

ARABIC SUMMERY

بسم الله الرحمن الرحيم

الملخص العربي

تشتمل هذه الرسالة على دراسة الأكسدة والإختزال والقياسات الفولتامتريّة الدائريّة (CV) وفولتامتريّة الإلكترودات الحركيّة (RDV) في تعيين وإثبات التركيب للمستحلبات الدقيقة (microemulsion) ممثلة في قياسات معاملات الإنتشار (Diffusion Coefficients) ومن ثم حجم قطرة المستحلبات الدقيقة .

ثم إستخدام هذه المستحلبات الدقيقة كأوساط لدراسة السلوك الكهروكيميائي لمركبات (الكينون ، أحماض النيوكليك ، الصبغات المشتقة من الكومارين والشفيرازو وبعض مترابكاتها مع النحاس Cu (II) والزنك Zn (II) .

كما تشتمل هذه الرسالة على دراسة السلوك الكهروكيميائي لمكونات مختلطات البوليمرات الموصلة لمكونات البولي يروول والبولي أنيلين وذلك عند جهود ومرور شحنات كهربيّة مختلفة .

كما تشتمل الرسالة على إستخدام الطرق الكهروكيميائية لتحضير رقائق مكونات البوليمرات الموصلة (Conductive polymer composite films) للبولي بيروول والبولي أنيلين وتتضمن الطريقة ترسيب جل مائي مقب غير موصل (non conductive) على سطح الإلكترود العامل متبوعا بالبلورة الكهربيّة للمونومر (بيروول أو أنيلين) في وجود الكتروليت مناسب . وقد تم معرفة سريان الشحنة الموصلة والمتحكمة في توصيل هذه البوليمرات وذلك بدراسة السلوك الكهروكيميائي لمكونات البوليمرات المحضرة عند جهود مختلفة وإمرار شحنات كهربيّة مختلفة .

وتتكون هذه الرسالة من ثلاثة أقسام رئيسية .

القسم الأول :

ويشتمل على عرض وتحليل النتائج لبعض الأبحاث المنشورة سلفا على المستحلبات الدقيقة وأهمية المركبات تحت الدراسة . كما تم مناقشة بعض الأبحاث المنشورة سلفا على الدراسات الكهروكيميائية فى أوساط المستحلبات الدقيقة . كما يشتمل هذا القسم على مقدمة للتقنيات الكهربية المستخدمة فى الدراسة وذلك لكل من التكنيكات الفولتامترية الدائرية وفولتامترية الالكترودات الحركية والكرونوكولومتري.

القسم الثانى :

وهو يتعلق بالجزء التجريبي ويحتوى هذا القسم على طرق تحضير الكومارين وصبغات الأزو المشتقة منه وكذلك صبغات الشيفرأزو . كما تم تحضير منظف متبلر وتم عمل بلمرة مساعدة لنوعية من المونومرات أحدها مائى (hydrophilic) والآخر لامائى (hydrophobic) باستخدام المستحلبات الدقيقة وذلك فى وجود منظف للحصول على جل مائى مثقب غير موصل للتيار الكهربى. وبالإضافة إلى ذلك يحتوى هذا القسم على طرق تحضير المحاليل المختلفة للقياسات ونوع الأجهزة المستخدمة فى القياسات وأسلوب القياس .

القسم الثالث : ينقسم إلى جزأين :

الجزء الأول (أ) :

١- ويشتمل على مناقشة وتحليل النتائج التى تم الحصول عليها من القياسات الفولتامترية المختلفة لإثبات ذاتية المستحلبات الدقيقة المستخدمة لثلاثة أنواع من المستحلبات الدقيقة أحدهما كاتيوني (CTAB) والثانى أنيوني (SDS) والثالث غير أيوني (Triton X-100) وذلك باستخدام مادة نشطة كهربيا وذات سلوك كهروكيميائى منعكس مثل الفروسين (Ferrocene) كمادة قياسية . فمن قياسات الفولتامترية الدائرية تم حساب معاملات الانتشار فى الثلاث مستحلبات الدقيقة . ولتأكيد انعكاسية السلوك الكهروكيميائى تم استخدام فولتامترية الالكترودات المتحركة عند سرعات زاوية مختلفة ومن تحليل الموجات

الكهربية وجد أن طريقة الأكسدة والاختزال فى تلك المستحلبات تتم بطريقة انعكاسية تماما.

