رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....

جامعة قاصدي مرباح – ورقلة –
كلية العلوم والتكنولوجيا وعلوم المادة
قسم علوم المادة

رسالة محضرة لنيل شهادة الدكتوراه علوم

تخصص: كيمياء

إعداد : رحيم أم الخير

بعنوان:

التصنيع والدراسة الإلكتروكميائية والبنيوية لبعض مستبدلات N– فيروسينيل ميثيل الأنيلين وتطبيقها في تثبيط التآكل المائي

نوقشت يوم: 09/02/2014

أمام لجنة المناقشة:

لعجال سقني	أستاذ التعليم العالي جامعة ورقلة	رئيسا
مغزي احمد	أستاذ التعليم العالي جامعة بسكرة	عضوا مناقشا
يوسفي محمد	أستاذ التعليم العالي جامعة الأغواط	عضوا مناقشا
وهراني محمد رضا	أستاذ التعليم العالي جامعة ورقلة	عضوا مناقشا
سعيدى مختار	أستاذ التعليم العالي جامعة ورقلة	عضوا مناقشا
العانز التهامي	أستاذ التعليم العالي جامعة الوادي	مقررا

رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....

جامعة قاصدي مرباح – ورقلة –

كلية العلوم والتكنولوجيا وعلوم المادة

قسم علوم المادة

رسالة محضرة لنيل شهادة الدكتوراه علوم

تخصص: كيمياء

إعداد: رحيم أم الخير

بعنوان:

Synthèse et étude électrochimique et structurale de quelques N-ferrocényl méthyle anilines substitués Applications à l'inhibition de la corrosion aqueuse

نوقشت يوم: 09/02/2014

أمام لجنة المناقشة:

لعجال سقني	أستاذ التعليم العالي جامعة ورقلة	رئيسا
مغزي احمد	أستاذ التعليم العالي جامعة بسكرة	عضوا مناقشا
يوسفي محمد	أستاذ التعليم العالي جامعة الأغواط	عضوا مناقشا
وهراني محمد رضا	أستاذ التعليم العالي جامعة ورقلة	عضوا مناقشا
سعيدي مختار	أستاذ التعليم العالي جامعة ورقلة	عضوا مناقشا
العانز التهامي	أستاذ التعليم العالي جامعة الوادي	مقررا

شكر و عرفان

الحمد لله المنان الذي تكرم علي بالتوفيق وأمدني بروح التحدي و المثابرة وأسبغ علي نعمة الصبر والمصابرة في البحث والعمل وسدد الخطى نحو الهدف فتحقق هذا الانجاز ثم الشكر الجزيل إلى أستاذي الفاضل العانز التهامي الذي قبل الإشراف على هذا العمل فنعم المشرف النصوح، لم يبخل علي بتوجيهاته ونصائحه القيمة و بحكمته وطول باله والتسهيلات التي قدمها لي بجامعة ورقلة ثم بجامعة الوادي.

شكري الخاص للأستاذ لعجال سقني على مساعدته و لقبوله رئاسة لجنة المناقشة .

كما أتقدم بالشكر للأستاذ مغزي احمد على تجهمه عناء السفر من بسكرة و قبوله مناقشة هذا العمل.

كما أتقدم بالشكر للأستاذ يوسفي محمد على تجهمه عناء السفر من الأغواط و قبوله مناقشة هذا العمل.

كما أتقدم بالشكر للأستاذ وهراني محمد رضا لقبوله مناقشة هذا العمل.

كما أتقدم بالشكر للأستاذ سعيدي مختار لقبوله مناقشة هذا العمل.

كذلك أتقدم بوافر الشكر إلى الأستاذ الدكتور ميرازيق حسين الذي ساهم في إجراء تحاليل الأشعة السينية و للأستاذ خلف عبد الحميد على مساعدته في تحليل نتائجها. وعظيم الشكر للأستاذ ذوادي علي الذي ساعدني في إجراء تحاليل الرنين النووي المغناطيسي و إلى الأستاذ الدكتور دندوقي حسين على مساعدته وتواضعه المستمر ،و شكري وتقديري إلى الزملاء زيدان محمد و شاوش خولة ومقدم محمد على المساعدة ودماثة الأخلاق.

إلى العاملين في مخبر VTRS بجامعة الوادي وخصوصا طليبة علي.

إلى العاملين في مخبر التحليل الفيزيوكيميائي بجامعة ورقلة خصوصا مسروق حورية.

إلى روح والدي الطاهرتين شكر التربية وجميل التعهد وإلى إخوتي وأخواتي من قبيلة الرحايمية شكر التراحم والمودة و إلى أسرتي الصغيرة شكرٌ على تحمل تقصيري في أداء الواجب وعلى صبرهم الذي لا يعرف الحدود من ضياء عمري المشاغب، إلى رضوان قلبي الرزين، إلى ربابة حياتي زنبقتي المفردة إلى نِطَاسي جراحي طبيب المستقبل عصام.

إلى الذي هو أبي وأمي وأخي ومعلمي ورفيق دربي حيث لا تغني الكناية عن العرفان بالجميل ولا تجدي الكلمات في وصف عرفان الروح، إلى رمضان.

ملخــص:

تم بنجاح تصنيع وتنقية أربعة عش مركبا أمينيا جديدا من بينها ثلاثة عبارة عن أمينات ثلاثية بالصيغة $(FcCH_2)_2NC_6H_4X$ و $(FcCH_2)_2NCH_2C_6H_4$ حيث $(X= CN, CH(CH_3)_2)$ و أحد عشر مركبا أمينيا ثانويا ذا الصيغة $FcCH_2NHC_6H_4X$ $(X=NO_2,$ $CN, Cl, CH(CH_3)_2)$ انطلاقا من الفيروس.ان كما تمكنا من تصنيع و فصل وتنقية تسع ة مركبات أميدية بالصيغة العامة $FcCH_2NCORC_6H_4X$ حيث $(X=NO_2, CN, Cl)$ و $(R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5, CH_2Cl)$ كما تم إثبات الصيغة البنيوية للمركبات المصنعة بالطرق الطيفية. حيث حددت الوظائف اعتمادا على أهم عصابات الامتصاص للأشعة تحت الحمراء، كما تم التأكد من المحيط الكيميائي للبنية بالرنين النووي المغناطيسي للبروتون و الكربون و مقارنته بطيف DEPT. ودُرست البنية بدقة أكثر لأحد النواتج N-(فيروسينيل مثيل) 2- نيتروانيلين بتسليط حزمة من الأشعة السينية على بلورة أحادية له، وبتحليل طيفه تمكنا من إيجاد الصيغة المجملة والفراغية وكذا معاملات التوجيه والوسائط البلورية له، بالإضافة إلى تحديد طول الروابط والزوايا بين ذراته.

ثم عمدنا إلى دراسة السلوك الأنودي للمشتقات المصنعة وذلك بطريقة الفولطاميتري الحلقية بهدف فهم آليات التفاعل عند المصعد و تحديد كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية فيروسين/ فيروسينيوم. كما تم اختبار ثم تحديد القدرة التثبيطية لتأكل الحديد الفولاذي X70 لستة مركبات: N-(فيروسينيل ميثيل)-2، 3، 4-سيانو ونيترو أنيلين، في محلول نظامي لحمض كلور الماء وحمض الكبريت، بتقنيتي مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية ومنحنيات الاستقطاب.

كلمات مفتاحية: تصنيع، أمينات فيروسينية أروماتية، أميدات فيروسينية أروماتية، البنية، الأنودي، تثبيط التآكل.

Summary:

Fourteen new aromatic amino ferrocene derivates compound has been successfully synthesized and purified , three of them are tertiary amines $(FcCH_2)_2NC_6H_4X$ $(FcCH_2)_2NCH_2C_6H_4$ where (X= CN, $CH(CH_3)_2$) and eleven secondary amine having the formula $FcCH_2NHC_6H_4X$ (X=NO_2, CN, Cl, $CH(CH_3)_2$) .Nine amide compounds are synthesized and purified having the general formula $FcCH_2NCORC_6H_4X$, were (X=NO_2, CN, Cl)and (R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5, CH_2Cl) ; structural formula of these compounds was identified by spectroscopic methods. Specified functions are determined depending on the most important IR absorption bands Chemical structure environment was ascertained by proton and carbon RMN compared to DEPT spectrum. As example, single crystal fine structure of a N-(ferrocenyl methyl)-2-nitroaniline was analyzed by X-rays. Using spectral analysis, we have determined the general and spectroscopic formula; bond distances and angles are estimated using the full covariance coefficients.

Electrochemical behavior of the synthesized derivatives was elucidated by cyclic voltammetry .Reaction mechanism analyzed at the anode level and the determination of the oxidation-reduction potential of ferrocene-ferrocenuim .

Power of corrosion inhibition of six compoudes : N-(ferrocenyl methyl)-2, 3, 4- cyano and nitro aniline on X70 steel was tested and determined, in a normal hydrochloric acid solution and sulfuric acid, studied by electrochemical impedance spectroscopy and polarization curve.

Keywords: synthesis, aromatic amine ferrocene, aromatic amide ferrocene, structure, Electrochemistry, corresion inhibition.

قائمة الأشكال

العنوان	الصفحة
المحور الأول:	
الشكل.1. البنية المقترحة للفيروسان من طرف Kealy وPauson	5
الشكل.2. هيئتا eclipsed (D_{5h}) و staggered (D_{5d})	6
الشكل.3. مخطط تصنيع مشتقات الفيروسان انطلاقا من الفيروسان	6
الشكل.4. بنية بعض المتخايلات النوعية الفيروسينية و تطبيقها في الحفز المتناظر	8
الشكل.5. بنية الفيروسان-Avidin (Fc-Av)	8
الشكل. A6. بنية مركبات فيروسينية مثبطات للتآكل	9
الشكل.B6. بنية مركبات فيروسينية مثبطات للتآكل	9
الشكل.7. بنية معقدات الذهب بلواحق من الفيروسان	10
الشكل.8. بنية Tamoxifen و Ferrocifens وHydroxyferrocifens	11
الشكل.9. بنية Chloroquine وFerroquine	12
الشكل.10. بنية المضادات الحيوية الفيروسينية	13
الشكل.11. مخطط تصنيع مشتقات الفيروسان من النواة (الملح الرباعي)	14
الشكل.12. مخطط تصنيع مشتقات عضوية من وجهة عضوية معدنية	15
الشكل.13. مخطط تصنيع أميدات فيروسينية بمعالجة الملح الرباعي بأميد عضوي	15
الشكل.14. مخطط حولقة لمشتق الفيروسان يؤدي لتكوين 1-ferrocenylmethyl[1^2]ferrocenophane	16
الشكل.15. تفاعل الحولقة لبيتشلر نابيرالسكي و التفكك الضوئي للناتج لتشكيل المركب العضوي	16
الشكل.16. مخطط تصنيع أمينات فيروسينية بمعالجة الملح الرباعي تتبعه عملية أسيلة لتصنيع أميدات فيروسينية	17
المحور الثاني. الفصل الأول:	

الشكل.1. البنية البلورية لـ N'-ferrocenylmethyl-N'-phenylbenzohydrazide	26
الشكل.2. Ortep لجزيء N-فيروسينيل مثيل 2- نيتروانيلين	35
الشكل.3. محتوى الخلية البلورية لـ N-فيروسينيل مثيل 2- نيتروانيلين	35
المحور الثاني. الفصل الثالث:	
الشكل.1.1. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $C_5H_5FeC_5H_5$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBP_6$10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV ومسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	51
الشكل.1.2. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $C_5H_5FeC_5H_5CH_2NH(CH_3)_2$ 3.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4$10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىPt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s.	52
الشكل.1.3. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4$10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	54
الشكل.1.4. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 3-$(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H4CN$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4$10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV وبسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/ s	55
الشكل.1.5. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 3-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4$10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	57
الشكل.1.6. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 4-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4$10^{-2}Mمذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	58
الشكل.1.7. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4$10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	60
الشكل.1.8. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 3-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2$ 2.10^{-4} M و$Bu_4NBF_4$10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	61
الشكل.1.9. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 4-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4NO_2$ 2.10^{-4} M و$Bu_4NBF_4$10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	63
الشكل.1.10. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 3-$C_5H_5FeC_5H_5C_6H_4NO_2$1.7 10^{-4} M و $Bu_4NBF_4$10^{-2}M مذاب في	64

CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	
الشكل. 1.11.منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$ 1.7 $10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	66
الشكل.1.12. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	67
الشكل.1.13. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	69
الشكل.1.14. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4 10^{-}$ ^2M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	70
الشكل.1.15. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $4\text{-}(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	72
الشكل.1.16. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	74
الشكل.1.17. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	75
الشكل.1.18. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$2.$10^{-4}$ M و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	77
الشكل.1.19. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_3)C_6H_4CN$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	78
الشكل.1.20. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول$3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_2H_5)C_6H_4CN$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ و في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	80
الشكل.1.21. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_6H_5)C_6H_4CN$ 2.10^{-4} M	81

	و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s
	المحور الثالث: تطبيقات في تثبيط التآكل المائي
89	Figure I.1 : Les composés utilisés
90	Figure I. (2a) : Courbes de Nyquist d'une électrode XC70 dans une solution HCl (1 M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc12
90	Figure I. (2b) : Courbes de Nyquist d'une électrode XC70 dans une solution HCl (1 M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc14
90	Figure I. (2b) : Courbes de Nyquist d'une électrode XC70 dans une solution HCl (1 M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc13
90	figure I. (3) : circuit électrique équivalent (CEE
92	Figure I. (4) : Variation de la résistance de la solution (R_{ct}) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution HCl 1M
93	Figure I. (5) : Variation de la capacité de la double couche (C_{dl}) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution HCl 1M
93	Figure I. (6) : Variation de l'efficacité d'inhibition (EI%) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution HCl 1M
94	Figure I. (7a) : isotherme de Langmuir de l'adsorption de Fc12
94	Figure I. (7b) : isotherme de Langmuir de l'adsorption de Fc13
95	Figure I. (7c) : isotherme de Langmuir de l'adsorption de Fc14
99	Figure II. 1 : Les composés utilisés
100	Figure II. (2) : La courbe de polarisation de l'acier X70 dans une solution de H_2SO_4 0.5M
101	Figure II. (3) : Superposition des courbes de polarisation à différentes concentrations de Fc22 dans une solution de H_2SO_4 0.5M
102	Figure II. (4) : Superposition des courbes de polarisation à différentes concentrations de Fc23 dans une solution de H_2SO_4 0.5M

103	**Figure II. (5) : Superposition des courbes de polarisation à différentes concentrations de Fc24 dans une solution de H_2SO_4 0.5M**
104	**Figure II. (6) : Variation de rendement (R) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de H_2SO_4 0.5M**
105	**Figure II. (7) : Variation de E_{corr} en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de H_2SO_4 0.5M**
105	**Figure II. (8) : Variation de IE%(Rp) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de H_2SO_4 0.5M**
106	**Figure II. (9) : Variation de IE% (i_{corr}) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de H_2SO_4 0.5M**
107	**Figure II. (10) : Isotherme d'adsorption de Fc22, Fc23 et Fc24 en H_2SO_4 0.5M selon le modèle de Langmuir**

قائمة الجداول

العنوان	الصفحة
المحور الثاني. الفصل الأول:	
الجدول 1: قيم (ΔT) الانخفاض في درجة انصهار المذيب(I)	29
الجدول 2: القياسات والحسابات اللازمة لاستخراج الكتلة المولية ومعامل التجميع	30
الجدول 3: المعطيات البلورية وشروط التسجيل	33
الجدول 4 : إحداثيات الذرات ومعامل الحمل الحراري المكافئ موحد الخواص	34
الجدول 5 : المسافات بين الذرات (Å) و زوايا الروابط (°)	36
الجدول 6 : مجموع قيم الروابط الهيدروجينية	37
المحور الثاني. الفصل الثالث:	
الجدول 1.1. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M $C_5H_5FeC_5H_5$ و $Bu_4NBP_610^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	51
الجدول 2.1. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M $C_5H_5FeC_5H_5$ و $Bu_4NBP_610^{-2}$M مذاب في CH_3CNمسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	51
الجدول 1.2. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 3.10^{-4} M $C_5H_5FeC_5H_5CH_2NH(CH_3)_2$ و $Bu_4NBF_410^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح25, 50, 75, 100 mV/s	52
الجدول 2.2. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 3.10^{-4} M $C_5H_5FeC_5H_5CH_2NH(CH_3)_2$ و $Bu_4NBF_410^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	53
الجدول 1.3. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN$ و $Bu_4NBF_410^{-}$ ^{2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	54
الجدول 2.3. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4}M 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN$ و $Bu_4NBF_410^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	54
الجدول 1.4. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 3-$(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H4CN$ و $Bu_4NBF_410^{-2}$M	55

مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	
الجدول.2.4. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 3-$(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H4CN$ و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	56
الجدول.1.5. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 3-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN$ و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	57
الجدول.2.5. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 3-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN$ و$Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	57
شكل.1.6. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 4-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN$ و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	58
الجدول.2.6. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 4-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4CN$ $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	59
الجدول 1.7. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2$ و$Bu_4NBF_410^{-}$ M^2مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	60
الجدول.2.7. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4}M 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2$ و$Bu_4NBF_410^{-}$ M^2مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	60
الجدول .1.8. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 3-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2$ و$Bu_4NBF_410^{-}$ M^2مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	61
الجدول.2.8. . قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 3-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2$ و$Bu_4NBF_410^{-}$ M^2مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىPt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	62
الجدول.1.9. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 4-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4NO_2$ و$Bu_4NBF_410^{-}$ M^2مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	63
الجدول.2.9. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 4-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2$ و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىPt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	63

الجدول.1.10. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $1.7\ 10^{-4}$ M $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5C_6H_4NO_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	64
الجدول.2.10. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $1.7\ 10^{-4}$ M $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5C_6H_4NO_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	65
الجدول.1.11. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	66
الجدول.2.11. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	66
الجدول.1.12. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	67
الجدول.2.12. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$ و $Bu_4NBF_4 10^{-}$ ^{2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 100 mV/s	68
الجدول.1.13. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	69
الجدول.2.13. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	69
الجدول.1.14. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4}M $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	70
الجدول.2.14. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4}M $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	71
الجدول.1.15. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4}M $4\text{-}(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	72
الجدول.2.15. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4}M $4\text{-}(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$	72

و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	
الجدول.1.16. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2.10^{-4}M$ $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	73
الجدول.2.16. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2.10^{-4}M$ $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىPt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	74
الجدول.1.17. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2.10^{-4}M$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	75
الجدول.2.17. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2.10^{-4}M$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىPt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	75
الجدول.1.18. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2.10^{-4}M$ $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	76
الجدول.2.18. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2.10^{-4}M$ $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	77
الجدول.1.19. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2.10^{-4}M$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_3)C_6H_4CN$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	78
الجدول.2.19. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2.10^{-4}M$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_3)C_6H_4CN$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	78
الجدول.1.20. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2.10^{-4}M$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_2H_5)C_6H_4CN$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	79
الجدول.2.20. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2.10^{-4}M$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_2H_5)C_6H_4CN$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	80
الجدول.1.21. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2.10^{-4}M$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_6H_5)C_6H_4CN$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ و مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	81

الجدول.2.21. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_6H_5)C_6H_4CN$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/s	81
الجدول.22. ملخص للقيم المتوسطة للفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول من مشتقات الفيروسان المدروسة بتركيز محدد و$Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S	83
الجدول.23. بنية وترتيب كمونات الأكسدة الإرجاعية للمركبات الفيروسينية مسجل على سطح مسرىCV	84
الجدول.24. بنية وترتيب كمونات الأكسدة الإرجاعية للمركبات الفيروسينية مسجل على سطح مسرىPt	84
الجدول.25.الارتباطات الخطية الناتجة بين قيم الكمون القياسي لـ فيرو سينات مستبدلة وقيم الإزاحة الكيميائية للبنتادينيل غير المستبدلة.	85
المحور الثالث: تطبيقات في تثبيط التآكل المائي	
Tableau I.1: La composition chimique de l'acier XC70	88
Tableau I.2 : Les produits chimiques qui sont utilisés	88
Tableau I.(3): Les paramètres d'impédance d'une électrode XC70 dans une solution HCl (1M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc12, Fc13 et Fc14.	91/92
Tableau II. 1: La composition chimique de l'acier X70	99
Tableau II. (2) : Les valeurs électrochimiques les plus importantes de H_2SO_4 0.5M à différents pourcentages en méthanol (5, 11 et 12%)	100
Tableau (3): Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc22 dans la solution H_2SO_4 0.5M	101
Tableau (4): Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc23 dans la solution H_2SO_4 0.5M	102
Tableau (5): Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc24 dans la solution H_2SO_4 0.5M	103

قائمة الرموز والمختصرات

المختصر أو الرمز	الدلالة
AAS Atomic Absorption Spectroscopy	مطيافية الامتصاص الذري
Bu	البيوتيل
Bu_4NBF_4	(رباعي بيوتيل) أمونيوم (رباعي فلور) بورات
CCM	كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
CH_3CN	الأسيتونيتريل
Cp	حلقة البنتادينيل
CV	مسرى الكاربون الزجاجي
(D_{5h})eclipsed	هيئة الفيروسان حيث تكون حلقتا البنتادينيل متوازيتين وفي جهتين متعاكستين
(D_{5d})staggered	هيئة الفيروسان حيث تكون حلقتا البنتادينيل متوازيتين وفي نفس الاتجاه (المكسوف)
DEPT	مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للكربون خاصة 135DEPT تظهر الكربون الثنائي سالبا ويختفي الكربون الرباعي
DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)	الكاشف الكيميائي اللوني لمضادات الأكسدة
$E_{1/2}$(mV)	كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية مرجع/مؤكسد وفي حالة النظام عكوس يمثل الكمون القياسي للثنائية
ΔE(mV)	الفرق بين كموني النتوء المهبطي و المصعدي
$\Delta E_{1/2}$(mv)	الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان و ثنائية الفيروسان المستبدل
$E_{1/2mean}$(mV)	القيمة المتوسطة لكمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية مرجع/مؤكسد

$\Delta E_{mean}(mV)$	القيمة المتوسطة للفرق بين كموني النتوء المهبطي و المصعدي
$\Delta E_{1/2mean}(mV)$	القيمة المتوسطة لكمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية مرجع/مؤكسد
ECD Electrochemical Detection	الكشف الإلكتروكيميائي
ECD_{EC} ECD Electrophoresis Capillary	الكشف الإلكتروكيميائي المقرون بالهجرة الكهربائية الشعرية
$E_{pa}(mV)$ و $E_{pc}(mV)$	كمون النتوء المهبطي و المصعدي على الترتيب
ECS	مسرى الكالوميل المشبع $(Hg//Hg_2Cl_2, KClsat)$
ER Estradiol Receptor	المستقبلات الاستروجينة
ESI Electron Impact or ElectroSpray Ionization	التأثير الالكتروني أو التأين بالمرذ الالكتروني
Et	الإيتيل
Fc	الفيروسينيل
FGI	قلب المجموعة الوظيفية
ΔG	الطاقة الحرة للتفاعل السطحي
$I_{pa}(mA)$ و I_{pc} (mA)	تيار النتوء المهبطي و المصعدي على الترتيب
ICP Inductively Coupled Plasma	الحث المقرون بالغاز المتأين
Log(1/c)	c الفاعلية البيولوجية
Me	الميثيل
MS Mass Spectrometry	مطيافيةالكتلة
OES Excitation With Optical Emission Spectroscopy	مطيافية الإثارة بالإنبعاث الضوئي
Ph	الفينيل
LogP (التجريبية) أو (بالنمذجة او الحساب) π	الهيدروفوبية (رهاب الماء)
Pt	مسرى البلاتين
SIE	مطيافية الممانعة الإلكتروكيميائية

مطيافية المرئي/والفوق بنفسجي	**UV/Visible**
سرعة المسح	**V(mV/s)**

قائمة المعادلات

العنوان	الصفحة
معادلة.1. مخطط تصنيع يوديد فيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل أمونيوم.	21
معادلة.2. إستراتيجية تصنيع ميثيلين ثنائي– ثنائي ميثيل أمين .	22
معادلة.3. تصنيع ميثيلين ثنائي– ثنائي ميثيل أمين	22
معادلة.4. آلية تحضير ميثيلين ثنائي– ثنائي ميثيل أمين.	23
معادلة.5. إستراتيجية تصنيع N- ثنائي ميثيل أمينو ميثيل فيروسان.	23
معادلة.6. تصنيع N - ثنائي ميثيل أمينو ميثيل فيروسان	24
معادلة.7. آلية تحضير N- ثنائي ميثيل أمينو ميثيل فيروسان.	24
معادلة.8. إستراتيجية تصنيع يوديد فيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل أمونيوم	25
معادلة.9. تصنيع يوديد فيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل أمونيوم.	25
معادلة.10. آلية تحضير يوديد فيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل أمونيوم.	25
معادلة.11. تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية الثانوية والثلاثية	26
معادلة.12. إستراتيجية تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية في الوسط المائي.	27
معادلة.13. آلية تحضير الأمينات الفيروسينية الأروماتية في الوسط المائي.	28
معادلة.14. تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل	29
معادلة.15. تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيترو	31
معادلة.16. تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالكلور	38
معادلة.17. تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالإيزوبروبيل	39
معادلة.18. تصنيع الأمين الفيروسني الأروماتي والثلاثيN- بنزيل1- فيروسينيل N-(فيروسينيل مثيل) ميثان أمين	40
معادلة.19. تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية غير المستبدلة	42
معادلة.20. إستراتيجية تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية .	42
معادلة.21. تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيترو	43

معادلة.22. تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالكلور.	**43**
معادلة.23. آلية تحضير الأميدات الفيروسينية الأروماتية .	**44**
معادلة.24. إستراتيجية تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل	**44**
معادلة.25. تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل	**45**
معادلة.26. آلية تحضير الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل.	**45**
معادلة.27. إستراتيجية تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل	**46**
معادلة.28. تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل.	**46**
معادلة.29. آلية تحضير الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل.	**47**
المحور الثاني الفصل الثالث:	
المعادلة.1. التفاعل الإلكتروكيميائي للفيروسان ومشتقاته	**49**

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

أطلق اكتشاف الفيروسان، تلك المادة ذات الخواص الفريدة، في 1951 من طرف Kealy وPauson إهتماما متزايدا بالكيمياء العضوية المعدنية وعلى الخصوص كيمياء الفيروسان. أدى ذلك الاكتشاف إلى تطورات جديدة في مجالات عديدة وبالأخص في تصنيع المركبات وتطويرها حيث مكن الباحثين من الحصول على مركبات مهمة لا يمكن تحضيرها عن طريق التصنيع العضوي العادي مثل المركبات الفيلفينية و مكنهم من الجمع بين الخواص النادرة والعديدة للفيروسان وخواص المستبدلات العضوية المرتبطة به وإدخالها في مادة واحدة ذات خصائص تطبيقية هامة مثل أدوية الأمراض المزمنة كالسرطان.

قمنا على ضوء ذلك بهذا البحث الذي هدف إلي تصنيع بعض مشتقات الفيروسان واستكشاف بنيتها بالمطيافيات المختلفة ثم معرفة تأثير مجموعة المستبدلات على كمون الأكسدة والإرجاع للثنائية فيروسينيل/فيروسينيليوم وذلك من خلال دراسة السلوك الأنودي للمركبات المصنعة ودراسة تطبيقاتها كمثبطات للتآكل المائي. وقد تمكنا من تصنيع وفصل وتنقية مجموعة من المركبات الجديدة وهي الأمينات والأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بمجموعات وظيفية مهمة كالنيتريل والنيترو والإيزو والكلورو ،وتم الاعتماد على التحليل الطيفي للتعرف بشكل أفضل وأدق على البنية و المحيط الكيميائي للذرات والخواص المختلفة لهذه المركبات.

إشتملت دراستنا هذه على مقدمة وثلاثة محاور:

المحور الأول: احتوى على الدراسات السابقة و تطرقنا فيها إلى عموميات حول الفيروسان ثم تطبيقاته و في الأخير إلى السبل الكيميائية لتصنيع مشتقات فيروسينية انطلاقا من الملح الرباعي وعليه إقتراح الدراسة الحالية.

المحور الثاني: احتوى على النتائج و مناقشتها وتكون من ثلاثة فصول : الفصل الأول تطرقنا فيه إلى تصنيع الأمينات الفيروسينية.أما الفصل الثاني فتطرقنا فيه إلى تصنيع الأميدات الفيروسينية. أما الفصل الثالث فقد احتوى الدراسة الإلكتروكيميائية للمركبات المحضرة وفيها مقدمة في إلكتروكيمياء الفيروسان ومشتقاته ودراسة السلوك الإلكتروكيميائي في وسط عضوي ثم دراسة الأثر الإلكتروني للمركبات.

<u>المحور الثالث :</u> احتوى دراستين مفصلتين لتطبق ستة مركبات مصنعة في تثبيط التآكل المائي بطريقة الممانعة الإلكتروكيميائية ومنحنيات الاستقطاب، وختم هذا المحور بخلاصة عامة وآفاق الدراسة.

<u>المحور الرابع</u> : احتوى على الدراسة التجريبية وفيها الشروط العامة للعمل و الطرائق التجريبية للتصنيع وكذا تصنيع الملح اليودي لفيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل امونيوم وتصنيع الأمينات الفيروسينية ثم تصنيع الأميدات الفيروسينية.

كما احتوت الدراسة ملحقين :

الملحق.1. يحتوي تفاصيل طيف ا لرنين النووي المغناطيسي للبروتون و الكربون وDEPT وشروط تسجيلها ونوع الجهاز ومثال لطيف تحت الحمراء.

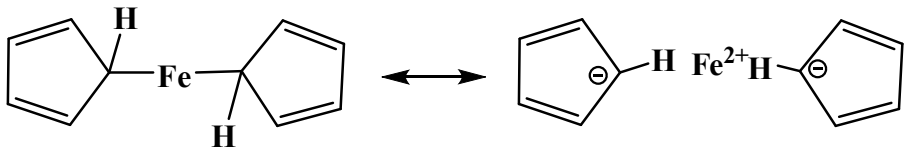
الملحق.2. يحتوي منحنيات الفولطاأومبيرمتري الحلقي للمحلول الإلكتروليتي ومنحنيات الاستقرار.

المحور الاول

الدراسات السابقة

1.عموميات حول الفيروسان

اكتُشف الفيروسان، تلك المادة ذات الخواص الفريدة، في 1951 من طرف Kealy و Pauson [1] و بطريقة مستقلة وفي نفس الوقت تمكن Miller وزملاؤه من فصل نفس المركب ذي اللون البرتقالي [2] . ورغم أن الاكتشاف كان مصادفة إلا أنه كان له تأثير هائل في فتح عصر جديد في الكيمياء العضوية المعدنية. إن الاستقرار و الثبات النادرين والخواص الفريدة للمركب الجديد تتناقض مع المركب المقترح من الفريق الاول



الشكل.1. البنية المقترحة للفيروسان من طرف Kealy و Pauson

وكان الهدف تصنيعه من تفاعل cyclopentadienyl magnesium bromide مع $FeCl_3$

$$2C_5H_5MgBr + FeCl_3 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe \quad \cdots\cdots$$

جذبت البنية اللغز لهذا المركب باكرا إهتمام بعض الكيميائيين أمثال Geoffrey Wilkinson [3] و Robert B.Woodward [4] و Emil O. Fishe [5] بسبب الاستقرار الاستثنائي والطبيعة الديامغناطيسية و الرابطة C-H الأحادية والمتماثلة ومجال ظهور طيفها في IR بالنسبة للفيروسان أحادي الاستبدال تظهر عصابة امتصاص $3075\ cm^{-1}$ وتكافئ تمدد الرابطة C-H الأروماتية. إضافة إلى وجود أربع عصابات ظاهرية : اثنان منها $811\ cm^{-1}$ و 1002 وتكافئ اهتزاز الثني C-H و واحدة $1108\ cm^{-1}$ مكافئة للاهتزاز غير المتناظر لحلقة البنتادينيل، أما عصابة $1411\ cm^{-1}$ فمكافئة لإهتزاز الإبعاد غير المتناظر لحلقة البنتادينيل غير المستبدلة، وللفيروسان طيف RMN مميز بإزاحة كيميائية واحدة 4.2 ppm و 68.03 في حالة المرجع $CDCl_3$ للبروتون والكربون على الترتيب.

الفيروسان مركب بلوري برتقالي ذو كتلة مولية $186,04\ g.mole^{-1}$ ودرجة غليان 249°C ويتفكك بداية من 400°C ودرجة انصهار173-174°C و ذوبانيته في الماء 0,1 mg/ml في21°C أما في DMSO 100 mg/ml ففي 19.5°C وهو ذواب في المذيبات العضوية مثل الإيثر و البنزين كما أنه ذواب في حمض النيتريك الممدد وحمض الكبريت المركز ولكن غير ذواب في

[1] T.J. Kealy., P.L. Pauson. *Nature*, **1951**, 168, 1039–1040.
[2] S.A. Millers., J.A Tebboth., J.F. Tremaine. *J. Chem. Soc*, **1952**, 632–635.
[3] G. Wilkinson., M. Rosenblum., M.C. Whiting., R.B.Woodward. *J. Am. Chem. Soc*, **1952,** 74, 2125–2126.
[4] R.B. Woodward., M. Rosenblum., M.C. Whiting. *J. Am. Chem. Soc*, **1952,** 74, 3458–3459.
[5] E.O. Fischer., W. Pfab. *Z. Naturforsch*, **1952**, 76, 377–379.

حمض كلور الماء المركز ، من ذلك استدل Wilkinson وWoodward على بنية sandwich و أسمياه ferrocene بنهاية ene التي تشير إلى أروماتيته على نفس المنوال لإسم benzene و أكد ذلك بتفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي مثل تفاعله مع كلور الألمنيوم في تفاعل acylation لـ Friedel-Crafts حيث وجد أن الفيروسان يتفاعل أسرع بـ 3×10^6 مرة من البنزين [6] وبعدها تم تعزيز البنية بـ RX بالتحليل البلوري [7,8] إن حلقتي البنتادينيل (Cp) في الفيروسان متجهتان في هيئتين eclipsed (D_{5h}) أو staggered (D_{5d}) حيث فارق طاقة الدوران حول المحور Fe-Cp صغير ($\sim 4 kJmol^{-1}$) ويمكن أن تكون البنية الأساسية للمركب في أحدى الهيئتين:

staggered (D_{5d}) eclipsed (D_{5h})

الشكل.2. هيئتا eclipsed (D_{5h}) و staggered (D_{5d})

وهو مركب على شكل sandwich وذو صيغة $Fe(C_5H_5)_2$ و هو الميتالوسان النموذجي ، مكون من حلقتي سيكلو بنتان مرتبطتين من جهتين متعاكستين حول ذرة الحديد المركزية [9 , 10]. إن بنية المركز أدت لظهور خصائص أكسدة إرجاعية خاصة لها أهمية عظمى في كيمياء الفيروسان كما أن هندسته البنيوية وخصائصه الإلكترونية النوعية وتفاعليته جعل ت منه العمود الفقري في عائلة اللواحق المساعدة [11] كما يوضح مخطط التفاعلات التالية والذي يعطى أهم السبل الكيميائية لتصنيع مشتقات فيروسينية والتي تعتبر البُنى الأم للعديد من اللواحق.

---

[6] R.H. Crabtree., K. Kavallieratos., S. Wang. *Inorg . Chem,* **1999***, 38, 5184.*

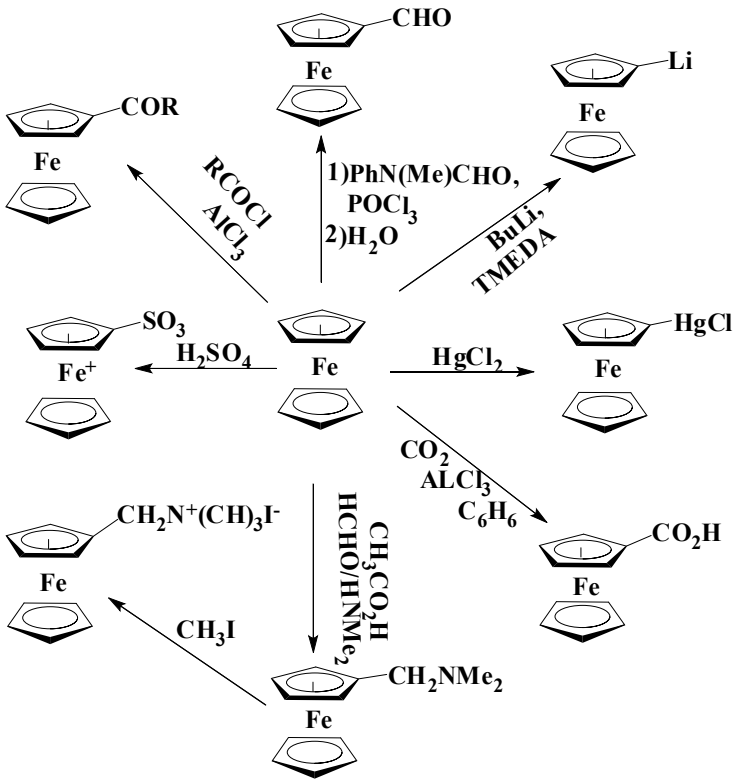
[7] P.F. Eiland., R .Pepinsky. *J. Am. Chem. Soc,* 1952, 74, 4971.

[8] J.D. Dunitz., L.E. Orgel. *Nature*, **1953**, 171, 121–122**.**

[9] R. Dagani. Fifty Years of Ferrocene Chemistry. *Chemical and Engineering News*, **2001**, 79, 49, 37-38.

[10] AM.Samuel., AT. John., FT. John. Dicyclopentadienyl-iron. *J. Chem. Soc*, **1952**, 114, 632-635.

[11] C.J.A. Robert., J.L. Nicholas. Monodentate Ferrocene Donor Ligands, Ferrocenes: Ligands, *Materials and Biomolecules,* **2008**, 3-6.



الشكل.3. مخطط تصنيع مشتقات الفيروسان انطلاقا من الفيروسان

للفيروسينات خصائص مثالية كثيرة إلي جانب بنيتها كالاستقرار الحراري والتكلفة المنخفضة والتقبل العالي للأوكسجين و الرطوبة وأنواع مختلفة من المتفاعلات.

إن تطور الكيمياء العضوية المعدنية مدين لاكتشاف الفيروسان حيث أصبح يمثل النجاح العلمي للنصف الثاني للقرن العشرين،كما سمحت بنيته الفريدة بتصنيع مجموعة هائلة من مركبات المعادن الانتقالية المرتبطة بالفحوم الهيدروجينية والتي لعبت تطبيقاتها دورا في المجال الأكاديمي والصناعي وفي مختلف مجالات العلوم [12]، وقد ظهر ذلك جليا بتخصيص عدد كامل من 850 صفحة لبحوث الفيروسان في [13](2001) Journal of Organometallic Chemistry

يعتبر الفيروسان وأحد من أهم المركبات العضوية المعدنية التي ساهمت في تطور هذا الفرع المتزايد على الرغم من اكتشافه منذ 50 سنة. [14] إن بحوث الفيروسان ومشتقاته تتواصل بسرعة في اتساع دائم يحفزها نجاح تطبيقاتها في العديد من مجالات

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

[13] O. Reynes., F. Maillard., J.C. Moutet., G. Royal. *J. Organometallic Chem,* **2001***, 356, 637-639.*

[14] ST. Pamela., Ej. Jr. Wayne., EM. Clifford., MW. Stanley. The Synthesis and Characterization of Ferrocene, A Modern Iterative approach to a Classical Organometallic Laboratory Experiment. Presented at the 210th National Meeting of the American Chemical Society, Chicago, IL, **1995**, paper CHED 51.

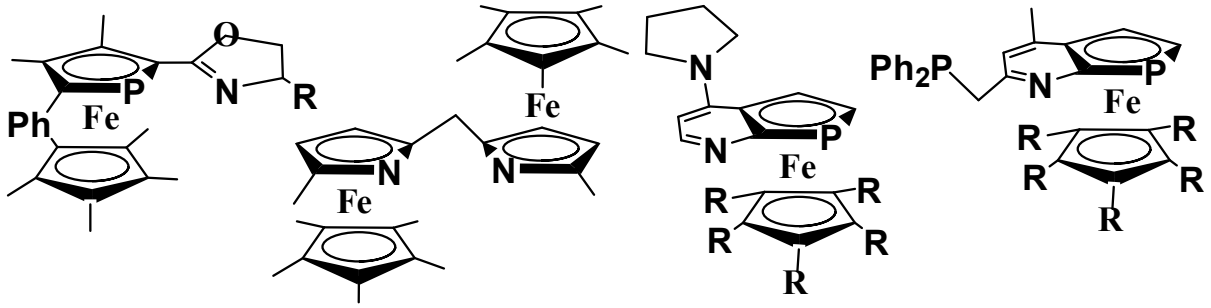
الكيمياء الحيوية العضوية المعدنية والحفز وعلوم المواد.[15] كما يمكننا اعتبارها أكثر المركبات دراسة في الكيمياء العضوية المعدنية الانتقالية وهو أكثر البُنى استعمالا كلاحقة ذات أهمية شملت مجالا واسعا من العمليات في المتخايلات النوعية enantioselective [16، 17]

2. تطبيقات الفيروسان:

أدى الاستبدال في الفيروسان بذرات مغايرة مانحة إلي نشوء سلسلة من اللواحق لها طيف واسع من التطبيقات.[18]

1.2. التحفيز غير المتجانس:

اشتهرت المحفزات المتكونة من لواحق الفيروسان بتطبيقاتها الناجحة في مدى 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 من بينها الأمثلة:[4]



الشكل.4. بنية بعض المتخايلات النوعية الفيروسينية و تطبيقها في الحفز المتناظر

2.2. التطبيقات البيوكيميائية

للفيروسان تطبيقات في الكيمياء الحيوية لخصائصه الجيدة في الأكسدة الارجاعية و كمثال على ذلك فإن Avidin بروتين سكري رباعي الفصوص (موجود في القناة الناقلة للبيض لدى الزواحف والطيور والبرمائيات) ويرتبط بألفة عالية مع biotin الفيتامين H

---

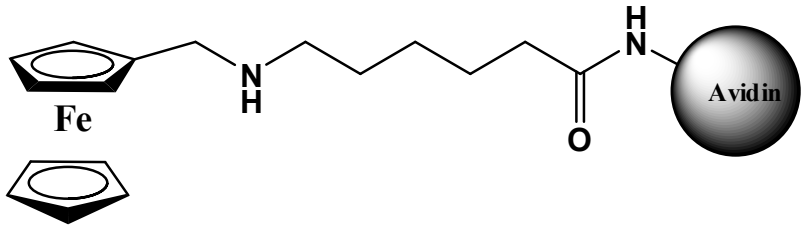
[15] XY.Bao., X.Yan., W.Fei., F.Yong, PS. Mao. Synthesis, Structures and electrochemistry of two Schiff base compounds bearing Phenylferrocene. *Inorganic Chemistry Communications*, 8, **2005**, 44-47.

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

[17] Jonathan MADEC. « SYNTHÈSE DE NOUVELLES DIPHOSPHINES ET NOUVEAUX PHOSPHORAMIDITES DISSYMÉTRIQUES CHIRAUX PAR ATROPOISOMÉRIE ÉTUDE DE LEURS PROPRIÉTÉS EN CATALYSE ASYMÉTRIQUE » . THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI 2004

[18] A.Togni, T.Ed. Hayashi. Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis. *Materials Science*, **1995,** VCH, Weinheim, Germany.

او B_7 . يمكن مزاوجة مشتقات الفيروسان مع Avidin من خلال جزيء مرن يجمع بين خصائص الفيروسان وخاصة عكوسية الأكسدة الإرجاعية أحادية الإلكترون وخصائص البروتين. إن ترافق(Fc-Av) يسمح باستعمال مترافق في المُشعِرات المناعية الإلكتروكيميائية والتي تستعمل أجزاء من الأنزيم او أنزيمات الأكسدة الإرجاعية كواسمات للتعرف الالكتروكيميائي على الأجسام المضادة .[19]



الشكل.5. بنية الفيروسان-Avidin (Fc-Av)

3.2. مثبطات التآكل:

للفيروسان و مشتقاته تطبيقات في تثبيط التآكل ،فمثلا 2-benzimidazolylthioacetylferrocene (BIM Fc) و 1,1'-diformylferrocene (Diformyl Fc) و 1,1'- diacetylferrocene (Diacetyl Fc) تم استخدامها كمثبطات للتآكل، بواسطة دراسة تقنية الممانعة ومقاومة الاستقطاب (Rp) تم اختبار القدرة التثبيطية لهذه المركبات في محلول HCl وH_2SO_4.[20] كما تم استخدام ستة مركبات أنيلين فيروسينية مستبدلة بالنيترو والنيتريل كمثبطات للتآكل فبواسطة دراسة تقنية الممانعة ومنحنيات الاستقطاب تم اختبار القدرة التثبيطية لهذه المركبات في محلول HCl وH_2SO_4 كما تم إعطاء الآلية السطحية للتثبيط وذلك بعد حساب قيم الطاقة الحرة ΔG .[21,22]

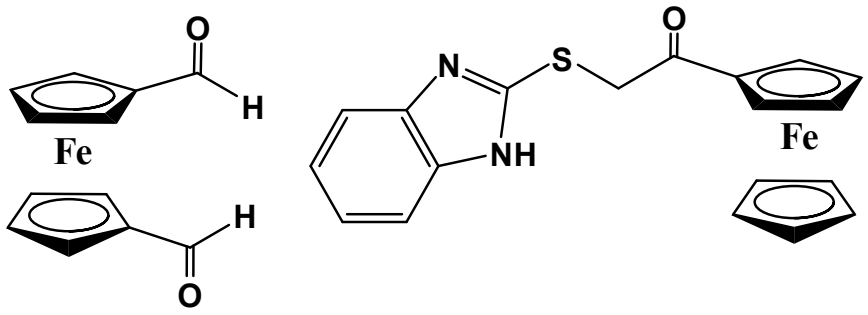
---

[19] P.Celestino., G.Andreas., T.Louis. Ferrocene–Avidin conjugates for bioelectrochemical applications. *Biosensors & Bioelectronics,* **2000**, 15, 431-438.

[20] MS. Morad., AAO. Sarhan., Application of some ferrocene derivatives in the field of corrosion inhibition. *Corrosion Science*, **2007**, 50 ,744-753.

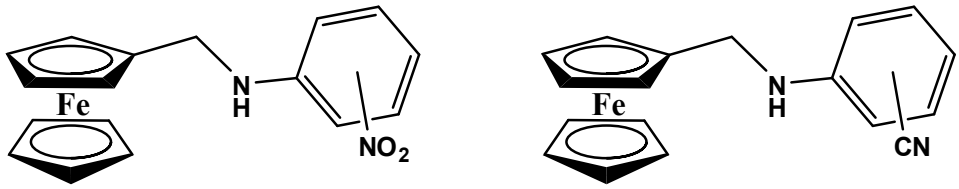
[21] O. Rahim., A. Ben Chenna. , T.Zaiz., K. Chaouche., T. Lanez. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique de trois inhibiteurs ferrocéniques de corrosion de l'acier carboné XC70 destinés à l'industrie pétrolière. Rev. sci. fond. app, (2011), vol. 3 N°. 2, 85-98

[22] O. Rahim., K. Chaouche., T.Lanez. Pouvoir inhibiteur de la corrosion aqueuse par quelques amines ferrocéniques *Annales des Sciences et Technologie.vol.5,* N°1, Mai **2013.**



2-benzimidazolylthioacetylferrocene و1,1'-diformylferrocene

الشكل. A6. بنية مركبات فيروسينية مثبطات للتآكل



الشكل.B6. بنية مركبات فيروسينية مثبطات للتآكل

4.2. مضاف الوقود:

تستعمل مركبات الفيروسان ومشتقاته كمضاف في صناعة البلاستيك والوقود للتقليل من الدخان في المادتين مثل إحتراق polyurethane،وتستخدم مشتقات الفيروسان بنسبة تتراوح من 0.25 إلي % 0.5 من بينها

N, -N butyryl dicyclopentadienyl iron, ethyldicyclopentadienyl iron, acetyldicyclopentadienyl iron, dimethylaminomethyl cyclopentadienyl iron. butyldecyl ferrocene, hexadicyl ferrocene,[23]

5.2. مجسات الغاز بالألياف البصرية:

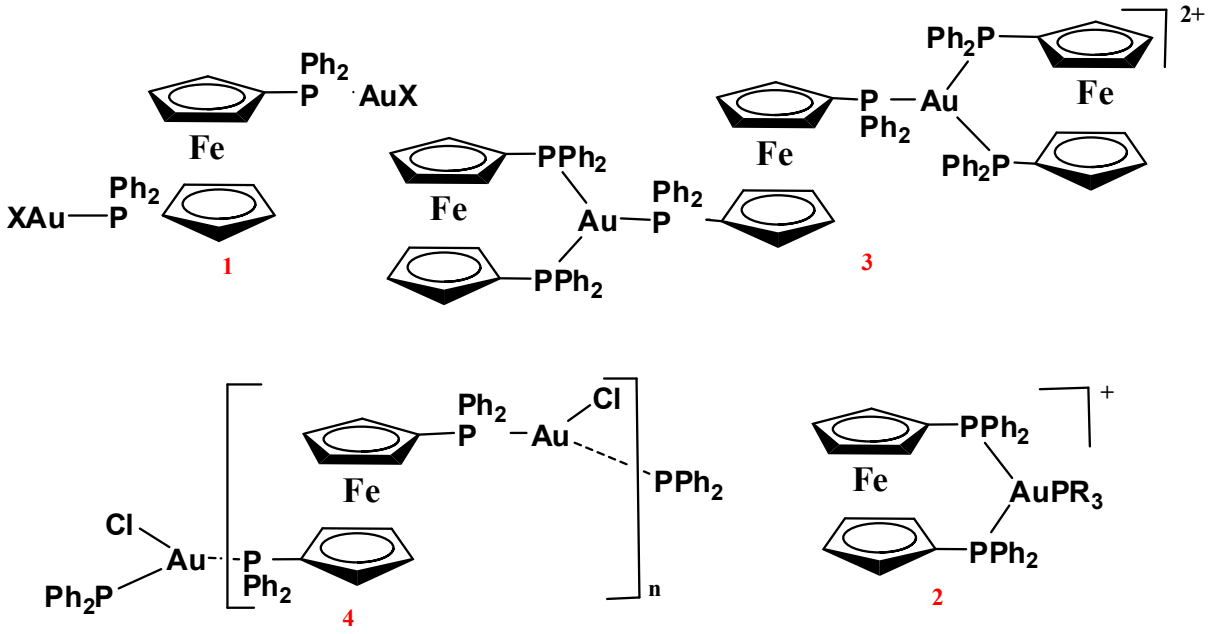
تستعمل البولميرات بقاعدة فيروسان-فيروسان داخل أجهزة الألياف البصرية كمجسات للغاز مثل الإنذار بالغاز المتفجر و تحليل النفايات الخطرة وكشف التلوث.[24]

[23] JK. John. Polyvinyl Chloride Composition Containing Ferrocene Smoke Suppressant Additives. *U. S. Pat*, **1977**, No. 4, 049, 618.

[24] Md. Rafaei., IE. Loren., M. Shadaram. Application of ferrocene-based polymers in optical fiber gas sensing. *Chemical and Biological Sensing, Proc,* **2000**, 4036, 123-131.

6.2. كيمياء الذهب:

تستخدم مشتقات الفيروسان كلواحق أساسية في الكثير من المعقدات متغايرة المعدن. إن المركبات أحادية وثنائية الاستبدال هي عبارة عن مجموعات رابطة مع مركبات مثل:diphenylphosphino وthiolate derivatives وdiphenylthiophosphoryl dithiocarbamate مما يعطي مرونة وخصائص فيزيائية وكيميائية مهمة للواحق والتي تكون العديد من معقدات الذهب(i)Au و(iii)Au [25]



الشكل.7. بنية معقدات الذهب بلواحق من الفيروسان

7.2.استعمالها في التحليل الكيميائي

تسمح مركبات الفيروسان باستعمال تقنيات التحليل المتنوعة مثل مطيافية المرئي/وفوق البنفسجي(UV/Visible) و مطيافية الامتصاص الذري أو المطيافية الذرية (AAS) والحث المقرون بالغاز المتأين (ICP) و مطيافية الإثارة بالانبعاث الضوئي (OES) ومطيافية الكتلة (MS) و التأثير الالكتروني او التأين بالمرذ الالكتروني (ESI) و الكشف الالكتروكيميائي (ECD)، هذه التقنيات تتضمن الفولطااومبيرومترى والاومبيرومترى.

إن سلوك الأكسدة و الإرجاع العكوسة للثنائية فيروسان/ فيروسينيوم في كمونات منخفضة هي خاصية فريدة ولها تطبيقات متعددة [26 ، 27].

[25] MG. Concepción., L. Antonio. Gold Chemistry with Ferrocene Derivatives as Ligands, *Gold Bulletin*, **1999**, 32, 3, 90-95.

إن تقنية التحليل الالكتروكيميائية حساسة يمكنها اكتشاف فروق بسيطة في كمونات الإلكترود التي تسمح بتحليلECD لـ DNA و RNAفي البحوث المناعية وأهمها ECD_{EC} وهي تقنية الكشف الالكتروكيميائي المقرون بالهجرة الكهربائية الشعرية ، كل ذلك تابع للمشتقات ذات الأساس الفيروسيني [29,28]

8.2.الكيمياء الحيوية العضومعدنية:

إن استخدام الفيروسان في التطبيقات الطبية من أكثر مجالات البحث نشاطا [30]حيث أظهرت تقارير بحثية فاعلية مشتقات الفيروسان في المخبر وفي الأجسام الحية ضد أمراض متعددة مثل الإنتانات الفطرية و البكتيرية[31] و الملاريا و السيدا ومنها:

1. أملاح الفيروسينيوم

2. الفيروسان المترافق مع الجزيئات البيولوجية[32]

3. أجزاء من DNA مرتبطة بالفيروسان

4. مشتقات الفيروسان المعدلة للأستروجين

5. الاندروجينات الفيروسينية ومضادات الاندروجينات .[33 , 34]

9.2. مضادات السرطان

يعتبر سرطان الثدي من أكثر السرطانات شيوعا لدى النساء حيث يصيب وأحدة من بين ثمان.ويعتبر Tamoxifen أحد أهم الأدوية التي تعالج سرطان الثدي المتميز بالمستقبلات الأستروجينية estradiol receptor(ER) وقد إزدادت نسبة الباقيات على قيد الحياة

---

[26] Jianbing Liu, Tao Liu, Hong Dai, Zhong jin., jianxin fang . Synthesis, Structure and biological activity studies of 2-[(1H-1,2,3-triazol-1-yl)methyl]-1-aryl)-3-ferrocenyl prop-2-en-1-one derivatives . *Appl. Organometal. Chem*, **2006**; 20: 610-614

[27] Jinaxin fang., Zhong jin., Yan Hu., Weifeng tao ., Ling Shao. Synthesis and evaluation of novel ferrocene-substituted triadimenol analogues. *Appl. Organometal. Chem*. **2006**; 20: 813-818.

[28] SA. Brazill., PH. Kim., WG. Kuhr. *Anal Chem*, **2001**,73, 4882–4890

[29] T-K. Lim., N. Nakamura., M. Ikehata., T. Matsunaga. *Electrochemistry*, **2000**, 68, 872–874

[30] 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.

[31] 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.

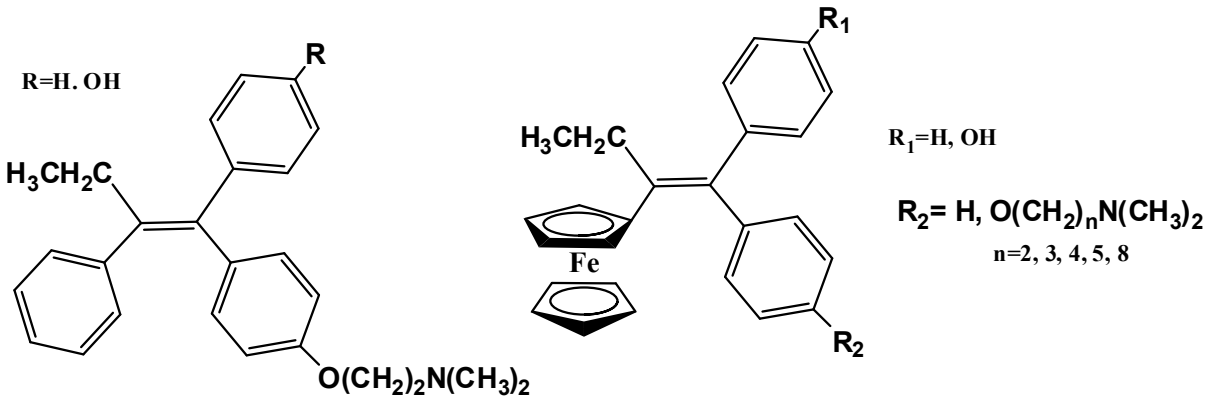
[32] Julia B. Heilmann a, Elizabeth A. Hillard a, Marie-Aude Plamont a, Pascal Pigeon a,Michael Bolte b, Ge´rard Jaouen a, Anne Vessie`res a.Note Ferrocenyl compounds possessing protected phenol and thiophenol groups: Synthesis, X-ray structure, and in vitro biological effects against breast cancer. *Journal of Organometallic Chemistry* 693, **2008**, 1716–1722.

[33] Ca´tia. Ornelas. Application of ferrocene and its derivatives in cancer research. *New J. Chem*, **2011**, 35, 1973–1985

[34] Olivier.Payen. Synthèse d'anti-androgènes Organométalliques Non Stéroïdiens et application au traitement du cancer de la prostate. Thèse de Doctorat. Univ Pierre et Marie Curie (ParisVI), **2007**, p 7-9.

رغم إحداثه آثارا جانبية وبعض المضاعفات مثل مقاومة الدواء والتسبب في سرطان الرحم وجلطات دموية في الرئة .إن ثلث سرطانات الثدي اورام غير مرتبطة بالهرمونات ولايؤثر Tamoxifen عليها[35, 36]

هناك نوعان من مستقبلات الاستروجين (ER_α) و (ER_β) حيث يكون Tamoxifen فعالا مع مستقبلات الاستروجين (ER_α) والعكس مع مستقبلات الاستروجين (ER_β) ،غير أن بعض مركبات الف يروسان Ferrocifens و hydroxyferrocifens تكون فعالة مع المستقبلين (ER_α) و (ER_β) .[37, 38]



الشكل.8. بنية Tamoxifen و Ferrocifens و Hydroxyferrocifens

10.2. مضادات الملاريا

يحدث مرض الملاريا بسبب طفيلي plasmodium falciparum أو المتصورة المنجلية وقد استعملت ضده علاجات متعددة مثل Chloroquine، لكن الطفيلي الممرض اظهر مقاومة لها عبر الزمن ،وبما أن الطفيلي يحتاج إلي الحديد داخل الكريات الحمراء قام Brocard وزملاؤه في نهاية التسعينات بمزاوجة الدواء مع الفيروسان في نفس الجزيء منتجين بذلك مركبا هجينا هو Ferroquine والذي تبين انه أقوى فاعلية من السابق.[39]

---

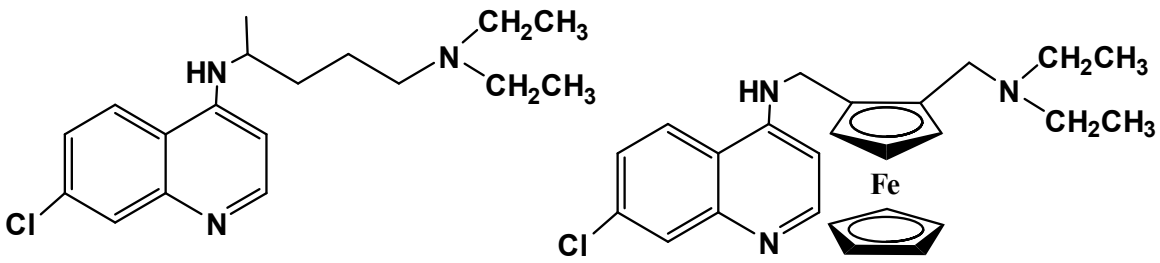
[35] T. Siden., D. Benedicte., V. Jacqueline., J. Gerard. Facile route to ferrocifens, 1-[4-(2-dimethylamino-ethoxy)]-1-(phenyl-2-ferrocenylbut-1-ene), first Organometallic analogue of Tamoxifen, by the Mc Murry reaction. *Journal of Organometallic Chemistry*, **1997**, 541, 355-361.

[36] J. Gérard., T. Siden, V. Anne., G. Leclercq., JM. Michael. The First Organometallic Selective Estrogen Receptor Modulators (SERMs) and Their Relevance to Breast Cancer. *Current Medicinal Chemistry*, **2004**, 11,2505-2517.

[37] C. Biot. Molecules Ferroceniques Antipaludiques Synthese, Caracterisation et Activite. These Docteur en Chimie Organique et Macromoleculaire , L'Univ Des Sciences et Technologies de Lille, **1998.**

[38] T. Siden., EB. Kaloun., A.Vessieres., I. Laios. Leclercq G. Jaouen. *J. Organomet. Chem*, **2002**, 350, 643-644

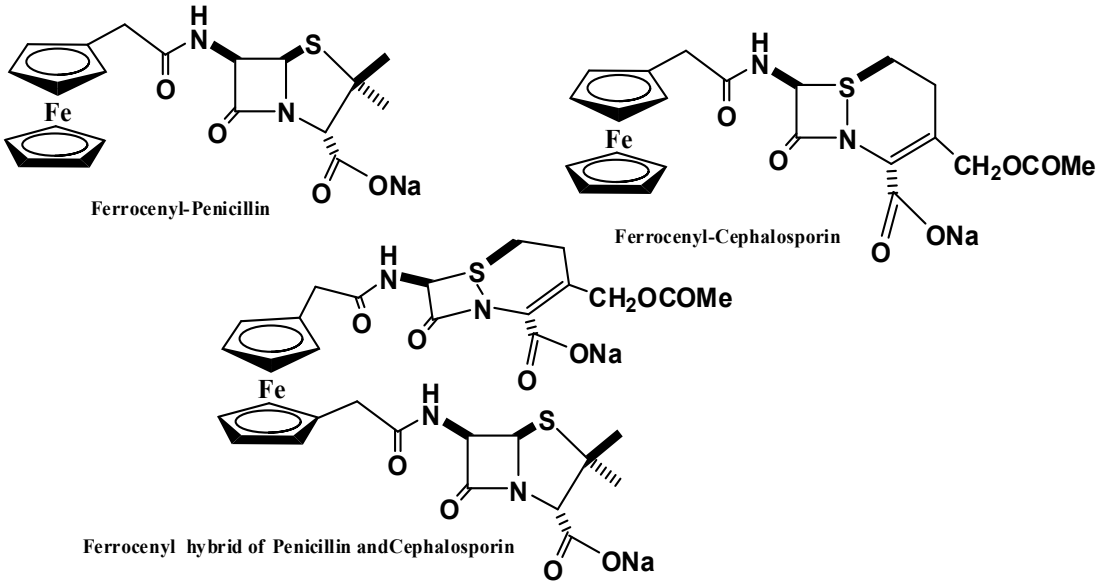
[39] L. Delhaes., H. Abessolo., C. Biot., L. Berry., P. Delcourt., L. Maciejewski et al, *Parasitol. Res*, **2001**, 87, 239.



