رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر– الوادي–

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص : كيمياء عضوية

من إعداد: **دقاشي نور الهدى**

نصيرة سارة

تحت عنوان :

Synthèse et caractérisation électrochimique et spectroscopique de N-ferrocényl méthyl 2-hydroxy aniline

تصنيع و دراسة الخصائص الطيفية و الكهرو كيميائية ل ن–فيروسينيل ميثيل 2–هيدروكسي أنيلين .

نوقشت يوم: .2019/06/22.

أمام لجنة المناقشة:

د. دهامشية محمد	أستاذ محاضر أ	جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي	رئيسا
د. خلف عبد الحميد	أستاذ محاضر أ	جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي	مقررا
د. زيدان محمد	أستاذ محاضر ب	جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي	مناقشا
د. عطية جمال	أستاذ محاضر ب	جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي	مناقشا

السنة الجامعية: 2019/2018

الإهداء

لا الرحلة بدأت.. و لا الدرب إنتهى .. و ما توفيقي إلا بالله

ها نحن اليوم نقطف ثمار مسيرة أعوام كان هدفنا فيها واضحاً وكنا نسعى في كل يوم لتحقيقه والوصول إليه مهما كان صعباً وها نحن وصلنا وبيدينا شعلة علم وسنحرص عليها كل الحرص حتى لا تنطفئ وشكرا لله الذي وفقنا وساعدنا على ذلك.

بهذه المناسبة اهدي تخرجي ونجاحي وكل شي جميل في حياتي إلى:

معلم البشرية أجمعين الهادي الأمين رسولنا مُحَمَّد ﷺ .

من تعجز الكلمات عن إيفائه حقه الذي سخر كل قواه عوناً لي كي أصل إلى ما انا عليه **والدي العزيز** صاحبة القلب الصابر الحنون من أنار لي دعائها حياتي، من تعطي من دون مقابل **والدتي العزيزة** أطال الله في عمرهما و أحسن عملهما.

شموع حياتي إخوتي و أخواتي الأعزاء " **ابتسام،شعيب،أبو الخير،وداد ،ريان ،آية ،براءة** ".

براعم العائلة " **حمودي**، **ياسر**"

أهلي و**أقاربي** و**أحبائي** كلا باسمه وصفته تحياتي لكم جميعا

من اخذوا بيدي في هذا المجال وجعلوا من العلم أحلى آيات المنال **أساتذتي الأفاضل**

من جمعني بهم رباط العلم و تذوقت معهم أجمل اللحظات ،من يصعب علي فراقهم **صديقاتي العزيزات** و أخص منهم شريكتي في هذا العمل رفيقة دربي **سارة** ، حفظكم الله أين ماكنتم يا أغلى أخوات سأفتقدكم كثيرا.

إلى من نسيهم القلم و لن ينساهم القلب.

تحياتي القلبية للجميع بدوام الصحة والتوفيق

نـــور

الإهداء

هانحن اليوم والحمد لله نطوي سهر الليالي وتعب الأيام وخلاصة مشوارنا بين دفتي هذا العمل المتواضع اهديه :

إلى منارة العلم والإمام المصطفى إلى سيد الخلق إلى رسولنا الكريم

سيدنا مُحَمَّد ﷺ.

إلى الينبوع الذي لا يمل العطاء إلى من حاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قلبها إلى

والدتي العزيزة.

إلى من سعى وشقى لأنعم بالراحة والهناء الذي لم يبخل بشيء من اجل دفعي في طريق النجاح الذي علمني أن ارتقي سلم الحياة بحكمة وصبر إلى

والدي العزيز.

إلى من حبهم يجري في عروقي ويلهج بذكراهم فؤادي إلى

أخواتي (أسماء, سهيلة, إكرام, فطومة) **وأخي** العزيز (مسعود).

إلى من سرنا سويا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح والإبداع إلى من تكاتفنا يدا بيد وتعلمنا إلى **صديقاتي وزميلاتي** كل واحدة باسمها وخاصة

رفيقة دربي **نور**.

إلى **خالي** العزيز (مُحَمَّد رشدي صحراوي)حفظه الله ورعاه أتمنى له دوام الصحة والعافية.

إلى من علمونا حروفا من ذهب وعبارات من أسمى وأجلى عبارات في العلم إلى من صاغوا لنا علمهم حروفا ومن فكرهم منارة تنير لنا سيرة العلم والنجاح إلى

أساتذتنا الكرام

إلى من نسيهم القلم و لن ينساهم القلب.

سارة

شكر و عرفان

الحمد لله و الشكر لله الذي و فقنا و أعاننا على أتمام هذا العمل و راجيتا من المولى عز و جل أن يجعل هذا العمل فيه نفعا للعباد.

ثم الشكر الخالص إلى الحبيب المصطفى ﷺ الذي أخرجنا من ظلمات الجهل إلى أنوار العلم و ا لإيمان.

كما نتقدم بالشكر الجزيل إلى :

الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة إلى جميع أساتذتنا الأفاضل ، وعلى رأسهم الدكتور"خلف عبد الحميد" الذي أشرف على هذا العمل من خلال توجيهاته و إرشاداته متمنيين له التوفيق في عمله فجزاه الله عنا كل خير.

الأستاذ الفاضل البروفيسور" العانز التهامي"على النصائح التي قدمها لنا، ونشكره على تأمينه لنا لمخبر تثمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية الذي أنجزت فيه الدراسة .

من كان له الفضل الكبير طالب الدكتوراه "العانز الحفناوي" الذي لم يبخل بوقته، و لما أبداه من مساعدة و نصائح متواصلة طوال فترة عملنا في المخبر سائلين المولى عز و جل أن يمده بالعون و أن يوفقه لما فيه الخير والصلاح.

كما نشكر أعضاء لجنة المناقشة لقبولهم مناقشة هذا العمل بداية برئيسها

الاستاذ دهامشية مُحَّد و كذلك المناقشين الأستاذ عطية جمال و الأستاذ زيدان مُحَّد

مسؤولي مخبر VTRS و مخبر الكيمياء لكلية العلوم الدقيقة على مساعدتهم لنا

و في الأخير كلمة شكر إلى ا لأصدقاء و إلى كل من مد لنا يد العون و المساعدة من قريب أو من بعيد و لو بكلمة طيبة أو دعاء

نور~سارة

مـلـخـــص

ملخص

قمنا من خلال عملنا هذا بتحضير مشتق فيروسيني انطلاقا من تفاعل الملح الرباعي يوديد الفيروسينيل ميثيل ثلاثي مثيل الامونيوم مع مستبدل الأنيلين .إذ تم إثبات الصيغة البنيوية للمركب المحضر بالطرق الطيفية الاعتيادية (مطيافية الأشعة تحت الحمراء و الفوق البنفسجية و المرئية).

كما أجرينا دراسة خصائصه بطرق كهروكيميائية وذلك بإستعمال طريقة الفولطامتري الحلقي و الفولطامتري الهيدروديناميكي حيث أوضحت النتائج المتحصل عليها أن المشتق الفيروسيني يمثل نظام عكوس، سريع و أحادي الإلكترون و محددة بانتقال شحني مسؤولة عنه ظاهرة الإنتشار.

قدرت الفعالية المضادة للأكسدة بإعتماد تقنية الفولطامتري الحلقي باستخدام جذر الأكسجين النشط و ذلك من خلال حساب المقدار IC_{50} حيث أظهرت النتائج أنه مضاد أكسدة جيد مقارنة بمضاد الاكسدة القياسي α-tocopherol كما تم حساب بعض المعاملات الترموديناميكية (نسبة ثابت الترابط، الطاقة الحرة للترابط، معامل الإنتشار) من خلال المعطيات الكهروكيميائية.

الكلمات المفتاحية: مشتق فيروسيني، طرق طيفية، طرق كهروكيميائية، الفولطامتري الحلقي، الفعالية المضادة للأكسدة.

Abstract

In this work we synthesized a ferrocene derivate starting from the quaternary salt ferrocenylmethyltrimethylammonium iodide and substituted aniline . The structural formula of the compound is characterized as usual spectroscopic methods (infrared, ultraviolet -visible spectroscopy).

And we study the characteristics of electrochemical methods by using cyclic and hydrodynamic voltammetry. The results obtained show that the ferrocene derivative is a reversible, rapid, mono-electron and controled by diffusion process.

The antioxidant activity was estimated using the cyclic voltammetry technique and through calculating IC_{50}. It was also shown to be a good anti-oxidant compared to the standard antioxidant α-tocopherol. However some thermodynamic parameters (constant bonding, free bonding, diffusion coefficient) were calculated using electrochemical data.

Keywords: ferrocene derivative; Spectroscopic Methods; electrochemical cyclic voltammetry; methods antioxidant activities.

فهرس المحتويات

المحتوى	الصفحة
الإهداء	
شكر و عرفان	
ملخص	
Abstract	
فهرس المحتويات	
قائمة الأشكال	
قائمة الجداول	
قائمة الرموز	
المقدمة العامة	1
الجزء النظري	
الفصل الأول	
عموميات حول الفيروسان	
I.1.الكيمياء العضو معدنية	5
I.2. إكتشاف الفيروسين	7
I.3.تحضير الفيروسين	8
I.4.خصائص الفيروسين	10
I.4.1.الخصائص الفيزيائية	10
I.4.2.الخصائص الطيفية	11
I.4.3.الخصائص الكهروكيميائية	12
I.5.تفاعلات الفيروسين	14
I.6.تطبيقات الفيروسين	17
قائمة المراجع	19
الفصل الثاني	
تقنيات التحليل	

فهرس المحتويات

مقدمة 22
II.1. تقنيات التحليل الكروماتوغرافي 22
II.1.1. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة 23
II.1.1. 2.مبدأ التقنية 23
II.1.1. 3.تطبيقات كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة 24
II.1.2. كروماتوغرافيا العمود 25
II.2.تقنيات التحليل الطيفي 26
II.1.2. مطيافية الأشعة الفوق بنفسجية و المرئية UV-Visible 26
II.1.1.2 المجال الطيفي 26
II.1.2.2 .قانون امتصاص الضوء – قانون بيرلامبيرت 27
II.1.3.2 الإنتقالات الإلكترونية 28
II.2.2. مطيافية الاشعة تحت الحمراء 30
II.1.2.2 مناطق الاشعة تحت الحمراء 30
II.2.2.2. انواع الحركات الاهتزازية 31
II.3.2.2. شروط الامتصاص 32
II.4.2.2 مميزات الأشعة تحت الحمراء 32
II.5.2.2. أنواع التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء 33
II.3.تقنيات التحليل الكهروكيميائي 35
مقدمة 35
II.1.3.الطريقة الفولطامترية 35
II.1.1.3. التقنية الفولطامترية الحلقية 37
II.1.1.1.3تفسير المنحنى الفولطامتري الحلقي 39
II.2.1.1.3 .علاقات شدة التيار و كمون النتؤات لحالة انتقال الشحنة: 40

فهرس المحتويات

II3.1.1.3 .الخصائص المميزة لمختلف انظمة انتقال الشحنة: 43

II.2.1.3. التقنية الفولطامترية الهيدروديناميكية (المسرى الدوار): 44

II.3.1.3. مجالات استخدام التقنيات الفولطامترية: 47

قائمة المراجع 48

الفصل الثالث

تقدير الفعالية المضادة للأكسدة

مقدمة 54

III.1. تعريف الجذور الحرة 54

III.1.1.تعريف الجذور الحرة 54

III.1.1.1.الجذور النشطة أو غير المستقرة 55

III.2.1. الأسباب البيئية المسببة لتكوين الجذور الحرة 56

III.2. مضادات الأكسدة 56

III.1.2.تعريف مضادات الأكسدة 56

III.2.2.تصنيف مضادات الأكسدة 57

III.1.2.2. مضادات أكسدة طبيعية 57

III.2.2.2. مضادات أكسدة إصطناعية 57

III.3. طرق تقدير الفعالية المواد المضادة للأكسدة 58

III.1.3.الطرق الكروماتوغرافية 58

III.2.3. الطرق الطيفية 58

III.3.3. تقنيات التحليل الكهروكيميائي 58

III.3.3.1.تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بالتقنية الفولطامبيرومترية 59

قائمة المراجع 60

فهرس المحتويات

الجزء العملي

الفصل الرابع

الطرق و الوسائل

IV.1. التحضير المخبري للمشتق الفيروسيني 64

IV.1.2. الاجهزة و الزجاجيات المستعملة 65

IV.1.3. وسط التفاعل 65

IV.1.4. تبخير المذيبات 65

IV.1.5. طريقة العمل لتصنيع المشتق الفيروسيني 65

IV.1.6. الفصل بكروماتوغرافيا العمود 68

IV.2. طرق التحليل الطيفية 69

IV.2.1. مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV / Vis) 69

IV.2.2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR 70

IV.2. طرق التحليل الكهروكيميائية 70

IV.2.1. الأجهزة و المواد المستعملة 70

IV.2.2. طرق العمل 70

IV.2.2.1. طريقة الفوطامتري الحلقي(المسرى الثابت) و الهيدروديناميكي(المسرى الدوار) 70

IV.3. الطريقة الكهروكيميائية باستعمال تقنية الفولطامتري الحلقي لجذر فوق الاكسيد($O_2^{\cdot -}$) 73

الفصل الخامس

النتائج و المناقشة

V.1. آليـة التفاعـل 75

V.2: التحليل الطيفي للأشعة الفوق بنفسجية و المرئية 77

V.3: التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء 78

V.4.2. دراسة السلوك الكهروكيميائي لمركب الفيروسين 681

فهرس المحتويات

V.4.2.2.الدراسة على مسرى العمل الدوار 85

V.4.3.السلوك الكهروكيميائي للمشتق الفيروسيني DFc 89

V.4.3.1.الدراسة على مسرى العمل الثابت 89

V.4.3.2.الدراسة على مسرى العمل الدوار 92

V.5.تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بالطريقة الكهروكيميائية 95

V.5.1.دراسة النظام $O_2/O_2^{\cdot -}$ 95

V.5.2.حساب قدرة الفعالية المضادة للأكسدة 96

V.5.3.الدراسة الفولطامترية للتداخل النتشكل بين الجذر و المشتق الفيروسيني $O_2^{\cdot -}$ – DFc 99

قائمة المراجع 106

الخاتمـــة العـامة 108

قائمة الأشكال

الشكل	الصفحة
الجزء النظري	
الفصل الأول	
عموميات حول الفيروسان	
الشكل I.1. أنيون ملح زايس(Zeis)	5
الشكل I.2.الصيغة المقترحة من طرف Kealy و Pausonسنة (1591م)	7
الشكل I.3.صيغة الفيروسان المعدلة من طرف Wilkinson وFischer	8
الشكل I.4. متشاكلات الفيروسين	11
الشكل I.5. طيف الامتصاص للاشعة المرئية و فوق البنفسجية للفيروسان مذابا في الميثانول	11
الشكل I.6:طيف الأشعة تحت الحمراء للفيروسين	12
الشكل I.7.المعادلة العامة لأكسدة الفيروسين	13
الشكل I.8: المنحنى الفولطامتري الحلقي للفيروسين	13
الشكل I.9: آلية الإستبدال الإلكتروفيلي للفيروسين	14
الشكل I.10:أهم تفاعلات الاستبدال للفيروسان	15
الشكل I.11: أهم تفاعلات الملح الفيروسيني يوديد فيروسنيل ميثيل أمونيوم	16
الفصل الثاني	
تقنيات التحليل	
الشكل II.1: أجزاء كروماتوغرافيا العمود.	25
الشكل II.2: جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية.	26
الشكل II.3:الانتقالات الالكترونية الممكنة في الذرة أو الجزيء	29
الشكل II.4:أنواع الحركات الإهتزازية المختلفة	32
الشكل II.5: منحنى تطور الكمون بدلالة الزمن في الفولطامتري الحلقي	37
الشكل II.6:مخطط بياني مفصل للمنحنى $I=f(E)$ لانتقال الكترون واحد في نظام عكوس	38
الشكل II.7: المنحنيات الفولطامترية الحلقية لنظام عكوس و نصف عكوس و غير عكوس(بطيء)	40

قائمة الأشكال

الشكل II.8.المنحنيات المميزة لانتقال الشحنة.....43

الشكل II.9:مخطط توضيحي لتركيب المسرى الدوار.....44

الشكل II.10. المظهر العام لتركيز على المسرى الدوار.....45

الشكل II.11: منحنى التيار بدلالة الكمون للمسرى الدوار في حالة نظام سريع.....47

الفصل الثالث

تقدير الفعالية المضادة للأكسدة

الجزء العملي

الفصل الرابع

الطرق و الوسائل

الشكلIV.1 : التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للمركب.....66

الشكلIV.2: مراحل تتبع التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.....67

الشكلIV.3 : تبخير المذيبات بواسطة المبخر الدوار.....67

الشكلIV.4. عملية الفصل بالعمود.....68

الشكلIV.5 : مراحل تتبع الفصل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.....69

الشكلIV.6. جهاز مطيافية الأشعة البنفسجية و المرئية.....69

الشكلIV.7 :المكونات الاساسية لجهاز PGZ301 VoltaLab 40.....72

الفصل الخامس

النتائج و المناقشة

الشكلV.1 : مخطط آلية التفاعل الملح الرباعي مع 2-هيدروكسي أنيلين.....76

الشكلV.2: الطيف الالكتروني للمشتق الفيروسينيDFc.....77

الشكلV.3: طيف الأشعة تحت الحمراء للأشعة تحت الحمراء للـDFc.....78

الشكل V.4: المنحنى الفولطامتري الحلقي للكهروليت المساعدTBFP(0.1M) المذاب في CH_2Cl_2 وعند سرعة

قائمة الأشكال

مسح 100 mV/s على مسرى العمل الثابت (CV). 81

الشكل 5.V: المنحنى الفولطامتري الحلقي للفيروسين (1mM) على مسرى العمل الثابت (CV) مذاب في $0.1M/CH_2Cl_2$ من TBFP بسرعات مسح مختلفة 82

الشكل 6.V : التمثيل البياني لتغير شدة التيار المصعدي (A) و المهبطي (B) بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح للفيروسين على المسرى الثابت (CV). 84

الشكل 7.V : منحنيات الأكسدة للفيروسين(1mM) على مسرى العمل الدوار CV مذاب في $0.1M/CH_2Cl_2$ من TBFP عند سرعات دوران مختلفة وسرعة مسح 100mV/s 86

الشكل 8.V. التمثيل البياني للدالة($i_{lim} = f(\omega^{1/2})$ للفيروسين على مسرى العمل الدوار 87

الشكل 9.V: المنحنى الفولطامتري الحلقي للمركب DFc (3mM) على مسرى العمل الثابت (CV) مذاب في $0.3M/CH_2Cl_2$ من TBFP بسرعات مسح مختلفة 90

الشكل 10.V: التمثيل البياني للدالة لتغير شدة التيار المصعدي (A) و المهبطي (B) بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح للمشتق الفيروسيني على المسرى الثابت (CV)..... 92

الشكل 11.V : منحنيات الأكسدة للفيروسين(3mM) على مسرى العمل الدوار CV مذاب في $0.3M/ CH_2Cl_2$ من TBFP عند سرعات دوران مختلفة وسرعة مسح 100mV/s 93

الشكل 12.V:التمثيل البياني للدالة($i_{lim} = f(\omega^{1/2})$ للمشتق الفيروسيني على مسرى العمل الدوار 94

الشكل 13.V:المنحنى الفولطامتري الحلقي للأوكسجين في 0.1M /DMF من TBFP سرعة مسح 100mV/s 96

الشكل 14.V : المنحنى الفولطامتري الحلقي لإرجاع الأكسجين في وجود تراكيز متزايدة من المشتق الفيروسيني في 0.1M/ DMF من TBFB سرعة مسح 100 mV/s 97

الشكل 15.V :منحنى تغير النسبة المئوية للتثبيط $O_2^{\cdot-}$ % بدلالة التركيز الكتلي..... 98

الشكل 16.V :الآلية العامة للأكسدة و الإرجاع لجذر $O_2^{\cdot-}$ في الحالة الحرة و في حالة الارتباط بـDFc..... 99

الشكل 17.V: منحنى الخطي لـ log 1/C بدلالة $\log i/i_0-i$ للمشتق الفيروسيني..... 101

الشكل 18.V : الفولطاموغرام الحلقي لإرجاع الاكسجين (A) و منحنى في وجود 0.8mM من المشتق الفيروسيني (B) مذابين في 0.1M/DMF من TBFP بسرعات مسح مختلفة 103

الشكل 19.V: المنحنى الخطي لـ ($I_{pa} = f(v)$ في حالة غياب (A) و وجود (B) 0.8 Mm المشتق الفيروسيني مذابين في 0.1M / DMF من TBFP بسرعات مسح مختلفة..... 104

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

الجدول	الصفحة
الجزء النظري	
الفصل الأول	
عموميات حول الفيروسان	
/	
الفصل الثاني	
تقنيـات التحليـل	
الجدول II.1. المجال الطيفي للاشعة المرئية وفوق البنفسجيةUV. VIS	26
الجدول . II .2. المناطق الطيفية للأشعة تحت الحمراء	30
الجدول .II .3. تردد الامتصاصات للمجموعات الوظيفية الأساسية	34
الفصل الثالث	
تقدير الفعالية المضادة للأكسدة	
/	
الجزء العملي	
الفصل الرابع	
الطرق و الوسائل	
/	
الفصل الخامس	
النتائج و المناقشة	
الجدول V.1:الانتقالات الالكترونية المميزة للطيف الالكتروني لDFc	77
الجدول V.2: الحزم الأساسية للامتصاص و الاهتزازات المميزة لها لطيف الأشعة تحت الحمراء لDFc	79
الجدول V.3:المعطيات الكهروكيميائية لمركب الفيروسين على مسرى العمل االثابت CV وعند سرعات دوران مختلفة.	82

قائمة الجداول

الجدول 4.V: تغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح لمركب الفيروسين. 83

الجدول5.V:قيم معاملات الإنتشار للفيروسين المحددة انطلاقا من ميل منحنى الدالة (V1/2) $Ip = f$ 84

الجدول 6.V :المعطيات الكهروكيميائية للفيروسين على مسرى العمل الدوار CV وعند سرعات دوران مختلفة 86

الجدول7.V : قيم معامل الانتشار و طبقة الانتشار للفيروسين محسوبة انطلاقا من معادلة ليفيش (Levich) 88

الجدول 8.V:المعطيات الكهروكيميائية للـDFc على مسرى العمل االثابت CV وعند سرعات دوران مختلفة. 90

الجدول 9.V: تغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح للمشتقDFc 91

الجدول 10.V:قيم معاملات الإنتشار للـDFc المحددة انطلاقا من ميل منحنى الدالة (V1/2) $Ip = f$ 92

الجدول 11.V:المعطيات الكهروكيميائية للمشتق الفيروسيني على مسرى العمل الدوار CV وعند سرعات دوران مختلفة .. 93

الجدول12.V: قيم معامل الانتشار و طبقة الانتشار محسوبة انطلاقا من معادلة ليفيش (Levich) للمشتق الفيروسيني. 94

الجدول 13.V: قيم نسبة تثبيط $O_2^{\cdot-}$ % المؤية الموافقة لكل إضافة من المركب المحضرDFc..... 96

الجدول 14.V: قيم IC_{50} للمركب القياسي و المحضرDFc 98

الجدول 15.V: قيم Kox/Kred الناتجة عن تداخل جذر $O_2^{\cdot-}$مع المشتق الفيروسينيDFc.....100

الجدول16.V : قيم log 1/C و log i/i_0-i للمشتق الفيروسيني 101

الجدول 17.V: قيم ثابت الترابط K و الطاقة الحرة للترابط ΔG الناتجة عن تداخل جذر $O_2^{\cdot-}$و المشتق الفيروسيني 102

الجدول 18.V: قيم كثافة التيار للأكسجين بالهيئة الحرة و المرتبطة مع المشتق الفيروسيني و سرعات مسح مختلفة 104

الجدول19.V : قيم معامل الانتشار للمركبات في حالة الجذر النشط و في حالة ارتباطه مع المشتق الفيروسيني..... 105

قائمة الرموز

الرموز	الدلالة
A_0	الامتصاصية
A	مساحة سطح الكترود العمل
C (M)	التركيز المولاري
C (g/L)	التركيز الكتلي
CCM	كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
Cp	حلقة البنتادينيل
CV	قطب الكربون الزجاجي
D	معامل الانتشار
DFc	N-(Ferrocenylmethyl)2-(ferrocenylmethoxy)aniline
DMF	ثنائي ميثيل فورمأأميد
E	الكمون
E_{pa}	الكمون المصعدي
E_{pc}	الكمون المهبطي
ECS	إلكترود الكالومال المشبع بكلوريد البوتاسيوم
ΔG	الطاقة الحرة للترابط
i	كثافة التيار
i_{pa}	قمة تيار الأكسدة
i_{pc}	قمة تيار الإرجاع
% I	النسبة المئوية لتثبيط الجذر
IC_{50}	النسبة المئوية للتثبيط النصفي للجذر
IR	طيف الأشعة تحت الحمراء

قائمة الرموز

K	ثابت الترابط
K_{ox}/K_{red}	نسبة ثابت الترابط
n	عدد الإلكترونات
$O_2^{\cdot -}$	جذر الأكسجين الحر
Ox	المؤكسد
Pt	مسرى بلاتين
R	ثابت الغازات المثالية
Red	المرجع
T	درجة الحرارة
TBFB	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(BF_4)$ (رباعي بيوتيل) أمونيوم (رباعي فلورو) بورات
V	سرعة مسح الكمون
UV-VIS	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

أليس من المفارقات أن يوفر مركب كيميائي واحد وظيفة محورية في كل من تطوير الأجهزة العسكرية وفي التطوير السلمي للأدوية المضادة للسرطان و العديد من التطبيقات ؟ ومع ذلك ، كان هذا بالفعل هو المصير الرائع للمركب المعروف بالفيروسين منذ اكتشافه [1] أكثر من نصف قرن، استقطب هذا المركب و مشتقاته العديد من المجموعات البحثية لما تملكه بنيته الفريدة من خصائص مثالية و كيميائيته الرائعة وخصائصه الإلكترونية غير العادية .و قد اصبح يمثل نجاحا علميا في النصف الثاني للقرن العشرين و لا تزال البحوث على الفيروسين و مشتقاته متواصلة بسرعة و في اتساع دائم يحفزها على ذلك نجاح تطبيقاته في مجالات شتى . [3،2]

قمنا على ضوء ذلك بهذا البحث الذي يهدف إلى تصنيع مشتق فيروسيني و دراسة خصائصه الطيفية وتحديد خصائصه الكهروكيميائية بإستعمال طريقة الفولطامتري بإعتبارها من أحسن الطرق الكهروكيميائية الحديثة لما تميزت به من مصداقية و دقة في العمل. و كذا تقدير الفعالية المضادة للأكسدة للمشتق الفيروسيني المحضر بالطريقة الكهروكيميائية بناءًا على دراسات سابقة و التي أكدت أن أغلب المشتقات الفيروسينية لها قدرة كمضادات للأكسدة [4-8]. و قد تم إجراء هذا العمل في مخبر ترقية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية VTRS جامعة الشهيد حمة لخضر – الوادي.

قسمت هذه الدراسة إلى جزأين:

الجزء النظري :ضم هذا الجزء ثلاثة فصول

–الفصل الأول :تطرقنا فيه لدراسة نظرية حول الفيروسان من حيث بنيته، خصائصه و تطبيقاته.

–الفصل الثاني : دراسة عامة حول تقنيات التحليل المتبعة، الطرق الطيفية و الطرق الكهروكيميائية.

–الفصل الثالث : فعالية مضادات الاكسدة ،وطرق تقدير فعالية المواد المضادة للأكسدة و قد تم التركيز على الطريقة الفولطامترية الحلقية و التي من خلالها إستطعنا تقدير الفعالية المضادة للأكسدة للمشتق الفيروسيني .

الجزء العملي :ضم هذا الجزء فصلين

-الفصل الرابع: تم فيه تحديد المواد المستعملة و طريقة التحضير، طرق التحليل و طريقة تقدير الفعالية المضادة للأكسدة .

-الفصل الخامس : في هذا الفصل تم مناقشة وتحليل النتائج المتحصل عليها.

المراجع:

[1]- Kealy, J. T., Pauson, P. L. (1951). *Nature*, 168, 1039.

[2]- Neuse, E. W. (2005). *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 15(1), 3–31.

[3]- Cano, J., Benito, A., Martínez-Máñez, R., Soto, J., Payá, J., Lloret, F., Sinn, E. (1995). *Inorganica Chimica Acta*, 231(1-2), 45–56.

[4]- Benabdesselam, S., Lanez, T. (2015). *J Chem. Pharm. Res*, 7(6), 825-831.

[5]- Lanez, T., Henni, M. (2016). *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13(9), 1741–1748.

[6]- Khelef, A., Lanez, T. (2015). *Der Pharma Chemica*, 7(6), 318-323.

[7]- Liu, Z. Q. (2011). *Mini reviews in medicinal chemistry*, *11*(4), 345-358.

[8]- Hassan, A. S., & Hafez, T. S. (2018). *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, *8*(05), 156-165.

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول الفيروسين

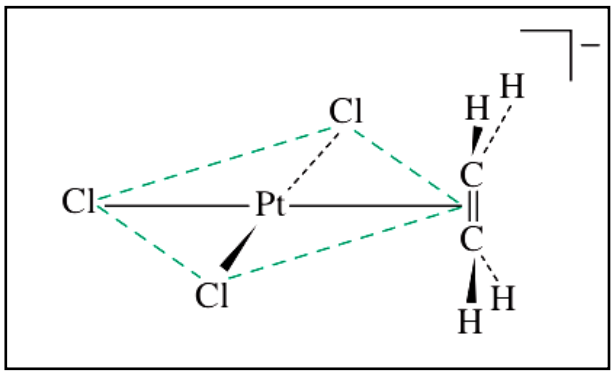
1.I. الكيمياء العضو معدنية:

إذا تم تعريف الكيمياء العضوية على أنها كيمياء المركبات الهيدروكربونية ومشتقاتها، فيمكن وصف الكيمياء غير العضوية على نطاق واسع بأنها كيمياء "كل شيء آخر". ويشمل ذلك جميع العناصر الكيميائية في الجدول الدوري بما فيها الكربون الذي يلعب دورًا رئيسيًا في الكيمياء غير العضوية. يشكل الحقل الكبير للكيمياء العضومعدنية جسرا بين المجالين من خلال النظر في المركبات التي تحتوي على روابط فلز–كربون مباشرة؛ ويشمل حفازات للعديد من التفاعلات العضوية.

حُضِّرَ أول مركب عضو معدني تم نشره من قبل العالم Zeis في عام 1827 حيث حصل على بلورات إبرية صفراء بعد تسخين خليط من $PtCl_4$ و $PtCl_2$ في الإيثانول، ثم أضاف إليه محلول KCl .

و أكد Zeis بشكل صحيح أن هذا الناتج أصفر و سمي ملح زايس Zies. و لم يعين إلا بعد أكثر من 100 عام لاحقا. و كان ملح Zeis أول المركبات التي عرفت، وهو يحتوي على جزيء عضوي مرتبط بفلز باستخدام إلكترونات π لجزيء العضوي .

أنيون مركب زايس مركب أيوني ذو الصيغة $K[Pt(C_2H_4)Cl_3].H_2O$ يعتمد بناؤه على أساس المربع المستوي الموضح في الشكل (1.I) حيث تشغل ثلاث ليجندات كلورو زوايا المربع، في حين يشغل الأثيلين الزاوية الرابعة، و لكنه متعامد مع المستوي .



الشكل 1.I. أنيون ملح زايس (Zeis) .

كـــان فهـــم الـــترابط في ملـــح زايـــس حـــدثًا مهمًـــا في الكيميـــاء لأن الأيـــون هـــو نمـــوذج ربط الجزيئات الأخرى مثل الإيثيلين بمراكز المعادن الانتقالية.[1،2،3]

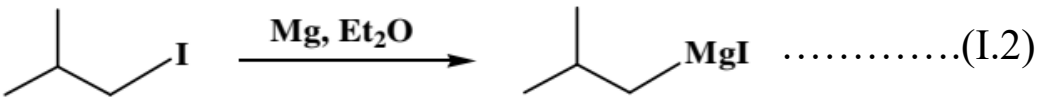
تميز عمل إدوارد فرانكلاند بتحضير المركب الأول برابطة سيغما بين المعدن والكربون؛ كان أول مركب عضو معدني يستخدم في التحضير العضوي .

