

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

جامعة قاصدي مرباح «ورقلة»

كلية العلوم وعلوم المهندس



Université de Kasdi Merbah «OURGLA»
Faculté de Sciences et Sciences de L'ingénieur



قسم الفيزياء

Département de Physique

مذكرة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية تطبيقية

من إعداد الطالبة:

لقميري سهيلة

بعنوان:

تحضير ودراسة إلكتروكيميائية وبنوية للأمينات فيروسينيل مثيل أمين - 2 - (3 و 4) - نثروبترين

تناقش يوم:

أمام اللجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	أستاذ دكتور (جامعة قاصدي مرباح ورقلة)	الأستاذ وهراني رضا
مناقشا	أستاذ دكتور (جامعة قاصدي مرباح ورقلة)	الأستاذ سعدي مختار
مناقشا	أستاذ محاضر (جامعة العربي بن مهيدي أم البواقي)	الأستاذ غراف نور الدين
مؤطر	أستاذ دكتور (المركز الجامعي الوادي)	الأستاذ العائز التهامي
مساعد مؤطر	أستاذ دكتور (جامعة منتوري قسنطينة)	الأستاذ ميرازيق حسين

الموسم الجامعي: 2008 - 2009

الإهداء

إلى أسرة بعثتي وطاقم راعي والبرادرنا الحبيب:

إلى من سقني حنانا وأهمني صبراً. إلى من طيبت همومي بعظمتها. إلى من فرحت ففمي بدعواتها. إلى من كانت

القصة التي أنارت وراعي

أمي الغالية

إلى النبي أعتز به مدى الحياة. إلى النبي جلستني تحت ظله والفضيلة جلستني معي التسامح، معي التسامح. إلى

رمز القلوب

أبي العزيز أمد الحياة عمره.

إلى من كانوا زواجراً ورحمة وسنداً. إلى أخوتي:

محمد . يعقوب . زكريا . يوسف

إلى زفرات قلبي. إلى رمز الحب أختي:

منيرة . إحسان

إلى كل أفراد عائلتي: لعمري وراعي . مرابط وباللائحة زوج أختي وأبنه عبد المحسن.

إلى من بعثني بهم أخواه الأثمن:

بلقار محمد الأخطر، عبد الكريم ربيعي، راضية لعوج

إلى من بعثني بهم مفاخر الدراسة الجامعية ووفعة كنباء حضرة تطبيقية 2008 / 2009، وخصوصاً صابحة ومجلة.

إلى كل مناضلي الإتحاد العام الطلابي الحر

إلى كل من نبه العلم ونزكته القلب.

إلى كل هؤلاء أهدى عمره فلسي.

شكر

بعد أن منّ الله علينا بإتمام هذا العمل، ليس في وسعنا إلا أن نتقدم بالشكر العظيم إلى الله عزّ وجلّ الذي أمدنا بروح التحدي و المسابرة في البحث والعمل وسدد خطانا نحو النجاح. كما نتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من مدّ لنا يد العون وبتقدمهم أستاذنا الفاضل «الأستاذ الدكتور العائز التهامي» الذي أشرف على عملنا فكان نعم المشرف ونعم النصوح والذي لم يبخل علينا بتوجيهاته القيمة ونصائحه الصائبة وفقه الله لما فيه الخير من النجاح والتفوق .

كذلك نتقدم بوافر الشكر إلى مساعد المشرف « الأستاذ الدكتور ميرازيق حسين» والذي ساهم في إجراء تحاليل الأشعة السينية.

كما نقدم شكرنا إلى كل أعضاء لجنة المناقشة على قبولهم مناقشة المذكرة، وكذلك الدكتور «تركي بلقاسم» الذي علمنا مبادئ التحضير العضوي ، والأستاذة : «عطية سالم» و «خلف عبد الحميد» على مساعدتهما القيمة .

عظيم الشكر للأستاذ «بشكي لزهرة» الذي ساعدنا في إجراء تحاليل الرنين النووي المغناطيسي بفرنسا.

جزيل الشكر للأستاذة « دغموش مسعودة» على مساعدتها القيمة والتي كانت نعم الأستاذة والأخت في نفس الوقت. وفقها الله لما يحب ويرضى.

كما لا ننسى كل عاملات مخبر ترقية وتثمين الموارد الصحراوية: خديجة ، خولة، السيدة مفتاح و ياسمين. و كذلك مسؤول مخبر الكيمياء التحليلية «غيلاني جمال».

وفي الأخير لا تفي الكلمات ولا العبارات لشكر الأستاذ « بلفار محمد الأخضر» الذي كان دعماً لنا خلال مسيرة دراستنا الجامعية فنترك شكره لله تعالى .

فهرس المحتويات

الصفحة	المحتوى
	الفصل الأول : تحضير الأمينات الفيروسيينية
01.....	مقدمة
02.....	I-1- اكتشاف الفيروسان
03.....	I-2- تحضير الفيروسان
03.....	I-1-2- المسلك الكيميائي
03.....	I-2-2- المسلك الكهروكيميائي
04.....	I-3- أهم تفاعلات الفيروسان
04.....	تفاعلات الاستبدال
05.....	I-4- استعمالات الفيروسان ومشتقاته
06.....	I-5- تحضير المركبات المدروسة
07.....	I-5-1- تحضير كاشف مانيش (مثيلين ثنائي - ثنائي مثيل أمين))
07.....	I-5-2- تحضير ثنائي مثيل أمينومثيل فيروسان
08.....	I-5-3- تحضير يوديد مثيل فيروسينيل - ثلاثي مثيل أمينيوم
09.....	I-5-4- تحضير فيروسينيل مثيل أمين -2 (3 أو 4) - نيتروبنزين
09.....	I-5-4-1- تحضير فيروسينيل مثيل أمين - 2 - نيتروبنزين
11.....	I-5-4-2- تحضير فيروسينيل مثيل أمين -3- نيتروبنزين
13.....	I-5-4-3- تحضير فيروسينيل مثيل أمين -4- نيتروبنزين
16.....	I-6- التحضير المخبري للمركبات الأمينية
16.....	I-6-1- الشروط العامة لإجراء التفاعلات

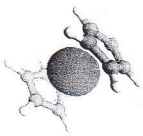


- 16-..... 6-I-2- تجفيف (تقطير) المذيبات..... 16
- 16-..... 6-I-3- وسط التفاعلات..... 16
- 16-..... 6-I-4- تبخير المذيبات..... 16
- 16-..... 6-I-5- تقنيات التحليل..... 16
- 6-I-6- العمل المخبري:

- 18..... 1. تحضير مثيلين ثنائي - (ثنائي مثيل أمين)..... 18
- 19..... 2. تصنيع ثنائي مثيل أمينومثيل فيروسان..... 19
- 20..... 3. تصنيع يوديد مثيل فيروسينيل - ثلاثي مثيل أمينوم..... 20
- 21..... 4. تصنيع فيروسينيل مثيل أمين -2- نيتروبنزين..... 21
- 22..... 5. تصنيع فيروسينيل مثيل أمين -3- نيتروبنزين..... 22
- 23..... 6. تصنيع فيروسينيل مثيل أمين -4- نيتروبنزين..... 23

الفصل الثاني: الدراسة الإلكترونية كيميائية للمركبات المحضرة

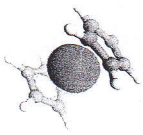
- 24..... II-1- الطريقة الفولطأمبيرومترية الحلقية..... 24
- 25..... II-2- تفسير منحني الفولطأمبيرومترية الحلقية..... 25
- 26..... II-3- العبارات الرياضية لشدة التيار وكمون النتوات في حالة انتقال الشحنة..... 26
- 26..... II-3-1- حالة التحول الشحني السريع (النظام السريع)..... 26
- 27..... II-3-2- حالة التحول الشحني نصف سريع (النظام نصف سريع)..... 27
- 27..... II-3-3- حالة التحول الشحني البطيء (غير عكوس)..... 27
- 28..... II-4- المسرى الدوار..... 28
- 30..... II-5- التمييز بين الآليات الرئيسية للمسرى..... 30
- 32..... II-6- الأجهزة المستعملة في الفولطأمبيرومترية الحلقية..... 32
- 32..... II-6-1- الخلية الزجاجية..... 32



- 32.....II - 6 - 2- المساري
- 32.....II - 6 - 3- المذيب المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية
- 33II - 6 - 4- الكهروليت المساعد
- 34.....II - 7- مناقشة النتائج
- 35.....II - 7 - 1- السلوك الكهروكيميائي للفيروسان
- 38.....II - 7 - 2- السلوك الكهروكيميائي للمركبات المدروسة
- 38.....II - 6 - 2- 1- فيروسينيل مثيل أمين - 2- نترو بتزين
- 43.....II - 6 - 2- 2- فيروسينيل مثيل أمين - 3- نترو بتزين
- 44.....II - 6 - 2- 3- فيروسينيل مثيل أمين - 4- نترو بتزين
- 46.....II - 8- تأثير مجموعة النترو على الفيروسان
- 48.....II - 9 - تحليل النتائج

الفصل الثالث: الدراسة البنوية للمركبات المحضرة

- 49.....III - 1 - مقدمة
- 50.....III - 2 - طبيعة الأشعة السينية
- 50.....III - 3 - كيف تتولد الأشعة السينية؟
- 53.....III - 4 - انعراج الأشعة السينية
- 54.....III - 5 - الخطوات المتبعة لتحليل بنية مركب باستعمال بلورة واحدة
- 55.....III - 5 - 1- دراسة أولية للبنية البلورية باستعمال الأشعة السينية
- 55.....III - 5 - 2- تسجيل شدات الانعكاس
- 56.....III - 5 - 3- استرجاع المعطيات
- 56.....III - 5 - 3- 1- معالجة معطيات البنى البلورية



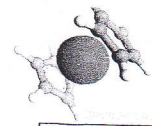
- 57.....III - 5 - 3-2- Lorentz تصحيح قطبية
- 58.....III - 5-4 - تصحيح الامتصاص
- 60.....III - 5-5 - تحديد الصيغة الفراغية
- 60.....III - 5-6-1- وتتقية الصيغة الفراغية
- 60.....III - 5-6-2 - وصف الصيغة الفراغية
- 61.....III - 6- البرامج المستخدمة في دراسة الصيغ الفراغية
- 63.....III - 6-1-6- Wing X
- 68.....III - 6-2-97- SHELX
- 70.....III - 7- رسم الصيغة الفراغية
- 71.....III - 7-1- وصف الصيغة الفراغية
- 73.....III - 7-2- محيط الذرات
- 74.....III - 8- وصف التراص في البنية الفراغية لفيروسينيل مثيل أمين⁺-2- نثرو بنزين
- 76.....III - 9- التجاذب البلوري في البنية الفراغية لفيروسينيل مثيل أمين-2- نثروبنزين

قائمة الأشكال

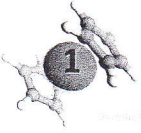
الصفحة	العنوان
02	الشكل (1-I): تفاعل Kealy و Pauson (1951)
02	الشكل (2-I): الصيغة السندويتشية لـ Fischer و Wilkinson (1952)
04	الشكل (3-I) : فك سريع لرابطة حديد كربون ومغادرة البروتون الخارجي.
04	الشكل (4-I) : الهجوم السريع للإلكترونات الخارجية.
06	الشكل (5-I): المخطط العام لتحضير الأمينات الفيروسيينية.
07	الشكل (6-I) : المخطط العام لتحضير ثنائي مثيل أمينوميثيل فيروسان
08	الشكل (7-I) : المخطط العام لتحضير يوديد مثيل فيروسينيل- ثلاثي مثيل أمينوم.
09	الشكل (8-I): المخطط العام لتحضير ن- فيروسينيل مثيل أمين - 2 - نتروبنزين.
11	الشكل (9-I): المخطط العام لتحضير ن- فيروسينيل مثيل أمين - 3 - نتروبنزين
13	الشكل (10-I): المخطط العام لتحضير ن- فيروسينيل مثيل أمين -4- نتروبنزين
17	الشكل (11-I): الشكل (11-I): ترقيم البروتونات وذرات الكربون في جزيء الفيروسان أحادي الإستبدال..
24	الشكل (1-II): الشكل (1-II): المقادير الأساسية للمنحنى الفولطأمبيرومترى الحلقي
25	الشكل (2-II) : الشكل (2-II) : مخطط بياني مفصل للمنحنى $I=f(E)$ لانتقال إلكترون واحد.
26	الشكل (3-II): منحنيات الفولطأمبيرومترى الحلقي (1) جملة عكوسة و (2) جملة غير عكوسة
27	الشكل (4-II): منحنيات الفولطأمبيرومترى الحلقي (1) جملة عكوسة و (2) جملة غير عكوسة
28	الشكل (5-II): عمل الفولطأمبيرومترى الحلقي بدلالة سرعة المسح لفرق الكمونات في حالة الآلية EC
28	الشكل (6-II): مخطط توضيحي لتكوين المسرى الدوار.
29	الشكل (7-II): المظهر العام للتركيز على المسرى الدوار.
30	الشكل (8-II): المنحنى العام للتيار بدلالة الكمون للمسرى الدوار في حالة نظام عكوس
31	الشكل (9-II): المنحنيات المميزة لانتقال الشحنة
32	الشكل (10-II): التركيب التجريبي للأجهزة المستعملة في الفولطأمبيرومترى الحلقي
33	الشكل (11-II): الخلية الكهروكيميائية
34	الشكل (12-II): المنحنى الفولطأمبيرومترى للكهروليت المساعد المسجل فوق مسرى من البلاتين بسرعة 100 mV/s في المجال 0 إلى 1000 mV/ECS
35	الشكل (13-II): أكسدة الفيروسان
35	الشكل (14-II): المنحنى الفولطأمبيرومترى الحلقي لمركب الفيروسان المسجل فوق مسرى من البلاتين بسرعة مسح 100 mV/s . (أ): حلقة واحدة ، (ب): 5 حلقات
36	الشكل (15-II): المنحنى الفولطأمبيرومترى الحلقي لمركب الفيروسان المسجل فوق مسرى من البلاتين بسرعات مسح 20، 50، 100 mV/s .
37	الشكل (16-II): يوضح الرسم البياني للدالتين $E_p = f(\log V)$ ، $I_p = f(V^{1/2})$ للفيروسان على مسرى البلاتين
38	الشكل (17-II): المنحنى الفولطأمبيرومترى لفيروسينيل مثيل أمين -2- نتروبنزين المسجل على مسرى البلاتين بسرعة 100 mV/s على طول المجال (650 إلى -1400 mV/ECS)
39	الشكل (18-II): المنحنى الفولطأمبيرومترى الحلقي لمركب فيروسينيل مثيل أمين -2- نتروبنزين المسجل فوق مسرى من البلاتين بسرعة مسح 100 mV/s . (أ): حلقة واحدة ، (ب): 5 حلقات



39	الشكل (II-19): المنحنى الفولطاًمبيرومترى الحلقي لمركب فيروسينيل مثيل أمين -2- نetro بنزين المسجل فوق مسرى من البلاطين بسرعات مسح 10، 25، 50، 100 mV/s .
40	الشكل (II-20): الرسم البياني للدالتين $E_p = f(\log V)$ ، $I_p = f(V^{1/2})$ لفيروسينيل مثيل أمين -2- نetro بنزين على مسرى البلاطين.
41	الشكل (II-21): المنحنى الفولطاًمبيرومترى الحلقي لمركب فيروسينيل مثيل أمين -2- نetro بنزين المسجل بواسطة المسرى الدوار بسرعات 700، 1000، 1200، 1400 دورة في الدقيقة على طول المجال 0-650 mV/ECS .
46	الشكل (II-29): منحنى الفولطاًمبيرومترى لفيروسينيل مثيل أمين -2- نetro بنزين المسجل على مسرى البلاطين والكربون الزجاجي بسرعة 100 mV/s
47	الشكل (II-29): يوضح منحنى الفولطاًمبيرومترى للفيروسان والأمينات الفيروسينية المسجل على مسرى البلاطين بسرعة 100 mV/s
47	الشكل (II-30): يوضح منحنى الفولطاًمبيرومترى للأمينات الفيروسينية المسجل على مسرى البلاطين بسرعة 100 mV/s
90	الشكل (II-22): المنحنى الفولطاًمبيرومترى الحلقي لفيروسينيل مثيل أمين -2- نetro بنزين المسجل فوق مسرى من الكربون بسرعة مسح 100 mV/s . (أ): حلقة واحدة، (ب): 5 حلقات على طول المجال 0-650 mV/ECS
90	الشكل (II-22): منحنى الفولطاًمبيرومترى الحلقي لمركب فيروسينيل مثيل أمين -2- نetro بنزين المسجل فوق مسرى من الكربون الزجاجي بسرعات مسح 10، 25، 50، 100 mV/s على طول المجال 0-650 mV/ECS
91	الشكل (II-23): الرسم البياني للدالتين $E_p = f(\log V)$ ، $I_p = f(V^{1/2})$ لفيروسينيل مثيل أمين -2- نetro بنزين على مسرى الكربون الزجاجي .
91	الشكل (II-24 - أ): المنحنى الفولطاًمبيرومترى لفيروسينيل مثيل أمين -3- نetro بنزين المسجل على مسرى البلاطين بسرعة 100 mV/s ، مسح على طول المجال (650 إلى -1400 mV/ECS).
93	الشكل (II-24): منحنى الفولطاًمبيرومترى الحلقي لمركب فيروسينيل مثيل أمين -3- نetro بنزين المسجل فوق مسرى من البلاطين بسرعة مسح 100 mV/s . (ب): حلقة واحدة ، (ج): 5 حلقات على طول المجال 0-650 mV/ECS .
93	الشكل (II-24 - د): منحنى الفولطاًمبيرومترى الحلقي لمركب فيروسينيل مثيل أمين -3- نetro بنزين المسجل فوق مسرى من البلاطين بسرعات مسح 100، 50، 25، 10 mV/s على طول المجال 0-650 mV/ECS .
93	الشكل (II-24 - و): منحنى الفولطاًمبيرومترى الحلقي لمركب فيروسينيل مثيل أمين -3- نetro بنزين المسجل بواسطة المسرى الدوار بسرعات 700، 1000، 1200، 1400 دورة في الدقيقة على طول المجال 0-650 mV/ECS .
93	الشكل (II-24 - هـ): الرسم البياني للدالتين $E_p = f(\log V)$ ، $I_p = f(V^{1/2})$ لفيروسينيل مثيل أمين -3- نetro بنزين على مسرى البلاطين .
94	الشكل (II-25 - أ): يوضح منحنى الفولطاًمبيرومترى لفيروسينيل مثيل أمين -4- نetro بنزين المسجل على مسرى البلاطين بسرعة 100 mV/s ، مسح على طول المجال (650 إلى -1400 mV/ECS).
94	الشكل (II-25): يوضح منحنى الفولطاًمبيرومترى الحلقي لمركب فيروسينيل مثيل أمين -4- نetro بنزين المسجل فوق مسرى من البلاطين بسرعة مسح 100 mV/s . (ب): حلقة واحدة ، (ج): 5 حلقات على طول



	المجال 0-650 mV/ECS .
95	الشكل (II-25 - د): يوضح منحني الفولط أمبيرومتري الحلقي لمركب فيروسينيل مثيل أمين -4- نتروبنزين المسجل فوق مسرى من البلاطين بسرعات مسح 10، 25، 50، 100 mV/s على طول المجال 0-650 mV/ECS .
95	الشكل (II-26): يوضح الرسم البياني للدالتين $E_p = f(\log V)$ ، $I_p = f(V^{1/2})$ لفيروسينيل مثيل أمين -4- نتروبنزين على مسرى البلاطين .
96	الشكل (II-27): يوضح منحني الفولط أمبيرومتري الحلقي لمركب فيروسينيل مثيل أمين -4- نتروبنزين المسجل فوق مسرى من البلاطين بسرعات مسح 10، 25، 50، 100 mV/s على طول المجال 0-650 mV/ECS .
49	الشكل (III-1): الشكل (III-1): مصدر بعض خطوط الأشعة السينية.
51	الشكل (III-2): شكل تخطيطي لأنبوبة Coolidge
52	الشكل (III-3): الشكل (III-3): اختلاف توزيع الشعاع السيني باختلاف فرق الكمون (هدف اليوتريوم) .
53	الشكل (III-4): الشكل (III-4): حيود الأشعة السينية بواسطة مستويات البلورة.
54	الشكل (III-5): الشكل (III-5): الخطوات المتبعة لتحديد الصيغة الفراغية باستخدام بلورة أحادية.
70	الشكل (III-6): Ortep فيروسينيل مثيل أمين -2- نتروبنزين
71	الشكل (III-7): مظهر جانبي لبلورة فيروسينيل مثيل أمين -2- نتروبنزين
71	الشكل (III-8): إسقاط البلورة على المستوي $(\bar{b}; \bar{c})$
72	الشكل (III-9): إسقاط البلورة على المستوي $(\bar{a}; \bar{c})$
72	الشكل (III-10): إسقاط البلورة على المستوي $(\bar{a}; \bar{b})$
73	الشكل (III-11): الذرات المحيطة بالحديد
73	الشكل (III-12): قياس الزوايا وأطوال الروابط في الذرات المحيطة بالحديد
74	الشكل (III-13): الذرات المحيطة بمجموعة الفينيل
74	الشكل (III-14): قياس الزوايا وأطوال الروابط في الذرات المحيطة بمجموعة الفينيل
75	الشكل (III-15): إسقاط الشبكة البلورية على المحور $(\vec{a}; \vec{b})$ لفيروسينيل مثيل أمين -2- نتروبنزين
75	الشكل (III-16): إسقاط الشبكة البلورية على المحور $(\vec{a}; \vec{c})$ لفيروسينيل مثيل أمين -2- نتروبنزين
76	الشكل (III-17): إسقاط الشبكة البلورية على المحور $(\vec{a}; \vec{b})$ لفيروسينيل مثيل أمين -2- نتروبنزين
77	الشكل (III-18): الروابط الهيدروجينية لفيروسينيل مثيل أمين -2- نتروبنزين



مقدمة:

سمح التحضير المخبري للمركبات الجديدة بجمع معلومات إضافية في علم الكيمياء العضو معدنية ، فقد أدى اصطناع الأمينات الفيروسيينية إلى تطوير نظريات وفرضيات ذات قيمة كبيرة في الوقت الحاضر . كما أن تطور الأجهزة أدى إلى التعرف بشكل أفضل على الخواص المختلفة لهذه المركبات.

هذا الموضوع الذي نحن بصدد إنجازه يهدف إلى دراسة تحضير ثلاث مماكبات موضعية وهي ن- فيروسيينيل مثيل أمين -2(3 و 4) - نتروبنزين وهذا إنطلاقاً من الفيروسيان، ثم دراسة تأثير مجموعة النترو على كمون الأكسدة والإرجاع للفيروسيان، وبعدها معرفة الصيغة الفراغية لهذه المماكبات.

هذا العمل يشمل ثلاث فصول أساسية :

الفصل الأول :

خصص لعموميات حول الفيروسيان ، ثم التحضير المخبري للأمينات الفيروسيينية يليه تنقيتها ، فالدراسة الطيفية .

الفصل الثاني:

نتطرق فيه لعموميات حول الفولطأمبيرومترية الحلقية ثم دراسة مدى تأثير مجموعة النترو على كمونات الفيروسيان.

الفصل الثالث:

يتم فيه التعرف على الأشعة السينية و دراسة التركيب البلوري لفيروسيينيل مثيل أمين-2- نتروبنزين باستخدام طريقة البلورة الأحادية والتعرف على البرامج المستخدمة لإيجاد الصيغة الفراغية وإعطاء قيم الزوايا وأطوال الروابط.

وفي الأخير نختم عملنا بخاتمة تشمل مختلف النتائج المحصل عليها.

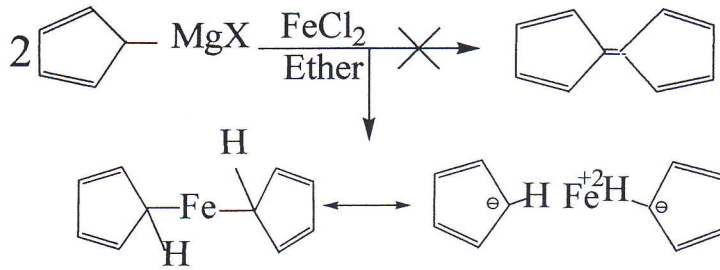
الفصل الأول:

تُحضير الأُمِينات الفِيرُوسِينِيَّة

في هذه المذكرة سيتم تحضير ثلاث أمينات فيروسينية انطلاقاً من الفيروسان ، لذلك سنتطرق في البداية إلى إعطاء لمحة وجيزة عن اكتشاف الفيروسان ، صيغته وأهم تفاعلاته ، بالإضافة إلى أهم استخداماته .

1-I - اكتشاف الفيروسان:

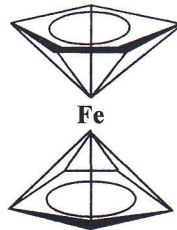
شهد القرن التاسع عشر اهتماماً واسعاً بالكيمياء العضو معدنية^[1] ، وخاصة بعد اكتشاف الفيروسان سنة 1951 م من طرف T.J.Kealy و P-L.Pauson^[2] . إذ أنه بينما كان الأخيران يحاولان تحضير dihydrofulvalène وذلك بتفاعل أكسدة لمركب Grignard والمتمثل في C_5H_5MgBr مع كلوريد الحديد الثنائي في وجود الإيثر تحصل على مركب برتقالي اللون مستقر كيميائياً له رائحة تشبه الكافور^[1] . واقترح Pauson صيغة رنينية لهذا المركب يرتبط الحديد فيها مع حلقتي البنتادينيل برابطة أيونية كما هو موضح في الشكل (1-I):



الشكل (1-I):

تفاعل Kealy و Pauson (1951)

لعب الكيميائي الإنجليزي Wilkinson Geoffery والفيزيائي الألماني Ernest Fischer دوراً مهماً في تصحيح الصيغة المقترحة من طرف Kealy و Pauson وإعطاء طبيعة الرابطة بين الحديد و الكربون في مركب ثنائي (حلقي بنتادينيل) الحديد الذي أطلقوا عليه اسم الفيروسان (1)^[3] . فتوصلوا إلى أن جميع ذرات الكربون العشرة في الجزيء مرتبطة بذرة الحديد بواسطة روابط تكافئية من نوع δ . كما بينا أيضاً أن حلقتي البنتادينيل موضوعتان إحداهما فوق الأخرى وأن ذرة الحديد متواجدة بينهما، مما أعطى للفيروسان بنية فراغية تشبه السندويتش (الشطيرة) فأطلقوا هذا الاسم على مثل هذا النوع من معقدات π ، وذلك لأن حلقتا البنتادينيل الموضوعتان بالتوازي إحداهما على الأخرى يكونان سحابة إلكترونية تغلق مدارات ذرة الحديد على شكل سندويتش^{[4],[5]}.



(1)

الشكل (2-I):

الصيغة السندويتشية لـ Fischer و Wilkinson (1952)

I-2-2- تحضير الفيروسان:

توجد الكثير من الطرق المخبرية من أجل تحضير الفيروسان وذلك بإتباع مسالك مختلفة :

I-2-1- المسلك الكيميائي:

يمكن تحضير الفيروسان وذلك بالتفاعل المباشر لحلقة البنتادين مع كلوريد الحديد في وجود ثنائي إيثيل أمين ورباعي هيدروفوران^[6] :



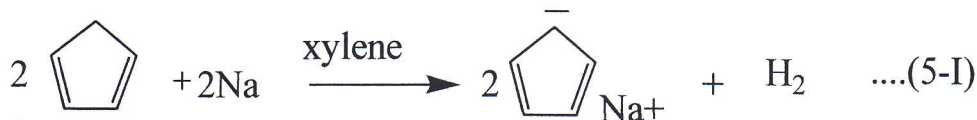
كذلك حلقي بنتادينيل التليوم يمكن أن يستخدم كمركب إبتدائي لتحضير الفيروسان^[7] :



بتطبيق تفاعل Pauson و Kealy يمكن تحضير الفيروسان وذلك باستخدام كواشف Grignard لحلقي بنتادينيل^{[7][2]}.



هناك طريقة أخرى لتحضير الفيروسان أقترحها Wilkinson^{[6][7][8]} تتركز أساسا على برتنة حلقي بنتادينين وذلك بإجراء أكسدة إرجاعية بواسطة الصوديوم في وجود الأكسيلان لتعطي ملح حلقي بنتادينيل الصوديوم ، هذا الأخير يتفاعل مع FeCl_2 ورباعي هيدروفوران ليعطي الفيروسان.



I-2-2- المسلك الكهروكيميائي:

في سنة 1968م قام العالمان Valcher و Alumi بتحضير الفيروسان بواسطة إلكتروليز في محلول حلقي بنتادينيل التاليوم واستخداما ثنائي ميثيل فورماميد ومصعد من الحديد الذي يتأكسد إلى Fe^{+2} ، هذا الأخير يأخذ مكان التاليوم بسهولة في المهبط:^[9]



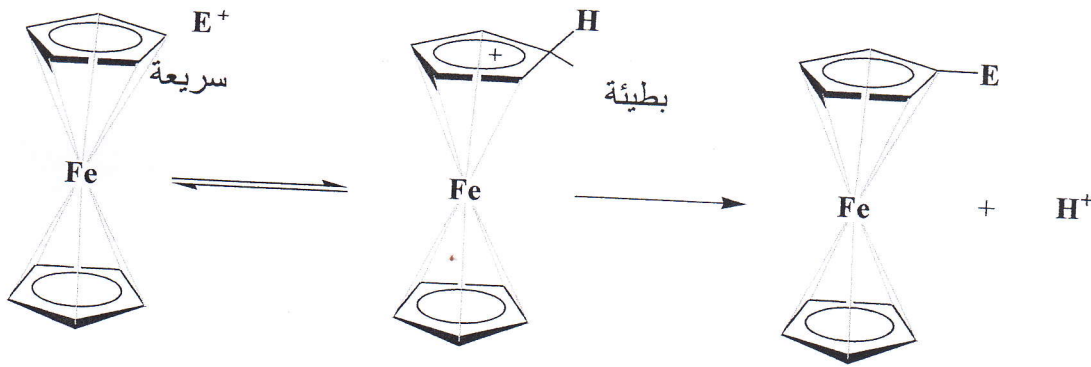
I-3- أهم تفاعلات الفيروسان :

- تفاعلات الاستبدال:

الفيروسينات المستبدلة يمكن تحضيرها بطرق مباشرة أو غير مباشرة. ففي حالة التحضير الغير مباشر، الفيروسان هو مركب الانطلاق من أجل تحضير مختلف المشتقات الفيروسينية . أما الاصطناع المباشر فالفيروسان المستبدل يحضر بتفاعلات حلقي بنتادينيل المستبدلة مع الحديد بطرق بسيطة مثل تفاعلات كواشف Grignard، المركبات العضومعدنية، كواشف الليثيوم أو الصوديوم.

الآلية I:

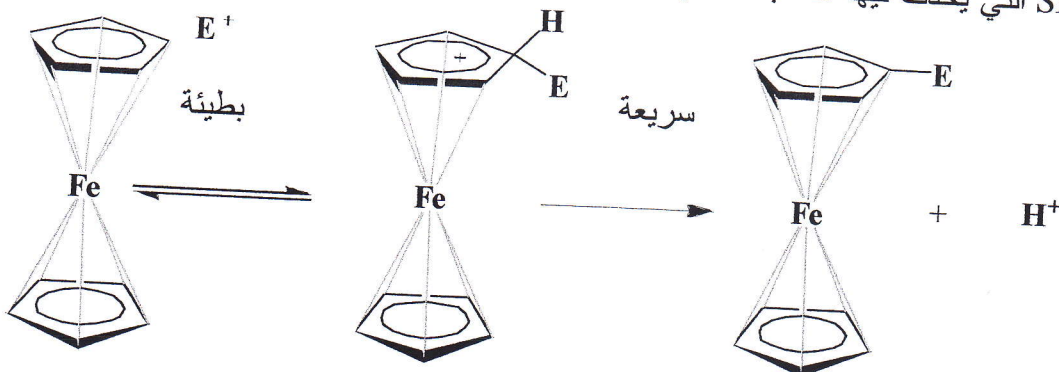
تتضمن مرحلتين، الأولى سريعة ويتم فيها فك سريع للرابطة حديد - كربون بواسطة الإلكتروليفيل E بحيث يحدث تفاعل استبدال من الدرجة الثانية (SE2). وفي المرحلة الثانية والتي تكون بطيئة، يغادر فيها البروتون مع انقلاب التشكيلة (S إلى R أو العكس).



الشكل (I-3) : فك سريع لرابطة حديد كربون ومغادرة البروتون الخارجي.

الآلية II:

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



الشكل (I-4) : الهجوم السريع للإلكتروليفيل الخارجي.



I-4- استعمالات الفيروسان ومشتقاته:

للفيروسان (1) عدة استخدامات منذ أن تم اكتشافه وهذا في كثير من المجالات نلخص بعضها فيما يلي :

◀ الفيروسان يستعمل كمادة تضاف إلى الوقود في المحركات النفاثة، حيث تسمح خواصه التأكسدية بالرفع من طاقة التفاعل الحرارية مما يعطي المحركات النفاثة قدرة إضافية على الدفع تقدر بـ 40%. كما أنه يضاف في مختلف أنواع الاحتراق حيث يلعب دور معتبر في تخفيض الدخان ومراقبة التلوث ويمدد عمر المحركات^[10].

◀ يمكن أن يستعمل كعامل حماية ويلعب دور مثبط للشيخوخة في متعدد الإيثيلين^[11]

◀ تستعمل بعض مشتقات الفيروسان في حماية الطبقات الرقيقة للأقطاب الكهروكيميائية الضوئية.^[12]

◀ إضافة الفيروسان تثبت البلمرة على مادة السيليلوز وتعطيه صلابة ضد الحرارة والهواء^[13].

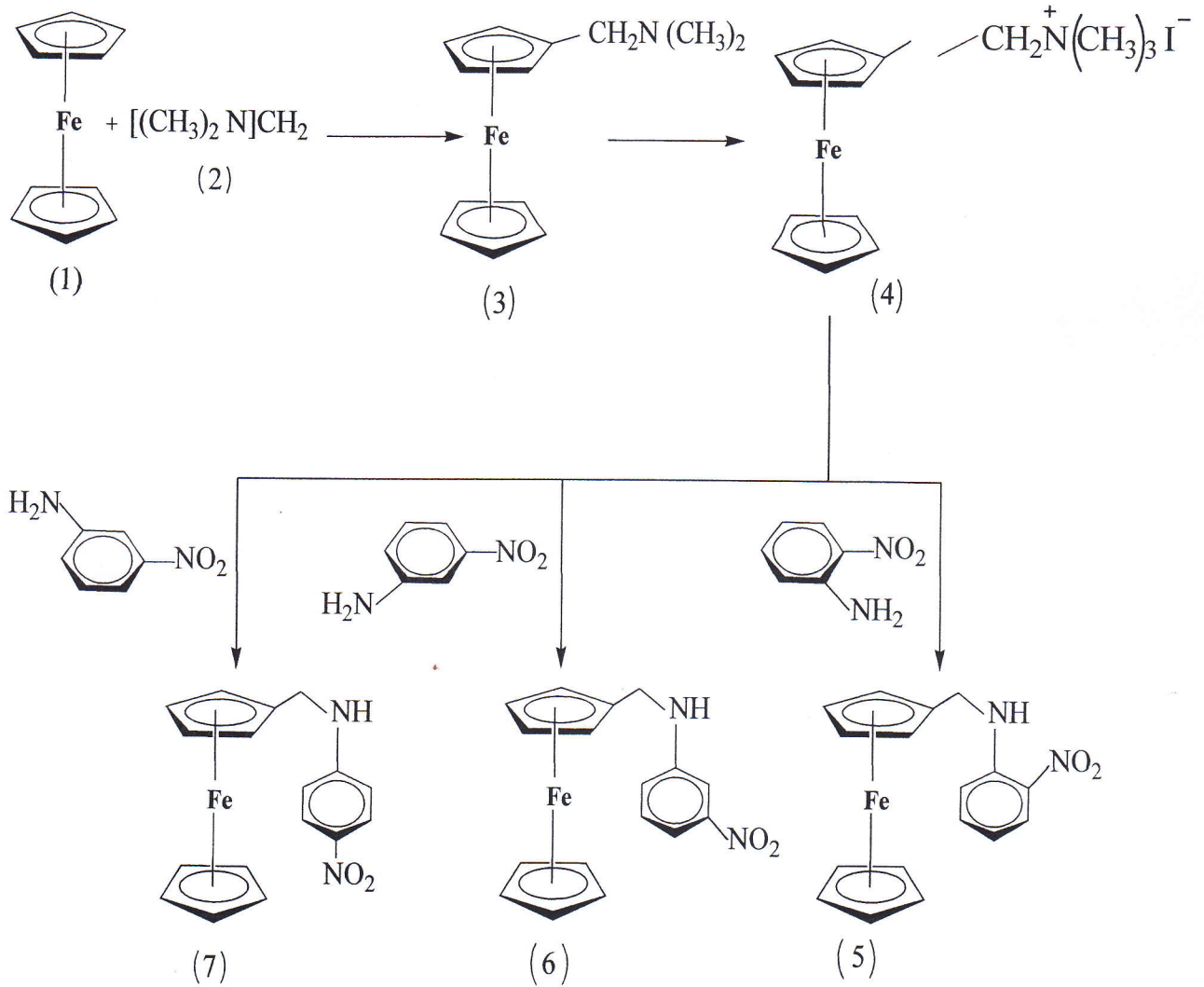
◀ بعض مشتقات الفيروسان تستعمل كمبيد للحشرات^[14].

◀ يستعمل الفيروسان في تحسين الاستقرار الحراري للبلاستيك والمطاط.

◀ يستعمل الفيروسان في معالجة الغلوكوز في الدم ودواء مضاد للأورام وهو علاج لنقص التغذية.

I-5- تحضير المركبات المدروسة:

المركبات المحضرة في هذه المذكرة تمّ تصنيعها بمخبر « ترقية ونثمين الموارد الصحراوية بجامعة قاصدي مرباح ورقلة » وهي عبارة عن ثلاث مأكبات موضعية لمشتق فيروسيني وهو ن- فيروسينيل ميثيل أمين نيتروبنزين ، ويمكن توضيح طريقة التحضير بالمخطط التالي:



الشكل (I-5):

المخطط العام لتحضير الأمينات الفيروسينية.



I-5-1- تحضير كاشف مانيش (مئيلين ثنائي - ثنائي ميثيل أمين):

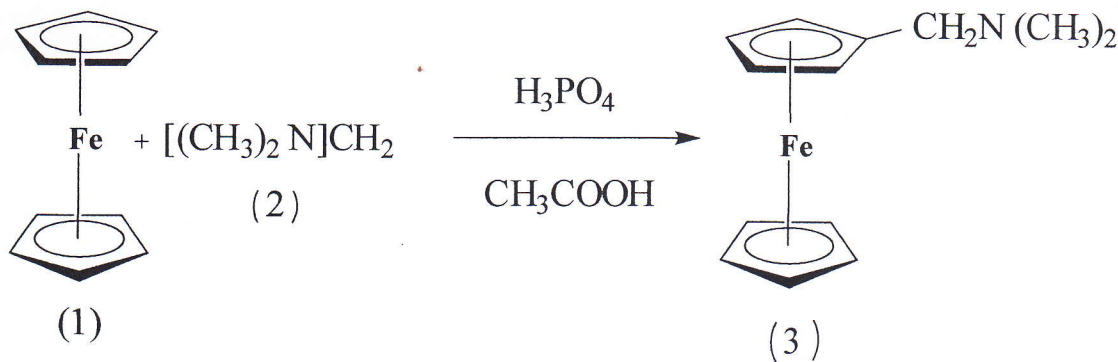
كاشف مانيش (2) يحضر بإضافة ثنائي ميثيل أمين إلى فورمالدهيد^[15] ويتم التفاعل في درجة حرارة أقل من 15°م.



I-5-2- تحضير ثنائي ميثيل أمينومثيل فيروسان:

المركبات ن، ن- ثنائي ألكيل أمينو ميثيل فيروسان مثل ن، ن- ثنائي ميثيل أمينو ميثيل فيروسان يمكن أن يستخدم كمركب وسيط من أجل تحضير مشتقات الفيروسان المستبدلة مثل يوديد ميثيل فيروسينيل- ثلاثي ميثيل أمينوم^[15]،^[16] ومن خلال هذا الأخير يمكن تحضير عدد هائل من مشتقات الفيروسان أحادية الاستبدال.

- تهاجم قاعدة مانيش الفيروسان ويحفز التفاعل بإضافة حمض الفوسفوريك، ويستعمل حمض الأسيتيك كمذيب^[16]. وهو ما يوضحه الشكل التالي:



الشكل (I-6) :المخطط العام لتحضير ثنائي ميثيل أمينومثيل فيروسان

ويبين الشكل (I-6) أن كاشف مانيش يهاجم حلقة واحدة في الفيروسان ليعطي مركب أحادي الاستبدال وهو فيروسينيل ميثيل- ثنائي ميثيل أمين تكون تنقيته سهلة وبمردود عالي.

الأمين الثلاثي يحضر انطلاقاً من تفاعل كاشف مانيش والفيروسان مع خليط من حمض الأسيتيك الجاف وحمض الفوسفوريك.

