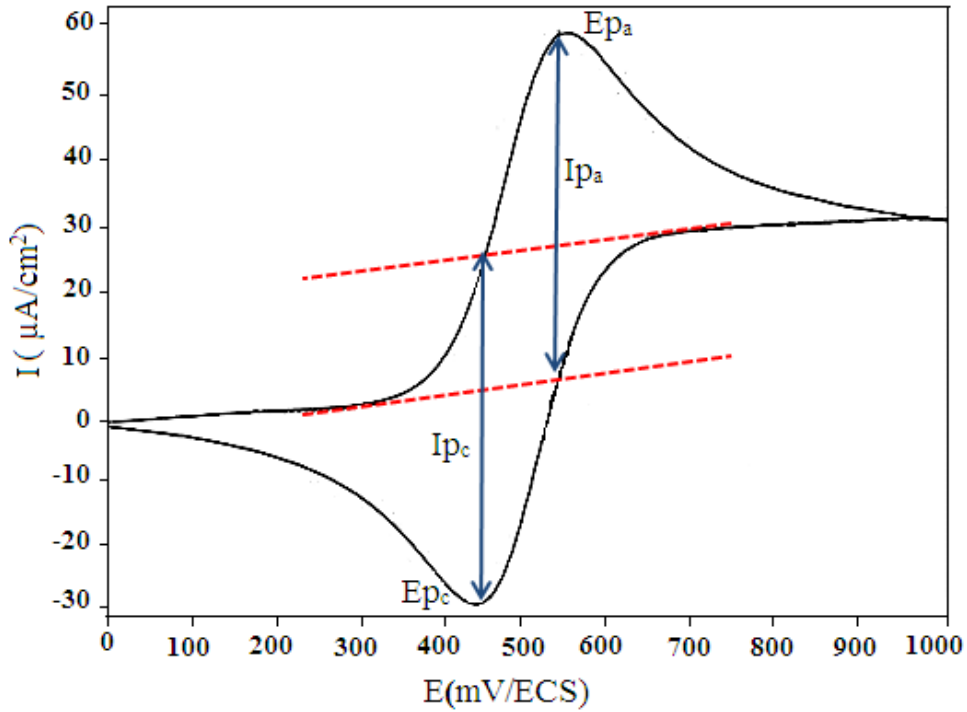
هذه الطريقة تسمح على الخصوص بتحديد الشروط التي ينجز فيها تفاعل الأكسدة أو الإرجاع، وكذا تقدير درجة عكسية جملة (أكسدة - إرجاع) كما تسمح أحيانا بتحديد آلية التفاعل عند المسرى خاصة عندما تشترك تفاعلات كيميائية في نقل الإلكترونات، وكذلك تحديد ثوابت السرعة للتفاعلات الكهروكيميائية السريعة.

يتم مسح فرق الكمونات المصعدية في هذه الطريقة بصورة حلقيّة، فبعد إجراء المسح مثلا باتجاه فرق الكمونات المصعدية، و إنجاز تفاعل أكسدة يعكس اتجاه تغيرات فرق الكمون لإجراء مسح في اتجاه فرق الكمونات المهبطية<sup>[30]</sup>.

ان حركة المركب الكيميائي في الكهروليت المساعد تتم بثلاث ظواهر: ظاهرة الإنتشار، الهجرة الأيونية و ظاهرة الحمل الحراري، حيث أن ظاهرة الانتشار هي المسؤولة الوحيدة عن نقل المواد الفعالة وفيها تكون حركة العناصر الكيميائية عشوائية أو طبيعية وينجم عنها تدرج في التركيز نظرا لاستهلاك أو إنتاج أنواع كيميائية في المناطق المجاورة للمسرى وبذلك يصبح جزء من المحلول القريب من المسرى أقل تركيز من الجزء البعيد عنه. أما الهجرة الأيونية فهي الحركة الناتجة من المجال الكهربائي الذي تولده قوى

التجاذب بين المسرى و أي شاردة لديها شحنة مضادة له، بالإضافة إلى ذلك قد تنتج هذه الظاهرة بسبب قوى التنافر بين الشوارد التي تحمل نفس الشحنة على سطح المسرى<sup>[31]</sup>، ونعرف الحمل الحراري على أنه حركة الجزيئات في المحلول الناجمة عن وجود قوة ميكانيكية ( تحريك المحلول، المسرى الدوار ) أو وجود تدرج في درجة الحرارة أو الكثافة في الكهروليت المساعد<sup>[32]</sup>.

إن المنحنى  $I = f(E)$  المحصل عليه يدعى بالفولطأمبيروغرام (فولطاموغرام) من خصائصه أنه يتميز بنتوء للتيار المهبطي و نتوء للتيار المصعدي، هذه النتوءات يعبر عنها بمقادير تجريبية كما هو موضح في الشكل (2.2):



الشكل (2.2): المقادير الأساسية لمنحنى الفولطأمبيرومتر الحلقى.

$I_{pc}$ : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية على الترتيب.

$E_{pa}$ ،  $E_{pc}$ : كمونات النتوءات المصعدية والمهبطية على الترتيب.

$E_{pa/2}$ ،  $E_{pc/2}$ : كمونات نصف النتوءات المصعدية والمهبطية على الترتيب.

$\Delta E_p$ : التغير في الكمونات بين  $E_{pc}$  و  $E_{pa}$ .

### 1.1.2.2. الخصائص المميزة لمختلف الأنظمة في الفولطا أمبيرومترى الحلقي

حسب نوع الانتقال الالكتروني في التفاعل الكهروكيميائي نميز اثنان من أنظمة جمل التحول:

- التحول الشحني السريع (نظام عكوس)
  - التحول الشحني البطيء (نظام غير عكوس)
- ومن الواضح أن هناك حالة وسطية تدعى بنظام نصف عكوس (نصف سريع).

#### • التحول الشحني السريع (نظام عكوس)

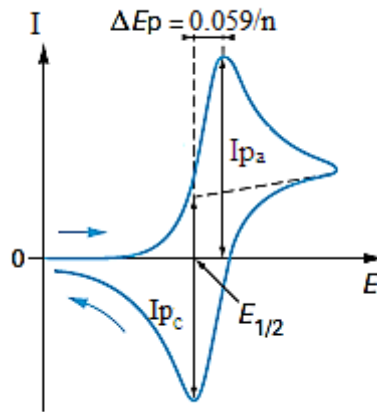
في هذه الحالة الأنواع الكيميائية التي حدثت لها الأكسدة خلال المسح ذهابا يتم ارجاعها في الاتجاه العكسي<sup>[27]</sup>، و يكون الفرق بين كمونات قمم النتوات مستقل عن سرعة المسح<sup>[33]</sup>، وبذلك يكون نظام سريع وعكوس، وأهم القيم المميزة لهذا النظام هي:

✓ الفرق في الجهد بين نتوات الأكسدة والارجاع عند درجة حرارة 25 درجة مئوية تعطى بالعلاقة التالية:

$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} = \frac{0.059}{n}$$

✓ النسبة بين شدة التيار المصعدي وشدة التيار المهبطي هي:  $\left| \frac{i_a}{i_c} \right| = 1$

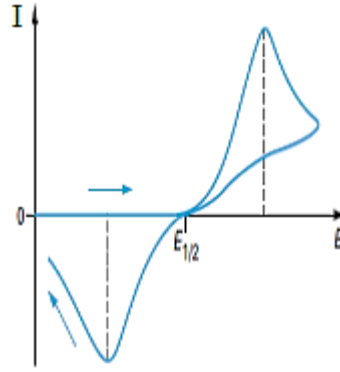
ويتم تمثيل الفولطاموغرام لهذه الحالة كما يلي:



الشكل (3.2): منحني الفولطاموغرام أمبيرومترى الحلقي لنظام سريع (عكوس).

• التحول الشحني البطيء (نظام عكوس)

تكون فيها قيمة  $\Delta E_p$  كبيرة ( $\Delta E_p > 0,059/n$ ) وتتغير بتغير سرعة المسح وهو أيضا يتم فيه أكسدة وارجاع العناصر الكيميائية لنتحصل بذلك على نظام عكوس وبطيء كما هو موضح في الشكل (4.2):

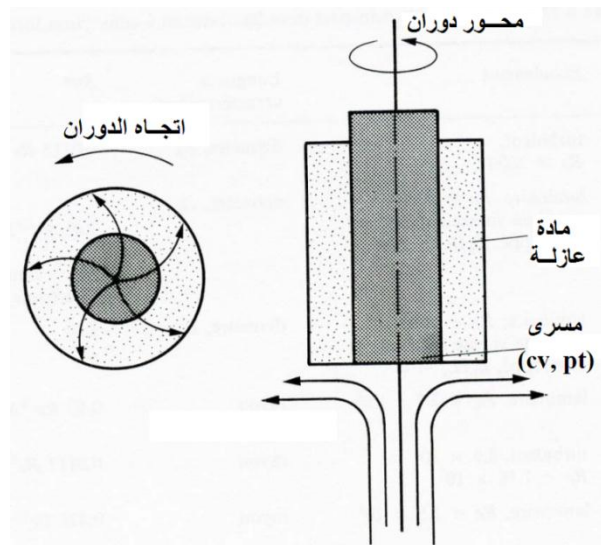


الشكل (4.2): منحى الفولطأمبيرومترى الحلقى لنظام بطيء.

2.2.2. طريقة فولطأمبيرومترى الهيدروديناميكي

يتكون المسرى الدوار من اسطوانة معدنية (بلاطين أو كربون زجاجي) مثبتة في نهاية قضيب عازل، يكون هذا المسرى موصول بدارة كهربائية لقياس شدة التيار واجراء مسح له على المجال المراد دراسة المركبات فيه.

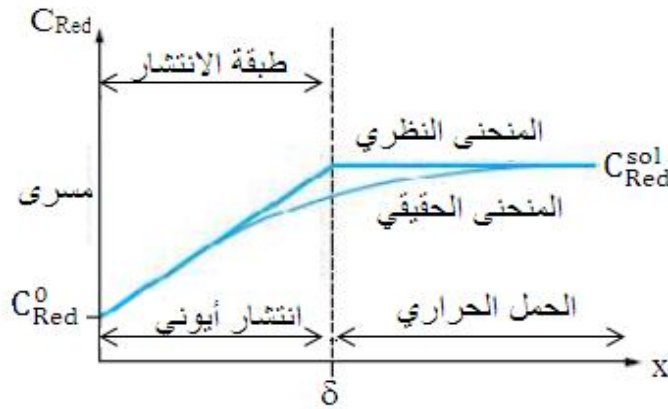
المسرى الدوار متصل بمحرك كهربائي خارجي يسمح له بالدوران بسرعة زاوية  $\omega = 2\pi f$ ، حيث  $f$  يمثل عدد الدورات في الثانية ودورانه يكون بسرعة ثابتة حول محور طولي<sup>[34]</sup> الشكل (5.2):



الشكل (5.2): مخطط توضيحي لتكوين المسرى الدوار.

دوران المسرى يسمح بتجديد مستمر للأنواع الكيميائية على مستوى سطح المسرى ويسمح كذلك بانتقال المادة وانتشارها بأكثر سرعة.

اختيار شروط هندسية وهيدروديناميكية ملائمة (قطر الاسطوانة، سرعات الدوران المرتفعة وإهمال العوامل المتعلقة بالسطح واعتبار ظاهرة الانتشار تحدث فقط للمواد الفعالة كهربائياً وتكون من المحلول نحو سطح المسرى) واستمرار دوران المسرى يحدث على تشكّل حقلين مختلفين داخل المحلول<sup>[35]</sup> كما هو مبين في الشكل (6.2):



الشكل (6.2): المظهر العام للتركيز على المسرى الدوار.

حيث أن:

- الأول: يتم فيه انخفاض الحرارة حتى المسافة  $\delta$  (طبقة الانتشار) من المسرى، وتركيز كل الأنواع الكيميائية متساوٍ ومساوي لتركيزها في المحلول.
- الثاني: يتعلق بالمسرى، ويتم فيه انتقال المادة بالانتشار فقط. سمك طبقة الانتشار يمكن حسابها بحيث تتناسب طردياً مع مقلوب الجذر التربيعي لسرعة دوران المسرى  $\omega$  (tours/s)، وعبارتها تعطى بعلاقة ليفيش (Levich)<sup>[36]</sup> كالآتي:

$$(1.2) \quad \delta = 0,645 \cdot D_{OX}^{1/3} \cdot \gamma^{1/2} \cdot \omega^{1/2}$$

قيمة هذا السمك تعتمد على سرعة دوران المسرى  $\omega$  (tours/s) و اللزوجة الحركية للكهروليت المساعد  $\gamma$  ( $\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )، بالإضافة إلى ذلك تعتمد على معامل الانتشار الذي يعبر عنه بـ  $D_{OX}$  وحدته ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

منحنى شدة التيار بدلالة الكمون للمسرى الدوار المتحصل عليه موضحة في الشكل (7.2) حيث أن عبارة شدة التيار معرفة<sup>[37]</sup> كالتالي:

$$(2.2) \quad I_{lim} = 0,62.n.F.C.D^{2/3} . \omega^{1/2} . \gamma^{-1/6}$$

$I_{lim}$ : شدة التيار الحدي للانتشار.

$n$ : عدد الالكترونات المتبادلة.

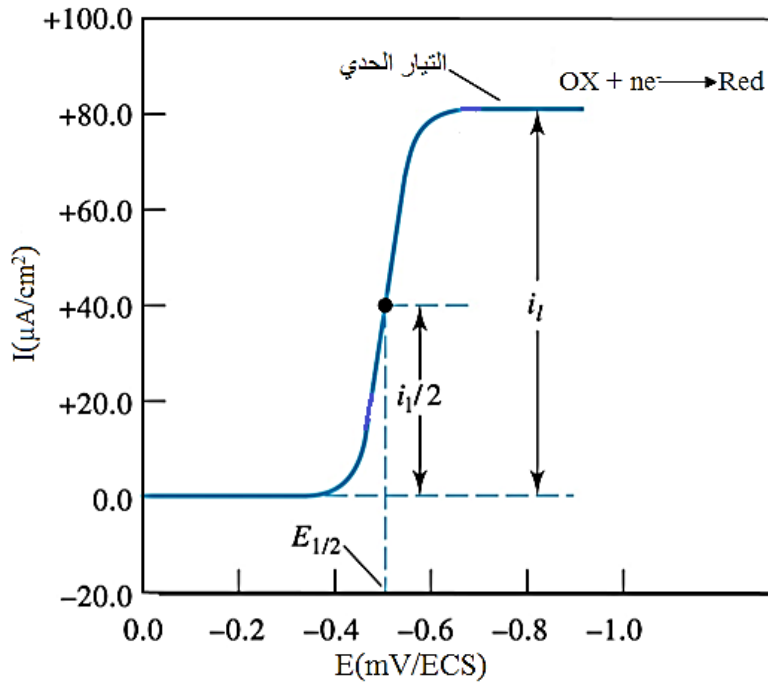
$D$ : معامل الانتشار ( $cm^2/s$ ).

$F$ : ثابت فاراداي.

$C$ : التركيز ( $mol/cm^3$ ).

$\omega$ : السرعة الزاوية للمسرى ( $rad/s$ ).

$\gamma$ : اللزوجة الحركية ( $cm^2/s$ ).



الشكل (7.2): منحنى التيار بدلالة الكمون للمسرى الدوار في حالة نظام سريع.

### 3.2. مجالات استخدام تقنيات الفولطأمبيرومترية

التقنيات الفولطأمبيرومترية متعددة الاستخدامات في مختلف مجالات البحث العلمي وخاصة في مجال الكيمياء الكهربائية وتفاعلاتها و من بين استخداماتها [38] [39].

- ✓ البحث عن المواد المقاومة للصدأ (التآكل يكون نتيجة لسلسلة من التفاعلات الكهربائية و الكيميائية)
- ✓ إنتاج انواع جديدة من البطاريات التي يمكنها تخزين كميات كبيرة من الطاقة.
- ✓ التحليل الكمي لآثار المعادن مثل الذهب من أكسدة وارجاع هذه المواد الكيميائية .
- ✓ استخدمت مؤخرا في تقدير فعالية المواد المضادة للأكسدة، وذلك لما تملكه هذه الأخيرة من أهمية بالغة في المجال الحيوي، وعلى ضوء ذلك نتطرق للتعريف بها ومعرفة دورها.

#### 1.3.2. تقدير الفعالية المضادة للأكسدة

وهي عبارة عن قياس لقدرة المستخلص أو المركب في تثبيط الجذر الحر أو توقيف عملية الأكسدة [40]، وقد وضعت في الآونة الأخيرة العديد من الطرق التحليلية لقياس قدرة مضادات الأكسدة الكلية من المواد الغذائية والمشروبات وغيرها، هذه الطرق تختلف في آلية توليد مختلف انواع الجذور و الجزيئات المستهدفة وهي الطرق التي يتم بها قياس المنتجات المدروسة [41]، [42]، [43]، [44].

من بين هذه الطرق التحليلية تقنية التحليل الطيفي، تقنية الكروماتوغرافيا، و طريقة الفولطأمبيرومترية، حيث أقترحت هذه الأخيرة لتقدير فعالية المواد المضادة للأكسدة من طرف الباحث Korotkova [45] [46] وهي تعتبر من أنسب وأحسن الطرق التحليلية لتمييزها بالدقة والمصدقية في العمل وكذا الحساسية العالية وانخفاض تكاليفها و في هذه الدراسة قد تم استخدام تقنية الفولطأمبيرومترية الحلقية وهي الأكثر استخداما على نطاق واسع.

#### 1.1.3.2. تقدير فعالية المواد المضادة للأكسدة بتقنية الفولطأمبيرومترية الحلقية

الفولطأمبيرومترية الحلقية هي طريقة من طرق القياس الكهروكيميائي، وهي تقنية مختصة لدراسة المادة المحللة كفيها و لدراسة عكسية التفاعل الحاصل عند قطب العمل ، وقد استخدمت في تقييم القدرة الكلية لمضادات الأكسدة [47].

إن تحليل الفولطأمبيرومترية ذو حساسية عالية لتقدير فعالية المواد المضادة للأكسدة [47] ويعتمد في ذلك على قطب عمل الكربون الزجاجي.

فاعلية مضادات الأكسدة تكمن في أنها عوامل مرجعة تميل إلى التأكسد بسهولة على الأقطاب الخاملة، هذا ما جعلها تكون محل دراسات كهروكيميائية مكنت من استنتاج علاقة مهمة بين السلوك الكهروكيميائي و القدرة الإرجاعية [48].

المعلومات التي يمكن استخلاصها من المنحنى الفولطأمبيرومترى الحلقي للمركب المدروس يتم مقارنتها بمركب آخر كحمض الغاليك أو الأسكروبيك حيث يلعب دور المركب القياسي الذي يفضلته اغلب الباحثين و الذي منه يمكن استخلاص القدرة الإرجاعية المكافئة [49].

