

رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Kasdi Merbah – Ouaregla
Faculté des Mathématiques et Sciences de
la Matière
Département de Chimie
Réf :



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء
مرجع:

اطروحة محاضرة لنيل شهادة دكتوراه علوم
تخصص: علوم الكيمياء
من طرف: سالم عطية
تحت عنوان:

المساهمة في تحضير ودراسة الخصائص الكهروكيميائية والبيولوجية لبعض قواعد شيف ومعداتها

نوقشت يوم 16 / 01 / 2017

أمام لجنة المناقشة:

محمد حجاج	استاذ محاضر أ	رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة
أحمد زاوي	استاذ تعليم عالي	مناقشا	جامعة فرحات عباس سطيف 1
موسى النعيمي	استاذ تعليم عالي	مناقشا	الجامعة الهاشمية الزرقاء الاردن
الازهر بشكي	استاذ محاضر أ	مناقشا	المدرسة العليا للأساتذة ورقلة
ذوادي الطاهر	استاذ تعليم عالي	مؤطرا	جامعة فرحات عباس سطيف 1
ذوادي علي	استاذ محاضر أ	مؤطرا مساعدا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة

الموسم الجامعي 2016 / 2017

الإهداء

الى من لهما الفضل في وجودي أُمي وأبي حفظهما الله ورعاهما.

الى زوجتي الغالية.

الى أغلى مافي الدنيا ابنتي العزيزة أسيل وإبني محمد إسلام.

الى باقي أفراد عائلي الكريمة وكل أقاربي وخاصة إخوتي وأخواتي.

الى كل الاصدقاء.

الى استاذي الفاضل ذوادي الطاهر.

الى كل من علمني حرفاً.

الى كل من ساعدي على انجاز هذا العمل.

الى كل من ساعدي ولو بكلمة طيبة أو بدعاء.

الى كل هؤلاء أهدي ثمرة جهدي و التي إن كانت ناجحة فلم تكن إلا بفضل الله

ودعاء الوالدين.

شكر وتقدير

قال الله تعالى "أشكرم للذين شكرتم"

وقال تعالى "وما توفيقى إلا باللهم"

أشكر الله سبحانه وتعالى على توفيقه لإتمام هذا العمل المتواضع.
كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من قدم لي يد العون وأخص بالذكر.
الأستاذ المشرف الطاهر ذوادي الذي لم يدخر جهداً بتوجيهاته ونصائحه.
كما أخص شكري إلى الأستاذ المساعد على الاشراف علي ذوادي.
كما يسرني ان اتقدم بالشكر الجزيل إلى الدكتور محمد حجاج جامعة قاصدي مرباح
ورقلة لقبوله المشاركة في مناقشة هذه الاطروحة.
كما اتقدم بالشكر الجزيل إلى الاستاذ الدكتور أحمد زاوي جامعة فرحات عباس
سطيف لقبوله المشاركة في مناقشة هذه الاطروحة.
كما اتقدم بالشكر الجزيل إلى الاستاذ الدكتور موسى النعيمي الجامعة الهاشمية
الاردن لقبوله المشاركة في مناقشة هذه الاطروحة.
كما اتقدم بالشكر الجزيل إلى الدكتور الازهر بشكي المدرسة العليا للأساتذة ورقلة
لقبوله المشاركة في مناقشة هذه الاطروحة.
كما اشكر الأستاذ علي لونس.
الأستاذ توهامي العانز (جامعة حمة لخضر الوادي).
كما اشكر عمال مخابر الكيمياء وخاصة عباس خضراوي، جمال غيلاني، حورية
مسروق، نبيهة علوي (جامعة ورقلة)، علي طليبة (جامعة حمة لخضر الوادي)، زهرة
فوري (الجامعة الاردنية الاردن).....
كما أشكر كل من ساعدني ولو بكلمة أو بدعاء خلال إنجاز هذه الأطروحة.

ملخص:

قمنا في هذا العمل بتحضير 9 مركبات جديدة: 3 قواعد شيف "4، 4'-ثنائي [4-أوفنيل سالسيليدين) إمينو] ثنائي فنيل إيثر، ميثان، إيثنان" (Li1, Li2, Li3) و 3 مشتقات أمينية لقواعد شيف "4، 4'-ثنائي [4-أوفنيل سالسيليدين) إمينو] ثنائي فنيل إيثر، ميثان، إيثنان" (La1, La2, La3) و 3 معقدات نحاس لمشتقات قواعد شيف الأمينية (CuLa1, CuLa2, CuLa3)، لتشخيص هذه المركبات إستعملنا عدة تقنيات منها: التحليل العنصري (AE)، مطيافية تحت الحمراء (IR)، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (Uv-vis)، مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (RMN ¹H, RMN ¹³C)، مطيافية الكتلة (LC-SM) و الفولتا أمبيرومتر الحلقية (CV).

قمنا بدراسة الفعالية المضادة للأكسدة بثلاث طرق (DPPH, FRAP, PM) وكذا الفعالية المضادة للبكتيريا على ثلاثة أنواع مختلفة من البكتيريا: (*Eschaerichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*) للمشتقات الأمينية الثلاثة لقواعد شيف، بالنسبة للفعالية المضادة للأكسدة كانت النتائج ايجابية ومضاهية للمركب المرجعي (فيتامين C) بل أفضل منه في بعض الأحيان، أما بالنسبة للفعالية المضادة للبكتيريا كانت النتائج سلبية.

الكلمات المفتاحية: قواعد شيف، مركبات أزو أمينية، الفولطا أمبيرومتر الحلقية، الفعالية المضادة للأكسدة، الفعالية المضادة للبكتيريا.

Résumé :

L'objet principal de cette thèse repose sur la synthèse de 9 nouveaux composés: 3 bases de Schiff "4, 4' Bis [(4- azophenyl salsilidine) imino] diphenyle éther, methane, ethane" (Li1, Li2, Li3), 3 dérivés amines de base de Schiff "4, 4' Bis [(4- azophenyl salsilidine) amino] diphenyle éther, methane, ethane" (La1, La2, La3) et 3 complexes de cuivre des dérivés aminés de base de Schiff (CuLa1, CuLa2, CuLa3). La caractérisation de ces composés a été réalisée par plusieurs techniques expérimentales telles que: l'analyse élémentaire(AE), les spectroscopies infrarouge(IR), UV-visible, RMN ¹H, RMN ¹³C, la masse(LC-SM) et la voltampérométrie cyclique(CV).

Nous avons étudié l'activité anti-oxydante par trois méthodes (DPPH, FRAP, PM) et aussi l'activité antibactérienne sur trois différents types des bactéries (*Eschaerichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Staphylococcus aureus*) pour les trois dérivés amines de base de Schiff. Les résultats de l'activité anti-oxydante sont positifs et mieux dans certains cas que la référence (Vitamine C). Quant à l'activité antibactérienne, tous les résultats sont négatifs.

Mots-clés : Base de schiff, Composés azo aminés, Voltampérométrie cyclique, Activité anti-oxydante, Activité antibactérienne.

Abstract:

The main purpose of this thesis is based on the synthesis of 9 novel compounds: 3 Schiff bases "4, 4' Bis [(4- azophenyl salsilidine) imino] diphényle éther, methane, ethane" (Li1, Li2, Li3), 3 amines derived of Schiff bases "4, 4' Bis [(4- azophenyl salsilidine) amino] diphényle éther, methane, ethane" (La1, La2, La3) and 3 copper complex of derivative amino Schiff base (CuLa1, CuLa2, CuLa3). The characterization of these compounds was achieved by several experimental techniques such as: elemental analyses(EA), infrared spectroscopy IR, UV-visible spectroscopy, ¹H NMR, ¹³C NMR, mass spectra(LC-MS) and cyclic voltamperometry(CV).

We studied the anti-oxidant activity by three methods (DPPH, FRAP, PM) and also the antibacterial activity of three different types of bacteria (*Eschaerichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*) for three amines derived of Schiff bases. The results of anti-oxidant activity are positive and even in some cases better than the reference compound (Vitamin C). As for the biological activity, all results are negative.

Keywords: Schiff base, amino azo compounds, cyclic voltamperometry, Anti-oxidant activity, Antibacterial activity.

فهرس المحتويات

1مقدمة عامة
---	-----------------

الفصل الاول: الدراسات السابقة

5I- عموميات
5I- I- قواعد شيف
5I- I- 1- 1- مدخل
6I- I- 2- تصنيف قواعد شيف
7I- 2- الأمينات
7I- 2- 1- مدخل
7I- 2- 2- طرق تحضير الأمينات
7I- 2- 2- 1- طريقة هوفمان
8I- 2- 2- 2- تفاعل زينين
8I- 2- 3- تفاعلات الأمينات الأولية
9I- 3- أصباغ الأزو
9I- 3- 1- مدخل
9I- 3- 2- تصنيف أصباغ الأزو الأروماتية
9I- 3- 2- 1- مركبات الأزو متجانسة الحلقة
9I- 3- 2- 2- مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة
9I- 3- 3- تحضير أصباغ الأزو
10I- 3- 4- خواص أصباغ الأزو
10I- 4- تطبيقات قواعد شيف ومشتقاتها
11I- 5- تذكير حول تحضير و تشخيص قواعد شيف و معقداتها

الفصل الثاني: الطرق والتقنيات التجريبية

22II- الطرق والتقنيات التجريبية
22II- 1- طرق الدراسة (التحليل)
22II- 1- 1- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM)
22II- 1- 1- 1- المبدأ
22II- 2- 1- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR)
22II- 2- 1- 1- المبدأ
23II- 3- 1- التحليل الطيفي بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV- Vis)
23II- 3- 1- 1- المبدأ
23II- 4- 1- التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي (RMN)
23II- 4- 1- 1- المبدأ
24II- 5- 1- الكروماتوغرافيا السائلة المرفقة بمطيافية الكتلة (LC-SM)
24II- 5- 1- 1- المبدأ
24II- 6- 1- الفولتا أمبيرومتر الحلقية (CV)
24II- 6- 1- 1- المبدأ

25II-1-6-2- العبارات الرياضية لشدة التيار و كمون التوترات في حالة انتقال الشحنة
26II-1-6-3- الخصائص المميزة لمختلف الأنظمة والآليات الكهروكيميائية
27II-2- التقنيات التجريبية
27II-2-1- الفصل الكروماتوغرافي تحت الطبقة الرقيقة (CCM)
27II-2-2- التحليل العنصري (AE)
27II-2-3- نقطة الانصهار (Pf)
27II-2-4- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR)
27II-2-5- التحليل الطيفي بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV- Vis)
27II-2-6- التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي (RMN)
27II-2-7- الكروماتوغرافيا السائلة المرفقة بمطيافية الكتلة (LC-SM)
28II-2-8- الفولتا أمبيرومتر الحلقية (CV)
28II-3- المواد الكيميائية المستعملة في التجارب و التحاليل
28II-3-1- المتفاعلات
29II-3-2- المذيبات
29II-3-2-1- المذيب المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية
30II-3-2-2- الكهروليت المساعد

الفصل الثالث: التحضير والتشخيص

31III- التحضير والتشخيص
31III-1- تحضير المركب ALD
31III-1-1- طريقة العمل
32III-2- تحضير قواعد شيف
32III-2-1- طريقة العمل
33III-3- تحضير مشتقات قواعد شيف الأمينية
34III-3-1- طريقة العمل
35III-4- تحضير المعقدات
36III-4-1- طريقة العمل
37III-5- تحليل النتائج
37III-5-1- آلية التفاعل
38III-5-2- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR)
39III-5-3- التحليل الطيفي بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV- Vis)
40III-5-4- التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي (RMN)
41III-5-5- الكروماتوغرافيا السائلة المرفقة بمطيافية الكتلة (LC-SM)

الفصل الرابع: الدراسة الكهروكيميائية

42IV- دراسة السلوك الكهروكيميائي في وسط عضوي
42IV-1- السلوك الكهروكيميائي للمركب ALD
44IV-2- السلوك الكهروكيميائي لقواعد شيف
44IV-2-1- حالة المركب Li1
46IV-2-2- حالة المركب Li2
48IV-2-3- حالة المركب Li3

50IV-3 السلوك الكهروكيميائي لمشتقات قواعد شيف
50IV-3-1 حالة المركب La1
53IV-3-2 حالة المركب La2
55IV-3-3 حالة المركب La3
57IV-4 السلوك الكهروكيميائي لمعقدات مشتقات قواعد شيف
57IV-4-1 حالة المركب CuLa1
59IV-4-2 حالة المركب CuLa2
61IV-4-3 حالة المركب CuLa2
63IV-5 تحليل النتائج

الفصل الخامس: دراسة الفعالية البيولوجية

65V- دراسة الفعالية البيولوجية
65V-1- دراسة الفعالية المضادة للأكسدة
65V-1-1-1 مدخل
65V-1-1-2 اختبار DPPH
66V-1-2-1 طريقة العمل
66V-1-2-2 نتائج اختبار DPPH
67V-1-3-1 اختبار FRAP
68V-1-3-1-1 طريقة العمل
69V-1-3-2 نتائج اختبار FRAP
70V-1-4-1 اختبار PM
71V-1-4-1-1 طريقة العمل
71V-1-4-2-1 نتائج اختبار PM
73V-2- الفعالية المضاد للبكتيريا
73V-2-1-1 مدخل
73V-2-2-1 طريقة العمل
74V-2-3-1 نتائج اختبار الفعالية المضاد للبكتيريا
74V-3- مناقشة النتائج
74V-3-1 الفعالية المضاد للأكسدة
74V-3-2 الفعالية المضادة للبكتيريا
75 خلاصة

قائمة الاشكال

- 5 الشكل (1-I) آلية التفاعل لتشكيل قواعد شيف.
- 6 الشكل (2-I) مختلف أنواع قواعد شيف.
- 8 الشكل (3-I) أهم تفاعلات الأمينات الأولية.
- 11 الشكل (4-I) المعقد المحضر أحادي وثنائي النواة.
- 13 الشكل (5-I) البنية العامة للمعقدين.
- 13 الشكل (6-I) البنية العامة للمعقدات المحضرة.
- 14 الشكل (7-I) بنية المبادلات المستعملة لاستخلاص المعادن.
- 15 الشكل (8-I) البنية العامة للسنادة المدروسة.
- 16 الشكل (9-I) البنية العامة للمعقدات المحضرة.
- 16 الشكل (10-I) البنية العامة للمعقد المحضر.
- 17 الشكل (11-I) البنية العامة للسندات المحضرة.
- 17 الشكل (12-I) البنية العامة للمعقدات المحضرة.
- 17 الشكل (13-I) البنية العامة للسندات المحضرة.
- 18 الشكل (14-I) البنية العامة لمعقدات النحاس المحضرة.
- 18 الشكل (15-I) البنية العامة لمعقدات المنغائز المحضرة.
- 19 الشكل (16-I) البنية العامة للسندات المحضرة.
- 19 الشكل (17-I) البنية العامة للسندات المحضرة.
- 19 الشكل (18-I) البنية العامة للسندات المحضرة.
- 20 الشكل (19-I) البنية العامة للسندات المحضرة.
- 20 الشكل (20-I) البنية العامة للسندات المحضرة.
- 21 الشكل (21-I) البنية العامة للسندات المحضرة.
- 31 الشكل (1-III) التفاعل العام لتشكيل المركب (ALD).
- 32 الشكل (2-III) مخطط التفاعل العام لتشكيل قواعد شيف.
- 34 الشكل (3-III) مخطط التفاعل العام لدرجة الوظيفة الإيمينية.
- 36 الشكل (4-III) مخطط التفاعل العام للتعقيد المقترح.
- 37 الشكل (5-III) آلية تكوين ملح الديازونيوم.
- 38 الشكل (6-III) آلية مرحلة الازدواج.
- 39 الشكل (7-III) طيف UV-vis للمركبات المدروسة.
- 42 الشكل (1-IV) منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب ALD 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في DMF . Bu_4NPF_6 بسرعة $v = 100$ mV/s.
- 43 الشكل (2-IV) منحني المركب ALD 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في DMF . Bu_4NPF_6 سرعة $v = 100$ mV/s (متعدد الحلقات).
- 44 الشكل (3-IV) الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\log v)$ للمركب ALD 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في DMF . Bu_4NPF_6 .
- 44 الشكل (4-IV) منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب $Li1$ 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في DMF . Bu_4NPF_6 بسرعة $v = 100$ mV/s.
- 45 الشكل (5-IV) منحني المركب $Li1$ 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في DMF . Bu_4NPF_6 بسرعة $v = 100$ mV/s (متعدد الحلقات).
- 45 الشكل (6-IV) الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\log v)$ للمركب $Li1$ 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في DMF . Bu_4NPF_6 .
- 45 الشكل (7-IV) تطورات منحني المركب $Li1$ 10^{-3} M كدالة للسرعة المسجل فوق مسرى من البلاتين و في DMF . Bu_4NPF_6 .
- 46 الشكل (8-IV) يوضح منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب $Li2$ 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في DMF . Bu_4NPF_6 بسرعة $v = 100$ mV/s.
- 47 الشكل (9-IV) المركب $Li2$ 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في DMF . Bu_4NPF_6 بسرعة $v = 100$ mV/s (متعدد الحلقات).
- 47 الشكل (9-IV) المركب $Li2$ 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في DMF . Bu_4NPF_6 بسرعة $v = 100$ mV/s (متعدد الحلقات).