نلاحظ في طيف RMN^1H لفيروسينيل مثيل أمين -3- نترولبنزين وجود ثمانية إمتصاصات فالأول يتواجد عند ppm 3.96 ويمثل هيدروجينا مجموعة المثيلين (CH_2) المرتبطة بمجموعة البننادينيل، وعند القيمة ppm 4.09 - 4.18 توجد ثلاثة امتصاصات خاصة بمجموعة الفيروسينيل، وابتداء من 6.78 - ppm 7.49 تظهر أربع امتصاصات خاصة بمجموعة البنزين، وعن الامتصاص عند القيمة ppm 7.37 فهو خاص بمجموعة الأمين. والجدول التالي يوضح ذلك بالتفصيل:

الجدول (4-1) : RMN^1H لفيروسينيل مثيل أمين -3- نترولبنزين

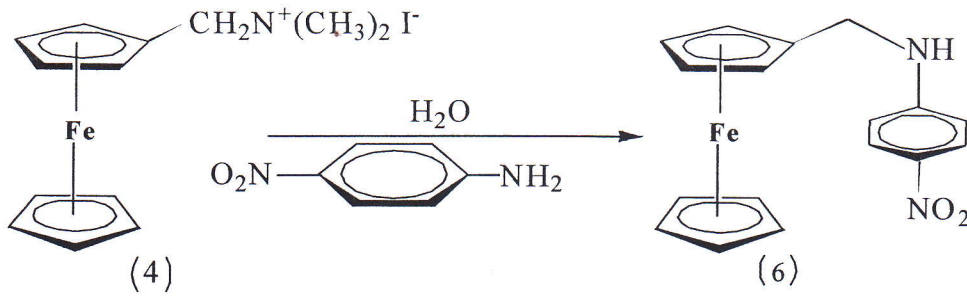
عدد الانقسامات	مساحة الامتصاص	عدد البروتونات	δppm	المجموعة
ثنائي	11	2H	3.96	CH_2
ثلاثي		2H	4.09	
أحادي		5H	4.13	
ثنائي		2H	4.16	
ثلاثية	1	1H	7.37	
ثلاثية	1	1H	7.49	
ثنائية	1	1H	6.78	
أحادية	1	1H	7.18	
أحادية	1	1H	7.21	N-H

طيف $RMNC^{13}$ لفيروسينيل مثيل أمين -3- نترولبنزين به خمس إمتصاصات، حيث يظهر الامتصاص الأول عند القيمة ppm 43.706 يعود إلى مجموعة المثيلين (CH_2) ويظهر الامتصاص الثاني عند القيمة ppm 68.659 ويمثل الكربونات الأربعة (C_2 ; C_3) للبننادينيل الحلقي المستبدل (C_5H_4). أما الامتصاص الثالث فيمثل مجموعة البننادينيل الحلقي الغير مستبدل (C_5H_5) ويظهر عند القيمة ppm 69.052 والرابع عند القيمة ppm 85.534 يرجع إلى ذرة الكربون الأولى للبننادينيل الحلقي المستبدل، أما الخامس فيظهر عند المجال ppm 107.099 - 149.168 يعود إلى مجموعة الفينيل أو الحلقة العطرية.

الجدول (5-I) : $RMN C^{13}$ لفيروسينيل مثيل أمين -3- نترولبنزين

عدد الكربون	δppm	المجموعة
1C	43.706	CH ₂
4C	68.659	
5C	69.052	
1C	85.534	
6C	149.168 -107.099	

I-3-4-5- تحضير فيروسينيل مثيل أمين -4- نترولبنزين :



الشكل (10 -I) : المخطط العام لتحضير فيروسينيل مثيل أمين -4- نترولبنزين

يتم اصطناع فيروسينيل مثيل أمين -4- نترولبنزين بتفاعل -4- نترولبنزين مع الملح الرباعي، حيث يحدث التفاعل في درجة حرارة 100°م وباستخدام الماء كمذيب. يستمر التفاعل 8 ساعات ويتم متابعة التفاعل بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التي أظهرت تشكّل هذا المركب بـ $R_f=0.60$ في ثنائي كلوروميثان.

يتم تنقية ناتج التفاعل باستخلاص فيروسينيل مثيل أمين -4- نترولبنزين بثنائي كلوروميثان، وإعادة البلورة تتم باستخدام النظام إيثانول/ماء الذي أعطى بلورات صفراء ذهبية على شكل صفائح، دراسة التحليل الطيفي لها كانت كالآتي:





نلاحظ في طيف RMN^1H لفيروسيثيل ميثيل أمين -4- نترو بنزين وجود ستة إمتصاصات فالأول يتواجد عند ppm4.04 ويمثل هيدروجينا مجموعة المثيلين (CH_2) المرتبطة بمجموعة البننادينيل، وعند القيمة 4.18 - ppm4.25 توجد ثلاثة امتصاصات خاصة بمجموعة الفيروسيثيل، وابتداء من 6.54 - ppm7.49 تظهر أربع امتصاصات خاصة بمجموعة البنزين، وعن الامتصاص عند القيمة 7.37 ppm فهو خاص بمجموعة الأمين. والجدول التالي يوضح ذلك بالتفصيل:

الجدول (7-I) : RMN^1H لفيروسيثيل ميثيل أمين -4- نترو بنزين

عدد الانقسامات	مساحة الامتصاص	عدد البروتونات	δppm	المجموعة
ثنائي	11	2	4.04	CH_2
ثلاثي		2	4.09	
أحادي		5	4.13	
ثنائي		2	4.18	
ثنائي	2	2	8.08	
ثنائي	2	2	6.54	
أحادي	1	2	4.68	N-H

طيف $RMNC^{13}$ لفيروسيثيل ميثيل أمين -4- نترو بنزين به ستة إمتصاصات، حيث يظهر الامتصاص الأول عند القيمة 43.324 ppm يعود إلى مجموعة المثيلين (CH_2)، ويظهر الامتصاص الثاني عند القيمة 68.707 ppm إذ يمثل على الكربونات الأربعة ($C1;C2$) للبننادينيل الحلقي المستبدل (C_5H_4). أما الامتصاص الثالث فيمثل مجموعة البننادينيل الحلقي الغير مستبدل (C_5H_5) ويظهر عند القيمة 69.094 ppm والرابع عند القيمة 85.624 ppm يرجع إلى ذرة الكربون الأولى للبننادينيل الحلقي المستبدل، أما الخامس فيظهر عند المجال 111.450 - 153.217 ppm يعود إلى مجموعة الفينيل أو الحلقة العطرية.

الجدول (8-I): طيف $RMN C^{13}$ لفيروسينيل ميثيل أمين-4- نيترو بنزين

عدد الكربون	δ ppm	المجموعة
1C	43.321	CH ₂
4C	68.707	
5C	69.094	
1C	85.624	
6C	153.217 -111.450	

I-6- التحضير المخبري للمركبات الأمينية:

I-6-1- الشروط العامة لإجراء التفاعلات:

I-6-2- تجفيف (تقطير) المذيبات:

* المذيبات تقطر في وجود تيار مستمر من الآزوت.

* الطولين والإيثر ثنائي إيثيليك (Et₂O) بالصوديوم أو البنزوفينون.

* ثنائي كلوروميثان (CH₂Cl₂) والكلوروفورم (CHCl₃) بواسطة.....(P₂O₅).

* ثنائي مثيل أمين بواسطة KOH.

I-6-3- وسط التفاعلات:

بالنسبة للتفاعلات التي تحتوي على جذر الفيروسينيل لا بد أن تتم في وجود تيار مستمر من الآزوت لتفادي أكسدة الحديد.

I-6-4- تبخير المذيبات :

المبخر الدوار المستخدم من أجل التخلص من المذيبات هو من نوع Janke et Kankel RV 05- ST.

I-6-5- تقنيات التحليل:

◀ الكروماتوغرافيا:

تم استخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) المحضرة من صفائح الألمنيوم Whatman مطلية بطبقة رقيقة من السليكاجل (Silicagel). ويتم التعرف على المركبات بواسطة كواشف مثل: محلول برمنغنات البوتاسيوم، اليود ومصباح الأشعة فوق البنفسجية.

◀ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

طيف الأشعة تحت الحمراء سجل في جهاز تحويل Fourier FTIR830 من نوع SHIMADU المركبات الصلبة يتم تحليلها بإضافة أقراص KBr، والزيوت تحلل على شكل فيلم.

◀ طيف الرنين النووي المغناطيسي:

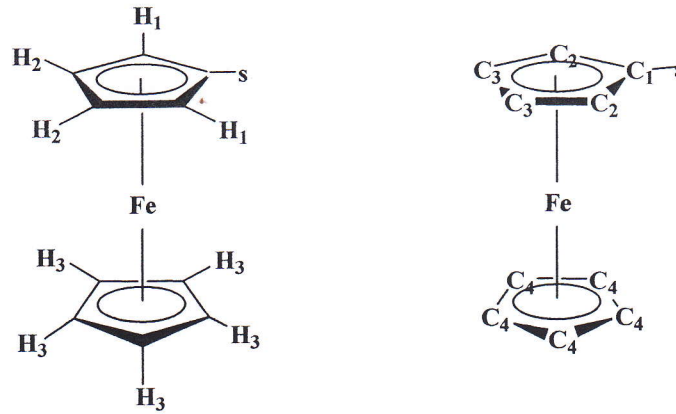
أطياف RMN^1H و $RMN^{13}C$ سجلت بواسطة جهاز Bruker AC 300 عند درجة حرارة 20°م، الانزياح الكيميائي يعطى بجزء من المليون (ppm, δ^{-10}). المرجع في ذلك هو $CDCl_3$ ويظهر عند 7.26 ppm من أجل 1H و 77.16 ppm من أجل ^{13}C .

ويتم استخدام الترميز التالي لتحليل طيف RMN :

(S) إشارة واحدة، (d) ثنائي (مضاعف)، (t) ثلاث إشارات، (q) رباعي الإشارات، (dd) ثنائي ثنائي، (m) متعدد، إشارة واحدة عريضة.

معامل Couplage رمز له ب j ويعطى ب HZ.

لتسهيل عملية الإشارة إلى البروتونات RMN^1H وذرات الكربون $RMN^{13}C$ في جزيء الفيروسان الأحادي الإستبدال قمنا بالرسم التخطيطي التالي:

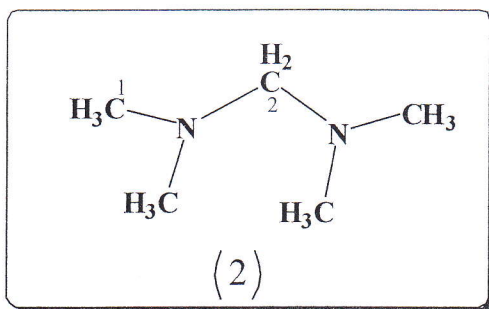


الشكل (I - 11): ترقيم البروتونات وذرات الكربون في جزيء الفيروسان أحادي الإستبدال.

◀ درجة الانصهار:

درجة الانصهار تحدد بواسطة جهاز من نوع Gallempap.

تحضير ميثيلين ثنائي - (ثنائي ميثيل أمين)(2):



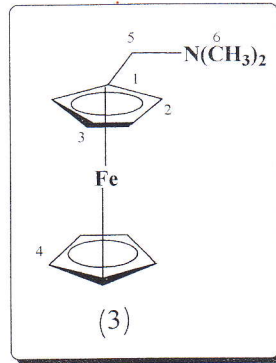
في حمام تجمدي وتحت درجة حرارة أقل من 15°م يتم وضع دورق أحادي العنق ذا سعة 500 مل يحتوي على 60.7 غ (0.75 مول) من محلول مائي فورمالدهيد 37%.

تحت رج مغناطيسي لفورمالدهيد نضيف بمساعدة أنبوبة فصل 165 غ من محلول مائي ثنائي ميثيل 40% (1.5 مول). بعد الانتهاء من إضافة ثنائي ميثيل أمين يترك خليط التفاعل للرج لمدة ساعة ثم نقوم بإضافة بطيئة لهيدروكسيد البوتاسيوم إليه حتى الحصول على طورين غير ممتزجين. يفصل الطور العضوي العلوي ويتم معالجته بكمية إضافية من هيدروكسيد البوتاسيوم ثم يفصل الطورين العضوي والمائي، تكرر العملية عدة مرات حتى يلاحظ عدم تشكل طورين.

الطور العضوي النهائي يجفف بإضافة كمية من هيدروكسيد البوتاسيوم (حوالي 10 غ) يترك ليلة كاملة، ثم يرشح ليعطي ناتج عبارة مثلين ثنائي - (ثنائي ميثيل أمين) ذا كتلة 124 غ وبمردود 81%، درجة غليانه 83-84°م.

تحضير ثنائي ميثيل أمينو ميثيل فيروسان(3):

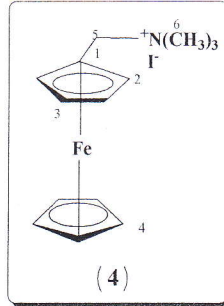
تحضير ثنائي ميثيل أمينومثيل فيروسان(3):



في دورق ثلاثي العنق سعته 250مل مزود بمكثف إرتدادي، نضع فيه 46.4غ (0.25 مول) من الفيروسان وتحت تيار مستمر من الأزوت نضيف إليه خليطاً مكوناً من 43.2غ (0.422 مول) من حمض أرثوفوسفوريك و 400 مل من حمض الخل النقي. نسخن المزيج إلى درجة حرارة بين 100-110°م مع رج مغناطيسي قوي لمدة 5 ساعات مستمرة وبعدها نبرد المزيج عند درجة الحرارة العادية. يمدد المزيج والذي يكون لونه أحمر داكن بحجم 550مل من الماء المقطر، ونغسل المحلول المائي المتشكل بثلاث أحجام من الإيثر الإيثيلي مقدار كلا منها 325مل والغرض من ذلك عزل الفيروسان غير المتفاعل عن المركب الناتج.

يسكب الطور المائي في إرلينة سعتها 1ل موضوعة في حمام تَلْجِي ونضيف إليه أقراص هيدروكسيد البوتاسيوم حتى الحصول على pH قاعدي، ومن ثم نقوم باستخلاص ناتج التفاعل بثلاث أحجام من الإيثر الإيثيلي ثم تجمع الأطوار الإيثيرية وتجفف بواسطة $MgSO_4$ ويتم تبخير الإيثر الإيثيلي بواسطة مبخر الدوار، نحصل في الأخير على سائل لزج (زيتي) هو ثنائي ميثيل أمينومثيل فيروسان بلون أحمر داكن وكتلة مقدرة ب 54.70غ وبمردود يقارب 90%.

تحضير يوديد ميثيل فيروسينيل - ثلاثي ميثيل أمينيوم (4):



في بيشر ساعته ال توضع 54.70 غ (0.225 مول) من ثنائي ميثيل أمينو ميثيل فيروسان وتمدد بحجم 60 مل من الميثانول ونقوم بالتسخين في حمام مائي لمدة 5 دقائق، يضاف بعدها 54 مل (123 غ ، 0.87 مول) من يوديد الميثان قطرة بقطرة لأن التفاعل جدّ ناشر للحرارة.

يوديد ميثيل فيروسينيل-ثلاثي ميثيل أمينيوم المتحصل عليه يبرد في درجة الحرارة العادية ليضاف إليه 800 مل من الإيثر الإيثيليني فينشكل راسب أصفر نقوم بترشيحه وغسله بنفس المذيب ثم يترك ليحفظ في درجة الحرارة العادية فكانت كتلة الملح الرباعي يوديد ميثيل فيروسينيل-ثلاثي ميثيل أمينيوم 81.43 غ (0.2115 مول) بمردود 94% درجة الغليان 218°م.

IR (KCl, disc) 1238.2 ; 1473.5 ; 2399.3 ; 3012.6 et à 3618.2 cm^{-1}

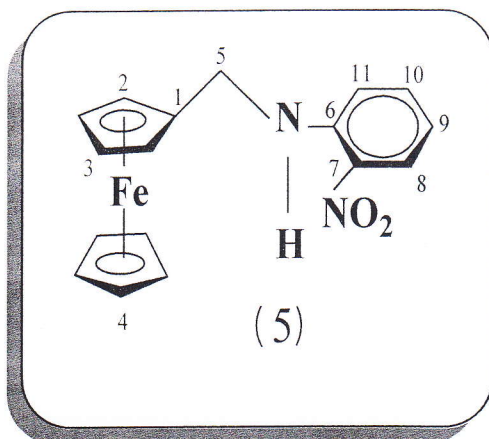
RMN H1 (300MHz, CDCl_3)

3.26 (s, 9H, H6), 4.26 (s, 5H, H3), 4.29 (s, 2H, H1 ou H2), 4.56 (s, 2H, H2 ou H1), 4.87 (s, 2H, H5)

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

52.68 (9C, C6), 67.16 (2C, C5), 69.63 (5C, C3), 70.71 (2C, C1 ou C2), 72.29 (2C, C1 ou C2).

تحضير فيروسينيل مثيل أمين -2- نترولينزين (5):



في دورق ثلاثي المخارج سعته 250 مل مزود بمكثف إرتدادي (مكثفة) نضع 7.742 غ من الملح اليودي فيروسينيل مثيل - ثلاثي مثيل أمينيوم (4) مع 6.764 غ من 2- نترولينزين و 100 مل من الماء المقطر و في وجود رج مغناطيسي و تيار مستمر من الآزوت نسخن المزيج إلى درجة حرارة 100°م لمدة ساعتين ويتم متابعة التفاعل بكميات جرافيا الطبقة الرقيقة CCM الذي أوضح تشكل مركب واحد جديد $R_F=0.61$ عند استعمال ثنائي كلوروميثان كطور متحرك بالإضافة إلى وجود مركبات الانطلاق .

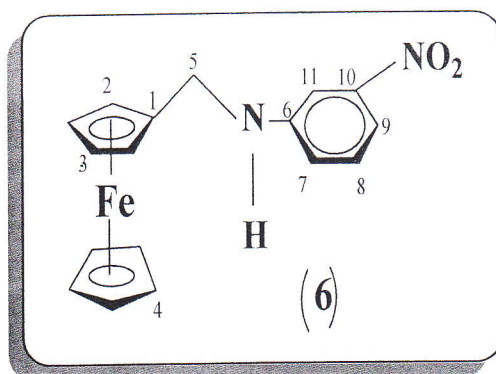
بعد تبريد الخليط عند درجة الحرارة العادية ، نقوم باستخلاص المركب الناتج بواسطة ثلاث أحجام من ثنائي كلوروميثان (80 مل) ويضاف إليه 10 غ من $MgSO_4$ بغرض التخلص من آثار الماء، وللتخلص من المذيب نستخدم مبخر دوّار لنحصل على مركب صلب بني اللون بكتلة مقدارها 3 غ. بإجراء تحليل بواسطة CCM لهذا المركب الصلب لاحظنا وجود المركب فيروسينيل مثيل أمين -2- نترولينزين بالإضافة إلى 2- نترولينلين لذلك أجرينا إعادة بلورة لهذا الناتج بواسطة النظام إيثانول/ ماء (1/2) فتشكلت بلورات بنفسجية ذات شكل إبري نقية $R_F=0.61$ درجة انصهاره 110°م وبمردود يقارب 58.31%.

IR (KCl, disc) 3384.8; 2925.8 ; 3097.5 ; 1618.2 ; 1245.9 ; 1031.8 ; 1569.9 ; 1335.9 cm^{-1}

RMN H^1 (300MHz, $CDCl_3$) 4.16(d, 2H, C5) ; 4.23(t, 2H, C2) ; 4.29(s, 5H, C3) ; 4.30(d, 2H, C1) ; 6.92(d, 1H, C7) ; 7.46(t, 1H, C8) ; 6.67(t, 1H, C9) ; 8.22(d, 1H, C10) ; 8.39(s, 1H, N).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) 42.72 (1C, C5) ; 67.71 (2C, C1) ; 68.50 (2C, C2) ; 84.92(1C, C4) ; 114.28(6C, C7, C8, C9, C10 ou C11).

تصنيع فيروسينيل مثيل أمين -3- نتروبنزين (6):



في ورق ثلاثي المخارج سعته 250 مل مزود بمكثف إرتدادى (مكثفة) نضع 6.7 غ (0.18 مول) من الملح اليودي فيروسينيل مثيل -ثلاثي مثيل أمينيوم مع 2.3852 غ (1.178 مول) من 3-نترو أنيلين و 100 مل من الماء المقطر وفي وجود رج مغناطيسي و تيار مستمر من الأزوت نسخن المزيج إلى درجة حرارة 70°م لمدة 72 ساعة ويتم متابعة التفاعل بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM الذي أوضح تشكل مركبين جديدين ; $R_{F1}=0.71$; $R_{F2}=0.19$ في الطور المتحرك ثنائي كلوروميثان بالإضافة إلى وجود مركبات الانطلاق.

بعد تبريد الخليط عند درجة الحرارة العادية ، نقوم باستخلاص المركب الناتج بواسطة ثلاث أحجام من الطولوين (80 مل) ويضاف إليه 10 غ من $MgSO_4$ بغرض التخلص من آثار الماء فأظهر الكروماتوغرام اختفاء المركب ذو $R_{F2}=0.19$ والملح الرباعي الفيروسيني ، وللتخلص من المذيب نستخدم مبخر دوّار لنحصل على مركب صلب أحمر داكن اللون بكتلة مقدارها 3 غ . بإجراء تحليل بواسطة CCM لهذا المركب الصلب لاحظنا وجود المركب فيروسينيل مثيل أمين -2-نترو البنزين بالإضافة إلى آثار جدّ خفيفة من 3- نيترو أنيلين لذلك أجرينا إعادة بلورة لهذا الناتج بواسطة النظام (إيثانول/ ماء (1/2)) فتشكلت بلورات حمراء داكنة نقية $R_F=0.71$ درجة انصهاره 118°م وبمردود يقارب 44.34%.

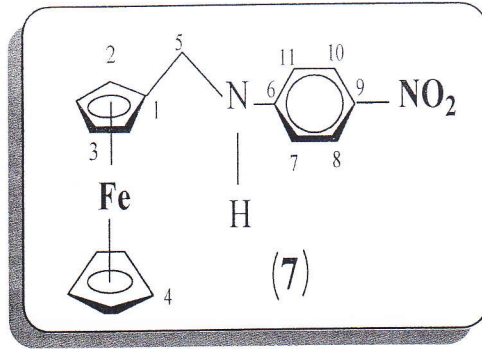
IR (KCl, disc) 3417.6 ; 2923.9 ; 3074.3 ; 1616.2 ; 1247.9 ; 1107.1 ; 1521 ; 1344.3 cm^{-1}

RMN H^1 (300MHz, $CDCl_3$) 3.96(d, 2H, C5) ; 4.09 (d, 2H, C3) ; 4.13(S, 5H, C4) ; 4.16(d, 2H, C2) ; 7.18(s, 1H, C7) ; 7.37(t, 1H, C10) ; 7.21(S, 1H, N) ; 7.49 (t, 1H, C9) ; 6.78(d, 1H, C11)

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) 43.706 (1C, C5) ; 68.659 (4C, C2; C3) ; 69.052 (5C, C4) ; 85.534(1C, C1) ; 107.099-149.168(6C, C7, C8, C9, C10 ou C11).



تصنيع فيروسينيل مثيل أمين -4- نيترو بنزين (7):



في دورق ثلاثي المخارج سعته 250 مل مزود بمكثف ارتداددي (مكثفة) نضع 6.7 غ (0.18 مول) غ من الملح اليودي فيروسينيل مثيل -ثلاثي مثيل أمينيوم مع 2.3852 غ (1.178 مول) من -4 نيترو أنيلين و 100 مل من الماء المقطر و في وجود رج مغناطيسي و تيار مستمر من الآزوت نسخن المزيج إلى درجة حرارة 100° م لمدة 8 ساعات ويتم متابعة التفاعل بكميات صغيرة الرقيقة CCM الذي أوضح تشكل مركب واحد جديد $R_f = 0.60$ في الطور المتحرك ثنائي كلوروميثان، بالإضافة إلى وجود مركبات الانطلاق.

بعد تبريد الخليط عند درجة الحرارة العادية ، نقوم باستخلاص المركب الناتج بواسطة ثلاث أحجام من ثنائي كلوروميثان (80 مل) ويضاف إليه 10 غ من $MgSO_4$ بغرض التخلص من آثار الماء، وللتخلص من المذيب نستخدم مبخر دوّار لنحصل على مركب صلب بنفسجي اللون بكتلة مقدارها 8.161 غ . بإجراء تحليل بواسطة CCM لهذا المركب الصلب لاحظنا وجود المركب فيروسينيل مثيل أمين -2 نيترو البنزين بالإضافة إلى -2 نيترو أنيلين لذلك أجرينا إعادة بلورة لهذا الناتج بواسطة النظام إيثنول/ ماء (1/2) فنشكلت بلورات بنفسجية ذات شكل إيربي نقية $R_f = 0.60$ درجة انصهاره 115 °م وبمردود يقارب 63.27 %.

IR (KCl , disc) 3394.5 ; 2920 ; 3080.1 ; 1610.5 ; 1298 ; 1112.9 ; 1521.5 ; 1338.5 cm^{-1}

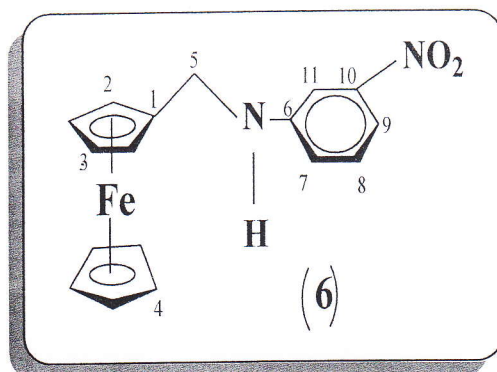
RMN H^1 (300MHz , $CDCl_3$) 4.04(d, 2H, C5) ; 4.09(t, 2H, C3); 4.13(S, 5H, C4); 4.18(d, 2H, C2);

8.08(d, 2H, C7, C11); 6.54(d, 2H, C8, C10); 4.68(S, 1H, N).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) 43.321 (1C, C5); 68.707 (4C, C2; C3); 69.094 (5C, C4); 85.624(1C, C1);

111.450-153.211(6C, C7, C8, C9, C10 ou C11).

تصنيع فيروسينيل مثيل أمين -3- نيتروبنزين (6):



في ورق ثلاثي المخارج سعته 250 مل مزود بمكثف إرتدادي (مكثفة) نضع 6.7 غ (0.18 مول) من الملح اليودي فيروسينيل مثيل -ثلاثي مثيل أمينيوم مع 2.3852 غ (1.178 مول) من 3- نيترو أنيلين و 100 مل من الماء المقطر وفي وجود رج مغناطيسي و تيار مستمر من الأزوت نسخن المزيج إلى درجة حرارة 70°م لمدة 72 ساعة ويتم متابعة التفاعل بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM الذي أوضح تشكل مركبين جديدين ; $R_{f1}=0.71$ ($R_{f2}=0.19$) في الطور المتحرك ثنائي كلوروميثان بالإضافة إلى وجود مركبات الانطلاق.

بعد تبريد الخليط عند درجة الحرارة العادية ، نقوم باستخلاص المركب الناتج بواسطة ثلاث أحجام من الطولوين (80 مل) ويضاف إليه 10 غ من $MgSO_4$ بغرض التخلص من آثار الماء فأظهر الكروماتوغرام اختفاء المركب ذو $R_{f2}=0.19$ والملح الرباعي الفيروسيني ، وللتخلص من المذيب نستخدم مبخر دوّار لنحصل على مركب صلب أحمر داكن اللون بكتلة مقدارها 3 غ . بإجراء تحليل بواسطة CCM لهذا المركب الصلب لاحظنا وجود المركب فيروسينيل مثيل أمين -2- نيترو بنزين بالإضافة إلى آثار جدّ خفيفة من 3- نيترو أنيلين لذلك أجرينا إعادة بلورة لهذا الناتج بواسطة النظام (إيثانول/ ماء (1/2) فتشكلت بلورات حمراء داكنة نقية $R_f=0.71$ درجة انصهاره 118°م وبمردود يقارب 44.34%.

IR (KCl , disc) 3417.6 ; 2923.9 ; 3074.3 ; 1616.2 ; 1247.9 ; 1107.1 ; 1521 ; 1344.3 cm^{-1}

RMN H^1 (300MHz , $CDCl_3$) 3.96(d,2H,C5) ; 4.09(d,2H, C3); 4.13(S, 5H,C4); 4.16(d, 2H,C2); 7.18(s,1H,C7); 7.37(t, 1H, C10); 7.21(S,1H,N) ; 7.49(t,1H, C9); 6.78(d, 1H,C11)

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) 43.706 (1C,C5); 68.659 (4C,C2;C3); 69.052 (5C, C4); 85.534(1C,C1); 107.099-149.168(6C,C7,C8,C9,C10ou C11).

الفصل الثاني:

الدراسة الإلكترونية للتركيبات المحضرة

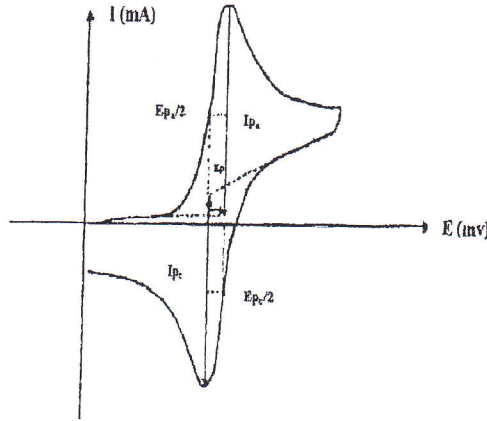
II-1- الطريقة الفولطأمبيرومترية الحلقية:

إنّ طريقة الفولطأمبيرومترية الحلقية هي واحدة من طرق التحليل الكهروكيميائي، وفيها يطبق فرق الكمون المتغير على مسرى العمل بالنسبة للمسرى المرجعي. تسمح هذه الطريقة على الخصوص بتحديد الشروط التي ينجز فيها تفاعل الأكسدة والإرجاع، وكذا تقدير درجة عكسيّة جملة (أكسدة- إرجاع)، كما تسمح أحيانا بتحديد آلية التفاعل عند المسرى خاصة عندما تشترك تفاعلات كيميائية في نقل الإلكترونات (الآلية ECE.EE.EC) وكذلك تحديد ثوابت السرعة للتفاعلات الكهروكيميائية السريعة.

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

يتم مسح فرق الكمونات في هذه الطريقة بصورة حلقية، فبعد إجراء المسح مثلا باتجاه فرق الكمونات المصعدية وإنجاز تفاعل أكسدة، يعكس اتجاه تغيرات فرق الكمون لإجراء مسح في اتجاه فرق الكمونات المهبطية. والشكل العام للمنحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية ممثّل بالشكل (II-1) للحالة الأكثر بساطة التي تحدث فيها عملية إرجاع واحدة متبوعة بعملية أكسدة في المجال المدروس.

إن المنحنى $I=f(E)$ التجريبي والنظري مميّز بنتوء للتيار المهبطي يليه نتوء مصعدي، هذه النتوءات تتميز بالمقادير التجريبية الممثلة في الشكل (II-1):



الشكل (II-1): المقادير الأساسية لمنحنى الفولطأمبيرومترية الحلقية

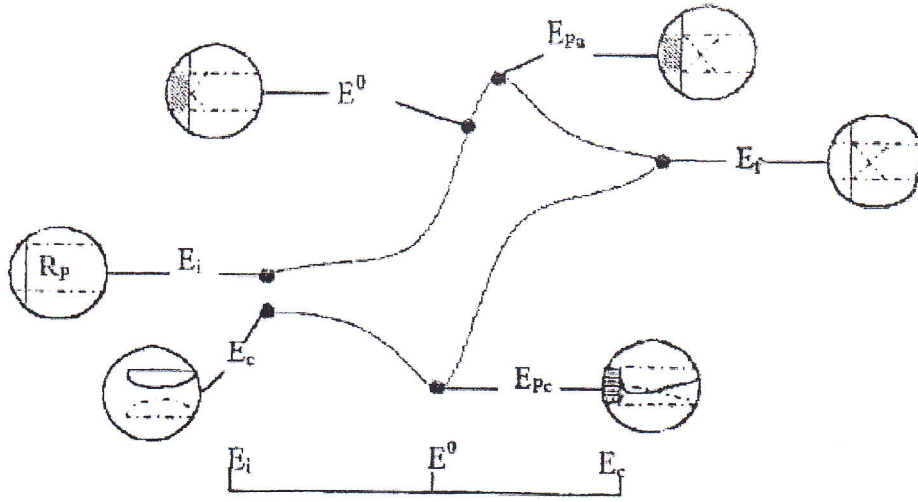
I_{p_a}, I_{p_c} : تيارات النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

E_{p_a}, E_{p_c} : كمونات النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

$E_{p_a/2}, E_{p_c/2}$: كمونات نصف النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

ΔE_p : التغير في الكمونات بين I_{p_a} و I_{p_c} .

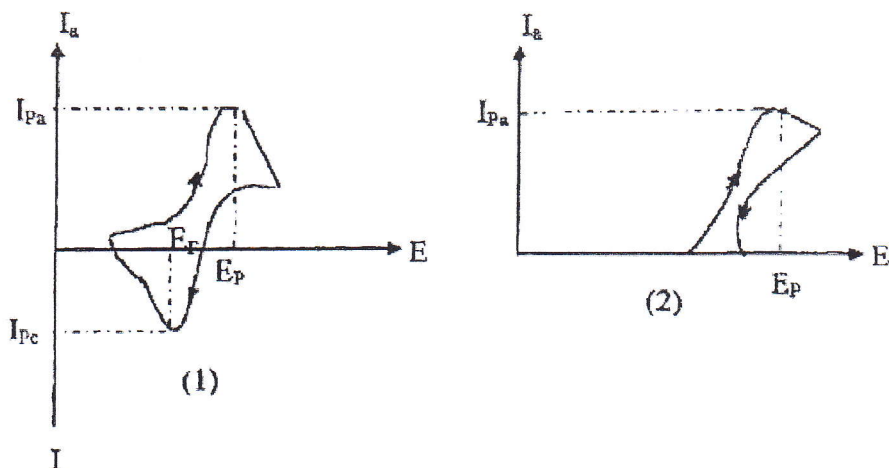
2-II - تفسير منحنى الفولطأمبيرومترى الحلقي:

الشكل (2-II): مخطط بياني مفصل للمنحنى $I=f(E)$ لانتقال إلكترون واحد.

إن تركيز المواد المتفاعلة R والمواد الناتجة P مشار إليه في منحنى الفولطأمبيرومترى الحلقي المعطى بالشكل (2-II)، عند فروق كمونات مختلفة. تمثل E_{p_a} و E_{p_c} فرق الكمون المهبطي والمصعدي على التوالي.

- عند فرق الكمون E_i : ليس هناك أيّة مادة كهروفعّالة ويكون تركيز المادة المتفاعلة R مساويا C_0 في المحلول وكذلك عند المسرى، أما تركيز ناتج التفاعل P فمن البديهي أن يكون مساويا للصفر.
- عند فرق الكمون E^0 : تكون المادة الكهروفعّالة R عند المسرى في تناقص، بينما المادة الناتجة P يزداد.
- عند فرق الكمون E_{p_a} : ينتهى تركيز المادة المتفاعلة R عند الصفر في جوار المسرى، في حين أن تركيز المادة الناتجة P يؤول إلى C_0 . وهو ما نفسره بظاهرة استهلاك المادة الكهروفعّالة R في جوار المسرى نتيجة لسرعة المسح العالية.
- عند فرق الكمون E_f : يزداد سمك طبقة الانتشار لأن المادة الناتجة تنتشر في المحلول ويتناقص مقدار التركيز إلى أن ينتهى إلى مقدار ثابت، ثم يعكس اتجاه المسح لفرق الكمونات.
- عند فرق الكمون E_{p_c} : في هذه الحالة فإن المادة الناتجة P الكهروفعّالة هي التي تكون موجودة عند المسرى، وهي التي تخضع لاستهلاك فيتناقص تركيزها عند المسرى متناهيا إلى الصفر. في حين أن تركيز المادة R يقترب مرّة أخرى من C_0 ونعود من جديد إلى فرق الكمون الابتدائي.

إن الطريقة الفولطامبيرومترية الحلقية تسمح بدراسة عكسية الانتقال الإلكتروني^[19] وحسب الحالات فإننا نحصل على منحنيات الفولطامبيرومترية الحلقية الموضحة في الشكل (II-3):



الشكل (II-3): منحنيات الفولطامبيرومترية الحلقية (1) جملة عكوسة و (2) جملة غير عكوسة

II-3 - العبارات الرياضية لشدة التيار وكمون النتوات في حالة انتقال الشحنة :

العبارات الرياضية لكل من التيار والجهد طورت في البداية من طرف الباحثين ريندلس و سيفيك (Rendels et sevik)^[20, 21] وكان ذلك من أجل المسح ذهاباً فقط للأنظمة السريعة ، وبعد ذلك جاء الباحث ديهاي (Delhay)^[22] حيث خصص دراسته للأنظمة البطيئة ، هذه النظريات قام بتطويرها الباحثان أياب وماتسيده (Matsuda et Ayabe)^[23] لتشمل الأنظمة النصف السريعة ، أما الأعمال التي قام بها كل من نيكولسن و شين (Nicholson et Shain)^[24] هو الربط بين العلاقات النظرية وبعض النقاط الأساسية للمنحنى التجريبي الناتجة عن المسح الدوري:

II-3-1 - حالة التحول الشحني السريع (النظام السريع):



التيار يعطى بالعلاقة التالية : $I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot V^{1/2}$ (mA)

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

الفرق في الجهد بين منحنيات الأكسدة والإرجاع : $E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n$ (V) à 25°C

والنسبة بين التيار المصعدي المهبطي: $I_{pa} / I_{pc} = 1$

II-3-2- حالة التحول الشحني نصف سريع (النظام نصف سريع):

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

II-3-3- حالة التحول الشحني بطيء (غير عكوس):

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

K_S : ثابت السرعة .

α : معامل التحول .

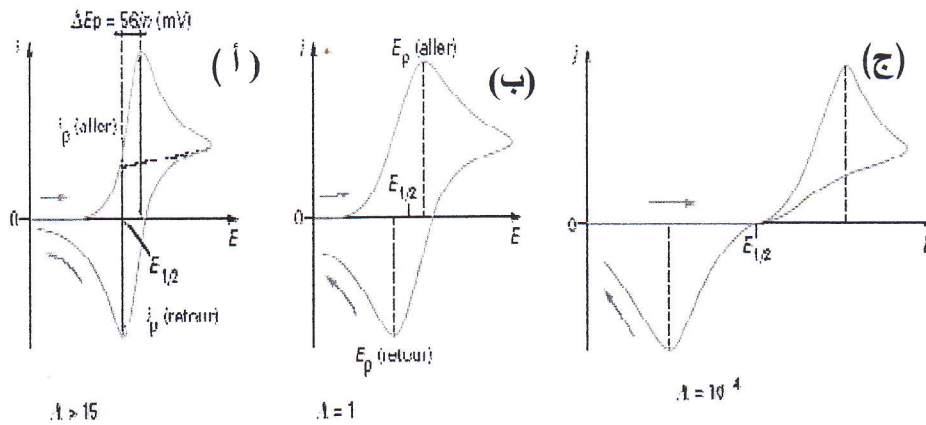
D_R : معامل الانتشار بوحدة (Cm^2/s) .

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

V : سرعة المسح (V/s) .

A : مساحة سطح المسرى (Cm^2) .

n : العدد الإجمالي للإلكترونات المتبادلة (المتحولة) .

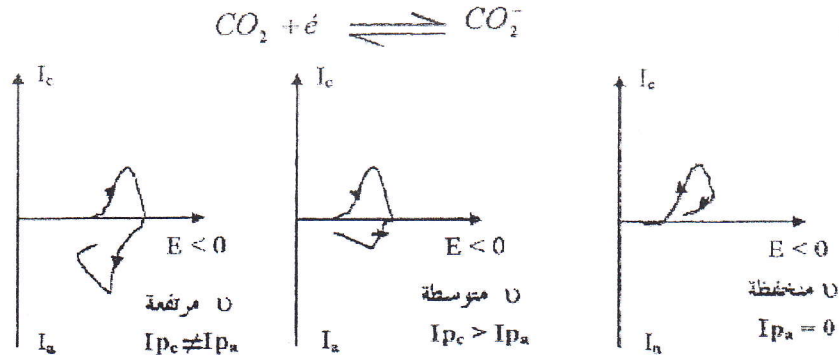


الشكل (II-4): منحنيات الفولطامبيرومترية الحلقية لـ:

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

تسمح الطريقة الفولطامبيرومترية الحلقية أيضا بتوضيح التفاعل الكيميائي الذي يتبع الانتقال الإلكتروني (آلية EC) إذ يكون منحنى الفولطامبيرومترية الحلقية متعلق بسرعة المسح [19][25].

إن الشكل (II-5) يوضح المنحنى الفولطامبيرومترية الحلقية لتفاعل كيميائي بعد عملية إرجاع عكوسة أحادية الإلكترون، وهي حالة نلاحظها مثلا عند إرجاع CO_2 في DMF .