### 2.1.3.2. المواد المضادة للأكسدة:

كثيرا ما نسمع مصطلح المواد المضادة للأكسدة، ولكن الكثيرين منا لا يعلم بالضبط ماهي المواد المضادة للأكسدة أو السبب في أنها مهمة. ولذلك نتطرق إلى التعريف بهذه المواد بما في ذلك تصنيفها وأين يكمن دورها.

#### أ. تعريفها

المواد المضادة للأكسدة أو ما يطلق عليها أحيانا بمثبطات الجذور الحرة هي مركبات كيميائية تتواجد بكثرة في الأطعمة النباتية.

كلمة (مضاد للأكسدة): يقصد بها منع التأكسد، وعمليات الأكسدة تحدث عند تواجد الكثير من الجذور الحرة في الجسم الكائن الحي [50]. تحت تأثير الأكسجين المتواجد في الغلاف الجوي أو أنواع الأكسجين التفاعلية [51].

هذه المضادات قادرة على منع أو إعاقة أكسدة المركبات الأخرى حتى ولو كانت بتراكيز قليلة، حيث تقوم بتقديم إلكترون إلى الجذور الحرة وتتأكسد بدورها إلى جذور حرة ضعيفة غير سامة لأنها غير فعالة [52].

#### ب. دور مضادات الأكسدة

المواد المضادة للأكسدة تشارك في آلية الدفاع عن الكائن الحي ضد الأمراض المرتبطة بالهجوم من طرف الجذور الحرة [51] ، و تساهم في التخفيف أو الوقاية من الأمراض التي تصيب الإنسان كتصلب الشرايين والتهاب المفاصل والأضرار الناشئة عن إعادة التروية للنسج وضرر الجملة العصبية المركزية والتهاب المعدة والسرطان والإيدز [52].

مضادات الأكسدة هي عبارة عن مواد مانحة لذرات الهيدروجين<sup>[53][54]</sup>، أو أنها تتحد مع الجذر وتحوله إلى مركب مستقر كما هو موضح في الآلية التالية:



الدور الاساسي لمضادات الأكسدة كسر سلسلة التفاعلات الجذرية الناتجة عن الأكسدة وتصنف مضادات الأكسدة من حيث مصادرها إلى الطبيعية (الداخلية) والمصنعة (الخارجية).

#### ● مضادات الأكسدة المصنعة

تعتبر عنصر أساسي يجب إضافته للأطعمة المعلبة للتقليل من إفسادها إلى أقصى حد وذلك لتأكسدها قبل غيرها منها (BHA) butylhydroxyanisole، (BHT) butylhydroxytoluene هذه المركبات واسعة الاستعمال في الصناعة الغذائية، لأنها فعالة وقليلة التكلفة بالمقارنة مع مضادات الأكسدة الطبيعية<sup>[51]</sup> وغير سامة، و لكن لها أضرار جانبية على المدى البعيد لذلك تم التخلي عن أغلبها في دول الاتحاد الأوروبي مؤخرًا<sup>[55]</sup>.

#### ● مضادات الأكسدة الطبيعية

عند الحالة الفسيولوجية العادية فإن تركيز الجذور الحرة مثل  $\text{O}_2^{\bullet\bullet}$ ،  $\text{HOO}^\bullet$ ،  $\text{HO}^\bullet$ ، يكون مراقب من طرف الخلايا التي تستعمل العديد من الاستراتيجيات المضادة للأكسدة<sup>[56]</sup>، و تستهلك طاقة كبيرة من أجل مراقبة مستوى تفاعلات الأكسجين، باستعمال وسائل دفاع طبيعية ذاتية داخلية مثل إنزيمات، وعوامل مضادة للأكسدة والتي تستخرج من الغذاء (مضادات خارجية) كالفيتامين C (Acide ascorbique) الفيتامين Q (ubiquinone)، فتشكل هذه المركبات فخ للجذور الحرة وتقتنص الإلكترونات الحرة و تحولها إلى مركبات ثابتة<sup>[57]</sup>. وبذلك فإن مضادات الأكسدة تستطيع أن تعدل أو تصلح الإتلاف الذي سببته الجذور الحرة.

## 3.1.3.2. الجذور الحرة

## تعريفها

الجذور الحرة هي أصناف كيميائية ذرية أو جزيئية متعادلة أو مشحونة بشحنة سالبة أو موجبة تحتوي في تركيبها الالكتروني على الكترون واحد غير مزدوج أو أكثر.

تتولد الجذور الحرة خلال التفاعلات الكيميائية كمركبات وسطية شديدة الفعالية وتنتهي بنهايتها، وهذه الجذور أنواع فمنها التي تحتوي على الكترون منفرد واحد ومتعادل الشحنة ويطلق عليها بالأحادية (الأولية) مثل ذرات الهيدروجين ( $\text{H}^\bullet$ ) والنيتروجين ( $\text{N}^\bullet$ ) وجذور الميثيل ( $\text{C}^\bullet\text{H}_3$ ) ومنها الثنائية (الثانوية) التي تحتوي على الكترونين أو أكثر غير مزدوج ومتعادل الشحنة مثل ذرة الأكسجين (O) وجذور الميثيلين ( $\text{C}^\bullet\text{H}_2$ )، وتكون هذه الجذور أشد فاعلية وأقل عمرا من جذور النوع الأول أما الجذور الحرة موجبة وسالبة الشحنة فهي جذور شديدة الفعالية وذات أعمار قصيرة جدا مثل:  $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ ،  $\text{NH}_3^{+\bullet}$ ،  $\text{I}^{+\bullet}$  [58].

الجزء العاشر

# الفصل الثالث

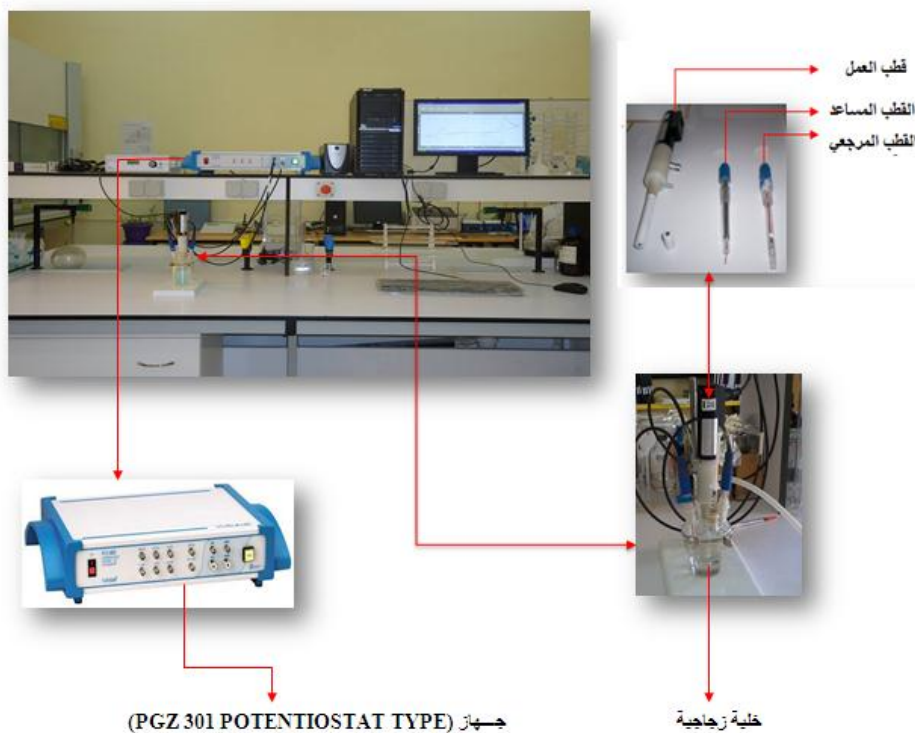
دراسة كهروكيميائية لتحمير

بعض معطيات الألبيرات الفيروسينية

### 3. دراسة كهروكيميائية لتحديد بعض معطيات الأميدات الفيروسيينية

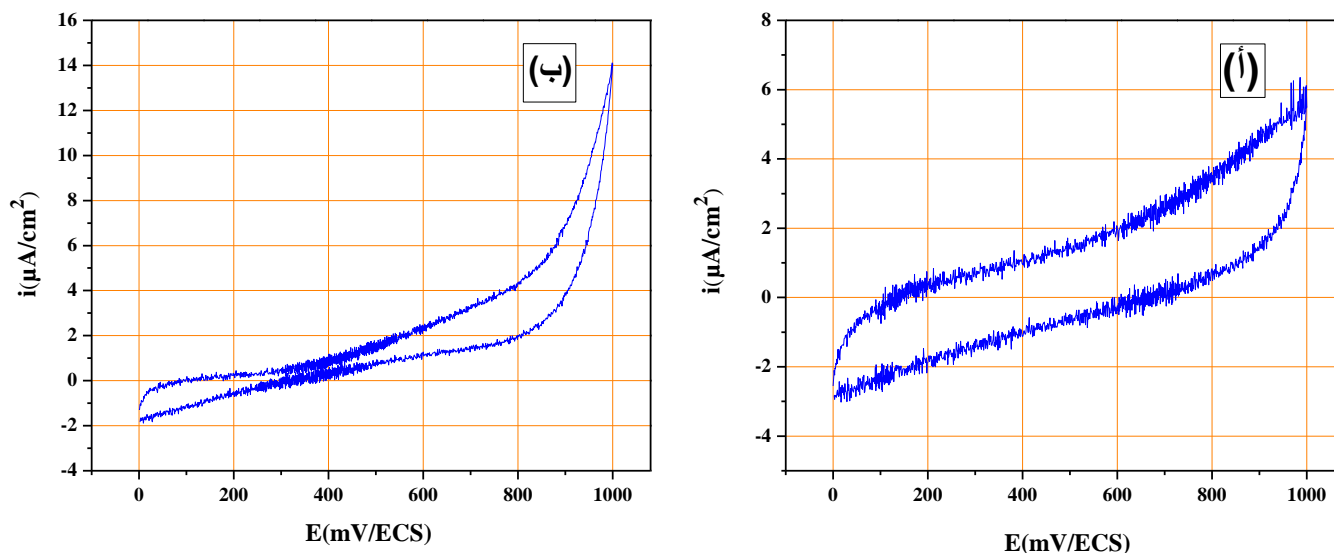
قصد دراسة وتحديد السلوك الكهروكيميائي للأميدات الفيروسيينية أجريت على هذه الأخيرة تقنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية والخطية (مسرى الثابت، مسرى الدوار) باستعمال الجهاز (VOLTALAP 40 230 V) (PGZ 301 POTENTIOSTAT TYPE) حيث تتم معالجة المعطيات بواسطة برنامج VoltaMaster4 ويكون الجهاز المستعمل متصل بخلية زجاجية وبها غطاء يحتوي على خمس ثقوب، ثلاثة تسمح بدخول المساري (العمل، المرجعي، المساعد) والرابع يتيح دخول وتزويد الوسط داخل الخلية بالآزوت وبدوره يعمل على نزع غاز الأكسجين الذي يكون نشط كهربائياً، والثقب الخامس خاص بإضافة المواد.

هذا العمل أنجز بمخبر ترقيية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة حمه لخضر - الوادي، حيث تم فيه دراسة السلوك الكهروكيميائي للأميدات الفيروسيينية في وسط مائي والمتمثل في 20 ml من الإيثانول (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) مع وجود 5 ml من محلول حمض الكبريت (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ذو تركيز 10<sup>-1</sup> M والذي هو عبارة عن كهروليت مساعد يجعل هذا الوسط ناقل للكهرباء.



الشكل (1.3): تركيب تجريبي يوضح المكونات الأساسية لجهاز (VOLTALAB 40، PGZ 301).

قبل مباشرة الدراسة الكهروكيميائية للأميدات الفيروسيوية، قمنا بتحديد مجال فعالية الكهروليت المساعد مع المذيب حيث حدد المجال من 0 إلى 1000 mV/ECS بسرعة مسح مقدرة بـ 100 mV/s وذلك فوق مسرى الكربون الزجاجي و البلاتين كما هو موضح في الشكل (2.3):



الشكل (2.3): المنحنى الفولطأمبيرومترية الحلقي للكهروليت المساعد المسجل في مجال من 0 إلى 1000 mV/ECS بسرعة مسح 100 mV/s. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

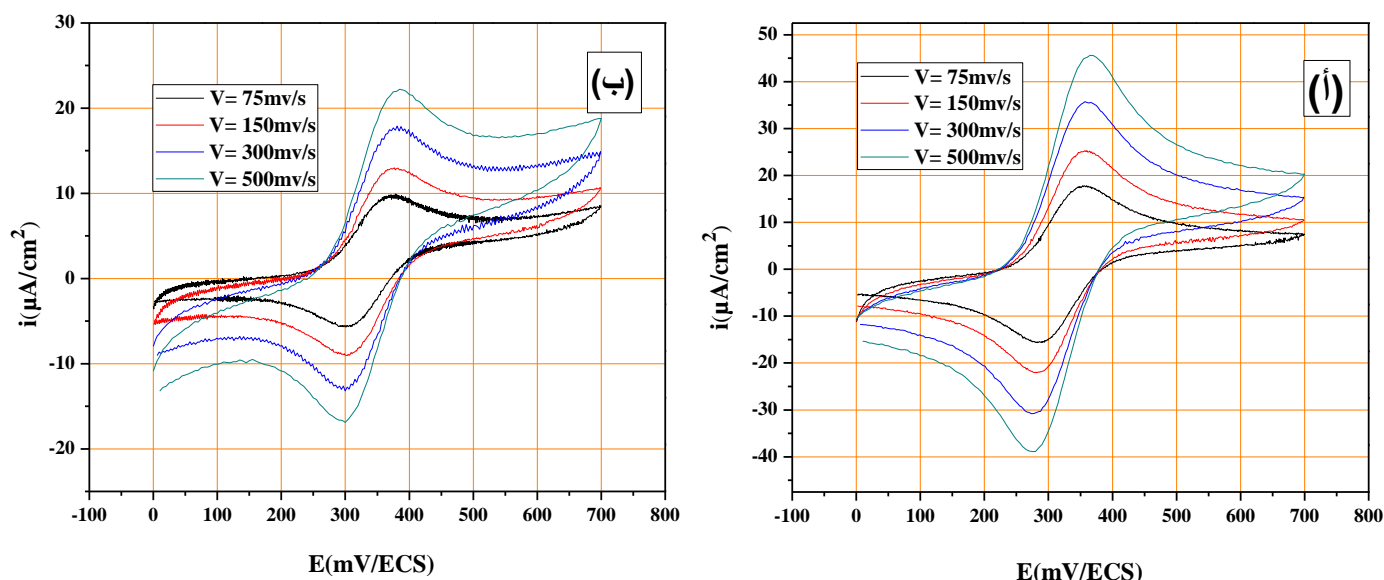
بينت المنحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقي المتحصل عليها في الشكل (2.3) قيمة شدة التيار العظمى المصعدية فوق مسرى الكربون الزجاجي من رتبة  $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  في كمن قدره 1000mV/ECS والمهبطية تقدر بـ  $-3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  في كمن 0 mV/ECS، أما على مستوى مسرى البلاتين فقيمة شدة التيار العظمى المصعدية والمهبطية من رتبة  $14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  و  $-2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  في كمن قدره 1000mV/ECS و 0 mV/ECS على الترتيب؛ هذه القيم تدل على عدم وجود أي عناصر فعالة كهربائياً.

### 1.3. السلوك الكهروكيميائي للفيروسان

تم إجراء الدراسة الكهروكيميائية لمركب الفيروسان بتركيز  $2.10^{-3} \text{ M}$  في وسط مائي (20 مل ايثانول + 5 مل محلول حمض الكبريت) وذلك بتطبيق طريقة الفولطأمبيرومترية الحلقي باستعمال المسرى الثابت وكذلك الطريقة الهيدروديناميكية بواسطة المسرى الدوار مع التغيير في طبيعة المسرى (الكربون الزجاجي، البلاتين).

## 1.1.3. الدراسة على المسرى الثابت (الكربون الزجاجي و البلاتين )

تم الحصول على منحني الفولطأمبيرومترى الحلقي لمركب الفيروسان فوق مسرى البلاتين والكربون الزجاجي في مجال فرق الكمون المحصور ما بين 0 إلى 700 mV/ECS بسرعات مسح مختلفة (500، 300، 150، 75 mV/s) كما هو موضح في الشكل (3.3):




الشكل (3.3): منحنيات الفولطأمبيرومترى الحلقي للفيروسان المسجلة من 0 إلى 700 mV/ECS عند سرعات مسح مختلفة (500، 300، 150، 75 mV/s). (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

من خلال المنحنيات الموضحة في الشكل (3.3) المحققة في الشروط التجريبية المذكورة أعلاه يتضح جليا عكسية النظام على مستوى المسريين (نظام عكوس).

في الجدول (1.3) سجلنا قيم الوسائط الكهروكيميائية انطلاقا من منحنيات الفولطأمبيرومترى الحلقي للفيروسان عند سرعات مسح مختلفة كما يلي:

**الجدول (1.3):** وسائط كهروكيميائية لمركب الفيروسان عند سرعات مسح مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين.

$\frac{ I_{pa} }{ I_{pc} }$	$E_{1/2}$ (mV)	Epa-Epc (mV)	Epc (mV)	Epa (mV)	Ipc ( $\mu A/cm^2$ )	Ipa ( $\mu A/cm^2$ )	$\nu$ (mV/s)	طبيعة المسرى	المركب
0,944	322,45	64,5	290,2	354,7	-16,475	15,568	75	كربون الزجاجي	
1,017	319,5	69	285	354	-22,53	22,93	150		
0,983	318	78	279	357	-32,632	32,081	300		
0,991	320	90	275	365	-41,596	41,244	500		
0,972	336,35	62,3	305,2	367,5	-8,287	8,061	75	بلاتين	
1,001	338,6	67,5	304,5	372	-11,138	11,158	150		
1,014	339	72	303	375	-15,009	15,22	300		
1,001	340	80	300	380	-18,493	18,515	500		

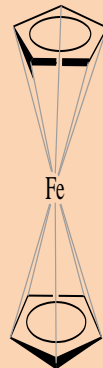
من خلال النتائج الموضحة في الجدول (1.3) نلاحظ أن التناقص في سرعة المسح يوافق تناقص في شدة التيار على مستوى المسريين؛ حيث أن قيم شدة التيار على مستوى مسرى الكربون الزجاجي أكبر منها على مسرى البلاتين على عكس قيم فرق الجهد فتتم الأكسدة والارجاع على مسرى البلاتين عند فرق جهد أكثر منه على مسرى الكربون الزجاجي.