تم في ذلك الوقت وصف تفاعل تحضير مركب الزنك العضوي في الشكل التالي:

$$C_2H_5I + Zn \longrightarrow C_2H_5ZnI \quad \text{.....(I.1)}$$

قام Edward Frankland بتركيب مجمعات ألكيل معدنية حساسة للغاية ، مثل HgMe2 في 1852 و SnEt4 في عام 1860.[4]

في عام 1901 قام الكيميائي الفرنسي V. Grignard بتصنيع أول مركب من المغنيسيوم العضوي عن طريق تفاعل أيوديد أيزوبيوتيل و المغنيسيوم في ثنائي إيثيل الإيثر . حصل هذا الاكتشاف على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1912 بالاشتراك مع P. Sabatier.[5]



.....(I.2)

ظلت الكيمياء العضوية المعدنية لفترة طويلة، وهو مجال محدود للتحقيق، بسبب عدم استقرار المركبات التي تحتوي على روابط كربون–معدن المحضرة من قبل الكيميائيون الأوائل. على الرغم من عقبة عدم الاستقرار في المركبات العضو معدنية، إستمرت الأبحاث بفضل العديد من العلماء Victor Grignard, Sabster Werner, الذين أعدوا المركبات العضو معدنية، ولكن التطور الكبير في كيمياء المعادن العضوية حدث في الربع الثالث من القرن العشرين حتى بعد اكتشاف الفيروسين. [6]

I.2. إكتشاف الفيروسين:

ليس من غير المعتاد أن يحدث اكتشاف علمي جديد ومهم عن طريق الصدفة في السعي لتحقيق أهداف مختلفة تمامًا كان هذا هو حال الفيروسين.

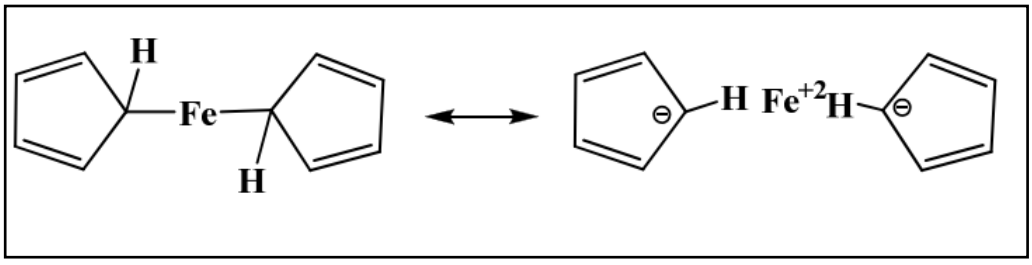
أصبحت فرصة إكتشاف الفيروسين أكثر إثارة للاهتمام من خلال حقيقة أنه، مثله مثل الاكتشافات والتطورات الكيميائية الأخرى، لا سيما التعرف على ذرة الكربون الرباعي السطوح وتطوير الجدول الدوري. [7]

تم اكتشـــاف الفيروســـان مـــن طـــرف العالمـــان Kealy وPauson ســـنة(1951م) [8] وMiller وآخرون(1952)[9] .

و كان ذلك وليدا للصدفة و كنتيجة لمحاولة تصنيع dihydrofulvalene و ذلك بأكسدة لمركب Grignard و المتمثل في C_5H_5MgBr مع كلوريد الحديد الثنائي في وجود الإيثر تحصلا على مركب برتقالي مستقر كيميائيا:

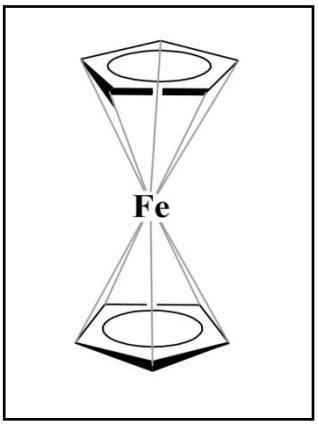
$$2C_5H_5MgBr + FeCl_2 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + MgBr_2 + MgCl_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (I.3)$$

واقترح Pauson صيغة رنينية لهذا المركب كان الهيكل المقترح عبارة عن معقد σ (حديد مرتبط بكربون واحد من كل حلقة) [8].



الشكل I.2.الصيغة المقترحة من طرف Kealy و Pausonسنة (1591م)

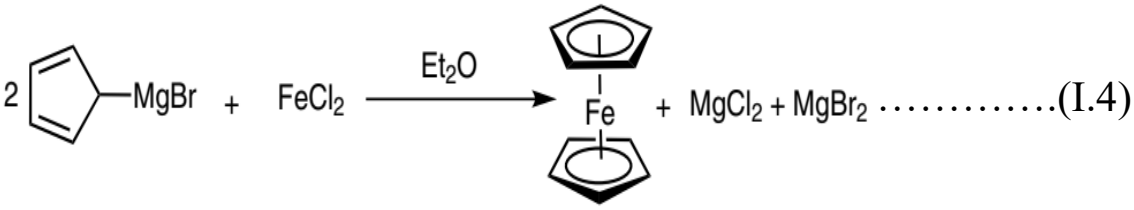
تم تصحيح الصيغة المقترحة من طرف Pauson وKealy في العام التالي 1952من قبلWilkinson و Woodward [10]. وبشكل مستقل توصل Ernst Otto Fischer إلى نفس النتيجة [11]. وأطلق عليه فيروسين من قبل Woodward، حيث توصلوا إلى أن جميع ذرات الكربون العشرة في الجزيء مرتبطة بذرة الحديد بواسطة روابط تكافئية من نوع δ كما بينا أيضا أن حلقتي البنتادينيل موضوعتان إحداهما فوق الأخرى وأن ذرة الحديد متواجدة بينهما، مما أعطى للفيروسين بنية فراغية تشبه السندويتش فأطلقا هذا الإسم على مثل هذا النوع من معقدات π وذلك لأن حلقتا البنتادينيل الموضوعتان بالتوازي إحداهما فوق الأخرى يكونان سحابة إلكترونية تغلق مدارات ذرة الحديد على شكل سندويتش، بعد ذلك تم تأكيد بنية الفيروسين من خلال التحليل الطيفي وعلم البلورات بالأشعة السينية . [12]



الشكل I.3.صيغة الفيروسان المعدلة من طرف Wilkinsonو Fischer

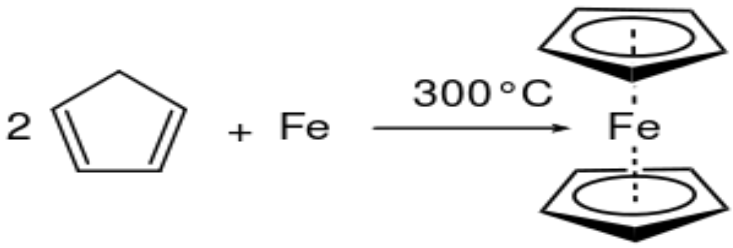
I.3.تحضير الفيروسين:

تم استخدام كاشف لحلقي البنتادينيل Grignard الوسيط الذي تم الحصول عليه بسهولة بواسطة Kealyو Pauson [8] لإعدادهما التاريخي للفيروسين. تم تطوير هذه التقنية من قبل Pauson في عام 1955 . [13]



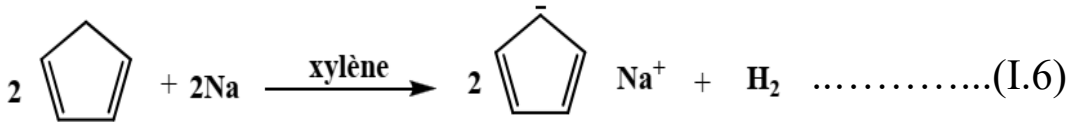
.....(I.4)

التحضير المبكر الآخر للفيروسين كان بواسطة Miller وآخرون ،وهو عبارة عن تفاعل الحديد المعدني مباشرة مع سيكلوبنتادين في وجود النيتروجين عند درجة حرارة مرتفعة وفي الضغط الجوي [8] .

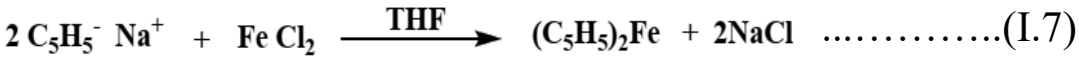


.....(I.5)

طور ويلكنسون طريقة لتحضير الفيروسين والمركبات المماثلة له تعتمد هذه الطريقة بشكل أساسي على إزالة البروتون للسيكلوبنتاديين بالتفاعل مع الصوديوم في الزيلين، يليه تفاعل ملح سيكلوبنتادينين مع كلوريد الحديد في THF. [14]

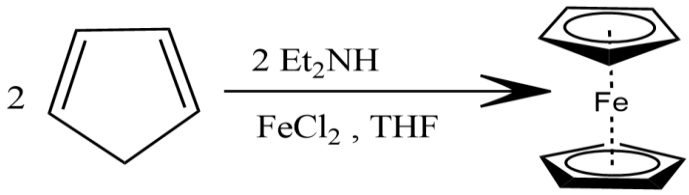


.....(I.6)



.....(I.7)

وجاء بتفاعل آخر إستخدم فيه القواعد الأمينية للإزالة البروتون ، على الرغم من أن التفاعل يسير ببطء أكثر من عند استخدام قواعد أقوى [15]:



....(I.8)

في سنة 1968. قام الباحثان Alumi وValcher بتحضير الفيروسين بالطريقة الكهروكيميائية بواسطة إلكتروليز في محلول حلقي بنتادينيل الثاليوم واستخدما ثنائي مثيل فورماميد ومصعد من حديد الذي يتأكسد إلى Fe^{+2} هذا الأخير يأخذ مكان الثاليوم بسهولة في المهبط.

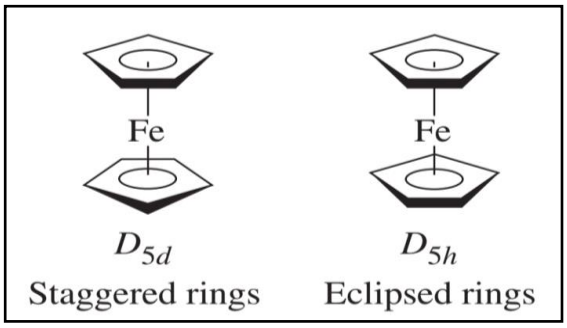
$$Fe + 2TlCp \longrightarrow CP_2Fe + 2Tl^{+} + \grave{e}^{-} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (I.9)$$

I.4.خصائص الفيروسين :

I.4.1.الخصائص الفيزيائية:

الفيروسين هو مادة صلبة بلورية برتقالية ويبلغ وزنها الجزيئي 186.04 غ/مول، ودرجة الغليان 249 درجة مئوية، ونقطة انصهار من 173–174 درجة مئوية. يتحلل الفيروسين بداية من 400 درجة مئوية، ويبلغ قابلية ذوبانه في الماء حوالي 0.1 ملغ / مل عند 21 درجة مئوية ، و 100 ملغ / مل في DMSO عند 19.5 درجة مئوية. يعتبر الفيروسين قابلاً للذوبان في حمض النتريك المخفف، الأثير، البنزين، حامض الكبريتيك المركز ولكنه غير قابل للذوبان في حمض الهيدروكلوريك المركز [6].

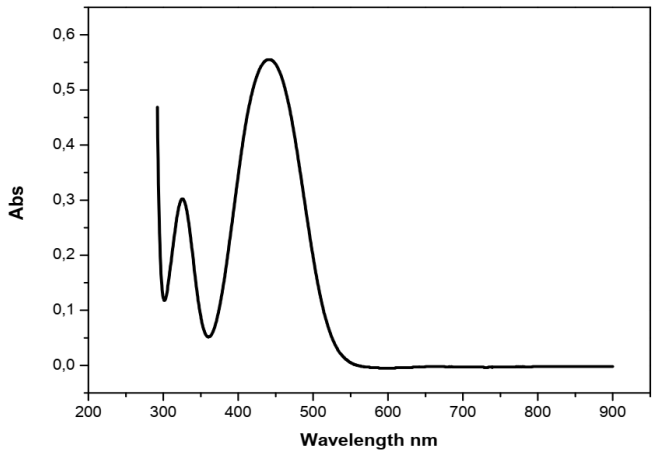
تكشف دراسات حيود الأشعة السينية عن وجود نوعين من الترتيبات لحلقتي السيكلوبنتادين المعروفة بأنها **متقارب** (**staggered**) أو **مكسوف** (**eclipsed**)، وقد لوحظ أنه في المرحلة الغازية يكون الفيروسين بالتشاكل المكسوف، بينما يكون هيكل الفيروسين متقارب في درجات الحرارة المنخفضة [1].



الشكل I.4. متشاكلات الفيروسين

I.4.2.الخصائص الطيفية:

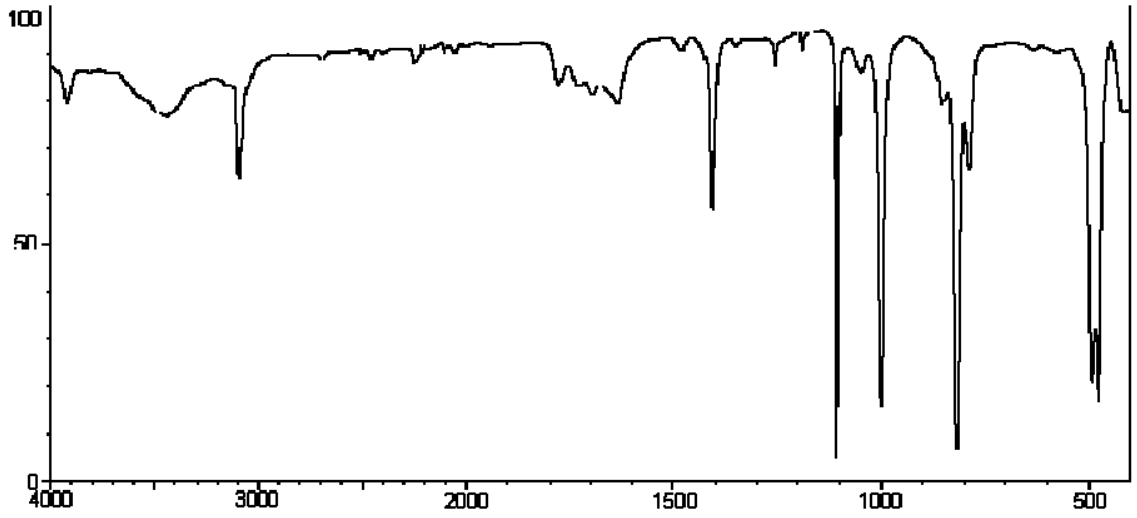
الطيف الإلكتروني للفيروسين مذاب في الميثانول موضح في الشكل.



الشكل I.5. طيف الامتصاص للاشعة المرئية و فوق البنفسجية للفيروسان مذابا في الميثانول

من خلال الطيف الالكتروني للفيروسين نلاحظ وجود قيمتين واضحتين للطول الموجي عند 325و441 و منه نوع الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) .

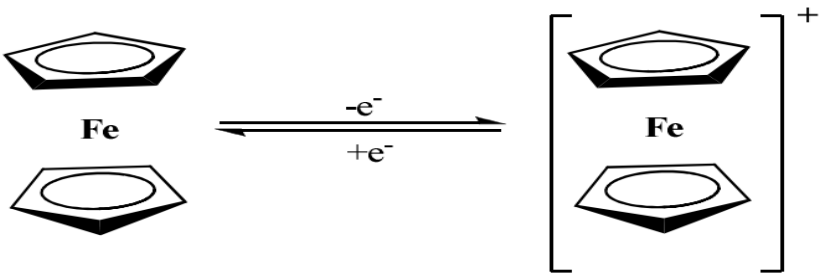
يعتبر التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء للفيروسين بسيطًا نسبيًا بسبب تركيبته المتماثلة. لديه شريط امتصاص في 3075 سم$^{-1}$ أي ما يعادل استطالة الرابطة C-H العطرية. لا يوجد سوى أربعة نطاقات ظاهرة: اثنان في 811 و 1002 سم$^{-1}$ يعادلان الاهتزاز الإلتوائي لـ C-H ، والآخر عند 1108 سم$^{-1}$ يعادل الاهتزاز غير المتماثل لحلقة بنتادينيل. إن نطاق الامتصاص عند 1411 سم$^{-1}$ مكافئ لعمليات الإهتزاز غير المتماثلة ل C-C للسيكلوبنتادين غير المستبدل[16].



الشكل I.6:طيف الأشعة تحت الحمراء للفيروسين.

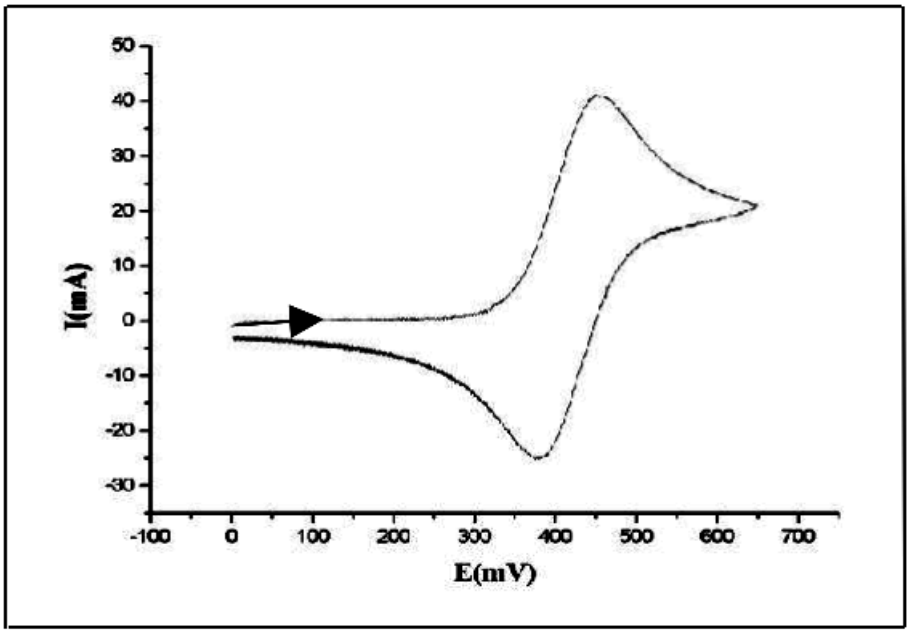
I.3.4.الخصائص الكهروكيميائية :

أجريت العديد من الدراسات و التحاليل بالطرق الكهروكيميائية على خصائص الأكسدة الإرجاعية للفيروسان. وبصفة عامة الفيروسان يسلك سلوك مهبطي في الأوساط العضوية مثل ثنائي كلورو ميثان,أسيتونتريل وDMF و يمكن وصفه بإرجاع عكوس أحادي الإلكترون، مما يؤدي للحصول على أيون الفيروسينيوم.



الشكل I.7. المعادلة العامة لأكسدة الفيروسين.

أظهرت تفاعلات الأكسدة الإرجاعية العكوسة بالفولطامتري الحلقي، و القيم الكهروكيميائية المأخوذة من المنحنى الفولطامتري الحلقي للفيروسين، أن عمليات الأكسدة الإرجاعية تكون سريعة، عكوسة و أحادية الإلكترون.



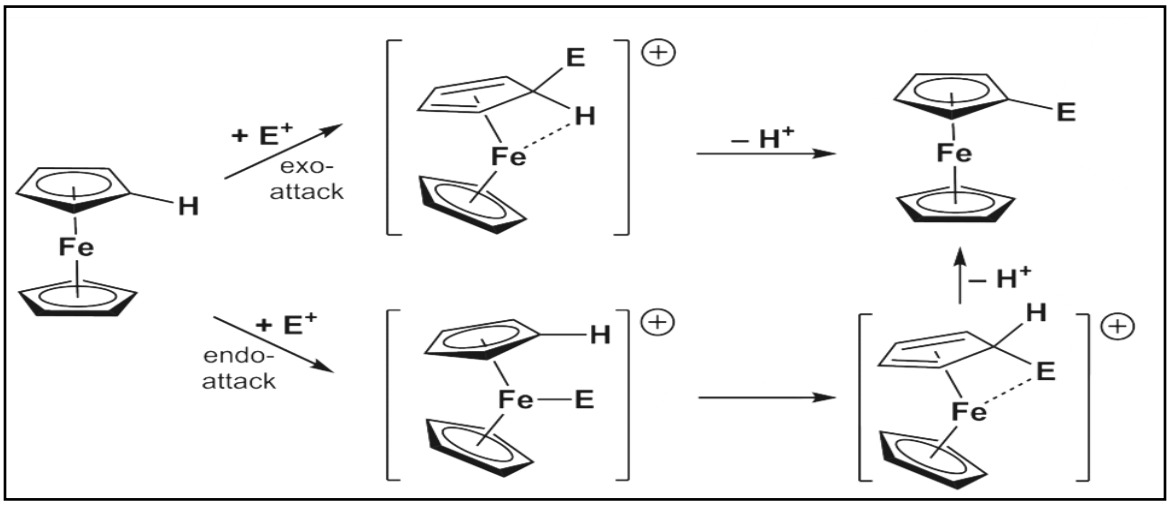
الشكل I.8: المنحنى الفولطامتري الحلقي للفيروسين.

I.5.تفاعلات الفيروسين:

منذ أن تم الكشف عن الخواص العطرية للفيروسين لأول مرة من قبل Woodward و أخرون[17]، حظيت آليات تفاعلات الإستبدال الالكتروفيلي باهتمام كبير. من الناحية النظرية، تم التحقيق في آلية الاستبدال الإلكتروفيلي للفيروسين من خلال سلسلة من الدراسات فمن الناحية النظرية وجد أنه يمكن أن يحدث الهجوم الإلكتروفيلي الأساسي للفيروسين في موقعين مختلفين أو بآليتين مختلفتين كما في الشكل:

- يتم الهجوم الإلكتروفيلي عند ذرة كربون من حلقة الـ Cp أي من الوجه الخارجي للحلقة و يسمى هجوم إكسو-Exo attack .
- يتم الهجوم الإلكتروفيلي أولا عند المركز المعدني (ذرة الحديد) أي تشكيل معقد بالذرة المعدنية يليه هجوم عند ذرة كربون من حلقة الـ Cp من الوجه الداخلي للحلقة و يسمى هجوم إندو- Endo attack .

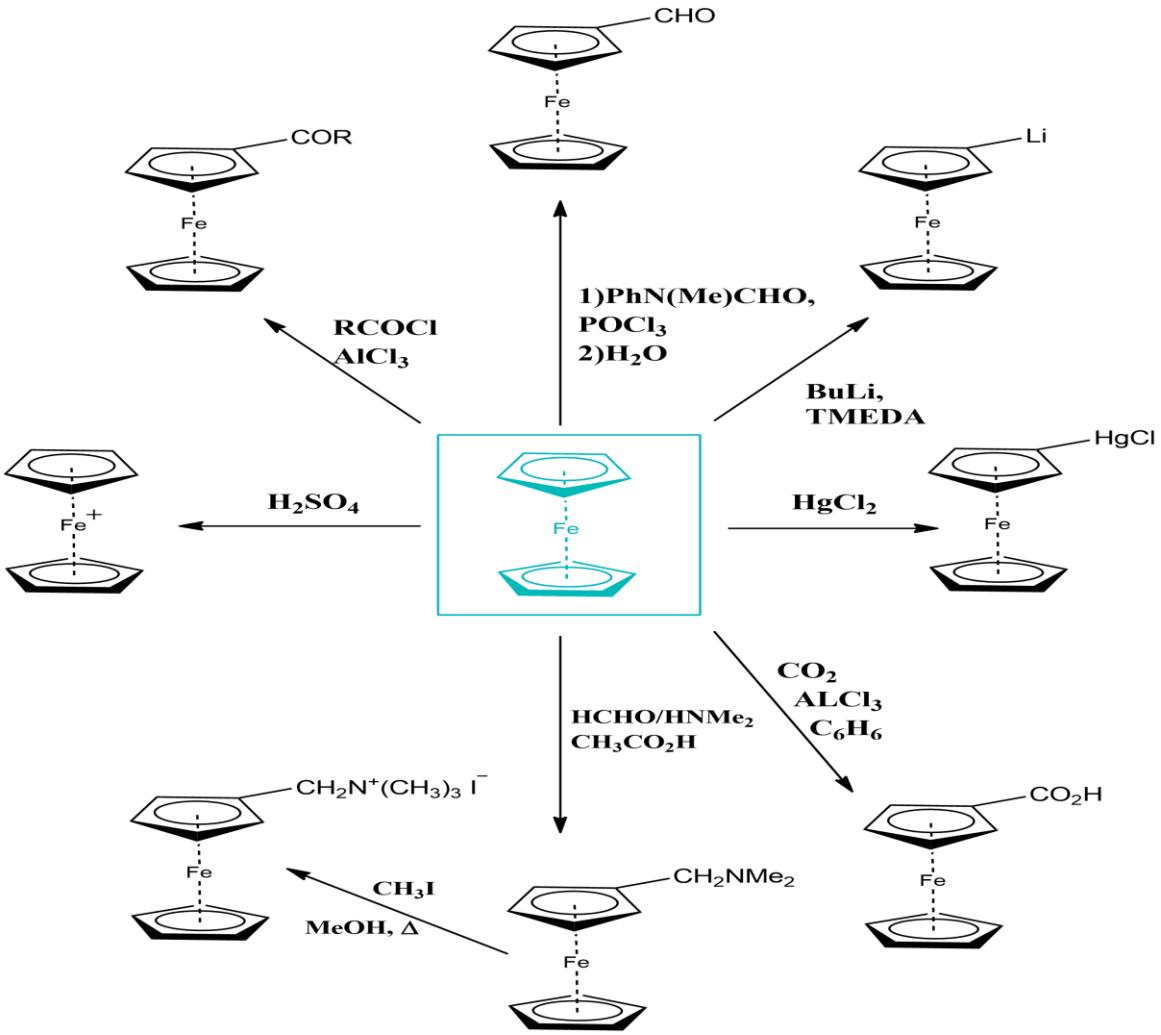
وقد وجد أن الإلكتروفيلات القوية مثل CH_3CO^+ تتبع آلية إكسو(Exo attack) ، في حين أن الإلكتروفيلات الضعيفة مثل Hg^{+2} تعقد أولاً مع ذرة المعدن ومن ثم هجوم إندو (Endo attack) تم إثبات هذا المخطط الميكانيكي بالأدلة الحركية. [18-21]



الشكل I.9: آلية الإستبدال الإلكتروفيلي للفيروسين.

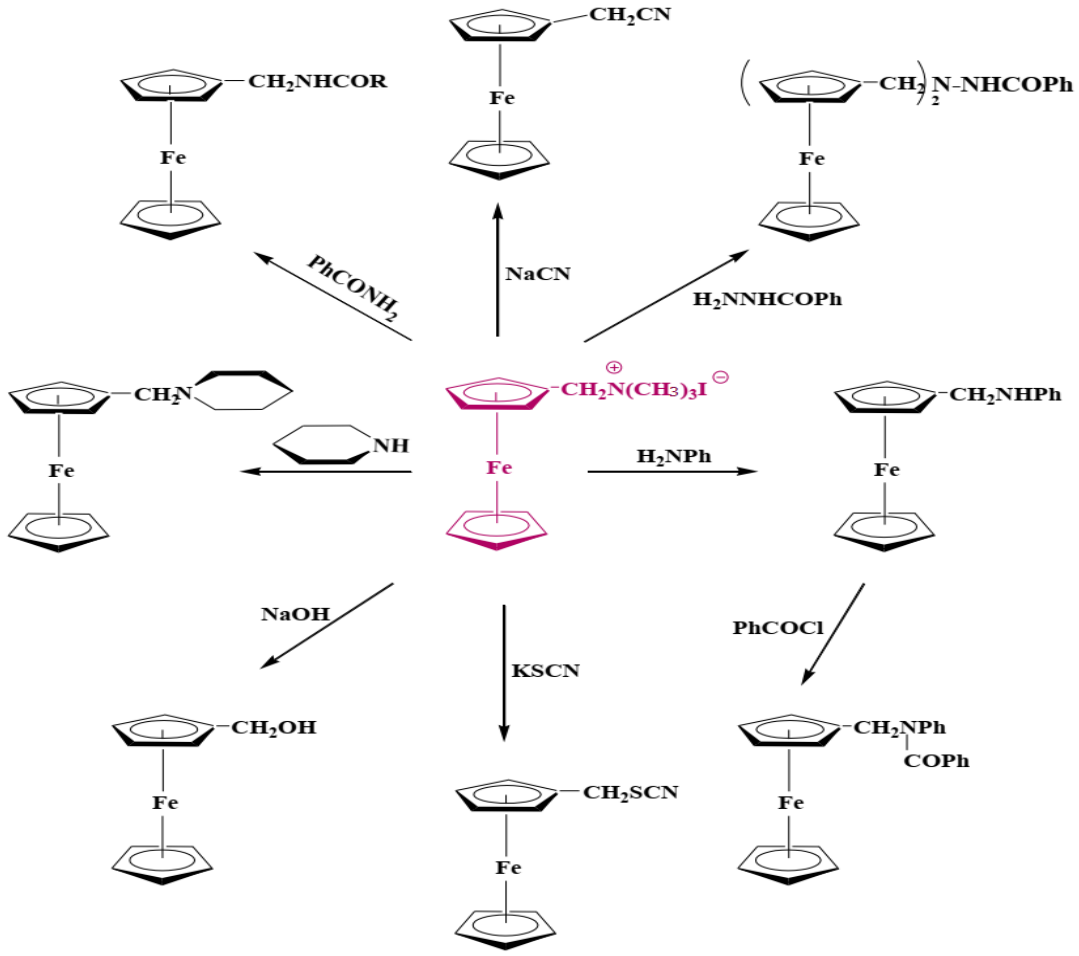
يخضع الفيروسين للتفاعلات العطرية المختلفة بما في ذلك تفاعل أسيلة فريدال كرافت، الألكلة، السلفنة، إضافة الكربوكسيل، إضافة مجموعة فورميل... ، يكون الفيروسين أكثر تفاعلًا بنسبة 10^6 مرة من البنزين في أسيلة فريدل كرافت. [22-25]

و نلخص أهم التفاعلات في المخطط التالي :



الشكل I.10:أهم تفاعلات الاستبدال للفيروسان.

تعتبر مشتقات ثنائي ألكيل أمينو ميثيل فيروسين مثل ثنائي ميثيل أمينوميثيل فيروسين من أكثر الوسائل الوسيطة المستخدمة لتحضير المستبدلات الفيروسينية . يستخدم الملح الرباعي الفيروسيني يوديد فيروسنيل ميثيل أمونيوم كمادة أولية لإعداد عدد كبير من مشتقات الفيروسين أحادية المستبدلات [27،26] ، و يحضر هذا الملح إنطلاقا من ثنائي ميثيل أمينوميثيل فيروسين .[28] مجموعة ثلاثي ميثيل أمنيوم في الملح الرباعي الفيروسيني يمكن أن تستبدل بسهولة بالنكليوفيل أي أنه سهل الإستبدال النكليوفيلي من بينها أيون الألكوسيد ، سيانير ، كواشف Grignard،كواشف كربونيك، الامينات [29] كما يوضحه الشكل:



الشكل.I.11: أهم تفاعلات الملح الفيروسيني يوديد فيروسنيل ميثيل أمونيوم.

I.6:تطبيقات الفيروسين:

منذ اكتشافه في عام 1951، جذب الفيروسين ومشتقاته إنتباه العديد من الباحثين في مجال الكيمياء العضوية المعدنية بسبب تركيبهم الساحر. في العقود القليلة الماضية، نما الاهتمام بمشتقات الفيروسين في البحوث النظرية وكذلك في الحقول التطبيقية. حيث لديهم تطبيقات مختلفة في علوم المواد والطب، التحضير العضوي، الكيمياء العضوية الحيوية والبيولوجية، المحفزات، البصريات غير الخطية، في التعرف الجزيئي كمستشعرات حيوية وهندسة البلورات، والكيمياء الحيوية العضوية، والكيمياء الكهربائية وخاصةً في عمليات النقل الإلكتروني، كيمياء البوليمرات ، تصميم وتطوير العقاقير[30].