الشكل.9. بنية Chloroquine وFerroquine

11.2. المضادات الحيوية

في سبعينيات القرن الماضي قام E. I. Edward مع فريق بحث بتصنيع سلسلة من المضادات الحيوية المترافقة بالفيروسان شملت Ferrocenyl-penicillin وFerrocenyl-cephalosporin و Ferrocenyl-hybrid of penicillin و cephalosporin.[40,41]



الشكل.10. بنية المضادات الحيوية الفيروسينية

3. السبل الكيميائية لتصنيع مشتقات فيروسينية انطلاقا من الملح الرباعي

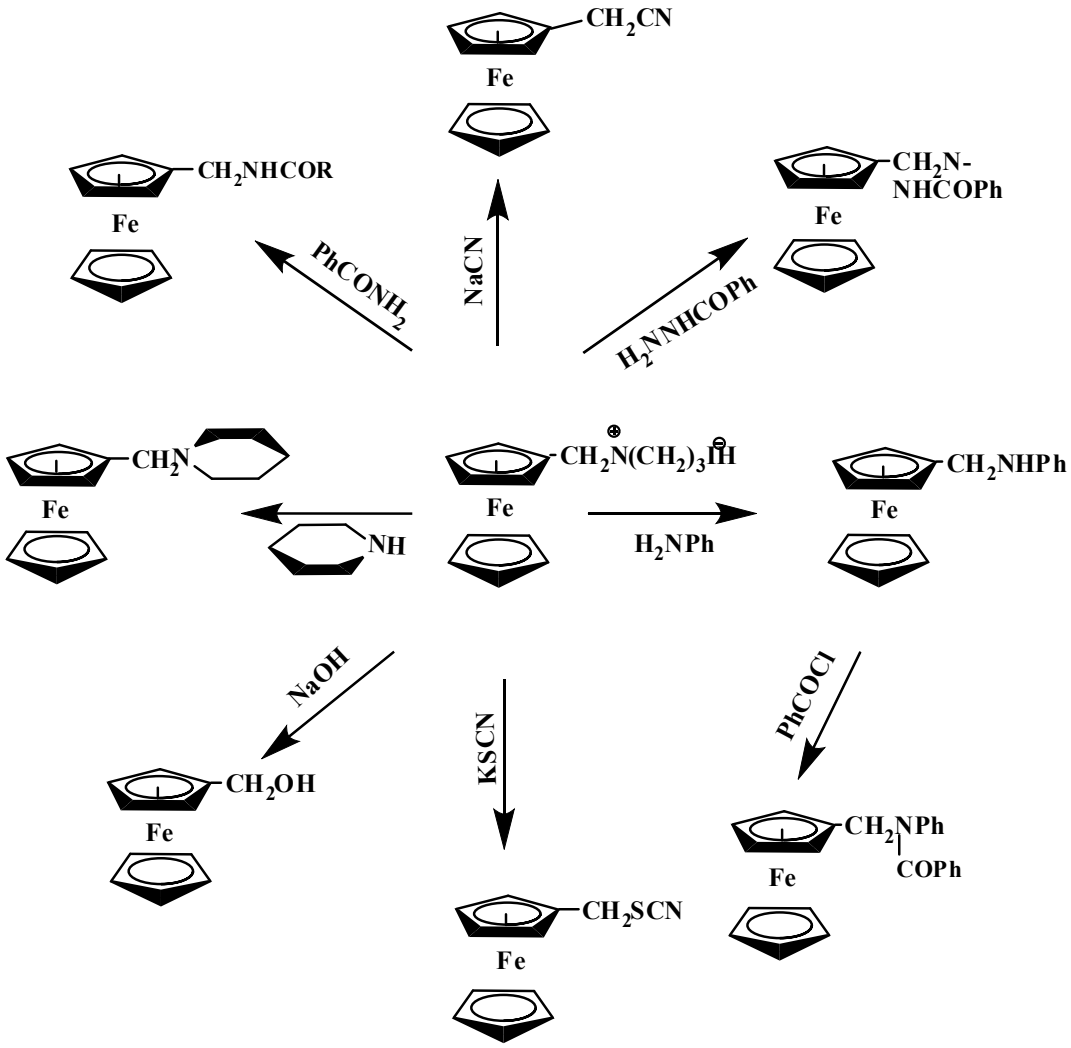
إن الملح الفيروسيني الرباعي له اهمية جامعة بين الخصائص الفيزيائية والكيميائية وحتى السطحية لكل من فيروسينيل المجموعة الأروماتية و المانحة الأعلى وتزيد فاعليتها بارتباطها بالم ينيل ثم مجموعة الأمونيوم المجموعة الشاردية والتي هي مجموعة مغادرة جيدة حتى بتسخين بسيط، لذا فله مساحة تطبيقية هائلة في العديد من المجالات[42، 43]

---

[40] EI. Edwards., R. Epton., G. Marr. *J. Organomet. Chem*, **1975**, 85, C23–C25.

[41] EI. Edwards, R .Epton, G. Marr. *J. Organomet. Chem*, **1979**, 168, 259–272.

إن عكوسية الأكسدة الارجاعية للحديد و الهيدروفيلية و الفاعلية العالية تجعله نواة اساسية في التحضير العضوي المعدني وهذا مثال لمخطط تصنيع العديد من المركبات المهمة[44, 45 , 46]



الشكل 11: مخطط تصنيع مشتقات الفيروسان من النواة (الملح الرباعي)

---

[42] Zoran Ratković., Slađana B. Novaković., Goran A. Bogdanović., Dejan Šegan., Rastko D. Vukićević. Synthesis, spectral characterization and electrochemical properties of (2-alkylthiobenzoyl)ferrocenes. Crystal structures of 2-methylthio, 2-ethylthio and 2-isopropylthio derivatives. *Polyhedron*, 29, **2010**, 2311–2317

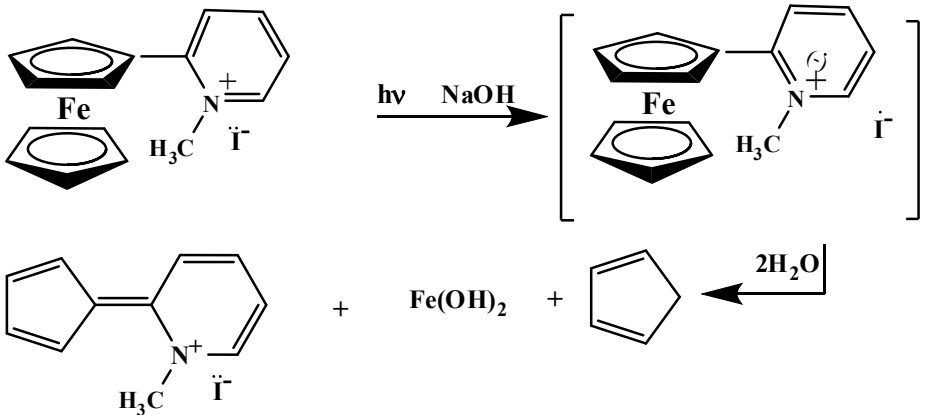
[43] Heng-Dong Li, Zai-He Ma, Kun Yang, Li-Li Xie, Yao-Feng Yuan.Synthesis, crystal structure and redox properties of dihydropyrazole-bridged ferrocene-based derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1024, **2012**, 40–46

[44] Patrick O. Shipman., Matthew A. Lafreniere., Craig D.S. Colquhoun., Hein Bernhard Kraatz. Synthesis of a series of 1,*n*′-disubstituted ferrocene derivatives containing disulfides. *Inorganica Chimica Acta* 391, **2012**, 195–200

[45] Mathilde Neel, Armen Panossian, Arnaud Voituriez, Angela Marinetti. Stereoselective synthesis of planar Chiral 2,2′-diarylsubstituted ferrocene derivatives as precursors for new 2 phospha[3]ferrocenophanes. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2012**, 187–192

[46] A. S. Romanov, J. M. Mulroy, V. N. Khrustalev, M. Yu. Antipin and T. V. Timofeeva. Monohalogenated ferrocenes $C_5H_5FeC_5H_4X$ (*X* = Cl, Br and I) and a second polymorph of $C_5H_5FeC_5H_4I$. *Acta Cryst.* (2009). C65, m426-m430

قام العانز وزملاؤه بتصنيع مركبات عضوية من حولقة N–اسيل–2–فيروسينيل ايثيل أمين و N–اسيل–3–فيروسينيل بروبيل أمين وفق شروط تفاعل بيتشلر نابيرالسكي باستعمال الأوكسي كلوريد الفوسفور مما يؤدي على التوالي إلي المشتقات سيكلو بنتاد ڤيل (دي هيدرو 2–بيريڤين5–يل) حديد و سيكلو بنتاد ڤيل(تيترا هيدرو [c] ازبين) حديد . ويتفكك الملح الرباعي الفيروسيني الناتج ضوئيا فتتكسر الرابطة (C-Fe) ويتشكل المركب أزا ثنائي الحلقة المتحرر من الحديد [47] حسب مبدأ الحولقة لـ I. U. Khand و T. Lanez



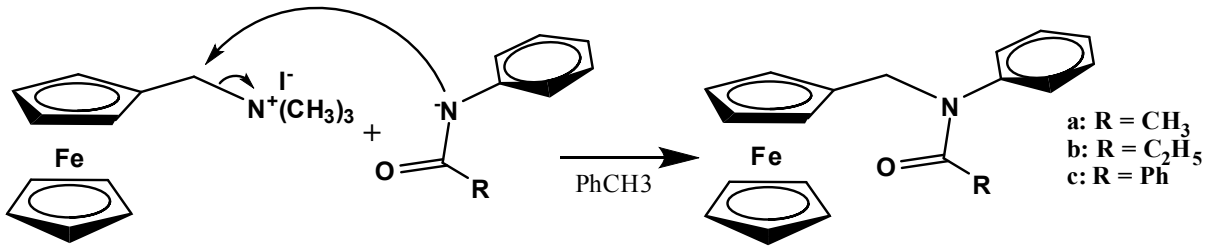
الشكل.12. مخطط تصنيع مشتقات عضوية من وجهة عضوية معدنية [48]

بإتباع مخطط تصنيع أملاح الدياز ڤيوم الفيروسينية من الفيروسان كما هو موضح في الشكل 3 ، فإن معالجة الفيروسان بملح ارثو نيترو و ارثو سيانو بنزين ديازونيوم للحصول على أرثونيترو ارثوسيانو فـڤيل فيروسان ثم بعملية الإرجاع في وسط مائي كحولي بالهيدريد والحفز غير المتجانس $Pd/C_{10\%}$[49]. إن حولقة النواتج الأمينية وفق شروط تفاعل بيتشلر نابيرالسكي باستعمال الأوكسي كلوريد الفوصفور يؤدي على التوالي إلى H5 سيكلوبنتا [c] كينولين و5،6 دي هيدرو–5– ازابنزا [e] ازولين[50].

إن معالجة الملح اليودي لفيروسينيل مثيل ثلاثي مثيل أمونيوم بواسطة الأسيتاميد و البنزاميد أعطى على الترتيب N -أسيتيل و N- بنزويل فروسينيل مثيل أمين.

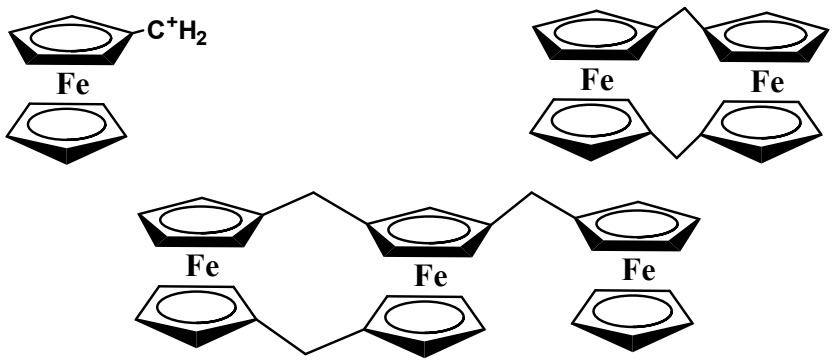
$$Ph\text{-}NH\text{-}COR \xrightarrow{NaH} Ph\text{-}N^{-}\text{--}COR + Na^{+} \ldots\ldots$$

[47] I. U. Khand., T. Lanez., P. L. Pauson. *J. Chem. Soc, Perkin Trans*, **1989**, 1, 2075.
[48] J.M. Osgerby., P.L. Pauson. *J. Chem. Soc*, **1961**, 4600.
[49] T. Neilson, H.C.S. Wood et A.G.Wylie, *J. chem. Soc*., **1962**,371.
[50] T. Lanez., P. L. Pauson. *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, **1990**, 1, 2436.



الشكل.13. مخطط تصنيع أميدات فيروسينية بمعالجة الملح الرباعي بأميد عضوي

و تحليق هذين المشتقين تحت شروط بيتشلر نابيرالسكي أدى إلى الفقدان الكلي لمجموعة الأميد و إعطاء الأيون فروسينيل مثيل الذي يتبلمر ليعطي 1-فروسينيل مثيل[1^2]فيروسانوفان.



1-ferrocenylmethyl[1^2]ferrocenophane

الشكل.14. مخطط حولقة لمشتق الفيروسان يؤدي لتكوين 1-ferrocenylmethyl[1^2]ferrocenophane

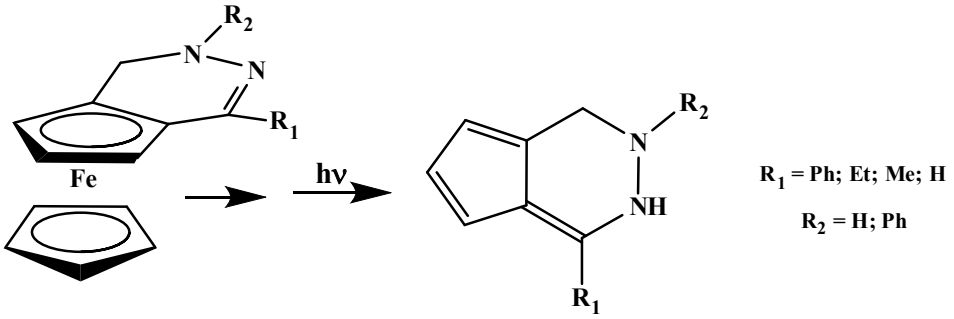
تم أيضا الحصول على هذا الأخير عند محاولة تمديد تطبيق هذا التفاعل إلى المشتق N- كلوروأسيتيلN- فروسينيل مثيل أنيلين تحت ظروف تفاعل فريدال- كرافت.[51]

تم تصنيع الهيدرازيدات الفيروسينية : N- فيروسينيل مثيلN- فينيل ألكان(بنزو)هيدرازيد بمعالجة يوديد الفيروسينيل مثيل–ثلاثي مثيل أمونيوم بفينيل الكان أو (بنزو)هيدرازيد. بينت الدراسة بطريقة المحاكاة بالاعتماد على الديناميكا والميكانيكا الجزيئية باستعمال البرنامج (P.C.M 6.1) بأن المركب N- فيروسينيل مثيلN- فينيل بنزو هيدرازيد يتواجد على شكل هيئتين. تتواجد مجموعة الكربونيل في الهيئة الاولى بالوضعية إكزو بالنسبة للفيروسان بينما يتواجد في الهيئة الثانية بالوضعية اوندو حيث حاجز

[51] T. Lanez., L. Bechki., B. Dadamoussa., M. Saidi., S. Benfardjallah. *J. Soc. Alger. Chim,* **2003**,Vol 13, N°2, 251.

الطاقة في حدود 1.14 كيلوحريرة.مول$^{-1}$. بينت الدراسة باستعمال RX توافقا تاما مع النتائج المحصل عليها باستعمال المحاكاة حيث أن هيئة إكزو الأكثر نسبة بالمقدار 43/57 في كلتا الدراستين.

تتم حولقة المشتق N- فيروسينيل مثيل N- فينيل بنزو هيدرازيد وفق شروط تفاعل بيتشلر نابيرالسكي باستعمال الأوكسي كلوريد الفوصفور. و يتفكك البيريدازينيوم الفيروسيني الناتج ضوئيا فتتكسر الرابطة (C-Fe) ويتشكل المركب الفيلفيني N- فينيل4- فينيل2H- حلقي بنتا[d] بيريدازين.



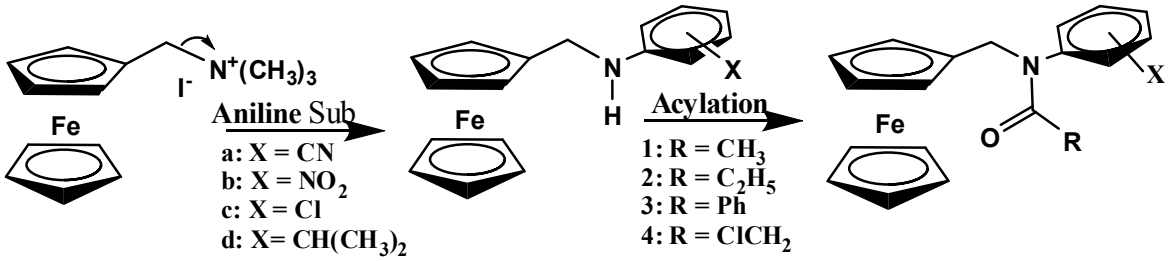
الشكل.15. تفاعل الحولقة لبيتشلر نابيرالسكي و التفكك الضوئي للناتج لتشكيل المركب العضوي

وتؤدي معاملة المشتقين المماثلين N- فيروسينيل مثيل N- فينيل أسيتوهيدرازيد و N- فيروسينيل مثيل N- فينيل بروبيونوهيدرازيد باستعمال اوكسي كلوريد الفوصفور بغرض حولقتهما إلى انقطاع الرابطة (N-C) [52].

تم تحضير الأميدات الفيروسينية N- فيروسينيل مثيل N- فينيل ألكان أو (بنز)أميد بمعالجة يوديد الفيروسينيل مثيل– ثلاثي مثيل أمونيوم بواسطة الأنيلين ثم أسيلة المركب الناتج. تؤدي معاملة الأميدات الفيروسينية الناتجة ب أوكسي كلوريد الفوصفور إلى تحطيم الرابطة (N-C) ويتشكل ثلاثي الفيروس ان، والألكان بنزاميد الموافق،كما تمت دراسة السلوك الكهروكيميائي للمشتقات المصنعة بالفولطاميتري الحلقية[53]

[52] B. Terki., T. Lanez., S. Belaidi., H. Gornitzka., A. Ourari. Synthesis and X-ray structure of a novel N' ferrocenylmethyl-N'-phenylbenzohydrazide. *Asian Journal of Chemistry* ,**(2006)**; 18(3):2074-2080.

[53] B. Terki. Synthèse, Cyclisation, Etude Electrochimique et Structurale de quelques N-Acyl-N'Alkylferrocenyl Methyle Hydrazide. Thèse de doctorat en Science. Univ Batna, **2007**, p 96; 101-104



الشكل.16. مخطط تصنيع أمينات فيروسينية بمعالجة الملح الرباعي يتبع بعملية اسيلة لتصنيع أميدات فيروسينية

نلاحظ على الدراسات السابقة ما يلي:

1. تركيزها على الاستفادة من ضم خصائص الفيروسان الفريدة للواحق معينة بهدف تصنيع مركبات أكثر استقرارا وفاعلية. مثل الأدوية المضادة للسرطان أو الملاريا ، وفي حالة المعقدات والبوليميرات وأنصاف النواقل تمت الاستفادة من وجود ذرة الحديد للحصول على مميزات إضافية هامة .

2. ان إستراتيجية التصنيع التي اعتمدها التهامي العانز وفريقه اقتفاء لأثر بوزون في تصن يع أميدات فيروسينيةو إمكانية حولقتها للحصول على مركبات فيلفينية وهي مركبات لايمكن الحصول عليها عن طريق التصنيع العضوي مكنتهم من الحصول على أميدات او نواتج حولقة بعضها غير مستقر .

في ضوء هذه الملاحظات اقترحنا موضوع دراستنا وهو التصنيع والدراسة الإلكتروكيميائية والبنيوية لبعض مستبدلات N- فيروسينيل ميثيل الأنيلين وتطبيقها في تثبيط التآكل المائي، اعتمادا على مركبات أمينية أروماتية مستقرة لمعالجة الملح الرباعي للحصول على مجموعات أمينية وأميدية فيروسينية أروماتية عالية الاستقرار وآفاق تطبيقاتها .

المحور الثاني

النتائج و مناقشتها

الفصل الأول

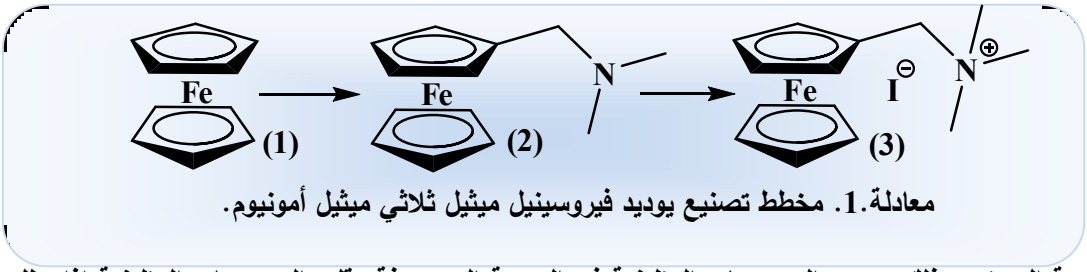
تصنيع الأمينات الفيروسينية

النتائج و مناقشتها

1. تصنيع المركبات الأمينية

سنورد هذه المناقشة على مرحلتين، الأولى خاصة بتصنيع الأمينات والثانية خاصة بتصنيع الأميدات. بداية طريقة تصنيع خمس عائلات أمينية انطلاقا من الملح اليودي لفيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل أمونيوم (3) والذي يعتبر نواة أساسية في هذا العمل. إن تفاعل aminomethylation Mannnich للفيروسان [54] مع ميثيلين ثنائي– ثنائي ميثيل أمين في وسط حمض أورثوفوسفوريك وحمض الإيتانويك يعطي N– ثنائي ميثيل أمينو ميثيل فيروسان(2)

ثم بمعالجة سهلة للأمين الثلاثي الناتج بيود الميثان ينتج الملح الرباعي المعروف جيدا بنقاوة وبمردود عال إنطلاقا من الفيروسان (1) وفقا لطريقة P. L. Pauson [3,55] حسب المعادلة.1.

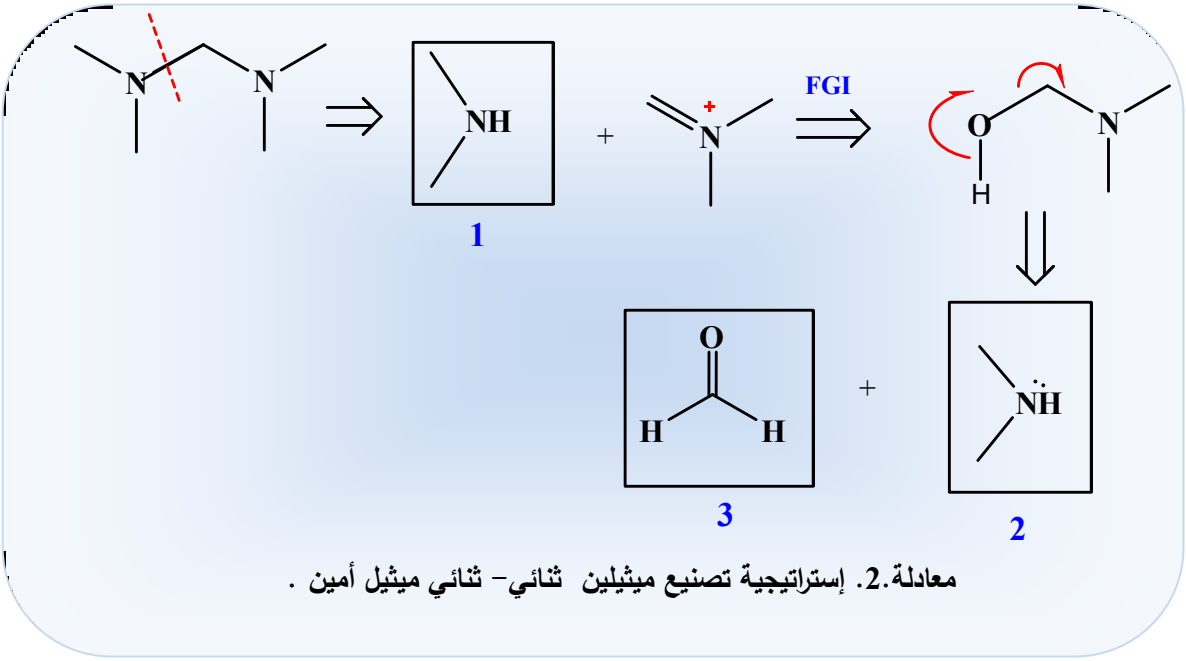


معادلة.1. مخطط تصنيع يوديد فيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل أمونيوم.

وبوضع إستراتيجية التصنيع وذلك بتعين المجموعات الوظيفية في الجزيئة المستهدفة وقلب المجموعات الوظيفية اذا تطلب الأمر ذلك (FGI)، ثم تقطيع الجزيئة وتحديد قطبية أجزاء القطع وأخيرا تحديد الموادالمتفاعلة المكافئة التي يمكن استعمالها.

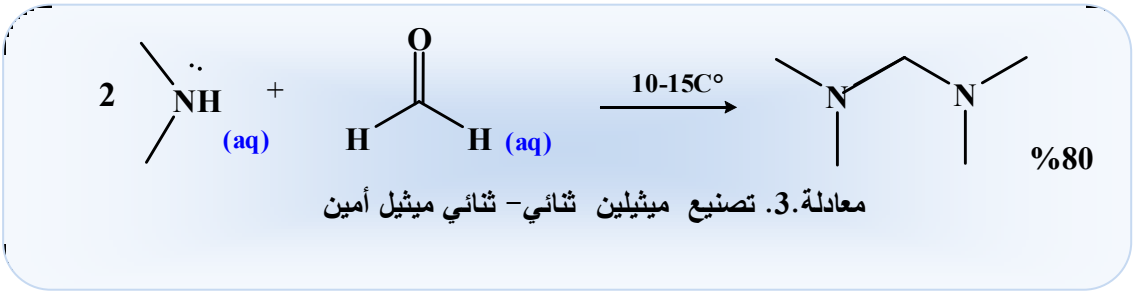
[54] D. W, SLOCUJ IC., A. JENNINGIST., R . ENGELMANBN. ,W. R OCKETATN,D*C* . R. HA USER. Metalation of Dimethyl 2-Substituted of aminoethyl ferrocene with Butyllithium and Condensations with Electrophilic Reagents. Synthesis Vinylferrocenes. *J. Org. Chem., Vol. 36, No. 8, **1971*** 377 .

[55] J. M. Osgerby., P. L. Pauson. *J. Chem. Soc*, **1961**, 4600–4604.



معادلة.2. إستراتيجية تصنيع ميثيلين ثنائي– ثنائي ميثيل أمين .

تم تصنيع ميثيلين ثنائي– ثنائي ميثيل أمين والذى يتشكل من تفاعل مول من الفور ماألدهيد مع مولين من ثنائي مثيل أمين بمردود معتبر80%. .



معادلة.3. تصنيع ميثيلين ثنائي– ثنائي ميثيل أمين

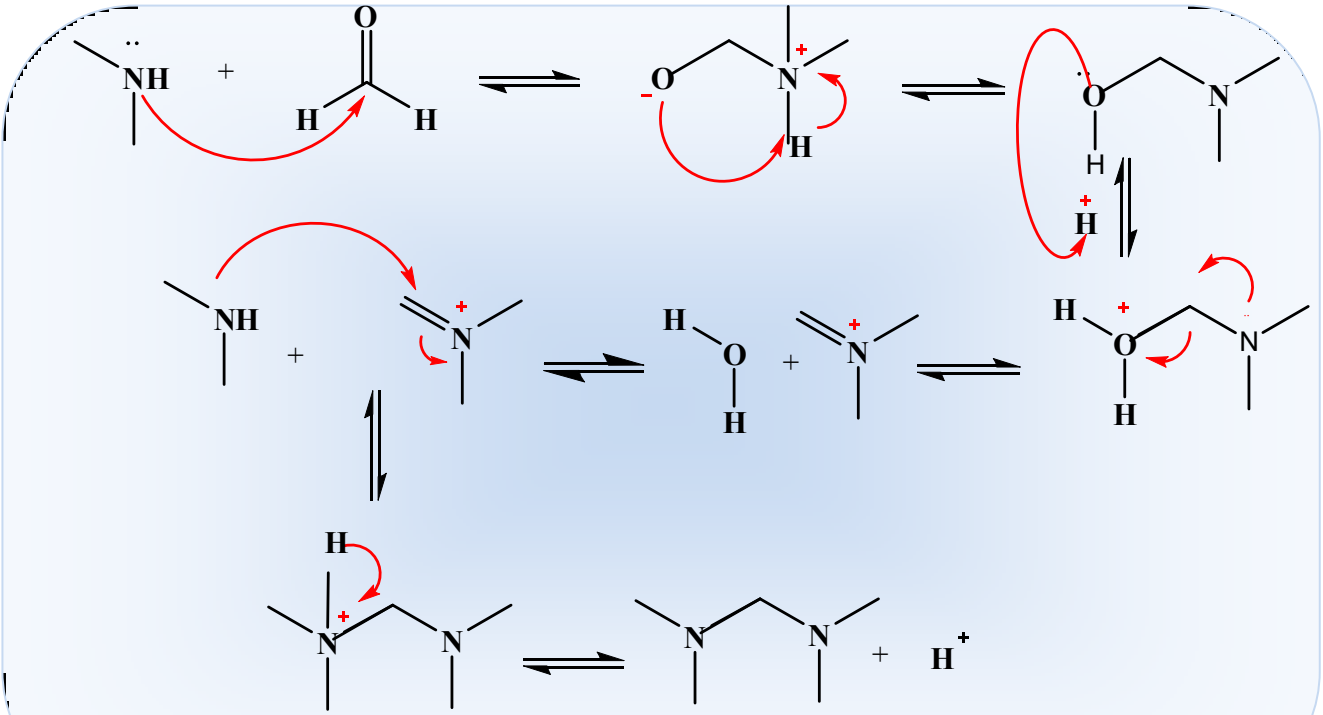
هذا التفاعل هو تفاعل مانيش وهو على خطوتين :

الخطوة الأولى يتم فيها تفاعل مول من ثنائي مثيل أمين مع مول من الفورماألدهيد مع حذف لجزيئة الماء

الخطوة الثانية يتم فيها تفاعل المركب الناتج من الخطوة الأولى مع جزيئة ثانية من ثنائي مثيل أمين ليتشكل بالنهاية م يثيلين ثنائي– ثنائي مثيل أمين.

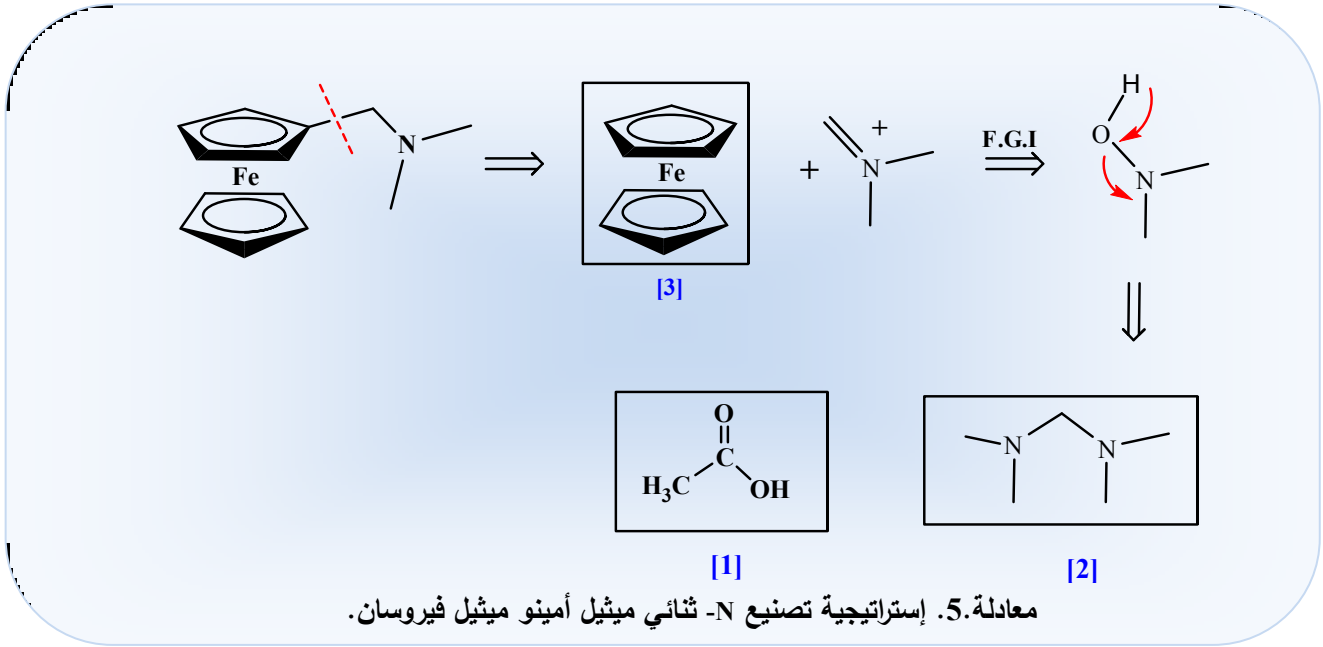
الميكانيكيات الأتية لأنها تعتمد معضمها على نفس المبدأ و الذي هو مبدأ مانيش أي كلما كانت هناك ذرة كاربون حامل لوظيفتين OH و NH إلا وهاجمت NH بزوجها OH لتخرج على شكل H_2O لأن NH لا تحتمل أن يشاركها نيكلوفيل أخر في الذرة المرتبطة بها.

آلية التفاعل:



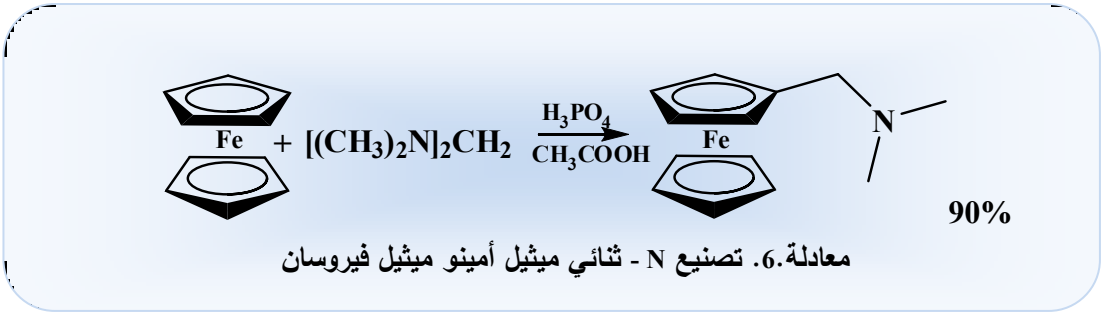
معادلة.4. آلية تحضير ميثيلين ثنائي– ثنائي ميثيل أمين.

كما تم وضع إستراتيجية التصنيع للأمين الفيروسيني الزيتي وذلك بتعين المجموعات الوظيفية في الجزيئة المستهدفة وقلب المجموعات الوظيفية (FGI)، ثم تقطيع الجزيئة وتحديد قطبية أجزاء القطع وأخيرا تحديد المواد المتفاعلة المكافئة التي يمكن استعمالها.



معادلة.5. إستراتيجية تصنيع N- ثنائي ميثيل أمينو ميثيل فيروسان.

و بإجرائنا التفاعل في المخبر و نزع الفيروسان المتبقي وصل مردود التفاعل للمركب الناتج الي 90 % .

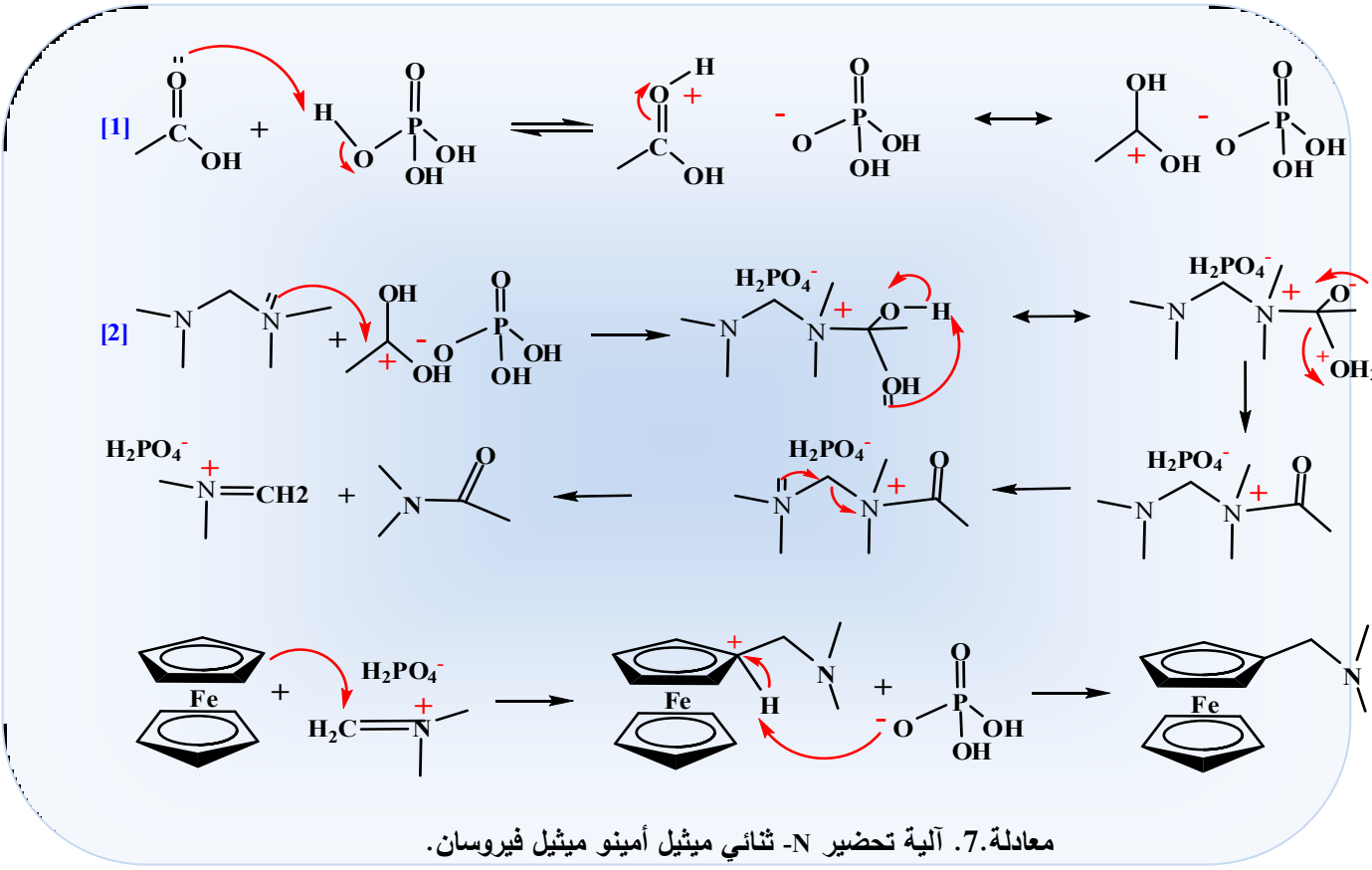


معادلة.6. تصنيع N - ثنائي ميثيل أمينو ميثيل فيروسان

نلاحظ من المعادلة التفاعل و من تقطيع المركب اته قد تشكل N- ثنائي مثيل أمينو مثيل فيروسان من تفاعل مول من ميثيلين ثنائي– ثنائي ميثيل أمين المحضر سابقا مع مول من حمض الأستيك مع مول من الفيروسان في وجود حمض أورثو فوسفوريك كمحفز وعلى هذا فالمركب قد تشكل من اتحاد ثلاث متفاعلات.

آلية التحضير:

بالجمع بين التصنيع و الإستراتيجية، تشكل المركب من مول N- ثنائي مثيل أمينو مثيل فيروسان ومول من حمض الإيتانويك مع مول من الفيروسان في وجود حض أورثوفسفوريك كمحفز وهذا مايظهر في نتائج التقطيع المتمثل في ثلاث متفاعلات.



معادلة.7. آلية تحضير N- ثنائي ميثيل أمينو ميثيل فيروسان.

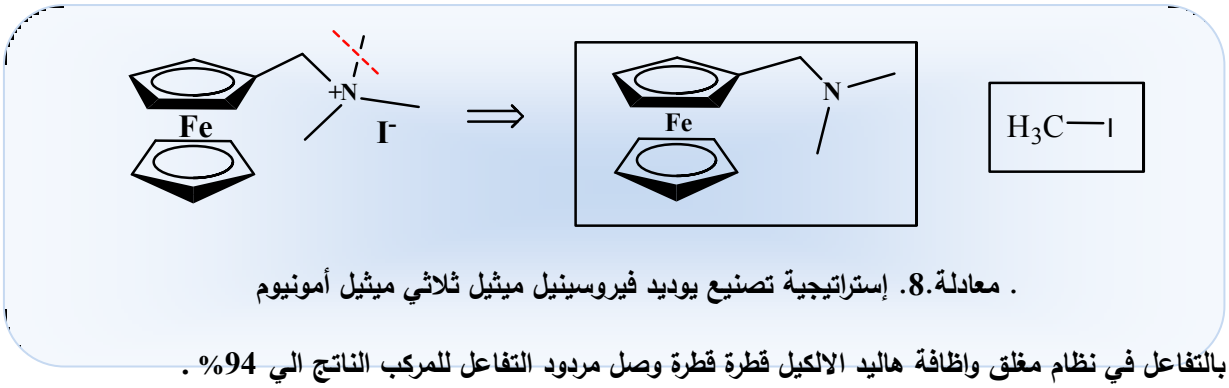
هذا التفاعل هو تفاعل مانيش وهو على ثلاث خطوات:

في الخطوة الأولى استعملنا حمض الأستيك مع حمض أورثوفوسفوريك لينتج لنا كربونيل والتفاعل هو تفاعل حمض ضعيف مع حمض قوي.

في الخطوة الثانية يتم تفاعل الكربونيل الناتج مع مثيلين- ثنائي مثيل أمين لينتج لنا معقد وفي وجود درجة حرارة أكثر من 15 °C تنكسر الرابطة ليتشكل لدينا إيمين وعادة ما يتشكل ألسان بحذف هوفمان في حالة ما استبدلنا ذرة N بـ ذرة C والذي يحرر في النهاية جزيئ ماء.

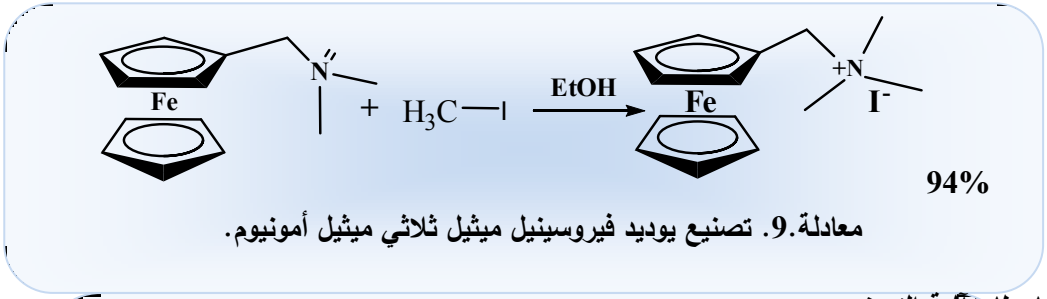
في الخطوة الثالثة يتفاعل الإيمين الناتج من عملية الحذف مع الفيروسان ليتشكل N- ثنائي مثيل أمينو مثيل فيروسان مع خروج البروتون H^+ واتحاده مع $H_2PO_4^-$ والذ ي لعب دور المحفز(H_3PO_4)

وبوضع إستراتيجية التصنيع لتحديد المواد المتفاعلة المكافئة التي يمكن استعمالها وهي كالتالي.



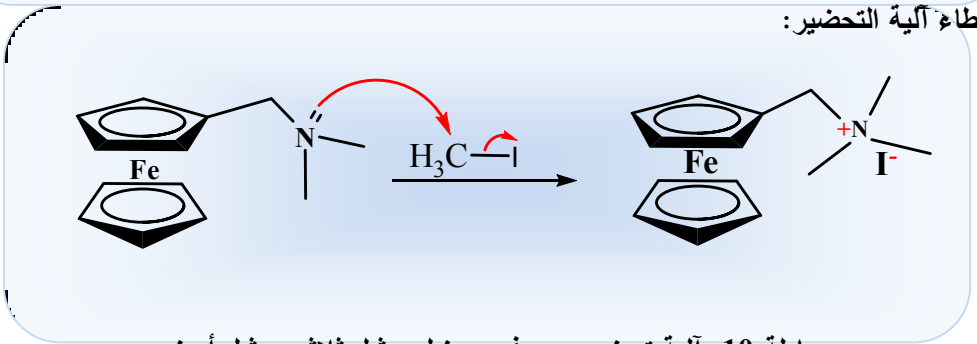
. معادلة.8. إستراتيجية تصنيع يوديد فيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل أمونيوم

و قمنا بالتفاعل في نظام مغلق واظافة هاليد الالكيل قطرة قطرة وصل مردود التفاعل للمركب الناتج الي 94% .



معادلة.9. تصنيع يوديد فيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل أمونيوم.

وهذا ما يسمح باعطاء آلية التحضير:



معادلة.10. آلية تحضيريوديد فيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل أمونيوم.

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

إن تفاعل الملح الرباعي مع الأنيلين في وسط مائي و باستعمال طريقة الإستخلاص بمذيب عضوي (الطلوين) أنتج أمين فيروسني ثانوي[56] كما أن تفاعل الملح مع أميدات الهيدرازيد لتصنيع الهيدرزيدات الفيروسينية تم في وسط عضوي(الطلوين) و حتى إضافة غسل الطور العضوي للتخلص من الملح المتبقي بدون تفاعل أعطى ناتج واحد.[57، 58]

ان تفاعل الملح الرباعي مع مستبدلات الأنيلين في وسط عضوى(الطلوين) يتطلب وقت طويل وتسخين عالي مع انه يعطي أمين ثانوي وبمردود منخفض و نرجع ذلك للذوبانية القليلة للملح الرباعي في الطولوين لانه يتمتع بقطبية ضعيفة، مما يجعل هجوم الزوج الإلكتروني للأزوت في وظيفة الأمين $-NH_2$ ضعيف و في والوظيفة –NH– ضعيف جدا أو منعدم.

قمنا بتفاعل الملح الرباعي مع مستبدلات الأنيلين في الماء لان الذوبانية الكلية للملح الرباعي والفاعلية النيوكليوفيلة العالية للمتفاعلات في هذا الوسط و تتطلب شروط تفاعل غيرقاسية ويبدا اعطاء نتائج من الوهلة الاولي.

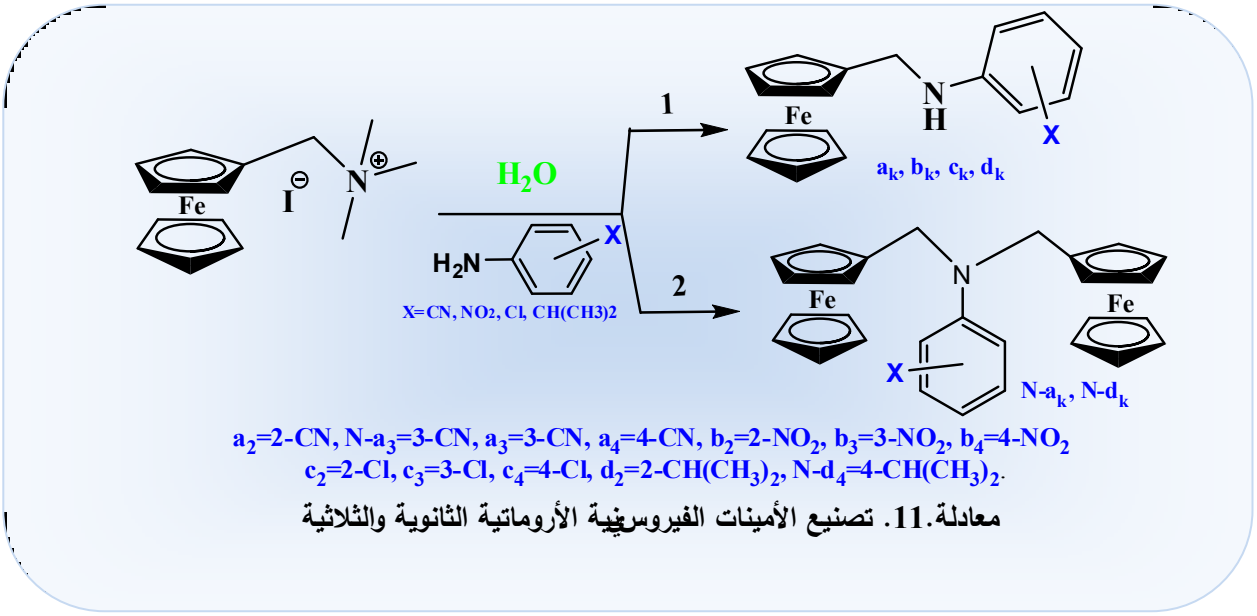
وبما أن تفاعل الملح الرباعي مع مستبدلات الأنيلين في وسط مائي يعطي ناتجا صلبا، استعملنا في التنقية الأولية عملية الترشيح الأسهل والأكثر أمانا والأقل تكلفة وكان الناتج أمينات أروماتية فيروسنية ثنائية وأخرى ثلاثية حسب المخطط في المعادلة العامة 2، وهكذا تم نقل العمل إلى مجال الكيمياء الخضراء.

---

[56] T . Lanez. Synthesis of Pyrindine and Cyclopent[c]Azepine derivatives by photochemical and Acid-Catalysed degradation of substituted Ferrocenes. Thesis Doctor of Philosophy. The Univ of Strathclyde. **1989**, p112; 129.

[57] B. Terki., T. Lanez., S. Belaidi., H. Gornitzka., A. Ourari. Synthesis and X-ray structure of a novel N' ferrocenylmethyl-N'-phenylbenzohydrazide

[58] **B.Terki. Synthese, Cyclisation, Etude Electrochimique et Structurale de quelque N-Acyl-N'Alkylferrocenyl Methyle Hydrazide. These doctorat en Science.Univ Batna, 2007, p 96; 101-104**



a_2=2-CN, N-a_3=3-CN, a_3=3-CN, a_4=4-CN, b_2=2-NO_2, b_3=3-NO_2, b_4=4-NO_2
c_2=2-Cl, c_3=3-Cl, c_4=4-Cl, d_2=2-$CH(CH_3)_2$, N-d_4=4-$CH(CH_3)_2$.

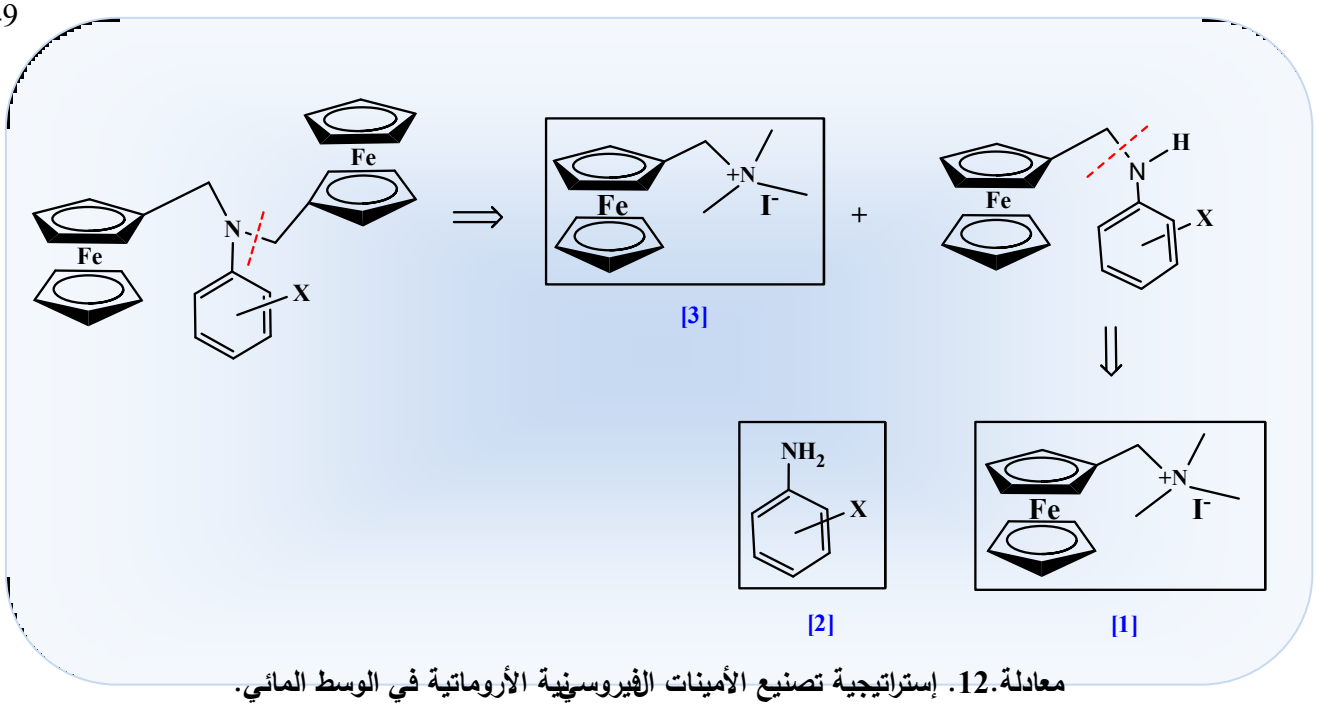
معادلة.11. تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية الثانوية والثلاثية

كما أن التنقية بإعادة البلورة لمعظم المركبات أعطى بلورات جيدة مما يفتح آفاقا للتحليل بـ RX وماله من أهمية استدلالية لدراسة البنية.

يتم تفاعل الملح الرباعي بمستبدلات الأنيلين في وسط مائي باستبدال نيكليوفيلي كما في المسار 1 في المعادلة.2.ويمكن أن يتم نفس التفاعل بين الأمين الثانوي الناتج والملح الرباعي لينتج أمينا ثلاثيا مع الاشارة لأهميته في تصنيع أملاح الأمونيوم [59] التي تزيد من هيدروفيلية المركبات حيث تكون أكثر ذوبانية في الماء، وفي التصنيع الكيميائي وفي كل تطبيقات الكيمياء الأخرى كما في المسار2 في المعادلة.2. وذلك اعتمادا على نشاط الأمين الناتج والمرتبط بنوع المستبدل وموضعه.

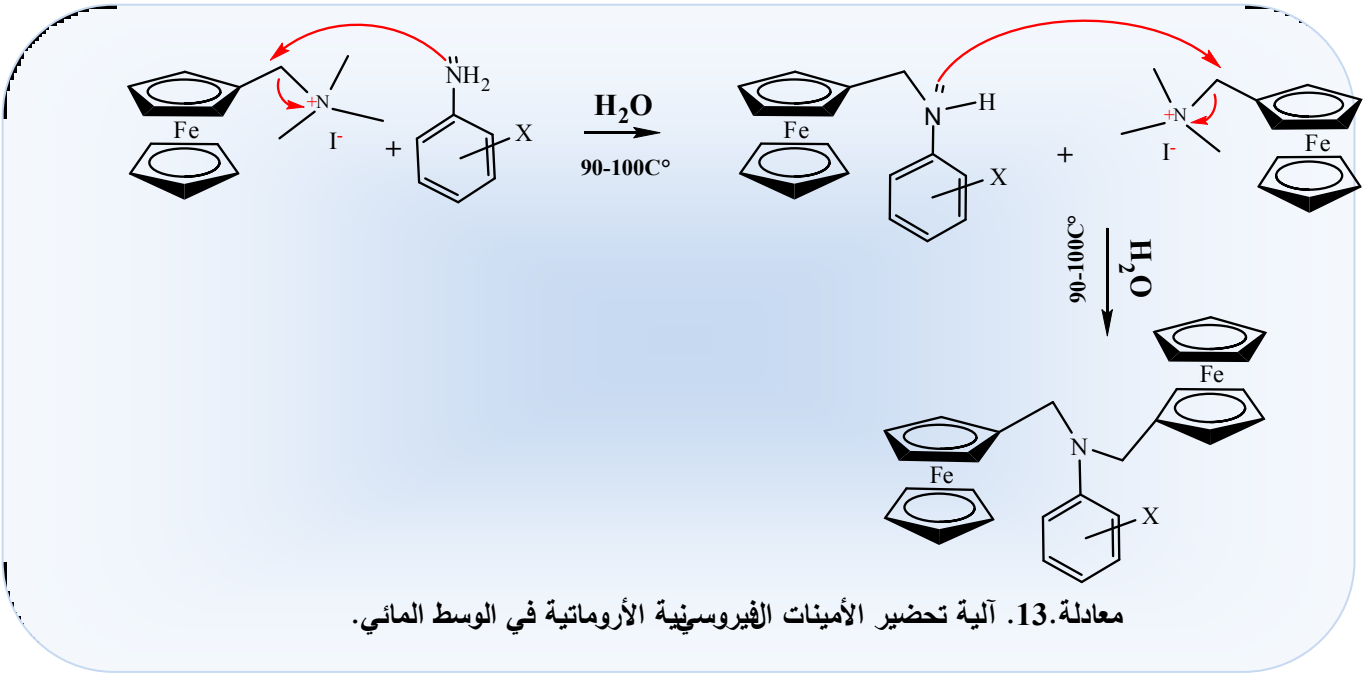
في البداية تم وضع إستراتيجية التصنيع بتعين المجموعات الوظيفية في الجزيئة المستهدفة، ثم تقطيع الجزيئة وتحديد قطبية أجزاء القطع وأخيرا تحديد المواد المتفاعلة المكافئة التي يمكن استعمالها.

[59] Olivier Reynes, Jean-ClaudeMoutet, Jacques Pecaut, Guy Royala and Eric Saint-Aman. (Ferrocenyl methyl) trimethyl ammonium cation: a very simple probe for the electrochemical sensing of dihydrogen phosphate and ATP anionsy. *New J. Chem*., **2002**, 26, 9–12



معادلة.12. إستراتيجية تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية في الوسط المائي.

من الإستراتيجية وانجاز التفاعلات هذا ما يسمح باعطاء آلية التحضير العامة الأمينات الثانوية والثلاثية :



معادلة.13. آلية تحضير الأمينات الفيروسينية الأروماتية في الوسط المائي.

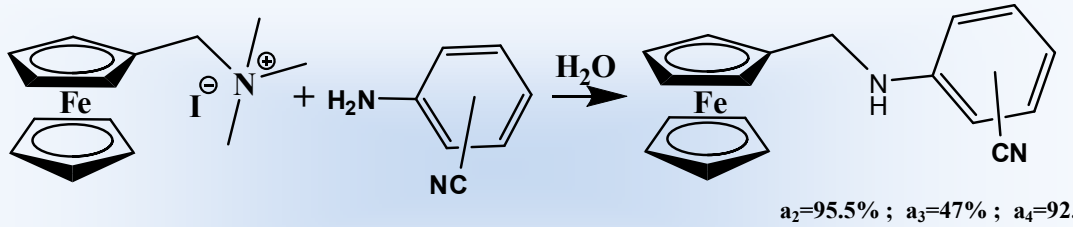
إن وجود مجموعة Ph مستبدلة في مواضع مختلفة وبمجموعات وظيفية متغايرة مرتبطة مباشرة بـ -NH- في الأمينات الأروماتية يجعلها في حالة طنين أي تبادل إلكتروني، هذه الحالة من الطنين تجعل الزوج الإلكتروني للأزوت مشغول أي أنها تقوم بتثبيط عملية الهجوم النيكلوفيلي مهما كانت المجموعة المغادرة جيدة.

بينما في حالة R-NH-R او R-NH يكون الزوج الإلكتروني للأزوت حر أي نيكلوفيليته عالية لذا احتمال الهجوم على المجموعة المغادرة كبير مهما تكن ذوبانية الملح الفيروسيني ضعيفة في المذيب وبالتالي يؤثرعلى مدة التفاعل ، ففي الأوساط الضعيفة القطبية يكون أطول مقارنة بالأوساط االعالية القطبية.

وتم الاستدلال على كل ناتج بالتحاليل الطيفية مثل IR وRMN كما أرفقنا ذلك بالدراسة الإلكتروكيميائية لتفاعل أكسدة الفيروسان في كل مركب للفروسينيوم المرافق. كما تم إجراء تحليل RX لأحد أمينات النيترو وتقدير الكتلة لأحد أمينات النيتريل بقانون رؤولت لانخفاض درجة انصهار المذيب كما سنوضح لاحقا.

