وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

كلية العلوم الدقيقة

جامعة الشهيد حمة لخضر – الوادي

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج **لنيل شهادة**

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: كيمياء

تخصص: كيمياء عضوية تحليلية

من إعداد الطالبة: هاني ميمونة

الموضوع

Comportement anodique de quelques hydrazides ferroceniques dans un milieu aqueux

السلوك المصعدي

لبعض الهيدرازيدات الفيروسينية في وسط مائي

نوقشت يوم: 19 / 10 / 2015

أمام اللجنة المناقشة المكونة من:

دهامشية محمـــد	أستاذ محاضر (ب)	جامعة الشهيد حمة لخضر – الوادي	رئيسا
شعبية ناصـــــر	أستاذ مساعد (أ)	جامعة الشهيد حمة لخضر – الوادي	مناقشا
ربيعي عبد الكريم	أستاذ مساعد (أ)	جامعة الشهيد حمة لخضر – الوادي	مناقشا
خلف عبد الحميد	أستاذ محاضر (ب)	جامعة الشهيد حمة لخضر – الوادي	مقررا

الموسم الجامعي: 2014 - 2015

شكر وعرفان

نحمد الله الذي تفرد بالجلال، والعظمة والكبرياء، ونشكره شكر عبد معترف بالتقصير

عن شكر بعض ما أولاه من الإنعام والأفضال.

ومن جميل الأخلاق وكرم الطبائع أن يزجي الإنسان شكره وتقديره لمن كان لهم الفضل بعد الله سبحانه وتعالى في انجاز هذا البحث وعرفانا بالفضل لأهله، فلابد لي وأنا أخطو خطواتي الأخيرة في الحياة الجامعية من وقفة أعود إلى أعوام قضيتها في رحاب الجامعة مع أساتذتي الكرام الذين قدموا لي الكثير باذلين بذلك جهوداً كبيرة في بناء جيل الغد لنبعث الأمة من جديد

وقبل أن أمضي أقدم أسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة إلى الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة.

إلى الذين مهدوا لي طريق العلم والمعرفة إلى جميع أساتذتي الأفاضل. وأخص بالشكر والتقدير الدكتور **خلف عبد الحميد**

المشرف على هذا البحث.

كذلك أشكر كل من ساعد على إتمام هذا البحث وقدم لي العون ومد لي يد المساعدة وزودني بالمعلومات اللازمة لإتمام هذا البحث وأخص بالذكر الأستاذ **ربيعي عبد الكريم**، مسؤول المخبر **طلبية محمد علي** و الأستاذة والأخت **هامي هادية**،

كما أتقدم بالشكر للجنة المناقشة على تفضلهم وتكرمهم بقبول مناقشة هذا البحث، وعلى تحملهم عناء

قراءته، وسأجد في توجيهاتهم وملاحظاتهم العون بإذن الله في مستقبلي.

كما لا يفوتني أن أتقدم بالشكر إلى من زرعوا التفاؤل في دربي وقدموا لي المساعدات والتسهيلات والأفكار والمعلومات،

ربما دون يشعروا بدورهم بذلك فلهم مني كل الشكر والتقدير، وأخص منهم

زميلاتي **إيمان بشر** و**مريم حني** و**حنان بن عائشة**.

ملخص

أجرينا في عملنا هذا دراسة كهروكيميائية على بعض الهيدرازيدات الفيروسينية في وسط مائي وعلى مسريي عمل مختلفين (الكربون الزجاجي، البلاتين) وباستعمال طريقتا الفولطمتري الحلقي والفولطمتري الهيدروديناميكي، كما تم تقدير الفعالية المضادة للأكسدة باستعمال تقنية الفولطمتري الحلقي، وذلك من خلال حساب المقدار IC_{50}.

حيث أوضحت النتائج المحصل عليها أن مجموعة الهيدرازيدات المستبدلة على مركب الفيروسان لها تأثير ساحب للإلكترونات و أن أكسدة كل مركب من المركبات المدروسة تمت وفق سياق كهروكيميائي عكوس، سريع وأحادي الإلكترون وبفعل الانتشار، كما أظهرت الدراسة أن الهيدرازيدات الفيروسينية تعد كمضادات أكسدة جيدة.

الكلمات المفتاحية

الهيدرازيدات الفيروسينية، الفولطمتري الحلقي، الفولطمتري الهيدروديناميكي، الفعالية المضادة للأكسدة.

Résumé

Le comportement électrochimique de dérivés synthétisés a été étudié par voltamètrie Cyclique et hydrodynamique dans un milieu aqueux et sur deux électrodes (platine et Carbone Vitreux), afin d'établir les influences électroniques des substituant sur le ferrocène et de comprendre le mécanisme réactionnel sur l'électrode. En plus, on a estimé l'activité antioxydants des dérivés en utilisent le technique de voltamètrie Cyclique et de calcule de IC_{50}.

Les résultats obtenus ont montré que la réduction de chaque hydrazide ferrocénique se déroule selon un processus électrochimiquement réversible, monoélectronique, et contrôlé par diffusion.

Les résultats montrent aussi que les produits étudiés présentent des pouvoirs antioxydant très importants

Mots clés

Hydrazides ferrocéniques, voltamètrie cyclique, voltamètrie hydrodynamique, l'activité antioxydant.

فهرس المحتويات

المحتوى	الصفحة
فهرس الاشكال.	
فهرس الجداول.	
مقدمة عامة.	1
دراسة نظرية	
الفصل 1. عموميات حول الفيروسان.	
1.1. مقدمة.	2
2.1. الفيروسان.	2
3.1. خصائص الفيروسان.	3
1.3.1. الخصائص الفيزيائية.	3
2.3.1. الخصائص الكهروكيميائية.	4
4.1. كيمياء الفيروسان.	5
1.4.1. طرق تحضير الفيروسان.	5
2.4.1. أهم تفاعلات الفيروسان.	5
5.1 تطبيقات الفيروسان.	7
6.1. تحضير المشتقات N'- فيروسينيل ميثيل – N'- فينيل ألكان (بنزو) هيدرازيد.	8
1.6.1. تحضير N'- فيروسينيل ميثيل – N'- فينيل أسيتوهيدرازيد.	8
2.6.1. تحضير N'- فيروسينيل ميثيل – N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد.	9

3.6.1. تحضير N'- فيروسينيل ميثيل – N'- فينيل بنزوهيدرازيد. 9

الفصل 2. عموميات حول الطرق الكهروكيميائية.

1.2. مقدمة. 10

2.2. الفولطمتري. 10

1.2.2. طريقة الفولطمتري الحلقي. 10

2.2.2. طريقة الفولطمتري الهيدروديناميكية (المسرى الدوار). 14

3.2.2. حركة الجزيئات في المحلول الحامل. 16

4.2.2. مجالات استخدام التقنيات الفولطمترية. 17

3.2. تقدير الفعالية المضادة للأكسدة. 17

1.3.2. الطريقة الكهروكيميائية باستعمال الفولطمتري الحلقي. 17

2.3.2. الجذور الحرة ومضادات الأكسدة. 18

1.2.3.2. الجـــذور الحـرة. 18

2.2.3.2. مضادات الأكسدة. 19

1.2.2.3.2. تعريف مضادات الأكسدة. 19

2.2.2.3.2. تصنيف مضادات الأكسدة. 19

3.2.2.3.2. تأثير المواد المضادة للأكسدة على صحة الإنسان. 20

دراسة عملية

الفصل 3. تحديد خصائص الهيدرازيدات الفيروسينية باستعمال طرق كهروكيميائية.

1.3. دراسة السلوك الكهروكيميائي للهيدرازيدات الفيروسينية المدروسة. 22

1.1.3. دراسة السلوك الكهروكيميائي للكهروليت المساعد مع المذيب.	23
2.1.3. دراسة السلوك الكهروكيميائي لمركب الفيروسان.	23
3.1.3. دراسة السلوك الكهروكيميائي **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد.	30
4.1.3. دراسة السلوك الكهروكيميائي **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد.	38
5.1.3. دراسة السلوك الكهروكيميائي **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد.	44
6.1.3. تأثير مجموعة الهيدرازيد على الفيروسان.	50
2.3. تقدير الفعالية المضادة للأكسدة.	51
1.2.3. **حساب نسبة القدرة** اللازمة لتثبيط الجذور الحرة **لحمض** الأسكوربيك.	51
2.2.3. **حساب** نسبة القدرة اللازمة لتثبيط الجذور الحرة للهيدرازيدات الفيروسينية المدروسة.	53
الخاتمة.	56
قائمة المراجع.	57
الملحق.	62

فهرس الاشكال

الشكل	الصفحة
دراسة نظرية	
الفصل 1. عموميات حول الفيروسان.	
الشكل 1.1. بنية الملح زايس (Zeise).	2
الشكل 2.1. الصيغة الرنينية المقترحة من طرف بوزن (Pauson).	2
الشكل 3.1. صيغة السندويتش لويلكنسون و فيشر (Fischer , Wilkinson).	3
الشكل 4.1. أكسدة الفيروسان.	4
الشكل 5.1. المنحنى الفولطمتري الحلقي للفيروسان.	4
الشكل 6.1. فك سريع لرابطة حديد كربون ومغادرة البروتون الخارجي.	6
الشكل 7.1. الهجوم السريع للإلكتروفيل الخارجي.	6
الشكل 8.1. تفاعل تحضير N'- فيروسينيل ميثيل - N'- فينيل أسيتوهيدرازيد.	8
الشكل 9.1. تفاعل تحضير N'- فيروسينيل ميثيل - N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد.	9
الشكل 10.1. تفاعل تحضير N'- فيروسينيل ميثيل - N'- فينيل بنزوهيدرازيد.	9
الفصل 2. عموميات حول الطرق الكهروكيميائية.	
الشكل 1.2. المنحنى الفولطمتري الحلقي للثنائية (Ox/Red).	11
الشكل 2.2. المنحنى الفولطمتري الحلقي لنظام عكوس.	12
الشكل 3.2. المنحنى الفولطمتري الحلقي لنظام غير عكوس.	13
الشكل 4.2. المنحنى الفولطمتري الحلقي لنظام نصف عكوس.	13

الشكل 5.2. رسم تخطيطي يوضح مبدأ المسرى الدوار. 14

الشكل 6.2. المظهر العام للتركيز على المسرى الدوار. 15

الشكل 7.2. المنحنى العام للتيار بدلالة الكمون للمسرى الدوار في حالة نظام عكوس. 16

دراسة عملية

الفصل 3. تحديد خصائص الهيدرازيدات الفيروسينية باستعمال طرق كهروكيميائية.

الشكل 1.3. المكونات الأساسية لجهاز PGZ301 VoltaLab40. 22

الشكل 2.3. المنحنى الفولطمتري الحلقي للكهروليت المساعد مع المذيب المسجل من 0 إلى 1000 mV/ECS وعند سرعة مسح 100 mV/s على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 23

الشكل 3.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية لمركب الفيروسان المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 24

الشكل 4.3. التمثيل البياني للدالة $i_p = f\ (V^{1/2})$ لمركب الفيروسان على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 26

الشكل 5.3. منحنيات الأكسدة لمركب الفيروسان المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS وعند سرعات دوران مختلفة (600 rpm، 800، 1000، 1200) وسرعة مسح 50mV/s على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 27

الشكل 6.3. التمثيل البياني للدالة $i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ لمركب الفيروسان على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 28

الشكل 7.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 1000 mV/ECS وعند سرعات مسح مختلفة (50 mV/s، 150، 300، 400، 500) على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 30

الشكل 8.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 1000 mV/ECS عند سرعة مسح 100 mV/s، قبل وبعد إضافة المتفاعل N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 31

الشكل 9.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS وعند سرعات مسح مختلفة (50 mV/s، 150، 300، 400، 500) على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 32

الشكل 10.3. التمثيل البياني للدالة $i_p = f\ (V^{1/2})$ للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 34

الشكل 11.3. منحنيات الأكسدة للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS وعندسرعات دوران مختلفة (600 rpm، 800، 1000، 1200) على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 35

الشكل 12.3. التمثيل البياني للدالة $i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 36

الشكل 13.3 المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 1000 mV/ECS على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 38

الشكل 14.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 38

الشكل 15.3. التمثيل البياني للدالة $i_p = f\ (V^{1/2})$ للمشتق N '- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 41

الشكل 16.3. منحنيات الأكسدة للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS وعندسرعات دوران مختلفة على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 41

الشكل 17.3. التمثيل البياني للدالة $i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 42

الشكل 18.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 1000 mV/ECS على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 44

الشكل 19.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 500 mV/ECS على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين. 44

47 **الشكل 20.3.** التمثيل البياني للدالة $i_p = f\ (V^{1/2})$ للمشتق N ’- فيروسينيل ميثيل-N’- فينيل بنزوهيدرازيد على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

الشكل 21.3. منحنيات الأكسدة للمشتق N’- فيروسينيل ميثيل-N’- فينيل بنزوهيدرازيد (Cv، Pt) المسجلة من 0 إلى 550 mV/ECS وعند سرعات دوران مختلفة على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.
47

48 **الشكل 22.3.** التمثيل البياني للدالة $i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ للمشتق N’- فيروسينيل ميثيل-N’- فينيل بنزوهيدرازيد على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

50 **الشكل 23.3.** المنحنيات الفولطمترية الحلقية لمركب الفيروسان والمشتق N’- فيروسينيل ميثيل-N’- فينيل بروبينوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS وعندسرعة مسح 50 mV/s على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

51 **الشكل 24.3.** المنحنى الفولطمتري الحلقي للكهروليت المساعد مع المذيب المسجل من 0 إلى -1400 mV/ECS وعندسرعة مسح 100 mV/s.

52 **الشكل 25.3.** المنحنى الفولطمتري الحلقي للكهروليت المساعد مع المذيب وبوجود الأكسجين، المسجل من 0 إلى -1400 mV/ECS وعندسرعة مسح 100 mV/s.

53 **الشكل 26.3.** المنحنيات الفولطمترية الحلقية لإرجاع الأكسجين في وجود تراكيز متزايدة من حمض الأسكوربيك المسجل من 0 إلى -1400 mV/ECS وعندسرعة مسح 100 mV/s.

53 **الشكل 27.3.** منحنى بياني لتغيرات نسبة القدرة اللازمة لتثبيط الجذور الحرة بدلالة التركيز لحمض الأسكوربيك.

53 **الشكل 28.3.** المنحنيات الفولطمترية الحلقية لإرجاع الأكسجين في وجود تراكيز متزايدة من المشتقات الفيروسينية المدروسة المسجل من 0 إلى -1400 mV/ECS وعندسرعة مسح 100 mV/s.

54 **الشكل 29.3.** منحنيات بيانية لتغيرات نسبة القدرة اللازمة لتثبيط الجذور الحرة (%) I بدلالة التركيز (C) للهيدرازيدات الفيروسينية المدروسة.

فهرس الجداول

الجدول **الصفحة**

دراسة عملية

الفصل 3. تحديد خصائص الهيدرازيدات الفيروسينية باستعمال طرق كهروكيميائية.

الجدول 1.3. المعطيات الكهروكيميائية لمركب الفيروسان على مسرى العمل الثابت (Cv، Pt) وعند سرعات مسح مختلفة. 24

الجدول 2.3. تغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح لمركب الفيروسان. 25

الجدول 3.3. المعطيات الكهروكيميائية لمركب الفيروسان على مسرى العمل الدوار (Cv، Pt) وعند سرعات دوران مختلفة. 27

الجدول 4.3. معطيات الانتشار المحسوبة بالاعتماد على معادلة ليفيش (Levich) لمركب الفيروسان. 29

الجدول 5.3. قيم شدة التيار والكمون المصعدي للنتوء الثاني **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبينوهيدرازيد، **قبل وبعد إضافة المتفاعل** N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد. 31

الجدول 6.3 المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد على مسرى العمل الثابت (Cv، Pt) وعندسرعات مسح مختلفة. 33

الجدول 7.3. تغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد. 34

الجدول 8.3. المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد على مسرى العمل الدوار (Cv، Pt) وعندسرعات دوران مختلفة. 36

الجدول 9.3. معطيات الانتشار المحسوبة بالاعتماد على معادلة ليفيش (Levich) **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد. 37

الجدول 10.3. المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد على مسرى العمل الثابت (Cv، Pt) وعندسرعات مسح مختلفة. 39

الجدول 11.3. تغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد. 40

الجدول 12.3. المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد **على مسرى العمل الدوار** (Pt ،Cv) **وعندسرعات دوران مختلفة**. 42

الجدول 13.3. معطيات الانتشار المحسوبة بالاعتماد على معادلة ليفيش (Levich) **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد. 43

الجدول 14.3. المعطيات الكهروكيميائية **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد **على مسرى العمل الثابت** (Pt ،Cv) **وعندسرعات مسح مختلفة**. 45

الجدول 15.3. تغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد. 46

الجدول 16.3. المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد **على مسرى العمل الدوار** (Pt ،Cv) **وعندسرعات دوران مختلفة**. 48

الجدول 17.3. معطيات الانتشار المحسوبة بالاعتماد على معادلة ليفيش (Levich) **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد. 49

الجدول 18.3. قيم IC_{50} بوحدة (مغ/مل) للعينات المدروسة. 55

الملاحق

الجدول 1.1. مقارنة المعطيات الكهروكيميائية لمركب الفيروسان والهيدرازيدات الفيروسينية المدروسة. 62

الجدول 1.2. قيم نسبة القدرة اللازمة لتثبيط الجذور **الحرة** لحمض الأسكوربيك. 63

الجدول 2.2. قيم نسبة القدرة اللازمة لتثبيط الجذور الحرة **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد. 63

الجدول 3.2. قيم نسبة القدرة اللازمة لتثبيط الجذور الحرة **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد. 63

مقدمة عامة

مقدمـــة عـــامة

بعد أكثر من ستين عاما من الاكتشاف[2,1]، لا يزال الفيروسان يتمتع بقدر كبير من اهتمام العلماء في مجالات عديدة من البحوث، حيث بذل الباحثون مؤخرا محاولات كثيرة للجمع بين الخواص النادرة والعديدة للفيروسان وخواص المستبدلات العضوية المرتبطة به وإدخالها في مادة واحدة ذات خصائص تطبيقية هامة، وذلك من خلال دراسات مختلفة منها الدراسة الكهروكيميائية.

قمنا على ضوء ذلك بهذا العمل، الذي أجريت فيه دراسة كهروكيميائية لبعض الهيدرازيدات الفيروسينية في وسط مائي، باستعمال طرق كهروكيميائية مختلفة ومساري كهربائية متنوعة، جاءت هذه الدراسة لإتمام دراسة سابقة[3]، والتي تهدف إلى معرفة تأثير مجموعة المستبدلات على كمون الاكسدة والارجاع لمركب الفيروسان، وكذا تقدير الفعالية المضادة للأكسدة، بالطريقة الكهروكيميائية وباستعمال تقنية الفولطمتري الحلقي. تم إجراء هذا العمل في مخبر ترقية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) جامعة الشهيد حمة لخضر – الوادي.

ينقسم هذا البحث إلى مقدمة عامة، دراسة نظرية واخرى عملية. تحتوي الدراسة النظرية على فصلين، يعالج الفصل الأول معلومات عامة حول الفيروسان، بينما الفصل الثاني خصص لعموميات حول الطرق الكهروكيميائية. أما الدراسة العملية فهي تضم الفصل الثالث والذي خصص لتحديد خصائص الهيدرازيدات الفيروسينية المدروسة باستعمال طرق كهروكيميائية مختلفة.

وفي ختام هذا البحث استعرضنا مختلف النتائج المتحصل عليها من الدراسة العملية المنجزة، وارفاقها بمعلومات في الملحق.

دراسة نظرية

الفصل الأول

عموميات حول الفيروسان

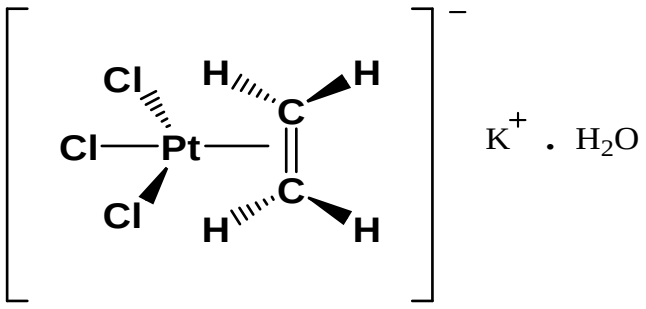
1.1. مقدمة

عرفت الكيمياء العضوية المعدنية للمعادن الانتقالية منذ أكثر من قرن، إلا أن تطورها كان بطيئا جدا[4]، والمركبات العضوية المعدنية هي عبارة عن معقدات تحتوي في الوضعية المركزية على ذرات من المعادن الانتقالية ترتبط مع مجموعة عضوية بواسطة مدارات π غير محددة الوضعية (معدن-كربون)[6,5].

اكتشفت المركبات الاولى لهذا النوع من طرف الكيميائي Danois W.C.Zeise سنة 1827م، والمركب الاكثر شهرة هو $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ يسمى ملح زايس (Zeise)، وتم تحضير هذا الأخير بمفاعلة الايثيلين (C_2H_4) في محلول رباعي كلورو بلاتينات البوتاسيوم (K_2PtCl_4)[7]، وفق المعادلة التالية:

$$K_2PtCl_4 + C_2H_4 \longrightarrow K[Pt(C_2H_4)Cl_3]\,H_2O + KCl$$

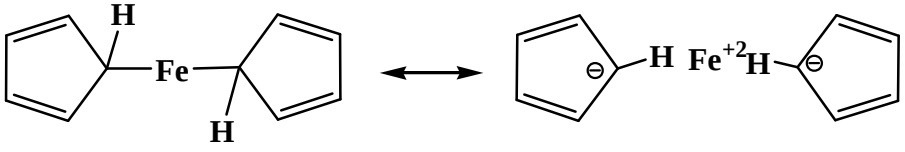
وبطرق انعراج الاشعة X حددت بنية الملح للمركب W.C.Zeise.



الشكل 1.1. بنية الملح زايس (Zeise)

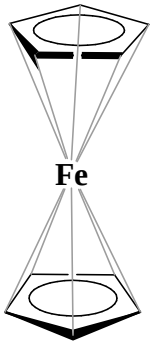
2.1. الفيروسان

الفيروسان مركب عضوي معدني ينتمي إلى عائلة المتالوسينات، صيغته $(Fe(C_5H_5)_2)$[8]، اكتشف لأول مرة سنة 1951 من طرف بوزن وكيلي (Kealy , Pauson)[1]، ورغم أن الاكتشاف كان مصادفة[2]، إلا أنه أصبح واحدا من أهم القضايا العلمية الناجحة في النصف الثاني من القرن العشرين. وكان هناك جدل كبير حول هيكل هذا المركب الجديد[9]، واقترح بوزن (Pauson) صيغة رنينية يرتبط الحديد فيها مع حلقتي البنتادينيل برابطة أيونية δ كما هو موضح في الشكل:



الشكل 2.1. الصيغة الرنينية المقترحة من طرف بوزن (Pauson)

قام العالمان الكيميائي الانجليزي ويلكنسون جيفري (Wilkinson Geoffrey) والفيزيائي الألماني إرنست فيشر (Ernest Fischer) سنة 1952، بتصحيح الصيغة المقترحة من طرف بوزن وكيلي (Kealy , Pauson) وإعطاء طبيعة الرابطة بين الحديد والكربون في مركب [ثنائي(حلقي بنتادينيل) الحديد] الذي أطلقا عليه اسم الفيروسان[10]. فتوصلوا إلى أن جميع ذرات الكربون العشرة في الجزيء مرتبطة بذرة الحديد بواسطة رابط تكافئيه من نوع δ. كما بينا أيضا أن حلقتي البنتادينيل موضوعتان إحداهما فوق الأخرى و أن ذرة الحديد متواجدة بينهما، مما أعطى للفيروسان بنية فراغية تشبه السندويتش (الشطيرة) فأطلقا هذا الاسم على مثل هذا النوع من معقدات π، وذلك لأن حلقتا البنتادينيل الموضوعتان بالتوازي إحداهما على الاخرى يكونان سحابة إلكترونية تغلق مدارات ذرة الحديد على شكل سندويتش(الشطيرة)[12،11].



الشكل 3.1. صيغة السندويتش لويلكنسون و فيشر (Fischer , Wilkinson).

اكتشاف بنية الشطيرة للفيروسان فتح مجالا جديدا وكاملا، إذ كان نقطة انطلاق للتوسع السريع في الكيمياء العضوية المعدنية، مما أدى إلى منح ويلكنسون و فيشر (Fischer , Wilkinson). جائزة نوبل للكيمياء سنة 1973م.