يعتبر الفيروسين أيضًا أكثر المواد المضافة أمانًا التي يتم استخدامها حتى الآن لأنها لا تسبب أي تلوث بيئي أو مخاطر متعلقة بالصحة. يُزعم أنه إذا تم استخدامه كمحفز للوقود لوقود الصواريخ، فيمكنه تحسين سرعة الاحتراق، وتخفيض درجة حرارة أنابيب العادم وتجنب مطاردة الأشعة تحت الحمراء. عند استخدامه في زيت الديزل والنفط الثقيل والزيت الخفيف، يمكنه القضاء على الدخان وتوفير الطاقة وتقليل تلوث الهواء. كما تم الإبلاغ عن استخدام الفيروسين في عملية تشتق المعادن العضوية للجزيئات ذات الصلة بيولوجيا مثل الأدوية أو المنتجات الطبيعية. [32،31]

استقرار الفيروسين في الوسائط المائية والهوائية، مكن من الوصول إلى مجموعة كبيرة ومتنوعة من المشتقات، وخصائصها الكهروكيميائية المواتية، جعلت من مركبات الفيروسينيل جزيئات شائعة الاستخدام للتطبيقات البيولوجية.

يعد استخدام الفيروسين في التطبيقات الطبية مجالًا نشطًا للبحث. أظهرت العديد من التقارير أن بعض مشتقات الفيروسين نشطة للغاية في المختبر وفي الجسم الحي، ضد العديد من الأمراض بما في ذلك الالتهابات الفطرية والبكتيرية، الملاريا، فيروس نقص المناعة البشرية HIV، والسرطان.

أمثلة على المركبات التي تعتمد على الفيروسين والتي أظهرت نشاطًا مضادًا للسرطان، والتي تشمل:

(1) أملاح الفريسينيوم .

(2) الفيروسين المرتبط بجزيئات نشطة بيولوجيا .

(3) الحمض النووي الذي يستهدف الأجزاء المرتبطة بالفيروسين .

(4) مشتقات الفيروسينيل من معدلات الاستروجين الانتقائية .

(5) الأندروجينات الحديدية ومضادات الأندروجينات .

(6) مركبات الفيروسينيل المنسقة مع معادن أخرى.[33]

للبتيدات المستندة إلى الفيروسينيل تطبيقات متعددة: نشاط مضاد للسرطان والسموم الخلوي، نشاط مضاد للملاريا، نشاط مضاد للبكتيريا، نشاط مضاد للتكاثر، جهاز الكشف عن العدوى الجرثومية، اكتشاف أيونات المعادن، حاملات الأدوية، مستشعر النانو، نشاط النيكلياز، نشاط البلازمين، نشاط مضاد للبروتين، فيروس نقص المناعة البشرية، الحفاز المستخدم في تفاعل اقتران سوزوكي – ميورا ، واكتشاف الحمض النووي، والفحص الكهروكيميائي للمستضد، والكشف عن البروتينات، وتوليف تحقيقات جديدة كيميائياً قابلة للذوبان في الماء للجزيئات الحيوية، والكشف عن تعدد الأشكال أحادي النوكليوتيدات، والكشف عن انزيمات الحمض النووي و كشف الجينات. [34]

قائمة المراجع:

[1]- Gary, L. M., Paul, J. F., Donald, A. T. (2014). *Inorganic Chemistry*. 7ed 1,476,477.
[2]- Love, R. A., Koetzle, T. F., Williams, G. J. B., Andrews L. C., Bau R. (1975). *Inorg. Chem*, 14, 2653.
[3]- John, C., Kotz, P. T., John, R. T. (2010). *Chemistry and Chemical Reactivity*, 7ed, 430.
[4]- Frankland, E. (1852). *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 142(0), 417–444.
[5]- Grignard, V. (1901). *Ann. Chim*, *24*, 433-490.

[6]- Terki, B. (2007). Thèse de doctorat en Science. Univ Batna, p1-2.

[7]- Scott, A. F. (1962). *Survey of Progress in Chemistry*, p 134.

[8]- Kealy, T. J. & Pauson, P. L. A new type of organo-ironcompound. Nature 168, 1039–1040 (1951).

[9]- Miller, S. A., Tebboth, J. A., & Tremaine, J. F. (1952). *Journal of the Chemical Society*, 632-635.

[10]- Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, M. C. & Woodward, R. B. (1952). *J. Am. Chem. Soc*. 74, 2125–2126.

[11]- Pfab, W., & Fischer, E. O. (1953). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, *274*(6), 316-322.

[12]- Fischer, E. O.; Pfab, W. (1952). Zeitschrift für Naturforschung B. 7 (7): 377–379.

[13]- Pauson, P.L. (1955). *Quarterly Reviews*. (London), 9, 391.

[14]- Wilkinson, G. (1956). *Organic Syntheses*, 36, p.31.

[15]- Wilkinson, G. *Organic Syntheses*, (1963), Coll. 4, p.473.

[16]- Khelef, A. (2014). Thèse de doctorat en Science. Univ Biskra, p6.

[17]- Woodward, R. B., Rosenblum, M., Whiting, M. C. (1952). *Journal of the American Chemical Society*, 74, 3458-3459.

[18]- Cunningham, A. F. (1994). Organometallics, 13(6), 2480–2485.

[19]- Sharma, N., Ajay, J. K., Venkatasubbaiah, K., & Lourderaj, U. (2015). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(34), 22204–22209.

[20]- Cunningham, A. (1997). *Organometallics*, *16*, *1114–1122*.

[21]- Malischewski, M., Seppelt, K., Sutter, J., Heinemann, F. W., Dittrich, B., & Meyer, K. (2017). *Angewandte Chemie International Edition*, 56(43), 13372–13376.

[22]- Gleiter, R., & Hopf, H**. (**2014). *Modern Cyclophane Chemistry* Ed:1, p 131.

[23]- Rausch, M. D. (1962). *Reactions of Coordinated Ligands* , 56–77.

[24]- Astruc, D. (2017). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(1), 6–29.

[25]- Madan R.L. (2010). *Chemistry for Degree Students* (B.Sc. Elective Semester-V/VI - Elective-I) p50-51

[26]- Glidewell, C., Royles, B. J. L., & Smith, D. M. (1997). *Journal of Organometallic Chemistr*y, 527(1-2), 259–261.

[27]- Lednicer, D., Hauser., C. R.. (1960). *Organic syntheses*, 40, 31.

[28]- Osgerby, J. M., Pauson, P. L. (1958). *J. Chem. Soc*, 642.

[29]- Nesmeyanov, A. N., Perevalova, E. G., Nikitina,T. V., Ponomarenko , A. A., Shilovtseva, L. S. (1961), *Dokl. Akad. Nauk* SSSR, 131, 888.

[30]- Heinze, K., & Lang, H. (2013). *Ferrocene Beauty and Function Organometallics*, 32(20), 5623–5625.

[31]- Jäkle, F., & Sheridan, J. B. (2008). *Angewandte Chemie International* Edition, 47(40), 7587–7587.

[32]- Kumar, V., Singh, A., Lumb, I., & Mehra, V. (2019). *Dalton Transactions*, 2648(9), 2840-2860.

[33]- Ornelas, C. (2011). *New Journal of Chemistry*, 35(10).

[34]- Lal, B., Badshah, A., Altaf, A. A., Khan, N., & Ullah, S. (2014). *Applied Organometallic Chemistry*, 25(12), 843–855.

الفصل الثاني

تقنيات التحليل

مقدمة:

لو نظرنا إلى الكيمياء التحليلية عموما، فإنه من الممكن تقسيمها إلى كيمياء تحليلية كمية وكيمياء تحليلية وصفية. ومن الممكن أيضا تقسيمها إلى كيمياء تحليلية تقليدية، وكيمياء تحليلية حديثة أو آلية (وهي التي تعتمد على استخدام الأجهزة بشكل أساسي)، وتعتبر الطرق التحليلية الآلية في الكيمياء من أهم الأدوات التي يستخدمها الكيميائي وغيرها هذه الأيام، فقد وصلنا إلى مرحلة ممتازة من الإتقان في هذا الجانب، بحيث أصبحنا قادرين على التعامل مع الكثير من المشاكل الصعبة والمعقدة ومن الممكن أيضا تقسيم الطرق الكيميائية التحليلية إلى أقسام هي: الطرق التي تعتمد على الفصل الكيميائي (الكروماتوغرافية) ، الطرق الطيفية ،الطرق الكهروكيميائية.[1]

II.1. تقنيات التحليل الكروماتوغرافي:

الكروماتوغرافيا هي طريقة مهمة في التحليل الكيميائي تستخدم لفصل المخاليط التي يصعب فصلها بواسطة طرق الفصل العادية، وتعتمد هذه التقنية على توزيع المادة بين طورين احدهما ثابت .
(Stationary Phase) و الآخر متحرك(Mobile Phase) الطور الثابت قد يكون صلبا او سائلا ممتز على دعامة صلبة ,اما الطور المتحرك يكون عادة سائلا عضويا.[2]

تعود الدراسات المرتبطة بهذا الاسلوب في فصل المواد الكيميائية الى عام 1903 م، عندما قام العالم الروسي ميخائيل تسوت بمحاولة فصل اصباغ النبات عن بعضها البعض، واطلق عليها اسم الكروماتوغراف نسبة الى كلمة كروما وتعني "اللون"، اما كلمة غراف فمعناها "الكتابة". بدأت فترة تمديد كروماتوغرافيا الامتصاص عام1931م كما تعتمد هذه التقنيات على الخصائص الجزيئات الفيزيائية العامة .[3]

ومن اهم الطرق الناجحة في الفصل بين العناصر الكيميائية نجد:

II.1.1. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة:

اكتشفت هذه التقنية عام 1938م من قبل اثنين من العلماء الروس (Izmailovو Schreiber) تعتمد هذه التقنية على استخدام صفيحة معدنية رقيقة في فصل المواد الكيميائية مطلية بطبقة رقيقة من هلام السيليس (silicagel) بسمك 0.2 ملم، من فوائد هذه الطريقة بقاء المركبات المفصولة على الورقة ذاتها، ويكشف عن تطور وتقدم البقع بواسطة (مصباح الاشعة فوق البنفسجية، ابخرة اليود، محلول $KMno_4$). [4]

II.1.1.1. عناصر الفصل الكروماتوغرافي للطبقة الرقيقة :

- خلية الكروماتوغرافيا: حاوية مصنوعة عادة من الزجاج، ذات شكل متغير، مغلقة بغطاء محكم.
- الطور الثابت: يتم تثبيت طبقة من 0.25 مم تقريباً من هلام السيليكا.
- العينة: حوالي ميكروليتر واحد من المحلول المخفف من الخليط المراد تحليله، وترسب في نقطة مرجعية تقع فوق سطح المادة.
- الطور المتحرك: مذيب نقي أو خليط يهاجر ببطء على طول اللوحة مما تسبب في ظهور مكونات العينة. [5]

II.1.1. 2.مبدأ التقنية:

عندما توضع الصفيحة التي تم إيداع العينة عليها في الخلية، يرتفع الخليط خلال المرحلة الثابتة، بالإضافة إلى ذلك، تنتقل المركبات المختلفة في مزيج العينة بمعدلات مختلفة بسبب الاختلافات في جاذبيتها للمرحلة الثابتة وبسبب الاختلافات في الذوبان في المذيب. تعتمد هذه السرعة على القوى الكهروستاتيكية التي تحمل المكون على اللوحة الثابتة وبالتالي، تنتقل المركبات بالتناوب من المرحلة الثابتة إلى المرحلة المتنقلة، ويكون إجراء الاستبقاء للمرحلة الثابتة أساسًا التي تسيطر عليها ظاهرة الامتزاز.

بشكل عام، في كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة، تهاجر المواد منخفضة القطبية بشكل أسرع من المكونات القطبية. [4]

II.1.1. 3.تطبيقات كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة:

- نقاوة عينة: نقاء أي عينة يمكن القيام بها مع ccm، تتم المقارنة المباشرة بين العينة والعينة القياسية أو الأصيلة؛ إذا تم الكشف عن أي شوائب، فإنه يظهر نقاط اضافية و يمكن إكتشاف ذلك بسهولة .
- تحديد المركبات: يمكن استخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة في التنقية والعزل وتحديد المنتجات الطبيعية مثل الزيت المتطاير أو الزيت العطري، الزيوت الثابتة، الشموع، القلويات، الجليكوسيدات، الستيرويدات، إلخ.
- متابعة تفاعل : يمكن متابعة التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للوصول إلى التفاعل كاملاً أم لا. تستخدم هذه الطريقة أيضًا في عمليات الفصل وعمليات التنقية الأخرى مثل التقطير والتقطير التجزيئي، إلخ.
- التحليل الكيميائي الحيوي(البيوكيميائي) : ccm مفيد للغاية في عزل أو فصل الأيض الكيميائي الحيوي أو مكوناته من سوائل الجسم، بلازما الدم، المصل والبول إلخ.
- في الكيمياء: تستخدم منهجية ccm على نطاق واسع في الكيمياء لفصل وتحديد المركبات التي ترتبط ارتباطًا وثيقًا ببعضها البعض. كما أنه يستخدم لتحديد الكاتيونات والأنيونات في الكيمياء غير العضوية.
- في صناعة المستحضرات الصيدلانية: لقد اعتمدت الأدوية الدوائية المختلفة تقنية ccm للكشف عن الشوائب في مادة كيميائية دوائية.
- الأدوية المختلفة مثل المنومات، المهدئات، المهدئات المضادة للاختلاج، مضادات الهيستامين، المسكنات التخدير الموضعي، الستيرويدات تم اختبارها نوعياً بواسطة طريقة ccm.
- أحد أهم تطبيقات كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة هو فصل المستحضرات الصيدلانية متعددة المكونات.
- في صناعة الأغذية ومستحضرات التجميل، يتم استخدام طريقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة لفصل وتحديد الألوان والمواد الحافظة وعامل التحلية والعديد من مستحضرات التجميل[6,7] .

II.2.1 كروماتوغرافيا العمود:

تستخدم هذه الطريقة اساسا للفصل الكمي حيث يكون : عمود الفصل عبارة عن عمود مصنع من زجاج، حيث يملئ العمود بمادة صلبة مثل: جل السليكا (silicagel) وهي الطور الثابت، ويضاف المحلول الذي يحتوي على المواد المراد فصلها من قمة العمود، وفي أثناء مرورها خلال العمود يمتز الطور الثابت جزيئات المواد المذابة في المحلول، بعد ذلك يضاف مذيب مناسب والمملص بمعدل معين الذي يقوم بفصل المواد التي امتزت كل منها بقدر يتوقف على قوة امتزازها على سطح الطور الثابت.[8،2]

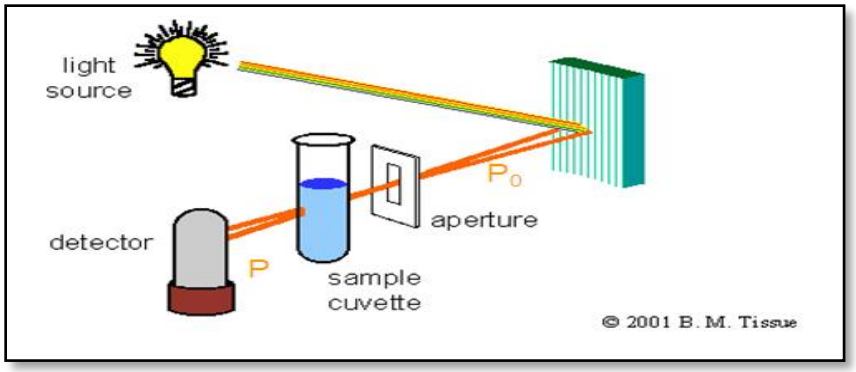
الشكل II. 1: أجزاء كروماتوغرافيا العمود.

معدل التحرك لاحد مكونات الخليط (المراد فصله) يعتمد على الاعاقة بواسطة الامتزاز فوق سطح المادة الصلبة (الطور الساكن)، لذا المكون او المادة الاقل امتزازا يتحرك بسرعة بالمقارنة مع المادة الاكثر امتزازا.

2.II.تقنيات التحليل الطيفي:

1.2.II. مطيافية الأشعة الفوق بنفسجية و المرئية UV-Visible:

في مطياف الضوء المرئي/فوق البنفسجي تم دمج جهاز مطياف الضوء المرئي مع مطياف الأشعة فوق البنفسجية في جهاز واحد (الشكل2.II)، وهذا الجهاز مزود بمصدرين للضوء أحدهما مصدر للأشعة المرئية والآخر مصدر للأشعة فوق البنفسجية لمبة مع استخدام كشاف يستطيع كشف طاقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، ولذلك يمكن لهذا الجهاز قياس الأشعة الممتصة في نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، ومن ثم تقدير تركيز المواد الملونة والمواد التي تمتص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية. [9]



الشكل2.II: جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية.

1.1.2.II المجال الطيفي :

تمتد منطقة الأشعة الفوق بنفسجية و المرئية من (10_800) نانومتر. وهي مقسمة الى ثلاثة اجزاء:

الجدول **1.II**. المجال الطيفي للاشعة المرئية وفوق البنفسجيةUV- VIS:

الأشعة المرئية	الأشعة فوق البنفسجية القريبة	الأشعة فوق البنفسجية البعيدة
800_ 400nm	400_200 nm	200_10nm

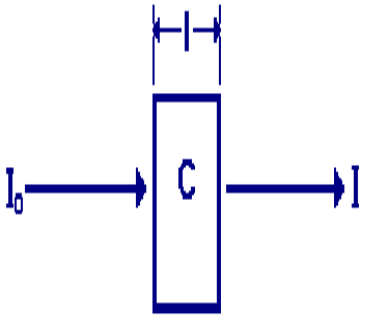
يعتمد مطياف الأشعة فوق البنفسجية على قياس طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية الممتصة بواسطة بعض المركبات العضوية عند أطوال موجية تقع في المدى الخاص بالأشعة فوق البنفسجية القريبة (200-400 نانومتر). [10]

كما ان قدر الطاقة الممتصة يتوقف على تركيز المادة الملونة، فكلما زاد تركيز المادة المراد تحليلها تزداد كمية الطاقة الممتصة، والعكس صحيح. يتناسب هذا الامتصاص طرديا مع التركيز حسب قانون بير-لامبيرت.

II.2.1.2. قانون امتصاص الضوء – قانون بيرلامبيرت:

ينص هذا القانون عند اجتياز ضوء أحادي الموجة خلال محلول ماص للتركيز C في خلية ذات سمك ثابت. سيتم امتصاص جزء من هذا الإشعاع بواسطة العينة وسيتم إرسال بعضها. فإذا مرت أشعة خلال محلول معين فإن كمية الضوء الممتص أو النافذ تكون دالة أساسية لتركيز المذاب و كذلك دالة لطول المساحة التي تقطعها الأشعة خلال النموذج تكتب علاقة قانون البير لامبرت كالتالي[11]:

$$A = \log (I_0 / I) = \varepsilon \, l \, C$$



A: الامتصاصية

$\mathbf{I_0}$: شدة الشعاع الساقط .

I: شدة الشعاع النافذ .

l : هي المسافة التي يعبرها الضوء (سمك الخلية) (cm).

C : هو تركيز الأنواع الممتصة.

ε : هو معامل الامتصاص المولي. إنها سمة من سمات المادة التي تمت دراستها عند طول موجة معين. إذا كانت C هي التركيز المولاري، وحدتها تكون $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

- **شروط تحقق قانون بير. لامبيرت:**

يوجد على الأقل خمسة شروط يجب توفيرها لنتمكن من تطبيق قانون بير-لامبيرت،وهي [12-14] :

1. يجب على المواد الماصة في المحلول أن تكون منفصلة عن بعضها.
2. يجب أن يكون وسط الامتصاص موزعا بتجانس في الحجم الكلي لتجنب تبعثر الإشعاع.
3. يجب على الإشعاع الساقط أن يتألف من أشعة متوازية، كل منها تقطع نفس المسافة في الوسط الماص.
4. يجب على الضوء الساقط أن يكون احادي اللون، أو أن يكون على الأقل ذو عرض أضيق من الوسط الماص.
5. يجب على التدفق الساقط أن لا يؤثر على الذرات أو الجزيئات.

II.3.1.2 الإنتقالات الإلكترونية :

كما هو معروف تتكون الجزيئات من ذرات كل منها يتألف من نواة ومن إلكترونات تدور حولها في مستويات طاقة محددة. فإذا إمتصت الجزيئات طاقة معينة إنتقلت الإلكترونات من مستوى الطاقة الأدنى إلى مستوى طاقة أعلى، وهذا مايدعى بالإثارة الإلكترونية. ولكي يسبب شعاع ضوئي إثارة إلكترونية ينبغي أن يكون هذا الشعاع في مجال الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية، وتردد الشعاع الممتص يرتبط بالطاقة بالعلاقة $E = h\upsilon$

E: الطاقة ب(J). **h**:ثابت بلانك قيمته $6.62*10^{-34}$ (J.S) **υ:** التردد (S^{-1})

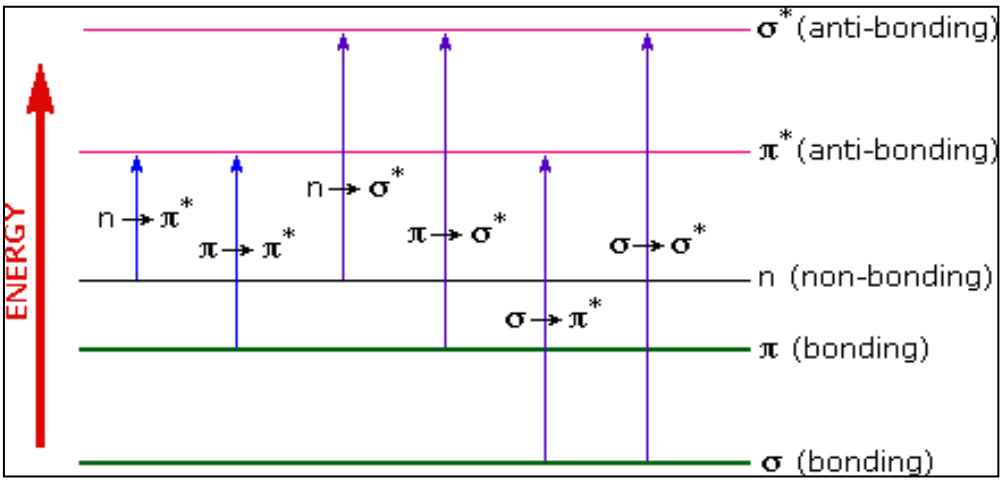
يوجد في الجزيئات العضوية ثلاث أنواع من الإلكترونات الأولى إلكترونات مشتركة في رابطة مشبعة كالرابطة بين الهيدروجين والكربون، والكربون والكربون في المركبات المشبعة وتسمى هذه الرابطة برابطة**σ** . وكمية الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات الرابطة σ أكبر بكثير من طاقة الأشعة فوق البنفسجية لذا فإن المركبات المشبعة لاتمتص في هذا المجال لذا تستعمل عادة كمذيبات جيدة، والنوع الثاني من الإلكترونات**π** تلك التي تشترك في رابطة غير مشبعة، وهذه المركبات تحتوي عادة على رابطة σ ورابطة π وكمثال على المركبات التي تحتوي على ثلاث روابط متناوبة (conjugated) البنزين.

والنوع الثالث من الإلكترونات هي التي لاتشترك بروابط بين الذرات وهذه تدعى بإلكترونات **n** الحرة. والمركباتالعضوية المشبعة لاتحوي إلكترونات **n** لأن كل الإلكترونات في المستويات الخارجية للكربون والهيدروجين تشترك في الروابط الكيميائية. أما المركبات العضوية التي تحوي النيتروجين والأكسجين والكبريت والهالوجينات فإنها تحتوي على إلكترونات n ويمكنها أن تمتص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية لأن هذه الأشعة يمكنها إثارة الإلكترونات n .

هناك أربعة أنواع ممكنة من الإنتقالات الإلكترونية ($\pi - \pi^*$) و($n - \pi^*$)و($\sigma - \sigma^*$) و($n - \sigma^*$)، ويمكن ترتيبها على النحو التالي:

$$\sigma - \sigma^* > n - \sigma^* > \pi - \pi^* > n - \pi^*$$

وتترتب المسارات الجزيئية المختلفة بحسب مستويات الطاقة، حيث أن الطاقة اللازمة للانتقال الإلكتروني من مسار لآخر تكون أعلى ما يمكن في حالة $\sigma \rightarrow \sigma^*$ يليها الانتقال في حالة $n - \sigma^*$ ثم يليها بعد ذلك الانتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$ وفي النهاية يكون أقل كمية من الطاقة هي التي تستهلك في حالة الانتقال من $n \rightarrow \pi^*$.[17-15]



الشكل II.3:الانتقالات الالكترونية الممكنة في الذرة أو الجزيء.

II.2.2. مطيافية الاشعة تحت الحمراء:

اكتشفت الأشعة ماتحت الحمراء سنة 1800م من طرف العالم الانجليزي William Rexhel، كما تعتبر من اهم الوسائل المعتمدة في توضيح ماهية المركبات العضوية[18] ، نظرا لتطبيقاتها في التحليل النوعي الذري في الآونة الأخيرة والتعرف على التركيب الكيميائي للمركبات المجهولة والكشف عن نقاوتها.[19]

يؤدي امتصاص الاشعة تحت الحمراء الى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء، ينتج عنها تغيير في طول الروابط الكيميائية بين الذرات أو التغيير في الزوايا بين هذه الروابط في الجزيء، وبمعرفة طاقة الامتصاص اثناء تحليل طيف الاشعة تحت الحمراء يمكننا من التعرف على نوعية الروابط والذرات الموجودة في الجزيء. [20]

تتعلق الحركات الاهتزازية بعدد الذرات المكونة للجزيء، فكلما كان عدد الذرات المكونة للجزيء اكثر كلما زادت صعوبة تحليل طيف الامتصاص، لذالك يستوجب ان يرفق طيف الاشعة تحت الحمراء ببعض طرق التحليل الطيفي الاخرى مثل (طيف الكتلة، وطيف الرنين النووي المغناطيسي) لمعرفة التركيب الجزيئي للمركبات الكيميائية.[21]

II.2.2.1 مناطق الاشعة تحت الحمراء :

تقسم منطقة الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق وهي:

الجدول . II.2. مناطق الاشعة تحت الحمراء

منطقة الاشعة تحت الحمراء القريبة	منطقة الاشعة تحت الحمراء الوسطى	منطقة الاشعة تحت الحمراء البعيدة
14000– 4000 Cm^{-1}	4000– 650 Cm^{-1}	650–20 Cm^{-1}
15–500 µm	2.5 – 15 µm	2.5–0.75 µm

معظم اجـهزة التحليـل الطيفـي للاشعة تحت الحمراء تعتمد على منطقة الاشعة تحت الحمراء الوسطى ($4000–650\ cm^{-1}$)، لان اغلب المركبات العضوية بتم التعرف عليها من خلال المعلومات الطيفية لهذه المنطقة، و خاصة المنطقة ما بين ($1500\text{-}700cm^{-1}$) وهي منطقة حساسة جدا، يطلق عليها منطقة البصمة حيث يتأثر ومواضع الإمتصاصات في طيف الأشعة تحت الحمراء بمجرد تغير بسيط في التركيبة الجزيئية للمركب الكيميائي. كما أنها تتميز بإمتصاصات الروابط الفردية بين ذرات الكربون والذرات الأخرى ما عدا الهيدروجين (C-O، C-Cl،C-C). [23،22]

II.2.2.2. انواع الحركات الاهتزازية :

يمكن تقسيم الاهتزازات الى نوعين:

أ) اهتزازات الشد stretching vibrations:

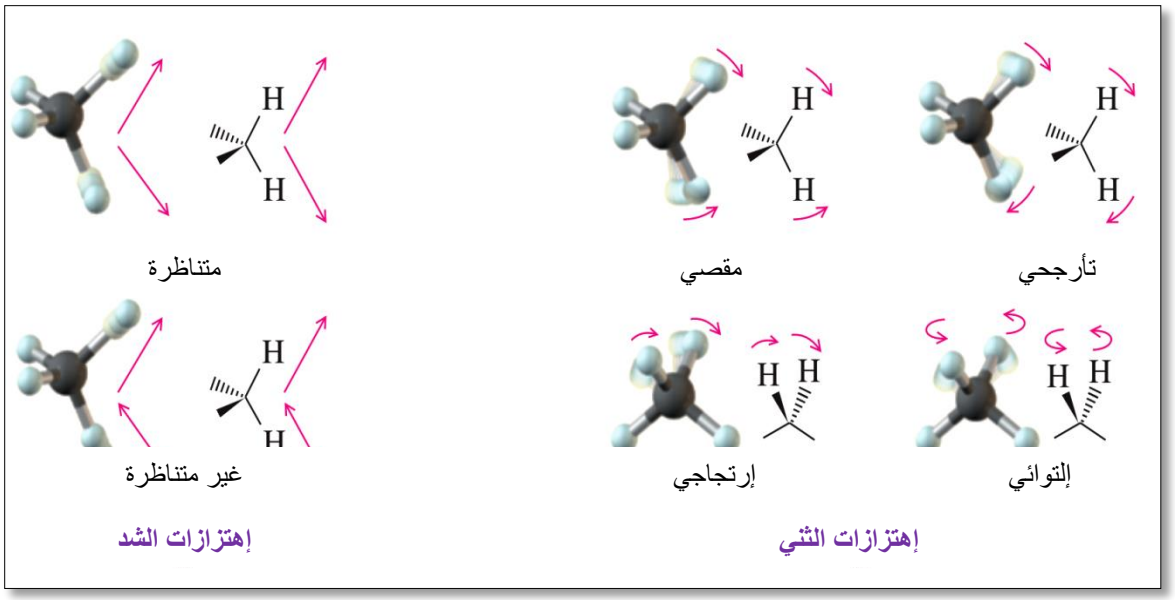
ويشمل هذا التغيير الدوري للمسافة بين الذرات على طول محور الرابطة نتيجة حركة ذرتين او اكثر, ويحتاج هذا النوع من الاهتزازات الى طاقة كبيرة، تتمثل في قسمين هما:

- **اهتزازات الشد المتناظرة:** ويكون تمدد لرابطتين في نفس الوقت .
- **اهتزازات الشد غير المتناظرة:** يحدث تمدد لاحدى الرابطتين يرافقه انكماش في الرابطة الاخرى باتجاه متعاكس، في نفس الوقت وبطريقة متزامنة [25،24].

ب) اهتزازات الثني Bending vibrations:

وهي اهتزازات ناتجة عن تغيير الزاوية بين الرابطتين وتشمل :

- الاهتزازات المقصية .
- الاهتزازات التارجحية .
- الاهتزازات الالتوائية .
- الاهتزازات الإرتجاجية [23] .



الشكل . II .4:أنواع الحركات الإهتزازية المختلفة.

II.2.2.3. شروط الامتصاص:

1.أن يكون للجزيء عزم ثنائي القطب .

2.أن لا يكون بين المذيب والمادة المراد تقديرها أي نوع من التأثير .

3.يجب أن تكون نوافذ الخلايا مصنوعة من مادة لا تمتص الأشعة تحت الحمراء في منطقة القياس.

4.أن يسمح المذيب المستخدم بمرور الأشعة تحت الحمراء في منطقة القياس دون امتصاصها. [21]

II.2.2.4 مميزات الأشعة تحت الحمراء:

- التأكد من مصداقية النتائج لمعالجة الأمور يشكل أفضل .
- متابعة التقدم في التفاعلات الكيميائية.
- الوصول إلى الهدف والنتائج المطلوبة بأقل وقت ممكن.[19]

II.5.2.2. أنواع التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء :

يتم تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء لفهم هياكل ومحتويات المركبات العضوية و غير العضوية و توجيه القارئ إلى أهم النصوص المرجعية لإمكانية التحليل الطيفي [26].