1.1. تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل

إن تفاعل الملح الرباعي مع أمينو2 و 4- بنزونيتريل في وسط مائي وبما أن الناتج صلب استعملنا عملية الترشيح ثم البلورة وإعادة البلورة بمزيج (1:2) كحول ايثيلي 95 %–ماء مقطر و مزيج (1:1:1) كحول إيثيلي 95 % ماء مقطر– أسيتون للحصول علي 2 و4-(فيروسينيل ميثيل أمينو) بنزو نيتريل على الترتيب. أما في حالة تفاعل الملح الرباعي مع أمينو3- بنزونيتريل في وسط مائي وبمتابعة التفاعل والفصل بالعمود الكروماتوغرافي حصلنا على 3–(فيروسينيل ميثيل أمينو) بنزو نيتريل (a_3) حسب المعادلة.3.



a_2=95.5% ; a_3=47% ; a_4=92.7%

معادلة.14. تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل

لقد تم في هذا الجزء من العمل التجريبي تطبيق قانون رؤولت لانخفاض درجة انصهار المذيب بإضافة كميات قليلة من المذاب الصلب للمركب الفروسيني حيث كان المذيب المستعمل النافتالين (I)

– حساب الكتلة المولية اعتمادا على قانون (رؤولت):

– انطلاقا من قانون رؤولت $\Delta T = K_f[m]$ [1]

ΔT : هي درجة انصهار المذيب (I) مطروح منها درجة انصهار المحلول (1 أو 2...الي..10) وهي الانخفاض في درجة انصهار المذيب بالنسبة لعشرة محاليل مختلفة التركيز

K_f : ثابت انصهار المذيب و هو ثابت خاص بالمذيب وبالنسبة للنافتالين هو: $K_f = 6.940$

$[m]$: مولالية المحلول

$$[m] = \text{المذاب}:n_2 = \frac{1000n_2}{m_1}$$

وعليه تصبح العلاقة

$$[m] = \frac{1000\ m_2}{m_1 \times M_2}$$

وعليه الكتلة المولية تكون : $M = \frac{6940m_2}{m_1 \times \Delta T}$ حيث $\Delta T = T_{\text{المذيب}} - T_{\text{المحلول}}$

- القياسات:

كتلة المادة المذابة العينة: $m = 0.0020g$ و كتلة المذيب النافتالين (I) : $m = 0.0109g$

درجة انصهار الكافور بعد ثلاثة قياسات متوسطها الحسابي ($T_1=82C^0$)

درجة انصهار المادة المذابة (23rf2) بعد ثلاثة قياسات متوسطها الحسابي ($T_{23rf2}=84.5C^0$)

أما بنسبة لقياسات درجات الانصهار للمحاليل المخففة فهي مدونة في الجدول الموالي

الجدول (1): قيم (ΔT) الانخفاض في درجة انصهار المذيب(I)

المحلول	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta T(C^0)$	9	9.5	7.5	5	3	2.84	2.25	3.5	3.42	1.42

حساب التركيز وتم تدوين النتائج في الجدول الموالي. وذالك باعتماد المعادلات التالي.

m_2=msoluté*n(m``)/n-1(m°)

m_1=n(m``)-m_2 msolvant

M_0=6940m_2/Δt*m_1

الجدول (2): القياسات والحسابات اللازمة لاستخراج الكتلة المولية ومعامل التجميع

msolution	msolvant	msolution	msoluté	msolvant	Δt		massemolair	(i)
n-1(m°)	adisioné	n(m``)	m2	m1	Tf-Ti	[m]	M_0	$M°/M_0$
0,0129	10,9	0,0129	0,0020	0,0109	9	3.403433	119.5521	0.378159
0,0301	0,005	0,0343	0,00228	0.03202	9.5	1.459209	48.55977	0.153601
0,0280	0,0066	0,0239	0,00195	0.02195	7.5	1.791074	75.49791	0.23881
0,0283	0,0083	0,0418	0,00287	0.03893	5	1.50724	95.30048	0.301448
0,0295	0,0056	0,0343	0,00334	0.03096	3.83	2.137614	176.4465	0.558124
0,0301	0,0054	0,0342	0,00379	0.03041	3	2.432708	256.3606	0.810903
0,0307	0,0057	0,0351	0,00433	0.03077	2.83	2.708056	302.5198	0.95691
0,0310	0,0061	0,0359	0,00502	0.03088	2.25	3.069631	431.3067	1.36428
0,0315	0,0051	0,0249	0,00397	0.02093	3.5	3.5	316.1423	1
0,0220	0,0053	0,0256	0,00462	0.02098	1.42	3.961675	882.0092	2.789912

n-1(m°) : كتلة المحلول المتبقية من العملية السابقة وهي العملية n

msolvant adisioné : هي كتلة المذيب المضافة للمحلول في كل عملية (التخفيف)

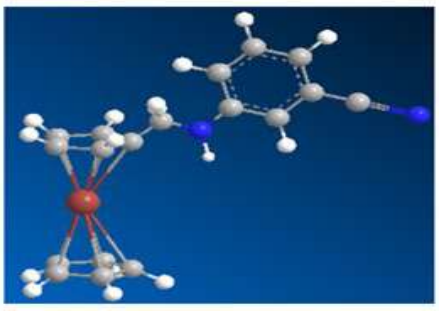
m solution n(m``) : هي كتلة المحلول بعد عملية السحق وهي كتلة المحلول للعملية n

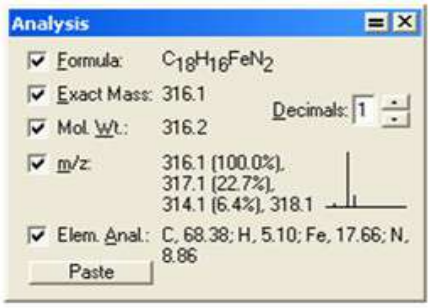
msoluté = m_2 : كتلة المادة المذابة في المحلول في العملية n

msolvant=m_1 : كتلة المذيب في المحلول في العملية n

Δt= Tf -Ti : الانخفاض في درجة انصهار المذيب(I) وهي درجة انصهار المحلول في العملية n مطروح منها درجة إنصهار المادة المذابة

ومنه تم تحديد الكتلة المولية الجزيئية للمركب M=316,1423 g/mol بدقة كبيرة ومعامل التجمع يقارب الواحد وعليه فإن المركب يكون في حالة جزيئية منفردة في محلوله الصلب ثم قورنت بالكتلة المولية الجزيئية المتوقعة للمركب باستخدام بعض الطرق الطيفية مثل (RMN(^{13}C , ^{1}H DEPT وبطرق الحساب النظرية مثل برنامج (ChemOffice 2006)

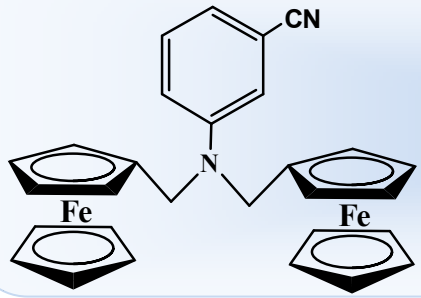




ونستدل بوجود امتصاص لـ CN 2208,3 و 2208,3 و 2223,8 cm^{-1} كما أن $RMN^{1}H$ و $RMN^{13}C$ لـ Cp غير المستبدلة (4,25، 69,06) و(4.05، 68.90) و (4,19) كما أن قيم التحليل بـ DEPT وبمقارنتها مع $RMN^{13}C$ تحدد و تثبت الكربون الرباعي (C_6) 148.56 و 150,38 و 151,33،85.52(C_1) و 85,23 و 85,60 ، 120,84(CN) و119.83 و 118,42 أما الكربون الثنائي فيظهر بإشارة سالبة (42,68(C_5)- و43.48(C_5) - و -43,07(C_5).

إن تكون(a_3) النشط كيميائيا يتم تفاعله مع الملح الرباعي وينتج 3- (ثنائي[فيروسينيل ميثيل]أمينو) بنزونيتريل(N-a_3) والذي يتم فصله من نفس التفاعل ثم إعادة بلورته بالأسيتون لنحصل على بلورات وبمردود مقبول

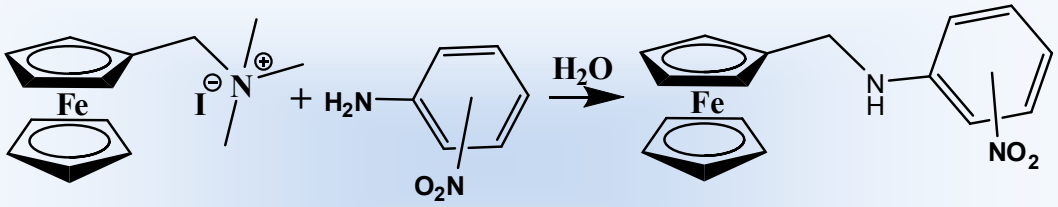
N-a_3=28%



الكربون الثنائي يظهر بإشارة سالبة (4C, C_5)49,13-ونستدل بوجود امتصاص لـ CN $2223,8cm^{-1}$ كما أن RMN^1H و $RMN^{13}C$ لـ Cp غير المستبدلة (4,26، 69,12) كما أن قيم التحليل بـ DEPT وبمقارنتها مع$RMN^{13}C$ تحدد و تثبت الكربون الرباعي (C_6) 149,11 و (C_1) 84,23 و (CN) 120,22 أما الكربون الثنائي فيظهر بإشارة سالبة (C_5) 49,13- مع اختفاء NH في التحليلين السابقين.

1.1.2. تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيترو

إن تفاعل الملح الرباعي مع 2 و4-نيتروأنيلين في وسط مائي وبما أن الناتج صلب قمنا بالترشيح ثم البلورة وإعادة البلورة بكحول إيثيلي 95 % لتصنيع مادة بلورية من N-(فيروسينيل مثيل) 2 و 4- نيتروأنيلين (b_2; b_4)على الترتيب . أما في حالة تفاعل الملح الرباعي مع 3- نيتروأنيلين في وسط مائي وبمتابعة التفاعل بكروماتوغرافيا الصفائح الرقيقة تبين تكون مركبين احدهما قليل جدا (ثنائي كلور الميثان وهلام السيليس) بفرقي مسير (R_{f1}=0.19 ، R_{f2}=0.71) لذا بعد توقيف التفاعل وتبريد المزيج نقوم بالاستخلاص سائل– سائل بالطلوين. أدى الغسل الجيد للطور العضوي إلي نزع المركب الأقل ذي R_{f1}=0.19 وعليه تحصلنا على خام بني دكن .تمت تنقية المركب ذي R_{f2} بإعادة البلورة بالكحول الإثيلي95% وتحصلنا على بلورات حمراء قرميدية من N-(فيروسينيل مثيل) 3- نيتروأنيلين (b_3) بمردود 64% حسب المعادلة.4.



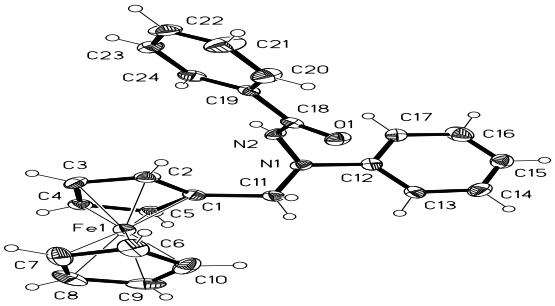
b_2=92% ; b_3=64% ;b_4=94%

معادلة.15. تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيترو

ويتبين ذلك بوجود امتصاص لـ NH 3411,8 و 3384,8 و 3382,9 cm^{-1} وقيم نتوءعريض $RMN^{1}H$ (brs, NH) 8,86 و 4.68 و 4,16 كما أن $RMN^{1}H$ و $RMN^{13}C$ لـ Cp غير المستبدلة (4,26، 69,20) و (4,20، 69,094) و (4,20، 69,052) كما أن قيم التحليل بـ DEPT وبمقارنتها مع $RMN^{13}C$ تحدد و تثبت الكربون الرباعي (C_6) 145,30 و 153,217 و 149,168، (C_1) 69,20 و 85,53 و 85,534 أما الكربون الثنائي فيظهر بإشارة سالبة (C_5) 42,21-.

2.1.2.الدراسة البلورية البنيوية

بالتحليل البلوري بالأشعة السينية تبين أن حلقتي البنتادنيل (Cp) في الفيروسان متجهتان في هيئتين (D_{5h}) eclipsed او staggered (D_{5d}) حيث فارق طاقة الدوران حول المحور Fe-Cp صغير ($\sim 4kJmol^{-1}$) ويمكن أن تكون البنية الأساسية للمركب في إحدى الهيئتين. كما تمت الدراسة البلورية البنيوية للعديد من المركبات الفروسينية الأ ميدية والأميدية حيث كانت الهيئة الأكثر استقرار متعاكسة الموشور (D_{5h}) eclipsed [60].



الشكل .1. البنية البلورية لـ N'-ferrocenylmethyl-N'-phenylbenzohydrazide

3.1.2. الدراسة البلورية والبنيوية لـ N- (فيروسنيل ميثيل)2- نترو أنيلين[61]

تسجيل شدات الانعكاس

سجلت شدات الانعكاس بجهاز الحيود الآلي Nonius Kappa CCD[62] مزود بمضاد للكاثود من المولبدان ($\lambda K\alpha = 0.71073$ A°) مرشح وحيد اللون ذو شفرة من الغرافيت حسب نمط المسح $\omega/2\theta$. لجمع تشكيلة المعطيات تم استعمال بلورة ذات لون أحمر قرميدى بالأبعاد $0.3 \times 0.1 \times 0.1$ mm^3 في درجة حرارة الغرفة.

---

[60] A. Khelef., B. Terki., M. S. Mahboub., T. Lanez . *Acta Cryst*, **2012**, E68, 647.

[61] O. Rahim., A. Khelef., B. Terki., M.S. Mahboubc., T. Lanez. N-Ferrocenylmethyl-2-nitroaniline. *Acta Crystallographica Section E,* **2012,** *ISSN* 1600-5368.

[62] BV. Nonius. Delft, The Netherlands Nonius**.** COLLECT**, 1998**.

تصميم و تسوية البنية

نظرا للحجم والتركيب الكيميائي للبلورة لم يتم أي تصحيح لشدات الإمتصاص. أنجزت الدراسة البنيوية وعرض النتائج العددية والبيانية باستعمال البرامج المتوفرة في WinGX [63] في زمرة الفضاء P21/n لنظام أحادي الميل مع استعمال مميزات الخلية المذكورة في الجدول أسفله .تمت تسوية كل الذرات عدا الهيدروجين بطريقة الخواص المتباينة anisotropiquement، وضعت ذرات الهيدروجين على مواقع محسوبة C-H = 0.93 Å لذرات الهيدروجين الأروماتية

و C-H = 0.97 Å لذرات هيدروجين الميثيلين ، وعرف معامل الحمل الحراري لـ H بطريقة الخواص المتماثلة isotrope حيث Uiso(H) = 1.2Ueq(C).

تم إقتراح النموذج البنيوي للمركب بواسطة برنامج SIR92 (Semi Invariants Représentation) [64] . أدت التسوية النهائية للبنية بالبرنامج إلى عوامل الثبات : ربط غير متوازن (رزين) R =2.5% غير متزن و Rw = 6.9% متزن متوازن (رزين) بتقدير التباين 1.05.

تمت الرسوم البيانية بواسطة برنامجي ORTEP-3 et Mercury [65]. إن ظروف تسجيل شدات الحيود والمعطيات البلورية ونتائج التسوية تم جمعها في جدول (3). وتم جمع الإحداثيات الذرية وعوامل الحمل الحراري متباين الخواص وموحد (متماثل) الخواص وكذا زوايا الروابط والقيم الأساسية للمسافات بين الذرات في الجدول (4).

---

[63] L. J. Farrugia. *J. Appl. Cryst,* **1999**, *32*, 837–838

[64] A. Altomare., G. Cascarano., C. Giacovazzo., A. Guagliardi., M. Burla., C. Polidori., G. M. Camalli. *J. Appl. Cryst,* **1994,** 27, 435.

[65] L. J. Farrugia. *J. Appl. Cryst,* **1997,** *30*, 565.

الجدول 3: المعطيات البلورية وشروط التسجيل

Données cristallographiques المعطيات البلورية	Conditions d'enregistrement شروط التسجيل
Formule : $[Fe(C_5H_5)(C_{12}H_{11}N_2O_2)]$ Mr = 336.17 :Système : Monoclinique, Groupe d'espace : $P2_1/a$ a= 10.3609 (3) Å b= 7.8700 (2) Å c= 17.7948 (7) Å α=90° β=93.043 (2)° γ=90° :Volume: v=1448.95 (8)Å ^{3} Nombre de motifs par maille : Z= 4 Densité calculée : 1.541 g cm^{-3} Coefficient d'absorption: 1.05 mm^{-1} Dimension (mm^3) : 0.3 × 0.1 × 0.1 Couleur : Rouge Forme : aiguille F(000)= 696	Diffractomètre Nonius Kappa CCD Balayage w/2θ Radiation Kα Mo(λKα =0.71073 Å) 14651:réflexions mesurées 3204 réflexions utilisées : Mode de balayage ω/2θ θmax = 27.4°, θmin = 1.2° h = −13→13 k = −10→10 l = −22→22 Affinement :[66] R= 0.025 Rω= 0.069 S=1.05

الجدول 4 : احداثيات الذرات ومعامل الحمل الحراري المكافئ موحد الخواص:

Atome	X	Y	Z	*U*iso*/*U*eq
Fe	0.175327 (16)	0.49618 (2)	0.136596 (10)	0.01155 (8)
O1	−0.08310 (11)	−0.31659 (13)	0.38282 (7)	0.0288 (3)
O2	0.09259 (10)	−0.23198 (13)	0.33170 (7)	0.0277 (3)
N1	0.13730 (11)	0.09690 (15)	0.31440 (7)	0.0173 (2)
N2	−0.00760 (11)	−0.20171 (15)	0.36602 (7)	0.0190 (2)
C1	0.34295 (12)	0.55527 (19)	0.08304 (8)	0.0196 (3)
H1	0.3849	0.4876	0.0491	0.024*
C2	0.24330 (13)	0.67691 (19)	0.06407 (9)	0.0219 (3)
H2	0.2089	0.7022	0.0160	0.026*
C3	0.20652 (13)	0.75263 (18)	0.13377 (10)	0.0244 (3)
H3	0.1437	0.8360	0.1382	0.029*
C4	0.28328 (13)	0.67775 (19)	0.19565 (9)	0.0224 (3)
H4	0.2788	0.7042	0.2464	0.027*
C5	0.36735 (12)	0.55548 (19)	0.16420 (9)	0.0195 (3)
H5	0.4272	0.4879	0.1911	0.023*
C6	0.13517 (12)	0.24086 (17)	0.12877 (8)	0.0155 (3)
H6	0.1914	0.1558	0.1147	0.019*
C7	0.04727 (12)	0.33367 (17)	0.07798 (8)	0.0163 (3)
H7	0.0373	0.3199	0.0261	0.020*

[66] G. M. Sheldrick. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen **1997.**

C8	−0.02175 (12)	0.45125 (18)	0.12293 (8)	0.0162 (3)
H8	−0.0848	0.5271	0.1049	0.019*
C9	0.02341 (11)	0.43195 (17)	0.20148 (8)	0.0153 (3)
H9	−0.0059	0.4929	0.2420	0.018*
C10	0.12191 (11)	0.30137 (16)	0.20541 (8)	0.0144 (3)
C11	0.19956 (12)	0.23941 (18)	0.27600 (8)	0.0173 (3)
H11A	0.2846	0.2037	0.2619	0.021*
H11B	0.2111	0.3334	0.3110	0.021*
C12	0.03771 (12)	0.11221 (16)	0.36170 (7)	0.0141 (3)
C13	−0.00039 (12)	0.27404 (17)	0.38947 (8)	0.0161 (3)
H13	0.0417	0.3709	0.3735	0.019*
C14	−0.09834 (13)	0.29185 (17)	0.43954 (8)	0.0181 (3)
H14	−0.1180	0.3994	0.4573	0.022*
C15	−0.16826 (13)	0.15031 (18)	0.46392 (8)	0.0201 (3)
H15	−0.2335	0.1634	0.4974	0.024*
C16	−0.13745 (14)	−0.00804 (16)	0.43693 (9)	0.0191 (3)
H16	−0.1841	−0.1025	0.4514	0.023*
C17	−0.03569 (13)	−0.02881 (17)	0.38750 (8)	0.0157 (3)
H10	0.1571 (19)	−0.001 (2)	0.3026 (12)	0.028 (5)*

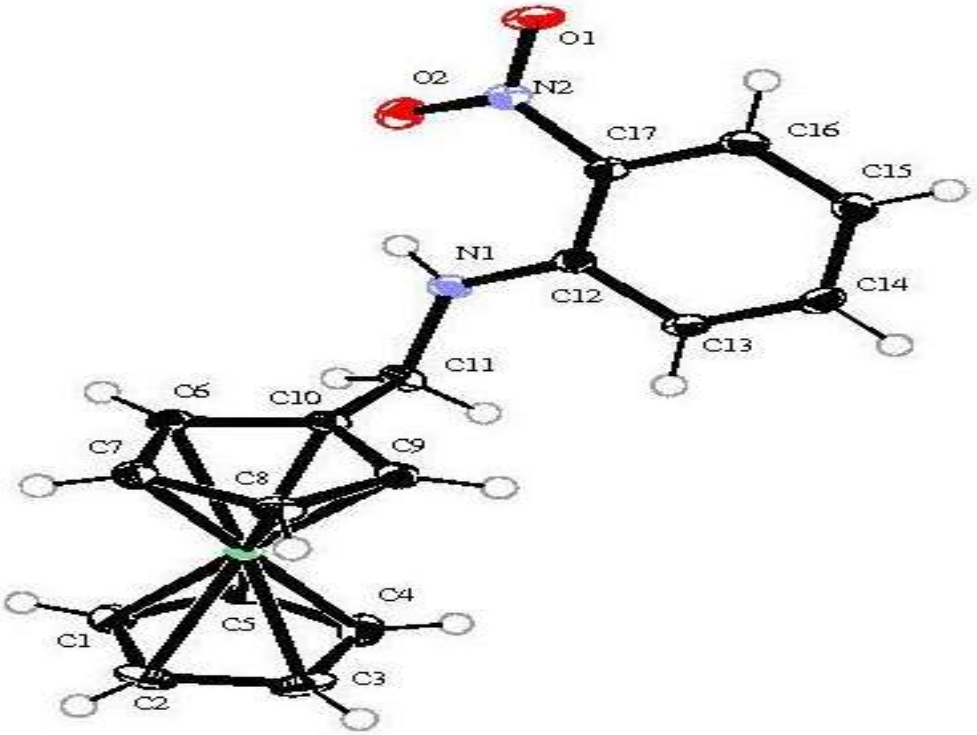
وصف البنية

تم تحضير بلورات هذا المركب في مخبر تثمين وترقية الموارد الصحراوية بجامعة ورقلة. وتحليلها بالأشعة السينية بين تبلور المركب في مجموعة الفضاء وقد P21/a في نظام أحادي الميل مع مميزات الخلية:

c=17.7948 (7) Å , β=93.043 (2)° .a= 10.3609 (3) Å, b= 7.8700 (2) Å,

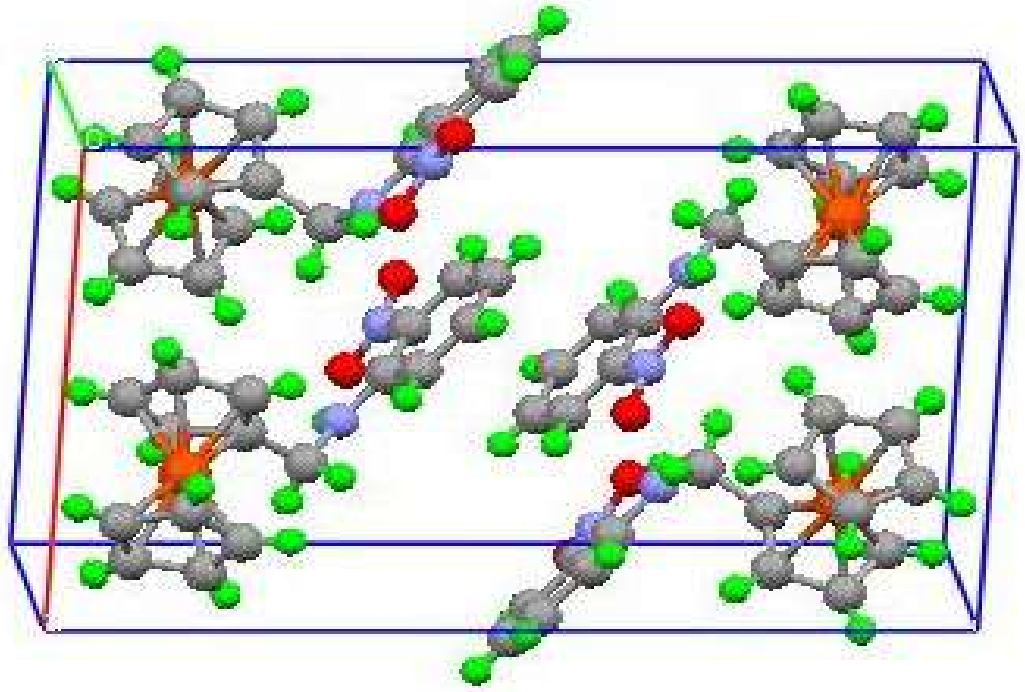
تتكون بنية N- فيروسنيل مثيل2- نتروأنيلين من الصيغة المجملة $[Fe(C_5H_5)(C_{12}H_{11}N_2O_2)]$, تحتوي هذه البنية على جزيئين: جزيئ الفيروسان المعروف بزوج السيكلوبنتادينيل Cp متوازيتين في وضعية الموشور المتضاد وزاوية ثنائي السطح بينهما l'angle dièdrale2,54 (1)°، إحدى الحلقتين مستبدلة بمجموعة N- مثيل 2- نيتروأنيلين التى تكون عمودية على مستوى حلقة Cp ، بزاوية فتل N-C(H₂)-C-C 89,8 (2)° أما مكوني الجزيئ فلديهم مسافات وزوايا عادية. تتراوح المسافات C-C في حلقتي السيكلو بنتادنيل ما بين 1.43Å و 1.45Å وهذه القيم متوافقة مع الدراسات السابقة.

المسافات Fe-C تتراوح ما بين 2.04Å و 2.08 Å اما زوايا الارتباط C-Fe-C فتتراوح ما بين°40.49 و 174.23° ومن جهة أخرى فان المسافات C-C في مجموعة N- مثيل 2- نيترو أنيلين تتراوح ما بين 1.379Å و 1.43Å وهي قيم متوافقة مع القيم النوعية الأروماتية 1.38A° ويجمع الجدول2 قيم الزوايا والمسافات المميزة للخلية والشكلين 2 و3 Ortep الجزيئ ومحتوى الخلية.



الشكل .2. Ortep لجزيئ N- فيروسنيل مثيل 2- نيتروأنيلين

تحتوى الخلية البلورية أربعة جزيئات



الجدول 5 : المسافات بين الذرات (Å) وزوايا الروابط (°)

Distances (Å)	Angles de liaisons (°)	
Fe—C3 2.0450 (14)	C3—Fe—C6 174.23 (6)	Fe—C3—H3 125.6
Fe—C6 2.0552 (13)	C3—Fe—C10 142.98 (6)	C5—C4—C3 107.29 (13)
Fe—C10 2.0562 (13)	C6—Fe—C10 41.54 (5)	C5—C4—Fe 70.17 (8)
Fe—C9 2.0638 (12)	C3—Fe—C9 112.44 (6)	C3—C4—Fe 68.56 (8)
Fe—C4 2.0669 (14)	C6—Fe—C9 68.95 (5)	C5—C4—H4 126.4
Fe—C2 2.0691 (14)	C10—Fe—C9 41.13 (5)	C3—C4—H4 126.4
Fe—C8 2.0738 (12)	C3—Fe—C4 41.26 (6)	Fe—C4—H4 126.5
Fe—C5 2.0769 (13)	C6—Fe—C4 144.34 (6)	C4—C5—C1 108.18 (13)
Fe—C1 2.0776 (13)	C10—Fe—C4 111.60 (6)	C4—C5—Fe 69.41 (7)
Fe—C7 2.0826 (13)	C9—Fe—C4 107.04 (6)	C1—C5—Fe 69.55 (7)
O1—N2 1.2423 (15)	C3—Fe—C2 41.13 (6)	C4—C5—H5 125.9
O2—N2 1.2549 (15)	C6—Fe—C2 134.76 (6)	C1—C5—H5 125.9
N1—C12 1.3711 (17)	C10—Fe—C2 174.42 (5)	Fe—C5—H5 126.7
N1—C11 1.4790 (17)	C9—Fe—C2 144.32 (6)	C7—C6—C10 109.39 (11)
N1—H10 0.830 (18)	C4—Fe—C2 69.45 (6)	C7—C6—Fe 70.56 (7)
N2—C17 1.4471 (17)	C3—Fe—C8 108.74 (6)	C10—C6—Fe 69.27 (7)
C1—C2 1.435 (2)	C6—Fe—C8 68.34 (5)	C7—C6—H6 125.3
C1—C5 1.453 (2)	C10—Fe—C8 69.41 (5)	C10—C6—H6 125.3
C1—H1 0.9300	C9—Fe—C8 41.27 (5)	Fe—C6—H6 126.5
C2—C3 1.445 (2)	C4—Fe—C8 132.87 (6)	C8—C7—C6 107.01 (12)
C2—H2 0.9300	C2—Fe—C8 114.18 (5)	C8—C7—Fe 69.43 (7)
C3—C4 1.449 (2)	C3—Fe—C5 68.49 (6)	C6—C7—Fe 68.52 (7)
C3—H3 0.9300	C6—Fe—C5 115.06 (6)	C8—C7—H7 126.5
C4—C5 1.432 (2)	C10—Fe—C5 108.15 (5)	C6—C7—H7 126.5
C4—H4 0.9300	C9—Fe—C5 132.24 (6)	Fe—C7—H7 127.1
C5—H5 0.9300	C4—Fe—C5 40.42 (6)	C7—C8—C9 108.81 (12)
C6—C7 1.4466 (19)	C2—Fe—C5 68.87 (6)	C7—C8—Fe 70.09 (7)
C6—C10 1.4579 (19)	C8—Fe—C5 172.26 (6)	C9—C8—Fe 69.00 (7)
C6—H6 0.9300	C3—Fe—C1 68.33 (6)	C7—C8—H8 125.6
C7—C8 1.4382 (19)	C6—Fe—C1 111.03 (5)	C9—C8—H8 125.6
C7—H7 0.9300	C10—Fe—C1 134.27 (5)	Fe—C8—H8 126.9
C8—C9 1.458 (2)	C9—Fe—C1 172.94 (6)	C10—C9—C8 108.04 (12)
C8—H8 0.9300	C4—Fe—C1 68.62 (6)	C10—C9—Fe 69.15 (7)
C9—C10 1.4474 (18)	C2—Fe—C1 40.50 (6)	C8—C9—Fe 69.73 (7)
C9—H9 0.9300	C8—Fe—C1 145.71 (6)	C10—C9—H9 126.0
C10—C11 1.5348 (18)	C5—Fe—C1 40.94 (6)	C8—C9—H9 126.0
C11—H11A 0.9700	C3—Fe—C7 133.71 (6)	Fe—C9—H9 126.7
C11—H11B 0.9700	C6—Fe—C7 40.92 (5)	C9—C10—C6 106.74 (11)

C12—C13 1.4292(18)	C10—Fe—C7 69.88 (5)	C9—C10—C11 127.06 (12)
C12—C17 1.4346 (18)	C9—Fe—C7 69.22 (5)	C6—C10—C11 126.19 (11)
C13—C14 1.3926 (19)	C4—Fe—C7 172.91 (5)	C9—C10—Fe 69.71 (7)
C13—H13 0.9300	C2—Fe—C7 109.79 (6)	C6—C10—Fe 69.19 (7)
C14—C15 1.4096 (19)	C8—Fe—C7 40.49 (5)	C11—C10—Fe 125.33 (8)
C14—H14 0.9300	C5—Fe—C7 146.44 (6)	N1—C11—C10 113.36 (10)
C15—C16 1.3790 (19)	C1—Fe—C7 115.69 (6)	N1—C11—H11A 108.9
C15—H15 0.9300	C12—N1—C11 125.30 (12)	C10—C11—H11A 108.9
C16—C17 1.4179 (19)	C12—N1—H10 116.2 (13)	N1—C11—H11B 108.9
C16—H16 0.9300	C11—N1—H10 118.1 (13)	C10—C11—H11B 108.9 H11A—
	O1—N2—O2 121.78 (12)	C11—H11B 107.7
	O1—N2—C17 118.86 (11)	N1—C12—C13 121.41 (12)
	O2—N2—C17 119.36 (11)	N1—C12—C17 123.88 (12)
	C2—C1—C5 108.55 (12)	C13—C12—C17 114.71 (11)
	C2—C1—Fe 69.43 (7)	C14—C13—C12 122.34 (12)
	C5—C1—Fe 69.51 (7)	C14—C13—H13 118.8
	C2—C1—H1 125.7	C12—C13—H13 118.8
	C5—C1—H1 125.7	C13—C14—C15 121.41 (12)
	Fe—C1—H1 126.9	C13—C14—H14 119.3
	C1—C2—C3 107.00 (13)	C15—C14—H14 119.3
	C1—C2—Fe 70.07 (8)	C16—C15—C14 118.34 (12)
	C3—C2—Fe 68.54 (8)	C16—C15—H15 120.8
	C1—C2—H2 126.5	C14—C15—H15 120.8
	C3—C2—H2 126.5	C15—C16—C17 120.91 (12)
	Fe—C2—H2 126.4	C15—C16—H16 119.5
	C2—C3—C4 108.99 (12)	C17—C16—H16 119.5
	C2—C3—Fe 70.33 (8)	C16—C17—C12 122.25 (12)
	C4—C3—Fe 70.18 (8)	C16—C17—N2 116.03 (11)
	C2—C3—H3 125.5	C12—C17—N2 121.70 (12)
	C4—C3—H3 125.5	

التماسك البنيوي:

يتم المحافظة على البنية بالتأثرات بين الجزيئية من النمط N—H…O وN—H…N إضافة إلي روابط هيدروجينية من النوع C-H O… التى تضمن تماسك بناء البلورة ومجموع قيم الرابط الهيدروجينية مبينة في الجدول الموالي.

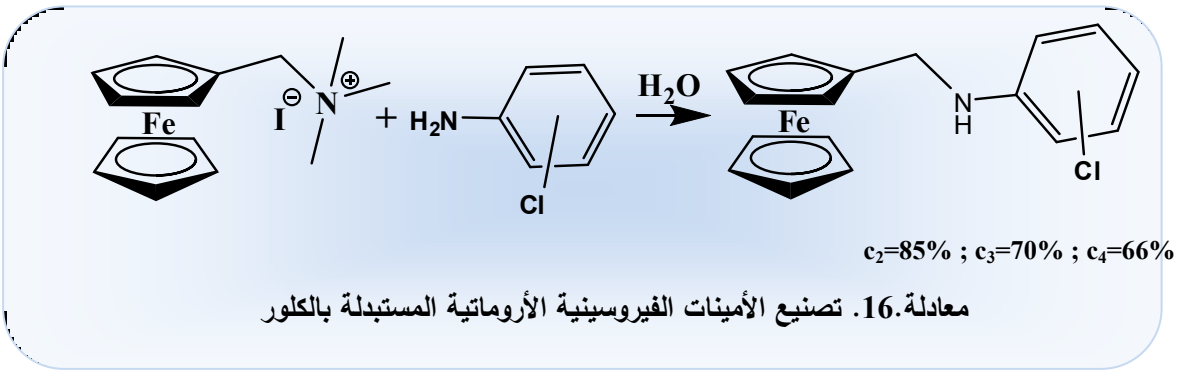
الجدول 6 : مجموع قيم الروابط الهيدروجينية

Donneur-H-accepteur	D-H(Å)	H-A(Å)	D-A(Å)	D-H…A(°)
N1—H10…..O2 N1—	0.827 (16)	2.01 (2)	2.6511 (19)	133.3 (18) 106.0 (16)
H10…..N2 C4—	0.827 (16)	2.624 (19)	2.961 (2)	134 100
H4…..O2^{i} C16—	0.93 0.93	2.57 2.36	3.283 (2)	
H16…..O1			2.683 (2)	

Code de symétrie : (i) *x*, *y*+1, *z*.

3.1. تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالكلور

حسب المعادلة 5 وباعتماد نفس طرق التنقية تم تصنيع المركبات2 و3- كلورو N-(فيروسينيل مثيل) أنيلين (c_2 ; c_3) في شكل مادة بلورية إلا أن تفاعل الملح الرباعي مع 4-كلوررو أنيلين في وسط مائي أنتج مركبين بفرقي مسير (R_{f1}= 0.9) 76. (R_{f2}=0). استخدمنا كروماتوغرافيا الصفائح الرقيقة التحضيرية (هلام السيليس وطور متحرك طلوين) لفصل المركبين . تم تنقية المركب الأول R_{f1} بإعادة البلورة بالأسيتون ، حيث تحصلنا على بلورات ذات لون برتقالي جنبري بكمية قليلة 4% .أما المركب الثاني فتمت بلورته ثم إعادة بلورته بمزيج (1/1) طلوين وكلورفورم لنحصل على بلورات إبريه ذهبية اللون بمردود 66 % من المركب4- كلورو N-(فيروسينيل مثيل) أنيلين (c_4).



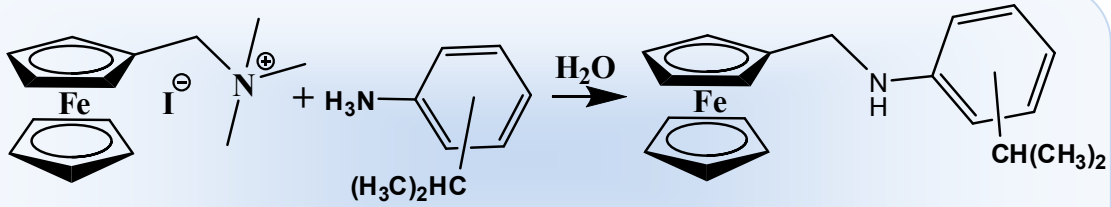
c_2=85% ; c_3=70% ; c_4=66%

معادلة.16. تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالكلور

ونستدل بوجود امتصاص لـ NH 3413.8 و 3411.8 3419.6cm^{-1} وقيم نتوء عريض RMN^1H (brs, NH) 4.73 و4.73 و4.143 كما أن RMN^1H و $RMN^{13}C$ لـ Cp غير المستبدلة (4.25 ،68.96) و(4.25 ،68.95) و (4.20،68.85) كما أن قيم التحليل بـ DEPT وبمقارنتها مع$RMN^{13}C$ تحدد و تثبت الكربون الرباعي (C_6) 144.42 و 144.41 و 147.11 ، 86.69 (C_1) و86.69 و(C_7–Cl)119.37،86.30 و(C_8–Cl)119.35 و (C_9–Cl)122.23 أما الكربون الثنائي فيظهر بإشارة سالبة 42.99– (C_5) و(C_5) 42.99– و(C_5) 42.94 –

4.1. تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالإيزوبروبيل

بما أن تفاعل الملح الرباعي مع -2 و 4-إزوبروبيل أنيلين في وسط مائي وبما أن الناتج مزيج ، قمنا بالترشيح ثم الفصل بكروماتوغرافيا العمود لنحصل على N-(فيروسينيل مثيل) 2-إيزوبروبيل أنيلين (d_2) اما في التفاعل الثاني فتم الفصل بكروماتوغرافيا العمود لنحصل على مركبين N-(فيروسينيل مثيل) 4-إيزوبروبيل أنيلين$_4$ d) و (N-N ثنائي (فيروسينيل مثيل) 4-إيزوبروبيل أنيلين (N-d_4) وذلك حسب المعادلة.17.



d_2=60% ; d_4=25%

معادلة.17. تصنيع الأمينات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالإيزوبروبيل

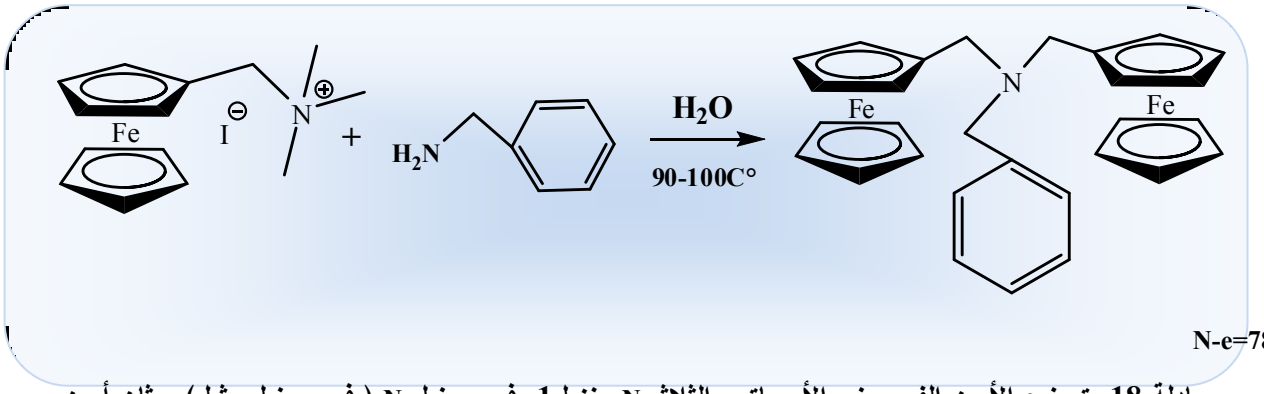
ونستدل بوجود امتصاص لـ NH $3435cm^{-1}$ وRMN^1H 4.08 RMN^1H كما أن RMN^1H و $RMN^{13}C$ لـ Cp غير المستبدلة (4.02، 68.83) وتظهر CH (m, 1H,C_{12} -CH)2.98 كما أن قيم التحليل بـ DEPT وبمقارنتها مع$RMN^{13}C$ تحدد وتثبت الكربون الرباعي (C_6) 145.24، (C_1) 87.08 ، أما الكربون الثنائي فيظهر بإشارة سالبة (C_5)43.60 -.

إن تكون الأمين الثلاثيN- ثنائي (فيروسينيل مثيل) 4- إيزوبروبيل انيلين(N-d_4) يتم من تفاعل4- إيزوبروبيل انلين مع الملح الرباعي والذي تم فصله من التفاعل وتم تنقيته بإعادة البلورة بالأسيتون حيث تحصلنا على بلورات حمراء بمردود جيد. N-d_4=65%

ونستدل بوجود RMN^1H و$RMN^{13}C$ (m,1H,CH)2.80 كما أن لـ Cp غير المستبدلة (C_4 ,10H ,s)4.12 كما أن قيم التحليل بـ DEPT وبمقارنتها مع $RMN^{13}C$ تحدد وتثبت (C_5 ,2C)49.24-

5.1. تصنيع N- بنزيل 1- فيروسنيل N- (فيروسينيل مثيل) ميثان أمين

إن تفاعل الملح الرباعي مع بنزيل أمين في وسط مائي أعطى مركبا واحدا صلبا بعملية الترشيح ثم البلورة واعادة البلورة بوسط مائي كحولي للحصول على أمين أروماتي فيروسني ثلاثي في صورة بلورية إبَريه بمردود عال هو N–بنزيل1–فيروسنيلN– (فيروسينيل مثيل) ميثان أمين (N–e) حسب المعادلة العامة.7.



N-e=78%

معادلة.18. تصنيع الأمين الفيروسني الأروماتي والثلاثيN- بنزيل1- فيروسنيل N-(فيروسينيل مثيل) ميثان أمين

لايشارك في هذه الحالة الزوج الإلكتروني للأزوت في الطنين أي انه غير مشغول من ما يزيد في عملية الهجوم النيكلوفيلي حيث يكون الناتج الاول فائق النشاط وخصوصا مع المجموعة المغادرة الجيدة مثل $-N^{+}(CH_3)_3\ I^{-}$.

ونستدل على الناتج بوجود أهم الامتصاصات: ^{1}H RMN 4.24(s, 4H, C_5) و DEPT 47.58(4C, C_5); - و(50.46(2C -

C_{12}-ph

الخلاصة:

خصصت المرحلة الأولى في تصنيع خمس عائلات أمينية فيروسينية لمستبدلات الن يتريل والنيترو والكلورو والإيزوبروبيل و أخيرا N,N- ثنائي فـيروسنيل مثيل بنزيل أمين باستعمال الفيروسان كمركب إنطلاق لتصنيع ملح يوديد فروسنيل مثيل ثلاثي مثيل الأمونيوم وهو النواة الأم لتحضير المركبات في وسط مائي. بما أن الناتج صلب استعملنا في التنقية الأولية عملية الترشيح الأسهل والأكثر أمانا والأقل تكلفة وكان الناتج أمينات أروماتية فيروسنية ثنائية وأخرى ثلاثية وهكذا تم نقل العمل إلى مجال الكيمياء الخضراء. كما أن التنقية بالبلورة بالتجزئة (الفرز)، ثم بإعادة البلورة لمعظم المركبات أعطى بلورات جيدة مما يفتح آفاقا للتحليل بـ RX وماله من أهمية إستدلالية لدراسة البنية.

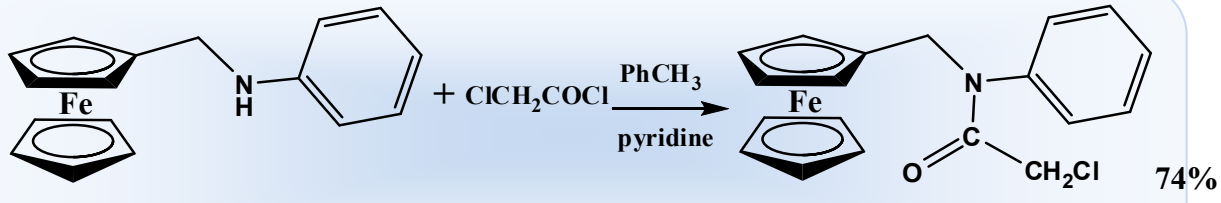
كما تم إثبات الصيغة البنيوية للمركبات المصنعة بالطرق الطيفية وحددت الوظائف من أهم عصابات الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء، كما أكدت الظروف الكميائية المحيطة بأهم مكونات البنية أي البروتونات والكاربونات بالرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون ومقارنته بطيف DEPT. ودُرست البنية بدقة أكثر لأحد النواتج (فيروسينيل مثيل2– نتروأنيلين) بتسليط حزمة من الأشعة السينية على بلورة أحادية وبتحليل طيف الأشعة السينية لبلورته تمكنا من إيجاد الصيغة المجملة والفراغية وكذلك معاملات التوجيه والوسائط البلورية له، بالإضافة إلى تحديد طول الروابط والزوايا بين ذراته.

الفصل الثاني

تصنيع الأميدات الفيروسينية

1. تصنيع المركبات الأميدية

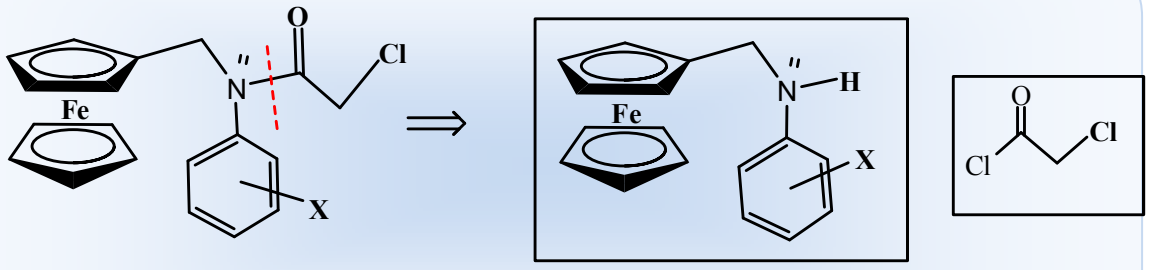
إن إعادة القيام بتفاعل N- فروسينيل ميثيل أنيلين مع كلورو أستيل كلوريد في الطلوين في وجود نفس الكمية من البيريدين يعطيN- كلورو أستيل N-(فروسينيل ميثيل) أنيلين حسب المعادلة التالية:



معادلة.19. تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية غيرالمستبدلة

وهو مركب أميدي مهم في الكثير من المجالات [68,69,67] وفى عملية حولقة الأميدات الفروسينية التي كانت الهدف في تصنيع المركبات الفيلفينية العضوية عن طريق التصنيع العضومعدني وفقا لعمل T. Lanez حيث تمت المحاولة بتفاعل فيدل كرافت. إن عملية التحليق أدت إلى الفقدان الكلي لمجموعة الأميد واعطاء الأيون فروسينيل مثيل الذي يتبلمر ليعطي 1-فروسينيل مثيل[1-2] فيروسانوفان.

وعليه تم في هذه الدراسة تصنيع ستة مركبات أميدية بنفس طريقة الأسيلة بمعالجة الأمينات N-(فيروسينيل مثيل) 2 و3 و4- نيترو أنيلين (b_2; b_3 ; b_4) و2 و3 و4- كلورو N-(فيروسينيل مثيل) أنيلين (c_2 ; c_3 ;c_4) بكلورو أستيل كلوريد . تم في البداية تعين المجموعات الوظيفية في الجزيئة المستهدفة، ثم تقطيع الجزيئة وتحديد قطبية أجزاء القطع وأخيرا تحديد المواد المتفاعلة المكافئة التي يمكن استعمالها كما يوضع في إستراتيجية التصنيع.



معادلة.20. إستراتيجية تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية .

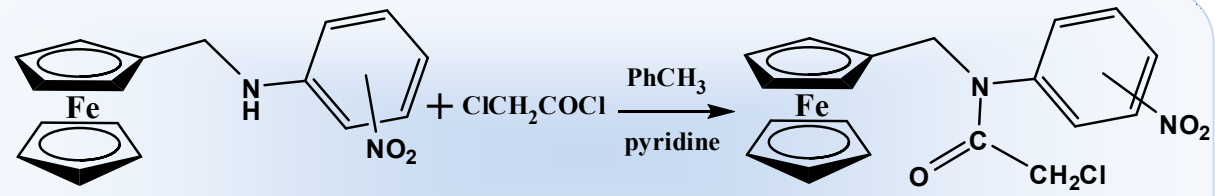
[67] Gregg Caldwell., Maria G.Meirim., Eberhard W.Neuse., constance E.J.Van rensburg. Antineoplastic Activity of Polyaspartamide-Ferrocene Conjugatest . *Appl Organometal. Chem*.. 12, **1998**, 793-799.

[68] EI. Edwards., R. Epton., G. Marr. *J. Organomet. Chem*, **1975**, 85, C23–C25.

[69] EI. Edwards, R .Epton, G. Marr. *J. Organomet. Chem*, **1979**, 168, 259–272.

1.1. تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيترو

قمنا بالعمل التجريبي بالشروطالموضحة في المعادلة20 فوصلت مردود الأميدات الناتجة الي Ab_3=72%.



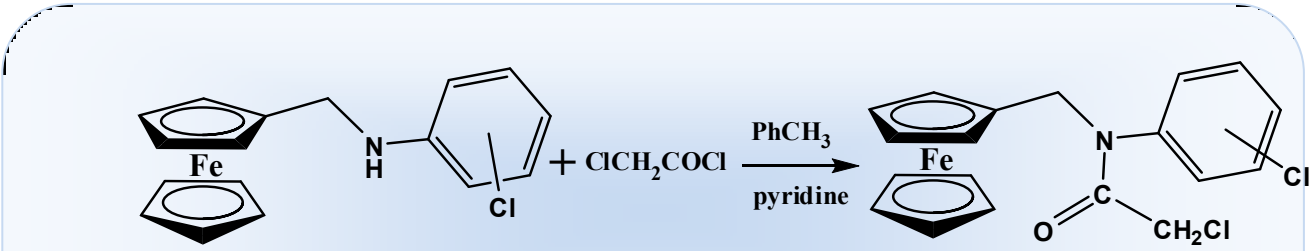
Ab_2=70% ; Ab_3=72% ; Ab_4=65%

معادلة.21. تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيترو

ونستدل بوجود امتصاص RMN^1H و $RMN^{13}C$ لـ Cp غير المستبدلة (4.08 ،68.98) و(4.09 ،69.04) و (4.13 ,69.02) كما أن قيم التحليل بـ DEPT وبمقارنتها مع $RMN^{13}C$ تحدد و تثبت الكربون الرباعي (C_6) 133.83 و 142.08و146.79، 80.91 (C_1) و 81.65 و81.72 ،C_{12}(CO) 165.48 و165.88 و165.33 أما الكربون الثنائي فيظهر بإشارة سالبة - ; (-42.02(C_{13}) 50.03(C_5) و (-49.57(C_5) ; -42.42(C_{12})و (-50.03(C_5) ; –42.03(C_{13}).

2.1. تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالكلور

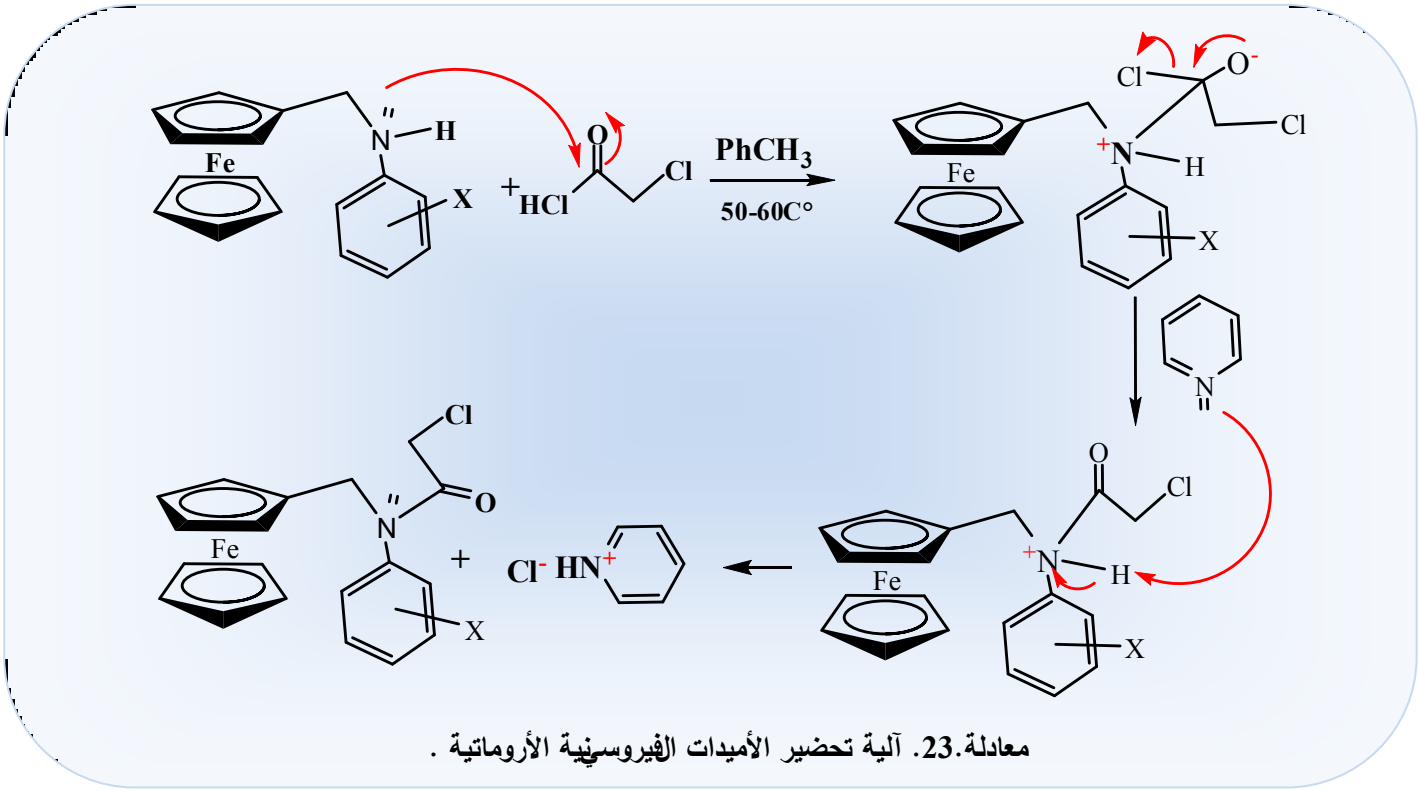
وقمنا بالتفاعل في نظام مغلق تحت مناخ من الأزوت.



Ac_2=75% ; Ac_3=73% ; Ac_4=78%

معادلة.22. تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالكلور

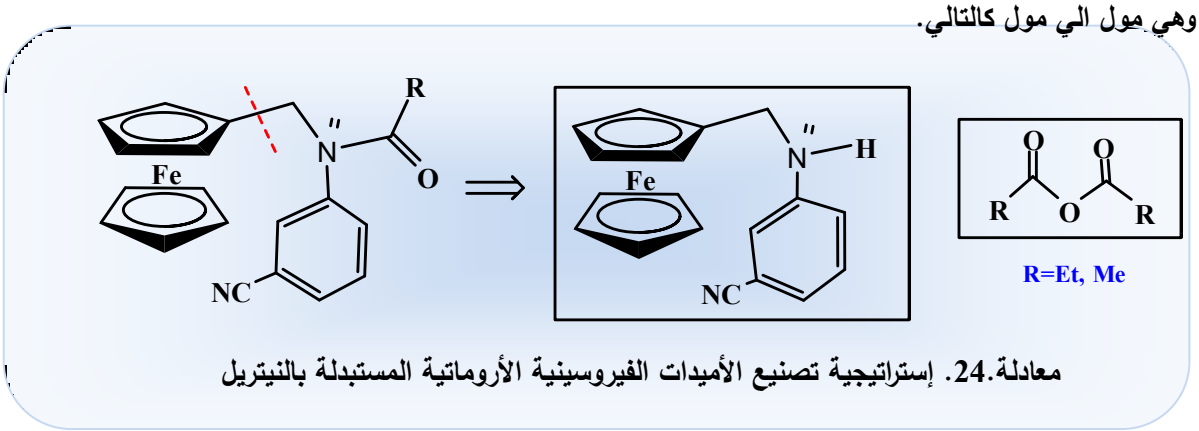
بالجمع بين التصنيع والإستراتيجية يمكننا إقتراح آلية التحضير لتشكل المركب.



معادلة.23. آلية تحضير الأميدات الفيروسينية الأروماتية .

3.1. تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل

كما تم تصنيع ثلاثة مركبات أميدية أخرى بطريقة الأسيلة مع 3-(فيرو سينيل ميثيل أمينو) بنزو نيتريل (a_3) بلاما ء حمض الميثانويك والإيتانويك وكذلك مع كلوريد البنزويلا ن وضع إستراتيجية التصنيع و تحديد المواد المتفاعلة المكافئة التي يمكن استعمالها وهي مول الي مول كالتالي.



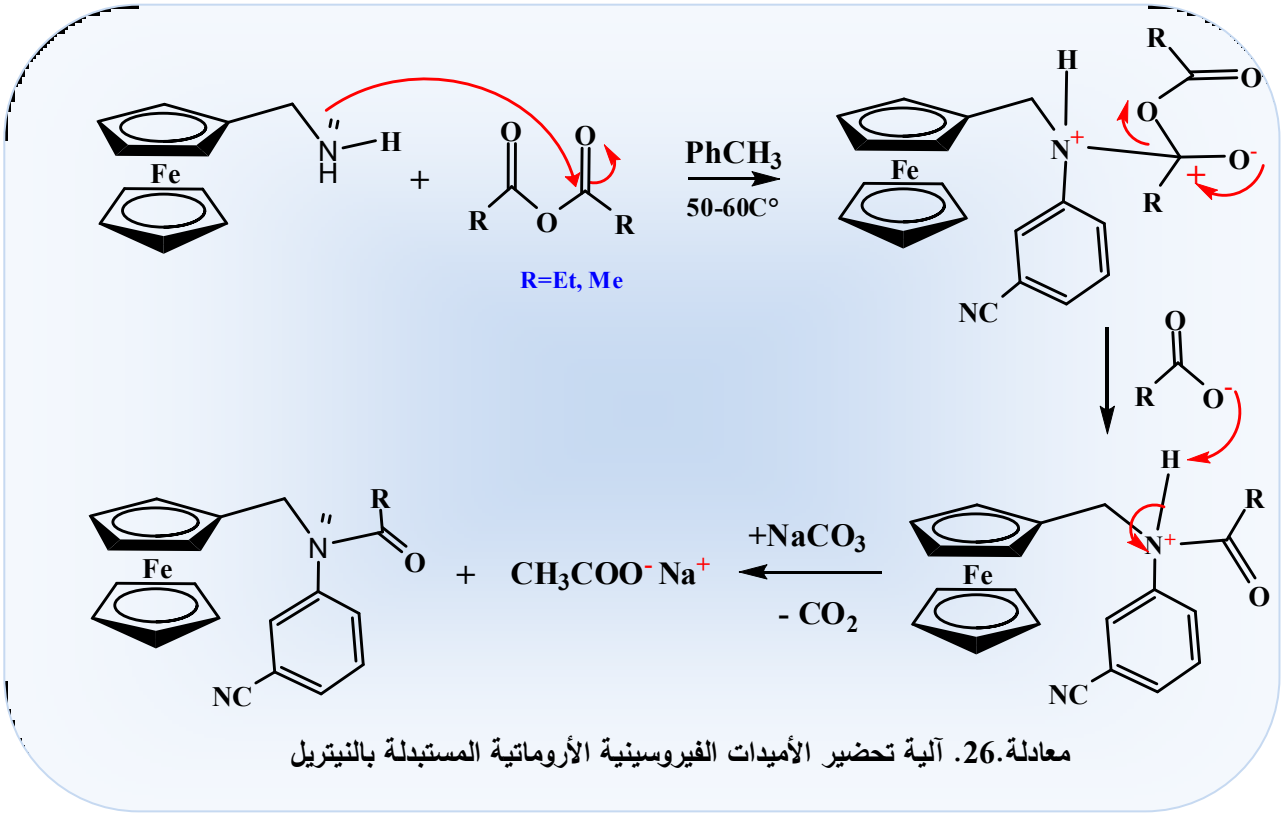
معادلة.24. إستراتيجية تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل

وقمنا بالتفاعل في نظام مغلق تحت مناخ من الأزوت.

$AMea_3$=62%; $AEta_3$=60%

معادلة.25. تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل

يمكننا الأزوت آلية التحضير لتشكل المركب بالجمع بين التصنيع و الإستراتيجية.

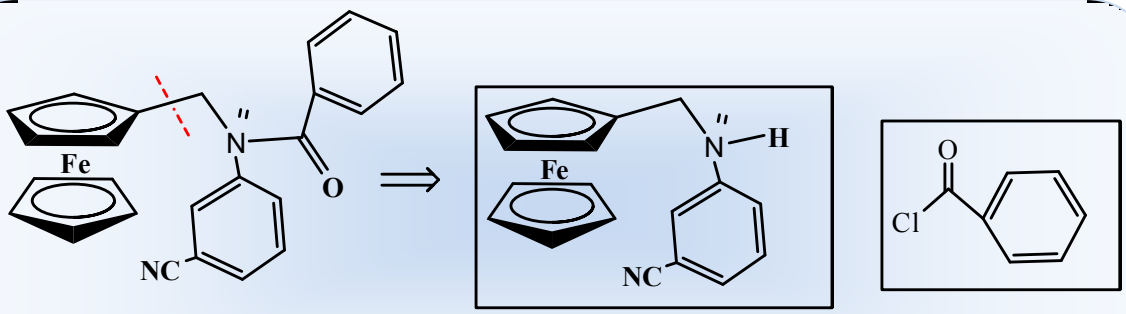


معادلة.26. آلية تحضير الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل

في الاخير نضيف محلول من كربونات الصديوم لتحويل الحمض العضوى الي غاز ثاني اوكسيد الكربون وملح ايتانوات أو بروبانوات الصوديوم.