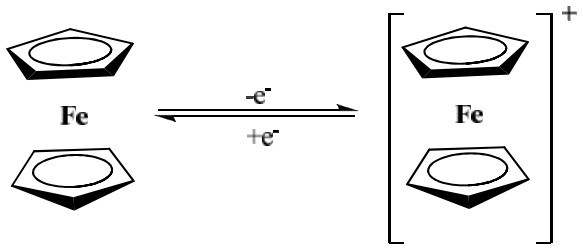
3.1. خصائص الفيروسان

1.3.1. الخصائص الفيزيائية

الفيروسان مركب بلوري برتقالي اللون، ذو كتلة مولية 186,04 غ/مول، يغلي عند نقطة غليان 249 درجة مئوية (C°)، وينصهر عند نقطة انصهار محصورة بين 173-174 درجة مئوية (C°)، وهو قابل للذوبان في معظم المذيبات العضوية مثل الإيثر والبنزين، وذوبانيته في الماء 0,1 مغ/مل، أما في DMSO 100 مغ/مل، وهو مستقر في درجات الحرارة العالية تصل إلى 400 درجة مئوية[13].

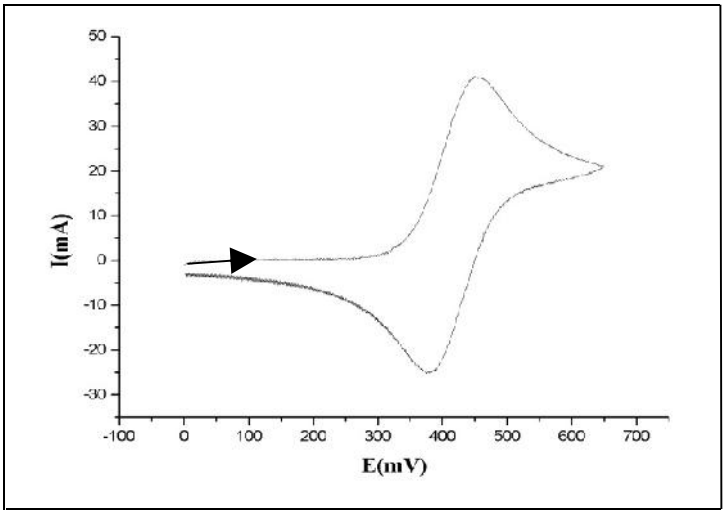
2.3.1. الخصائص الكهروكيميائية

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[14].



الشكل 4.1. أكسدة الفيروسان.

أظهرت تفاعلات الأكسدة الإرجاعية العكوسة بالفولطمتري الحلقي، والقيم الكهروكيميائية المأخوذة من المنحنى الفولطمتري الحلقي للفيروسان، أن عمليات الأكسدة الإرجاعية تكون سريعة، عكوسه وأحادية الإلكترون.



الشكل 5.1. المنحنى الفولطمتري الحلقي للفيروسان.

4.1. كيمياء الفيروسان

1.4.1. طرق تحضير الفيروسان

يمكن تحضير الفيروسان باتباع التفاعل المباشر لحلقة البنتاديين مع كلوريد الحديد في وجود ثنائي ايثيل أمين ورباعي هيدروفوران[15]:

$$FeCl_2 + 2C_5H_6 + 2R_3N \xrightarrow{THF} (C_5H_5)_2Fe + 2R_3N^+HCl^- \quad (1.1)$$

كذلك حلقي بنتادينيل الثيليوم يمكن أن يستخدم كمركب ابتدائي لتحضير الفيروسان[14]:

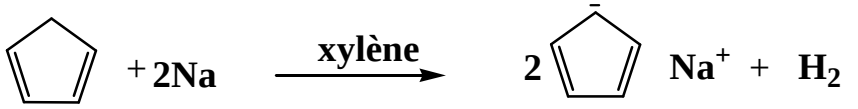
$$TlC_5H_5 + Fe\,Cl_2 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + 2TlCl \quad (2.1)$$

$$C_5H_6 + TlOH \xrightarrow{H_2O} TlC_5H_5 + H_2O \quad (3.1)$$

بتطبيق تفاعل Pauson و Kealy يمكن تحضير الفيروسان وذلك باستعمال كواشف Grignard لحلقتي بنتادينيل[16,1]:

$$2C_5H_5MgBr + FeCl_2 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + MgBr_2 + MgCl_2 \quad (4.1)$$

هناك طريقة أخرى لتحضير الفيروسان أقترحها ويلكنسون (Wilkinson)، تتركز أساسا على برتنة بنتاديين الحلقي وذلك بإجراء أكسدة إرجاعيه بواسطة الصوديوم في وجود الاكسيلان لتعطي ملح حلقي بنتادينيل الصوديوم، هذا الاخير يتفاعل مع FeCl ورباعي هيدروفوران ليعطي الفيروسان[16,15].



$$2\,C_5H_5^-\,Na^+ + Fe\,Cl_2 \xrightarrow{THF} (C_5H_5)_2Fe + 2NaCl \quad (6.1)$$

2.4.1. أهم تفاعلات الفيروسان

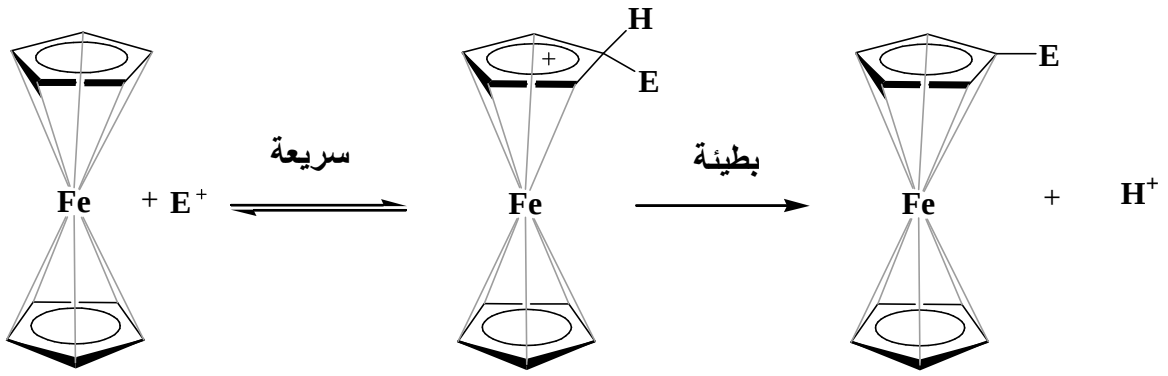
1.2.4.1. تفاعلات الاستبدال

الفيروسينات المستبدلة يمكن تحضيرها بطرق مباشرة أو غير مباشرة. ففي حالة التحضير غير مباشر، الفيروسان هو مركب الانطلاق من أجل تحضير مختلف المشتقات الفيروسينية. أما الاصطناع

المباشر فالفيروسان المستبدل يحضر بتفاعلات حلقي بنتادينيل المستبدلة مع الحديد بطرق بسيطة مثل **تفاعلات كولتف** غرينيارد (Grignard)، المركبات العضو معدنية، كواشف الليثيوم أو الصوديوم.

- **الآلية I**

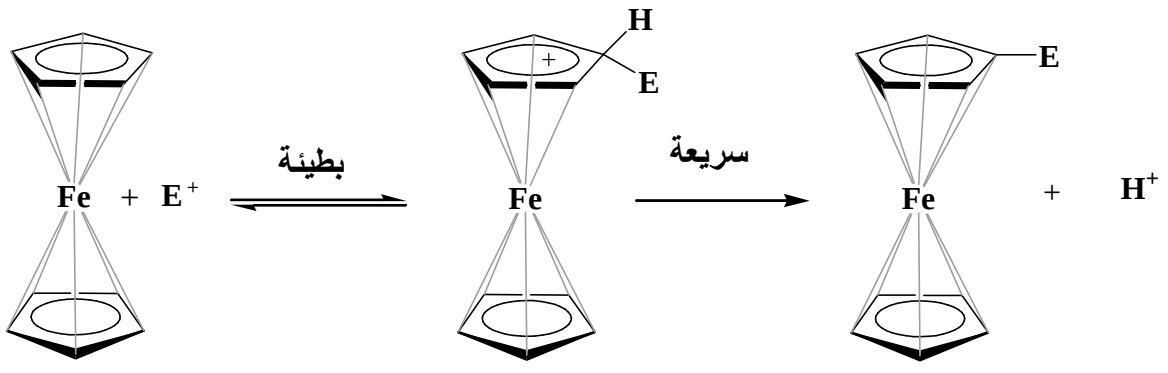
تتضمن مرحلتين، الأولى سريعة ويتم فيها فك سريع للرابطة حديد – كربون بواسطة الإلكتروفيل E بحيث يحدث تفاعل استبدال من الدرجة الثانية (SE_2). وفي المرحلة الثانية والتي تكون بطيئة، يغادر فيها البروتون مع انقلاب التشكيلة (S **إلى** R **أو العكس**).



الشكل 6.1. فك سريع لرابطة حديد كربون ومغادرة البروتون الخارجي.

- **الآلية II**

في هذه الآلية يحدث هجوم على الإلكتروفيل E ثم مغادرة سريعة للبروتون الداخلي بآلية تفاعل SE_2 **التي** يحدث فيها انقلاب التشكيلة.



الشكل 7.1. الهجوم السريع للإلكتروفيل الخارجي.

2.2.4.1. تفاعلات الأكسدة

يتأكسد الفيروسان إلى أيون فيروسينيوم بمجموعة واسعة من العوامل المؤكسدة، و خلال هذه الأكسدة، ذرة الحديد في الفيروسان ((Fe(II)) تتأكسد إلى (Fe(III). في قيم منخفضة لدرجة الحموضة pH. هذه الأكسدة توجه محاولات نترنة أو هلجنة الفيروسان باستخدام حمض النيتريك أو البروم على التوالي. وبالتالي فإن جزيء الفيروسان يحمل شحنة موجبة ويقاوم أي هجوم الكتروفيلي.

أجريت العديد من الدراسات لأكسدة الفيروسان ومشتقاته[17،18]، من أجل تقليل تحويل هذا الأخير إلى أيونات فيروسينية غير مستقرة نسبيا وغير متفاعلة، يجب إجراء أغلب التفاعلات في جو خامل.

الفيروسان يمكن وجوده على شكل آخر من الأكسدة. ومختلف حالات الأكسدة الإرجاعية تتميز كهروكيميائيا بالفولطمتري الحلقي، كل موجة تترتبط بدرجة تغير الأكسدة. شكل الموجة يبين أن إنتقال الإلكترون يكون عكوس دون تغير البنية.

5.1. تطبيقات الفيروسان

إن بحوث الفيروسان ومشتقاته تتواصل بسرعة و في اتساع دائم يحفزها نجاح تطبيقاتها، والتي لعبت دورا مهما في المجال الاكاديمي والصناعي وفي مختلف مجالات العلوم. ونذكر منها مايلي:

1.5.1. الكيمياء الحيوية العضومعدنية

إن استخدام الفيروسان في التطبيقات الطبية من أكثر مجالات البحث نشاطا[19] حيث أظهرت عدة بحوث فاعلية مشتقات الفيروسان في المخبر وفي الأجسام الحية ضد أمراض متعددة مثل: الأنتانات الفطرية و البكتيرية[20] والملاريا والسيدا ومن بين هذه المركبات:

- أملاح الفيروسينيوم.
- الفيروسان المترافق مع الجزيئات البيولوجية.
- أجزاء من ADN مرتبطة بالفيروسان[21].

2.5.1. التحفيز غير المتجانس

اشتهرت المحفزات المتكونة من لواحق الفيروسان بتطبيقاتها الناجحة على نطاق واسع في مجال المتخايلات النوعية ويعود ذلك إلى هيئتها الفريدة في الكيمياء الفراغية والتنوع الكبير والواسع في أشكال تناسقها والتي تستعمل في ضبط الخصائص الكهربائية والكيميائية[22].

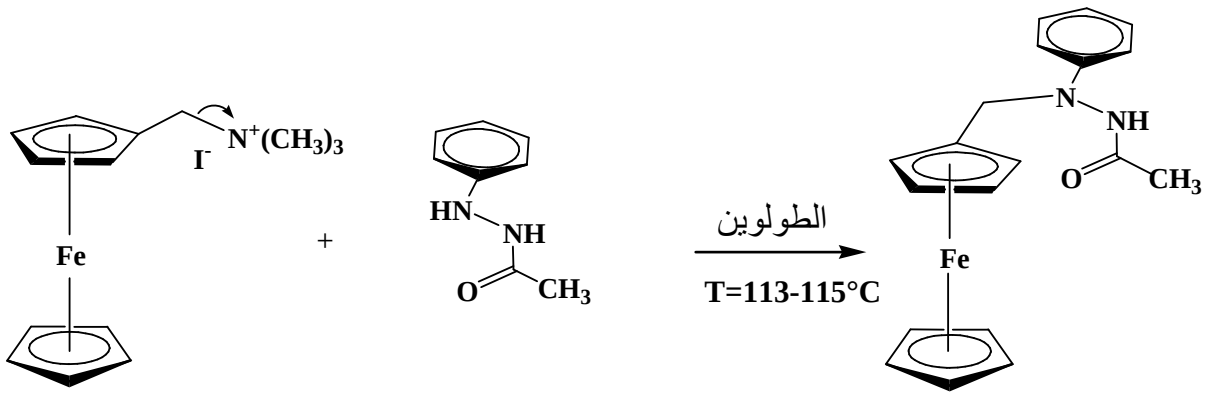
3.5.1. مضادات الملاريا

يحدث مرض الملاريا بسبب طفيلي *Plasmodium Falciparum* أو المتصورة المنجلية وقد استعملت ضده علاجات متعددة مثل *Chloroquine*، لكن الطفيلي الممرض أظهر مقاومة لها عبر الزمن، وبما أن الطفيلي يحتاج إلى الحديد داخل الكريات الحمراء قام بغوكار وزملاؤه في نهاية التسعينات بمزاوجة الدواء مع الفيروسان في نفس الجزيء منتجين بذلك مركبا هجينا هو *Ferroquine* والذي تبين انه أقوى فاعلية من السابق[23].

6.1. تحضير المشتقات N'-فيروسينيل ميثيل – N'- فينيل ألكان (بنزو) هيدرازيد

1.6.1. تحضير N'-فيروسينيل ميثيل – N'- فينيل أسيتوهيدرازيد

يتم تحضير N'- فيروسينيل ميثيل - N'- فينيل أسيتوهيدرازيد بتفاعل يوديد ميثيل فيروسينيل ثلاثي ميثيل أمونيوم (الملح الرباعي) مع N'- فينيل أسيتوهيدرازيد[24]، المحضر بأستلة الفينيل هيدرازين. والموضحة في مخطط التفاعل التالي:

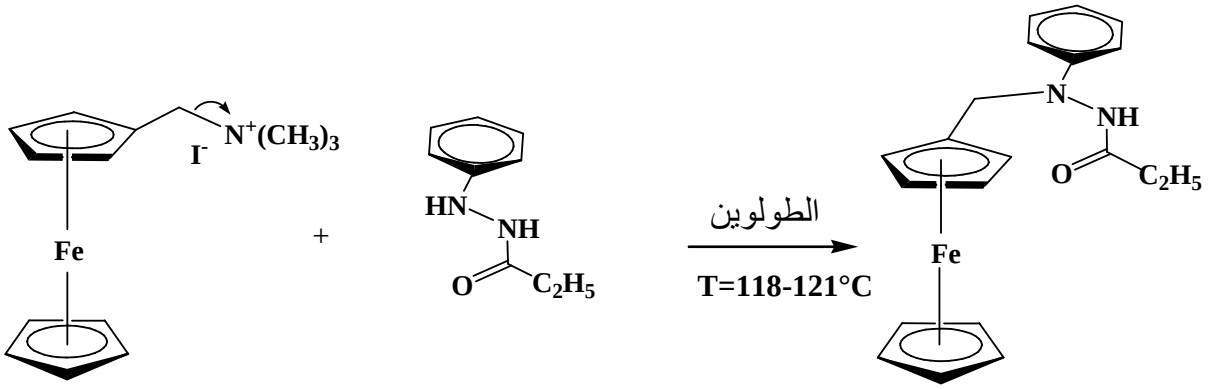


الشكل 8.1. تفاعل تحضير N'- فيروسينيل ميثيل - N'- فينيل أسيتوهيدرازيد.

أجري تفاعل تحضير N'- فيروسينيل ميثيل - N'- فينيل أسيتوهيدرازيد في وجود الطولوين تحت جو مشبع بالأزوت، حيث أن مزيج المتفاعلات قليل الذوبانية في الطولوين، ولذلك يجب توفير تحريك كهرومغناطيسي جيد للمزيج.

2.6.1. تحضير N'-فيروسينيل ميثيل – N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد

انطلاقا من الملح الرباعي يتم تحضير المشتق N'- فيروسينيل ميثيل – N'- فينيل بروبينوهيدرازيد على مرحلتين، حيث تتضمن المرحلة الأولى معالجة فينيل هيدرازين ببلا ماء البروبيونيك للحصول على N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد[25]، أما المرحلة الثانية فتتضمن تفاعل هذا الأخير مع الملح الرباعي، كما هو موضح في المخطط التالي:

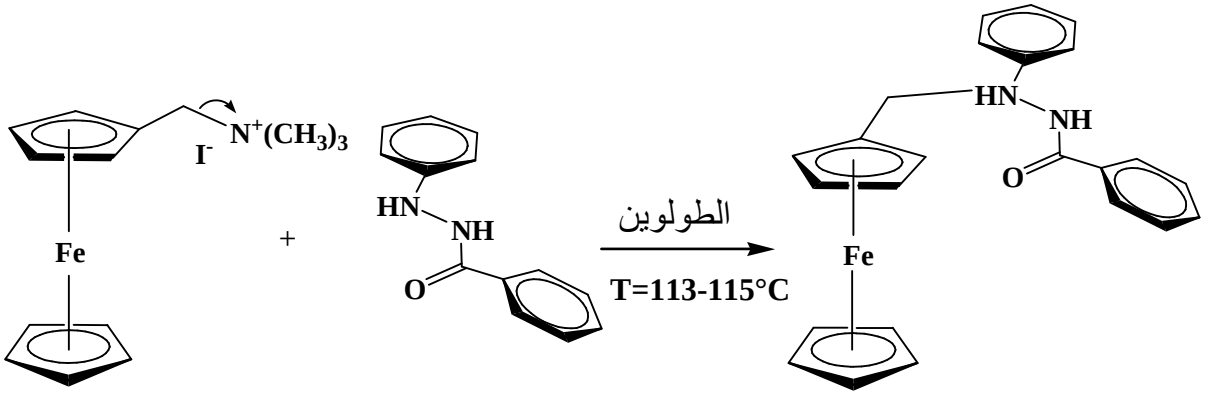


الشكل 9.1. تفاعل تحضير N'- فيروسينيل ميثيل - N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد.

3.6.1. تحضير N'- فيروسينيل ميثيل – N'- فينيل بنزوهيدرازيد

المشتق N'- فيروسينيل ميثيل – N'- فينيل بنزوهيدرازيد يحضر بتفاعل يوديد ميثيل فيروسينيل ثلاثي ميثيل أمونيوم و N'- فينيل بنزوهيدرازيد[26]، في وجود الطولوين أو ماء مغلي.

اختيار المذيب في غاية الأهمية، حيث يؤدي استخدام الماء المغلي تحت التحريك المغناطيسي الجيد إلى الاختفاء التام للمتفاعلات بعد 20 دقيقة. ويؤدي هذا التفاعل إلى تشكيل اثنين من النواتج في آن واحد، مما يقلل من مردود التفاعل ويعقد الحصول على الناتج المطلوب في الحالة النقية، وبالتالي فإن استخدام الطولوين الجاف عند درجة حرارة حوالي 115 درجة مئوية، يؤدي إلى تشكيل ناتج واحد مع مردود تفاعل 82% في مدة حوالي 8ساعات.



الشكل 10.1. تفاعل تحضير N'- فيروسينيل ميثيل - N'- فينيل بنزوهيدرازيد.

الفصل الثاني

عموميات حول الطرق الكهروكيميائية

1.2. مقدمة

اتخذت الكيمياء الكهربائية صورتها الحالية عبر ما يقارب قرنين من النمو[27]، حيث لعبت دورا هاما في تطوير مجالات جديدة للعلوم والتكنولوجيا، وهي طريقة جيدة لدراسة تفاعلات **أكسدة**- إرجاعيه، **المرتبطة بتفاعلات تبادل الطاقة**[28].

للكيمياء الكهربائية تطبيقات مختلفة وهذا في كثير من المجالات(كيمياء عضوية، كيمياء غير عضوية، الفيزياء)، وهي بدورها تعتمد على العديد من التقنيات، أهمها: الفولطمتري، البولاروغرافي، التحليل الكهربائي.....**الخ**[28].

2.2. الفولطمتري

الفولطمتري هي تقنية تحليلية كهربائية تعتمد على قياس تدفق التيار الناتج من إرجاع أو أكسدة الأنواع المتواجدة في المحلول وهذا تحت تأثير فرق جهد بين مسريين نوعيين. والتي تسمح بتحديد وقياس كمي لعدد كبير من المركبات (شوارد موجبة، بعض الشوارد السالبة، مركبات عضوية)، كما تسمح أيضا بدراسة **ال**تفاعلات الكيميائية التي تحتوي على هذه المركبات[29].

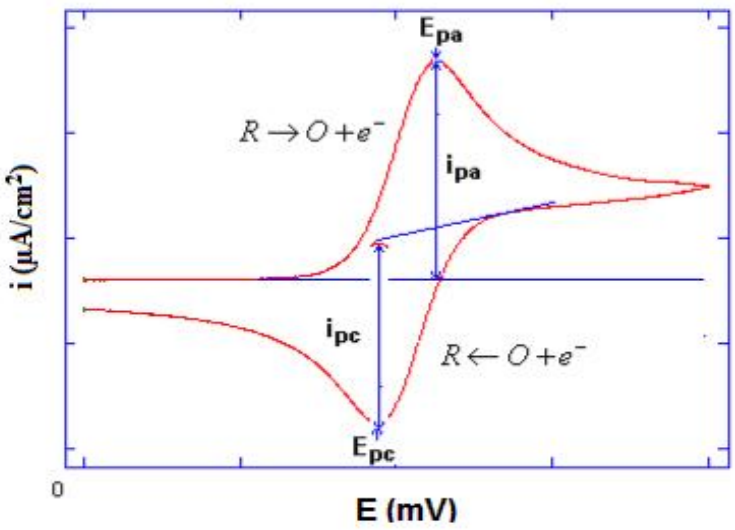
هناك طرق عديدة للقياس الفولطمتري تعطي لنا معلومات حول خصائص المواد المدروسة، ومن جانبنا استخدمنا طريقتا الفولطمتري الحلقي (VC) و الفولطمتري الهيدروديناميكية (المسرى الدوار).

1.2.2. طريقة الفولطمتري الحلقي

الفولطمتري الحلقي هي تقنية كهروكيميائية تسمح بمعرفة سلوك نظام أكسدة إرجاعيه، وكذا تقدير درجة عكوسية جملة (أكسدة – إرجاع)، كما تسمح أحيانا بتحديد آلية التفاعل عند المسرى خاصة عندما تشترك تفاعلات كيميائية في نقل الالكترونات (الآلية ECE. EE. EC)، وكذلك تحديد **ثوابت السرعة** للتفاعلات الكهروكيميائية السريعة، حيث أن ظاهرة الانتشار هي المسؤولة الوحيدة عن نقل المواد الفعالة، أما الهجرة الأيونية يتم عزلها باستعمال الكهروليت المساعد[30].

تعتمد تقنية الفولطمتري الحلقي على قياس التيار بدلالة فرق الكمون المتغير المطبق بين مسرى العمل والمسرى المرجعي، هذا الكمون يتغير بصفة خطية بين قيمتين حديتين E_i (**كمون ابتدائي**) **و** E_f (**كمون** نهائي). يتم مسح الكمونات في هذه الطريقة بصورة حلقية، فبعد إجراء المسح مثلا باتجاه فرق الكمونات المصعدية وإنجاز تفاعل أكسدة ($E(t)= Ei +vt$)، يتم عكس اتجاه تغيرات فرق الكمون لإجراء مسح في اتجاه فرق الكمونات المهبطية ($E(t)= Ei -vt$)[30].

حسب المنحنى الفولطمتري المحصل عليه في حالة نظام عكوس الشكل (1.2)، نستنتج المعطيات i_{pa} وi_{pc} وهما على التوالي تيار النتوء المصعدي وتيار النتوء المهبطي، كما نستنتج Epa و Epc **كمونات** النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب[30].