كما ان لمطيافية الأشعة تحت الحمراء نوعين من التحليل :

1) التحليل الكمي :

يعتمد هذا النوع من التحليل للاشعة تحت الحمراء على قانون بير لامبرت الذي يربط بين الأشعة الحمراء الممتصة من قبل العينة وتركيز العينة بعلاقة رياضية[27] : $A=C.l.\varepsilon$.

حيث:

A :الامتصاصية.

l : هي المسافة التي يعبرها الضوء (سمك الخلية) (cm).

C : هو تركيز الأنواع الممتصة.

ε : هو معامل الامتصاص المولي.وحدتها تكون $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

2) التحليل النوعي :

فهي الطريقة المعتمدة إلى حد كبير في الكشف عن التركيبة الكيميائية للمركبات العضوية المجهولة وذالك لتعرف على المجموعات الوظيفية المكونة لها. بمقارنة العدد الموجي لطيف الامتصاص باطياف موجية للمجموعات الوظيفية عن طريق دراسة الروابط الاساسية.

الجدول II. 3. تردد الامتصاصات للمجموعات الوظيفية الأساسية[19]

Conditions	Fréquence Cm^{-1}	Compound Type	Bond
تمدد (s) stretch	2960-2850	Alkanes	C-H
تمدد (s) bend	1000-675	Alkenes	
(m) stretch تمدد	3080-3020		
تمدد (s) stretch	3333-3267	Alkynes	
منحنى (b) bend	700-610		
تمدد (m)Stretch	3100-3000	Aromatic Rings	
منحنى (s) bend	675-870	Phenyl Ring Substitution Bands	
(w) fingerprint region	1600-2000	Phenyl Ring Substitution Overtones	
(v) scissoring and bending	1380	CH_3 Umbrella Deformation	
(m.w) stretch تمدد	1680-1640	Alkenes	C=C
(w) stretchتمدد	1600-1500	Aromatic Rings	
تمدد (s) stretch	1260-1000	Alcohols, Ethers Carboxylic acids, Esters	C-O
(S.br) stretchتمدد	3640-3160	Alcohols. Phenols	O-H
(m) stretch تمدد	3500-3300	Amines	N-H
منحنى(m) bend	1650-1580		
(m) stretch تمدد	1340-1020	Amines	C-N

II.3.تقنيات التحليل الكهروكيميائي:

مقدمـــة:

الكيمياء الكهربائية هي انسب الطرق التحليلية في تطوير مجالات جديدة للعلوم والتكنولوجيا، وهي طريقة جيدة لدراسة تفاعلات أكسدة –إرجاعية، المرتبطة بتفاعلات تبادل الطاقة، لما تتمتع به من ايجابيات والمتمثلة في : قلة تكلفتها، حساسيتها، سرعتها والكم الهائل من المعلومات المفيدة التي توفره [28] .للكيمياء الكهربائية وهذا في كثير من المجالات (كيمياء عضوية، كيمياء غير عضوية، الفيزياء)، و هي بدورها تعتمد على العديد من التقنيات والطرق الكهروكيميائية. [29]

الطرق الكهروكيميائية التي اقترحت وتم تجريبها وأعطت نتائج مذهلة هي تلك التي طورت في روسيا في العقد الأخيرة أي في بداية عام 2000 وتمثلت في :

- الطريقة الامبيرومترية والتي اقترحت من طرف الباحث(Y. I. Yashin). [30]
- الطريقة الكالومترية من طرف الباحث (G.K. Budnikov). [31]
- الطريقة البوتنسيومترية اقترحت من طرف الباحثة (H.Z. Braynina). [32].
- الطريقة الفولطامترية اقترحت من طرف الباحث (Korotkova). [33]

II.3.1.الطريقة الفولطامترية:

الفولطامتري هي تقنية تحليلية كهربائية تعتمد على قياس تدفق التيار الناتج من إرجاع أو أكسدة الأنواع المتواجدة في المحلول و هذا تحت تأثير فرق جهد بين مسريين نوعيين .و التي تسمح بتحديد و قياس كمي لعدد كبير من المركبات (شوارد موجبة، بعض الشوارد السالبة ، مركبات عضوية) كما تسمح أيضا بدراسة التفاعلات الكيميائية التي تحتوي على هذه المركبات.[34]

الوحدات الأساسية لمحلل الفولطامتري هي ثلاث مساري مختلفة موصولة بدارة كهربائية ومغمورة في المحلول المراد دراسة وتتمثل هذه المساري في:

مسرى العمل : هو المسرى الذي تتم على سطحه تفاعلات الأكسدة والإرجاع، وهو عبارة عن أسطوانة قطرها بعض المليمترات تتم عليها تفاعلات الأكسدة والإرجاع وأهمها قطب الزئبق، قطب الكربون الزجاجي، قطب البلاتين.

المسرى المساعد: عبارة عن سلك من البلاتين، يكمن دوره في غلق الدارة الكهربائية.

المسرى المرجعي: عبارة عن الكترود الكالومال المشبع (ECS). [35]

من بين طرق نقل المادة التي تسمح بدراسة حركة مركب كيميائي في المحلول هي ثلاث: [36]

- **الحمل الحراري Convection**:

تتم في هذه العملية حركة الجزيئات حراريا بمعزل عن عملية تفريغ الشحنة بسبب وجود درجة حرارة أو كثافة متغيرة (متدرجة)، في هذه الحالة حركة الجزيئات (المذيب أو المذاب) تتم مع الحركة الأكثر أو الأقل اضطرابا، لكن لتصبح اقل اضطرابا يجب ان تكون طبقة المحلول القريبة من سطح قطب العمل بالتقريب ثابتة.

- **الهجرة Migration** :

الهجرة هي الحركة الناتجة من المجال الكهربائي الذي تولده فوق التجاذب بين القطب و أي شاردة لديها شحنة مضادة، أيضا ناتج بسبب قوى التنافر بين الشوارد التي تحمل نفس الشحنة على سطح القطب .

- **الانتشار Diffusion** :

الانتشار هو حركة تلقائية او طبيعية للمركبات الكيميائية التي يحدث لها تغير في التركيز، الذي يعبر عن الحالة التي تكون فيها منطقة من المحلول اقل تركيز من الاخرى، خلال عملية تفريغ الشحنة، يصبح المحلول القريب من القطب اقل تركيز بالنسبة للمحلول البعيد عن القطب، يصبح التركيز في الخلية غير منتظم، زيادة الفرق في التركيز يتطلب مركب فعال كهربائيا اخر في المحلول غير المستقر.

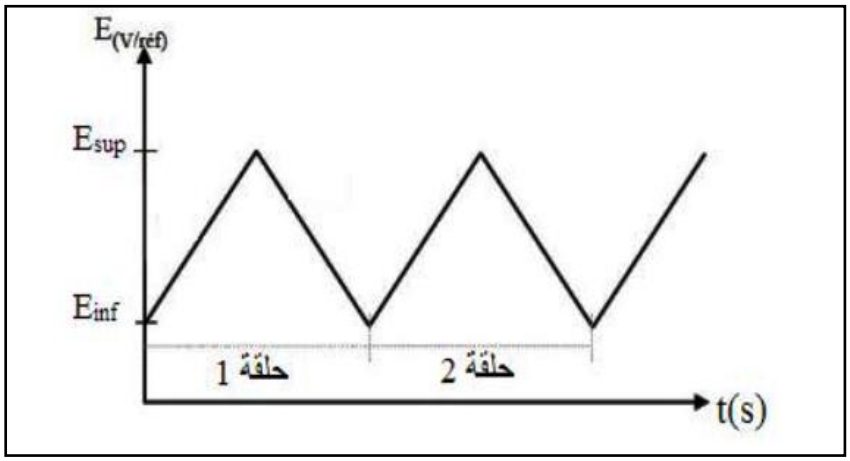
تتناسب سرعة الانتشار طرديا مع الفرق في التركيز للمادة الفعالة كهربائيا في المحلول.

حسب الظواهر الثلاثة المذكورة، الانتشار فقط يمكنه ان يتعلق بتركيز المادة الفعالة كهربائيا، هذه الظاهرة هي المعتمدة في التحليل الفولتطامتري وهي ضرورية لتحديد الشروط المناسبة ولضمان ان المركب الفعال كهربائيا يمكن ان يتحرك بشكل جيد خلال عملية التحليل.

إن تقنية الفولطامتري تندرج منها طريقتين مختلفتين من حيث المبدأ وهما طريقة الفولطامتري الحلقي (على المسرى الثابت) وطريقة الفولطامتري الهيدروديناميكي(على المسرى الدوار).

II.1.1.3. التقنية الفولطامترية الحلقية:

الفولطاامترية الحلقية هي واحدة من الطرق التحليل الكهروكيميائي، حيث تعتمد على قياس التيار بدلالة فرق الكمون المتغير المطبق بين مسرى العمل و المسرى المرجعي، هذا الكمون يتغير بصفة خطية بين قيميتين حديتين E_{inf} وE_{sup}، وفيها يتغير الكمون خطيا بالنسبة للزمن كما موضح في الشكل التالي:



الشكل II.5: منحنى تطور الكمون بدلالة الزمن في الفولطامتري الحلقي

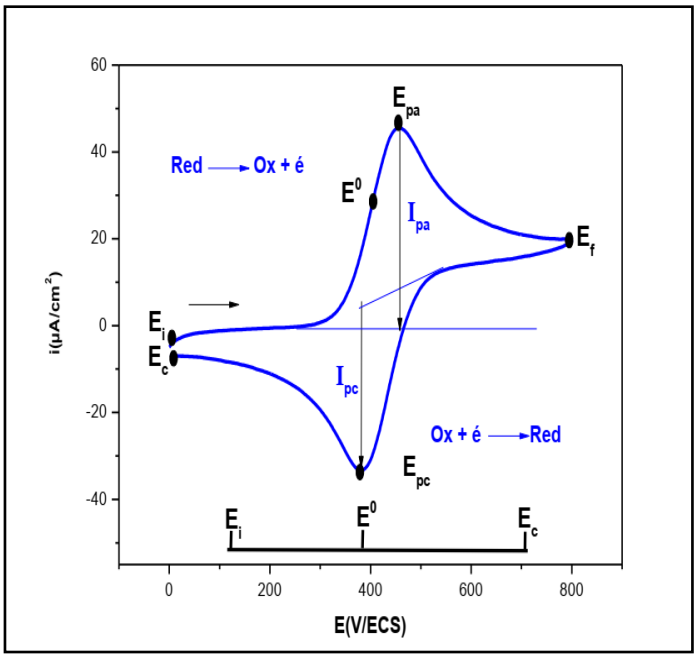
هذه الطريقة تسمح بتحديد الشروط التي ينجز فيها تفاعل الأكسدة والإرجاع، وكذا تقدير درجة عكوسية الجملة (أكسدة ـ إرجاع)، كما تسمح أحيانا بتحديد آلية التفاعل عند المسرى خاصة عندما تشترك تفاعلات كيميائية في نقل الالكترونات، وكذلك تحديد ثوابت السرعة للتفاعلات الكهروكيميائية السريعة.

حيث أن ظاهرة الإنتشار هي المسؤولة الوحيدة عن نقل المواد الفعالة، أما الهجرة الأيونية يتم عزلها بإستعمال الكهروليت المساعد.

يتم مسح الكمونات المصعدية في هذه الطريقة بصورة حلقية، فبعد إجراء المسح مثلا باتجاه فرق الكمونات المصعدية، وانجاز تفاعل أكسدة يعكس اتجاه تغيرات فرق الكمون لإجراء مسح في اتجاه فرق الكمونات المهبطية[38،37].

والشكل العام للمنحنيات الحلقية الفولطامترية ممثل بالشكل (6.II) للحالة الأكثر بساطة التي تحدث فيها عملية أكسدة واحدة متبوعة بعملية إرجاع في مجال المدروس.

إن المنحنى $I = f(E)$ المحصل عليه يدعى بالفولطاامبيروغرام (فولطاموغرام) من خصائصه انه يتميز بنتوء للتيار المهبطي ونتوء التيار المصعدي، هذه النتوءات يعبر عنها بمقادير تجريبية كما هو موضح في الشكل :



الشكل II.6:مخطط بياني مفصل للمنحنى $I=f(E)$ لانتقال الكترون واحد في نظام عكوس.

I_{pa}،I_{pc}: تيارات النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب .

E_{pa}،E_{pc}: كمونات النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

II.3.1.1.1تفسير المنحنى الفولطامتري الحلقي:

عند دراسة مركب احادي التبادل الالكتروني في نظام عكوس، يفسر المنحنى الفولطامتري الحلقي في الشكل (II. 6)كالتالي [39]:

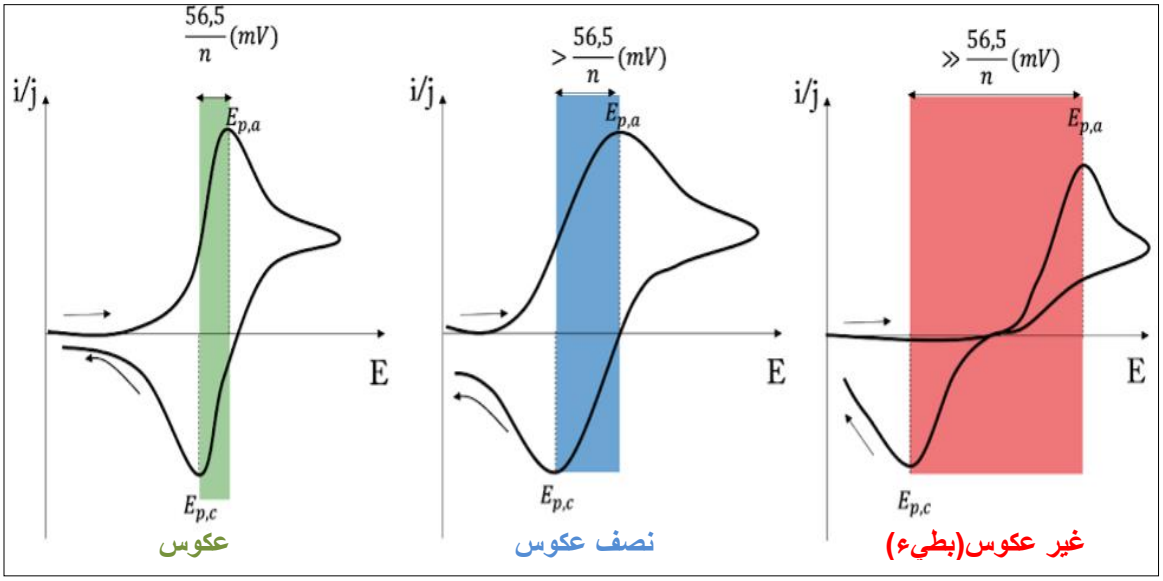
- عند فرق الكمون E_i: ليست هناك مادة كهروفعالة ويكون تركيز المادة المتفاعلة مساويا C_0 في المحلول وكذالك عند مسرى العمل، اما تركيز ناتج التفاعل فهو مساويا للصفر.
- عند فرق الكمون E_0: تكون المادة الكهروفعالة عند مسرى العمل في تناقص، بينما المادة الناتجة تزداد.
- عند فرق الكمون E_{pa}: يتناهى تركيز المادة المتفاعلة للصفر في جوار مسرى العمل، في حين ان تركيز المادة الناتجة يؤول الى التركيز الابتدائي C_0. وهو ما يفسر بظاهرة استهلاك المادة الكهروفعالة في جوار مسرى العمل نتيجة لسرعة المسح العالية.
- عند فرق الكمون E_f: يزداد سمك طبقة الانتشار لان المادة الناتجة تنتشر في المحلول ويتناقص مقدار التركيز الى ان يتناهى الى مقدار ثابت، ثم يعكس اتجاه المسح لفرق الكمونات.
- عند فرق الكمونE_{pc}: في هذه الحالة إن المادة الناتجة الكهروفعالة هي التي تكون موجودة عند مسرى العمل، وهي التي تخضع للاستهلاك فيتناقص تركيزها عند مسرى العمل متناهيا للصفر، في حين أن تركيز المادة المتفاعلة يقترب مرة أخرى من التركيز الابتدائي وتعود من جديد الى فرق الكمون الايتدائي.

يتوقف شكل المنحنى الفولطامتري الحلقي على طبيعة وسرعة النظام الكهروكيميائي .ففي حالة نظام سريع تعد علاقة نرنست كافية لتفسير مختلف الظواهر ذات صلة، أما في حالة نظام بطيء فنأخذ سرعة التفاعلات على سطح المسرى لتفسير الظواهر، وذلك باستخدام علاقة (Butler –Volmer) بدلا من علاقة Nernst. [34]

تم تطوير العلاقات الرياضية لتيار وكمون النتوء في البداية من طرف الباحثين***Randels*** و***Sevick*** وكان ذلك من أجل الانظمة السريعة، وبعد ذلك جاء ***Delahay*** حيث خصص دراسته للأنظمة البطيئة، هذه النظريات قام بتطويرها الباحثان ***Matsuda*** و***Ayabe*** لتشمل الأنظمة النصف سريعة، ليأتي بعدهم كل من ***Nicholson*** و***Shain*** و اخرون لايجاد العلاقة بين المنحنى النظري وبعض النقاط الأساسية للمنحنى التجريبي.[42،41]

II.3.1.1.2 .علاقات شدة التيار و كمون النتؤات لحال انتقال الشحنة:

يمكن تمييز المعطيات الأساسية للأنظمة المختلفة للمنحنى الفولطامتري الحلقي كالآتي. [44،43]



الشكل II.7: المنحنيات الفولطامترية الحلقية لنظام عكوس و نصف عكوس و غير عكوس(بطيء)

❖ **التحول الشحني السريع(نظام عكوس)** :

في هذه الحالة الأنواع الكيميائية التي حدثت لها أكسدة خلال المسح ذهابا يتم إرجاعها في الاتجاه العكسي، ويكون الفرق بين كمونات قمم النتوءات مستقل عن سرعة المسح، وبذلك يكون نظام سريع وعكوس، و أهم القيم المميزة لهذا النظام هي:

$$Ox + né \rightleftharpoons Red$$

يعبرعن علاقة التيار بالعلاقة التالية:

$$I_P = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A\, D^{1/2} v^{1/2} C$$

و الجهد يعطى بالعلاقة التالية :

$$E_p = E_p/2 + 0.029/n \qquad (\text{mV})$$

الفرق في الجهد بين منحنيات الأكسدة و الإرجاع بالعلاقة التالية :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n \qquad (\text{V}) \qquad \text{عند } 25C^0$$

النسبة بين شدة التيار المصعدي و شدة التيار المهبطي هي :

$$\left|i_{pa}/i_{pc}\right| = 1$$

❖ **التحول الشحني نصف سريع (نصف عكوس):**

في النظام النصف عكوس تكون سرعة نقل الشحنة بطيئة، ومع ذلك يكون التفاعل عكوس، ويجدر الإشارة هنا إلى أن شدة التيار لا يتناسب خطيا مع الجذر التربيعي لسرعة المسح .

التيار يعطى بالعلاقة التالية:

$$I_P = (2.99 \times 10^5) n^{3/2} A\, D^{1/2} v^{1/2} K_s C.$$

يعطى الفرق في الجهد بين منحنيات الأكسدة والإرجاع بالعلاقة التالية:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} > 0.059/n \qquad (\text{V})$$

❖ **التحول الشحني البطيئ (نظام غير عكوس):**

سرعة نقل الشحنة للنظام غير العكوس ضعيفة جدا مقارنة مع سرعة نقل المادة، و بالتالي يكون النظام غير عكوس . و يكون التيار المتبقي يتناسب مع التركيز والجذر التربيعي لسرعة المسح لكنه ضعيف بسبب حركية النقل الإلكتروني . ويعبر عن هذه الحركية بمعامل النقل (α).

يعبر عن علاقة التيار لنظام بطيء (غير عكوس) بالعلاقة التالية:

$$I_P = (2.99 \times 10^5)\alpha^{1/2}\, n^{3/2} A\, D^{1/2} v^{1/2} K_s C.$$

النسبة بين التيار المصعدي والمهبطي تعطى بالعلاقة التالية:

$$\left|i_{pa}/i_{pc}\right| \neq 1$$

يعطى الفرق في الجهد بين منحنيات الأكسدة والإرجاع بالعلاقة التالية:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \gg 0.059/n$$

α : معامل التحول .

D : معامل الانتشار بوحدة (cm^2/s).

C : تركيز العناصر المتفاعلة بوحدة (mol/cm^3).

V : سرعة المسح (V/s).

A : مساحة سطح المسرى (cm^2).

n : العدد الاجمالي للالكترونات المتبادلة .

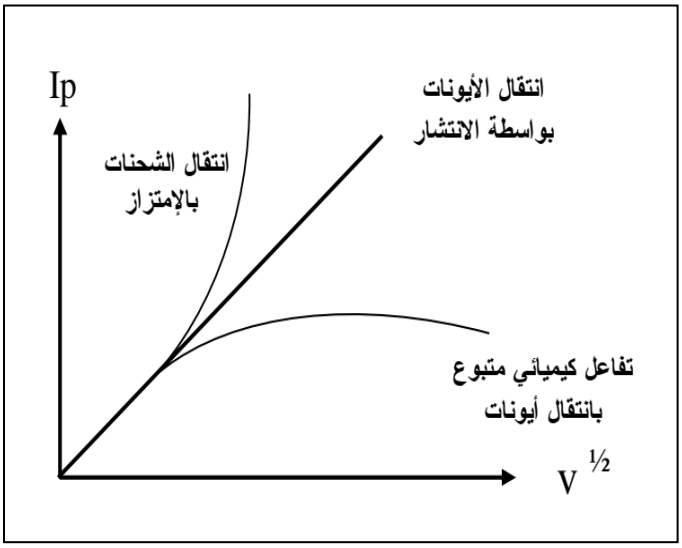
Ks: ثابت السرعة.

3.1.1.3II .الخصائص المميزة لمختلف انظمة انتقال الشحنة:

تتعلق خصائص المنحنى الفولطامتري الحلقي بالآلية الاجمالية للتفاعل الكهروكيميائي، كما ان دراسة المنحنيات التجريبية $Ip= f\sqrt{v}$ تعطي معلومات هامة عن طبيعة المرحلة المحددة لعبارة التيار المقاس والية التفاعل عند المسرى.

سنتطرق الى شرح اهم الحالات المدروسة:

- ✓ اذا كان $Ip= f\sqrt{v}$ عبارة عن خط مستقيم فان ظاهرة الانتشار هي الظاهرة الوحيدة المسؤولة عن نقل الايونات للتفاعل الكهروكيميائي المدروس.
- ✓ اذا كان $Ip= f\sqrt{v}$ عبارة عن خط مقعر باتجاه محور التراتيب فان ظاهرة الامتزاز مرافقة للتحول الشحني على مستوى المسرى.
- ✓ اذا كان $Ip= f\sqrt{v}$ عبارة عن خط محدب باتجاه محور الفواصل فإنما يدل على وجود تفاعل كيميائي مشترك مع التفاعل الكهروكيميائي. [45]

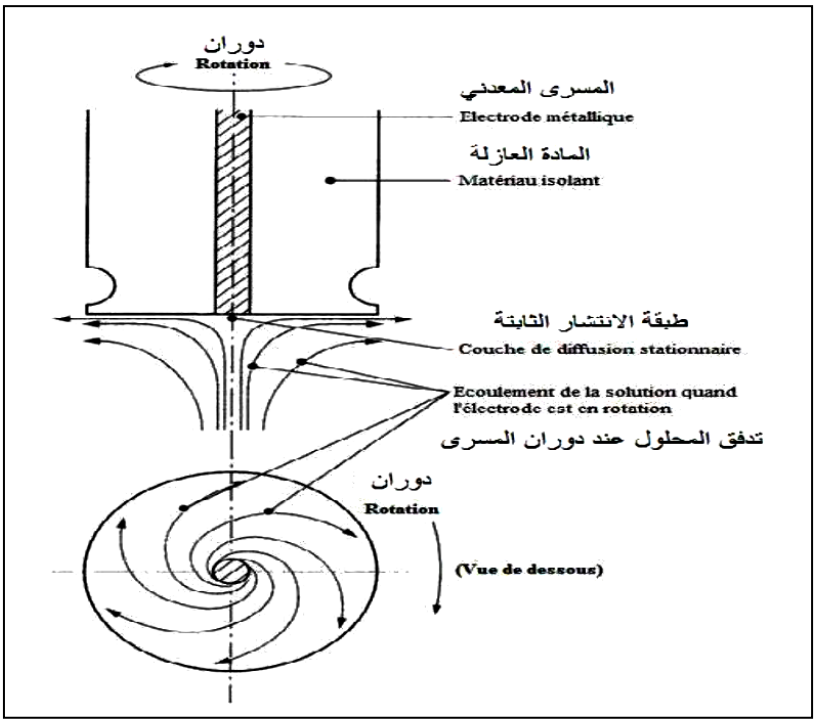


الشكل II.8.المنحنيات المميزة لانتقال الشحنة.

II.2.3.2. التقنية الفولطامترية الحلقية الهيدروديناميكية (المسرى الدوار):

يتكون المسرى الدوار من اسطوانة معدنية مثبت في نهاية ساق عازلة، حيث يكون سطح القضيب عمودي على محور الساق، وعادة ما تكون المادة العازلة من نوع التفلون او البلاستيك، يرتبط المسرى الدوار بمحرك كهربائي يسمح له بالدوران بسرعة زاوية ω ($\omega = 2\pi F$) حيث تمثل F عدد الدورات في الثانية الواحدة.

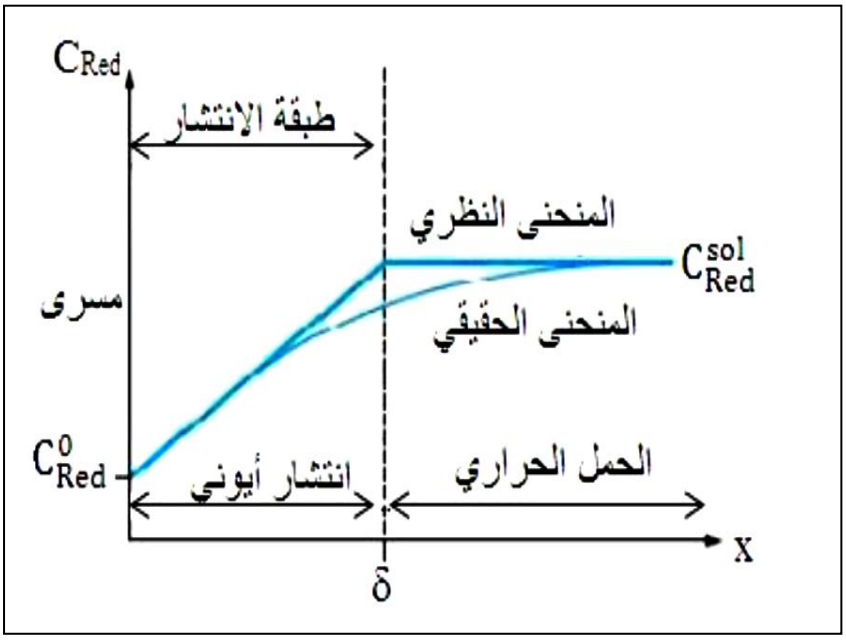
يدور المسرى بسرعة مستمرة حول محوره الطولي، و بذلك يحافظ على سمك طبقة الإنتشار مع مرور الوقت الشكل(II.9) يوضح خطوط تدفق المحلول نحو محيط المسرى، و يتم ذلك بطرد السائل من المركز ليصل إلى محيط المسرى[46].



الشكل II.9:مخطط توضيحي لتركيب المسرى الدوار

دوران المسرى يسمح بتجديد مستمر للانواع الكيميائية على مستوى سطح المسرى ويسمح كذالك بانتقال المادة وانتشارها باكثر سرعة.

باختيار شروط هندسية و هيدروديناميكية مناسبة كقطر الاسطوانة، سرعات الدوران المرتفعة وإهمال العوامل المتعلقة بالسطح واعتبار الانتشار يحدث فقط للعناصر الفعالة كهربائيا ويكون من المحلول نحو سطح المسرى وباستمرار دوران المسرى يتولد حقلين متمايزين داخل المحلول،[47] كما هو مبين في الشكل.



الشكل II.10. المظهر العام لتركيز على المسرى الدوار.

حيث أن :

- الأول : يتم فيه إنخفاض الحرارة حتى المسافة δ (طبقة الإنتشار) من المسرى، و تركيز كل الأنواع الكيميائية متساو و مساوي لتركيزها في المحلول.
- الثاني : يتعلق بالمسرى، و يتم فيه إنتقال المادة بالإنتشار فقط. سمك طبقة الإنتشار يمكن حسابها بحيث تتناسب طرديا مع مقلوب الجذر التربيعي لسرعة دوران المسرى ω و عبارتها تعطى بعلاقة ليفيش (Levich) [48] كالآتي:

$$\delta = 0.645\, D_O^{\frac{1}{3}} \gamma^{\frac{1}{2}} \omega^{\frac{-1}{2}}$$

قيمة هذا السمك تعتمد على سرعة دوران مسرى العمل ω (rad/s)، واللزوجة الحركية للمحلول γ (cm^2/s)، بالإضافة إلى ذلك تعتمد على معامل الإنتشار D (cm^2/s)

التيار الحدي للإنتشار ويعبر عنه بالعلاقة التالية[49]:

$$i_{lim} = 0.62.n.F.A.C.D^{2/3}.\ \gamma^{-1/6}.\ \omega^{1/2}.$$

i_{lim}: التيار الحدي للإنتشار و يعبر عنه بـ(A/cm^2)

D : هو معامل الانتشار للمؤكسد و يعبر عنه بـ (cm^2/s).ω : سرعة دوران مسرى العمل rad/s.

γ:اللزوجة الحركية للمحلول بـ(cm^2/s) ، n: عدد الإلكترونات، F : ثابت فاراداي

A: مساحة سطح مسرى العمل (cm^2)، C: التركيز (mol/cm^3).

✓ اللزوجة الحركية هي اللزوجة الدينامكية على الكثافة :

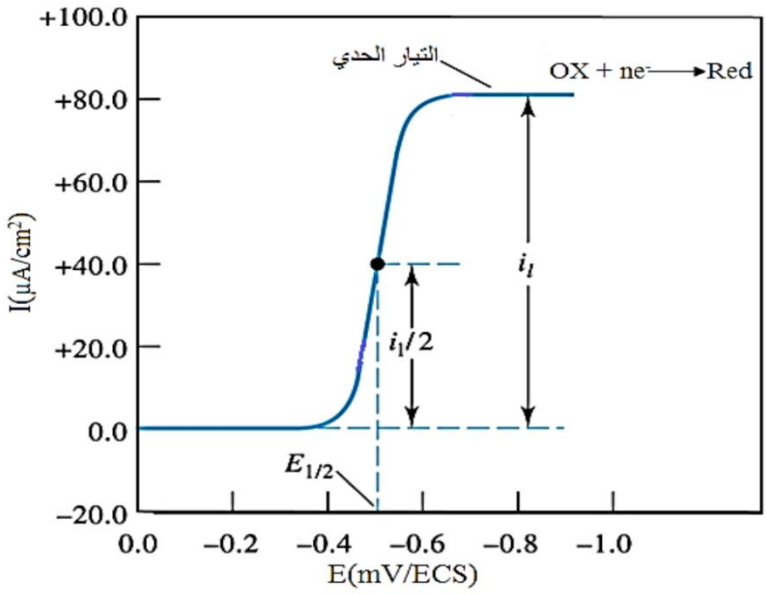
$$\gamma = \frac{\mu}{\rho}$$

μ :اللزوجة الديناميكية للمحلول $Pa.\ s^{-1}$.

γ :اللزوجة الحركية للمحلول $m^2.s^{-1}$.

ρ : الكتلة الحجمية $Kg\ .m^3$.