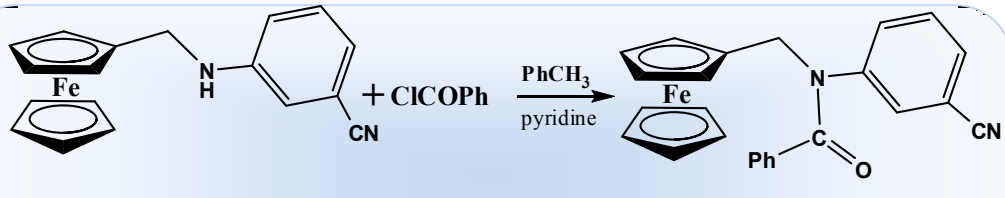
ونستدل بوجود امتصاص $2229.6\ cm^{-1}$ لـ CN كما أن RMN^1H و $RMN^{13}C$ لـ Cp غير المستبدلة (4.10) و(4.09 ، 69.94) كما أن قيم التحليل بـ DEPT وبمقارنتها مع $RMN^{13}C$ تحدد و تثبت الكربون الرباعي (C_6) 143.87، (C_1) 82.60 و (CN) 118.03و .(CO) 169.54 أما الكربون الثنائي فيظهر بإشارة سالبة(C_5)-48.78; (C_{13})-23.20.

وبوضع إستراتيجية التصنيع لتحديد المواد المتفاعلة المكافئة التي يمكن استعمالها وهي مول الي مول كالتالي.



معادلة.27. إستراتيجية تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل .

و قمنا بالتفاعل في نظام مغلق تحت مناخ من الأزوت الناتج مركب واحد وبمردود معتبر وصل الي 65%.

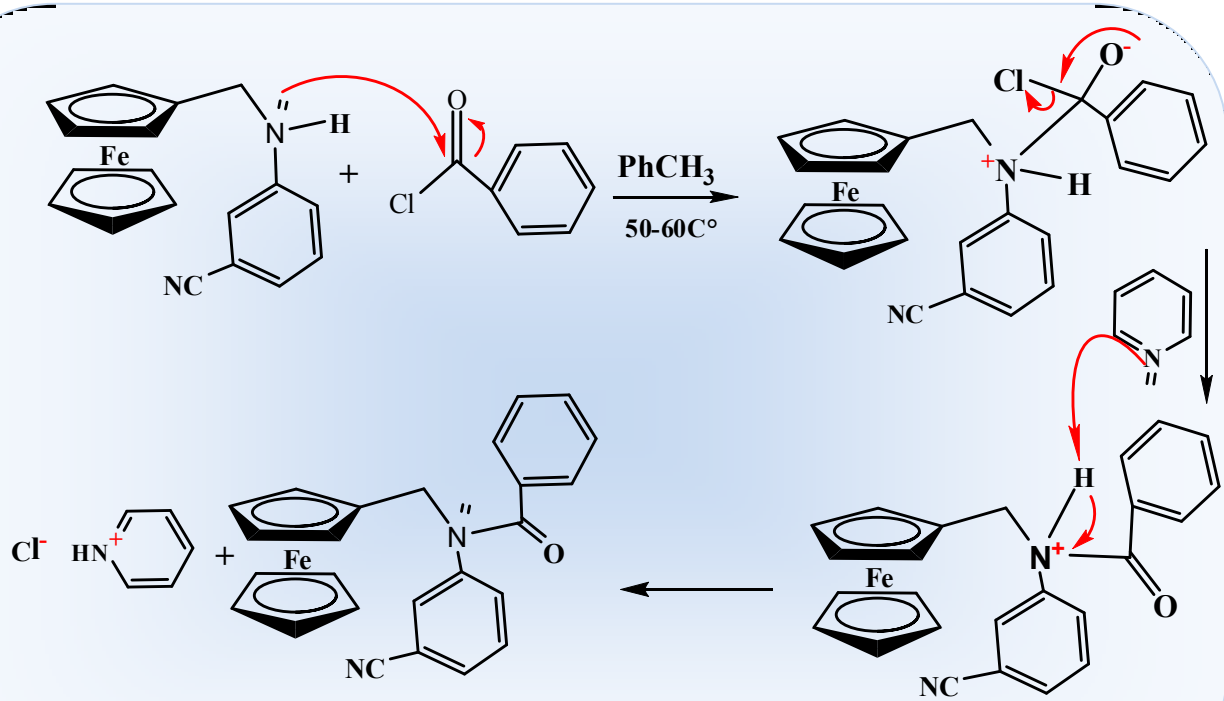


$APha_3$=65%

معادلة.28. تصنيع الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل.

ونستدل بوجود امتصاص لـ CN 2229 cm^{-1} كما أن RMN^1H و $RMN^{13}C$ لـ Cp غير المستبدلة (4.13، 69.04) وكما أن قيم التحليل بـ DEPT وبمقارنتها مع$RMN^{13}C$ تحدد و تثبت الكربون الرباعي (C_6) 144.63 ، (C_1) 82.70 ، 118.20 118.20 (CN) أما الكربون الثنائي فيظهر بإشارة سالبة (C_5) 50.16-.

ان الجمع بين التصنيع والإستراتيجية يمكننا من الأزوت آلية التفاعل لتشكل المركب.



معادلة.29. آلية تحضير الأميدات الفيروسينية الأروماتية المستبدلة بالنيتريل.

الخلاصة:

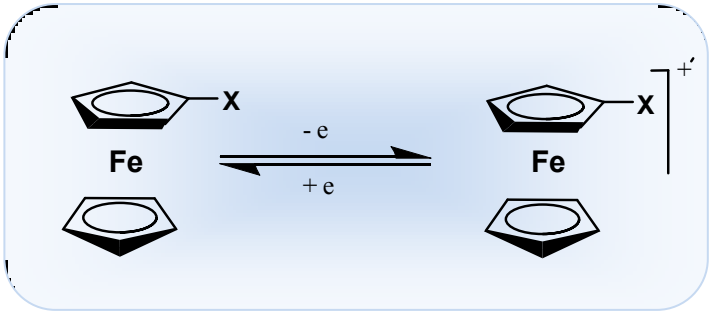
خصصت المرحلة الثانية في تصنيع ثلاث عائلات أميدية فيروسينية لمستبدلات النيتريل والنيترو والكلورو، وبمعالجة الأمينات الثانوية الفيروسينية لثلاث عائلات بمستبدلات النيتريل والنيترو والكلورو في تفاعل أسيلة لتصنيع الأميدات الفيروسينية . كما تم إثبات الصيغة البنيوية للمركبات المصنعة بالطرق الطيفية وحددت المجموعات الكيميائية من أهم عصابات الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء، كما أكدت الظروف الكيميائية المحيطة بأهم مكونات البنية أي البروتونات والكاربونات بالرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون ومقارنته بطيف DEPT.

الفصل الثالث

الدراسة الأنودية للمركبات المحضرة

1- مقدمة في الكتروكيمياء الفيروسان ومشتقاته

بين ميلر وزملاؤه بطريقة الفولطامتري الحلقية وقياسات الكولورومتري أن أكسدة الفيروسان ومشتقاته تؤدي الى الفيروسينيوم المرافق وفق المعادلة[70]



المعادلة.1. التفاعل الأنودي للفيروسان ومشتقاته

كمعيار عالمي لحساب عدد الإلكترونات في الإلكتروكيمياء .كما تستخدم عملية أكسدة الفيروسان لمعايرة كمون الكترود المرجع وقياس بسيط للمقاومة العالية للمذيبات العضوية [71] والالكترودات المحولة[72](المَعدلة). في العديد من البحوث تمت دراسة السلوك الأنودي لمشتق فيروسيني بعدة طرق للفولطاأومبيرومتري الحلقية للإلكترود الثابت والدوار في مذيبات مختلفة[73,74, 75]، حيث أن الفيروسينات المستبدلة ابدت عكوسية الأكسدة أحادية الإلكترون الممركزة في الحديد، وأثرالمستبدل عند كمون نصف طول الموجة للأكسدة وتم استخراج كل القيم المحددة الأنودية والكاثودية والقياسية من كمون وتيار وكذا قيم ثابت الإنتشارومعامل اللزوجة وسمك طبقة الإنتشار،ومناقشة الآلية الأنودية. باعتمادالنتائج و مناقشةالربط بينها يتم اعطاء الآلية السطحية لتفاعل المركب مع سطح الإلكترود[76، 77، 78،79]

---

[70] M.Vilas-Boas., E.M.Pereira., C.Freire., A.R.Hillman. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2002,** 538, 47.

[71] A. M.Bond., K.B.Oldham., G.A.Snook. Use of the Ferrocene Oxidation Process To Provide Both Reference Electrode Potential Calibration and a Simple Measurement (via Semiintegration) of the Uncompensated Resistance in CyclicVoltammetric Studies in High-Resistance Organic Solvents. *Anal. Chem*. **2000,** 72, 3492-3496.

[72] Simona Asaftei., Lorenz Walder.Covalent layer-by-layer type modification of electrodes using ferrocene derivatives and crosslinkers. *Electrochimica Acta*. **2004**, 49 ,4679–4685.

[73] Wade L. Davis., Rebotsamang F. Shago., Ernie H.G. Langner., Jannie C, Synthesis and electrochemical properties of a series of ferrocene-containing alcohols. *Swarts Polyhedron*.**2005**, 24.

[74] Takashi Morikita, Takakazu Yamamoto. Note Electrochemical determination of diffusion coefficient of -conjugated polymers containing ferrocene unit *Journal of Organometallic Chemistry* 637–639 . **2001**. 809–812.

[75] Alexander Salmon., Peter Jutzi., Water soluble ferrocenyl and polyferrocenyl compounds: synthesis and electrochemistry.*Journal of Organometallic Chemistry* 637–639 ,**2001**, 595–608.

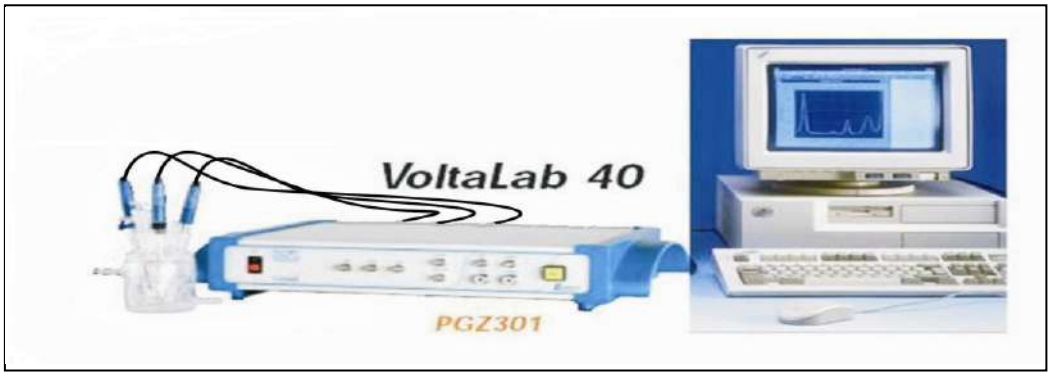
[76] A.J.Zara., S.S.Machado., L.Otavio., S.Bulhes. The Electrochemistry of Ferrocene in non-Aqueous Solvents. *J.Electroanal. Chem,* **1987**, 221, 165-174.

يكون التقدير في الإختبار الكيميائي لمضادات الأكسدة بالـ DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) مرفوقا بالطيف المرئي البنفسجي في الطول الموجي 512 nm، إلا أن هذه الطريقة لها مس اوئ ومحدودية مع المركبات من النمط العام 2,6-di-tert-butylphenol بمستبدلات لمشتقات فيروسينية أو المواد chromophoric حيث تتداخل عصابة الكاشف والمواد الموضوعة للتحليل. لذا في حالة كهذه تستعمل الفولطا أومبيرومتري الحلقية للكاشف والمركبات لتقدير الفاعلية لمضادات الأكسدة لمشتقات الفيروسان[80].

1- الأجهزة المستعملة في الطريقة الفولطا أمبيرومترية الحلقية:

أنجزت الدراسة الأنودية في مخبر VTRS بجامعة الوادي، استخدم جهاز (PGZ301VoltaLab40) لدراسة السلوك الأنودي للمركبات المحضرة وتمت معالجة المعطيات واستخراج النتائج بواسطة برنامج VoltaMaster4 باعتماد طريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقي.

أنجزت الدراسة داخل خلية زجاجية مزدوجة الجدار بحجم100ml، يحتوي غطاؤها على خمس مداخل، ثلاثة تسمح بدخول المساري (العمل والمرجعي والمساعد) والرابع لتزويد الوسط بالآزوت الذي يعمل على نزع الأكسجين الذي يكون نشطا كهربائيا، والخامس خاص بإضافة المواد. التركيب الكلي مبين في الصورة1.



الصورة1:جهاز(PGZ301VoltaLab40) وخلية العمل

[77] Bao-XianYe., Yan Xu., Fei Wang., Fu. Yong., Mao-Ping Song. Synthesis, structures and electrochemistry of two Schiff base compounds bearing phenylferrocene. *Inorganic Chemistry Communications,* **2005**, 844–47.

[78] Jung-kyoon chon., Woon-kie paik . Electrochemical Reduction of Nitrobenzene and Substituted Nitrobenzenes on Lead Electrode, *Korean chemical society*, **1981**, Volume 2, number 1, march 30.

[79] Marielle E.gomez and Angel E.Kaifer . Voltammetric Behavior of a Ferrocene Derivative A Comparison Using Surface-Confined and Diffusion-Controlled Species . *Journal of Chemical Education* , 69 , 6, **1992** , 502-505.

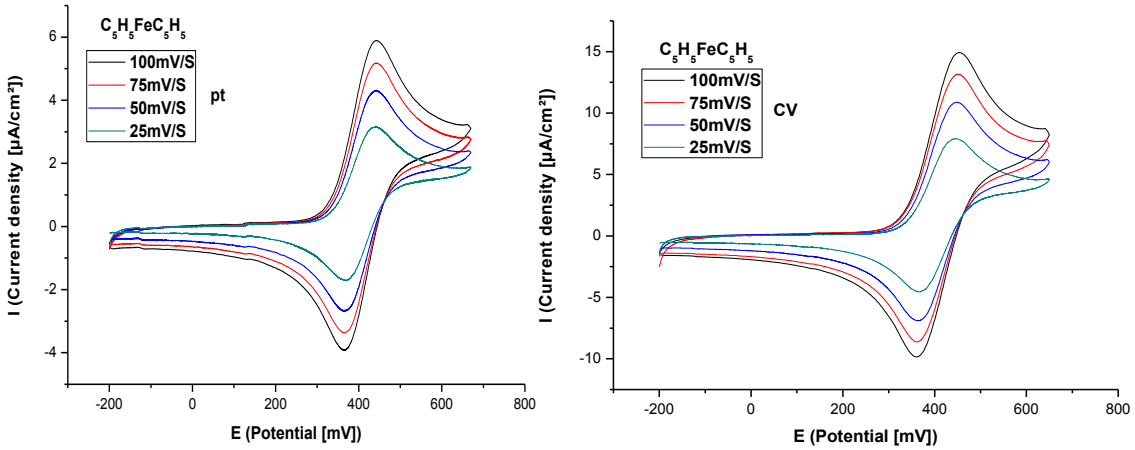
[80] V.Yu.Tyurin., N.N.Meleshonkova., A.V.Dolganov., A.P.Glukhova., E.R.Milaeva . Electrochemical method in determinat of antioxidative activity using ferrocene derivatives as examples. *Russian Chemical Bulletin, International Edition,* **2011,** Vol. 60, No. 4, pp. 647-655.

تمت الدراسة على مسريي عمل هما الفحم الزجاجي الثابت (CVf) بسطح $3mm^2$ والبلاتين الثابت (Ptf) بسطح $2mm^2$، ينظف مسرى العمل قبل بداية كل عملية باستعمال ورق خاص يحتوي على مادة كاشطة، ينظف بعدها بالماء المقطر ثم الأسيتون ويجفف.

أما المسرى المرجعي فهو مسرى الكالومال المشبع (ECS) $(Hg//Hg_2Cl_2, KClsat)$ والمسرى المساعد من البلاتين. تمت دراسة السلوك الأنودي للمركبات المصنعة بواسطة الفولطا أمبيرومتري الحلقي بتركيزمن رتبة $10^{-4}M$ في وسط عضوي CH_3CN و $C_{16}H_{36}BF_4N10^{-2}M$.قبل مباشرة الدراسة للمركبات المحضرة ، قمنا بتحديد مجال الكهروفع الهيّ للكهروليت المساعد مع المذيب حيث حدد المجال من 0 إلى 1000 أو−1200 إلى mV/ECS1000 في الجهة المصعدية بسرعة مسح تسأوي 100 mV/s كما هو موضح في الشكل1 في الملحق.2

2- دراسة الخصائص الأنودية للمركبات في وسط عضوي

1.2 السلوك الأنودي للفيروسان



شكل.1.1. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $C_5H_5FeC_5H_5$ $2.10^{-4}M$ و $tBuNBP_6$ $10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV ومسرى Pt بسرعةة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول 1.1. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $C_5H_5FeC_5H_5$ $2.10^{-4}M$ و $tBuNBP_6 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعةة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}(mV/s)^{1/2}$	logV	V(mV/s)
376.5	445.7	411.1	69.2	6.856	7.271	1.060	5	1.40	25
365	448.5	406.75	83.5	9.503	8.884	0.934	7.07	1.70	50
361	451.7	406.35	90.7	11.441	11.188	0.977	8.66	1.88	75
361	454	407.5	93	12.549	12.893	1.027	10	2	100

نستنتج من منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقية للمركب االقيم المعلمية المولية [a]: الكمون نسبة إلى ECS و $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+$

[b] $E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب $E_{1/2nean}\ C_5H_5FeC_5H_5$=407.93 mV

[c]إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي$(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال mV [69.2, 93] أي أن ΔE_{nean}=81.1mV.

جدول .2.1. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $C_5H_5FeC_5H_5$ 2.10^{-4} M و $tBuNBP_6 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

E_{pc}(mV)[a]	E_{pa}(mV)[a]	$E_{1/2}$(mV)[b]	ΔE(mV)[c]	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
368.2	439.5	403.85	71.3	2.828	2.773	1.0198	1.39	1.40	25
364.5	441.5	403	77	3.876	3.885	0.9977	7.07	1.70	50
364.7	442	403.35	77.3	4.656	4.61	1.01	8.66	1.88	75
365	443	404	78	5.433	5.197	1.0454	10	2	100

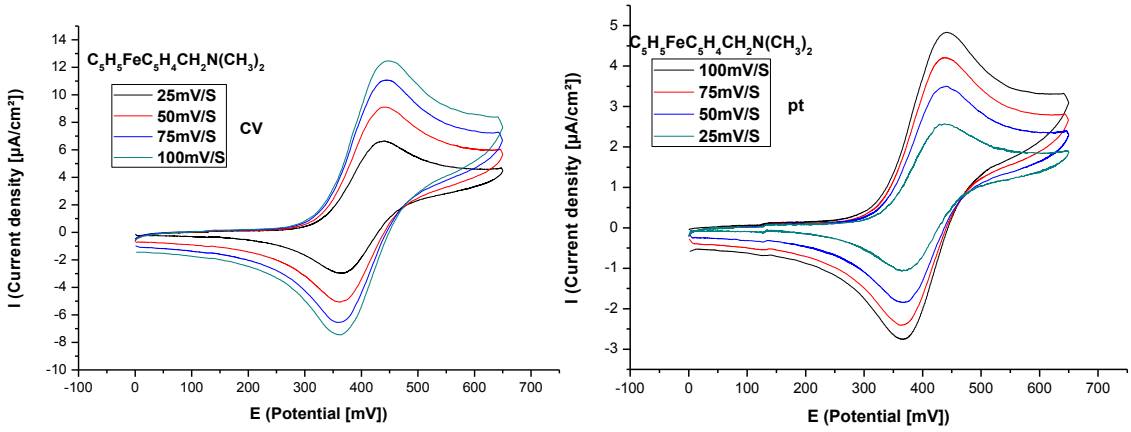
من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} حيث E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الرتيب:

$E_{1/2nean}\ C_5H_5FeC_5H_5$=403.55mV

[c]إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال mV [71.3, 78] أي أن ΔE_{nean}= 74.65 mV

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل.2.1.) في الملحق(2) لاحظنا هو تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذ ا المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآليةِ الإجمالية على مستوى سطح المسرى Pt, CV على الترتيب تم حساب تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية Ip_c ،Ip_a، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pc}/V^{1/2}$=1.823 و$I_{pa}/V^{1/2}$=0.559 . أما على مسرى: CV $I_{pc}/V^{1/2}$=14;$I_{pa}/V^{1/2}$=1.32 وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح بقيمة بالنسبة لـ CV كبيرة نرجعها للمقاومة اي فرط التوتر. وIp_a / Ip كانت النسبة تقارب الوحدة وكل هذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

2.2 السلوك الأنودي-N-ثنائي ميثيل أمينوميثيل فيروسان(فيروسينيل-N,N- ثنائي مثيل)أمين



شكل.1.2. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 3.10^{-4} M $C_5H_5FeC_5H_5CH_2NH(CH_3)_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.2. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 3.10^{-4} M $C_5H_5FeC_5H_5CH_2NH(CH_3)_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S

E_{pc}(mV)[a]	E_{pa}(mV)[a]	$E_{1/2}$(mV)[b]	ΔE(mV)[d]	$\Delta E_{1/2}$(mV)[c]	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc} /I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
365.2	440.5	402.85	75.3	-8.25	4.485	6.166	1.374	5	1.40	25
364	440.5	402.25	76.5	-4.5	6.936	8.537	1.230	7.07	1.70	50
359.2	445.5	402.35	86.3	-4	9.508	10.382	1.091	8.6	1.88	75
362	448	405	86	-2.5	9.612	11.714	1.218	10	2	100

نستنتج من منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقية للمركب االقيم المعلمية المولية [a]: الكمون نسبة إلى ECS و $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+$

[b] E_{pc}) هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي و المصعدي على الترتيب $E_{1/2mean}$ $C_5H_5FeC_5H_4CH_2N(CH_3)_2$ = 403.1125 mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي (E_{pa} - E_{pc}) له قيمة تغير في المجال mV [75.3, 86.3] أي أن

ΔE_{mean} = 80.8 mV

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}$- $E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال mV [2.5, 8.25]- حيث تكون القيمة الحقيقية :

$$E_{1/2}\ C_5H_5FeC_5H_4CH_2N(CH_3)_2=E_{1/2}\ C_5H_5FeC_5H_5+\Delta E_{1/2}$$

اي $E_{1/2mean}C_5H_5FeC_5H_4CH_2N(CH_3)_2=(407.925-4.8125)mV$

جدول.2.2. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 3.10^{-4} M $C_5H_5FeC_5H_5CH_2NH(CH_3)_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

E_{pc}(mV)[a]	E_{pa}(mV)[a]	$E_{1/2}$(mV)[b]	ΔE(mV)[d]	$\Delta E_{1/2}$(mV)[c]	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc} /I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
366.8	439.7	403.25	72.9	-0.6	1.864	2.36	0.791	5	1.40	25
366.5	441	403.75	74.5	0.75	2.849	3.248	0.877	7.07	1.70	50
363	437.2	400.1	74.2	-3.25	3.267	3.886	0.841	8.66	1.88	75
367	441	404	74	0	3.86	4.324	0.893	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب

$E_{1/2nean}C_5H_5FeC_5H_4CH_2N(CH_3)_2$=402.775mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [72.9,74.5]mV أي أن

ΔE_{mean}=73.7mV

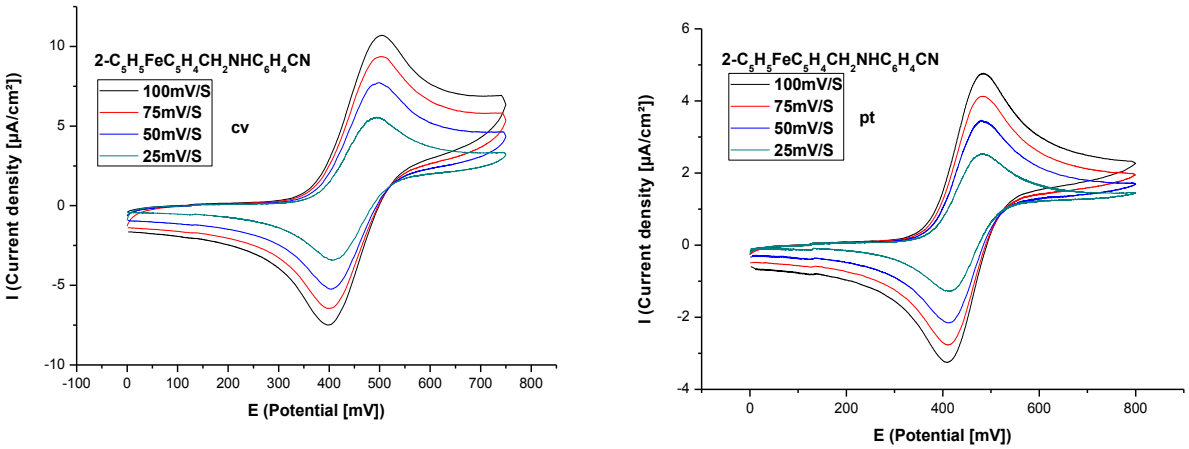
[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال[0.75, -3.25]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2nean}C_5H_5FeC_5H_4CH_2N(CH_3)_2$=(403.55-3.1)mV

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt و CV (الشكل.2.2.)

في الملحق(2) لاحظنا هو تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن و من أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى Pt و CV على الترتيب تم حساب تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية Ip_c ، Ip_a، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pc}/V^{1/2}$=2.60 و $I_{pa}/V^{1/2}$=0.453 أما على مسرى CV: $I_{pa}/V^{1/2}$=1.20 و $I_{pc}/V^{1/2}$=0.9843 وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح وIp_a/Ip_c وكانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

3.2 السلوك الأنودي2-(فيرو سينيل ميثيل أمينو) بنزو نيتريل



شكل.1.3. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CNمسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.3. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}(mV/s)^{1/2}$	logV	V(mV/s)
408	494.4	451.2	86.4	40.1	4.859	4.659	0.958	5	1.40	25
403.5	498.5	451	95	44.25	6.459	6.733	1.042	7.07	1.70	50
399	503.2	451.1	104.2	44.75	8.462	8.154	0.963	8.66	1.88	75
398	505	451.5	107	44	9.452	9.641	1.02	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب: $E_{1/2mean}2\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4CN = 451.2$ mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa} - E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [86.4, 107]mV أي أن $\Delta E_{mean}=96.7mV$

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted} - E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال[40.1, 44.75]mV حيث تكون القيمة الحقيقية

$E_{1/2mean}2\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4CN=(407.925+43.275)Mv$

جدول.2.3.قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S

E_{pc}(mV)	E_{pa}(mV)[a]	$E_{1/2}$(mV)[b]	ΔE(mV)[d]	$\Delta E_{1/2}$(mV)[c]	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc} /I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
417.7	480.5	449.1	62.8	45.25	2.363	2.334	1.012	5	1.40	25
412.5	480.5	446.5	68	43.5	3.46	3.241	1.067	7.07	1.70	50
411	448	447.4	72.7	44	3.873	3.742	1.035	8.66	1.88	75
409	483	446	74	42	4.774	5.391	0.885	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب :

$E_{1/2mean}2\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4CN=447.2375mV$

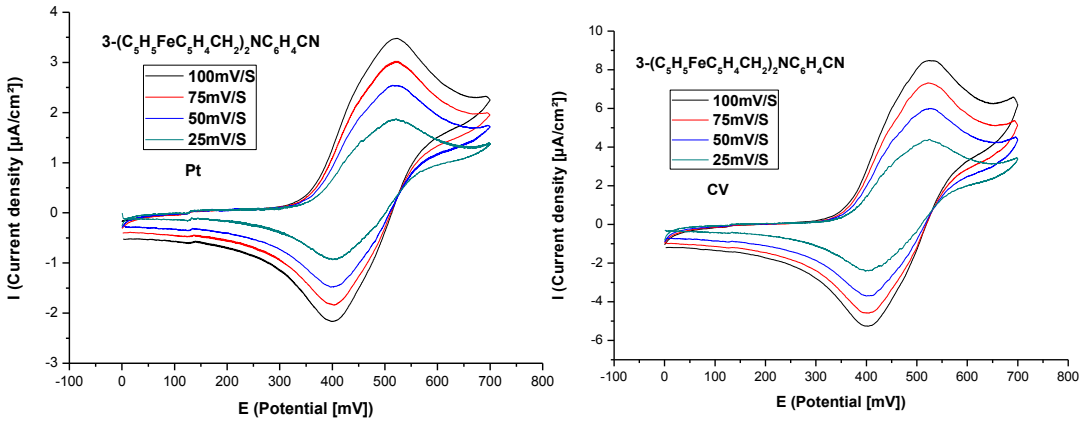
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [62.8, 68]mV أي أن $\Delta E_{mean}=65.4mV$

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال[42, 45.25]mV حيث تكون القيمة الحقيقية :

$E_{1/2mean}2\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4CN=(403.55+43.6875)mV$

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt و CV (الشكل.2.4.) في الملحق(2) لاحظنا أنه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى Pt و CV على الترتيب ثم حساب تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية Ip_c ، Ip_a، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pc}/V^{1/}=2.12$ و $I_{pa}/V^{1/2}=0.474$ اما على مسرِي CV: $I_{pa}/V^{1/2}=0.947$ و$I_{pc}/V^{1/2}=0.95$ وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح وIp_a/Ip كانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

4.2 السلوك الأنودي لـ3-(ثنائي[فيروسينيل ميثيل]أمينو) بنزونيتريل



شكل.1.4. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H4CN2.10^{-4}M$ و$Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CNمسجل على سطح مسرى Pt و CV وبسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.4. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H4CN2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S

E_{pc}(mV)	E_{pa}(mV)[a]	$E_{1/2}$(mV)[b]	ΔE(mV)[d]	$\Delta E_{1/2}$(mV)[c]	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc} /I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
400.5	522	461.25	121.5	-50.15	3.496	3.81	0.918	5	1.40	25
405	523	464	118	-57.25	4.97	5.465	0.909	7.071	1.70	50
403.5	520	461.75	116.5	-55.4	6.435	6.238	1.032	8.66	1.88	75
405	525	465	120	-57.5	7.863	7.369	1.067	10	2	100

نستنتج من منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقية للمركب االقيم المعلمية المولية : [a] الكمون نسبة إلى ECS و $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+$

[b] E_{pc}) هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على التوإلى $E_{1/2mean}$ $3\text{-}(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H_4CN$ = 463 mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [116.5, 121.5]mV أي أن ΔE_{mean}=119mV

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [50.15, 57.5] mV حيث تكون القيمة الحقيقية

$E_{1/2mean}3\text{-}(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H_4CN=(407.925+55.075)mV$

جدول.2.4. قيم الفولطأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H4CN2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CNمسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

E_{pc}(mV)	E_{pa}(mV)[a]	$E_{1/2}$(mV)[b]	ΔE(mV)[d]	$\Delta E_{1/2}$(mV)[c]	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
403.5	519	461.25	115.5	-57.4	1.418	1.602	0.885	5	1.40	25
402	518	460	116	-57	2.251	2.146	1.049	7.07	1.70	50
403.5	517.5	460.5	114	-57.15	2.683	2.546	1.054	8.66	1.88	75
403	516	459.5	113	-55.5	2.998	2.961	1.013	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب: $E_{1/2mean}$3-$(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H4CN$=460.313mV

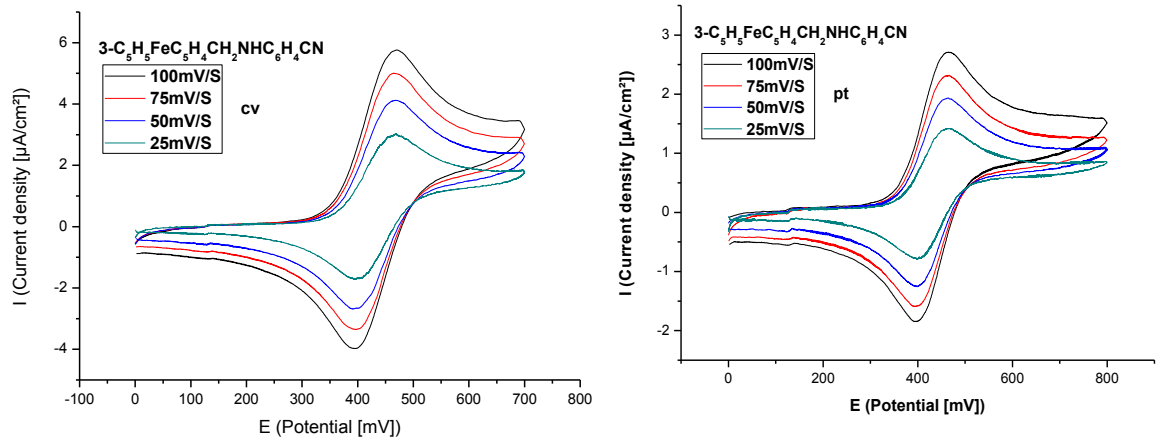
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [113, 116]mV أي أن ΔE_{mean}=114.5mV.

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [57.4, 55.5]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}$3-$(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H4CN$=(403.55+56.763)mV

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt و CV (الشكل.2.4.) في الملحق(2) لاحظنا أنه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن و من أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى Pt و CV على الترتيب تم حساب تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية Ip_a ، Ip_c، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pa}/V^{1/2}$=0.30 و $I_{pc}/V^{1/2}$=3.30 إما على مسرى CV:0.748=$I_{pa}/V^{1/2}$ و0.73=$I_{pc}/V^{1/2}$ وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح وIp_a/Ip كانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على ان النظام الأنودي شبه عكوسية.

5.2 السلوك الأنودي3-(فيروسينيل مثيل أمينو) بنزونيتريل



شكل.1.5. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CNمسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.5. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
393.2	467.3	430.25	74.1	19.15	2.529	2.699	1.067	5	1.40	25
400.5	468.5	434.5	68	27.75	3.587	3.661	1.020	7.071	1.70	50
396	465	430.5	69	24.15	4.619	4.606	0.997	8.660	1.88	75
395	470	432.5	75	25	4.913	5.13	1.044	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب:

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4CN=431.9375$ mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [68, 75]mV أي أن

$\Delta E_{mean}=71.5$ mV

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال[19.15, 27.75]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4CN=(407.925+24.013)$mV

جدول.2.5. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
399	465.5	432.25	66.5	28.4	1.315	1.26	1.043	5	1.40	25
399	463.5	431.25	64.5	28.25	1.746	1.741	1.002	7.07	1.70	50
394.5	465	429.75	70.5	26.4	2.145	2.081	1.030	8.66	1.88	75
395	465	430	70	26	2.328	2.46	0.946	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على التوالي: $E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4CN=430.8125mV$

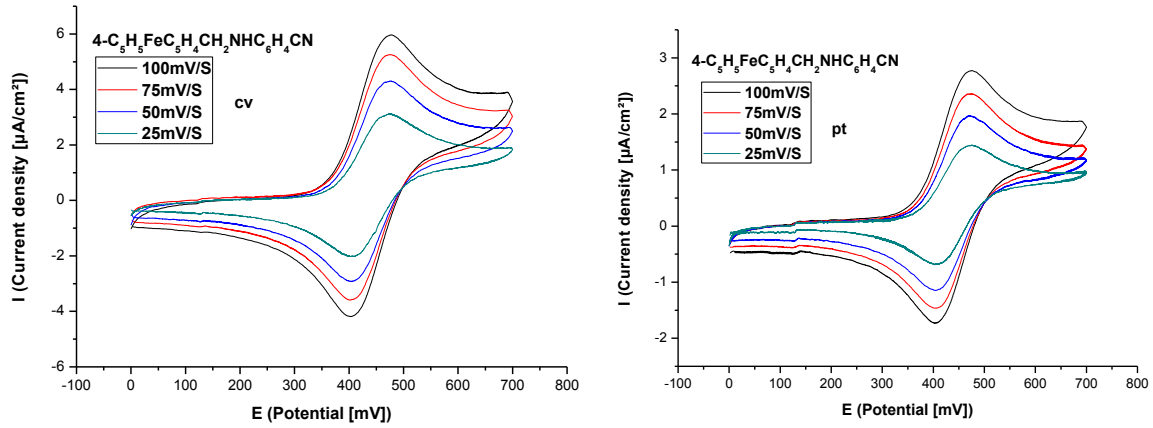
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [64.5, 70.5]mV أي أن $\Delta E_{mean}=67.5mV$

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان و لثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال[55.35, 58.25]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4CN=(403.55+27.2625)mV$

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt و CV (الشكل .2.5) في الملحق(2) لاحظنا أنه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن و من أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى Pt و CV على الترتيب تم حساب تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية Ip_c ،Ip_a وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt:$I_{pc}/V^{1/2}=4.046$ و $I_{pa}/V^{1/2}=0.246$ اما على مسرى CV: $I_{pa}/V^{1/2}=0.526$ و$I_{pc}/V^{1/2}=0.509$ وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح وIp_a/Ip_c كانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

6.2 السلوك الأنودي لـ 4-(فيرو سينيل ميثيل أمينو) بنزو نيتريل



شكل.1.6. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CNمسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.6. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4CN2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}(mV/s)^{1/2}$	V(mV/s)	logV
409.2	473	441.1	63.8	30	2.872	2.909	1.012	5	25	1.40
404.5	476	440.25	71.5	33.5	3.817	3.947	1.034	7.07	50	1.70
402	475.5	438.75	73.5	32.4	4.379	4.798	1.095	8.66	75	1.88
403	477	440	74	32.5	5.46	5.332	0.976	10	100	2

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب

$E_{1/2mean}4\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4CN = 440.25$ mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [63.8, 74]mV أي أن

$\Delta E_{mean}=68.9$mV

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان و لثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}- E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال[30, 33.5]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}4\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4CN=(407.925+32.1)$mV

جدول.2.6. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ 4-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4CN 2.10^{-4}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح .25, 50, 75, 100 mV/S

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
408	470.2	439.1	62.2	35.25	1.235	1.261	0.979	5	1.398	25
404.5	470.5	437.5	66	34.5	1.697	1.744	0.973	7.071	1.699	50
403.5	474	438.75	70.5	35.4	1.8.91	1.904	1.904	8.66	1.875	75
403	475	439	72	35	2.327	2.488	0.935	10	2	100

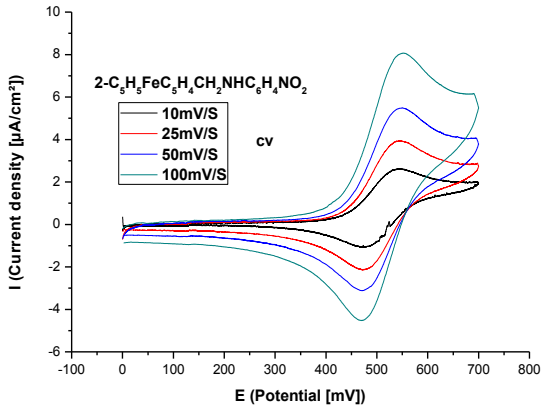
من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب $E_{1/2mean}$4-$C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4CN$=438.5875mV

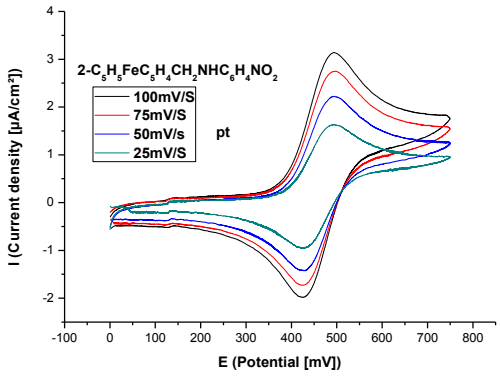
[d]إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [62.2, 72]mV أي أن ΔE_{mean}=67.1mV

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان و لثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}$- $E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال[34.5, 35.4]mV حيث تكون القيمة الحقيقية: $E_{1/2mean}$4-$C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4CN$=(403.55+35.0375)mV

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل .2.6.) في الملحق(2) لاحظنا أنه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى Pt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية ، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pa}/V^{1/2}$=0.24 و $I_{pc}/V^{1/2}$=4.273 اما على مسرى CV : $I_{pa}/V^{1/2}$=0.55 و $I_{pc}/V^{1/2}$=0.547 وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح وIp_a/Ip كانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد،

7.2 السلوك الأنودي لـN-(فيروسينيل مثيل) 2- نيترو أنيلين





شكل.1.7. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول .1.7. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}(mV/s)^{1/2}$	logV	V(mV/s)
472.7	545.5	509.1	72.8	98	1.822	2.187	1.200	3.162	1	10
472.4	547.2	509.8	74.8	98.7	2.758	3.456	1.253	5	1.397	25
471	550	510.5	79	103.75	3.504	4.871	1.390	7.071	1.699	50
470	552	511	82	103.5	5.458	6.988	1.280	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب

$E_{1/2mean}\ 2\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4NO_2 = 510.1$ mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa} - E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [73, 82]mV أي أن $\Delta E_{mean}=77.5$mV

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted} - E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال[98, 103.75]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}\ 2\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4NO_2=(407.925+100.9875)$mV

جدول.2.7. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CNمسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}(mV/s)^{1/2}$	logV	V(mV/s
425.2	493.2	459.2	68	55.35	1.398	1.398	1	5	1.40	25
429	493.5	461.25	64.5	58.25	1.963	1.972	1.004	7.07	1.70	50
425.2	496.5	460.85	71.3	57.5	2.45	2.387	0.974	8.66	1.88	75
425	494	459.5	69	55.5	2.638	2.761	1.046	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب : $E_{1/2mean}2\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4NO_2=460.2mV$

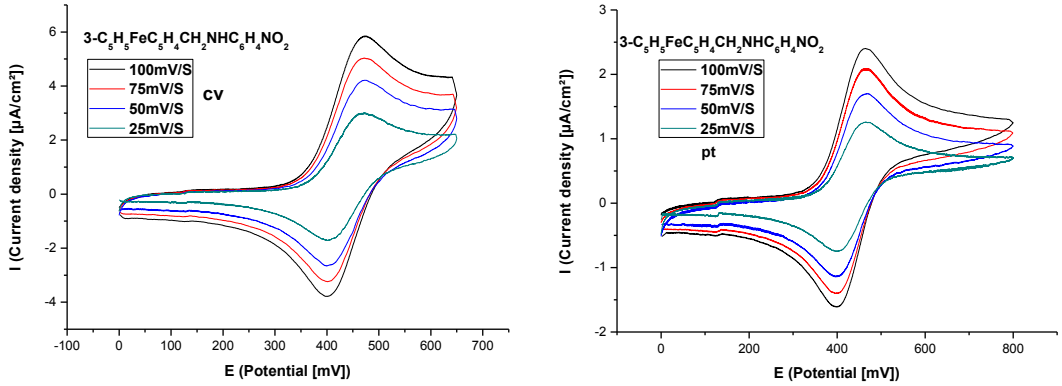
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [64.5, 71.3]mV أي أن $\Delta E_{mean}=67.9mV$

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال[55.35, 58.25]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}2\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4NO_2=(403.55+56.65)mV$

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل.2.7) في الملحق(2) لاحظنا أنه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى Pt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a ، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pa}/V^{1/2}=0.27$ و $I_{pc}/V^{1/2}=3.626$ إما على مسرىCV: $I_{pa}/V^{1/2}=0.69$ و$I_{pc}/V^{1/2}=0.542$ وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح وIp_a/Ip كانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

8.2 السلوك الأنودي لـ N-(فيروسينيل مثيل) 3- نيتروأنيلين



شكل.1.8. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول .1.8. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (mA)	$I_{pa}(\mu A)$	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}(mV/s)^{1/2}$	logV	V(mV/s)
401.7	473.7	437.7	72	26.6	2.866	2.605	0.9089	5	1.40	25
400	474	437	74	30.25	2.866	3.707	1.2934	7.0711	1.70	50
401.2	471	436.1	69.8	29.75	3.37	4.454	1.3217	8.6603	1.88	75
400	474	437	74	29.5	3.984	5.348	1.3424	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب :

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4NO_2 = 436.95$ mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [69.8, 74]mV أي أن $\Delta E_{mean}=71.9$mV

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}- E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال[30.25, 26.6]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4NO_2=(407.925+29.025)$mV

جدول.2.8. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV^d$	$\Delta E_{1/2}(mV^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
400	463.5	431.75	63.5	27.9	1.133	1.096	0.967	5	1.40	25
400	469	434.5	69	31.5	1.524	1.494	0.983	7.07	1.70	50
397.5	468	432.75	70.5	29.4	1.823	1.862	1.021	8.66	1.88	75
400	464	432	64	28	2.061	2.095	1.016	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب: $E_{1/2mean}$ 3-$C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4NO_2$=432.75mV

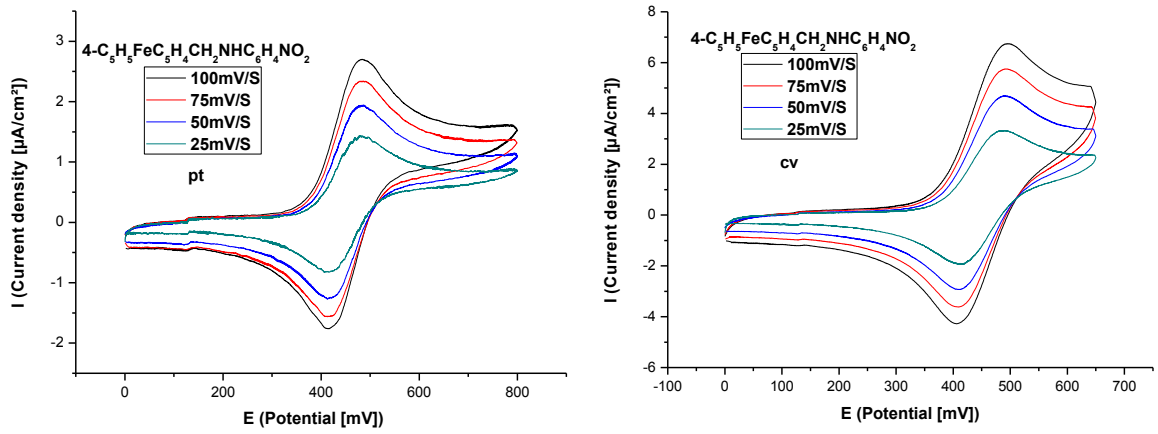
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [69.8, 74]mV أي أن ΔE_{mean}=66.75mV

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال[30.25, 26.6]mV حيث تكون القيمة الحقيقية :

$E_{1/2mean}$ 3-$C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4NO_2$=(403.55+29.2)mV

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt و CV (الشكل.2.8.) في الملحق(2) لاحظنا أنه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن و من أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى Pt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية و المهبطية، و قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pa}/V^{1/2}$=0.21 و $I_{pc}/V^{1/2}$ =4.66 اما على مسرى CV : $I_{pa}/V^{1/2}$=0.52 و $I_{pc}/V^{1/2}$=0.444 وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح وIp_a/Ip_c كانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد

9.2 السلوك الأنودي لـN-(فيروسينيل مثيل) 4- نيتروأنيلين



شكل.1.9. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CNمسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.9. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}(mV/s)^{1/2}$	logV	V(mV/s)
415.2	482.7	448.95	67.5	37.85	2.546	2.964	1.164	5	1.40	25
410	490.5	450.25	80.5	43.5	3.874	4.076	1.052	7.07	1.70	50
408.7	492.7	450.7	84	44.35	5.057	5.158	1.02	8.66	1.88	75
406	497	451.5	91	44	5.187	5.943	1.145	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب :

$E_{1/2mean}4\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4NO_2 = 450.35mV$

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [67.5, 91]mV أي أن $\Delta E_{mean}=79.25mV$

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}- E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال[37.85, 44.35]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}4\text{-}C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4NO_2=(407.925+42.425)mV$

جدول.2.9. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4}M 4-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M

مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

E_{pc}(mV)[a]	E_{pa}(mV)[a]	$E_{1/2}$(mV)[b]	ΔE(mV)[d]	$\Delta E_{1/2}$(mV)[c]	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc} /I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
414	484	449	70	45.15	2.395	2.375	0.991	5	1.40	25
414.2	493.7	453.95	79.5	50.95	2.781	2.917	1.048	7.07	1.70	50
410.5	490.5	450.5	80	47.15	3.908	4.161	1.064	8.66	1.88	75
408.7	492.7	450.7	84	46.7	4.722	4.928	1.043	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب : $E_{1/2mean}$4-$C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4NO_2$=451.0375mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [70, 84]mV أي أن

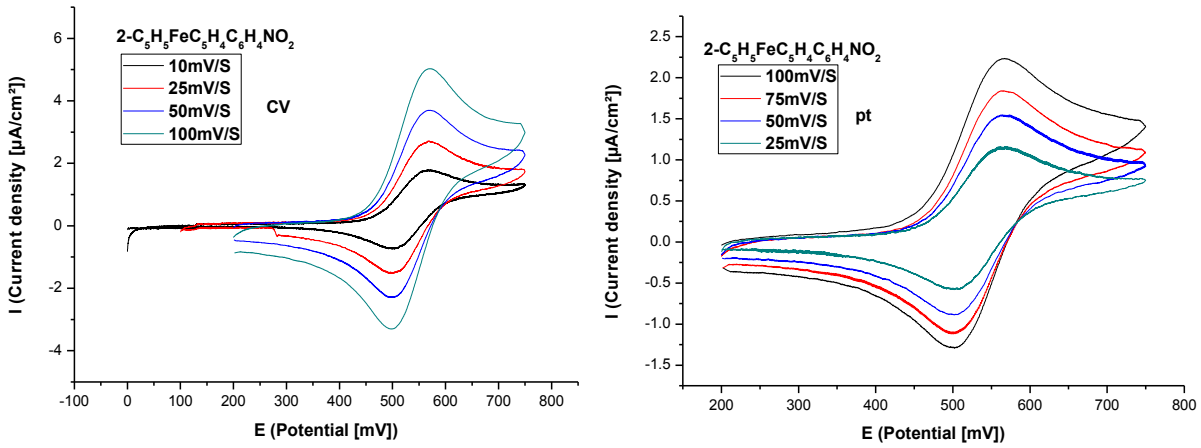
ΔE_{mean}=77 mV

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال[50.95, 45.15]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}$4-$C_5H_5FeC_5H_4CH_2NHC_6H_4NO_2$=(403.55+47.4875)mV

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل.2.9) في الملحق(2) لاحظنا أنه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن و من أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى Pt وCV على الترتيب تم حساب تيارات النتوءات المصعدية و المهبطية Ip_c ،Ip_a، و قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pc}/V^{1/2}$=2.241 و $I_{pa}/V^{1/2}$=0.401 اما على مسرى CV: $I_{pa}/V^{1/2}$=0.5 و$I_{pc}/V^{1/2}$=0.540 وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح و Ip_a/Ip_c كانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

10.2 السلوك الأنودي لـ2- فيروسينيل نيتروبنزن



شكل.1.10. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 10^{-4}M 3-$C_5H_5FeC_5H_5C_6H_4NO_2$1.7 و $Bu_4NBF_4$$10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.10. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 10^{-4}M 3-$C_5H_5FeC_5H_5C_6H_4NO_2$1.7 و$Bu_4NBF_4$$10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 10, 50, 75, 100 mV/S

E_{pc}(mV)[a]	E_{pa}(mV)[a]	$E_{1/2}$(mV)[b]	ΔE(mV)[d]	$\Delta E_{1/2}$(mV)[c]	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc} /I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
496.2	554	525.1	57.8	114	1.386	1.565	1.129	3.16	1.40	10
498.5	567.5	533	69	121.9	2.062	2.34	1.134	5	1.70	25
498.5	569.5	534	71	127.3	2.848	3.143	1.103	7.07	1.88	50
498	571	534.5	73	127	4.024	4.195	1.042	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب :

$E_{1/2mean}$3-$C_5H_5FeC_5H_5C_6H_4NO_2$= 506.65 mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [57.8, 73]mV أي أن $\Delta\Delta E_{mean}$=65.4mV

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال لـ[127.7, 121.9]mV حيث تكون القيمة الحقيقية :

$E_{1/2mean}$3-$C_5H_5FeC_5H_5C_6H_4NO_2$=(407.925+122.538)mV

جدول.2.10. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 10^{-4}M 1.7 2-$C_5H_5FeC_5H_5C_6H_4NO_2$ و 10^{-2}M Bu_4NBF_4 مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىPt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

E_{pc}(mV)[a]	E_{pa}(mV)[a]	$E_{1/2}$(mV)[b]	ΔE(mV)[d]	$\Delta E_{1/2}$(mV)[c]	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc} /I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
503	563	533	60	129.2	1.267	1.244	0.981	5	1.40	25
503	563	533	60	130	1.485	1.559	1.049	7.07	1.70	50
501	567	534	66	130.7	1.651	1.85	1.120	8.66	1.88	75
498.5	568	533.25	69.5	129.3	2.407	2.109	0.876	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب : $E_{1/2mean}$2-$C_5H_5FeC_5H_4C_6H_4NO_2$=533.3125 mV

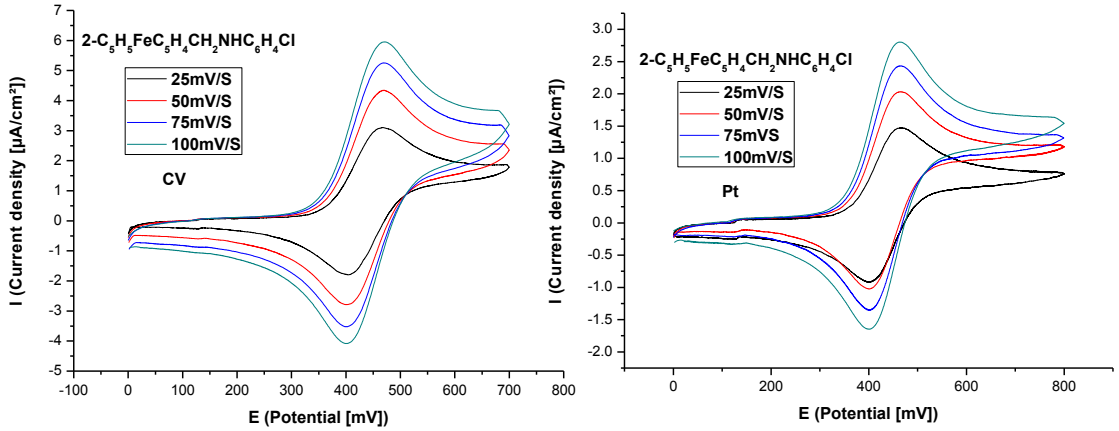
[d] [d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [60, 69.5]mV أي أن ΔE_{mean}=63.875mV

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [192.2, 130.7]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}$2-$C_5H_5FeC_5H_4C_6H_4NO_2$=(403.55+129)mV

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرىPt وCV (الشكل.2.10) في الملحق(2) لاحظنا أنه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرىPt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pc}/V^{1/2}$=4.527 و$I_{pa}/V^{1/2}$=0.223 أما على مسرىCV: $I_{pa}/V^{1/2}$=0.45 و$I_{pc}/V^{1/2}$=0.417 وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح و Ip_a/Ip_cكانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

11.2 السلوك الأنودي لـ2- كلوروN-(فيروسينيل مثيل) أنيلين



شكل.1.11. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl 2.10^{-4}M$ $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.11. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}(mV/s)^{1/2}$	logV	V(mV/s)
404.5	467.7	436.1	63.2	25	2.656	2.826	0.940	5	1.40	25
401	469.5	435.25	68.5	28.5	2.786	4.333	0.643	7.07	1.70	50
400.5	469.5	435	69	28.65	4.524	4.442	1.019	8.66	1.88	75
401	471	436	70	28.5	5.011	4.98	1.006	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب : $E_{1/2mean}2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl=435.588mV$

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [63.2, 70]mV أي أن $\Delta E_{mean}=66.6mV$

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [25, 28.65]mV حيث تكون القيمةالحقيقية:

$E_{1/2mean}2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl=(407.925+27.663)mV$

جدول.2.11. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$ $1.7\ 10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
401.2	467.2	434.2	66	-30.35	1.342	1.674	0.802	5	1.40	25
401	464.5	432.75	63.5	-29.75	1.858	1.696	1.096	7.07	1.70	50
401.2	465	433.1	63.8	-29.75	2.244	2.097	1.070	8.66	1.88	75
400	464	432	64	-28	2.566	2.433	1.055	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب : $E_{1/2mean}$ 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$=433.013mV

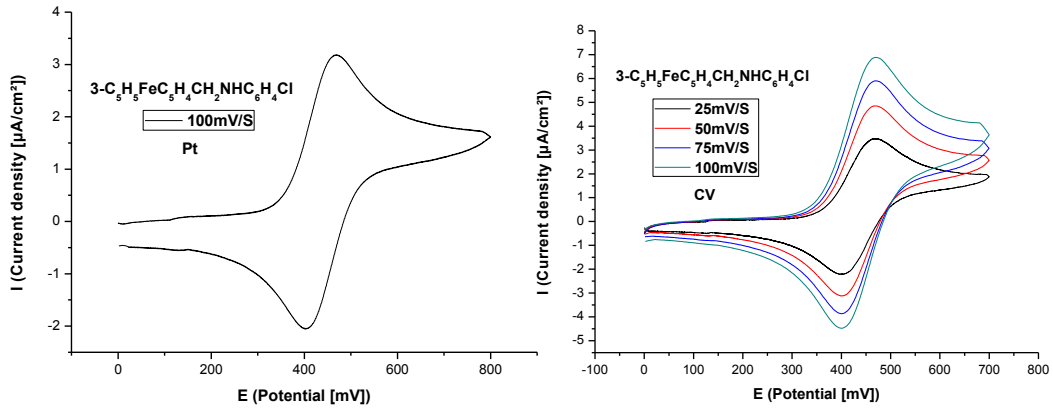
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [63.5, 66]mV أي أن ΔE_{mean}=64.325mV

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [28, 30.35]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:-$E_{1/2mean}$ 2

$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$=(403.55+29.453)mV

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل.2.11) في الملحق(2) لاحظنا أنه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى Pt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pc}/V^{1/2}$=3.82 و $I_{pa}/V^{1/2}$=0.265 اما على مسرى CV : $I_{pa}/V^{1/2}$=0.547 و $I_{pc}/V^{1/2}$=0.487 وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح و Ip_a/Ipكانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

12.2 السلوك الأنودي3- كلورو-N-(فيروسينيل مثيل) أنيلين



شكل.1.12. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl 2.10^{-4}M$ $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.12. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
400.5	470.2	435.35	69.7	-24.25	3.034	2.842	1.068	5	1.40	25
400.5	469	434.75	68.5	-28	4.097	4.255	0.963	7.07	1.70	50
402.2	469.2	435.7	67	-29.35	4.942	4.826	1.024	8.66	1.88	75
400	470	435	70	-27.5	5.375	5.835	0.921	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب :

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl=435.2mV$

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [67, 70]mV أي أن $\Delta E_{mean}=68.5mV$

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [24.25, 29.35]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl=(407.925+27.275)mV$

جدول.2.12. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2.10^{-4}M$ 3-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 100 mV/S $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}(mV/s)^{1/2}$	logV	V(mV/s)
404	469	436.5	65	32.5	2.733	2.644	1.034	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب : $E_{1/2mean}$3-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$=436.5mV

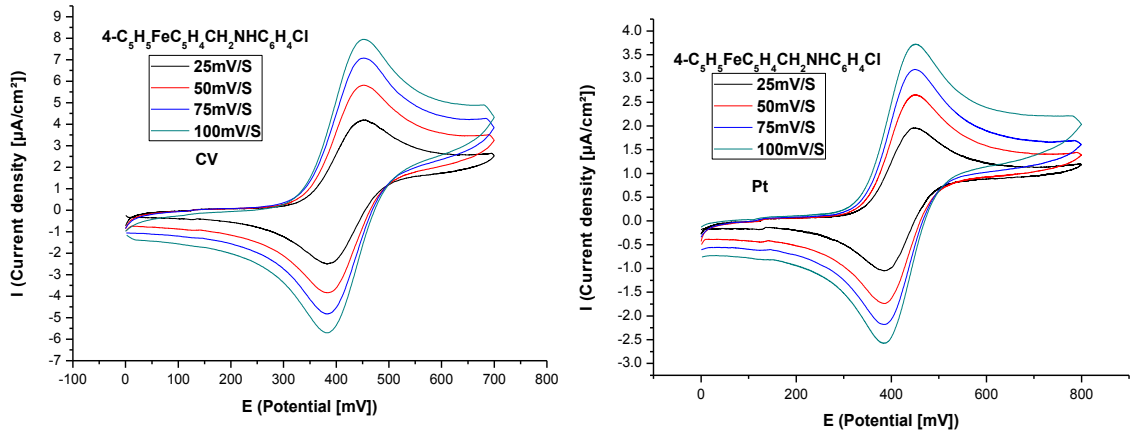
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [67, 70]mV أي أن ΔE_{mean}=65mV

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [24.25, 29.35]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}$3-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$=(403.55+32.5)mV

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل.2.12) في الملحق(2) لاحظنا انه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرىPt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pc}/V^{1/2}$=3.65 و $I_{pa}/V^{1/2}$=0.264 أماعلى مسرىCV : $I_{pa}/V^{1/2}$=0.57 و $I_{pc}/V^{1/2}$=0.578 وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح و Ip_a/Ipكانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

1.2 السلوك الأنودي لـ 4- كلورو-N-(فيروسينيل مثيل) أنيلين



شكل.1.13. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl 2.10^{-4}M$ $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.13. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
382.2	451	416.6	68.8	-5.5	3.551	3.593	0.988	5	1.40	25
382.5	452.5	417.5	70	-10.75	4.895	4.881	1.003	7.071	1.70	50
382.5	452.2	417.35	69.7	-11	5.603	6.025	0.930	8.660	1.88	75
383	453	418	70	-10.5	6.481	6.678	0.971	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب :

$E_{1/2mean}4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl=417.363mV$

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [64.5, 66]mV أي أن $\Delta E_{mean}=65.25mV$

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [14, 15]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl=(407.925+9.4345)mV$

جدول.2.13. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl 2.10^{-4}M\ Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CNمسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
385.7	450.2	417.95	64.5	-14.1	1.776	1.706	1.041	5	1.40	25
385.5	450.5	418	65	-15	2.49	2.334	1.067	7.07	1.70	50
385.5	450	417.75	64.5	-14.4	2.982	2.809	1.062	8.66	1.88	75
385	451	418	66	-14	3.287	3.213	1.023	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب : $E_{1/2mean}$4-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$=417.925mV

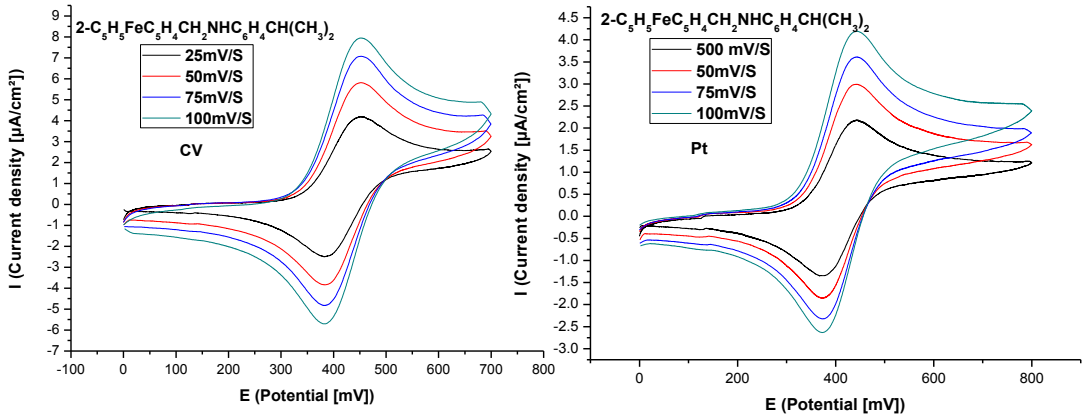
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [64.5, 66]mV أي أن ΔE_{mean}=65mV

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [14, 15]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}$4-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$=(403.55+14.375)mV

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل.2.12) في الملحق(2) لاحظنا انه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرىPt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية، و قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pc}/V^{1/2}=2.900$ و$I_{pa}/V^{1/2}=0.329$ أما على مسرىCV $I_{pc}/V^{1/2}=0.674$, $I_{pa}/V^{1/2}=0.693$ وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح و Ip_a /Ip_c كانت النسبة تقارب الوحدة وكل هذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

14.2 السلوك الأنودي لـ N-(فيروسينيل مثيل) 2- إيزوبروبيل أنيلين



شكل.1.14. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4}M 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.14. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4}M 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

E_{pc}(mV)[a]	E_{pa}(mV)[a]	$E_{1/2}$(mV)[b]	ΔE(mV)[d]	$\Delta E_{1/2}$(mV)[c]	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc} /I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
378.7	445	411.85	66.3	0.75	4.245	3.897	1.089	5	1.40	25
376.5	445.5	411	69	4.25	5.882	5.676	1.036	7.07	1.70	50
373.5	449.2	411.35	75.7	5	7.235	6.571	1.101	8.66	1.88	75
374	448	411	74	3.5	8.223	7.315	1.124	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب :

$E_{1/2mean}$2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4CH(CH_3)_2$=411.3mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [66.3, 75.7]mV أي أن ΔE_{mean}=71mV

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [0.75, 5]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}$2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$=(407.925+3.375)mV

جدول.2.14. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2NC_6H_4CH(CH_3)_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
374.2	442.5	408.35	68.3	4.5	2.089	1.891	1.105	5	1.40	25
373	442	407.5	69	4.5	2.699	2.456	1.099	7.071	1.70	50
374.2	443.2	408.7	69	5.35	3.207	3.007	1.067	8.660	1.88	75
373	443	408	70	4	3.804	3.622	1.050	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب: [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب : $E_{1/2mean}$ 2-$C_5H_5FeC_5H_5\,CH_2\,NC_6H_4CH(CH_3)_2$=408.138mV

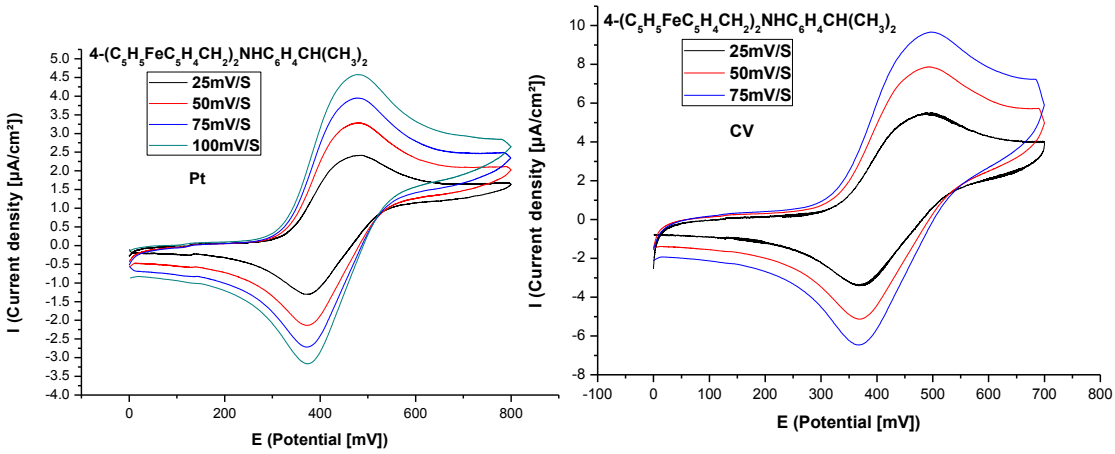
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [68.3, 70]mV أي أن ΔE_{mean}=69.075mV

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [4, 5.35]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}$ 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$=(403.55+4.588)mV

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل.2.12) في الملحق(2) لاحظنا انه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرىPt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية، و قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pa}/V^{1/2}$=0.35 و$I_{pc}/V^{1/2}$ =2.589 اما على مسرى CV 0.835 = $I_{pc}/V^{1/2}$, $I_{pa}/V^{1/2}$= 0.768 وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح و Ip_a / Ip_c كانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

15.2 السلوك الأنودي لـ N- ثنائي(فيروسينيل مثيل)4- إيزوبروبيل أنيلين



شكل.1.15. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4}M 4-$(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M

مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.15. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4}M 4-$(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M

مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى CV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

E_{pc}(mV)[a]	E_{pa}(mV)[a]	$E_{1/2}$(mV)[b]	ΔE(mV)[d]	$\Delta E_{1/2}$(mV)[c]	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
371.2	486.5	428.85	115.3	-17.75	4.692	4.598	1.020	5	1.40	25
369	493.5	431.25	124.5	-24.5	6.788	6.435	1.055	7.071	1.70	50
367.5	497.2	432.35	129.7	-26	8.663	7.752	1.118	8.660	1.88	75
368	497	432.5	129	-25	8.575	8.313	1.032	10	2	100

نستنتج من منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقية للمركب االقيم المعلمية المولية : [a] الكمون نسبة إلى ECS و $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+$

E_{pc}) [b] هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على

الترتيب: $E_{1/2mean}$4-$(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$=431.238mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي (E_{pa} - E_{pc}) له قيمة تغير في المجال [115.3, 129]mV أي أن

ΔE_{mean}=122.15mV

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}$- $E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى

المجال [17.75, 26]mV حيث تكون القيمة الحقيقية

$E_{1/2mean}$ 4-$(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$ = (407.925+23.313)mV

جدول.2.15. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2.10^{-4}M$ 4-$(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
376.7	476.7	426.7	100	22.85	2.315	2.244	1.032	5	1.40	25
371.5	482	426.75	110.5	23.75	3.206	2.843	1.128	7.07	1.70	50
372	478.5	425.25	106.5	21.9	3.948	3.213	1.229	8.66	1.88	75
374	479	426.5	105	22.5	4.557	4.165	1.094	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على التوالي: $E_{1/2mean}$4-$(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$=426.3mV

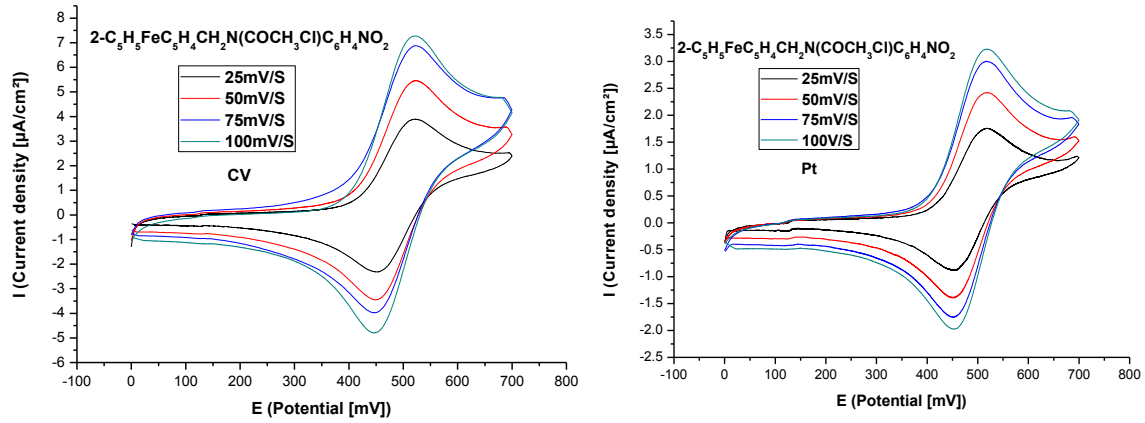
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [100, 110.5]mV أي أن ΔE_{mean}=105.25mV

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [21.9, 23.75]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}$4-$(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$=(403.55+22.75)mV

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل.2.12) في الملحق(2) لاحظنا انه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرىPt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pa}/V^{1/2}$=0.302 و$I_{pc}/V^{1/2}$ = 2.188 أما على مسرى CV: $I_{pc}/V^{1/2}$=0.939 $I_{pa}/V^{1/2}$=0.88 وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح و Ip_a/Ip_cكانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على ان النظام الأنودي شبه عكوس.

16.2 السلوك الأنودي لـ 2- كلورو-N-(فيروسينيل مثيل) N-(3- نيترو فينيل) أستاميد



شكل.1.16. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-}$ ^2M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.16. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
452	522.7	487.35	70.7	76.25	3.08	3.041	1.013	5	1.40	25
449	524	486.5	75	79.75	3.998	4.275	0.935	7.071	1.70	50
447	522.7	484.85	75.7	78.5	4.547	4.828	0.942	8.660	1.88	75
446	522	484	76	76.5	5.317	6	0.886	10	2	100

نستنتج من منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقية للمركب االقيم المعلمية المولية : [a] الكمون نسبة إلى ECS و $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+$

[b] E_{pc}) هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب: $E_{1/2mean} 2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2 = 485.675mV$

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [70.7, 76]mV أي أن $\Delta E_{mean}=73.35$ mV

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [76.25, 79.75]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean} 2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2=(407.925+77.75)mV$

جدول.2.16. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$

مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
454.7	517.7	486.2	63	82.35	1.334	1.511	0.883	5	1.40	25
451.5	519.5	485.5	68	82.5	1.802	1.882	0.957	7.07	1.70	50
451.5	517.5	484.5	66	81.15	2.248	2.438	0.922	8.66	1.88	75
453	518	485.5	65	81.5	2.48	2.726	0.910	10	2	100

نستنتج من منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقية للمركب االقيم المعلمية المولية : [a] الكمون نسبة إلى ECS و $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+$

[b] E_{pc}) هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب: $E_{1/2mean}2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2=485.425mV$

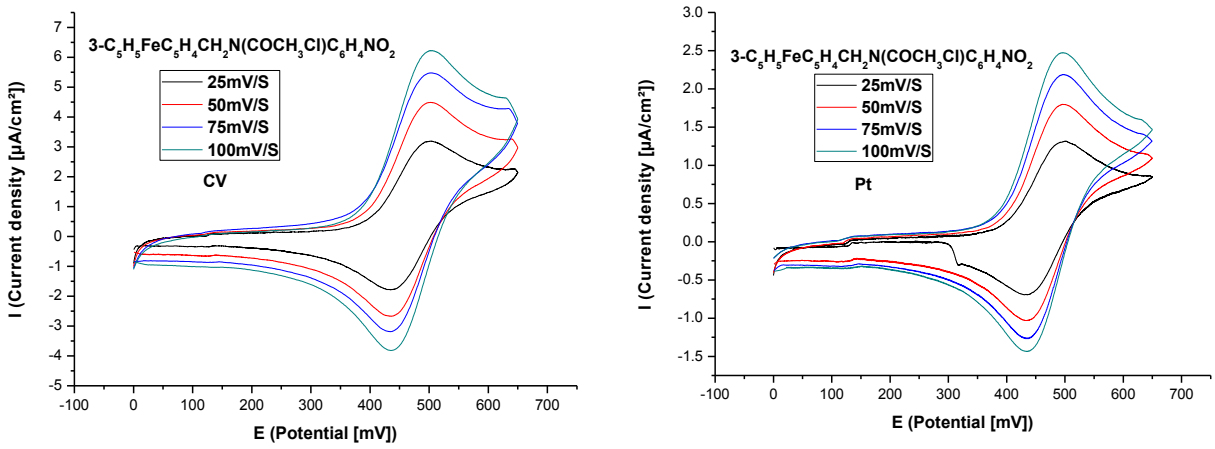
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [63, 68]mV أي أن $\Delta E_{mean}=65.5mV$

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [81.15, 81.5]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}2\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2=(403.55+81.875)mV$

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل.2.12) في الملحق(2) لاحظنا انه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرىPt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pc}/V^{1/2}=3.889$ و $I_{pa}/V^{1/2}=0.28$ اما على مسرىCV : $I_{pa}/V^{1/2}=0.49$ $I_{pc}/V^{1/2}=0.45$ وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح و Ip_a/Ipكانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

17.2 السلوك الأنودي2- كلوروN-(فيروسينيل مثيل) N-(3- نيترو فينيل) أستاميد



شكل.1.17. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.17. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}(mV/s)^{1/2}$	logV	V(mV/s)
435	503.5	469.25	68.5	58.15	2.195	2.511	0.874	5	1.40	25
436	502.5	469.25	66.5	62.5	2.79	3.638	0.767	7.071	1.70	50
434.2	503.2	468.7	69	62.35	3.913	4.119	0.950	8.660	1.88	75
435	504	469.5	69	62	5.406	5.02	1.077	10	2	100

نستنتج من منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقية للمركب االقيم المعلمية المولية : [a] الكمون نسبة إلى ECS و $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+$

$E_{pc})$ [b] هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب: $E_{1/2mean}$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$ = 469.175mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [66.5, 69]mV أي أن ΔE_{mean}=67.75mV

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [58.15, 62.5]mV حيث تكون القيمة الحقيقية :

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$=(407.925+61.25)mV

جدول.2.17. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $2.10^{-4}M$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}(mV/s)^{1/2}$	logV	V(mV/s)
429.5	501.5	465.5	72	61.65	0.957	1.092	0.876	5	1.40	25
434	496.5	465.25	62.5	62.25	1.303	1.509	0.863	7.071	1.70	50
435	497.2	466.1	62.2	62.75	1.578	1.849	0.853	8.660	1.88	75
435	496	465.5	61	61.5	1.775	2.092	0.848	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب: $E_{1/2mean}$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2=465.588mV$

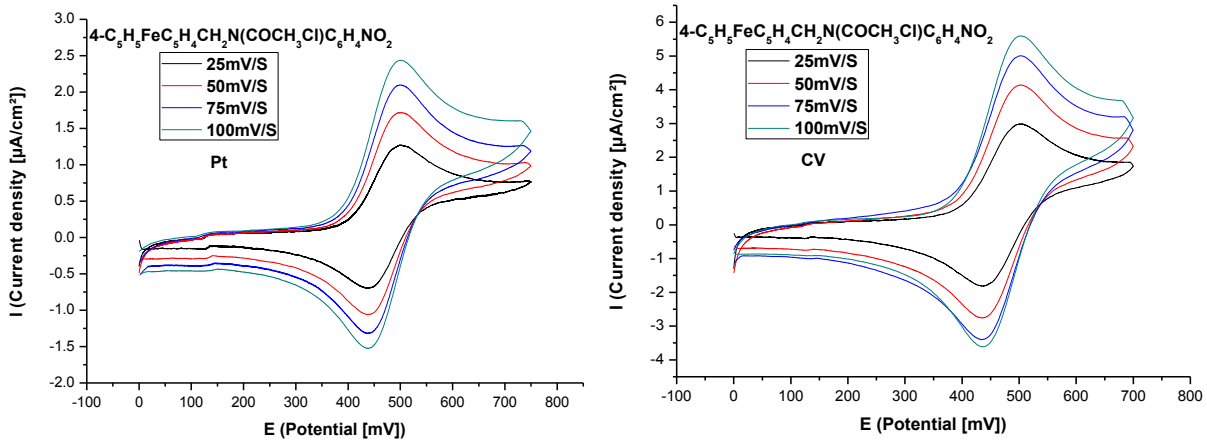
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [61, 72]mV أي أن $\Delta E_{mean}=64.425mV$

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [61.5, 62.75]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2=(403.55+62.038)mV$

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل.2.12) في الملحق(2) لاحظنا انه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى Pt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pc}/V^{1/2}=3.889$ و $I_{pa}/V^{1/2}=0.21$ اما على مسرى CV: $I_{pa}/V^{1/2}=0.49$ و $I_{pc}/V^{1/2}=0.459$ وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح و Ip_a/I_c كانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

18.2 السلوك الأنودي2- كلورو-N-(فيروسينيل مثيل) N-(4- نيترو فينيل) أسيتاميد



شكل.1.18. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.18. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
437.7	501.7	469.7	64	58.6	2.506	2.542	0.986	5	1.40	25
435.5	503	469.25	67.5	62.5	3.636	3.415	1.065	7.07	1.70	50
435	503.2	469.1	68.2	62.75	4.393	3.97	1.107	8.66	1.88	75
436	503	469.5	67	62	4.541	4.79	0.948	10	2	100

نستنتج من منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقية للمركب االقيم المعلمية المولية : [a] الكمون نسبة إلى ECS و $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+$

[b] E_{pc}) هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب $E_{1/2mean}$ $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$ = 469.388mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa} - E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [64, 68.2]mV أي أن ΔE_{mean}=66.813mV

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}$-$E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [58.6, 62.75]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$=(407.925+61.463)mV

جدول.2.18. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$

مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
441	498.7	469.85	57.7	66	1.021	1.033	0.988	5	1.397	25
437.5	501	469.25	63.5	66.25	1.401	1.484	0.944	7.071	1.698	50
437.2	499.5	468.35	62.3	65	1.733	1.778	0.975	8.660	1.875	75
438	501	469.5	63	65.5	1.921	2.017	0.952	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب :-4 $E_{1/2mean}$

$C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$=469.238mV

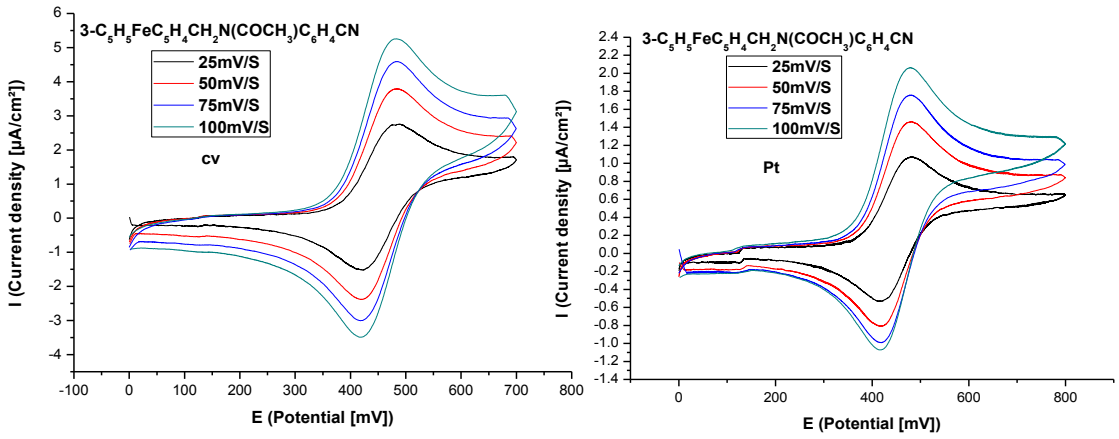
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [57.7, 63.5]mV أي أن ΔE_{mean}=60.6mV

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [65, 66.25]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}4\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$=(403.55+65.688)mV

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل.2.12) في الملحق(2) لاحظنا انه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرىPt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pa}/V^{1/2}$=0.20 و $I_{pc}/V^{1/2}$=5.036 اماعلى مسرىCV: $I_{pa}/V^{1/2}$=0.482 و$I_{pc}/V^{1/2}$=0.494 وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح و كانت النسبة Ip_a/Ip_c تقارب الوحدة وهذا يدل عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

19.2 السلوك الأنودي لـ N-(3- سيا نو فنيل)-(فيروسينيل مثيل) أستاميد



شكل.1.19. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_3)C_6H_4CN 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.19. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_3)C_6H_4CN 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}(mV/s)^{1/2}$	logV	V(mV/s)
423.2	492.7	457.95	69.5	46.85	2.212	2.417	0.915	5	1.397	25
420	484	452	64	45.25	3.22	3.237	0.995	7.07	1.698	50
418.5	483.7	451.1	65.2	44.75	3.817	4.079	0.936	8.66	1.875	75
419	485	452	66	44.5	5.297	4.621	1.146	10	2	100

نستنتج من منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقية للمركب االقيم المعلمية المولية [a] الكمون نسبة إلى ECS و $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+$ [b] $E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب $E_{1/2mean}$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_3)C_6H_4CN$ = 453.263 mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [64, 69.5]mV أي أن ΔE_{mean}=66.75mV

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [44.5, 46.85]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_3)C_6H_4CN=(407.925+45.25)mV$

جدول.2.19. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_3)C_6H_4CN 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
412.2	481.7	446.95	69.5	43.1	0.918	0.888	1.034	5	1.397	25
417.5	481.5	449.5	64	46.5	1.306	1.209	1.080	7.07	1.698	50
417.7	480.7	449.2	63	45.85	1.582	1.465	1.080	8.66	1.875	75
417	479	448	62	44	1.926	1.696	1.136	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب: $E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_3)C_6H_4CN=448.413mV$

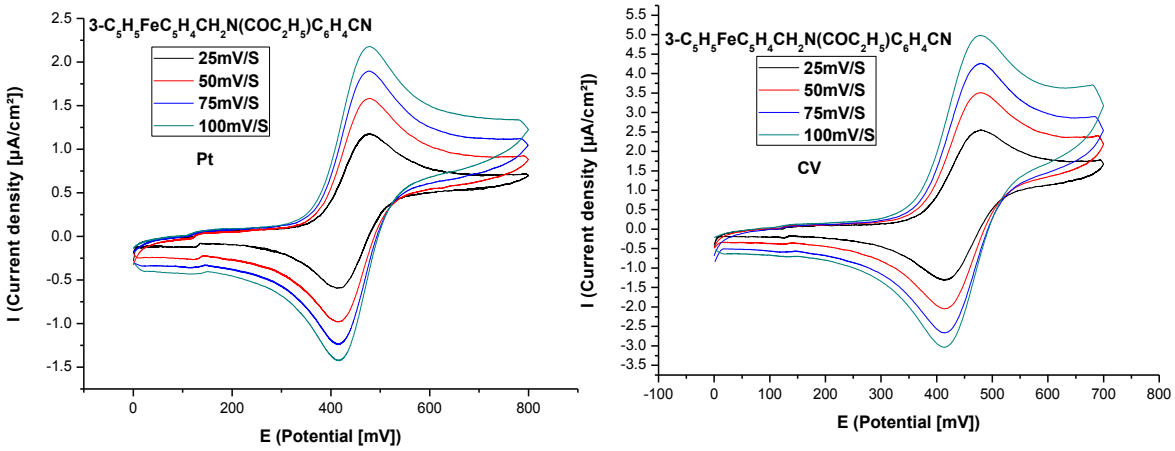
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [62, 69.5]mV أي أن $\Delta E_{mean}=64.625mV$

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [43.1, 46.5]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_3)C_6H_4CN=(403.55+44.863)mV$

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل.2.12) في الملحق(2) لاحظنا انه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرىPt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pa}/V^{1/2}=0.17$ و$I_{pc}/V^{1/2}=5.382$ أما على مسرى CV: $I_{pa}/V^{1/2}=0.469$ و $I_{pc}/V^{1/2}=0.467$ وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح وIp_a/Ip_c كانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

20.2 السلوك الأنودي لـ N-(3- سيا نو فنيل)N-(فيروسينيل مثيل) بروبينااميد



شكل.1.20. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_2H_5)C_6H_4CN 2.10^{-4}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.20. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_2H_5)C_6H_4CN 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
418.2	478.5	448.35	60.3	37.25	2.135	2.174	0.982	5	1.40	25
413.5	478.5	446	65	39.25	2.997	3.043	0.985	7.071	1.70	50
414	480	447	66	40.65	3.848	3.521	1.093	8.660	1.88	75
413	479	446	66	38.5	4.725	4.06	1.164	10	2	100

نستنتج من منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقية للمركب االقيم المعلمية المولية [a] الكمون نسبة إلى ECS و $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+$ $E_{pc})$ [b] هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب: $E_{1/2mean}$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_2H_5)C_6H_4CN$ = 446.838 mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [60.3, 66]mV أي أن ΔE_{mean}=63.15mV

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [37.25, 40.65]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_2H_5)C_6H_4CN$=(407.925+38.913)mV

جدول.2.20. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_2H_5)C_6H_4CN 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
421	477.2	449.1	56.2	45.25	1.065	0.998	1.067	5	1.40	25
415	479	447	64	44	1.551	1.301	1.192	7.07	1.70	50
416.2	477	446.6	60.8	43.25	1.905	1.522	1.252	8.66	1.88	75
416	478	447	62	43	2.031	1.828	1.111	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب: $E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_2H_5)C_6H_4CN=447.425mV$

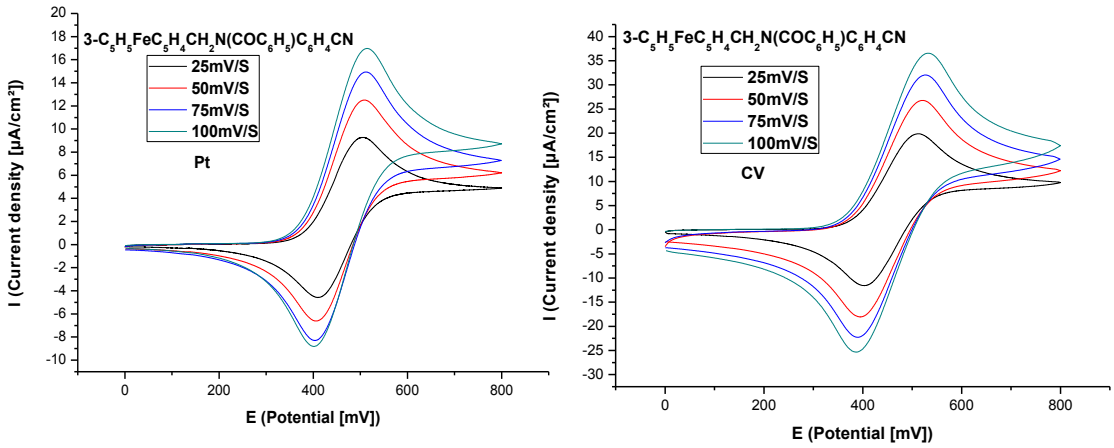
[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [56.2, 64]mV أي أن $\Delta E_{mean}=60.1mV$

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [43, 45.25]mV حيث تكون القيمة الحقيقية :

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_2H_5)C_6H_4CN=(403.55+43.975)mV$

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل.2.12) في الملحق(2) لاحظنا انه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرىPt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية و المهبطية، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pa}/V^{1/2}=0.18$ و $I_{pc}/V^{1/2}=4.68$ اما على مسرىCV : $I_{pa}/V^{1/2}=0.4192$ و$I_{pc}/V^{1/2}=0.44$ وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح و Ip_a/Ip_cكانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على عكوسية النظام الأنودي بإلكترون واحد.

21.2 السلوك الأنودي لـ N-(3- سيا نو فنيل)N-(فيروسينيل مثيل) بنزاميد



شكل.1.21. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_6H_5)C_6H_4CN 2.10^{-4}M$ $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

جدول.1.21. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_6H_5)C_6H_4CN 2.10^{-4}M$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرىCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
403	512.5	457.75	109.5	46.65	16.133	16.281	0.991	5	1.40	25
395	521	458	126	51.25	23.187	22.444	1.033	7.07	1.70	50
390	527.2	458.6	137.2	52.25	27.759	26.781	1.037	8.66	1.88	75
387	533	460	146	52.5	31.044	30.558	1.016	10	2	100

نستنتج من منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقية للمركب االقيم المعلمية المولية [a]: الكمون نسبة إلى ECS و $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+$

[b] E_{pc}) هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب $E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_6H_5)C_6H_4CN=458.588$ mV

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa} - E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [109.5, 146]mV أي أن $\Delta E_{mean}=127.75$mV

[c] الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [46.65, 52.5]mV حيث تكون القيمة الحقيقية:

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_6H_5)C_6H_4CN=(407.925+50.663)$mV

جدول.2.21. قيم الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_6H_5)C_6H_4CN$ 2.10^{-4} M $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

$E_{pc}(mV)^a$	$E_{pa}(mV)^a$	$E_{1/2}(mV)^b$	$\Delta E(mV)^d$	$\Delta E_{1/2}(mV)^c$	I_{pc} (µA)	I_{pa}(µA)	I_{pc}/I_{pa}	$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	logV	V(mV/s)
409.7	505.2	457.45	95.5	53.6	7.072	7.254	0.975	5	1.40	25
406	509	457.5	103	54.5	9.809	10.151	0.966	7.071	1.70	50
403.5	511.5	457.5	108	54.15	12.29	12.382	0.993	8.660	1.88	75
401	514	457.5	113	53.5	13.118	13.451	0.975	10	2	100

من القيم المعلمية لمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمركب [a] الكمون نسبة إلى ECS و [b] $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ هو كمون الأكسدة الإرجاعية للثنائية $C_{10}H_9Fe^{+3}/C_{10}H_9Fe^{+2}$ حيث E_{pc} و E_{pa} كمون النتوء المهبطي والمصعدي على الترتيب :-$E_{1/2mean}$3

$C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_6H_5)C_6H_4CN=457.488mV$

[d] إن الفرق بين كموني النتوء المهبطي والمصعدي $(E_{pa}-E_{pc})$ له قيمة تغير في المجال [95.5, 113]mV أي أن

$\Delta E_{mean}=104.25mV$

[c]الفرق بين كمون الأكسدة الإرجاعية لثنائية الفيروسان ولثنائية الفيروسان المستبدل $E_{1/2\ ferrocene\ substituted}-E_{1/2\ ferrocene}$ ينتمي إلى المجال [53.5, 54.5]mV حيث تكون القيمة الحقيقية

$E_{1/2mean}3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_6H_5)C_6H_4CN=(403.55+53.938)mV$

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال على كل من مسرى Pt وCV (الشكل.2.12) في الملحق(2) لاحظنا انه تمت المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر بالنسبة للزمن ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرىPt وCV على الترتيب تم حساب Ip_a، Ip_c : تيارات النتوءات المصعدية و المهبطية، وقمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح بالنسبة لمسرى Pt: $I_{pc}/V^{1/2}=0.72$ و $I_{pa}/V^{1/2}=1.415$ اما على مسرىCV : $I_{pa}/V^{1/2}=3.14$ و $I_{pc}/V^{1/2}=3.205$ وكذلك الفرق في الكمون بين نتوء الأكسدة والإرجاع مستقلا عن سرعة المسح و Ip_a/Ip_cكانت النسبة تقارب الوحدة وهذا يدل على ان النظام الأنودي شبه عكوس.

وفي النهاية نلخص مجمل النتائج للقيم المتوسطة mean للفولطاأمبيرومتري الحلقي في الجدول .23. ونقارن بين العمل على سطح الكترودي عمل: Pt بسطح $2mm^2$ وCV بسطح $3mm^2$.

جدول.22. ملخص لل قيم المتوسطة الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول من مشتقات الفيروسان المدوسة بتركيز محدد و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 25, 50, 75, 100 mV/S.

الكترود	Pt				CV			
القيم المتوسطة	$E_{1/2mean}$ (mV)	ΔE_{mean} (mV)	$\Delta E_{1/2mean}$ (mV)	$(I_{pc}/I_{pa})_{mean}$	$E_{1/2\,mean}$ (mV)	ΔE_{mean} (mV)	$\Delta E_{1/2\,mean}$ (mV)	$(I_{pc}/I_{pa})_{mean}$
FcH	403.55	75.9	/	1.018	407.93	84.1	/	0.9995
$FcN(CH_3)_2$	402.775	73.9	-3.1	0.852	403.113	81.03	-4.813	1.228
$2FcNHC_6H_4CN$	447.238	69.376	43.688	0.9998	451.2	98.15	43.275	0.9958
$3(Fc)_2N(C_6H_4CN$	460.313	414.625	56.763	1.0003	463.12	119	55.075	0.9815
$3FcNHC_6H_4CN$	430.813	67.875	27.263	1.0053	431.398	71.525	24.013	1.032
$4FcNHC_6H_4CN$	438.588	67.675	35.038	1.1378	440.25	70.7	32.1	1.0293
$2FcNHC_6H_4NO_2$	460.2	68.2	56.65	1.0000	510.1	77.15	100.988	1.2808
$3FcNHC_6H_4NO_2$	432.75	66.75	29.2	0.9968	436.95	72.45	29.025	1.2166
$4FcNHC_6H_4NO_2$	451.036	78.375	47.488	1.0365	450.95	80.75	42.425	1.0953
2FcC6H4NO2	533.313	63.875	129	1.0065	506.65	67.7	122.538	1.102
$2FcNHC_6H_4Cl$	433.046	64.325	29.453	1.00575	435.5	67.675	27.663	0.902
$3FcNHC_6H_4Cl$	436.5	65	32.5	1.034	435.2	68.8	27.275	0.994
$4FcNHC_6H_4Cl$	417.925	65	14.375	1.0482	417.363	69.525	9.4345	0.973
$2FcNHC_6H_4CH(CH_3)_2$	408.138	69.075	4.588	1.0803	411.3	71.25	3.375	1.0875
$4(Fc)_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$	426.3	105.5	22.75	1.1208	431.288	124.625	23.313	1.0563
$2FcN(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$	485.425	65.5	81.875	0.918	485.75	74.35	77.75	0.944
$3FcN(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$	465.588	64.425	62.038	1.0758	469.175	68.25	61.25	0.917
$4FcN(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$	469.238	61.625	65.688	0.9648	469.388	66.813	61.463	1.0265
$3FcN(COMe)C_6H_4CN$	448.413	64.625	44.863	1.0825	453.263	81.03	45.25	0.988
$3FcN(COEt)C_6H_4CN$	447.425	60.75	43.975	1.1555	446.838	64.325	38.913	1.056
$3FcN(COPh)C_6H_4CN$	457.488	104.875	53.938	0.97725	458.588	129.625	50.663	1.01925

الخلاصة:

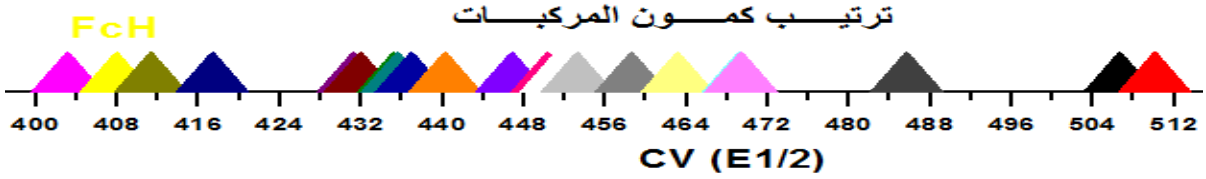
نستخلص من النتائج السابقة دراسة السلوك الأنودي للأمينات الفيروسينية الثانوية N-(فيروسينيل ميثيل) نيترو أو نيتريل أو كلورو أو إيزوبروبيل أنيلين على سطح الكترود العمل من البلاتين والكربون الزجاجي في محلول الاستونيتريل والملح رباعي

فلوروبورات رباعي بيوتيل الأمونيوم وبالنسبة لمركب الفيروسان استخدم الملح $tBuNBP_6$ حيث تتم أكسدة الفيروسان حسب آلية EC يتحكم فيها الإنتشار بنظام مستقر وعكوس أحادي الإلكترون حيث تزداد الأكسدة صعوبة $NO_2 \geq CN \geq Cl \geq CH(CH_3)_2$ أي إزاحة كمون نصف الأكسدة الإرجاعية إلي قيمة أكبر منه للفيروسان، أما الأمينات الثلاثية فان لها نفس السلوك الأنودي مع قيم معتبرة للفرق بين كمون الأكسدة وكمون الإرجاع للأمينات ذات المستبدلات N،N-(فيروسينيل ميثيل).و باستثناء $FcN(CH_3)_2$ فإن أكسدة الفيروسان فيها تزداد صعوبة حيث تكون حسب نظام عكوس أحادي الإلكترون.

أما السلوك الأنودي للأميدات الفيروسينية الثلاثية الاستبدال N-(فيروسينيل ميثيل) نيترو أو نيتريل أنيلين كلورواست و(است أو بروب أو بنز) اميد على التوالي على سطح الكترود من البلاتين والكربون الزجاجي في محلول الاستونيتريل والملح رباعي فلوروبورات رباعي بيوتيل الأمونيوم، تتم أكسدة الفيروسان حسب آلية EC يتحكم فيها الإنتشار بنظام مستقر وعكوس حيث تزداد الأكسدة صعوبة أي إزاحة كمون نصف الأكسدة الإرجاعية إلي قيمة اكبر منه للفيروسان كما هو ملخص في الجدول والمعلم للمركبات بالنسبة لسطحين كل على حده.

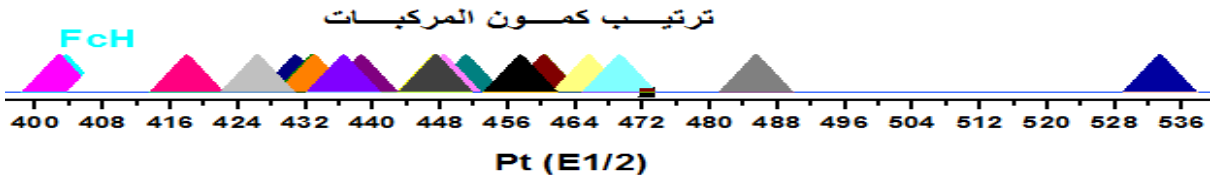
جدول.23. بنية وترتيب كمونات الأكسدة الإرجاعية للمركبات الفيروسينية مسجل على سطح مسرىCV

المركب	$E_{1/2}$	الرمز	المركب	$E_{1/2}$	الرمز	المركب	$E_{1/2}$	الرمز
$FcN(CH_3)_2$	403.113	2	$2FcNHC_6H_4Cl$	435.5	c2	$3FcN(COPh)C_6H_4CN$	458.588	APha3
FcH	407.93	1	$3FcNHC_6H_4NO_2$	436.95	b2	$3(Fc)_2N(C_6H_4CN$	463.12	N-a3
$2FcNHC_6H_4CH(CH_3)_2$	411.3	d2	$4FcNHC_6H_4CN$	440.25	a4	$3FcN(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$	469.175	Ab3
$4FcNHC_6H_4Cl$	417.363	c4	$3FcN(COEt)C_6H_4CN$	446.838	AEta3	$4FcN(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$	469.388	Ab4
$4(Fc)_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$	431.288	N-d4	$4FcNHC_6H_4NO_2$	450.95	b4	$2FcN(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$	485.75	Ab2
$3FcNHC_6H_4CN$	431.398	a3	$2FcNHC_6H_4CN$	451.2	a2	$2FcC6H4NO_2$	506.65	b3
$3FcNHC_6H_4Cl$	435.2	c3	$3FcN(COMe)C_6H_4CN$	453.263	AMea3	$2FcNHC_6H_4NO_2$	510.1	b



جدول.24. بنية وترتيب كمونات الأكسدة الإرجاعية للمركبات الفيروسينية مسجل على سطح مسرىPt

المركب	$E_{1/2}$	الرمز	المركب	$E_{1/2}$	الرمز	المركب	$E_{1/2}$	الرمز
$FcN(CH_3)_2$	402.775	2	$2FcNHC_6H_4Cl$	433.046	c2	$3FcN(COPh)C_6H_4CN$	457.488	APha3
FcH	403.55	1	$3FcNHC_6H_4Cl$	436.5	c3	$2FcNHC_6H_4NO_2$	460.2	b
$2FcNHC_6H_4CH(CH_3)_2$	408.138	d2	$4FcNHC_6H_4CN$	438.588	a4	$3(Fc)_2N(C_6H_4CN$	460.313	N-a3
$4FcNHC_6H_4Cl$	417.925	c4	$2FcNHC_6H_4CN$	447.238	a2	$3FcN(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$	465.588	Ab3
$4(Fc)_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$	426.3	N-d4	$3FcN(COEt)C_6H_4CN$	447.425	AEta3	$4FcN(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$	469.238	Ab4
$3FcNHC_6H_4CN$	430.813	a3	$3FcN(COMe)C_6H_4CN$	448.413	AMea3	$2FcN(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$	485.425	Ab2
$3FcNHC_6H_4NO_2$	432.75	b2	$4FcNHC_6H_4NO_2$	451.036	b4	$2FcC_6H_4NO_2$	533.313	b3



يسمح هذا الإرتباط الخطي بتحديد العلاقة بين كمون نصف الأكسدة الارجاعية للعديد من المستبدلات الأمينية والأميدية الأروماتية المصنعة في هذه الدراسة والتي تمت دراسة السلوك الإلكتروكميائي لها على سطح الكترود من البلاتين في نفس المحلول 0.1 M من الاستونتريل Bu_4NBF_4، كما تمت دراسة الإرتباط الخطي كمون نصف الأكسدة الإرجاعية بالإزاحة الك يميائية ^{1}HRMN و^{13}CRMN للبنتادينيل غير المستبدلة كماهو ملخص في الجدول التالي.

جدول.25. بنية وكمون الأكسدة الإرجاعية للمركبات الفيروسينية وقيم الإزاحة الكيميائية للبنتادنيل غير المستبدلة.

المركب	الرمز	$E_{1/2}$	δ_{13C}	δ_{1H}
$FcN(CH_3)_2$	2	30.40	86.49	4.07
FcH	1	40.40	88.1	4.21
$2FcNHC_6H_4(CH_3)_2$	d2	0.408	68.83	4.25
$4FcNHC_6H_4Cl$	c4	80.41	68.95	4.2
$4(Fc)_2NC_6H_4(CH_3)_2$	N-d4	0.426	69.09	4.12
$3FcNHC_6H_4CN$	a3	10.43	68.9	4.09
$3FcNHC_6H_4NO_2$	b2	30.43	68.56	4,20
$2FcNHC_6H_4Cl$	c2	0.433	68.96	4.25
$3FcNHC_6H_4Cl$	c3	70.43	68.95	4.25
$4FcNHC_6H_4CN$	a4	60.438	68.96	4,18
$2FcNHC_6H_4CN$	a2	0.447	69,06	4,26
$3FcN(COEt)C_6H_4CN$	AEta3	0.447	68.51	4.1
$3FcN(COMe)C_6H_4CN$	AMea3	0.448	68.55	4.11
$4FcNHC_6H_4NO_2$	b4	0.451	68.63	4,20
$3FcN(COPh)C_6H_4CN$	APha3	80.45	69.04	4.13
$2FcNHC_6H_4NO_2$	b2	0.460	69.2	4,26
$3(Fc)_2N(C_6H_4CN$	N-a3	0.460	69,12	4,16
$3FcN(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$	Ab3	60.46	68.98	4.09
$4FcN(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$	Ab4	0.469	69.02	4.13
$2FcN(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$	Ab2	0.485	68.98	4.08
$2FcC_6H_4NO_2$	b	0.533		

المحور الثالث

تطبيقات في تشيط التآكل المائي

I. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique de trois inhibiteurs ferrocèniques de corrosion de l'acier carboné XC70 destinés à l'industrie pétrolière

ملخص: نقوم في هذا العمل بدراسة فاعلية تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني XC70 في وسط HCl 1M وذلك باستعمال ثلاثة مركبات فيروسينية صنعت على مستوى مخبر تثمين و ترقية الموارد الصحراوية VPRS وهي :

N-(férrocenyl méthyl)-2-nitroaniline(Fc12), N-(férrocenyl méthyl)-3-nitroaniline(Fc13), N-(férrocenyl méthyl)-4-nitro aniline(Fc14) .

تم تحديد القدرة التثبيطية لهذه المركبات باستعمال الطريقة الكهروكيميائية بواسطة منحنيات الممانعة . حيث مجموع النتائج المتحصل عليها أظهرت أن للمركبات المدروسة نسبا تثبيطية مهمة، و أن إمتزاز هذه المثبطات على سطح المعدن إمتزازكيميائي . أبدى المركب Fc 12 أحسن قدرة تثبيطية عند التركيز(R=91,24%)70 ppm .

الكلمات الدالة : تآكل، الفولاذ الكربوني XC70، تثبيط،المشتقات الفيروسينية،إيزوتيرم الإمتزاز EIS ، حمض (HCl 1M).

RÉSUMÉ: Dans ce travail, nous étudions l'efficacité de l'inhibition de corrosion de l'acier carboné XC70 dans le milieu HCl 1M en utilisant trois composés ferrocèniques préparés au sein du laboratoire *VPRS*, ces composés sont :

N-(férrocenyl méthyl)-2-nitro aniline(Fc12), N-(férrocenyl méthyl)-3-nitro aniline(Fc13) et N-(férrocenyl méthyl)-4-nitro aniline(Fc14).

Le pouvoir inhibiteur de ces composés à été déterminé par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). L'ensemble des résultats montrent que les composés étudiés ont des pourcentages d'inhibition intéressants dans cette solution, et l'adsorption des ces composées à la surface du métal est de type chimique. Dans la solution HCl1M ; le composé Fc12 a présenté le meilleur pouvoir d'inhibition à une concentration de 70ppm (R=91,24%).

Les mots clés: Corrosion, Acier carboné XC70, Inhibition, Dérivées ferrocèniques, Isothermes d'adsorption, SIE et Acide (HCl 1M).

ABSTRACT: In this work, we studied the efficacy of corrosion inhibition of carbon steel X70 in HCl 1M solution using ferrocenyl compounds prepared in VPRS laboratory, these compounds are: N-(férrocenyl méthyl)-2-nitro aniline(Fc12), N-(férrocenyl méthyl)-3-nitro aniline(Fc13) and N-(férrocenyl méthyl)-4-nitro aniline(Fc14).

The inhibitory potency of these compounds was determined by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The overall results show that these compounds have varying percentages of inhibition. The adsorption of these compounds on the surface of the metal is a chemical adsorption.

In HCl 1M, the compound Fc12 had the best ability to inhibit at a concentration of 70ppm (R = 91.24%).

KEY WORDS: corrosion, carbon steel X70, inhibition, ferrocene derivatives, adsorption isotherms EIS ,and acid HCl 1M.

1. Introduction générale

La corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites : production d'énergie [1], génie civil [2], transport, machines, matériaux médicaux [3], composants micro-électroniques, etc. Dans les pays industrialisés les couts de corrosion représentent trois à quatre pour cent du produit national brut. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel [4].

Dans l'industrie pétrolière et spécialement la production du pétrole et du gaz, la corrosion interne des canalisations et des collectes de surface en acier est un phénomène bien connu et constitue un sérieux problème. Dans ce cas, les inhibiteurs organiques à base d'amine sont les plus employés en raison de leur efficacité.

Pour ces raisons, nous avons proposé cette recherche fondamentale qui représente l'étude de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier carboné XC70 dans une solution HCl 1M, en utilisant les amines ferrocèniques N-(férrocenyl méthyl)-2,3et4-nitro aniline comme inhibiteurs. Ils sont solubles dans les conditions similaires aux conditions réelles des unités industrielles par l'emploi des techniques électrochimiques (spectroscopie d'impédance électrochimique). Ce qui nous permettra de comprendre le comportement électrochimique de chaque inhibiteur de corrosion dans les différentes phases et à l'interface métal / solution.

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec une cellule à trois électrodes : une contre-électrode en platine, une électrode de référence au calomel saturée (ECS), et l'électrode de travail de 1cm^2 de section, réalisée à partir des plaques en acier de l'usine des pipelines de Ghardaia; ce matériau est largement utilisé dans l'industrie du pétrole et du gaz. L'acier retenu dans cette étude est un acier au carbone XC70 dont la composition chimique est mentionnée dans le tableau (1).

Tableau 1: La composition chimique de l'acier XC70.

Élément	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Nb	V	Ti	Mo	Fe
Valeur%($\times 10^{-3}$)	65	2	1	245	1685	42	26	10	42	67	14	19	5	Reste

L'électrode de travail est polie à laide du papier abrasif jusqu'au grade 4000, nettoyée et dégraissée à l'acétone, puis rincée à l'eau distillée et séchée à l'air libre.

Les produits utilisés :

Tableau 2 : Les produits chimiques qui sont utilisés.

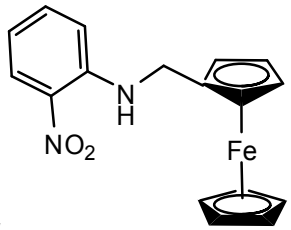
	La formule chimique	Degré de pureté	La densité	La masse molaire	compagnie de production
Acide	HCl	37%	1.18g/ml	35.5 (g/mol)	Merck
Acétone	CH_3OCH_3	Pure	/	46(g/mol)	Merck
Méthanol	CH_3OH	98%	0.645-0.665g/cm^3	32(g/mol)	Merck
L'eau distillée	H_2O	Sans sels	1 g/ml	18(g/mol)	-

Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique 1M, préparé à partir d'acide concentré et l'eau distillée. Toutes les réactions ont été effectuées à une température moyenne de 25 °C.

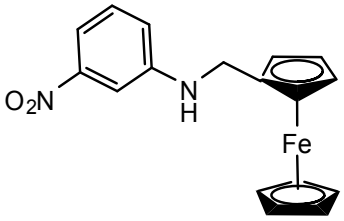
Les méthodes de protection contre la corrosion sont nombreuses, et parmi elles la protection par l'utilisation des inhibiteurs or nous trouvons que les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels tels que $–NH_2$ (amine), –SH (mercaptan), –OH (hydroxyle), –COOH (carboxyle), $–PO_3$ (phosphate). La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude électrochimique de nouveaux composés organométalliques des amines ferrocèniques vis-à-vis la corrosion de l'acier XC70 dans un milieu acide HCl 1 .Ces inhibiteurs Sont :

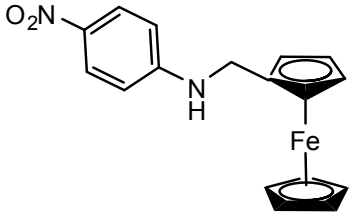
N-(férrocenyl méthyl)-2-nitro aniline(Fc12), N-(férrocenyl méthyl)-3-nitro aniline(Fc13) and N-(férrocenyl méthyl)-4-nitro aniline(Fc14) (figure 1).



Fc12



Fc13



Fc14

Figure 1 : Les composés utilisés

Les composés étudiés sont peu solubles dans les solutions acides. Afin de surmonter cette difficulté, nous les avons dissolu dans des petites quantités de méthanol (15%).

Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un Voltalab 40, muni d'un potentiostat PGZ 301 piloté par un ordinateur et le logiciel Voltamaster 4, adapté aux mesures d'impédance au potentiel de corrosion E_{corr}=-479mv , dans un domaine de fréquence20 kHz-40 mHz avec une onde sinusoïdale d'amplitude de10mv, de temps d'émersion 20min et de temps de stabilisation 4min.

3. RESULTATS ET DISCUSSONS

La spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE) bien établie est un outil puissant à l'étude de la corrosion, les propriétés de surface, la cinétique de l'électrode et l'information sur le mécanisme peut être obtenue à partir des diagrammes d'impédance.

3.1. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique des composés ferrocèniques dans la solution HCl 1M.

Selon les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation, des mesures d'impédances ont été réalisées en absence et en présence de 10-80 ppm des inhibiteurs. les résultats sont représentés comme des diagrammes d'impédance dans le plan Nyquist Z, les paramètres

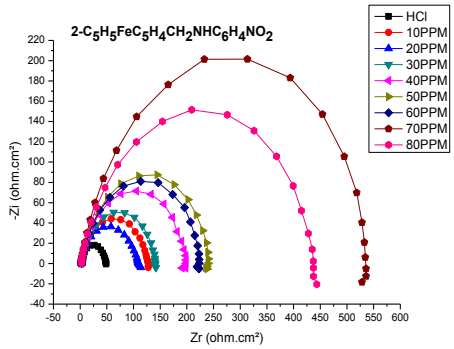


Figure (2a) : Courbes de Nyquist d'une électrode XC70 dans une solution HCl (1 M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc12

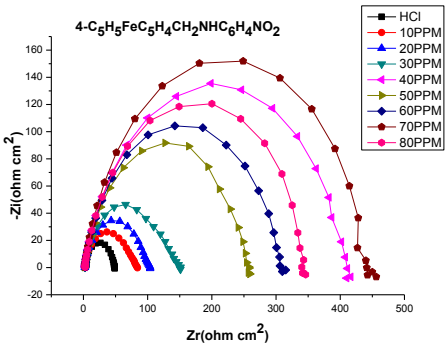


Figure (2b) : Courbes de Nyquist d'une électrode XC70 dans une solution HCl (1 M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc14

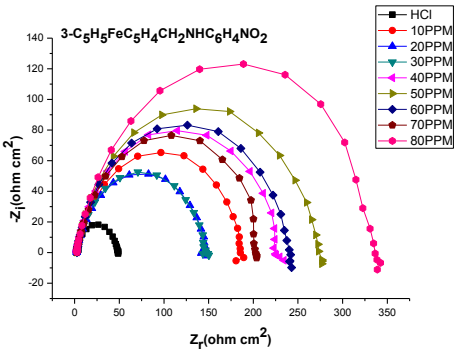
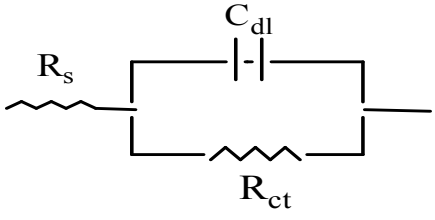


Figure (2c) : Courbes de Nyquist d'une électrode XC70 dans une solution HCl (1 M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc13

d'impédance d'une électrode XC70 dans un solution HCl (1M) et l'effet de la concentration en inhibiteur sur l'efficacité inhibitri

Les courbes de Nyquist dans les Fig(2a), Fig(2b) et Fig(2c) montrent les paramètres d'impédances mesurées sur une électrode XC70 polarisée au potentiel de corrosion E_{corr}=-479mv, dans une solution HCl (1M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc12 ,Fc14etFc13 indiquant que essentiellement il s'agit d'un processus de transfert de charge. Les courbes présentent une boucle dépression capacitive qui résulte de la constante de temps de la double couche électrique et la résistance de transfert de charge, ce qui permet de proposer le circuit électrique équivalent(CEE) pour l'interface métal / électrolyte représenté par la figure(3).

figure (3) : circuit électrique équivalent (CEE)



R_{ct} : résistance de transfert de charge ; C_{dl} : capacité de la double couche électrique et Rs résistance de l'électrolyte. Nous constatons que l'addition de concentration de l'inhibiteur conduit une augmentation de la taille de la boucle qui caractérise la formation d'une couche protectrice.

Des diagrammes d'impédance on peut obtenir les paramètres d'impédance d'une électrode XC70. le Tableau (4.1) résume les données extraites.

Tableau (3): Les paramètres d'impédance d'une électrode XC70 dans une solution HCl (1M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc12, Fc13 et Fc14.

		R_{CT}(ohm.cm^2)	F_{max}(Hz)	C(µF. cm-^{2})	IE%	θ
HCl		45.9870	31.6460	276.5490	-	-
blanc		46.6930	31.6460	278.8030		
Fc12	10ppm	137.9310	16.2500	237.7660	62,5	0,625
	20ppm	106.7370	20.0000	218.5080	56,25	0,5625
	30ppm	124.5270	16.2500	206.3610	66,14	0,6614
	40ppm	195.6230	12.5000	187.1760	76,13	0,7613
	50ppm	238.0040	10.2182	188.2405	80,38	0,8038
	60ppm	220.4480	12.5000	157.2480	78,81	0,7881
	70ppm	533.1220	5.0000	157.9070	91,24	0,9124
	80ppm	434.8000	6.4682	174.6855	89,26	0,8926
Fc13	10ppm	183.1168	12.5000	194.9180	74,5200	0,7452
	20ppm	144.9415	12.5000	248.1480	67,7800	0,6778
	30ppm	142.1428	20.0000	151.4070	67,1500	0,6715
	40ppm	220.5195	12.5000	159.9840	78,8200	0,7882
	50ppm	275.1948	12.5000	135.6500	83,0300	0,8303
	60ppm	240.3895	12.5000	153.1030	80,5700	0,8057
	70ppm	198.7012	12.5000	166.3700	76,5000	0,7650
	80ppm	332.9870	7.9365	162.9540	85,9700	0,8597
Fc14	10ppm	81.64285	31.6460	192.0430	42,8000	0,4280
	20ppm	101.8857	25.8230	189.2225	54,1700	0,5417
	30ppm	149.1428	20.000	171.5260	68,6900	0,6869
	40ppm	412.0129	7.9365	148.0230	88,6700	0,8867
	50ppm	254.7240	12.5000	138.8480	81,6100	0,8161
	60ppm	303.4090	12.5000	122.0610	84,6100	0,8461
	70ppm	424.6428	10.2182	84.6735	89 ,0000	0,8900
	80ppm	335.3180	10.2182	136.8910	86,0700	0,8607

R_{ct} : la résistance de la solution (ohm.cm^2) , F_{max} : la fréquence(Hz), C_{dl} : la capacité de la double couche, θ : la valeur du taux de recouvrement, IE%, : l'efficacité d'inhibition.

Le values de IE% ont été obtenues à partir des donnes de R_{ct} et C_{dl} en utilisant l'équation ci-dessous :

$IE\%=(1-R_{ct}^{1}/R_{ct}^{0})100$

$IE\%=(1-C_{dl}^{0}/C_{dl}^{1})100$

A partir des expériences de SIE, les données extraites des Fig(2a), Fig(2b) et la Fig(2c)ainsi que le tableau (4.1) ;il est intéressant de noter que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur augmente la boucle de Nyquist ce que indiquent clairement que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur diminue la capacité de la double couche et augmente la résistance de transfert de charge, comme conséquence un plus grand diamètre du demi-cercle est observé dans les courbes de Nyquist.

<u>Comparaison entre les composés</u>

Pour simplifier la comparaison entre les composés, Nous avons tracé les variations des valeurs de la résistance de la solution (R_{ct}), les valeurs de la capacité de la double couche (C_{dl}) et les valeurs de l'efficacité d'inhibition (EI%) respectivement en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution HCl 1M.

- **L'effet de la concentration des composés sur les valeurs de la résistance de la solution (R_{ct}) obtenue dans la solution.**

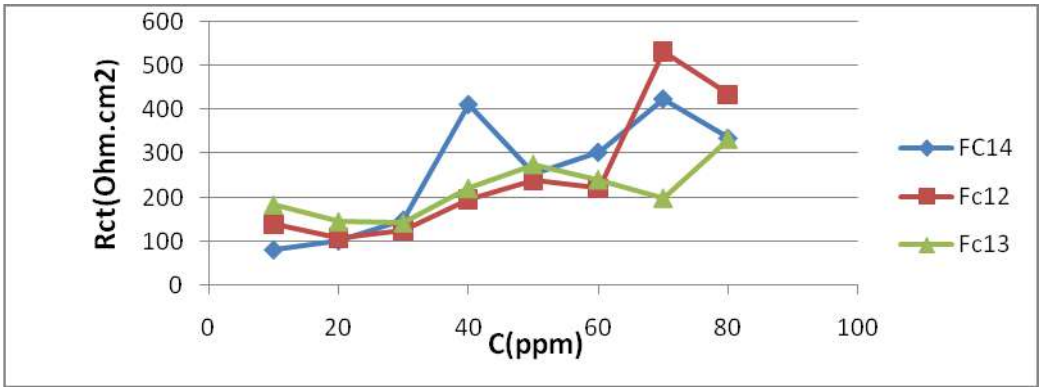


Figure (4) : Variation de la résistance de la solution (R_{ct}) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution HCl 1M

- **L'effet de la concentration des composés sur les valeurs de la capacité du double couche (C_{dl}) obtenues dans la solution.**

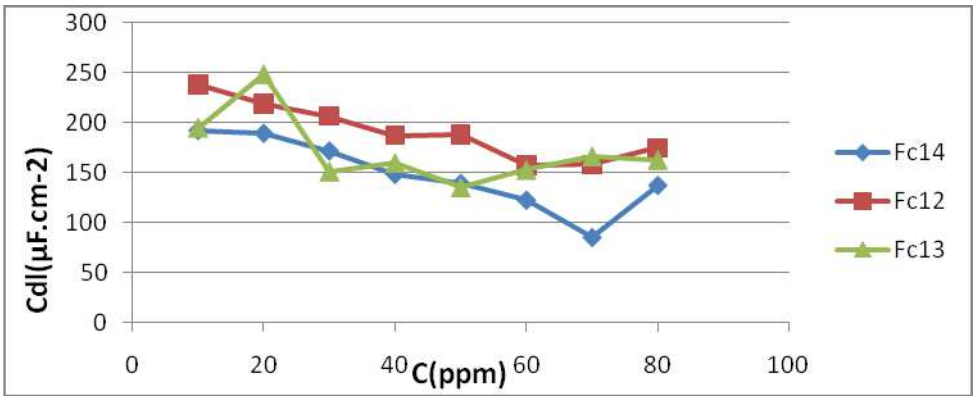


Figure (5) : Variation de la capacité du double couche (C_{dl}) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution HCl 1M

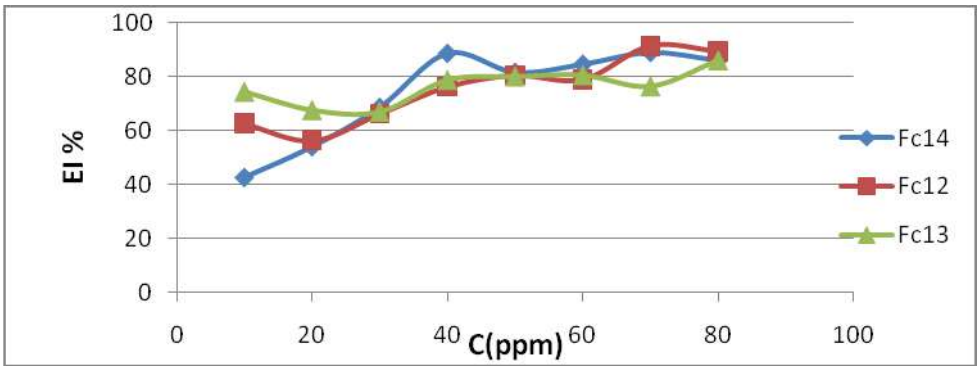


Figure (6) : Variation de l'efficacité d'inhibition (EI%) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution HCl 1M

Nous avons comparé l'effet inhibiteur des composés Fc12, Fc13 et Fc14, on remarque que Fc14 a le meilleur pouvoir inhibiteur (88.67% à 40ppm), mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc13 (74.52% à 10ppm) comme un bon inhibiteur. La diminution de C_{dl} et l'augmentation de R_{ct} peuvent être interprétées comme étant dues à l'adsorption, dans ce cas la double couche formée à partir de la surface de XC70 et de la solution qui contient l'inhibiteur, est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau et d'autres ions initialement adsorbés sur l'électrode par les molécules des inhibiteurs, formant un film protecteur. L'épaisseur du film formé augmente avec la concentration croissante de l'inhibiteur.