- 48 الشكل (10-IV) الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\text{Log } v)$ للمركب Li_2 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$
- 49 الشكل (11- IV) منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب Li_3 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$
- 49 الشكل (12- IV) منحني المركب Li_3 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$ (متعدد الحلقات).....
- 50 الشكل (13- IV) الرسم البياني للدالة $I_p = f(v^{1/2})$ للمركب Li_3 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$
- 50 الشكل (14-IV) منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب La_1 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$
- 51 الشكل (15- IV) منحني المركب La_1 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$ (متعدد الحلقات).....
- 52 الشكل (16-IV) تطورات منحني المركب La_1 10^{-3} M كدالة للسرعة المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$
- 52 الشكل (17-IV) الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\text{Log } v)$ للمركب La_1 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$
- 53 الشكل (18-IV) منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب La_2 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$
- 53 الشكل (19-IV) منحني المركب La_2 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$ (متعدد الحلقات).....
- 54 الشكل (20-IV) تطورات منحني المركب La_2 10^{-3} M كدالة للسرعة المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$
- 54 الشكل (21-IV) الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\text{Log } v)$ للمركب La_2 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$
- 55 الشكل (22-IV) منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب La_3 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$
- 55 الشكل (23- IV) منحني المركب La_3 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$ (متعدد الحلقات).....
- 56 الشكل (24- IV) تطورات منحني المركب La_3 10^{-3} M كدالة للسرعة المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$
- 56 الشكل (25-IV) الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\text{Log } v)$ للمركب La_3 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$
- 57 الشكل (26-IV) منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب CuLa_1 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$
- 58 الشكل (27- IV) منحني المركب CuLa_1 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$ (متعدد الحلقات).....
- 58 الشكل (28-IV) تطورات منحني المركب CuLa_1 10^{-3} M كدالة للسرعة المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$
- 59 الشكل (29-IV) الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\text{Log } v)$ للمركب CuLa_1 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$
- 60 الشكل (30-IV) منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب CuLa_2 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$
- 60 الشكل (31-IV) منحني المركب CuLa_2 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$ (متعدد الحلقات).....
- 61 الشكل (32-IV) الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\text{Log } v)$ للمركب CuLa_2 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$
- 61 الشكل (33-IV) منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب CuLa_3 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$
- 61 الشكل (34-IV) منحني المركب CuLa_3 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة

62(متعدد الحلقات) $v = 100 \text{ mV/s}$
	الشكل (35-IV) الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\log v)$ للمركب CuLa_3 10^{-3} M المسجل فوق
62مسرى من البلاطين وفي DMF . Bu_4NPF_6
66الشكل (1-V) معادلة التثبيط باستعمال جذر DPPH
67الشكل (2-V) تغيرات نسبة التثبيط بدلالة التركيز بوحدة (μM)
67الشكل (3-V) قيم IC_{50} للمركبات المدروسة
68الشكل (4-V) يمثل إرجاع Fe^{+3} TPTZ إلى Fe^{+2} TPTZ
70الشكل (5-V) تغيرات قيمة FRAP بدلالة التركيز
70الشكل (6-V) قيم FRAP للمركبات المدروسة
72الشكل (7-V) المنحنى القياسي لحمض الاسكوربيك
72الشكل (8-V) التركيز المكافئ بوحدة $(\mu\text{MEAA/ml})$ للمركبات المدروسة

قائمة الجداول

29الجدول (1-II) الخصائص الفيزيوكيميائية للمذيبات المستعملة
39الجدول (1-III) أهم قيم أطراف الامتصاص بوحدة (cm^{-1})
40الجدول (2-III) أهم الانزياحات الكيميائية بوحدة (ppm)
63الجدول (1-IV) قيم كمونات تنوعات الأكسدة والإرجاع للمركبات المدروسة بوحدة (mV/ECS)
69الجدول (1-V) نتائج الامتصاصية للمركبات المدروسة
69الجدول (2-V) نتائج قيمة FRAP للمركبات المدروسة
71الجدول (3-V) نتائج الامتصاصية للمركبات المدروسة
74الجدول (4-V) نتائج التثبيط

قائمة المختصرات

(I R) الأشعة تحت الحمراء
(UV-vis) الأشعة المرئية و فوق البنفسجية
(A E) التحليل العنصري
(RMN) التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي
(LC-SM) الكروماتوغرافيا السائلة المرفقة بمطيافية الكتلة
(CV) الفولطامبيرو متر الحلقية
(CCM) كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
(X-Ray) الأشعة السينية
(ECS) مسرى الكالوميل المشبع
(DMF) ثنائي ميثيل فورماميد
(DMSO) ثنائي ميثيل سلفوكسيد
(Bu_4NPF_6) رباعي ببيوتيل أمينيوم هيكسافلوروفوسفات
(HAT) تفاعل تبادل بروتوني
(ET) تفاعل تبادل إلكتروني
(DPPH) 2، 2'-ثنائي فينيل-1-بيكريل هيدريل
(TPTZ) 2، 4، 6-ثلاثي بيريدين ثلاثي أزين فيريك

(PM)..... فسفو موليبدات
(VC)..... حمض الاسكوريك
(MH)..... الوسط المغذي
(CEAA)..... التركيز المكافئ لحمض الاسكوريك

المقدمة

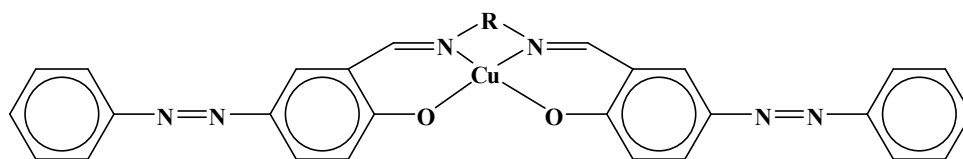
مقدمة عامة:

قواعد شيف هي المركبات التي تحتوي في بنيتها على مجموعة "إيمين" أو أكثر كمجموعة أساسية إلى جانب المجموعات "الفينولية" وهو الأمر الذي يميز هذه المركبات في خواصها عن باقي المركبات الأخرى، هذا التناسق يمكننا من الحصول على مجموعة جد مهمة من المركبات العضوية، حيث تبدي هذه المركبات أنواع متعددة، تحتوي على محطات تناسق مختلفة.¹

أصباغ الازو هي عبارة عن مواد عضوية متكونة من مجموعتين عضويتين ترتبطان عن طريق تفاعلات الازدواج بمجموعة "الازو" لتعطي مركبات ملونة تمتص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية وقد اكتشفت لأول مرة من قبل Peter سنة 1888م.²

تعتبر أصباغ الازو اكبر مجموعة من ضمن المواد الملونة العضوية المحضرة صناعيا، تحضر أصباغ الازو بعدة طرق أشهرها طريقة تشكيل ملح الديازونيوم التي تتم عبر خطوتين الأولى تكوين ملح الديازونيوم إذ تتفاعل الأمينات الاروماتية الأولية مع حامض النتروز و لتكوين الديازونيوم ويتم دخول ذرة نيتروجين ثانية للجزئية وتكوين مجموعة الازو، الخطوة الثانية تتمثل في عملية الازدواج وهي عملية تعويض الكتروفيلية بأيون الديازونيوم الموجب الناتج من الخطوة الأولى بمركب نيوكليوفيلي، حيث يرتبط ايون الديازونيوم مع مركب الازدواج في الموقع الذي يحتوي أعلى كثافة الكترونية.³

المركبات التي تحتوي على الوظيفتين "الازو والإمين" معا تسمى مركبات الازو ميثين، تعتبر مركبات حديثة نسبيا، أثبتت الدراسات أن هذه المركبات لها عدة تطبيقات نذكر على سبيل المثال لا الحصر تشكيل المعقدات مع المعادن الانتقالية.⁵ كما هو موضح في الشكل الموالي.



(I): R= (CH₂)₂, (II): R= Ph, (III): R= (CH₂)₃, (IV): R= (CH₂)₄

¹H. S. Schiff, Ann. Chim, (1864), 131, 118.

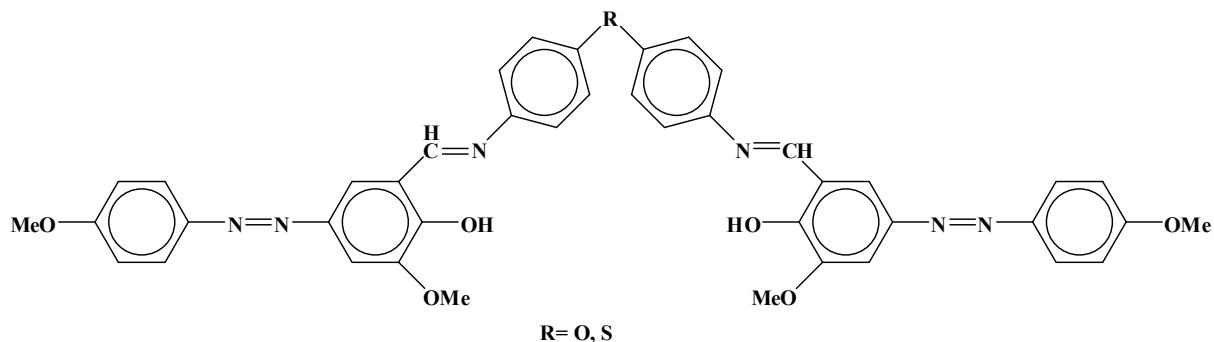
²P. Matheus, Ber, (1888), 21, 1642.

⁵A. A. Khandar, K. Nejati, Polyhedron, (2000), 19, 607 – 613.

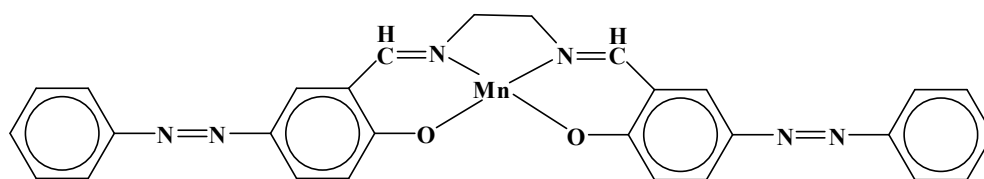
³ ذنون محمد عزيز بيربادي، "كيمياء الواصق والأصباغ ولأطليه البوليمرية"، جامعة بغداد، (1990).

⁴ محمد وجدي واصل، "أسس الكيمياء الصناعية"، دار الفجر، القاهرة، (2005).

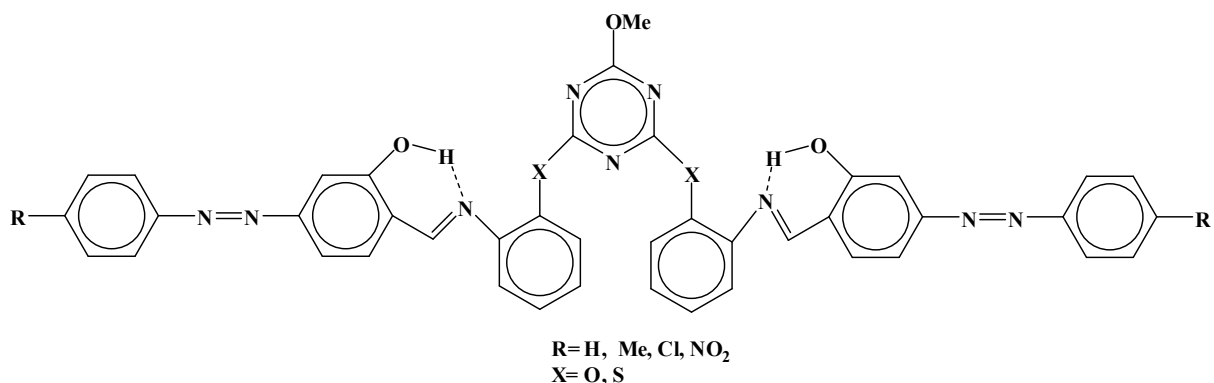
كذلك الفعالية المضادة للبكتيريا مثال المركب الموضح في الشكل التالي.⁶



كذلك الانتقائية في استخلاص المعادن مثال المركب الموضح في الشكل الموالي.⁷



الفعالية المضادة للأكسدة مثال المركب الموضح في الشكل الموالي.⁸



العمل الذي نحن بصدد دراسته يعد تطويرا وتثمينا ومواصلة لعمل كانت نقطة بدايته مرحلة التحضير لنيل شهادة الماجستير ويهدف إلى دراسة وتحضير بعض مركبات قواعد شيف التي تحوي وظيفة الازو (الازو ميثين) ومشتقاتها وذلك عبر المراحل التالية:

- المرحلة الأولى تحضير المركب 4- أزوفنيل سالسيل الألدريد.

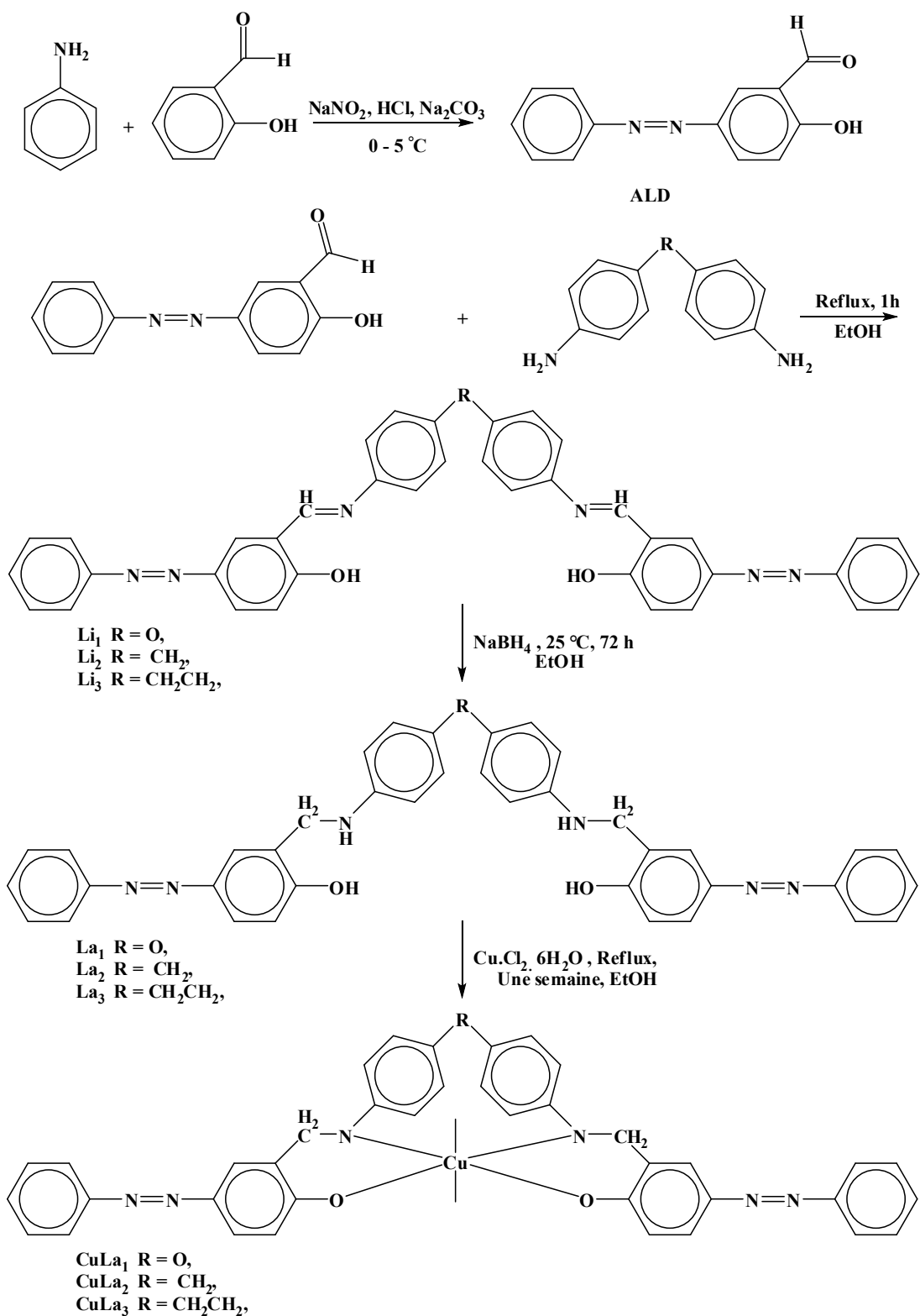
- المرحلة الثانية تحضير 9 مركبات جديدة وهي:

⁶A. A. Jarrahpour, M. Motamedifar, K. Pakshir, N. Hadi and M. Zarei, *Molecules*, (2004), 9, 815 - 824.

⁷ Won-Sik Han, Tae-Kee Hong and Young-Hoon Lee, *American Jour of Anal Chemi*, (2011), 2, 731-738.

⁸M. Ghasemian, A. Kakanejadifard, F. Azarbani, A. Zabardasti, S. Shirali, Z. Saki and S. Kakanejadifard, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2015), 138, 643 – 647.

4، 4- ثنائي [4- رُوفنيل سالسيليدين (إمينو) ثنائي فنيل إيثر، ميثان، إيثان].
 4، 4- ثنائي [4- رُوفنيل سالسيليدين (أمينو) ثنائي فنيل إيثر، ميثان، إيثان].
 - معقدات النحاس لمشتقات قواعد شيف الامينية.



تم تشخيص المركبات المحضرة بالطرق الطيفية الاعتيادية الأشعة تحت الحمراء IR، الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-vis، التحليل العنصري AE، التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون ^{13}C RMN ^1H RMN، الكروماتوغرافيا السائلة المرفقة بمطيافية الكتلة LC-SM والفولطا أمبيرومتر الحلقية.

في الأخير قمنا بدراسة الفعالية البيولوجية للمركبات التي تتميز بذوبانية عالية مقارنة مع المركبات الأخرى. هذا العمل يشتمل على خمسة فصول أساسية:

الفصل الأول: الدراسات السابقة

الفصل الثاني: الطرق والتقنيات التجريبية

الفصل الثالث: التحضير والتشخيص

الفصل الرابع: الدراسة الكهروكيميائية

الفصل الخامس: الدراسة البيولوجية

وفي الأخير أنهينا عملنا هذا بملخص شامل مختلف النتائج المتحصل عليها.

الفصل الأول الدراسات السابقة

I - عموميات:

تناولنا في هذا الفصل نقطتين أساسيتين هما:

أولاً بعض المفاهيم الأساسية حول الجانب النظري لقواعد شيف، الأمينات، الازو وتطبيقاتهم مثل الفعالية المضاد للأوكسدة، الفعالية المضاد للبكتيريا.

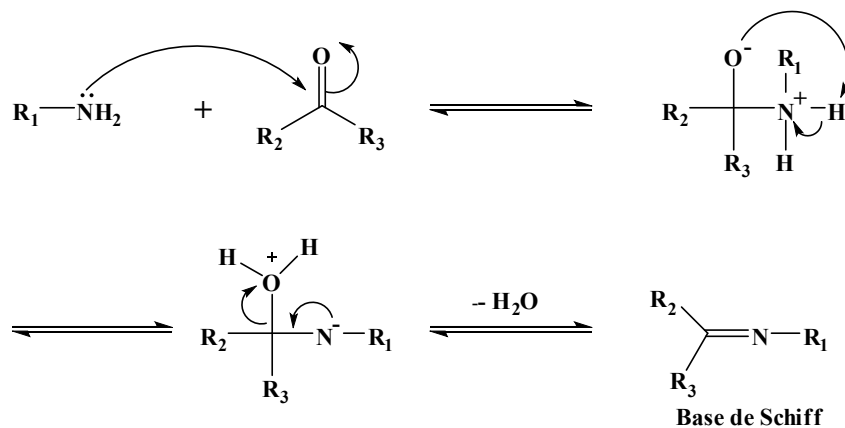
ثانياً تذكير تاريخي حول أهم الأعمال الأساسية المرتبطة بتحضير قواعد شيف، مركبات الازو ومشتقاتهما.

I-1 - قواعد شيف:

I-1-1 - مدخل:

إن النظائر الأزوتية للأسيتونات والألدهيدات تدعى بمركبات قواعد شيف (الإيمينات) وهي مركبات تم تحضيرها لأول مرة من طرف شيف سنة 1864م.¹ يتم تحضير هذه المركبات بواسطة تفاعلات التكثيف بين الأمينات الأولية والألدهيدات أو السيتونات، هذه الإيمينات غالباً ما تكون مستقرة ويعود ذلك للمجموعة الأريلية المتصلة بمجموعة الأمين.

أهم ما يميز مثل هذه التفاعلات حذف الماء (H₂O) وهو الأمر الضروري من أجل توجيه التفاعل لتشكيل الوظيفة الإيمينية (قواعد شيف) كما هو موضح في الشكل (I-1).



الشكل (I-1): آلية التفاعل لتشكيل قواعد شيف

¹H. S. Schiff, Ann. Chim, (1864), 131, 118.