كما تم حساب معاملات الانتشار لهذه المستحلبات ومقارنتها ووجد أنها متفقة باستخدام كلتا الطريقتين الفولتامترية الدائرية والالكتروود الحركى .

كما تم تأثير نسبة الهيدروكربون (n-octane) للمستحلبات المستخدمة على السلوك الكهروكيميائى وذلك عند نسب مختلفة من الهيدروكربون . ووجد أن نصف قطر المستحلبات يزيد بزيادة نسبة الهيدروكربون والذي يؤدي إلى ازاحة جهد الموجة . ومن قياسات فولتامترية الكرونوكولومتري تم تعيين كمية المنظف الممتز على سطح الالكتروود . ووجدت أنها كمية ضئيلة جدا ويمكن اهمالها حيث تصل إلى 10^{-12} مول فى مختلف المستحلبات الدقيقة الثلاث .

٢- يشتمل على دراسة السلوك الكهروكيميائى لنموذج من الكينون ١ - أمينو - ٩ ، ١٠ أنثراكينون . وقد تم دراسته فى أوساط المستحلبات الدقيقة الستة فى وجود ثلاث أنواع مختلفة من المنظفات ولا سيما فى الأوساط المائية .

ووجد من تأثير المسح الجهدى أن هذا المركب يتم اختزاله بطريقة شبه انعكاسية حيث وجد أن السلوك الكهروكيميائى فى أوساط المستحلبات الدقيقة الأنيونية والغير أيونية أن فرق جهد موجة أكسدة - اختزال (ΔE_p) يزيد مع زيادة المسح الجهدى وأن نسب تيار الأكسدة إلى تيار الاختزال أقل من الوحدة مما يوحى بأنه عملية أكسدة - اختزال يكون هناك امتزاز على سطح الالكتروود . ولكن من قياسات الكرونوكولومتري وجد أن كمية المادة الممتزة على سطح الالكتروود فى المدى من 10^{-12} إلى 10^{-13} مول أى أن السبب ليس إمتزاز - وذلك أيضا لأن نسبة تيار الأنود إلى تيار الكاثود تكون أقرب إلى الوحدة منها فى أوساط الستحلبات المحتوية على (CTAB) الكاتيونية والتي هى وسط يحبذ فيه عملية الامتزاز على سطح الالكتروود السالب . وليس الأمر كذلك بل إن قيم فرق جهد موجة الأكسدة - الاختزال ΔE_p يكون أقل منه فى حالة أوساط المستحلبات المحتوية على SDS, Triton X-100 .

٣- ويشتمل على دراسة السلوك الكهروكيميائي لأحماض النيوكلريك (ممثلة في مركبات الأدينين والسيتوزين) وذلك في أوساط المستحلبات الدقيقة المحتوية على منظفات CTAB, SDS and Triton X-100 ولا سيما الأوساط المائية . وقد وجد من دراسته السلوك الكهروكيميائي باستخدام فولتامترية الالكترودات الدائرية (CV) أن عملية الاختزال تتم بطريقة غير انعكاسية (Irreversible) وأن عملية الاختزال تتم في خطوة واحدة في جميع الأوساط محل الدراسة . كما وجد من الدراسة أن قيم جهود الاختزال (E_p) للمركبات تحت الدراسة يحدث لها إزاحة إلى قيم أكثر سالبيه وذلك عند زيادة معدل المسح الجهدى من ٢٠ إلى ٢٠٠ مللى فولت / ثانية مما يؤكد أن عملية الاختزال غير انعكاسية . وقد تم حساب معاملات الانتقال (α) لهذه المركبات في الأوساط المائية وأوساط المستحلبات الدقيقة ووجد أن القيم جميعها تتفق على أن عدد الالكترونات المشاركة في أبداً خطوة للتفاعل هي الوحدة ($n_a = 1.0$) .