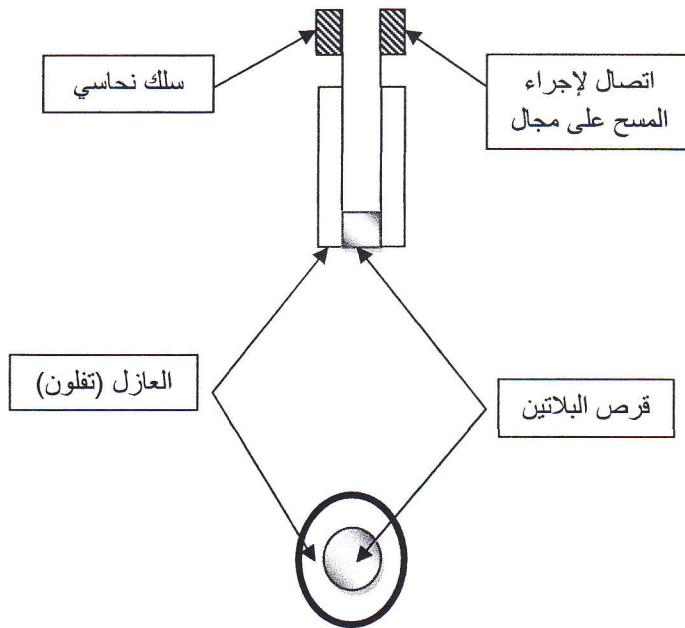


الشكل (5-II): عمل الفولطأميرومتر الحلقي بدلالة سرعة المسح

لفرق الكمونات في حالة الآلية EC

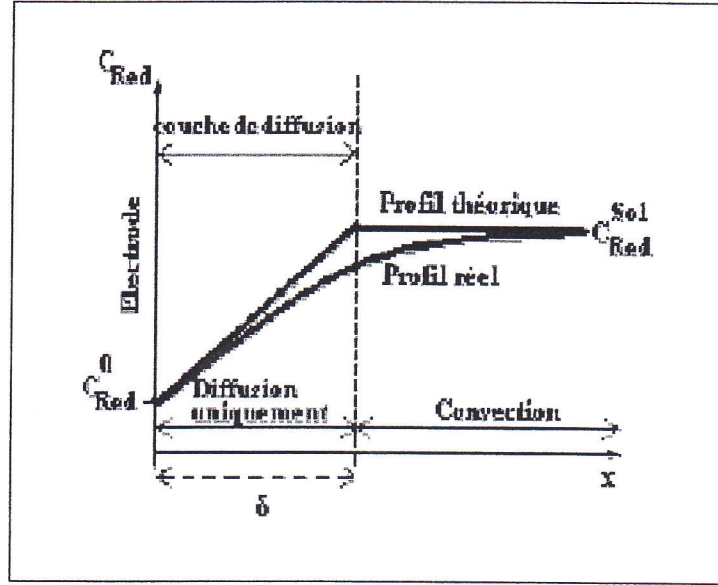
4-II - المسرى الدوار:

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



الشكل (6-II): مخطط توضيحي لتركيب المسرى الدوار.

باختيار شروط هندسية وهيدروديناميكية مناسبة كقطر الاسطوانة، سرعات الدوران المرتفعة وإهمال العوامل المتعلقة بالسطح واعتبار الانتشار يحدث فقط للمواد الكهروفعالة ويكون من المحلول نحو سطح المسرى و باستمرار دوران المسرى يتولد حقلين متمايزين داخل المحلول^[26]:



الشكل (7-II): المظهر العام للتركيز على المسرى الدوار.

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

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

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

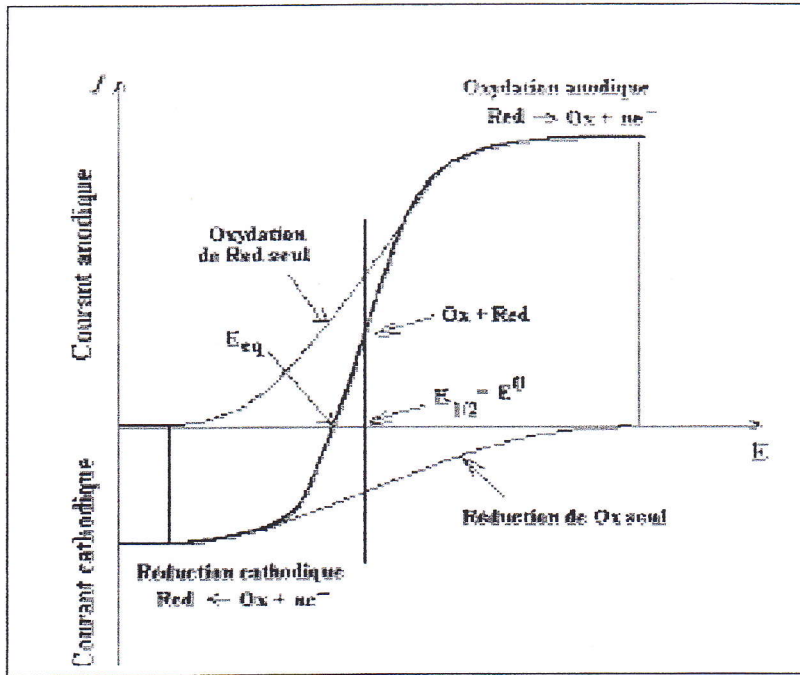
N: سرعة الدوران (tour/s^{-1})

ν : لزوجة (ميوعة) حركية الإلكتروليت ($\text{g.cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

D_{ox} : معامل الانتشار في المحلول ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

منحنى التيار بدلالة الكمون للمسرى الدوار في حالة نظام عكوس وفي حدوث انتشار للحالة

الأكثر بساطة والتي تتم فيها عملية أكسدة واحدة متبوعة بعملية إرجاع واحدة يكون كالاتي:



الشكل (8-II): المنحنى العام للتيار بدلالة الكمون للمسرى الدوار في حالة نظام عكوس

حيث أن :

I_{lim} : التيار النهائي للانتشار .

$E_{1/2}$: كمون نصف النتؤ للنظام .

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

5-II - التمييز بين الآليات الرئيسية عند المسرى:

تتعلق خصائص المنحنيات الفولطأمبيرومتري الحلقية بالآلية الإجمالية للتفاعل الكهروكيميائي فدراسة المنحنيات التجريبية $E_p = f(\log v)$ و $I_p = f(v^{1/2})$ تعطي معلومات مفيدة عن طبيعة المرحلة المحددة لعبارة التيار المقاس وآلية التفاعل عند المسرى، وفي ما يلي ملخص سريع للحالات الأكثر مصادفة :

* إذا كان $I_p = f(v^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم يمر بالمركز، ظاهرة الانتشار هي المسؤولة عن نقل الأيونات في التفاعل المدروس (تفاعل كهروكيميائي).

* إذا كان $I_p = f(v^{1/2})$ عبارة عن منحنى مقعر ومخروط في اتجاه المحور الخاص بالتيار، في هذه الحالة تم حدوث تحول شحني على مستوى المسرى مصحوب بظاهرة الإمتزاز.

* إذا كان $I_p = f(v^{1/2})$ عبارة عن منحنى مقعر ومخروط في اتجاه محور سرعة المسح نجزم على وجود تفاعل كيميائي مشترك مع تحول شحني (تفاعل كهروكيميائي).

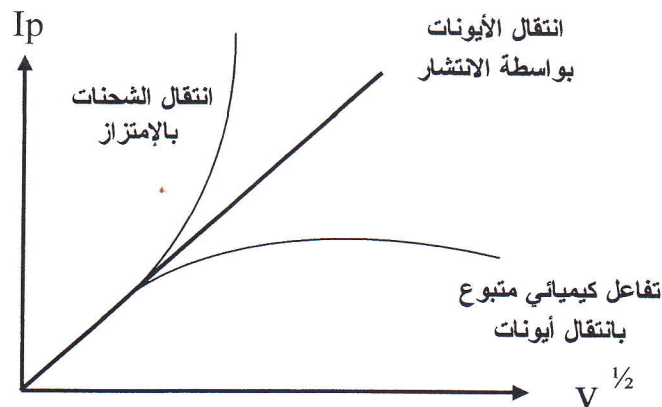
* إذا كان $E_p = f(\text{Log } v)$ عبارة عن خط مستقيم:

- حالة الميل معدوم، التفاعل على مستوى المسرى سريع.

- حالة الميل مختلف عن الصفر، ومساويا لـ $\pm 30/nF$ (ملي فولط) فقد حدث تحول شحني

(تفاعل كهروكيميائي بطيء).

* إذا كان $E_p = f(\text{Log } v)$ عبارة عن خط منحنى و $I_p = f(v^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم نستنتج أن التفاعل الحادث نصف سريع. كما يمكن ملاحظة أن الظاهرة المسؤولة عن هذا التفاعل هي ظاهرة الانتشار إذا كانت شدة التيار تتناسب تناسباً طردياً مع تركيز العناصر المتفاعلة [19].



الشكل (9-II): المنحنيات المميزة لانتقال الشحنة

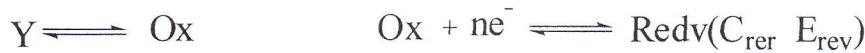
عندما ترفق المرحلة الكهروكيميائية بمرحلة كيميائية فإن حركية التفاعل تكون معقدة والتي نذكر أهمها:

- حالة تفاعل كهروكيميائي متبوع بتفاعل كيميائي:



وهي حالة ينزاح فيها E_p مهبطياً بمقدار $0.06/n$ (فولط) عندما تزداد سرعة المسح عشر مرات. والنسبة $I_p/v^{1/2}$ لا تتغير مع السرعة، أما النسبة I_p/I_{p_a} فتقل عن الواحد عندما تتناقص السرعة.

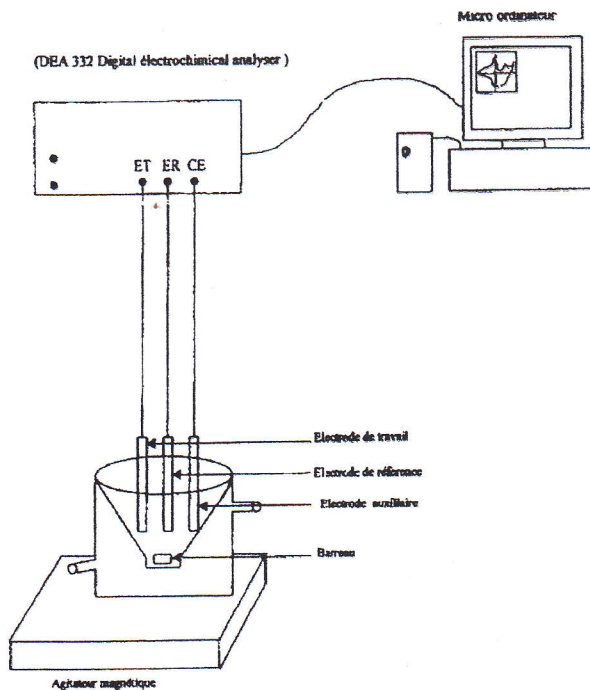
- حالة تفاعل كيميائي متبوع بتفاعل كهروكيميائي:



وهي حالة ينزاح فيها E_p مصعدًا بمقدار $0.06/n$ (فولط) عندما تزداد سرعة المسح عشر مرات. والنسبة $I_p/v^{1/2}$ لا تتناقص عندما تزداد السرعة. أما النسبة $I_p/c/I_{pa}$ تساوي الواحد في حالة السرعات الضعيفة، وتزداد عندما تزداد سرعة المسح [19][27].

II-6 - الأجهزة المستعملة في الفولطأمبيرومترية الحلقية:

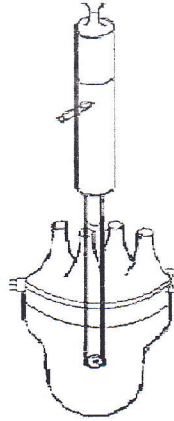
أجريت دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمركبات المحضرة بواسطة جهاز (POTENTIOSTAT TYPE VOLTALAP 32) باستعمال طريقة الفولطأمبيرومترية الحلقية وباستخدام التركيب التجريبي الموضح في الشكل (II-6):



الشكل (II-10): التركيب التجريبي للأجهزة المستعملة في الفولطأمبيرومترية الحلقية

II-6-1 - الخلية الزجاجية:

تم دراسة السلوك الكهروكيميائي داخل خلية زجاجية مزدوجة الجدار غطاؤها يحتوي على خمس ثقوب، ثلاثة تسمح بدخول المساري (العمل، المرجعي، المساعد) والرابع لتزويد الوسط بالآزوت الذي يعمل على نزع الأكسجين الذي يمكن أن يكون نشط كهربائياً، والخامس خاص بإضافة المواد. الشكل (II-7)



الشكل (II-11): الخلية الكهروكيميائية .

II-6-2- المساري:

- المسرى المرجعي: هو إلكترود الكالومال المشبع (ECS).
- المسرى المساعد: له وظيفة وحيدة وهي إغلاق الدارة، وهو عبارة عن سلك من البلاتين قطره 0.5 سم.
- مسرى العمل: هو الإلكترود الذي تتم عليه تفاعلات الأكسدة والإرجاع، وهو عبارة عن اسطوانة من الكربون الزجاجي قطرها 3 ملم أو اسطوانة من البلاتين قطرها 2 ملم. يتم تنظيف هذا الأخير بعد كل عملية باستعمال ورق خاص «ECSCILG,P54» يحتوي على مادة كاشطة بعدها ينظف بالماء المقطر ثم بالأسيتون ويجفف بورق «JOSEPH».

II-6-3- المذيب المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية:

يتكون الوسط المدروس من مذيب ومذاب أما المذيب يجب أن تتوفر فيه مجموعة من الخصائص التي نذكر منها :

- الناقلية الجيدة في المجال المدروس.
 - غير نشط كهربائياً في المجال المدروس.
 - يمتلك حرارة ثابتة.
 - يذيب المواد النشطة كهربائياً.
 - يجب أن يكون المذيب قليل أو عديم التطاير.
- كما تجدر الإشارة أنه تم استعمال الأسيتونتريل كمذيب عضوي في دراستنا للمركبات المحضرة.

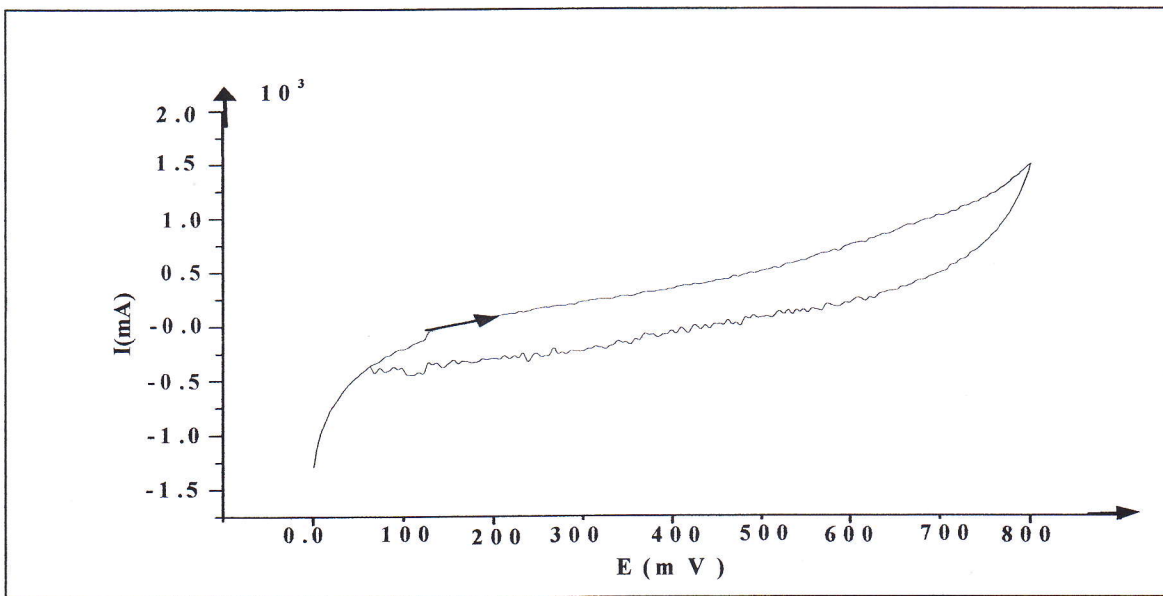
II-6-4- الكهروليت المساعد:

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

- ذوبانيته كبيرة في المذيبات المدروسة لضمان ناقلية كهربائية جيدة.
- يجب أن يكون تركيزه أكبر بـ 50 إلى 100 مرة من تركيز المواد الكهروفعالة المدروسة.
- يجب أن يكون محايدا كيميائيا عند درجة حرارة ثابتة.
- مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد يجب أن يكون واسعا قدر الإمكان.^[28]

II-7- مناقشة النتائج :

تمت دراسة السلوك الكهروكيميائي للمركبات المدروسة عند 10^{-3} مولاري بواسطة الفولطامبيرومتر الحلقى في وسط عضوي والمتمثل في الأسيتونتريل (CH_3CN) وفي وجود Tétrabutylammonium pairchlorate (TBAP) بتركيز 0.1 مولاري وذلك فوق مسرى من البلاتين أو الكربون الزجاجي (مسرى العمل) والمسرى المرجعي هو عبارة عن مسرى الكالومال المشبع (ECS). قبل مباشرة الدراسة للمركبات المحضرة، قمنا بتحديد مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد مع المذيب حيث حدد المجال من 0 إلى 1000 mV/ECS في الجهة المصعدية، سرعة مسح تساوي 100 mV/s كما هو موضح في الشكل (II-8):

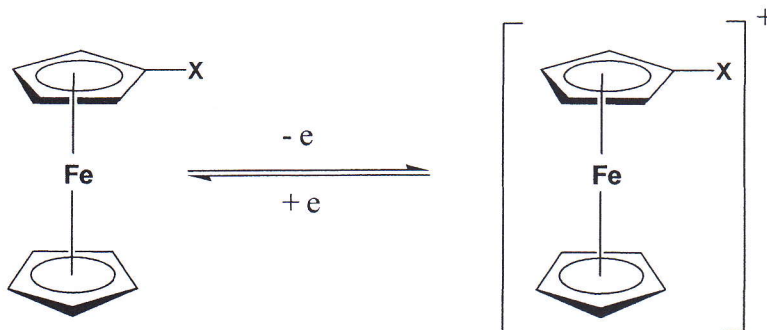


الشكل (II-12): المنحنى الفولطامبيرومترى للكهروليت المساعد المسجل فوق مسرى من البلاتين

بسرعة 100 mV/s في المجال 0 إلى 1000 mV/ECS

II-7-1- السلوك الكهروكيميائي للفيروسان :

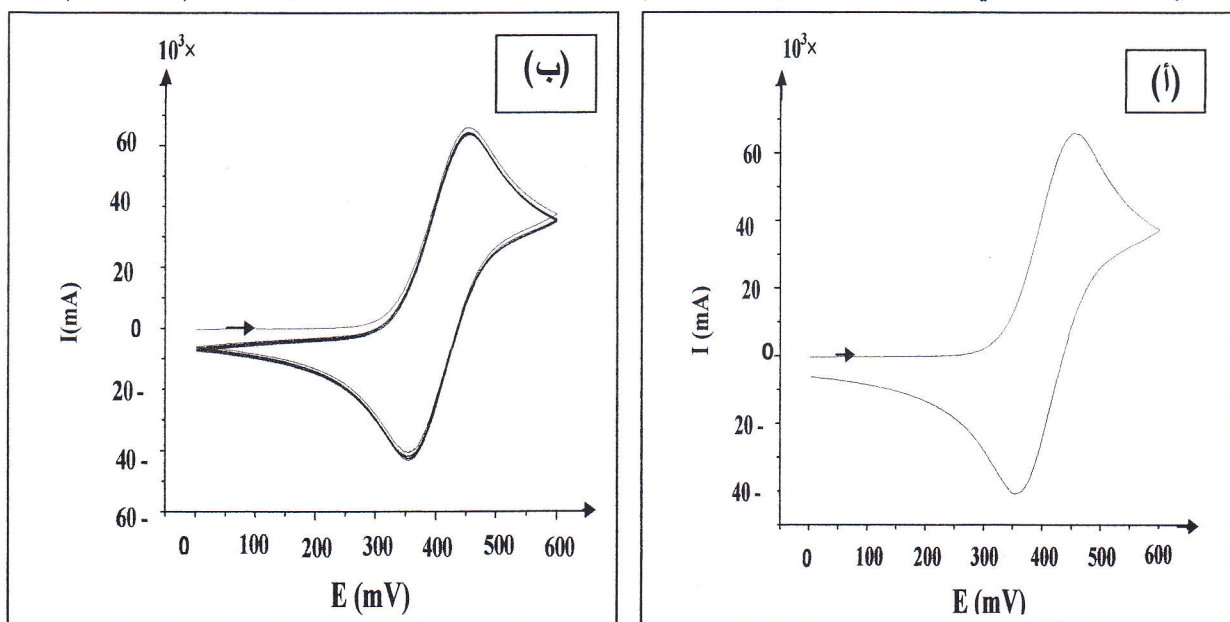
خواص الأكسدة الإرجاعية لمشتقات الفيروسان درست من طرف العديد من الباحثين أبرزهم Al و Miller^[10] اللذان بينا عكوسية الأنظمة للمركبات التي درسوها وينتج عن أكسدتها شاردة الفيروسينيوم. كما يوضحه الشكل:



الشكل (II-13): أكسدة الفيروسان

درس منحني الفولطأمبيرومترى الحلقى لهذا المركب في مجال فرق الكمون المحصور بين (0 إلى 650 mV/ECS) وبسرعة مسح 100 mV/s ، بتركيز 10^{-3} مولاري كما هو موضح في الشكل (II-9-أ) حيث نلاحظ نتؤ مصعدي عند القيمة 453.4 mV والذي ينسب إلى أكسدة مجموعة الفيروسينيل. ونتؤ مهبطي عند القيمة 358.4 mV والذي يعد بمثابة عملية إرجاع الناتجة عن أكسدة مجموعة الفيروسينيل .

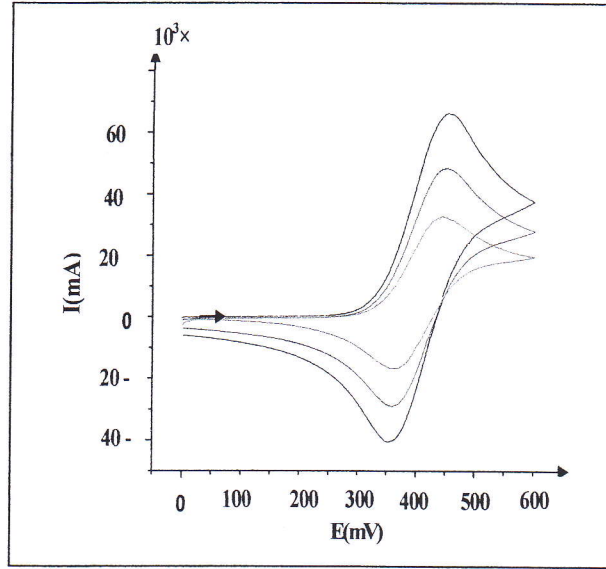
بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال لاحظنا أنه تم المحافظة على نفس القيم للنتؤ المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر ولا يتغير بتغير الزمن. الشكل (II-9-ب)



الشكل (II-14): المنحني الفولطأمبيرومترى الحلقى لمركب الفيروسان المسجل فوق مسرى من البلاتين

بسرعة مسح 100 mV/s . (أ): حلقة واحدة ، (ب): 5 حلقات

ثم تبعت الدراسة برسم منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية لمركب الفيروسان المسجلة عند سرعات مسح مختلفة (20، 50، 100 mV/s) في مجال فرق الكمون المحصور بين 0 إلى 650 mV/ECS كما هو موضح في الشكل :



الشكل (II-15): المنحنى الفولطأمبيرومترية الحلقية لمركب الفيروسان

المسجل فوق مسرى من البلاطين بسرعات مسح 20، 50، 100 mV/s .

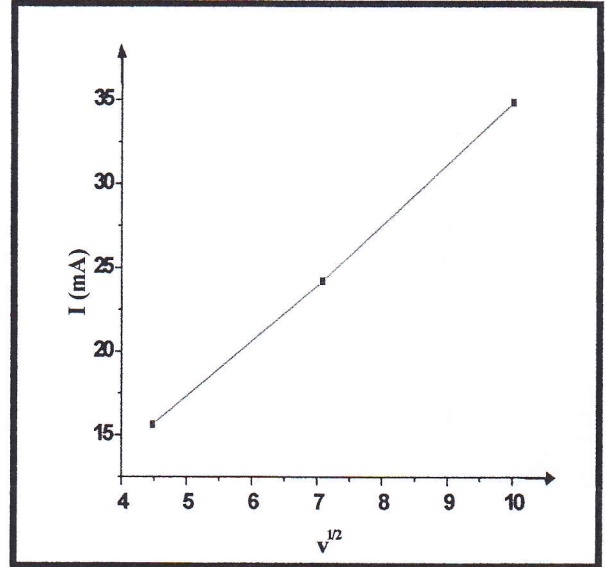
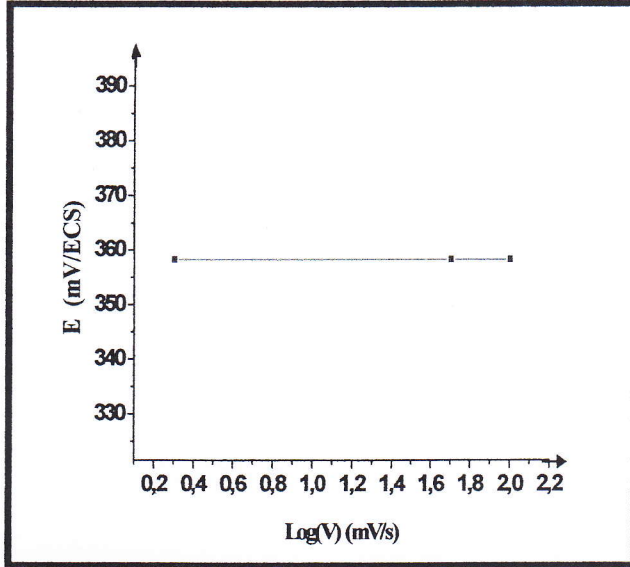
يلاحظ من الشكل العام لمنحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية أنها حافظت على شكلها الهندسي وأن شدة التيار للننؤ تتناقص بتناقص سرعة المسح مع المحافظة على عكوسية النظام .

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

الجدول (II-1) : يوضح ثوابت المنحنى الفولطأمبيرومترية للفيروسان على مسرى البلاطين

V (mV/s)	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	I_{pc} (mA)	LogV (mV/s)	$V^{1/2}$ (mV/s)
100	453.4	358.4	- 54.891	2	10
50	453.4	358.4	- 39.248	1.7	7.07
20	453.4	358.4	- 24.6678	0.3	4.47

انطلاقاً من النتائج المدونة في الجدول قمنا برسم منحنيات $E_p = f(\log V)$ ، $I_p = f(V^{1/2})$ كما هو موضح في الشكل (11-II).



الشكل (16-II): يوضح الرسم البياني للدالتين $E_p = f(\log V)$ ، $I_p = f(V^{1/2})$ للفيروسان على مسرى البلاتين

فلاحظ من خلال الشكل أن :

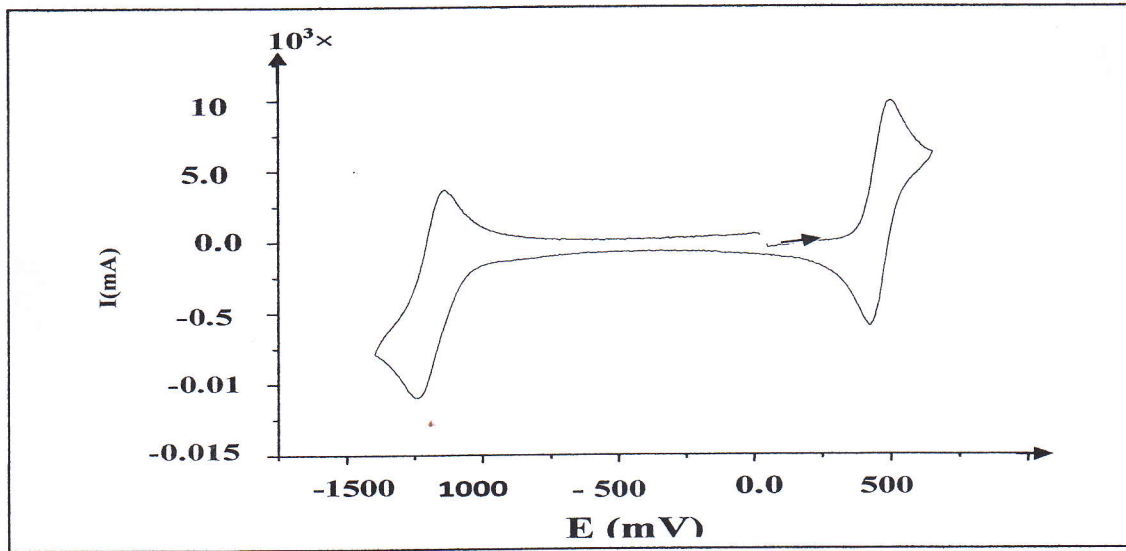
- ◆ $E_p = f(\log V)$ عبارة عن خط مستقيم ميله معدوم .
- ◆ $I_p = f(V^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم .

ومنه نستنتج حدوث انتقال سريع للشحنة و أن الظاهرة المسؤولة عن نقل الشحنة هي ظاهرة الانتشار .

II-7-2- السلوك الكهروكيميائي للمركبات المدروسة :

II-7-2-1- فيروسينيل مثيل أمين -2- نترو بتزين:

درس منحنى الفولطامبيرومترى الحلقي لهذا المركب على إلكترود البلاتين في المجال من -1400 إلى mV/ECS650 فوجدنا ظهور نتوئين مصعدين عند 496.3 و- mV/ECS1189، حيث يمثل الأول أكسدة مجموعة الفيروسان والثاني أكسدة مجموعة النترو كما يلاحظ أيضا ظهور نتوئين مهبطيين عند القيمتين 423 و- mV/ECS 1112 يمثلان إرجاع مجموعة الفيروسينيل والنتروجين على الترتيب.



الشكل (II-17): المنحنى الفولطامبيرومترى لفيروسينيل مثيل أمين -2- نترو بتزين

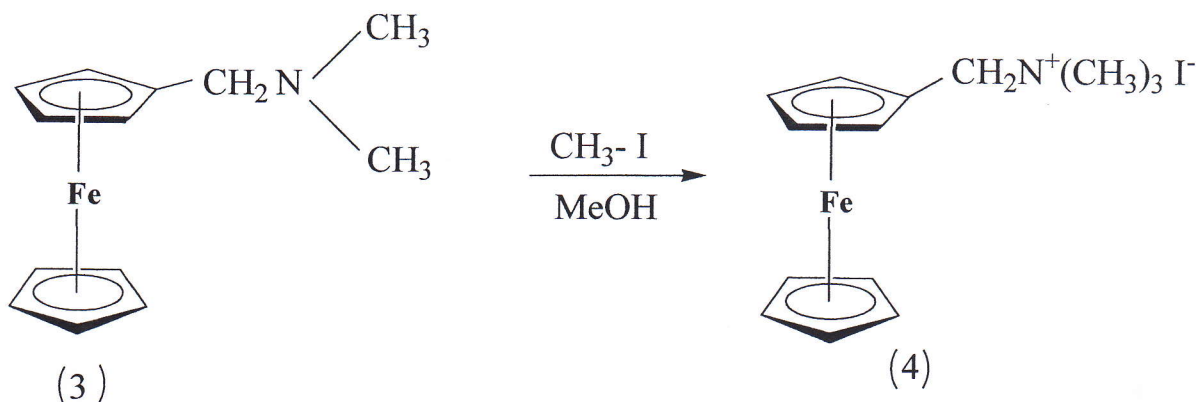
المسجل على مسرى البلاتين بسرعة 100 mV/s على طول المجال (650 إلى -1400 mV/ECS)

يتم في هذه الدراسة التركيز على مجموعة الفيروسينيل ومعرفة تأثير مجموعة النترو عليها وهذا في المجال من 0 إلى mV/ECS650 وبسرعة مسح 100 mV/s ، بتركيز 10^{-3} مولاري. حيث نلاحظ نتو مصعدي عند القيمة 496.3 mV و نتو مهبطي عند القيمة 423 mV. (الشكل II-18- أ)

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال لاحظنا أنه تم المحافظة على نفس القيم للنتو المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر ولا يتغير بتغير الزمن. (الشكل II-18- ب)

I-3-5- تحضير يوديد مثيل فيروسينيل - ثلاثي مثيل أمينيوم (4) :

الملح الرباعي يمكن تحضيره بعدة طرق أهمها طريقة Hauser و Lindsay^{[15],[16]} التي صححت من طرف Osgerby و Pauson^[17].



الشكل (I-7) : المخطط العام لتحضير يوديد مثيل فيروسينيل - ثلاثي أمينيوم.

ملح يوديد مثيل فيروسينيل - ثلاثي أمينيوم يحضر بإضافة كمية من يوديد الميثان إلى محلول الأمين الثلاثي (3) مع الميثانول^[18] مثل ما هو موضح في الشكل أعلاه.

طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (RMN^1H) الخاص بالملح الرباعي يميز بخمسة (05) إشارات واضحة : الأولى عند 3.26 ppm وهي خاصة بتسعة (09) بروتونات مجموعة المثيل، الثانية عند 4.26 ppm خاصة بخمس (05) بروتونات حلقي بنتادينيل غير المستبدلة. أما الإشارة الثالثة والرابعة تكونان عند 4.29 و 4.56 ppm وتمثلان البروتونات الأربعة (04) لحلقي بنتادينيل المستبدلة. والأخيرة خاصة ببروتوني مجموعات المثيلين وتكون عند 4.87 ppm .

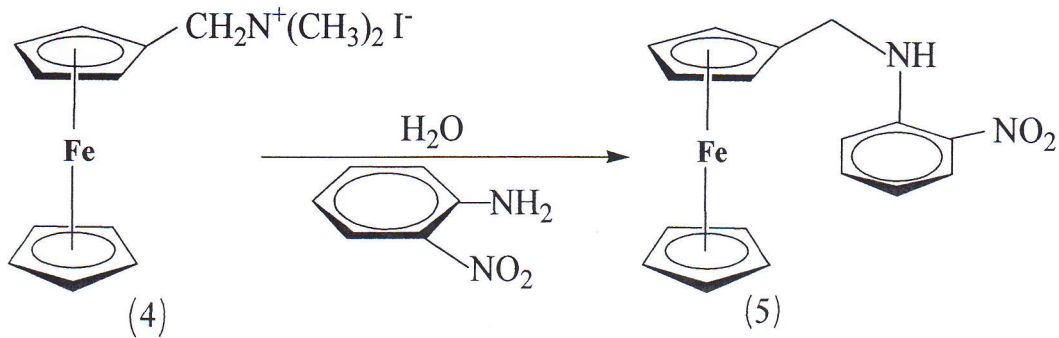
طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ثلاثة عشرة (RMNC^{13}) يظهر خمس (05) إشارات: الأولى عند 52.68 ppm وهي توافق تسعة (09) كربونات مجموعات المثيل الثلاثة. الثانية عند 67.16 ppm توافق كربون مجموعة المثيلين، وستة (06) إشارات عند 69.63 , 70.71 , 72.29 ppm وهي خاصة بتسعة (09) كربونات الفيروسان .

المجموعة ثلاثي مثيل أمين في ملح فيروسينيل مثيل - ثلاثي أمينيوم هي مجموعة مغادرة جيدة، بمعنى أنه يمكن استبدالها بأي نيكلو فيل مثل: مجموعة السيانير، كواشف Grignard، كواشف كربوأيونية، كذلك الأمينات... إلخ.

I-4-5- تحضير فيروسينيل مثيل أمين-2(3 أو 4) - نترولبنزين :

بما أن إمكانية الاستبدال النيكروفيلي ممكنة جدًا في الملح الرباعي يمكن أن تستبدل مجموعة ثلاثي مثيل أمين بمركب نترولبنزين بمماكباته الثلاثة (أرثو- ميتا - بارا)، وهذا ما يمكننا من تحضير المركبات قيد الدراسة وهي الأمينات فيروسينيل مثيل أمين-2(3 و 4) - نترولبنزين .

I-1-4-5- تحضير فيروسينيل مثيل أمين - 2 - نترولبنزين :







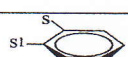


الشكل (I-8): المخطط العام لتحضير فيروسينيل مثيل أمين - 2 - نترولبنزين.

بألية استبدال نيكروفيلي للمجموعة ثلاثي مثيل أمين في الملح الرباعي (4) بمركب 2- نترولبنزين يتم تحضير ن- فيروسينيل مثيل أمين -2- نترولبنزين ، حيث يحدث التفاعل في درجة حرارة 100°م وباستخدام الماء كمذيب. يستمر التفاعل لمدة ساعتين ومراقبته تكون بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة والتي أظهرت بوضوح تشكل المركب ن- فيروسينيل مثيل أمين -2- نترولبنزين وذلك عند $R_f=0.61$ في الطور المتحرك ثنائي كلور الميثان .

تتم تنقية ناتج التفاعل باستخلاص ن- فيروسينيل مثيل أمين -2- نترولبنزين بثنائي كلوروميثان، وإعادة البلورة تتم باستخدام النظام إيثانول/ماء الذي أعطى بلورات بنية اللون ذات أشكال إبرية ، دراسة التحليل الطيفي لها كانت كالتالي:

نلاحظ في طيف RMN^1H لفيروسينيل مثيل أمين -2- نترولبنزين وجود ثمانية إمتصاصات فالأول يتواجد عند 4.15 – 4.17 ppm ويمثل هيدروجينا مجموعة الميثيلين (CH_2) المرتبطة بمجموعة البنزاديينيل، وعند القيمة 4.23 – 4.30 ppm توجد ثلاثة امتصاصات خاصة بمجموعة الفيروسينيل، وابتداء من 6.67 – 8.25 ppm تظهر أربع امتصاصات خاصة بمجموعة البنزين، وعن الامتصاص الأخير عند القيمة 8.39 ppm فهو خاص بمجموعة الأمين. والجدول التالي يوضح ذلك بالتفصيل:

الجدول (1-1) : RMN^1H لفيروسينيل مثيل أمين -2- نيترو بنزين

عدد الانقسامات	مساحة الامتصاص	عدد البروتونات	δ ppm	المجموعة
ثنائي	11	2H	4.17 – 4.15	CH_2
ثلاثي		2H	4.24 -4.23	
أحادي		5H	4.29	
ثنائي		2H	4.30	
ثنائي	1	1H	6.93-6.91	
ثلاثي	1	1H	7.52 -7.46	
ثلاثي	1	1H	6.73 – 6.67	
ثنائي	1	1H	8.25-8.22	
أحادي	1	1H	8.39	N-H

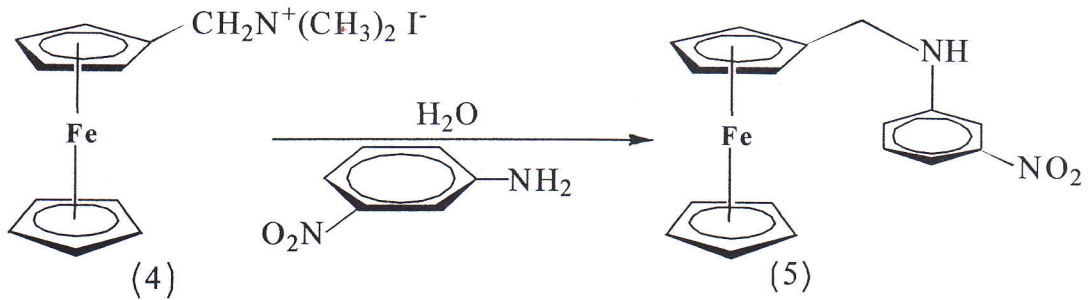
ملاحظة : $NO_2 = S1$

طيف $RMNC^{13}$ لفيروسينيل مثيل أمين -2- نيترو بنزين به ستة إمتصاصات ،حيث يظهر الامتصاص الأول عند القيمة 42.72 ppm يعود إلى مجموعة المثلين (CH_2) ويظهر الامتصاص الثاني والثالث عند القيمتين 67.71 ppm و 68.50 ppm وهما يمثلان على الترتيب الكربون الثالث (C_3) والثاني (C_2) البننادينيل الحلقي المستبدل (C_5H_4) . أما الامتصاص الرابع فيمثل مجموعة البننادينيل الحلقي الغير مستبدل (C_5H_5) فيظهر عند القيمة 69.20 ppm والخامس عند القيمة 84.92 ppm يرجع إلى ذرة الكربون الأولى للبننادينيل الحلقي المستبدلة ، أما السادس فيظهر عند المجال 114.6 – 145.5 ppm يعود إلى مجموعة الفينيل أو الحلقة العطرية.

الجدول (2-I) : طيف $RMN C^{13}$ لفيروسينيل مثيل أمين -2- نيترو بنزين

عدد الكربون	δppm	المجموعة
1C	42.72	CH ₂
2C	67.71	
2C	68.50	
5C	69.20	
1C	84.92	
6C	145.33 - 114.28	

I-5-4-2- تحضير فيروسينيل مثيل أمين -3- نيترو بنزين :



الشكل (I-9): المخطط العام لتحضير فيروسينيل مثيل أمين - 3 - نيترو بنزين.

يتم اصطناع فيروسينيل مثيل أمين -3- نيترو بنزين بتفاعل نيترو أنيلين مع الملح الرباعي، حيث يحدث التفاعل في درجة حرارة 70°م وباستخدام الماء كمذيب. يستمر التفاعل 72 ساعة ويتم متابعة التفاعل بكمروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM والتي أوضحت تشكل مركبين وذلك عند $R_f=0.19$ و $R_f=0.71$ في الطور المتحرك ثنائي كلوروميثان.