الشكل 1.2. المنحنى الفولطمتري الحلقي للثنائية (Ox/Red)

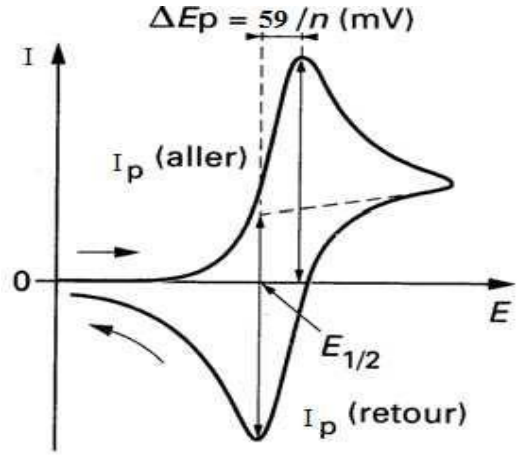
يتوقف شكل المنحنى الفولطمتري الحلقي على طبيعة وسرعة النظام الكهروكيميائي. ففي حالة نظام سريع علاقة نرنست كافية لتفسير مختلف الظواهر ذات صلة، أما في حالة نظام بطيء فنأخذ سرعة التفاعلات على سطح المسرى لتفسير الظواهر، وذلك باستخدام علاقة باتلر فولمر (Butler -Volmer) **بدلا من علاقة نرنست**[32,31].

تم تطوير العلاقات الرياضية لتيار وكمون النتوء في البداية من طرف الباحثين راندالس (Randels) وسيفيك (Sevick)، وكان ذلك من أجل المسح ذهابا للأنظمة السريعة [33]، وبعد ذلك جاء ديلهاي (Delahay) حيث خصص دراسته للأنظمة البطيئة[34]، هذه النظريات قام بتطويرها الباحثان ماتسيده(Matsuda) وأياب (Ayabe)[35] لتشمل الأنظمة النصف سريعة، أما الأعمال التي قام بها كل من نيكولسن (Nicholson) وشين (Shain)[36] هو الربط بين العلاقات النظرية وبعض النقاط الأساسية للمنحنى التجريبي الناتجة عن المسح **الدوري**.

يمكن تمييز المعطيات الأساسية للأنظمة المختلفة للمنحنى الفولطمتري الحلقي كالآتي[37-40]:

1.1.2.2. نظام سريع (عكوس)

النظام السريع هو نظام تحدث فيه عملية نقل الشحنة بين المسرى والعناصر الفعالة كهربائيا، وهي أسرع بكثير من عملية نقل العناصر داخل المحلول نحو سطح المسرى.



الشكل 2.2. المنحنى الفولطمتري الحلقي لنظام عكوس.

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

$$Ip = (2{,}69\times10^{5})\, n^{3/2}\, A\, D^{1/2}\, v^{1/2}\, C. \quad \text{..... (1.2)}$$

- يعطى الفرق في الجهد بين منحنيات الأكسدة والإرجاع بالعلاقة التالية:

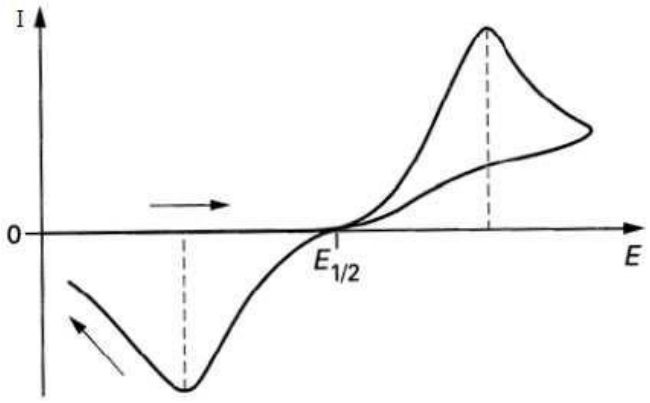
$$\Delta E = Epa - Epc = 59/n \text{ (mV à 25 °C)} \quad \text{..... (2.2)}$$

- النسبة بين التيار المصعدي والمهبطي تعطى بالعلاقة التالية:

$$Ip_a / Ip_c = 1 \quad \text{..... (3.2)}$$

2.1.2.2. نظام بطيء (غير عكوس)

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



الشكل 3.2. المنحنى الفولطمتري الحلقي لنظام غير عكوس.

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

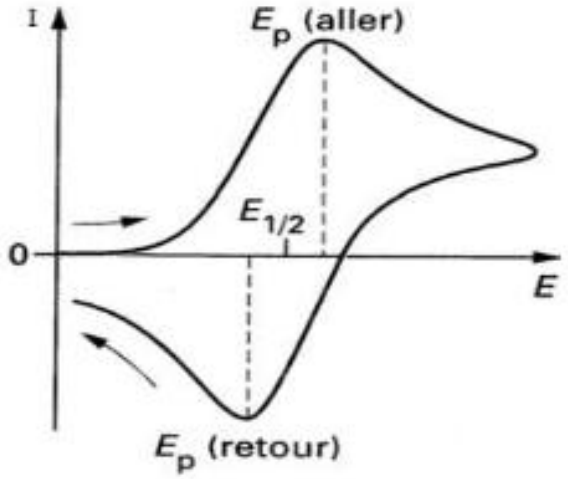
$$Ip = (2{,}99\times10^{5})\ \alpha^{1/2}\ n^{3/2}\ A\ D^{1/2}\ v^{1/2}\ C. \quad \text{..... (4.2)}$$

- النسبة بين التيار المصعدي والمهبطي تعطى بالعلاقة التالية:

$$Ip_a / Ip_c \neq 1 \quad \text{..... (5.2)}$$

3.1.2.2. نظام 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.



الشكل 4.2. المنحنى الفولطمتري الحلقي لنظام نصف عكوس.

- يعبر عن علاقة التيار لنظام نصف سريع (نصف عكوس) بالعلاقة التالية:

$$Ip = (2{,}99\times10^{5})\, n^{3/2}\, A\, D^{1/2}\, v^{1/2}\, C. \quad \text{..... (6.2)}$$

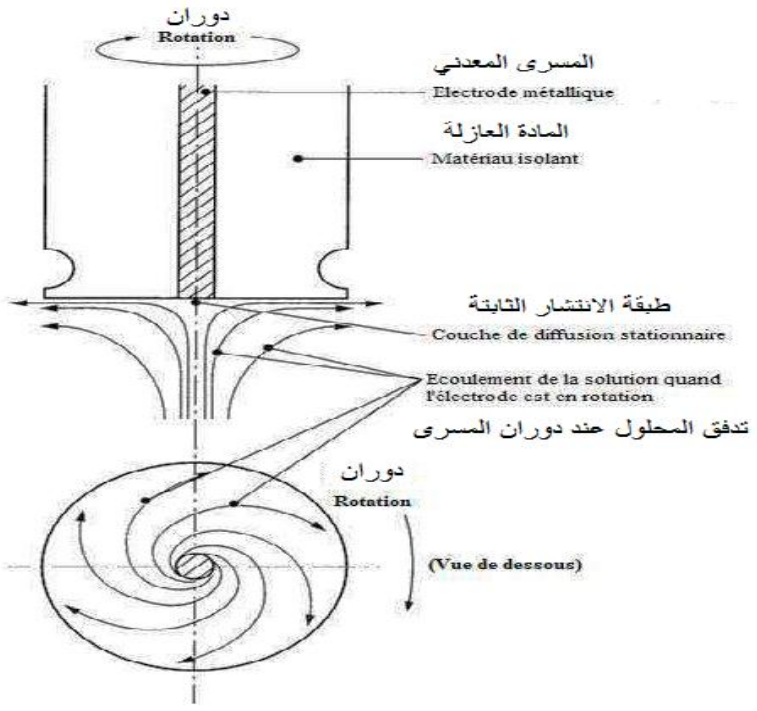
- يعطى الفرق في الجهد بين منحنيات الأكسدة والإرجاع بالعلاقة التالية:

$$\Delta E = Epa - Epc > 59/n\ (mV). \quad \text{..... (7.2)}$$

2.2.2. طريقة الفولطمتري الهيدروديناميكية (المسرى الدوار)

يتكون المسرى الدوار من قضيب معدني اسطواني الشكل، مثبت في نهاية ساق عازلة حيث يكون سطح القضيب عمودي على محور الساق، وعادة ما تكون المادة العازلة من نوع التفلون (Téflon) أو البلاستيك، يرتبط المسرى الدوار بمحرك كهربائي يسمح له بالدوران بسرعة زاوية ω (ω= 2πF) حيث تمثل F عدد الدورات في الثانية الواحدة[41].

يدور المسرى بسرعة مستمرة حول محوره الطولي، وبذلك يحافظ على سمك طبقة الانتشار مع مرور الوقت. الشكل (5.2) يوضح خطوط تدفق المحلول نحو محيط المسرى، ويتم ذلك بطرد السائل من المركز ليصل إلى محيط المسرى[41].



الشكل 5.2. رسم تخطيطي يوضح مبدأ المسرى الدوار.

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، الأول يتم فيه إنحفاظ الحرارة، حتى المسافة δ من المسرى، تركيز كل المواد الكيميائية متساو ومساوي لتركيزها في المحلول. أما الثاني فيتعلق بالمسرى ويتم فيه انتقال المادة بالانتشار فقط، وعبارة طبقة الانتشار تعطى حسب علاقة ليفيش (Levich)[42]:

$$\delta = 0.645 D_O^{\frac{1}{3}} \gamma^{\frac{1}{2}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad \text{..... (8.2)}$$

ω:سرعة الدوران (tour/s).

γ: اللزوجة الحركية ($cm^2.s^{-1}$).

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

- حيث أن علاقة ليفيش (Levich) تعطى كالآتي:

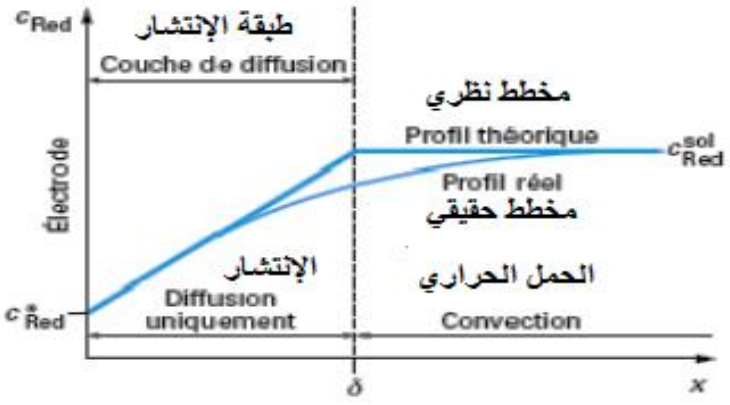
$$i_{lim} = 0{,}62.n.F.C.D^{2/3}.\omega^{1/2}.\gamma^{-1/6} \quad \text{..... (9.2)}$$

i_{lim} : التيار الحدي للانتشار، n: عدد الالكترونات المتبادلة، D: معامل الانتشار (cm^2/s)، F: ثابت فاراداي، C: التركيز (mol/cm^3)، ω: السرعة الزاوية للمسرى (rad/s)، γ: اللزوجة الحركية (cm^2/s).

* اللزوجة الحركية هي نسبة اللزوجة الديناميكية على الكثافة. $\gamma = \frac{\mu}{\rho}$ ..... (10.2)

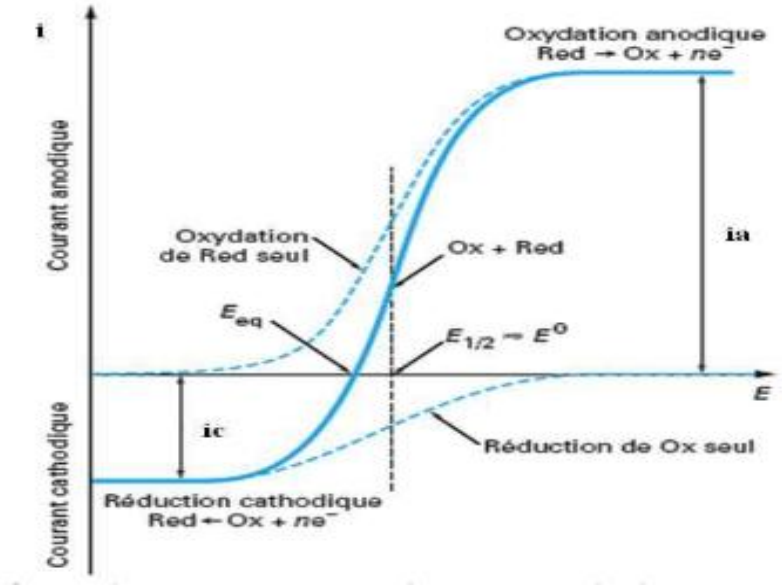
γ: اللزوجة الحركية للمحلول ($m^2.s^{-1}$)؛ μ: اللزوجة الديناميكية للمحلول ($Pa.s^{-1}$)؛

ρ: الكتلة الحجمية ($Kg.m^{-3}$).



الشكل 6.2. المظهر العام للتركيز على المسرى الدوار.

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



الشكل 7.2. المنحنى العام للتيار بدلالة الكمون للمسرى الدوار في حالة نظام عكوس.

3.2.2. حركة الجزيئات في المحلول الحامل

العمليات التي تسمح بحركة المركب الكيميائي في المحلول هي في الأساس ثلاثة:

- **الحمل الحراري**

تتم عملية حركة الجزيئات حراريا بمعزل عن عملية تفريغ الشحنة بسب وجود درجة حرارة أو كثافة متغيرة(متدرجة)، في هذه الحالة حركة الجزيئات (المذيب أو المذاب) تتم مع الحركة الأكثر أو الأقل اضطرابا، لكن لتصبح أقل اضطرابا يجب ان تكون طبقة المحلول القريبة من سطح قطب العمل بالتقريب **ثابتة**[43].

- **الهجرة**

الهجرة هي الحركة الناتجة من المجال الكهربائي الذي تولده قوى التجاذب بين القطب وأي شاردة لديها شحنة مضادة، وأيضا ناتج بسبب قوى التنافر بين الشوارد التي تحمل نفس الشحنة على سطح القطب[43].

- **الانتشار**

الانتشار هو حركة تلقائية أو طبيعية للمركبات الكيميائية التي يحدث لها تغير في التركيز، الذي يعبر عن الحالة التي تكون فيها منطقة من المحلول أقل تركيز من الأخرى. خلال عملية تفريغ الشحنة، يصبح

المحلول القريب من القطب أقل تركيز بالنسبة للمحلول البعيد عن القطب، ويصبح التركيز في الخلية غير منتظم، زيادة الفرق في التركيز يتطلب مركب فعال كهربائيا آخر في المحلول غير المستقر. تتناسب سرعة الانتشار طرديا مع الفرق في التركيز للمادة الفعالة كهربائيا في المحلول.

- حسب الظواهر الثلاثة المذكورة، الانتشار فقط يمكنه أن يتعلق بتركيز المادة الفعالة كهربائيا، هذه الظاهرة هي المعتمدة في التحاليل الفولطمترية وهي ضرورية لتحديد الشروط المناسبة ولضمان أن المركب الفعال كهربائيا يمكن أن يتحرك بشكل جيد خلال عملية التحليل[43].

4.2.2. مجالات استخدام التقنيات الفولطمترية

التقنيات الفولطمترية متعددة الاستعمالات في مختلف مجالات البحث العلمي وخاصة في مجال الكيمياء الكهربائية وتفاعلاتها، وكان استخدامها متعدد المجالات[44-46] مثل:

- البحث عن المواد المقاومة للصدأ (التآكل يكون نتيجة لسلسلة من التفاعلات الكهربائية والكيميائية)؛
- إنتاج انواع جديدة من البطاريات التي يمكنها تخزين كميات كبيرة من الطاقة؛
- من أهم التطبيقات الفولطمترية هي التحليل الكمي لآثار المعادن مثل الذهب من أكسدة وإرجاع هذه المواد الكيميائية؛
- استخدمت مؤخرا في تقدير فعالية المواد المضادة للأكسدة باستعمال تقنية الفولطمتري الحلقي.

3.2. تقدير الفعالية المضادة للأكسدة

يمكن تعيين القدرة المضادة للأكسدة بعدة تقنيات تحليلية كلاسيكية مثل التحليل الطيفي أو اللوني، الكروماتوغرافي، مطيافية الكتلة، الأشعة تحت الحمراء، طريقة الرنين بارا المغناطيسي الالكتروني. أو بطرق حديثة كالتحليل الكهربائي مثل طرق القياس البولاروغرافية، الفولطمترية (الفولطمتري النبضي التفاضلي، الفولطمتري الحلقي، الفولطمتري الترددي)، الأمبيرومترية[47-50].

نتطرق إلى مفهوم وشرح مبادئ الطريقة المستعملة في هذه الدراسة ألا وهي الطريقة الكهروكيميائية باستعمال الفولطمتري الحلقي.

1.3.2. الطريقة الكهروكيميائية باستعمال الفولطمتري الحلقي

الطريقة الكهروكيميائية هي انسب الطرق التحليلية لتقدير الفعالية المضادة للأكسدة لما تتمتع به من ايجابيات و المتمثلة في: حساسيتها، قلة تكلفتها، سرعتها و الكم الهائل من المعلومات المفيدة التي توفره، حيث كانت الخصائص الكهروكيميائية هي العوامل الأساسية التي تم توظيفها لتقدير القدرة الإرجاعية أو الفعالية المضادة للأكسدة، لكون كمون الأكسدة الكهربائي له علاقة بمفهوم القدرة الإرجاعية[51].

ولأنها بسيطة و تفاعلاتها تتم من خلال آلية مماثلة لما يحدث في خلايا جسم الإنسان والكائنات الحية الأخرى، ستكون الطرق الكهروكيميائية البديل الأفضل للطرق التقليدية لتقدير الفعالية المضادة للأكسدة[52].

تتميز طريقة التحليل الفولطمتري الحلقي عن الطرق البولاروغرافية الأخرى بأن قياس منحنيات التيار- جهد تتم على قطب صلب ساكن مثل البلاتين ويظهر المنحنى الفولطمتري الكامل على هيئة قمم مهبطية ومصعدية متعاكسة تقريبا والتي تمثل عمليتي الإرجاع والأكسدة على التوالي، ويتم ذلك بسرعات تسجيل مختلفة وقد يستغرق تسجيل المخطط ثانيتين أو أقل.

حديثا قام كوروتكوفا وزملاؤه بتطوير طريقة فولطمترية جديدة لتحديد فعالية مضادات الأكسدة[53-56]، هذه الطريقة مبنية على حركية التفاعل بين الأكسجين النشط (O_2•-) و المواد المضادة للأكسدة، التقنية الفولطمترية استخدمت لإنتاج الأكسجين النشط (O_2•-) و ذلك بإرجاع الأكسجين في أوساط غير مبرتنة (aprotique) حيث يتميز الأكسجين النشط (O_2•-) بأنه طويل العمر في هذه الأوساط [57]، في نفس التقنية يمكن قياس الانخفاض في مستوى الجذور الحرة (O_2•-) مباشرة من قيمة التيار المصعدي الذي يتناقص عند أكسدة هذه الجذور بواسطة تراكيز متزايدة للمواد المضادة للأكسدة محل الدراسة [58].

2.3.2. الجذور الحرة ومضادات الأكسدة

يزداد يوم بعد يوم اهتمام العديد من الباحثين بدور الجذور الحرة (Les radicaux libres) في الآليات الجزيئية للعديد من الأمراض، كونها تتولد بشكل طبيعي في جسم الإنسان ويزداد تشكلها بفعل عدة عوامل داخلية وخارجية، وبموازاة ذلك يتركز الاهتمام على دراسة مضادات الأكسدة (antioxydant) داخلية وخارجية المنشأ لأنها النظام الذي يحمي العضوية من أضرار الجذور الحرة[59,60].

1.2.3.2. الجـــذور الحـرة

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، وخلال تفاعلها مع ذرات أخرى تحتوي على إلكترونات ناقصة، يتم إنتاج جذور حرة أخرى جديدة، وهكذا تبدأ سلسلة من التفاعلات. ولكن ليست جميعها ضارة بل هي ضرورية لأجل الحياة[61].

توجد الجذور الحرة داخل جسم الإنسان أو الحيوانات الثدية في شكل أنواع أكسيجينية فعالة (ROS) نشطة، نتروجينية (RNS)، أو كلورين (RCS) ومن أهمها: أنيون السوبرأكسيد ($O_2^{\bullet-}$) وجذور الهيدروكسيل ($O^{\bullet}$)، بيرهيدروكسيل ($OH_2^{\bullet-}$)، ($N^{\bullet}$)، ($R^{\bullet}$)، بيروكسيل ($R^{\bullet}$)، ($OCl^{\bullet}$)، بيروكسيل الليبيد ($L^{\bullet}$)،

كما يمكن أن تتحول الجذور الحرة للأكسجين والنتروجين إلى متفاعلات خطيرة جدا على صحة الإنسان، مثل فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، أحادي الأكسجين ($^1O_2$)، **الأزون** (O_3)، **حمض النتروز** (HNO_2)، حمض الهيبوكلوريد (HOCl)، بيروكسيد الليبيد (LOOH) [62- 65].

تنتج الجذور الحرة في الجسم الحي من مصادر داخلية وخارجية وتزيد في حالات المرض والإرهاق النفسي والجسدي وبتقدم العمر شيئا فشيئا، فمن المصادر الداخلية لتوليد الجذور الحرة عملية التنفس وتوليد الطاقة، كذلك فإن العديد من خلايا الجسم المناعية تنتج جذورا حرة لقتل البكتيريا الغازية، وما دامت هذه العملية تحت السيطرة فلا مشاكل تذكر في حين عندما تكون هذه العمليات خارج السيطرة كما يحدث في بعض أمراض المناعة الذاتية التي تنتج بعض الجذور الحرة التي تسبب الأذى لخلايا الجسم، كما تنتج هذه الجذور داخل الجسم كنتيجة لعمل أنزيمات الجسم والتفاعلات الكيميائية[66]. ومن المصادر الخارجية لتوليد الجذور الحرة، الأشعة المؤينة والتدخين وأشعة x والمواد الكيميائية كالمبيدات والأشعة فوق البنفسجية والهواء الملوث (أوزون، دخان) والتوكسينات وبعض الأدوية والقلي المفرط للأطعمة والجهد الفيزيائي والأغذية المبالغ بتتبيلها[67].

ومع هذا لا نستطيع إيقاف تكون الجذور الحرة، لأنها جزء من عملياتنا الأيضية وحياتنا اليومية في هذا **العالم الصناعي**.

2.2.3.2. مضادات الأكسدة

1.2.2.3.2. تعريف مضادات الأكسدة

تعرف مضادات الأكسدة بأنها تلك المواد التي لها القدرة على تثبيط المواد المؤكسدة فهي تعمل على منع تكوين أو تأثير أصناف الأكسجين والنتروجين الفعال الناشئين داخل الجسم ويؤديان إلى أضرار في الجزيئات الحيوية للخلية يتم ذلك بإضافة كم هائل من الإلكترونات إلى داخل الأوعية الدموية مما يحقق التوازن لذرات الأكسجين التي تحمل عناصر حرة وأيضا والأهم أنه يعيد الخلية مسلوبة الإلكترون إلى توازنها وطبيعتها[68-70].

تسهم مضادات الأكسدة في التخفيف أو الوقاية من ما يفوق المائة مرض من الأمراض التي تصيب **الإنسان** كتصلب الشرايين والتهاب المفاصل والأضرار الناشئة عن إعادة التروية للنسج وضرر الجملة العصبية المركزية والتهاب المعدة والسرطان[67].

2.2.2.3.2. تصنيف مضادات الأكسدة

يوجد العديد من التصنيفات التي يمكن أن تندرج ضمنها مضادات التأكسد، فقد صنفت حسب مصدرها **إلى**طبيعية ومصنعة، وتبعا للمنشأ إلى داخلية وخارجية.

أ. تصنيف مضادات الأكسدة من حيث المصدر

- **مضادات الأكسدة المصنعة**

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 الاستعمال في الصناعة الغذائية، لأنها فعالة وقليلة التكلفة بالمقارنة مع مضادات الأكسدة الطبيعية [71] وغير السامة، و لكن لها أضرار جانبية على المدى البعيد لذلك تم التخلي عن اغلبها في دول الاتحاد الأوروبي مؤخرا [72].

- **مضادات الأكسدة الطبيعية**

عند الحالة الفسيولوجية العادية فإن تركيز الجذور الحرة مثل $^{\bullet\bullet}O_2$، $HOO^{\bullet}$، $HO^{\bullet}$، يكون مراقب من طرف الخلايا التي تستعمل العديد من الاستراتيجيات المضادة للأكسدة [73]، و تستهلك طاقة كبيرة من أجل مراقبة مستوى تفاعلات الأكسجين، باستعمال وسائل دفاع طبيعية ذاتية داخلية مثل إنزيمات (*Peroxydases, catalases, superoxyde dismutases*) وعوامل مضادة للأكسدة والتي تستخرج من الغذاء (مضادات خارجية) كالفيتامين C (*Acide ascorbique*) الفيتامين Q (*ubiquinone*) وحمض اليوريك (*Acide urique*) والجزريات التي تستخلص من الغذاء، فتشكل هذه المركبات فخ للجذور الحرة وتقتنص الإلكترونات الحرة و تحولها إلى مركبات ثابتة[74]، و مما سبق يمكن أن نعرف مضادات الأكسدة بأنها مواد داخلية المصدر أو خارجية تستطيع أن تعدل أو تصلح الإتلاف الذي سببته الجذور الحرة.