I-1-2- تصنيف قواعد شيف:

يمكن تصنيف هذه المركبات إلى أحادية، ثنائية، ثلاثية، رباعية ومتعددة المخالب، ذلك بالأخذ بعين الاعتبار قابلية هذه المركبات لتشكل روابط تسانديه خصوصا مع شوارد المعادن الانتقالية وهي كالتالي:

1- أحادية المخالب (نوع N).

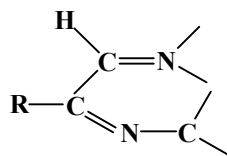
2- ثنائية المخالب (نوع NO, N₂).

3- ثلاثية المخالب (نوع NSO, NO₂, N₂S, N₂O).

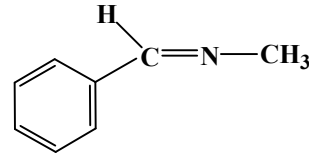
4- رباعية المخالب (نوع N₂O₂).

5- متعددة المخالب * خماسية المخالب * سداسية المخالب * سباعية المخالب

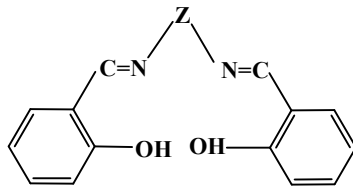
ويمكن توضيح هذه الأنواع في الشكل (2-I).



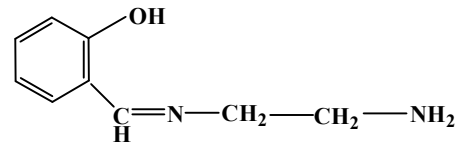
ثنائية المخالب



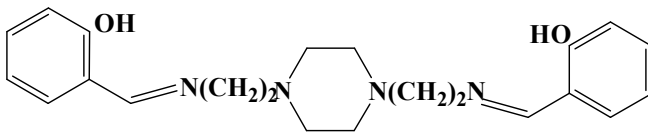
أحادية المخالب



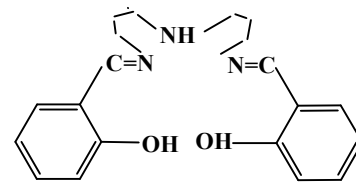
رباعية المخالب



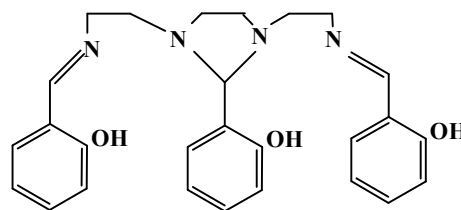
ثلاثية المخالب



سداسية المخالب



خماسية المخالب



سباعية المخالب

الشكل (2-I): مختلف أنواع قواعد شيف.

I-2- الأمينات:

I-2-1- مدخل:

تعد الأمينات كمشتقات للأمونياك (NH_3)، ذلك بإحداث استبدال لذرة هيدروجين أو أكثر بجذور ألكيلية (R) في حالة ما إذا كان:

- (R) عبارة عن جذور ألكيلية تكون المركبات الموافقة أمينات ألكيلية.

- (R) عبارة عن حلقات عطرية تكون المركبات الموافقة أمينات أريلية.

كما أنها تصنف مثل الكحولات إلى ثلاث أصناف أولية، ثانوية، ثلاثية وتسمى الأمينات بالأمينات الحلقية إذا كانت ذرة الأزوت ضمن الحلقة، كما أنه يمكن أن تكون أحادية، ثنائية أو متعددة الوظيفة، كما تعد الوظيفة الأمينية من بين الوظائف الأكثر انتشارا في المركبات العضوية وخاصة الطبيعية منها مثل البروتينات والإنزيمات، كما تدخل في تركيب المواد العلاجية.

وبفضل امتلاك ذرة الأزوت للزوج الإلكتروني الحر الذي يكسبها خاصية نيوكلوبيلية قوية والتي بفضلها يمكن لذرة الأزوت مهاجمة المراكز الفعالة ذات الكثافة الإلكترونية الضعيفة بكل سهولة، مثل مجموعة الكربونيل، شوارد المعادن الانتقالية مثل Ni, Cd, Cu, Zn ².

I-2-2- طرق تحضير الأمينات:

تعتبر الأمينات من بين المركبات ذات الاستهلاك الواسع، بالإضافة إلى كونها تتواجد في المركبات الطبيعية إلا أنه يتم تحضيرها بطرق عدة نذكر أهمها:

I-2-2-1- طريقة هوفمان:

هذه الطريقة تعتمد في تحضيرها للأمينات بواسطة أكلة النشادر ويتم ذلك بمساعدة هالوجينات الألكيل، هذه الطريقة تعد التقنية الأولى عمليا في تحضير الأمينات الألفاتية، إلا أنها نادرة نسبيا ويعود ذلك لكونها طريقة مكلفة.

أما بالنسبة للأمينات الأروماتية فتحضر بالطرق الصناعية لكونها ذات استهلاك واسع.³

² C. Ouahes, Chimie Organique, Edition OPU, (1988), 307-309.

³ N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. Dejongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel and C. L. Stevevens, Chimie Organique Application Vol. 3, (1983).

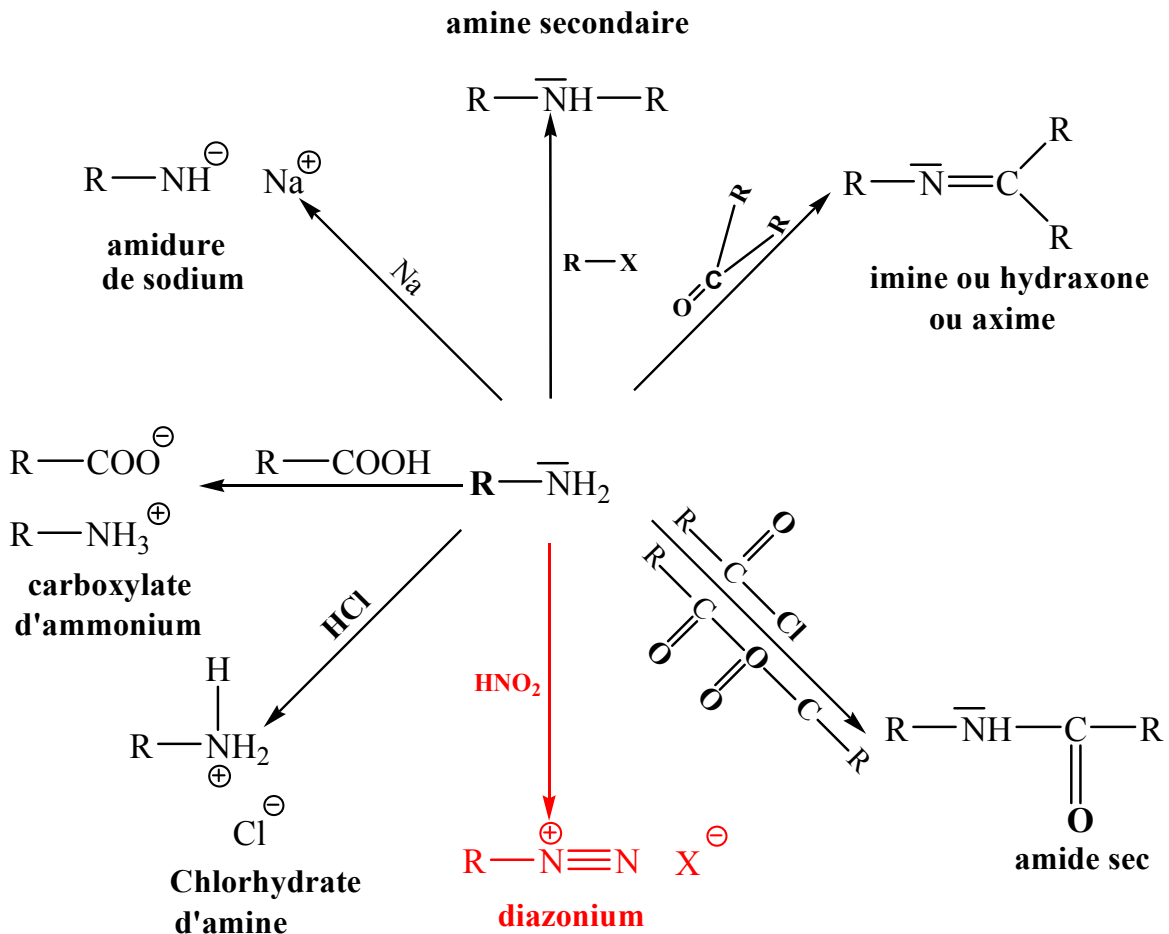
I-2-2-2- تفاعل زينين:

استطاع زينين الحصول على الأنيلين باختزال النتروبنزين في وجود مادة محفزة وكان ذلك سنة 1842م، من الصعب تقدير مدى أهمية هذا الاكتشاف فالأنيلين وغيره من الأمينات العطرية التي تحضر بطرق مماثلة من مركبات النترو المختلفة، فهي تستخدم في صناعة العديد من الأصبغة الاصطناعية، العقاقير، المواد المستعملة في التصوير، المواد المتفجرة وغيرها.⁴

I-2-3- تفاعلات الأمينات الأولية:

تدخل الأمينات الأولية في مجموعة كبيرة من التفاعلات معتمدة في ذلك على الخاصية النيوكلوبيلية والقاعدية لذرة الأزوت.

نذكر من بين أهم هذه التفاعلات، تفاعلات تشكيل أملاح الديازونيوم انطلاقا من الأنيلين، يمكن توضيح أهم هذه التفاعلات بالمخطط الموضح في الشكل (3-I).



الشكل (3-I): أهم تفاعلات الأمينات الأولية.

⁴J. D. Roberts, M. C. Case Rio and J. M. Conia, Chimie Organique Moderne, Edition Par Edi science, Paris, (1968).

I-3- أصباغ لأزو:

I-3-1- مدخل:

أصباغ الأزو هي عبارة عن مواد عضوية متكونة من مجموعتين عضويتين ترتبطان عن طريق تفاعلات الأزواج بمجموعة الأزو لتعطي مركبات ملونة تمتص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية وقد اكتشفت لأول مرة من قبل بيتر Peter سنة 1888م.⁵ تشمل مركبات الأزو حوالي 60 - 70% من جميع أنواع الأصباغ.⁶ يرجع سبب تسميتها إلى وجود مجموعة الأزو (N=N) ذات التهجين Sp^2 المرتبطة بالنظام الأروماتي.⁷

I-3-2- تصنيف أصباغ الأزو الأروماتية:

تقسم مركبات الأزو الأروماتية إلى قسمين أساسيين هما:

I-3-2-1- مركبات الأزو متجانسة الحلقة: يضم هذا النوع مركبات الأزو التي لا تحتوي حلقاتها الأروماتية على ذرات متغايرة ، هذا النوع محدود الفعالية بسبب عدم توفر مواقع الارتباط فيما تعد ذرتي النيتروجين لمجموعة الأزو هما الوحيدتان المتاحتان للارتباط مع الأيونات الفلزية. قد تكون مستبدلة بمجموعة واحدة أو أكثر من المجاميع الحمضية أو القاعدية مثل (OH, COH, SH, NH, NHR) وغيرها وربما تضم كلا النوعين في الحلقة نفسها. وهي مركبات اقل انتشارا وأهمية من مركبات الأزو الغير متجانسة الحلقة.

I-3-2-2- مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة: تعد من الكواشف الحديثة العهد نسبيا وقد استخدمت بشكل واسع في مجال التحاليل الكيميائية حيث تحتوي هذه المركبات على حلقات أروماتية غير متجانسة. قد تحتوي هذه الحلقات على ذرة أو ذرات مانحة مثل N, O, S وقد تكون الحلقات الأروماتية هذه مستبدلة بمجاميع حامضية أو قاعدية.

I-3-3- تحضير أصباغ الأزو:

يتم تحضير أصباغ الأزو عبر تفاعلين أساسيين هما:

تفاعل تشكيل أملاح الديازو انطلاقا من أمين أولي في وسط حمضي بوجود نترت الصوديوم كمايلي:

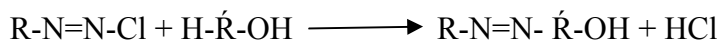


⁵ M. Ber, It couples with diazotised bases forming azo - dyes (1888), 21, 1642.

⁶ N. G. G. Tan, PhD: Thesis Wageningen University, (2001).

⁷ H. Zollinger, Color chemistry; synthesis, properties and Application of organic Dyes and Pigments, VCH, (1991).

تفاعل التكتيف بين ملح الديازو المشكل وفينول أو أمين أروماتي كمايلي:



I-3-4- خواص أصباغ الأزو:

من بين المركبات التي شاع استخدامها ككواشف مركبات الأزو ومشتقاتها إذ تمتاز هذه المركبات بالاستقرارية العالية وسرعة تفاعلها مع المركبات الفلزية فضلا عن حساسيتها وانتقائيتها العاليتين. استقرارية هذا النوع من المركبات يعود إلى الرابطة المزدوجة بين ذرتي نتروجين مجموعة الأزو (N=N) فيما تتأثر درجة الاستقرارية هذه بأنواع المجاميع المرتبطة على طرفي مجموعة الأزو. كما أن مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة والكثير من مشتقاتها لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية. وتتميز أيضا ببنائها العالي وسرعة تفاعلها مع اغلب عناصر الجدول الدوري وخاصة المعادن الانتقالية. وتتمتع هذه المركبات بمزايا عديدة منها صفة اللون حيث تمتاز مركبات الأزو بامتلاكها ألوانا براقية ذات شدة عالية. وتندرج ألوانها من الأصفر إلى الأزرق اعتمادا على نظام (π) المتعاقب في الجزيئة. كما أن لها أوزان جزيئية ودرجات انصهار عالية مما دفع إلى استعمالها في مجالات واسعة من الكيمياء.

I-4- تطبيقات قواعد شيف ومشتقاتها:

في السنوات الأخيرة أعطى الباحثون أهمية كبيرة لتحضير وتشخيص قواعد شيف ومشتقاتها خاصة معقداتها مع المعادن الانتقالية مثل Cu(II), Co(II), Zn(II) هذه الأهمية راجعة إلى وجود تطبيقات مختلفة منها: في مجال الكيمياء التحليلية مثل المعايرة، الترسيب، فصل واستخلاص بعض الأيونات المتواجدة في محلول يحتوي على خليط من الأيونات المعدنية، القدرة الكبيرة في عملية لإنتقاء مثل أكسدة الكحول، الأمينات الأولية، الفينولات، الهيدروكربونات وألكنة الهالوجينات.^{8 9 10 11} في مجال التحفيز المتجانس وغير المتجانس.¹² في مجال التعدين.¹³ الفعالية البيولوجية.¹⁴ الفعالية المضاد للأكسدة.¹⁵

⁸M. Orlandi, B. Rindone, G. Molteni, P. Rummakkoc and G. Brunow, Tetrahedron, (2001), 57, 371-378.

⁹A. A. Isse, M. G. Ferlin and A. Gennaro, J. of Electroanalytical Chemistry, (2003), 541, 93 -101.

¹⁰V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, M. Moghadamb and M. Moghbela, Bioorganic Medicinal Chemistry, (2004), 12, 4673 - 4677.

¹¹D. Chatterjee, A. Mitra and R. E. Shepherd, Inorganica Chimica Acta, (2004), 357, 980 - 990.

¹²Xin- Wen Liu, Ning Tanga, Yan- Hongchangb and Min-Yatana, Tetrahedron Asymmetry (2004), 15, 1269 - 1273.

¹³Chi-Mingche, Hoi-Lunkwongchu, Kin-Fai Cheng, Wing- Sze Lee, Hing- Sunyu, Chi- Tung Yeung, and Keung - Kai Cheung Eur. J. Inorg. Chem. (2002), 1456 - 1463.

¹⁴P. P. Dholakiya and M. N. Patel, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, (2004), Vol. 34, 383-395.

¹⁵E. Anouar, Antioxidants, (2014), 3, 309 - 322.

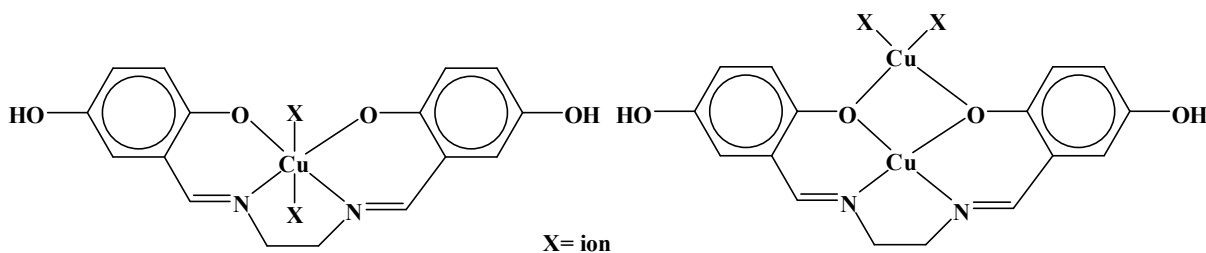
I-5- تذكير حول تحضير و تشخيص قواعد شيف و معقداتها:

عرف مجال تحضير وتشخيص قواعد شيف ومعقداتها مع المعادن وخاصة الانتقالية منها اهتماما كبيرا من طرف الباحثين الكيميائيين خلال السنوات الأخيرة وذلك نظرا لاستعمالها في مجالات متعددة نحاول سرد بعض أهم هذه الأعمال.

قام A. R. Raich ومساعديه¹⁶ بتحضير قاعدة شيف رباعية المخالب 4،4'-ثنائي (ساليبيدين إمينو) ثنائي فينيل الميثان والذي يرمز له اختصارا (Sal-Dadpmx) ومشتقاته حيث: $X = H, CH_3, OCH_3, Cl$ ثم قاموا بتشكيل معقداته مع المعادن التالية: Cu (II), Ni (II), Co (II), Dioxonium (VI) التحاليل التي أجريت أظهرت بأن معقدات النحاس Cu (II) كانت ثنائية النواة وذات شكل هندسي شبه رباعي الوجوه، أما معقدات المعادن الأخرى فكانت متعددة النواة وذات شكل هندسي ثنائي الوجوه. دراسة السلوك الكهروكيميائي لهذه المعقدات كان باستعمال الفولطا أمبيرومتر الحلقية، من بين أهم النتائج المحصل عليها وجود زوجين (Ox /Red) بالنسبة لمعقد النحاس وهما:



قام Yudhvirs ومساعديه¹⁷ بتحضير وتشخيص بالطرق الطيفية والكهروكيميائية قاعدة شيف رباعية المخالب، ثنائي (2، 5- ثنائي هيدروكسي اسيتوفينون) إيثيلين ثنائي أمين ومعقداته مع النحاس Cu (II) بنوعيه أحادي وثنائي النواة، التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية أعطت طيف امتصاص المعقد بين 500 و600 nm، هذا النوع من الامتصاص يعود إلى انتقال إلكترونات المدارات (d). كما استطاعوا إثبات ربط Cu (II) مع ذرتي الأكسجين والنيتروجين للسنادة عن طريق مطيافية الأشعة تحت الحمراء واستنادا للنتائج التي توصلوا إليها اقترحوا بنية رباعية الأوجه للمعقدين الأحادي وثنائي النواة كما هو موضح في الشكل (I-4).