يتم تنقية ناتج التفاعل باستخلاص فيروسينيل مثيل أمين - 3 - نيترو بنزين بالطولين، وإعادة البلورة تتم باستخدام النظام إيثانول/ماء الذي أعطى بلورات بنية اللون على شكل صفائح، الدراسة الطيفية لها كانت كالآتي:



III-5-1 - دراسة أولية للبنية البلورية باستعمال الأشعة السينية:

◆ اختيار البلورة :

تكون أبعاد البلورة المستخدمة من أجل تحديد البنية البلورية بين 100-600 ميكرون، وهناك عاملان يجب مراعاتهما وهما:

- البلورة يجب أن تكون في مجال الانكسار لإعطاء أفضل النتائج.
 - البلورة تكون صغيرة بالقدر الكافي لكي يحدث تجانس من حيث التعرض لحزمة الأشعة السينية.
- قبل تشغيل الجهاز يجب استخدام ضوء مستقطب والبلورات التي تظهر تقزح يتم رفضها لأنها متعددة وليست أحادية.

◆ ضبط البلورة وتحديد وحدة الخلية:

توضع البلورة في المركز الضوئي عند قمة goniométrique ، هذا المكان يوافق مسار الشعاع الأحادي اللون المسلط عليها. باستخدام برنامج Search وتدوير البلورة يتم ضبط مركز التناظر أين تتساوى زاوية السقوط مع زاوية الحيود ويتحقق بذلك قانون Bragg . عندها يمكن تحديد ثوابت الخلية والمعاملات h, l, k ومصفوفة التوجيه وهذا باستخدام برامج آلية.

III-5-2 - تسجيل شدات الانعكاس:

◆ الأجهزة المستخدمة :

تسجل شدة حيود الأشعة المسلطة على بلورة أحادية بواسطة جهاز الانكسار ذو أربعة حلقات Enraf - Nonius MACH3 والذي يتكون من:

- Goniométrique ذو أربعة حلقات.

- منبع لأشعة X.

- نظام للكشف (كاشف).

- جهاز كمبيوتر يرشد ويراقب جهاز الانكسار أثناء جمع المعطيات وهذا باستخدام نظام CAD-4^[31].



الأربع حلقات تمثل أربع دورات يطلق عليها $\theta, \chi, \omega, \varphi$ الثلاثة الأولى خاصة بحركية البلورة والرابعة خاصة بالكاشف.

الدورات χ, ω, φ الهدف منها ربط كل عقدة مع الشبكة في مستوى الحلقة الاستوائية لكرة Ewald والحلقة 2θ ممرزة عند البلورة. يمكن للكاشف أن يدور في المستوي الأفقي من أجل اعتراض وجمع الأشعة الحائدة.

◆ تسجيل وجمع الشدات:

هاته الخطوة بالرغم من صعوبتها لكنها ضرورية للتعرف على مصفوفة التوجيه وتحديد ثوابت الخلية، والهدف من هاته العملية هو قياس كافة الانعكاسات التي حدثت داخل المجال θ_{min} θ_{max} . قيمة θ_{max} (وهي الزاوية التي يتم عندها التحليل) تتعلق بنوعية البلورة وتحدد قبل القيام بعملية التجميع، كما أن عدد الانكسارات يتوقف على قيمة θ_{max} وحجم وحدة الخلية والتناظرات الموجودة بالإضافة إلى عدة عوامل.

تجمع المعطيات عند درجة الحرارة المحيطة بواسطة جهاز الإنكسار الآلي ذو اربع حلقات - Enraf - Nonius MACH3 بواسطة البرنامج « Cad4.dat » وذلك باستخدام إشعاعات $M_0K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$) وذلك بمسح $2\theta / \omega$ في المجال الزاوي 2θ بين 3.4° و 30° لبلورة واحدة ذات الأبعاد $(0.1 \times 0.07 \times 0.05 \text{ مم}^3)$

III-5-3- استرجاع المعطيات:

III-5-3-1- معالجة وسائط البنى البلورية:

حفظ شدات الانحراف يتم في جهاز الانكسار الآلي Enraf - Nonius MACH3 وذلك باستخدام إشعاعات $M_0K\alpha$. والنتائج المحصل عليها (ثوابت وحدة الخلية، الزمرة الفراغية، مصفوفة التوجيه والشدة المقاسة لكل انكسار (hkl)) تخزن في ملف .dat.

قياس شدة الانحراف لمادة نقية يعطي عدة احتمالات للبنية البلورية، لذا فإنها ترتبط بمعاملات البنية الملاحظة كما هو موضح في العلاقة التالية:

$$I_{hkl} = |F_{obs hkl}|^2 \quad (8)$$



على المستوى التجريبي تتأثر القيم المقاسة لشدات الانحراف بكثير من الأخطاء بعضها يتعلق بزوايا الانحراف (قطبية Lorentz) وآخر بطبيعة البلورة، لذا فإن تصحيح هذه الشدات مهم في تحديد البنية البلورية.

بعد حفظ الشدات في جهاز الانكسار الآلي يتم استخدام برنامج Cad4.dat الذي يقوم بحساب الشدة النقية لكل انكسار وفق العلاقة التالية:

$$I_{net} = ATN(C.R.B) / NPI \quad \dots\dots (9)$$

أين:

ATN: ثابت الاختزال، يتعلق بنسبة الترشيح ويساوي 15.16 من أجل الزركونيوم.

C: عدد الصدمات في الثانية.

R: زمن المسح وعادة ما يؤخذ 2

B: عدد النهايات المستمرة.

NPI: سرعة المسح.

III-5-3-2- تصحيح قطبية Lorentz:

الشدة النقية I_{net} تصححها قطبية Lorentz حسب العلاقة الآتية:

$$I_0 = I_{net} / LP \quad (10)$$

LP: هو تحديد لقطبية Lorentz وتعطى قيمته بالعلاقة التالية:

$$LP = 1/2.(\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c / 1 + \cos^2 2\theta_m) + 1/2.(1 + \cos 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c). 1/\sin 2\theta_c \quad \dots\dots (11)$$

حيث أن:

θ_m : زاوية الانحراف Bragg لشعاع أحادي اللون، $2\theta_m = 12.2^\circ$ من أجل إشعاعات $M_0K\alpha$.

θ_c : أكبر زاوية انحراف لـ Bragg.

يجرى تصحيح قطبية Lorentz لشدات الانكسار ويحول إلى قيمة للبنية الملاحظة وفق العلاقة الآتية:

$$|F_0| = \sqrt{|I_0|} \cdot k \quad \dots\dots (12)$$

حيود النموذج عن قيمة الشدة يحسب بالعلاقة التالية:

$$\sigma(I) = ATN \sqrt{C^2 + R^2} \cdot B / NPI \cdot P \quad \dots\dots (13)$$

إن حيود النموذج عن قيمة البنية الملاحظة هو :

$$\sigma(F_0) = \sqrt{(F_0)^2 + \sigma(1)} - F_0 \dots \dots (14)$$

يشمل برنامج BEGIN ملف REFL. FOA الذي يعطي العلاقة بين F_0 ، LP ، $\sin \theta_c$ ، $\sigma(F_0)$ من أجل كل انحراف وفي هاته المرحلة يتم توضيح التناظر الموجود في صيغة المركب والمجموعات الفراغية ويتم حفظ ذلك في ملف PAINT.

III-4-5 - تصحيح الامتصاص:

تعتبر هذه المرحلة ذات أهمية كبيرة في تحديد صيغة البنية البلورية وهذا بناء على نوعية النتائج المحصل عليها.

امتصاص الأشعة السينية من طرف المادة يكون على شكل أشعة كهرومغناطيسية^[32] وإذا كانت I_0 هي شدة الشعاع الوارد و I هي شدة الشعاع النافذ عبر مسافة L فإن:

$$I/I_0 = \exp^{-\mu L} \quad (15)$$

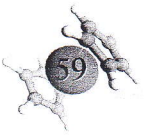
μ : معامل الامتصاص الخطي.

باستخدام العبارة السابقة يمكن معرفة العلاقة بين شدة الانحراف ونسبة الامتصاص حسب العبارة التالية:

$$T = \int \exp- \mu(I_1 - I_2) dv \quad \dots \dots (16)$$

I_1, I_2 هما على التوالي المسافة التي قطعها الشعاع السيني قبل وبعد الانحراف في حجم صغير dv .

T : يدعى معامل النفوذ ويعطي قيمة الشدة النافذة عبر البلورة ويكون دوماً أقل من الواحد. وبالتالي فإن تصحيح الامتصاص يكون حسب قيمة معامل النفوذ للشدات المقاسة.



هناك عدة صعوبات تكمن في تحديد قيمة معامل النفوذ (هاته القيمة تحسب عدة مرات قبل تحديد القيمة المضبوطة)، ويستخدم لهذا الغرض طريقتان تم اقتراحهما من طرف MOLEN : الأولى حسابية والثانية نصف تجريبية ويفضل استخدام إحداهما على الأخرى حسب شكل البلورة.

◆ طريقة حساب التكامل تنفذ باستخدام برنامجين:

1- برنامج ABSCOR (تصحيح الامتصاص): ويستعمل تكامل Busing و Levy^[33] ويطبق على البلورات ذات السطوح المرجعية.

2- برنامج SAC (تصحيح الامتصاص الكروي): هذا البرنامج يطبق على البلورات ذات الأشكال الكروية.

عمليا معامل النفوذ يحدد حسب قيم θ (من 0 إلى 90°) وذلك من أجل قيم $R < 10$. حيث μ معامل الامتصاص الخطي (cm^{-1})، و R طول الشعاع المسلط على البلورة (cm).

برنامج SAC يستخدم قيم T من أجل R موحدة عالميا، وهي موجودة في جدول في كتاب X-Ray crystallography Vol II, Tableau 5.3.6B^[34].

◆ الطريقة نصف التجريبية وهي تستخدم لكل البلورات مهما كان شكلها وتنفذ ببرنامجين:

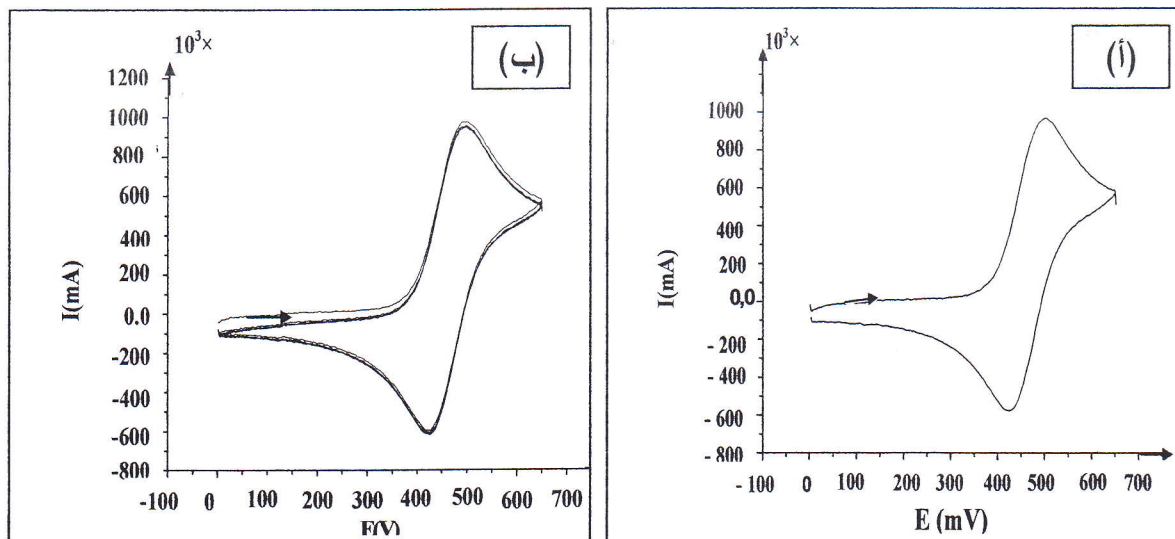
1- برنامج Psi-Scan:

كثير من الطرق التجريبية تستخدم التغير في شدة الانحراف والمسح φ من أجل تحديد معامل النفوذ T^[35] واستخدمت هذه الطريقة لأول مرة من طرف العالم Fumas^[36].

مسح الزاوية φ يتم بتدوير البلورة حول محور حتى يتحقق موضع Bragg، أما منحنى النفوذ بدلالة زاوية المسح فإنه يشمل تصحيح المعطيات.

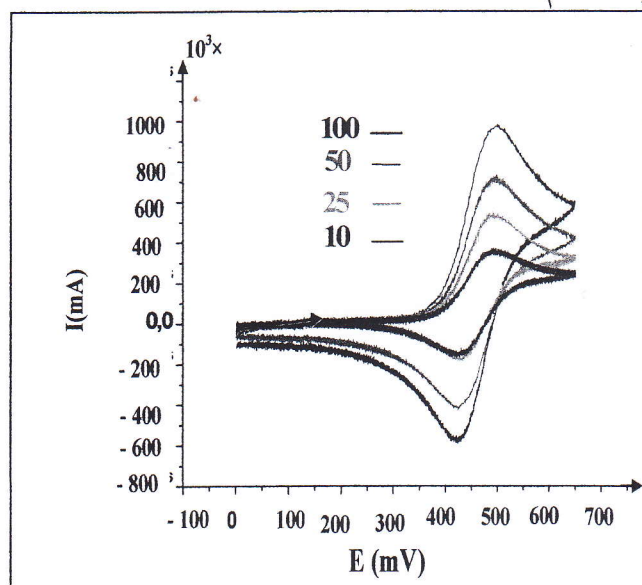
2- برنامج Difabs:

هاته الطريقة تستخدم معاملات النفوذ البسيطة في سلسلة Fourier من أجل تحديد الفرق بين معاملات الصيغ النيوية الملاحظة والمحسوبة .



الشكل (18-II): المنحنى الفولطأمبيرومترى الحلقى لمركب فيروسينيل مثيل أمين -2- نتروبنزين المسجل فوق مسرى من البلاتين بسرعة مسح 100 mV/s . (أ): حلقة واحدة ، (ب): 5 حلقات

ثم تبعت الدراسة برسم منحنيات الفولطأمبيرومترى الحلقى للمركب والمسجلة عند سرعات مسح مختلفة (10، 25، 50، 100 mV/s) فتبين أن شدة التيار للنتؤ تتناقص بتناقص سرعة المسح مما يدل على عكوسية النظام .



الشكل (19-II): المنحنى الفولطأمبيرومترى الحلقى لمركب فيروسينيل مثيل أمين -2- نتروبنزين

المسجل فوق مسرى من البلاتين بسرعات مسح 10، 25، 50، 100 mV/s .

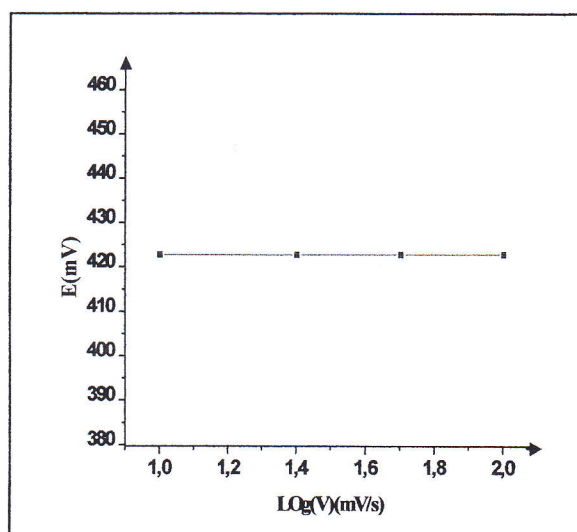
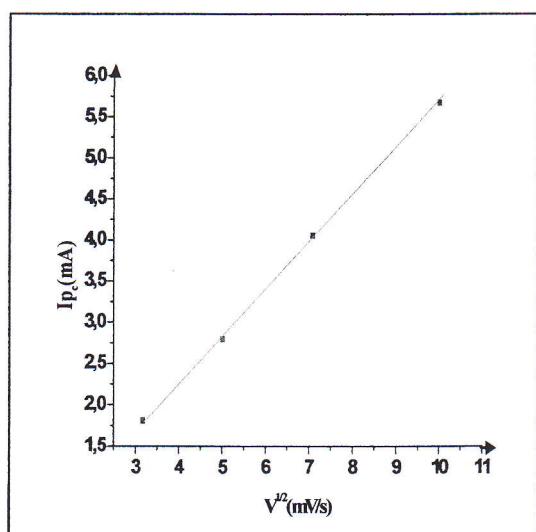
ولمعرفة الظاهرة المسؤولة عن انتقال الشحنة وآلية التفاعل قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار

وكمون قمم النتؤات بدلالة سرعة المسح كما هو موضح في الجدول (2-II):

الجدول (2-II) : يوضح ثوابت المنحنى الفولطأمبيرومترى لفيروسينيل مثيل أمين -2- نثرو بنزين على مسرى البلاتين.

V (mV/s)	Ep _a (mV)	Ep _c (mV)	Ip _c (mA)	LogV (mV/s)	V ^{1/2} (mV/s)
100	496.3	423	- 5.177	2	10
50	496.3	423	- 4.0596	1.7	7.07
25	496.3	423	- 2.8046	1.4	5
10	496.3	423	- 1.8198	1	3.16

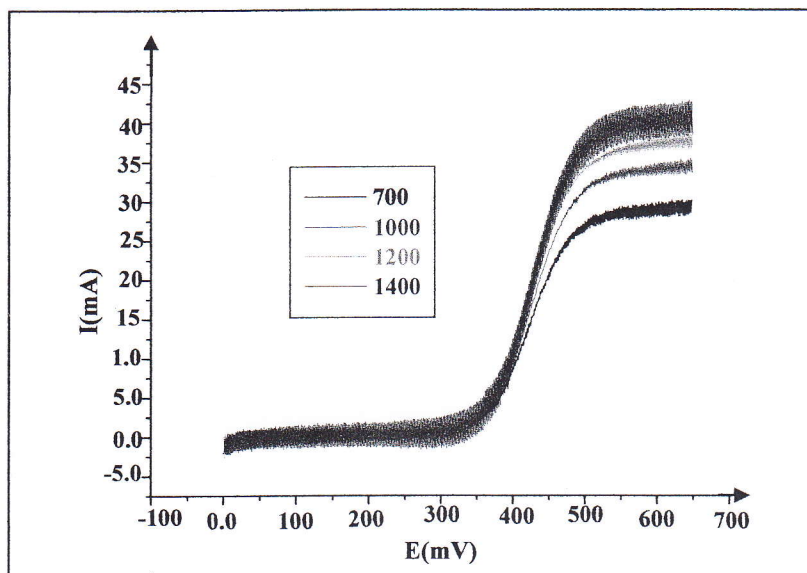
انطلاقاً من النتائج المدونة في الجدول قمنا برسم منحنيات $E_p = f(\log V)$ ، $I_p = f(V^{1/2})$. فالأول عبارة عن خط مستقيم ميله معدوم وهو ما يدل على حدوث انتقال سريع للشحنة أما الثاني عبارة عن خط مستقيم وبالتالي فإن الظاهرة المسؤولة عن نقل الشحنة هي ظاهرة الانتشار.



الشكل (20 -II) : الرسم البياني للدالتين $E_p = f(\log V)$ ، $I_p = f(V^{1/2})$ لفيروسينيل مثيل أمين -2- نثرو بنزين

على مسرى البلاتين.

نقوم بحساب $E_{1/2}$ من المنحنيات الخاصة بالمسرى الدوار للتيار بدلالة الكمون عند سرعات الدوران: 700، 1000، 1200 و 1400 دورة في الدقيقة.



الشكل (II-21): المنحنى الفولطأمبيرومترى الحلقى لمركب فيروسينيل مثيل أمين -2- نترو بنزين المسجل بواسطة المسرى الدوار بسرعات 700، 1000، 1200، 1400 دورة في الدقيقة على طول المجال 0-650 mV/ECS.

نلاحظ أن كمون نصف النتو لمختلف سرعات الدوران ثابت وهذا يثبت حدوث انتقال سريع للشحنة.

الجدول (II-5) قيم $E_{1/2}$ في منحنيات الفولطأمبيرومترى لفيروسينيل مثيل أمين -2- نترو بنزين على المسرى الدوار بسرعات 700، 1000، 1200، 1400 دورة في الدقيقة على طول المجال 0-650 mV/ECS.

456	459	457	458	$E_{1/2}$
1400	1200	1000	700	سرعة الدوران (دورة في الدقيقة)

* نفس الدراسة تمت على المركب فيروسينيل مثيل أمين -2- نترو بنزين ولكن هذه المرة باستعمال إلكترود الكربون الزجاجي وهذا بإجراء مسح في المجال من 650 إلى -1400 mV/ECS الذي أوضح وجود نتوين مصعدين الأول خاص بأكسدة مجموعة الفيروسينيل والثاني خاص بأكسدة مجموعة النترو والذين يتم إرجاعهما على التوالي .



نركز الدراسة على المجال من 0 إلى 650 mV/ECS أين تكون أكسدة الفيروسيان عند القيمة 456.3 mV/ECS والإرجاع عند القيمة 388.6 mV/ECS وبإجراء مسح لخمس حلقات على نفس المجال لاحظنا أنه تم المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر ولا يتغير بتغير الزمن. ثم تبعت الدراسة برسم منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية للمركب والمسجلة عند سرعات مسح مختلفة (10، 25، 50، 100 mV/s) فتبين أن شدة التيار للنتوء تتناقص بتناقص سرعة المسح مما يدل على عكسية النظام الشكل (II-22 - أ، ب، ج. أنظر الملحق).

ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار وكمنون قمم النتوءات بدلالة سرعة المسح كما هو موضح في الجدول (II-3).

الجدول (II-3) : يوضح ثوابت المنحنى الفولطأمبيرومترية ل: فيروسينيل مثيل أمين -2- نثرو بتزين

على مسرى الكربون الزجاجي

V (mV/s)	Ep _a (mV)	Ep _c (mV)	Ip _c (mA)	LogV (mV/s)	V ^{1/2} (mV/s)
456.3	388.6	-7,38	100	2	10
456.3	388.6	-5,16	50	1.7	7.07
456.3	388.6	-3,434	25	1.4	5
456.3	388.6	-2,334	10	1	3.16

انطلاقاً من النتائج المدونة في الجدول قمنا برسم منحنيات $E_p = f(\log V)$ ، $I_p = f(V^{1/2})$ كما هو موضح في الشكل (II-23 أنظر الملحق).

فنلاحظ من خلال الشكل أن :

◆ $E_p = f(\log V)$ عبارة عن خط مستقيم ميله معدوم .

◆ $I_p = f(V^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم .

ومنه نستنتج حدوث انتقال سريع للشحنة و أن الظاهرة المسؤولة عن نقل الشحنة هي ظاهرة الانتشار.

II- 7-2-2- فيروسينيل مثيل أمين -3- نترو بتزين:

درس منحني الفولطأمبيرومترى الحلقى لهذا المركب على إلكترود من البلاتين في المجال من 0 إلى 650 mV/ECS فوجدنا ظهور نتوين مصعدين عند 461.9 و- mV/ECS1176، حيث يمثل الأول أكسدة مجموعة الفيروسان والثاني أكسدة مجموعة النترو كما يلاحظ أيضا ظهور نتوين مهبطيين عند القيمتين 384.1 و mV/ECS1106 وهي تمثل إرجاع مجموعة الفيروسينيل والنتروجين على الترتيب. الشكل (II-24- أ،ب. أنظر الملحق).

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال لاحظنا أنه تم المحافظة على نفس القيم للنتؤ المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر ولا يتغير بتغير الزمن الشكل (II-24- ج. أنظر الملحق). ثم تبعت الدراسة برسم منحنيات الفولطأمبيرومترى الحلقى للمركب والمسجلة عند سرعات مسح مختلفة (10، 25، 50، 100 mV/s) فتبين أن شدة التيار للنتؤ تتناقص بتناقص سرعة المسح مما يدل على عكسية النظام . الشكل (II-24- د. أنظر الملحق). ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار وكمنون قمم النتؤات بدلالة سرعة المسح كما هو موضح في الجدول (II-4).

الجدول (II-4) : يوضح ثوابت المنحني الفولطأمبيرومترى لفيروسينيل مثيل أمين -3- نترو بتزين على مسرى البلاتين

V (mV/s)	Ep _a (mV)	Ep _c (mV)	Ip _c (mA)	LogV (mV/s)	V ^{1/2} (mV/s)
100	461.9	384.1	- 2.8735	2	10
50	461.9	384.1	- 2.2619	1.7	7.07
25	461.9	384.1	- 2.0691	1.4	5
10	461.9	384.1	- 1.339	1	3.16



انطلاقاً من النتائج المدونة في الجدول قمنا برسم منحنيات $E_p = f(\log V)$ ، $I_p = f(V^{1/2})$ الشكل (II-24 هـ. أنظر الملحق). فالأول عبارة عن خط مستقيم ميله معدوم وهو ما يدل على حدوث انتقال سريع للشحنة أما الثاني عبارة عن خط مستقيم وبالتالي فإن الظاهرة المسؤولة عن نقل الشحنة هي ظاهرة الانتشار. وبحساب $E_{1/2}$ من المنحنيات الخاصة بالمسرى الدوار للتيار بدلالة الكمون عند سرعات الدوران: 700، 1000، 1200 و 1400 دورة في الدقيقة الشكل (II-24 و. أنظر الملحق) لوحظ أنها متقاربة جداً وهذا ما يدل على حدوث انتقال سريع للشحنة كما يوضحه الجدول التالي:

الجدول (II-5) قيم $E_{1/2}$ في منحنيات الفولطأمبيرومترى لفيروسينيل مثيل أمين -3- نترو بتزين على المسرى الدوار بسرعات 700، 1000، 1200، 1400 دورة في الدقيقة على طول المجال 0-650 mV/ECS.

				$E_{1/2}$ (mV)
431	431	429	429	
1400	1200	1000	700	سرعة الدوران (دورة في الدقيقة)

II-7-2-3- فيروسينيل مثيل أمين -4- نترو بتزين:

درس منحنى الفولطأمبيرومترى الحلقى لهذا المركب على إلكترود البلاتين فسجلنا ظهور نتوين مصعدين عند 476.3 و mV/ECS1187، حيث يمثل الأول أكسدة مجموعة الفيروسان والثاني أكسدة مجموعة النترو كما يلاحظ أيضاً ظهور نتوين مهبطيين عند القيمتين 399.7 و mV/1120 إرجاع مجموعة الفيروسينيل والنتروجين على الترتيب. (II-25-أ،ب. أنظر الملحق).

بإجراء عملية مسح متتابعة (خمس حلقات) على نفس المجال لاحظنا أنه تم المحافظة على نفس القيم للنتؤ المصعدي وكذلك المهبطي وهذا ما يدل على أن النظام مستقر ولا يتغير بتغير الزمن الشكل (II-25-ج. أنظر الملحق). ثم تبعت الدراسة برسم منحنيات الفولطأمبيرومترى الحلقى للمركب والمسجلة عند سرعات مسح مختلفة (10، 25، 50، 100 mV/s) فتبين أن شدة التيار للنتؤ تتناقص بتناقص سرعة المسح مما يدل على عكسية النظام. الشكل (II-25-د. أنظر الملحق)

ومن أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار وكمون قمم النتوات بدلالة سرعة المسح كما هو موضح في الجدول (II-5).

الجدول (II-5) : يوضح ثوابت المنحنى الفولطأمبيرومترى لفيروسينيل مثيل أمين -4- نترو بتزين على مسرى البلاطين

V (mV/s)	Ep _a (mV)	Ep _c (mV)	Ip _c (mA)	LogV (mV/s)	V ^{1/2} (mV/s)
100	476.3	399.7	- 3.062	2	10
50	476.3	399.7	- 2.595	1.7	7.07
25	476.3	399.7	- 1.736	1.4	5
10	476.3	399.7	- 1.001	1	3.16

انطلاقاً من النتائج المدونة في الجدول قمنا برسم منحنيات $I_p = f(V^{1/2})$, $E_p = f(\log V)$ فالأول عبارة عن خط مستقيم ميله معدوم وهو ما يدل على حدوث انتقال سريع للشحنة أما الثاني عبارة عن خط مستقيم وبالتالي فإن الظاهرة المسؤولة عن نقل الشحنة هي ظاهرة الانتشار. الشكل (II-26 أنظر الملحق)

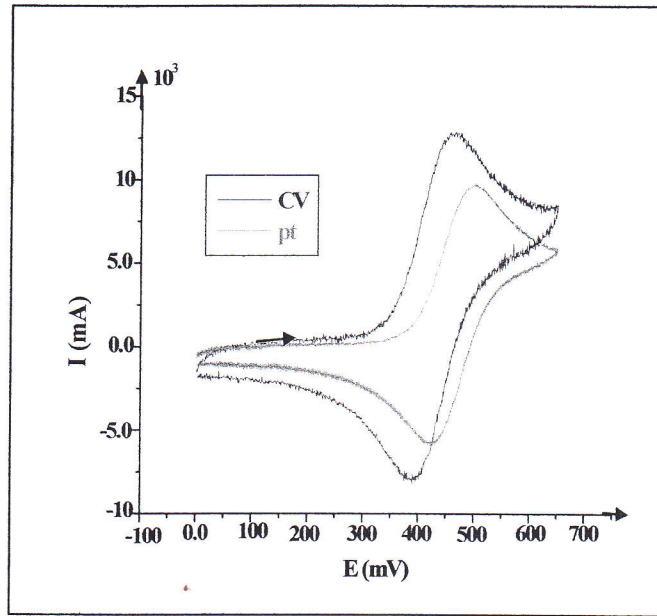
وبحساب $E_{1/2}$ من المنحنيات الخاصة بالمسرى الدوار للتيار بدلالة الكمون عند سرعات الدوران: 700، 1000، 1200 و 1400 دورة في الدقيقة الشكل (II-27. أنظر الملحق) لوحظ أنها متقاربة جداً وهذا ما يدل على حدوث انتقال سريع للشحنة كما يوضحه الجدول التالي:

الجدول (II-5) قيم $E_{1/2}$ في منحنيات الفولطأمبيرومترى لفيروسينيل مثيل أمين -4- نترو بتزين على المسرى الدوار بسرعات 700، 1000، 1200، 1400 دورة في الدقيقة على طول المجال 0-650 mV/ECS.

436	436	438	436	$E_{1/2}$ (mV)
1400	1200	1000	700	سرعة الدوران (دورة في الدقيقة)

II-8- تأثير مجموعة النترو على الفيروسان:

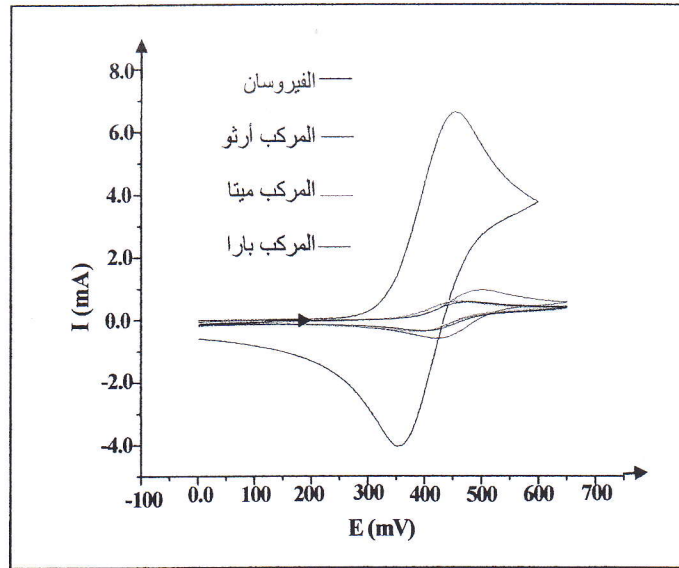
قبل معرفة تأثير مجموعة النترو على الفيروسان نتطرق أولاً إلى الفرق بين القياسات على إلكترود البلاتين والكربون الزجاجي ففي هذا الأخير تتم الأكسدة والإرجاع عند فرق كمونات أقل منها على مسرى البلاتين ، كذلك شدة التيار تكون أكبر عند المسح على إلكترود الكربون الزجاجي منه عند البلاتين . الشكل (II-28)



الشكل (II-29): منحنى الفولطامبيرومترى لفيروسينيل مثيل أمين -2- نتروبنزين

المسجل على مسرى البلاتين والكربون الزجاجي بسرعة 100 mV/s

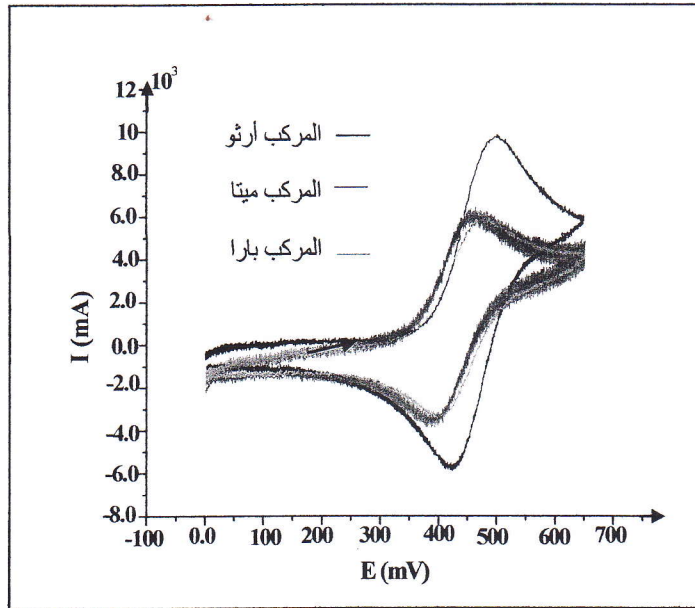
أما عن تأثير مجموعة النترو على الفيروسان فإن أول ما نلاحظه هو شدة التيار حيث كان الفرق كبير بين الفيروسان وبقية الأمينات الفيروسينية كما يوضحه الشكل (II-29) ، أيضاً نلاحظ حدوث إزاحة نحو اليمين للنترو المصعدي والمهبطي لكل المنحنيات الخاصة بالأمينات الفيروسينية، أي في الاتجاه الذي يجعل عملية الأكسدة أكثر صعوبة.



الشكل (29-II): يوضح منحنى الفولطأمبيرومترى للفيروسان

والأمينات الفيروسيينية المسجل على مسرى البلاتين بسرعة 100 mV/s

أما بالنسبة للأمينات الفيروسيينية فإن نتوات الأكسدة والإرجاع تكون متقاربة جداً، لكن شدة التيار تكون بالنسبة للمركب في الوضعية أرثو أكبر بكثير من الوضعتين ميتا وبارا اللذين يكونان متساويان تقريباً.



الشكل (30-II): يوضح منحنى الفولطأمبيرومترى للأمينات الفيروسيينية

المسجل على مسرى البلاتين بسرعة 100 mV/s

II-9- تحليل النتائج:

من خلال هذه الدراسة والنتائج المدونة في الجداول يمكن الإشارة إلى ظهور نتوين مصعدين وآخرين مهبطيين في الأمينات الثلاثة ، نتؤ خاص بأكسدة وإرجاع الزوج $(C_5H_5)_2Fe^+ / (C_5H_5)_2Fe$ والثاني خاص بأكسدة وإرجاع الزوج NO_2^+ / NO_2 .

كما نلاحظ أن كمونات الأكسدة و الإرجاع لهذه الأمينات مقارنة مع الفيروسان قد انزاحت في الاتجاه الأكثر إيجابية أي أن عملية الأكسدة ازدادت صعوبة.

زمن خلال هذه النتائج يمكن استنتاج ما يلي:

- استقرار المركبات كهروكيميائيا.
- جميع هذه المركبات تمثل أنظمة كهروكيميائية عكوسة.
- المجموعات المستبدلة على الفيروسان لها تأثير ساحب للإلكترونات.

الفصل الثالث:

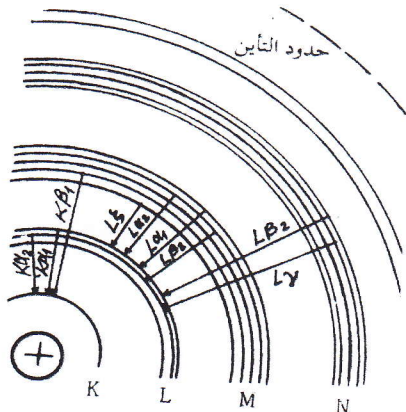
الدراسة البنوية للمركبات المحضرة

III-1 - مقدمة :

اكتشف Williamconrad Roentgen الأشعة السينية عام 1895 م ، حيث لاحظ أنها قادرة أن تعطي ظلا للأجسام الموجودة في مسيرتها ولجهله بطبيعتها دعاها بالأشعة المجهولة . وسميت بالأشعة السينية لأن الإلكترونات التي تترك مدارها تترك المدار الداخلي X ليشتغل من قبل إلكترون من مدار خارجي، عملية الانتقال هذه تولد فوتونات الأشعة السينية. ومنذ ذلك الوقت أصبحت هذه المنطقة من الطيف الكهرومغناطيسي مصدر إسهام واغناء في معرفة التركيب الذري ودراسة الأجسام الصلبة، وبصورة خاصة انتظام الذرات في البلورات.^[29]

وتتولد الأشعة السينية من قصف المادة بدقائق عالية الطاقة مثل الإلكترونات، دقائق ألفا أو فوتونات الأشعة السينية. وعندما تقصف الذرة فإن أحد الإلكترونات من الأغلفة الداخلية ينتزع، وهذا الفراغ المتولد في هذا الغلاف يمتلئ بسرعة من قبل إلكترون من الأغلفة ذات مستوى طاقة أعلى تاركا فراغا في هذا الغلاف الجديد الذي يمتلئ كذلك بإلكترون من الغلاف الذي فوقه وأعلى منه بالطاقة وتستمر سلسلة الانتقالات $L \leftarrow K, M \leftarrow L, N \leftarrow M$ وتملا كل الفراغات حتى ترجع الذرة إلى حالة الطاقة الخاملة.

إن كل انتقال إلكتروني يتسبب بانبعاث شعاع ذو خط طيفي خاص بطاقة $(h\nu)$ مساوية للفرق بين مستويي الطاقة التي انتقل بينهما الإلكترون. إن كل خط طيفي للأشعة السينية يرمز له برمز خاص، مثلا $NiK\alpha_1, FeK\beta_2, SnL\alpha_2, UM\alpha_2$ وهذه تمثل العناصر الكيميائية (U, Sn, Ni, Fe) أما الرموز L, K, M فهي تعني الخطوط الطيفية المتولدة من انتزاع إلكترون من الأغلفة L, K, M على التوالي، وأن كل خط طيفي يميز عن الآخر بالحروف الإغريقية α, β إلى آخره وهي تعني كذلك الأغلفة الثانوية. أما الأرقام فإنها تعني شدة كل خط فمثلا $K\alpha_1$ يكون أكثر شدة من $K\alpha_2$.^[29]



الشكل (III-1): مصدر بعض خطوط الأشعة السينية.

وتعد طريقة الانبعاث أكثر طرق التحليل بالأشعة السينية استخداما وهي تستخدم لتحليل المواد البلورية التي تكون فيها المسافات بين الذرات مساوية تقريبا للطول الموجي للأشعة السينية مما تكون لها القدرة (أي هذه البلورات) على تحييد الأشعة السينية. ويتم التشخيص النوعي بهذه الطريقة من خلال قياس زاوية الحيود وكذلك عزل خطوط طيفية ذات أطوال موجية خاصة بكل مادة. والمبدأ العام المستخدم في دراسة بنية المادة يقضي بقذفها بإشعاعات أو جسيمات تزيد طاقتها عن طاقة الروابط الموجودة بين الجسيمات المؤلفة للمادة المدروسة أو تساويها، وتعتبر الأشعة السينية وسيلة فعالة لدراسة كل من الصيغة الفراغية وتركيبية الأجسام الصلبة.

III-2 - طبيعة الأشعة السينية :

الأشعة السينية عبارة عن موجات كهرومغناطيسية لها نفس طبيعة موجات المذيع، وهي تتكون من حزم موجية صغيرة تدعى فوتونات ليس لها وزن ولا كتلة، أي أنها تختلف عن الأشعة الجسيمية.

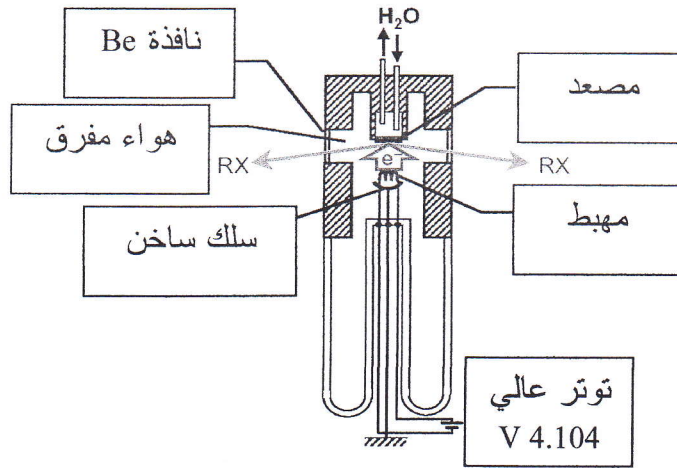
III-3 - كيف تتولد الأشعة السينية ؟:

تتولد الأشعة السينية من قصف هدف معين بالإلكترونات بطاقة 10 - 100 KeV كما في أنبوبة Coolidge للأشعة السينية الموضح في الشكل (III-2). وأن الطيف الناتج من الإلكترونات المتهيجة يتألف من حزمة عريضة للطاقات بالإضافة إلى فوتونات بطاقة معينة خاصة بالمعدن الهدف. وقد حدد تردد هذه الفوتونات بقانون Moseley^[29] :

$$\nu = K (Z - 10) \quad (1)$$

حيث أن $Z =$ العدد الذري للعنصر الهدف.