ب. تصنيف مضادات الأكسدة تبعا للمنشأ

تصنف مضادات الأكسدة إلى داخلية المنشأ: حيث توجد في جسم الإنسان وضمن النظام الاستقلابي الخلوي كالأنزيمات مثل فوق أكسيد ديمسموتاز (Superoxide dismutase)، الكاتالاز (Catalase)، والغلوتاتيون بيروكسيداز (Glutathione Peroxidase). ومضادات أكسدة خارجية المنشأ: تدخل إلى جسم الإنسان مع الطعام ومنها ألفا التوكوفيرول (α-Tocopherol)، البيتاكاروتين (β-carotène)، حمض الأسكوربيك (Acide ascorbique) ومتعددات فينولات (Polyphenole) وغيرها[66].

3.2.2.3.2. تأثير المواد المضادة للأكسدة على صحة الإنسان[75]

تعد مضافات الاكسدة الصناعية أقل خطورة مقارنة مع منتجات تأكسد المواد الدسمة دون إضافة مضادات الأكسدة، ولكن لها تأثير جانبي على صحة الإنسان عند استعمالها. ومؤخرا زاد على استخدام مضادات الأكسدة الطبيعية بالرغم من أنها لم تدرس جيدا كما درست مضادات الأكسدة الصناعية (وبشكل

خاص BHT، BHA وTBHQ) وذلك بسبب التساؤلات العديدة حول الأضرار التي تسببها، لذلك يفضل استخدام مضادات الأكسدة الطبيعية بقليل من الحذر، ويجب مراعاة عدة نقاط أخرى بالإضافة لسميته وتأثيره على الصحة:

- كمية مضادات الأكسدة الطبيعية المضافة؛
- عدم تأثيرها في الرائحة والطعم؛
- كلفة اقتصادية منخفضة؛
- عدم تفاعلها بشكل غير مرغوب مع المواد الغذائية الموجودة في المنتج.

دراسة عملية

الفصل الثالث

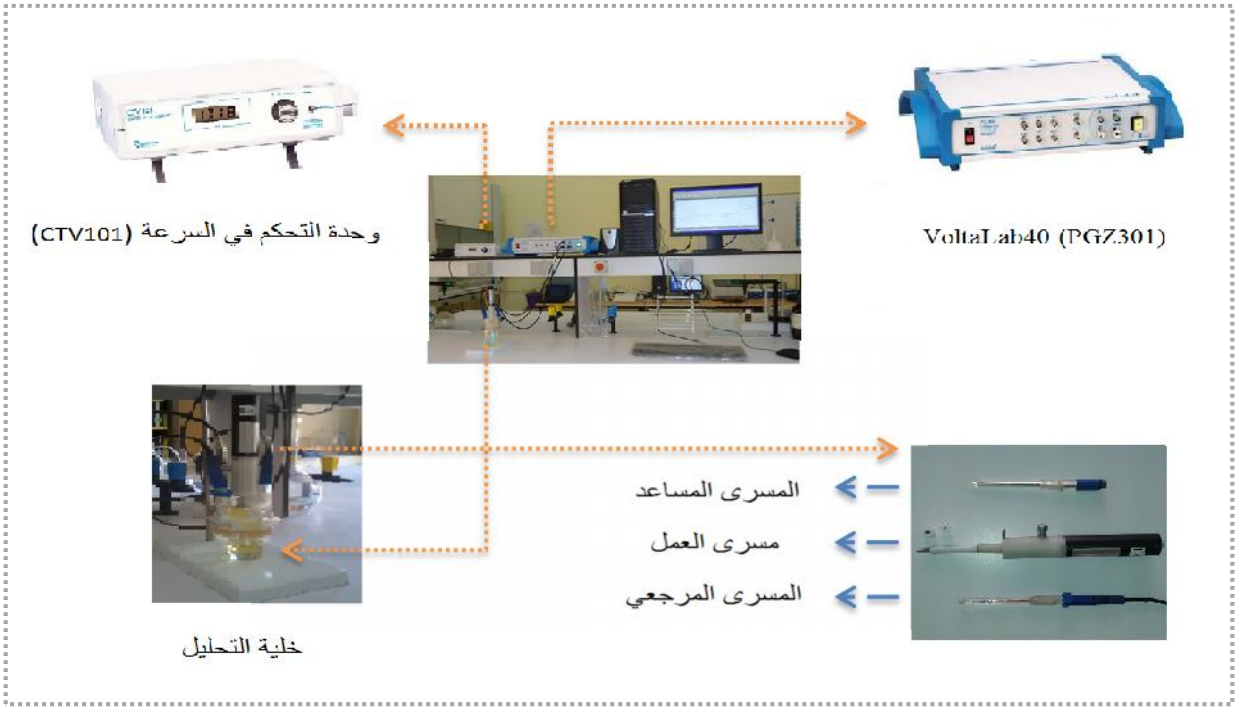
تحرير خصائص الهيدرازيدات الفيروسينية باستعمال طرق كهروكيميائية

3. تحديد خصائص الهيدرازيدات الفيروسينية باستعمال طرق كهروكيميائية

1.3. دراسة السلوك الكهروكيميائي للهيدرازيدات الفيروسينية المدروسة

تمت دراسة السلوك الكهروكيميائي للهيدرازيدات الفيروسينية المدروسة بواسطة جهاز PGZ301 VoltaLab40، المتصل بخلية زجاجية (V=25ml)، غطاؤها يحتوي على خمس فتحات، ثلاثة منها تسمح بدخول المساري والمتمثلة في مسرى العمل الذي تتم عليه تفاعلات الاكسدة والارجاع، المسرى المرجعي (ECS) والمسرى المساعد وهو عبارة عن سلك من البلاتين قطره 0,5**سم** وله وظيفة وحيدة هي إغلاق الدارة، 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 الفولطمتري الحلقي والتقنية الفولطمترية الهيدروديناميكية (المسرى الدوار).

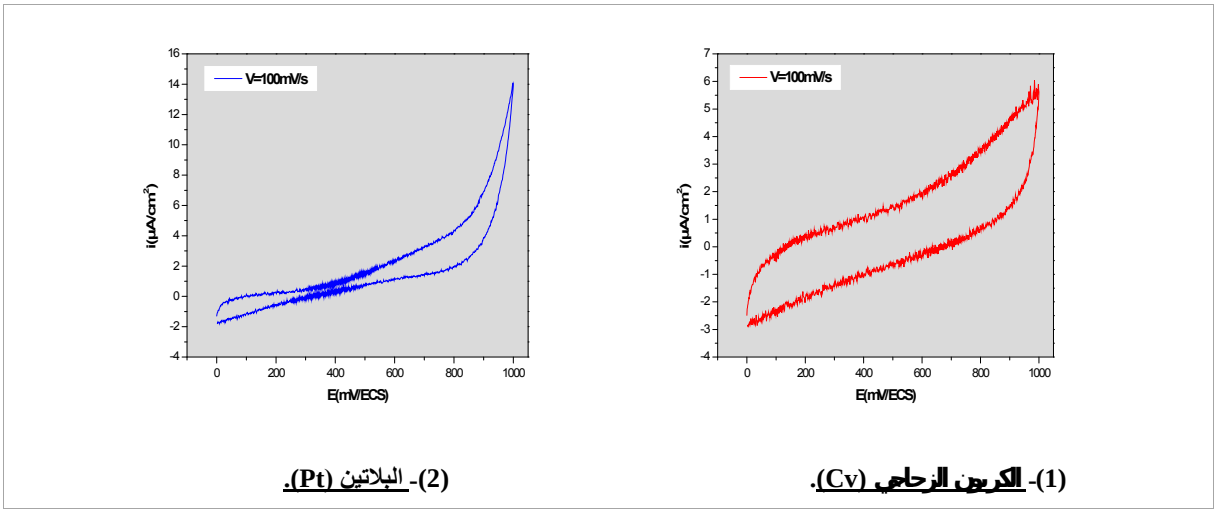
جرت هذه **الدراسة في وسط مائي**، والمتمثل في الايثانول (C_2H_5OH) كمذيب وفي وجود حمض الكبريت (H_2SO_4) بتركيز 10^{-1} M كمادة كهروليتية للحصول على وسط ناقل. حيث تمنع هذه المادة أكسدة شواردها السالبة وإرجاع شواردها **الموجبة في المجال المدروس**.



الشكل 1.3. المكونات الأساسية لجهاز VoltaLab40 PGZ301.

1.1.3. دراسة السلوك الكهروكيميائي للكهروليت المساعد مع المذيب

قبل بداية الدراسة الكهروكيميائية للمركبات المدروسة، قمنا بدراسة السلوك الكهروكيميائي للكهروليت المساعد مع المذيب (20 مل من محلول الايثانول + 5 مل من محلول حمض الكبريت H_2SO_4 (10^{-1} M))، للتأكد من عدم نشاطيته، حيث حدد مجال الدراسة من 0 **إلى** 1000 mV/ECS **وبسرعة مسح تساوي** 100 mV/s. والشكل التالي يوضح المنحنى الفولطمتري الحلقي للكهروليت المساعد مع المذيب **وذلك** على مسرى العمل الثابت (الكربون الزجاجي، البلاتين).



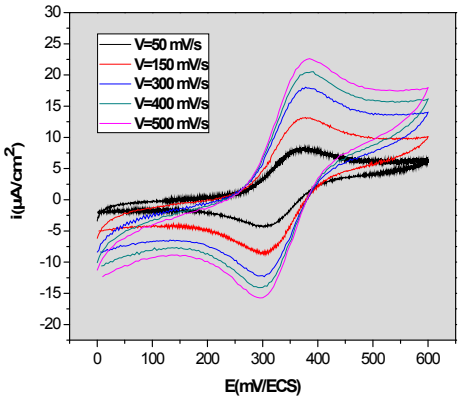
(1)- **الكربون الزجاجي (Cv).** (2)- **البلاتين (Pt).**

الشكل 2.3. المنحنى الفولطمتري الحلقي للكهروليت المساعد مع المذيب **المسجل من** 0 **إلى** 1000 mV/ECS **وعند** سرعة مسح 100 mV/s **على مسرى العمل الثابت** (1) **الكربون الزجاجي**، (2) البلاتين.

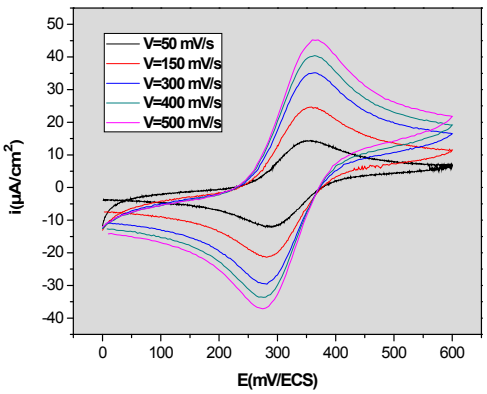
2.1.3. دراسة السلوك الكهروكيميائي لمركب الفيروسان

1.2.1.3. الدراسة على مسرى العمل الثابت (الكربون الزجاجي، البلاتين)

تم الحصول على المنحنيات الفولطمترية الحلقية لمركب الفيروسان عن طريق فرض كمون مطبق بين **مسرى العمل الثابت** (Cv، Pt) **والمسرى المرجعي** (ECS)، يتراوح من 0 **إلى** 600 mV/ECS **وعند سرعات مسح مختلفة** (50 mV/s، 150، 300، 400، 500) بتركيز M 2.10^{-3}، **وبصورة** حلقية بدءا من اتجاه الأكسدة كما هو موضح بالشكل 3.3:



(2)- البلاتين (Pt).

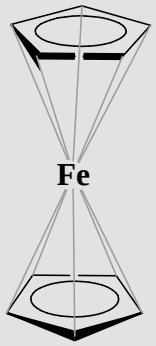


(1)- الكربون الزجاجي (Cv).

الشكل 3.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية لمركب الفيروسان المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

تم تلخيص المعطيات الكهروكيميائية لمركب الفيروسان، المحسوبة انطلاقا من المنحنيات الفولطمترية الحلقية على مسرى العمل الثابت (الكربون الزجاجي، البلاتين) وعند سرعات مسح مختلفة في الجدول 1.3:

الجدول 1.3. المعطيات الكهروكيميائية لمركب الفيروسان على مسرى العمل الثابت (Pt ،Cv) وعندسرعات مسح مختلفة.

المركب	نوع المسرى	V (mV/s)	i_{pa} (µA/cm²)	i_{pc} (µA/cm²)	$\left\|\frac{i_p}{i_p}\right\|$	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (mV)
	CV	50	12,83	-13,86	0,92	357,5	289,5	68,5	323,5
		150	22,93	-22,53	1,01	354	285	69	319,5
		300	32,08	-32,63	0,98	357	279	78	318
		400	37,57	-36,93	1,01	360	276	84	318
		500	42,37	-42,13	1,01	365	275	90	320
	Pt	50	6,19	-6,96	0,88	375,5	307	68,5	341,2
		150	11,15	-11,13	1,00	372	304,5	67,5	338,2
		300	15,22	-15,01	1,01	375	303	72	339
		400	17,33	-16,85	1,02	380	300	80	340
		500	19,16	-19,12	1,00	380	295	85	337,5

من خلال النتائج المدرجة في الجدول 1.3 نلاحظ أن:

1. قيم النسبة $\left|\frac{i_p}{i_p}\right|$ قريبة من أو تساوي الواحد، ومنه يمكن استنتاج أن الزوج المدروس فيروسان/فيروسينيوم يمثل نظام سريع، عكوس و أحادي الالكترون.

2. قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الاكسدة **والارجاع** (ΔE_p) لمركب الفيروسان محصورة ما بين القيمتين 67,5 mV **و** 90 mV.

لدينا حسب علاقة نرنست: $E_{(Ox/Red)} = E^{\circ}_{(O/R)} + \frac{0,0}{n}\log\left(\frac{[O]}{[R]}\right)$ ..... (1.3)

$\Delta E = \frac{0,0}{n}$; ..... (2.3)

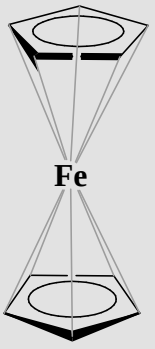
طبيعة التحول أحادي الالكترون (n = 1) **إذا:** $\Delta E = 0,059\ V = 59mV$ ..... (3.3)

إن ارتفاع قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الاكسدة والارجاع لمركب الفيروسان مقارنة مع القيمة المثالية (59 mV) **لنظام أحادي الالكترون** قد يرجع إلى:

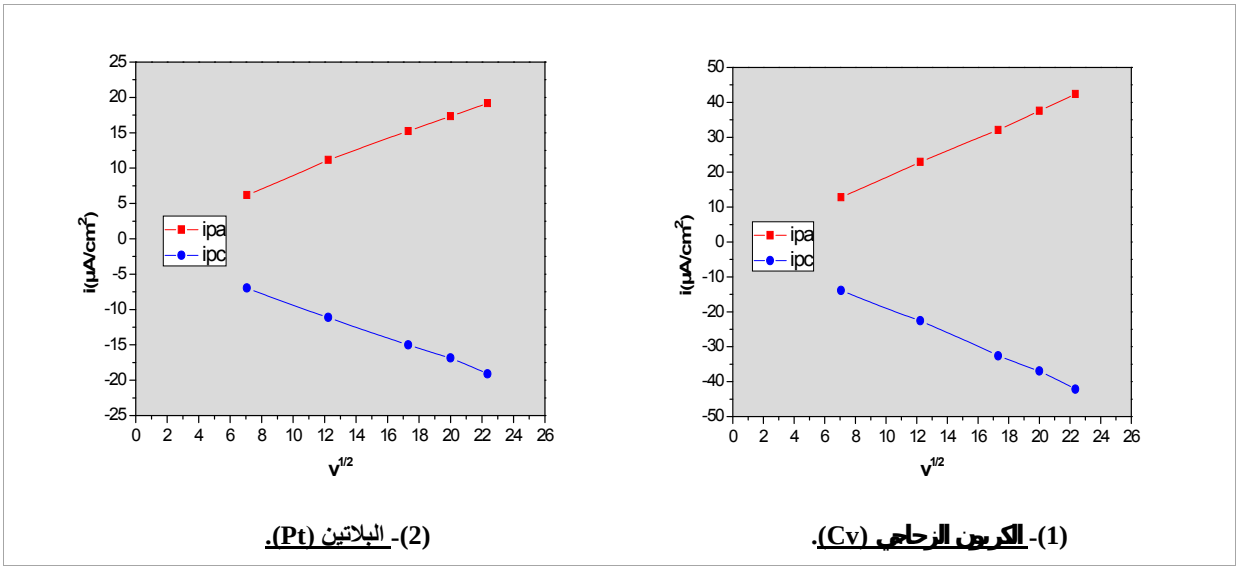
- المقاومة غير المستقرة (غير المتوازنة) للمحلول.
- حركة انتقال الإلكترونات بطيئة.

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 2.3:

الجدول 2.3. تغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح لمركب الفيروسان.

المركب	نوع المسرى	V (mV/s)	$\sqrt{V}$	i_{pa} ($\mu A/cm^2$)	i_{pc} ($\mu A/cm^2$)
 Fe	CV	**50**	7,07	12,83	-13,86
		150	12,24	22,93	-22,53
		300	17,32	32,08	-32,63
		400	20,00	37,57	-36,93
		500	22,36	42,37	-42,13
	Pt	**50**	7,07	6,19	-6,96
		150	12,24	11,15	-11,13
		300	17,32	15,22	-15,01
		400	20,00	17,33	-16,85
		500	22,36	19,16	-19,12

انطلاقا من النتائج المدونة في الجدول 2.3 قمنا برسم المنحنى البياني للدالة $i_p = f\ (V^{1/2})$ كما هو موضح بالشكل 4.3:



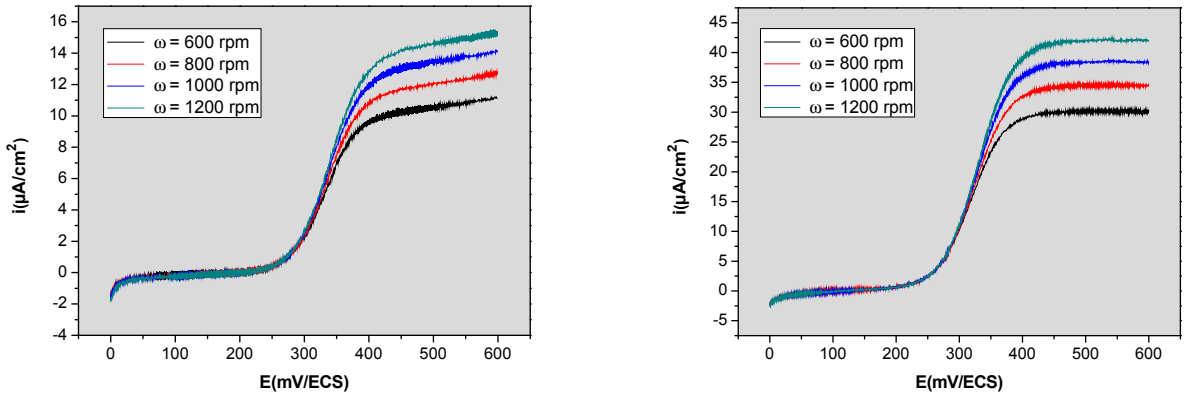
(1)- الكربون الزجاجي (Cv). (2)- البلاتين (Pt).

الشكل 4.3. التمثيل البياني للدالة $i_p = f\ (V^{1/2})$ لمركب الفيروسان على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

نلاحظ من خلال الشكل4.3 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.

2.2.1.3. الدراسة على مسرى العمل الدوار (الكربون الزجاجي، البلاتين)

تم الحصول على منحنيات الأكسدة لمركب الفيروسان عن طريق فرض كمون مطبق بين مسرى العمل الدوار (Cv ،Pt) والمسرى المرجعي (ECS)، يتراوح من 0 إلى 600 mV/ECS عند سرعات دوران مختلفة (600 rpm، 800، 1000، 1200) وسرعة مسح 50 mV/s على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين، وقد أجريت التجربة في وسط مائي، والمتمثل في الايثانول (C_2H_5OH) كمذيب وفي وجود حمض الكبريت (H_2SO_4) بتركيز 10^{-1} M كمادة كهروليتية للحصول على وسط ناقل.



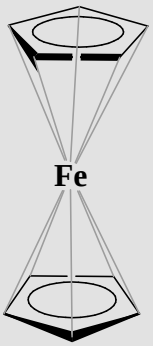
(1)- الكربون الزجاجي (Cv).

(2)- البلاتين (Pt).

الشكل 5.3. منحنيات الأكسدة لمركب الفيروسان المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS وعندسرعات دوران مختلفة (600 rpm، 800، 1000، 1200) وسرعة مسح 50mV/s على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

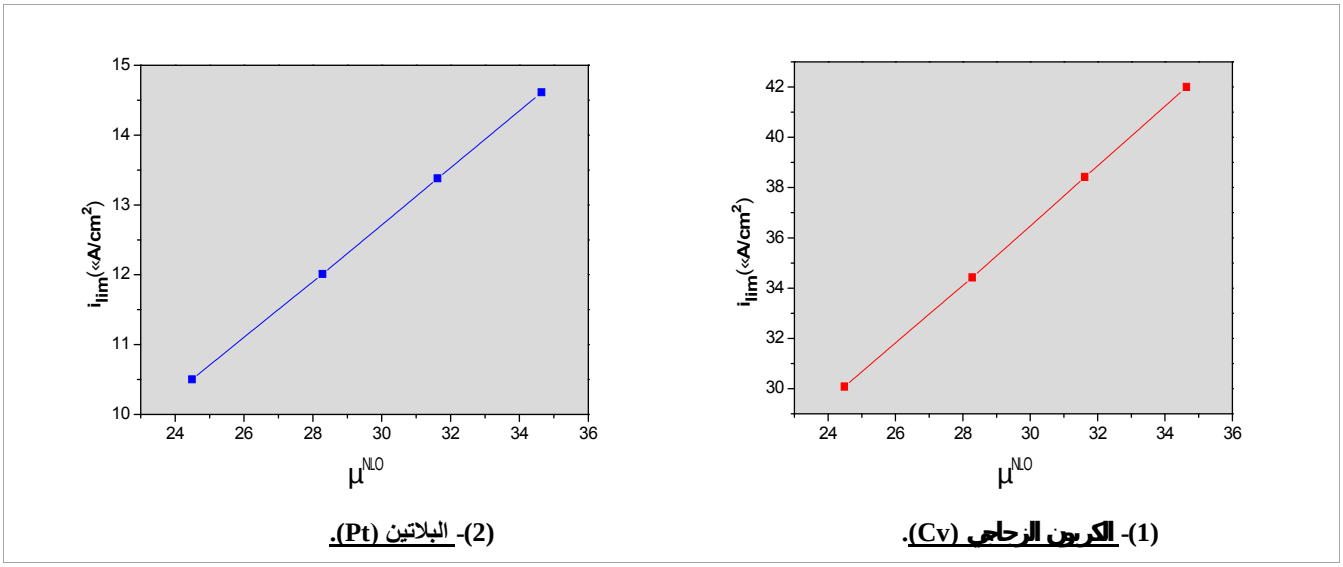
تم تلخيص المعطيات الكهروكيميائية لمركب الفيروسان، المحسوبة انطلاقا من منحنيات الأكسدة لمركب الفيروسان المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS على مسرى العمل الدوار (الكربون الزجاجي، البلاتين) وعندسرعات دوران مختلفة (600 rpm، 800، 1000، 1200) في الجدول 3.3:

الجدول 3.3. المعطيات الكهروكيميائية لمركب الفيروسان على مسرى العمل الدوار (Cv، Pt) وعندسرعات دوران مختلفة.

المركب	نوع المسرى	ω (tr/min)	$\sqrt{\omega}$	i_{lim} (µA/cm²)	$i_{lim/2}$ (µA/cm²)	$E_{1/2}$ (mV)
 Fe	CV	**600**	24,49	30,08	15,04	313,7
		800	28,28	34,42	17,21	318,9
		1000	31,62	38,42	19,21	320,8
		1200	34,64	42,00	21,00	324,2
	Pt	**600**	24,49	10,50	5,25	356,4
		800	28,28	12,01	6,00	359,1
		1000	31,62	13,38	6,69	362,6
		1200	34,64	14,61	7,30	361,6

من خلال النتائج المدرجة في الجدول 3.3 نلاحظ أن الزيادة في سرعة الدوران توافقه زيادة في قيم التيار الحدي للانتشار i_{lim} على مستوى المسريين، حيث أن قيم التيار الحدي للانتشار i_{lim} **على مستوى** مسرى الكربون الزجاجي أكبر منها على مسرى البلاتين.