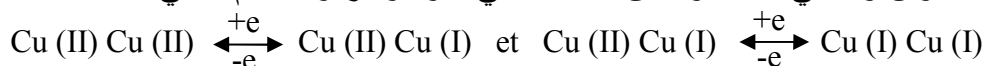
الشكل (I-4): المعقد المحضر أحادي وثنائي النواة.

¹⁶ A. R. Raich and P. Nageswararao, Indian J. of Chemistry, (1989), 28, 309 -313.

¹⁷ Yudhvirs, Sharma, H. Panday and Pavanmathur, Polyhedron, (1994), 13, 3111-3117.

أما الدراسة التي تمت من طرف S. D. Sid ومساعديه.¹⁸ لنوعين جديدين من معقدات ملح النحاس المميّه [Cu (H₂O)_n Cl₂] حيث أن n = 1, 2، اللذان هما من نوعي Tripodale و Tetrudentates والذان يعتبران من مشتقات قواعد شيف، أما التشخيص الأول كان بواسطة الفولطا أمبيرومتر الحلقية وذلك لمعرفة مدى تأثير المستبدلات (R) على كمون الأكسدة والإرجاع للزوج (Ox / Red) للمعقد، كما تم التشخيص بواسطة الطرق الطيفية فتوصلوا إلى أن مواضع الارتباط للسنادة الخطية مع أيون النحاس الثنائي Cu(II) كان على مستوى ذرتي نيتروجين وذرتي أوكسجين، أما النوع الأخير للسنادة (Tripodale) الخطية فكان على مستوى ذرة نيتروجين وثلاث ذرات أوكسجين NO₃ أما المحطات المحورية فكانت محجوزة من طرف المذيب.

ومن جهة أخرى استطاع W. Zang ومساعديه.¹⁹ تحضير قاعدة شيف جديدة 1، 3- ثنائي [O) -O) - فانيليدين إمينو) فينوكسو]-2- بروبانول، ثم قاموا بتشخيص هذا الأخير باستعمال التحليل العنصري، مطيافية الأشعة تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي للبروتون ثم قاموا بتحضير معقد النحاس لهذه السنادة، وذلك باستعمال أسيتات النحاس المميّه Cu (OAC)₂ H₂O واقتصرنا في تشخيصهم للمعقد على التحليل العنصري، مطيافية الأشعة تحت الحمراء. أما بالنسبة للدراسة الكهروكيميائية للزوج (Ox / Red) فاعتمدوا الفولطا أمبيرومتر الحلقية، فدلّت الدراسة على فقدان النحاس لزوج من الإلكترونات بالتتابع وفي نظام نصف عكوس وبالتالي استنتجوا بأن المعقد ثنائي النواة واقتروا النظام التالي:



كما دلت الدراسة باستعمال الأشعة السينية بالتناظر التام للمعقد ذو الوحدة [Cu₂L₂] وأن المجموعات المانحة والمرتبطة مع النحاس Cu(II) تتمثل في الفينول والإيمينو، كما استطاعوا حساب المسافة Cu...Cu والتي قدرت بـ 9.87 Å.

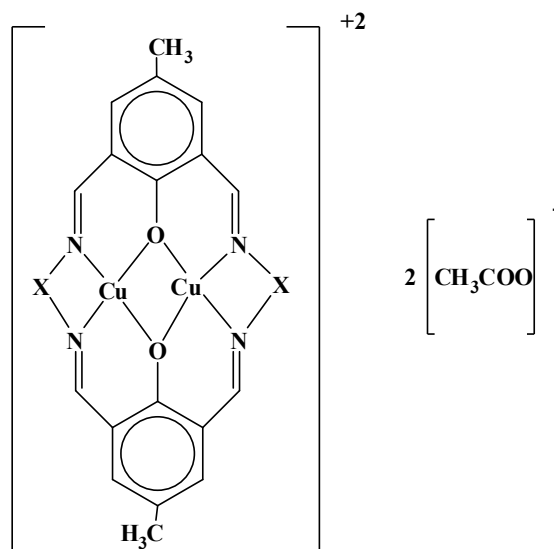
دائما في مجال التحضير والتشخيص للمعقدات قام T. Dziembowska ومساعديه.²⁰ بتحضير وتشخيص نوعين من معقدات قواعد شيف الثنائية النواة لشوارد معدن النحاس Cu(II)، ذات البنى الحلقية وذلك باستعمال 2، 6- ثنائي فورميل- 5- ميثيل فينول مع ثنائي الأمين ذو الصيغة المختصرة التالية:

¹⁸S. Djebbar-Sid, O. B. Baich and J. P. Deloume, Polyhedron, (1997), 16, 2175 - 2182.

¹⁹W. Zhang, S. Liu, C. Ma And D. Jiang. PH: SO 277-5387 (98) 00136 - 3.

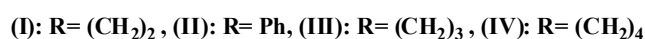
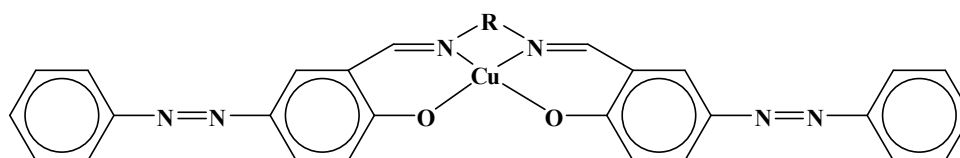
²⁰T. Dziembowska, N. Guskos, J. Typek, R. Szymczak, V. Likodimodimos, S. G Lenis, C. L. Lin, M. Wabia, E. Jagodzinska, And E. Fabryey, PH: S0025 - 5408 (99) 00079 - 3.

(H₂N-X-NH₂) والتي كانت عبارة عن 1، 4-ثنائي أمينو بيوتان بالنسبة للمعقد الأول 1، 2-ثنائي أمينو هكسان بالنسبة للمعقد الثاني مع أملاح النحاس في شكل أسيتات Cu(CH₃COO)₂ كما اعتمدوا في التشخيص على مطيافية الأشعة تحت الحمراء، المطيافية فوق البنفسجية والتحليل العنصري. أهم ما يميز المعقدين ظهور الطيف عند القيمة 400 cm⁻¹ بالنسبة للمعقد الأول 1250 cm⁻¹ بالنسبة للمعقد الثاني، اللذان يمثلان الجسر المشكل بين الفينول والنحاس أي الرابطة (Cu-O) كما هو في الشكل (5-I).



الشكل (5-I): البنية العامة للمعقدين.

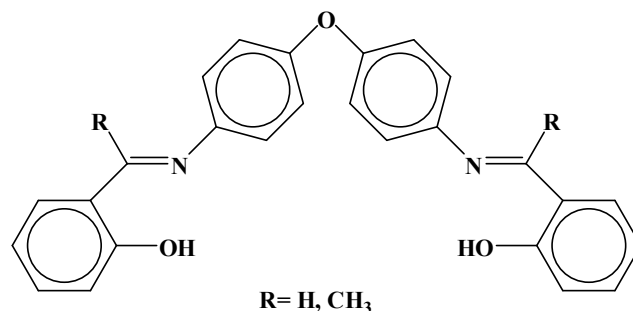
قام A. A. Khandar ومساعديه.²¹ بتحضير أربعة معقدات لمعدن النحاس الثنائي Cu (II) المشار إليها بالرموز: (Cu5PHAZOSALTN)(III), (Cu5PHAZOSALOPHEN)(II), (Cu5PHAZOSALEN)(I), (Cu5PHAZOSALDETA)(IV), كما هو موضح في الشكل (6-I) الدراسة بالأشعة السينية X-ray للمركب (III) أعط النتائج التالية: طول الرابطة (Cu-N) 1.962 Å و 1.949 Å طول الرابطة (Cu-O) 1.903 Å و 1.931 Å، أما الدراسة الكهروكيميائية أعط النتائج التالية للثنائية (Ox / Red) نصف عكوس للمركبين (IV) (III) و غير عكوس للمركب (I) وعكوس للمركب (II) بنفس الشروط وبسرعة 500mVs⁻¹.



الشكل (6-I): البنية العامة للمعقدات المحضرة.

²¹A. A. Khandar and K. Nejati, Polyhedron, (2000), 19, 607 - 613.

أما فيما يخص دراسة المبادلات الأيونية لقواعد شيف استطاع S. Samal ومساعديه.²² تحضير مبادلين أيونيين ذا مخالب لقواعد شيف، هذه المبادلات الأيونية تستعمل لفصل أيونات النحاس Cu(II) من خليط يحتوي على مزيج من أيونات Ni(II), Cu(II) في محلول مائي، كما قاموا بدراسة تأثير تركيز الأيونات المعدنية على مدى ارتباط أيونات النحاس Cu(II) بمواقع الارتباط للمبادل عن طريق ظاهرة الإمتزاز. نتائج التحليل بينت بأن هذه المبادلات الأيونية تظهر قدرة كبيرة على استخلاص أيون النحاس Cu(II) في الخليط بتفاعل التعقيد، البنية العامة للسنادة كما هي موضحة في الشكل (7-I).



الشكل (7-I): بنية المبادلات المستعملة لاستخلاص المعادن

وفي إطار تحضير المعقدات التي تستعمل في مجال التحفيز تمكن Chi-Mingche ومساعديه.²³ من تحضير معقد النحاس وذلك باستعمال قاعدة شيف رباعية المخالب H_2L في الأخير استطاعوا تطبيق هذا الأخير في مجال التحفيز الانتقائي وذلك من أجل الحصول على حلقي البروبيل حاملا لوظيفة الأستر بينى فراغية مختلفة فكانت قدرة الانتقاء كبيرة فوصلت إلى حوالي 77%.

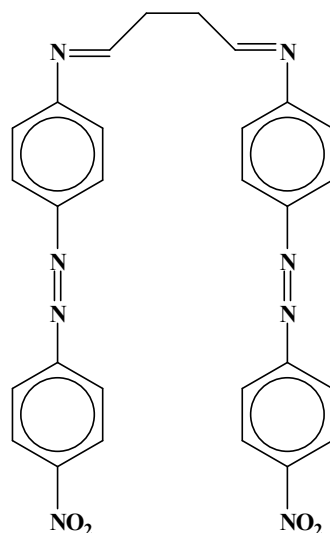
أما الدراسة التي قام بها P.J. Arnold ومساعديه.²⁴ تتمثل في تحضير خمسة معقدات لشوارد معدن النحاس Cu(II)، الصيغة المجملية أو المختصرة لهذه المعقدات $[Cu(NO_2)_n L]$ حيث $n = 1, 2$ ، (L) يمثل قاعدة شيف أو المشتق الأميدي للمركب 1،1،1- ثلاثي (2- بيريدين) مثيل أمين والذي رمز له ب (TPm). في المرحلة الثانية قاموا بتشخيص ثلاث معقدات من بين الخمسة وذلك باستعمال الأشعة السينية وفي الأخير توصلوا إلى ما يلي $[Cu(NO_2)_2 Tpmbz]$ أحادي النواة، $[(Cu(NO_2)_2 (Tpmbz))_2]$ ثنائي النواة، $[(Cu(NO_2)_2 (Tpms))_n]$ متعدد النواة.

²²S. Samal, S. Acharya, R. K. Dey and A. R. Ray, Talanta, (2002), 57, 1075-1083.

²³Chi-Mingche, Hoi-Lunkwongchu, Kin-Fai Cheng, Wing- Sze Lee, Hing- Sunyu, Chi- Tung Yeung, and Keung- Kai Cheung Eur, J. Inorg. Chem, (2002), 1456 - 1463.

²⁴P. J. Arnold, S. Davies, M. C. Durrant, D. V. Griffiths, D. L. Hughes and P. C. Sharpe, Inorganic Chimica Acta, (2003), 348, 143-149.

كما قام T. Shamspur ومساعديه.²⁵ في نفس المجال أي المبادلات الأيونية بدراسة مدى إمكانية السنادة ثنائي [5-(4- نتروفينيل) أزوساليسيل ألديهيد]] المحضرة في إنتقائها لنوع من أنواع المعادن الموجودة في خليط من أجل استخلاصه كما قاموا بتسليط الضوء في هذه الدراسة على تأثير عاملين أساسيين هما pH المحلول، كمية التدفق. في الأخير توصلوا إلى أن هذا النوع من السنادة لها القدرة الكبيرة في استخلاص معدن الفضة (Ag^+) من مزيج يحتوي على تراكيز ضعيفة وعند pH معتدلة، كما يمكن توضيح البنية العامة للسنادة المدروسة في الشكل (8-I).

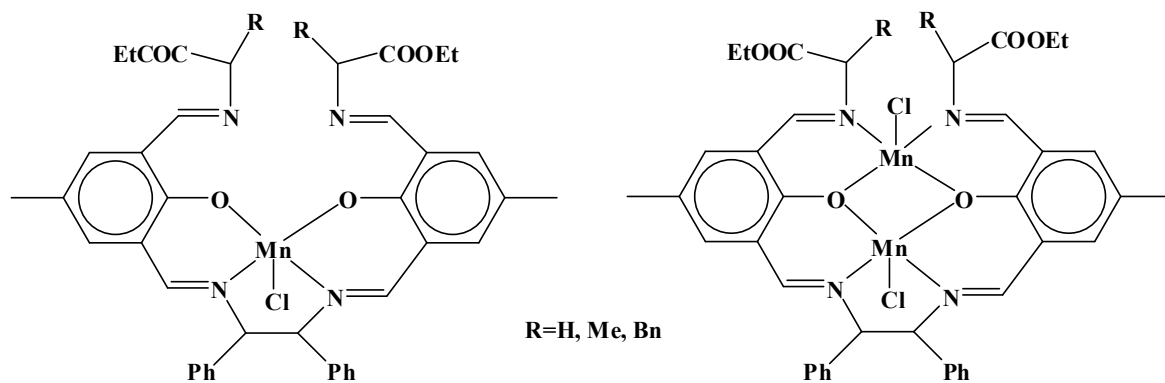


الشكل (8-I): البنية العامة للسنادة المدروسة.

في مجال التحفيز استطاع Xin-Wenliu ومساعديه.²⁶ تحضير نوعين أحادي وثنائي النواة من معقدات قواعد شيف المتعددة المخالب (سداسية) وذلك بالنسبة لشوارد معدن المغنازيوم ($Mn(II)$)، المشار إليه بـ L-Aminés (L): إيثيل أستر الحمض الأميني المستبدل، ثم قاموا بتشخيص هذه المعقدات بالطرق الطيفية، هذا النوع من المعقدات تستعمل كمحفزات نشطة في سير بعض التفاعلات وكمثال على ذلك إنتاج الإبوكسيدات من الألكينات. الشيء الإيجابي في هذه المعقدات أن سندات متوفرة في الطبيعة، كما يتم تحضيرها بسهولة. يمكن توضيح البنية العامة لهذا المعقد في الشكل (9-I).

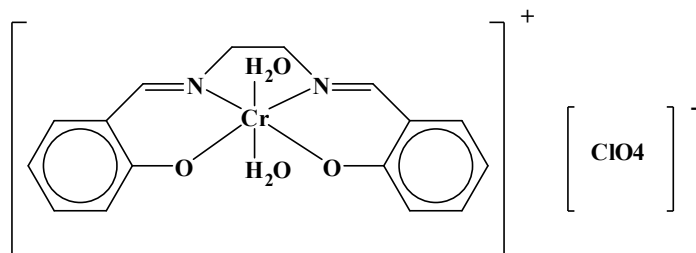
²⁵ T. Samspur, M. H. Mashhadizadeh and Ivansheikhshoae J. Anal At Spectrom, (2003), 18, 1407-1410.

²⁶ Xin -Wen Liu, N. Tanga, Yan- Hongchangb and Min-Yatana, Tetrahedron Asymmetry, (2004), 15, 1269 - 1273.



الشكل (I-9): البنية العامة للمعقدات المحضرة.

أما في مجال تطبيق معقدات قواعد شيف في المجال الحيوي والصيدلاني قام H.Y. Shrivastava ومساعديه.²⁷ بتحضير معقد شيف لمعدن الكروم Cr(III) وذلك باستعمال قاعدة شيف رباعية المخالب N', N- إيثيلين ثنائي (ساليسيلدين إيمين) وبعد التشخيص بالطرق الطيفية لهذا المعقد، درسوا الفعل التحفيزي النشط له بالنسبة للمضادات الحيوية المختبرة في منع انتشار جرثومة قاتلة في بلازما الدم *Shigella Dysenteriae*. فوجدوا أن هذا النوع من الجرثومة يكون أكثر حساسية للمضادات الحيوية المختبرة في حالة وجود المعقد كمحفز نشط كما يمنع العامل الوراثي لها. يمكن توضيح بنية المعقد في الشكل (I-10).

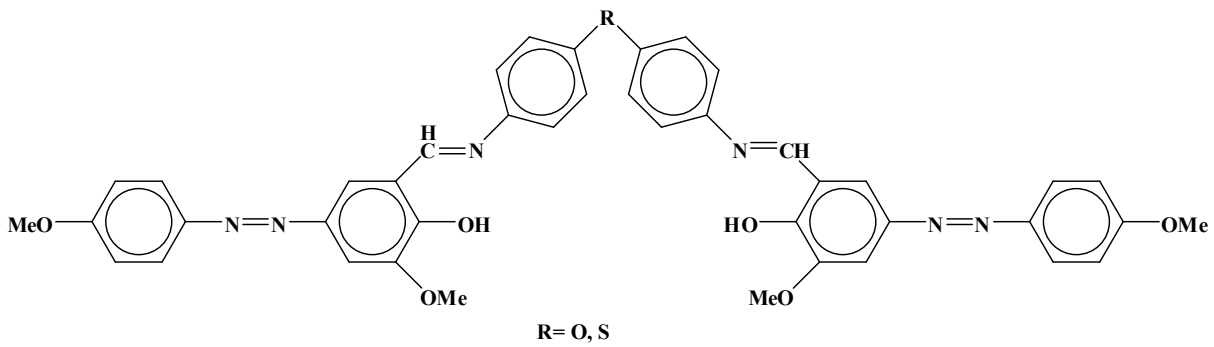


الشكل (I-10): البنية العامة للمعقد المحضر.

كما قام A. A. Jarrahpour ومساعديه.²⁸ بتحضير قاعدتي شيف ازو جديديتين بطريقتين مختلفتين كما هو موضح في الشكل (I-11) تمت دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا ضد خمسة أنواع من البكتيريا حيث تباينت النتائج بين السلبي والايجابي.

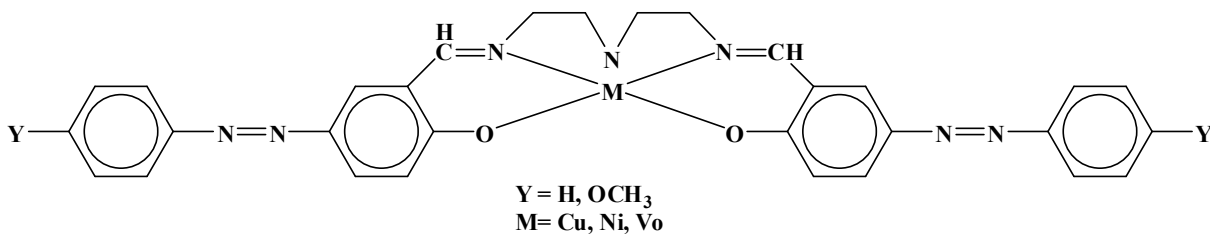
²⁷ H. Y. Shrivastava, S. M. Devarag, B. U. Nair, J. of Inorganic Biochemistry, (2004), 98, 387-392.