كما لاحظنا أن قيم النسبة  $\frac{|I_{pa}|}{|I_{pc}|}$  قريبة جدا أو مساوية لـ 1 وهذا ما يدل على أن الطبيعة الكهروكيميائية أحادية التبادل الالكتروني مما يؤكد على أن الثنائية المدروسة فيروسان/فيروسيينوم تمثل نظام سريع وعكوس .

يجدر الإشارة بأن قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الأكسدة والارجاع ( $\Delta E_p$ ) المحسوبة للفيروسان تفوق القيمة المثالية 59 mV وهذه الزيادة في قيمة  $\Delta E_p$  قد تعود إلى المقاومة غير مستقرة للمحلول و الحركة البطيئة لنقل الالكترونات.

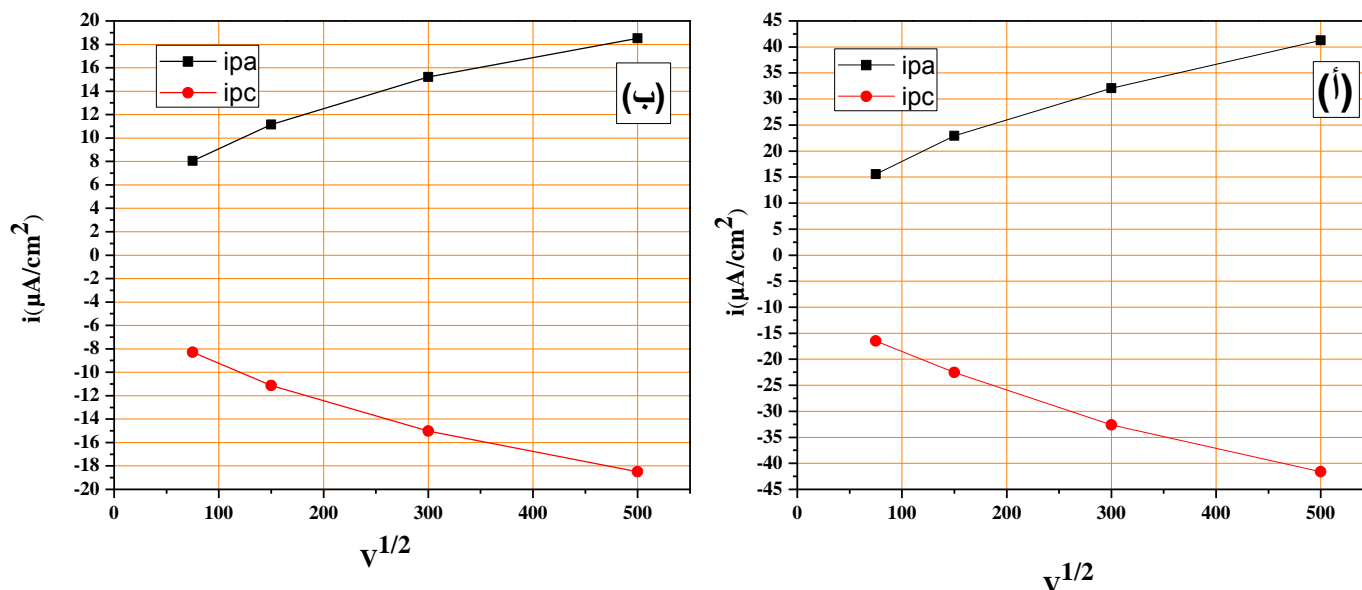
من أجل تحديد آلية التفاعل الحاصلة على مستوى سطح المسرى (الكربون الزجاجي والبلاطين) قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار لكل نتوء بدلالة سرعة المسح كما هو موضح في الجدول (2.3):

الجدول (2.3): تغيرات شدة التيار المصعدي و المهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح لمركب الفيروسان.

المركب	طبيعة المسرى	$v$ mV/s	$\sqrt{v}$	$I_{pa}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$I_{pc}$ ( $\mu A/cm^2$ )
	كربون زجاجي	75	8,660254	15,568	-16,475
		150	12,24745	22,93	-22,53
		300	17,32051	32,081	-32,632
		500	22,36068	41,244	-41,596
	بلاطين	75	8,660254	8,061	-8,287
		150	12,24745	11,158	-11,138
		300	17,32051	15,22	-15,009
		500	22,36068	18,515	-18,493

انطلاقاً من النتائج المدونة في الجدول (2.3) قمنا برسم منحنيات خطية  $I_p = f(\sqrt{v})$  موضحة في

الشكل (4.3) حيث تسمح لنا باستنتاج تفاعلات التحول الشحني على مستوى سطح كل مسرى



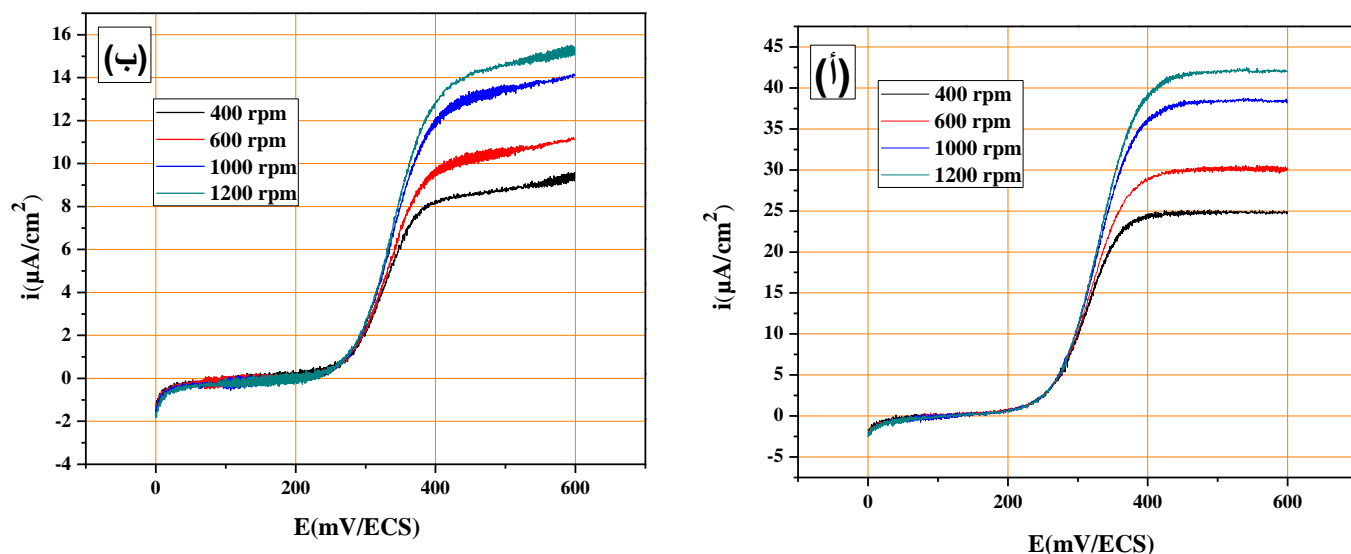
الشكل (4.3): التمثيل البياني لتغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة سرعة المسح للفيروسان.

(أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

نلاحظ من خلال الشكل أن  $I_p = f(\sqrt{v})$  عبارة عن خط مستقيم في كل من المسريين (الكربون الزجاجي والبلاتين) ومنه نستنتج أن ظاهرة الانتشار هي المسؤولة عن نقل الشحنة.

### 2.1.3. الدراسة على المسرى الدوار (الكربون الزجاجي والبلاتين)

دراسة منحنيات الأكسدة للفيروسان وذلك باستعمال المسرى الدوار الذي يبدأ يعتمد على دوران اسطوانة حول محور تناظرها بسرعة زاوية ، حيث تمت هذه الدراسة الكهروكيميائية في مجال فرق الكمون ما بين 0 إلى 600 mV/ECS بسرعة مسح مساوية لـ 50 mV/s مع تطبيق سرعات دوران لمسرى العمل مختلفة مقدرة بـ ( 400 ، 600 ، 1000 ، 1200 ) وبذلك تم الحصول على المنحنيات التالية فوق مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين كما هو موضح في الشكل:



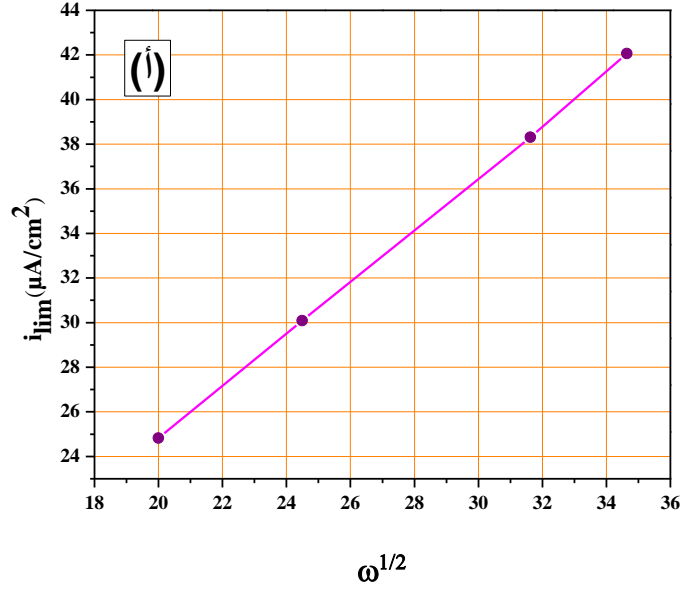
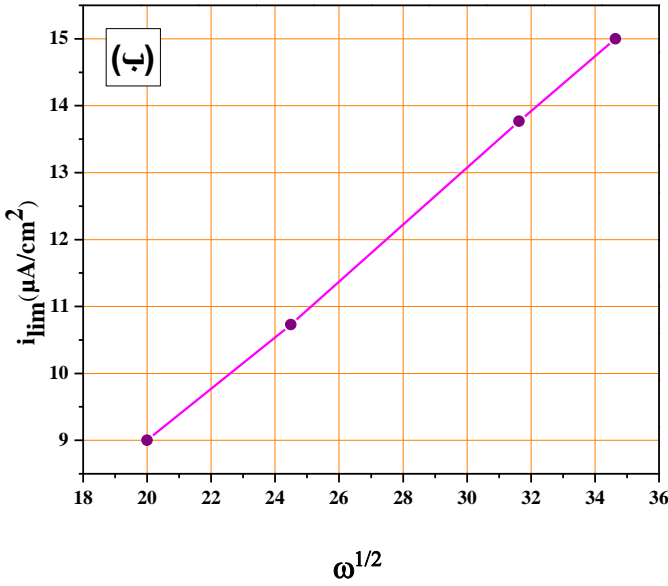
الشكل (5.3): منحنيات الأكسدة لمركب الفيروسان على المسرى الدوران المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS عند سرعات الدوران (400، 600، 1000، 1200 rpm). (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

من خلال منحنيات الأكسدة للفيروسان نستخرج قيمة شدة التيار الحدي للانتشار ( $I_{lim}$ )، شدة التيار لنصف النتوء ( $I_{p/2}$ ) و كمون نصف نتوء ( $E_{1/2}$ ) في سرعات مختلفة لدوران مسرى العمل كما هي موضحة في الجدول التالي:

الجدول (3.3): وسائط كهروكيميائية متحصل عليها انطلاقا من منحنيات الأكسدة للفيروسان في سرعات دوران مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين.

$E_{1/2}$	$I_{p/2}$	$I_{lim}$	$\sqrt{\omega}$	$\omega$	طبيعة المسرى	المركب
311,1	12,41	24,82	20	400	كربون زجاجي	
319	15,045	30,09	24,494	600		
325,8	19,155	38,31	31,622	1000		
329,2	21,03	42,06	34,641	1200		
328,8	4,5	9	20	400	بلاتين	
335,6	5,365	10,73	24,494	600		
340,3	6,885	13,77	31,622	1000		
343,1	7,5	15	34,641	1200		

ندرج الجدول (3.3) في منحنى بياني لشدة التيار الحدي للانتشار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل في كل من البلاطين والكربون الزجاجي كآلاتي:



الشكل (6.3): التمثيل البياني لتغير شدة التيار الحدي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل.

(أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاطين.

من خلال المنحنى البياني في الجدول نجد بأن هناك علاقة طردية بين شدة التيار الحدي والجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل بحيث كلما زادت سرعة دوران هذا المسرى تزداد شدة التيار الحدي للانتشار وهذا ما يؤدي الى تسارع النظام، اضافة إلى ذلك فإن كمون نصف النتوء مستقل تماما على سرعة دوران مسرى العمل، وهذا ما يعني أن الثنائية فيروسان/فيروسيونيوم تمثل نظام عكوس.

### 3.1.3 حساب معامل الانتشار

إن ظاهرة الانتشار هي المسؤولة الوحيدة عن انتقال الشحنة في المحلول ونظرا لأهمية هذه الظاهرة أجرينا في هذه الدراسة حساب لمعامل الانتشار (D) وسمك طبقة الانتشار ( $\delta$ ) للمركب المدروس؛ حيث تم حساب هذا الأخير باستخدام علاقة ليفيش (Levich) التالية:

$$(1.3) \quad \delta = 0.645 D_{ox}^{1/3} \gamma^{1/2} \omega^{-1/2}$$

حيث:

$D_{OX}$ : هو معامل الانتشار للمؤكسد ويعبر عنه بـ  $(cm^2/s)$ .

$\omega$ : سرعة دوران مسرى العمل  $(rad/s)$ .

$\gamma$ : اللزوجة الحركية للمحلول بـ  $(cm^2/s)$ .

- يتم حساب معامل الانتشار بالعلاقة التالية:

$$(2.3) \quad D^{2/3} = \frac{P \cdot 1.61 \cdot \gamma^{1/6}}{nFSC\sqrt{2\pi}}$$

P هي عبارة عن قيمة ميل المنحنى تحسب بالعلاقة التالية:

$$(3.3) \quad P = \frac{i}{\omega^{1/2}}$$

ومن ناحية أخرى التعبير عن شدة التيار الحدي تعطى كالاتي:

$$(4.3) \quad i = \frac{nFSDC}{\delta}$$

حيث:

n: عدد الالكترونات.

F: ثابت فاراداي.

S: مساحة سطح مسرى العمل  $(cm^2)$ .

D: معامل الانتشار  $(cm^2 \cdot s^{-1})$ .

C: التركيز  $(mol/cm^3)$ .

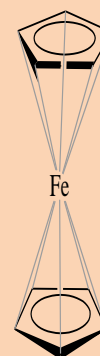
**ملاحظة**

بناء على دراسة سابقة أجريت من قبل أحمودة، ك.<sup>[59]</sup> بينت أن اللزوجة الحركية للوسط ليس لها أثر معتبر على معاملات الانتشار للأزواج المدروسة وعلى أساس ذلك نأخذ قيمة اللزوجة الحركية الخاصة بالإيثانول  $(1,51 \cdot 10^{-6} cm^2/s)$  لتواجهه بنسبة أكبر في المحلول.

في الجدول الموالي ندرج القيم المحسوبة لمعامل الانتشار وسمك طبقة الانتشار :

الجدول (4.3): قيم معامل الانتشار وطبقة الانتشار محسوبة انطلاقا من معادلة ليفيش (Levich) لمركب الفيروسان.

المركب	طبيعة المسرى	$\omega(\text{rad/s})$	$i_{lim}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$D (10^{-8})$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$\delta$ (nm)
الكربون الزجاجي		400	24,82	6,36000	516,59
		600	30,09	6,26353	419,67
		1000	38,31	6,13434	322,85
		1200	42,06	6,15485	295,04
البلاتين		400	9	1,38873	312,66
		600	10,73	1,33378	251,90
		1000	13,77	1,32190	194,55
		1200	15	1,31084	177,11



نلاحظ من خلال النتائج المدونة في الجدول (4.3) أن قيم معامل الانتشار لمركب الفيروسان متساوية تقريبا عند نفس مسرى العمل بينما عند التغيير في طبيعة المسرى فيكون هناك فرق كبير بين قيم المسريين؛ فعلى مستوى سطح مسرى الكربون الزجاجي القيم المحسوبة أكثر منها على مستوى سطح مسرى البلاتين.

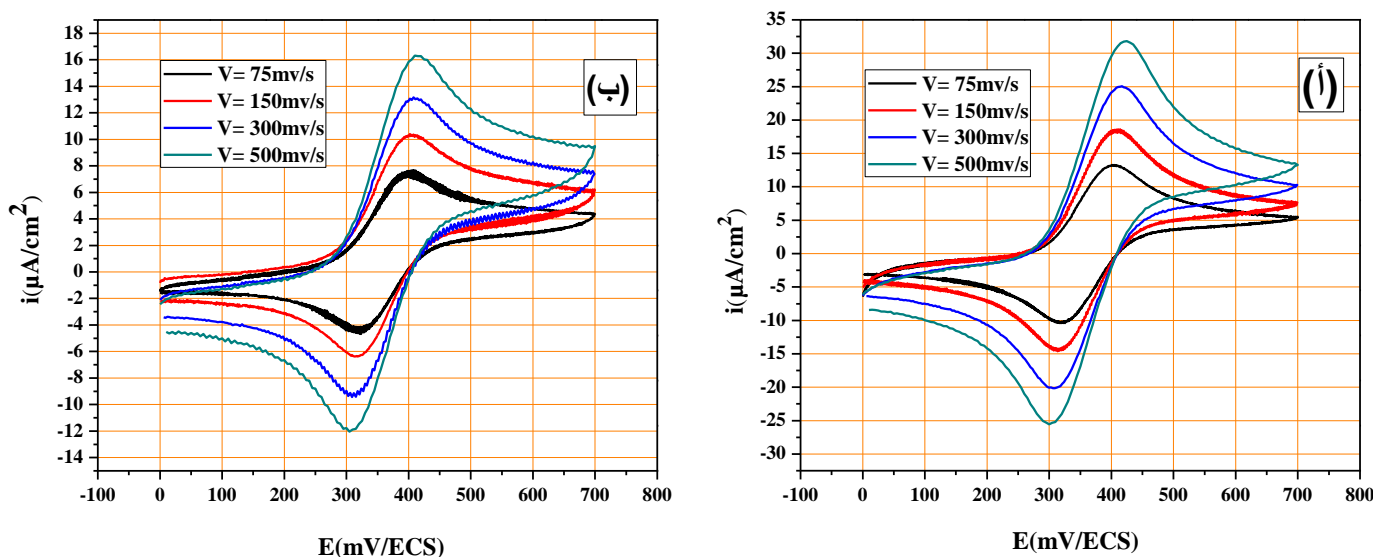
### 2.3. الدراسة الكهروكيميائية للمشتقات N- فيروسينيل مثيل-N- فينيل ألساناميد

قمنا بدراسة السلوك الكهروكيميائي للمشتقات N- فيروسينيل مثيل-N- فينيل ألساناميد بتركيز  $2.10^{-3} \text{ M}$  وذلك بتطبيق طريقة الفولطأمبيرومترية الحلقية (مسرى الثابت) والطريقة الهيدروديناميكية (المسرى الدوار) في وسط مائي ويحتوي هذا الوسط على مزيج من 20 ml من الايثانول مع وجود 5 ml من محلول حمض الكبريت الذي يعتبر ككهروليت مساعد.