انطلاقا من النتائج المدونة في الجدول 3.3 **قمنا برسم المنحنى للدالة** $i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ كما **هو موضح بالشكل** 6.3:



(1)- **الكربون الزجاجي (Cv).** (2)- **البلاتين (Pt).**

الشكل 6.3. التمثيل البياني للدالة $i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ لمركب الفيروسان **على مسرى العمل الدوار** (1) **الكربون الزجاجي**، (2) البلاتين.

نلاحظ من خلال الشكل 6.3 أن:

1. التيار الحدي للانتشار يتطور بطريقة خطية مع الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل، مما يؤكد على سرعة النظام.

3.2.1.3. حساب معاملي الانتشار

يتم حساب معامل الانتشار للمركبات المدروسة باستخدام علاقة ليفيش (Levich):

$$i_{lim} = 0{,}62.n.F.C.D^{2/3}.\omega^{1/2}.\gamma^{-1/6}\ ; \quad (4.3)\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$Pent = 0{,}62.n.F.D^{2/3}.\gamma^{-1/6}.C\ ; \quad (5.3)\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$n=1;\quad D= (pent)^{3/2}/(0{,}62.F)^{3/2}.\gamma^{-1/4}.C^{3/2}. \quad (6.3)\ldots\ldots\ldots\ldots$$

i_{lim}: التيار الحدي للانتشار، n: **عدد الالكترونات المتبادلة**، D: **معامل الانتشار** (cm^2/s)، F: **ثابت فاراداي**، C: التركيز (mol/cm^3)، ω: **سرعة دوران المسرى** (rad/s)، γ: اللزوجة الحركية (cm^2/s).

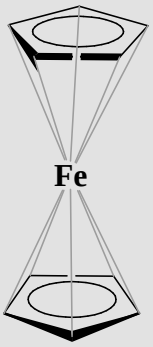
ملاحظة

بناء على الدراسة التي أجريت من قبل أحمودة. ك[76]، والتي تم فيها حساب معاملات الانتشار **للمركبات المدروسة في وسط مائي** بنسب مختلفة باستعمال تقنية فولطمتري المسرى الدوار وباستخدام علاقة ليفيش. أظهرت هذه الدراسة أن اللزوجة الحركية للوسط ليس لها أثر معتبر على معاملات الانتشار وهذا راجع للتغيرات البسيطة للزوجة الحركية من وسط إلى وسط بسبب تقارب صفات الإيثانول والماء. وبالتالي **فقد اعتمدنا في دراستنا** هذه لحساب معامل الانتشار على اللزوجة الحركية للإيثانول ($1.51\times 10^{-6}\ m^2/s$).

- يمكن حساب سمك طبقة الانتشار للمركبات المدروسة حسب العلاقة التالية:

$$\delta = 0.645 D_0^{\frac{1}{3}}\ \gamma^{\frac{1}{2}}\omega^{-\frac{1}{2}} \qquad (7.3)\ldots\ldots\ldots\ldots$$

الجدول 4.3. معطيات الانتشار المحسوبة بالاعتماد على معادلة ليفيش (Levich) لمركب الفيروسان.

δ (nm)	D (cm^2/s)	i_{lim} ($\mu A/cm^2$)	ω (tr/min)	نوع المسرى	المركب
419,81	$6,27\times10^{-8}$	30,08	**600**	**CV**	
361,84	$6,18\times10^{-8}$	34,42	**800**		
323,29	$6,16\times10^{-8}$	38,42	**1000**		
294,81	$6,14\times10^{-8}$	42,00	**1200**		
249,15	$1,29\times10^{-8}$	10,50	**600**	**Pt**	
214,66	$1,27\times10^{-8}$	12,01	**800**		
191,99	$1,27\times10^{-8}$	13,38	**1000**		
174,81	$1,26\times10^{-8}$	14,61	**1200**		

أظهرت النتائج المدونة في الجدول 4.3 **أن**:

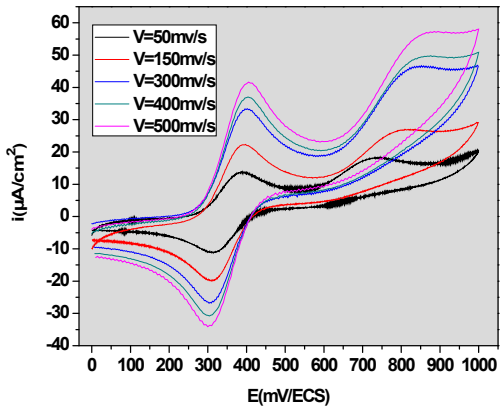
1. قيم معاملات الانتشار المتحصل عليها على مسرى الكربون الزجاجي هي أكبر من تلك المتحصل عليها على مسرى البلاتين، بينما على نفس المسرى تكون القيم متساوية تقريبا، وبالتالي يمكن استنتاج أن المواد المستخدمة في مسرى العمل وسطحه لها تأثير على معاملات الانتشار.

2. قيم سمك طبقة الانتشار (δ) المتحصل عليها **تتناقص بتزايد** سرعة الدوران (ω) **في المحلول**.

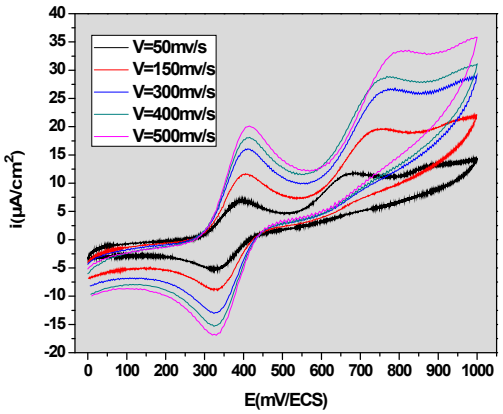
3.1.3. دراسة السلوك الكهروكيميائي للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد

1.3.1.3. الدراسة على مسرى العمل الثابت (الكربون الزجاجي، البلاتين)

تم الحصول على المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد عن طريق فرض كمون مطبق بين مسرى العمل الثابت (Cv ،Pt) والمسرى المرجعي (ECS)، يتراوح من 0 إلى 1000 mV/ECS وعند سرعات مسح مختلفة (50 mV/s، 150، 300، 400، 500) بتركيز 2.10^{-3} M، وبصورة حلقية بدءا من اتجاه الأكسدة كما هو موضح بالشكل 7.3:



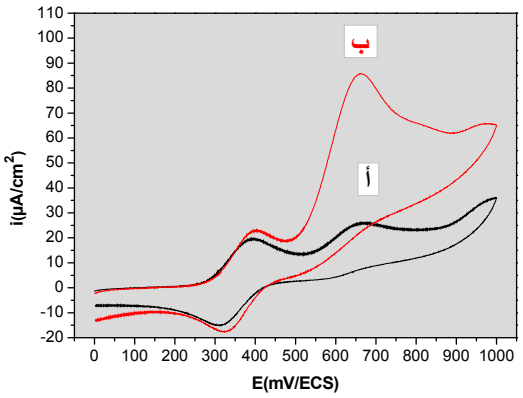
(2)- البلاتين (Pt).



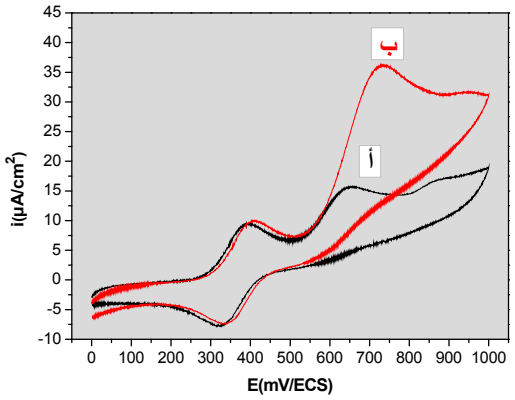
(1)- الكربون الزجاجي (Cv).

الشكل 7.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 1000 mV/ECS وعند سرعات مسح مختلفة (50 mV/s، 150، 300، 400، 500) على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

من خلال المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد الموضحة في الشكل 7.3، نلاحظ ظهور نتوءين في مجال الأكسدة أحدهما ينسب إلى أكسدة الزوج فيروسينيوم/فيروسان والثاني يمكن أن ينسب لأكسدة وظيفة الهيدرازيد، ولإثبات ذلك قمنا بإضافة كمية من المتفاعل N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد للمحلول المحضر مسبقا، وقمنا برسم المنحنيات الفولطمترية الحلقية له عند سرعة مسح 100 mV/s المسجل من 0 إلى 1000 mV/ECS قبل وبعد الإضافة (الشكل 8.3).



(1)- الكربون الزجاجي (Cv).

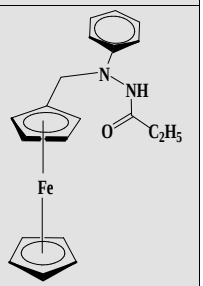


(2)- البلاتين (Pt).

الشكل 8.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 1000 mV/ECS عندسرعة مسح 100 mV/s، قبل وبعد إضافة المتفاعل N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

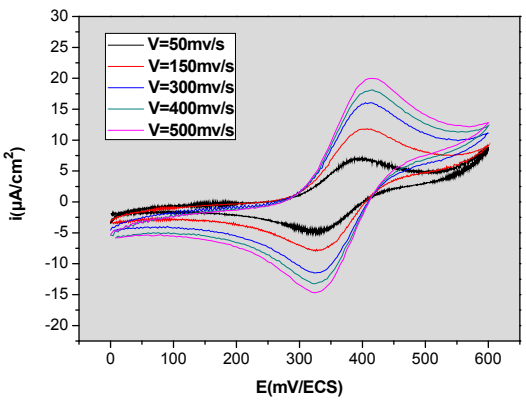
تم إدراج قيم i_{pa} و E_{pa} وهي على التوالي شدة التيار والكمون المصعدي للنتوء الثاني قبل وبعد إضافة المتفاعل N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد في الجدول (5.3) استنادا للمنحنيات الفولطمترية الحلقية الموضحة في الشكل (8.3).

الجدول 5.3. قيم شدة التيار والكمون المصعدي للنتوء الثاني للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبينوهيدرازيد، قبل وبعد إضافة المتفاعل N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد.

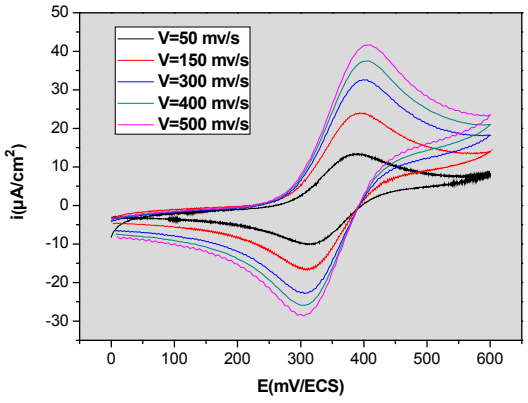
المركب	نوع المسرى	أ-قبل إضافة المتفاعل		ب- بعد إضافة المتفاعل	
		i_{pa} (µA/cm²)	E_{pa} (mV)	i_{pa} (µA/cm²)	E_{pa} (mV)
	Cv	10,59	666	65,01	662
	Pt	8,70	656	26,70	731

انطلاقا من النتائج المدرجة في الجدول أعلاه، نلاحظ أن قيمة التيار المصعدي تزداد بعد إضافة المتفاعل N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد، مما يؤكد على أن النتوء الثاني ينسب لأكسدة وظيفة الهيدرازيد.

يوضح **الشكل** 9.3 المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد المسجلة في مجال محصور بين 0 و 600 mV/ECS **وعند سرعات مسح مختلفة** (50 mV/s، 150، 300، 400، 500) بتركيز 2.10^{-3} M.



(2)- البلاتين (Pt).

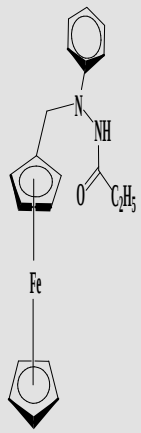


(1)- الكربون الزجاجي (Cv).

الشكل 9.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد المسجلة **من** 0 **إلى** 600 mV/ECS **وعندسرعات مسح مختلفة** (50 mV/s، 150، 300، 400، 500) **على مسرى العمل الثابت** (1) **الكربون الزجاجي**، (2) البلاتين.

تم تلخيص المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد، المحسوبة انطلاقا من المنحنيات الفولطمترية الحلقية على مسرى العمل الثابت (الكربون الزجاجي، البلاتين) **المسجلة من** 0 **إلى** 1000 mV/ECS **وعندسرعات مسح مختلفة، في الجدول** 6.3:

الجدول 6.3 المعطيات الكهروكيميائية **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N- فينيل بروبيونوهيدرازيد **على مسرى** العمل الثابت (Cv، Pt) **وعندسرعات مسح مختلفة**.

المركب	نوع المسرى	V (mV/s)	i_{pa} (μA/cm²)		i_{pc} (μA/cm²)	$\left\|\frac{i_p}{i_p}\right\|$	E_{pa} (mV)		E_{pc} (mV)	ΔEp (mV)	$E_{1/2}$ (mV)
			$i$pa$_2$	$i$pa$_1$			E_{pa2}	E_{pa1}			
	CV	**50**	6.38	12.64	-12.46	1.01	712.5	387	314	73	350.5
		150	7.70	20.88	-20.69	1.00	792	391.5	313.5	78	352.5
		300	18.68	29.26	-29.17	1.00	831	399	309	90	354
		400	22.22	34.02	-34.56	0.98	852	400	304	96	352
		500	27.47	38.69	-38.20	1.01	870	405	305	100	355
	Pt	**50**	6.01	5.74	-5.57	1.03	671	390.5	336.5	54	363.5
		150	7.18	10.58	-9.12	1.16	733.5	403.5	331.5	72	367.5
		300	9.78	14.70	-13.54	1.08	756	408	330	78	369
		400	13.47	16.06	-15.61	1.02	764	412	332	80	372
		500	14.26	18.51	-17.38	1.06	790	415	325	90	370

من خلال النتائج المدرجة في الجدول 6.3 **نلاحظ أن**:

1. قيم النسبة $\left|\frac{i_p}{i_p}\right|$ قريبة من أو تساوي الواحد، ومنه يمكن استنتاج أن المشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبينوهيدرازيد يمثل نظام سريع، عكوس و أحادي الالكترون.

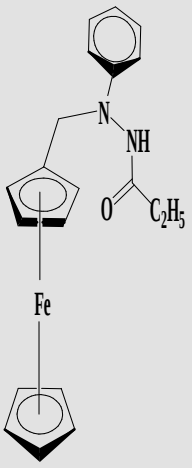
2. قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الاكسدة والارجاع (ΔE_p) **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبينوهيدرازيد محصورة ما بين القيمتين 54 mV **و** 100 mV.

إن ارتفاع قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الاكسدة والارجاع للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبينوهيدرازيد مقارنة مع القيمة المثالية (59 mV) **لنظام أحادي الالكترون** قد يرجع إلى:

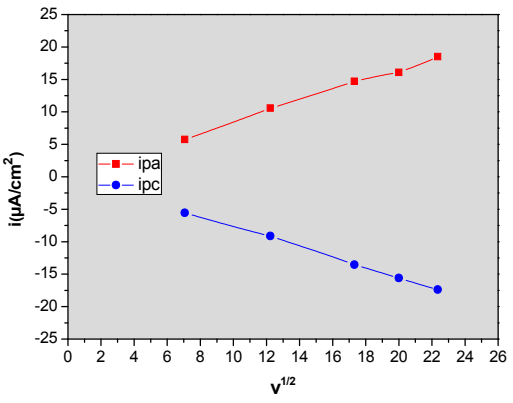
- المقاومة غير المستقرة (غير المتوازنة) للمحلول.
- حركة انتقال الإلكترونات بطيئة.

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 7.3:

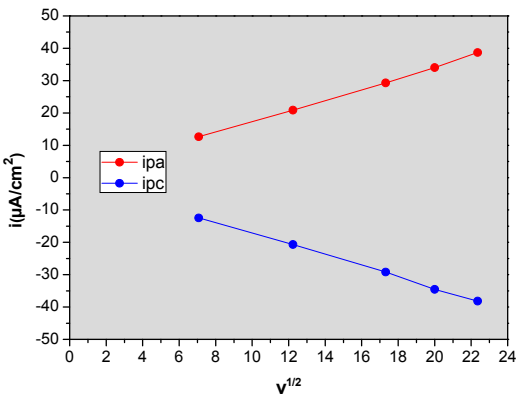
الجدول 7.3. تغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد.

i_{pc} ($\mu A/cm^2$)	i_{pa} ($\mu A/cm^2$)		$\sqrt{v}$	v (mV/s)	نوع المسرى	المركب
	i_{pa2}	i_{pa1}				
-12,46	6,38	12,64	7,07	**50**	**CV**	
-20,69	7,70	20,88	12,24	**150**		
-29,17	18,68	29,26	17,32	**300**		
-34,56	22,22	34,02	20,00	**400**		
-38,20	27,47	38,69	22,36	**500**		
-5,57	6,01	5,74	7,07	**50**	**Pt**	
-9,12	7,18	10,58	12,24	**150**		
-13,54	9,78	14,70	17,32	**300**		
-15,61	13,47	16,06	20,00	**400**		
-17,38	14,26	18,51	22,36	**500**		

انطلاقا من النتائج المدونة في الجدول 7.3 قمنا برسم المنحنى للدالة $i_p = f\ (V^{1/2})$ كما هو موضح بالشكل 10.3:



(2)- البلاتين (Pt).



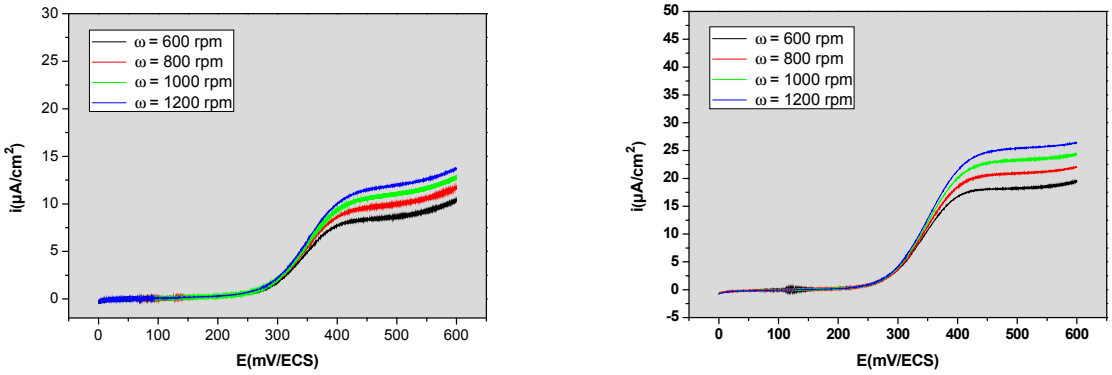
(1)- الكربون الزجاجي (Cv).

الشكل 10.3. التمثيل البياني للدالة $i_p = f\ (V^{1/2})$ **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد **على** مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

نلاحظ من خلال الشكل 10.3 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.

2.3.1.3. الدراسة على مسرى العمل الدوار (الكربون الزجاجي، البلاتين)

تم الحصول على منحنيات الأكسدة للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N- فينيل بروبيونوهيدرازيد عن طريق فرض كمون مطبق بين مسرى العمل الدوار (Cv ،Pt) والمسرى المرجعي (ECS)، يتراوح من 0 إلى 600 mV/ECS عندسرعات دوران مختلفة (600 rpm، 800، 1000، 1200) وسرعة مسح 50mV/s على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين، وقد أجريت التجربة في وسط مائي، والمتمثل في الايثانول (C_2H_5OH) كمذيب وفي وجود حمض الكبريت (H_2SO_4) بتركيز 10^{-1} M كمادة كهروليتية للحصول على وسط ناقل.

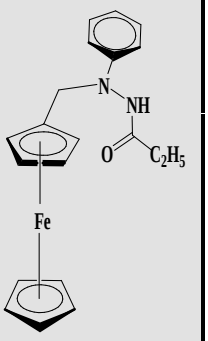


(1)- الكربون الزجاجي (Cv). (2)- البلاتين (Pt).

الشكل 11.3. منحنيات الأكسدة للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS وعندسرعات دوران مختلفة (600 rpm، 800، 1000، 1200) على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

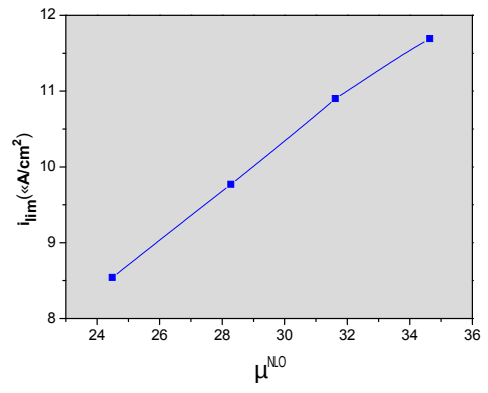
تم تلخيص المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد، المحسوبة انطلاقا من منحنيات الأكسدة على مسرى العمل الدوار (الكربون الزجاجي، البلاتين) وعند سرعات دوران مختلفة (600 rpm، 800، 1000، 1200) في الجدول 8.3:

الجدول 8.3. المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N- فينيل بروبيونوهيدرازيد على مسرى العمل الدوار (Cv، Pt) وعندسرعات دوران مختلفة.

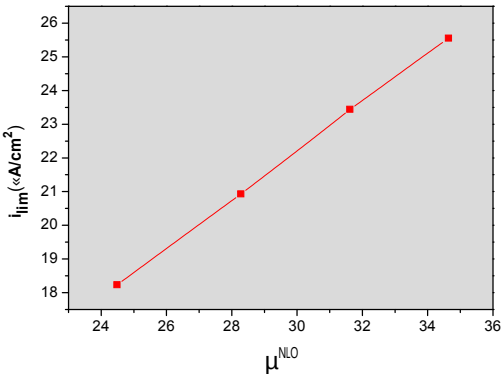
$E_{1/2}$ (mV)	$i_{lim/2}$ ($\mu A/cm^2$)	i_{lim} ($\mu A/cm^2$)	$\sqrt{\omega}$	ω (tr/min)	نوع المسرى	المركب
340,9	9,11	18,23	24,49	**600**	**CV**	
344,9	10,46	20,93	28,28	**800**		
347,9	11,72	23,44	31,62	**1000**		
350,5	12,77	25,55	34,64	**1200**		
340,5	4,27	8,54	24,49	**600**	**Pt**	
343,3	4,88	9,77	28,28	**800**		
346,9	5,45	10,90	31,62	**1000**		
348,6	5,84	11,69	34,64	**1200**		

من خلال النتائج المدرجة في الجدول 8.3 نلاحظ أن الزيادة في سرعة الدوران توافقه زيادة في قيم التيار الحدي للانتشار i_{lim} على مستوى المسريين، حيث أن قيم التيار الحدي للانتشار i_{lim} على مستوى مسرى الكربون الزجاجي أكبر منها على مسرى البلاتين.

انطلاقا من النتائج المدونة في الجدول 8.3 قمنا برسم المنحنى للدالة $i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ كما هو موضح بالشكل 12.3:



(2)- البلاتين (Pt).



(1)- الكربون الزجاجي (Cv).

الشكل 12.3. التمثيل البياني للدالة $i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N- فينيل بروبيونوهيدرازيد على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

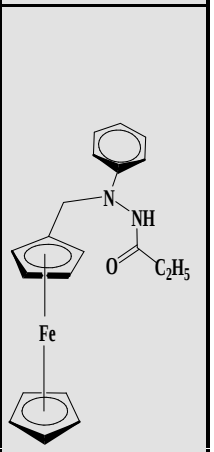
نلاحظ من خلال الشكل 12.3 أن:

1. التيار الحدي للانتشار يتطور بطريقة خطية مع الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل، مما يؤكد على سرعة النظام.

3.3.1.3. حساب معامل الانتشار

نقوم بحساب معامل الانتشار وسمك طبقة الانتشار للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد **باستخدام** نفس العلاقات المطبقة سابقا لمركب الفيروسان.

الجدول 9.3. معطيات الانتشار المحسوبة بالاعتماد على معادلة ليفيش (Levich) **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد.