²⁸ A. A. Jarrahpour, M. Motamedifar, K. Pakshir, N. Hadi and M. Zarei, Molecules, (2004), 9, 815 - 824.



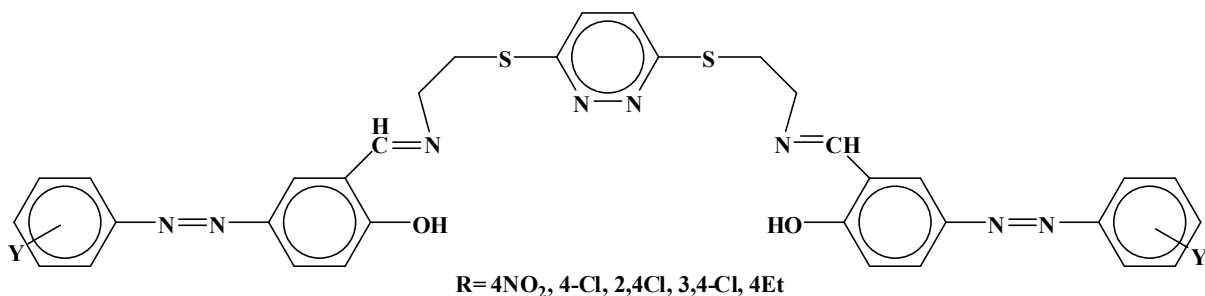
الشكل(11-I): البنية العامة للسندات المحضرة.

قام K. Nejati ومساعديه.²⁹ بتحضير قاعدتي شيف ازو جديدتين وانطلاقاً منهما تم تحضير معقدات المعادن التالية Cu, Ni, Vo كما هو موضح في الشكل (12-I) هذه المعقدات الجديدة أبدت استقراراً في المجال $240 - 275^{\circ}\text{C}$ ، كما أبدت إمكانية كبيرة في استعمالها كحوامل للتسجيل نظراً لامتصاصها للأشعة في المجال فوق البنفسجي كذلك لاستقرارها الحراري العالي.



الشكل(12-I): البنية العامة للمعقدات المحضرة.

قام H. Khanmohammadi ومساعديه.³⁰ بتحضير خمسة قواعد شيف ازو كما هو موضح في الشكل (13-I) قاموا بتشخيصها بالطرق الطيفية الاعتيادية كما تمت دراستها طيفياً باستعمال أربعة مذيبات عضوية مختلفة القطبية، الدراسة الحرارية لهذه المركبات بينت استقرارها إلى حدود 220°C الدراسة الطيفية لمعقدات النحاس لهذه الملونات أبدت إنزياحات طفيفة.

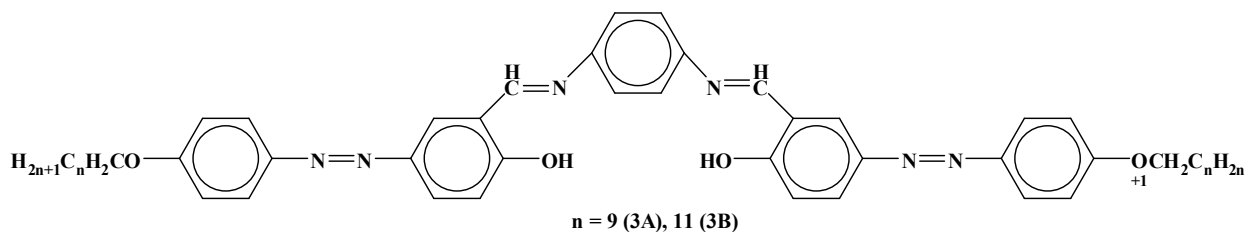


الشكل(13-I): البنية العامة للسندات المحضرة.

²⁹K. Nejati, Z. Rezvani and M. Seyedahmadian, Dyes and Pigments, (2009), 83, 304 - 311.

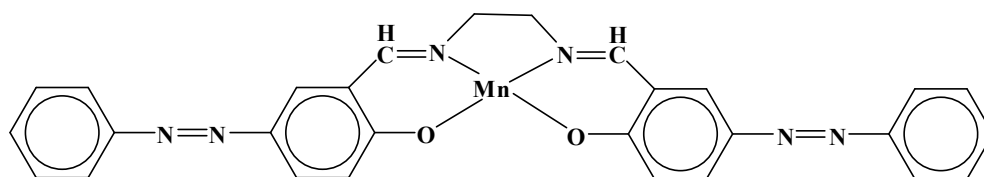
³⁰H. Khanmohammadi and M. Darvishpour, Dyes and Pigments, (2009), 81, 167-173.

قام K. Nejati ومساعديه.³¹ بتحضير قاعدتي شيف ازو جديدتين وانطلاقاً منهما تم تحضير معقدات لمعدن النحاس الثنائي(Cu(II) كما هو موضح في الشكل (14-I) تمت دراسة الخوص الميزوميرية لهذه المركبات كما تم تشخيص المركبات بالطرق الطيفية الاعتيادية كما تمت دراسة الخواص الحرارية للمعقدات باستعمال (DSC).



الشكل(14-I): البنية العامة للمعقدات النحاس المضرّة.

في مجال الانتقائية قام Won-Sik Han ومساعديه.³² بدراسة تعتمد على مدى انتقائية مجموعة من الايونات لإلكترود اعتمد في صناعته على معقد المنغنايز بممخلب عضوي. كما هو موضح في الشكل (15-I). في شروط محددة مثل درجة الحرارة وحموضة الوسط وتركيزه. توصلوا إلى أن ايون الثيوسينات لها انتقائية عالية واستطاعوا تحديد وقت استقراره بأقل من 170 s و وقت الاستجابة بأقل من 17 s.



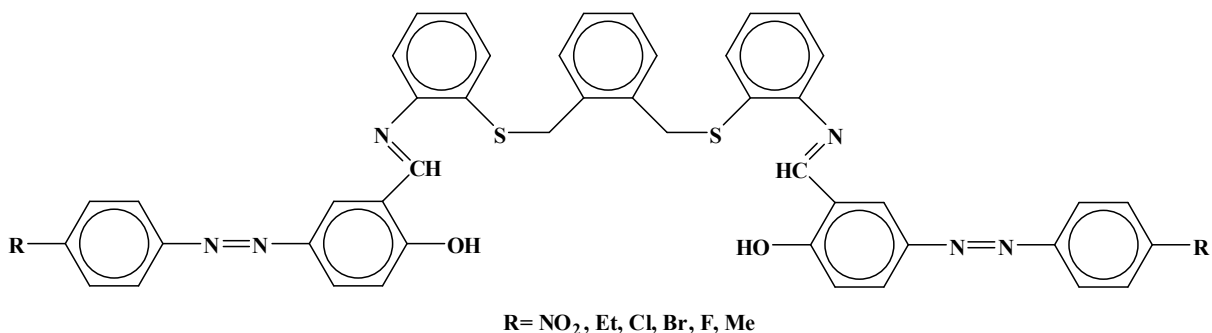
الشكل(15-I): البنية العامة للمعقدات المنغنايزالمحضرّة.

قام H. Khanmohammadi ومساعديه.³³ بتحضير ستة قواعد شيف ازو يمكن توضح في الشكل(16-I) تم تشخيصها بالطرق الطيفية الاعتيادية، قاموا بدراسة خواصها الحرارية باستعمال(DSC)، كما تمت دراستها الطيفية باعتماد مدى تأثير قطبية المذيب على مجال الامتصاص.

³¹K. Nejati, Z. Rezvani, E. Alizadehz and R. Sammimi, J. of Coord Chemi, (2011), 64, 1859-1870.

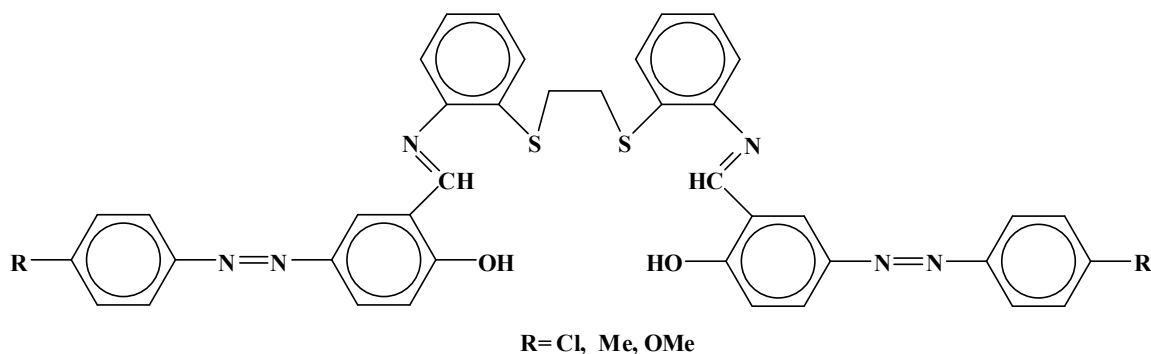
³²Won-Sik Han, Tae-Kee Hong, Young-Hoon Lee, A. J. of Anal. Chemi, (2011), 2, 731-738.

³³H. Khanmohammadi, K. Rezaeian, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, (2012), 97, 652 - 658.



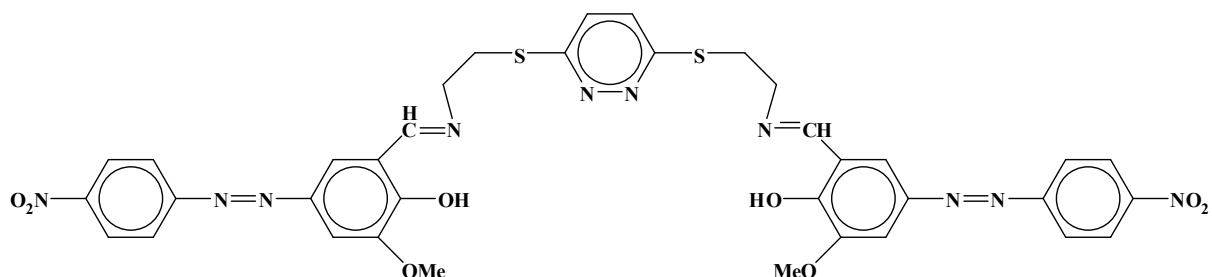
الشكل (16-I): البنية العامة للسندات المحضرة.

وفي نفس الصياغ قام H. Khanmohammadi ومساعديه.³⁴ بتحضير ثلاث مركبات ازو ميثينية جديدة المشار إليها بالرموز L_1 , L_2 , L_3 كما هو موضح في الشكل (17-I) معقد النيكل باستعمال المخلب L_1 تم تشخيصها بالطرق الطيفية كما استطاعوا تحديد بنية المعقد باستعمال X-Ray، الدراسة الحرارية للمخليات الثلاثة أثبتت أنها مستقرة إلى حدود 320°C .



الشكل (17-I): البنية العامة للسندات المحضرة.

قام M. H. Fekri ومساعديه.³⁵ بتحضير قاعدة شيف ازو ميثينية جديدة كما هو موضح في الشكل (18-I) وبعد مرحلة التحضير والتشخيص تمت دراسة فعاليتها البيولوجية على نوعين من البكتيريا فتوصل إلى أن المركبات المحضرة لها فعالية بيولوجية أفضل لنوع البكتيريا الغرام الايجابية من البكتيريا الغرام السلبية.

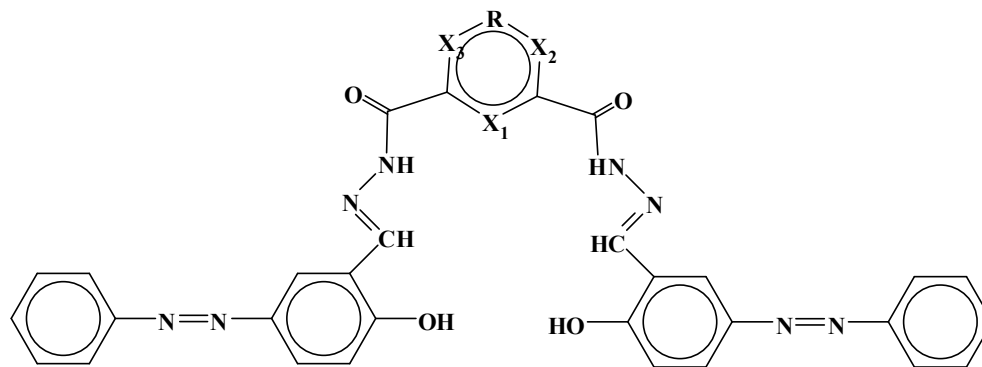


الشكل (18-I): البنية العامة للسندات المحضرة.

³⁴H. Khanmohammadi, K. Rezaeian, M. M. Amini and S. W. Ng, Dyes and Pigments, (2013), 98, 557-564.

³⁵M. H. Fekri, M. Darvishpour, H. Khanmohammadi and M. Rashidipour, J. of Chemical Health Risks, (2013), 3(4), 63-68.

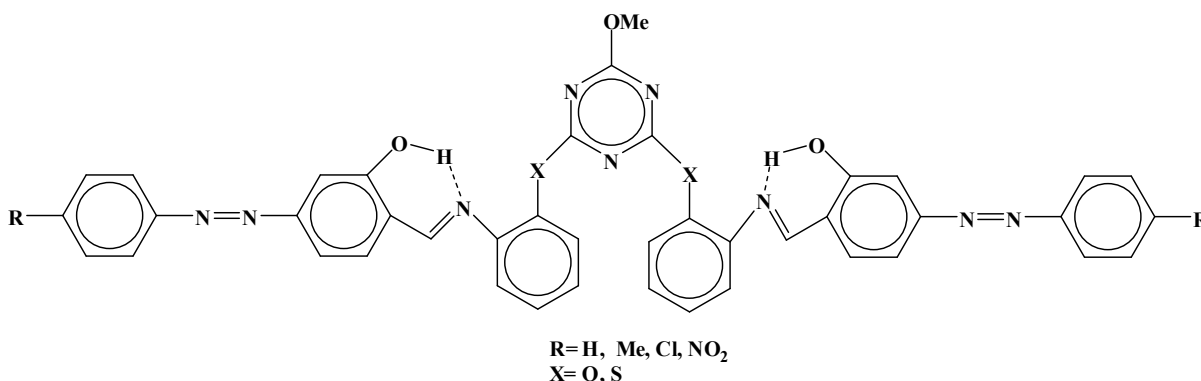
قام H. H. Eissa³⁶ بتحضير ثلاث قواعد شيف ازو ميثينية كما هو موضح في الشكل (19-I) وبعد عملية التشخيص بالطرق الطيفية والتأكد من البنية الكيميائية لهذه المركبات، عمل على تطبيقها في مجال النشاط المضاد للبكتيريا لأربعة أنواع من البكتيريا واحدة من النوع غرام ايجابي وثلاثة من نوع غرام سلبي وذلك بتركيز مختلفة (10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} M) توصل في الأخير إلى أن التركيز 10^{-3} M أكثر فاعلية من بقية التركيزات الأخرى خاصة للبكتيريا من النوع غرام سلبي.



- I, $X_1=X_2=X_3=R=CH_2$,
 II, $X_1=N$, $X_2=X_3=R=CH_2$,
 III, $X_1=X_2=X_3=N$, $R=CH_2CH_3$

الشكل (19-I): البنية العامة للسندات المحضرة.

قام M. Ghasemian ومساعديه³⁷ وفي نفس الصياغ بتحضير وتشخيص مجموعة من المركبات الازو ميثينية الجديدة كما هو موضح في الشكل (20-I) ثم قاموا بدراستها طيفيا باعتماد المذيب كمتغير حيث عرفت سلوكا solvatochromisme ايجابيا تحت تأثير الرابطة الهيدروجينية-enol (Intramoléculaire keto) كما أبدت فعالية مضاد للأكسدة في حين لم تبدي فعالية مضادة للبكتيريا.



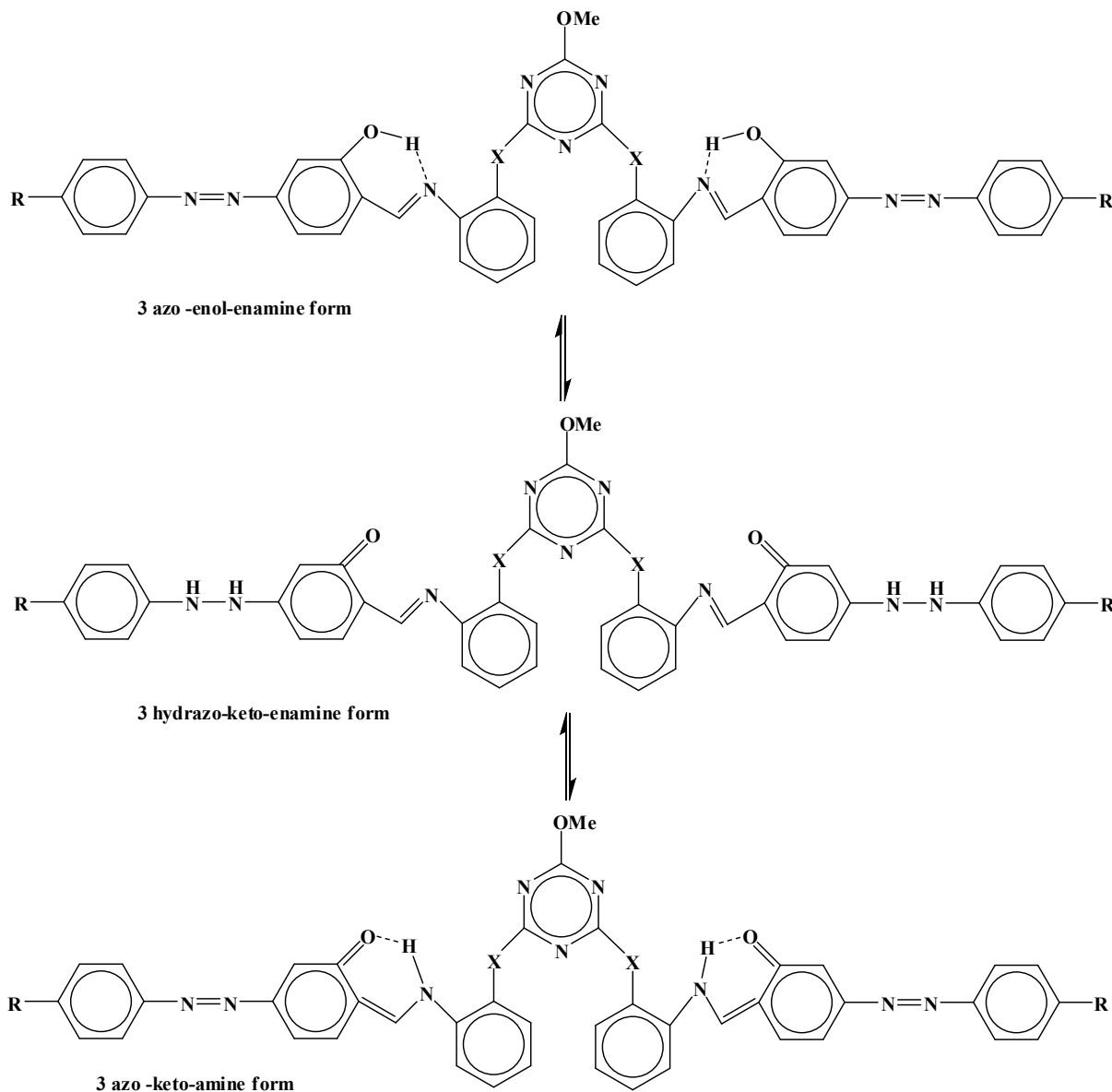
- R=H, Me, Cl, NO₂
 X=O, S

الشكل (20-I): البنية العامة للسندات المحضرة.