منحنى التيار بدلالة الكمون للمسرى الدوار المتحصل عليه موضح في الشكل (10.II)



الشكل II.11: منحنى التيار بدلالة الكمون للمسرى الدوار في حالة نظام سريع

II.3.1.3. مجالات استخدام التقنيات الفولطامترية:

التقنيات الفولطامترية متعددة الاستعمالات في مختلف مجالات البحث العلمي وخاصة في مجال الكيمياء الكهربائية وتفاعلاتها، وكان استخدامها متعدد المجالات و نذكر منها [50-52]:

- البحث عن المواد المقاومة للصدأ (التآكل يكون نتيجة لسلسلة من التفاعلات الكهربائية والكيميائية).
- من أهم التطبيقات الفولطاامبيرومترية هي التحليل الكمي لأثار المعادن مثل الذهب من أكسدة وإرجاع هذه المواد الكيميائية.
- إنتاج أنواع جديدة من البطاريات التي يمكنها تخزين كميات كبيرة من الطاقة.
- استخدمت مؤخرا في تقدير فعالية المواد المضادة للأكسدة باستعمال تقنية الفولطامتري الحلقي. ولذلك لما تملكه من أهمية بالغة في المجال الحيوي، و على ضوء ذلك نتطرق للتعريف بها و معرفة دورها في الفصل الموالي .

قائمة المراجع:

- **الفرنسية:**

[2]- Leo., M.L. N. (2005) *Chromatographic Analysis of the Environment*. Ed 3, p133-134.

[3]- Waksmundzka-Hajnos, M., Sherma, J. (2001). *High Performance Liquid Chromatography in Phytochemical Analysis*, 102, p 14.

[4]- Yury, A. (2018). *Zolotov Russian Contributions to Analytical Chemistry* .p50

[5]- Bernd, S., Colin, F., Weins, C. (2011). *Quantitative Thin-Layer Chromatography*: A Practical Survey.

[6]- Lukasz, K., Waksmundzka-Hajnos, M., Sherma, J. (2014) Thin Layer Chromatography in Drug Analysis, 106.

[7]- FriedB., Sherm, J. (1996). *Practical Thin-Layer Chromatography: A Multidisciplinary Approach.*

[8]- Jeffrey Hurst, W. (2008). *Methods of Analysis for Functional Foods and Nutraceuticals*, , p299-300

[9] – Rosaleen, J. Anderson, Bendell, D J. Groundwater, P. W.(2004) *Organic Spectroscopic Analysis*.p7-8

[10] - Yadav, L. D. S. (2005). Ultraviolet (UV) and Visible Spectroscopy. Organic Spectroscopy, 7–51

[11]- Randy D. Down, Jay H. Lehr Environmental Instrumentation and Analysis Handbook2005.p403

[12]- Thomas G. Mayerhöfer, Harald Mutschke, Jürgen Popp (2017), "The Electric Field Standing Wave Effect in Infrared Transmission Spectroscopy", ChemPhysChem (in German), 18 (20), p. 2916–2923.

[13]- Thomas G. Mayerhöfer, Jürgen Popp (2018-02-15), "The electric field standing wave effect in infrared transflection spectroscopy", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (in German), 191, p 283–289.

[14]- Jürgen Popp, Sonja Höfer, Thomas G. Mayerhöfer (2019-05-15), "Deviations from Beer's law on the microscale – nonadditivity of absorption cross sections", Physical Chemistry Chemical Physics (in German), 21 (19), p. 9793–9801.

[15]- Stockert, J. Alfonso Blazquez-Castro, C. (2017) *Fluorescence Microscopy in Life Sciences*, p74-78.

[16]- Wallace Hayes, A. *Principles and Methods of Toxicology*, Ed 5, 2007.p2073-2074

[17]- Thomas , O. Burgess, C. (2007). Uv-Visible Spectrophotometry Of Water And Wastewater First Edition p-6.

[18]- Annette, N., Sudhakar, P., Ursula, K. & Andrea, P. (2007). Fourier Transform Infrared Microscopy in Wood Analysis. In: Ursula Kües(Ed.) Wood production, wood technology, and biotechnological impacts. Universitätsverlag Göttingen,. 179

[23]- Browning, R. (2000). *Méthodes spectroscopiques*, Ed Masson, Paris

[25]- Trémillon, B. (1993). *Electrochimie analytique et réactions en solution Ktome2,masson paris milan barcelone*.

[26]- Coates, P. (1996). 'The Interpretation of Infrared Spectra: Published Reference Sources', Appl. Spectrosc. Rev., 31(1–2),179–192 .

[27]- Richard, E. McDonald ,Magdi M. Mossoba. (1997). *New Techniques and Applications in Lipid Analysis* . -p286.

[28]- Magalhaes, L.M., Segundo, M.A., Reis, S., Lima, J.L.F.C. (2004). *Anal. Chim. Acta*. 613 1-19.

[29]- Mouats, N. (2010). Etude Electrochimique Des Dérives De L'Acide 2-Nitrophenyl Sulfonyl Acetique. Diplôme de Magister, Université du 20 AOUT 1955, SKIKDA,

[30]- Yashin, A.Ya., Chernousova, N.I.(2007). *American Journal of Enology and Viticulture* , 6, 22-23.

[31]- Ziyatdinova, G.K., Budnikov, H.C., Pogorel'tzev , V.I. *Anal Bioanal Chem*. 381(8):(2005)1546-51.

[32]- Shpigun, L.K., Arharova, M.A. Kh.Z., Brainina., Ivanova, A.V. (2006). *Analytica Chimica Acta*, 573–574 (2006) 419–426.

[33]- Korotkova, E.I., Karbainov, Y.A., Shevchuk, A.V (2002*). Journal of Electroanalytical Chemistry*, 518, 56–60.

[34]- Bard, A.J., Faulkner, L.R. (2001) « Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, 2nd ed ». John Wiley and Sons, New York.

[35]- Aly Farag El Sheikha, Robert E. Levin, Jianping Xu. (2018) , Molecular Techniques in Food Biology: Safety, Biotechnology, Authenticity and Traceability Ed:1, , p 373-374.

[36]- AMEL .srl, (2001) *Introduction to Modern Voltammetric and Polarographic Analisys Techniques* , Pierpaolo Protti,. Ed :4

[37]- Alexis, L. (2001). doctorat -PARIS XII - val de marne . synthèse et caractérisation de polymères conducteurs -application au stockage de l'énergie P -23. 24. 25.

[38]- Sousa, W.R. et *al*. (2004) *Journal of Food Composition and Analysis*, 17, 619–633.

[39]- Wang, J. (2001). *Analytical electrochemistry*,2nd ED, A johen Wiley & Sons, INC, Publication, NEW YORK, p1-100

[40]- Tremillon B., «électrochimie analytique et réaction en solution », tome 2, réaction et méthodes)69-97, 132 -134.

[41]- Rindles, J.E.B. (1948). Trans Faraday; Soc, 44,349.

[42]- Matsuda, H., Ayabe ,Y.Z. (1964). Elecctrochem. 36, 706.

[43]- Allen. J. B., Larry, R. F. (1983). «electrochimie principe, methode et application ».ED Masson, , 318-323.

[44]- Jonathan, P. (2018) Chimie générale expérimentale: Tout pour réussir les TP aux concours, , p108

[45]- Jean, B. Jacues, G .(1975). *manipulation d' electeochimie*, ED .Masson.

[46]- Sibottier, E. (2007). Thèse Doctorat Université Henri Poincaré, Nancy-université 230 .

[47]- Breitenbach, M., Heckner, K. H. (1973*). J. Electroanal. Chem*, 43, 267.

[48]- Ashirias, G. E., MacDiarmid, A. G., Epstein, A J. (1989).*Synrh Met*, 29, l57.

[49]- Bard, A. J., Faulkner, L.R. (2000). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 339.

[50]- Margarita, S., Roumen, Z. (2017). *Applications of the Voltammetry* edition 1.

[51]- Vire, J. C., Kauffmann, J. M., Patriarche, G. J. *J. Pharm. Biomed. Anal*, 7, 1323

[52]- Smith, D. E. *in Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard, Ed.), Vol. 1, Marcel.

- **العربية:**

[1]- .د. منذر سليم عبد اللطيف. مبادئ التحليل الآلي ، الجامعة الإسلامية بغزة،2018

[19]- الدكتور عبد العليم سليمان ابو المجد، (2011). التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء, الاكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي.

[20]- المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني، (2010). طرق التحليل الطيفي تخصص مختبرات كيميائية, المملكة العربية السعودية. ص30-33.

[21]- د.عبد المنعم محمد السيد الاعسر، (200). التحليل الطيفي للانظمة الكيميائية والبيوكيميائية. الطبعة الثانية، الدار العربية للنشر والتوزيع، دار السلام، القاهرة.

[22]- عبد العزيز ب و العبيدي م.(2016). محاضرات في الكيمياء التحليلية، كلية التربية للعلوم الصرفة. جامعة الانبار.

[24]- روبرت بكسوك، توماس كانز، أيان موكليام، دونالد شيلدر، الطرائق الحديثة للتحليل الكيميائي ترجمة باسم محمد سعيدي ومقداد عبد الستار مهدي، الطبعة الاولى: مكتبة المرشد سامراء720736 ص215_224.

الفصل الثالث

تقدير الفعالية المضادة للأكسدة

مقدمة

مع ازدياد التلوث البيئي و الغذائي و العدوى المتكررة بالأمراض المزمنة، و المبالغة في تعاطي الأدوية ثم الضغوط النفسية و العصبية، ازدادت الامراض التي تؤدي لتدهور حالة الإنسان، وازدادت حالات الإصابة بالسرطان، نتيجة الإخلال بنظم الأكسدة الحيوية بخلايا الجسم، تحدث عمليات الأكسدة داخل خلايا الجسم لجزيئات الغذاء المهضوم بواسطة الأكسجين لإنتاج الطاقة، و الماء و ثاني اكسيد الكربون، اثناء التفاعل تخرج بعض الجذور الحرة التي تبحث عن مركب لتتحد معه، فإذا لم تجد هذا المركب تقوم بإتلاف الحمض النووي، وتدمير الخلايا و تظهر اغلب تلك التأثيرات على القلب و العين اولا وقد تعجل بأعراض كبر السن او ما يعرف بالشيخوخة المبكرة، لمعظم المخلوقات الحية نظام دفاعي مضاد للأكسدة معقد جدا و عندما تفوق سرعة تكوين الجذور الحرة قدرة انظمة الجسم الدفاعية تبدأ الجذور الحرة في تدمير مكونات الخلية .[1]

و لذلك إن إزالة الجذور الحرة بواسطة مضادات الأكسدة تبدو مهمة لصحة وحياة الإنسان ومع ذلك، فإننا لا يمكن أن نعيش بدون الجذور الحرة، فالجسم . يستخدم الجذور الحرة لتحطيم الجراثيم بالإضافة إلى استخدامها لإنتاج الطاقة، لذلك تقوم مضادات الأكسدة الغذائية بالمساعدة على إعادة التوازن.[2]

III.1. تعريف الجذور الحرة:

III.1.1.تعريف الجذور الحرة:

الجذور الحرة عبارة عن ذرة أو مجموعة من الذرات المتعادلة أو المشحونة بشحنة سالبة أو موجبة تحتوي على إلكترون غير مزدوج على الأقل، وعندما يتحول الإلكترون من مزدوج إلى غير مزدوج فإن خطره يزيد ويصبح نشط لفترة وجيزة وشديد التفاعل.[3]

حيث تتفاعل مع جزيئات أكثر ثباتا لتزويج إلكترونها، و ذلك بإكتساب إلكترون (تتصرف كمؤكسد) أو تتخلى عن إلكترون (تتصرف كمرجع) يؤدي هذا التفاعل إلى تكوين أصناف جديدة كمركبات وسيطية شديدة الفعالية وتنتهي بنهايتها [4].

توجد الجذور الحرة داخل جسم الإنسان أو الحيوانات الثدية في شكل أنواع أكسيجينية فعالة بين الأكسجين التفاعلي (ROS) نشطة، نيتروجينية (RNS) ، أو كلورين (RCS) و من أهمها :أنيون الأكسجين النشط فوق أكسيد ($O_2^{-\bullet}$) ، هيدروكسيل ($OH^{\bullet}$) ،بيروهيدروكسيل($OH_2^{-\bullet}$)، بيروكسيل ($ROO^{\bullet}$) ، وأكسيد النيتريك ($NO^{\bullet}$) .كما يمكن أن تتحول الجذور الحرة للأكسجين والنتروجين إلى متفاعلات خطيرة جدا على صحة الإنسان، مثل فوق أكسيد الهدروجين (H_2O_2)، أحادي الأكسجين ($^1O_2$)، الأوزون (O_3)حمض النيتروز (HNO_2)، حمض الهيبوكلوريد ($HClO$)، بيروكسيد الليبيد ($LOOH$).[5-6]

إن حجم الذرة والوضعية الفراغية والخاصية الميزوميرية لهذه العناصر لها علاقة مباشرة بإستقرار أو عدم استقرار الجذر، وتنقسم على هذا الأساس إلى:

III.1.1.1.الجذور النشطة أو غير المستقرة

هي التي لها أعمار حياة قصيرة جدا أي غير مستقرة في الحالة الاعتيادية لها أوزان جزيئية صغيرة مثل جذر $HO^{\bullet}$، $(CH_3)^{\bullet}$، $I_2^{-\bullet}$، $H_2O^{+\bullet}$، $Cl^{\bullet}$، $F^{\bullet}$، $H^{\bullet}$ و غيرهم من الجذور الحرة، حيث طاقة تنشيطها تقترب من الصفر أثناء التفاعل.

III.1.1.2.الجذور المستقرة أو الصامدة:

هي التي لها أعمار طويلة تقدر بالثواني أو بالساعات أو حتى بالأيام مثل جذر ثلاثي فينيل ميثيل (Ph_3M) وجذور ثنائي فينيل بكريل هايدرازيل(DPPH) وجذور ثنائي فينيل أكسيد النيتريك(Ph_2NO) ومشتقاته.

ونستطيع القول أن معظم الجذور الآروماتية التي تشتمل على تراكيب رنينية متعددة في تركيبها تكون مستقرة في أغلب الأحيان ،فكلما زاد ثبات الجذر الحر قلت فعاليته ،ومن الناحية الديناميكية الحرارية فإن قلة فعاليته تعود إلى أنه يحتاج إلى طاقة تنشيط عالية نسبيا أثناء التفاعل.[7]

III.2.1. الأسباب البيئية المسببة لتكوين الجذور الحرة :

- أشعة التأين الصادرة من الصناعة و أشعة X.
- التعرض لأشعة الشمس والأشعة الكونية.
- تعاطي المشروبات الكحولية و تناول الدهون غير المشبعة والكيماويات التي تلوث الماء والهواء والغذاء و مبيدات الحشرية.[8]

III.2. مضادات الأكسدة:

III.2.1.تعريف مضادات الأكسدة:

مضادات الأكسدة هي مركبات قادرة على تأخير أو منع عمليات الأكسدة التي تحدث تحت تأثير الأكسجين المتواجد في الغلاف الجوي أو أنواع الاكسجين التفاعلية ،فهي تستخدم لتحقيق الاستقرار في المنتجات البوليمرية ،من البتروكيماويات والمواد الغذائية ومستحضرات التجميل والمواد الصيدلانية وتشارك المواد المضادة للأكسدة في آلية الدفاع عن الكائن الحي ضد الأمراض المرتبطة بالهجوم من طرف الجذور الحرة. [9]

تعمل مضادات الأكسدة بالدرجة الأولى كمانح للهيدروجين أو أنها تتحد مع الجذر و تحوله إلى مركب مستقر كما هو موضح في المعادلة وعليه فإن الدور الأساسي لمضادات الأكسدة هو كسر سلسلة تفاعلات الأكسدة الذاتية، و ذلك بالتفاعل مع جذور الهيدروبيروكسيدات.[10-11]

$$ROO^{\bullet} + AH \longrightarrow ROOH + A^{\bullet}$$

$$ROO^{\bullet} + A^{\bullet} \longrightarrow ROOA$$

III.2.2.تصنيف مضادات الأكسدة:

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

III.2.2.1. مضادات أكسدة طبيعية:

عند الحالة الفسيولوجية العادية فإن تركيز الجذور الحرة يكون مراقب من طرف الخلايا التي تستعمل العديد من الاستراتيجيات المضادة للأكسدة، و تستهلك طاقة كبيرة من أجل مراقبة مستوى تفاعلات الأكسجين، باستعمال وسائل دفاع طبيعية ذاتية داخلية مثل:

انزيمات (*Peroxydases, catalases superoxyde dismutases*)

و عوامل مضادة للأكسدة و التي تستخرج من الغذاء اي مصادر خارجية مثل:

فيتامينC (*Acide ascorbique*) ، فيتامين Q (*ubiquinone*)، حمض اليوريك (*Acide urique*) واالجزريات التي تستخلص من الغذاء فتشكل هذه المركبات فخ للجذور الحرة وتقتنص الإلكترونات الحرة و تحولها إلى مركبات ثابتة.[12]

III.2.2.2. مضادات أكسدة إصطناعية:

تعتبر عنصر أساسي يجب إضافته للأطعمة المعلبة للتقليل من إفسادها إلى أقصى حد وذلك لتأكسدها قبل غيرها، منها *butylhydroxyanisole (BHA)*، و *butylhydroxytoluene (BHT)* و *gallate propylée (PG)* ، و *tetra-butylhydroquinone (TBHQ)* هذه المركبات واسعة الإستعمال في الصناعة الغذائية، لأنها فعالة و قليلة التكلفة بالمقارنة مع مضادات الأكسدة الطبيعية و غير السامة[13]، و لكن لها أضرار جانبية على المدى البعيد لذلك تم التخلي عن اغلبها في دول الاتحاد الأوروبي مؤخرا. [14]

III.3. طرق تقدير الفعالية المواد المضادة للأكسدة:

تقدير الفعالية المضادة للاكسدة هي قياس لقدرة المستخلص أو المركب لتثبيط الجذر الحر أو توقيف عملية الأكسدة[15]، وقد وضعت في الآونة الأخيرة العديد من الطرق التحليلية لقياس قدرة مضادات الأكسدة الكلية من المواد الغذائية والمشروبات ،هذه الطرق تختلف في آلية توليد مختلف انواع الجذور و الجزيئات المستهدفة وهي الطرق التي يتم بها قياس المنتجات المدروسة هناك العديد من الطرق التحليلية المختلفة لتقييم القدرة المضادة للأكسدة[16-19]، سنذكر اهمها فيما يلي

III.3.1.الطرق الكروماتوغرافية:

طبقت هذه الطريقة في كثير من الدراسات في فصل المواد المضادة للأكسدة، و تقدر الفعالية المضادة للأكسدة بالاعتماد على الطرق الكروماتوغرافيا الغازية[20] و الكروماتوغرافيا السائلة ذات الكفاءة العالية[21] تعتبر تحاليلها معقد للغاية، و منها الذي لا يقدر فعالية كل مركبات حيث أن الكروماتوغرافيا الغازية لا تحمل إلا المركبات القابلة للتطاير إذ أن لكل مركب طور ثابت و متحرك خاص به و منه فقد نجد صعوبة في اختبار الأطوار.

III.3.2. الطرق الطيفية :

الطرق الطيفية تعتمد على التفاعلات الجذرية، تفاعل الجذر مع الكاتيون، أو المعقدات مع الجزيئات المضادة للأكسدة و التي لها القدرة على منح ذرة هيدروجين و من أهمها إختبار DPPH [22]، إختبار FRAP [23]، إختبار APTS[24] ، إختبار TRAP [25] ، إختبار القدرة الإرجاعية PR [26].

III.3.3. تقنيات التحليل الكهروكيميائي:

التقنيات الكهروكيميائية ايضا طبقت في تحديد الفعالية المضادة للأكسدة حيث استخدمت التقنية الأمبيرومترية و البيامبيرومترية و التقنيات الفولطامترية حيث اقترحت هذه الأخيرة لتقدير فعالية المواد المضادة

للأكسدة من طرف الباحث Korotkova [28،27,] هي تعتبر من أحسن الطرق لما تميزت به من مصداقية ودقة في العمل وتم استخدام تقنية الفولطامتري الحلقي في التحليل المنجز وهي الأكثر استخداما على نطاق واسع.

III.1.3.3.تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بالتقنية الفولطامبيرومترية:

اقترحت فكرة التحليل الفولطامتري لمضادات الأكسدة لاول مرة من طرف Korotkova بعد إعادة النظر جذريا في الطرق الكلاسيكية المعتمدة في تقدير مضادات الأكسدة على المستويات الكمية أو الفاعلية للعينات المدروسة، و قد قننت بعدها الطريقة من طرف باحثين اخرين و وضعت لها أسس نظرية جديدة فيها برهان لطرائق و آليات تفاعل مضادات الأكسدة، و تم ذلك من خلال وضع علاقات رياضية جديدة لحساب العوامل الحركية و الترموديناميكية للظواهر التي تحدث على الأقطاب، اضافة الى وضع مقاربات جديدة لمعالجة الإشارة التحليلية الناتجة.[29]

✓ **مبدأ الطريقة:**

اعتمدت مؤخرا طريقة الفولطامتري الحلقي لإرجاع الأوكسجين لاجراء تفاعل نموذجي يماثل عملية الإرجاع في الخلايا الحية اذ تحدث نفس العملية للمركبات المدروسة، ان هذه الطريقة مبنية على حركية التفاعل بين الأكسجين النشط ($O_2^{-\bullet}$) و المواد المضادة للأكسدة، التقنية الفولطامترية استخدمت لإنتاج الأكسجين النشط و ذلك بإرجاع الأكسجين في أوساط غير مبرتنة (aprotique) 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 المدروسة[30] .

المعلومات التي يمكن إستخلاصها من المنحنى الفولطامبيرومتري الحلقي للمركب المدروس يتم مقارنتها بمركب آخر كحمض الغاليك أو الأسكوربيك حيث يلعب دور المركب القياسي الذي يفضله أغلب الباحثين و الذي منه يمكن إستخلاص القدرة الإرجاعية المكافئة [31].

قائمة المراجع:

- **الفرنسية:**

[2] - Enrique, C., Lester, P. (2002). « Handbook of Antioxidants», 2eme ed, New York Basel.Marcel Dekker, Inc..

[3] - Ferrari, C. K. B. (2007), Functional foods and physical activities in health promotion of aging people. Maturitas, 58: 327-339.

[4] - Jomova K., Vondrakova D., Lawson M. and Valko M.(2010). Mol Cell Biochem. 345: 91-104

[5] - Barry, H. W., John, M. C.,et al.(1992). *J. Lab. Chim. Med*, Vol 119, N6

[6] - Barry, H. W.; et al. (1996). Role of free radicals and catalytic metal ions in human disease. *Acad. Press*.

[8] - Delattre, J., Beaudeux, JL, Bonnefont-Rousselot. (2005). Lavoisier édition TEC & DOC éditions médicalesinternationales Paris,. 1 -405.

[9] - Litescu, S. C, Sandra A.V., Eremia SAV., Diaconu, M, Tache A, et al. In Tech Rijeka Croatia. (2011), p5-114.

[10] - Hilcent, R. « chimie organique hétérocyclique », (2003), EDP. Sciences

[12] - Le Bourvellec, C., Hauchard, D., Darchen, A., Burgot J.L., Abasq, M.L. (2008).*Talanta*, 75, 1098–1103.

[13] - Wangl.L, Jui-hungyeni, Lingliang3. H, Jiuan. Wu1. M. ,(2003). *Journal of food and Drug Analysis*, Vol 11, No. 1

[15] - Ortiz, M.E., Nunez-Vergara, L. J., Squella, J.A. (2002). *J. Electroanal. Chem*. 519 46–52.

[16] - Ramadan, MF., Kroh LW., Moersel, J. T. (2003). *J Agric Food Chem* 51: 6961-6969.

[17] - Ramadan MF and Moersel JT. (2007) .*J Sci Food Agric* 87: 452- 460.

[18] -Wang H, Cao G and Prior RL JAgric Food Chem (1997) 45: 304-309.

[19] - Pellegrini N, Simonetti P, Gardana C, Brenna O, Brighenti F, et al. (2000*). J Agric Food Chem* 48: 732-735.

[20] - Jayaprakasha GK, Jena BS, Negi PS, Sakariah KK (2002).*ZNaturforsch* 57c: 828-835.
[21] - Jayaprakasha GK, Jaganmohan RL (2000). *Z Naturforsch* 55: 1018-1022.
[22] - P. Molyneux, J. Sci. Technol. 26, 211 (2003).

[23] - N. Pellegrini, M. Seraini, B. Colombi, D. Del Rio, S. Salvatore, M. Bianchi, F. Brighenti, J. Nutr(2003).133(9), 2812

[24] - Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C., 1999.. *Free Rad. Biol. Med*. 26,1231-1237.

[25] - Denev P, Ciz M, Ambrozova G, Lojek A, Yanakieva I, et al. (2010). Food Chem 123:1055-1061.

[26] - Benzie, I.F.F., Stain J.J(1996). *Anal Biochen*. 239, 70-76.

[27] - Korotkova, E.I., Karbainov,Y.A., Shevchuk, A.V. (2002) *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 518, 56–60.

[28] - Korotkova. E.I., Karbainov, Y.A., Avramchik, O.A.. (2003). Anal. Bioanal. Chem. 375 465.

[29] - Firuzi, O. et al. (2005). *Biochimica et Biophysica Acta*, 1721, 174–184

[30] - C. Le Bourvellec et al. (2008). Talanta, 75, 1098–1103.

[31] - Chevion S., Chevion, M., Chock, P.B., Beecher, G.R. (1999). *Journal of Medicinal Food*, 2, 1-11.

- **العربية:**

[1]- ا.د محمد عمر محمد عمر ،ك .م.عبد الله بقشان " استخدام منتجات نحل العسل " العدد الثاني عام 2011

[7]- العابد إبراهيم، "دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا و المضادة للأكسدة لمستخلص القلويدات الخام لنبات الضمران traganum nudatumK" ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2009

[11]- د.ب . كامل .د.ك.الركابي، كيمياء العلاج،1981،المكتبة الوطنية ببغداد .

[14]- ص. بن عشورة " الفعالية المضادة للأكسدة – الزيوت الطيارة و المركبات الفينولية لـ *Deverra scoparia* رسالة ماجستير جامعة قاصدي مرباح و رقلة2007.

الجزء العملي

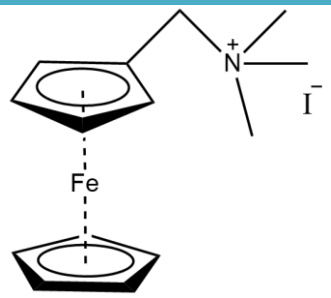
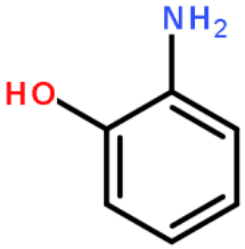
الفصل الرابع

الطرق و الوسائل

1.IV. التحضير المخبري للمشتق الفيروسيني :

لقد تم إنجاز هذا العمل بمخبر البحث تثمين و تكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الشهيد حمه لخضر– الوادي .

1.1.IV. المواد المستعملة:

المواد	الصيغة الكيميائية
• **التسمية** :الملح الرباعي يوديد ميثيل فيروسنيل ـ ثلاثي ميثيل امنيوم • **المظهر**: اصفر • **الكتلة المولية**: 390.10 غ/مول • **درجة الانصهار**: $220C^0$	
• **التسمية** :اورثو– هيدروكسي انيلين اورثو–أمينو فينول • **الكتلة المولية**: 109.128 غ/مول • **درجة الانصهار**: $174\ C^0$	
• الماء المقطر	H_2O
• ثنائي كلورو ميثان • كلوروفورم	CH_2CL_2 $CHCL_3$
صفائح الألمنيوم مطلية بطبقة رقيقة من هلام السيليس (plaque ccm)	
حبيبات هلام السيليس	
قارورة غاز الازوت	

IV.1.2. الاجهزة و الزجاجيات المستعملة :

الاجهزة	الزجاجيات
• جهاز الرج المغناطيسي مزود بمسخن • ميزان حساس • جهاز المبخر الدوار (Rotavapor) • جهاز ميكرو بيبات • شاطف الأبخرة Hotte	• بيشر • مخبار مدرج • دورق ثلاثي العنق 250مل • مكثف ارتدادي • ارلينة 250مل • قمع مخروطي • قمع الفصل • عمود الفصل الكروماتوغرافي • ماصة باستور (pipette Pasteur) • أنابيب اختبار زجاجية 5 مل

IV.1.3. وسط التفاعل:

انجزت عملية التصنيع تحت مناخ ازوتي وذلك لحساسية المركبات الفيروسينية للأوكسجين (اكسدة ذرة الحديد).

IV.1.4. تبخير المذيبات:

جهاز المبخر الدوار المستخدم من اجل التخلص من المذيبات يحمل علامة من نوع Janke et Kankel RV 05-ST.

IV.1.5. طريقة العمل لتصنيع المشتق الفيروسيني:

في دورق ثلاثي العنق ذو السعة 250ml مزود بمكثف ارتدادي تذاب (1g، 2.56mmol) من الملح الرباعي يوديد ميثيل فيروسينيل – ثلاثي ميثيل امونيوم مع (420mg ، 3.85mmol) من ارثو هيدروكسي انيلين، في حجم 60ml من الماء المقطر كمذيب في الوسط التفاعلي ، بوجود رج مغناطيسي و تيار مستمر من غاز الازوت ، حيث يسخن المزيج على حمام زيتي تحت درجة حرارة 120 درجة مئوية .

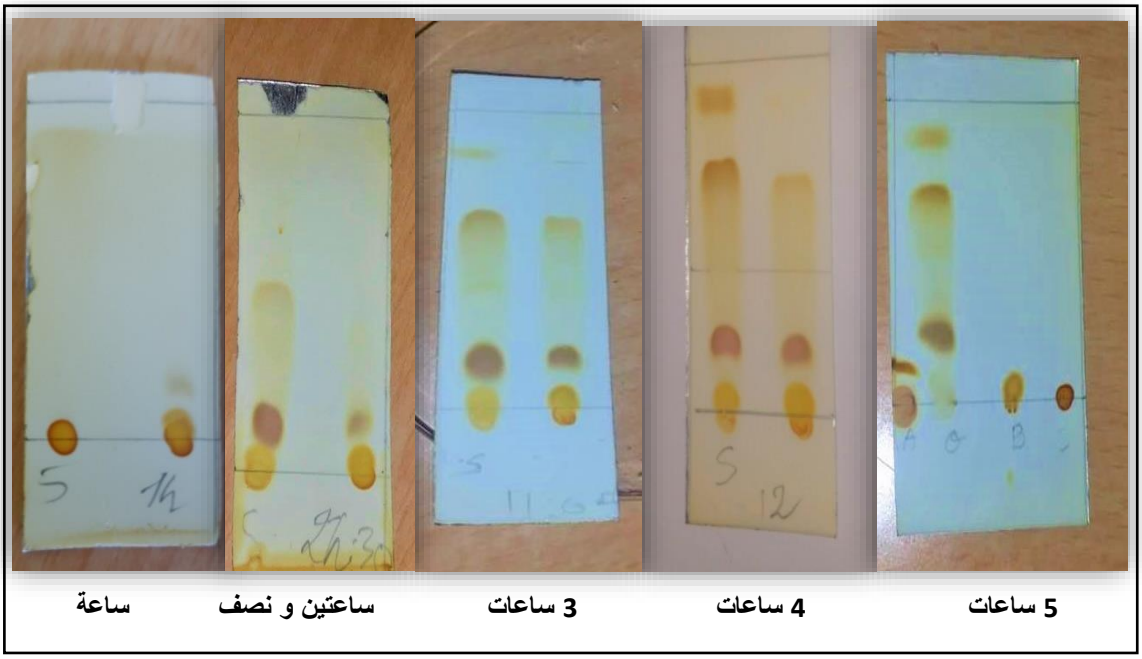
الشكل IV.1 : التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للمركب

تمت متابعة مراحل التفاعل بتقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM كما يلي:

أخذت كميات قليلة من خليط التفاعل تفصل بينها فترات زمنية محددة و تم تحليلها بإستخدام ثنائي كلورو الميثان كطور متحرك،كما أستخدمت أبخرة اليود للكشف عن البقع .