$K =$ ثابت.



الشكل (III-2): شكل تخطيطي لأنبوبة Coolidge

إن الشدة التكاملية (I) للخط المستمر تتناسب مع التيار وفرق الكمون والعدد الذري للهدف.

$$I = KiZV^2 \quad (2)$$

حيث أن : i = تيار أنبوبة الأشعة السينية بوحدة mA.

V = فرق الكمون بوحدة KV.

وبإعادة النظر في المعادلة (2) نلاحظ بأن الشدة التكاملية للخط المستمر تتناسب مع العدد الذري، إذن فإن العناصر ذات الأعداد الذرية العالية مثل التنغستن والبلاطين تستخدم كأهداف، فبالإضافة للعدد الذري الكبير للهدف فهناك أمران آخران يجب توفرهما وهما درجة الانصهار العالية والتوصيل الحراري الجيد. إن كفاءة إنتاج الشعاع السيني الأولي تكون أقل من 1% بينما تبقى 99% من طاقة الإلكترونات تتحرر من الهدف على شكل حرارة.

إن الشدة المبينة في المعادلة (2) تتناسب مع مقدار مربع فرق الكمون. ويوضح الشكل (III-3) توزيع الشدة لخط الهدف (اليوتريوم) كدالة لفرق الكمون المطبق. لاحظ أنه بزيادة فرق الكمون فإن قمة المنحنى تتحرك نحو طاقة أعلى (طول موجي أقصر). إن الطول الموجي للشدة القصوى في المنحنى هي $3\lambda_0/2$ ، حيث أن λ_0 هي حدود أقصر طول موجي بوحدة الأنغستروم وتعطى بالعلاقة التالية:

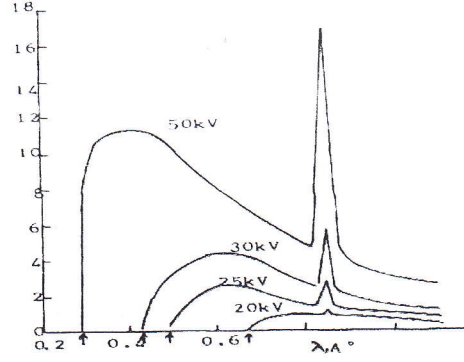
$$hc/\lambda_0 = Ve \quad (3)$$

حيث أن : V = فرق الكمون بوحدة الفولط.

h = ثابت بلانك.

c = سرعة الضوء في الفراغ.

e = شحنة الإلكترون.



الشكل (III-3): اختلاف توزيع الشعاع السيني باختلاف فرق الكمون (هدف اليوتريوم).

إن كل طاقة الإلكترون التي تضرب الهدف في حدود الطول الموجي القصير تتحول إلى فوتون واحد بدون فقدانها على شكل حرارة أو إنبعاثات متعددة. إن فرق الكمون اللازم لإحداث الخطوط المميزة لكل مجموعة أطيايف تزداد كذلك بازدياد العدد الذري. وأن انخفاض فرق الكمون (KV) لكل من K، M، L تكون على الترتيب التالي:

سلسلة K: 1.1 لـ ^{11}Na إلى 115 لـ ^{92}U .

سلسلة L: 1.2 لـ ^{30}Zn إلى 21.7 لـ ^{92}U .

سلسلة M: 0.41 لـ ^{40}Zr إلى 5.5 لـ ^{92}U .

إن كل من فروق الكمون الدنيا (الحرجة) تعود للطاقة القليلة للفوتون أو للإلكترون الكافية لنزع الإلكترون من المستوى المعين من الذرة. ويطلق عليها اسم حافة الامتصاص لذلك المستوى للعنصر المعين. إن لكل عنصر حافات امتصاص متعددة كما أن له عدة فروق كمونات تهيج، واحدة في K، ثلاثة في L وخمسة في M.

إن الشدة المميزة لكل خط تهيج بفرق الكمون المطبق وفق المعادلة التالية:

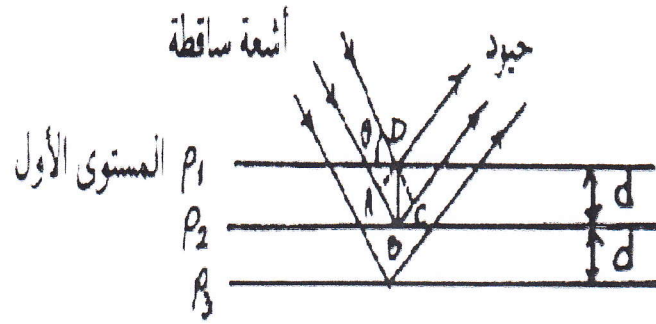
$$I = Ki (V - V_0)^n \quad (4)$$

وأن قيمة n (وتتراوح بين 1-2) تعتمد على النسبة بين فرق الكمون المطبق وقيمة فرق الكمون الحرجة أو قيمة فرق الكمون الدنيا V_0 وتكون قيمة n قريبة إلى 2 عندما تكون قيمة فرق الكمون أقل من $4V_0$.

III-4 - انعراج الأشعة السينية:

هناك نوعان من تحليل حيود الأشعة السينية، حيود الأشعة السينية باستخدام بلورة واحدة من النموذج ويستفاد من الشعاع الذي لاقى حيودا بتحديد التركيب البلوري للمركب وتحديد الصيغة الفراغية، والثانية باستخدام مسحوق النموذج.

ويمكن شرح عملية حيود الأشعة السينية خلال العينة إذا تصورنا أن شعاعا أحادي الطول الموجي يخترق مستوى الذرات أو الأيونات المكونة للمركب كما هو موضح في الشكل (III-4).



الشكل (III-4): حيود الأشعة السينية بواسطة مستويات البلورة.

الخطان AD ، CD متعامدان مع الشعاعين الساقط والحائد على التوالي ويقطع الشعاع الحائد عن المستوى P₂ (الثاني) المسافة ABC أكثر من الشعاع الحائد عن المستوى الأول P₁. وطالما أن الزاوية ADB و BDC متساويتان ومساويتان لزاويتي السقوط والحيود θ فإن:

$$AB = d \sin \theta \quad (5)$$

$$ABC = 2d \sin \theta \quad (6)$$

حيث أن d = المسافة بين مستويات البلورة، وعندما يكون ABC مساو تماما لأضعاف الطول الموجي للشعاع الساقط λ فإن المعادلة (5) تصبح:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

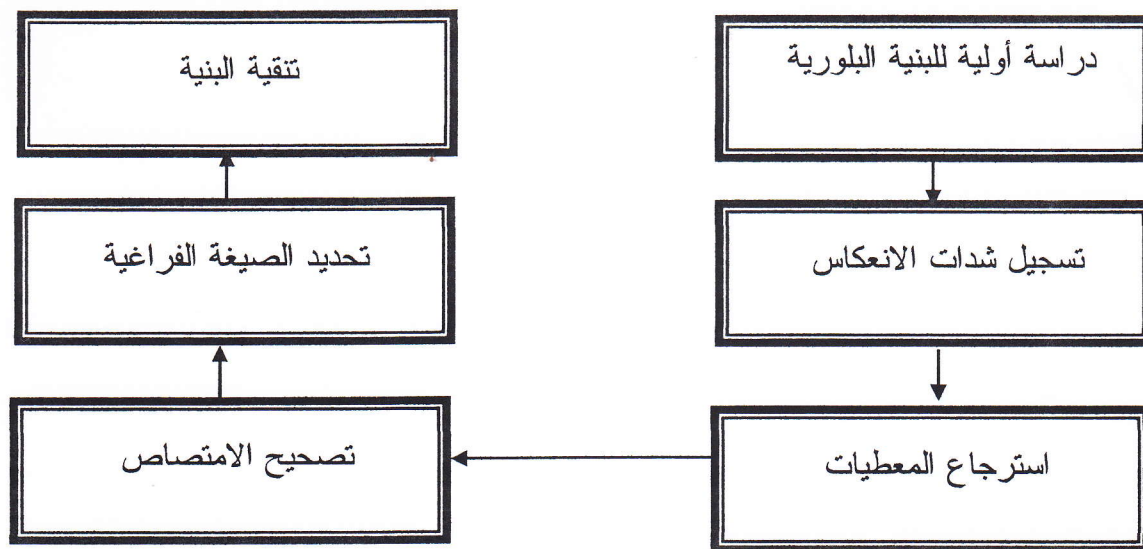
وتعرف هذه المعادلة باسم قانون Bragg. وحيث أن n هو مرتبة الحيود. فإن كانت $n = 1$ فإن حيود الأشعة يكون من المرتبة الأولى وكلما ازدادت مرتبة الحيود فإن الشدة تقل.

ويحدث حيود لأشعة سينية ذات λ معينة فقط عند زاوية θ خاصة (تعين من خلال d). ويمكن تعيين قيم θ من خلال تدوير البلورة وتقاس عندها زوايا الحيود مقارنة بزوايا السقوط ومن ثم يمكن قياس المسافة بين المستويات (d) . [29]

III-5 - الخطوات المتبعة لتحديد الصيغة الفراغية باستعمال بلورة واحدة:

دراسة البنية البلورية باستعمال الأشعة السينية تعتبر أفضل وسيلة لإثبات الصيغة الفراغية لأي مركب و الذرات المكونة له بشرط أن يكون هذا الأخير صلب وبلوري، ويتم ذلك بتسليط شعاع أحادي اللون من أشعة X على المركب فتتحرف عند اصطدامها بالذرات والتي تسمى عقد. يمكن حساب شدة الانحراف بطريقة كلاسيكية باستخدام فيلم فوتوغرافي أين تظهر به بقع سوداء تمثل كل واحدة منها مكان عقدة، هاته الطريقة بسيطة لكنها شاقة وخاصة عند دراسة عدد كبير من المركبات لذلك استحدثت عدة أجهزة أهمها جهاز الانكسار الآلي ذو أربع حلقات وهذا بالاستعانة ببرامج لتحليل النتائج.

هناك عدة مراحل يجب القيام بها لتحديد البنية البلورية لمركب ما باستخدام بلورة أحادية نذكر منها [30]:



الشكل (III-5): الخطوات المتبعة لتحديد الصيغة الفراغية باستخدام بلورة أحادية.



III-5-5 - تحديد الصيغة الفراغية:

تحديد الصيغة الفراغية للبلورة هو البحث عن الكثافة الإلكترونية لكل النقاط في وحدة الخلية. حيث أن الكثافة الإلكترونية ρ لكل نقطة تعلم بالإحداثيات (xyz) يمكن حسابها من تركيب Fourier ، إذن الكثافة الإلكترونية للبلورة هي دالة دورية ثلاثية الأبعاد يتم تبسيطها على شكل سلسلة Fourier وعوامل التبسيط هي معاملات الصيغ البنوية (وهي عوامل ثابتة تقريبا):

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \Phi(hkl)] \quad (17)$$

الزاوية Φ هي ثابتة معامل البنية F.

III-5-5-1- تنقية الصيغة الفراغية:

الصيغ المحصل عليها تنقى من أجل تقليص الفرق النوعي بين الشدة المقاسة والشدة المحسوبة. والطرق المتبعة في تنقية الصيغ البلورية تتوقف على نوعية البرامج المستعملة وتركيب Fourier وهي تنقسم على فئتين:

- طرق تعتمد على استخدام سلسلة Fourier.

- طرق أقل تربيع.

هناك عاملان يجب مراعاتهما في كل الطرق المستخدمة:

- النموذج المختار يكون معقول كيميائيا.

- تفضيل صيغة عن الأخرى يعتمد على نوعية المعطيات ومدى دقتها.

III-5-5-2 - وصف الصيغة الفراغية:

التقدم في التنقية يمكن التأكد منه بحساب معامل الوصل R1 (معامل غير معتدل) و R2w (معامل معتدل) وذلك وفق العلاقة الآتية:

$$R1 = \frac{\sum ||F_o - F_c||}{\sum |F_o|} \quad , \quad \omega R2 = \left[\frac{\sum \omega (F_o^2 - F_c^2)}{\sum [\omega (F_o^2)]^2} \right]^{1/2} \quad \dots \quad (18)$$



حيث :

F_0 : معامل الصيغة البنيوية الملاحظة.

F_C : معامل الصيغة البنيوية المحسوبة.

W : اتزان الانحراف.

قيمة R في نهاية التنقية لابد أن تساوي الصفر، لكن عمليا ونظرا للأخطاء المرتكبة ونقاوة البلورة تكون قريبة من الصفر قدر الإمكان.

الفرق بين النموذج المحسوب والنموذج الحقيقي يكتب بواسطة العامل GOF (Goodness of fit) وفق العلاقة :

$$GOF = S = \frac{\sum [\omega (F_{obs}^2 - F_{cal}^2)^2]}{(n - p)^{1/2}} \quad (19)$$

يمكن التأكد من دقة نقاوة الصيغة الفراغية بـ:

- ثبات تجانس ثوابت وحدة الخلية عند تغير درجة الحرارة.
- غياب الرسالة " ليس تحديد إيجابي " وهي تعني أن التنقية غير كافية.
- غياب راسب معتبر للكثافة الإلكترونية في تركيب Fourier النهائي.
- عدم وجود انحراف قوي الشدة في قائمة الشدات ذات الحساب السيئ.
- المعامل S (Goordness of fit) يكون تقريبا مساويا للواحد، وهو يتعلق بالتصحيح المختار للمخطط الوزني.

III-6- البرامج المستخدمة في دراسة الصيغ الفراغية:

مع تطور أجهزة الإعلام الآلي أصبح من الممكن استخدام عدة طرق وبرامج لتحليل الصيغ الفراغية لبلورات أحادية وذلك بتسليط حزمة من الأشعة السينية عليها. وهناك عاملان يعتمد عليهما عمل البرامج في تحليل البنيات البلورية وهما: الطرق المباشرة و طريقة Patterson .



* طريقة الذرة الثقيلة:

طريقة الذرة الثقيلة تكون ناجحة في حالة مقطع بلوري يشمل ذرات ثقيلة بالمقارنة مع الذرات الأخرى، هاته الطريقة تعتمد على حساب دالة Patterson التي تحدد بواسطة تحويل Fourier لمربع معامل البنية^[37]:

$$p(uvw) = \left(\frac{1}{V}\right) \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp 2\pi i (hu + kv + lw) \quad (20)$$

بما أن $|F_{hkl}|$ هي نفسها من أجل hkl و $h\bar{k}l$ فإن :

$$p(uvw) = \left(\frac{1}{V}\right) \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi i (hu + kv + lw) \quad (21)$$

V : حجم وحدة الخلية.

على عكس الكثافة الإلكترونية $\rho(xyz)$ (تحويل Fourier لمعامل الصيغة البنيوية) تربط أكبر عدد ممكن من مواقع الذرات، حيث أن نتوءات Patterson تتعلق بالمسافة بين الذرات بمعنى أن كل نتوء Patterson ذو الإحداثية (uvw) يربط بين ذرتين لهما الإحداثيتين $(x_1y_1z_1)$ و $(x_2y_2z_2)$ وفق العلاقة :

$$u = x_1 - x_2$$

$$v = y_1 - y_2$$

$$w = z_1 - z_2$$

* الطرق المباشرة:

الطرق المباشرة تعتمد على حسابات الإحصاء والاحتمال في تحديد الأطوار التي تسمح بحساب الكثافة الإلكترونية وعلاقتها بموقع الذرات، والبرامج المستخدمة في ذلك^[38] ^[39]:

❖ برنامج Normal: والذي يسمح بـ:

- حساب معاملات الصيغ البنيوية العادية $E(hkl)$ حسب العلاقة التالية:

$$E(hkl) = \frac{F_{hkl}}{\sum_{i=1}^n f_i} \quad (22)$$

n : عدد الذرات في وحدة الخلية.

- إجراء اختبارات التناظر المركزي وحساب معامل القياس.



❖ برنامج Multan : يحسب الأطوار.

❖ برنامج Exfft : هذا البرنامج يسمح بحساب الفرق بين الشدة المعطاة والشدة المفترضة للصيغة البنوية.

❖ برنامج Dms : يقوم بتحليل الفرق في الكثافة الإلكترونية (تحديد إحداثيات أكبر عدد من النتوات) وحساب البعد والزاوية بين النتوات.

كلتا طريقتي التحليل (طريقة Patterson ، والطرق المباشرة) تتوافق مع الذرات الثقيلة والشبه ثقيلة. تراكيب Fourier تكتب باستخدام العلاقة.

$$\rho_0 = \rho_c = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_o| - |F_c| \exp - 2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (23)$$

. ρ_c : الكثافة الإلكترونية المحسوبة انطلاقا من معاملات الصيغ البنوية المحسوبة F_c .

. ρ_o : الكثافة الإلكترونية المحسوبة انطلاقا من معاملات الصيغ الملاحظة F_o .

مع العلم أن معاملات الانتشار الذري المستخدمة في مختلف البرامج موجود في كتاب "

[40] International Tables for X-Ray Cristallography; Vol IV. Tableau 22B

في هاته الدراسة البرامج الآتية:

:WinGX-1-6- III

كتب هذا البرنامج من طرف Louis .J.Farrugia وهو عبارة عن مجموعة من البرامج وهي:

- **File** : نشر وفتح الملفات.

- **Model** : برنامج لتحليل نوعية المعطيات.

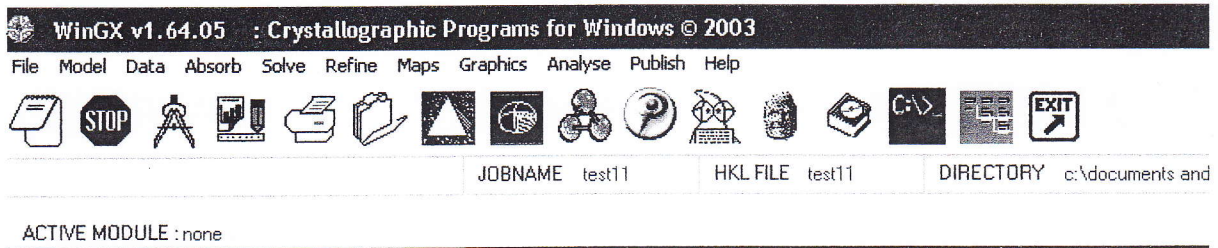
- **Data** : برنامج معالجة المعطيات (التناظر، مقاطع جانبية، المجموعات الفراغية)

- **Absorb** : برنامج معالجة النتائج.

- **Solve** : برنامج لتحليل الصيغة البنوية (SHELXS....)

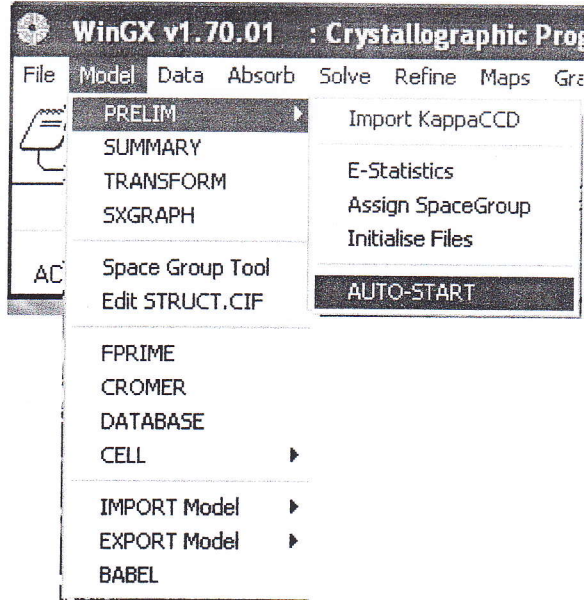
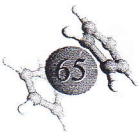


- **Refine** : برنامج التنقية (SHELXL-97).
- **Maps** : حساب تحضير Fourier.
- **Graphics** : برنامج الرسم.
- **Analyse** : حساب الأبعاد والزوايا...
- **Publish** : مربع الملف xxxx.cif وهو ضروري من أجل النشر في Acta Cryst .
- **Help** : مساعد البرنامج.

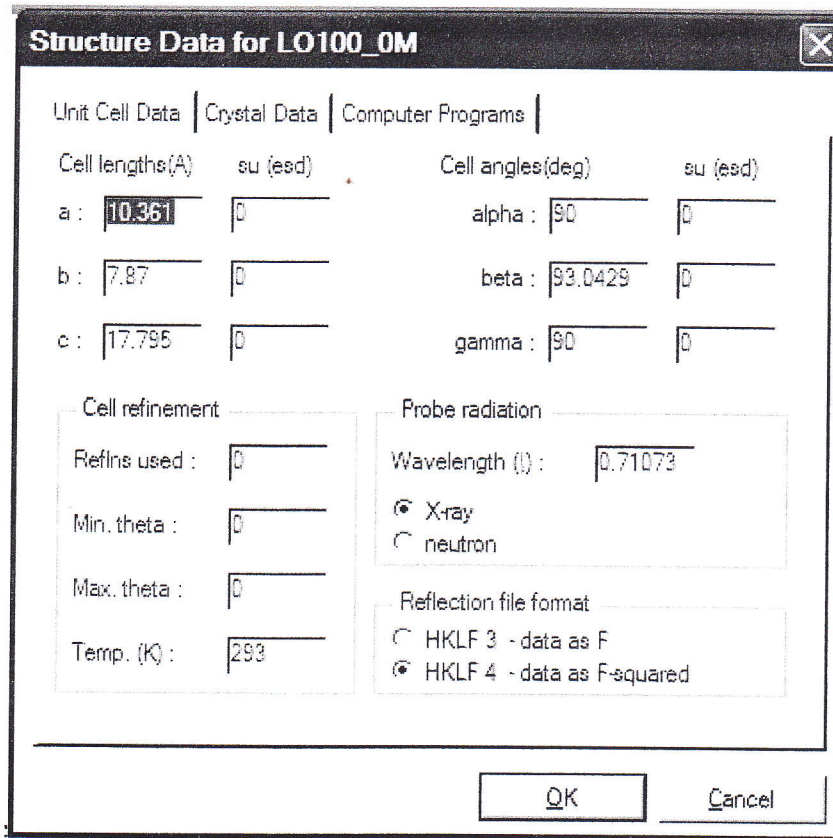


الخطوات المتبعة للعمل ببرنامج WinGX :

- 1- الضغط مرتين على أيقونة « WinGX 32 » الموجودة على سطح المكتب أو في قائمة إبدأ فتظهر رسالة ترحيب ، يضغط على «OK» لتظهر بعدها قائمة البرامج المذكورة أعلاه.
 - 2- يتم اختيار مكان الملف « .dat *Fichier » (الذي تم حفظه من جهاز الانكسار الآلي) ويتم ذلك بالضغط على «file» ونختار من القائمة «change project» ثم «Select new Project» أي فتح ملف جديد من خلال تحديد مكانه وذلك بالضغط على «Browse» ثم «OK» بعدها تفتح عدة نوافذ يتم الإجابة عليها بـ «OK».
 - 3- في المراحل الآتية تحدد الصيغة الفراغية:
- تفتح أيقونة «Model» الموجودة في قائمة WinGX. فتظهر قائمة جديدة يتم اختيار «PRILIM» ثم «Outo- start» فيبدأ البرنامج في العمل (معالجة المعطيات والبحث عن المجموعات الفراغية).

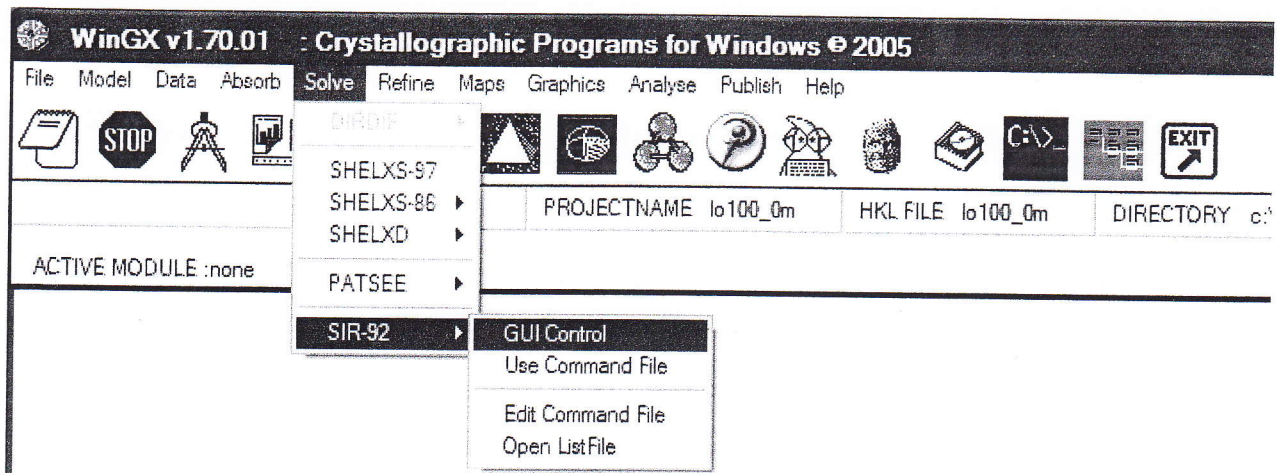


نتيجة هذه المعالجة تفتح نافذة «structure data for XXXX» تحمل معلومات عن متغيرات وحدة الخلية وكافة المعطيات البلورية .



4- يتم اختيار أيقونة «Cristal Data» في هذه النافذة تكتب بقية المعطيات (اللون وأبعاد البلورة) وتعطى حسب الاحتمال مثلا اختيار اللون الأحمر و «Crystal size» 0.1 0.1 0.1

5- يضغط على «OK». البرنامج يواصل البحث عن حل للصيغة حتى ظهور رسالة «SXGRAPH.SHELX...» وهي تدل على أن الحل البياني لم يكتمل. تغلق هذه النافذة ويبحث عن الحل باستخدام برامج أخرى مثل «SOLVE». يضغط عليها ويتم اختيار «SIR-92» ثم «GUI CONTROL».



هاته النافذة تظهر كافة معطيات البلورة كأبعاد البلورة، الزوايا، الزمرة الفراغية والصيغة العامة.

SIR92 Control Panel

Replace all fields of ? or zero's with appropriate information
NOTE: only one element type and number is essential
If SIR92 fails, examine SIR92.LST for possible reasons

Unit cell lengths(Å)		Cell angles(deg)	
a :	10.361	alpha :	90
b :	7.87	beta :	93.0429
c :	17.795	gamma :	90

Elements present : C H Fe N O

Number in unit cell : 68 64 4 8 8

Space group symbol (H-M) : P 21/a

Reflection data

Reflection file : LO100_0m.hkl F F-sq

Sin(theta)/lambda max : 0.5 Use all data

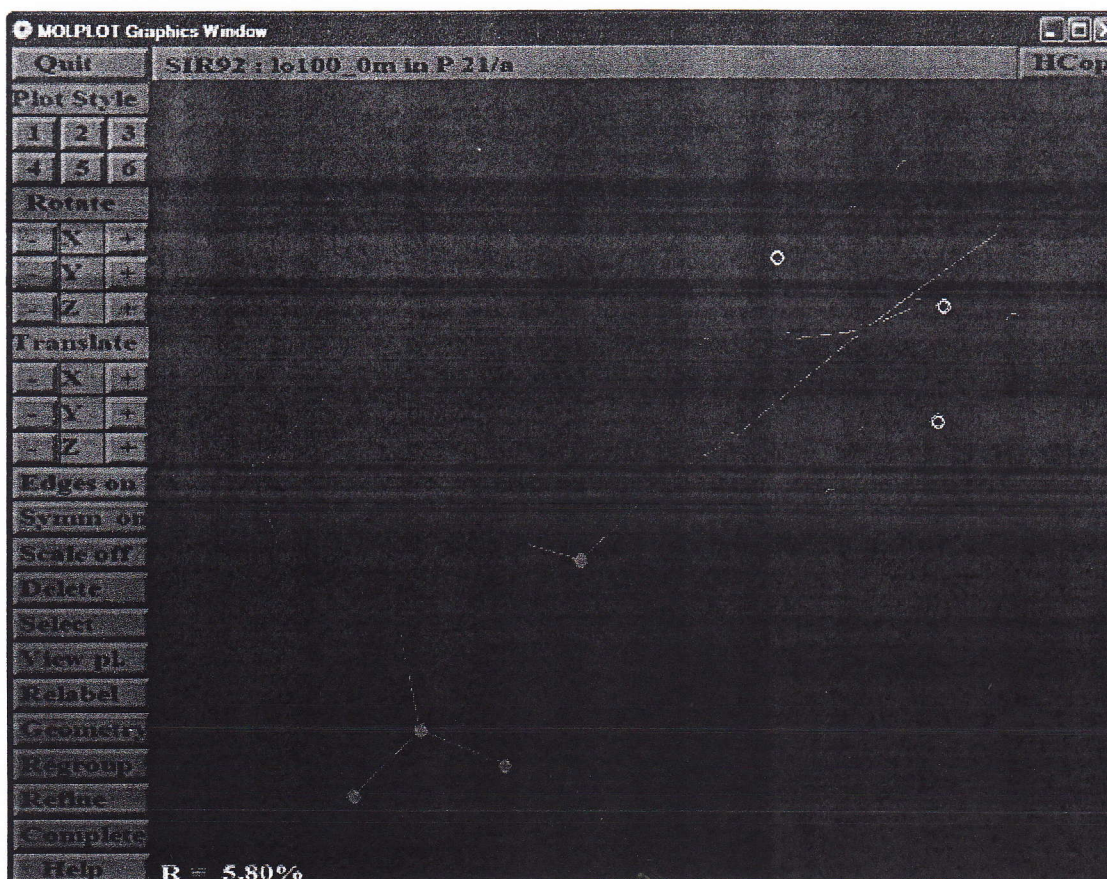
Resolution (Å) : 1.000

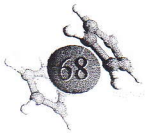
Difficulty level

Standard Hard Harder Difficult

OK Cancel

بالضغط على «OK» يعمل البرنامج ويظهر الحل على الشاشة.





بعد إتمام العمل بهذا البرنامج وإعطاء الصيغة الفراغية يبقى تنقية هذه الصيغة وإيجاد بقية الذرات وذلك ببرنامج SHELX .

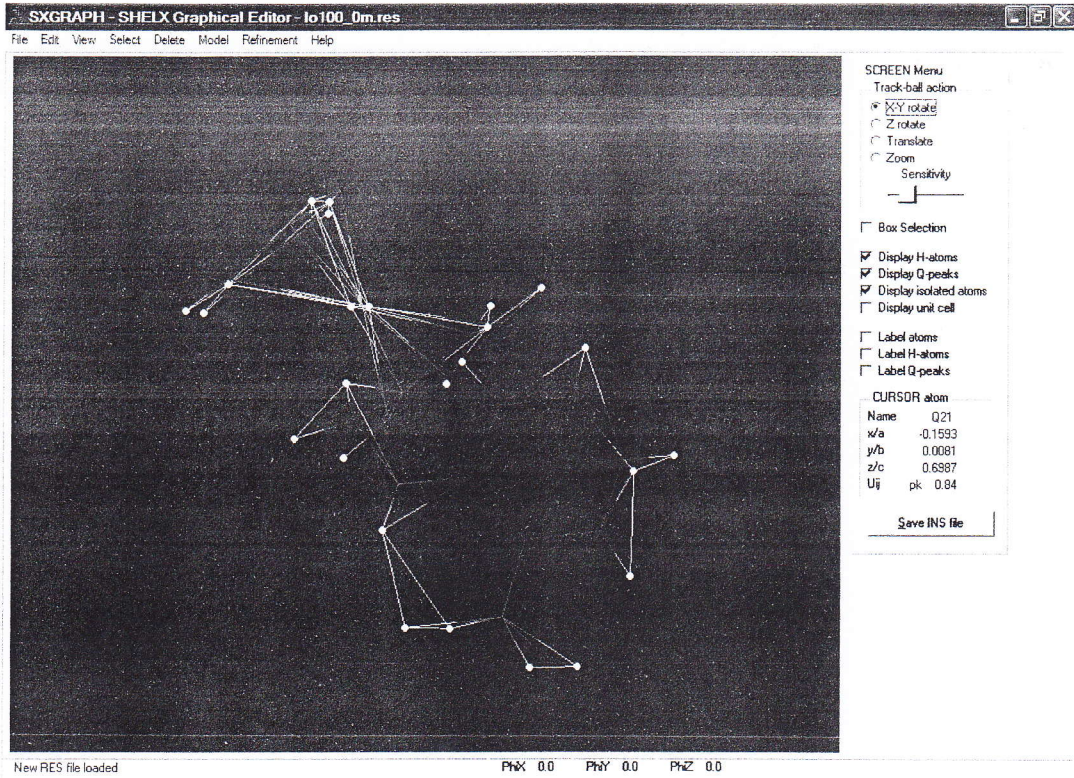
III - 6 - 2 - 97-SHELX :

يعتبر من أحدث البرامج لتحليل ودراسة وتنقية الصيغ الفراغية وهو يستخدم المعطيات التجريبية المخزنة في جهاز الانكسار الآلي والنتيجة من انحراف الأشعة السينية المسالطة على بلورة أحادية. ليتم بعدها رسم الصيغة البنوية بالرجوع إلى برنامج WingX و بالضبط إلى برنامج Graphics.

لهذا البرنامج عدة مزايا وهي :

- مراقبة المجموعات الفراغية.
 - تفسير دالة Patterson .
 - استخدام الطرق المباشرة من أجل تحديد الأطوار.
 - حساب F_{hkl} ، تحويل Fourier .
 - تحاليل هندسية للصيغة البنوية (الأبعاد والزوايا...).
- ولأجل القيام بكل هذه العمليات نجد أن SHELX-97 يشمل خمسة برامج:

- SHELXS : من أجل تحليل الصيغة البنوية باستخدام دالة Patterson والطرق الحديثة.
- SHELXL : من أجل الصيغ الفراغية.
- CIFTAB : من أجل إعلان النتائج على شكل CIF .
- SHELXA : من أجل تصحيح الامتصاص.
- SHELXPRO : برنامج خاص بالبروتينات.



ولتنقية الصيغة الفراغية نتبع الخطوات الآتية:

- حذف الروابط الغير أساسية من الملف «Fichier xxxx.res»

- حفظ النتيجة على هيئة ملف «Fichier xxxx.ins»

الذرات الثقيلة يتم تنقيتها كالاتي : الضغط على «Rfine» و اختيار «SHELXL - 97»، هذا البرنامج يسمح بتنقية الذرات الثقيلة وحساب تحويل «Fourrier» ويعطي الملف «Shelxl.lst» والملف «Fichier xxxx.res».

- الملف «Shelxl.lst» يشمل كل تفاصيل التنقية.

- الملف «Fichier xxxx.res» يعطي متغيرات التنقية للذرات الثقيلة .

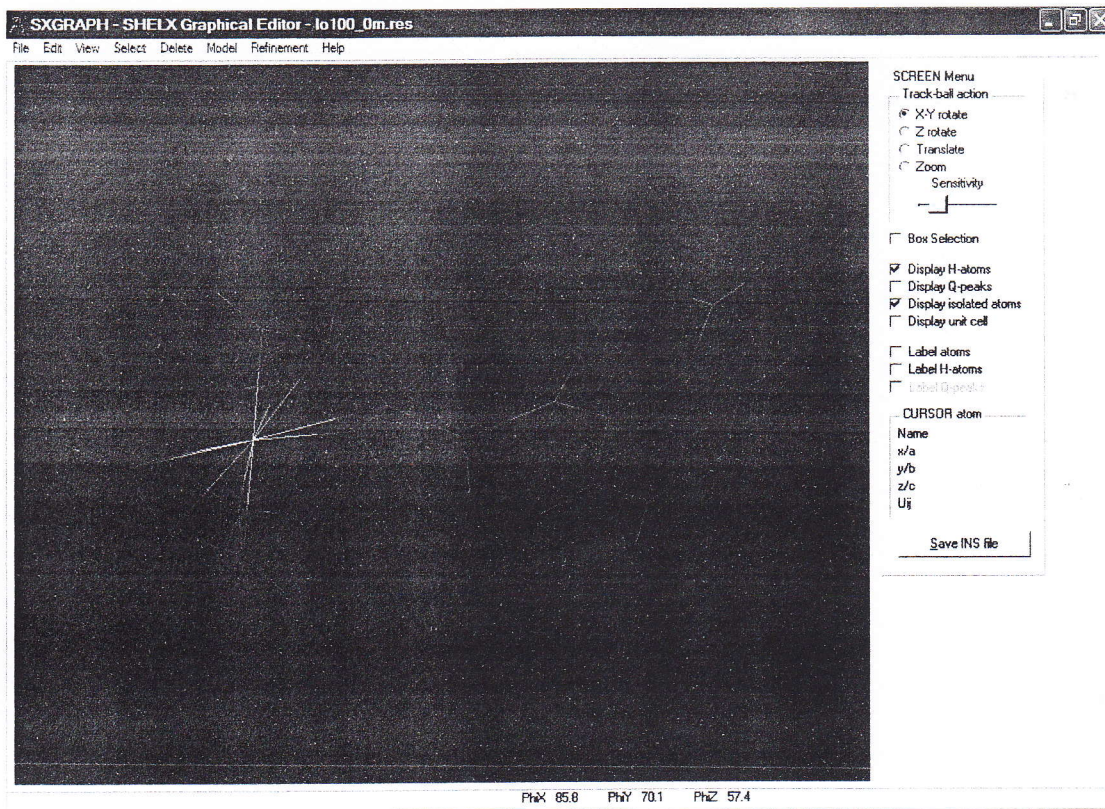
بقية الذرات يتم تنقيتها كالاتي:

- تحديد إحداثيات الذرات المتبقية في الملف «Shelxl.lst».

- إدراج الإحداثيات في الملف «Fichier xxxx.res» .

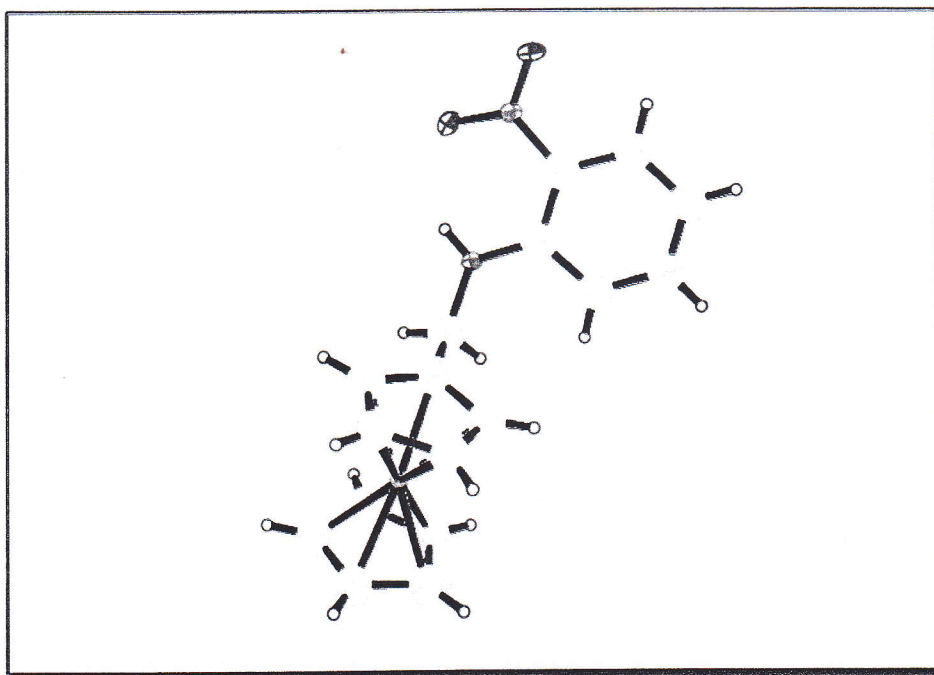
- البداية في التنقية ، حتى الحصول على صيغة فراغية صافية.