δ (nm)	D cm^2/s	i_{lim} ($\mu A/cm^2$)	ω (tr/min)	نوع المسرى	المركب
327,34	$2,95 \times 10^{-8}$	18,23	**600**	**CV**	
282,85	$2,93 \times 10^{-8}$	20,93	**800**		
253,64	$2,94 \times 10^{-8}$	23,44	**1000**		
230,42	$2,91 \times 10^{-8}$	25,55	**1200**		
225,22	$0,95 \times 10^{-8}$	8,54	**600**	**Pt**	
193,68	$0,93 \times 10^{-8}$	9,77	**800**		
173,48	$0,93 \times 10^{-8}$	10,90	**1000**		
156,44	$0,90 \times 10^{-8}$	11,69	**1200**		

أظهرت النتائج المدونة في الجدول 9.3 **أن:**

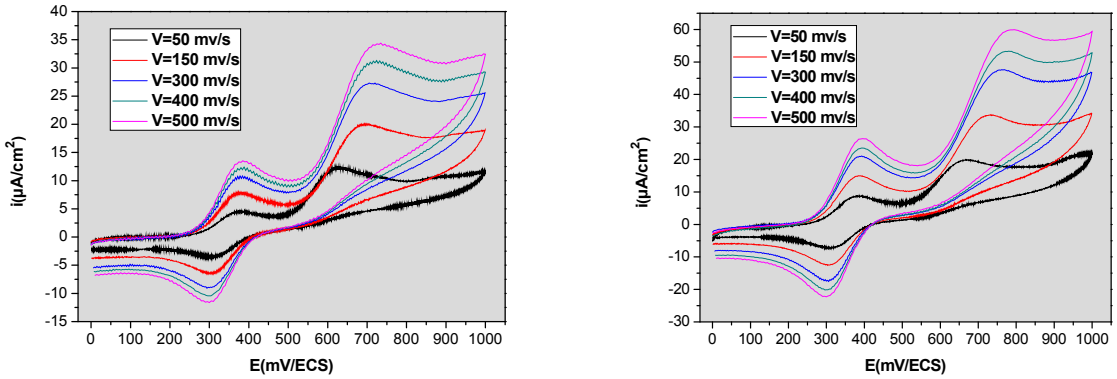
1. قيم معاملات الانتشار المتحصل عليها على مسرى الكربون الزجاجي هي أكبر من تلك المتحصل عليها على مسرى البلاتين، بينما على نفس المسرى تكون القيم متساوية تقريبا، وبالتالي يمكن استنتاج أن المواد المستخدمة في مسرى العمل وسطحه لها تأثير على معاملات الانتشار.

2. قيم سمك طبقة الانتشار (δ) **المتحصل** عليها **تتناقص بتزايد** سرعة الدوران (ω) **في المحلول.**

4.1.3. دراسة السلوك الكهروكيميائي للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد

1.4.1.3. الدراسة على مسرى العمل الثابت (الكربون الزجاجي، البلاتين)

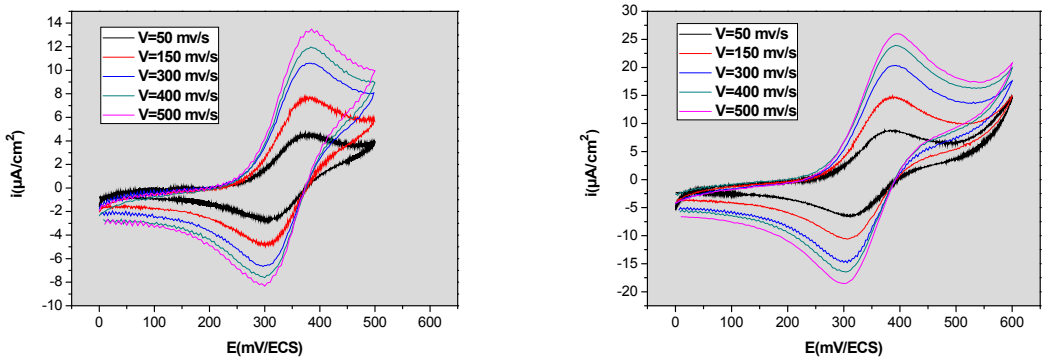
تم الحصول على المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد بتطبيق نفس الشروط التجريبية المطبقة على المشتق الأول.



(1)- الكربون الزجاجي (Cv). (2)- البلاتين (Pt).

الشكل 13.3 المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 1000 mV/ECS على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

يوضح الشكل 14.3 المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد المسجلة في مجال محصور بين 0 و 600 mV/ECS وعند سرعات مسح مختلفة (50 mV/s، 150، 300، 400، 500) بتركيز 2.10^{-3} M.

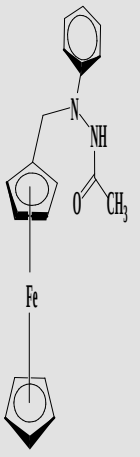


(1)- الكربون الزجاجي (Cv). (2)- البلاتين (Pt).

الشكل 14.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

تم تلخيص المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد، المحسوبة انطلاقا من المنحنيات الفولطمترية الحلقية على مسرى العمل الثابت (الكربون الزجاجي، البلاتين) المسجلة من 0 إلى 1000 mV/ECS وعندسرعات مسح مختلفة في الجدول 10.3:

الجدول 10.3. المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد على مسرى العمل الثابت (Cv، Pt) وعندسرعات مسح مختلفة.

المركب	نوع المسرى	V (mV/s)	i_{pa} ($\mu A/cm^2$)		i_{pc} ($\mu A/cm^2$)	$\left\|\frac{i_p}{i_p}\right\|$	E_{pa} (mV)		E_{pc} (mV)	ΔEp (mV)	$E_{1/2}$ (mV)
			ipa_2	ipa_1			E_{pa2}	E_{pa1}			
	CV	50	13,13	7,23	-6,29	1,14	666,5	389	311,5	77,5	350,2
		150	19,01	13,50	-11,60	1,16	726	385,5	309	76,5	347,2
		300	26,50	18,17	-16,46	1,10	756	390	306	84	348
		400	28,33	20,56	-19,00	1,08	768	392	304	88	348
		500	33,2	23,11	-21,32	1,08	780	395	300	95	347,5
	Pt	50	7,73	3,93	-3,11	1,26	623	376,5	312,5	64	344,5
		150	8,56	6,70	-5,81	1,15	681	375	309	66	342
		300	14,86	9,43	-7,85	1,06	699	378	303	75	340,5
		400	19,77	10,77	-9,13	1,17	720	384	304	84	344
		500	22,82	12,15	-10,34	1,09	730	385	300	85	342,5

من خلال النتائج المدرجة في الجدول 10.3 نلاحظ أن:

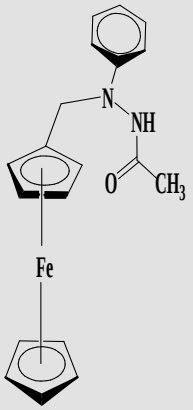
1. قيم النسبة $\left|\frac{i_p}{i_p}\right|$ قريبة من أو تساوي الواحد، ومنه يمكن استنتاج أن المشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد يمثل نظام سريع، عكوس و أحادي الالكترون.
2. قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الاكسدة والارجاع (ΔE_p) للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد محصورة ما بين القيمتين 64 mV و 95 mV.

إن ارتفاع قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الاكسدة والارجاع للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد مقارنة مع القيمة المثالية (59 mV) **لنظام أحادي الالكترون** قد يرجع إلى:

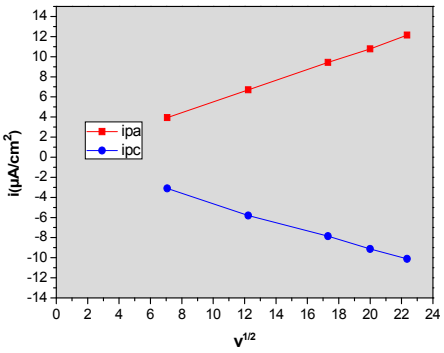
- المقاومة غير المستقرة (غير المتوازنة) **للمحلول**.
- حركة انتقال الإلكترونات بطيئة.

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 11.3:

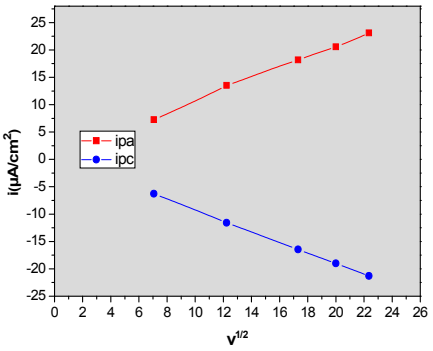
الجدول 11.3. تغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد.

i_{pc} ($\mu A/cm^2$)	i_{pa} ($\mu A/cm^2$)		$\sqrt{v}$	v (mV/s)	نوع المسرى	المركب
	i_{pa2}	i_{pa1}				
-6,29	13,13	7,23	7,07	**50**	**CV**	
-11,60	19,01	13,50	12,24	**150**		
-16,46	26,50	18,17	17,32	**300**		
-19,00	28,33	20,56	20,00	**400**		
-21,32	33,2	23,11	22,36	**500**		
-3,11	7,73	3,93	7,07	**50**	**Pt**	
-5,81	8,56	6,70	12,24	**150**		
-7,85	14,86	9,43	17,32	**300**		
-9,13	19,77	10,77	20,00	**400**		
-10,34	22,82	12,15	22,36	**500**		

انطلاقا من النتائج المدونة في الجدول 11.3 قمنا برسم المنحنى للدالة $i_p = f\ (V^{1/2})$ كما هو موضح بالشكل 15.3:



(2)- البلاتين (Pt).



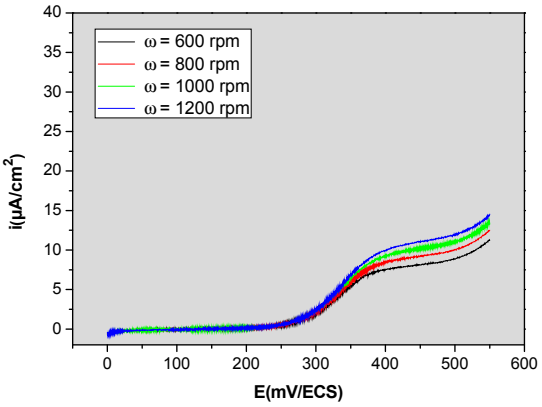
(1)- الكربون الزجاجي (Cv).

الشكل 15.3. التمثيل البياني للدالة $i_p = f\,(V^{1/2})$ للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

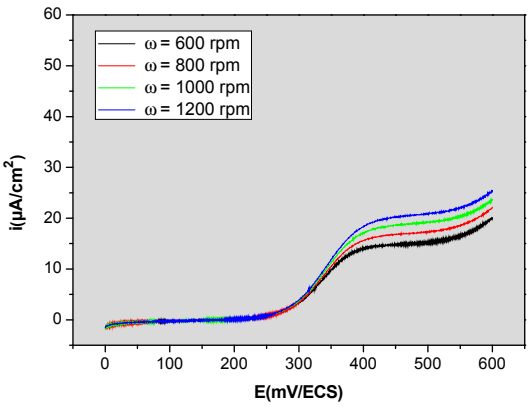
نلاحظ من خلال الشكل 15.3 أن التمثيل البياني للدالة $i_p = f\,(V^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم، ومنه يمكن الاستنتاج أن ظاهرة الانتشار هي المسؤولة عن نقل الشحنة.

2.4.1.3. الدراسة على مسرى العمل الدوار (الكربون الزجاجي، البلاتين)

بتطبيق نفس الشروط التجريبية السابقة، نحصل على منحنيات الأكسدة للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد كما هو موضح في الشكل 16.3.



(2)- البلاتين (Pt).

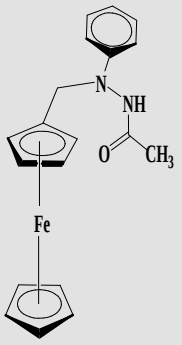


(1)- الكربون الزجاجي (Cv).

الشكل 16.3. منحنيات الأكسدة للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 600 mV/ECS وعندسرعات دوران مختلفة على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

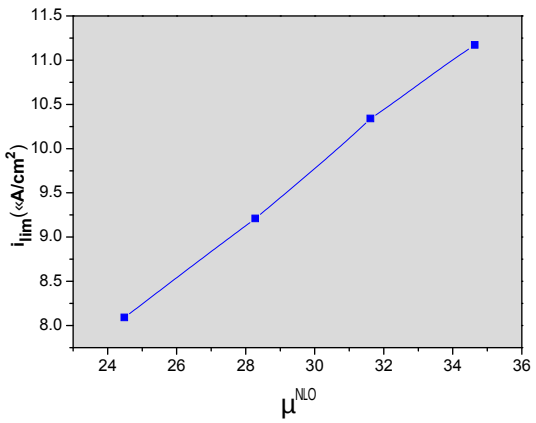
تم تلخيص المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد، المحسوبة انطلاقا من منحنات الأكسدة على مسرى العمل الدوار (الكربون الزجاجي، البلاتين) وعندسرعات دوران مختلفة (600 rpm، 800، 1000، 1200) في الجدول 12.3:

الجدول 12.3. المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N- فينيل أسيتوهيدرازيد على مسرى العمل الدوار (Cv، Pt) وعندسرعات دوران مختلفة.

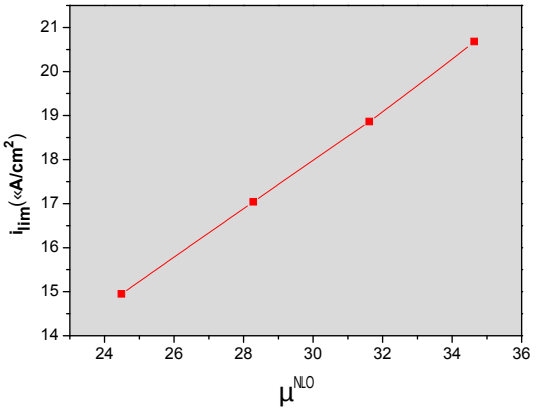
$E_{1/2}$ (mV)	$i_{lim/2}$ ($\mu A/cm^2$)	i_{lim} ($\mu A/cm^2$)	$\sqrt{\omega}$	ω (tr/min)	نوع المسرى	المركب
334	7,47	14,95	24,49	**600**	CV	
337,3	8,52	17,04	28,28	**800**		
339,2	9,43	18,86	31,62	**1000**		
342	10,34	20,68	34,64	**1200**		
330,3	4,04	8,09	24,49	**600**	Pt	
333,2	4,60	9,21	28,28	**800**		
336,6	5,17	10,34	31,62	**1000**		
339,1	5,58	11,17	34,64	**1200**		

من خلال النتائج المدرجة في الجدول 12.3 نلاحظ أن الزيادة في سرعة الدوران توافقه زيادة في قيم التيار الحدي للانتشار i_{lim} على مستوى المسريين، حيث أن قيم التيار الحدي للانتشار i_{lim} على مستوى مسرى الكربون الزجاجي أكبر منها على مسرى البلاتين.

انطلاقا من النتائج المدونة في الجدول 12.3 قمنا برسم المنحنى للدالة $i_{lim} = f(\omega^{1/2})$ كما هو موضح بالشكل 17.3:



(2)- البلاتين (Pt).



(1)- الكربون الزجاجي (Cv).

الشكل 17.3. التمثيل البياني للدالة $i_{lim} = f(\omega^{1/2})$ للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N- فينيل أسيتوهيدرازيد على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

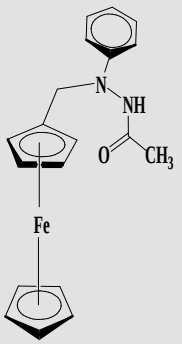
نلاحظ من خلال الشكل 17.3 أن:

1. التيار الحدي للانتشار يتطور بطريقة خطية مع الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل، مما يؤكد على سرعة النظام.

3.4.1.3. حساب معاملات الانتشار

نقوم بحساب معامل الانتشار وسمك طبقة الانتشار للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد **باستخدام نفس العلاقات المذكورة سابقا.**

الجدول 13.3. معطيات الانتشار المحسوبة بالاعتماد على معادلة ليفيش (Levich) **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد.

δ (nm)	D cm^2/s	i_{lim} ($\mu A/cm^2$)	ω (tr/min)	نوع المسرى	المركب
296,69	$2,19 \times 10^{-8}$	14,95	**600**	**CV**	
255,38	$2,15 \times 10^{-8}$	17,04	**800**		
227,69	$2,12 \times 10^{-8}$	18,86	**1000**		
207,56	$2,12 \times 10^{-8}$	20,68	**1200**		
218,78	$0,87 \times 10^{-8}$	8,09	**600**	**Pt**	
187,28	$0,84 \times 10^{-8}$	9,21	**800**		
169,06	$0,86 \times 10^{-8}$	10,34	**1000**		
152,92	$0,84 \times 10^{-8}$	11,17	**1200**		

أظهرت النتائج المدونة في الجدول 13.3 **أن:**

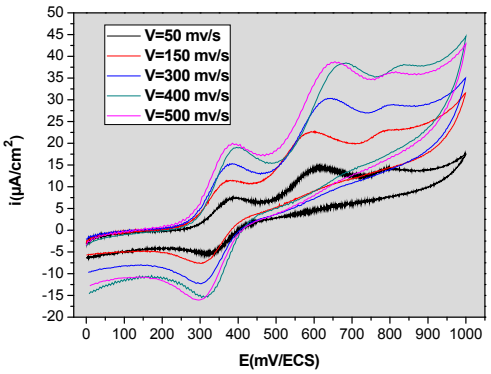
1. قيم معاملات الانتشار المتحصل عليها على مسرى الكربون الزجاجي هي أكبر من تلك المتحصل عليها على مسرى البلاتين، بينما على نفس المسرى تكون القيم متساوية تقريبا، وبالتالي يمكن استنتاج أن المواد المستخدمة في مسرى العمل وسطحه لها تأثير على معاملات الانتشار.

2. قيم سمك طبقة الانتشار (δ) **المتحصل** عليها **تتناقص بتزايد** سرعة الدوران (ω) **في المحلول.**

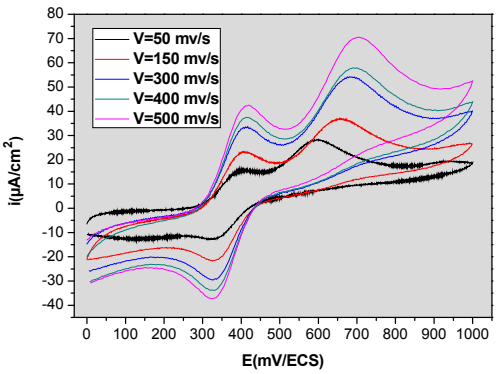
5.1.3. دراسة السلوك الكهروكيميائي للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد

1.5.1.3. الدراسة على مسرى العمل الثابت (الكربون الزجاجي، البلاتين)

تم الحصول على المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد بتطبيق نفس الشروط التجريبية السابقة.



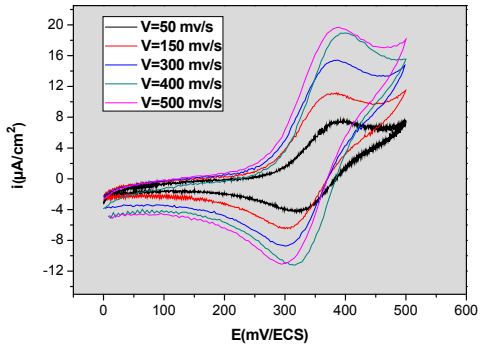
(2)- البلاتين (Pt).



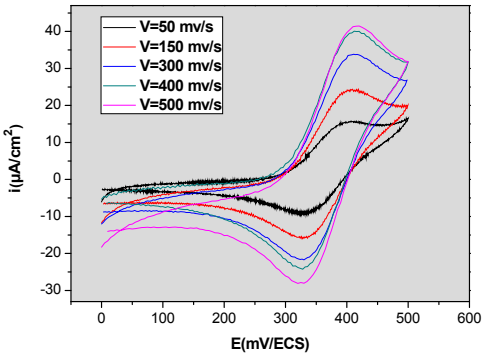
(1)- الكربون الزجاجي (Cv).

الشكل 18.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 1000 mV/ECS على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

يوضح الشكل 19.3 المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد المسجلة في مجال محصور بين 0 و 500 mV/ECS وعند سرعات مسح مختلفة (50 mV/s، 150، 300، 400، 500) بتركيز 2.10^{-3} M.



(2)- البلاتين (Pt).

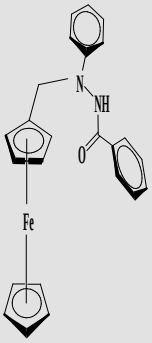


(1)- الكربون الزجاجي (Cv).

الشكل 19.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد المسجلة من 0 إلى 500 mV/ECS على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

تم تلخيص المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد، المحسوبة انطلاقا من المنحنى الفولطمتري الحلقي على مسرى العمل الثابت (الكربون الزجاجي، البلاتين) المسجلة من 0 إلى 1000 mV/ECS وعندسرعات مسح مختلفة في الجدول 14.3:

الجدول 14.3. المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد على مسرى العمل الثابت (Cv، Pt) وعندسرعات مسح مختلفة.

المركب	نوع المسرى	V (mV/s)	i_{pa} ($\mu A/cm^2$)		i_{pc} ($\mu A/cm^2$)	$\left\|\frac{i_p}{i_p}\right\|$	E_{pa} (mV)		E_{pc} (mV)	ΔEp (mV)	$E_{1/2}$ (mV)
			i_{pa1}	i_{pa2}			E_{pa1}	E_{pa2}			
	CV	**50**	13,44	11,79	-12,82	1,04	397,5	597	332,5	65	365
		150	20,96	14,36	-20,17	1,03	403,5	652,5	330	73,5	366,7
		300	29,91	20,65	-28,72	1,04	411	675	330	81	370,5
		400	34,52	27,30	-33,26	1,03	412	692	328	84	370
		500	37,57	37,34	-36,80	1,02	415	705	330	85	372,5
	Pt	**50**	6,65	6,74	-5,73	1,16	382,5	597	321,5	61	352
		150	8,17	7,95	-7,42	1,10	373,5	588	307,5	66	340,5
		300	11,69	12,75	-10,30	1,13	381	633	306	75	343,5
		400	13,21	17,64	-12,79	1,03	392	672	320	72	356
		500	14,79	16,50	-14,38	1,02	385	650	300	85	342,5

من خلال النتائج المدرجة في الجدول 14.3 نلاحظ أن:

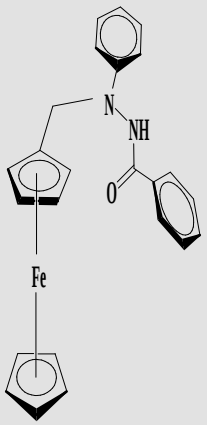
1. قيم النسبة $\left|\frac{i_p}{i_p}\right|$ قريبة من أو تساوي الواحد، ومنه يمكن استنتاج أن المشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد يمثل نظام سريع، عكوس و أحادي الالكترون.
2. قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الاكسدة والارجاع (ΔE_p) للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد محصورة ما بين القيمتين 67,5 mV و 90 mV.

إن ارتفاع قيم فرق الجهد بين كمونات قمم منحنيات الاكسدة والارجاع للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد مقارنة مع القيمة المثالية (59 mV) **لنظام أحادي الالكترون** قد يرجع إلى:

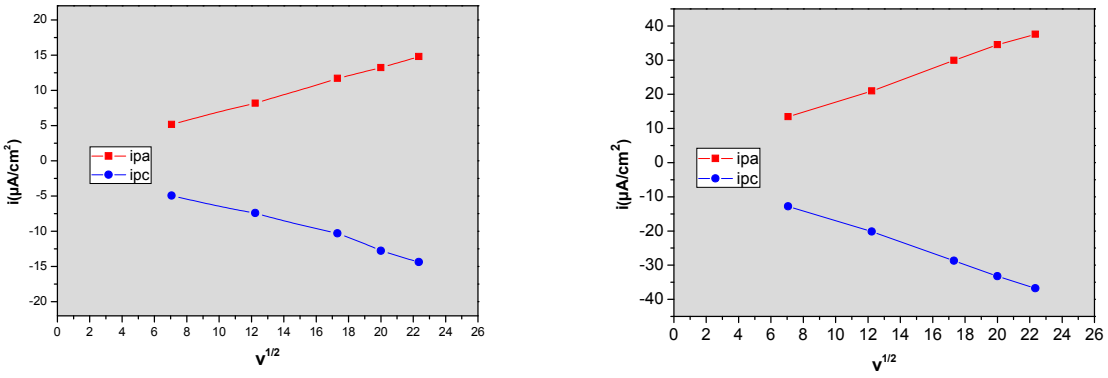
- المقاومة غير المستقرة (غير المتوازنة) للمحلول.
- حركة انتقال الإلكترونات بطيئة.