- بعد ساعة يلاحظ ظهور بقعة خفيفة مما يدل على بداية تشكل أحد النواتج (بداية التفاعل).
- بعد ساعتين يتشكل طبقة زيتية على جدار الدورق، وعند القيام بالتحليل لكل من الطبقة الزيتية و الطور المائي، يتبين في خلال الكشف عن الطبقة الزيتية ظهور بقعتين في الطور الزيتي و ظهور بقعة واحدة في الطور المائي.
- بعد 3-4 ساعات يلاحظ تشكل ناتج ثالث و ذلك في الطبقة الزيتية كما سجل ظهور الناتج الثاني في الطور المائي .

- بعد 5 ساعات يتم إيقاف التفاعل مع التحليل لكل من ناتج التفاعل و المتفاعلات و ذلك للتأكد بأن البقع الظاهرة لا تمثل أي متفاعل من المتفاعلات كما هو موضح في الشكل(2.IV) .



الشكل2.IV: مراحل تتبع التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

بعد نهاية التفاعل يتم تبريد المزيج الى درجة الحرارة العادية و يتم استخلاص الطور المائي بثنائي كلور الميثان ، تكرر العملية ثلاث مرات ، ثم غسله بالماء المقطر للتخلص من كل المتفاعلات المتبقية بالنسبة للطبقة الزيتية تنزع بغسل الدورق بثنائي كلورو الميثان.

يتم تبخير المذيب لكلا الطورين بإستخدام المبخر الدوراني ليتم الحصول عينة ذات لون بني قاتم وقوام لزج.

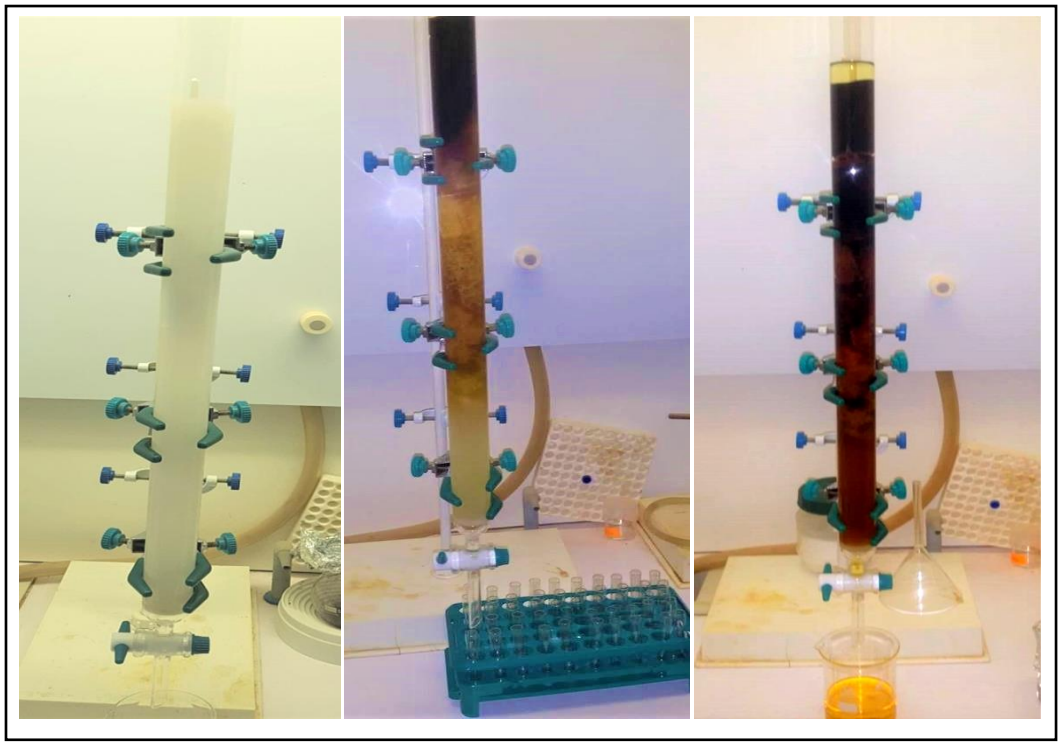
الشكل3.IV : تبخير المذيبات بواسطة المبخر الدوار.

تمت إعادة التحضير العضوي و الخطوات السابقة مرتين للحصول على مردود أفضل.

بعد ذلك تُجْمَع كل الأطوار العضوية الناتجة عن الاستخلاص سائل –سائل للطور المائي و الطبقة الزيتية لفصل المركبات بواسطة كروماتوغرافيا العمود.

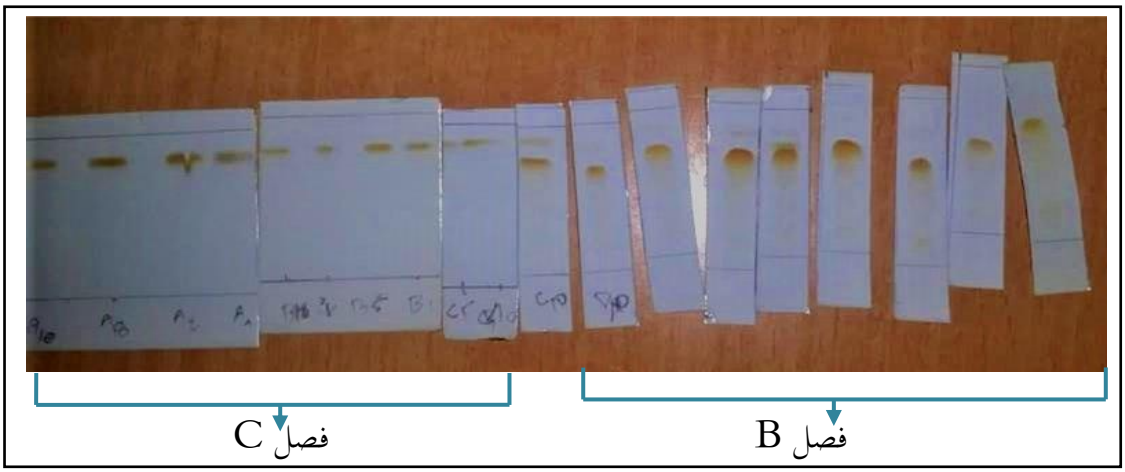
6.1.IV. الفصل بكروماتوغرافيا العمود :

تمت تقنية الفصل بكروماتوغرافيا العمود بإستخدام حبيبات السيليكا جال كطور ثابت و خليط من المذيبات (ثنائي كلورو ميثان 300ml+ كلوروفورم 250 ml) كطور متحرك .



الشكلIV.4. عملية الفصل بالعمود.

تمت متابعة مراحل الفصل بواسطة تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة بعد مدة زمنية تم فصل المركب C و المركب B، أما المركب A لم يتم الحصول عليه نظرا لنفاذ كمية المذيب واستغراق الفصل لوقت طويل جدا.



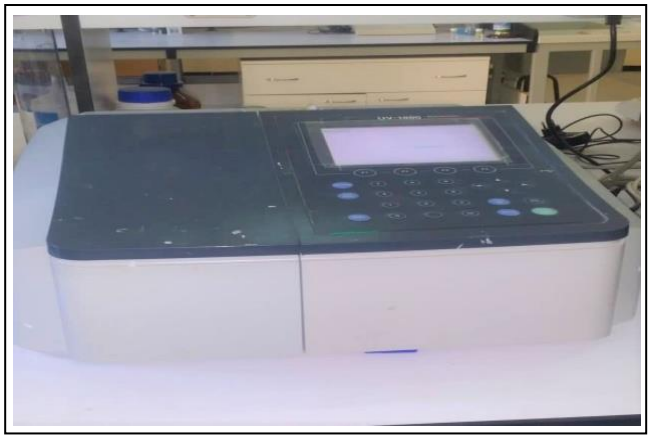
الشكل IV.5 : مراحل تتبع الفصل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.

تم الحصول على المركب B بمردود 46% أفضل من المركب C لذلك تمت دراسة خصائصه الطيفية و الكهروكيميائية و فعاليته المضادة للأكسدة.

IV.2. طرق التحليل الطيفية :

IV.2.1.مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV / Vis):

أجريت الطريقة الطيفية باستخدام أشعة فوق البنفسجية و المرئية و باستعمال خلايا الكوارتز ذات سعة5 مل. و تم الحصول على البيانات بواسطة برنامج (Pentium IV (CPU 4.0 GHz and RAM 2 Gbو تمت معالجة المعطيات(الرسومات البيانية) بواسطة برنامج OriginLab version 2.0 software



الشكل IV.6. جهاز مطيافية الأشعة البنفسجية و المرئية UV / Vis

IV.2.2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR:

طيف الأشعة تحت الحمراء IR سجل بواسطة جهاز تحويل Fourier (marque SHIMADZU) حيث يتم تحليل المركبات الصلبة على شكل شريحة مع ال KBr.

✓ **طريقة بروميد البوتاسيوم KBr:**

بعد سحق كمية (192مغ) من KBr، يتم تحويل المسحوق الى قرص بمكبس خاص، بما أن العينة عبارة على مادة لزجة نقوم بطلاء القليل من المركب Bعلى قرص KBr، ثم يثبت في حامل خاص ويوضع في مكان مرور الأشعة تحت الحمراء.

IV.2.طرق التحليل الكهروكيميائية :

IV.2.1.الأجهزة و المواد المستعملة:

الأجهزة	المواد
جهاز التحاليل الكهروكيميائية مرفق بـ: • خلية كهروكيميائية مزودة بثلاث اقطاب • قطب عمل صنع من الكربون الزجاجي . • قطب مساعد صنع من بلاتين . • قطب مرجع عبارة عن الكترود الكالومال المشبع (ECS) • ببرنامج تشغيل (VoltaMaster 4) مبرمج في جهاز كمبيوتر متصل بالجهاز .	• الإلكتروليت المساعد TBFB (Bu_4NBF_4) • قارورة غاز الأكسجين و الازوت • ثنائي كلورو الميثان CH_2Cl_2 • ثنائي ميثيل فورماميد DMF • ورق الكاشط. • الاسيتون . • ماء مقطر.

IV.2.2.طرق العمل:

IV.2.2.1.طريقة الفوطامتري الحلقي(المسرى الثابت) و الهيدروديناميكي(المسرى الدوار):

تمت دراسة السلوك الكهروكيميائي لمشتق الفيروسان المدروس بواسطة جهاز PGZ 301 VoltaLab40الشكل (7.IV) المتصل بخلية زجاجية (V=12ml) ، غطاؤها يحتوي على خمس فتحات:

ثلاثة منها تسمح بدخول الاقطاب والمتمثلة في :

- **المسرى المرجعي** : هو إلكترود الكالومال المشبع بكلوريد البوتاسيومECS .
- **المسرى المساعد** :هو عبارة عن سلك من البلاتين ، له وظيفة وحيدة وهي إغلاق الدارة.
- **مسرى العمل** :هو الإلكترود الذي تتم عليه تفاعلات الأكسدة والإرجاع ، وهو عبارة عن اسطوانة من الكربون الزجاجي قطرها مساحة سطحها $0.013\ cm^2$ يتم تنظيف هذا الأخير بعد كل عملية باستعمال ورق خاص « ECSCILG,P54 » يحتوي على مادة كاشطة بعدها ينظّف بالماء المقطر ثم بالأسيتون ويجفف.

والفتحة الرابعة لتزويد الوسط بالآزوت الذي يعمل على نزع الأكسجين الذي يمكن أن يكون نشط كهربائيا . أما الفتحة الخامسة فهي خاصة بإضافة المواد.

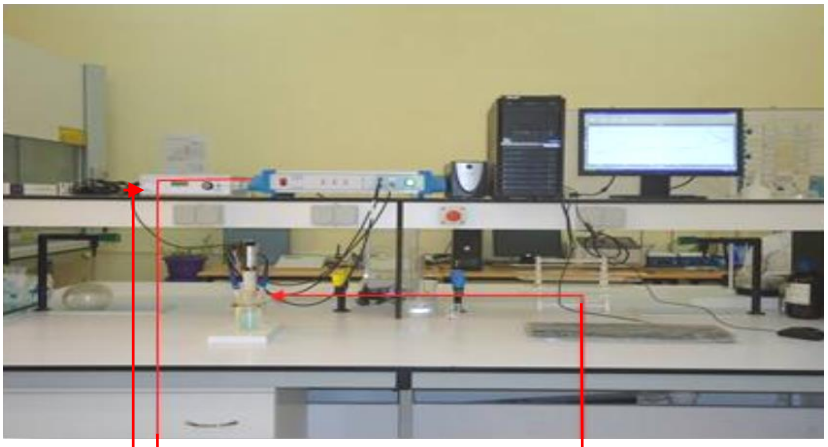
وقد تمت معالجة المعطيات بواسطة برنامج VoltaMaster4 ,باستعمال تقنية الفولطامتري الحلقي والتقنية الفولطامترية الهيدروديناميكية (المسرى الدوار).

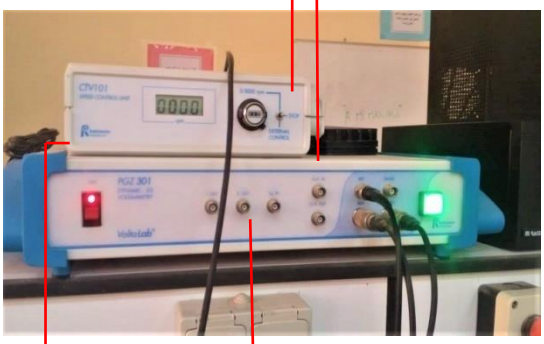
جرت هذه الدراسة في وسط عضوي، والمتمثل في ثنائي كلور الميثان (CH_2Cl_2) كمذيب و يجب أن تتوفر في هذا الاخير مجموعة من الخصائص نذكر منهاأن يكون :

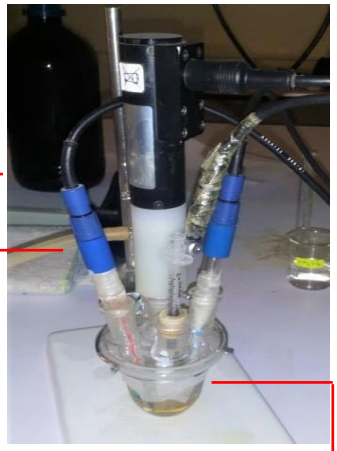
- غير نشط كهربائيا في المجال المدروس .
- يمتلك حرارة ثابتة .
- يذيب المواد النشطة كهربائيا.
- يجب أن يكون المذيب قليل أو عديم التطاير .

من أجل الحصول على وسط ناقل نضيف املاح خاصة يصعب أكسدة شواردها السالبة و إرجاع شواردها الموجبة ، حيث إستعملنا TBFB كمادة كهروليتية و يتم الإختيار على اساس الخصائص التالية:

- ذوبانيته كبيرة في المذيبات المدروسة لضمان ناقلية كهربائية جيدة.
- يجب ان يكون تركيزه أكبر بـ 50 إلى 100 مرة من المواد الكهروفعالة المدروسة.
- مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد يجب أن يكون واسع قدر الإمكان.







VoltaLab(PGZ301)

وحدة التحكم فى السرعة CTV101

المسرى المساعد

مسرى العمل

المسرى المرجعي

خلية التحليل الزجاجية و غطاؤها ذو الخمس فتحات

الشكل IV.7 :مكونات الاساسية لجهاز PGZ301 VoltaLab 40

IV.3 .الطريقة الكهروكيميائية باستعمال تقنية الفولطامتري الحلقي لجذر فوق الاكسيد($O_2^{\cdot-}$):

كما في السابق أجريت هذه الدراسة بإستعمال جهاز PGW301 وتمت معالجة المعطيات بواسطة برنامج Voltamaster 4 بإستعمال طريقة الفولطامتري الحلقي حيث حدد مجال الدراسة من 0 إلى -1400mv/ECS وبسرعة مسح تساوي 100mV/s عند درجة حرارة الغرفة .

بعدها تم تحضير خلية تحتوي على مذيب ثنائي ميثيل فورماميدDMF بها 0.1M من TBFB ونغمس الأقطاب الثلاثة (القطب المرجعي، القطب المساعد، قطب العمل) في الخلية نشبع المحتوى بالأكسجين الإصطناعي لمدة 10-15 دقيقة، في هذه الشروط ذوبانية الأكسجين تقدر بـ 0.94×10^{-3} M هذه القيمة متعلقة بالضغط 0.2bar. مجال مسح الكمون من (0 إلى -1400mV) و سرعة مسح 100mV/sنرسم المنحنى الفولطامتري الحلقي. من جهة أخرى نحضر نذيب 11mg في 3 ml مذيب الـ DMF، يتم الأضافة تدريجيا للخلية الكهروكيميائية التي تحتوي على المحلول المشبع بالأكسجين، و نرسم المحنيات الفولطامترية المتعلقة بكل إضافة أي بكل تركيز بسرعة مسح 100mV/s .

الفصل الخامس

النتائج و المناقشة

V.1.آليـــة التـفاعـل :

يحتوي الملح الرباعي مجموعة مغادرة جيدة $-N^+(CH_3)_3I^-$ لذا فهو ذو فعالية عالية مع المركبات النيوكليوفيلية، مما يجعلنا نعتبره مثاليا في التفاعل مع المركبات التي تحتوي وظائف نكليوفيلية $-NH_2$، -NH، -OH

قمنا بتفاعل الملح الرباعي مع مستبدلات الأنيلين في الماء لان الذوبانية كلية للملح الرباعي والفاعلية النيوكليوفيلة عالية للمتفاعلات في هذا الوسط وتتطلب شروط تفاعل غير قاسية .

يتم تفاعل الملح الرباعي بمستبدل الأنيلين (2-هيدروكسي انيلين) في وسط مائي باستبدال نيكليوفيلي ولأن الأزوت أكثر نيكليوفيلة من الأكسجين وهذا راجع لكهروسالبية كلا الذرتين، فيتم الهجوم النيكليوفيلي من قبل الزوج الحر للازوت كما في المسار الأول للتفاعل في الشكل(1.V) .

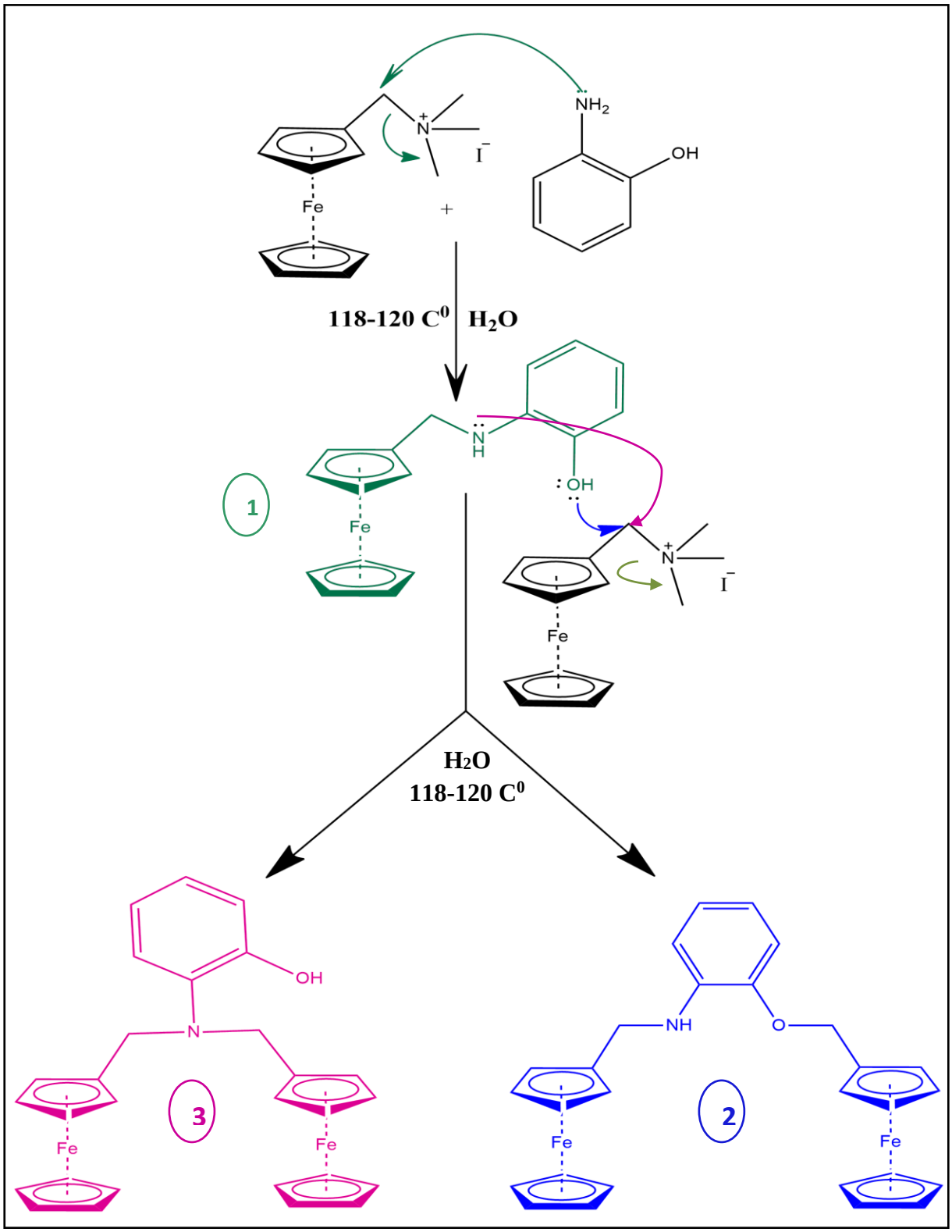
يتشكل المركب رقم(1) ***N-ferrocényl méthyl hydroxy aniline***. وهو المركب A الذي لم يتم فصله نظرا للظروف المذكورة سابقا (الفصل الرابع).

في المسار الثاني للتفاعل يمكن أن يتم نفس التفاعل بين الأمين الثانوي الناتج المركب (1) والملح الرباعي الفيروسيني و ذلك بهجوم الزوج الالكتروني الحر للازوت للمرة الثانية لينتج أمينا ثلاثيا المركب (3) ***N,N-bis(ferrocényl méthyl) hydroxy aniline*** .

لكن نجد أن هجوم الزوج الإلكتروني للأزوت في وظيفة الأمين- NH- ضعيف مقارنة بهجوم الزوج الاكتروني للازوت في وظيفة الامين $-NH_2$ بسبب الإعاقة الفراغية .

لذلك الاحتمال الثالث يمكن أن يكون الهجوم من طرف الزوج الإلكتروني الحر للأكسجين لوظيفة الهيدروكسيل لينتج المركب (2) ***N-(ferrocényl méthyl) 2-(ferrocényl méthoxy) aniline***.

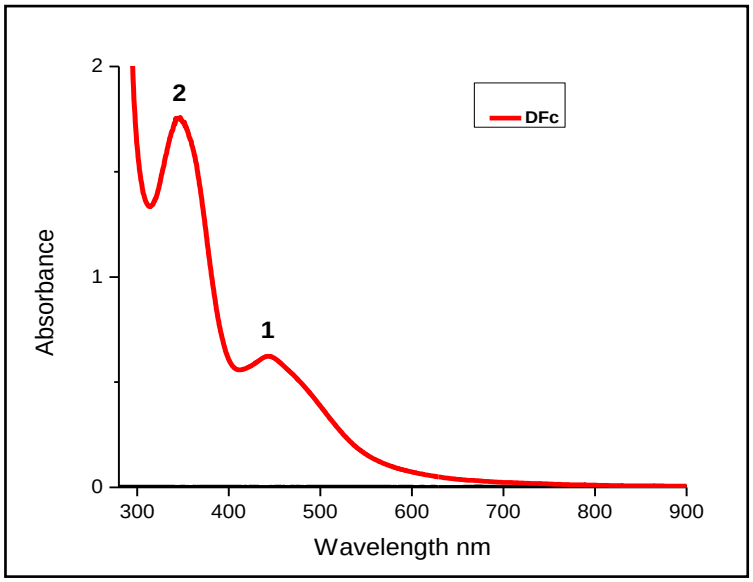
يمكن أن نستدل على أي المركبين (2) أو(3) يمثل المركب B بالدراسة الطيفية، و الذي سيتم ترميزه بـ **DFc**.



الشكل V.1 : مخطط آلية التفاعل الملح الرباعي مع 2-هيدروكسي أنيلين.

2.V :التحليل الطيفي للأشعة الفوق بنفسجية و المرئية :

تمت دراسة المركب B باستخدام تقنية امتصاص UV-Vis في محلول ثنائي كلورو ميثان مع مدى مسح أمامي يصل إلى 900 نانومتر حتى 200 نانومتر. يمثل الشكل (2.V) الطيف الالكتروني للمشتق الفيروسيني.



الشكل2.V: الطيف الالكتروني للمشتق الفيروسيني DFc

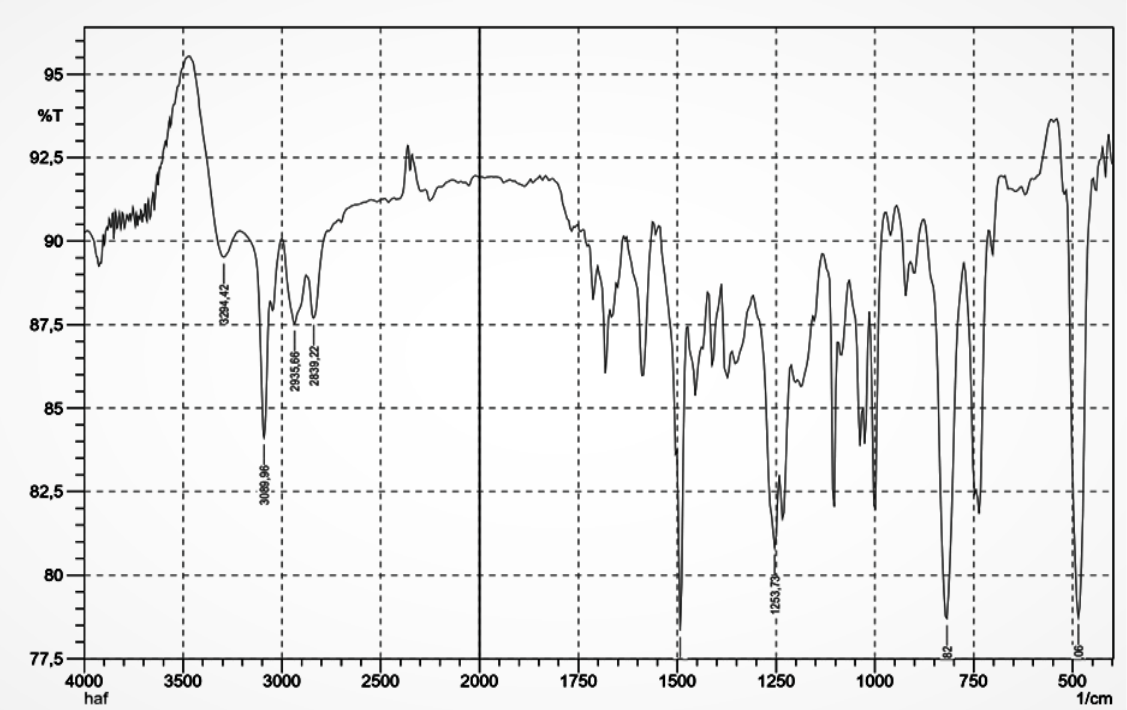
من خلال الطيف الالكتروني للمشتق الفيروسيني نلاحظ وجود قيمتين واضحتين للطول الموجي عند λ_{max1}=443.33 nm ومنه نوع الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ وعند λ_{max1}=346.06 nm ومنه نوع الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$

الجدول 2.V:الانتقالات الالكترونية المميزة للطيف الالكتروني لـ DFc

القمة	الإمتصاص	الطول الموجي	نوع الإنتقال
1	*0.625*	*443.33*	$n \rightarrow \pi^*$
2	*1.757*	*346.06*	$\pi \rightarrow \pi^*$

3.V: التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء:

تمت الدراسة باستعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذات تحويل فورييه مُسِحَ مجال الترددات من 400الى$4000cm^{-1}$، واستعملت مادة بروميد البوتاسيوم KBr كمادة حاملة، فتم الحصول على الطيف الموضح في الشكل(3.V).



الشكل3.V: طيف الأشعة تحت الحمراء للأشعة تحت الحمراء للـDFc

يمكن أن نميز الحزم الأساسية للإمتصاص موضحة في الجدول التالي:

الجدول V.2: الحزم الأساسية للامتصاص والاهتزازات المميزة لها لطيف الأشعة تحت الحمراء لDFc

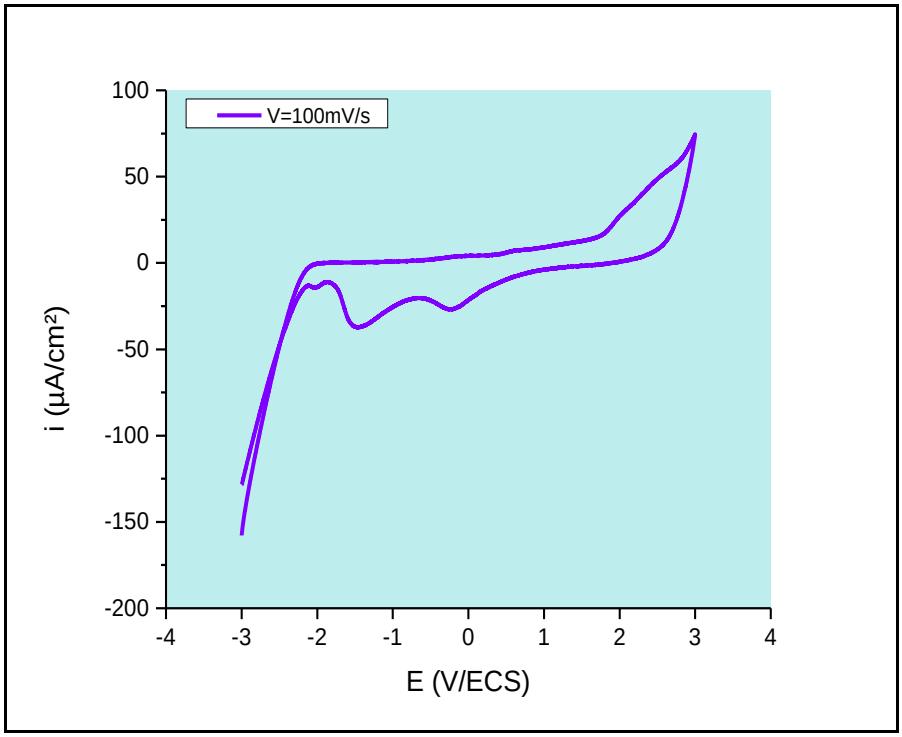
الوظيفة	التردد الموجي cm^{-1}	شدة الإمتصاص
C=C (aromatique)	1500	قوية
C-H (aromatique) Elongation Déformation	3089.96 817.82	متوسطة قوية
C-H(aliphatiaque)	2935.66	ضعيفة
Ph-O	1000	متوسطة
Ph-N	1253.73	قوية
C-O	1025	متوسطة
N-H	3294.42	ضعيفة
C-N	1100	متوسطة
Fe-Cp	486.06	قوية

إن المعلومات المستقاة من طيف الأشعة تحت الحمراء الشكل(3.V) و و المدرجة في الجدول (2.V) تبين أن المركب B هو المركب 2 و ذلك لغياب حزمة إمتصاص تمثل الوظيفة OH الموجودة في المركب 3.

V.4.تحديد الخصائص الكهروكيميائية للمشتق الفيروسيني:

V.4.1.دراسة السلوك الكهروكيميائي للكهروليت المساعد مع المذيب:

قبل بداية الدراسة الكهروكيميائية للمركبات المدروسة، قمنا بدراسة السلوك الكهروكيميائي للكهروليت المساعد مع المذيب لتحديد مجال عدم نشاطيته، حيث حدد مجال الدراسة من 3000-إلى 3000mV . و بسرعة مسح تساوي 100mV/s والشكل التالي يوضح المنحنى الفولطامتري الحلقي للكهروليت المساعدTBFB بتركيز0.1M مع المذيبCH_2Cl_2 و يتبين من خلاله أن في المجال من 0 إلى 2000mV/ECS لا يوجد أي عنصر فعال كهربائيا.