٤- وفي هذا الجزء فقد تم دراسة السلوك الكهروكيميائي لصبغات الأزو المشتقة من الكومارين والشفيرازو في أوساط المستحلبات الدقيقة والأوساط المائية المنظمة للرقم الهيدروجينى في المدى من (٢-١٢) . وذلك باستخدام تكتيكات الفولتامترية الدائرية والبولاروجرافية DP - Polarography . وقد وجد أن المركبات جميعها تختزل بطريقة متشابهة في خطوة واحدة . وقد أمكن الإستنتاج بأن عملية الاختزال تتم بطريقة غير انعكاسية في جميع الأوساط المستخدمة في الدراسة وذلك لعدم ظهور أى موجه تأكسد على منحنيات جهد - تيار وأيضا من إزاحة النهاية العظمى للجهد (E_p) إلى قيم أكثر سالبيه بزيادة معدلات المسح الجهدى (Sweep Rates) من ٢٠ إلى ٥٠٠ مللى فولت / ثانية . كما تم حساب قيم معامل الانتقال (α) Transfer coefficient لجميع المركبات ووجدت أنها أقل من الوحدة مما يؤكد أن عملية الاختزال تتم بطريقة غير انعكاسية .

كما تم تحقيق علاقة خطية بين قيم جهد الموجة (E_p) لمركبات الأزو المشتقة من الكومارين مع ثوابت هامت (σ_x) Hammett substituent constant عند أرقام هيدروجينية ثابتة (١٠،٨،٦،٤) وذلك باستخدام الطريقة البولاروجرافية . ووجد من

العلاقة الخطية أن المجموعات الساحبة للإلكترونات (withdrawal) تساعد على عملية الإختزال بينما المجموعات المعطية (donor) تزيد من صعوبة عملية الإختزال .

وفى هذا الجزء أيضا تم دراسة تكوين المتراكبات لبعض مركبات الشيفرازو مع بعض أيونات العناصر الإنتقالية مثل النحاس والزنك بالطريقة البولاروجرافية Differential pulse polarography . وقد أمكن حساب أعداد التناسق (j) وقيم ثوابت التكوين (Stability constants) لهذه المتراكبات . كما تم دراسة تأثير نوع المستبدل على ثوابت التكوين لهذه المتراكبات .

٥- المعاملات الكيناتيكية (Kinetic - parameters): وفى هذا الجزء قد تم حساب المعاملات الكيناتيكية ممثلة فى ثابت معدل الإختزال (K_{fh}) rate constant فى جميع أوساط المستحلبات الدقيقة . كما تم حساب طاقة التنشيط عند القطب ($\Delta G^\#$) وقد وجد أن معدل عملية التفاعل القطبى للاختزال يكون أسرع منه فى أوساط المستحلبات الدقيقة المحتوية على منظف CTAB عنه فى الأوساط المائية أو المحتوية على منظفات الـ (SDS, Triton X-100). ومن ثم فقد وجد أن طاقة التنشيط للتفاعل القطبى تكون أقل فى الأنظمة المحتوية على CTAB وذلك لسهولة سريان الإلكترونات فى هذه الأنظمة .

٦- المعاملات الديناميكية الحرارية (Thermodynamic parameters) : هذا الجزء يشتمل على حساب المعاملات الديناميكية الحرارية ممثلة فى قيم $\Delta G^\#$ $\Delta H^\#$ and $\Delta S^\#$ لجميع المركبات عند درجات حرارة ٢٨٨,١٥ ، ٢٩٨,١٥ و ٣٠٣,١٥ كلفن . وقد وجد أن $\Delta G^\#$ فى جميع الأنظمة تقل بزيادة درجة الحرارة وذلك لأن معدل عملية الإختزال يزيد بزيادة درجة الحرارة . وأن قيم $\Delta H^\#$ موجبة وتدل على أن التفاعل يحتاج إلى طاقة لى يتم عملية الإختزال عند سطح الالكترود . كما وجد أن قيم $\Delta S^\#$ سالبة وتقل السالبة بزيادة درجة الحرارة .

القسم الثانى (ب):

وفى هذا القسم تم دراسة تكوين رقائق البوليمرات الموصلة كهربيا لكل من البولى بيرول و البولى أنيلين وذلك باستخدام الطرق الكيمائية والكهروكيميائية .