### 1.2.3. السلوك الكهروكيميائي لـ N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد

#### 1.1.2.3. الدراسة على المسرى الثابت ( الكربون الزجاجي والبلاتين )

دراسة منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية لهذا المركب على مسرى الكربون الزجاجي وكذلك البلاتين في مجال فرق الكمون محصور ما بين 0 إلى 700 mV/ECS بتطبيق سرعات مسح مختلفة (75، 150، 300، 500 mV/s)، المنحنيات المتحصل عليها موضحة في الشكل الآتي:



الشكل (7.3): منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية لـ N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد عند سرعات مسح مختلفة (75، 150، 300، 500 mV/s). (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

نلاحظ من الشكل العام أن منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية تحافظ على شكلها الهندسي في مختلف السرعات المدروسة بحيث يجدر الإشارة إلى أن هناك نتوئين في كل حالة نتوء مصعدي والآخر مهبطي ينسب على التوالي لعملية الأكسدة ثم الارجاع، وشدة التيار لكل نتوء تتناقص بتناقص سرعة المسح مع المحافظة على عكوسية النظام.

قيم النتائج المستخرجة انطلاقاً من منحنيات الفولطا أمبيرومترية الحلقي ملخصة في الجدول (5.3) كما يلي:  
 الجدول (5.3): وسائط كهروكيميائية للمشتق N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد عند سرعات مسح مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين.

$\left  \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right $	$E_{1/2}$ (mV)	$E_{pa}-E_{pc}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$E_{pa}$ (mV)	$I_{pc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$I_{pa}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\nu$ (mV/s)	طبيعة المسرى
0,995	361,1	78,8	321,7	400,5	-12,128	12,072	75	كربون زجاجي
0,997	361,5	89,5	316,5	406,5	-17,99	17,938	150	
1,0001	361,5	105	309	414	-24,208	24,212	300	
0,985	362,5	115	305	420	-30,693	30,256	500	
1,051	360,75	76,5	322,5	399	-5,676	5,971	75	بلاتين
1,004	360	84	318	402	-8,695	8,732	150	
0,964	358,5	93	312	405	-11,473	11,065	300	
0,99	362,5	95	315	410	-13,589	13,463	500	

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (5.3) نلاحظ أن قيم شدة التيار على مستوى مسرى الكربون الزجاجي أكبر منها على مسرى البلاتين.

كما لاحظنا أن قيم النسبة  $\left| \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right|$  قريبة جداً أو مساوية لـ 1 ومنه نستنتج أن الطبيعة الكهروكيميائية للمشتق N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد أنها أحادية التبادل الالكتروني مما يؤكد على أنه يمثل نظام سريع وعكوس .

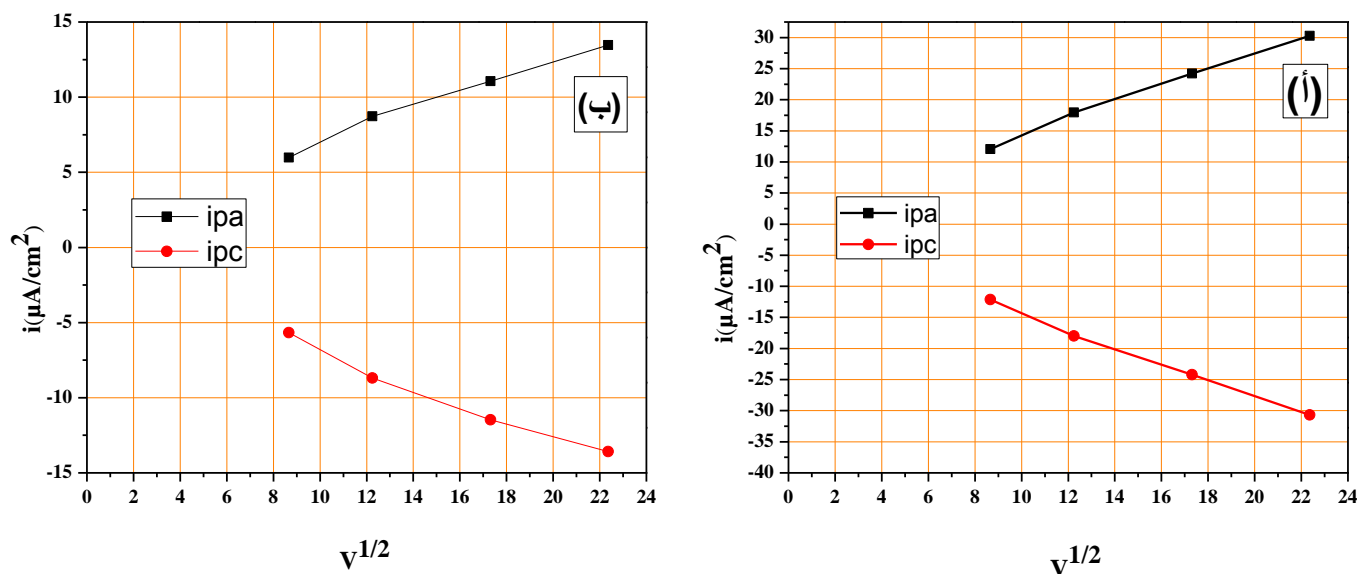
بالإضافة إلى ذلك فإن قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الأكسدة والارجاع ( $\Delta E_p$ ) المحسوبة لهذا المركب المدروس تفوق القيمة المثالية 59 mV وهذه الزيادة في قيمة  $\Delta E_p$  قد تعود إلى المقاومة غير متوازنة للمحلول و الحركة البطيئة لنقل الالكترونات.

لمعرفة الظاهرة المسؤولة عن انتقال الشحنة و آلية التفاعل الحاصلة على مستوى سطح المسرى (الكربون الزجاجي والبلاطين) قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار لكل نتوء بدلالة سرعة المسح كما هو موضح في الجدول (6.3):

الجدول (6.3): تغيرات شدة التيار المصعدي و المهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح للمشتق N- فيروسينيل مثل- N- فينيل ايثاناميد.

طبيعة المسرى	$v$ mV/s	$\sqrt{v}$	$I_{pa}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$I_{pc}$ ( $\mu A/cm^2$ )
كربون زجاجي	75	8,660254	12,072	-12,128
	150	12,24745	17,938	-17,99
	300	17,32051	24,212	-24,208
	500	22,36068	30,256	-30,693
بلاطين	75	8,660254	5,971	-5,676
	150	12,24745	8,732	-8,695
	300	17,32051	11,065	-11,473
	500	22,36068	13,463	-13,589

انطلاقاً من النتائج المدونة في الجدول (6.3) قمنا برسم منحنيات خطية  $I_p = f(\sqrt{v})$  كما هي موضحة في الشكل (8.3):

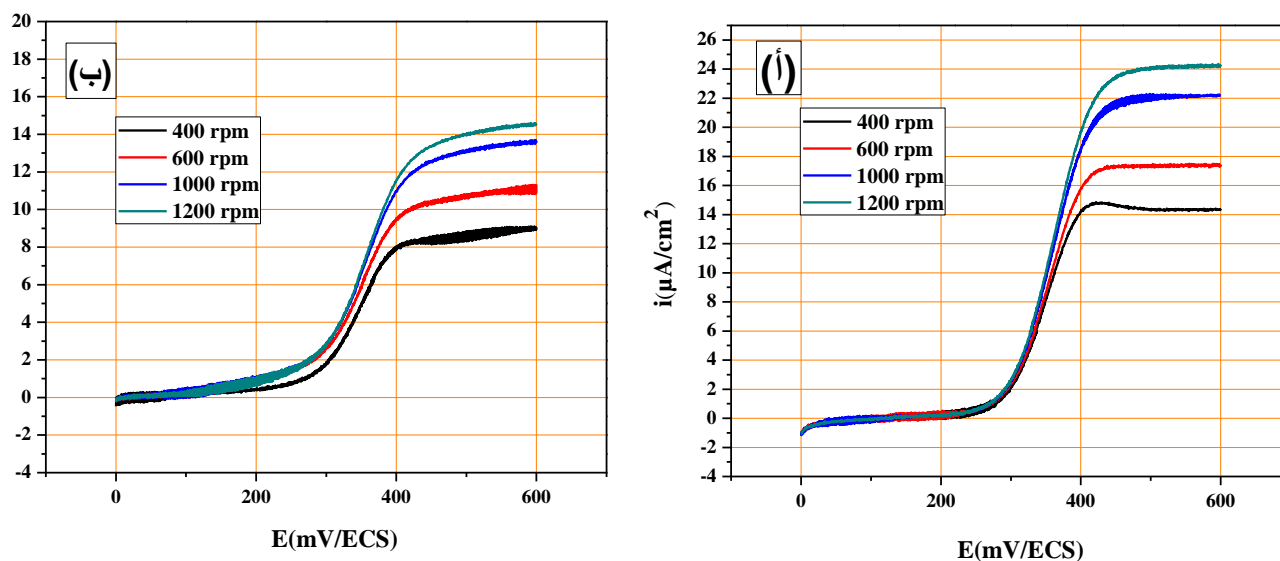


الشكل (8.3): التمثيل البياني لتغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة سرعة المسح N- فيروسيثيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

نلاحظ من خلال الشكل أن  $I_p = f(\sqrt{v})$  عبارة عن خط مستقيم في كل من المسريين (الكربون الزجاجي والبلاتين) وبالتالي فإن الظاهرة المسؤولة عن انتقال الشحنة هي ظاهرة الانتشار.

### 2.1.2.3. الدراسة على المسرى الدوار (الكربون الزجاجي والبلاتين):

تمت هذه الدراسة الكهروكيميائية في مجال فرق الكمون ما بين 0 إلى 600 mV/ECS بسرعة مسح مساوية لـ 50 mV/s مع تطبيق سرعات دوران لمسرى العمل مختلفة مقدرة بـ ( 400 ، 600 ، 1000 ، 1200 ) وبذلك تم الحصول على المنحنيات التالية فوق مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين كما هي موضحة في الشكل (9.3):



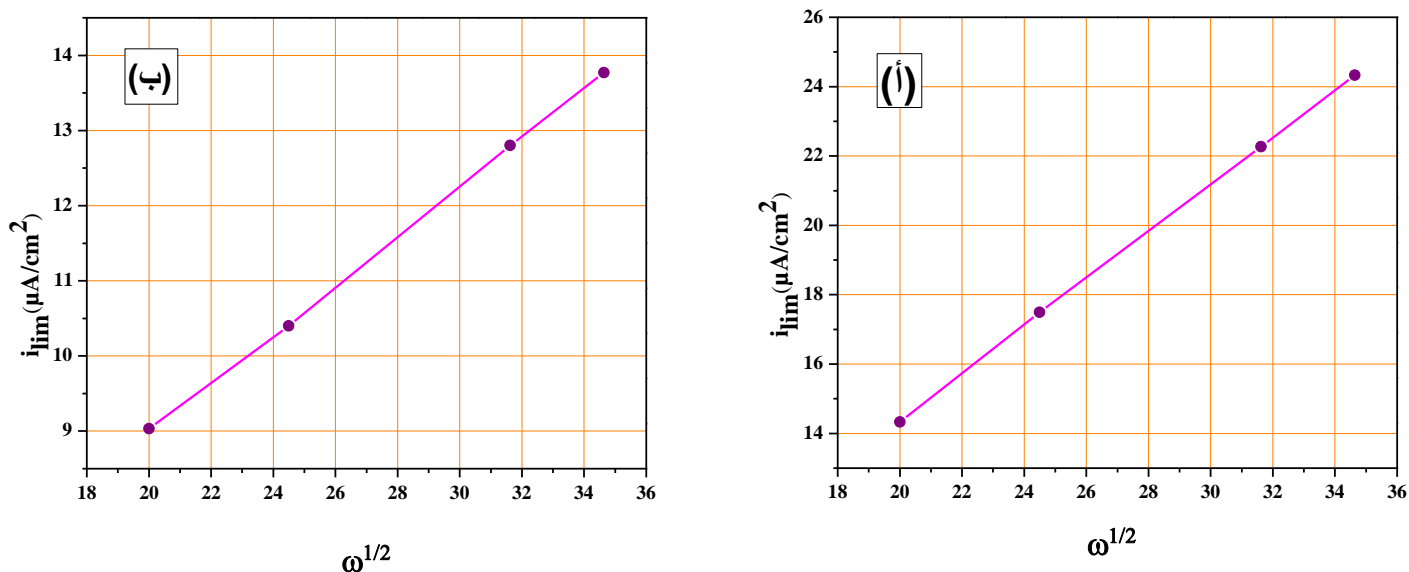
الشكل (9.3): منحنيات الأكسدة للمشتق -N- فيروسيينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد على المسرى الدوران عند سرعات دوران (400 rpm ، 600 ، 1000 ، 1200). (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

من خلال منحنيات الأكسدة للمشتق -N- فيروسيينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد نستخرج قيمة شدة التيار الحدي للانتشار ( $I_{lim}$ )، شدة التيار لنصف النتوء ( $I_{p/2}$ ) و كمون نصف نتوء ( $E_{1/2}$ ) في سرعات مختلفة لدوران مسرى العمل كما هي موضحة في الجدول التالي:

الجدول(7.3): وسائط كهروكيميائية متحصل عليها انطلاقا من منحنيات الأكسدة للمركب -N- فيروسيينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد في سرعات دوران مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين.

$E_{1/2}$	$I_{p/2}$	$I_{lim}$	$\sqrt{\omega}$	$\omega$	طبيعة المسرى
344	7,165	14,33	20	400	كربون زجاجي
350,8	8,745	17,49	24,494	600	
357,6	11,135	22,27	31,622	1000	
361	12,165	24,33	34,641	1200	
344	4,516	9,032	20	400	بلاتين
347	5,2	10,4	24,494	600	
350	6,4	12,8	31,622	1000	
353,1	6,88	13,77	34,641	1200	

المنحنى أدناه يعبر بيانياً عن شدة التيار الحدي للانتشار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل في كل من البلاتين والكربون الزجاجي كالآتي:



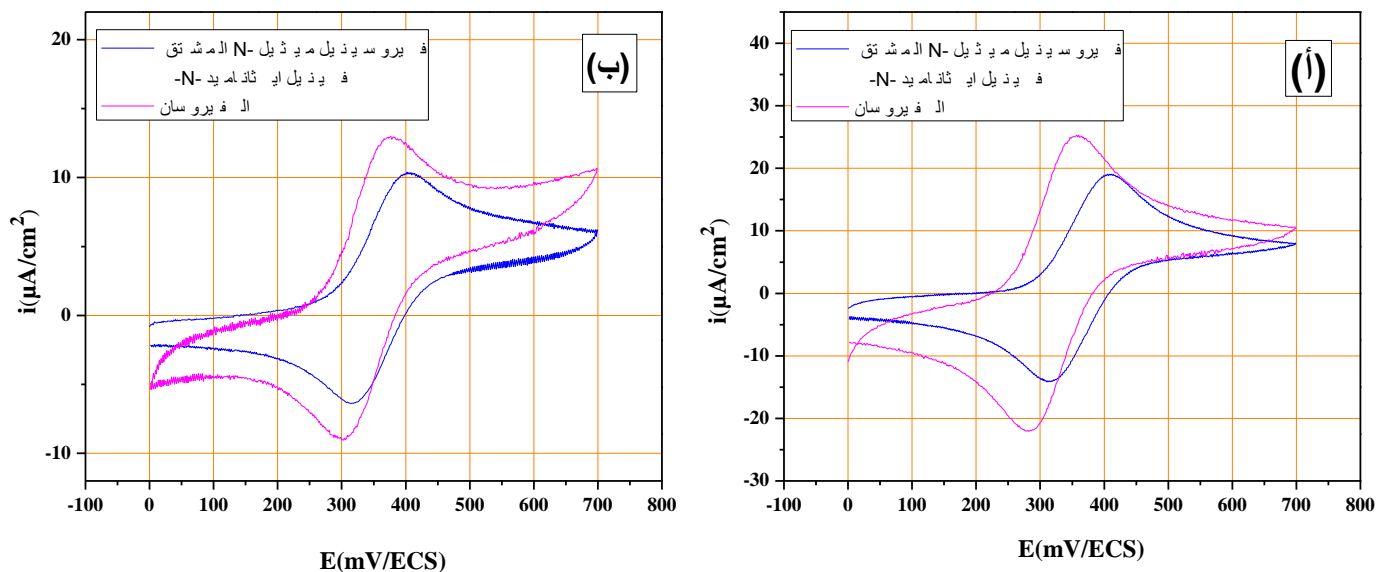
الشكل (10.3): التمثيل البياني لتغير شدة التيار الحدي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل.

(أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

من خلال التمثيل البياني نلاحظ أن شدة التيار الحدي للانتشار يتطور بشكل خطي مع الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل وهذا مما يدل على أن الثنائية المدروسة تمثل نظام سريع وعكوس، كما نستطيع القول أن كمون نصف النتوء مستقل تماماً على سرعة دوران مسرى العمل.

### 3.1.2.3. تأثير مجموعة الأמיד المستبدل على الفيروسان

دراسة تأثير مجموعة الأמיד للمشتق N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد على الفيروسان وذلك بمقارنة منحنى الفولطأمبيرومترى الحلقى لهذا الأخير مع المنحنى الخاص بمركب الفيروسان في مجال فرق كمون ما بين 0 إلى 700 mV/ECS عند سرعة مسح 150 mV/s على كل من المسريين (pt, cv)، ونوضح ذلك في الشكل (11.3)



**الشكل (11.3):** منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية لمركب الفيروسان مع المشتق N- فيروسينيل ميثيل- N- فينيل ايثاناميد المسجلة في مجال 0 إلى 700 mV/ECS عند سرعة مسح 150 mV/s فوق المسرى الثابت. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

انطلاقاً من منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية نوضح تأثير مجموعة الأמיד للمشتق N- فيروسينيل ميثيل- N- ايثاناميد على الفيروسان فنلاحظ من خلال قياس شدة التيار أن الفرق كبير بين الفيروسان وهذا المركب كما يوضحه الشكل المرفق أعلاه (11.3).