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 15.3:

الجدول 15.3. تغير شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي **لسرعة المسح للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد.

i_{pc} ($\mu A/cm^2$)	i_{pa} ($\mu A/cm^2$)		$\sqrt{v}$	v (mV/s)	نوع المسرى	المركب
	i_{pa2}	i_{pa1}				
-12,82	11,79	13,44	7,07	**50**	**CV**	
-20,17	14,36	20,96	12,24	**150**		
-28,72	20,65	29,91	17,32	**300**		
-33,26	27,30	34,52	20,00	**400**		
-36,80	37,34	37,57	22,36	**500**		
-5,73	6,74	6,65	7,07	**50**	**Pt**	
-7,42	7,95	8,17	12,24	**150**		
-10,30	12,75	11,69	17,32	**300**		
-12,79	17,64	13,21	20,00	**400**		
-14,38	16,50	14,79	22,36	**500**		

انطلاقا من النتائج المدونة في الجدول 15.3 قمنا برسم المنحنى البياني للدالة $i_p = f\ (V^{1/2})$ كما هو موضح **بالشكل** 20.3:



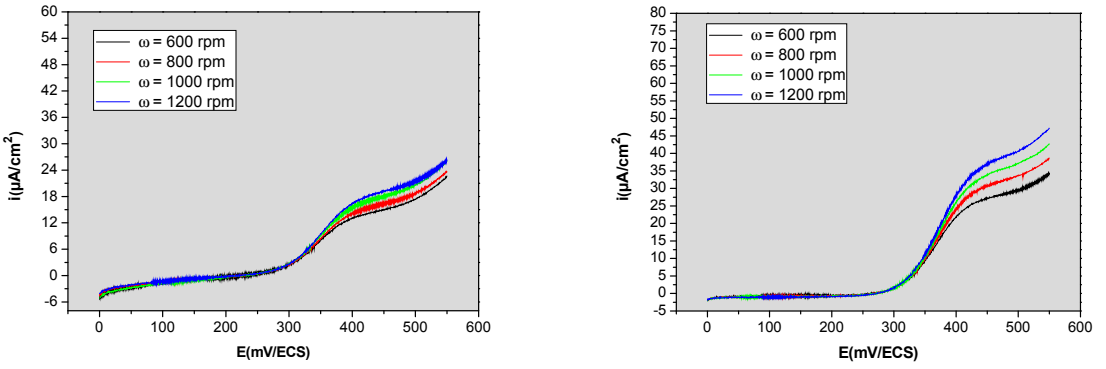
(1)- الكربون الزجاجي (Cv). (2)- البلاتين (Pt).

الشكل 20.3. التمثيل البياني للدالة $i_p = f\ (V^{1/2})$ للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد على مسرى العمل الثابت (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

نلاحظ من خلال الشكل 20.3 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.

2.5.1.3. الدراسة على مسرى العمل الدوار (الكربون الزجاجي، البلاتين)

بتطبيق نفس الشروط التجريبية المذكورة مسبقا، نحصل على منحنيات الأكسدة للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد

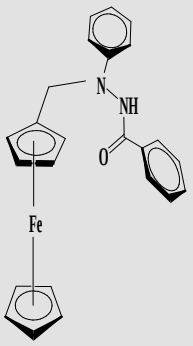


(1)- الكربون الزجاجي (Cv). (2)- البلاتين (Pt).

الشكل 21.3. منحنيات الأكسدة للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد (Cv، Pt) المسجلة من 0 إلى 550 mV/ECS وعندسرعات دوران مختلفة على مسرى العمل الدوار (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

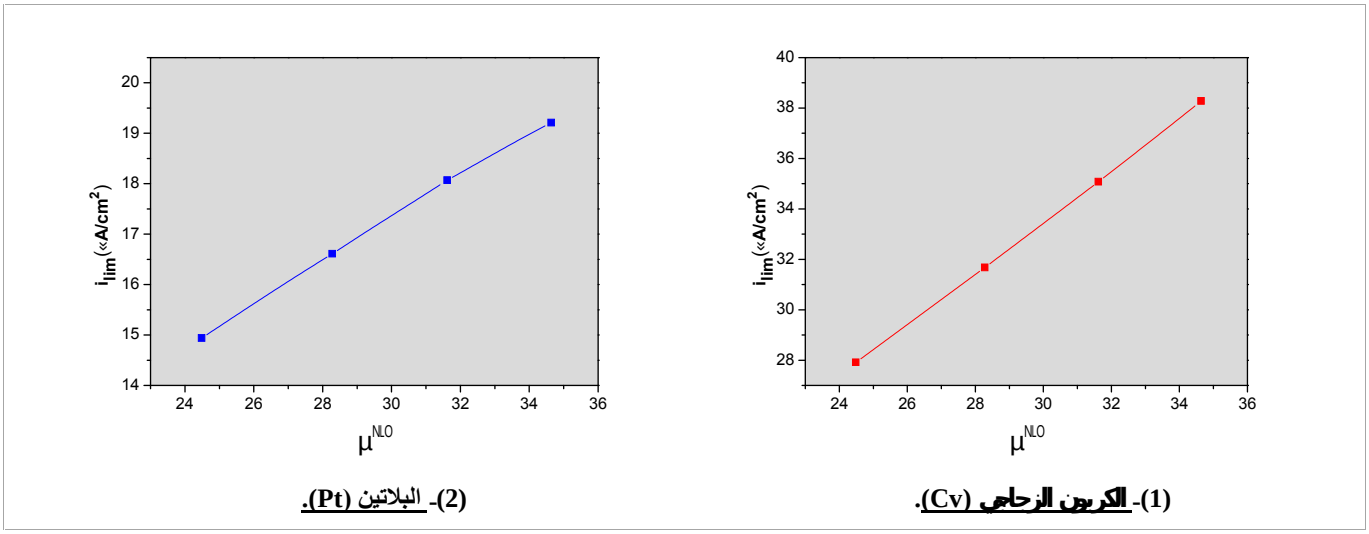
تم تلخيص المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد، المحسوبة انطلاقا من منحنيات الأكسدة على مسرى العمل الدوار (الكربون الزجاجي، البلاتين) وعند سرعات دوران مختلفة (600 rpm، 800، 1000، 1200) في الجدول 16.3:

الجدول 16.3. المعطيات الكهروكيميائية للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N- فينيل بنزوهيدرازيد **على مسرى العمل** الدوار (Cv، Pt) وعندسرعات دوران مختلفة.

$E_{1/2}$ (mV)	$i_{lim/2}$ (µA/cm²)	i_{lim} (µA/cm²)	$\sqrt{\omega}$	ω (tr/min)	نوع المسرى	المركب
371,5	13,95	27,91	24,49	**600**	CV	
374,6	15,84	31,68	28,28	**800**		
377,8	17,54	35,08	31,62	**1000**		
379,4	19,14	38,28	34,64	**1200**		
329,8	7,47	14,94	24,49	**600**	Pt	
335,6	8,30	16,61	28,28	**800**		
333,9	9,03	18,07	31,62	**1000**		
337,6	9,60	19,21	34,64	**1200**		

من خلال النتائج المدرجة في الجدول 16.3 نلاحظ أن الزيادة في سرعة الدوران توافقه زيادة في قيم التيار الحدي للانتشار i_{lim} على مستوى المسريين، حيث أن قيم التيار الحدي للانتشار i_{lim} **على مستوى** مسرى الكربون الزجاجي أكبر منها على مسرى البلاتين.

انطلاقا من النتائج المدونة في الجدول 16.3 **قمنا برسم المنحنى للدالة** $i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ كما هو **موضح بالشكل** 22.3:



(1)- الكربون الزجاجي (Cv). **(2)- البلاتين (Pt).**

الشكل 22.3. التمثيل البياني للدالة $i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N- فينيل بنزوهيدرازيد **على مسرى العمل الدوار** (1) الكربون الزجاجي، (2) البلاتين.

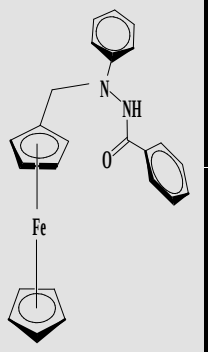
نلاحظ من خلال الشكل 22.3 أن:

1. التيار الحدي للانتشار يتطور بطريقة خطية مع الجذر التربيعي لسرعة دوران مسرى العمل، مما يؤكد على سرعة النظام.

3.5.1.3. حساب معاملي الانتشار

نقوم بحساب معامل الانتشار وسمك طبقة الانتشار للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد بتطبيق نفس العلاقات الموضحة مسبقا.

الجدول 17.3. معطيات الانتشار المحسوبة بالاعتماد على معادلة ليفيش (Levich) **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد.

δ (nm)	D cm^2/s	i_{lim} ($\mu A/cm^2$)	ω (tr/min)	نوع المسرى	المركب
404,21	$5,59 \times 10^{-8}$	27,91	**600**	**CV**	
347,14	$5,45 \times 10^{-8}$	31,68	**800**		
309,42	$5,37 \times 10^{-8}$	35,08	**1000**		
281,53	$5,34 \times 10^{-8}$	38,28	**1200**		
296,69	$2,19 \times 10^{-8}$	14,94	**600**	**Pt**	
252,21	$2,07 \times 10^{-8}$	16,61	**800**		
222,99	$1,99 \times 10^{-8}$	18,07	**1000**		
200,19	$1,90 \times 10^{-8}$	19,21	**1200**		

أظهرت النتائج المدونة في الجدول 17.3 **أن**:

1. قيم معاملات الانتشار المتحصل عليها على مسرى الكربون الزجاجي هي أكبر من تلك المتحصل عليها على مسرى البلاتين، بينما على نفس المسرى تكون القيم متساوية تقريبا، وبالتالي يمكن استنتاج أن المواد المستخدمة في مسرى العمل وسطحه لها تأثير على معاملات الانتشار.

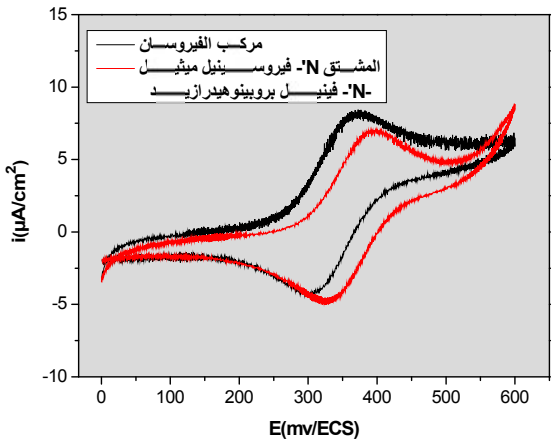
2. قيم سمك طبقة الانتشار (δ) المتحصل عليها **تتناقص بتزايد** سرعة **الدوران** (ω) **في المحلول**.

6.1.3. تأثير مجموعة الهيدرازيد على الفيروسان

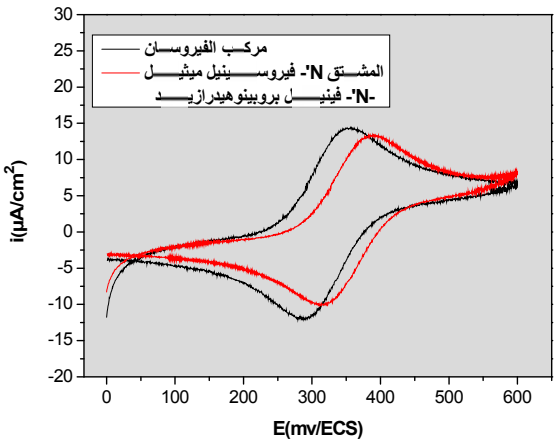
من خلال النتائج الموضحة سابقا تجدر الإشارة إلى الفرق بين القياسات على مسرى البلاتين والكربون الزجاجي، ففي هذا الأخير تتم عملية الأكسدة والإرجاع عند فرق كمونات أقل منها على مسرى البلاتين، كذلك شدة التيار تكون أكبر عند المسح على مسرى الكربون الزجاجي.

بناء على قيم شدة التيار يتضح تأثير مجموعة الهيدرازيد على الفيروسان، نأخذ على سبيل المثال تأثير مجموعة الهيدرازيد للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبينوهيدرازيد، حيث كان الفرق في **شدة** التيار صغير جدا بين الفيروسان ومشتقه كما يوضحه الملحق 01.

نلاحظ من الشكل (23.3) حدوث إزاحة نحو اليمين للنتوء المصعدي والمهبطي للمنحنى الخاص بمشتق الهيدرازيد في الاتجاه الذي يجعل الأكسدة أكثر صعوبة، ومما يدل على أن مجموعة الهيدرازيدات **المستبدلة على مركب** الفيروسان لها تأثير ساحب للإلكترونات.



(2)- البلاتين (Pt).



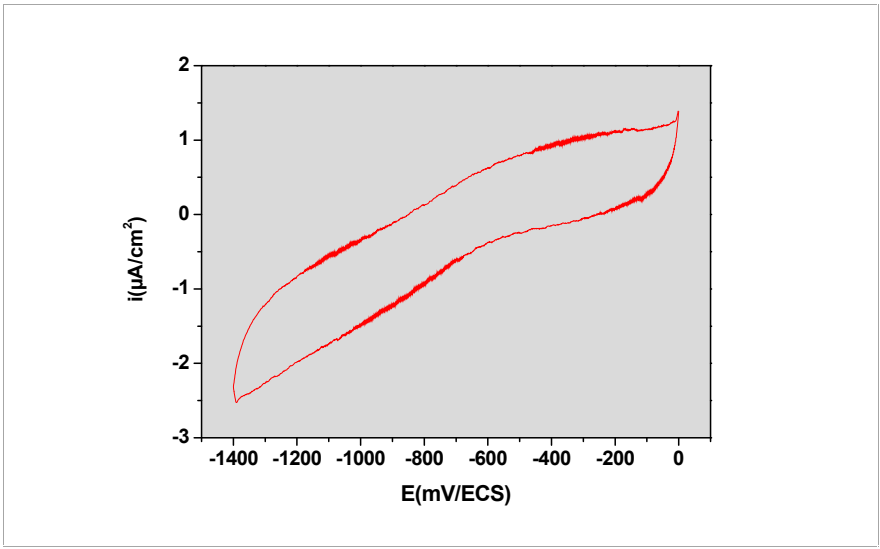
(1)- الكربون الزجاجي (Cv).

الشكل 23.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية لمركب الفيروسان والمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبينوهيدرازيد المسجلة **من** 0 **إلى** 600 mV/ECS **وعندسرعة مسح** 50 mV/s **على مسرى العمل الثابت** (1) **الكربون الزجاجي**، (2) البلاتين.

2.3. تقدير الفعالية المضادة للأكسدة

أنجزت الدراسة الكهروكيميائية للمواد المضادة للأكسدة عند تركيز 0,4 مغ/مل، باستعمال تقنية **الفولطمتري الحلقي في وسط عضوي والمتمثل في** DMSO (*Dimethyl sulfoxide*) كمذيب وفي وجود الملح Bu_4NBF_4 بتركيز 0,1 M كمادة كهروليتية.

قبل مباشرة الدراسة، قمنا بتحديد مجال الكهروفاعلية للكهروليت المساعد مع المذيب، **للتأكد من عدم** نشاطيته، حيث تم طرد كل الأكسجين المتواجد في الخلية بالنتروجين، وحدد مجال الدراسة من 0 **إلى** -1400 mV/ECS **وبسرعة مسح تساوي** 100mV/s. والشكل الموالي يوضح المنحنى الفولطمتري الحلقي للكهروليت المساعد مع المذيب وذلك فوق مسرى من الكربون الزجاجي (مسرى العمل).



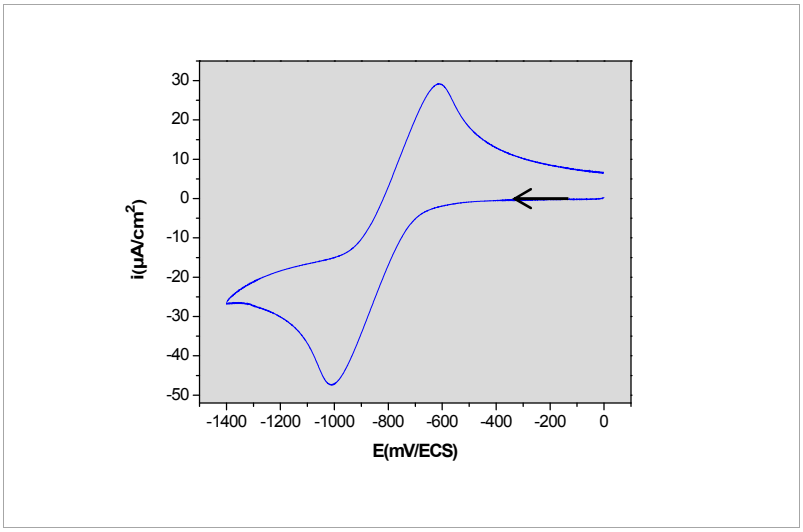
الشكل 24.3. المنحنى الفولطمتري الحلقي للكهروليت المساعد مع المذيب المسجل **من** 0 **إلى** -1400 mV/ECS **وعندسرعة مسح** 100 mV/s.

أوضح المنحنى الفولطمتري الحلقي المتحصل عليه في **الشكل** 24.3 **أن** قيمة شدة التيار العظمى المصعدية **المسجلة في فرق كمون** 0mV/ECS **على مسرى الكربون الزجاجي تقدر بـ** 1.5 µA/cm^2، **أما** قيمة شدة التيار العظمى المهبطية **المسجلة في فرق كمون** -1400 mV/ECS **فتقدر بـ** -2.5 µA/cm^2، هذه القيم تدل على عدم وجود أي عناصر فعالة كهربائيا.

1.2.3. حساب نسبة القدرة اللازمة لتثبيط الجذور الحرة لحمض الأسكوربيك

نشبع محتوى الخلية التي تحتوي على الـ DMSO كمذيب **وفي وجود الملح** Bu_4NBF_4 بتركيز 0,1M كمادة كهروليتية بالأكسجين من جديد، ونقوم بعملية الرج لمدة 5 **دقائق وذلك للعمل في محلول متجانس**.

نرسم المنحنى الفولطمتري الحلقي الذي يظهر نتوء الأكسجين، المسجل على مسرى الكربون الزجاجي في مجال فرق كمون محصور ما بين 0 إلى -1400 mV/ECS وعندسرعة مسح 100 mV/s.

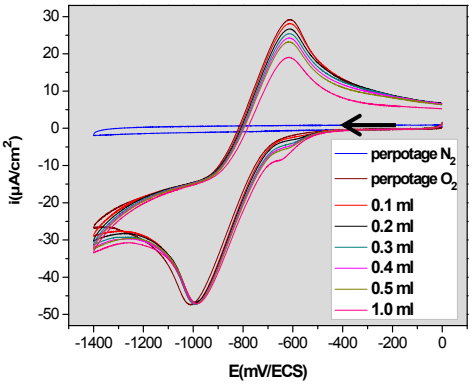


الشكل 25.3. المنحنى الفولطمتري الحلقي للكهروليت المساعد مع المذيب وبوجود الأكسجين، المسجل من 0 إلى -1400 mV/ECS وعندسرعة مسح 100 mV/s.

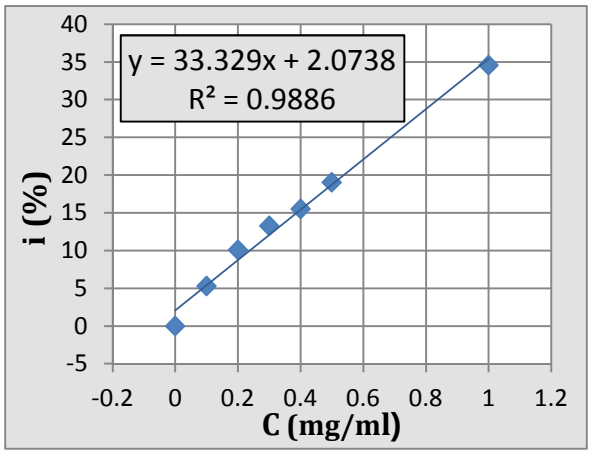
تم تحضير 0,4 مغ من حمض الأسكوربيك (مركب قياسي) في1 مل من المذيب العضوي DMSO، وباستخدام حقنة بحجم 1 مل تم إضافة محلول حمض الأسكوربيك المحضر تدريجيا بحجوم مختلفة من 0,1 إلى 1 مل، ونرسم المنحنيات الفولطمترية الحلقية الخاصة بكل اضافة عند نفس الشروط التجريبية السابقة (الشكل 26.3).

بين الشكل (26.3) أن الزيادة في تركيز حمض الأسكوربيك يؤدي إلى نقصان في شدة التيار المصعدي I^{S}_{Pa} لـ $O_2^{\bullet-}$، بينما شدة التيار المهبطي لم تتغير.

يمكن التعبير عن استهلاك الجذر الحر ($O_2^{\bullet-}$) بالعبارة التالية: $i\ (\%) = (ip_0 - ip_s)/ ip_0 \times 100$، (حيث ip_0، ip_s هما على التوالي قيمشدة تيار الأكسدة للجذر الحر $O_2^{\bullet-}$ في غياب وفي وجود العينة)، والتي يمكن رسم منحناها بدلالة تركيز المواد المضادة للأكسدة المتزايد فتكون النتيجة عبارة عن خط مستقيم كما هو موضح في الشكل (27.3).



الشكل 26.3



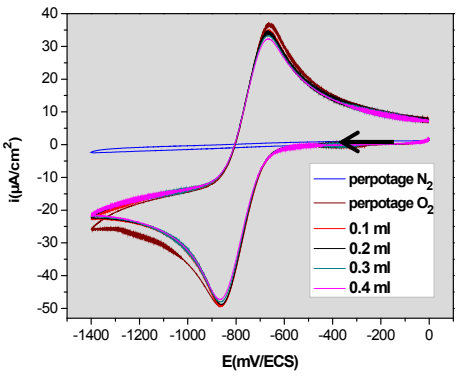
الشكل 27.3

الشكل 26.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية لإرجاع الأكسجين في وجود تراكيز متزايدة من حمض الأسكوربيك المسجل من 0 إلى -1400 mV/ECS وعندسرعة مسح 100 mV/s.

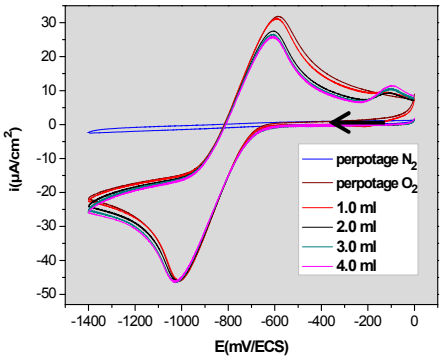
الشكل 27.3. منحنى بياني لتغيرات نسبة القدرة اللازمة لتثبيط الجذور الحرة بدلالة التركيز لحمض الأسكوربيك.

2.2.3. حساب نسبة القدرة اللازمة لتثبيط الجذور الحرة للهيدرازيدات الفيروسينية المدروسة

من أجل دراسة الفعالية المضادة للأكسدة **للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد**، اتبعنا الدراسة التي انجزت من طرف الأستاذ خلف. ع[77] للمركب القياسي (حمض الأسكوربيك) و **المشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد، **فنحصل على** المنحنيات الفولطمترية الحلقية **المتناقصة** بزيادة التراكيز المضافة **للمحلول المحضر ابتداء من** 0,1 **إلى** 0,4 **مل**.



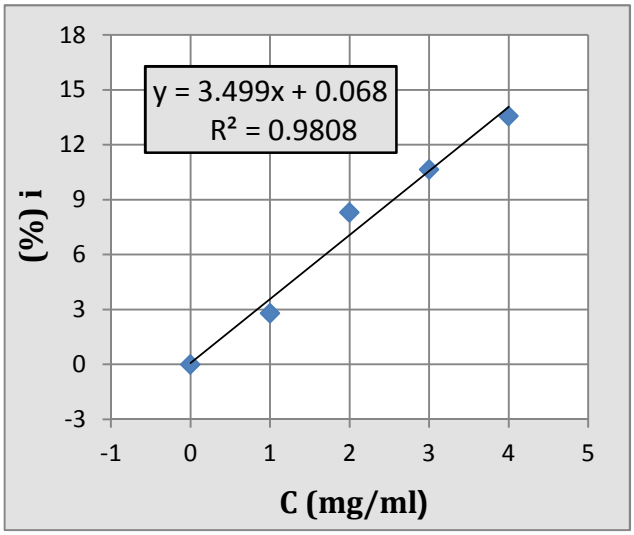
المشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد



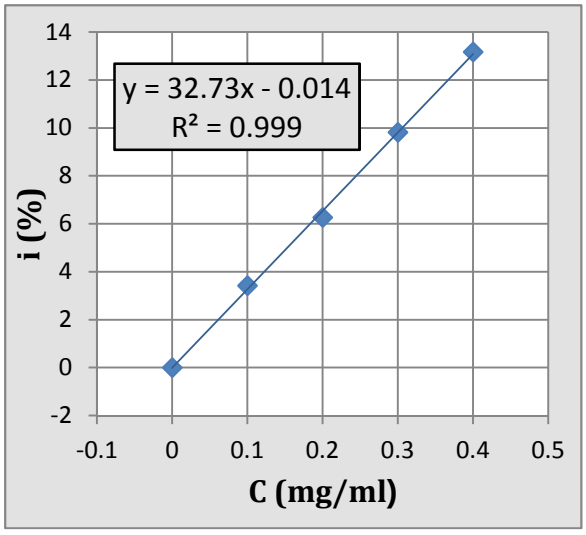
المشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد

الشكل 28.3. المنحنيات الفولطمترية الحلقية لإرجاع الأكسجين في وجود تراكيز متزايدة من المشتقات الفيروسينية المدروسة المسجل من 0 إلى -1400 mV/ECS وعندسرعة مسح 100 mV/s.