- تنقية الذرات بتباين الخواص



III - 7 - رسم الصيغة :

في القائمة الأساسية يضغط على «Graphics» واختيار برنامج الرسم « ORTEP3 »

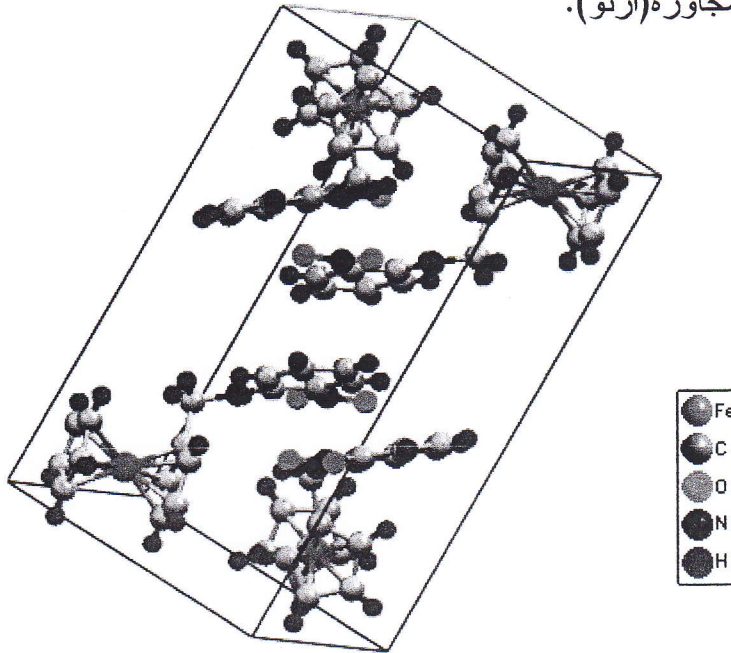


الشكل (III - 6) Ortep: فيروسينيل مثيل أمين -2- نتروبنزين



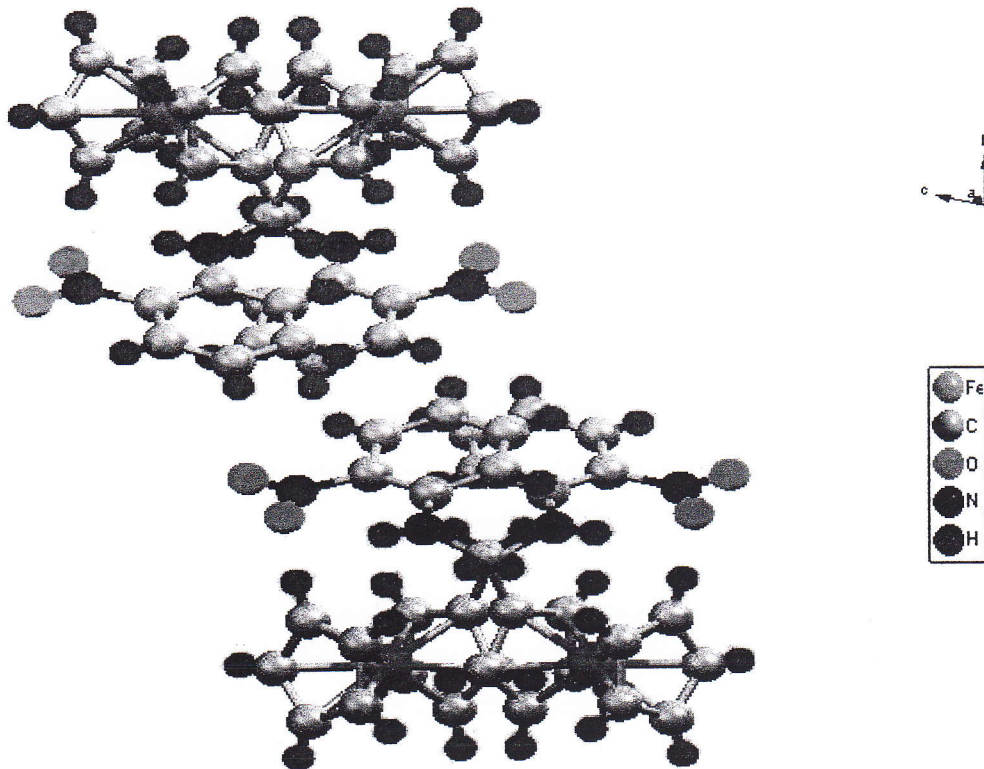
III - 7 - 1 - وصف البنية الفراغية:

البنية الفراغية لفيروسينيل مثيل أمين -2- نيتروبنزين ذات الصيغة العامة $C_{16}H_{17}FeN_2O_2$ تتشكل من الفيروسان هذا الأخير عبارة عن ذرة حديد يرتبط بها عشرة ذرات كربون ، أحد ذرات الكربون ترتبط بدورها بمجموعة ميثيلين . كربون مجموعة الميثيلين ترتبط بذرة آزوت والتي ترتبط بدورها بحلقة نيتروبنزين في الوضعية المجاورة (أرثو).

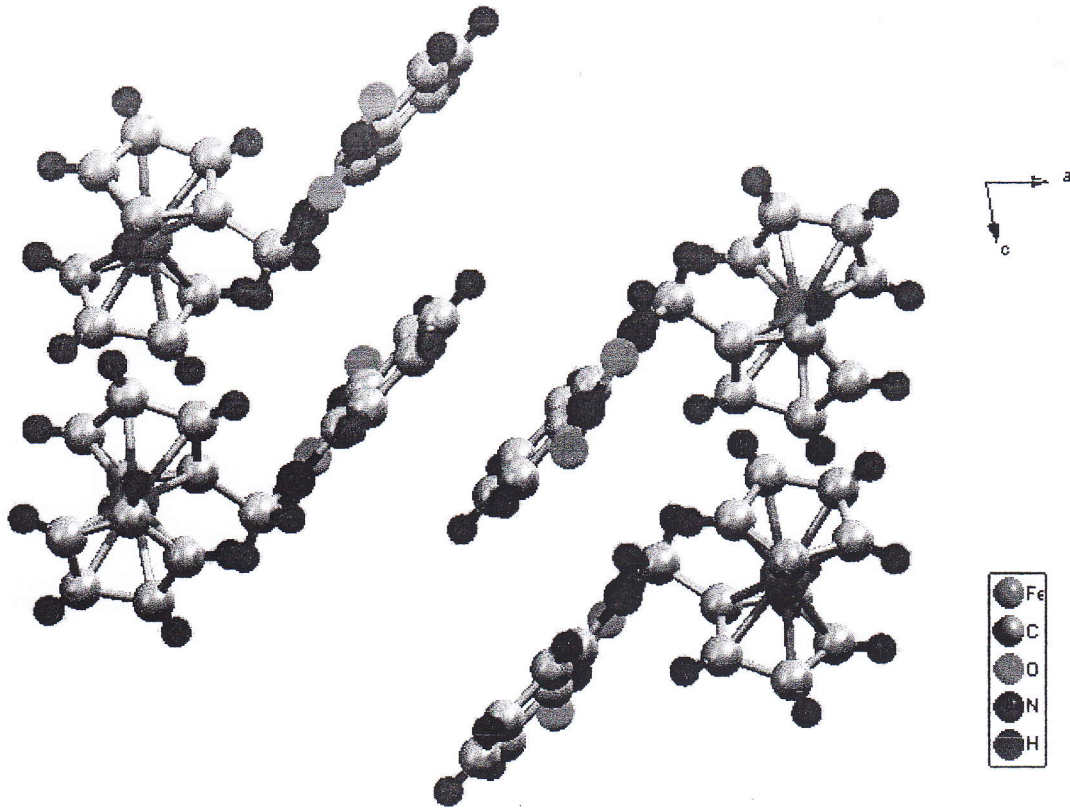


الشكل (III - 7): مظهر جانبي لبلورة فيروسينيل مثيل أمين -2- نيتروبنزين

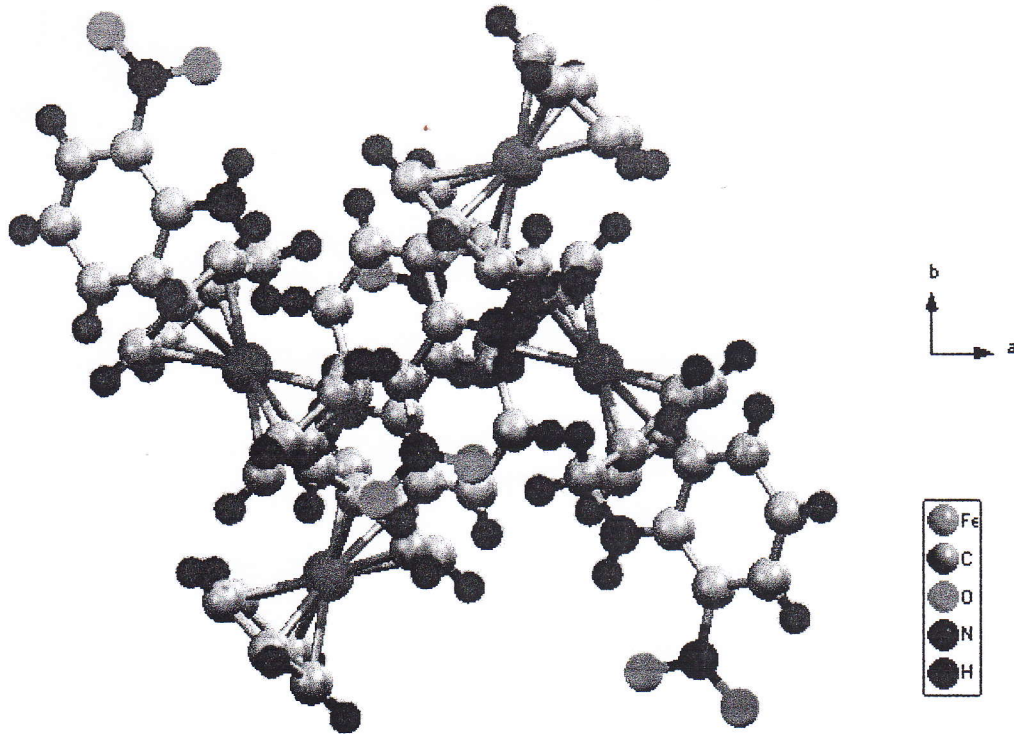
الأشكال الآتية تظهر إسقاط البلورة على المستويات (\bar{a}, \bar{b}) ، $(\bar{a}; \bar{c})$ ، $(\bar{b}; \bar{c})$



الشكل (III - 8): إسقاط البلورة على المستوي $(\bar{b}; \bar{c})$



الشكل (III - 9): إسقاط البلورة على المستوى (\bar{a}, \bar{c})

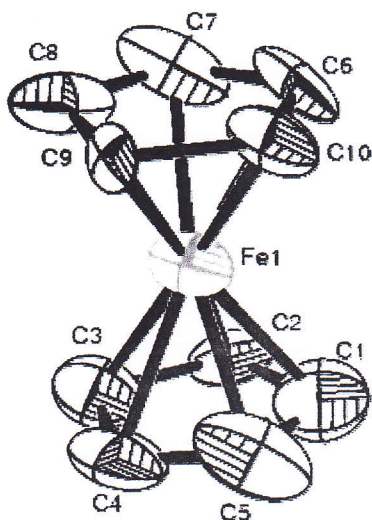


الشكل (III - 10): إسقاط البلورة على المستوى (\bar{a}, \bar{b})

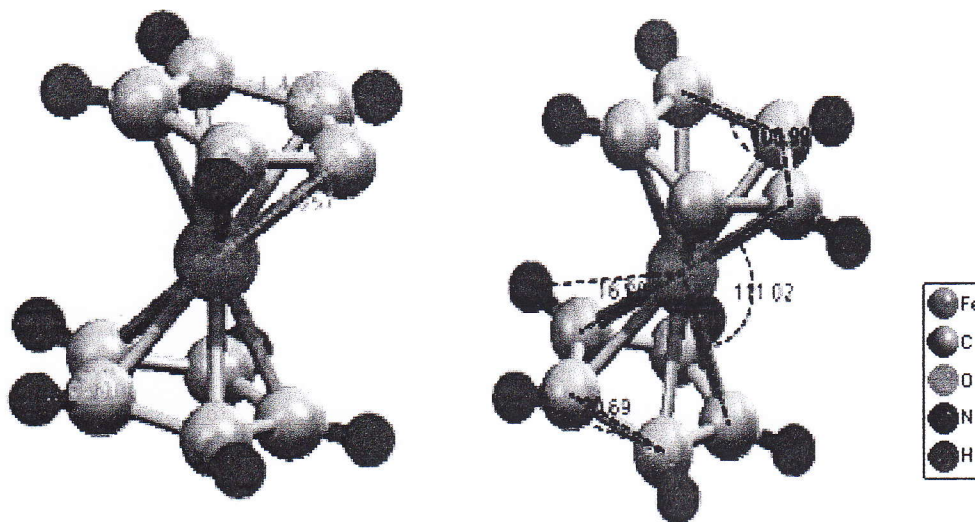
III - 7 - 2 - محيط الذرات:

* محيط ذرة الحديد:

الحديد في المركب فيروسينيل مثيل أمين -2- نيتروبنزين يوجد في الفيروسان ، ويرتبط بعشرة ذرات كربون بطول رابطة تتراوح بين 2.0455 Å و 2.0829 Å أما أطوال الروابط كربون-كربون تكون محصورة بين 1.432 Å و 1.536 Å وفي ما يخص الزوايا C-Fe-C فهي تتراوح بين 40.45° و 174.4° والزوايا C-C-C تكون بين 106.89 Å و 109.48 Å. والجدول (الجدول III - 3) يوضح أطوال الروابط وقياس الزوايا في الفيروسان.



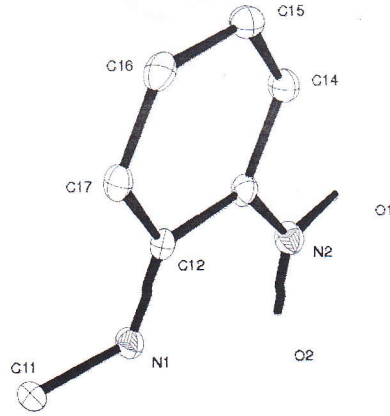
الشكل (III - 11): الذرات المحيطة بالحديد



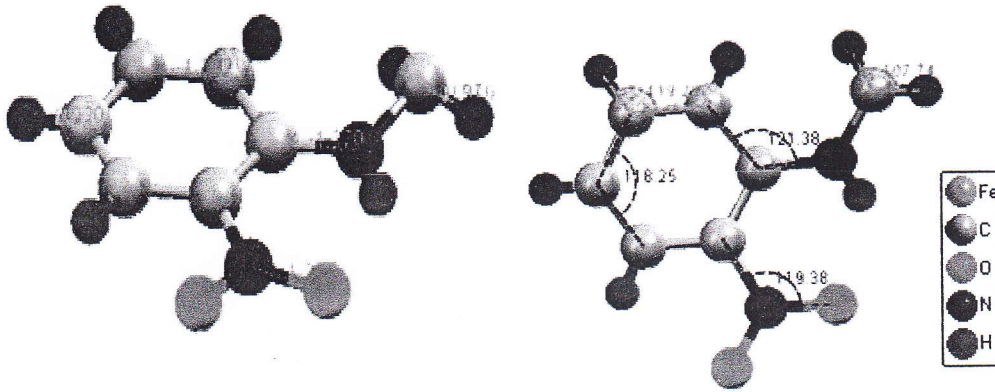
الشكل (III - 12): قياس الزوايا وأطوال الروابط في الذرات المحيطة بالحديد

* محيط مجموعة الفينيل:

ترتبط مجموعة الفينيل ذرتا مجموعة النيترو وفي الوضعية المجاورة ذرة أزوت مرتبطة بدورها بذرة كربون ،هاته الأخيرة ترتبط بالفيروسان . الجدول (الجدول III - 4) يوضح أطوال الروابط وقياس الزوايا.



الشكل (III - 13): الذرات المحيطة بمجموعة الفينيل

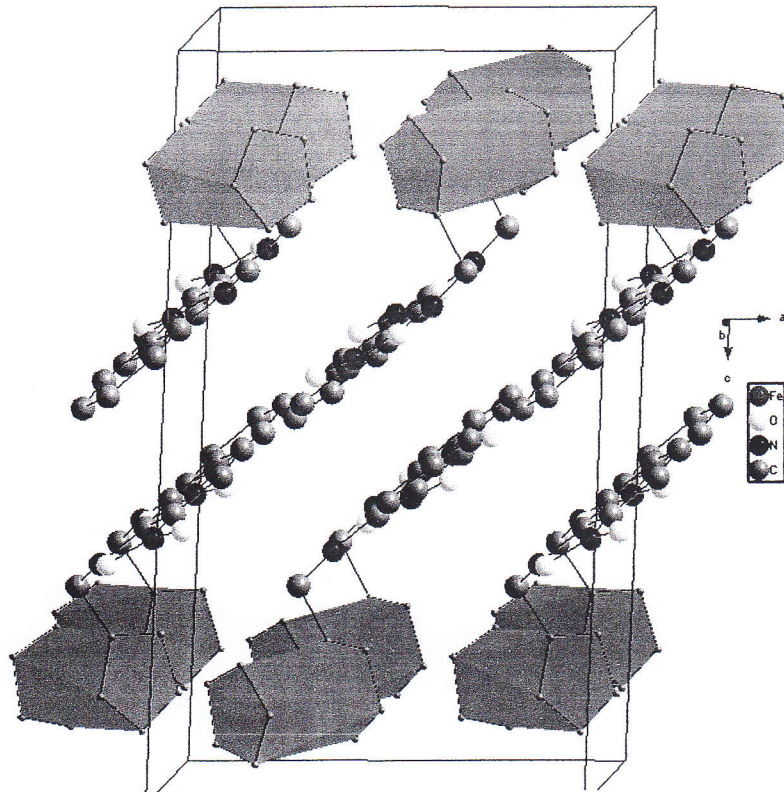


الشكل (III - 14): قياس الزوايا وأطوال الروابط في الذرات المحيطة بمجموعة الفينيل

III - 8 - وصف التراص في البنية الفراغية لفيروسينيل مثل أمين -2-نتروبنزين:

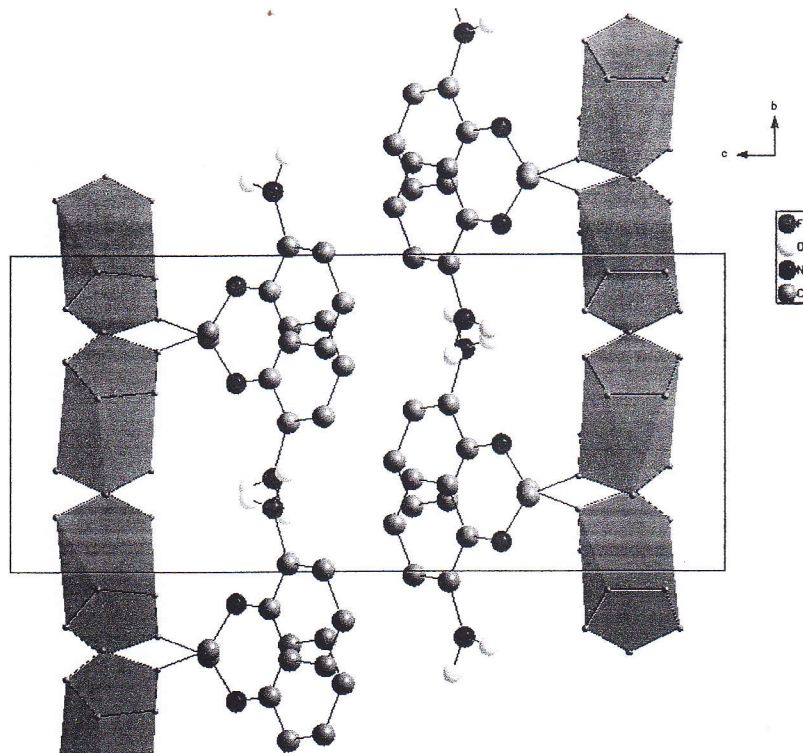
الشكل (III - 15) يوضح إسقاط جزء من الشبكة البلورية على المحور b مع ملبان بسيط. هاته الوضعية تظهر تعاقب الطبقات الغير متناهية المنبسطة على المستوي (111)، والتي ترتبط فيما بينها بروابط فاندر فالس (Van Der waals)، هذا الترابط يسمح بتشكيل صفيحة مزدوجة من الفيروسان تتكرر على المستوي c كما هو موضح في الشكل (III - 15).

بإجراء الإسقاط على المحور $(\vec{a}; \vec{b})$ نلاحظ طبقات صفائح الفيروسان عند $b=0$ و $b=1/2$ ، بينما تتموضع الأجزاء العضوية بين الصفائح.



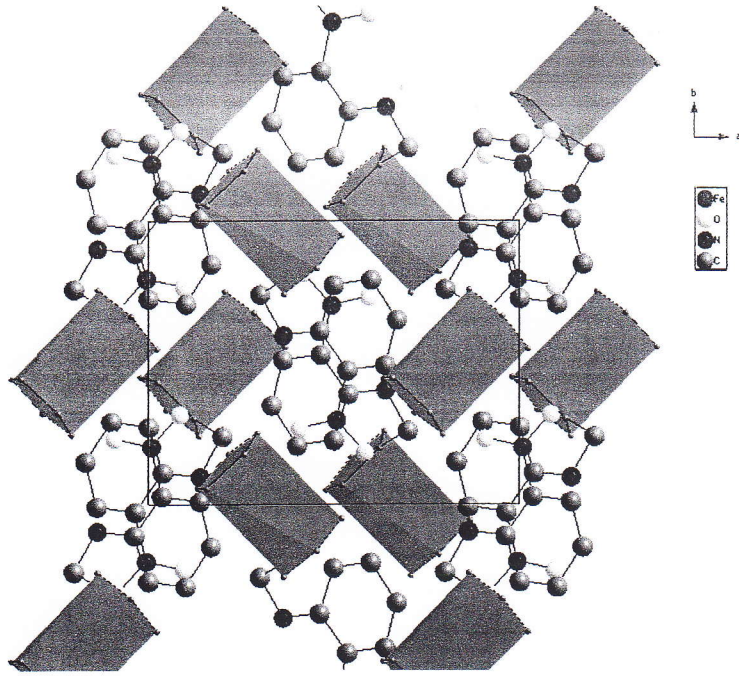
الشكل (III - 15): إسقاط الشبكة البلورية على المحور (\rightarrow ; \rightarrow)

لفيروسينيل مثيل أمين -2- نيتروبنزين



الشكل (III - 16): إسقاط الشبكة البلورية على المحور (\rightarrow ; \rightarrow)

لفيروسينيل مثيل أمين -2- نيتروبنزين



الشكل (III - 17): إسقاط الشبكة البلورية على المحور $(\vec{a}; \vec{b})$

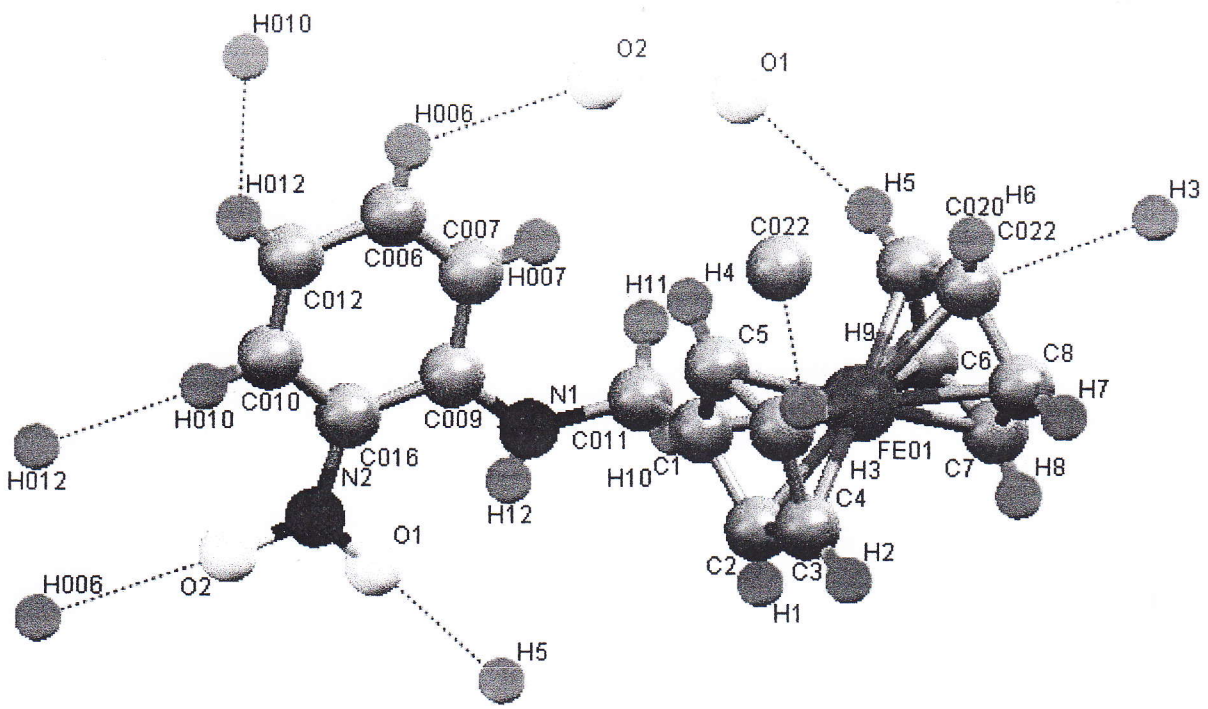
لفيروسينيل مثيل أمين -2- نيتروبنزين

III - 9 - التجاذب البلوري في البنية الفراغية لفيروسينيل مثيل أمين -2- نيتروبنزين:

ترتبط الصيغ الفراغية في الشبكة البلورية للمركب المدروس بروابط هيدروجينية تجعل البنية أكثر تماسكا وتكون من النوع C-H ...O أو N-H...O . الجدول (III - 5) يوضح أطوال الروابط المشكلة للرابطة الهيدروجينية.

الجدول (III - 5) أطوال الروابط المشكلة للرابطة الهيدروجينية في الصيغة الفراغية لفيروسينيل مثيل أمين -2- نيتروبنزين

المناح - المكتسب (Å)	H - المكتسب (Å)	المناح-H (Å)	المناح - H - المكتسب
3.243	2.568	0.930	O1 -H5-C20
3.249	3.633	0.930	O2 -6H-C6
3.740	2.633	1.242	O2 -6H-N2
1.254	2.452	1.242	O1 -5H-N2



الشكل (III - 18): الروابط الهيدروجينية لفيروسينيل مثيل أمين -2- نيتروبنزين

خلاصة عامة

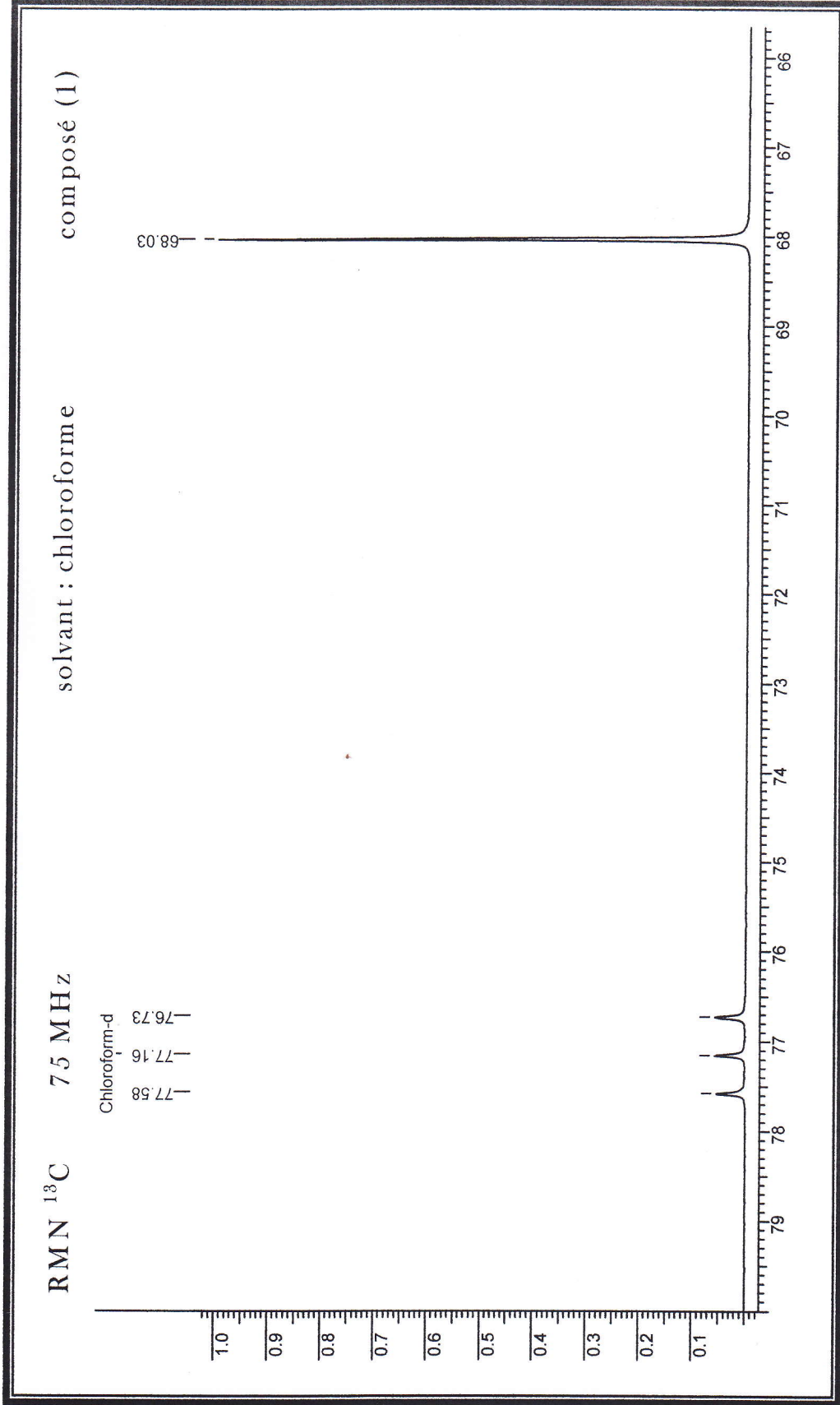
بنجاح تم تصنيع الأمينات الفيروسيينية : فيروسينيل مثيل أمين -2 (3 ، 4) - نترابينزين باستعمال الفيروسان كمركب انطلاق. خصصت المرحلة الأولى لتحضير الأمينات الفيروسيينية ودرستها طيفيا بواسطة الرنين النووي المغناطيسي للبروتون و الكربون. من خلال تحليلنا للنتائج، ومقارنتها فيما بينها لاحظنا مدى تأثير هذه المجموعات المستبدلة على جزيء الفيروسان ، وذلك بحدوث انزياح لبعض الإمتصاصات واختفاء أخرى عند الانتقال من مركب لآخر . كما مكنتنا هذه الدراسة من تحديد بنية هذه المركبات.

السلوك الكهروكيميائي للمشتقات المصنعة تمت دراسته في الرحلة الثانية وذلك بالفولطأمبيرومتري الحلقية، بهدف إيجاد التأثيرات الإلكترونية لمختلف المستبدلات على الفيروسان وفهم آليات التفاعل عند المصعد. حيث بينت هذه الدراسة التأثير الساحب للإلكترونات للمجموعات المستبدلة على الفيروسان، كما أن جميعها أحدثت انزياح لقيم الكمون في الاتجاه الأكثر إيجابية بالنسبة لكمون جزيء الفيروسان ، كما بينت الدراسة الكهروكيميائية أيضا أن جميع تفاعلات الأكسدة والإرجاع لهذه الأمينات تمثل أنظمة مستقرة سريعة وعكوسة وأن جميعها محددة بانتقال شحني مسؤول عليه ظاهرة الانتشار.

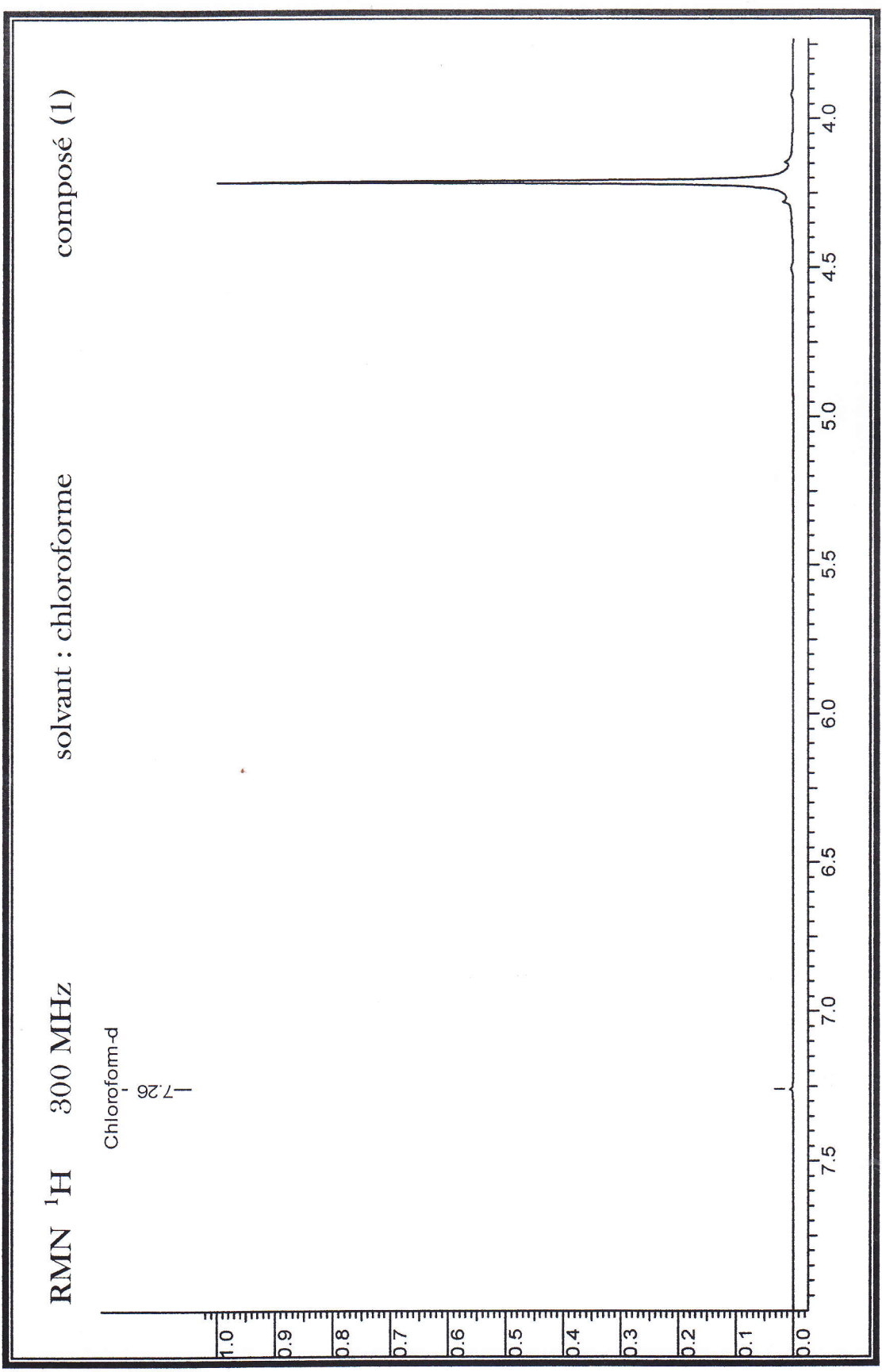
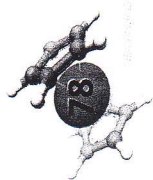
وفي المرحلة الثالثة تمكنا من دراسة البنية البلورية لفيروسينيل مثيل أمين -2- نترابينزين بتسليط حزمة من الأشعة السينية على بلورة أحادية لهذا المركب فتمكنا بعد تحليل النتائج من إيجاد الصيغة المجملة والفراغية وكذلك مصفوفة التوجيه والوسائط البلورية له. بالإضافة إلى تحديد طول الروابط والزوايا بين ذراته.

الملاحق

ملحق الفصل الأول



طيف الرنين النووي المغناطيسي C^{13} للفيروسان.



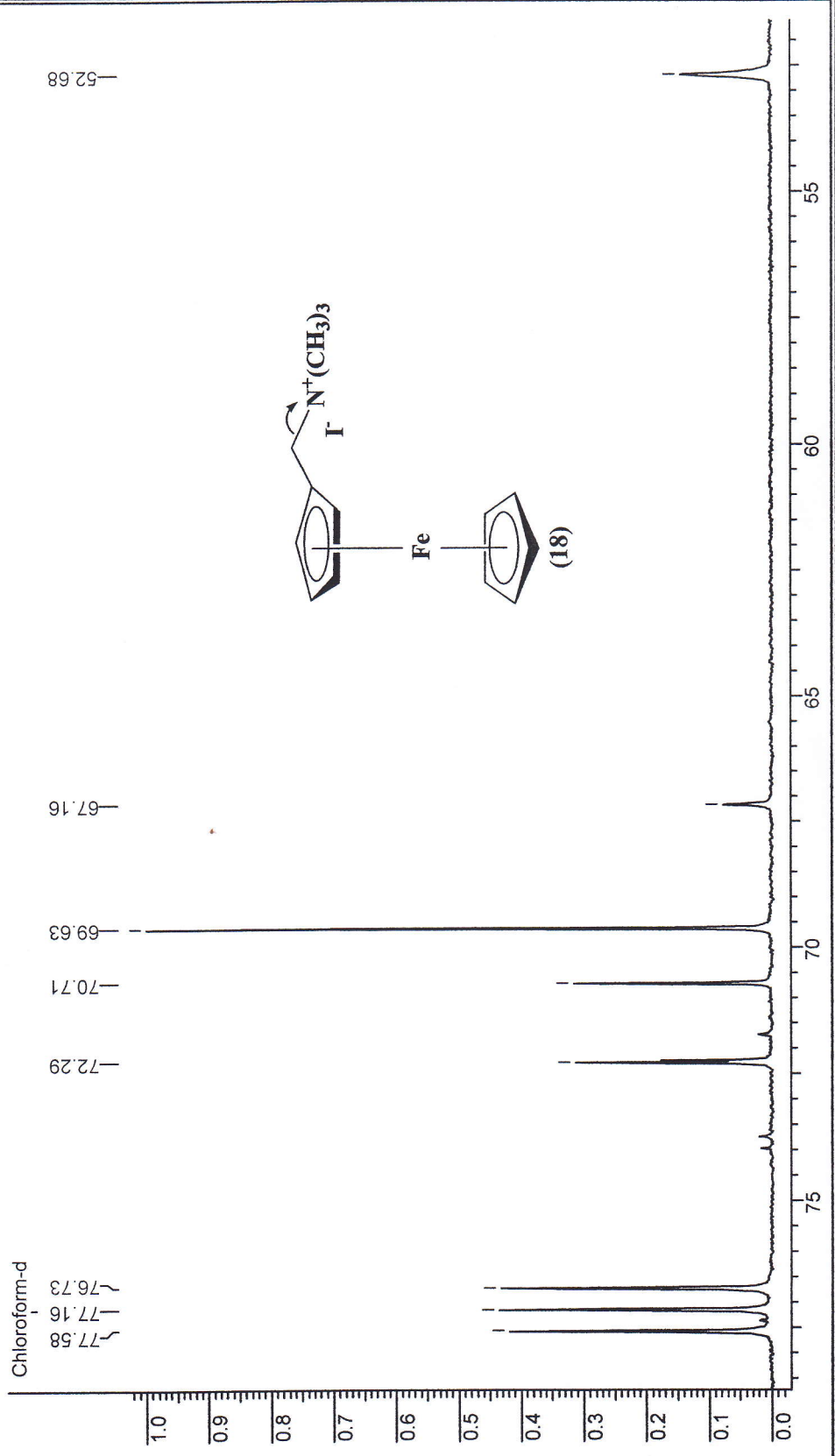
طيف الرنين النووي المغناطيسي للغيروسان.

composé (18)