³⁶H. H. Eissa, J. of current Research in Science, (2013), 1(2), 96 -103.

³⁷M. Ghasemian, A. Kakanejadifard, F. Azarban, A. Zabardasti, S. Shirali, Z. Saki and S. Kakanejadifard, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, (2015), 138, 643 - 647.

قام M. Ghasemian ومساعديه.³⁸ بتحضير وتشخيص مجموعة من المركبات الازو ميثية الجديدة كما هو موضح في الشكل (21-I) كما قاموا بدراستها طيفيا باعتماد مجموعة من المتغيرات مثل المذيب والحموضة والمستبدلات. المركبات المحضرة حديثا عرفت سلوكا Solvatochromisme ايجابيا تحت تأثير الرابطة الهيدروجينية (enol-keto) Intramoléculaire كذلك الفعالية المضاد للأكسدة في حين لم تلاحظ الفعالية المضاد للبكتيريا.



الشكل(21-I): البنية العامة للسندات المحضرة.

³⁸M. Ghasemian, A. Kakanejadifard, F. Azarbani, A. Zabardasti and S. Kakanejadifard, J. of Molecular Liquids, (2014), 195, 35 – 39.

الفصل الثاني الطرق والتقنيات التجريبية

II- الطرق والتقنيات التجريبية:

II-1- طرق الدراسة (التحليل):

II-1-1- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM):

II-1-1-1- المبدأ:

هي نوع من أنواع كروماتوغرافيا الإمتزاز، حيث أن هذا النوع من الكروماتوغرافيا اكتشف في بداية القرن من طرف الباحث M. Tswett، بالنسبة للطور المتحرك هو عبارة عن مذيب أو مزيج من المذيبات القابلة للإمتزاز بنسب محددة، أما الطور الساكن عبارة عن مادة مميزة مثبتة على صفيحة من الزجاج والألمنيوم.¹ أكثر المواد المستعملة في هذه الطريقة هي جل السيليكا مسحوق السيليلوز يوضع محلول العينة أو النموذج المراد تحليله، حيث ينبغي أن يحتوي المحلول ما بين 0.1 إلى 10mg من المادة على الطور الثابت، حيث يوصف الكروماتوغرام الناتج بقيم معامل التقاصر أو الإنقراض R_F الذي يقيس سرعة

حركة المادة المدروسة نسبة إلى سرعة جبهة محلول التطهير، تعطى كما يلي: $R_F = d_{sub} / d_{sol}$

- d_{sub} المسافة المقطوعة من طرف المادة.

- d_{sol} المسافة المقطوعة من طرف جبهة المذيب.

II-1-2- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR):

II-1-2-1- المبدأ:

يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء في الجزيئات إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزئي، ينشأ عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزئي إلى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية أو حدوث تغير دوري في الزوايا بين الروابط الكيميائية في الجزئي.

وعند اهتزاز الجزيئية قد يتغير توزيع الشحنات مقارنة بالأصل وقد لا يتغير، يعتمد ذلك على تركيبة الجزيئية ولذلك فإنه ليس من الضروري أن تكون كل الاهتزازات فعالة بالنسبة لتركيبة جزيئية معين للأشعة تحت الحمراء وإنما هي فقط الاهتزازات التي تؤدي إلى تغيير عزم الاستقطاب الكهربائي μ ، تقع الأشعة تحت الحمراء في المنطقة الطيفية الواقعة بين الأشعة المرئية والموجات القصيرة، أما المجال الأكثر أهمية بالنسبة للكيميائيين هو المجال 400 إلى 4000 cm^{-1} . الحركة الاهتزازية تمثل مستوى طاقي اهتزازي في الجزئي حيث ينتقل الجزئي من مستوى الطاقة الاهتزازي الأدنى إلى مستويات الطاقة الاهتزازية العليا.

¹Y. Sharma, H. Pandey and P. Mathur, Polyhedron, (1994), 13, 3111.

بتحليل طيف الامتصاص الجزيئي للأشعة تحت الحمراء، فإنه يمكن معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء "المجموعات الوظيفية".²

II-1-3- التحليل الطيفي بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية "UV-Vis":

II-1-3-1- المبدأ:

هي طريقة تحليل نوعية وكمية في آن واحد حيث أنه يؤدي امتصاص الجزيئات للأشعة الكهرومغناطيسية في المنطقة فوق البنفسجية والمنطقة المرئية من الطيف إلى انتقال واحد أو أكثر من الإلكترونات الموجودة في مدارات ذات طاقة منخفضة إلى مدارات ذات طاقة أعلى وبما أن هذا النوع من التحليل يشتمل على إثارة إلكترونية فيطلق عليه أحيانا التحليل الطيفي الإلكتروني.

أما العلاقة التي تربط بين الطاقة الممتصة في عملية الانتقال الإلكتروني والتردد ν أو الطول الموجي λ للأشعة تعطي بالعلاقة التالية:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda$$

E_1 : طاقة المدار الذي يوجد فيه الإلكترون والجزيء في الحالة العادية.

E_2 : طاقة المدار الذي ينتقل إليه الإلكترون نتيجة الإثارة.

ΔE : الفرق في الطاقة،

h : ثابت بلانك،

c : سرعة الأشعة.

أما كميًا فتعتمد على قانون بيرلومبير الأتي:

$$I = I_0 e^{-2.3\epsilon Lc}, \quad A = \log(I/I_0) = \epsilon.L.c$$

A : الامتصاص،

ϵ : معامل الامتصاص المولي،

L : طول الخلية،

C : تركيز الوسط،

I, I_0 : كثافة الشعاع قبل وبعد مروره عبر المحلول على الترتيب.³

II-1-4- التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي (RMN):

II-1-4-1- المبدأ:

اكتشف هذا التحليل سنة 1945م وهو تحليلا طيفيا مكملًا لبقية الطرق الطيفية مثل (IR, UV-Vis.....). تعد ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي إحدى الظواهر الفيزيائية التي تعتمد على الخواص المغناطيسية

²D. R. Browning, Methods Spectroscopiques, Masson, Paris, (1974).

³ الدكتور أحمد الصفار "الطرق الآلية في التحليل الكيميائي" ديوان المطبوعات الجامعية 91/11.

الميكانيكية الكمية لنواة الذرة، يستخدم الرنين النووي المغناطيسي للدلالة على مجموعة منهجيات وتقنيات علمية. تسمح هذه الظاهرة بدراسة الجزيئات من حيث البنية و التشكيل الفراغي.

وتعتمد الظاهرة أساسا على أن جميع الأنوية الذرية التي تملك عددا فرديا من البروتونات أو النيوترونات يكون لها عزم مغناطيسي أصلي وعزم زاوي، أكثر الأنوية التي تستخدم في هذه التقنيات هي نواة ذرة الهيدروجين ^1H وهي أكثر النظائر توافرا في الطبيعة، كذلك نواة ذرة الكربون ^{13}C . وهناك نظائر عناصر أخرى يمكن أن تستخدم لكن بشكل أقل من الأنوية المذكورة سالفا مثل ^{19}F , ^{31}P .

II-1-5- الكروماتوغرافيا السائلة المرفقة بمطيافية الكتلة (LC-SM):

II-1-5-1- المبدأ:

اكتشفت الكروماتوغرافيا السائلة المرفقة بمطيافية الكتلة (LC-SM) بعد كروماتوغرافيا الغازية المرفقة بمطيافية الكتلة (GC-SM) وذلك بسبب العراقيل التكنولوجية التي أخرت تحقيقها، المشكل الرئيسي كان الحد من تبخر الطور المتحرك الكروماتوغرافي وتحوله إلى غاز قبل الدخول إلى مطيافية الكتلة لتحليله. تم حل هذا المشكل بتطوير طرق التأين عند الضغط الجوي، حيث أصبحت الطريقة المفضلة للتحليل. يمكن بطريقة (LC-SM) فصل الميزوميرات والحد من التأين الناتج عن الضغط على عكس (GC-SM)، هذه الميزة الايجابية تظهر حالة تحليل المركبات الغير طيارة أو المركبات ذات الحساسية للحرارة. بالإضافة إلى ذلك (LC-SM) في اغلب الأوقات وبخطوات قليلة ومختصرة تسمح بتحليل العينات. في النهاية وعلى عكس الدراسة باستعمال (GC-SM) المصادر والمحللات المستعملة في طريقة (LC-SM) تسمح بالحصول على الوزن الجزيئي للأبيض ومن ثم إجراء تجارب إضافية (MS/MS/MSn) لإتمام التشخيص.

II-1-6- الفولطا أمبيرومتر الحلقية:

II-1-6-1- المبدأ:

تتضمن هذه الطريقة قياس منحنيات التيار بدلالة الجهد المحكومة بالانتشار وانتقال المواد الفعالة إلى قطب ساكن باستخدام سرعات تسجيل عالية، تتراوح قيمة التغير في الجهد أثناء عملية التسجيل بين عدة ملي فولتات إلى مئات الملي فولتات في الثانية، حيث يكون فيها كمون المسرى الكاشف متغير خطياً

$$E = E_i + Vt \quad \text{بدلالة الزمن حسب العلاقة التالية:}$$

E: كمون المسرى الكاشف (V).

E_i : الكمون الابتدائي المطبق على المسرى.

v: سرعة المسح حيث $v = dE/dt$ (mV/s) ، t : الزمن (s).

المبدأ العام لهذه الطريقة هو إعطاء استجابة في شكل منحني يربط التيار بالجهد أي التيار يثار بواسطة الجهد الناتج عن التفاعل الكهروكيميائي المدروس. نعتبر هذا التغيير بمثابة دورة عندما نقوم بعملية مسح للكُمون على المجال المدروس ذهاباً وإياباً، حيث أن ظاهرة الانتشار هي المسؤولة الوحيدة عن نقل المواد الفعّالة، أما الهجرة الأيونية يتم عزلها باستعمال الكهروليت المساعد، تعطي هذه الطريقة معلومات مفيدة عن مدى التفاعلات العكسية، كما أنها تستخدم كوسيلة سريعة في إعطاء بعض التحليلات عند دراسة بعض التفاعلات التي تتم على مراحل متعددة، كما أنه بتغيير سرعة المسح يمكن دراسة تفاعلات كهروكيميائية لها ثوابت سرعة مختلفة ويمكن كذلك الكشف عن مكونات غير ثابتة فترات أنصاف حياتها في حدود الملي ثانية.

II-1-6-2- العبارات الرياضية لشدة التيار و كمون النتوءات في حالة انتقال الشحنة.

العبارات الرياضية لكل من التيار والجهد طورت في البداية من طرف الباحثين ريندلس وسيفيك (Rendels et Sevik) وكان ذلك من أجل مسح ذهاباً فقط للأنظمة السريعة.^{4 5} بعد ذلك جاء الباحث ديلهاي (Delhay) حيث خصص دراسته للأنظمة البطيئة.⁶ هذه النظريات قام بتوسيعها وتطويرها الباحثين (Matsuda et Ayabe) لتشمل الأنظمة النصف سريعة.⁷ أما الأعمال التي قام بها كل من نيكولسن وشين (Nicholson et Shain) هو الربط بين العلاقات النظرية وبعض النقاط الأساسية للمنحنى التجريبي الناتجة عن المسح الدوري:

Ox + né \longleftrightarrow red - حالة التحول الشحني السريع:

$I_p = 0,269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R^{1/2}$ (mA) التيار يعطى بالعلاقة التالية:

$E_p = E_p/2 + 0,029/n$ (mV) الجهد يعطى بالعلاقة التالية:

$E_p - E_C = 0,059/n$ (V) à 25 °C الفرق في الجهد:

$E_p / E_C = 1$ النسبة بين التيارين:

- إذا كان التحول الشحني نصف سريع:

$I_p = 0,299 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot K_S \cdot V^{1/2}$ التيار يعطى بالعلاقة التالية:

⁴J. E. B. Rindles, Trans. Faraday Soc, (1948), 44, 327.

⁵A. Sevik, Chemi. Com. Soc, (1948), 13, 349.

⁶P. Delhay and J. Am. Chem. Soc, (1953), 75, 195.

⁷H. Matsuda and Y. Z. Ayabe, Electrochem, (1955), 59, 494.

- إذا كان التحول بطيء:

$$I_p = 0,299 \cdot A \cdot (\alpha n)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot V^{1/2}$$

العلاقة الرياضية للتيار:

K_s : ثابت السرعة،

α : معامل التحول.

D_{ox} : معامل الانتشار بوحدة (cm²/s).

C: تركيز العناصر المتفاعلة بوحدة (mol/cm³).

v: سرعة المسح (V/s).

A: مساحة سطح المسرى (cm²).

n: العدد الإجمالي للإلكترونات المتبادلة.⁸

II-1-6-3- الخصائص المميزة لمختلف الأنظمة والآليات الكهروكيميائية:

تتعلق خصائص المنحنيات الفولتية امبيرومتر الحلقية بالآلية الإجمالية للتفاعل الكهروكيميائي دراسة

المنحنيات التجريبية ($I_p = f(V^{1/2})$) و ($E_p = f(\text{Log}V)$) تحدد طبيعة المرحلة المحددة بعلاقة التيار المقاس

وآلية التفاعل عند المسرى فيما 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 بحث).

• إذا كان ($I_p = f(V^{1/2})$) عبارة عن منحنى مقعر ومخروط في اتجاه المحور الخاص بالتيار، في هذه

الحالة نقول حدوث تحول شحني على مستوى المسرى مصحوب بظاهرة الإمتزاز.

• وفي حالة التقعر 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 ومساوياً لـ $\pm 30/nF$ (mV) نقول حدوث تحول شحني (تفاعل

كهروكيميائي) بطيء.

⁸R. Nicholson and I. Schain, Anal. Chem, (1964), 36, 706.

• 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 كان شدة التيار تتناسب تناسباً طردياً مع تركيز العناصر المتفاعلة.

II-2- التقنيات التجريبية:

II-2-1- الفصل الكروماتوغرافي باستعمال الطبقة الرقيقة (CCM):

نقاوة المركبات المدروسة، تمت بواسطة الطبقة الرقيقة وذلك باستعمال صفائح من نوع سيليكاجال (Sylicagel)، مع إظهار المركبات باستعمال اليود وكذلك باستعمال مصباح (UV) متعدد الأمواج 365nm نوع (VL-6L).

II-2-2- التحليل العنصري (AE):

التحليل العنصري أجري في مخبر (CNRS) بفرنسا وبقسم الكيمياء بالجامعة الهاشمية الزرقاء-الأردن.

II-2-3- نقطة الانصهار (P_f):

حددت نقاط الانصهار للمواد المدروسة باستعمال جهاز كوفلر (BANC KOFLER) الذي يمتلك مجال للحرارة يتراوح بين 60 إلى 260 °C (جامعة فرحات عباس سطيف-1).

II-2-4- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR):

التحليل الطيفي باستعمال الأشعة تحت الحمراء للمركبات المدروسة تم بمخبر (VTRS) جامعة حماة لخضر الوادي سجلت بجهاز من نوع PIRKIN – ELMER سلسلة FTIR (1000) ابتداء من قرص KBr الذي يتوزع بداخله المركب بتركيز 1%، عصابات أشرطة الامتصاص تكون بوحدة (cm^{-1}) .

II-2-5- التحليل الطيفي بالأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis):

هذا النوع من التحليل تم باستعمال ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) كمذيب في درجة حرارة عادية وباستعمال جهاز من نوع UV-300 UNICOM ملحق بجهاز كمبيوتر، تركيز المواد 10^{-4} M، يتم وضع المحلول في خلية من الكوارتز سمكها 1 cm. تم بمخبر (VTRS) جامعة حماة لخضر الوادي.

II-2-6- التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي (RMN):

تم هذا النوع من التحليل باستعمال ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) كمذيب و باستعمال جهاز من نوع (ARX-500) (400MHz) تم ذلك بقسم الكيمياء بالجامعة الهاشمية الزرقاء - الأردن - .

II-2-7- الكروماتوغرافيا السائلة المرفقة بمطيافية الكتلة (LC-MS):

هذا التحليل تم باستعمال الميثانول (CH_3OH) كمذيب و باستعمال جهاز من نوع LCMS pos Jan2009 Line spectra، تم ذلك بقسم الكيمياء بالجامعة الأردنية -الأردن-.

II-2-8- الفولطا أمبيرومتر الحلقية (CV):

دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمركبات المدروسة تحققت بواسطة الفولطا أمبير ومتر الحلقية داخل الخلية الزجاجية المزودة الجدار تحت غطاء هوائي عازل مزود بمنبع من الأزوت الذي يعمل على نزع الأكسجين الغازي الذي يمكن أن يكون نشطاً كهربائياً، كما أن الغطاء يسمح بدخول ثلاثة إلكترونات، تسجيل منحنيات التيار بدلالة الجهد المطبق يتم بواسطة (Potentiostat Type Voltalab 32) هذا الأخير موصول بجهاز كومبيوتر، كما يجب الإشارة إلى عملية تنظيف مسرى العمل حيث أنه قبل كل عملية ينظف باستعمال ورق خاص يحتوي على مادة كاشطة، بعدها ينظف بالماء المقطر ثم بالأسيتون بعد ذلك يجفف بورق جوزيف (JOSEF).

II-3- المواد الكيميائية المستعملة في التجارب و التحاليل:

II-3-1- المتفاعلات:

- الدهيد ساليسيليك (C₇H₆O₂) (FLUKA).
- الأنيلين (C₆H₇N) (PROLABO).
- حمض كلور الماء (HCl) (PROLABO) (37%).
- الماء المقطر (H₂O) (G F L 2102).
- نترتيت الصوديوم (NaNO₂) (PROLABO) (99.5- 100%).
- كربونات الصوديوم (Na₂CO₃) (PROLABO) (99%).
- بوروهيدريد الصوديوم (NaBH₄) (ACROS ORGANICS).
- أملاح المعادن [Cu Cl₂ 6H₂O] (PROLABO) (98%).
- 4، 4'-ثنائي أمين - ثنائي فنيل إيثر (C₁₂H₁₂N₂O) (FLUKA).
- 4، 4'-ثنائي أمين - ثنائي فنيل ميثان (C₁₃H₁₄N₂) (FLUKA).
- 4، 4'-ثنائي أمين - ثنائي فنيل إيثران (C₁₄H₁₆N₂) (FLUKA).
- رباعي بيوتيل أمونيوم هكسافلوروفوسفات (Bu₄NPF₆) (FLUKA).
- موليبدات الأمونيوم ((NH₄)₂MoO₄).
- 2، 2'-ثنائي فينيل-1-بيكريل هيدريل (DPPH).
- 2، 4، 6-ثلاثي بيريدين ثلاثي أزين فيريك (TPTZ).