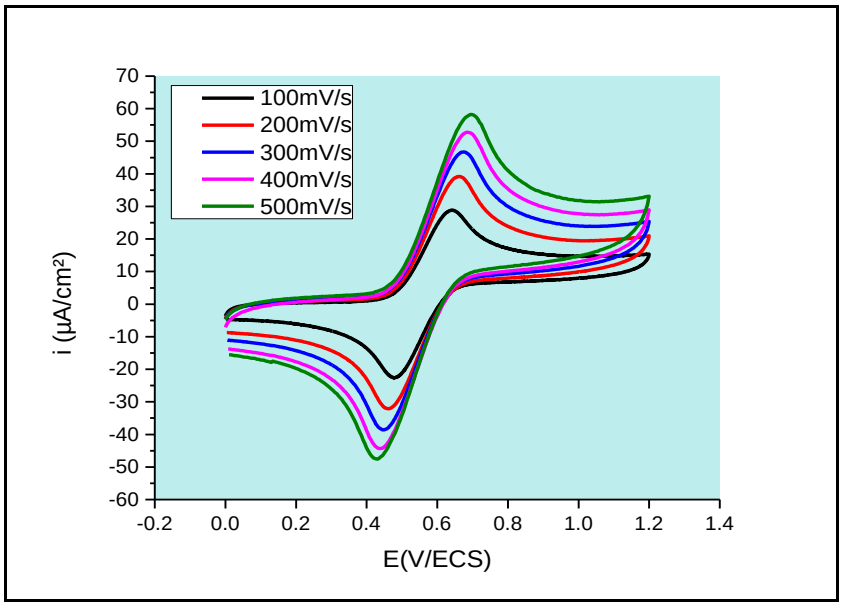
الشكل V.4: المنحنى الفولطامتري الحلقي للكهروليت المساعدTBFB(0.1M) المذاب في CH_2Cl_2 وعند سرعة مسح 100 mV/sعلى مسرى العمل الثابت (CV).

V.2.4.دراسة السلوك الكهروكيميائي لمركب الفيروسين:

تم إجراء الدراسة الكهروكيميائية لمركب الفيروسين بتركيز1 mM في وسط عضوي، والمتمثل في ثنائي كلورو الميثان CH_2Cl_2 كمذيب وفي وجود الملح TBFBبتركيز 10^{-1} M كمادة كهروليتية للحصول على وسط ناقل و ذلك بتطبيق طريقة الفولطامتري الحلقي بإستعمال المسرى الثابت و كذلك الطريقة الهيدروديناميكية بواسطة المسرى الدوار.

V.1.2.4.الدراسة على مسرى العمل الثابت:

تم الحصول على المنحنيات الفولطمترية الحلقية لمركب الفيروسان عن طريق فرض كمون مطبق بين مسرى العمل الثابتCV والمسرى المرجعي ECS يتراوح من 0 إلى 1200 mV/ECSوعند سرعات مسح مختلفة (500، 400، 300، 100 mV/s)، وبصورة حلقية بدءا من اتجاه الأكسدة كما هو موضح بالشكل:



الشكل V.5: المنحنى الفولطامتري الحلقي للفيروسين (1mM)على مسرى العمل الثابت(CV) مذاب في $0.1M/CH_2Cl_2$ من TBFB بسرعات مسح مختلفة .

تم تلخيص المعطيات الكهروكيميائية للمشتق الفيروسيني، المحسوبة انطلاقا من المنحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية على مسرى العمل الثابت الكربون الزجاجي وعند سرعات مسح مختلفة في الجدول :

الجدول 3.V:المعطيات الكهروكيميائية لمركب الفيروسين على مسرى العمل االثابت CV وعند سرعات دوران مختلفة.

سرعة المسح mV/s	ipa	ipc	$\|i_{pa}/i_{pc}\|$	E_{pa}	E_{pc}	E_0 (V)	ΔE^0(mV)
100	28.84	-28.08	1.027	0.641	0.479	0.56	0.162
200	39.17	-40.14	0.975	0.662	0.462	0.562	0.2
300	46.65	-47.56	0.98	0.672	0.449	0.56	0.223
400	52.77	-53.93	0.978	0.686	0.439	0.562	0.247
500	58.25	-58.94	0.988	0.696	0.43	0.563	0.226

من خلال النتائج المدرجة في الجدول(3.V) نلاحظ أن:

1.قيم النسبة $|i_{pa}/i_{pc}|$ قريبة من أو تساوي الواحد، ومنه يمكن استنتاج أن الزوج المدروس فيروسين/فيروسينيوم يمثل نظام سريع، عكوس و أحادي الالكترون.

2.قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الاكسدة والارجاع **ΔE** للفيروسين محصورة ما بين القيمتين 162 mV و 226 mV.

إن ارتفاع قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الاكسدة والارجاع لمركب الفيروسين مقارنة مع القيمة المثالية 59mV لنظام أحادي الالكترون كما أوضحت دراسات سابقة[1-3] أجريت في نفس المذيب CH_2Cl_2تسجيل إرتفاع في قيمة فرق الجهد بين كمونات منحنيات الأكسدة والإرجاع إلى:

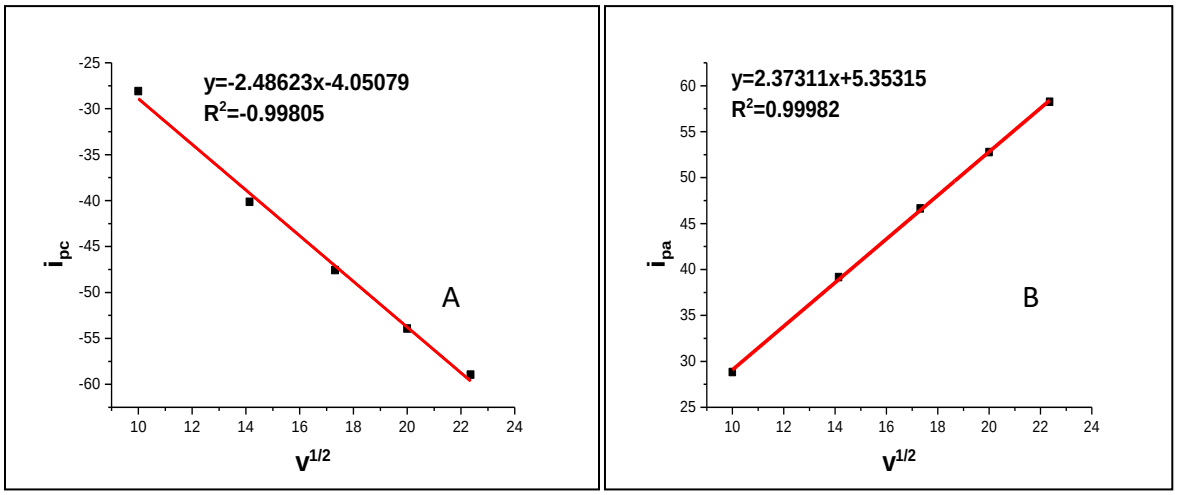
- المقاومة غير المستقرة (غير المتوازنة) للمحلول.
- حركة انتقال الإلكترونات بطيئة.

من أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعات المسح والنتائج التي تم الحصول عليها ملخصة في الجدول (4.V):

الجدول 4.V: تغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح لمركب الفيروسين.

سرعة المسح V(mV/s)	$\sqrt{V}$	Ipa	Ipc
100	10	28.84	-28.08
200	14.14	39.17	-40.14
300	17.32	46.65	-47.56
400	20	52.77	-53.93
500	22.36	58.25	-58.94

انطلاقا من النتائج المدونة في الجدول قمنا برسم المنحنى البياني للدالة $I_p = f\ (V^{1/2})$ كما هو موضح بالشكل(6.V):



الشكل 6.V : التمثيل البياني لتغير شدة التيار المصعدي (A) و المهبطي (B) بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح للفيروسين على المسرى الثابت (CV).

نلاحظ من خلال الشكل(6.V)أن التمثيل البياني للدالة $I_p = f\ (V^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم، ومنه يمكن الاستنتاج أن ظاهرة الانتشار هي المسؤولة عن نقل الشحنة.

حساب معامل الإنتشار :

يعبر عن علاقة التيار لراندالس(*Randels*) وسيفيك (*Sevick*) لنظام عكوس بالعلاقة التالية:

$$I_p = 2.69 \times 10^5\ n^{\frac{3}{2}} A\ C\ D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}$$

حيث:

I_p: شدة التيار بوحدة $(A.cm^{-2})$.

n: عدد الإلكترونات.

A : مساحة سطح المسرى (الإلكترود) بوحدة (cm^2).

C : تركيز المحلول بوحدة $(mol.cm^{-2})$.

D : معامل الإنتشار $(cm^2.s^{-1})$.

v : سرعة المسح $(V.s^{-1})$

Pعبارة عن قيمة ميل المنحنى و منه يمكن حساب معامل الإنتشار إنطلاقا من العلاقة التالية :

$$D = \sqrt{\frac{P\ n^{\frac{-3}{2}}}{2.69X10^5 A\ C}}$$

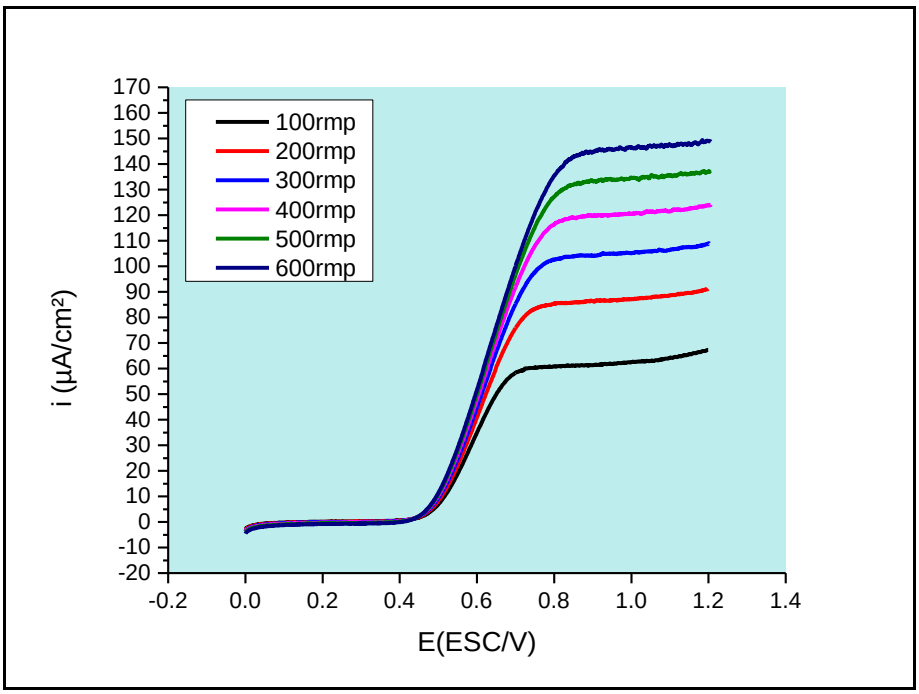
نلخص النتائج في الجدول التالي :

الجدول V.5:قيم معاملات الإنتشار للفيروسين المحددة انطلاقا من ميل منحنى الدالة $I_p = f\ (V^{1/2})$.

التيار	المعادلة	R^2	معامل الإنتشار $cm^2.s^{-1}$
المصعدي	y=2.37311x+5.35315	0.999	4.605×10^{-4}
المهبطي	y=-2.48623x-4.05079	0.999	5.055×10^{-4}

V.2.2.4.الدراسة على مسرى العمل الدوار :

تم الحصول على منحنيات الأكسدة لمركب الفيروسين عن طريق فرض كمون مطبق بين مسرى العمل الدوار (CV) والمسرى المرجعي (ECS) يتراوح من 0 إلى 1200 mV/ECSعند سرعات دوران مختلفة (300،400،500،600 ،200 ،100 rpm) وسرعة مسح 100 mV/sعلى مسرى العمل الدوار الكربون الزجاجي.



الشكل V.7 : منحنيات الأكسدة للفيروسين(1mM) على مسرى العمل الدوارCVمذاب في $0.1M/CH_2Cl_2$ من TBFB عند سرعات دوران مختلفة وسرعة مسح 100mV/s

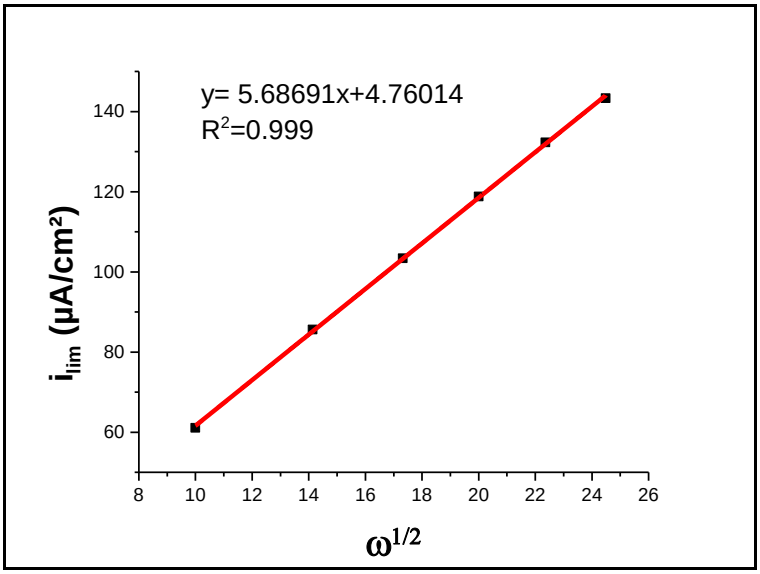
تم تلخيص المعطيات الكهروكيميائية لمركب الفيروسان، المحسوبة انطلاقا من منحنيات الأكسدة لمركب الفيروسان المسجلة عند سرعات دوران مختلفة في الجدول(V.6).

الجدول 6.V :المعطيات الكهروكيميائية للفيروسين على مسرى العمل الدوار CV وعند سرعات دوران مختلفة

$E_{1/2}$ (mV)	$i_{lim/2}$ ($\mu A/cm^2$)	i_{lim} ($\mu A/cm^2$)	$\sqrt{\omega}$	Ω (tr/min)
0.59	30.54	61.09	10	100
0.6	42.81	85.62	14.14	200
0.62	51.7	103.4	17.32	300
0.63	59.4	118.8	20	400
0.64	66.15	132.3	22.36	500
0.65	71.65	143.3	24.49	600

من خلال النتائج المدرجوة في الجدول(6.V) نلاحظ أن الزيادة في سرعة دوران مسرى العمل توافقه زيادة في قيم التيار الحدي للانتشار .

انطلاقا من النتائج المدونة في الجدول(6.V) قمنا برسم المنحنى للدالة($i_{lim} = f(\omega^{1/2})$ كما هو موضحبالشكل (8.V)



الشكل 8.V. التمثيل البياني للدالة($i_{lim} = f(\omega^{1/2})$ للفيروسين على مسرى العمل الدوار.

نلاحظ من خلال الشكل(8.V)أن:

التيار الحدي للانتشار يتطور بطريقة خطية مع الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل، و هذا ما يدل على أن الثنائية المدروسة تمثل نظام سريع وعكوس، كما نستطيع القول أن كمون نصف النتوء مستقل تماما على سرعة دوران مسرى العمل .

حساب معامل الإنتشار:

إن ظاهرة الإنتشار هي المسؤولة الوحيدة عن إنتقال الشحنة في المحلول ونظرا لأهمية هذه الظاهرة قمنا في هذه الدراسة حساب لمعامل الإنتشار (D) و سمك طبقة الإنتشار للمركب.

يتم حساب معامل الانتشار حسب علاقة ليفيش Levich التالية :

$$i_{lim} = 0.62.n.FA.C.D^{2/3}.\ \gamma^{-1/6}.\ \omega^{1/2}.$$

نرمز لـ P ميل الدالة الخطية $i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ و منه:

$$P=0.62.n.FA.C.D^{2/3}.\ \gamma^{-1/6}$$

و منه يمكن حساب معامل الانتشار إنطلاقا من العلاقة التالية :

$$D = \left(\frac{P.\ \gamma^{1/6}}{0.62.n.F.A.C}\right)^{\frac{3}{2}}$$

تعطى علاقة حساب سمك طبقة الإنتشار كالتالي:

$$\delta = 0.645\ D_0^{\frac{1}{3}} \gamma^{\frac{1}{2}} \omega^{\frac{-1}{2}}$$

حيث :

i_{lim} :التيار الحدي للإنتشار و يعبر عنه بـ(A/cm^2)

D_o : هو معامل الانتشار للمؤكسد و يعبر عنه بـ (cm^2/s).

ω: سرعة دوران مسرى العمل rad/s.

n: عدد الإلكترونات .

γ: اللزوجة الحركية للمحلول بـ(cm^2/s) .

F: ثابت فاراداي .

A : مساحة سطح مسرى العمل (cm^2).

C : التركيز (mol/cm^3).

في الجدول الموالي ندرج القيم المحسوبة لمعامل الانتشار و سمك طبقة الانتشار:

الجدول V.7 : قيم معامل الانتشار و طبقة الانتشار للفيروسين محسوبة انطلاقا من معادلة ليفيش (Levich)

δ (µm)	D (cm^2/s) 10^{-5}	i_{lim}(µA/cm^2)	ω(rad/s)
10.44	79.3601	61.09	100
7.38	79.3601	85.62	200
6.03	79.3601	103.4	300
5.22	79.3601	118.8	400
4.67	79.3601	132.3	500
4.26	79.3601	143.3	600

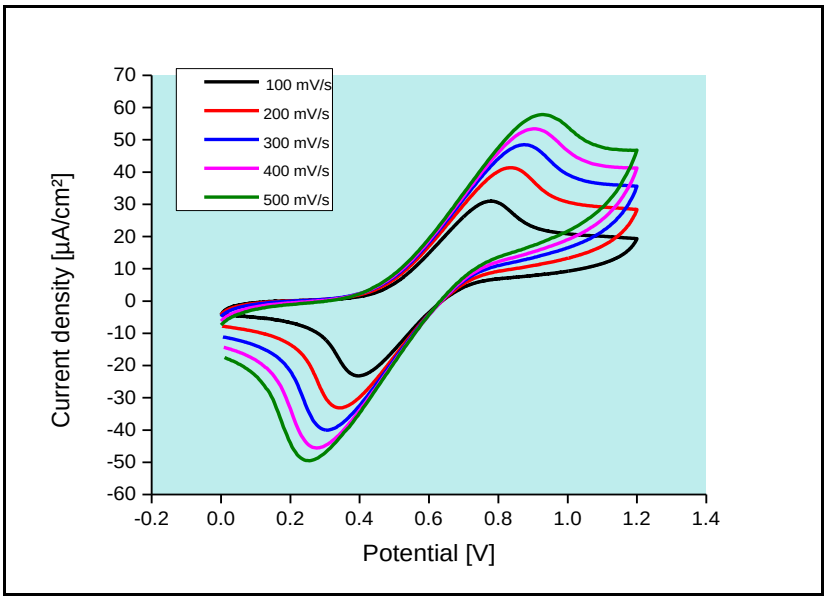
من خلال النتائج المدرجة في الجدول(V.7) نلاحظ أن الزيادة في سرعة دوران مسرى العمل توافقه نقصان في قيم سمك طبقة الانتشار.

V.3.4.السلوك الكهروكيميائي للمشتق الفيروسيني DFc:

تم إجراء الدراسة الكهروكيميائية للمشتق الفيروسيني المحضر بتركيز3 mM 3 في وسط عضوي، والمتمثل في ثنائي كلورو الميثان CH_2Cl_2 كمذيب وفي وجود الملح TBFBبتركيز 0.3 M كمادة كهروليتية للحصول على وسط ناقل وذلك بتطبيق طريقة الفولطامتري الحلقي بإستعمال المسرى الثابت وكذلك الطريقة الهيدروديناميكية بواسطة المسرى الدوار.

V.3.4.1.الدراسة على مسرى العمل الثابت :

تم الحصول على المنحنيات الفولطامترية الحلقية لDFc عن طريق فرض كمون مطبق بين مسرى العمل الثابتCV والمسرى المرجعي ECS يتراوح من 0 إلى 1200 mV/ECSوعند سرعات مسح مختلفة (500، 400، 300، 100 mV/s) وبصورة حلقية بدءا من اتجاه الأكسدة كما هو موضح بالشكل(V.8)



الشكلV.9: المنحنى الفولطامتري الحلقي للمركبDFc (3mM)على مسرى العمل الثابت(CV) مذاب في $0.3M/CH_2Cl_2$ من TBFB بسرعات مسح مختلفة.

تم تلخيص المعطيات الكهروكيميائية للمشتق الفيروسيني، المحسوبة انطلاقا من المنحنيات الفولطامترية الحلقية على مسرى العمل الثابت الكربون الزجاجي وعند سرعات مسح مختلفة في الجدول :

الجدول 8.V:المعطيات الكهروكيميائية للـDFc على مسرى العمل االثابت CV وعند سرعات دوران مختلفة.

سرعة المسح V(mV/s)	i_{pa}	I_{pc}	$\lvert i_{pa}/i_{pc}\rvert$	E_{pa}	E_{pc}	E_0 (V)	ΔE^0(mV)
100	30.99	-29.89	1.03	0.779	0.395	0.587	0.384
200	41.36	-42.3	0.97	0.836	0.342	0.589	0.494
300	48.49	-50.77	0.95	0.875	0.305	0.59	0.57
400	53.41	-57.46	0.93	0.904	0.277	0.5905	0.627
500	57.85	-62.82	0.92	0.928	0.253	0.5905	0.675

من خلال النتائج المدرجة في الجدول نلاحظ أن:

1.قيم النسبة قريبة من أو تساوي الواحد، ومنه يمكن استنتاج أن الزوج المدروس فيروسان/فيروسينيوم للمشتق الفيروسيني يمثل نظام سريع، عكوس وأحادي الالكترون.

2.قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الاكسدة والارجاع **ΔE** للمشتق الفيروسيني محصورة ما بين القيمتين 384 mV و675mV.

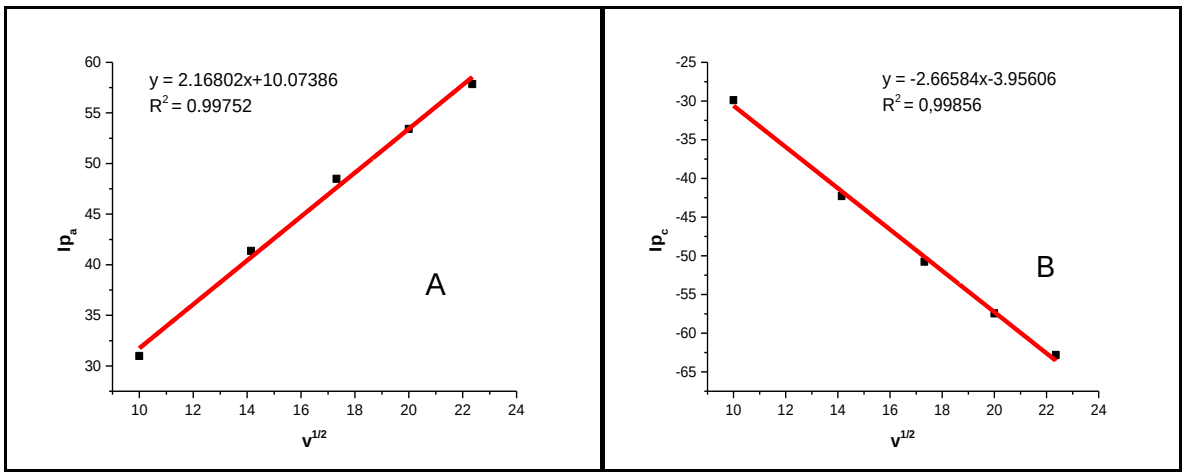
إن ارتفاع قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الاكسدة والارجاع للمشتق الفيروسني مقارنة مع القيمة المثالية 59mV لنظام أحادي الالكترون قد يرجع إلى:

- المقاومة غير المستقرة (غير المتوازنة) للمحلول.
- حركة انتقال الإلكترونات بطيئة.

من أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعات المسح، والنتائج التي تم الحصول عليها ملخصة في الجدول (9.V)

الجدول V.9: تغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح للمشتقDFc

سرعة المسح V(mV/s)	√V	Ipa	Ipc
100	10	30.99	-29.89
200	14.14	41.36	-42.3
300	17.32	48.49	-50.77
400	20	53.41	-57.46
500	22.36	57.85	-62.82



الشكل V.10: التمثيل البياني للدالة لتغير شدة التيار المصعدي (**A**) و المهبطي (**B**) بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح للمشتق الفيروسيني على المسرى الثابت (CV)

نلاحظ من خلال الشكل (10.V) أن التمثيل البياني للدالة $f\ (V^{1/2}i_p)$ =عبارة عن خط مستقيم، ومنه يمكن الاستنتاج أن ظاهرة الانتشار هي المسؤولة عن نقل الشحنة.

حساب معامل الإنتشار :

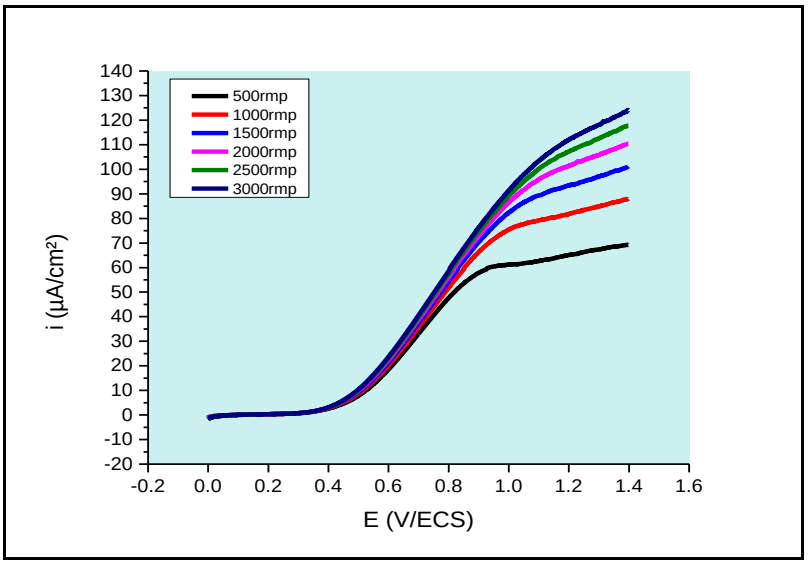
تم الحساب إنطلاقا من العلاقات السابقة و نلخص النتائج في الجدول التالي :

الجدول V.10:قيم معاملات الإنتشار للـDFc المحددة انطلاقا من ميل منحنى الدالة $I_p = f(V^{1/2})$.

التيار	المعادلة	R^2	معامل الإنتشار $cm^2.s^{-1}$
المصعدي	Y=2.16802x + 10.07386	0.997	4.271×10^{-5}
المهبطي	y = -2.66584x -3.95606	0.998	6.457×10^{-5}

V.4.3.2:الدراسة على مسرى العمل الدوار :

تم الحصول على منحنيات الأكسدة لمركب الفيروسان عن طريق فرض كمون مطبق بين مسرى العمل الدوار (CV) والمسرى المرجعي (ECS) يتراوح من0 إلى 1400 mV/ECS عند سرعات دوران مختلفة (rpm1000،500، 1500، 2500،3000،2000) وسرعة مسح 100 mV/sعلى مسرى العمل الدوار الكربون الزجاجي



الشكل V.11 : منحنيات الأكسدة للفيروسين(3mM) على مسرى العمل الدوارCVمذاب في $0.3M/CH_2Cl_2$ من TBFB عند سرعات دوران مختلفة وسرعة مسح 100mV/s

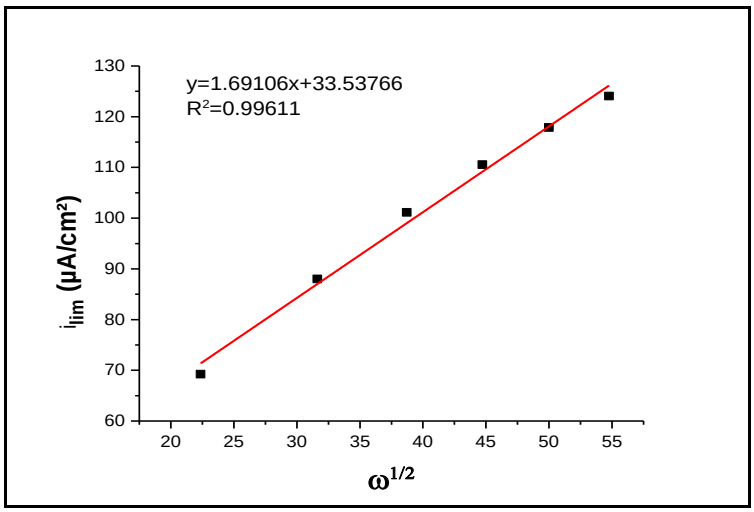
تم تلخيص المعطيات الكهروكيميائية للمشتق الفيروسيني المحسوبة انطلاقا من منحنيات الأكسدة لمركب الفيروسان المسجلة عند سرعات دوران مختلفة في الجدول التالي :

الجدول V.11:المعطيات الكهروكيميائية للمشتق الفيروسيني على مسرى العمل الدوار CV وعند سرعات دوران مختلفة

$E_{1/2}$ (mV)	$i_{lim/2}$ ($\mu A/cm^2$)	i_{lim} ($\mu A/cm^2$)	$\sqrt{\omega}$	Ω (tr/min)
0.67	34.61	69.22	22.36	500
0.68	43.99	87.99	31.62	1000
0.69	50.76	101.14	38.73	1500
0.69	55.26	110.52	44.72	2000
0.7	58.93	117.85	50	2500
0.7	62.04	124.08	54.77	3000

من خلال النتائج المدرجوة في الجدول(11.V) نلاحظ أن الزيادة في سرعة دوران مسرى العمل توافقة زيادة في قيم التيار الحدي للانتشار

انطلاقا من النتائج المدونة في الجدول(11.V) قمنا برسم المنحنى للدالة($i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ كما هو موضح بالشكل(12.V):



الشكل V.12:التمثيل البياني للدالة($i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ للمشتق الفيروسيني على مسرى العمل الدوار.

نلاحظ من خلال الشكل (12.V)أن:

1.التيار الحدي للانتشار يتطور بطريقة خطية مع الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل، و هذا ما يدل على أن الثنائية المدروسة تمثل نظام سريع و عكوس ، كما نستطيع القول أن كمون نصف النتوء مستقل تماما على سرعة دوران مسرى العمل .

حساب معامل الإنتشار و سمك طبقة الانتشار:

في الجدول الموالي ندرج القيم المحسوبة لمعامل الانتشار و سمك طبقة الانتشار:

الجدول12.V: قيم معامل الانتشار و طبقة الانتشار محسوبة انطلاقا من معادلة ليفيش (Levich) للمشتق الفيروسيني.

ω(rad/s)	i_{lim}(µA/cm²)	D (cm²/s) 10^{-5}	δ (µm)
500	69.22	2.52076	1.47
1000	87.99	2.52076	1.04
1500	101.14	2.52076	0.85
2000	110.52	2.52076	0.73
2500	117.85	2.52076	0.66
3000	124.08	2.52076	0.60

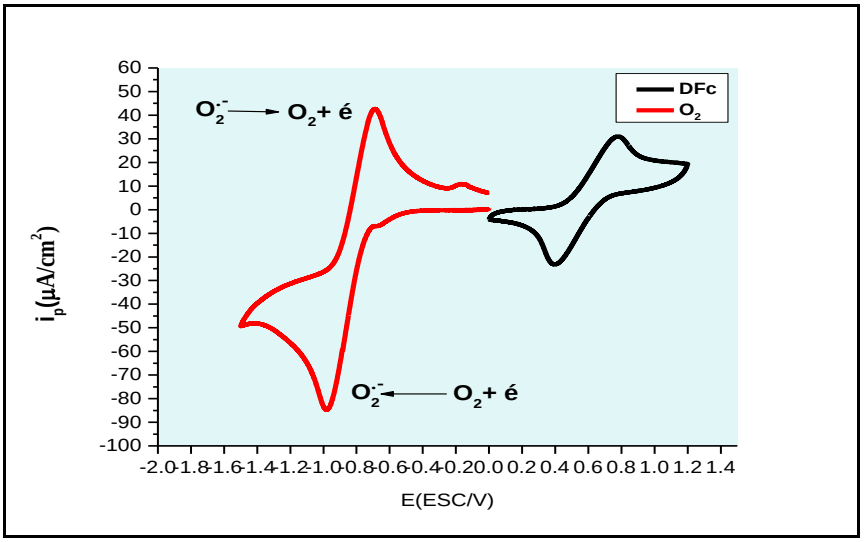
من خلال النتائج المدرجوة في الجدول(12.V) نلاحظ أن الزيادة في سرعة دوران مسرى العمل توافقه في نقصان قيم سمك طبقة الانتشار.