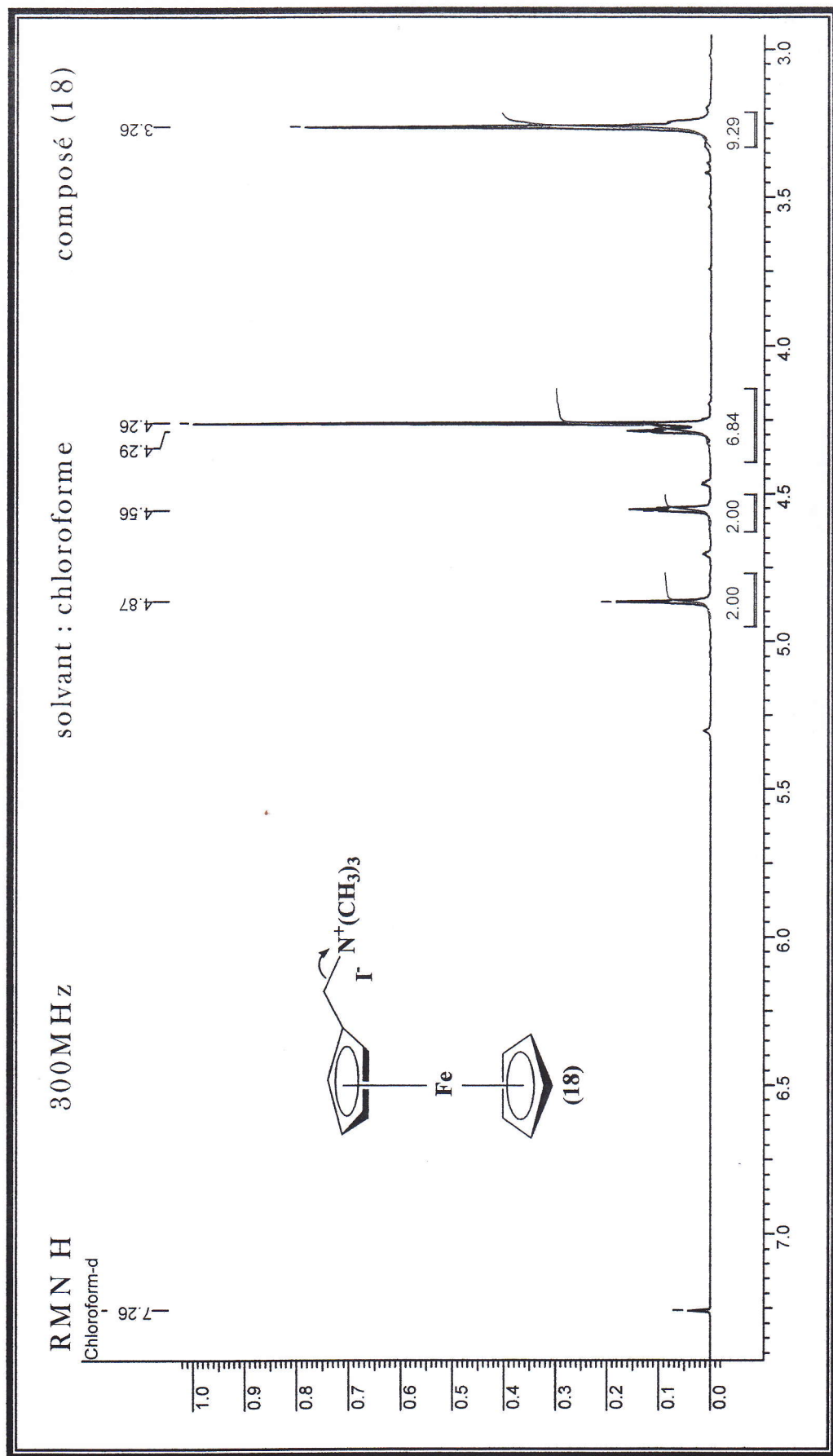
solvant: chloroforme

75 MHz

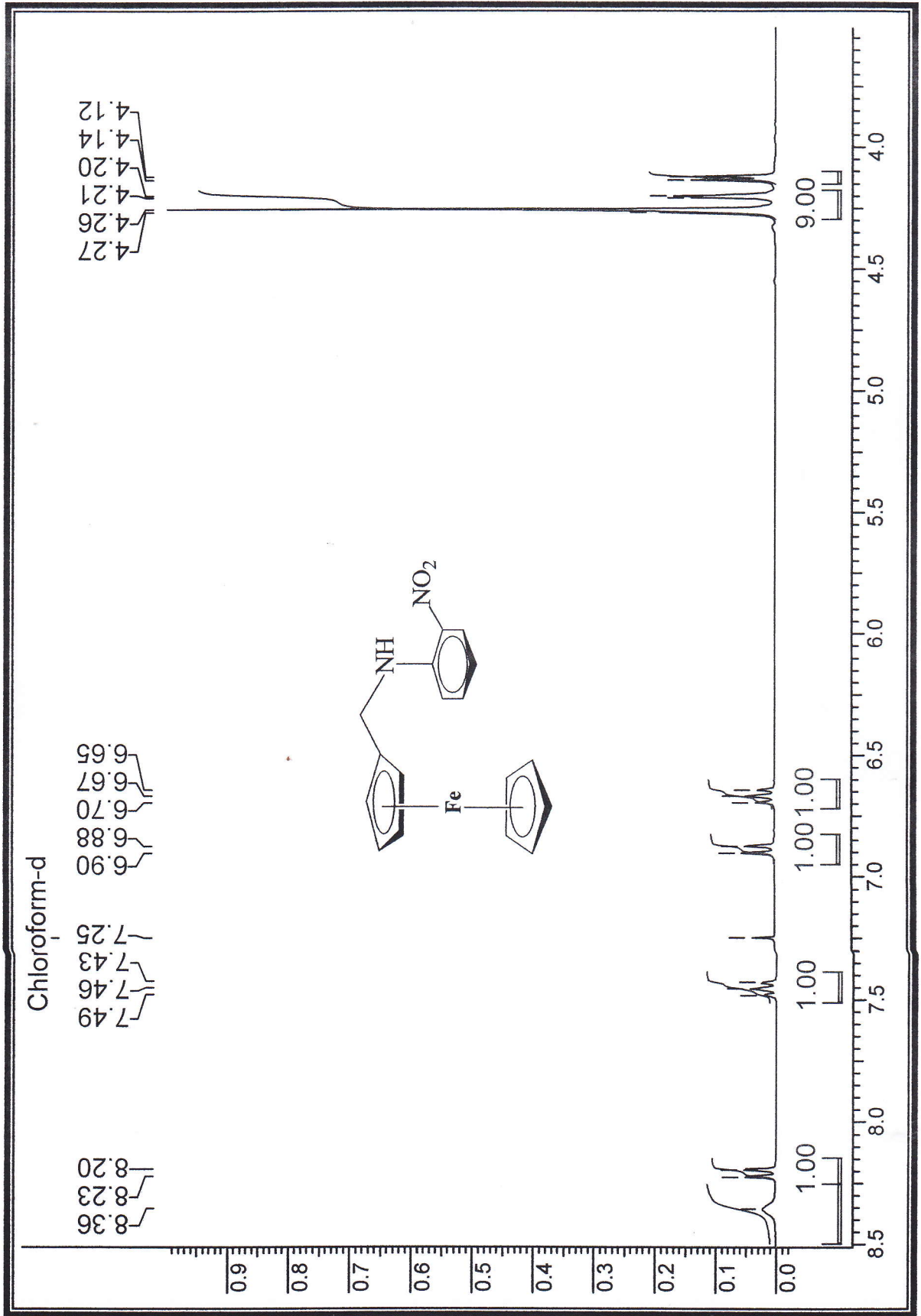
RMN ¹³C



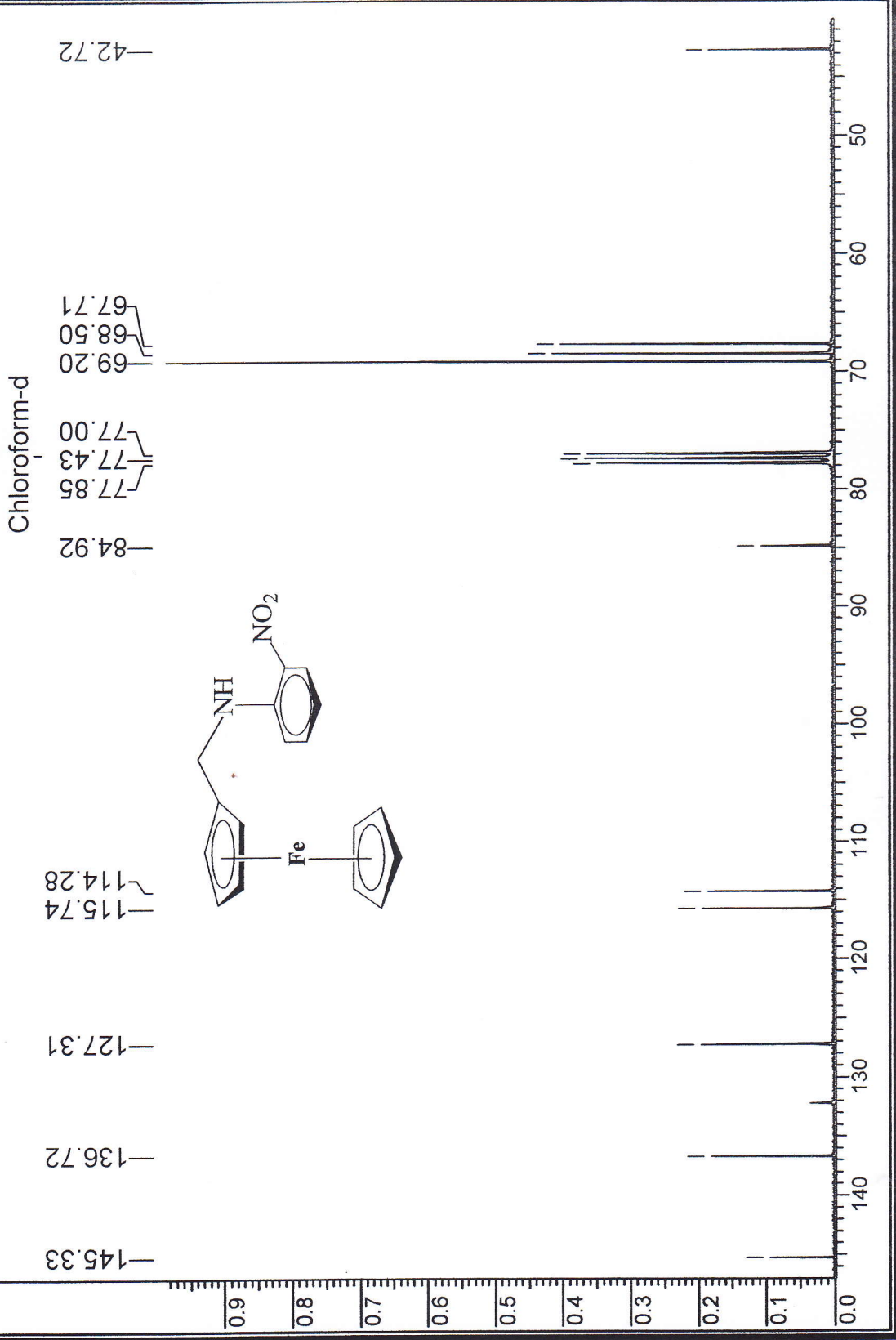
طيف الرنين النووي المغناطيسي ¹³C ليوريد ميثيل فيروسيينيل-ثلاثي ميثيل أمونيوم.



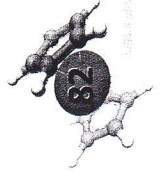
طيف الرنين النووي المغناطيسي H^1 ليوريد ميثيل فيروسينيل-ثلاثي ميثيل أمونيوم.

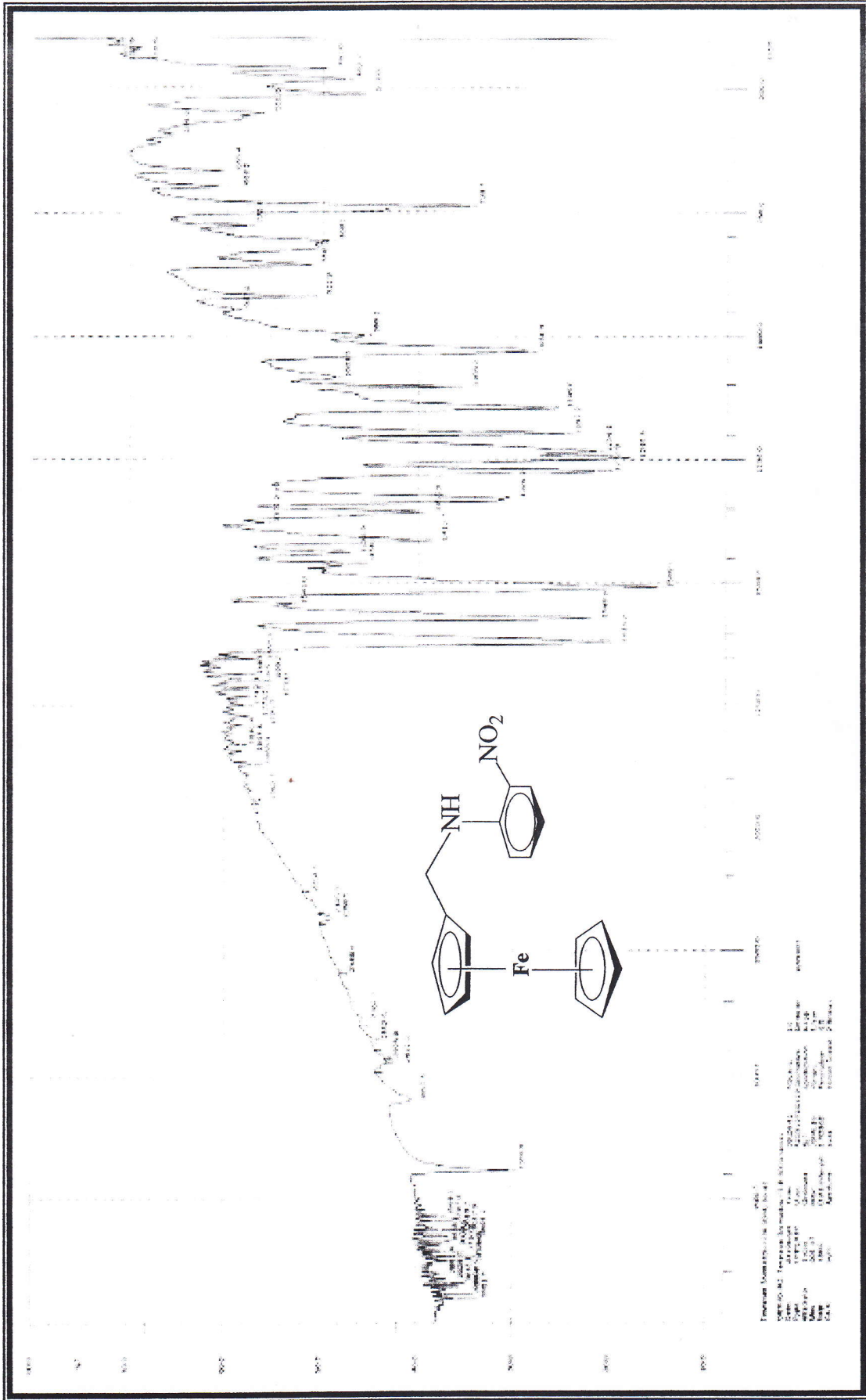


طيف الرنين النووي المغناطيسي H^1 لفيروسينيل ميثيل أمين-2 - نروبوزين.



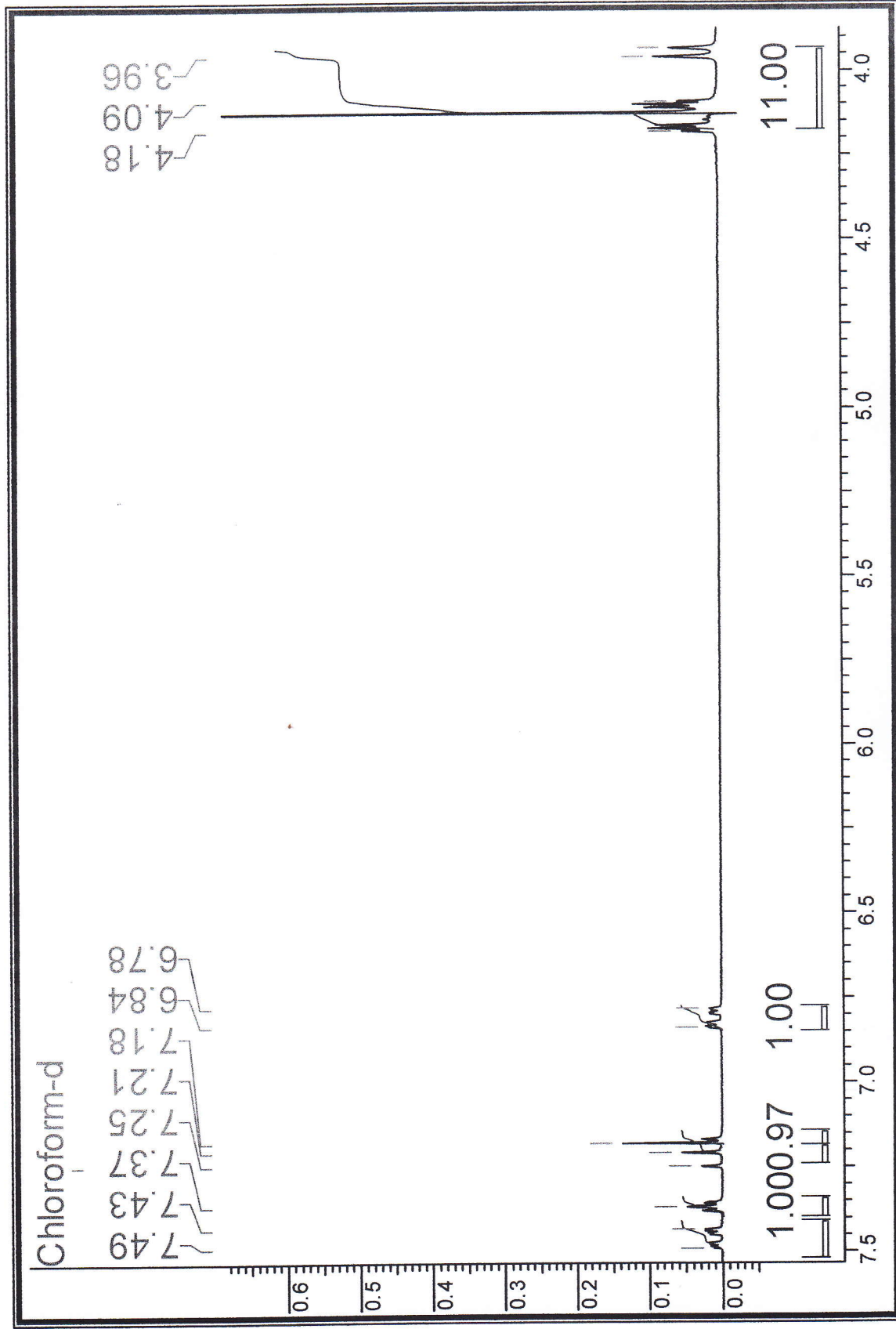
طيف الرنين النووي المغناطيسي C^{13} لفيروسينيل ميثيل أمين-2- نترобенزين.





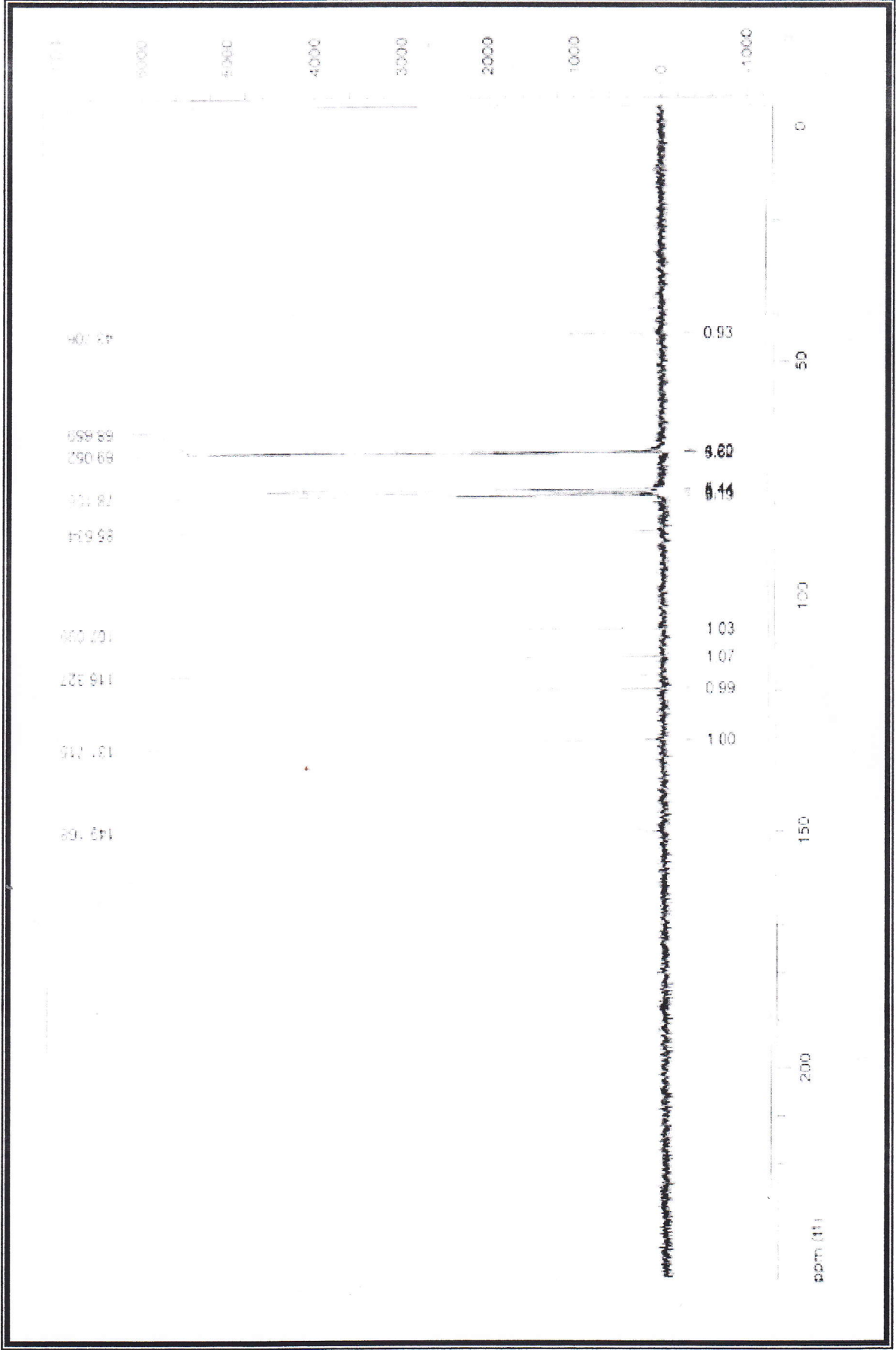
طيف الأشعة تحت الحمراء لفيروسينيل مثيل أمين - 2 - نيتروبنزين.



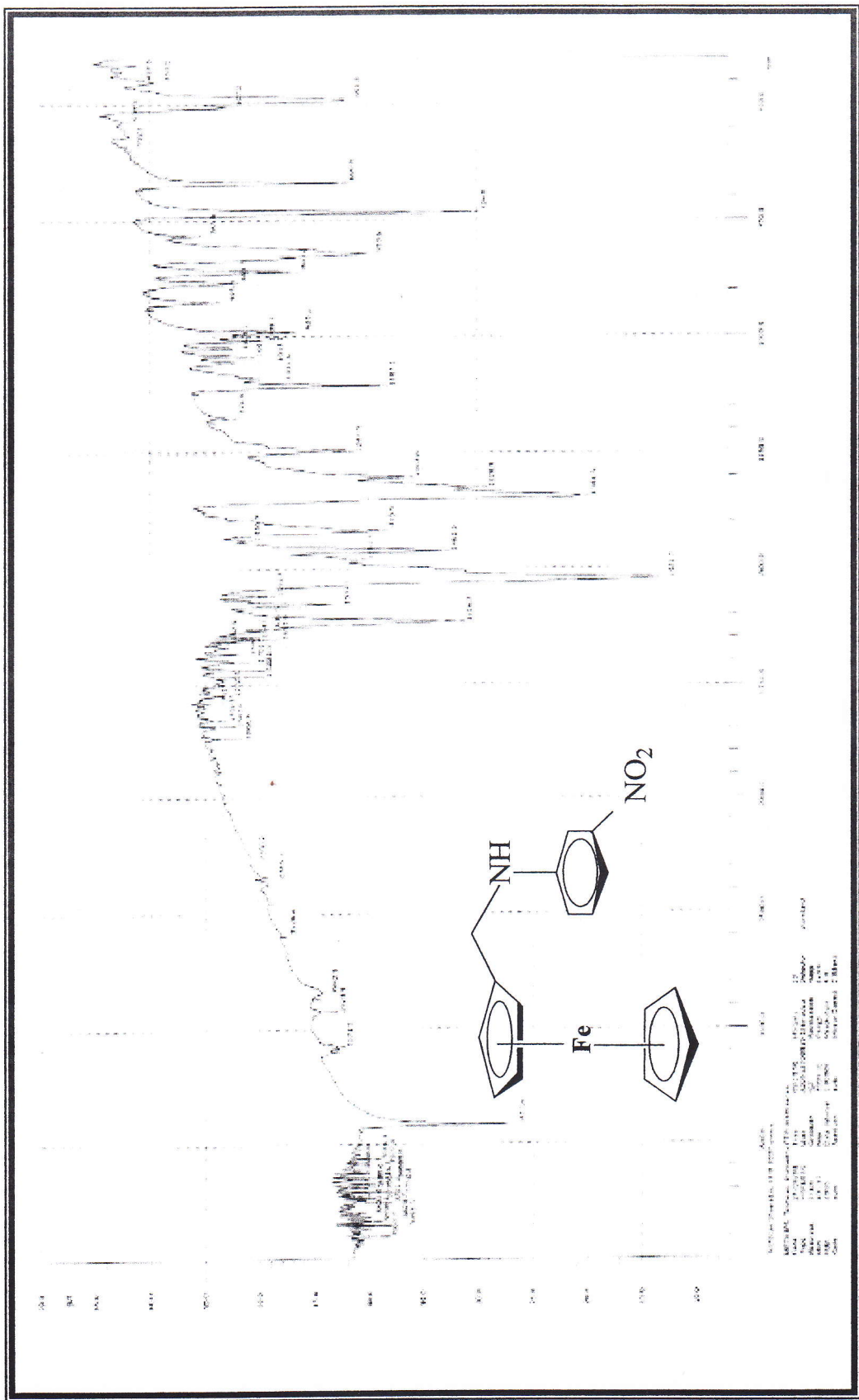


طيف الرنين النووي المغناطيسي H^1 لغير وسينيل مثل أمين-2- نتر وبنزين.

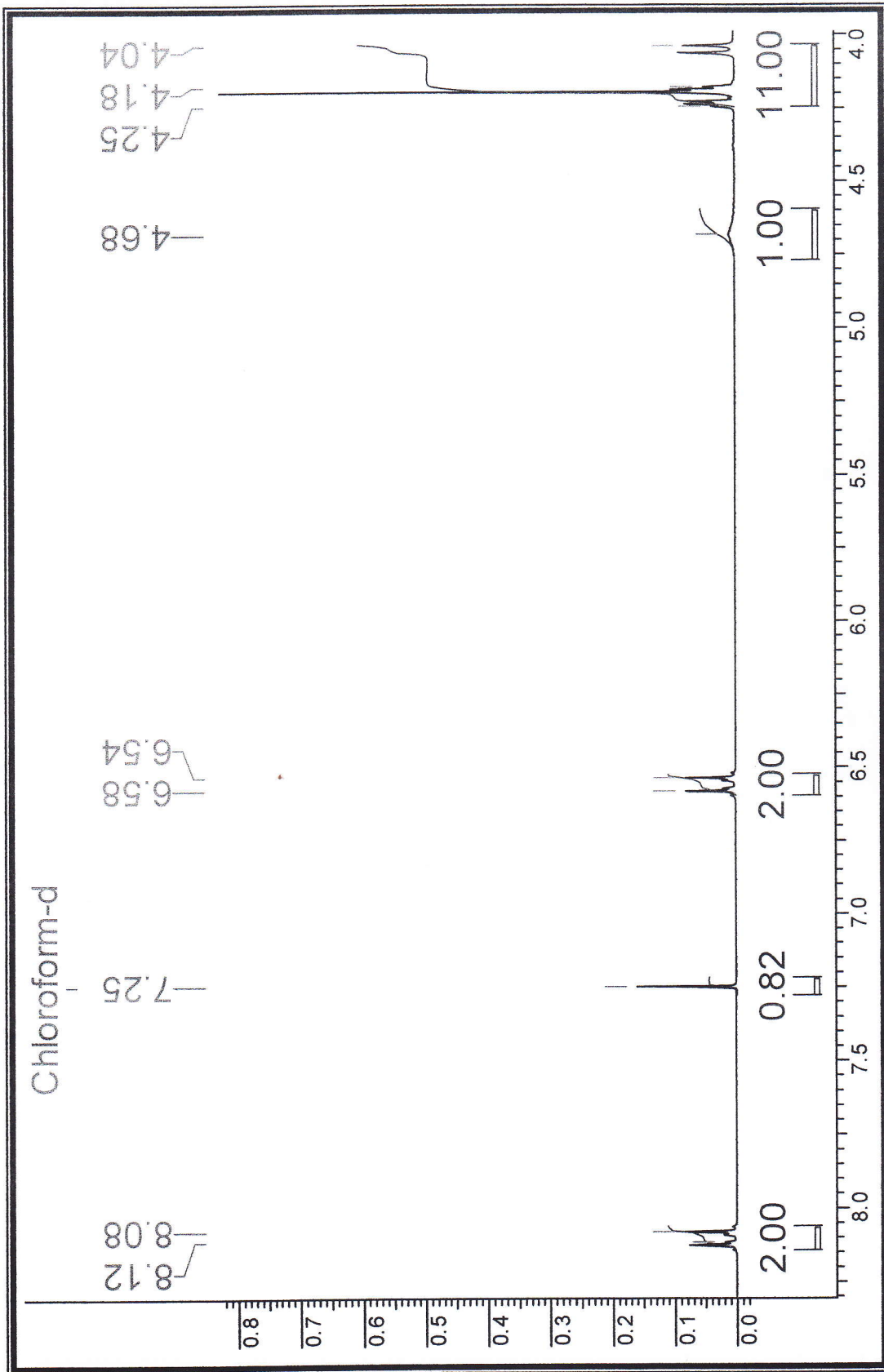




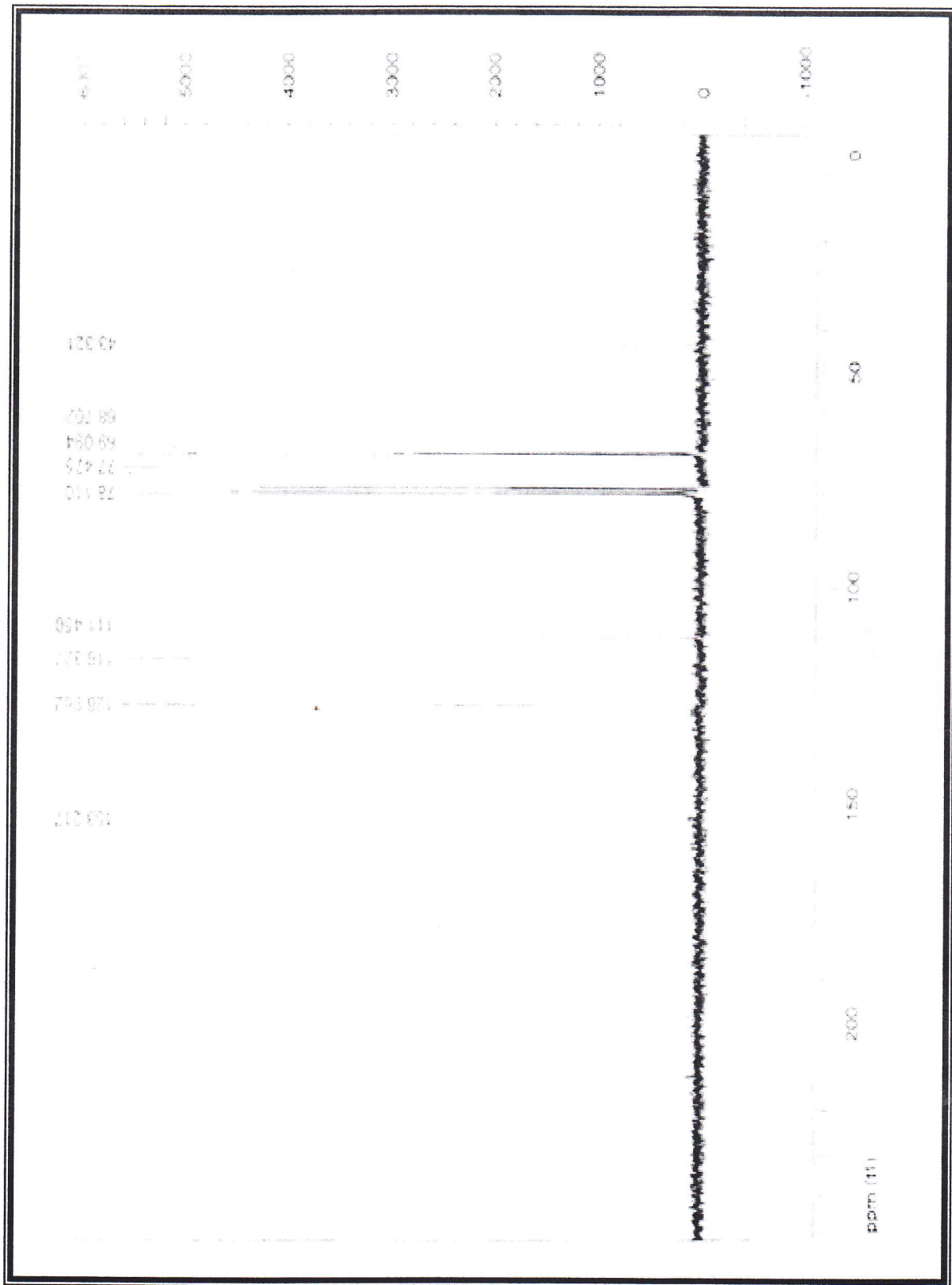
طيف الرنين النووي المغناطيسي ¹³C فيروسينيل ميثيل أمين - 3 - نيتروبنزين.



طيف الأشعة تحت الحمراء لفيروسينيل ميثيل أمين - 3 - نتروبنزوين.

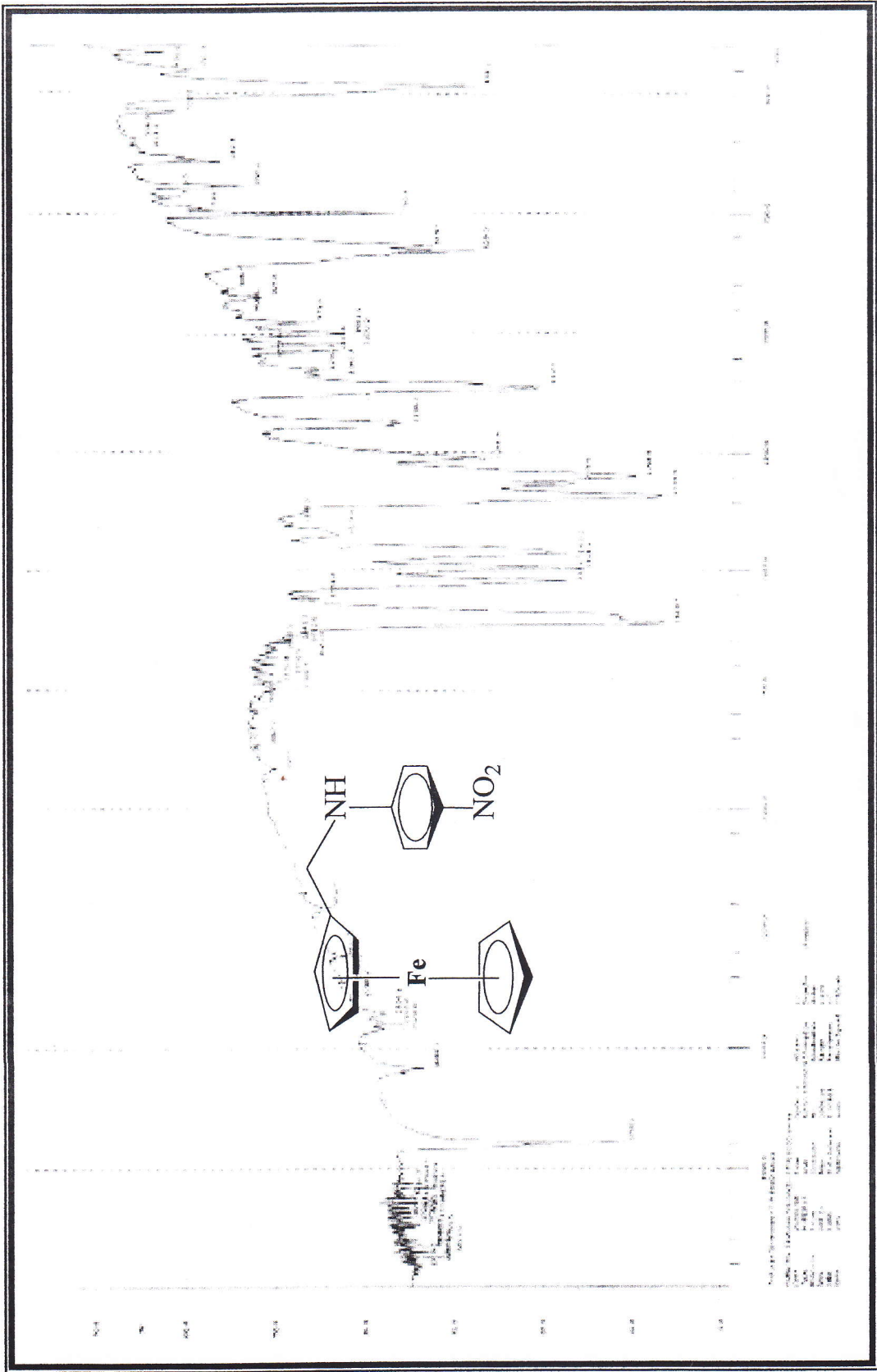


طيف الرنين النووي المغناطيسي H^1 لغيروسينيل ميثيل أمين-4- نتر وبنزين.



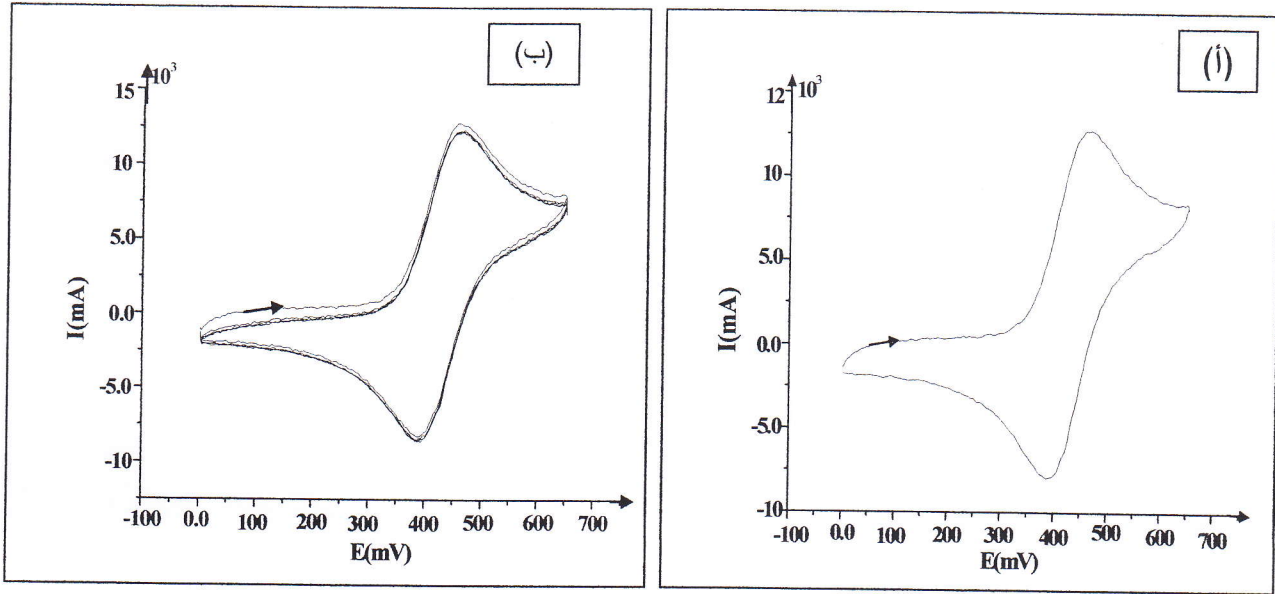
طيف الرنين النووي المغناطيسي C^{13} فيروسيثيل مثيل أمين - 4 - نتروبنزوين.



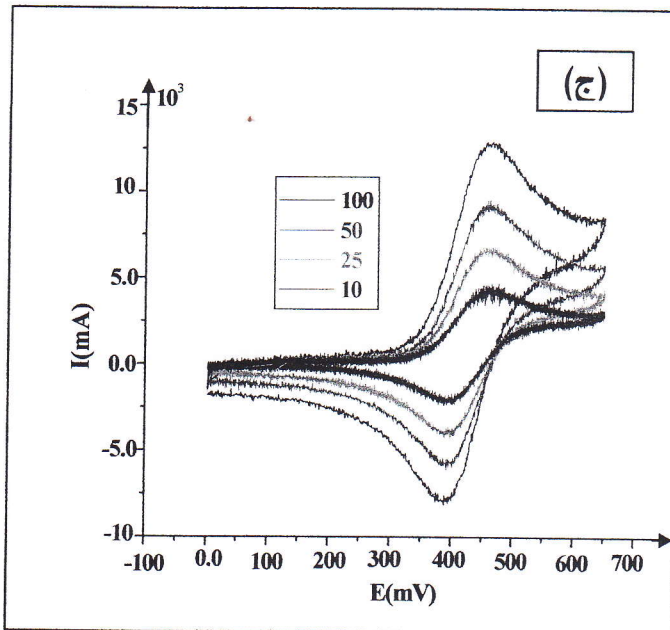


طيف الأشعة تحت الحمراء لفيروسينيل مثيل أمين - 4 - نيتروبنزين.