II-3-2- المذيبات:

خلال هذا العمل استعملنا مجموعة من المذيبات خاصة العضوية منها، فيما يلي نذكر أهمها:

- الإيثانول (C₂H₅OH, 99%, BROLABO).
- الميثانول (CH₃OH, 99%, BROLABO).
- الطولوين (C₆H₅CH₃, BROLABO).
- كلوروفورم (CHCl₃, 99 - 99,6%, BROLABO).
- ثنائي كلور الميثان (CH₂Cl₂ 99%, STINNESCHEMICALS- DEUTSSHLAND).
- ثنائي كلور الإيثان (C₂H₄Cl₂ 99%, STINNESCHEMICALS- DEUTSSHLAND).
- ثنائي ميثيل فورماميد (C₃H₇NO 99%, PROLABO).
- ثنائي ميثيل سلفوكسيد (C₂H₆OS 99%, PROLABO).

وفيما يلي جدول (1-II) يلخص أهم الخصائص الفيزيوكيميائية للمذيبات المستعملة.

الجدول(1-II): الخصائص الفيزيوكيميائية للمذيبات المستعملة

المذيبات	الخصائص	CHCl ₃	C ₂ H ₄ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	DMSO	DMF	C ₆ H ₅ CH ₃	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
الكتلة المولية (g/mol)		119.38	98.96	84.93	78.13	58.08	92.14	32.04	46.07
الكثافة (g/cm ³)		1.48	1.25	1.32	1.1	0.98	0.87	0.79	0.81
درجة الغليان (°C)		61	84-82	40	189	153	110	65	78

II-3-2-1- المذيب المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية:

تجارينا تحتاج إلى أن يكون الوسط مكون من مذيب وكهروليت يعطي مجال من النشاط الكهربائي الأكثر عرضاً ممكناً.⁹ وناقالية جيدة في المجال المستعمل للدراسة، كما يجب أن يكون المذيب غير نشط كهربائياً يمتلك حرارة ثابتة ويذيب المواد النشطة كهربائياً، والمذيب الأكثر استعمالاً من المذيبات العضوية في دراستنا ثنائي ميثيل فورماميد (DMF).

⁹J. Besson and J. Guttan, Manipulation D'électrochimie, Edition. Masson (1975).

II-3-2-2- الكهروليت المساعد:

من أجل تحقيق تجربة تحليل كهربائي كلاسيكي، وجب علينا تحقيق وسط ناقل للكهرباء لهذا نستعمل رباعي بيوتيل أمونيوم هكسافلوروفوسفات كمادة كهروليتيّة، حيث أن الكهروليت المساعد المضاف إلى المادة المراد دراستها لا بد أن يكون غير فعّال كهروكيميائياً، مما يجعل اشتراك شوارد هذا المحلول في تيار الهجرة شبه معدوم. كما أن اختيار الكهروليت المساعد يعتمد على الخصائص التالية:

- يجب أن تكون قابليته للذوبان كبيرة في المذيبات المدروسة وهذا لضمان ناقلية كهربائية جيدة، حيث يكون تركيزه أكبر بـ 50 إلى 100 مرة من تراكيز المواد الكهروفعالة المدروسة.

- إدخال كهروليت مساعد محايد كيميائياً في المحلول عند درجة حرارة ثابتة وبتركيز كبير مقارنة مع المواد المتفاعلة والنااتجة، يسمح بالمحافظة عملياً على بقاء معاملات الفعالية للمواد المشاركة في التفاعل ثابتة، مما يجعل مساهمة المادة الكهروفعالة في التيار الناشئ عن هجرة الشوارد مهملاً وتبقى القوة الشاردية ثابتة.

- مجال عدم فاعلية الوسط الكهروليتي (10^{-1} M DMF-Bu₄NPF₆) فوق مسرى من البلاتين محصورة في المجال [2000 - +2000] وهذا المجال يجب تحديده قبل إجراء أي دراسة كهروكيميائية للعناصر.

- مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد يجب أن يكون واسعاً بقدر الإمكان.¹⁰

¹⁰Zhi-Qiangli, Zhoro-Yang Wu, Ruo Yuan, Min.Ying and Guo-Li Shen, *Electrochimica Acta* (1999), 44, 2543-2548.

الفصل الثالث

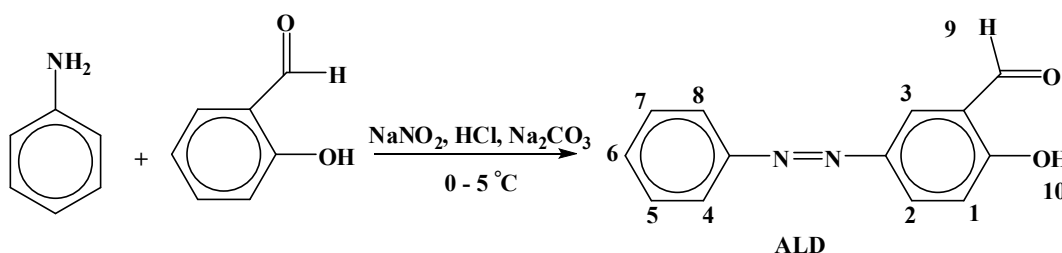
التحضير والتشخيص

III- التحضير والتشخيص:

لتحضير مركبات الازو المدروسة اتبعنا عدة مراحل وانتهجنا عدة طرق وهي كمايلي:

III-1- تحضير المركب 4- أزوفنيل سالسيل الأدهيد. (ALD):

هذا الأخير يعد كمادة أولية في تحضير قواعد شيف ومشتقاتها المدروسة، من أجل تحضيره إختارنا طريقة العمل المعرفة من طرف A. A. Khandar ومساعديه، N. Kamellia ومساعديه¹ حيث قاموا بإجراء تفاعل بين الأدهيد سالسيلك والأنيلين وهذا بعد المرور بمرحلة تشكيل ملح الديازينيوم، كما يمكن توضيح الآلية العامة للتفاعل في الشكل(1-III):



الشكل(1-III): التفاعل العام لتشكيل المركب (ALD).

III-1-1- طريقة العمل:

في دورق سعته 500ml نضع 4.43cm³ من الأنيلين المقطر (0.05mol) الموضوعة داخل 18 cm³ من حمض كلور الماء المركز بالإضافة إلى 20cm³ ماء، نضيف إلى هذا المزيج محلول مكون من 4g نترات الصوديوم (0.1mol) مذابة في 20cm³ ماء، يترك المزيج الناتج مع الرج المغناطيسي ودرجة حرارة لا تتعدى 5 °C لمدة ساعة. نضيف محلول آخر لنتائج التفاعل مكونا من 18g كربونات الصوديوم (0.17mol) و5.24cm³ أدهيد سالسيلك الممددة داخل 150cm³ ماء، الخليط التفاعلي يترك مع الرج المغناطيسي ودرجة حرارة في المجال 0 – 5 °C لمدة ساعة.النتائج المتحصل عليه عبارة عن راسب أصفر يتم استرجاعه عن طريق عملية الترشيح تحت الفراغ ثم يغسل مرتين أو ثلاث بالماء المقطر، ثم يترك للتجفيف لمدة 03 أيام، في الأخير تتم إعادة بلورته باستعمال الإيثانول المطلق.

المركب عبارة عن بلورات ذات لون أصفر، مردود التفاعل % 63.09، درجة الانصهار 128°C.

- نتائج التحليل العنصري: النظري (N(12.38 %)، H(4.46 %)، C (69.02 %)

التجريبي (N(12.29 %)، H(4.63 %)، C (68.76 %)

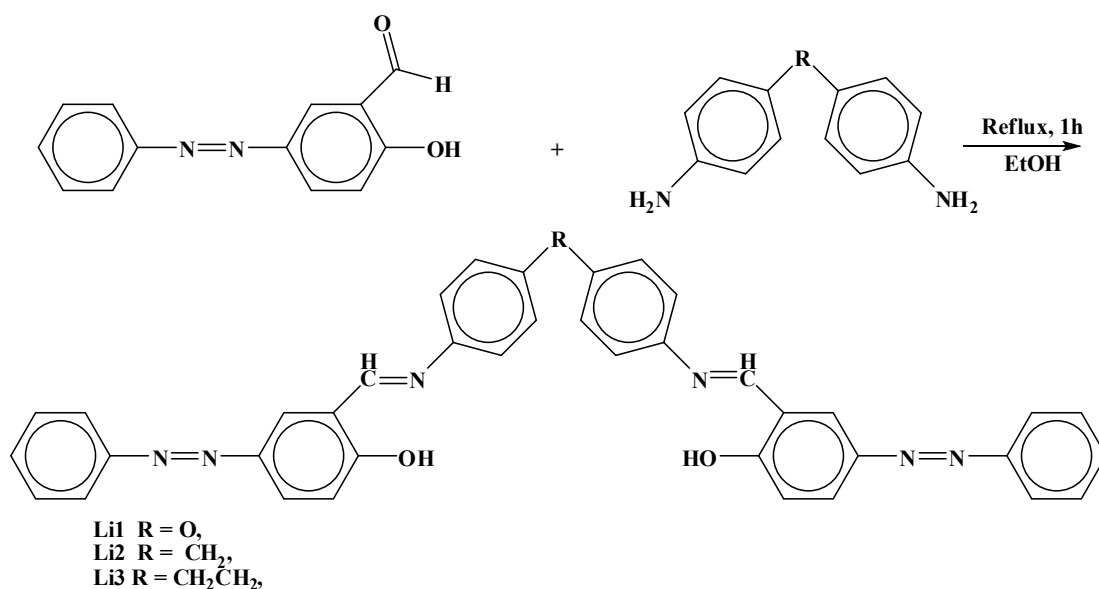
¹A. A. Khandar and K. Nejati, Polyhedron, (2000), 19 (6), 607 - 613.

²H. Xu and X. Zeng, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, (2010), 20, 4193 - 4195.

- **IR (Cm⁻¹)** : $\nu = 3100 - 3300$ (OH), 3040 (C-H, ar), 1664 (C=O), 1570 (C=C, ar), 1478 (N=N), 1380, 1284 (C-O), 1155 (C-N), 682.
- **RMN (400 MHz, (CD₃)₂SO) (ppm)**: ¹H: $\delta = 11.51$ (s, H-10), 10.37 (s, H-9), 8.19 (d, J = 2.4 Hz, H-3), 8.10 (dd, J = 2.6, 8.8 Hz, H-2), 7.86 (m, 2H, H-4, H-8), 7.56 (m, 3H, H-5, H-6, H-7), 7.20 (d, J = 8.8 Hz, H-1). ¹³C: $\delta = 118.19, 122.14, 122.39, 123.51, 129.22, 129.51, 130.92, 144.57, 151.63, 163.08, 190.35$.

III-2- تحضير قواعد شيف:

فيما يتعلق بتحضير قواعد شيف اخترنا طريقة العمل المعرفة من طرف Y. Scharma ومساعديه، P. Gilli ومساعديه.^{3 4} هذه الطريقة تعتمد على وضع ثنائي أمين $\text{NH}_2\text{-}\phi\text{-R-}\phi\text{-NH}_2$ مشتق أدهيد سالسيلك في الإيثانول المطلق يترك المزيج في درجة حرارة تسمح بالتكاثف ويمكن توضيحه حسب التفاعل الإجمالي الموضح في الشكل (2-III).



الشكل (2-III): مخطط التفاعل العام لتشكيل قواعد شيف.

III-2-1- طريقة العمل:

في دورق ثلاثي الأعناق سعة 250ml نذيب 1mmol من المركب 4، 4'-ثنائي أمينو)- ثنائي فنييل إيثر، الذي كتلته (0.2g) في محلول من الإيثانول المطلق حجمه 40ml ونظيف له بعد الذوبان الكلي 2 mmol من 4-أزوفنيل سالسيل الأدهيد المذاب في 10ml من الإيثانول المطلق المزيج يترك مع الرج المغناطيسي ودرجة حرارة تسمح بظاهرة التكاثف لمدة 2 ساعة. الناتج المتحصل عليه على شكل راسب صلب ذو

³K. Nejati, Z. Rezvani and M. Seyedahmadian, *Dyes and Pigments*, (2009), 83, 304 - 311.

⁴Won-Sik Han, Tae-Kee Hong, Young-Hoon Lee, *A. J. of Anal. Chemi*, (2011), 2, 731-738.

لون أصفر برتقالي، حيث يسترجع هذا الأخير بواسطة الترشيح تحت الفراغ ثم يغسل بكمية قدرها 10ml من الإيثانول المطلق مرتين أو ثلاث وفي الأخير يجفف تحت الفراغ باستعمال الإيثير الإيثيلي، ثم يحفظ في مجفف لمدة 3 أيام. تم التحضير بأخذ المركبات التالية 4، 4'-ثنائي أمينو)- ثنائي فينيل ميثان و 4، 4'-ثنائي أمينو)- ثنائي فينيل إيثان التي كتلهما على الترتيب (0.212g، 0.198g) بنفس الطريقة الناتج المتحصل عليه على شكل راسب صلب ذو لون برتقالي، برتقالي مصفر على الترتيب.

المركب 4، 4'-ثنائي [4-أزوفنيل سالسليدين] إمينو] ثنائي فينيل إيثير (Li1).

- مركب عبارة مادة صلبة أصفر برتقالي، مردود التفاعل % 93.18، درجة الانصهار 256°C .

- نتائج التحليل العنصري: النظري (N(13.63 %)، H(4.58 %)، C (74.01 %)

التجريبي (N(13.45 %)، H(4.51 %)، C (73.58 %)

- IR (Cm^{-1}): $\nu = 3415$ (OH), 3055 (C-H, ar), 2918 (C-H, al), 2846, 1618 (C=N), 1573 (C=C, ar), 1500 (N=N), 1349, 1272 (C-O), 1194 (C-N), 838, 686.

المركب 4، 4'-ثنائي [4-أزوفنيل سالسليدين] إمينو] ثنائي فينيل ميثان (Li2).

- مركب عبارة مادة صلبة برتقالي، مردود التفاعل % 94.27، درجة الانصهار 260°C .

- نتائج التحليل العنصري: النظري (N(13.67 %)، H(4.92 %)، C (76.20 %)

التجريبي (N(13.38 %)، H(4.84 %)، C (76.06 %)

- IR (Cm^{-1}): $\nu = 3424$ (OH), 3034 (C-H, ar), 2918 (C-H, al), 2852, 1617 (C=N), 1569 (C=C, ar), 1495 (N=N), 1353, 1280 (C-O), 1188 (C-N), 832, 683.

المركب 4، 4'-ثنائي [4-أزوفنيل سالسليدين] إمينو] ثنائي فينيل إيثان (Li3).

- مركب عبارة مادة صلبة برتقالي مصفر، مردود التفاعل % 90.73، درجة الانصهار 260°C .

- نتائج التحليل العنصري: النظري (N(13.37 %)، H(5.13 %)، C (76.41 %)

التجريبي (N(13.44 %)، H(4.87 %)، C (76.01 %)

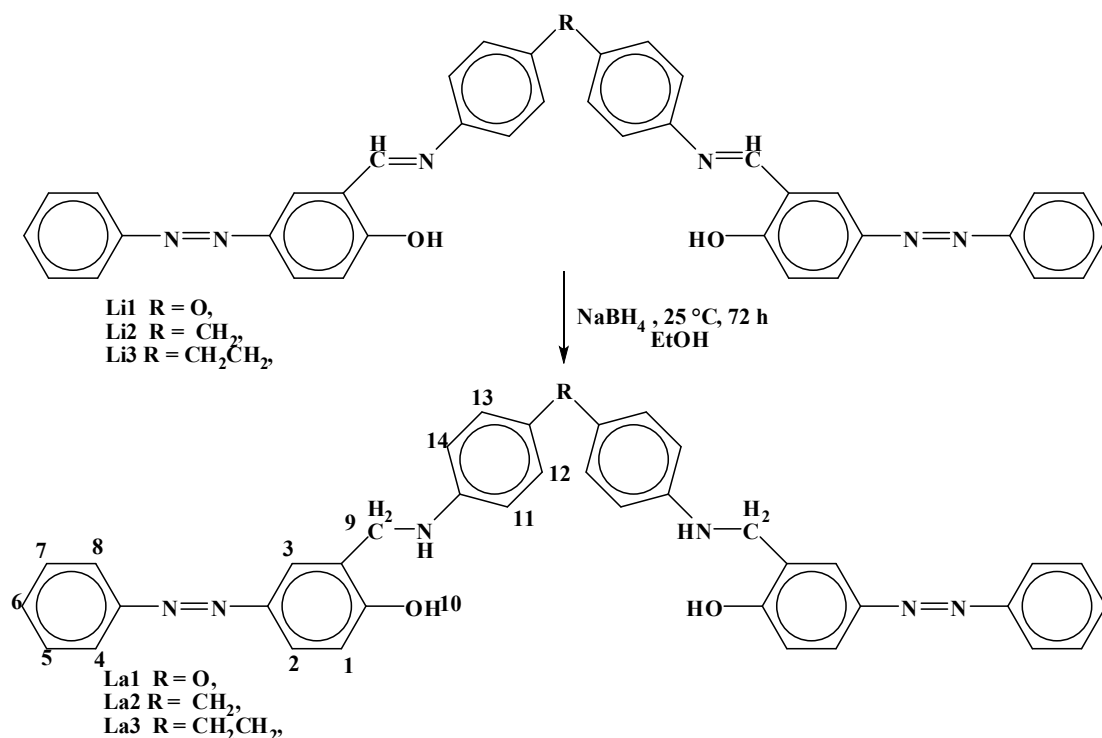
- IR (Cm^{-1}): $\nu = 3418$ (OH), 3022 (C-H, ar), 2919 (C-H, al), 2854, 1618 (C=N), 1572 (C=C, ar), 1490 (N=N), 1351, 1281 (C-O), 1187 (C-N), 830, 680.

III-3- تحضير مشتقات قواعد شيف الأمينية:

قمنا بعملية الهدرجة بإتباع الطرق المعروفة من طرف M. R. A. Pillai ومساعديه، P. Pattanayak ومساعديه.⁵ وذلك باستعمال بوروهيدريد الصوديوم كمادة مرجعة والإيثانول كمذيب في درجة حرارة الغرفة ويمكن توضيحه حسب التفاعل الموضح في الشكل (3-III).

⁵M. R. A. Pillai, C. S. John, J. M. Lo, D. E. Troutner, M. Corlija, W. A. Volkert, and R. A. Holmes, Nucl. Med. Biol, (1993), 20, 211-216.

⁶P. Pattanayak, D. Patra, J. L. Pratihari, A. Burrows, M. F. Mahon and S. Chattopadhyay, Inorganica Chimica Acta (2010), 363, 2865-2873.