بعد حساب قيم **نسبة القدرة اللازمة** لتثبيط الجذور الحرة ($O_2^{\bullet-}$) (**الملحق** 02)، يتم رسمها بدلالة التركيز من **أجل** الحصول على المنحنيات المبينة في الشكل:



المشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد

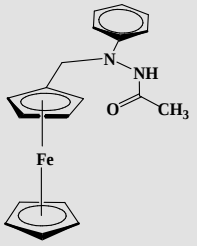
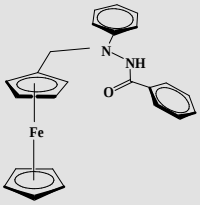


المشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد

الشكل 29.3. منحنيات بيانية لتغيرات **نسبة القدرة** اللازمة لتثبيط الجذور الحرة (%) I بدلالة التركيز (C) للهيدرازيدات الفيروسينية المدروسة.

تم تعيين التركيز المناسب لتثبيط 50% **من الجذور الحرة** $O_2^{\bullet-}$ (IC_{50}) للعينات المدروسة من العلاقة الخطية **لنسبة القدرة** اللازمة لتثبيط الجذور الحرة ($O_2^{\bullet-}$) بدلالة تركيز الهيدرازيدات الفيروسينية المدروسة **الشكل** 29.3، تدون النتائج المتحصل عليها لقيم IC_{50} **بوحدة** (مغ/مل) **في الجدول التالي**:

الجدول 18.3. قيم IC_{50} بوحدة (مغ/مل) للعينات المدروسة.

المركب	الطريقة	المعادلة	R^2	IC_{50}
	DF_1 —— $O_2^{\bullet-}$	y = 32,73x - 0,014	0,999	1,53
	DF_2 —— $O_2^{\bullet-}$	y = 3,499x + 0,068	0,9808	14,27
حمض الأسكوربيك	AA —— $O_2^{\bullet-}$	y = 33,329x + 2,0738	0,9886	1,44

*** DF_1: المشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد، **DF_2: المشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد، **AA:** حمض الأسكوربيك.

تشير نتائج الدراسة المدونة في الجدول أعلاه أن الهيدرازيدات الفيروسينية المدروسة تملك القدرة على تثبيط الجذر الحر $O_2^{\bullet-}$ لكن بنسب متفاوتة، حيث سجلت أقل قيمة لـ IC_{50} **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد التي توافق مع أعلى فعالية للمواد المضادة للأكسدة لإرجاع الجذر الحر $O_2^{\bullet-}$، **في** حين سجلت أعلى قيمة لـ IC_{50} **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد **التي توافق مع أقل** فعالية للمواد **المضادة للأكسدة لإرجاع الجذر الحر** $O_2^{\bullet-}$، وقد يرجع ذلك التفاوت إلى الاختلاف في الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركبات المدروسة.

الخاتمة

الخـــــاتمة

في هذا البحث تركز اهتمامنا على دراسة السلوك الكهروكيميائي لمركب **الفيروسان وثلاث** هيدرازيدات فيروسينية وهي على التوالي **المشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بروبيونوهيدرازيد، المشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد والمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد.**

أظهرت الدراسة لكل مشتق أن السلوك الكهروكيميائي على مسرى البلاتين والكربون الزجاجي يتم وفق عملية سريعة، عكوسه وأحادية الإلكترون.

تتغير قيم شدة التيار i_p بتغير سرعة المسح وكذا طبيعة المعدن لمسرى العمل، حيث نجد أن قيم شدة التيار على مسرى الكربون الزجاجي أكبر منها على مسرى البلاتين.

عند مقارنة قيم ΔE_p لمركب الفيروسان والهيدرازيدات الفيروسينية المدروسة مع القيمة المثالية (59 mV) لنظام أحادي الالكترون، تبين لنا أن هناك ارتفاع ملحوظ في القيم ويمكن أن يعود هذا الاختلاف **إلى المقاومة** غير **المستقرة** (غير **المتوازنة**) **للمحلول، كذلك إلى الحركة البطيئة لانتقال الإلكترونات.**

رسم المنحنيات البيانية لتغيرات شدة التيار المصعدي والمهبطي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح، يعطي في كل حالة خط مستقيم مما يؤكد أن ظاهرة الانتشار 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.

إن قيم معاملات الانتشار المتحصل عليها على مسرى الكربون الزجاجي هي أكبر من تلك المتحصل عليها على مسرى البلاتين، بينما على نفس المسرى تكون القيم متساوية تقريبا، وبالتالي يمكن استنتاج أن **المواد المستخدمة** في مسرى العمل وسطحه لها تأثير على معاملات الانتشار.

أظهرت مقارنة النتوء المصعدي والمهبطي للمنحنى الخاص بالهيدرازيدات الفيروسينية المدروسة مع منحنى مركب الفيروسان حدوث إزاحة نحو اليمين في الاتجاه الذي يجعل الأكسدة أكثر صعوبة، مما يدل **على أن مجموعة الهيدرازيدات** المستبدلة على مركب الفيروسان لها تأثير ساحب للإلكترونات.

كما أكدت الدراسة البيولوجية تقدير الفعالية المضادة للأكسدة باستخدام التقنية الكهروكيميائية **(الفولطمتري الحلقي) للمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد والمشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد، أن** الهيدرازيدات الفيروسينية تملك القدرة على تثبيط الجذر الحر $O_2^{\bullet-}$ **لكن بنسب متفاوتة.**

قائمة المراجع

المراجع الأجنبية

1. T. Kealy, J., Pauson, P. L. Nature, (1951), 168, 1039.

2. Millers, S.A., Tebboth, J.A., Tremaine, J.F. J. Chem. Soc, (1952), 632–635.

3. A. Khelef, Synthèse et étude du comportement anodique de quelques N-ferrocenyl-N-phenylalkanamides et N'-ferrocenyl-N'-phenylalkanehydrazides et étude structurale de leurs phases cristallines, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie; 2014.

4. Tamao, K., Kumada, M. *the Chemistry of the Metal-Carbon, Bond*, Ed. F. R. Hartley, Jola Wiley, New York., (1987), p 819.

5. Gray, H.B., Haight,P.G. "Principes de chimie" edition fr (1982) 416-417.

6. G.L. Hobbs, jr., u.s.pat., (1957), 21. 8806.

7. Zeise, W. C. Pogg. Ann., (1827), 9, 632.

8. Dagani, R. « Fifty Years of Ferrocene Chemistry », *Chemical and Engineering News*, (2001), vol. 79, n^{o} 49, p. 37–38.

9. Rudrangi, S. R. S., Bontha, V. K., Bethi, S., Reddy, M.V. Ferrocenes: Legendary Magic Bullets In Organometallic Chemistry-Anoverview. International Journal of Pharma Research and Development – Online. (2010), 53, IJPRD/PUB/ARTI/VOV-2/ISSUE-8/OCT/008 ISSN 0974 – 9446.

10. Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, MC., Woodward, R.B. J.Am., Chem.Soc .(1952), 742125.

11. Fischer, E.O., W.Pfab,Z.Naturforsch.B (1952),7,377.

12. J.Dunitz,Origins Life and Evolution of the Biosphere (1997),27,421.See also ″Forty Years of ferrocene″: J.D.Dunitz in Originc Chemissty: Its Language and its State of the Art(Ed:M.V.Kisakurek),Verlag Helvetica Chimica Acta,Basel,(1993),9.

13. S.Graham et C. Fryhle. Chimie organique. 9ème E-D. Les Etats-Unis : John Wiley & Sons, Inc., 2006.

14. A. A. Simenel , Y. V. Kuzmenko, E. A. Morozova, M. M. Ilyin, I. F. Gun'ko, L. V. Snegur, Journal of Organometallic Chemistry, **688**, 138, (2003).

15. G. Wilkinson, Organic Syntheses, (1956), 36, p.31.

16. P.L. Pauson, Quart. Revs. (London), (1955), 9, 391.

17. G. L. K. Hoh., W. E. Mc. Ewen and J. Kleinbrg, J. Am. Chem. Soc., (1961), **83**, 3949.

18. D. M. Knight and R. C. Schlitt, Anal. Chem., (1965), **37**, 470.

19. Mohammad F.R Fouda., Mokhles M.Abd-Elzaher., Rafeek A. Abdelsamaia., Ammar A. Labib. Review On the medicinal chemistry of ferrocene . *Appl. Organometal . Chem* . 2007 ; 21 : 613-625.

20. Zahid H. Chohan., Muhammad M. Naseer . Organometallic based biologically active compounds: synthesis of mono- and di-ethanolamine derived ferrocenes with antibacterial, antifungal and cytotoxic properties. *Appl. Organometal. Chem*. 2007; 21: 1005-1012.

21. Julia B. Heilmann a, Elizabeth A. Hillard a, Marie-Aude Plamont a, Pascal Pigeon a,Michael Bolte b, Gérard Jaouen a, Anne Vessières a.Note Ferrocenyl compounds possessing protected phenol and thiophenol groups: Synthesis, X-ray structure, and in vitro biological effects against breast cancer. *Journal of OrganometallicChemistry* 693, 2008, 1716–1722.

22. Ramon GA, Javier A, Juan CC, Recent Applications of Chiral Ferrocene Ligands in Asymmetric Catalysis, Angew. Chem. Int. Ed. 45, 2006, 7644-7715.

23. Delhaes, L., Abessolo, H., Biot, C., Berry, L., Delcourt, P., Maciejewski, L. et al, Parasitol. Res, (2001), 87، 239.

24. Kekenadze, M.; Rusia, M.; Bezarashvili, G.; Dzotsenidze, Z.; Gigauri, R. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences (2001), **163(3)**, 477.

25. Pusan, S. Korea. Bulletin of the Korean Chemical Society (1994), **15(2)**, 173.

26. B. Terki, T. Lanez, S. Belaidi, H. Gornizka and A. Ourari, Asian journal of chemistry, (2006), **18**, N°3, 2074.

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

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

30. BARD, A., FAULKNER, L.R. Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications. Masson Paris ed, (1983).

31. Reinmuth, W.H. J.Am.Chem.Soc, 79, 6358 (1957).

32. Matsuda, H., Ayabe, Y. Zeit-Elecktrochem. 59, 494 (1955).

33. Yamada, T., Osa, T., Matsue, T. Chem. Lett., 1611 (1987).

34. Lee, J.Y., Tan, T.C. J. Electrochem. Soc., 137 1402 (1990).

35. Matsuda, H., Ayabe, Y.Z. Elecctrochem, 36, 706, (1964).

36. Abrantes, L. M., Corriera, J. P. J. Surf. Coat. Tech., 107 142 (1998).

37. Nicholson, R.S. Anal. Chem., 37(11), 1351 (1965).

38. Bar, A.J., Faulkner, L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition, John Wiley and Sons Publishers (2001).

39. Greef, R., Peat, R., Reter, L.M. D. Pletcher and J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry, 1st Edition, John Wiley and Sons Publishers (1985).

40. Bedioui, F. Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale, technique de l'ingénieur, réf : P2126.

41. Emilie Sibottier, Thèse Doctorat Université Henri Poincaré, Nancy- université 230 (2007).

42. Shain, I. S., Nicholson, R.S. Anal, Chem. 706, (1964).

43. AMEL, srl. Introduction to Modern Voltammetric and Polarographic Analisys Techniques, Pierpaolo Protti, IV. Edition, (2001).

44. Vire, J. C., Kauffmann, J. M., Patriarche, G. J. J. Pharm. Biomed. Anal, 7, 1323

45. Smith, D. E. in Electroanalytical Chemistry (A. J. Bard, Ed.), Vol. 1, Marcel.

46. Kalvoda, R. Kopanica, M. Pure Appl. Ch, 61,97 (1987).

47. Campanella, L., Bonanni, A., Bellantoni, D., Favero, G., & Tomassetti, M., Comparison of fluorimetric, voltammetric and biosensor methods for the determination of total antioxidant capacity of drug products containing acetylsalicylic acid. J Pharma Biom Anal, (2004), 36: 91-99.

48. Cheng, Z., Ren, J., Li, Y., Chang, W., & Chen, Z. Phenolic antioxidants:Electrochemical behavior and the mechanistic elements underlying their anodic oxidation reaction. Redox Report, (2002), 7: 395-402.

49. Korotkova, E. I., Avramchik, O. A., Kagiya, T. V., Karbainov, Y. A., Tcherdyntseva ,N. V., Study of antioxidant properties of a water-soluble Vitamin E derivative-tocopherol monoglucoside (TMG) by differential pulse voltammetry. Talanta, (2004), 63: 729-734.

50. Pournaghi-Azar, M. H., Hydarpour, M., & Dastangoo, H., Voltammetric and amperometric determination of sulfite using an aluminum electrode modified by nickel pentacyanonitrosyferrate film application to the analysis of some real samples.Analytica Chimica Acta, (2003), 497: 133-141.

51. Magalhaes, L.M., Segundo, M.A., Reis, S. J.L.F.C. Lima. Anal. Chim. Acta. 613 (2008) 1–19.

52. Valko, M., Leibfritz, D. J., Moncol, M.T.D. Cronin, M. Mazur, J. Telser, Int. J. Biochem. Cell Biol. 39 (2007) 44.

53. Korotkova, E. I., New method of determining antioxidant activity. J. Phys. Chem, (2000), 74:1544-1546.

54. Korotkova, E. I.; Karbainov, Y. A.; Shevchuk, A. V., Study of antioxidant properties by voltammetry. J. Electroanal. Chem. (2002), 518: 56-60.

55. Korotkova, E.I., Karbainov, Y.A., Avramchik, O.A., Investigation of antioxidant and catalytic properties of some biologically active substances by voltammetry. Anal. Bioanal.Chem, (2003), 375: 465-468.

56. Korotkova, E. I., Avramchik, O. A., Kagiya, T. V., Karbainov, Y. A., Tcherdyntseva, N. V., Study of antioxidant properties of a water-soluble Vitamin E derivative-tocopherol monoglucoside (TMG) by differential pulse voltammetry. Talanta, (2004), 63: 729-734.

57. Sawyer, D.T. Oxygen Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 1991, p. 27.

58. C. Le Bourvellec., D. Hauchard., A. Darchen., J.L.Burgot., M.L.Abasq. Talanta 75 (2008) 1098–1103.

59. Barry Halli Well.; John MC.; et al. Free radical, antioxidants, and Human disease: Where are we now?. J. Lab. Chim. Med, (1992), Vol 119, N6.

60. Barry Halli Well.; et al. Role of free radicals and catalytic metal ions in human disease. Acad. Press. (1996).

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

62. Halliwell, B., Gutteridge, J. M. C. Free Radicals in Biology and Medicine, 3rd ed., Oxford University Press: New York, USA, (1999), pp 10-121.

63. Albert, C. J., Crowley, J. R, Hsu, F-F., Thukkani, A. K., Ford, D. A. Reactive chlorinating species produced by myeloperoxidase target the vinyl ether bond of plasmalogens. J Biol Chem, (2001), 276:23733-41.

64. Fang, Y., Yang, S., Wu, G. Free Radicals Antioxidant and Nutrition, Nutrition, (2002), 18: 872-879.

65. Pham-Huy, L. A., He, H., Pham-Huy, C., Free radicals, antioxidants in disease and health. Int. J. Biomed. Sci, (2008), 4: 89-96.

66. Hudson, B.J.F., Goordon, M.H. The Mechanism of Antioxidant Action In Vitro, Food Antioxidant, Elsevier Applied Food Science Serie, 1-21.

67. Pourmourade, F., Hosseinimehe, S.J., And Shahabimajd, N. Antioxidant activity, phenol and flavonoid contants of some selected Iranian medicinal plant. African journal of biotechnology, (2006), 5(11): 1142-1145.

68. Howard, J. A., and Ingold, K. U. The self-reaction of sec-butyl-peroxyl radicals: confirmation of the Russell mechanism. J. Am. Chem. Soc, (1968), 90: 1056-1058.

69. Durackova, Z. Oxidants, antioxidants and oxidative stress. In: Mitochondrial Medicine. Mitochondrial Metabolism, Diseases, Diagnosis and Therapy. A Gvozdjakova (ed), Springer, Amsterdam, (2008), pp 19-49.

70. Ursini, F., Tubaro, F., Rong, J., and Sevanian, A. Optimization of nutrition: Polyphenols and vascular protection. Nutrition Reviews, (1999), 57: 241-249.

71. Wangel, L., JUI-Hungyeni., Lingliang., Jiuan, H. WU. M. «Antioxidant Effect of Methanol Extracts from lotus Plumule and Blossom (Nelumbo nucifera Gertn). Journal of food and Drug Analysis», (2003), Vol 11, No. 1.

73. Olive, G. « Synthèse de nouvelles nitrones du Type Pyrroline-N- Oxide et leur utilisation en spin-trapping», Thèse de doctorate, université d'Aix – Marseille III, (1998).

74. Marney Butz. "Use of the ferrie Reducing Antioxidant Power Test (FRAO) Assay as a Measurement of Antioxidant of Plant Phenylpropannoids, Undergraduate Research conference Centennial Studebt Union Minnesota State University, Mankatomars, (2002), 25-26.

76. Ahmouda, K. Etude de l'Influence de la viscosité de milieu sur la diffusion de charge. Cas de couple ferrocène/ferrocinium substitué, diplôme de Magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie; (2011).

77. Khelef, A., Lanez, T. In vitro assays of the antioxidant activities of ferrocene derivatives bearing amine, amide or hydrazine groups. Der Pharma Chemica, (2015), 7 (6):318-323.

المراجع العربية

27. محمد محمد الصاوي، الكيمياء الكهربائية أسسها وتطبيقاتها. ديوان المطبوعات الجامعية، **الجزائر**، (1981).

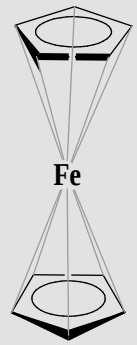
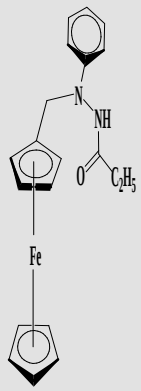
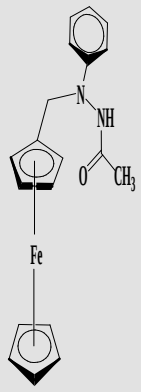
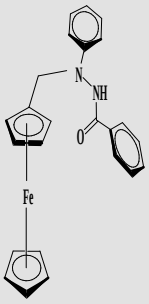
72. **بن عشورة**، ص. " الفعالية المضادة للأكسدة – الزيوت الطيارة و المركبات الفينولية لـ Deverra scoparia " رسالة ماجستير. **جامعة قاصدي مرباح، ورقلة** ،(2007).

75. غيابة، ز. "دراسة تحليلية للبيدات وفينولات ومكونات أخرى لبعض أصناف نخيل التمر المحلية". **رسالة دكتوراه. جامعة قاصدي مرباح، ورقلة**، (2015).

الملحق

الملحق 1

الجدول1.1. مقارنة المعطيات الكهروكيميائية لمركب الفيروسان والمشتقات الفيروسينية المدروسة.

$E^{1}/_{2}$ (mV)	ΔEp (mV)	E_{pc} (mV)	E_{pa} (mV)		$\left\|\frac{i_p}{i_{pc}}\right\|$	i_{pc} (µA/cm²)	i_{pa} (µA/cm²)		V (mV/s)	نوع المسرى	المركب
			E_{pa2}	E_{pa1}			Ipa_2	Ipa_1			
323,5	68,5	289,5	-	357,5	0,92	-13,86	-	12,83	**50**		
319,5	69	285	-	354	1,01	-22,53	-	22,93	**150**		
318	78	279	-	357	0,98	-32,63	-	32,08	**300**	**CV**	
318	84	276	-	360	1,01	-36,93	-	37,57	**400**		
320	90	275	-	365	1,01	-42,13	-	42,37	**500**		
341,2	68,5	307	-	375,5	0,88	-6,96	-	6,19	**50**		
338,2	67,5	304,5	-	372	1,00	-11,13	-	11,15	**150**		
339	72	303	-	375	1,01	-15,01	-	15,22	**300**	**Pt**	
340	80	300	-	380	1,02	-16,85	-	17,33	**400**		
337,5	85	295	-	380	1,00	-19,12	-	19,16	**500**		
350.5	73	314	712.5	387	1.01	-12.46	6.38	12.64	**50**		
352.5	78	313.5	792	391.5	1.00	-20.69	7.70	20.88	**150**		
354	90	309	831	399	1.00	-29.17	18.68	29.26	**300**	**CV**	
352	96	304	852	400	0.98	-34.56	22.22	34.02	**400**		
355	100	305	870	405	1.01	-38.20	27.47	38.69	**500**		
363.5	54	336.5	671	390.5	1.03	-5.57	6.01	5.74	**50**		
367.5	72	331.5	733.5	403.5	1.16	-9.12	7.18	10.58	**150**		
369	78	330	756	408	1.08	-13.54	9.78	14.70	**300**	**Pt**	
372	80	332	764	412	1.02	-15.61	13.47	16.06	**400**		
370	90	325	790	415	1.06	-17.38	14.26	18.51	**500**		
350,2	77,5	311,5	666,5	389	1,14	-6,29	13,13	7,23	**50**		
347,2	76,5	309	726	385,5	1,16	-11,60	19,01	13,50	**150**		
348	84	306	756	390	1,10	-16,46	26,50	18,17	**300**	**CV**	
348	88	304	768	392	1,08	-19,00	28,33	20,56	**400**		
347,5	95	300	780	395	1,08	-21,32	33,2	23,11	**500**		
344,5	64	312,5	623	376,5	1,26	-3,11	7,73	3,93	**50**		
342	66	309	681	375	1,15	-5,81	8,56	6,70	**150**		
340,5	75	303	699	378	1,06	-7,85	14,86	9,43	**300**	**Pt**	
344	84	304	720	384	1,17	-9,13	19,77	10,77	**400**		
342,5	85	300	730	385	1,09	-10,34	22,82	12,15	**500**		
365	65	332,5	597	397,5	1,04	-12,82	11,79	13,44	**50**		
366,7	73,5	330	652,5	403,5	1,03	-20,17	14,36	20,96	**150**		
370,5	81	330	675	411	1,04	-28,72	20,65	29,91	**300**	**CV**	
370	84	328	692	412	1,03	-33,26	27,30	34,52	**400**		
372,5	85	330	705	415	1,02	-36,80	37,34	37,57	**500**		
352	61	321,5	597	382,5	1,16	-5,73	6,74	6,65	**50**		
340,5	66	307,5	588	373,5	1,10	-7,42	7,95	8,17	**150**		
343,5	75	306	633	381	1,13	-10,30	12,75	11,69	**300**	**Pt**	
356	72	320	672	392	1,03	-12,79	17,64	13,21	**400**		
342,5	85	300	650	385	1,02	-14,38	16,50	14,79	**500**		

الملحق 2

الجدول 1.2. قيم نسبة القدرة اللازمة لتثبيط الجذور الحرة لحمض الأسكوربيك.

حمض الأسكوربيك		
التركيز (mg /ml)	I_{Pa} (µA.cm^{-2})	$i\ (\%) = (ip_0 - ip_s)/ ip_0 \times 100$
0,0	38,12	0,00
0,1	36,1	5,3
0,2	34,27	10,09
0,3	33,05	13,3
0,4	32,20	15,53
0,5	30,86	19,05
1,0	24,94	34,57

الجدول 2.2. قيم نسبة القدرة اللازمة لتثبيط الجذور الحرة **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد.

المشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل أسيتوهيدرازيد		
التركيز (mg /ml)	I_{Pa} (µA.cm^{-2})	$i\ (\%) = (ip_0 - ip_s)/ ip_0 \times 100$
0,0	45,658	0,00
0,1	44,095	3,42
0,2	42,802	6,26
0,3	41,177	9,81
0,4	39,646	13,17

الجدول 3.2. قيم نسبة القدرة اللازمة لتثبيط الجذور الحرة **للمشتق** N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد.

المشتق N'- فيروسينيل ميثيل-N'- فينيل بنزوهيدرازيد		
التركيز (mg /ml)	I_{Pa} (µA.cm^{-2})	$i\ (\%) = (ip_0 - ip_s)/ ip_0 \times 100$
0,0	41,50	0,00
1,0	40,34	2,80
2,0	38,05	8,31
3,0	37,08	10,65
4,0	35,87	13,57