بالإضافة إلى ذلك نلاحظ حدوث ازاحة نحو اليمين للتواء المصعدي و المهبطي الخاص بمنحنى الأמיד الفيروسيني المدروس في كل من المسريين (cv و pt) مما يدل على أن مجموعة الأמיד المستبدلة على الفيروسان لها تأثير ساحب للإلكترونات والذي يجعل الأكسدة أكثر صعوبة.

### 4.1.2.3. حساب معامل الانتشار

تم اتباع نفس الخطوات السابقة في حساب معامل الانتشار وسمك طبقة الانتشار التي أجريت على مركب الفيروسان ، وكانت النتائج و القيم المحسوبة للمشتق N- فيروسينيل ميثيل- N- فينيل ايثاناميد كما هي موضحة في الجدول (8.3)

الجدول (8.3): قيم معامل الانتشار وطبقة الانتشار محسوبة انطلاقاً من معادلة ليفيش (Levich) للمشتق N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد

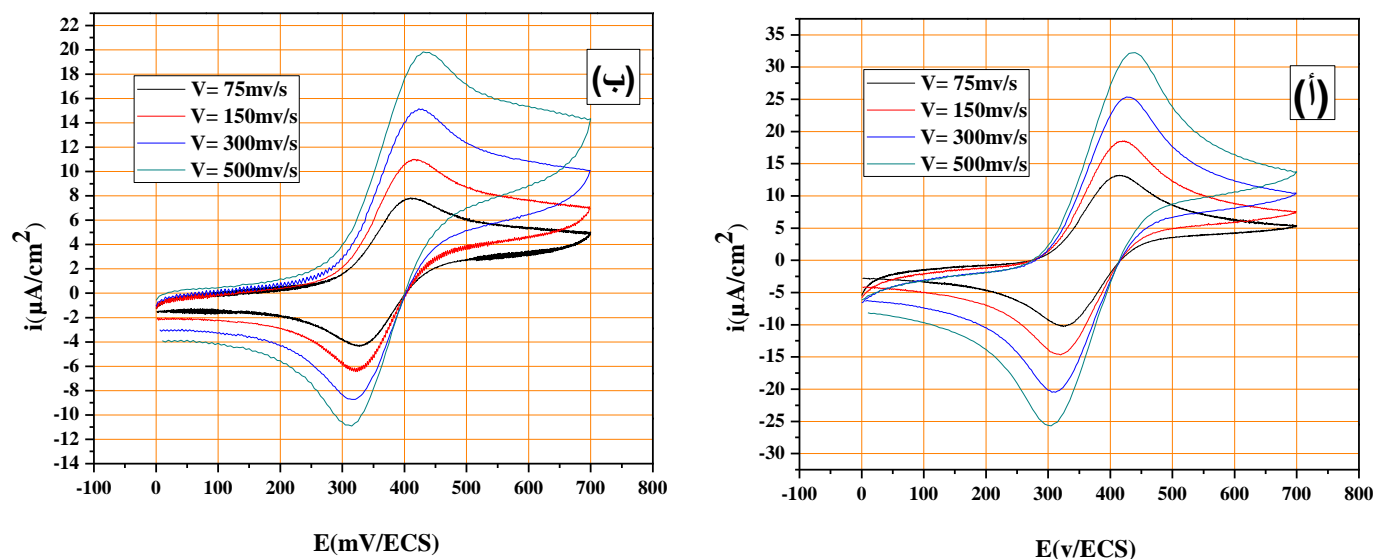
$\delta$ (nm)	D ( $10^{-8}$ ) (cm <sup>2</sup> /s)	$i_{lim}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$\omega$ (rad/s)	طبيعة المسرى
393,60	2,79012	14,33	400	الكربون الزجاجي
320,82	2,7756	17,49	600	
246,82	2,71881	22,27	1000	
225,01	2,70786	24,33	1200	
313,21	1,39614	9,032	400	البلاتين
248,04	1,27273	10,4	600	
187,64	1,18472	12,8	1000	
169,76	1,15296	13,77	1200	

نلاحظ من خلال النتائج المدونة في الجدول (8.3) أن قيم معامل الانتشار للمشتق N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد متساوية تقريباً عند نفس مسرى العمل بينما عند التغيير في طبيعة المسرى فتكون مختلفة؛ فعلى مستوى سطح مسرى الكربون الزجاجي القيم المحسوبة أكبر منها على مستوى سطح مسرى البلاتين.

### 2.2.3. السلوك الكهروكيميائي لـ N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد

#### 1.2.2.3. الدراسة على المسرى الثابت (الكربون الزجاجي والبلاتين)

نطبق نفس الشروط السابقة على المشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد لنتحصل على منحنيات فولطأمبيرومتري الحلقية الموضحة في الشكل (12.3)



الشكل (12.3): منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد عند سرعات مسح مختلفة ( 75، 150، 300، 500 mV/s).  
(أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

نلاحظ من الشكل العام أن منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية تحافظ على شكلها الهندسي في مختلف السرعات المدروسة بحيث نلاحظ أن هناك نتوئين في كل حالة نتوء مصعدي والآخر مهبطي ينسب على التوالي لعملية الأكسدة ثم الارجاع ، كما نلاحظ أن التناقص في سرعة المسح يوافق تناقص في شدة التيار بالإضافة الى ذلك يتضح على أن النظام للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد يمثل نظام عكوس وسريع.

الجدول الموالي يبين النتائج التي تمت قراءتها وحسابها انطلاقا من المنحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية :

الجدول (9.3): وسائط كهروكيميائية للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد عند سرعات مسح مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين.

$\frac{ I_{pa} }{ I_{pc} }$	$E_{1/2}$ (mV)	$E_{pa}-E_{pc}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$E_{pa}$ (mV)	$I_{pc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$I_{pa}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\nu$ (mV/s)	طبيعة المسرى
1,058	369,5	85	327	412	-12,267	12,983	75	كربون الزجاجي
0,998	369,75	97,5	321	418,5	-17,663	17,637	150	
0,989	369	114	312	426	-24,561	24,304	300	
0,998	370	130	305	435	-30,875	30,817	500	
1,105	369	81	328,5	409,5	-6,199	6,852	75	بلاتين
1,068	369,75	88,5	325,5	414	-8,782	9,386	150	
1,025	372	102	321	423	-11,502	11,791	300	
0,989	372,5	115	315	430	-14,508	14,362	500	

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (9.3) نلاحظ أن قيم شدة التيار على مستوى مسرى الكربون الزجاجي أكبر منها على مسرى البلاتين.

كما لاحظنا أن قيم النسبة  $\frac{|I_{pa}|}{|I_{pc}|}$  قريبة جدا أو مساوية لـ 1 ومنه نستنتج أن الطبيعة الكهروكيميائية للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد أنها أحادية التبادل الالكتروني مما يؤكد على أنه يمثل نظام سريع وعكوس .

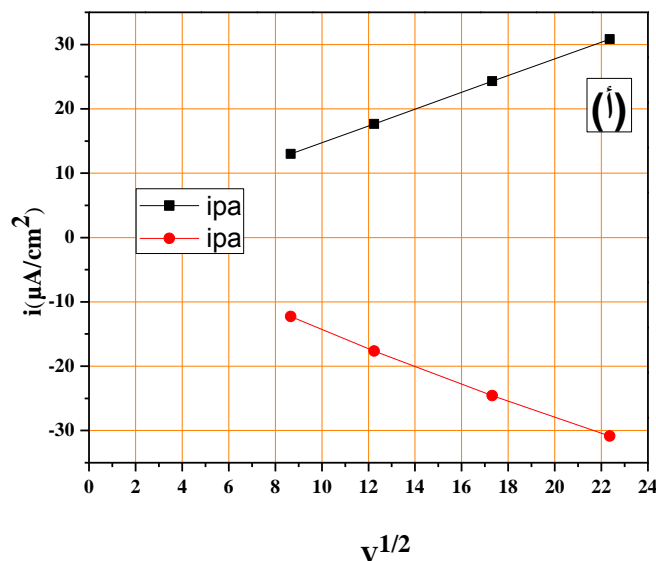
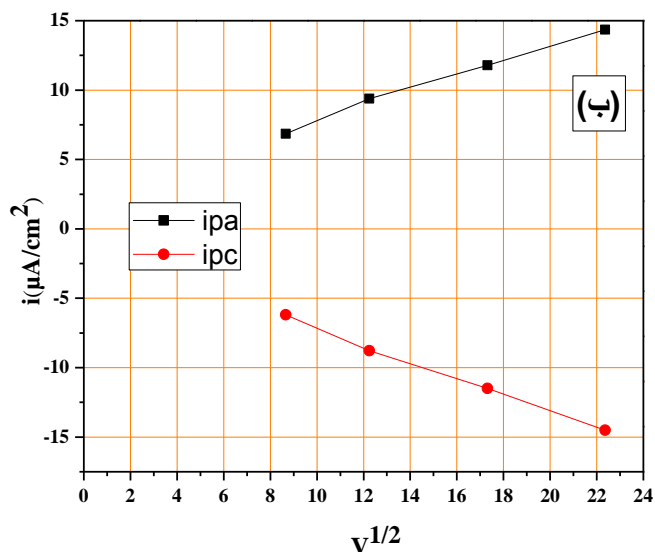
بالإضافة إلى ذلك فإن قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الأكسدة والارجاع ( $\Delta E_p$ ) المحسوبة لهذا المركب المدروس تفوق القيمة المثالية 59 mV وهذه الزيادة في قيمة  $\Delta E_p$  قد تعود إلى المقاومة غير متوازنة للمحلول و الحركة البطيئة لنقل الالكترونات.

من أجل تحديد آلية التفاعل الحاصلة على السطح بين المسرى و الكهروليت المساعد و معرفة الظاهرة المسؤولة عن انتقال الشحنة ندرس تغيرات شدة التيار المصعدي و المهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح حيث سجلنا النتائج في الجدول (10.3) كما يلي:

الجدول (10.3): تغيرات شدة التيار المصعدي و المهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح N- فيروسينيل مثيل N - فينيل بروبيوناميد.

$I_{pc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$I_{pa}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\sqrt{v}$	$v$ mV/s	طبيعة المسرى
-12,267	12,983	8,660254	75	كربون الزجاجي
-17,663	17,637	12,24745	150	
-24,561	24,304	17,32051	300	
-30,875	30,817	22,36068	500	
-6,199	6,852	8,660254	75	بلاطين
-8,782	9,386	12,24745	150	
-11,502	11,791	17,32051	300	
-14,508	14,362	22,36068	500	

قمنا برسم تغيرات  $I_p$  بدلالة  $\sqrt{v}$  تبعا للقيم المحسوبة في الجدول (10.3) كما هي موضحة في الشكل (13.3)



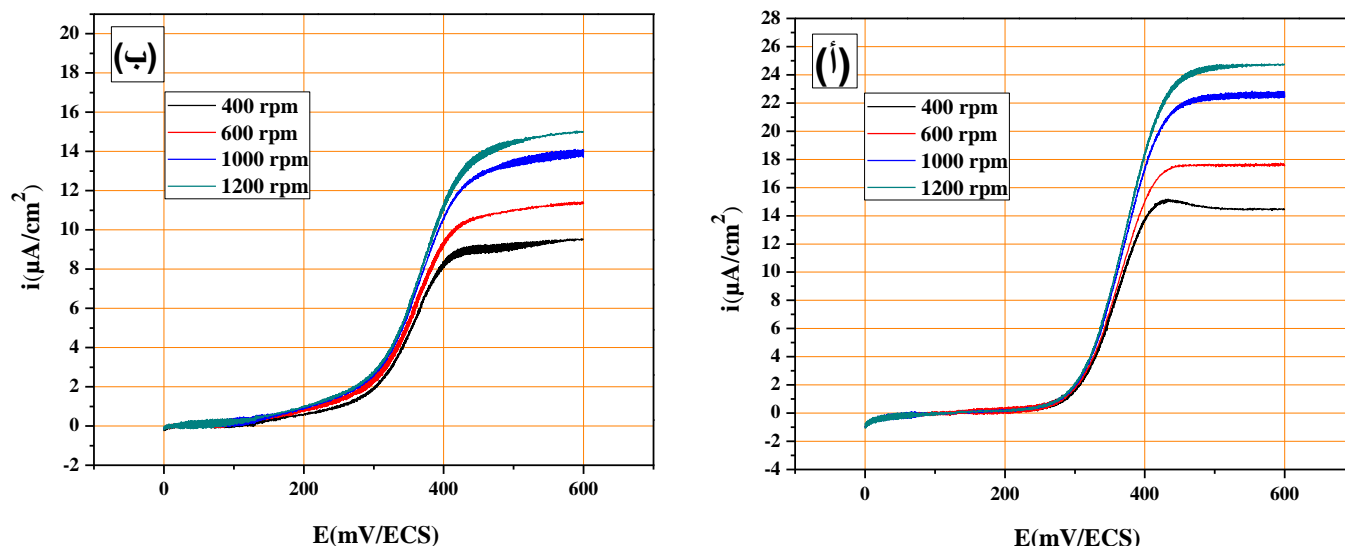
الشكل (13.3): التمثيل البياني لتغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة سرعة المسح للمشتق

-N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

نلاحظ من خلال الشكل (13.3) أن منحنى الدالة ( $I_p = f(\sqrt{v})$ ) عبارة عن خط مستقيم في كل من المسريين (الكربون الزجاجي والبلاتين) وبالتالي فإن الظاهرة المسؤولة عن انتقال الشحنة هي ظاهرة الانتشار.

### 2.2.2.3. الدراسة على المسرى الدوار (الكربون الزجاجي والبلاتين):

بنفس الشروط المذكورة سابقا تمت الدراسة الكهروكيميائية للمشتق -N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد وتم الحصول على المنحنيات التالية فوق مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين كما هي موضحة في الشكل (14.3)



الشكل (14.3): منحنيات الأكسدة للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد على المسرى الدور عند سرعات دوران (400 ، 600 ، 1000 ، 1200) rpm. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

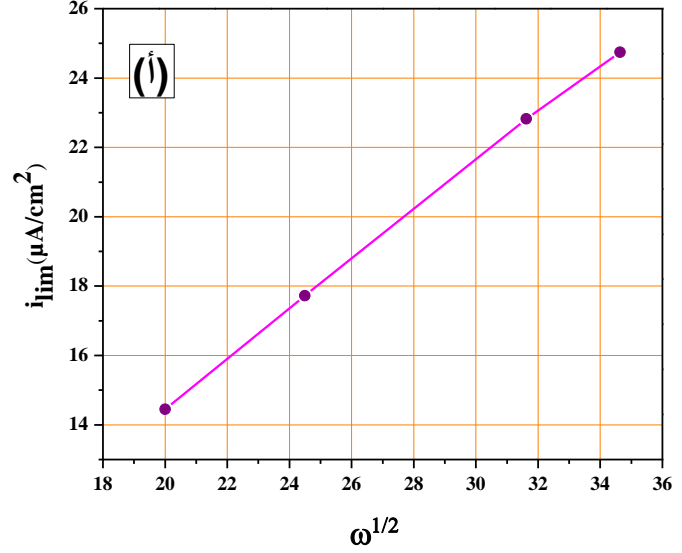
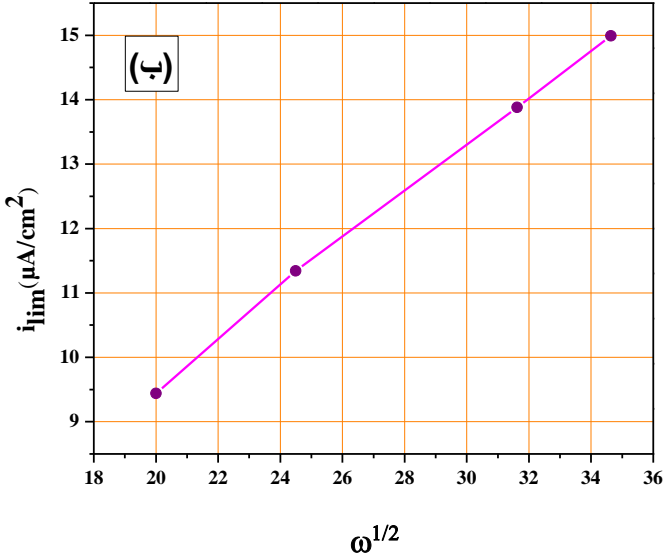
من خلال منحنيات الأكسدة للمركب N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد نستخرج قيمة شدة التيار الحدي للانتشار، شدة التيار لنصف النتوء و كمون نصف نتوء في سرعات مختلفة لدوران مسرى العمل كما هي موضحة في الجدول التالي:

الجدول(11.3): وسائط كهروكيميائية متحصل عليها انطلاقا من منحنيات الأكسدة للمشتق

N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد عند سرعات دوران مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين.

$E_{1/2}$	$I_{p/2}$	$I_{lim}$	$\sqrt{\omega}$	$\omega$	طبيعة المسرى
353,1	7,22	14,45	20	400	كربون زجاجي
361	8,86	17,72	24,494	600	
368,9	11,41	22,82	31,622	1000	
370,1	12,37	24,74	34,641	1200	
351,9	4,72	9,44	20	400	بلاتين
355,3	5,67	11,34	24,494	600	
362,1	6,94	13,88	31,622	1000	
363,3	7,495	14,99	34,641	1200	

المنحنى أدناه يعبر بيانياً عن شدة التيار الحدي للانتشار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل في كل من البلاطين والكربون الزجاجي



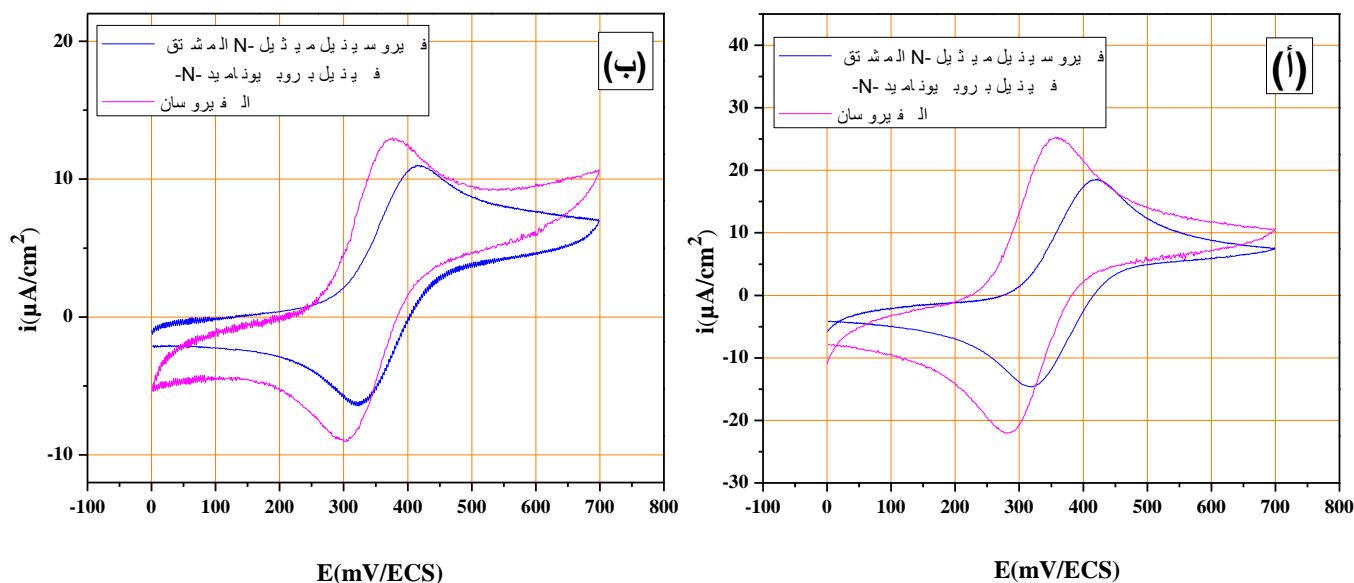
الشكل (15.3): التمثيل البياني لتغير شدة التيار الحدي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل.

(أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاطين.

من خلال التمثيل البياني نلاحظ أن شدة التيار الحدي للانتشار يتطور بشكل خطي مع الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل وهذا مما يدل على أن المركب المدروس يمثل نظام سريع وعكوس، كما نستطيع القول أن كمون نصف النتوء مستقل تماماً على سرعة دوران مسرى العمل.

### 3.2.2.3. تأثير مجموعة الأמיד المستبدلة على الفيروسان

دراسة تأثير مجموعة الأמיד للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد على الفيروسان وذلك بمقارنة منحنى الفولطأ أمبيرومتري الحلقي لهذا الأخير مع المنحنى الخاص بمركب الفيروسان في مجال فرق كمون ما بين 0 إلى 700 mV/ECS عند سرعة مسح 150 mV/s على كل من المسريين (pt, cv)، ونوضح ذلك في الشكل (16.3) كالتالي:



**الشكل (16.3):** منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية لمركب الفيروسان مع المشتق N- فيروسينيل ميثيل - N - فينيل بروبيوناميد المسجلة في مجال 0 إلى 700 mV/ECS عند سرعة مسح 150 mV/s فوق المسرى الثابت. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

انطلاقاً من منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية نوضح تأثير مجموعة الأמיד للمشتق N - فيروسينيل ميثيل - N - فينيل بروبيوناميد على الفيروسان فنلاحظ من خلال قياس شدة التيار أن الفرق كبير بين الفيروسان وهذا المركب كما يوضحه الشكل المرفق أعلاه (16.3).

بالإضافة إلى ذلك نلاحظ حدوث ازاحة نحو اليمين للنتوء المصعدي و المهبطي الخاص بمنحنى الأמיד الفيروسييني المدروس في كل من المسريين (cv و pt) مما يدل على أن مجموعة الأמיד المستبدلة على الفيروسان لها تأثير ساحب للإلكترونات والذي يجعل الأكسدة أكثر صعوبة.

### 4.2.2.3. حساب معامل الانتشار

باتباع نفس الخطوات السابقة في حساب معامل الانتشار وسمك طبقة الانتشار التي أجريت على مركب الفيروسان ، نتحصل على النتائج و القيم المحسوبة للمشتق N- فيروسينيل مئيل- N- فينيل بروبيوناميد كما هي موضحة في الجدول (12.3)

الجدول(12.3): قيم معامل الانتشار وطبقة الانتشار محسوبة انطلاقا من معادلة ليفيش (Levich) للمشتق N- فيروسينيل مئيل- N- فينيل بروبيوناميد

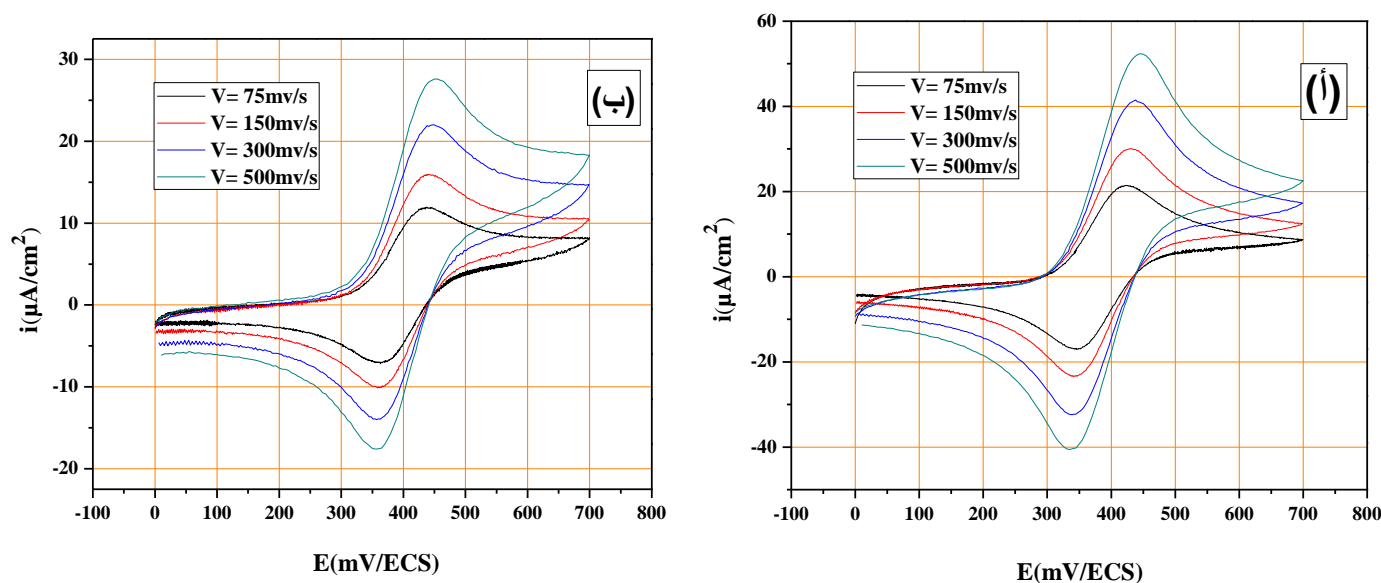
$\delta$ (nm)	D ( $10^{-8}$ ) (cm <sup>2</sup> /s)	$i_{lim}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$\omega$ (rad/s)	طبيعة المسرى
395,23	2,82524	14,45	400	الكربون الزجاجي
322,91	2,83062	17,72	600	
249,82	2,82015	22,82	1000	
226,88	2,7766	24,74	1200	
320,13	1,49181	9,44	400	البلاتين
258,89	1,44912	11,34	600	
195,32	1,33778	13,88	1000	
177,05	1,30953	14,99	1200	

نلاحظ من خلال النتائج المدونة في الجدول (12.3) أن قيم معامل الانتشار للمشتق N- فيروسينيل مئيل - N - فينيل بروبيوناميد متساوية تقريبا عند نفس مسرى العمل بينما عند التغيير في طبيعة المسرى فتكون مختلفة؛ فعلى مستوى سطح مسرى الكربون الزجاجي القيم المحسوبة أكبر منها على مستوى سطح مسرى البلاتين.

### 3.2.3. السلوك الكهروكيميائي لـ N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد

#### 1.3.2.3. الدراسة على المسرى الثابت ( الكربون الزجاجي والبلاتين )

لدراسة السلوك الكهروكيميائي للمركب N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد نطبق نفس الشروط التجريبية التي تطرقنا إليها في دراسة المركبات الأخرى فتحصلنا على منحنيات فولطأمبيرومترية الحلقية في كل من مسرى الكربون الزجاجي ومسرى البلاتين وسجلنا المنحنيات الموضحة في الشكل (17.3) على النحو التالي:



الشكل (17.3): منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد عند سرعات مسح مختلفة ( 75 ، 150 ، 300 ، 500 mV/s ). (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

في هذا المشتق أيضا نلاحظ من شكله العام مثل ما سبق في المشتقات الأخرى أنه يحافظ على شكله الهندسي في مختلف السرعات و أن هناك نتوئين في كل حالة نتوء مصعدي والآخر مهبطي ينسب على التوالي لعملية الأكسدة ثم الارجاع ، كما نلاحظ أن التناقص في سرعة المسح يوافق تناقص في شدة التيار بالإضافة الى ذلك يتضح على أن النظام للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد يمثل نظام عكوس وسريع.

ندرج قيم النتائج المستخرجة انطلاقاً من منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقي في الجدول التالي:

الجدول (13.3): وسائط كهروكيميائية للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد عند سرعات مسح مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين.

$\left  \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right $	$E_{1/2}$ (mV)	Epa-Epc (mV)	Epc (mV)	Epa (mV)	Ipc ( $\mu A/cm^2$ )	Ipa ( $\mu A/cm^2$ )	$\nu$ (mV/s)	طبيعة المسرى
0,996	385,5	75	348	423	-21,157	21,084	75	كربون الزجاجي
1,019	387	84	345	429	-28,334	28,88	150	
1,018	390	96	342	438	-39,804	40,527	300	
0,987	390	110	335	445	-52,212	51,561	500	
0,955	397,85	69,7	363	432,7	-10,65	10,179	75	بلاتين
1,027	401,25	73,5	364,5	438	-12,942	13,3	150	
1,029	403,5	81	363	444	-17,804	18,326	300	
0,986	402,5	95	355	450	-24,412	24,08	500	

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (13.3) نلاحظ أن قيم شدة التيار على مستوى مسرى الكربون الزجاجي أكبر منها على مسرى البلاتين.

كما لاحظنا أن قيم النسبة  $\left| \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right|$  قريبة جداً أو مساوية لـ 1 ومنه نستنتج أن الطبيعة الكهروكيميائية للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد أنها أحادية التبادل الالكتروني مما يؤكد على أنه يمثل نظام سريع وعكوس .

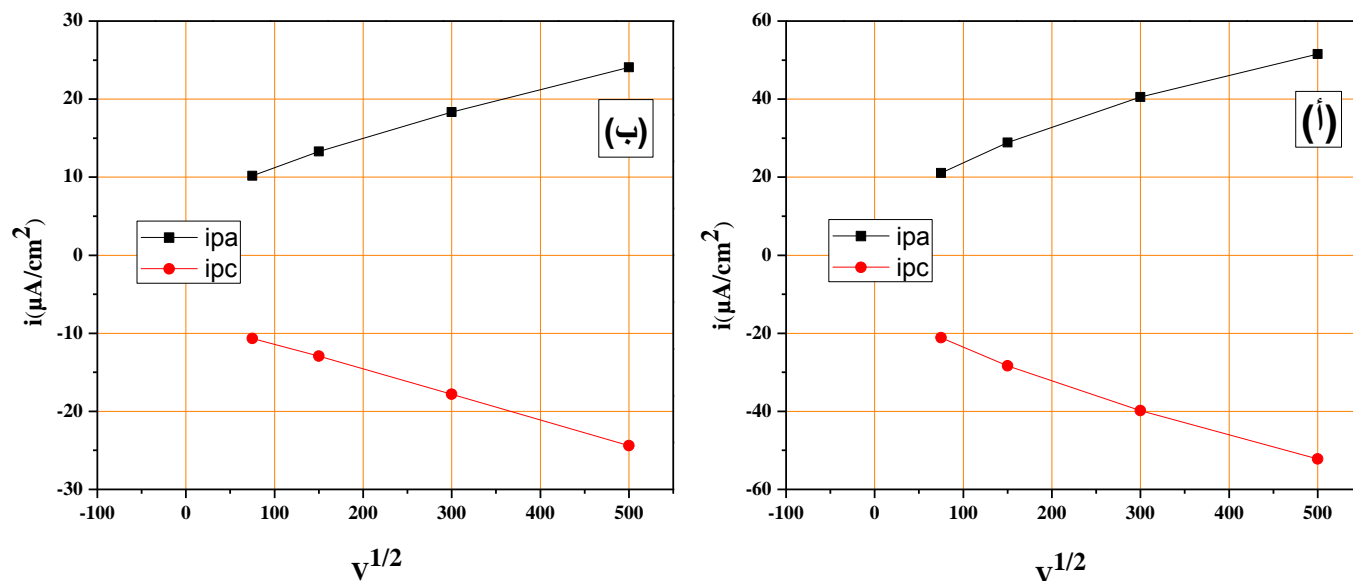
بالإضافة إلى ذلك فإن قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الأكسدة والارجاع ( $\Delta E_p$ ) المحسوبة لهذا المركب المدروس تفوق القيمة المثالية 59 mV وهذه الزيادة في قيمة  $\Delta E_p$  قد تعود إلى المقاومة غير متوازنة للمحلول والحركة البطيئة لنقل الالكترونات.

الجدول (14.3) يبرز تغيرات شدة التيار لكل نتوء بدلالة سرعة المسح لهدف تحديد آلية التفاعل الحاصلة على مستوى سطح المسرى والتعرف على الظاهرة المسؤولة عن انتقال الشحنة.

الجدول (14.3): تغيرات شدة التيار المصعدي و المهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح للمشتق -N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد .

$I_{pc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$I_{pa}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\sqrt{v}$	$v$ mV/s	طبيعة المسرى
-21,157	21,084	8,660254	75	كربون زجاجي
-28,334	28,88	12,24745	150	
-39,804	40,527	17,32051	300	
-52,212	51,561	22,36068	500	
-10,65	10,179	8,660254	75	بلاطين
-12,942	13,3	12,24745	150	
-17,804	18,326	17,32051	300	
-24,412	24,08	22,36068	500	

التمثيل البياني الخطي  $I_p = f(\sqrt{v})$  لتغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة سرعة المسح للمركب -N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد موضح في الشكل (18.3) كما يلي:

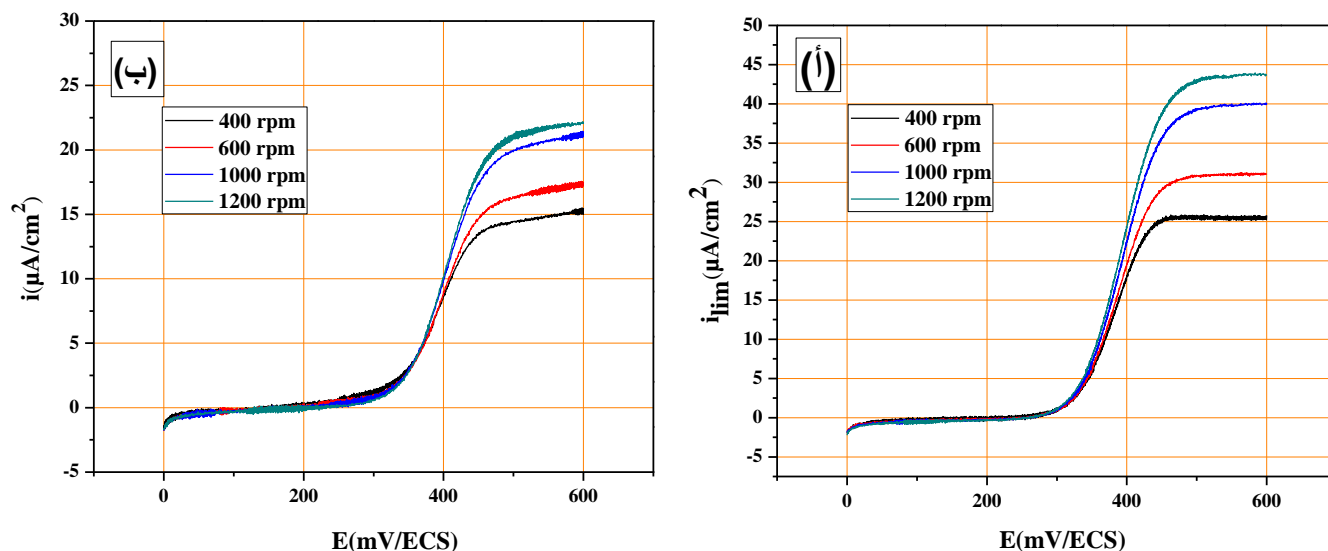


الشكل (18.3): التمثيل البياني لتغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة سرعة المسح للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد . (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

نلاحظ من التمثيل البياني أن  $I_p = f(\sqrt{v})$  عبارة عن خط مستقيم في كل من المسريين (الكربون الزجاجي والبلاتين) وبالتالي فإن الظاهرة المسؤولة عن انتقال الشحنة هي ظاهرة الانتشار.

### 2.3.2.3. الدراسة على المسرى الدوار (الكربون الزجاجي والبلاتين)

إن دراسة منحنيات الأكسدة للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد قد تمت في نفس الشروط التجريبية السابقة بتطبيق نفس سرعات الدوران لمسرى العمل ( 400 ، 600 ، 1000 ، 1200) وبذلك تم الحصول على المنحنيات التالية فوق مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين كما هو موضح في الشكل (19.3)



الشكل (19.3): منحنيات الأكسدة للمشتق N- فيروسينيل ميثيل - N - فينيل بنزاميد على المسرى الدوران عند سرعات دوران (1200 ، 1000 ، 600 ، 400 rpm). (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

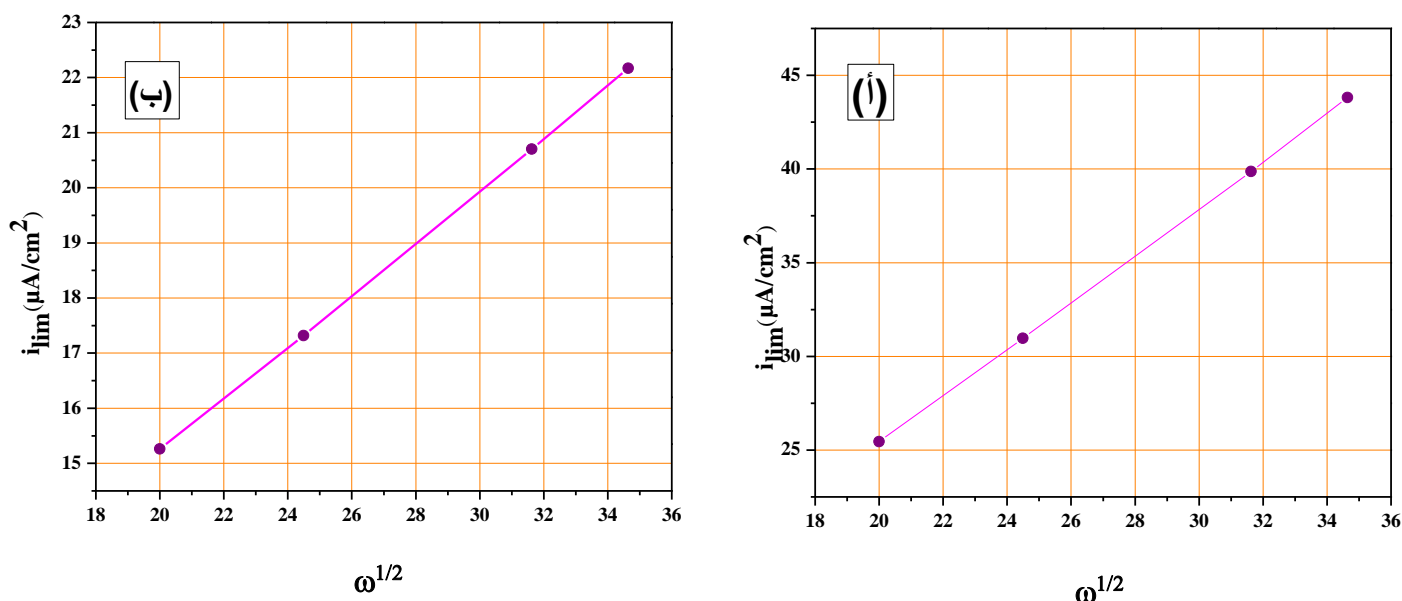
من خلال منحنيات الأكسدة للمشتق N- فيروسينيل ميثيل - N - فينيل بنزاميد نستخرج قيمة شدة التيار الحدي للانتشار، شدة التيار لنصف النتوء و كمون نصف نتوء في سرعات مختلفة لدوران مسرى العمل كما هي مدرجة في الجدول (15.3)

الجدول (15.3): وسائط كهروكيميائية متحصل عليها انطلاقاً من منحنيات الأكسدة للمشتق

N- فيروسينيل ميثيل - N - فينيل بنزاميد في سرعات دوران مختلفة على مسرى الكربون الزجاجي والبلاتين.