3.2. Isotherme d'adsorption

Le mécanisme d'inhibition est accompagné d'un changement de la différence de potentiel entre l'électrode métallique et la solution dû à une distribution non –uniforme des charges électriques à l'interface métal – solution. L'action d'un inhibiteur dans l'acide, est supposée être en raison de son adsorption à l'interface métal/solution. Le processus d'adsorption dépend des caractéristiques électroniques de l'inhibiteur, la nature de surface des métaux, la température, les effets stériques et les divers degrés de l'activité d'un site. [5]

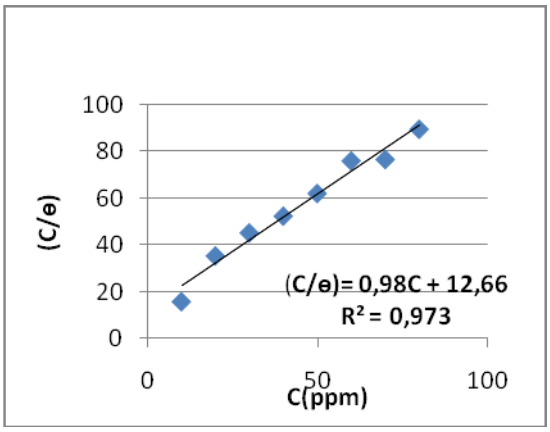
Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal – solution se produit selon différentes isothermes d'adsorption telles que Langmuir, Timkin et Frumkin obtenus selon les équations suivantes :

Langmuir : $c/\theta=c+1/k$; Timkin : $\log(\theta/c)=\log k-g\theta$; Frumkin : $\log\theta/(1-\theta)\ c=\log k+g\theta$

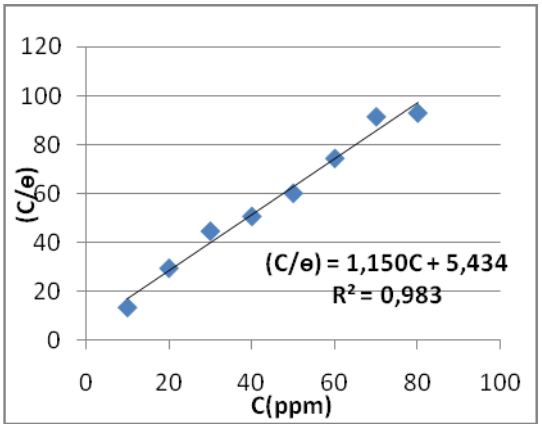
où g et k sont des constantes et ɵ valeur du taux de recouvrement relative à chaque concentration d'inhibiteur, la fraction ɵ a été calculée à partir de l'équation : $\theta=(1-R_{ct}^{1}/R_{ct}^{0})$

R_{ct}^{1}: la résistance de la solution avec l'inhibiteur, R_{ct}^{0} : la résistance de la solution son l'inhibiteur. [6] Pour déterminer quelle isotherme d'adsorption correspond le mieux à la couverture de surface et de calculer l'énergie libre d'adsorption.

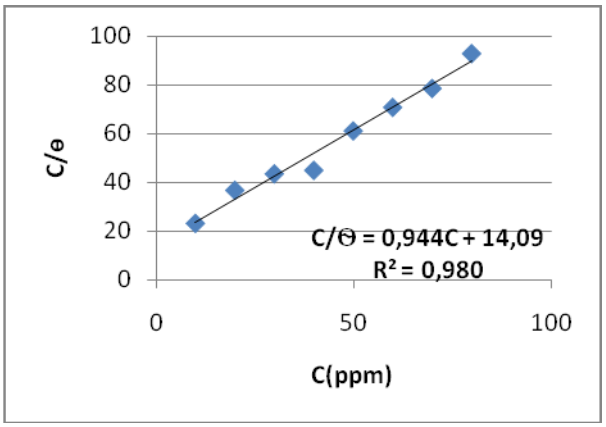
Les trois isothermes testés s'adaptent aux données obtenues et toutes les courbes de $C_{inh}/\theta=f(C_{inh})$ sont des droites avec des valeurs de R^2 comme on peut voir; pour l' isotherme de Langmuir (R_{Fc12}=0.973, R_{Fc13}=0983 et R_{Fc14}=0.980) tandis que l'isotherme de Timkin(R_{Fc12}=0.657, R_{Fc13}=0.760 et R_{Fc14}=0.717) et l'isotherme de Frumkin (R_{Fc12}=0.081 ,R_{Fc13}=0.014 et R_{Fc14}=0.390) les valeurs de régression indiquant que l'isotherme d'adsorption correspond le mieux à la protection de surface de XC70 est l' isotherme de Langmuir. Pour tous les produits testés, les valeurs du taux de recouvrement ɵ sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.



Figure(7a) : isotherme de Langmuir de l'adsorption de Fc12
sur la surface d'électrode XC70 dans un solution HCl (1M)



Figure(7b) : isotherme de Langmuir de l'adsorption de Fc13
sur la surface d'électrode XC70 dans un solution HCl (1M)



Figure(7c) : isotherme de Langmuir de l'adsorption de Fc14
sur la surface d'électrode XC70 dans une solution HCl 1M

La valeur négative de ΔG signifie que le processus d'adsorption est spontané, tandis que la valeur de l'ordre de 30 kj /mol indique que les composés (Fc12,Fc13 ,Fc14) ont été chimiquement adsorbés à la surface de l'acier.[7]

Toutes les courbes de $C_{inh}/\theta = f(C_{inh})$ **sont des droites d'équation générale** $\theta/c = gc + 1/k$ **où g et k sont des constantes respectivement la pente de droite qui signifie les interactions entre les adsorbats et l'inverse de l'ordonnée à l'origine qui traduit la constante d'équilibre adsorption/ désorption. Cela montre que l'adsorption du Fc22, Fc23 et Fc24 sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.**

Pour Fc12, on a trouvé k= 26557.66 mM^{-1} et g = 0.98.

Pour Fc13, on a trouvé k=61873 mM^{-1}et g = 1.15.

Pour Fc14, on a trouvé k=23862.313mM^{-1}et g =-1.59

g_{fc13} est supérieurs à l'unité (>1), ceci indique une répulsion ou attraction des molécules adjacentes adsorbées de Fc13 entre elles.

g_{fc12} est égale à l'unité (=1), cela indique que Fc12 est adsorbé à la surface d'acier suivant l'isotherme de Langmuir sans interaction entre les molécules adsorbées [8].

L'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}°) a été calculée à partir de la courbe de l'isotherme selon l'équation suivante : $K=(1/55.5)\exp(-\Delta G_{ads}^{\circ}/RT)$,où la valeur 55,5represente la concentration de l'eau, R la constante universelle de gaz, T la température thermodynamique et k la constante d'équilibre adsorption/ désorption.

A partir des valeurs de k de chaque inhibiteur, on a déduit l'énergie libre (ΔG_{ads}°) : $(\Delta G_{ads}^{\circ})_{fc12}$= -39,19Kjmol^{-1}, $(\Delta G_{ads}^{\circ})_{fc13}$=-37,29Kjmol^{-1} et $(\Delta G_{ads}^{\circ})_{fc14}$=-34,93Kjmol^{-1}.

A partir de ces résultats, on peut dire que les inhibiteurs ont été chimiquement adsorbés à la surface de l'acier.

4. Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons suivi l'action inhibitrice de trois composés ferrocèniques utilisés comme inhibiteurs sur la corrosion de l'acier carboné *XC70*.

Les composés sont: (N-(férrocenyl méthyl)-2-nitro aniline, N-(férrocenyl méthyl)-3-nitro aniline, N-(férrocenyl méthyl)-4-nitro aniline).

L'étude à été réalisée dans le milieu: HCl 1M. Les mesures ont été réalisées par la méthode électrochimique :la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les courbes de Nyquist montrent les paramètres d'impédance d'une électrode XC70 dans une solution HCl (1M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc12 Fc13et Fc14 indiquant qu'il s'agit essentiellement d'un processus de transfert de charge.

Les résultats nous ont permis de déduire la vitesse de corrosion de l'acier ainsi que d'autres paramètres électrochimiques tel que la résistance de transfert de charge, la capacité de la double couche et la fréquence maximale à partir d'élément de temps.

Les résultats expérimentaux trouvés d'après cette étude sont :

Tous les produits dans le milieu obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La valeur négative de ΔG signifie que le processus d'adsorption est spontané, tandis que la valeur entre [30,40] kJ /mol^{-1} , ΔG_{ads}(Fc12) = -35,19 kJ /mol^{-1} , ΔG_{ads}(Fc13) = -37.29 kJ /mol^{-1}, ΔG_{ads} (Fc14)= -34,93 kJ /mol^{-1} indique que les composés (Fc12,Fc13 et Fc14) ont été chimiquement adsorbés à la surface de l'acier .

Sur la base des résultats obtenus nous pouvons conclure que :

Les composés Fc12 (91,24% à 70 ppm) et Fc14 (89% à 40ppm) sont de très intéressants inhibiteurs dans le milieu HCl 1M.

Sur la base des résultats obtenus nous pouvons conclure que : Comme valeur économique on peut choisir le composé Fc13(76% à 10 ppm) comme un bon inhibiteur dans le milieu HCl 1M.

Références bibliographiques

[1]. K. Mocachi, A. Hamel, A.Zazoua et R. Kherrat. Revue des Energies Renouvelables Vol.11 N°3 (2008) 357-362.

[2]. AFGC. Cefracor : Réhabilitation du biton armé dégradé par la corrosion.(Centre Français Anti-Corrosion . (2003).

[3]. B. Grosgogeat, P. Colon, «La corrosion », Université Médicale Virtuelle Francophone, Biomateriaux Dentaires, (2010) .

[4]. D. Landolt, " Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux ";Vol12, Presse Polytechniques et Universitaire Ramandes, (1993).

[5].Yaunyuan Feng, Shenhao Chen, Wenjuan Guo, Yuexing Zhang, Guangzeng Liu. Journal of Electroanalytical Chemistry 602 (2007) 115-122.

[6]. O. Benali, L. Larabi. S. M. Mekelleche, y. Harek . J. Mater Sci (2006) 41:7064-7073.

[7]. A. A. El-wady, B. A. Abd-El-Nabey, S. G. Aziz, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2149-2154.

[8]. M.S. Morad, A. A. O. Sarhan. Corrosion Science 50 (2008) 744-753.

II. POUVOIR INHIBITEUR DE LA COROSSION AQUEUSE PAR QUELQUES AMINES FERROCENIQUES

ملخص: قمنا في هذا العمل بدراسة فعالية تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني X70 في محلول H_2SO_4 0.5M وذلك باستعمال مركبات فيروسينية صنعت على مستوى مخبر VPRS وهي :

2-(فيرو سينيل ميثيل امينو) بنزو نتريل(Fc22) و3-(فيرو سينيل ميثيل امينو) بنزو نتريل(Fc23) و4-(فيرو سينيل ميثيل امينو) بنزو نتريل(Fc24)

تم تحديد القدرة التثبيطية لهذه المركبات باستعمال الطريقة الالكتروكيميائية بواسطة منحنيات الاستقرار لتافيل. أظهرت مجموع النتائج المتحصل عليها أن للمركبات المدروسة نسبة تثبيطية متفاوتة و أن إمتزاز هذه المثبطات على سطح المعدن يخضع لإزوتيرم الإمتزاز للانغمير. أبدى المركب Fc24 في المحلول H_2SO_4 0.5M أحسن قدرة تثبيطية عند التركيز 20 ppm (R=75.48%).

كلمات دالة : تثبيط التآكل، الفولاذ الكربوني X70، المشتقات الفيروسينية، إيزوتيرم الإمتزاز.

RÉSUMÉ: Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité de l'inhibition de corrosion de l'acier carboné X70 dans une solution H_2SO_4 0.5M en utilisant des composés ferrocèniques préparés au laboratoire de VPRS.Ces composés sont : 2-(ferrocènyl methyl) aminobenzonitrile (Fc22), 3-(ferrocènyl methyl) aminobenzonitrile (Fc23) et 4-(ferrocènyl methyl) aminobenzonitrile (Fc24). Le pouvoir inhibiteur de ces composés à été déterminé par la méthode électrochimique (extrapolations des droites de Tafel). L'ensemble des résultats montrent que les composés étudiés ont des pourcentages d'inhibition variés et l'adsorption des ces composées à la surface du métal se fait selon le model d'adsorption de l'isotherme de Langmuir. Dans le milieu $H_2SO_4$0.5M, le composé Fc24 a présenté le meilleur pouvoir d'inhibition à une concentration de 20ppm (R=75.48%).

MOTS-CLÉS *:* Inhibition du Corrosion, Acier carboné X70, Dérivés ferrocèniques, Isothermes d'adsorption.

ABSTRACT: In this work, we studied the efficacy of corrosion inhibition of carbon steel X70 in $H_2SO_4$0.5M solution using ferrocenyl compounds prepared in VPRS laboratory, these compounds are: 2-(ferrocenylmethyl) aminobenzonitrile (Fc22), 3(ferrocenylmethyl)aminobenzonitrile (Fc23) et 4-(ferrocenylmethyl)amino benzonitrile (Fc24).

The inhibitory potency of these compounds was determined by the electrochemical method (extrapolation of Tafel lines). The overall results show that the compounds studied have varying percentages of inhibition and the adsorption of the inhibitor on the surface of the metal is made according to the model adsorption by the isotherm of Langmuir. In $H_2SO_4$0.5M, the compound Fc24 had the best ability to inhibit at a concentration of 20ppm (R = 75.48%).

KEY WORDS: inhibition of corrosion, carbon steel X70, ferrocene derivatives, adsorption isotherms.

1. Introduction générale

La corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites : production d'énergie [1], génie civile [2], transport, machines, matériaux médicaux [3], composants micro-électroniques, etc. Dans les pays industrialisés les couts économiques de corrosion représentent trois à quatre pour cent du produit national brut. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel [4]. Pour procéder à l'inhibition de la corrosion la science développé plusieurs méthodes de la protection telles qui : protection par revêtement [5], protection électrochimique [6-7] et protection par Les inhibiteurs [8- 9 -10].

nous avons proposé cette recherche qui représente l'étude de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier carboné X70 dans une solution H_2SO_4 0.5M, en utilisant des composés ferrocèniques 2, 3 et 4-(ferrocènylmethyl)aminobenzonitrile. L'étude a été faite par une méthode électrochimique.

2. Expérimental

2.1. Instrumentation et techniques

Ce travail a été réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental constitué par un Potentiostat-Galvanostat (marque TACUSSEL, type PGP 201), un micro-ordinateur avec une interface adéquate piloté par le logiciel « Volta Master de Radiomètre analytical ».

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en verre pyrex de forme cylindrique, d'une capacité de 500ml, menue de cinq rodages coniques permettant l'introduction des électrodes. Après plusieurs essais et d'après des études antérieures [5] [6] nous avons choisi une vitesse de 30 mV/min. Le tracé des courbes de polarisation a été effectué dans un domaine de potentiel de -800 mV/ECS jusqu'à -200 mV/ECS.

2.2. Électrodes, électrolytes et additifs

- **Électrode de référence: Une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium(KCl).**

- **Électrode auxiliaire: Une plaque de platine polie de 1cm^2 de surface.**
- **Électrode de travail: Un échantillon d'acier X70 de la composition chimique mentionnée dans le tableau (1) a été utilisé pour préparer l'électrode de travail.**

Tableau 1: La composition chimique de l'acier X70

Élément	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Nb	V	Ti	Mo	Fe
Valeur %($\times 10^{-3}$)	65	2	1	245	1685	42	26	10	42	67	14	19	5	Reste

Ce matériau (X70) est largement utilisé dans l'industrie du pétrole et du gaz. On utilise l'acier sous forme cylindrique de surface active 1cm^2, un prétraitement indispensable doit être fait avant chaque expérience électrochimique sur la surface de travail de l'électrode. L'électrode est introduite dans un porte échantillon, L'étanchéité est assurée par un joint de téflon qui délimite une surface active de 1cm^2. Les produits utilisés

- **Le milieu corrosif : Acide sulfurique 0.5M, préparé à partir d'acide concentré et l'eau distillée**
  Les inhibiteurs : Sont les composées suivantes: Fc22, Fc23 et Fc24 (figure 1).

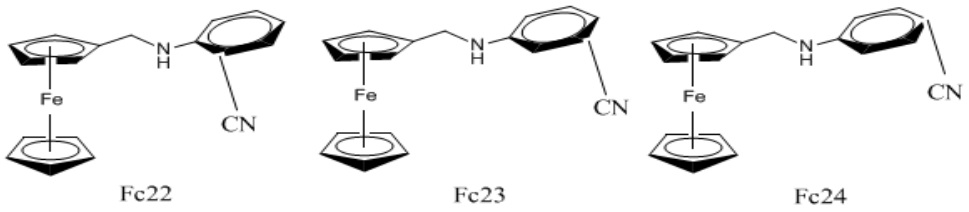


Figure 1 : Les composés utilisés

Les caractères principale des composés utilisés

Fc22

2-cyanophenylferrocènylméthylamine

$C_{18}H_{16}N_2Fe$

$C_5H_5FeC_5H_4CH_2NH(2-C_6H_4CN)$

M=315.847g/mol
m=4.68g, R=95.5%
Recristallisation, Éthanol 95%-eau (2/1)Pastilles jaune bouton d'or
Point de fusion=128°C

Fc23

3-cyanophenylferrocènylméthylamine

$C_{18}H_{16}N_2Fe$

$C_5H_5FeC_5H_4CH_2NH(3-C_6H_4CN)$

M=315.847g/mol
R=57%
Recristallisation (Acétone)
Cristaux citrouilles orangé (héraldique)
Point de fusion=171°C

R_F=0.4(Toluène)

Fc24

4-cyanophenylferrocènylméthylamine

$C_{18}H_{16}N_2Fe$

$C_5H_5FeC_5H_4CH_2NH(4-C_6H_4CN)$

M=315.847g/mol
m=4.54g, R=92.7%
Recristallisation, (Éthanol 95%-eau, acétone) (1.1.1)
Cristaux jaune d'or
Point de fusion=132°C

3. Résultats expérimentaux et discussions :

Au début de l'étude électrochimique effectuée, il faut établir la courbe de stabilisation de l'acier X70 dans le milieu corrosif H_2SO_4 0.5M et la courbe de polarisation de l'acier X70. Après plusieurs essais, on a obtenu la courbe i=f(E) (Figure 2).

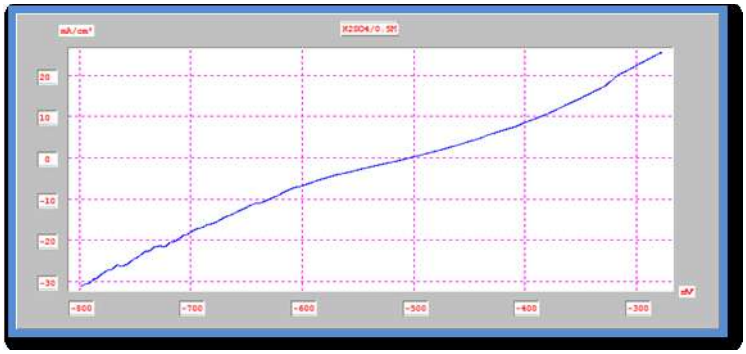


Figure (2) : La courbe de polarisation de l'acier X70 dans une solution de H_2SO_4 0.5M

Les composés étudiés sont peu solubles dans les solutions acides. Afin de surmonter cette difficulté, nous les avons dissolu dans des petites quantités de méthanol; Fc22 dans 5%, Fc24 dans 11% et Fc23dans 12%.

Les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites à partir des deux courbes de polarisation anodique et cathodique et les droites de Tafel de l'acier X70 dans H_2SO_4 0.5M sans méthanol et à différentes concentrations de méthanol sont présentées sur le tableau (2).

Tableau (2) : Les valeurs électrochimiques les plus importantes de H_2SO_4 0.5M à différents pourcentages en méthanol (5, 11 et 12%)

	Rp ($ohm.cm^2$)	IE% (Rp)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm^2)	IE% (i_{corr})	V_{corr} (mm/an)	R%	β_a (mV)	β_c (mV)
$H_2SO_4$0.5M(s)	14.92	-	-500.4	0.7781	-	9.101	-	68.4	-77.6
(s)5%MeoH	23.14	35.52	-491.6	0.4513	42	5.278	42	49.2	-82.7
(s)11%MeOH	31.3	52.33	-497	0.3462	55.50	4.049	55.51	53.3	-79.3
(s)12%MeOH	18.31	18.51	-507.7	0.5166	33.60	6.042	33.61	52.9	-57.5

(s) : $H_2SO_4$0.5M

- ✓ **Les valeurs de Rp, E_{corr}, V_{corr}, β_a et β_c sont extraites a partir des courbes de Tafel.**
- ✓ **Les valeurs de IE% (Rp), IE% (i_{corr}) et R% sont calculées a partir des équations suivantes :**

$$R\,\% = \left[1 - \left(V_{corr}/V^{0}_{corr}\right)\right] \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

$$IE\%(i_{corr}) = \left[1 - \left(i_{corr}/i^{0}_{corr}\right)\right] \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

$$IE\%(Rp) = \left[1 - \left(Rp^{0}/Rp\right)\right] \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

- i_{corr} **et** i^{0}_{corr} **sont les densités du courant de corrosion respectivement dans la présence et l'absence de l'inhibiteur.**
- V_{corr} **et** V^{0}_{corr} **sont les vitesses de la corrosion respectivement dans la présence et l'absence de l'inhibiteur.**
- Rp **et** Rp^{0} **sont les résistances de polarisation respectivement dans la présence et l'absence de l'inhibiteur** [11].

D'après les courbes obtenues et les valeurs qu'on a illustré dans le tableau 3 ; le méthanol inhibe les sites cathodiques à des concentrations bien précises(s) :(s)5%MeOH et (s)11%MeOH et les sites anodiques à la concentration (s)12%MeOH.

3.1.1. Étude du pouvoir inhibiteur de Fc22

Nous avons étudié l'effet inhibiteur de Fc22 dans des concentrations allant de 10 à 80ppm. On a obtenu les courbes suivantes (figure 3) :

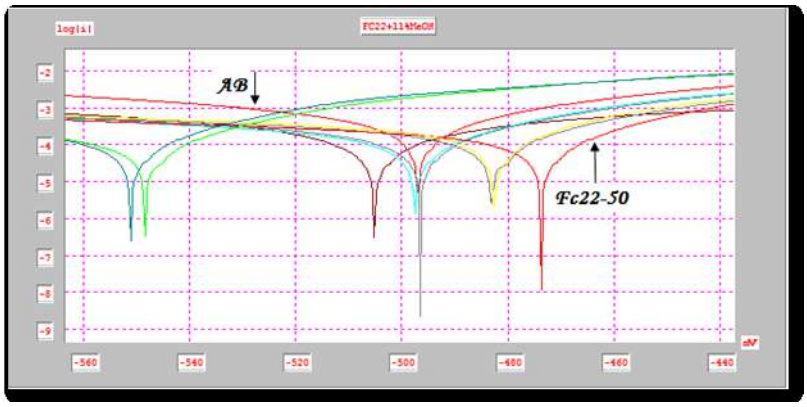


Figure (3) : Superposition des courbes de polarisation à différentes concentrations de Fc22 dans une solution de H_2SO_4 0.5M

D'après les courbes, on observe que le composé Fc22 inhibe les sites cathodiques à des concentrations bien précises et les sites anodiques à d'autres concentrations.

Résultats et discussion: **Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.**

Tableau (3): Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc22 dans la solution H_2SO_4 0.5M

Fc22	Rp (ohm.cm^2)	IE% (Rp)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm^2)	IE% (i_{corr})	V_{corr} (mm/an)	R%	β_a (mV)	β_c (mV)
10ppm	**91.96**	**65.96**	**-505.4**	**0.0756**	**78.16**	**0.884**	**78.16**	**40.8**	**-41.1**
20ppm	**82.68**	**62.14**	**-483.1**	**0.0879**	**74.61**	**1.028**	**74.58**	**31.8**	**-62.1**
30ppm	**84.76**	**63.07**	**-496.6**	**0.1141**	**67.04**	**1.335**	**67.02**	**39.5**	**-84.9**
40ppm	**82.30**	**61.96**	**-497.7**	**0.1190**	**65.62**	**1.392**	**65.62**	**40**	**-100.4**
50ppm	**89.32**	**64.95**	**-473.8**	**0.0652**	**81.17**	**0.762**	**81.18**	**25.3**	**-53.9**

60ppm	**67.44**	**53.58**	**-482.7**	**0.1078**	**68.86**	**1.261**	**68.85**	**31.6**	**-65.2**
70ppm	**94.40**	**66.84**	**-548.4**	**0.0696**	**79.89**	**0.814**	**79.89**	**28.9**	**-56.4**
80ppm	**85.61**	**63.43**	**-551.2**	**0.0811**	**76.57**	**0.948**	**76.58**	**29.7**	**-63**

D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

- **Quand on ajoute Fc22 à la solution on observe une diminution de i_{corr} :**

  (0.3462 -- 0.0652mA/cm^2).
- **Dans les concentrations (20, 30, 50, et 60ppm) on observe que les courbes sont déplace vers les valeurs positives (déplacement anodique).**
- **Dans les concentrations (10, 40, 70 et 80ppm) on observe que les courbes sont déplace vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).**

La meilleur concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 50ppm, (R=81.18%).

Résultats : **Le déplacement anodique des courbes montre que Fc22 est déposé sur les sites anodiques de la surface de métal et en l'inhibant ,donc se comporte comme un inhibiteur anodique.**

Le déplacement cathodique des courbes montre que Fc22 est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant, donc se comporte comme un inhibiteur cathodique.

3.1.2. Étude du pouvoir inhibiteur de Fc23

Nous avons étudié l'effet inhibiteur de Fc23 avec des concentrations de 10 à 80 ppm et on a obtenu les courbes (figure 4) :

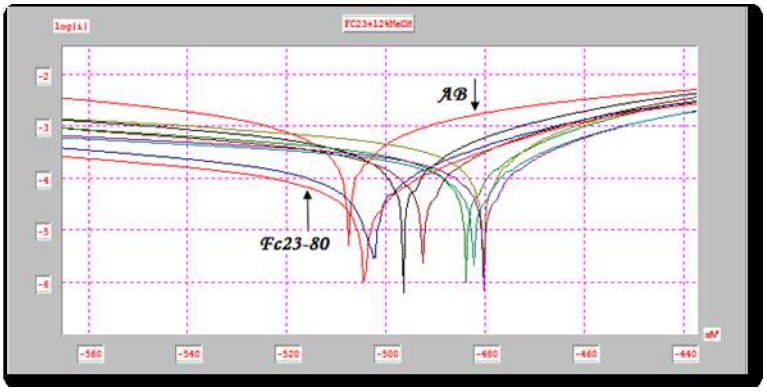


Figure (4) : Superposition des courbes de polarisation à différentes concentrations de Fc23 dans une solution de H_2SO_4 0.5M

D'après les courbes, le déplacement anodique des courbes montre que Fc23 est déposé sur les sites anodiques de la surface de métal et en l'inhibant ; le composé Fc23 se comporte comme un inhibiteur anodique.

***Résultats et discussion*: *L*e tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel**.

Tableau (4): Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc23 dans la solution H_2SO_4 0.5M

Fc23	Rp (ohm.cm^2)	IE% (Rp)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm^2)	IE% (i_{corr})	V_{corr} (mm/an)	R%	β_a (mV)	β_c (mV)
10ppm	**35.07**	**47.79**	**-496.6**	**0.3255**	**37**	**3.807**	**37**	**48.1**	**-106.9**
20ppm	**52.20**	**64.92**	**-492.5**	**0.1526**	**70.46**	**1.784**	**70.47**	**34.2**	**-69.2**
30ppm	**41.69**	**56.08**	**-484.1**	**0.1444**	**72.04**	**1.689**	**72.04**	**29.3**	**-65.3**
40ppm	**29.74**	**38.43**	**-480.5**	**0.1987**	**61.53**	**2.324**	**61.53**	**27.3**	**-58.6**
50ppm	**180.10**	**89.83**	**-502.5**	**0.0548**	**89.39**	**0.641**	**89.39**	**24.5**	**-51**
60ppm	**57.63**	**68.22**	**-480.3**	**0.1056**	**79.56**	**1.234**	**79.57**	**27.4**	**-56.3**
70ppm	**62.27**	**70.59**	**-482.3**	**0.1074**	**79.21**	**1.256**	**79.21**	**29.7**	**-63.4**
80ppm	**149.14**	**87.72**	**-504.6**	**0.0539**	**89.56**	**0.630**	**89.57**	**31.6**	**-73.1**

***D*'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:**

- **Quand on ajoute Fc23 à la solution on observe une diminution de i_{corr} :**

  (0.5166 -- 0.0539mA/cm^2).
- **Dans toutes les concentrations, on observe que les courbes sont déplace vers les valeurs positives (déplacement anodique).**

La meilleur concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 80ppm, (R=89.57%).

Résultats: **Le déplacement anodique des courbes montre que Fc23 est déposé sur les sites anodiques de la surface de métal et en l'inhibant donc le composé Fc23 se comporte comme un inhibiteur anodique.**

3.1.3. Étude du pouvoir inhibiteur de Fc24

Nous avons étudié l'effet inhibiteur de Fc24 avec des concentrations allant de 10 à 80ppm. On a obtenu les courbes (figure 5) :

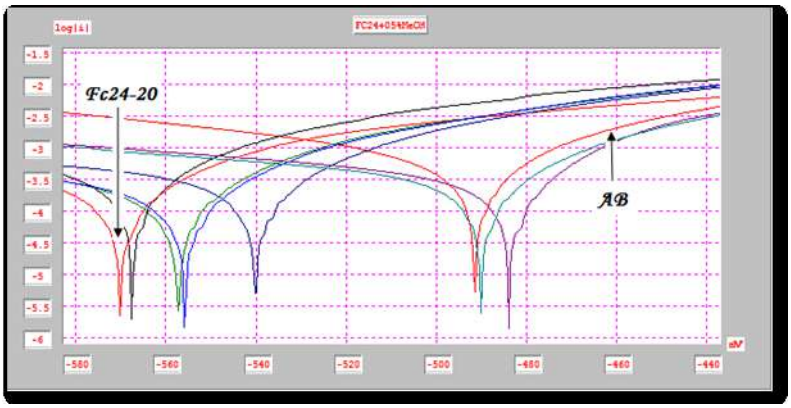


Figure (5) : Superposition des courbes de polarisation à différentes concentrations de Fc24 dans une solution de H_2SO_4 0.5M

D'après les courbes, le composé Fc24 inhibe les sites cathodiques à des concentrations bien précises et les sites anodiques à d'autres concentrations

***Résultats et discussion*: Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.**

Tableau (5): Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc24 dans la solution H_2SO_4 0.5M

Fc24	Rp (ohm.cm^2)	IE% (Rp)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm^2)	IE% (i_{corr})	V_{corr} (mm/an)	R%	β_a (mV)	β_c (mV)
10ppm	**28.50**	**18.80**	**-567.7**	**0.1485**	**67.09**	**1.736**	**67.11**	**28.1**	**-40.3**
20ppm	**57.34**	**59.64**	**-570.3**	**0.1106**	**75.49**	**1.294**	**75.48**	**31.6**	**-47.6**
30ppm	**63.28**	**63.43**	**-557.5**	**0.1112**	**75.36**	**1.300**	**75.37**	**31.8**	**-62.1**
40ppm	**68.49**	**66.21**	**-556.0**	**0.1111**	**75.38**	**1.299**	**75.38**	**32.4**	**-65.3**
50ppm	**32.69**	**29.21**	**-540.3**	**0.1701**	**62.31**	**1.989**	**62.31**	**35.1**	**-76.7**
80ppm	**41.79**	**44.63**	**-490.2**	**0.1866**	**58.65**	**2.183**	**58.64**	**34.6**	**-82.2**

***D*'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:**

- **Quand on ajoute Fc24 à la solution on observe une diminution de i_{corr} : (0.4513 -- 0.1106mA/cm^2).**
- **Dans les concentrations (10, 20 et 30ppm) on observe que les courbes sont déplace vers les valeurs négatives (déplacement cathodique) et à 80ppm on observe que la courbe se déplace vers les valeurs positives (déplacement anodique).**

La meilleur concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 20ppm, (R=75.48%).

***Résultats:* Le déplacement anodique des courbes montre que Fc24 est déposé sur les sites anodiques de la surface de métal et en l'inhibant. Donc se comporte comme un inhibiteur anodique.**

Le déplacement cathodique des courbes montre que Fc24 est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant. Donc se comporte comme un inhibiteur cathodique

3.2. Comparaison entre les composés

Pour simplifier la comparaison entre les composés, nous avons tracé la variation de rendement (R) en fonction des concentrations des composés (Figure 6).

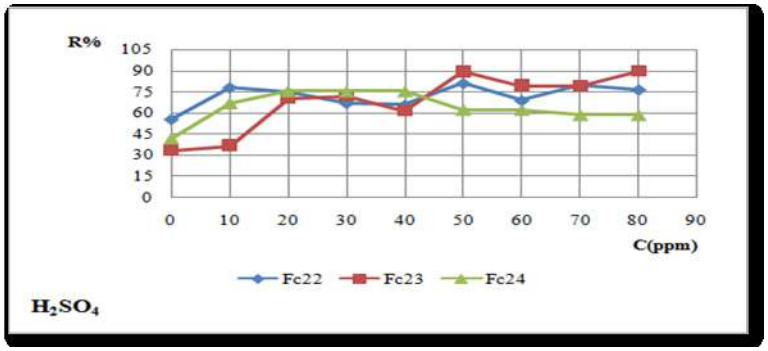


Figure (6) : Variation de rendement (R) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de H_2SO_4 0.5M

Nous avons comparé l'effet inhibiteur des composés Fc22, Fc23 et Fc24, on remarque que Fc23 a le meilleur pouvoir inhibiteur (89.57% à 80ppm), mais comme valeur économique de l'inhibiteur on peut choisir le composé Fc24 (75.48% à 20ppm) comme un bon inhibiteur.

3.2. Potentiels de corrosion (E_{corr})

L'effet de la concentration des composés sur les valeurs de E_{corr} obtenues dans la solution H_2SO_4 0.5M est présenté sur la figure(7).

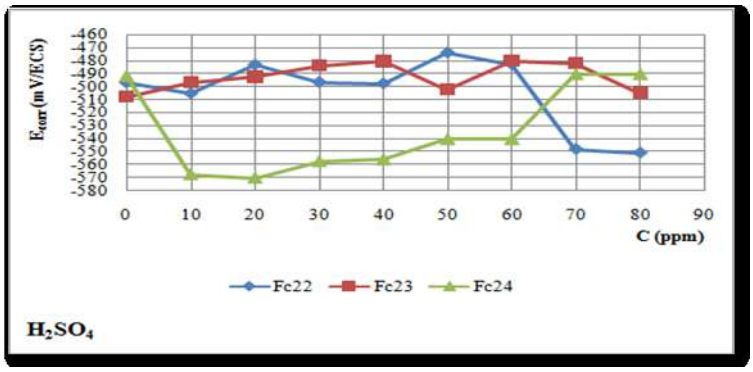


Figure (7) : Variation de E_{corr} en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de H_2SO_4 0.5M

La figure (7) montre que :

- **Fc22 : Le transfert positif de E_{corr} indique que Fc22 est adsorbé sur les sites anodiques de la surface de l'acier à des concentrations (20,50ppm) mais adsorber sur les sites cathodiques à des concentrations par exemple (10, 70…ppm).**
- **Fc23 : Le transfert positif de E_{corr} indique que Fc23 est principalement adsorbé sur les sites anodiques de la surface de l'acier.**
- **Fc24 : Le transfert positif de E_{corr} indique que Fc24 est adsorbé sur les sites anodiques à des concentrations supérieur de 60ppm, mais adsorber sur les sites cathodiques à des concentrations inferieur de 60ppm.**

3.3. L'efficacité d'inhibition (IE%(Rp))

Les valeurs de IE% (Rp) des composés du ferrocene sont calculées à partir de l'équation (3). La figure (8) montre la variation d'IE (Rp) en fonction des concentrations des composés dans la solution H_2SO_4 0.5M.

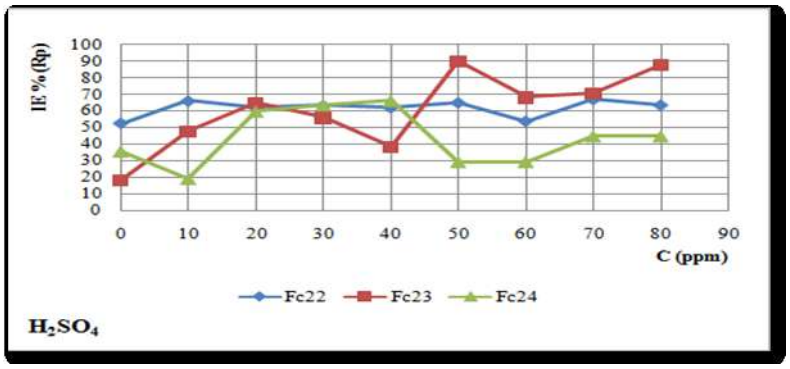


Figure (8) : Variation de IE%(Rp) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de H_2SO_4 0.5M

Dans la solution de H_2SO_4 0.5M les valeurs de IE%(Rp) montrent que :

- **Fc22 : est un bon inhibiteur (IE = 66.84%) à 70 ppm.**
- **Fc23 : est un bon inhibiteur (IE = 89.83-87.72%) à (50-80ppm) et un faible inhibiteur (IE = 38.43%) à 40ppm.**
- **Fc24 : est un bon inhibiteur (IE = 66.21%) à 40 ppm et un mauvais inhibiteur (IE = 18.80%) à 10ppm.**

A partir des résultats de IE% (Rp), le composé Fc23 peut être considéré comme le meilleur inhibiteur dans le milieu H_2SO_4 0.5M (89.83% à 50ppm), mais comme valeur économique de l'inhibiteur on peut choisir le composé Fc24 (57 .34% à 20ppm) comme un bon inhibiteur dans ce milieu.

3.4. L'efficacité d'inhibition (IE%(i_{corr}))

L'efficacité d'inhibition IE%(i_{corr}) des composés du ferrocene est calculée à partir de l'équation (2).

La figure (9) montre les variations d'IE% (i_{corr}) en fonction des concentrations des inhibiteurs dans la solution de H_2SO_4 0.5M.

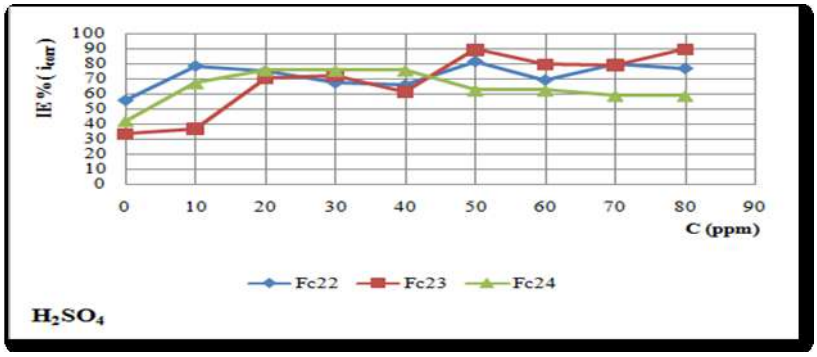


Figure (9) : Variation de IE% (i_{corr}) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de H_2SO_4 0.5M

La figure (9) montre que Fc23 est le meilleur inhibiteur (89.56% à 80), mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc24 (75.49% à 20ppm) comme un bon inhibiteur.

3.5. Isothermes d'adsorption

L'action d'un inhibiteur dans l'acide, est supposée être en raison de son adsorption à l'interface métal/solution.

Le processus d'adsorption dépend des caractéristiques électroniques de l'inhibiteur, de la nature de surface des métaux, de la température, des effets stériques et des divers degrés de l'activité d'un site. [12]

Afin d'évaluer le processus d'adsorption des inhibiteurs Fc22, Fc23 et Fc24 sur la surface de l'acier carboné XC70, on a calculée les valeurs du taux de recouvrement θ relative à chaque concentration d'inhibiteur; pour déterminer quelle isotherme d'adsorption qui correspond le mieux à la couverture de surface et calculer l'énergie libre d'adsorption qui nous permet de déduire le type d'adsorption (chimisorption, physisorption).

La fraction θ a été calculée à partir de l'équation : $\theta = \left[1 - (i_{corr}/i^0_{corr})\right]$.....(4) [13].Pour tous les produits testés, les valeurs du taux de recouvrement θ, sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Figure 10).

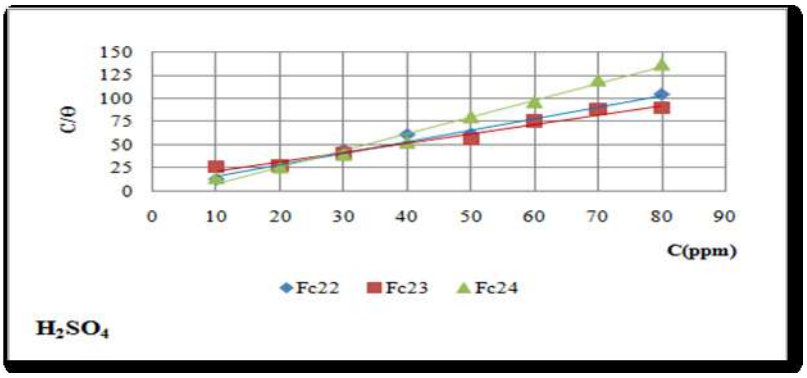


Figure (10) : Isotherme d'adsorption de Fc22, Fc23 et Fc24 en H_2SO_4 0.5M selon le modèle de Langmuir

Toutes les courbes de $C_{inh}/\theta = f(C_{inh})$ sont des droites d'équation générale $\theta/c = gc + 1/k$ ou g et k sont respectivement la pente de droite qui signifie les interactions entre les adsorbats et l'inverse de l'ordonnée à l'origine qui traduit la constante d'équilibre adsorption/ désorption. Cela montre que l'adsorption du Fc22, Fc23 et Fc24 sur la surface de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Pour Fc22, on a trouvé k= 97481,5mM^{-1} et g = 1,278.

Pour Fc23, on a trouvé k=21793,935mM^{-1}et g = 0,986.

Pour Fc24, on a trouvé k=31155,668mM^{-1}et g = 1,7990.

g_{fc22} et g_{fc24} sont supérieurs à l'unité (>1), ce qui traduit une répulsion ou attraction des molécules adjacentes adsorbées entre elles.

g_{fc23} est égale à l'unité (=1), cela explique que Fc23 est adsorbé à la surface d'acier suivant l'isotherme de Langmuir sans interaction entre les molécules adsorbées [14].

L'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}°) a été calculée à partir de la courbe de l'isotherme selon l'équation suivante : $K=(1/55.5)\exp(-\Delta G_{ads}^{\circ}/RT)$

Où 55,5est la concentration de l'eau, R la constante universelle de gaz, T la température thermodynamique et k la constante d'équilibre adsorption/ désorption. A partir des valeurs de k de chaque inhibiteur, on a déduit l'énergie libre (ΔG_{ads}°) : $(\Delta G_{ads}^{\circ})_{fc22}$= -38,41Kjmol^{-1}, $(\Delta G_{ads}^{\circ})_{fc23}$=-34,70Kjmol^{-1} et $(\Delta G_{ads}^{\circ})_{fc24}$=-35,58Kjmol^{-1}.

A partir de ces résultats, on peut dire que les inhibiteurs ont été chimiquement adsorbés à la surface de l'acier.

4. Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons suivi l'action inhibitrice de trois composés ferrocèniques utilisés comme des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier carboné XC70. Les composés sont : 2, 3 et 4-(ferrocenylmethyl)aminobenzonitrile. L'étude à été réalisée dans le milieu : H_2SO_4 0.5M. Les mesures ont été réalisées par la méthode électrochimique

(Extrapolation des droites de Tafel). Les résultats nous ont permis de déduire la vitesse de corrosion de l'acier ainsi que d'autres paramètres électrochimiques. Les résultats expérimentaux trouvés d'après cette étude sont mentionnés dans les points suivants :

- **Le déplacement anodique des courbes montre que le composé est déposé sur les sites anodiques de la surface du métal et en l'inhibant.**
- **Le déplacement cathodique des courbes montre que le composé est déposé sur les sites cathodiques de la surface du métal et en l'inhibant.**
- **Le composé Fc23 se comporte comme un inhibiteur anodique, mais les composés Fc22 et Fc24 inhibent les sites cathodiques à des concentrations bien précises et les sites anodiques à d'autres concentrations.**
- **Sur la base des résultats obtenus nous pouvons conclure que : Comme valeur économique de l'inhibiteur on peut choisir le composé Fc24 (75.48% à 20ppm) comme un bon inhibiteur dans le milieu H_2SO_4 0.5M.**

Tous les produits obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Avec des valeurs d'énergie libre (ΔG_{ads}°) : (ΔG_{ads}°)$_{fc22}$= -38,41Kjmol^{-1}, (ΔG_{ads}°)$_{fc23}$=-34,70Kjmol^{-1} et (ΔG_{ads}°)$_{fc24}$=-35,58Kjmol$^{-1,}$ on peut dire que les inhibiteurs ont été chimiquement adsorbés à la surface de l'acier.

Références bibliographiques

[1]. K. Mocachi, A. Hamel, A.Zazoua et R. Kherrat. ***Revue des Energies Renouvelables*** **Vol.11 N°3 (2008) 357-362.**

[2]. AFGC. Cefracor : ***Réhabilitation du biton armé dégradé par la corrosion*****. (Centre Français Anticorrosion. (2003).**

[3]. B. Grosgogeat, P. Colon, « ***La corrosion*** **» Université Médicale Biomatériaux Dentaires Virtuelle Francophone, (2010).**

[4]. D. Landolt, " ***Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*** **";Vol12, Presse Polytechniques et Universitaire Ramandes, (1993).**

[5] D.L. GRAVER EDITOR, Corrosion Data Survey, 6th edition, NACE, Houston, 1985.

[6] H.H UHLIG, R.W. REVIE, Corrosion and Corrosion Control, 3rd edition, John Wiley, New York, 1985, p. 96.

[7] R.J. CHIN, K.NOBE, J. Electrochem. Soc. 118, (1971), 545.

[8] O. Rahim, A. Ben Chenna, T. Zaiz, K. Chaouch, T. Lanez, J.Fund. Appl. Sci., Vol 3, N 2, (2011), 85-98

[9] T. Zaiz, T. Lanez, J.Fund. Appl. Sci., Vol 4, N 2, (2012)38-47

[10] S. Chihi, N. Gherraf, B. Alabed, S. Hameurlain, J.Fund. Appl. Sci., Vol 1, N 2, (2009)31-40

[11].Yaunyuan Feng, Shenhao Chen, Wenjuan Guo, Yuexing Zhang, Guangzeng Liu. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 602 (2007) 115-122.

[12]. O. Benali, L. Larabi. S. M. Mekelleche, y. Harek . *J. Mater Sci* (2006) 41:7064-7073.

[13]. A. A. El-wady, B. A. Abd-El-Nabey, S. G. Aziz, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2149-2154.

[14]. M.S. Morad, A. A. O. Sarhan. *Corrosion Science* 50 (2008) 744-753.

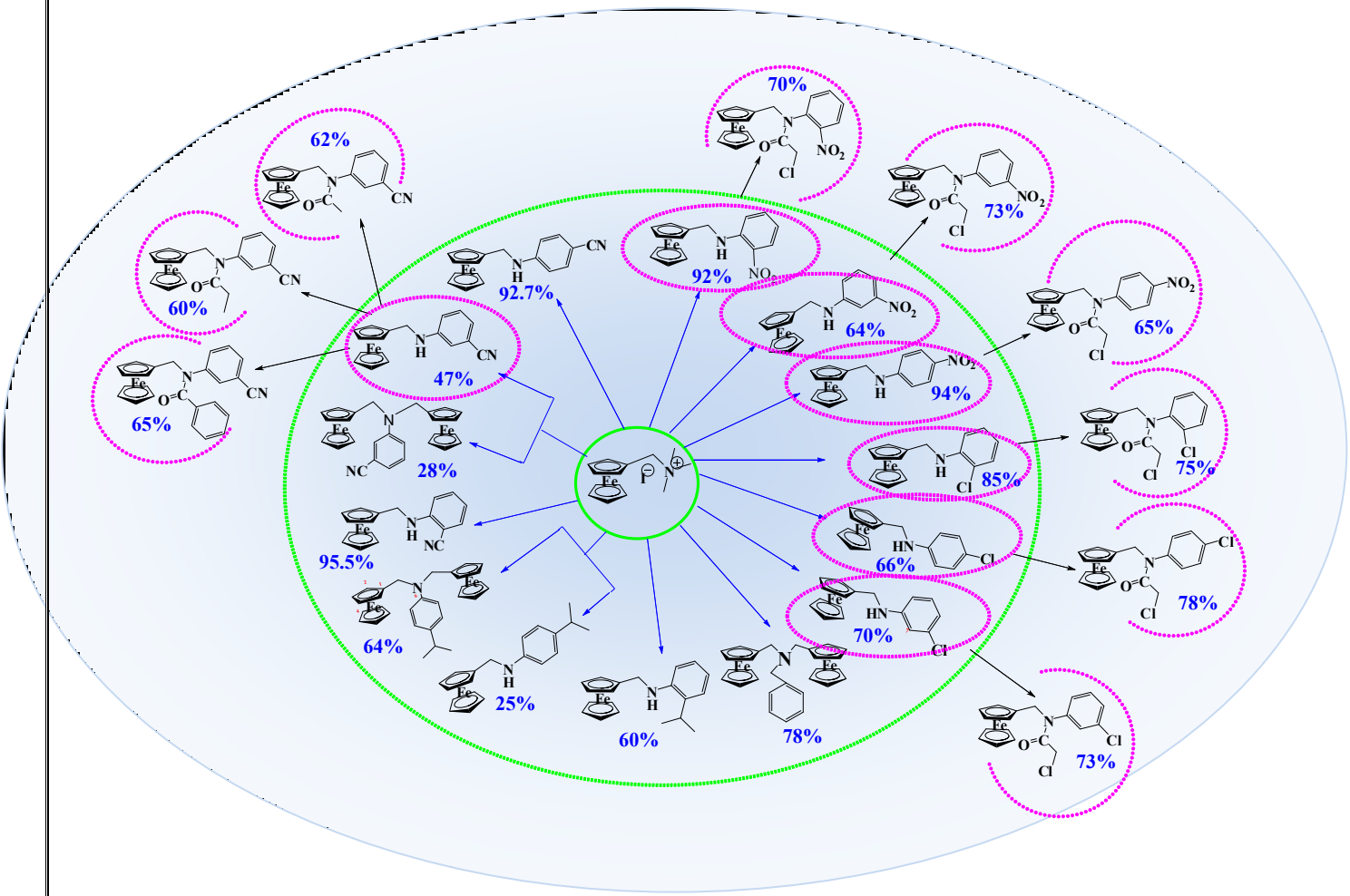
الخلاصة العامة وآفاق الدراسة

الخلاصة و آفاق الدراسة:

تم انجاز هذا العمل بنجاح حيث تمكننا من التصنيع والدراسة الإلكتروكيميائية والبنيوية لبعض مستبدلات N- فيروسينيل ميثيل الأنيلين وتطبيقها في تثبيط التآكل المائي. انجزت الدراسة على مرحلتين :

خصصت المرحلة الأولى لتصنيع خمس عائلات أمينية فيروسينية لمستبدلات النيتريل و النيترو و والكلورو و بالإيزوبروبيل وأخيرا N,N- ثنائي فيروسينيل م يثيل بنزيل أمين ، باستعمال الفيروسان كمركب انطلاق لتصنيع ملح يوديد فيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم الذي يمثل النواة الأم لتحضير المركبات في وسط مائي وبما أن الناتج صلب استعملنا في التنقية الأولية عملية الترشيح الأسهل والأكثر أمانا والأقل تكلفة وكان الناتج أمينات أروماتية فيروسينية ثنائية وأخرى ثلاثية مما نقل العمل إلي مجال الكيمياء الخضراء ، ومعالجة الأمينات الثانوية الفيروسينية لثلاث عائلات بمستبدلات النيتريل و النيترو و والكلورو في تفاعل أسيلة لتصنيع الأميدات الفيروسينية .

كما تم إثبات الصيغة البنيوية للمركبات المصنعة بالطرق الطيفية و حددت الوظائف اعتمادا على أهم عصابات الامتصاص للأشعة تحت الحمراء، وتم التأكد من المحيط الكيميائي ل لبنية بالرنين النووي المغناطيسي للبروتون و الكربون و مقارنته بطيف DEPT . ودرست البنية بدقة أكثر لأحد النواتج (فيروسينيل ميثيل 2- نيتروانيلين) بتسليط حزمة من الأشعة السينية على بلورة أحادية له، و بتحليل طيفه تمكنا من إيجاد الصيغة المجملة والفراغية وكذا م عاملات التوجيه والوسائط البلورية له، بالإضافة إلى تحديد طول الروابط والزوايا بين ذراته.



من خلال تحليلنا للنتائج ومقارنتها فيما بينها لاحظنا مدى تأثير هذه المجموعات المستبدلة ومواقعها في المركب على جزيء الفيروسان، وذلك بحدوث إنزياح لبعض الإمتصاصات واختفاء أخرى عند الانتقال من مركب لآخر لذلك خصصت المرحلة الثانية للدراسة الإلكتروكيميائية للتدقيق في هذا التأثير.

أنجزت هذه الدراسة للمركبات المصنعة بطريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقي في وسط عضوي الأسيتونيتريل و رباعي بيوتيل أمونيوم رباعي فليورو بورات وذلك باستعمال إلكترودي عمل (البلاتين و الكربون الزجاجي).

بينت دراسة السلوك الإلكتروكيميائي أن أكسدة المركبات المصنعة تتبع نظام نرنست و أن جميعها مستقرة وسريعة وعكوسة ومحددة بانتقال شحني يعود لظاهرة الانتشار وثبت ذلك بالمنحنيات الخطية للتيار الأنودي بدلالة سرعات المسح، وكذا قيم كمون نصف الموجة $E_{1/2}$ المستقل عن سرعة المسح للمركبات المدروسة واحد (فيروسينيل ميثيل ثنائي ميثيل أمين)، يعود ذلك إلى التأثير الالكتروني الساحب للمجموعات المستبدلة كما أن جميعها أحدثت انزياحا لقيم الكمون في الاتجاه الأكثر إيجابية أي الأكثر صعوبة بالنسبة لكمون جزيء الفيروسان باستثناء مركب ثنائي ميثيل أمين فيروسان

كما درسنا كمون الأكسدة الإرجاعية وعلاقته بالتأثير الملاحظ على الإزاحة الكيميائية للبنتادينيل غير المستبدل للرنين النووي المغناطيسي للبروتون و الكربون حيث.

كما تم استخدام ستة مركبات أنيلين فيروس نية مستبدلة النيترو والنيتريل كمثبطات للتآكل المائي للفولاذ الكربوني X70 باستخدام و دراسة تقنية الممانعة ومنحنيات الاستقطاب تم اختبار القدرة التثبيطية لهذه المركبات في محلول HCl وH_2SO_4 حيث أعطت قدرة تثبيطية واعدة كما تم إعطاء الآلية السطحية للتثبيط وذلك بعد حساب قيم الطاقة الحرة ΔG .[81, 82]

على ضوء هذه الدراسة والبنية الجامعة بين خصائص الفيروسان و خصائص الأمينات والأميدات الأروماتية و توفر فاعلية عالية فان لهذه المركبات آفاق واعدة لاستخداماتها وتطبيقاتها في العديد من المجالات.

[81] O. Rahim., A. Ben Chenna. , T.Zaiz., K.Chaouch., T.Lanez. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique de trois inhibiteurs ferrocéniques de corrosion de l'acier carboné XC70 destinés à l'industrie pétrolière. Rev. sci. fond. app, (2011), vol. 3 N°. 2, 85-98

[2] O. Rahim., K.Chaouch., T.Lanez. Pouvoir inhibiteur de la corrosion aqueuse par quelques amines ferrocéniques *Annales des Sciences et Technologie.vol.5,* N°1, Mai 2013.

المحور الثالث

الدراسة التجريبية

1. الشروط العامة للعمل:

- المتفاعلات والمذيبات:

جُلبت المتفاعلات المستخدمة في هذا العمل من المؤسسات الخاصة بذلك وهي: Aldrich, Acros, Alfa, Prolabo, Strem، وقد استعملت المركبات بدون معالجة أولية.

أنجزت معظم التفاعلات بمذيبات تجارية، وعند ضرورة نزع آثار الماء تمت تنقيتها بالتقطير وحفظها على مجففات tamis moléculaires 4A.

- تجفيف المذيبات:
- الطلوين وثنائي ايثيل ايثر بواسطة الصوديوم والبنزوفينون.
- ثنائي كلور الميثان والكلوروفورم بواسطة خامس أوكسيد الفوسفور.
- الأمينات (ثلاثي ميثيل أمنين، بيريدين) بواسطة ماءات البوتاسيوم.
- مناخ التفاعل:

تمت كل التفاعلات الحساسة للهواء أو الماء في تركيب تجريبي بزجاجيات مجففة في درجة 80 م° ومناخ خامل واستدعت كل عمليات تصنيع المركبات الفيروسينية أن تنجز تحت مناخ آزوتي.

- الأجهزة و تقنيات التحليل :
- كروموتوغرافيا:

تمت متابعة التفاعلات بالكروموتوغرافيا على الطبقة الرقيقة حيث تحقق على صفيحة من الألمنيوم مغطاة بطبقة رقيقة من هلام السيليس Merck 60 F254 بسمك 0.2 ملم أو أكسيد الألمنيوم، يكشف عن تطور وتقدم البقع بكاشف (محلول KMnO4، I_2، UV).

أجريت كروموتوغرافيا العمود بواسطة هلام السيليس (Merck 230-400 mesh) و تجفيف المذيبات للطور العضوي بـ $MgSO_4$ والتبخير بجهاز طرد بخاري يحمل علامة Janke et kankel RV 05- ST.

- نقطة الانصهار: نقاط الانصهار المتحصل عليها بواسطة جهاز الانصهار ذو العلامة Gallenkamp مع العلم أن القيم المحصل عليها غير مصححة.

- **طيف الأشعة تحت الحمراء IR :**

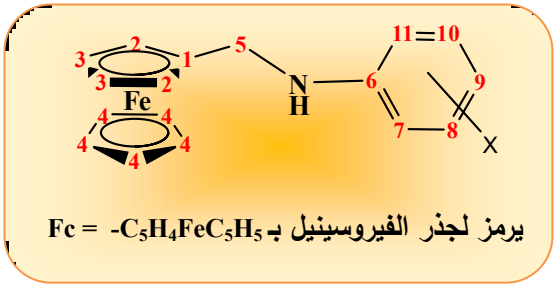
سجلت الأطياف ما تحت الحمراء بجهاز تحويل Fourier (FTIR 830 marque SHIMADZU) وتم تحليل المركبات الصلبة على شكل شريحة مع الـKBr، في حين حللت الزيوت على شكل فيلم. الأعداد الموجية مقدرة بـ cm^{-1}.

- **طيف الرنين النووي المغناطيسي RMN:**

حققت أطياف الـ ^{1}H RMN و ^{13}C على جهاز Bruker AM 300. وتعطى الإزاحات الكيميائية بالجزء من المليون (ppm.δ). اعتمدنا كمرجع داخلي المذيب $CDCl_3$ الذي تميز طيفه بالقيمة 7.26 ppm بالنسبة لـ ^{1}H و 77.16 ppm بالنسبة لـ ^{13}C أما المذيب CD_3OD فإن طيفه يتميز ب 3.31 ppm بالنسبة لـ ^{1}H و 49.0ppm بالنسبة لـ ^{13}C . استعملنا لتفسير الأطياف المختصرات التالية:

(d) doublet, (dd) doublet de doublet, (t) triplet, (q) quadruplet, (dt) doublet de (s) singulet, (brs) singulet élargit, triplet, (m) multiplet, (dd) doublet de doublet de triplet.