ملحق الفصل الثاني



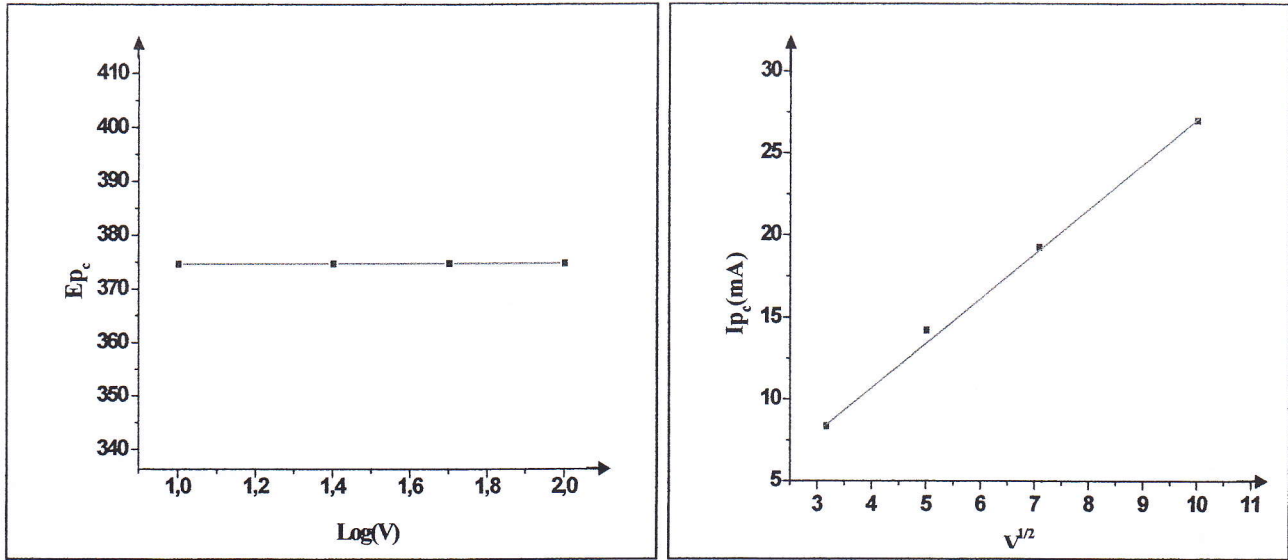
الشكل (II-22): المنحنى الفولطامبيرومترى الحلقى لفيروسينيل مثيل أمين -2- نتروبتزين المسجل فوق مسرى من الكربون بسرعة مسح 100 mV/s . (ا): حلقة واحدة ، (ب): 5 حلقات على طول المجال 0-650 mV/ECS



الشكل (II-22): منحنى الفولطامبيرومترى الحلقى لمركب فيروسينيل مثيل أمين -2- نتروبتزين

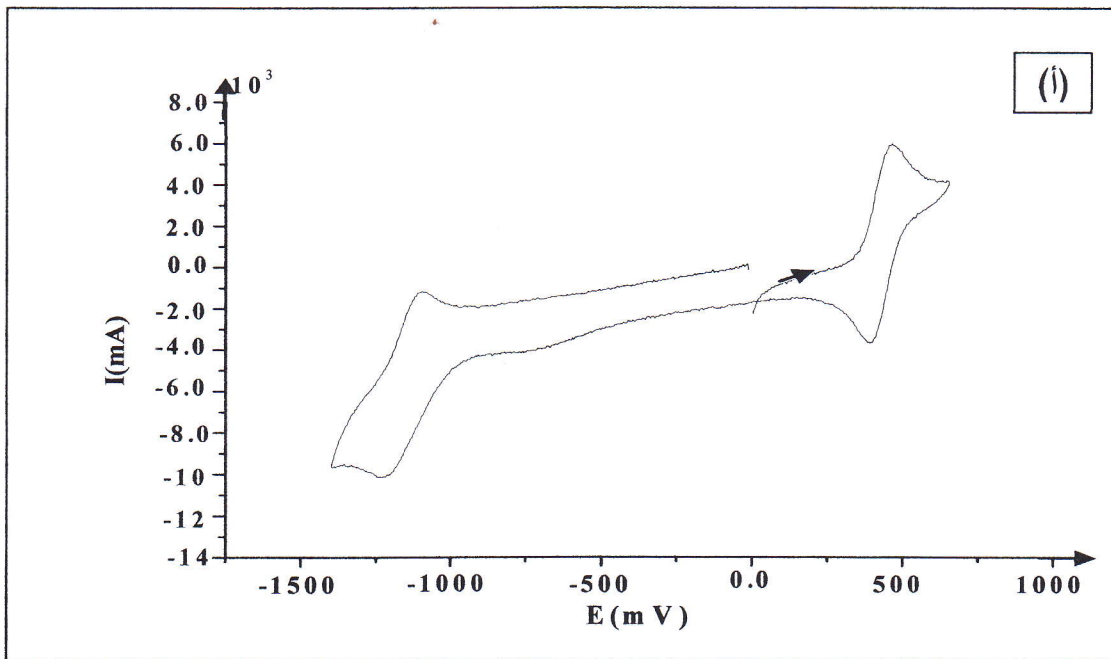
mV/s المسجل فوق مسرى من الكربون الزجاجي بسرعات مسح 10، 25، 50، 100

على طول المجال 0-650 mV/ECS .



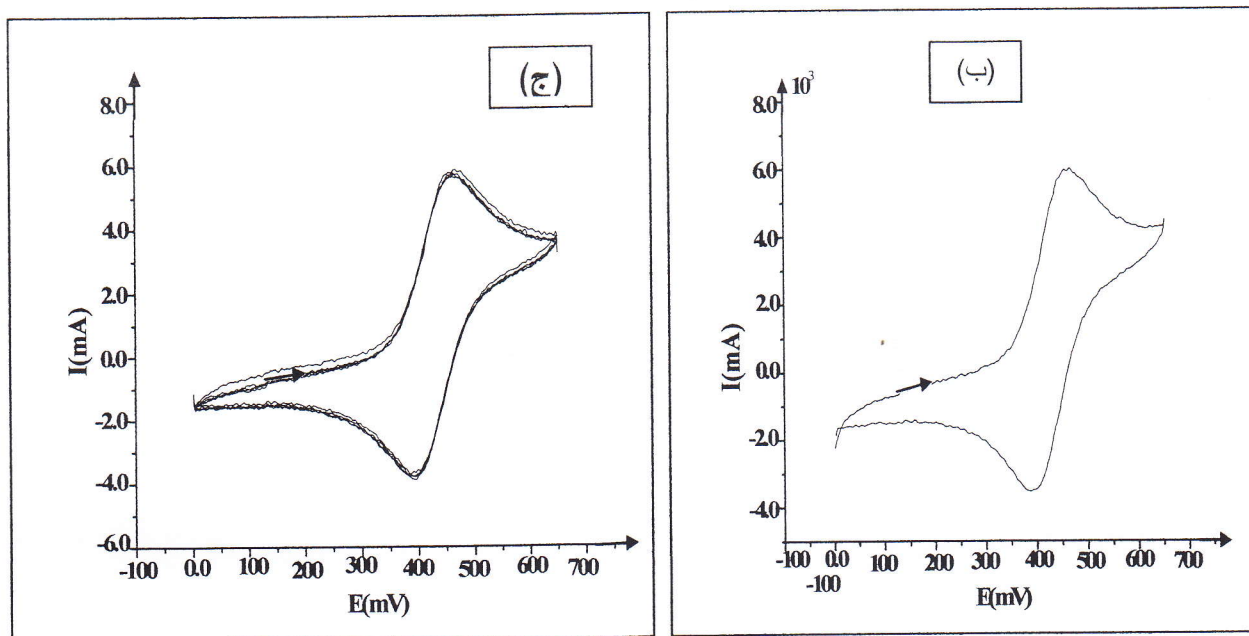
الشكل (II- 23): الرسم البياني للدالتين $E_p = f(\log V)$ ، $I_p = f(V^{1/2})$ لفيروسينيل مثيل أمين -2- نثرو بنزين

على مسرى الكربون الزجاجي .



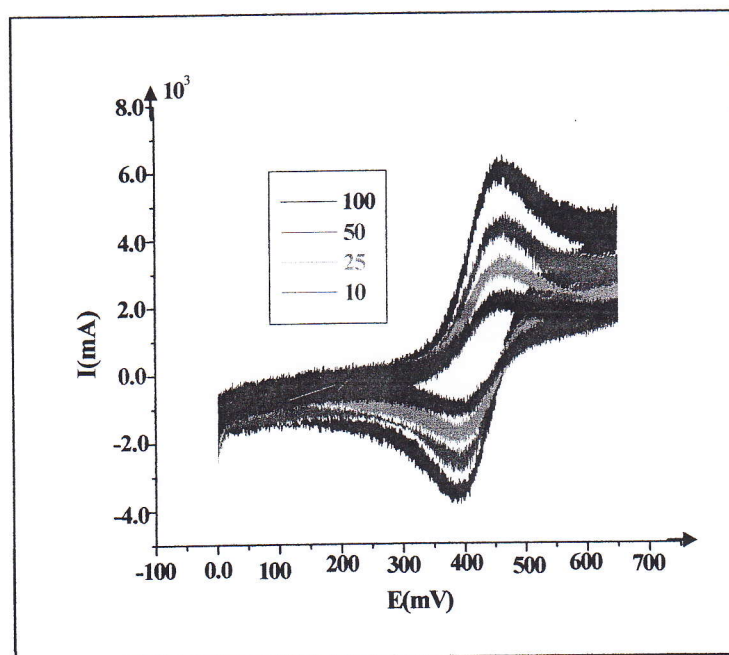
الشكل (II- 24 - أ): المنحنى الفولطأمبيرومترى لفيروسينيل مثيل أمين -3- نثرو بنزين

المسجل على مسرى البلاتين بسرعة 100 mV/s ، مسح على طول المجال (650 إلى 1400 mV/ECS).



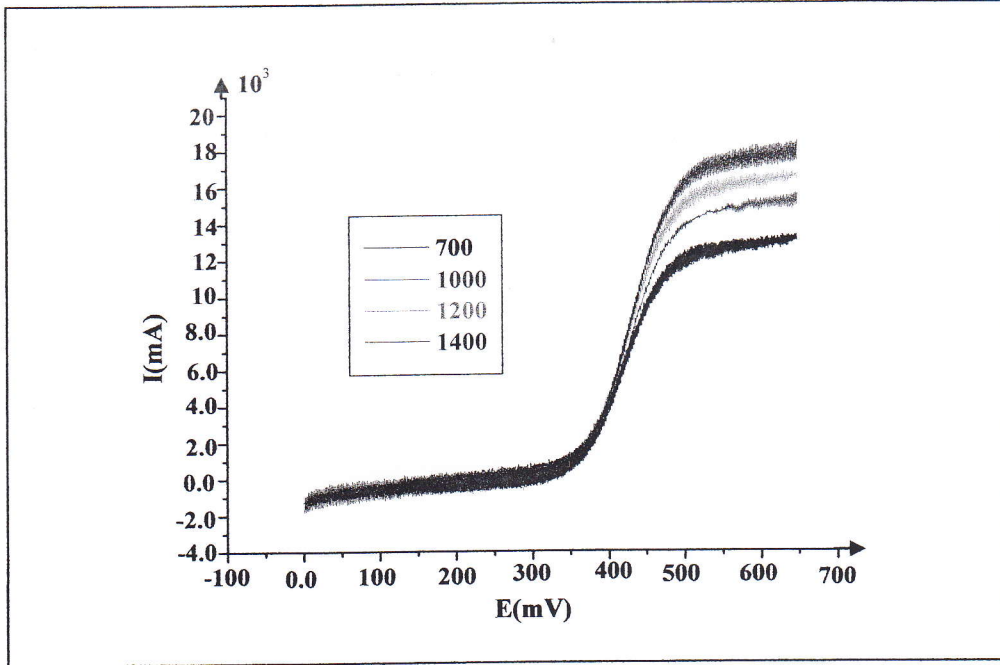
الشكل (II-24): منحني الفولطامبيرومترى الحلقى لمركب فيروسينيل مثيل أمين -3- نيتروبنزين المسجل فوق مسرى من البلاتين بسرعة مسح 100 mV/s .

(ب): حلقة واحدة , (ج): 5 حلقات على طول المجال 0-650 mV/ECS .

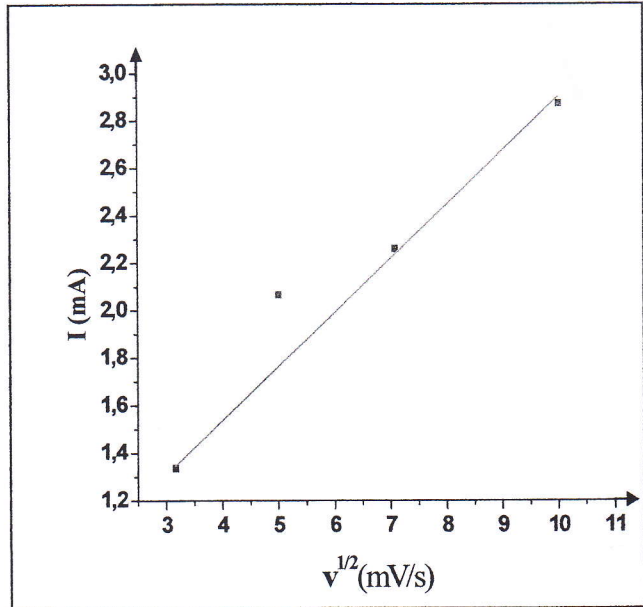
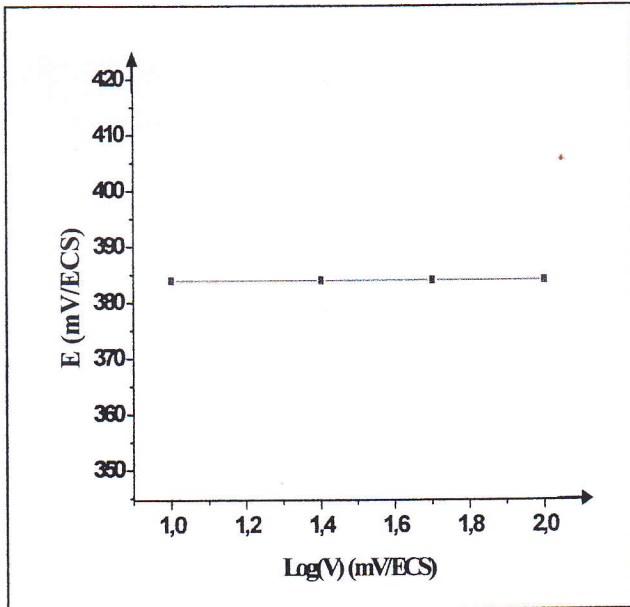


الشكل (II-24-د): منحني الفولطامبيرومترى الحلقى لمركب فيروسينيل مثيل أمين -3- نيترو بنزين

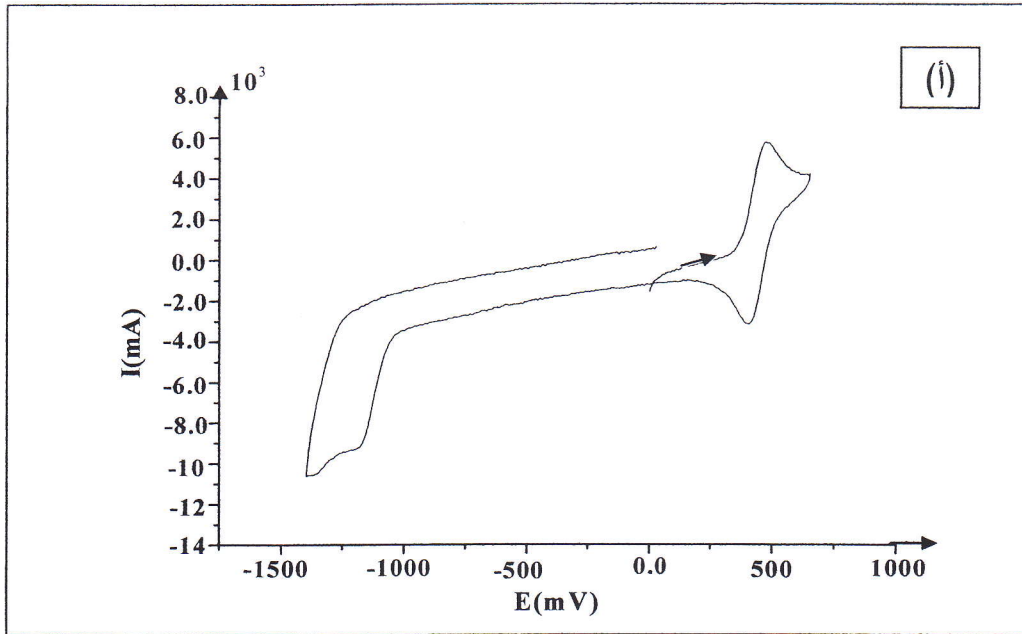
المسجل فوق مسرى من البلاتين بسرعات مسح 10، 25، 50، 100 mV/s على طول المجال 0-650 mV/ECS .



الشكل (II- 24 -و): منحني الفولطامبيرومترى الحلقى لمركب فيروسينيل مثيل أمين -3- نثرو بنزين المسجل بواسطة المسرى الدوار بسرعات 700، 1000، 1200، 1400 دورة في الدقيقة على طول المجال 0 - 650 mV/ECS.

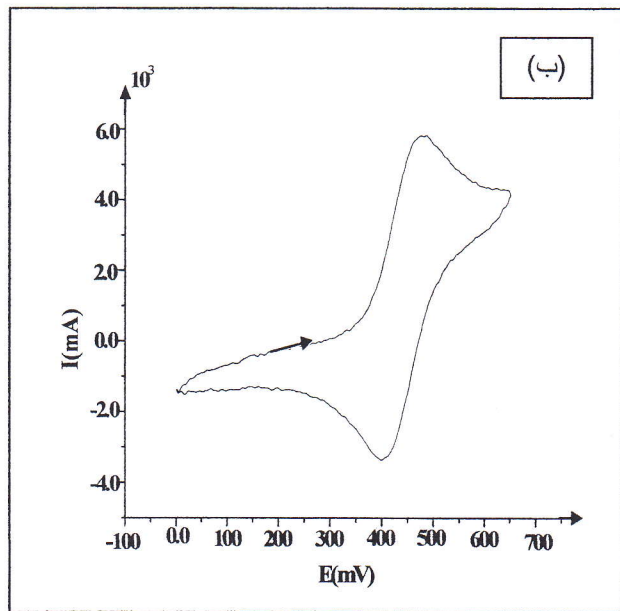
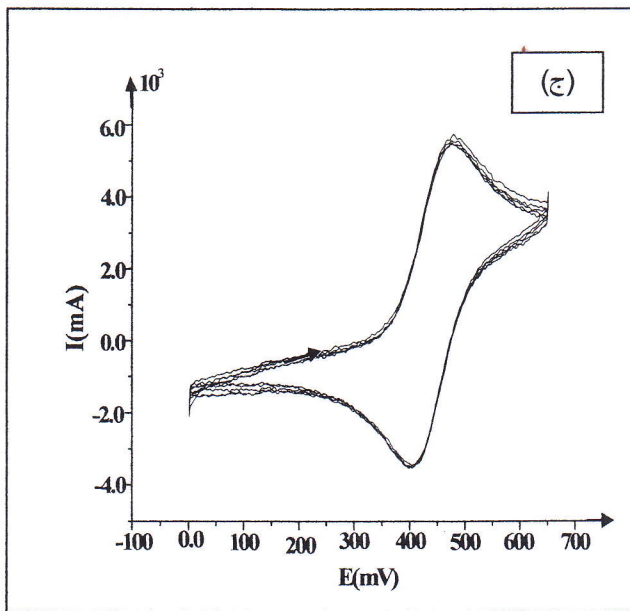


الشكل (II- 24 -هـ): الرسم البياني للدالتين $E_p = f(\log V)$ ، $I_p = f(V^{1/2})$ لفيروسينيل مثيل أمين -3- نثرو بنزين على مسرى البلاتين .



الشكل (II-25-أ): يوضح منحنى الفولطامبيرومترى لفيروسينيل مثيل أمين -4- نثروبنتزين

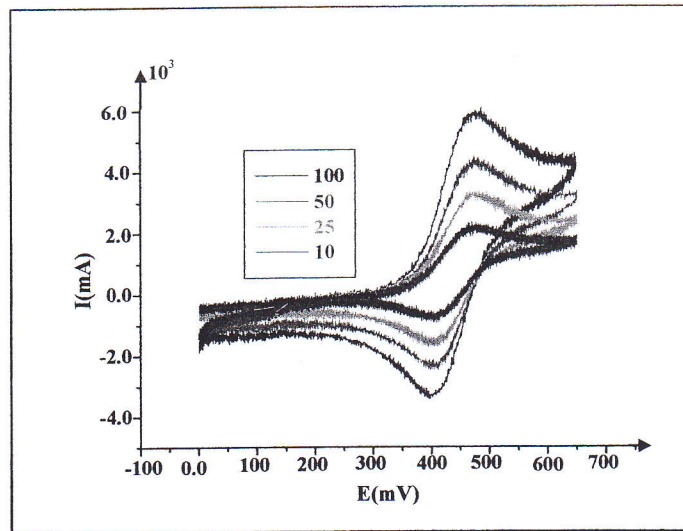
المسجل على مسرى البلاتين بسرعة 100 mV/s ، مسح على طول المجال (650 إلى 1400 mV/ECS).



الشكل (II-25): يوضح منحنى الفولطامبيرومترى الحلقى لمركب فيروسينيل مثيل أمين -4- نثروبنتزين

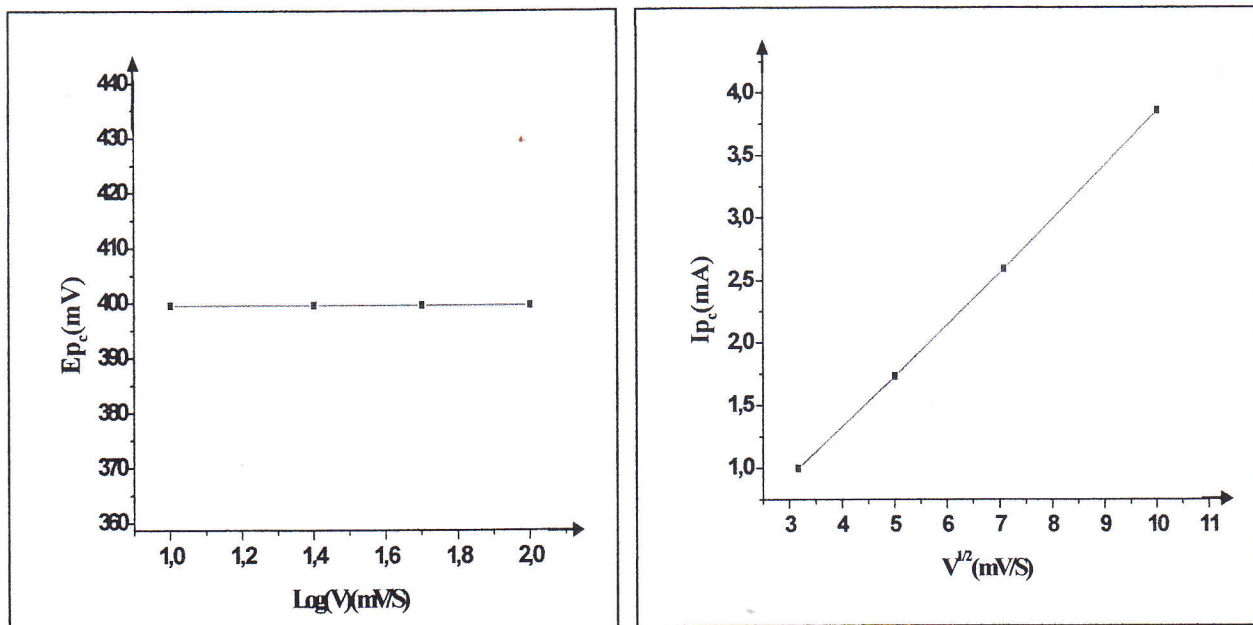
المسجل فوق مسرى من البلاتين بسرعة مسح 100 mV/s .

(ب): حلقة واحدة ، (ج): 5 حلقات على طول المجال $0-650 \text{ mV/ECS}$.



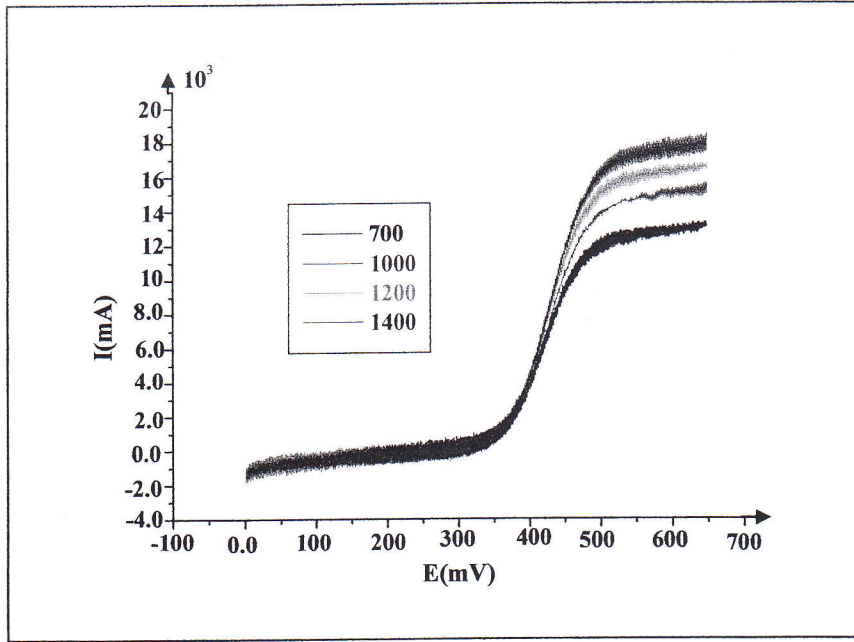
الشكل (II- 25 - د): يوضح منحني الفولطامبيرومترى الحلقى لمركب فيروسينيل مثيل أمين 4- نيترو بنزين

المسجل فوق مسرى من البلاتين بسرعات مسح 10، 25، 50، 100 mV/s على طول المجال 0-650 mV/ECS.



الشكل (II- 26): يوضح الرسم البياني للدالتين $E_p = f(\log V)$ ، $I_p = f(V^{1/2})$

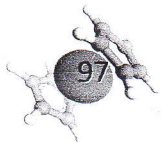
لفيروسينيل مثيل أمين- 4 - نيترو بنزين على مسرى البلاتين .



الشكل (II-27): يوضح منحنى الفولطأمبيرومترى الحلقى لمركب فيروسينيل مثيل أمين 4- نيترو بنزين

المسجل فوق مسرى من البلاتين بسرعات مسح 10، 25، 50، 100 mV/s على طول المجال 0-650 mV/ECS.

ملحق الفصل الثالث



الجدول III - 1 - معطيات التحليل البلوري و شروط الحفظ لتحليل البنية البلورية

لفيروسينيل مثيل أمين-2- نترابينزين

<u>معطيات التحليل البلوري</u>	<u>شروط الحفظ:</u>
الصيغة العامة: $C_{17}H_{16}FeN_2O_2$	جهاز الانكسار الآلي: Enraf- Nonius CAD 4
الكتلة المولية: 336.17	MACH3
النظام البلوري: MONOCLINIQUE	المسح: w/20
الزمرة الفضائية: P21/a	$\theta_{max} = 30^\circ$
$a = 10.36100 \text{ \AA}$	اشعاع $K\alpha$ Mo: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 7.87000 \text{ \AA}$	الانعكاسات المقاسة: 15309
$c = 17.79500 \text{ \AA}$	$F(000) = 696$
$\alpha = 90^\circ$ درجة	التنقية:
$\beta = 93.0430^\circ$ درجة	$R = 0.354$
$\gamma = 90^\circ$ درجة	$R\omega = 0.916$
الحجم: $v = 1448.98 \text{ \AA}^3$	$S = 1.1510$
عدد الجزيئات في البلورة: $Z = 4$	
الكثافة المحسوبة: 1.541 غ/سم	
معامل الامتصاص: 1.049	
الأبعاد مم: 3	
اللون: بنفسجية	
شكل البلورات: إبرية	

الجدول III - 2- إحصائيات الذرات ومعامل الرج الحراري

لفيروسينيل مثيل أمين-2- نترولبنزين

معامل الرج الحراري Ueq	Z	Y	X	الذرة
0.49618(2)	0.13660(1)	0.49618(2)	0.17532(2)	Fe1
0.0140(4)	0.20543(9)	0.30131(19)	0.12192(13)	C1
0.0150(4)	0.20152(10)	0.4321(2)	0.02345(14)	C2
0.0157(4)	0.12291(10)	0.4513(2)	-0.02178(15)	C3
0.0160(4)	0.07795(10)	0.3337(2)	0.04724(14)	C4
0.0151(4)	0.12874(9)	0.2410(2)	0.13514(15)	C5
0.0222(5)	0.19564(11)	0.6777(2)	0.28320(16)	C6
0.0238(5)	0.13376(12)	0.7527(2)	0.20649(16)	C7
0.0190(5)	0.16418(10)	0.5554(2)	0.36733(15)	C8
0.0214(5)	0.06395(11)	0.6769(2)	0.24325(15)	C9
0.0192(5)	0.08305(10)	0.5552(2)	0.34286(15)	C10
0.0168(4)	0.27612(10)	0.2395(2)	0.19961(15)	C11
0.0137(4)	0.36175(9)	0.11216(19)	0.03774(14)	C12
0.0153(4)	0.38759(10)	-0.0289(2)	-0.03570(16)	C13
0.0187(5)	0.43705(11)	-0.0080(2)	-0.13749(18)	C14
0.0197(5)	0.46401(10)	0.1503(2)	-0.16840(17)	C15
0.0176(5)	0.43960(10)	0.2919(2)	-0.09829(15)	C16
0.0158(4)	0.38956(10)	0.2740(2)	-0.00041(16)	C17

الجدول III - 3 - أطوال الروابط وقياس الزوايا بين الذرات المحيطة بالحديد

في لفيروسينيل مثل أمين-2- نتروبنزين

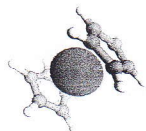
قياس الزوايا (درجة)		طول الرابطة (أنغستروم)
(7)114.14 = C3 -Fe1 -C9	(6)41.16 = C1 -Fe1 -C2	(15)2.0568= Fe1 -C1
(7)145.69 = C3 -Fe1 -C10	(6)69.43 = C1 -Fe1 -C3	(16)2.0635=Fe1-C2
(6)40.91 = C4 -Fe1 -C5	(6)69.90 = C1 -Fe1 -C4	(16)2.0741=Fe1-C3
(6)172.89 = C4 -Fe1 -C6	(6)41.55 = C1 -Fe1 -C5	(16)2.0829=Fe1-C4
(7)133.69 = C4 -Fe1 -C7	(7)111.60= C1 -Fe1 -C6	(16)2.0542=Fe1-C5
(6)146.42 = C4 -Fe1 -C8	(7)142.98 = C1 -Fe1 -C7	(17)2.0662=Fe1-C6
7)109.73 = C4 -Fe1 -C9	(6)108.13 = C1 -Fe1 -C8	(16)2.0455 =Fe1-C7
7)115.67 = C4 -Fe1 -C10	(6)174.40 = C1 -Fe1 -C9	(16)2.0766=Fe1-C8
7)144.37 = C5 -Fe1 -C6	(6)134.26 = C1 -Fe1 -C10	(17)2.0703 =Fe1-C9
7)174.19 = C5 -Fe1 -C7	(7)41.31 = C2 -Fe1 -C3	(16)2.0767=Fe1-C10
6)115.07 = C5 -Fe1 -C8	(7)69.27 = C2 -Fe1 -C4	(2)1.458 =C1-C5
7)134.71 = C5 -Fe1 -C9	(6)68.99 = C2 -Fe1 -C5	(2)1.536 =C1-C11
6)111.02 = C5 -Fe1 -C10	(7)107.00 = C2 -Fe1 -C6	(2)1.459=C2-C3
7)41.27 = C6 -Fe1 -C7	(7)112.40 = C2 -Fe1 -C7	(2)1.438=C3-C4
6)40.45 = C6 -Fe1 -C8	(7)132.22 = C2 -Fe1 -C8	(2)1.446=C4-C5
7)69.51 = C6 -Fe1 -C9	(6)144.30 = C2 -Fe1 -C9	(3)1.449 =C6-C7
7)68.65 = C6 -Fe1 -C10	(7)172.93 = C2 -Fe1 -C10	(2)1.432 =C6-C8
6)68.52 = C7 -Fe1 -C8	(6)40.49 = C3 -Fe1 -C4	3)1.447=C7-C9
8)41.17 = C7 -Fe1 -C9	(6)68.33 = C3 -Fe1 -C5	3)1.453=C8 -C10

7)68.35 = C7 -Fe1 -C10	(7)132.86 = C3 -Fe1 -C6	2)1.436=C9 -C10
7)68.91 = C8 -Fe1 -C9	(6)108.72 = C3 -Fe1 -C7	
7)40.94 = C8 -Fe1 -C10	(7)172.28 = C3 -Fe1 -C8	
6)40.51 = C9 -Fe1 -C10	9)69.13 = Fe1 -C1 -C5	
(14)108.01 = C1 -C2 -C3	13)106.70 = C2 -C1 -C5	
(8)69.17 = Fe1 -C2 -C1	(9)69.67 = Fe1 -C1 -C2	
(9)69.74 = Fe1 -C2 -C3	(9)68.96 = Fe1 -C3 -C2	
(9)70.09 = Fe1 -C3 -C4	(9)69.43 = Fe1 -C4 -C3	
(14)108.83 = C2 -C3 -C4	(15)106.99 = C3 -C4 -C5	
(9)70.61 = Fe1 -C5 -C4	(9)68.48 = Fe1 -C4 -C5	
(9)69.32 = Fe1 -C5 -C1	(13)109.48 = C1 -C5 -C4	
(10)68.60 = Fe1 -C6 -C7	(16)107.30 = C7 -C6 -C8	
(9)70.16 = Fe1 -C6 -C8	(9)70.13 = Fe1 -C7 -C6	
(9)70.34 = Fe1 -C7 -C9	(14)109.01 = C6 -C7 -C9	
(9)69.54 = Fe1 -C8 -C10	(14)108.15 = C6 -C8 -C10	
(9)69.39 = Fe1 -C8 -C6	(9)69.99 = Fe1 -C9 -C10	
(15)108.66 = C8 -C10 -C9	(10)68.50 = Fe1 -C9 -C7	
(9)69.51 = Fe1 -C10 -C9	(16)106.89 = C7 -C9 -C10	
(9)69.53 = Fe1 -C10 -C8		

الجدول III - 4 - أطوال الروابط وقياس الزوايا بين الذرات المحيطة بالفينيل

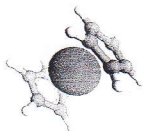
في لفيروسينيل مثيل أمين-2- نتروبنزين

قياس الزوايا (درجة)		طول الرابطة (أنغستروم)
14)121.37 = N1 -C12 -C17	14)125.41 = C11 -N1 -C12	(19)1.2426 = O1 -N2
14)122.23 = C12 -C13-C14	14)121.78 = O1 -N2 -O2	(19)1.2548 = O2 -N2
14)121.66 = N2 -C13 -C12	14)118.84 = O1 -N2 -C13	(2)1.478 = N1 -C11
14)116.09 = N2 -C13-C14	13)119.37 = O2 -N2 -C13	(2)1.370 = N1 -C12
15)120.98 = C13 -C14-C15	10)125.31 = Fe1 -C1 -C11	(2)1.447 = N2 -C13
16)118.26 = C14 -C15 -C16	14)126.98 = C2 -C1 -C11	(2)1.536 = C1 -C11
15)121.43 = C15 -C16 -C17	13)126.31 = C5 -C1 -C11	2)1.392 = C16 -C17
15)122.40 = C12 -C17-C16	13)113.26 = N1 -C11 -C1	2)1.411 = C15 -C16
14)123.98 = N1 -C12 -C13	14)114.65 = C13 -C12 -C17	2)1.379 = C14 -C15
		3)1.419 = C13 -C14
		2)1.435 = C12 -C13
		2)1.430 = C12 -C17



قائمة المراجع:

- 1- J. Marck, Advanced Organic Chemistry, Wiley, New York, 4ème edition, (1991)
- 2- T.J. Kealy, P.L. Pauson, Nature (1951), 168, 1039
- 4- S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, J. Chem. Soc. (1952), 632. For a description of the chemistry and chronology of these two Papers see G.B. Kauffman, J. Chem. Educ. (1983), 60, 185
- 3- G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. (1952), 74, 2125
- 4- E.O. Fischer, W. Pfab, Z. Naturforsch. B (1952), 7, 377.
- 5- J. Dunitz, Origins Life and Evolution of the Biosphere (1997), 27, 421. See also "Forty Years of ferrocene": J.D. Dunitz in Origin Chemistry: Its Language and its State of the Art (Ed: M.V. Kiskun), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, (1993), 9.
- 6- G. Wilkinson, Org. Syn., (1956), 36, 31.
- 7- Pauson, Quart. Revs. (London), (1955), 9, 391.
- 8- G. Wilkinson, Org. Syn., (1963), Coll., 36, 31.
- 9- Parkins, A.W., Poller, R.C. An Introduction to Organometallic Chemistry; Oxford University Press, Inc.: New York, NY, (1986); 21, 36, 63, 75, 104.
- 10- Zelnkova, T.N., Pashenko, T.E. Past massy (1978) 5720
- 11- Pannell, K.H., Roetzl, J.M., Macromolecules (1988) 21, 276
- 12- Fisher, A.B., Kinney, J.B., Staley, R.H., Zrighton M.S., J. Am. Chem. Soc., (1990) 101, 650122
- 13- Pohishchuk, B.O., Volf, L. Ausstr. Pat., (1980), 76386
- 14- R.H. Crabtree - Transition Metal complexes of B and S. Angew. chem. Int. Ed. ... engl., (1993), 23, 789



- 15- D. Lednicer and C. R. Hauser, *Org. Syn.*, (1960), **40**, 31.
- 16-- J. M. Osgerby and P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1958), 642.
- 17-D. Lednicer, J. K. Lindsay, and C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, (1958), **23**, 653. 27
- 18- P. J. Graham, R. V. Lindsey, G. W. Parshall, M. L. Peterson, and G. M. Witman, *J. Am. Chem. Soc.*, (1957), **79**, 3416.
- 19- BERNARD. TREMILLON, «électrochimie analytique et réaction en solution », tome 2, réaction et méthodes électrochimies , ED Masson, Paris, Million ,Barcelene, (1993)69-97, 132 et 134.
- 20- J.E.B.Rindles; *Trans Faraday; Soc.*,(1948),44,349.
- 21- A.Sevick, *Chemi. Com. Soc*, (1948)13,349.
- 22- P.Delhay,*J.Am.Chem.Soc.*,(1953),75,95.
- 23- H.Matsuda et Y.Z.Ayabe, *Electrochem*, (1964), 36, 706.
- 24- R.Nicholson et I.Schain , *Anal:chem*, (1964).
- 25- Allen. J.Bard. Larry . R. Faulkner, «electrochimie principe , methode et application ».ED Masson, (1983), 318-323.
- 26- I. S .Shain and Nicholson, *Anal , Chem.* (1964), 706.
- 27- Jean, besson. Jacues, guttan , *manipulation d' electeochimie*, ED .Masson (1975).
- 28- M. Vilas-Boas, E.M. Pereira, C. Freire , A.R. Hillman, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2002), **538**, 47.
- 29- أحمد الصفار «الطرق الآلية في التحليل الكيميائي» جامعة باتنة ،الجزائر .ديوان المطبوعات الجامعية 1991.
- 30-D. Avignant . *Résolution structurale sur monocristal*, Université Blaise Pascal, France(1998).
- 31-CAD4 express . ENRAF- NONIUS de l' instrument X-Rau diffraction Delf ;Netherlands (1992).

- 32-J.B.Ebehart Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Doin Éditeurs Paris(1976).
- 33- W.R.Busing et H.ALevy Acta cryst . 10, P180(1957).
- 34-J.S.Kasper, K.Lonsdale International table for X-Ray Cristallograpie; Vol II 3^{eme} edition , the kynoch press Birmingham, England (1972).
- 35-.kopfmann, R. Huber, Acta cryst .A33, P629(1972).
- 36-T.C. Furnaes , single crystal orientation instruction manual , yilwauker; general electric company (1957).
- 37- H. Lipson. W. Cochran, the determination of crystal structures . Vol III, G. Bell and sons LTD. London (1968).
- 38- C. Giacovazzo , Direct method in crystallography, Academie press, London (1980).
- 39-Main, woefson, germain, Acta cryst (1971).
- 40- D.T.Cromer, J .T.Waber, International table for X-Ray cristalography , Vol IV , the kynoch press Birmingham, England (1974).

ملخص

الهدف من عملنا هذا هو تحضير ثلاث أمينات فيروسينية انطلاقا من تفاعل الملح الرباعي فيروسينيل مثيل ثلاثي مثيل أمونيوم مع نيتروأنيلين، هذه الأمينات تتبلور في مزيج إيثانول/ماء معطية بلورات أحادية في أغلبها ثابتة حراريا وترموديناميكا. الدراسة الطيفية بواسطة الرنين المغناطيسي للبروتون والكربون أثبتت بنية هذه الأمينات. تمت الدراسة الإلكترونية كيميائية لهذه المركبات بواسطة الفولطأمبيرومتر الحلقي حيث تم معرفة السلوك الكهروكيميائي لها وآلية التفاعل على سطح المسرى.

الدراسة البلورية للأمين فيروسينيل مثيل أمين - 2- نيتروبنزين كانت كالتالي:

تسليط الأشعة السينية و جمع المعطيات من الجهاز Enraf - Nonius MACH3 ومن ثمة توصلنا إلى الصيغة الفراغية باستعمال مجموعة برامج WinGX.

Résumé

Dans ce travail trois amines ferrocéniques ont été synthétisées par la réaction du sel quaternaire de l'iodure de ferrocenylmethyltrimethylammonium avec nitroaniline. Ces amines recristallisent dans un mélange eau / éthanol en produisant des monocristaux plus ou moins stable. une étude spectroscopique par RMN ^{13}C et 1H a confirmé la structure de ces composés. Une étude électrochimique par la voltamétrie cyclique des ces composés à mener de comprendre le comportement électrochimiques de ces dérivés ; et connaître le mécanisme réactionnel au niveau d'électrode. L'étude cristallographique de cette amines s'effectue comme suit:

Un monocristal menu a une analyse par RX. La collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à 4 cercles Enraf - Nonius MACH3. La structure a été déterminée à l'aide de la chaîne de programmes WinGX

Abstract

Reaction of ferrocenylmethyltrimethylammonium iodide with nitroaniline afforded a three ferrocenic amines which were characterised by 1H and ^{13}C NMR and X-ray crystallography. The electrochemical behavior of the synthesized derivatives was studied by cyclic voltammetry, so as to assess the electronic influence of the substituents on the ferrocene and to understand the mechanism reaction on the electrode

An groan crystal of was then mounted on a glass fibre and transferred to an Enraf - Nonius MACH3 diffractometre.