$E_{1/2}$	$I_{p/2}$	$I_{lim}$	$\sqrt{\omega}$	$\omega$	طبيعة المسرى
380,3	12,725	25,45	20	400	كربون زجاجي
387,1	15,485	30,97	24,494	600	
392,8	19,935	39,87	31,622	1000	
393,9	21,905	43,81	34,641	1200	
393,9	7,63	15,26	20	400	بلاتين
398,5	8,66	17,32	24,494	600	
404,1	10,35	20,7	31,622	1000	
405,3	11,085	22,17	34,641	1200	

في الشكل (20.3) نوضح التمثيل البياني لشدة التيار الحدي للانتشار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل في كل من البلاطين والكربون الزجاجي كالآتي:



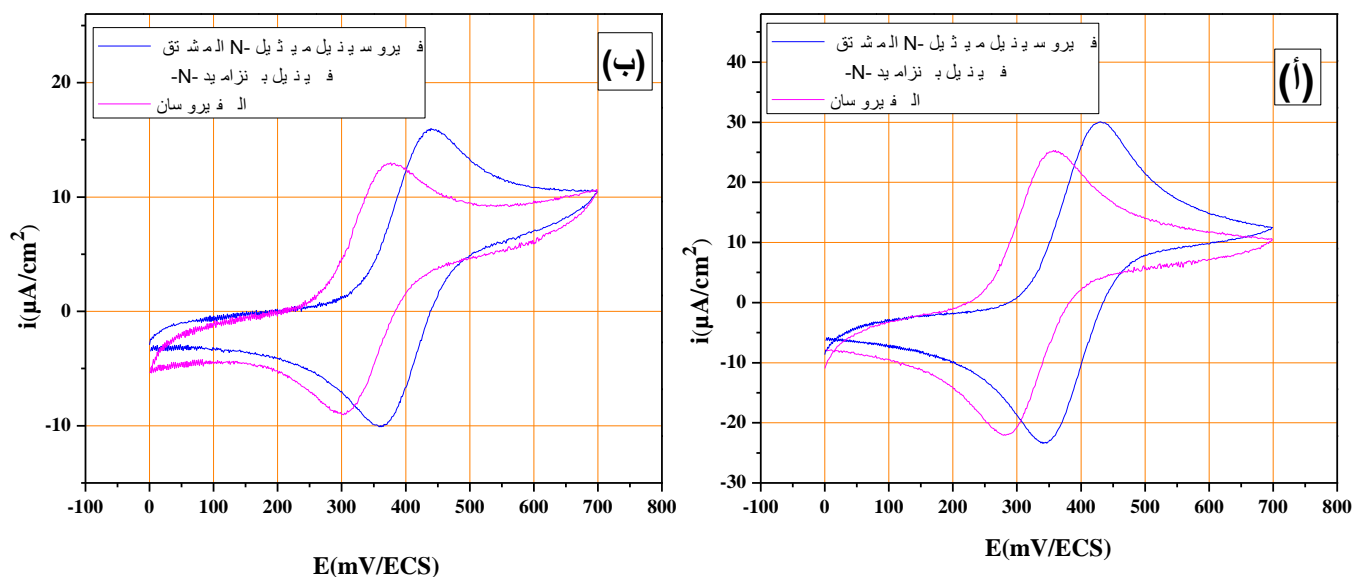
الشكل (20.3): التمثيل البياني لتغير شدة التيار الحدي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل.

(أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاطين.

انطلاقاً من الشكل (20.3) نلاحظ أن قيم شدة التيار الحدي للانتشار يتطور بشكل خطي مع الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل وهذا ما يدل على أن الثنائية المدروسة تمثل نظام سريع وعكوس، كما نستطيع القول أن كمون نصف النتوء مستقل تماماً على سرعة دوران مسرى العمل.

### 3.3.2.3. تأثير مجموعة الأמיד المستبدلة على الفيروسان

دراسة تأثير مجموعة الأמיד المستبدلة للمشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد على الفيروسان وذلك بمقارنة منحى الفولطأمبيرومترى الحلقى لهذا الأخير مع المنحنى الخاص بمركب الفيروسان في مجال فرق كمون ما بين 0 إلى 700 mV/ECS عند سرعة مسح 150 mV/s على كل من المسريين (pt, cv)، ونوضح ذلك في الشكل (21.3) كالتالي:



**الشكل (21.3):** منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية لمركب الفيروسان مع المشتق N- فيروسينيل ميثيل - N - فينيل بنزاميد المسجلة في مجال 0 إلى 700 mV/ECS عند سرعة مسح 150 mV/s فوق المسرى الثابت. (أ) على مسرى الكربون الزجاجي، (ب) على مسرى البلاتين.

انطلاقاً من منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية نوضح تأثير مجموعة الأמיד للمشتق N - فيروسينيل ميثيل - N - فينيل بنزاميد على الفيروسان فنلاحظ من خلال قياس شدة التيار أن الفرق كبير بين الفيروسان وهذا المركب كما يوضحه الشكل المرفق أعلاه (21.3).

بالإضافة إلى ذلك نلاحظ حدوث ازاحة نحو اليمين للنتوء المصعدي و المهبطي الخاص بمنحنى الأמיד الفيروسياني المدروس في كل من المسريين (cv و pt) مما يدل على أن مجموعة الأמיד المستبدلة على الفيروسان لها تأثير ساحب للإلكترونات والذي يجعل الأكسدة أكثر صعوبة.

### 4.3.2.3. حساب معامل الانتشار

باتباع نفس الخطوات السابقة في حساب معامل الانتشار وسمك طبقة الانتشار التي أجريت على مركب الفيروسان ، نتحصل على النتائج و القيم المحسوبة للمشتق N - فيروسينيل ميثيل - N - فينيل بنزاميد كما هي موضحة في الجدول (16.3)

الجدول (16.3): قيم معامل الانتشار وطبقة الانتشار محسوبة انطلاقاً من معادلة ليفيش (Levich) للمشتق  
N - فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد.

$\delta$ (nm)	$D$ ( $10^{-8}$ ) ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$i_{\text{lim}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\omega$ (rad/s)	طبيعة المسرى
523,04	6,60368	25,45	400	الكربون الزجاجي
425,70	6,54030	30,97	600	
329,29	6,51281	39,87	1000	
301,06	6,54294	43,81	1200	
406,05	3,0661	15,26	400	البلاتين
319,28	2,73532	17,32	600	
235,87	2,36965	20,7	1000	
214,89	2,35538	22,17	1200	

نلاحظ من خلال النتائج المدونة في الجدول (16.3) أن قيم معامل الانتشار للمشتق  
N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بنزاميد متساوية تقريباً عند نفس مسرى العمل بينما عند التغيير في طبيعة  
المسرى فتكون مختلفة؛ فعلى مستوى سطح مسرى الكربون الزجاجي القيم المحسوبة أكبر منها على مستوى  
سطح مسرى البلاتين.

### 3.3. دراسة الفعالية المضادة للأكسدة

أجريت دراسة تقدير الفعالية المضادة للأكسدة للمشتق الأميدي N- فيروسينيل مثيل- N- فينيل ايثاناميد باستخدام تقنية الفولطأمبيرومترية الحلقية و بواسطة نفس الجهاز المستخدم في الدراسة السابقة (جهاز 32 POTENTIOSTAT TYPE VOLTALAP) وكذلك الزجاجيات والمساري نفسها.

#### 1.3.3. مبدأ الطريقة

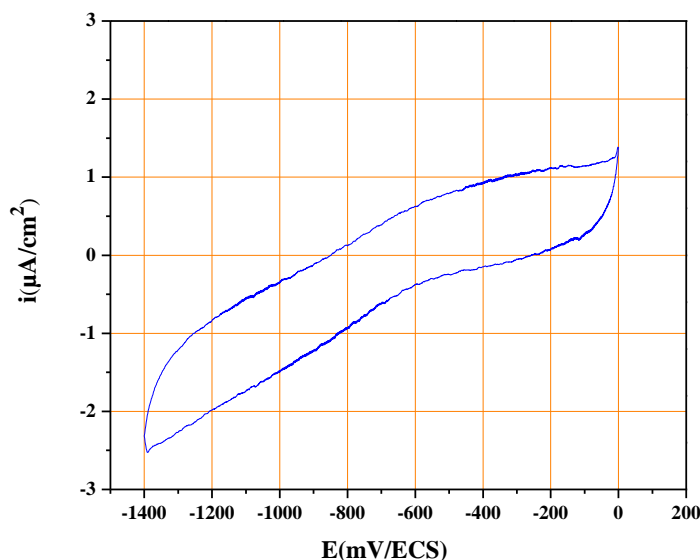
ان عملية إرجاع الأكسجين هي بمثابة تفاعل نموذجي لعملية الإرجاع في خلايا الكائنات الحية هاته العملية هي نفسها ما يحدث للمنتجات الطبيعية والصناعية<sup>[60]</sup>.

هذه الطريقة مبنية على حركية التفاعل بين الأكسجين النشط ( $O_2\bullet-$ ) و المواد المضادة للأكسدة، التقنية الفولطأمبيرومترية استخدمت لإنتاج الأكسجين النشط ( $O_2\bullet-$ ) و ذلك بإرجاع الأكسجين في أوساط غير مبرتنة (aprotique) حيث يتميز الأكسجين النشط ( $O_2\bullet-$ ) بأنه طويل العمر في هذه الأوساط<sup>[61]</sup>، في نفس التقنية يمكن قياس الانخفاض في مستوى الجذور الحرة ( $O_2\bullet-$ ) مباشرة من قيمة التيار المصعدي الذي يتناقص عند أكسدة هذه الجذور بواسطة تراكيز متزايدة للمواد المضادة للأكسدة محل الدراسة<sup>[62]</sup>.

#### 2.3.3. الخطوات المتبعة لتقدير الفعالية المضادة للأكسدة

تمت دراسة تقدير الفعالية المضادة للأكسدة في وسط عضوي DMSO (Dimethyl sulfoxide) في وجود ملح  $Bu_4NBF_4$  بتركيز 0.1 M والذي هو عبارة عن كهروليت مساعد، نشبع محتوى الخلية المتوفر على هذا المزيج بالهواء الجاف لمدة 10 دقائق وذلك بطرد كل الأكسجين المتواجد في الخلية بالنتروجين.

قبل مباشرة الدراسة للمشتق الأميدي، قمنا بتحديد مجال الفعالية الكهروكيميائية للكهروليت المساعد مع المذيب، من 0 إلى  $-1400 \text{ mV/ECS}$  وبسرعة مسح تساوي  $100 \text{ mV/s}$ . والشكل الموالي يوضح المنحنى الفولطأمبيرومترية الحلقية للكهروليت المساعد وذلك فوق مسرى من الكربون الزجاجي.

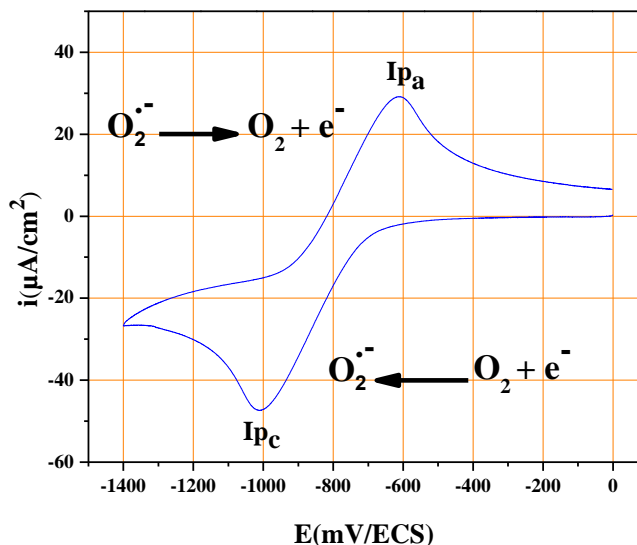


الشكل (22.3): المنحنى الفولطأمبيرومترى للحلقي للكهروليت المساعد مع المذيب المسجل من 0 إلى -1400 mV/ECS و عند سرعة مسح 100 mV/s.

### 1.2.3.3 دراسة النظام $O_2 / O_2^-$

نشبع محتوى الخلية بالأكسجين حيث تحتوي هذه الخلية على المزيج المحضر مسبقا المتكون من الـ DMSO كمذيب و الملح  $Bu_4NBF_4$  بتركيز 0.1 M كمادة كهروليتيية ، ونقوم بعملية الرج لمدة 5 دقائق و العمل على جانسة المحلول.

نعطي الأمر ببدأ التجربة، حيث قمنا بتحديد مجال الفعالية الكهروكيميائية لأكسدة و ارجاع الأكسجين على مسرى الكربون الزجاجي، حدد هذا المجال من 0 إلى -1400 mV ، فنحصل على منحنى الأكسجين في الوسط العضوي (DMSO) مع وجود الكهروليت المساعد  $Bu_4NBF_4$  الذي يظهر نتوء الأكسجين عند سرعة مسح 100 mV/s كما هو موضح في الشكل (23.3)

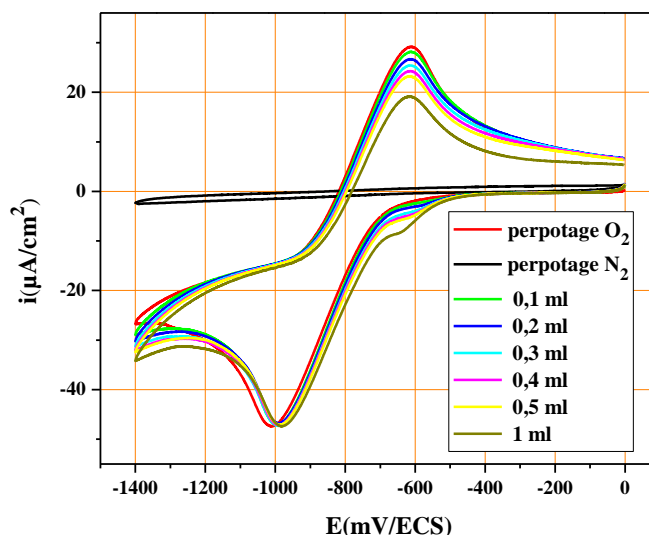


الشكل (23.3): منحنى الفولطأمبيرومترى الحلقى للكهروليت المساعد مع المذيب وبوجود الأكسجين، المسجل من 0 إلى -1400 mV/ECS وعند سرعة مسح 100 mV/s.

### 2.2.3.3. قياس القدرة اللازمة لتنشيط الجذور الحرة بواسطة حمض الأسكوربيك

نأخذ وزنا قدره 0,4 mg من حمض الأسكوربيك ونذيبها في 1 ml من المذيب العضوي DMSO، وباستخدام حقنة بحجم 1 ml تتم إضافة محلول حمض الأسكوربيك المحضر تدريجياً بحجوم مختلفة من 0,1 إلى 1 ml للخلية الزجاجية التي تحتوي على الكهروليت المساعد والمذيب.

نقوم برسم المنحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية الخاصة بالمحلول القياسي وفق الإضافات التالية ( 0,1 ml، 0,2، 0,3، 0,4، 0,5، 1 ) وعند نفس الشروط التجريبية المذكورة سابقاً، الشكل (24.3) يوضح ذلك:



الشكل (24.3): المنحنيات الفولطومترية الحلقية لإرجاع الأكسجين في وجود تراكيز متزايدة من حمض الأسكوربيك المسجل من 0 إلى -1400 mV/ECS وعند سرعة مسح 100 mV/s.

نلاحظ من الشكل (24.3) أن منحنيات الفولطأميرومترية الحلقية المتحصل عليها تتناقص تدريجياً بزيادة التراكيز المضافة من المحلول القياسي (حمض الأسكوربيك) وهذا في المجال الخاص بعملية الأكسدة أي تناقص لشدة التيار المصعدي  $I_{p_a}$ ، أما مجال الإرجاع فنلاحظ أن شدة التيار المهبطي  $I_{p_c}$  بقيت ثابتة تقريباً.

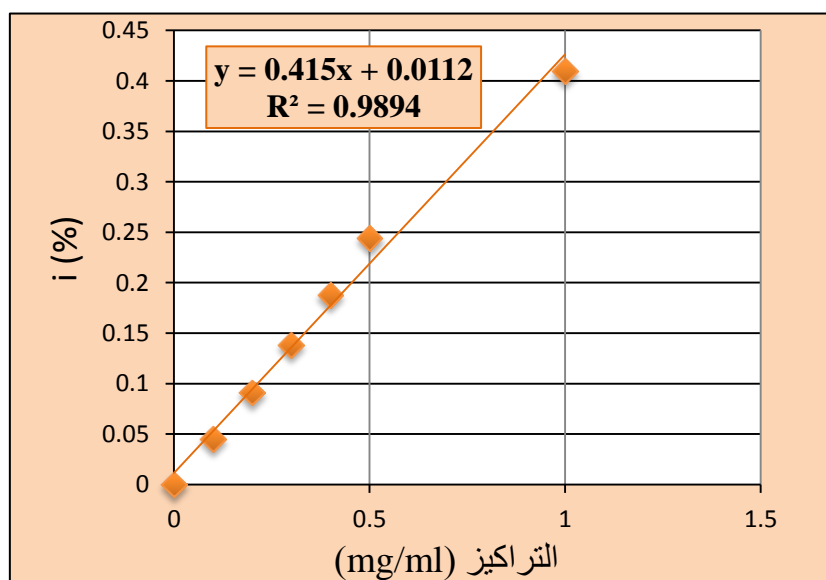
لتقدير الفعالية المضادة للأكسدة و التعبير عن استهلاك الجذور الحرة ( $O_2^{\bullet-}$ ) وتثبيطها استعملنا العبارة التالية:

$$(5.3) \quad i (\%) = (ip_0 - ip_s) / ip_0 \times 100$$

حيث: -  $ip_0$ : كثافة تيار الأكسدة للجذر الحر  $O_2^{\bullet-}$  في غياب العينة.