يرمز لثوابت التزاوج بـ J ويعبر عنها بالهرتز (Hz) . نستعمل عند تحليل الطيف الترقيم الموالي :



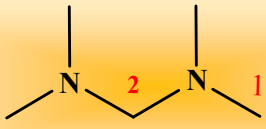
يرمز لجذر الفيروسينيل بـ $-C_5H_4FeC_5H_5$- = Fc

2. الطرائق التجريبية للتصنيع:

1. 2 تصنيع الملح اليودي لفيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل أمونيوم

يتطلب تصنيع هذا الملح الخطوات التالية:

ا). تصنيع ميثيلين ثنائي – ثنائي ميثيل أمين



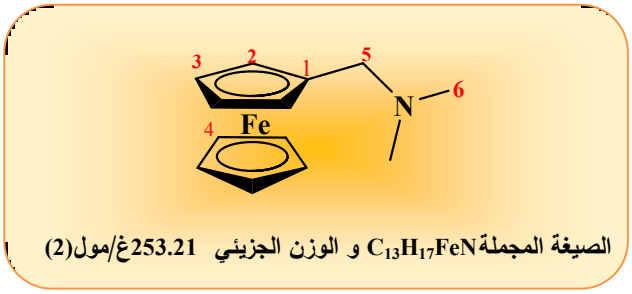
الصيغة المجملة $C_5H_{14}N_2$ و الوزن الجزيئي 102.18غ/مول

نضع في إيرلينة سعتها 500 مل مبردة في درجة حرارة 15°C محلولا مائيا من الفورمألدهيد 37% (60.7 غ، 0.75 مول)، نضيف إليه محلولا مائيا من ثنائي ميثيل أمين 40% (165 غ، 1.5 مول) قطرة قطرة تحت رج مغناطيسي مع الحفاظ على درجة الحرارة نفسها، عند نهاية الإضافة والرج المغناطيسي لمدة 60 دقيقة، نضيف ببطء كمية من KOH إلى خليط التفاعل حتى الحصول

على طبقتين. نفصل الطبقة العضوية العليا ونجففها بهيدروكسيد البوتاسيوم لمدة 24 ساعة.وفي الأخير نقوم بترشيح المحلول وتنقيته بواسطة عملية التقطير، حيث نحصل على 61.85 غ من ميثيلين – ثنائي – ثنائي ميثيل أمين و بمردود 81% على شكل سائل شفاف درجة غليانه 83-84م°. طيف الرنين النووي المغناطيسي

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25: δ =2.20(s, 12H, C_1), 2.65(s, 2H, C_2).
RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77: δ =42.66(4C, C_1), 83(1C, C_2).

ب). تصنيع N- ثنائي ميثيلأمينو ميثيل فيروسان(فيروسينيل N, N- ثنائي ميثيل ميثيل أمين)

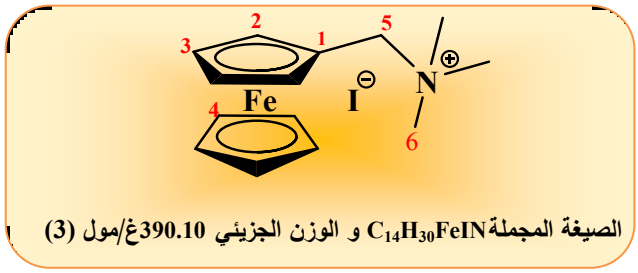


الصيغة المجملة $C_{13}H_{17}FeN$ و الوزن الجزيئي 253.21غ/مول(2)

نضع في دورق ثلاثي العنق سعته 1 ل مزود بمكثف ارتدادي ومحرك مغناطيسي وبوجود تيار آزوتي مستمر، (46.4 غ، 0.25 مول) من الفيروسان، (43.2 غ، 0.422 مول) من ميثيلين ثنائي – ثنائي ميثيل أمين، (43.2 غ، 0.45 مول) من حمض أورثو فوسفوريك و 400 مل من حمض الخل. نسخن المزيج في حمام مائي مع تحريك مغناطيسي قوي وتحت تدفق آزوتي لمدة 5 ساعات. نحصل على محلول بني داكن ، يبرد إلى درجة الحرارة العادية ويخفف بـ 550 مل ماء مقطر. يستخلص الفيروسان المتبقى بـ 3 × 325 مل إيثر، تبرد الطبقة المائية المحصل عليها في حوض جليدي و تتحول بسرعة إلى قاعدة بعد إضافة أقراص من KOH. تظهر الطبقة الزيتية السوداء أمين فيروسينيك ثلاثي على سطح المحلول القاعدي، هذه الطبقة تحلل مرة أخرى بإضافة كمية أخرى من الماء. يستخلص المزيج المحصل عليه بـ 3 ×500 مل إيثر. يغسل المحلول العضوي المحصل عليه بالماء ثم يجفف بواسطة كبريتات الصوديوم. بعد تبخير الإيثير نحصل على سائل لزج من N- ثنائي ميثيل أمينو ميثيل فيروسان ذي لون أحمر داكن وكتلة مقدارها 54.70 غ فيكون المردود عندها 90% .

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25: δ =2.14(s, 6H, C_6), 3.24(s, 2H, C_5), 4.07(s, 5H, C_4) et (s, 4H, C_2 et C_3).
RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77: δ = 44.76(2C, C_6), 59.14(C, C_5), 67.97(2C, C_2 ou C_3), 86.49(C, C_4), 70.04(C, C_3 ou C_2), 83.15(C, C_1).

ج). تصنيع الملح اليودي لفيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل أمونيوم



الصيغة المجملة $C_{14}H_{30}FeIN$ و الوزن الجزيئي 390.10غ/مول (3)

نحل (54.7 غ، 0.225 مول) من N- ثنائي ميثيل أمينو ميثيل فيروسان في 60 مل من الميثانول ويسخن في حمام مائي لمدة 5 دقائق. نضيف إليه 54 مل (123 غ، 0.87 مول) من يوديد الميثيل قطرة قطرة (التفاعل ناشر للحرارة لذا قد تسبب الإضافة السريعة الغليان المفاجئ). يسكب المزيج في بيشر سعته 1ل، عند إضافة 800 مل إيثير يتصلب الناتج ،يرشح و يغسل الإيثير ثم يجفف عند درجة حرارة 25°م.الراسب الأصفر المتحصل عليه هو الملح اليودي لفيروسينيل ميثيل ثلاثي ميثيل أمونيوم كتلته مقدارها (81.43 غ، 0.211 مول) بمردود 94% ، درجة حرارة الغليان 218 °م.

IR (KCl, disk): υ =1238.2 ; 1473.5 ; 2399.3 ; 3012.6 et á 3618.2 cm^{-1}.

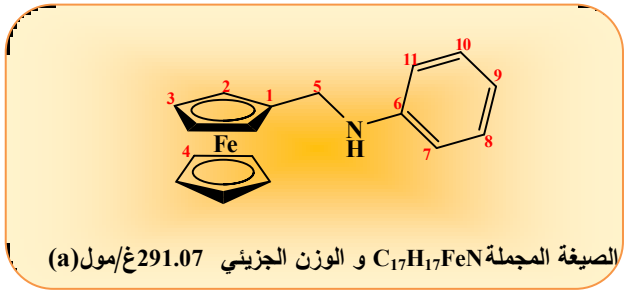
RMN ^1H (300 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25; δ = 3.26(s, 9H, C_6), 4.26(s, 5H, C_4), 4.29(s, 2H, C_2 ou C_3), 4.56(s, 2H, C_3 ou C_2), 4.87(s, 2H, C_5).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 52.68 (9C, C_6), 67.16(2C, C_5), 69.63(5C, C_4), 70.71(2C, C_3 ou C_2), 72.29(2C, C_2 ou C_3).

2.2. الطريقة العامة لتصنيع الأمينات الفيرسينية غير المستبدلة والمستبدلة بـ NO_2, CN, Cl, $CH(CH_3)_2$

استعملنا في تصنيع هذه الأمينات نفس التجهيز ونفس الكميات من الملح الفيروسيني والماء . ففي دورق ثلاثي العنق ذو حجم 500 مل مزود بمكثف ارتدادي موصول بنافخة مملوءة بغاز الازوت وفوق حمام زيتي على صفيحة تسخين ورج مغناطيسي ، نضع (6غ، 15,48 ملي مول) ملح يود(فيروسينيل ميثيل) ثلاثي ميثيل أمونيوم في 120ملل ماء مقطر.

1.2.2 تصنيع (فيروسينيل ميثيل) انيلين

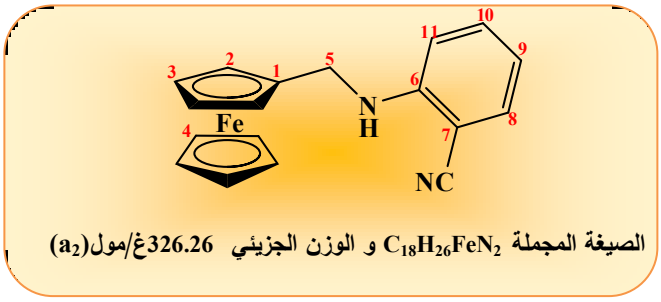


الصيغة المجملة $C_{17}H_{17}FeN$ و الوزن الجزيئي 291.07غ/مول(a)

نضع (4غ ،0.01 مول) ملح يود(فيروسينيل ميثيل) ثلاثي ميثيل أمونيوم في 30 ملل ماء مقطر نضيف (2.7غ ،0.03 مول) من الانيلين ثم نرج الخليط مدة 2 ساعات تحت حرارة 100 م°، بعدها يترك ليبرد يتكون راسب له صفرة التبن، نقوم بترشيحه ثم بلورته ثم اعادة بلورته بالاستون (1:2) كحول ، لنحصل على بلورات صغيرة صفراء ذهبية بمردود (2.87غ، 95%) ذات درجة انصهار85م°.

IR(KBr, disc) : υ = 3405.1; 3090,7; 2840.3; 2208,3;1602,7; 1100,2; 999,9 cm^{-1}.

2.2.2 تصنيع 2-(فيرو سينيل ميثيل أمين) بنزو نيتريل



الصيغة المجملة $C_{18}H_{26}FeN_2$ و الوزن الجزيئي 326.26غ/مول(a_2)

نضيف (1,83غ ،15,48 ملي مول) منأمينو 2- بنزونيتريل ثم نرج الخليط مدة 7 ساعات تحت حرارة 110-115 م°، بعدها يترك ليبرد يتكون راسب له صفرة الذرى، نقوم بترشيحه ثم بلورته ثم اعادة بلورته بمزيج (1:2) كحول ايثيلي 95% - ماء مقطر، لنحصل على صفائح صفراء ذهبية بمردود (4,68غ،95.5%) ذات درجة انصهار128م°.

IR(KBr, disc) : υ = 3386,8; (3091,7-3078,2); 2937,4; 2208,3; (1604,7-1517,9); 1315,4; 1103,2; 999,1; (815,8-808,1); 754cm^{-1}.

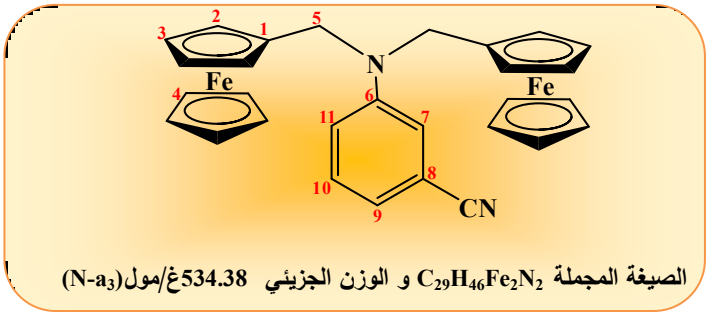
RMN ^1H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25; δ =4,00(d, J=4.72Hz, 2H, C_2 ou C_3); 4,19(t, J=1.70(1.89)Hz, 2H, C_3 ou C_2); 4,25(s, 2H, C_5); 4,26(s, 5H, C_4); 4.98(brs,1H, NH);6.69- 6,73(dd, J=2.08(0.75), 17.19Hz, 1H, C_9); 6,69(s, 1H, C_{11}); 7,38-7.43(dd, J=1.5, 14.92Hz, 1H, C_{10}); 7,41(d, J=1.70Hz, 1H, C_8).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77 ; δ =42,63(1C, C_5) ; 67,99(2C, C_3 ou C_2) ; 68,46(2C, C_2 ou C_3) ; 69,06(5C, C_4) ; 85,60(1C, C_1) ; 95,97(1C, C_7) ; 111,03(1C, C_{11}) ; 116,92(1C, C_9) ; 118,42(1C, CN) ; 133,09(1C, C_8) ; 134,73(1C, C_{10}) ; 150,38(1C, C_6).

DEPT (75 MHz) ; δ = -42,68(1C, C_5) ; 68,04(2, C_3) ; 68,52(2, C_2) ; 69,11(5, C_4) ; 111,09(1C, C_{11}) ; 116,98(1C, C_9) ; 133,15(1C, C_8) ; 134,78(1C, C_{10}).

3.2.2. تصنيع3-(فيروسينيل ميثيل أمينو) بنزونيتريل و3-(ثنائي|فيروسينيل ميثيل |أمينو) بنزونيتريل

نضيف (1,83غ 15,48 ملي مول) منأمينو 3- بنزونيتريل و نرج الخليط مدة 6 سا و 30 دقيقة تحت حرارة 90-95م°. ان متابعة ومراقبة التفاعل بالصفائح الرقيقة (الطلوين وهلام السيليس) يظهر تكون مركبين بفرقي مسير (R_{f1}=0.56 ;R_{F2}=0.4) لذا بعد توقيف التفاعل وتبريد المزيج قمنا بالاستخلاص سائل- سائل بالطلوين وتجفيف الطور العضوي ب $MgSO_4$، ثم تبخيره للحصول على خام بني برتقالي .



الصيغة المجملة $C_{29}H_{46}Fe_2N_2$ و الوزن الجزيئي 534.38غ/مول(N-a3)

لفصل المركبين استخدمنا كروماتوغرافيا العمود هلام السيليس وطور متحرك (70/30) هكسان/طلوين،تم تنقية المركب الأول R_{f1}: (3-(ثنائي[فيروسينيل ميثيل]أمينو) بنزونيتريل) بإعادة البلورة بالاستون حيث تحصلنا على بلورات ذات لون برتقالي يقطيني، وبمردود 28% ودرجة انصهار 171م°.

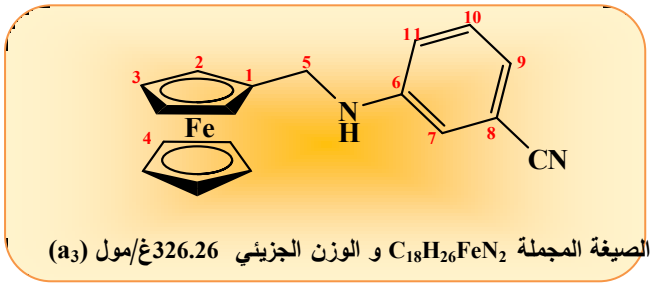
IR(KBr, disc) : υ = 3091,7; (2962,5-2835,2); 2223,8; 1602,0; 1496,7; (1458,1-1431,1); 1321,1; 1105,1; 1014,5; 999,1; 831,3; 777,3; 680,8 cm^{-1}.

RMN ^1H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25; δ = 4,13(d, J=1.70Hz, 4H, C_2 ou C_3); 4,16(s,14H,10 C_4, 4C_3 ou C_2); 4,26(s, 4H, C_5); 6,93 (d, J=7.36Hz, 1H, C_{11}); 6.97-7,00(dd, J=2.2;6,8.5Hz, 1H, C_{10} ou C_9); 7,02(s, 1H, C_7); 7.22(d, J=7.93Hz, 1H, C_9 ouC_{10}).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 49,11(2C, C_5) ; 68,37(4C, C_3 ou C_2) ; 69,12(10C, C_4) ; 69,33(4C, C_2 ou C_3) ; 84,23(2C, C_1) ; 113,13(1C, C_8) ; 116,09(1C, C_7) ; 117,53(1C, C_{11}) ; 120,08(1C, C_9) ; 120,22(1C, CN) ; 130,09(1C, C_{10}) ; 149,11(1C, C_6) ;

DEPT (75 MHz) ; δ = -49,13(4C, C_5) ; 68,40(4C, C_3 ou C_2) ; 69,15(10C, C_4) ; 69,36(4C, C_2 ou C_3) ; 116,11(1C, C_7) ; 117,55(1C, C_{11}) ; 120,11(1C, C_9) ; 130,12(1C, C_{10}).

المركب الثاني R_{f2}: (3-(فيروسينيل ميثيل أمينو) بنزونيتريل) أحمر قرميدي ، درجة انصهاره 126م° بمردود47%.



الصيغة المجملة $C_{18}H_{26}FeN_2$ و الوزن الجزيئي 326.26غ/مول (a3)

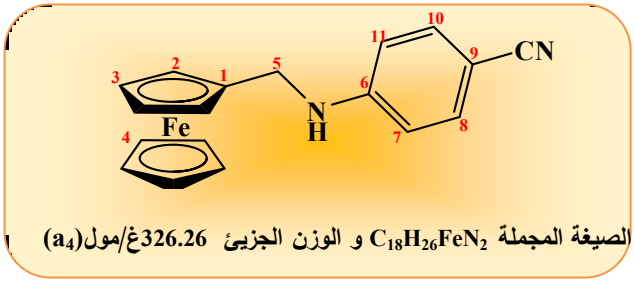
IR(KBr, disc) : υ = 3411,8; (3103,3-3084,0-3074,3); (2916,2-2873,7); 2223,8; (1598,9-1423,4-1307,6); 1108,2; 1001,0; 813,9; 773,4; 678,9 cm^{-1}.

RMN ^1H(300MHZ,$CDCl_3$) $CDCl_3$ 7.25; δ = 3.96(t, J=1.70(1.89)Hz, 2H,C_2ou C_3); 3.96(s, 1H, NH); 4.05(t,J=1.70Hz, 2H, C_3ou C_2); 4.05(s, 5H, C_4); 4.61(s, 2H, C_5); 7.20(d, J=7.74Hz, 1H, C_{11}); 7.27(s, 1H, C_7); 7.44(t, J=7.74(7.93)Hz,1H, C_{10}); 7.23(d, 1H, C_9).

RMN^{13}C(75.47MHZ,$CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 43.35(1C, C_5); 68.47(1C, C_3 et C_2); 68.90(5C, C_4); 85.52(1C, C_1); 113.21(1C, C_8); 115.09(1C, C_{11}); 117.5(1C, C_7); 119.83(1C, CN); 121.01(1C, C_9); 130.22(1C, C_{10}); 148.56(1C, C_6).

DEPT(75.47MHZ) ; δ = - 43.48(1C, C_5); 68,60(1C, C_3ou C_2); 68,61(1C, C_2ou C_3); 69.03(5C, C_4); 115.21(1C, C_{11}); 117.63(1C, C_7); 121.14(1C, C_9); 130.35(1C, C_{10}).

4.2.2. تصنيع 4-(فيرو سينيل ميثيل أمينو) بنزو نيتريل



الصيغة المجملة $C_{18}H_{26}FeN_2$ و الوزن الجزيئ 326.26غ/مول(a_4)

نضيف (1,83غ ،15,48 ملي مول) منأمينو4- بنزونيتريل، نرج الخليط مدة 7 ساعات تحت حرارة 110-115 م°، بعدها يترك ليبرد ،يتكون راسب ذي لون اصفر تبني ،نقوم بترشيحه ثم بلورته ثم إعادة بلورته بمزيج (1:1:1) كحول ايثيلي 95 % - ماء مقطر- اسيتون لنحصل على بلورات صفراء ذهبية بمردود (4,54غ ،92.7%) ذات درجة انصهار 132م° .

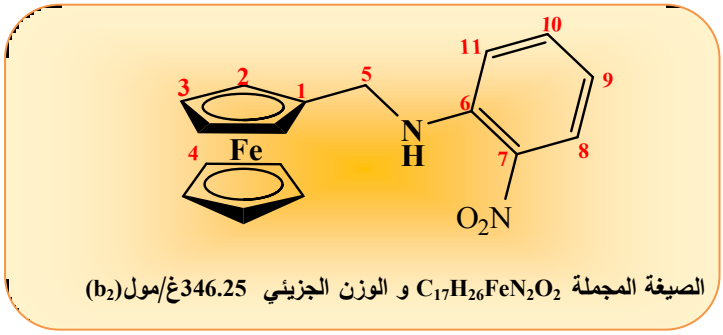
IR(KBr, disc) : υ = 3384,8 ; 3082,0 ; (2916,2-2848,7) ; 2208,3 ; (1602,7-1529,4) ; 1409,9 ; 1321,1 ; 1166,9 ; 1103,2 ; 999,1 ; 819,7 ; 810,0 cm^{-1}.

RMN ^1H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25 ; δ = 4,00(d, J=5.09Hz, 2H, C_5) ; 4,17(t, J=1.70Hz, 2H, C_2 ou C_3) ; 4,19(s, 5H, C_4) ; 4,23(t, J=1.70Hz, 2H, C_3 ou C_2) ; 4,44(brS, 1H, NH) ; 6,60(d, J=8.69Hz, 2H, C_8 et C_{10}) ; 7,4(d, J=8.88Hz, 2H, C_7 et C_{11}).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77 ; δ = 43,02(1C, C_5) ; 68,55(2C, C_3 ou C_2) ; 68,62(2C, C_2 ou C_3) ; 85,23(1C, C_1) ; 99,12(1C, C_9) ; 112,52(2C, C_7 et C_{11}) ; 120,84(1C, CN) ; 134,12(1C, C_8 et C_1) ; 151,33(1C, C_6).

DEPT (75 MHz) : δ = -43,07(1C, C_5) ; 68,60(2C, C_3 ou C_2) ; 68,66(2C, C_2 ou C_3) ; 112,56(2C, C_7 et C_{11}) ; 134,17(2C, C_8 et C_{10})

5.2.2 تصنيعN- (فيروسينيل ميثيل) 2- نيتروأنيلين



الصيغة المجملة $C_{17}H_{26}FeN_2O_2$ و الوزن الجزيئي 346.25غ/مول(b_2)

نضيف (2.14غ .15.50 ملي مول) من 2- نيتروأنيلين و يرج الخليط مدة 7 سا تحت حرارة 110-115 م°، بعدها يترك ليبرد حيث يتكون راسب احمر، نقوم بترشيحه ثم بلورته ثم اعادة بلورته بكحول ايثيلي 95% لنحصل على بلورات مكعبة ذات لون احمر قرمزي بمردود (4,85غ ،92%) ودرجة انصهار 110م° وفرق مسير علي الصفائح الرقيقة R_f=0.6 هلام السيليس و CH_2Cl_2 .

IR (KBr, disc) : υ = 3382,9; (3097,5-3082,0); 2974,8; (1614,3-1571,9-1506,3); 1413,7; (1328,9-1274,9-1247,2); 1145,6; 1108,2; 1031,8; 1001,0; 810,0; 740,6 cm^{-1}.

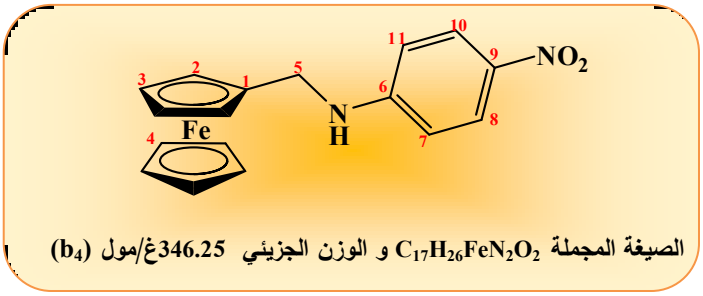
RMN ^{1}H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25 ; δ = 4,14(d, J=4.72Hz, 2H, C_5); 4,20(t, J=1.89Hz, 2H, C_2 ou C_3); 4,26(s, 5H, C_4); 4,27(brt, 2H, C_3 ou C_2); 6,90(d, 1H, C_{11}); 6,67(m, 1H, C_9); 6,90(d, J=8.49Hz, 1H, C_{11}); 7,46(m, 1H, C_{10}); 8,22(d,J=8.50Hz, 1H, C_8); 8,86(brs, 1H, NH).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 42,72(1C, C_5) ; 67,71(2C, C_3ou C_2) ; 68,50(2C, C_2 ou C_3) ; 69,20(5C, C_4) ; 84,92(1C, C_1) ; 114.28 (1C, C_{11}) ; 115,74(1C, C_9) ; 127.31(1C, C_8) ; 132.24(1C, C_7-NO_2) ; 136,72(1C, C_{10}) ; 145,30(1C, C_6).

DEPT (75 MHz) ; δ = -42,21(1, C_5) ; 67,21(2C, C_3) ; 67,99(5C, C_4) ; 68,69(2C, C_2) ; 113,77(1C, C_{11}) ; 115,24(1C, C_9) ; 126,79(1C, C_8) ; 136,22(1C, C_{10}).

DEPT (75 MHz) ; δ = 67,75(2C, C_3 ou C_2) ; 68.55(2C, C_2 ou C_3) ; 69.24(5C, C_4) ; 114,32(1C, C_{11}) ; 115,79(1C, C_9) ; 127,34(1C, C_8) ; 136,78(1C, C_{10}).

6.2.2 تصنيع N-(فيروسينيل ميثيل) 4- نيترو انيلين



الصيغة المجملة $C_{17}H_{26}FeN_2O_2$ و الوزن الجزيئي 346.25غ/مول (b_4)

نتبع نفس الطريقة التجريبية لتصنيع المركب N-(فيروسينيل ميثيل) 4- نيتروأنيلين ،حيث نستعمل4- نيتروأنيلين لنحصل علي بلورات ذات لون برتقالي يقطيني بعد إعادة البلورة بالكحول الإثيلي 95% بمردود (94% , 4.926غ) و درجة انصهار115م° وفرق مسير R_f=0.6 بمذيب ثنائي كلور الميثان علي هلام السيليس .

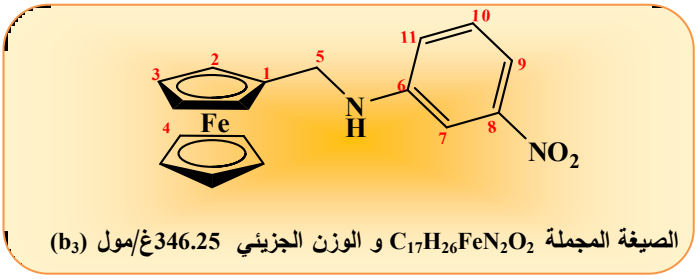
IR(KBr, disc) : υ = 3408,0; 3078,2; (2896,9-2862,2); (1600,8-1519,8); 1456,2; 1423,4; 1296,1; 1112,9; 999,1; 835,1; 815,8 cm^{-1}.

5.13Hz, 2H, C_5); 4,19(t, J=1.83Hz, 2H, C_2ou C_3); 4,20(s, =RMN ^{1}H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25; δ = 4,04(d, j 5H, C_4); 4,24(t, J=1.83Hz, 2H, C_3ou C_2);4.68(s, 1H, NH) ; 6.58 (d, J = 9.15Hz,2H, C_7 et C_{11}); 6.58-6.54 (dt, J =1.83(3.29), 9.15Hz,2H, C_7 et C_{11}); 8.13(d, J = 9.14Hz, 1H, C_8 et C_{10}), 8.08-8.13(dt, J=3.30(1.83),9.14Hz, 2H, C_8 et C_{10}).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 42,26(1C, C_5); 68,22(2C, C_3); 68.38(2C, C_2); 68,63(5C, C_4); 84.41(1C, C_1); 111,00(2C, C_7 ou C_{11}); 126.47(2C, C_8 ou C_{10}); 152.79(2C, C_9 ou C_6).

DEPT (75 MHz) ; δ = - 42,89(1C, C_5); 68,26(2C, C_3); 68,41(5C, C_4); 68.67(5C, C_4); 111.03(2C, C_7 ou C_{11}); 126.50(2C, C_8 ou C_{10}).

7.2.2 تصنيع N-(فيروسينيل ميثيل) 3- نيتروانيلين



الصيغة المجملة $C_{17}H_{26}FeN_2O_2$ و الوزن الجزيئي 346.25غ/مول (b_3)

نضيف (1,83غ 15,48 ملي مول) من أمينو 3- بنزونيتريل و يرج الخليط مدة 6 سا و30 دقيقة تحت حرارة 90-95 م°، يظهر من متابعة التفاعل بالصفائح الرقيقة (ثنائي كلور الميثان وهلام السيليس)، تكون مركبين بفرقي مسير.(R_{f1}=0.19 و71 (R_{f2}=0. لذا بعد توقيف التفاعل وتبريد المزيج نقوم بالاستخلاص سائل- سائل بالطلوين. ان الغسل الجيد للطور العضوي ادي الي نزع المركب الأقل ذي R_{f1}=0.19 وتجفيف الطور العضوي ب $MgSO_4$ ثم تبخيره للحصول على خام بني دكن .تمت تنقية المركب ذي R_{f2} بإعادة البلورة بالكحول الاثيلي95% تحصلنا على بلورات حمراء قرميدية بمردود 64%، ذات درجة انصهار118 م°

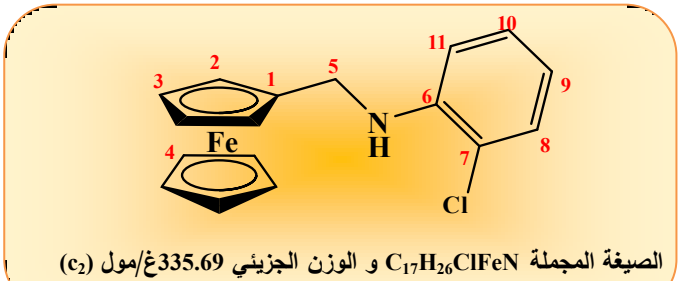
IR(KBr, disc) : υ = 3388,7; 3072,4; (2895,0-2860,2); (1616,2-1523,7); 1419,5; 1326,9; 1105,1; 991,3; 813,9; 734,8 cm^{-1}.

RMN ^1H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25 ; δ = 4,03(d, J=5.13Hz, 2H, C_5); 4,16(s, 1H, NH); 4,18(d, J=2.19Hz,2H, C_3ou C_2); 4,20(s, 5H, C_4); 4,24(t, J=1.83Hz,2H, C_2 ou C_3); 6,86-6.90(ddd, J=1.10, 2.57, 8.57Hz, 1H, C_{Ph}); 7.28(t, J=8.05Hz,1H, C_{Ph}); 7.44(t, J=2.20Hz, 1H, C_{Ph}); 7.54(ddd, J=1.09, 2.19, 8.05Hz,1H, C_{Ph}).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 43,20(1C, C_5); 68,15(4C, C_2 ou C_3) ; 68,65(5C, C_4); 85,04(1C, C_1); 106,10(1C, C_7); 111.92 (1C, C_{11}); 118.73(1C, C_9); 129.68(1C, C_{10}); 148,73(C, C_8) ; 149,41(C, C_6).

DEPT (75 MHz); δ = -43,26(1C, C_5); 68,21(4C, C_2 ou C_3) ; 68,62(5C, C_4); 106,16(1C, C_7); 111.97 (1C, C_{11}); 118.79(1C, C_9); 129.74(1C, C_{10}.

8.2.2 تصنيع 2- كلورو N - (فيروسينيل ميثيل)أنيلين



الصيغة المجملة $C_{17}H_{26}ClFeN$ و الوزن الجزيئي 335.69غ/مول (c_2)

نضيف (2.14غ .15.50 ملي مول) من 2- كلور الأنيلين و يرج الخليط مدة 6 سا تحت حرارة 95-100م°، يترك ليبرد فيتكون راسب اصفر تبني. نقوم بترشيحه ثم بلورته ثم إعادة بلورته بمزيج (1.5/2.5/5) كحول إثيلي 95% وأسيتون وماء فنحصل على بلورات ذات لون ذهبي مخضر و مردود (4,32غ، 85 %) و درجة انصهار78م°.

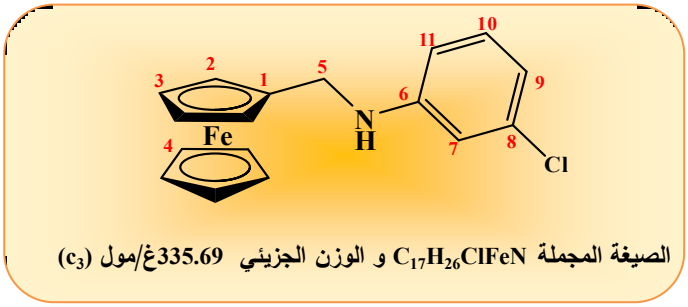
IR(KBr, disc) : υ = 3413.8 ;3390.6 ; 3084 ;2927.7 ;2833.2 ; 1598.9 ; 1500.5 ; 1463.9 ;1321.1 ;1103.2 ; 1029.9 ; 1001 ; 819 ; 744 cm^{-1} .

RMN ^1H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25; δ = 3.96(d, J=4.72Hz, 2H, C_5); 4.19(brs, 2H, C_2ou C_3); 4.25(s, 5H, C_4); 4.28(s, 2H, C_3 ou C_2); 4.73(brs, 1H, NH); 6.67(t, J=7.36(7.75)Hz, 1H, C_9); 6.74(d, J=7.93Hz, 1H, C_{11}); 7.18(t, J=7.56Hz, 1H,C_{10}); 7.32(d, J=7.93Hz, 1H, C_8).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 42.95(1C, C_5); 68.10(2C, C_3 ou C_2); 68.27(2C, C_2 ou C_3); 68.96(5C, C_4); 86.70(1C, C_1); 111.65(1C, C_{11}); 117.58(1C, C_9); 119.37(1C, C_7-Cl); 128.30(1C, C_{10}); 129.53(1C, C_8); 144.42(1C, C_6)

DEPT (75 MHz) ; δ = -42.99(1C, C_5); 68.12(2C, C_3 ou C_2); 68.31(2C, C_2 ou C_3); 68.99(5C, C_4); 111.68(1C, C_{11}); 117.62 (1C, C_9); 128.32(1C, C_{10}); 129.57(1C, C_8).

9.2.2 تصنيع 3- كلورو N-(فيروسينيل ميثيل)أنيلين



الصيغة المجملة $C_{17}H_{26}ClFeN$ و الوزن الجزيئي 335.69غ/مول (c_3)

نضيف (4.28غ .31 ملي مول) من 3- كلور الأنيلين و يرج الخليط مدة 6 سا تحت حرارة 100-95 م°، ثم يترك ليبرد حيث يتكون راسب اصفر تبني. نقوم بترشيحه ثم بلورته ثم اعادة بلورته بمزيج (0.5/3/5) كحول ايثيلي 95% وماء وأسيتون لنحصل على بلورات ذهبية اللون و مردود (3,58غ، 70 %) ذات درجة انصهار 88 م° .

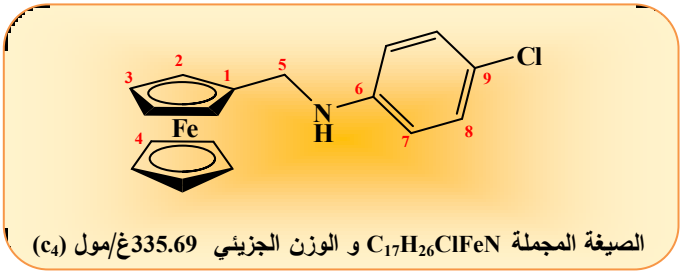
IR(KBr, disc) : υ =3411.8 ; 3012.6 ; 2950.9 ;2736.8 ; 2457.1, 1473.5 ;1458.1 ; 1253.6 ; 1130.2 ; 979.8 ; 871.8 _

RMN ^1H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25 ; δ =3.98(d, J=4.54Hz, 2H, C_5); 4.19(t, J=1.70(1.89)Hz, 2H, C_2 ou C_3); 4.25(s, 5H, C_4); 4.29(t, J=1.89Hz, 2H, C_3 ou C_2); 4.73(s, 1H, NH); 6.68-6.67(dt, J=1.32(1.51), 7.55Hz, 1H,C_{11}) J=1.14,8.12 (8.31)Hz, 1H, C_7); 7.20(dt, J=1.33,8.12Hz, 1H, C_9);7.32- 6.74(dd, 7.33(dd,J=1.51,(1.32),7.74(7.93)Hz,1H,C_{10}) .

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 42.94(1C, C_5); 68.09 (2C, C_3 ou C_2); 68.26(2C,C_2 ou C_3); 68.95(5C, C_4); 86.69(1C, C_1); 111.64(1C, C_{11}); 117.58(1C, C_7); 119.35(1C, C_8-Cl); 128.29(1C, C_{10}); 129.53(1C, C_9); 144.41(1C, C_6).

DEPT (75 MHz) ; δ = -42.99(1C, C_5); 68.15(2C, C_3 ou C_2); 68.32(2C, C_2 ou C_3); 68.01(5C, C_4); 111.70(1C, C_{11}); 117.63 (1C, C_7); 128.35(1C, C_{10}); 129.58(1C, C_9).

10.2.2 تصنيع 4- كلورو N- (فيروسينيل ميثيل)أنيلين

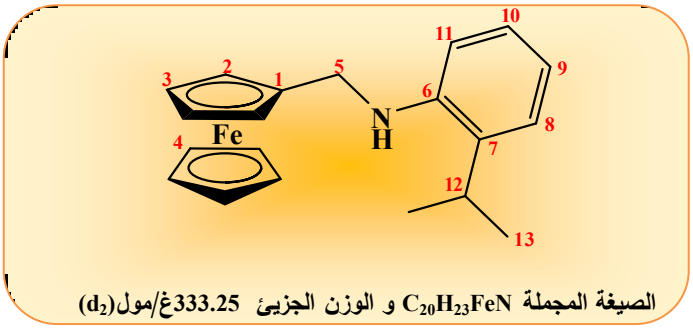


الصيغة المجملة $C_{17}H_{26}ClFeN$ و الوزن الجزيئي 335.69غ/مول (c_4)

نضيف (4.28غ .31 ملي مول) من 4- كلور الانيلين و يرج الخليط مدة 6 سا تحت حرارة 95-100 م°، بعدها يترك ليبرد فيتكون راسب اصفر تبني نقوم بترشيحه . إن متابعة التفاعل بالصفائح الرقيقة (الطلوين وهلام السيليس) يظهر تكون مركبين بفرقي مسير (R_{f2}=0.76, R_{f1}= 0. 9) استخدمنا لفصل المركبين كروماتوغرافيا الصفائح الرقيقة التحضيرية (هلام السيليس وطور متحرك طلوين) . تم تنقية المركب الأول R_{f1} : بإعادة البلورة بالأسيتون حيث تحصلنا على بلورات ذات لون برتقالي جنبري، و درجة انصهار 110م° بكمية قليلة 0.326 غ,ومردود 4% .أما المركب الثاني فتمت بلورته ثم إعادة بلورته بمزيج (1/1) طلوين وكلورفورم لنحصل على بلورات إبرية ذهبية اللون بمردود (3,35غ، 66 %) و درجة انصهار 104م°.

815.8 cm^{-1}. IR(KBr, disc):υ=3419.6 ;3085.9 ;2900.7;2854.5 ;1595 ;1498.6 ;1400.2 ;1309.2 ;1101.3 ;1033.8 ;997.1 ;
RMN ^{1}H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25 ; δ = 3.94(s, 2H, C_5); 4.143(s, 1H, NH); 4.17(t, J=1.70 ou 1.87Hz, 2H, C_2 ou C_3); 4.20(s, 5H, C_4); 4.25(t, J=1.70 ou 1.51Hz, 2H, C_3); 6.60(d, J=8.87Hz, 2H, C_{11}et C_7); 7.18(d, J=8.68Hz, 2H, C_{10} et C_8).
RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 43.80(1C, C_5); 68.32(2C, C_3 ou C_2); 68.45(2C,C_2 ou C_3); 68.85(5C, C_4); 86.30(1C, C_1); 114.19(2C, C_{11} et C_7); 122.23(1C, C_9-Cl); 129.39(2C, C_8 et C_{10}); 147.11(1C, C_6).
DEPT (75 MHz); δ = - 42.94(1C, C_5); 68.46(2C, C_3 ou C_2); 68.60(2C, C_2 ou C_3); 68.85(5C, C_4); 114.33(2C, C_{11} et C_7); 129.53 (2C, C_8 et C_{10}).

11.2.2 تصنيع N- (فيروسينيل ميثيل) 2- إيزوبروبيل أنيلين



الصيغة المجملة $C_{20}H_{23}FeN$ و الوزن الجزيئ 333.25غ/مول(d_2)

نضيف (1غ .7.75 ملي مول) من 2- إيزوبروبيل أنيلين إلي (3غ .7.75ملي مول) من ملح يود (فيروسينيل ميثيل) ثلاثي ميثيل أمونيوم في 80 ملل ماء مقطر. و يرج الخليط مدة 6 سا تحت حرارة 95-100 م°، بعدها يترك ليبرد حيث فيتكون مزيج طيني.يتبين من متابعة التفاعل بالصفائح الرقيقة (الطلوين وأوكسيد المنيوم) تكون مركب ،ولفصله استخدمنا كروماتوغرافيا

العمود (إيثرالبترول والكلوروفورم 20/80 هلام السيليس).تم تنقية المركب الأول R_{f1} : بإعادة البلورة الميثانول حيث تحصلنا على بلورات بلون الجمبري و بمردود (1.557غ، 60 %) ودرجة انصهار104م°.

IR(KBr, disc): υ = 3435; 3084 ; 2956.7 ; 2866 ; 1602.7 ; 1502.4 ;1448.4 ; 1105.1 ;1001.0 ;817.8 cm^{-1} .

RMN ^{1}H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25; δ = 1.37(d, J=6.80Hz, 6H, C_{13}); 2.98(m, 1H,C_{12} -CH); 4.02(s, 2H, C_5); 4.08(s, 1H, NH); 4.22(t, J=1.76 ou 1.51Hz, 2H, C_3 ou C_2); 4.25(s,5H, C_4); 4.33(t, J=1.52Hz, 2H, C_2 et C_3); 6.82(t, J=7.37Hz, 1H, C_9); 6.76(d, J=7.97Hz, 1H, C_{11}); 7.22(m,2H,C_8 et C_{10}).

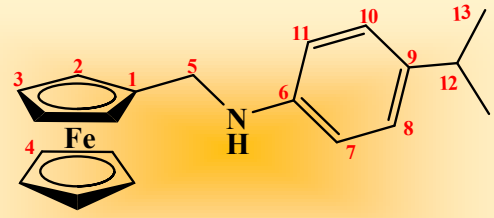
RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 22.81(2C, C_{13}); 27.69(1C, C_{12}); 43.60(1C,C_5); 68.19(2C, C_3 ou C_2); 86.23(2C, C_2 ou C_3); 68.83(5C, C_4); 87.08(1C, C_1); 110.83(1C, C_{11})117.74(1C, C_9);125.29(1C,C_8) ;127.20(1C, C_{10}),132.35 (1C ,C_7) 145.24(1C, C_6);

DEPT (75 MHz) ; δ = 22.90(2C, C_{13}); 27.69(1C, C_{12}); - 43.60(1C, C_5); 68.28(2C, C_3 ou C_2); 68.32(2C, C_2 ou C_3); 68.93(5C, C_4); 110.92(1C, C_{11}); 117.84 (1C, C9) ;125.39(1C,C_8) : 127.29(1C , C_{10}).

12.2.2 تصنيعN- (فيروسينيل ميثيل) 4- إيزوبروبيل أنيلين وN- ثنائي (فيروسينيل ميثيل) 4- إيزوبروبيل انيلين

نضيف (1 غ .7.75 ملي مول) من 4- ازوبروبيلأنيلين إلى (3غ .7.75 ملي مول) من ملح يود(فيروسينيل ميثيل) ثلاثي ميثيل أمونيوم في 80 ملل ماء مقطر. و يرج الخليط مدة 6 سا تحت حرارة 100-95 م°، بعدها يترك ليبرد حيث يتكون مزيج طيني.

تبين متابعة التفاعل بالصفائح الرقيقة (الطلوين وأوكسيد الألمنيوم) تكون مركبين بفرقي مسير استخدمنا كروماتوغرافيا العمود (إيثر البترول والكلوروفورم 5/95 هلام السيليس).تم فصل المركب الاول R_{f1} بمردود 25% ودرجة انصهار124م° .



الصيغة المجملة $C_{20}H_{23}FeN$ و الوزن الجزيئ 333.25غ/مول (d_4)

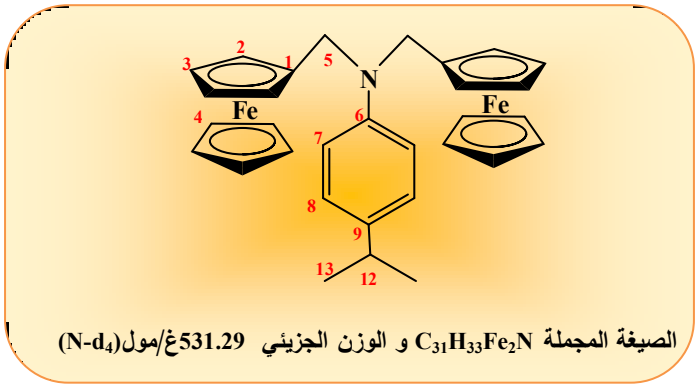
IR(KBr, disc): υ =3093.6; 2954.9; 2923.9; 2856.4; 1616.2; 1517.9; 1458.1; 1105.1; 1001cm^{-1}

RMN ^{1}H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25; δ = 1.13-1.16(d, J=6.80Hz, 6H, C_{13}); 2.74(m, 1H,C_{12} -CH); 3.86(s, 1H, NH); 4.00-4.16 (4H, C_2 et C_3 ; 2H, C_5); 4.10(s, 5H, C_4); 6.56-6.72(AB, J=7.37, 7.37Hz 2H, C_9 et C_{11}); 6.98(d, J=7.97Hz, 2H, C_8 et C_{10}).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 24.22(2C, C_{13}); 33.14(1C, C_{12}); 43.62(1C,C_5); 67.59-68.02(2C, C_3 ou C_2); 68.56- 69.22 (2C, C_3 ou C_2); 68.43(5C, C_4); 68.65(1C, C_5); 86.68(1C, C_1); 112.86(2C, C_{11} et C_7) 127.08(2C, C_{10} et C_8), 138.02 (1C ,C_9), 146.35(1C, C_6).

DEPT (75 MHz) ; δ = 24.30(2C, C_{13}); 33.03(1C, C_{12}); - 43.70(1C, C_5); 67.66-67.85(2C, C_3 ou C_2); 68.10-69.29(2C, C_2 ou C_3); 68.51- 68.63(5C, C_4); 112.93.92(1C, C_{11} et C7); 127.16(1C , C_{10}).

اما المركب الثانيR_{f2}: تمت تنقيته بإعادة البلورة بالأستون حيث تحصلنا على بلورات حمراء بمردود (1.687غ، 65 %) ودرجة انصهار146.6م°.



الصيغة المجملة $C_{31}H_{33}Fe_2N$ و الوزن الجزيئي 531.29غ/مول(N-d_4)

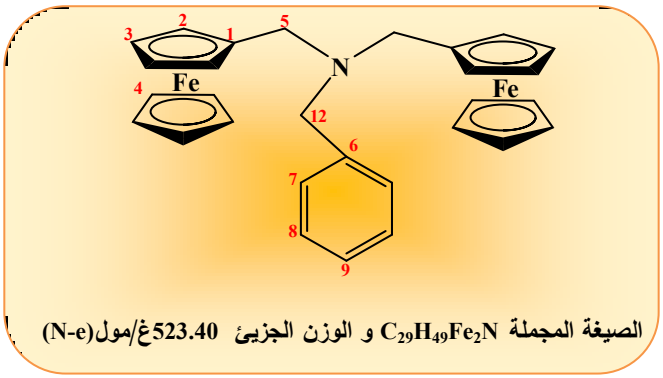
IR(KBr, disc): υ= 2966.7; 2923.9; 2854.5;1733.9; 1620.1; 1515.9; 1458.1; 1263.3 ; 804.3 cm^{-1}.

RMN ^{1}H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25; δ =1.19-1.21(d, J=6.80Hz,6H, C_{13});2.80(m,1H,CH); 4.08(t, J=1.89Hz, 4H, C_2 ou C_3); 4.12(s, 10H, C_4); 4.16(t, J=1.70Hz, 4H, C_3 ou C_2); 4.18(s,4H, C_5); 6.78(d, J=8.69Hz, 2H, C_7 et C_{11}) ; 7.08(d, J=7.06Hz, 2H, C_{10} et C_8) ;

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 24.63(6C, C_{13}); 33.41(1C, C_{12}-CH); 49.26(2C, C_5); 68.03(4C, C_3 ou C_2); 69(10C,C_4); 69.66(4C, C_2 ou C_3); 85.52(2C, C_1); 114.21(2C, C_{11} et C_7); 127.23(2C, C_8etC_{10}); 137.66(1C, C_9-$CH(CH_3)_2$) ; 147.75(1C, C_6);

DEPT (75 MHz); δ =24.61(6C, C_{13}); 33.39(1C, C_{12}-$CH(CH_3)_2$); -49.24(2C, C_5); 68.01(4C, C_3 ou C_2); 69.00(10C, C_4); 69.64(4C, C_2 ou C_3); 114.19(2C, C_{11} et C_7); 127.21 (2C, C_8 et C_{10}) .

13.2.2 تصنيع N- بنزيل 1- فيروسينيل N- (فيروسينيل ميثيل) ميثان أمين



الصيغة المجملة $C_{29}H_{49}Fe_2N$ و الوزن الجزيئ 523.40غ/مول(N-e)

نضيف (1.7غ .15.50 ملي مول) من بنزيل أمين و يرج الخليط مدة 6 سا تحت حرارة 100 م°، بعدها يترك ليبرد حيث يتكون راسب بطاطي. نقوم بترشيحه ثم بلورته ثم إعادة بلورته بمزيج (30/40) ميثانول وماء لنحصل على بلورات ذات لون ذهبي محمر،بمردود (6,12غ، 78 %) و درجة انصهار 88م° .

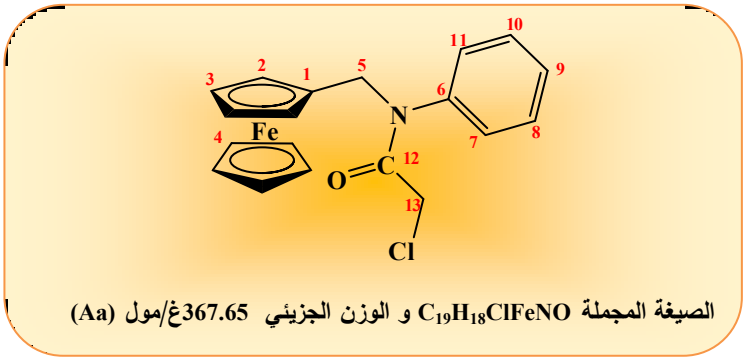
IR(KBr, disc): υ =2935.5 ;2802.4-2705.9 ;2358.8-2343.4 ; 1560.3, 1406, 1105.1 ;1037.6 999.1, 813.9 cm^{-1}. 17(d, j=6.43Hz, 4H, C_2 ou C_3); 4.24(s, 4H, C_5); 4.32,4.4.48(dt, 4.δ = **RMN ^{1}H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 3.31:** J=1.89,43.81Hz, 4H, C_3 ou C_2) ou 4.32(t, J=1.70Hz, 2H, C_3ou C_2); 4.48(t, J=1.70Hz, 2H, C_3 ou C_2);4.90(s, 10H,C_4 et 2H, C_{12}-Ph) ; 7.44(m, 5H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 49.00; δ = 48.55(4C, C_5); 51.43 (2C, C_{12}-ph); 70.08(10C,C_4); 70.75(4C, C_2 ou C_3); 71.58(4C, C_3 ou C_2); 77.26(2C, C_1); 130.24(1C, C_9); 130.55(2C, C_8); 130.90(2C, C_7); 132.70 (1C, C_6).

DEPT (75 MHz) ; δ = - 47.58(4C, C_5); -50.46(2C, C_{12}-ph); 69.11(10C, 2C_4); 69.78(4C, 2C_3 ou C_2); 70.62(4C, C_2 ou C_3); 129.28 (2C, C_9); 129.58(2C, C_8); 129.94(2C, C_7).

3.2 الطريقة العامة لتصنيع الأميدات الفيروسينية المستبدلة بـ NO_2 وCN وCl و غير المستبدلة:

1.3.2 تصنيع 2- كلورو N- (فيروسينيل ميثيل) N- فينيل استاميد:



الصيغة المجملة $C_{19}H_{18}ClFeNO$ و الوزن الجزيئي 367.65غ/مول (Aa)

في دورق ثلاثي العنق ذو حجم 100 مل مزود بمكثف ارتدادي موصول بنافخة مملوءة بغاز الازوت وفوق حمام زيتي على صفيحة تسخين ورج مغناطيسي ، نضع(0.77غ . 3.34 ملي مول) منN- (فيروسينيل ميثيل)أنيلين في10ملل من الطلوين. نضيف (1غ ، 7ملي مول) كلورو أسيتيل كلوريد و (0.55غ ،7 ملي مول) من البيردين. يرج الخليط 45 دقيقة تحت حرارة 80م°، يترك ليبرد ثم نفرغه على كمية من الماء البارد ليرج لمدة 10 د ، ثم يفصل الطور العضوي ويجفف ب $MgSO_4$ ويبخر لنحصل على خام صلب. استخدمنا كروماتوغرافيا الصفائح الرقيقة التحضيرية (الكلوروفورم وهلام السيليس) لفصل المركب ثم تنقيته بإعادة البلورة 95% إيتانول حيث تحصلنا على بلورات ذهبية بمردود (0.72غ ،74%) و درجة انصهار82م°

IR(KBr, disc) : υ =3090.5; 2920.7; 1681; 1665.7; 1105.1; 1001.5; cm^{-1}

RMN ^1H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25; δ = 3.63(s, 2H, C_5); 3.69(s, 4H, C_2 et C_3); 3.99 (s, 5H, C_4); 4.54(s, 2H, C_5); 6.90(s, 2H, C_8 et C_{10}); 7.17(s, 1H,C_9); 7.25 (s, 2H,C_7 et C_{11}).

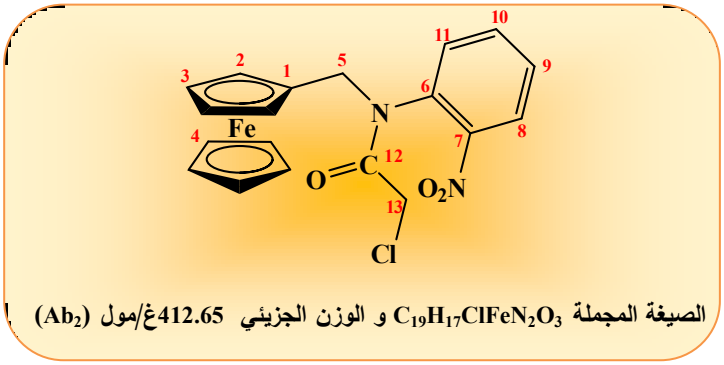
RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 41.99(2C, C_{13}); 49.42(1C, C_5); 68.21(2C, C_2 ou C_3); 68.46(5C, C_4); 69.77 (2C, C_2 ou C_3); 82.07(1C, C_1); 128.39-129.61(5C, Ph); 140.66(1C, C_6); 165.37(1C, CO).

DEPT (75 MHz); δ = -42.10(2C, C_{12}); -49.53(1C, C_5); 68.31(2C, C_3 ou C_2); 68.56(C, C_4);69.87(C, C_3 ou C_2); 128.50-129.72(5C, Ph).

2.3.2 الطريقة العامة لتصنيع الأميدات الفيروسينية المستبدلة بـ NO_2

في دورق ثلاثي العنق ذو حجم 100 مل مزود بمكثف ارتدادي موصول بنافخة مملوءة بغاز الازوت وفوق حمام زيتي على صفيحة تسخين ورج مغناطيسي، نضع (2غ .6 ملي مول) من N- (فيروسينيل ميثيل) 2 و 3 و 4-نيتروأنيلين في 10ملل من الطلوين. نضيف (1.356غ ،12 ملي مول) كلورو أسيتيل كلوريد و (0.948غ ،12 ملي مول) من البيردين . يرج الخليط مدة ساعة واحدة تحت حرارة 80 م°، يترك ليبرد ثم نفرغه على كمية من الماء البارد ليرج لمدة 10 د ، ثم يفصل الطور العضوي ويجفف ب $MgSO_4$ ويبخر لنحصل على خام صلب.

1.2.3.2 تصنيع 2- كلورو N- (فيروسينيل ميثيل) N- (3- نيترو فينيل)أستاميد



الصيغة المجملة $C_{19}H_{17}ClFeN_2O_3$ و الوزن الجزيئي 412.65غ/مول (Ab_2)

فتكون مزيج طيني احمر دموي. استخدمنا كروماتوغرافيا الصفائح الرقيقة التحضيرية (الطلوين و أوكسيد الألمنيوم) لفصل المركب ثم تنقيته بإعادة البلورة بالطلوين حيث تحصلنا على بلورات حمراء بمردود (1.7187غ، 70%) و درجة انصهار 92م°.

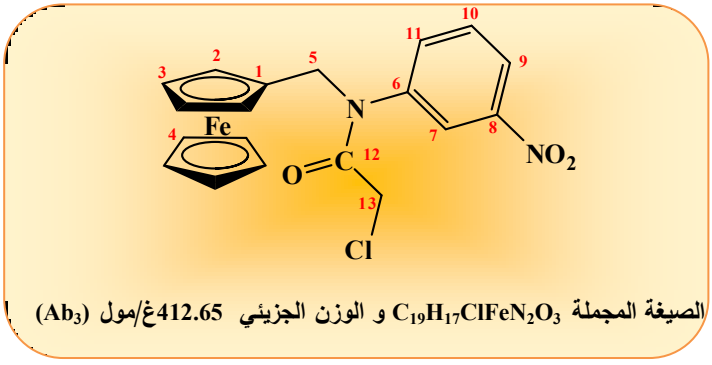
IR(KBr, disc) : υ=3070.5 ; 3045 ; 2954.7 ; 1681 ; 1602.7 ; 1529.4 ; 1400.2 ;1355.9 ; 1242.1 ;1178.4 ;1105.1 ; 827.4 ; 785 ; 705.9 cm^{-1}

RMN ^1H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25; δ = 3.70 -3.80 (AB, J=12.84, 2H, C_5);3.70(d, J=12.84Hz, 1H, C_{13}); 3.80(d, J=12.84Hz, 1H, C_{13}); 3.82-4.05(t, J=1.32Hz, brs,2H, C_3 ou C_2); 4.01(t, J=1.512.46Hz, 2H, C_2 ou C_3); 4.08(s, 5H, C_4); 4.36-4.40(AB, J=14.16Hz, 2H, C_5);4.36(d, J=14.16Hz, 1H, C_5); 4.40(d, J=14.16Hz, 1H, C_5); 7.10-7.13(dd, J=1.51,7.55Hz, 1H, C_{11});7.56(m, 2H,C_9 et C_{10}); 7.29-7.94(dd, J=1.89,7.74Hz, 1H,C_8).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 42.37(1C, C_{13}); 49.53(1C, C_5); 68.98(5C, C_4); 69.26(1C, C_2 ou C_3); 70.19(1C, C_2 ou C_3); 70.35(2C, C_2 ou C_3); 80.91(1C, C_1); 125.88(1C, C_{11}); 130.52(1C, C_9); 133.09(1C, C_8) ; 133.83(1C, C_6); 134.39(1C, C_{10}); 147.61(1C, C_7-NO_2); 165.88(1C, C_{12}(CO)).

DEPT (75 MHz); δ = -42.42(1C, C_{12}); -49.57(1C, C_5); 69.02(5C, C_4); 69.30(C, C_3 ou C_2);70.23(C, C_3 ou C_2);70.39(C, C_3 ou C_2); 125.93(1C, C_{11}); 130.56 (1C, C_9); 133.13 (1C, C_8); 134.44 (1C, C_{10}).

2.2.3.2 تصنيع 3- كلورو N- (فيروسينيل ميثيل) N- (3- نيترو فينيل) أستاميد



الصيغة المجملة $C_{19}H_{17}ClFeN_2O_3$ و الوزن الجزيئي 412.65غ/مول (Ab_3)

استخدمنا كروماتوغرافيا الصفائح الرقيقة التحضيرية (الطلوين وأوكسيد الألمنيوم) لفصل المركب حيث تحصلنا على مادة حمراء بمردود (1.793غ، 73 %)و درجة انصهار 117م°.

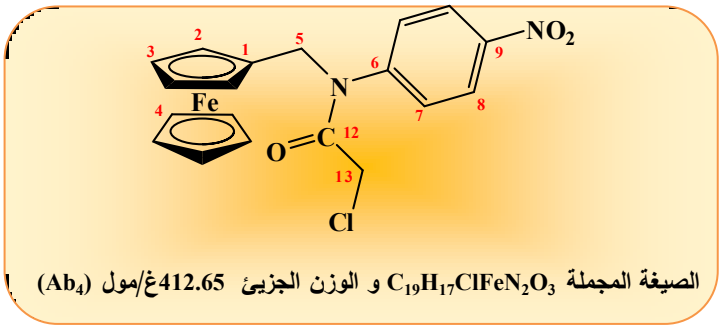
IR(KBr, disc) : υ = 3080.1 ; 2999.1, 2956.7 ; 1672.2 ; 1610 ; 1527.5 ; 1382.9 ; 1407.9 ;1382.9 ;1348.1 ; 1105.1 ; 999.1 ; 821.6 ; 688.5

RMN ^{1}H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25; δ = 3.72(brs, 2H, C_{13}); 3.99(t, J=1.70Hz, 2H, C_2 ou C_3); 4.07(t, J=1.70Hz, 2H, C_3 ou C_2); 4.09(s, 5H, C_4); 4.68(brs, 2H, C_5); 7.35(d, J=7.74Hz, 1H, C_{11}); 7.54(t, J=8.12Hz, 1H, C_{10}); 7.93(brs, 1H, C_7); 7.54(dd, J=1.13, 8.12Hz, 1H, C_9).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 41.96(1C, C_{13}); 49.94(1C, C_5); 68.98(2C, C_3 ou C_2); 69.04(5C, C_4); 69.96(2C,C_2 ou C_3); 81.65(1C, C_1); 123.89(1C, C_9); 124.15(1C, C_7); 130.81(1C, C_{10}); 135.45(1C, C_{11}); 142.08(1C, C_6); 149.07(1C, C_8-NO_2) ; 165.48(1C, C_{12}(CO)).

DEPT (75 MHz); δ = -42.03(1C, C_{13}); -50.03(1C, C_5); 69.05(5C, C_4); 69.12(2C, C_3 ou C_2); 70.04(2C,C_2 ou C_3);123.97(1C, C_9); 124.23(1C, C_7); 130.89(1C, C_{10}); 135.52(1C, C_{11}).

3.2.3.2 تصنيع 4- كلورو-N-(فيروسينيل ميثيل)-N-(3-نيترو فينيل) استا اميد



الصيغة المجملة $C_{19}H_{17}ClFeN_2O_3$ و الوزن الجزيئ 412.65غ/مول (Ab_4)

استخدمنا كروماتوغرافيا الصفائح الرقيقة التحضيرية (الطلوين وأوكسيد الألمنيوم) لفصل المركب حيث تحصلنا على مادة حمراء بمردود (1.596غ، 65 %) و درجة انصهار145م°.