V.5.تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بالطريقة الكهروكيميائية :

V.5.1.دراسة النظام $O_2/O_2^{\cdot -}$:

التقنية الفولطامترية الحلقية استخدمت لإنتــاج الأوكسجــين النشــط. $O_2^{\cdot -}$ وذلك بإرجاع جزيئات الاوكسجين المذاب في محلولDMF خلال طبقة الانتشار على مسرى الكربون الزجاجي، حيث يكتسب الأوكسجين إلكترون فيصبح جذر $O_2^{\cdot -}$.

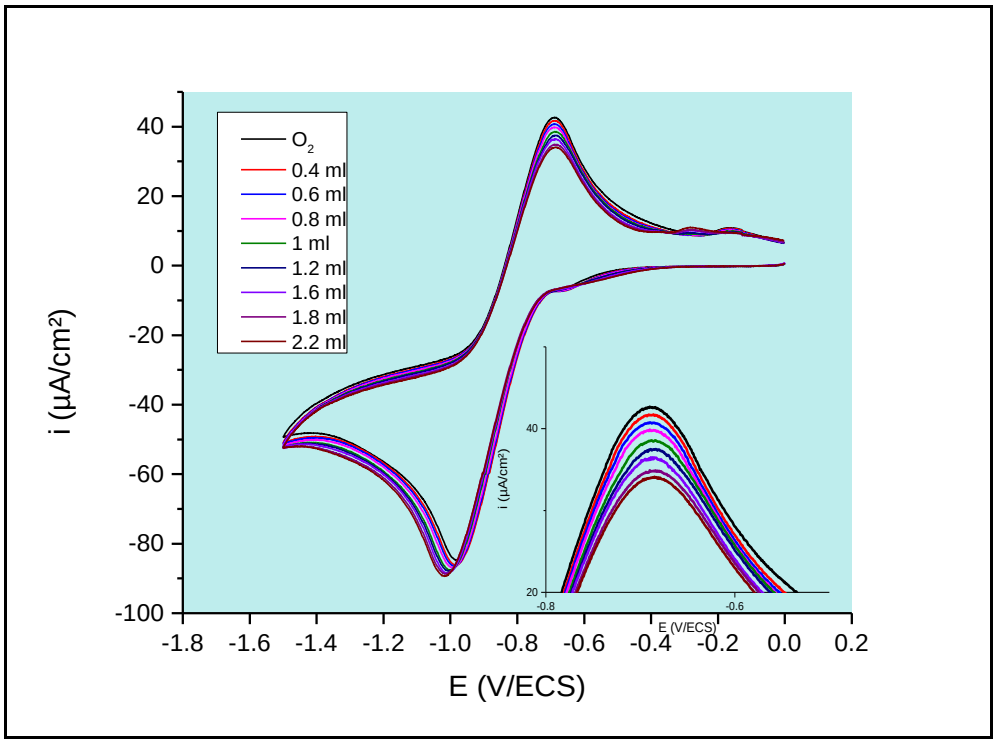
وجود جذر $O_2^{\cdot -}$ سهل الكشف بواسطة التيار المصعدي المقاس على نفس المسرى خلال المسح العكسي نعلم أن إرجاع O_2 هو تفاعل عكوس كما نعلم أيضا أن الجذر $O_2^{\cdot -}$جذر مستقر في الأوساط الغير مبرتنة (aprotique). و بالتالي فالطريقة من أسهل الطرق لتوليد جذر $O_2^{\cdot -}$ بدون أن نحتاج إلى أنظمة إنزيمية من اجل دراسة تفاعلاته مع الجزيئات أو المستخلصات. المشتق الفيروسيني المدروس غير نشط في مجال كمون إرجاع الأوكسجين، لكي لا يحدث أي تداخل أو تعقيد يحول دون تفسير النتائج. إذ بالرغم من أن المشتقات الفيروسينية عوامل مرجعة إلا أن أكسدتها تتم في المجال الموجب للكمون أي بعيدا عن مجال أكسدة و إرجاع الزوج($O_2/O_2^{\cdot -}$) .



الشكل V.13:المنحنى الفولطامتري الحلقي للأوكسجين في DMF/ 0.1M من TBFB سرعة مسح 100mV/s.

V.2.5.حساب قدرة الفعالية المضادة للأكسدة :

نقوم برسم المنحنيات الفولطامترية الحلقية لإرجاع الـO_2 في وجود المشتق الفيروسيني المحضر وفق إضافات تدريجية بحجوم مختلفة من 0.4ml إلى 2.2ml إلى الخلية الزجاجية التي تحتوي على الكهروليت والمذيب عند نفس الشروط التجريبي سابقا الشكل (V.14) يوضح ذلك :



الشكل V.14 : المنحنى الفولطامتري الحلقي لإرجاع الأكسجين في وجود تراكيز متزايدة من المشتق الفيروسيني في 0.1M/ DMF من TBFB سرعة مسح 100 mV/s.

نلاحظ من الشكل (V.14) أن الزيادة في تركيز يؤدي إلى نقصان في شدة التيار المصعدي (I_{pa}) لـ $O_2^{\cdot-}$()، بينما شدة التيار المهبطي لم تتغير . التناقص في التيار المصعدي يدل على أن المشتق الفيروسيني تفاعل مع ($O_2^{\cdot-}$) بشكل غير عكوس.

بعد رسم المنحنيات الفولطامترية الحلقية نقوم بتحديد كثافة التيار المصعدية للأوكسجين عند كل تركيز مضاف من المركب المحضرة و ذلك لحساب قدرة الفعالية المضادة للأكسدة اعتمادا على طريقة مقارنة الميل برسم المنحنى القياسي و حساب نسبة مقدار تثبيط $O_2^{\cdot-}$ % حسب المعادلة التالية :

$$\%O_2 radical\ scavening\ activity = \frac{i_0 - i_s}{i_0}$$

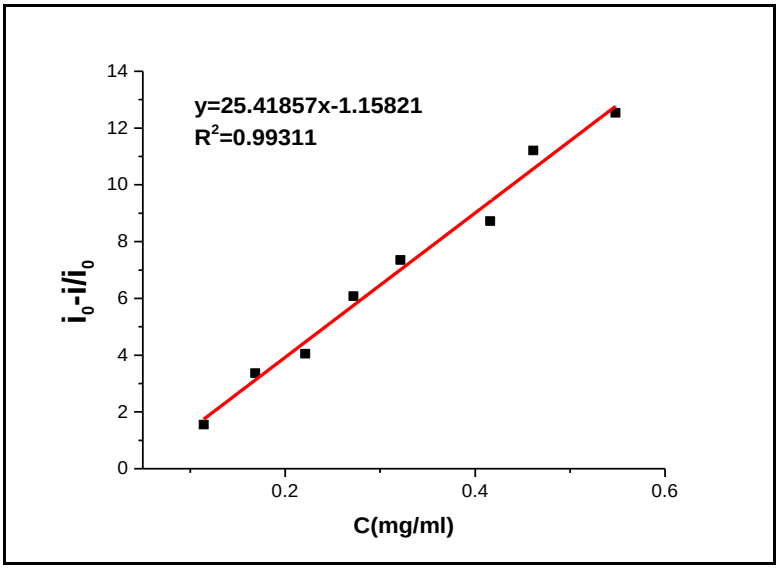
حيث i_0 و i_s هما قيمة ذروة التيار لجذر الأوكسجين النشط في غياب و وجود المركب المحضر .

و الجدول التالي يلخص قيم نسبة تثبيط $O_2^{\cdot-}$ % المئوية الموافقة لكل إضافة من المركب المحضر

الجدول V.13: قيم نسبة تثبيط $O_2^{\cdot-}$ % المؤية الموافقة لكل إضافة من المركب المحضرDFc

الحجم المضاف(ml)	التركيز(mg/ml)	التيـار i_{pa} ($\mu A/cm^2$)	النسبة المؤية للتثبيط%
0.0	/	72.91	/
0.4	0.1141	71.78	1.549
0.6	0.1684	70.46	3.360
0.8	0.2210	69.96	4.046
1	0.2720	68.48	6.076
1.2	0.3215	67.55	7.352
1.6	0.4161	66.55	8.723
1.8	0.4613	64.74	11.205
2.2	0.5479	63.77	12.536

من خلال الجدول (13.V) يمكن رسم منحنيات تغير النسبة المئوية لمتثبيط $O_2^{\cdot-}$ % بدلالة التركيز الكتلي للمركب المحضر.



الشكل V.15 :منحنى تغير النسبة المئوية للتثبيط $O_2^{\cdot-}$ % بدلالة التركيز الكتلي.

من منحنى تغير النسبة المئوية للتثبيط بدلالة التركيز الكتلي للمركب المحضر نحسب قيمة IC_{50} والتي تم تعريفها على أنها تركيز المادة الموافق للتثبيط النصفي أي قيمة تركيز *(mg/ml)* من العينة التي تمنع تكوين الجذور $O_2^{\cdot-}$ بنسبة 50 ٪ ، و تمت دراسة المضاد التأكسدي القياسي *α–tocopherol* في نفس الشروط في دراسة سابقة[4] و تم حساب نسبة IC_{50} والتي لخصت في الجدول(V.14).

الجدول V.14: قيم IC_{50} للمركب القياسي و المحضرDFc.

المركب	المعادلة	R^2	IC_{50}
DFc	y=25.41x-1.16	0.993	2.012 ∓ 0.06
α–tocopherol	y=15.99x+1.37	0.950	3.04 ∓ 0.087

تشير النتائج في الجدول V.14 أن الفعالية المضادة للمشتق الفيروسيني المحضرDFc أكبر من المضاد التأكسدي القياسي *α–tocopherol* من خلال قيمة الـIC_{50} وذلك لانه كلما زادت قيمة هذه الأخيرة كلما قلت الفعالية المضادة للأكسدة.

V.3.5.الدراسة الفولطامترية للتداخل المتشكل بين الجذر و المشتق الفيروسيني $O_2^{\cdot-}$ - DFc:

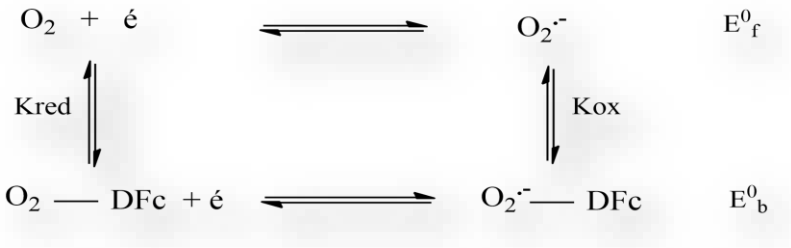
من خلال المنحنى الفولطامتري الحلقي للأكسجين في غياب و وجود المركب المحضر سنقوم بدراسة بين المشتق الفيروسيني و جذر فوق الاكسيد $O_2^{\cdot-}$ و تحديد بعض المعاملات الترموديناميكية و الحركية بطريقة كهروكيميائية.

- **نسبة ثابت الترابط Kox/Kred** :

إن الانخفاض في قيمة نتوء تيار الإرجاع للأكسجين $(O_2/O_2^{\cdot-})$ في وجود المضاد التأكسدي يسمح بحساب نسبة ثابت الترابط و يمكن إستغلال هذه القيمة لتحديد نوعية التفاعل الحاصل بين الجذر و المضاد التأكسدي .

إن التغير في نتوء التيار إلى قيمة أكثر سلبية تدل على أن الأكسجين يكون سهل التأكسد في وجود المضاد التأكسدي و سبب ذلك أن إرجاع الأكسجين من الشكل $O_2^{\cdot-}$ يحتاج إلى جهد كبير مقارنة بالمضاد التأكسدي في شكله المتأكسد.

آلية التداخل بين المشتق الفيروسيني و الجذر الحر موضحة بالشكل(V.16) التالي :



الشكل V.16 :الآلية العامة للأكسدة و الإرجاع لجذر $O_2^{\cdot-}$ في الحالة الحرة و في حالة الارتباط بـDFc.

إستنادا إلى العمليات الممثلة في الشكل (V.16) وبتطبيق علاقة نرنست يتم الحصول على المعادلة التالية:

$$E_b^0 - E_f^0 = 0.059 \log \frac{K_{red}}{K_{ox}}$$

حيث هما E_f^0 و E_b^0 على التوالي قيم جهد الزوج $(O_2/O_2^{\cdot-})$ في الحالة الحرة و المرتبطة بالمشتق الفيروسيني

$$E^0 = \left[\frac{E_{pa}+E_{PC}}{2}\right]$$

$$(O_2^{\cdot-}) = E_b^0 - E_f^0 \Delta E^0 = E^0(O_2^{\cdot-} - DFc) - E^0$$

قيم البيانات الكهروكيميائية للزوج$(O_2/O_2^{\cdot-})$ في الحالة الحرة و المرتبطة بالمشتق الفيروسيني موضحة في الجدول

الجدول 15.V: قيم Kox/Kred الناتجة عن تداخل جذر $O_2^{\cdot-}$ مع المشتق الفيروسينيDFc

المركب	Epa (V)	Epc (V)	$E_{1/2}$ (mV)	$\Delta E_{1/2}$ (V)	K_{ox}/K_{red}
$O_2^{\cdot-}$	-0.679	-0.955	-0.817	/	/
$O_2^{\cdot-} - DFc$	-0.627	-0.987	-0.807	-0.008	0.73

تشير قيمة Kox/Kred إلى أن الشكل المرجع للأكسجين $O_2^{\cdot-}$ يتفاعل مع المشتق الفيروسيني أكثر من الشكل المؤكسد للأكسجين O_2 بـ 1.37 مرة .

- **حساب ثابت الترابط K و الطاقة الحرة ΔG :**

إن النقص الكبير في قيمة التيار يمكن أن يفسر بالانخفاض في تركيز الجذر فوق الاكسجين الحر و تشكيل مركب $(O_2^{\cdot-} - DFc)$ الذي يسبب في إبطاء انتشار جذر الأوكسجين الحر و ذلك لزيادة الوزن الجزيئي.

النقص التدريجي في قيمة التيار للزوج $(O_2/O_2^{\cdot-})$ المرفوق بزيادة في تركيز المضاد التأكسدي يمكن استخدامه لتحديد ثابت الترابط و ذلك بتطبيق العلاقة:

$$log\frac{1}{c} = \log k + log\frac{i}{i_0 - i}$$

حيث c: تركيز المشتق الفيروسيني بـ(mol/l).

k: ثابت الترابط (l/mol).

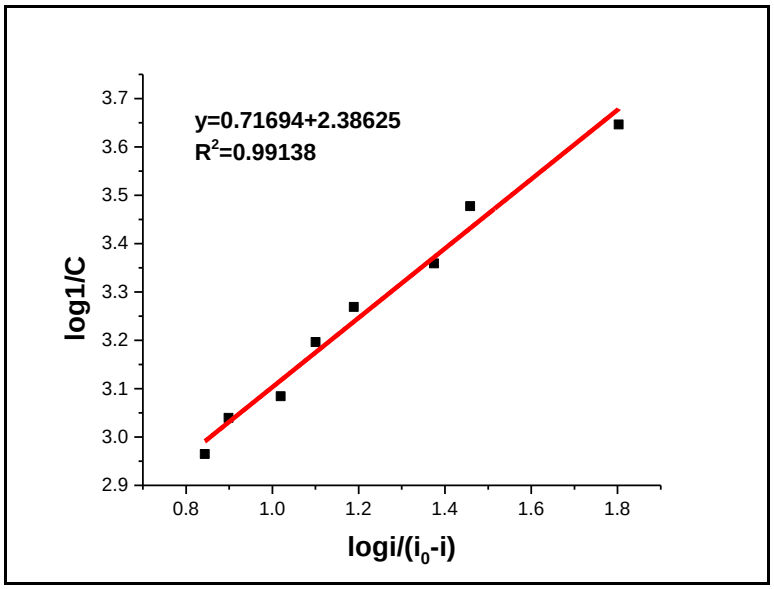
i و i_0: هما على التوالي كثافة التيار في وجود و غياب المشتق الفيروسيني .

قيم log1/C و log(i/i_0-i) ملخصة في الجدول التالي:

الجدول V.16 : قيم log 1/C و log i/i_0-i للمشتق الفيروسيني

C(mol/l)	log (1/C)	I(µA)	log (i/i_0-i)
0.0	/	72.91	/
0.0002	3.646	71.78	1.803
0.0003	3.477	70.46	1.459
0.0004	3.359	69.96	1.375
0.0005	3.268	68.48	1.189
0.0006	3.196	67.55	1.100
0.0008	3.084	66.55	1.019
0.0009	3.039	64.74	0.899
0.001	2.965	63.77	0.844

يمثل الشكل (17.V) المنحنى الخطي log i/i_0-i بدلالة log 1/C للمشتق الفيروسيني.



الشكل V.17: منحنى الخطي لـ log 1/C بدلالة log i/i_0-i للمشتق الفيروسيني

من خلال المعادلة المرسومة و بأخذ اللوغاريتم العشري لقيمة تقاطع المستقيم مع محور y نستطيع إيجاد قيمة kو منها حساب قيمة الطاقة الحرة للترابط ΔG .

الطاقة الحرة هي الطاقة الكيميائية للقيام بتفاعل كيميائي أو لتحويل مواد أخرى. و يحتاج تكوين رابطة كيميائية أو فكها إلى طاقة يمكن حساب قيمة الطاقة الحرة حسب المعادلة التالية:

$$\Delta G = -RT \ln k$$

حيث R: ثابت الغازات المثالية بالوحدة ($J.K^{-1}mol^{-1}$) .

T : درجة الحرارة بالكلفن.

k : ثابت الترابط الوحدة (l/mol).

قيمة ثابت الترابط و الطاقة الحرة للترابط للمعقد $(O_2^{\cdot-} - DFc)$ المتشكل بين جذر $O_2^{\cdot-}$ و مضاد الأكسدة ملخصة في الجدول(17.V).

الجدول 17.V: قيم ثابت الترابط K و الطاقة الحرة للترابط ΔG الناتجة عن تداخل جذر $O_2^{\cdot-}$ و المشتق الفيروسيني

المعادلة	R^2	LogK	K (l/mol)	ln K	ΔG (KJ.mol-1)
y=0.71694x+2.38625	0.991	2.38625	243.36	5.495	-13.622952

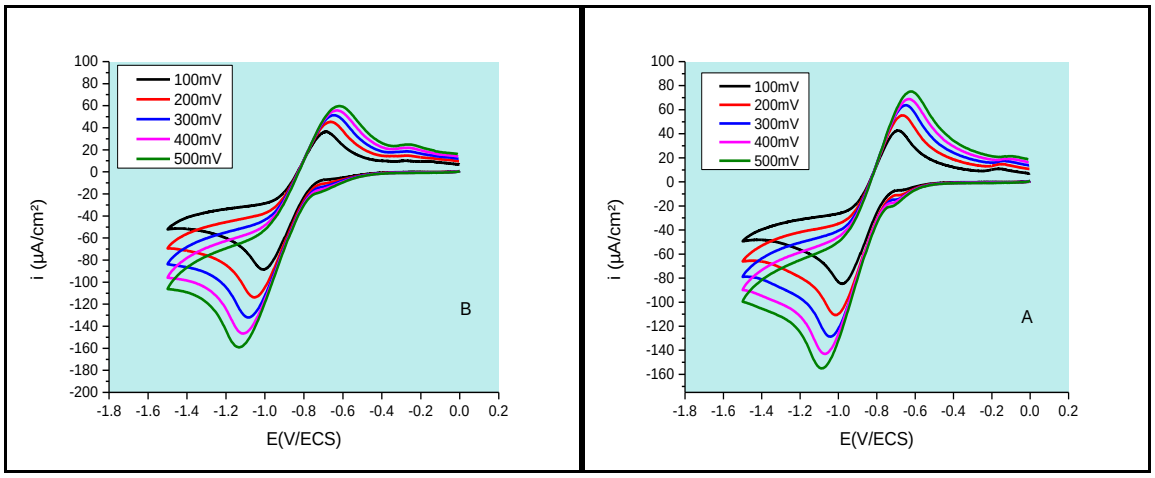
يلاحظ جليا من خلال الفولطاموغرام الحلقي لإرجاع الأكسجين في وجود تراكيز متزايدة من المشتق الفيروسيني أن كمون الأكسدة يميل إلى القيم الأكثر إيجابا و التي تأكدت من خلال قيمة الطاقة الحرة للترابط ΔG و التي تدل تلقائية التفاعل أو التداخل و أن طبيعته تداخل فيزيائي.

- **معامل الإنتشار :**

من أجل معرفة السلوك الكهروكيميائي و حركية جذر الاكسجين النشط بمفرده يتم رسم الفولطاموغرام للمحلول المشبع بالأكسجين قبل إضافة المادة المدروسة و نأخذ التيار المصعدي كتيار لأكسدة $O_2^{\cdot-}$.

I_{pa} يتعلق مباشرة بتركيز $O_2^{\cdot-}$ على سطح المسرى و عند سرعة مسح مختلفة حيث انه من المهم ان تكون قيمة التيار في حالتي الاكسدة و الارجاع ثابت تقريبا في ظل نفس الشروط

ولمعرفة مدى تاثير المركب المضاد للاكسدة على حركية و السلوك الكهروكيميائي يتم رسم الفولطاموغرام لإرجاع O_2 في وجود $0.8mM$ من المشتق الفيروسيني.



الشكل V.18 : الفولطاموغرام الحلقي لإرجاع الاكسجين (A) و منحنى في وجود $0.8mM$ من المشتق الفيروسيني (B) مذابين في $0.1M/DMF$ من TBFB بسرعات مسح مختلفة .

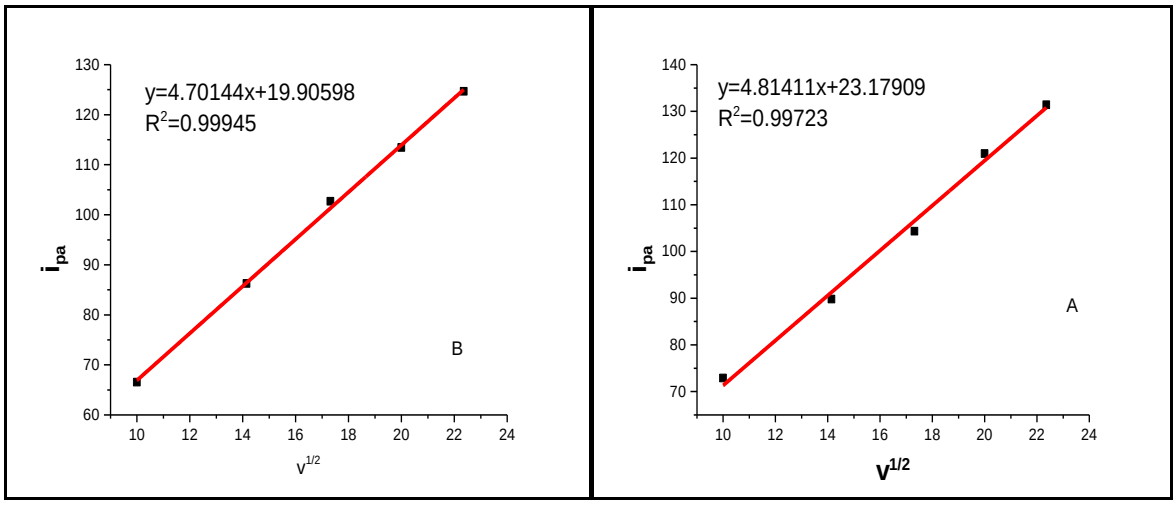
من خلال الفولطاموغرام الحلقي الشكل (V.18) تبين أن النظام مستقر و عكوس و هو لا يتأثر في مختلف سرعات المسح . لهذا فانه يعبر عن علاقة التيار لـ (Randels) و (Sevick).

استنادا للمنحنى الفوطامتري الحلقي الموضح بالشكل(V.18) يمكن إستخراج بعض المعطيات الكهروكيميائية .

الجدول V.18: قيم كثافة التيار للأكسجين بالهيئة الحرة و المرتبطة مع المشتق الفيروسيني و سرعات مسح مختلفة.

سرعة المسح V(mV/s)	√V	Ipa (0 µM)	Ipa (0.8 mM)
100	10	72.91	66.55
200	14.14213562	89.79	86.27
300	17.32050808	104.35	102.68
400	20	120.98	113.44
500	22.36067977	131.4	124.68

لتحديد قيمة معامل الإنتشار نقوم برسم قيم كثافة التيار بدلالة جذر سرعة المسح .



الشكل V.19: المنحنى الخطي لـ $I_{pa}=f(\sqrt{v})$ في حالة غياب (A) و وجود 0.8mM (B) المشتق الفيروسيني مذابين في 0.1M / DMF من TBFB بسرعات مسح مختلفة

تشير العلاقة الخطية $I_{pa}=f(\sqrt{v})$ أن ظاهرة الانتشار هي المسؤولة حركيا عن عملية الإرجاع، تم تحديد معامل الانتشار وفقا لمعادلة Randles-Sevick:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 \, n^{\frac{3}{2}} A \, C \, D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}$$

والقيم ملخصة في الجدول التالي :

الجدول V.19 : قيم معامل الانتشار للمركبات في حالة الجذر النشط و في حالة ارتباطه مع المشتق الفيروسيني

المركب	المعادلة	R^2	معامل الإنتشار (cm^2/s)
$O_2^{\cdot-}$	y=4.814x+23.179	0.997	1.89×10^{-3}
$O_2^{\cdot-} - DFc$	y=4.701x+19.906	0.999	1.80×10^{-3}

يمكن أن نستنتج من خلال نتائج الجدول (19.V) ، أنه تم حدوث تداخل بين الجذر النشط و المشتق الفيروسيني انطلاقا من قيم معامل الانتشار، حيث أن معامل الانتشار أقل في حال ارتباط المشتق الفيروسيني مع الجذر النشط $O_2^{\cdot-}$ منه في حال الجذر بمفرده يفسر ذلك بزيادة الكتلة المولية للمعقد الناتج أيضا البنية الفراغية للمعقد الناتج هي إحدى العوامل المساعدة على تثبيط انتشار الجذر النشط .

قائمة المراجع :

[1] - Neghmouche, N., Khelef, A., & Lanez, T. (2015). *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 1(2), 23.

[2]- Tsierkezos, N. G. (2007). *Journal of Solution Chemistry*, 36(3), 289–302.

[3]- Tsierkezos, N. G. (2007) .*Inorganica Chimica Acta*, 360(11), 3626–3632.

[4]- Lanez, E., Bechki, L., & Lanez, T.(2019) *Current Physical Chemistry*, 9, 1-13.

خاتمة عامة

الخاتمة العامة :

تم في هذا العمل تصنيع مشتق فيروســيني باستعمال ملـــــح يوديـد فيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل الأمونيـوم و 2- هيدروكسي أنيلين كمركبات إنطلاق في وسط مائي ،حيث تمت متابعة التفاعل بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة وأعطى التفاعل ثلاث نواتج، مما أدى فصلهم بتنقنية العمود الكروماتوغرافي .تمت متابعة الدراسة لأحد النواتج، وتم إثبات الصيغة البنيوية لهذا الأخير بالطرق الطيفيةIR وUV، حيث حددت المجموعات الوظيفية إعتمادا على إمتصاص الاشعة تحت الحمراء.

كما دُرِست الخصائص الكهروكيميائية للفيروسين والمشتق الفيروسيني المحضر وذلك بطرق الفولطامتري حيث طبقنا طريقة الفولطامتري الحلقية باستعمال مسرى ثابت والطريقة الهيدروديناميكية بالمسرى الدوار وأظهرت هذه الدراسة أن كلا المركبين يمثلان أنظمة عكوسة وسريعة وأن الطبيعة الكهروكيميائية أحادية التبادل الألكتروني، اضافة الى ذلك قد تحصلنا على قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الأكسدة والإرجاع ΔE تفوق القيمة المثالية 59mV وهذه الزيادة قد تعود إلى المقاومة غير المستقرة للمحلول والحركة البطيئة لانتقال الالكترونات .

رسم المنحنيات البيانية لتغيرات شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح، يعطي في كل حالة خط مستقيم مما يؤكد أن ظاهرة الإنتشار هي المسؤولة على نقل الشحنة. كذلك بالنسبة للمسرى الدوار، قيم شدة التيار الحدي للانتشار تتطور بطريقة خطية مع الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل في كل حالة، مما يثبت أن النظام سريع.

تمت دراسة الفعالية المضادة للأكسدة بإعتماد تقنية الفولطامتري الحلقي حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها أن للمشتق المصنع فعالية مضادة للاكسدة إذ فاقت على α–*tocopherol* والذي يعتبر كمركب قياسي وذلك من خلال حساب قيمة التثبيط النصفي للجذر. أكدت هذه النتائج من خلال حساب المعاملات الترموديناميكية منها طاقة الرابطة الحرة والتي أثبتت تلقائية التداخل ثم معامل الإنتشار تم تحديده وفقا لمعادلة ***Randles-Sevick*** و لوحظ أن قيمة معامل الانتشار في الحالة الحرة يكون أكبر منه في الحالة المرتبطة مع مضاد الأكسدة للمشتق، حيث فسر هذا النقص في معامل الانتشار حالة الارتباط إلى الوزن الجزيئي للمضاد للأكسدة.

ملخص

قمنا من خلال عملنا هذا بتحضير مشتق فيروسيني انطلاقا من تفاعل الملح الرباعي يوديد الفيروسينيل ميثيل ثلاثي مثيل الامونيوم مع مستبدل الأنيلين .إذ تم إثبات الصيغة البنيوية للمركب المحضر بالطرق الطيفية الاعتيادية (مطيافية الأشعة تحت الحمراء و الفوق البنفسجية و المرئية).

كما أجرينا دراسة خصائصه بطرق كهروكيميائية وذلك بإستعمال طريقة الفولطامتري الحلقي و الفولطامتري الهيدروديناميكي حيث أوضحت النتائج المتحصل عليها أن المشتق الفيروسيني يمثل نظام عكوس، سريع و أحادي الإلكترون و محددة بانتقال شحني مسؤولة عنه ظاهرة الانتشار.

قدرت الفعالية المضادة للأكسدة بإعتماد تقنية الفولطامتري الحلقي باستخدام جذر الأكسجين النشط و ذلك من خلال حساب المقدار IC_{50} حيث أظهرت النتائج أنه مضاد أكسدة جيد مقارنة بمضاد الاكسدة القياسي α-tocopherol كما تم حساب بعض المعاملات الترموديناميكية (نسبة ثابت الترابط، الطاقة الحرة للترابط، معامل الإنتشار) من خلال المعطيات الكهروكيميائية.

الكلمات المفتاحية: مشتق فيروسيني، طرق طيفية، طرق كهروكيميائية، الفولطامتري الحلقي، الفعالية المضادة للأكسدة.

Abstract

In this work we synthesized a ferrocene derivate starting from the quaternary salt ferrocenylmethyltrimethylammonium iodide and substituted aniline. The structural formula of the compound is characterized as usual spectroscopic methods (infrared, ultraviolet -visible spectroscopy).

And we study the characteristics of electrochemical methods by using cyclic and hydrodynamic voltammetry. The results obtained show that the ferrocene derivative is a reversible, rapid, mono-electron and controled by diffusion process.

The antioxidant activity was estimated using the cyclic voltammetry technique and through calculating IC_{50}. It was also shown to be a good anti-oxidant compared to the standard antioxidant α-tocopherol. However some thermodynamic parameters (constant bonding, free bonding, diffusion coefficient) were calculated using electrochemical data.

Keywords: ferrocene derivative; Spectroscopic methods; electrochemical methods; cyclic voltammetry; antioxidant activities.