-  $ip_s$ : كثافة تيار الأكسدة للجذر الحر  $O_2^{\bullet-}$  في وجود العينة.

يمكن رسم منحنى المعادلة (5.3) بدلالة تركيز محلول حمض الأسكوربيك المتزايد فتكون النتيجة عبارة عن خط مستقيم كما هو موضح في المنحنى البياني الشكل (25.3).

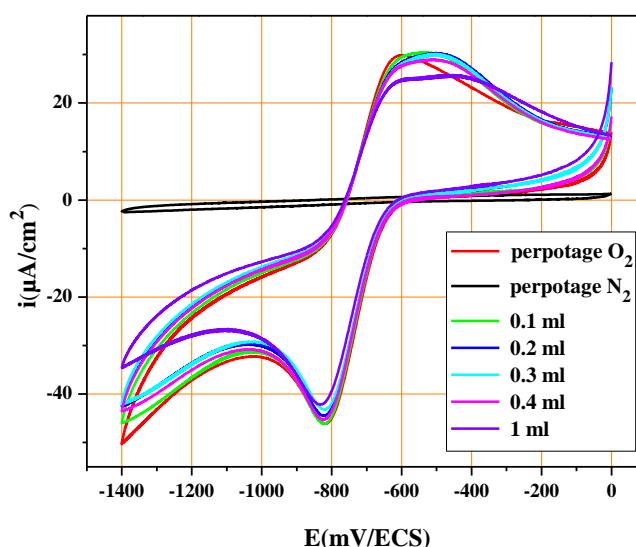


الشكل (25.3): منحنى بياني لتغيرات نسبة القدرة اللازمة لتثبيت الجذور الحرة بدلالة التركيز لحمض الأسكوربيك.

نلاحظ أن المنحنى القياسي في الشكل (25.3) لحمض الأسكوربيك جاءت دقيقة بحيث بلغ  $R^2=0,9894$  و هو ما يجعل هذه التقنية دقيقة من حيث النتائج المستخرجة من هذه المنحنيات.

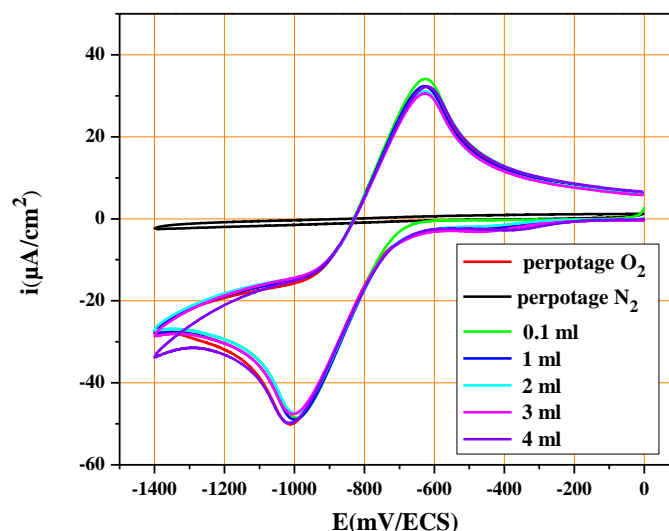
### 3.2.3.3. قياس القدرة اللازمة لتثبيت الجذور الحرة بواسطة الأميدات الفيروسيينية

بنفس الطريقة وتحت نفس الشروط السابقة التي تعاملنا بها مع حمض الأسكوربيك نعامل المشتق الأميدي (N- فيروسينيل مثيل- N- ايثانأميد) و تكون إضافات هذا المشتق مثلما سبق من 0,1 إلى 1 ml، ونرسم المنحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية وفق التراكيز المترجة التالية (1، 0,4، 0,3، 0,2، 0,1 ml)



الشكل (26.3): المنحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية لإرجاع الأكسجين في وجود تراكيز متزايدة من المشتق (N- فيروسينيل مثيل- N- ايثانأميد) المسجل من 0 إلى -1400 mV/ECS وعند سرعة مسح 100 mV/s.

يتضح جليا من المنحنيات الفولطأمبيرومتريية الحلقية المتحصل عليها في الشكل (26.3) أن قيم شدة التيار المصعدي متذبذبة وغير متناقصة تدريجيا واثباتا لذلك قمنا بمقارنة منحنيات الفولطأمبيرومتريية الحلقية لهذا المشتق بمنحنيات مشتق أميدي آخر لدراسة سابقة<sup>[62]</sup> وهو (N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد) الذي يندرج من نفس عائلة المشتق الأميدي المدروس، حيث يتضح من منحنياته أن هناك تناقص طفيف جدا في شدة التيار المصعدي كما هو موضح في الشكل (27.3):



الشكل (27.3): المنحنيات الفولطأمبيرومتريية الحلقية لإرجاع الأكسجين في وجود تراكيز متزايدة من المشتق N- فيروسينيل مثيل - N - فينيل بروبيوناميد المسجل من 0 إلى -1400 mV/ECS وعند سرعة مسح 100 mV/s.

من خلال هذه النتائج الموضحة في الشكل (26.3)، الشكل (27.3) يمكننا القول بأن الأميدات الفيروسيوية المدروسة لها فعالية مضادة للأكسدة ضعيفة جدا.

دخاتمة

## الخاتمة

في عملنا هذا درسنا السلوك الكهروكيميائي للأميدات الفيروسيينية N- فيروسينيل مثيل-N- فينيل السان أميد في وسط مائي وذلك بالطرق الفولطأمبيرومترية حيث طبقنا طريقة الفولطأمبيرومترية الحلقية باستعمال مسرى الثابت و الطريقة الهيدروديناميكية بالمسرى الدوار مع التغيير في طبيعة مسرى العمل باستخدام مسرى الكربون الزجاجي ومسرى البلاتين، حيث أظهرت نتائج هذه الدراسة أن جميع الأميدات الفيروسيينية المدروسة تمثل أنظمة عكوسة وسريعة وأن الطبيعة الكهروكيميائية أحادية التبادل الإلكتروني وهذا ما أكدته نسبة  $\left| \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right|$  التي كانت قريبة جدا او مساوية لـ 1 في كل المركبات وعلى مستوى المسريين ( الكربون الزجاجي، البلاتين)، كما أوضحت الدراسة أن قيم شدة التيار على مستوى مسرى الكربون الزجاجي أكبر منها على مسرى البلاتين، إضافة إلى ذلك فقد تحصلنا على قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الأكسدة و الارجاع ( $\Delta E_p$ ) تفوق القيمة المثالية 59 mV وهذه الزيادة قد تعود إلى المقومة غير مستقرة للمحلول والحركة البطيئة لانتقال الإلكترونات.

وقد تم رسم منحنيات خطية لشدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح وذلك لمعرفة الظاهرة المسؤولة عن انتقال الشحنة في المحلول، حيث كان هذا التمثيل البياني عبارة عن خط مستقيم مما أثبت أن الظاهرة المسؤولة عن انتقال الشحنة هي ظاهرة الانتشار. ونظرا لأهمية هذه الظاهرة في الدراسة الكهروكيميائية فقد تم حساب معامل الانتشار وسمك طبقة الانتشار انطلاقا من معادلة ليفيش (Levich) حيث تبين أن قيم معامل الانتشار متساوية تقريبا عند نفس مسرى العمل و لكن تختلف القيم عند التغيير في طبيعة المسرى؛ فقيمه المحسوبة فوق مسرى الكربون الزجاجي أكبر منها فوق مسرى البلاتين. كما لاحظنا عند المقارنة لمنحنيات الأكسدة و الارجاع لهذه المشتقات مع الفيروسان أنها قد انزاحت في الاتجاه الأكثر ايجابية نحو اليمين وهذا يعود للتأثير الساحب لمجموعة الأמיד والذي يجعل الأكسدة أكثر صعوبة.

في آخر عملنا التجريبي أجرينا دراسة لتقدير الفعالية المضادة للأكسدة للمشتق N- فيروسينيل مثيل -N- فينيل ايثانأميد واتضح جليا أن هذا المركب لا يملك القدرة اللازمة لتنشيط الجذور الحرة.

نتمنى في ختام عملنا هذا تكثيف الأبحاث العلمية بمثل هذه الدراسات من طرف الباحثين والمهتمين والمواصلة فيها.

قائمة المرادف

## المراجع بالأجنبية

- [1]. Cano, J., Benito, A., Martí'nez-Ma'n'ez, R., Soto, J., Paya' , J., Lloret, F., Julve, M., Marcos, M.D. & Sinn, E. (1995). *Inorg. Chim. Acta*, 231, 45–56.
- [2]. XY.Bao., X.Yan., W.Fei., F.Yong, PS. Mao. Synthesis, Structures and electrochemistry of two Schiff base compounds bearing Phenylferrocene. *Inorganic Chemistry Communications*, 8, 2005, 44-47.
- [3]. Abdelhamid KHELEF, Synthèse et étude du comportement anodique de quelques N-ferrocenyl-N-phenylalkanamides et N'-ferrocenyl-N' phenylalkanehydrazides et étude structurale de leurs phases cristallines, thèse de Doctorat Université Mohamed Khider – Biskra,2014.
- [4]. J. Marck, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 4ème edition, (1991).
- [5]. W. C. Zeise, *Pogg. Ann.*, (1827), 9, 632.
- [6]. T. J. Kealy et P. L. Pauson, *Nature*, (1951), 168, 1039.
- [7]. G.Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B.Woodward, *J. Am. Chem Soc.* (1952), 74,2125.
- [8]. R. Dagani, « Fifty Years of Ferrocene Chemistry », *Chemical and Engineering News*, 2001,vol. 79,n° 49, p. 37–38
- [9]. <http://www.americanlb.com/ferrocene.html>
- [10]. K. L. Rinchart, et coll, *J. Am. Chem. Soc.* (1960), 82, 4111.
- [11]. S.Graham et C. Fryhle. *Chimie organique*. 9<sup>ème</sup> E-D. Les Etats-Unis : John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [12]. A. A. Simenel , Y. V. Kuzmenko, E. A. Morozova, M. M. Ilyin, I. F. Gun'ko, L. V. Snegur, *Journal of Organometallic Chemistry*, 688, 138, (2003).
- [13]. G. Wilkinson, *Organic Syntheses*, (1956), 36, p.31.
- [14]. T. Leigh, *J. Chem. Soc.*, (1964), 3294.

- [15]. P.L. Pauson, *Quart. Revs. (London)*, (1955), 9, 391.
- [16]. S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* (1952), 632. For a description of the chemistry and chronology of these two papers, see G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* (1983), 60, 185.
- [17]. Fischer and Jira, *Z. Naturforsch., J. Am. Chem. Soc.*, (1953), 77, 3012
- [18]. G. Wilkinson, Pauson, and Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, (1954), 76, 1970.
- [19]. G. Wilkinson, *Organic Syntheses*, (1963), Coll. 4, p.473.
- [20]. A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, Z. A. Beinoravichute and I. G. Malygina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, (1958), 120, 1963.
- [21]. M. A. Lynch, Jr; and J. C. Brantly, *Brit. Part*; 785, 760, *C. A.* (1958), 52, 11126.
- [22]. F. S. Arimoto, *U. S. Pat.*; 2,804, 468 *C. A.* (1958), 52, 2086.
- [23]. E.I. Edwards., R. Epton., G. Marr. *J. Organomet. Chem*, 1975, 85, C23–C25.
- [24]. R.H.Crabtree-Transition Metal complexes of B ands.*Angew chem. Lnt.Ed... engl*, (1993), 23,789
- [25]. Fisher,A.B,Kinney,J.B,Staley,R.H.ZrighionM.S,J.Am,Chem.Soc,(1990) 101,650122.
- [26]. Zelnkova,T.N,Pashenko,T.E.Past massy (1978)5720
- [27]. Mohamed khaled Bechki, *Etude du comportement électrochimique de 1(ferrocenyl)ethanol et nitrophenyleferrocenes*, Mémoire de Magister, université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012.
- [28]. A.J. Bard, L.R. Faulkner. « *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed ». John Wiley and Sons, New York, 2001.
- [29]. B.Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution tome2*,masson paris milan barcelone 1993.
- [30]. Alexis LAFORGUE doctorat -PARIS XII - val de marne . synthèse et caractérisation de polymères conducteurs -application au stockage de l'énergie P -23. 24. 25 (2001).

- [31]. Amel .srl, Introduction to Modern Voltammetric and Polarographic Analysis Techniques , Pierpaolo Protti, IV. Edition,( 2001).
- [32]. Hadjadj Mohammed, Etudes electrochimiques de la reactivite de quelques composés 1,2-dithioliques : co-polymerisation avec l'aniline et interaction avec des metaux, Thèse de Doctorat, université Kasdi Merbah-Ouargla, 2010.
- [34]. Emilie Sibottier, Thèse Doctorat Université Henri Poincaré, Nancy- université 230 (2007)
- [35]. M. Breitenbach, K. H. Heckner, J. Electroanal. Chem., 43, 267,(1973).
- [36]. G. E. Ashirias, A G. MacDiarmid, A J. Epstein, Synrh Met., 29, 157, (1989).
- [37]. A.J.Bard, L.R.Faulkner ; Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, (2000),339.
- [38]. J. C. Vire, J. M. Kauffmann and G. J. Patriarche, J. Pharm. Biomed. Anal, 7, 1323
- [39]. R. Kalvoda and M. Kopanica, Pure Appl. Ch,61,97(1987).
- [40]. M.E. Ortiz, L.J. Nunez-Vergara, J.A. Squella, J. Electroanal. Chem. 519 (2002) 46–52.
- [41]. Ramadan MF, Kroh LW and Moersel JT (2003) Radical scavenging activity of black cumin (*Nigella sativa* L.), coriander (*Coriandrum sativum* L.) and niger (*Guizotia abyssinica* Cass.) crude seed oils and oil fractions. *J Agric Food Chem* 51: 6961-6969.
- [42]. Ramadan MF and Moersel JT (2007) Impact of enzymatic treatment on chemical composition, physicochemical properties and radical scavenging activity of goldenberry (*Physalis peruviana* L.) juice *J Sci Food Agric* 87: 452- 460.
- [43]. Wang H, Cao G and Prior RL (1997) Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanins. *J Agric Food Chem* 45: 304-309.
- [44]. Pellegrini N, Simonetti P, Gardana C, Brenna O, Brighenti F, et al. (2000) Polyphenol content and total antioxidant activity of vini novelli (young red wines). *J Agric Food Chem* 48: 732-735.
- [45]. E.I. Korotkova, Y.A. Karbainov, A.V. Shevchuk. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 518 (2002) 56–60.

- [46]. E.I. Korotkova, Y.A. Karbainov, O.A. Avramchik, *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003) 465.
- [47]. Chevion S, Roberts MA, Chevion M (2000) The use of cyclic voltammetry for the evaluation of antioxidant capacity. *Free Radic Biol Med* 28: 860-870.
- [48]. S. Chevion, E.M. Berry, N. Kitrossky, R. Kohen, *Free Radic. Biol. Med.* 22 (1997) 411.
- [49]. S. Chevion, M. Chevion, P.B. Chock, G.R. Beecher, *Journal of Medicinal Food*, 2 (1999) 1-11.
- [51]. Litescu SC, Sandra AV, Eremia SAV, Diaconu M, Tache A, et al. (2011) Biosensors Applications on Assessment of Reactive Oxygen Species and Antioxidants. *Environmental Biosensors*. In Tech Rijeka Croatia.
- [52]. Pourmorad, F, Hosseinimehe, S.J, And Shahabimajd, N. 2006. Antioxidant activity, phenol and flavonoid contents of some selected Iranian medicinal plant. *African journal of biotechnology*, 5(11): 1142-1145.
- [53]. Hilcent.R, « chimie organique hétérocyclique », (2003), EDP. Sciences.
- [56]. Olive.G « Synthèse de nouvelles nitrones du Type Pyrroline-N- Oxide et leur utilisation en spin-trapping », Thèse de doctorate, université d'Aix – Marseille III, (1998).
- [57]. Marney Butz. "Use of the ferrie Reducing Antioxidant Power Test (FRAO) Assay as a Measurement of Antioxidant of Plant Phenylpropanoids, Undergraduate Research conference Centennial Studebt Union Minnesota State University, Mankatomars 25-26, (2002).
- [59]. Ahmouda Kaouther, Etude de l'Influence de la viscosité de milieu sur la diffusion de charge. Cas de couple ferrocène/ferrocinium substitue, Mémoire de Magister en Université Kasdi Merbah Ouargla, 2011.
- [60]. C. Le Bourvellec, D.Hauchard, A.Darchen, J.L.Burgot, M.L.Abasq .*Talanta* 75 (2008) 1098–1103.
- [61]. D.T. Sawyer, *Oxygen Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1991, p. 27.
- [62]. Khelef, A., Lanez, T. In vitro assays of the antioxidant activities of ferrocene derivatives bearing amine, amide or hydrazine groups. *Der Pharma Chemica*, (2015), 7 (6):318-323.

## المراجع بالعربية

- [33]. الصديق قمولي، دراسة الكتروكيميائية لفينولات بعض نوى التمر المحلي، مذكرة تخرج لشاهدة الماستر، جامعة قاصدي مرباح- ورقلة، 2010.
- [50]. نشرة علمية إعلامية فصلية. المجلد الثاني والعشرون. العدد 2010
- [54]. د.ب. كامل، د.ك. الركابي ، " كيمياء الأغذية"، 1981، المكتبة الوطنية ببغداد.
- [55]. ص. بن عشورة " الفعالية المضادة للأكسدة – الزيوت الطيارة و المركبات الفينولية لـ Deverra scoparia" رسالة ماجستير جامعة قاصدي مرباح و ورقلة، (2007).
- [58]. د. علي عبد الحسن سعيد، كيمياء الجذور الحرة، دار المسيرة للنشر و التوزيع و الطباعة الطبعة الأولى 2001.