IR(KBr, disc) : υ = 3080.1 ; 2956.7 ; 1672.2 ; 1610.5 ; 1527.5 ; 1407.9 ; 1382.9 ; 1348.1 ; 1242.1 ; 1168.8 ; 1105.1 ; 999.1 ; 821.6 ; 688.5 cm^{-1}

RMN ^{1}H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25 ; δ = 3.77(s, 2H, C_{13}); 4.03(s, 2H, C_2 ou C_3); 4.10(s, 2H, C_3 ou C_2); 4.13(s, 5H, C_4); 4.71(s, 2H, C_5); 7.26(d, J=6.99Hz, 2H, C_{11} et C_7); 8.25(d, J=6.42Hz, 2H, C_{10} et C_8).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 41.95(1C, C_{13}); 50.02(1C, C_5); 69.02(5C, C_4); 69.99(4C, C_3 et C_2); 81.72(1C, C_1); 125.35(2C, C_7 et C_{11}); 129.99(1C, C_9 et C_{11}); 146.79(1C, C_6); 147.72(1C, C_9-NO_2) ; 165.33(1C, C_{12}(CO)).

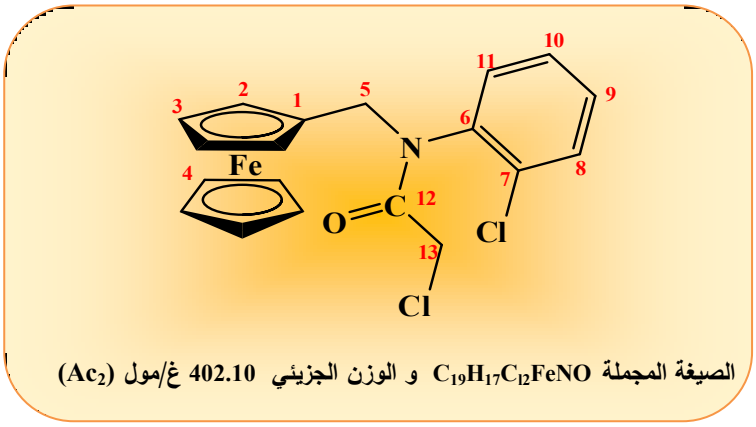
DEPT (75 MHz); δ = -42.02(1C, C_{13}); -50.03(1C, C_5); 69.09(5C, C_4); 70.06(2C,C_2 et C_3);125.41(2C, C_8 et C_{10});130.06(2C, 1C_7 et C_{11}).

3.2.3 الطريقة العامة لتصنيع الأميدات الفيروسينية المستبدلة بـ Cl

في دورق ثلاثي العنق ذو حجم 100 مل مزود بمكثف ارتدادي موصول بنافخة مملوءة بغاز الازوت وفوق حمام زيتي على صفيحة تسخين ورج مغناطيسي ، نضع(3غ .9.2 ملي مول) من 2 و 3 و 4 - كلورو N- (فيروسينيل ميثيل)أنيلين في 30ملل من الطلوين. نضيف (2.08غ، 18 ملي مول) كلورو أسيتيل كلوريد (1.45غ، 18 ملي مول) من البيريدين. يرج الخليط مدة ساعة واحدة تحت حرارة 80 م°، يترك ليبرد ثم نفرغه على كمية من الماء البارد ليرج لمدة 10 د ، ثم يفصل الطور العضوي ويجفف ب $MgSO_4$ ويبخر لنحصل على خام صلب.

1.3.3.2 تصنيع2- كلورو N-(2- كلورو فينيل) N -(فيروسينيل) أستاميد

استخدمنا كروماتوغرافيا الصفائح الرقيقة التحضيرية (الكلوروفورم وأوكسيد الألمنيوم) لفصل المركب حيث تحصلنا على مادة حمراء مصفرة بمردود 75% و درجة انصهار 95.4م°

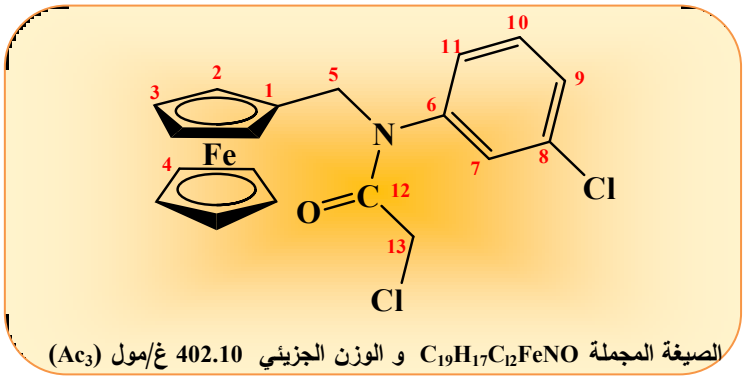


الصيغة المجملة $C_{19}H_{17}C_{l2}FeNO$ و الوزن الجزيئي 402.10 غ/مول (Ac_2)

IR(KBr, disc) : υ =3098; 2982.5; 2950; 1683.1; 1479.3; 1105.1; 1002.9.

2.3.3.2 تصنيع 2- كلورو N-(3- كلورو فينيل) N -(فيروسينيل) أستاميد

استخدمنا كروماتوغرافيا الصفائح الرقيقة التحضيرية (الكلوروفورم وأوكسيد الألمنيوم) لفصل المركب حيث تحصلنا على مادة حمراء مصفرة بمردود 73%



الصيغة المجملة $C_{19}H_{17}C_{l2}FeNO$ و الوزن الجزيئي 402.10 غ/مول (Ac_3)

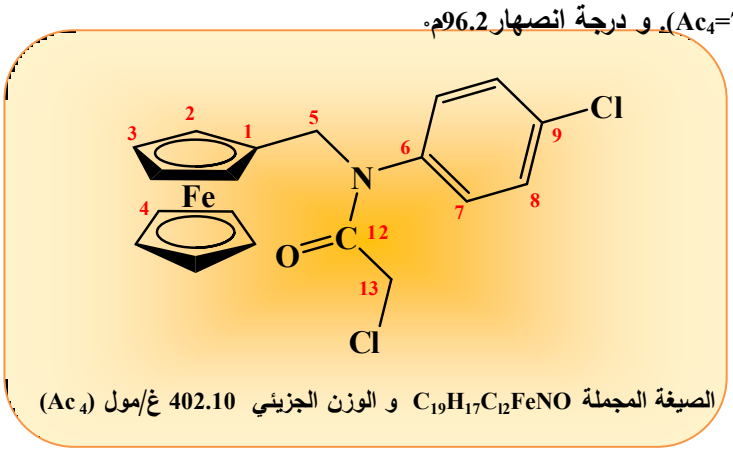
RMN ^{1}H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25 ; δ = 3.67-3.72 (m, 4H, C_5 etC_{12}); 4.08(s, 2H, C_2 ou C_3); 4.10(s, 5H, C_4); 4.25(m, 2H, C_3 ou C_2); 6.92(d, J=6.97Hz, 1H, C_7); 7.20(t, J=6.60(8.43)Hz, 1H, C_{11}); 7.30(t, J=7.06(7.43) Hz, 1H, C_{10}) 7.46- 7.48(dd, J=0.92,7.98(8.43) Hz, 1H, C_9).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 42.08(1C, C_{13}); 48.04(1C, C_5); 67.96(2C, C_3 ou C_2) ;68.50(5C, C_4); 69.93(2C, C_3 et C_2); 81.43(1C, C_1); 127.73(2C, C_{11}); 130.12 (1C, C_9); 130.55 (1C, C_{10}); 131.48(1C, C_6); 133.16(1C, C_6) ; 133.16(1C, C_8-Cl) ; 165.36(1C, C_{12}(CO)).

DEPT (75 MHz); δ = -42.16(1C, C_{13}); -48.12(1C, C_5); 68.04(5C, C_4); 68.57(2C,C_2 ou C_3); 68.81(2C,C_2 ou C_3);127.81(1C, C_{11}); 130.20(1C, C_9); 130.63(1C, C_{10});131.56(1C, C_7).

3.3.3.2 تصنيع 2- كلورو N-(4- كلورو فينيل)N -(فيروسينيل) أستاميد

استخدمنا كروماتوغرافيا الصفائح الرقيقة التحضيرية (الكلوروفورم وأوكسيد الألمنيوم) لفصل المركب حيث تحصلنا على مادة حمراء مصفرة بمردود (Ac_4=78%)، و درجة انصهار96.2م°.



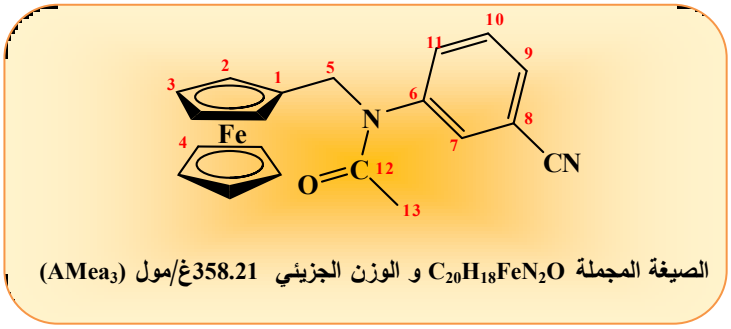
الصيغة المجملة $C_{19}H_{17}C_{l2}FeNO$ و الوزن الجزيئي 402.10 غ/مول (Ac_4)

IR(KBr, disc) : υ =3099; 2925.8; 2869; 1667.1; 1487.3; 1295.9; 1089.7.1; 1018.3.

4.3.2 الطريقة العامة لتصنيع الأميدات الفيروسينية المستبدلة بـ CN

في دورق ثلاثي العنق ذو حجم 100 مل مزود بمكثف ارتدادي موصول بنافخة مملوءة بغاز الازوت وفوق حمام زيتي على صفيحة تسخين ورج مغناطيسي.

1.4.3.2 تصنيع N-(3- سيا نو فنيل) N-(فيروسينيل ميثيل) أستاميد



الصيغة المجملة $C_{20}H_{18}FeN_2O$ و الوزن الجزيئي 358.21غ/مول ($AMea_3$)

نضع (1.58غ .5 ملي مول) من 3- (فيرو سينيل ميثيل أمينو) بنزو نيتريل في 12.5 ملل بلاماء حمض الميثانويك، نرج المزيج مدة 20 د وتحت تسخين 50م°.في النهاية نسكبه علي ماء مقطر ويخلط جيدا في الاخير نضيف محلول من كربونات الصديوم لتحويل الحمض العضوى الي غاز ثاني أوكسيد الكربون وملح إيتانوات الصوديوم. ثم يستخلص ناتج التفاعل بالطلوين يجفف بـ $MgSO_4$ ويبخر لنحصل علي مادة صفراء.تم فصلها بكروماتوغرافيا الصفائح الرقيقة التحضيرية (الكلوروفورم وهلام السيليس) بمردود (1.111غ، 62 %) .

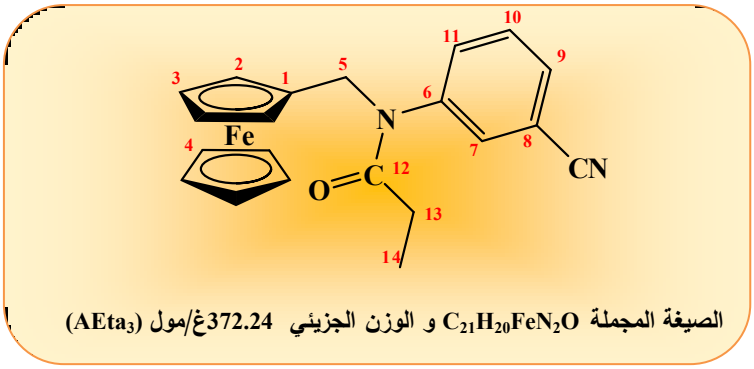
IR(KBr, disc):υ = 3084(Fc) ; 3049.2; 2935.5; 2229.6(CN) ; 1647.1; 1577.7; 1390.6; 1271; 1105.1(Fc) ; 821.5(Fc) cm^{-1} .

RMN ^{1}H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25; δ =1.75(brs, 3H, C_{13}); 3.96(d, J=1.70Hz, 2H, C_2 ou C_3); 4.08(t, J=1.89Hz, 2H, C_3 ou C_2); 4.09(s, 5H, C_4); 4.61(s, 2H, C_5);7.20(d, J=7.74Hz, 1H, C_{11});7.24(s, 1H, C_7);7.44(t, J=7.75Hz, 1H, C_{10});7.58(d, J=7.74 Hz, 1H, C_9).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ =23.16(1C, C_{13}); 48.73(1C, C_5); 68.82(2C, C_3 ou C_2); 69.94(5C, C_4); 69.99(2C,C_2 ou C_3);82.60(1C, C_1);114.01(C, C_8); 118.03(1C, CN); 130.82(1C, C_7); 131.90(1C, C_{10}); 132.54(1C, C_{11}); 133.89(1C, C_9); 143.87(1C, C_6) ; 169.54(1C, C_{12}(CO)).

DEPT (75 MHz); δ = 23.20(1C, C_{13}); -48.78(1C, C_5); 68.88(2C, C_2 ou C_3); 68.97(5C, C_4);70.01(C,C_3 ou C_2); 130.86(C, C_7);131.86(1C, C_{10}); 132.75(1C, C_9); 133.92(1C, C_{11}).

2.4.3.2 تصنيع N-(3- سيا نو فنيل) N-(فيروسينيل ميثيل) بروبيناميد



الصيغة المجملة $C_{21}H_{20}FeN_2O$ و الوزن الجزيئي 372.24غ/مول ($AEta_3$)

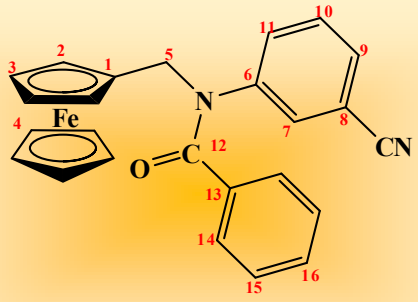
نضع12.5 ملل طلوين ونضيف له (1.58غ .5 ملي مول) من 3- (فيرو سينيل ميثيل أمينو) بنزو نيتريل ،نرج المزيج تحت حرارة 60 م° ثم نسكب قطرة قطرة 2.5 ملل بلاماء حمض الإيتانويك ،نرج المزيج مدة 25 د.في النهاية نسكبه علي ماء مقطر ويخلط جيدا في الاخير نضيف محلول من كربونات الصديوم لتحويل الحمض العضوى الي غاز ثاني أوكسيد الكربون وملح بروبانوات الصوديوم. ثم يستخلص ناتج التفاعل بالطلوين يجفف بـ $MgSO_4$ ويبخر ،لنحصل علي مادة صفراء.تم فصلها بكروماتوغرافيا الصفائح الرقيقة التحضيرية (الكلوروفورم وهلام السيليس) بمردود (1.116غ ،60 %).

RMN ^{1}H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25; δ = 1.61(brs, 2H, C_{13});1.92(brt, 3H, C_{14}); 3.98(t, J=1.89Hz, 2H, C_2 ou C_3); 4.06(t, J=1.70Hz, 2H, C_3 ou C_2); 4.10(s, 5H, C_4); 4.62(s, 2H, C_5); 7.20(d, J=7.74Hz, 1H, C_{11}); 7.27(brs, 1H, C_7); 7.44(t, J=7.93Hz,1H, C_{10}); 7.58(d, J=7.74Hz, 1H, C_9).

(2C, C_3 ou C_2); 40(1C, C_5); 68.30(1C, C_{13}); 48.29.21);$_4$(1C, $C_1$22.73RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = (1C, C_{10}); 47(1C, C_7); 131.39(1C, CN); 130.60.7(C, C_8); 1158.3(1C, C_1);1171(2C,C_2 ou C_3);82.56(5C, C_4); 69.51.86 (1C, C_{12}(CO)).98.186(1C, C_6) ; 44(1C, C_9); 143.46(1C, C_{11}); 133.11132.

01 .); 68.68(2C, C_2 ou C_3); 68.97(5C, C_4);70.$_5$.58(1C, C8); -4$_{13}$); -48.57(1C, C_4DEPT (75 MHz); δ = 23.20(1C, C_1 (C,C_3 ou C_2); 130.86(C, C_7);131 (1C, C_{10}); 132.57(1C, C_9); 133.99(1C, C_{11}).

3.4.3.2 تصنيع N-(3- سيا نو فنيل)N-(فيروسينيل ميثيل) بنزاميد



الصيغة المجملة $C_{21}H_{20}FeN_2O$ و الوزن الجزيئي 372.24غ/مول($APha_3$)

نضع(1.58غ .5 ملي مول) من 3- (فيرو سينيل ميثيل أمينو) بنزو نيتريل في 20 ملل طلوين في درجة حرارة 50 م° ،نضيف (0.4 غ .5 ملي مول) من البيردين، و(1.6غ .5 ملي مول) من كلوريد البنزويل ،نرج المزيج مدة 25 د ثم يغسل جيدا بمحلول حمض كلور الماء 1M ليستخلص ناتج التفاعل بالطلوين، يجفف بـ $MgSO_4$ ويبخر لنحصل علي مادة صفراء ترابية. تم فصلها بكروماتوغرافيا الصفائح الرقيقة التحضيرية (الكلوروفورم وهلام السيليس) بمردود (1.365غ ،65 %).

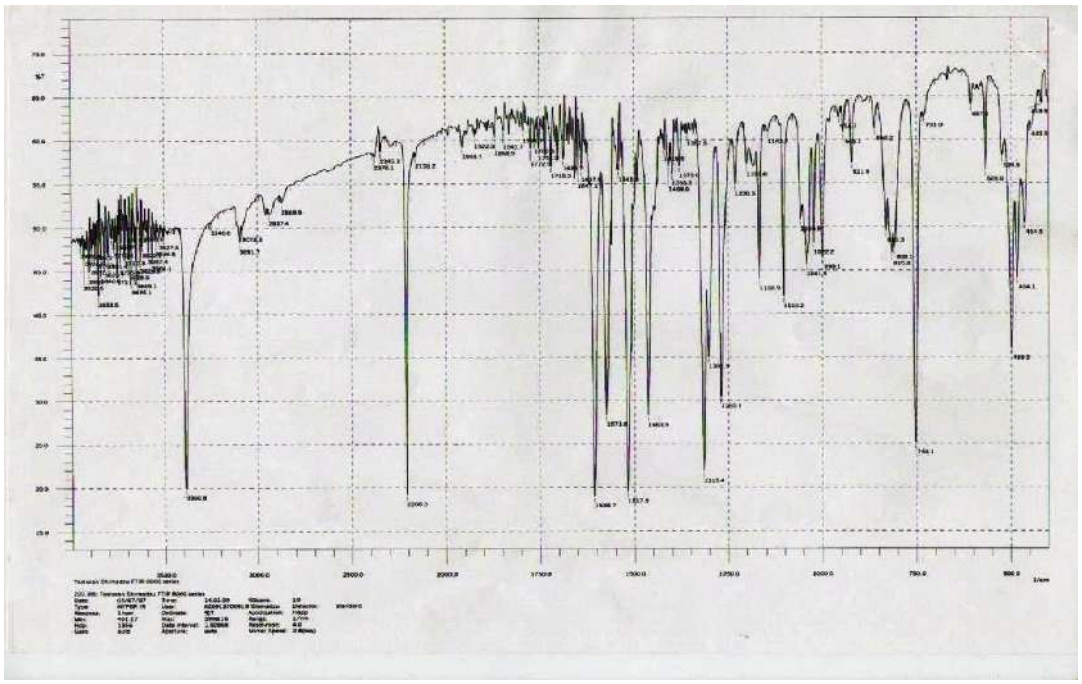
IR(KBr, disc) : υ= 3357.8 ; 3084(Fc) ; 3058.9 ; 2922 ; 2229(CN) ; 1637.5 ; 1596.9 ; 1550.7 ; 1550.7 ; 1411.8(Fc) ; 1377.1 ; 1292.2 ; 1113.2(Fc) : 1026.1(Fc) ; 817.8(Fc) ; 713.6 cm^{-1} .

RMN ^1H (300MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 7,25; δ = 4.08(s, 4H, C_2 et C_3); 4.13(s, 5H, C_4); 4.85(s, 2H, C_5); 7.05-7.07(m, J=1.70Hz, 2H, 1H, C_{10}); 7.15(t, J=1.32Hz, 1H, C_{16}); 7.17(brs, 1H, C_7); 7.20(d, J=1.89Hz, 3H, C_9 et C_{15}); 7.23(t, C_{14}); 7.39(d, J=7.75Hz, 1H, C_{11}).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) $CDCl_3$ 77; δ = 50.15(1C, C_5); 68.83(2C, C_3 ou C_2); 69.04(5C, C_4); 70.04(2C, C_2 ou C_3); 82.70(1C, C_1); 113.42(1C,C_8); 118.20(1C, CN); 128.41(2C, C_{14}); 129.00(2C, C_{15}); 130.21(1C, C_{10}); 130.46(1C, C_{11}); 130.59(1C, C_{16}); 133.38(1C, C_9); 135.45(1C, C_{13}); 144.63(1C, C_6); 170.30(1C, C_{12}(CO)).

DEPT (75 MHz); δ = -50.16(1C, C_5); 68.84(2C, C_3 ou C_2); 69.05(5C, C_4); 70.06(2C, C_2 ou C_3); 128.43(2C, C_{14}); 129.02(2C, C_{15}); 130.23(1C, C_7); 130.47(1C, C_{10}); 130.60(1C, C_{11}); 131.79(1C, C_{16}); 133.39(1C, C_9) .

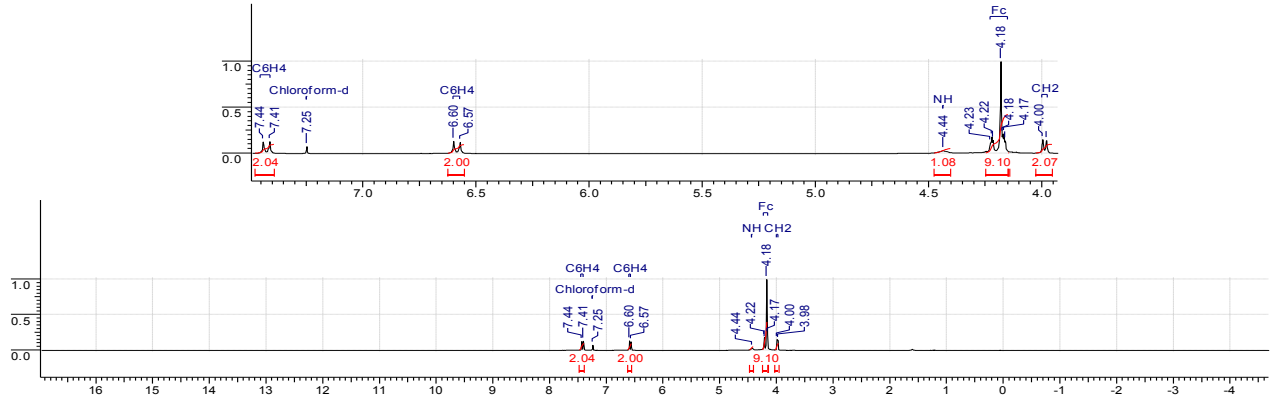
الملحق.1.



4FcCH2NHC6H4CN

28 Dec 2009
Imported from UXNMR.

Acquisition Time (sec) 5.2953	***Comment***	Imported from UXNMR.		***Date***	13/06/2009 20:56:00		
Frequency (MHz) 300.13	***Nucleus***	1H	***Original Points Count*** 32768	***Points Count***	32768	***Sweep Width (Hz)***	6188.12
Temperature (grad C) 0.000							



No.	(ppm)	Height
1	3.98	0.142
2	4.00	0.153
3	4.16	0.136
4	4.17	0.219
5	4.18	0.212
6	4.18	1.000
7	4.22	0.147
8	4.22	0.183

No.	(ppm)	Height
9	4.23	0.115
10	4.44	0.032
11	6.57	0.123
12	6.60	0.134
13	7.25	0.075
14	7.41	0.132
15	7.44	0.126

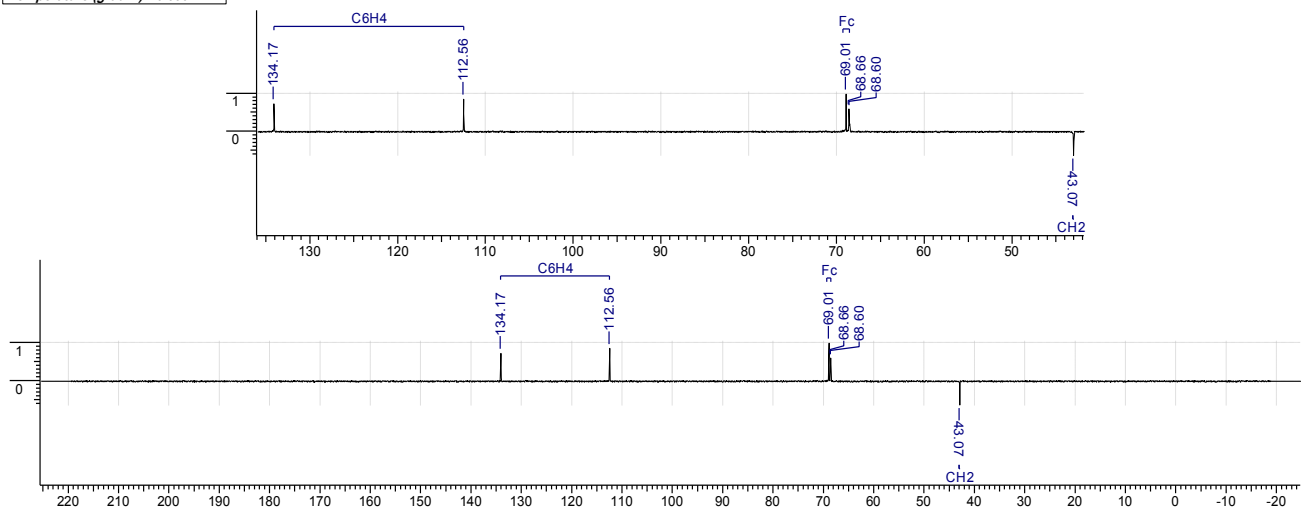
No.	Annotation	(ppm)
1	CH2	[3.97 .. 4.00]
2	Fc	[4.15 .. 4.23]
3	NH	4.44
4	C6H4	[6.57 .. 6.60]
5	Chloroform-d	7.25
6	C6H4	[7.41 .. 7.45]

C:\DOCUME~1\ZAATOUT\BUREAU\EXP\DAZ1\1\PDATA\1\1R

4FcCH2NHC6H4CN

28 Dec 2009
Imported from UXNMR.

Acquisition Time (sec) 1.8219	***Comment***	Imported from UXNMR.		***Date***	13/06/2009 21:34:00		
Frequency (MHz) 75.47	***Nucleus***	13C	***Original Points Count*** 32768	***Points Count***	32768	***Sweep Width (Hz)***	17985.61
Temperature (grad C) 0.000							



No.	(ppm)	Height
1	43.07	-0.622
2	68.60	0.582
3	68.66	0.604
4	69.01	1.000
5	112.56	0.858
6	134.17	0.733

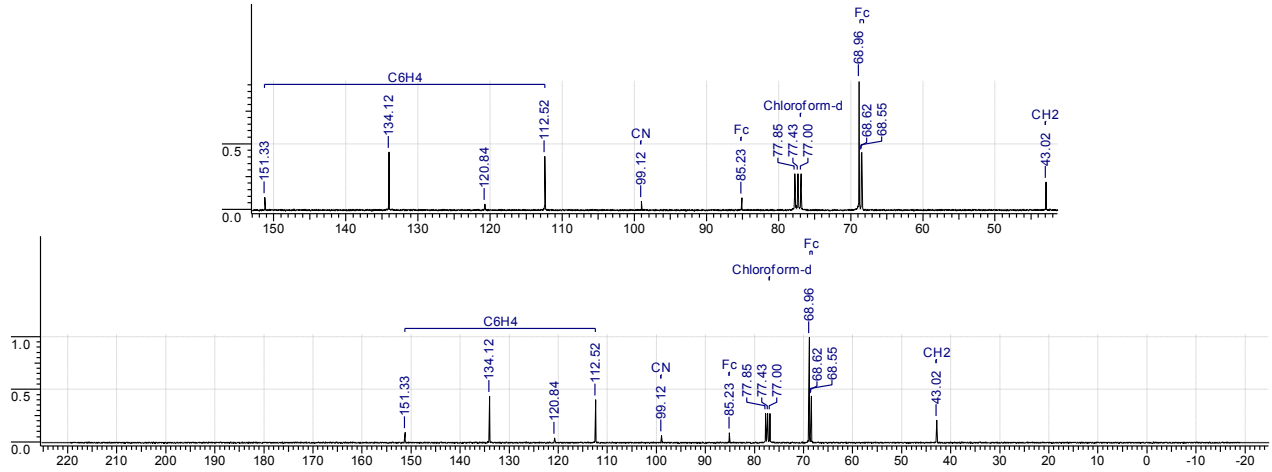
No.	Annotation	(ppm)
1	CH2	43.07
2	Fc	[68.53 .. 69.29]
3	C6H4	[112.47 .. 134.10]

C:\DOCUME~1\ZAATOUT\BUREAU\EXP\DAZ1\3\PDATA\1\1R

4FcCH2NHC6H4CN

28 Dec 2009
Imported from UXNMR.

Acquisition Time (sec)	1.8219	*Comment*	Imported from UXNMR.		*Date*	13/06/2009 21:21:00	
Frequency (MHz)	75.47	*Nucleus*	13C	*Original Points Count* 32768	*Points Count*	32768	*Sweep Width (Hz)* 17985.61
Temperature (grad C)	0.000						



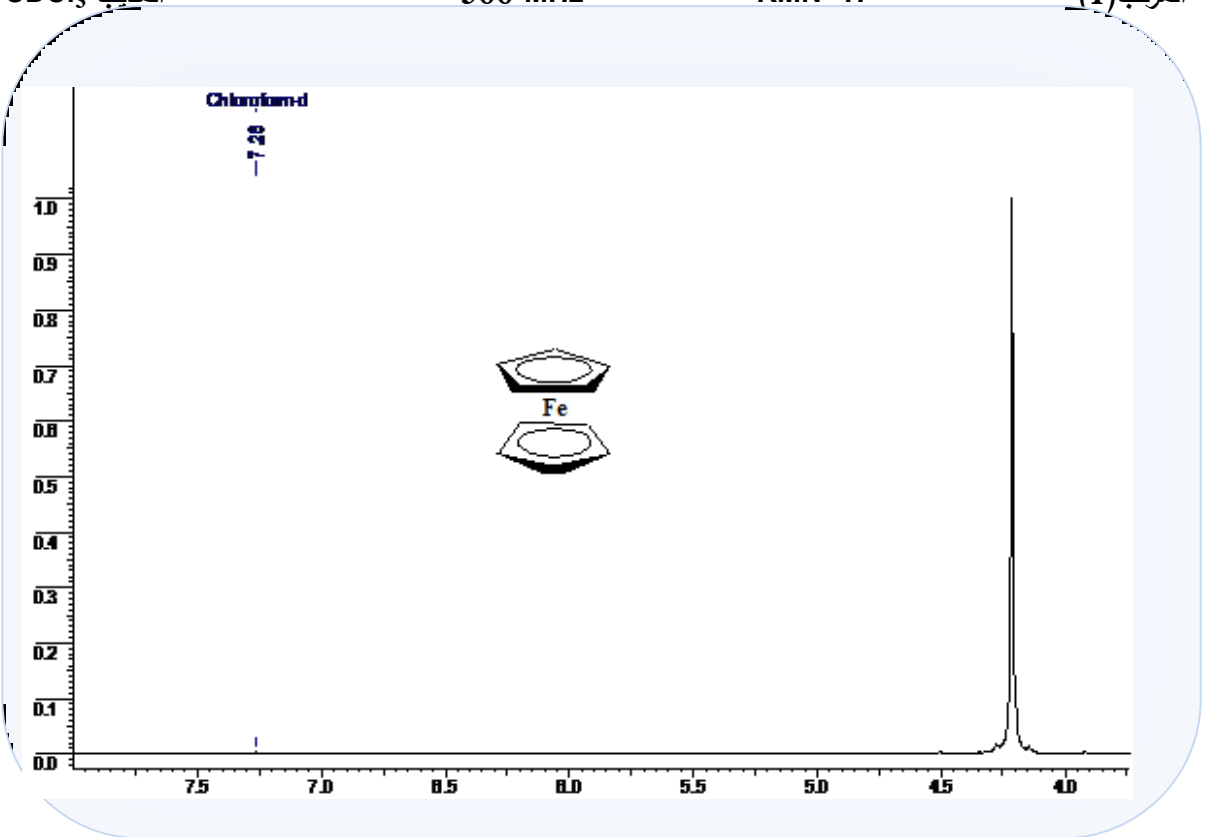
No.	(ppm)	Height
1	43.02	0.212
2	68.55	0.440
3	68.62	0.429
4	68.96	1.000
5	77.00	0.277
6	77.43	0.276
7	77.85	0.277

No.	(ppm)	Height
8	85.23	0.092
9	99.12	0.066
10	112.52	0.408
11	120.84	0.044
12	134.12	0.441
13	151.33	0.097

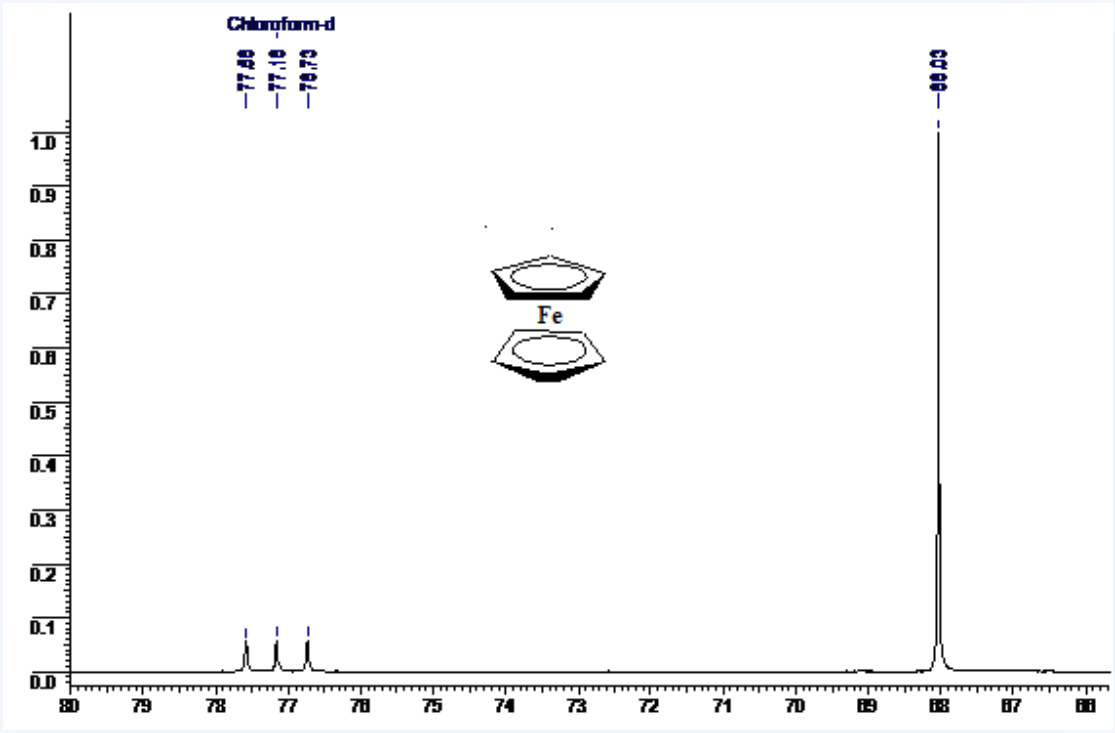
No.	Annotation	(ppm)
1	CH2	43.02
2	Fc	[68.25 .. 68.70]
3	Chloroform-d	77.00
4	Fc	85.23
5	CN	99.12
6	C6H4	[112.42 .. 151.29]

C:\DOCUME~1\ZAATOUT\BUREAU\EXP\DAZ1\2\PDATA\1\1R

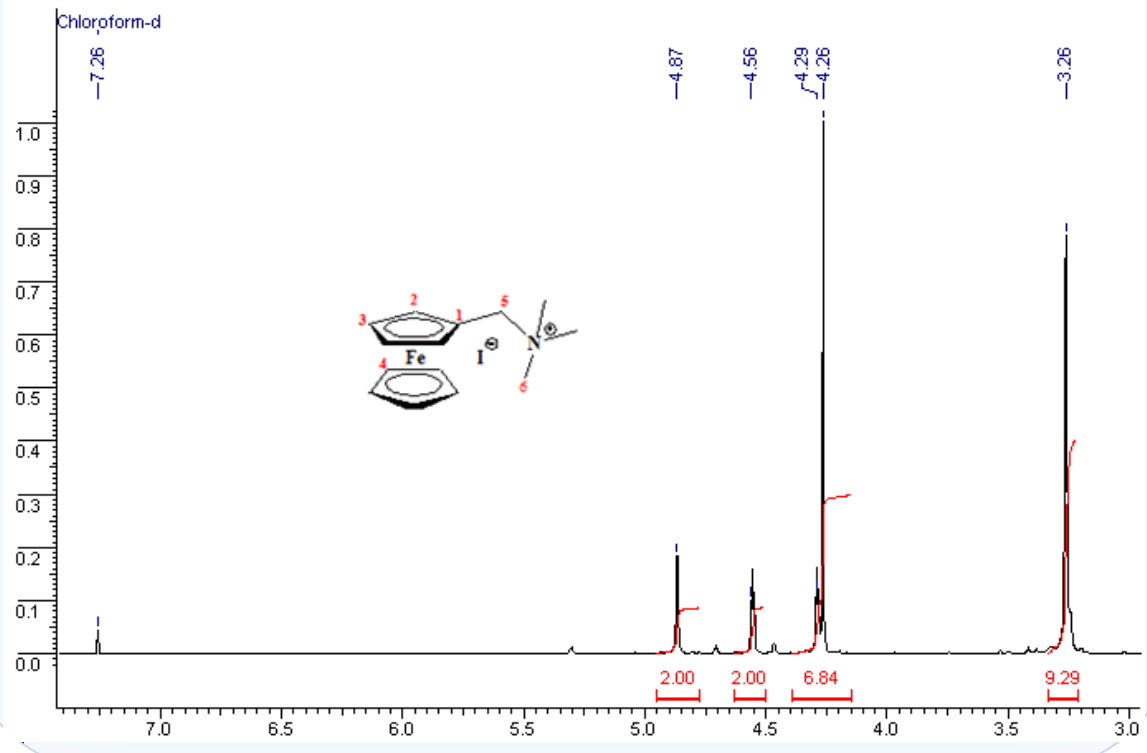
المركب(1) **RMN ^1H** **300 MHz** **المذيب $CDCl_3$**



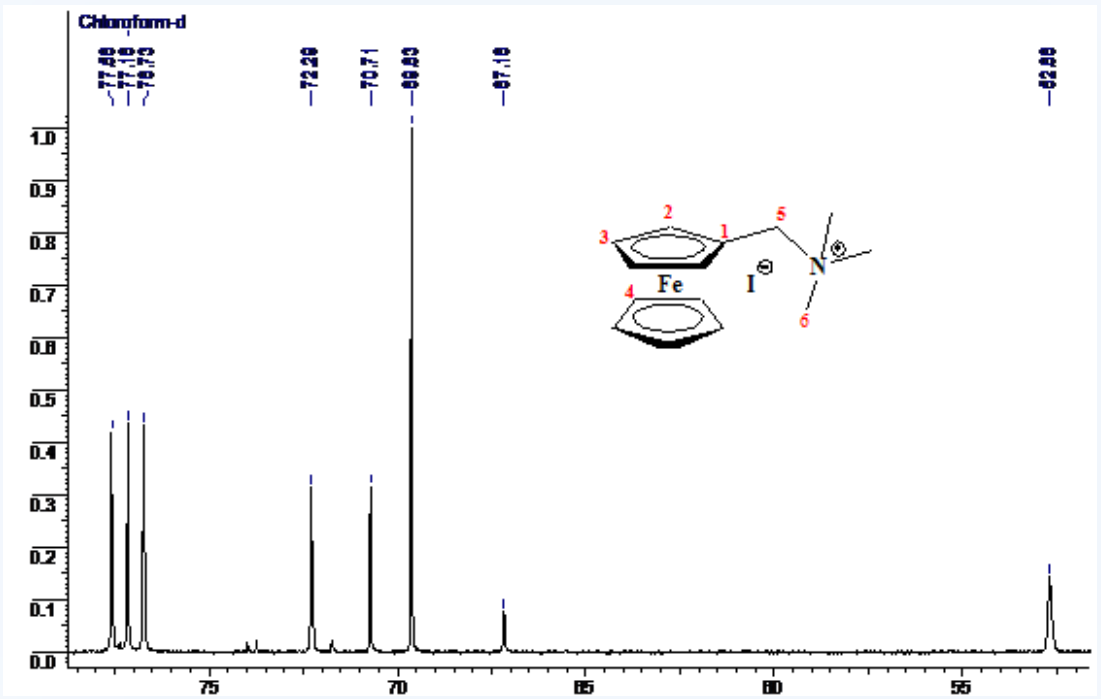
المركب(1) RMN ^{13}C 75MHz المذيب $CDCl_3$



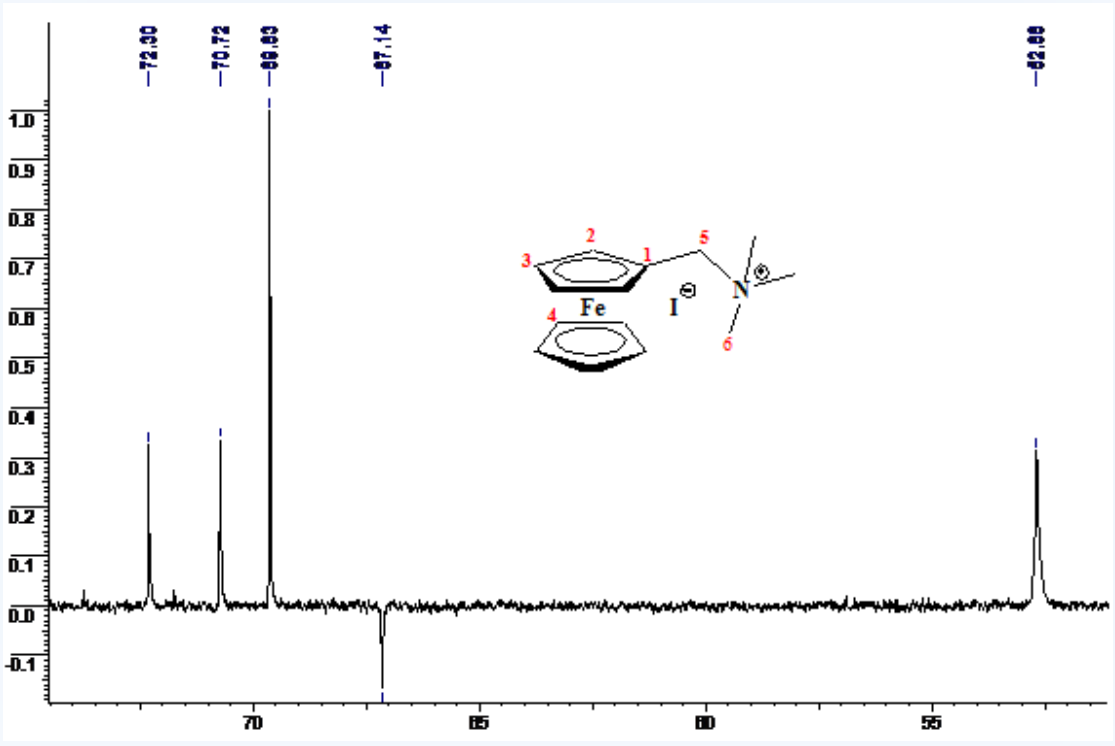
المركب (3) RMN ^{1}H 300MHz المذيب $CDCl_3$



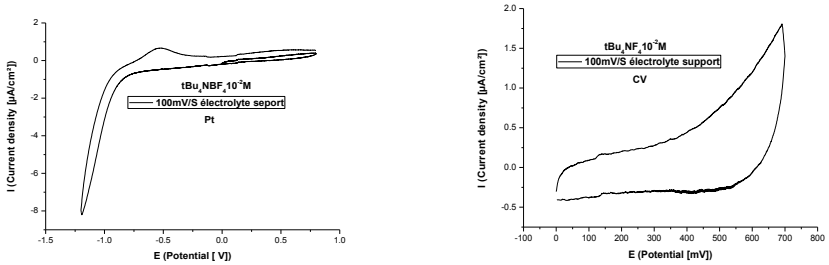
المركب (3) RMN ^{13}C 75MHz المذيب $CDCl_3$



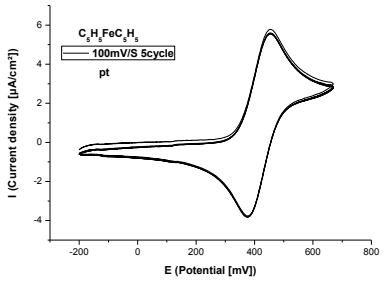
المركب(3) DEPT 75MHz المذيب $CDCl_3$



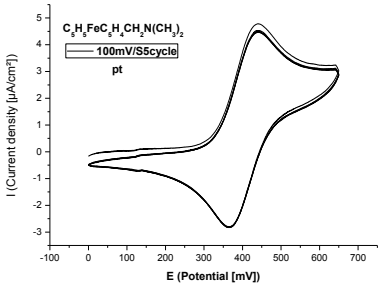
الملحق.2.



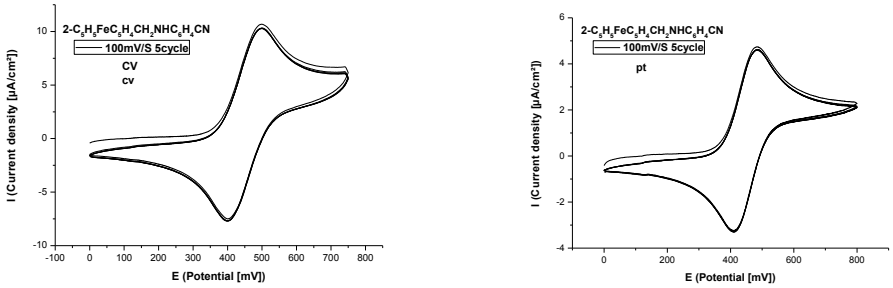
شكل.1. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $tBu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وبسرعة مسح 100 mV/S CV



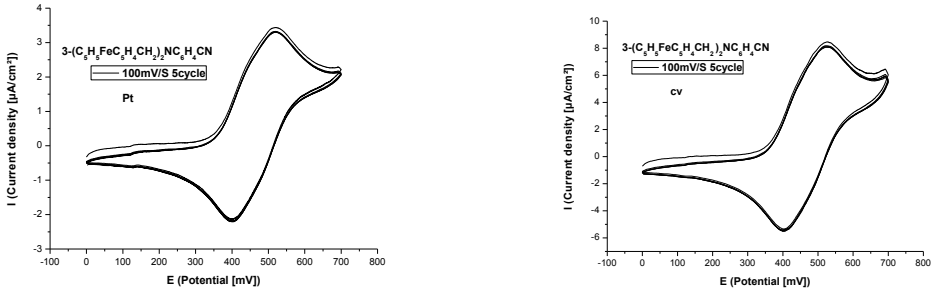
شكل.2.1. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $C_5H_5FeC_5H_5$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 100 mV/S



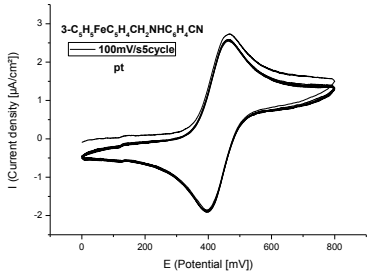
شكل.2.2. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $C_5H_5FeC_5H_5CH_2NH(CH_3)_2$ 3.10^{-4} M و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 100 mV/S



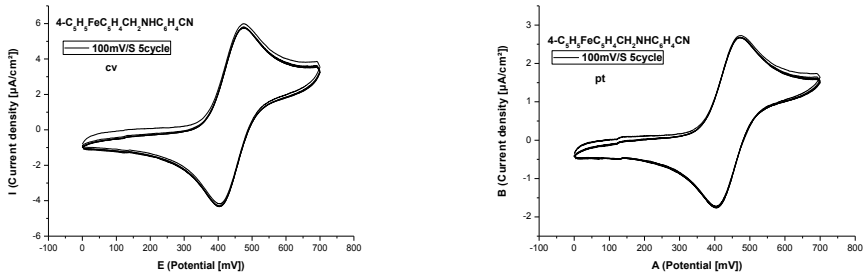
شكل.2.3. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN$ 2.10^{-4} M و $Bu_4NBF_410^{-2}M$ مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 100 mV/S



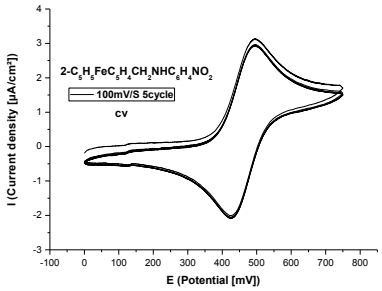
شكل.2.4. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 3-$(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H4CN$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 100 MV/S



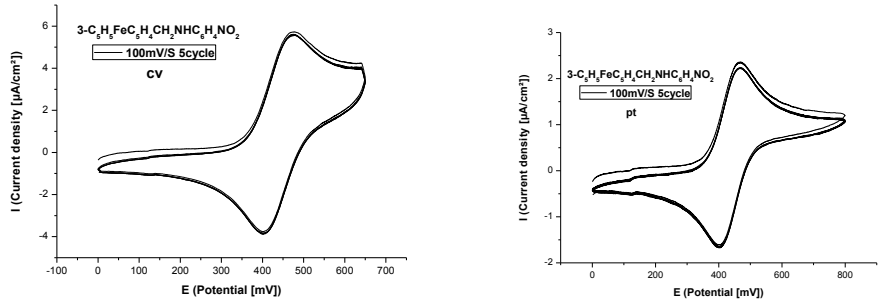
شكل.2.5. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 3-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CNمسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 100 mV/S



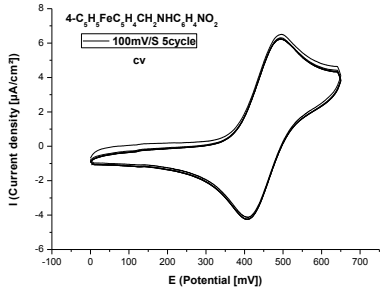
شكل.2.6. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 4-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4CN$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt وCV بسرعة مسح 100 mV/S



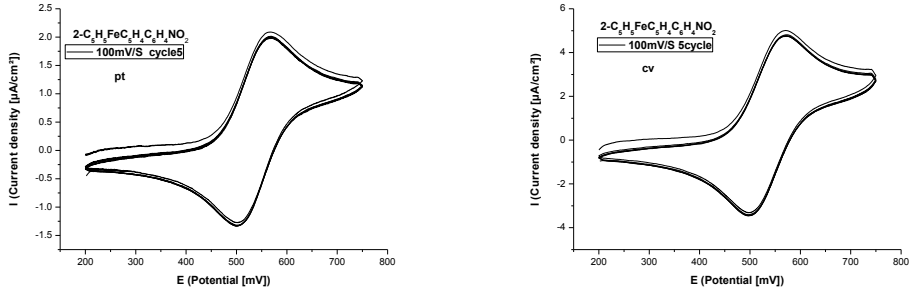
شكل.2.7. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M, 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 100 mV/S



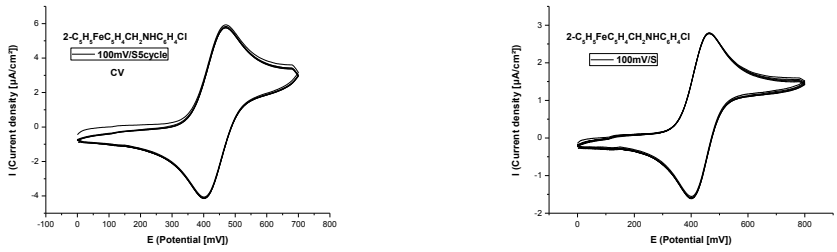
شكل.2.8. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 3-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H4NO_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 100 mV/S



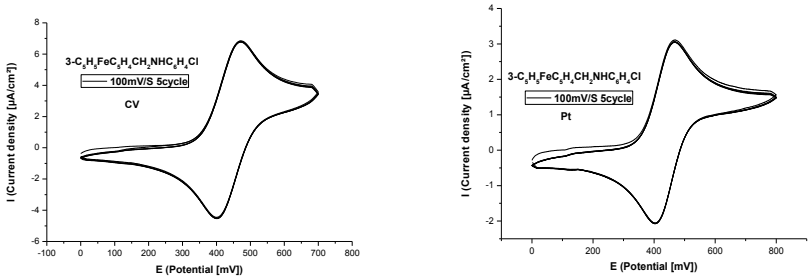
شكل.2.9. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول 2.10^{-4} M 4-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4NO_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt بسرعة مسح 100 mV/S



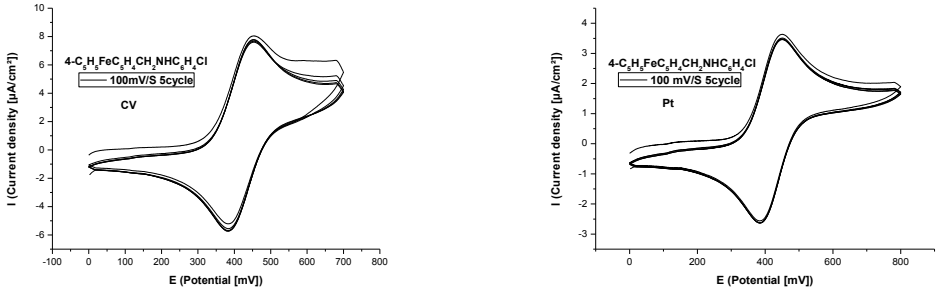
شكل.2.10. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $1.7\ 10^{-4}$ M 2-$C_5H_5FeC_5H_5C_6H_4NO_2$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CNمسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 100 mV/S



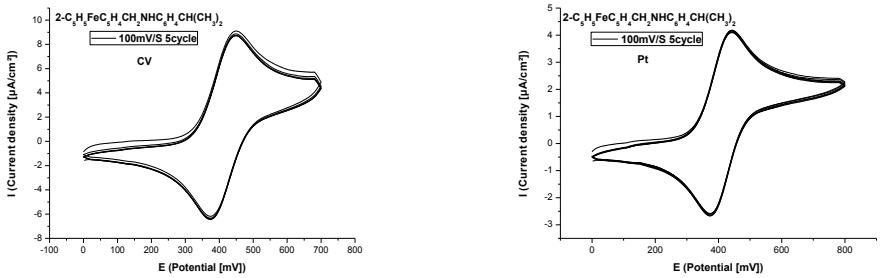
شكل.2.11. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $\mathbf{2.10^{-4}\ M}$ 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}$M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 100 mV/S



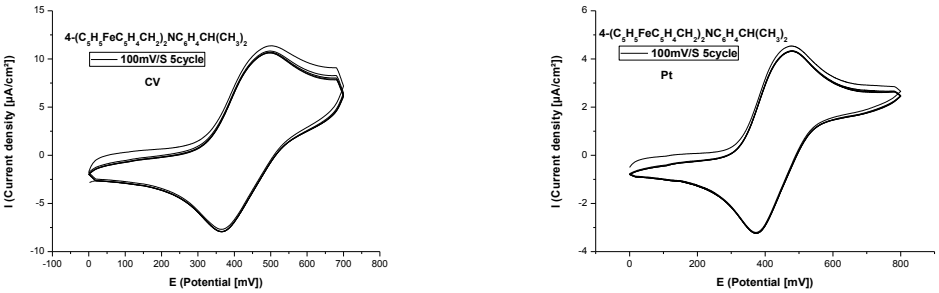
شكل.2.12. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول **2.10^{-4} M** 3-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$ و Bu_4NBF_4 10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 100 mV/S



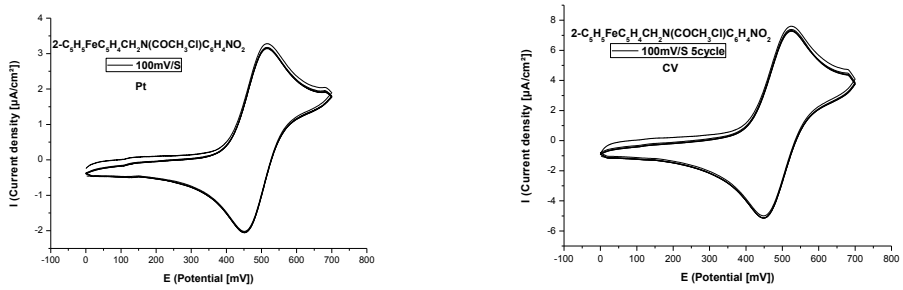
شكل.2.13. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول **2.10^{-4} M** 4-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NHC_6H_4Cl$و Bu_4NBF_4 10^{-2}M مذاب في CH_3CNمسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 100 mV/S.



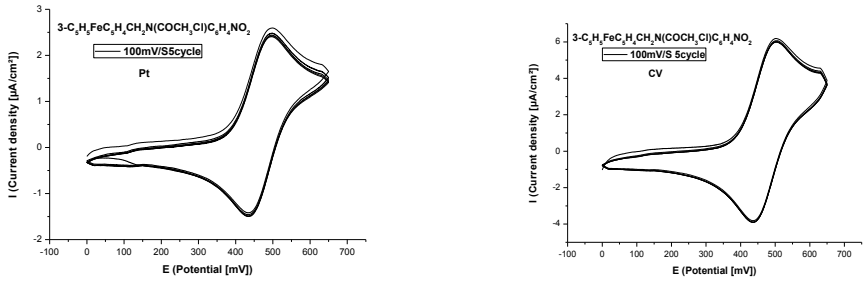
شكل.2.14. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول **2.10^{-4} M** 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$ و Bu_4NBF_4 10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 100 mV/S.



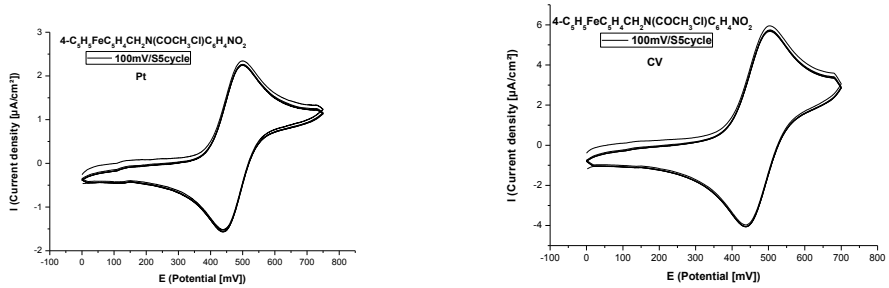
شكل.2.15. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول **2.10^{-4} M** 4-$(C_5H_5FeC_5H_5CH_2)_2NC_6H_4CH(CH_3)_2$ و Bu_4NBF_4 10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 100 mV/S



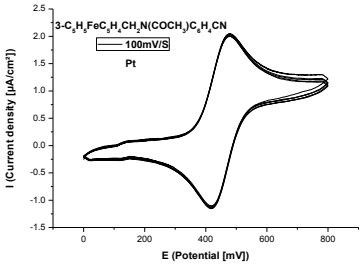
شكل.2.16. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $\mathbf{2.10^{-4}\ M}$ 2-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$ و $Bu_4NBF_4$10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 100 mV/S.



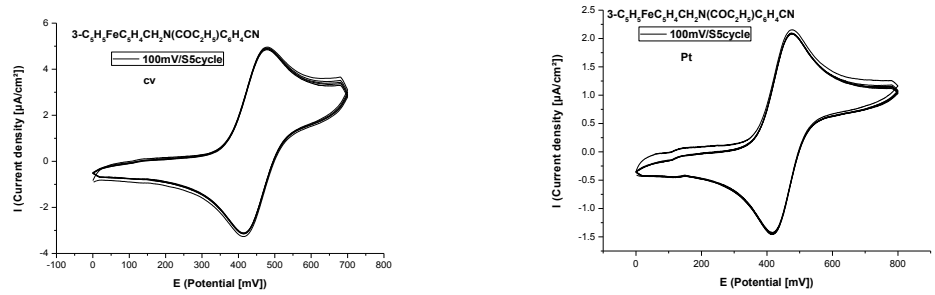
شكل.2.17. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $\mathbf{2.10^{-4}\ M}$ 3-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$ و $Bu_4NBF_4$10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 100 mV/S.



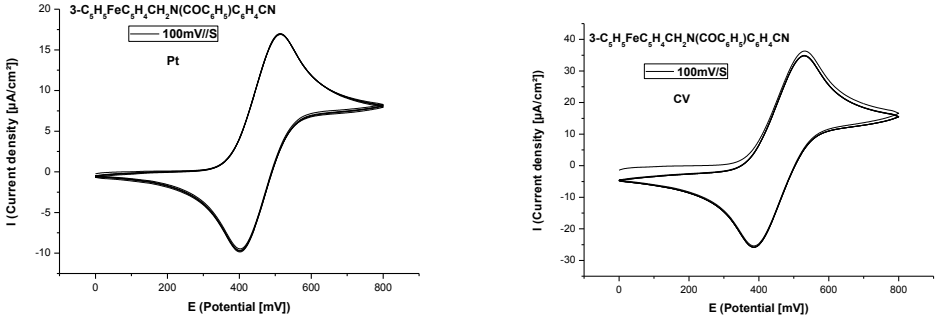
شكل.2.18. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $\mathbf{2.10^{-4}\ M}$ 4-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_2Cl)C_6H_4NO_2$ و $Bu_4NBF_4$10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 100 mV/S.



شكل.2.19. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $\mathbf{2.10^{-4}\ M}$ 3-$C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COCH_3)C_6H_4CN$ و $Bu_4NBF_4$10^{-2}M مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 100 mV/S.



شكل.2.20. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلو $\mathbf{2.10^{-4}\ M}$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_2H_5)C_6H_4CN$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$
مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 100 mV/S



شكل.2.21. منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي لمحلول $\mathbf{2.10^{-4}\ M}$ $3\text{-}C_5H_5FeC_5H_5CH_2N(COC_6H_5)C_6H_4CN$ و $Bu_4NBF_4 10^{-2}M$
مذاب في CH_3CN مسجل على سطح مسرى Pt و CV بسرعة مسح 100 mV/S