الشكل (III-3): مخطط التفاعل العام لهدرجة الوظيفة الإيمينية

III-3-1- طريقة العمل:

في دورق سعته 250ml قمنا بوضع 1mmol من 4، 4'-ثنائي [(4- أزوفنيل سالسيلدين) إمينو] ثنائي فنيل إيثر الذي كتلته 0.616g في 100ml الإيثانول المطلق في درجة حرارة الغرفة ثم أضفنا 2mmol بوروهيدريد الصوديوم (NaBH₄) بالإضافة تكون على دفعات لمدة 30min، المزيج يترك مع الرج المغناطيسي في درجة حرارة الغرفة لمدة قدرها 72h. الجزء العضوي لنتائج التفاعل يستخلص باستعمال ثنائي كلور الميثان ثلاث مرات على التوالي بحجم قدره 30ml في كل مرة، ثم يغسل بالماء لعدة مرات ويجفف باستعمال سيلفات الصوديوم Na₂SO₄ ثم يرشح وفي الأخير نقوم بعملية تبخير المذيب تحت درجة حرارة قدرها 40 °C. باستعمال نفس الكيفية تم التحضير بأخذ المركبين 4، 4'-ثنائي [(4- أزوفنيل سالسيلدين) إمينو] ثنائي فنيل إيثان، 4، 4'-ثنائي [(4- أزوفنيل سالسيلدين) إمينو] ثنائي فنيل إيثان كتلتهما على التوالي 0.614 g و 0.628 g.

المركب 4، 4'-ثنائي [(4- أزوفنيل سالسيلدين) إمينو] ثنائي فنيل إيثر (La1).

- مركب عبارة مادة صلبة ذات لون بني، مردود التفاعل % 83.80، درجة الانصهار 185°C.

- نتائج التحليل العنصري: النظري (N(13.54 %)، H(5.20 %)، C (73.53 %)

التجريبي (N(13.42 %)، H(5.53 %)، C (73.17 %)

- **IR (Cm⁻¹)** : ν =3436 (OH), 3284 (N-H), 3033 (C-H, ar), 2922 (C-H, al), 2857, 1594 (C=C, ar), 1506 (N=N), 1251(C-O), 830, 683.
- **RMN (400 MHz, (CD₃)₂SO) (ppm)**: ¹H: δ = 10.49(s, H-10), 7.84 (br s, H-3), 7.76 (d, J = 7.6 Hz, H-4, H-8), 7.69 (d, J = 8.7 Hz, H-2), 7.51 (m, 3H, H-5, H-6, H-7), 7.00 (d, J = 8.6 Hz, H-1), 6.69 (m, J = 8.7 Hz, H-12, H-13), 6.55 (m, J = 8.8 Hz, H-11, H-14), 5.98 (br s, N-H), 4.22 (br s, 2H, H-9). ¹³C: δ = 158.83, 152.29, 148.43, 145.17, 130.38, 129.29, 127.15, 123.20, 122.93, 122.04, 119.05, 115.35, 113.00.
- **LC-MS**: m/z (MS⁺) = 621.25, 514.22, 411.18, 304.14, m/z (M + nH) = 621.26, 622.26, 623.26.

المركب 4، 4'-ثنائي [4-أزوفنيل سالسيليدين) أمينو] ثنائي فنيل ميثان(La2).

- مركب عبارة مادة صلبة ذات لون اصفر، مردود التفاعل % 88.44، درجة الانصهار 156 °C.

- نتائج التحليل العنصري: النظري (C (75.71 %)، H(5.54 %)، N(13.58 %)

التجريبي (C (75.45 %)، H(5.83 %)، N(13.35 %)

- **IR (Cm⁻¹)** : ν =3420 (OH), 3268 (N-H), 3034 (C-H, ar), 2910 (C-H, al), 2857, 1591 (C=C, ar), 1508 (N=N), 1258(C-O), 769, 691.
- **RMN (400 MHz, (CD₃)₂SO) (ppm)**: ¹H: δ = 10.51 (s, H-10), 7.82 (s, H-3), 7.76 (d, J = 7.2 Hz, H-4, H-8), 7.67 (dd, J = 2, 8.5 Hz, H-2), 7.50 (m, 3H, H-5, H-6, H-7), 6.99 (d, J = 8.6 Hz, H-1), 6.85 (d, J = 8.3 Hz, H-12, H-13), 6.50 (d, J = 8.1 Hz, H-11, H-14), 5.98 (m, N-H), 4.22 (s, 2H, H-9), 3.57 (s, H-R). ¹³C: δ = 158.58, 151.88, 146.48, 144.88, 130.10, 129.20, 129.06, 128.82, 127.04, 123.07, 122.55, 121.81, 115.14, 111.96.
- **LC-MS**: m/z (MS⁺) = 619.28, 409.20, 318.35, 239.16, m/z (M + nH) = 619.28, 620.28, 621.28.

المركب 4، 4'-ثنائي [4-أزوفنيل سالسيليدين) أمينو] ثنائي فنيل إيثان(La3).

- مركب عبارة مادة صلبة ذات لون مصفر، مردود التفاعل % 86.15، درجة الانصهار 199 °C.

- نتائج التحليل العنصري: النظري (C (75.93 %)، H(5.73 %)، N(13.28 %)

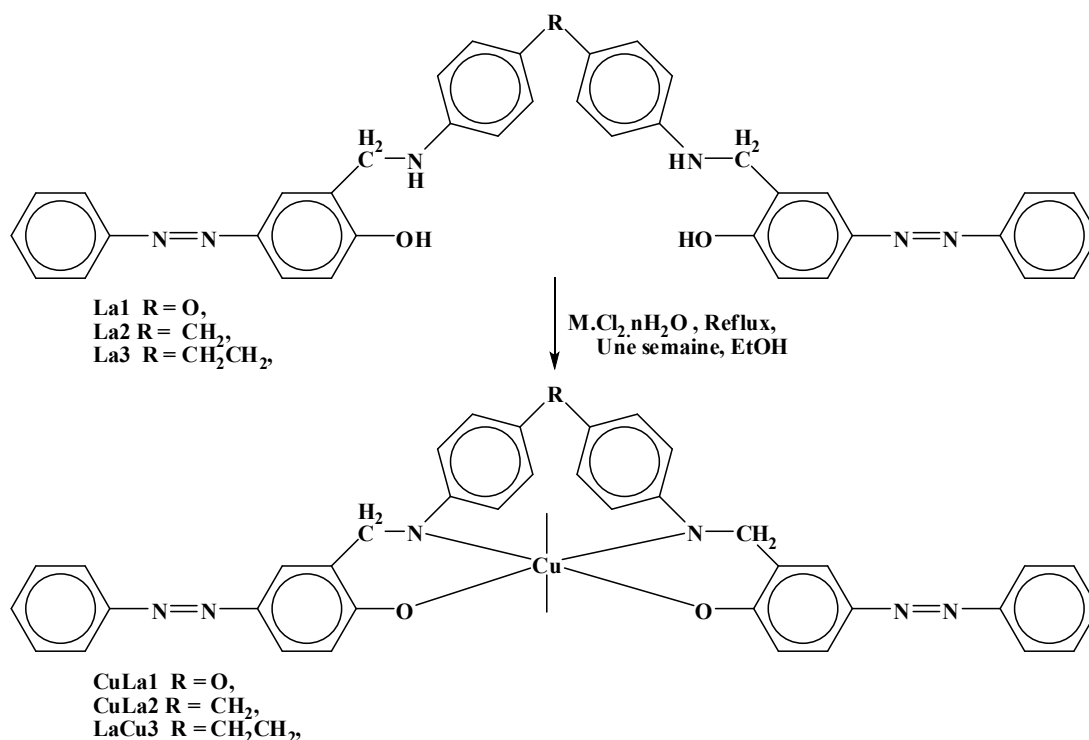
التجريبي (C (75.55 %)، H(6.12 %)، N(13.02 %)

- **IR (Cm⁻¹)** : ν =3432 (OH), 3285 (N-H), 3032 (C-H, ar), 2914 (C-H, al), 1586 (C=C, ar), 1522 (N=N), 1226 (C-O), 832, 684.
- **RMN (400 MHz, (CD₃)₂SO) (ppm)**: ¹H: δ = 10.50 (br s, H-10), 7.82 (s, H-3), 7.76 (d, J = 7.6 Hz, H-4, H-8), 7.68 (d d, J = 2.3, 8.6 Hz, H-2), 7.49 (m, 3H, H-5, H-6, H-7), 7.00 (d, J = 8.6 Hz, H-1), 6.88 (d, J = 8.3 Hz, H-12, H-13), 6.50 (d, J = 8.4 Hz, H-11, H-14), 5.98 (br s, N-H), 4.23 (s, 2H, H-9), 2.58 (s, 2H, H-R). ¹³C: δ = 158.66, 152.09, 146.66, 145.15, 130.35, 129.28, 129.15, 128.73, 127.26, 123.33, 122.69, 122.02, 115.34, 112.14.
- **LC-MS**: m/z (MS⁺) = 633.29, 423.21, 274.27, m/z (M + nH) = 633.29, 634.30, 635.30.

III-4- تحضير المعقدات: لتحضير المعقدات انتهجنا مجموعة من الطرق نذكر منها، الطريقة

المعرفة من طرف S. H. Rahaman ومساعديه.⁷ يمكن توضيح الناتج المقترح في الشكل(III-4).

⁷ S. H. Rahaman, B. K. Ghosh, R. Ghosh and T. H. Lu, Polyhedron, (2005), 24, 1525 - 1532.



الشكل (III-4): مخطط التفاعل العام للتعقيد المقترح

III-4-1- طريقة العمل:

في دورق ثلاثي الأعناق سعة 250ml نذيب 1mmol من المركب 4، 4-ثنائي [(4-أزوفنيل سالسيدين) أمينو] ثنائي فنيل إيثر، الذي كتلته (0.620g) في الإيثانول المطلق حجمه 40ml ونظيف له بعد الذوبان الكلي 1mmol من كلوريد النحاس هيدرتي المذاب في 10ml من الإيثانول المطلق المزيج يترك مع الرج المغناطيسي ودرجة حرارة تسمح بظاهرة التكاثر لمدة أسبوع. الناتج المتحصل عليه على شكل راسب صلب ذو لون بني، حيث يسترجع هذا الأخير بواسطة الترشيح تحت الفراغ ثم يغسل بالإيثانول المطلق مرتين أو ثلاث وفي الأخير يحفظ في مجفف لمدة 3 أيام. تم التحضير بأخذ المركبات التالية 4، 4-ثنائي [(4-أزوفنيل سالسيدين) أمينو] ثنائي فنيل إيثر و 4، 4-ثنائي [(4-أزوفنيل سالسيدين) أمينو] ثنائي فنيل إيثر التي كتلهما على الترتيب (0.632g، 0.618g) بنفس الطريقة الناتج المتحصل عليه على شكل راسب صلب ذو لون بني.

معقد المركب 4، 4-ثنائي [(4-أزوفنيل سالسيدين) أمينو] ثنائي فنيل إيثر (CuLa1).

- مركب عبارة مادة صلبة ذات لون بني، مردود التفاعل % 58.10، درجة الانصهار 230 °C.

- IR (Cm^{-1}): $\nu = 3436$ (OH), 3046 (C-H, ar), 2915 (C-H, al), 2357, 1620 (C=C, ar), 1508 (N=N), 1278 (C-O), 1110, 830, 682, 527 (Cu-N), 416 (Cu-O).

معقد المركب 4، '4- ثنائي [4- أزوفنيل سالسيليدين) أمينو] ثنائي فنيل ميثان (CuLa2).

- مركب عبارة مادة صلبة ذات لون بني، مردود التفاعل % 70.00، درجة الانصهار 240°C .

- IR (Cm^{-1}): $\nu = 3430$ (OH), 3257, 3027 (C-H, ar), 2920 (C-H, al), 2363, 1613 (C=C, ar), 1520 (N=N), 1247 (C-O), 820, 688, 533 (Cu-N), 417 (Cu-O).

معقد المركب 4، '4- ثنائي [4- أزوفنيل سالسيليدين) أمينو] ثنائي فنيل إيثان (CuLa3).

- مركب عبارة مادة صلبة ذات لون بني، مردود التفاعل % 63.00، درجة الانصهار 222°C .

- IR (Cm^{-1}): $\nu = 3437$ (OH), 3064 (C-H, ar), 2921 (C-H, al), 2363, 1619 (C=C, ar), 1508 (N=N), 1241 (C-O), 831, 688, 527 (Cu-N), 418 (Cu-O).

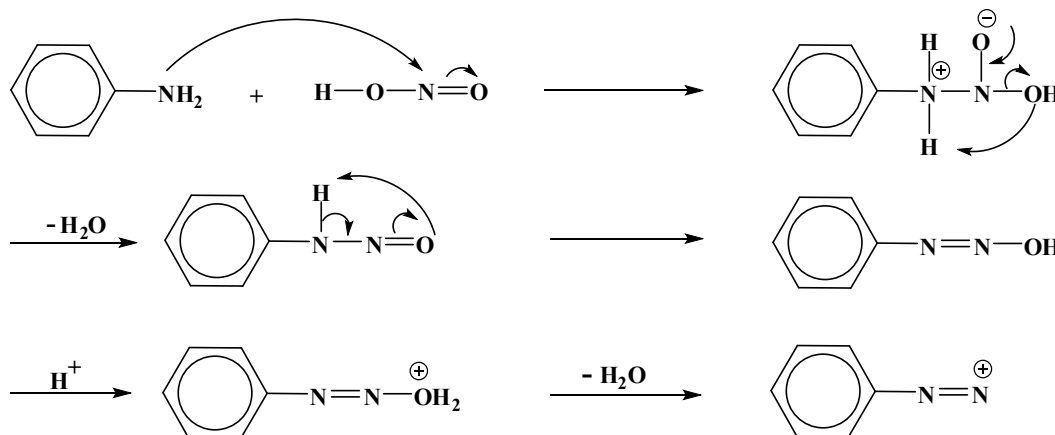
III-5- تحليل النتائج:

III-5-1- آلية التفاعل لتشكيل المركب 4- أزوفنيل سالسيل الألدريد. (ALD):

يمكن توضيح آلية التفاعل التي تحتوي على مرحلتين كما يلي:

- مرحلة تكوين ملح الديازونيوم:

يمكن توضيح الآلية كما في الشكل (5-III):



شكل (5-III): آلية تكوين ملح الديازونيوم

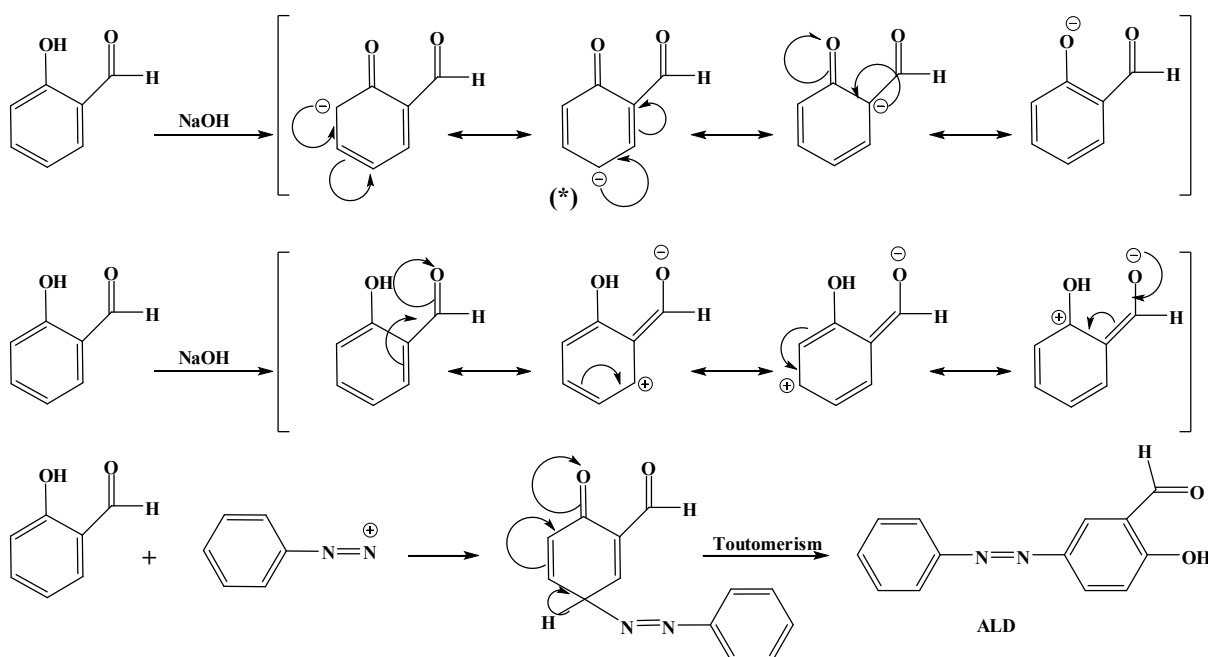
- مرحلة الازدواج:

مجموعة الهيدروكسيل مجموعة دافعة توجه نحو الموقع أورثو (-O) وبارا (-p) أما بالنسبة لمجموعة

الكربونيل هي مجموعة ساحبة توجه نحو الموقع ميتا (-m).

يرتبط المركب الوسيط (*) مع ملح الديازونيوم كونه أكثر قدرة على التفاعل في الموقع بارا (-p) بسبب

عدم وجود الإعاقة الفراغية كما في الموقع ميتا (-m) كما هو موضح في الشكل (6-III):



شكل (III-6): آلية مرحلة الازدواج

III-5-2- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR):

التحليل الطيفي باستعمال الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة بوحدة cm^{-1} موضح في الأشكال III-1 إلى III-10 (الملحق) من خلالها يمكن ملاحظة طيف الامتصاص الخاص بالمجموعة الفينولية (OH) في المجال [3462 - 3400].⁸ أما طيف الامتصاص الخاص بمجموعة الازو (N=N) في المجال [1522 - 1478].⁹ الطيف الخاص بالرابطه (C-O) ظهر في المجال [1284 - 1226]. كما يمكن ملاحظة طيف الامتصاص الخاص بالرابطه هيدروجين كاربون الارماتية (C-H_{ar}) في المجال [3064 - 3022]. أما طيف الامتصاص الخاص بالرابطه الثنائية كاربون كاربون الارماتية (C=C_{ar}) ظهر في المجال [1620 - 1569].¹⁰ أما بالنسبة لمجموعة الكاربونيل (C=O) والتي ينفرد بها المركب ALD ظهرت عند القيمة 1664، كذلك مجموعة الإيمين (C=N) التي تميز قواعد شيف (Li1, Li2, Li3) فقد ظهرت عند القيمتين [1618, 1617]، أما طيف الامتصاص المعبر عن الوظيفة الأمينية (NH) والتي تميز مشتقات قواعد شيف (La1, La2, La3) فقد ظهرت في حدود [3285 - 3268].¹¹ طيف الامتصاص الخاص بالرابطه (Cu-O) ظهر في المجال [418 - 416]، أما طيف الامتصاص الخاص بالرابطه (Cu-N) ظهر في المجال [533 - 527].¹² كما يمكن تلخيص أهم النتائج في الجدول (III-1).

⁸A. Sharma and M. K. Shah, Chem Sci Trans, (2013), 2(3), 871- 876.

⁹I. Sener, N. Sener and S. Eriskin, Dyes and Pigments, (2013), 96, 256 - 263.

¹⁰S. A. Khan, A. Y. Obiad, L. M. Al-harb, M. N. Arshad, A. M. Asiri and M. B. Hursthouse, Int. J. Electrochem. Sci, (2015), 10, 2306 - 2323.

¹¹K. Nejati, Z. Rezvani and M. Seyedahmadian, Dyes and Pigments, (2009), 83, 304 – 311.

¹²R. A. Ahmadi and S. Amani, Molecules, (2012), 17, 6434 - 6448.

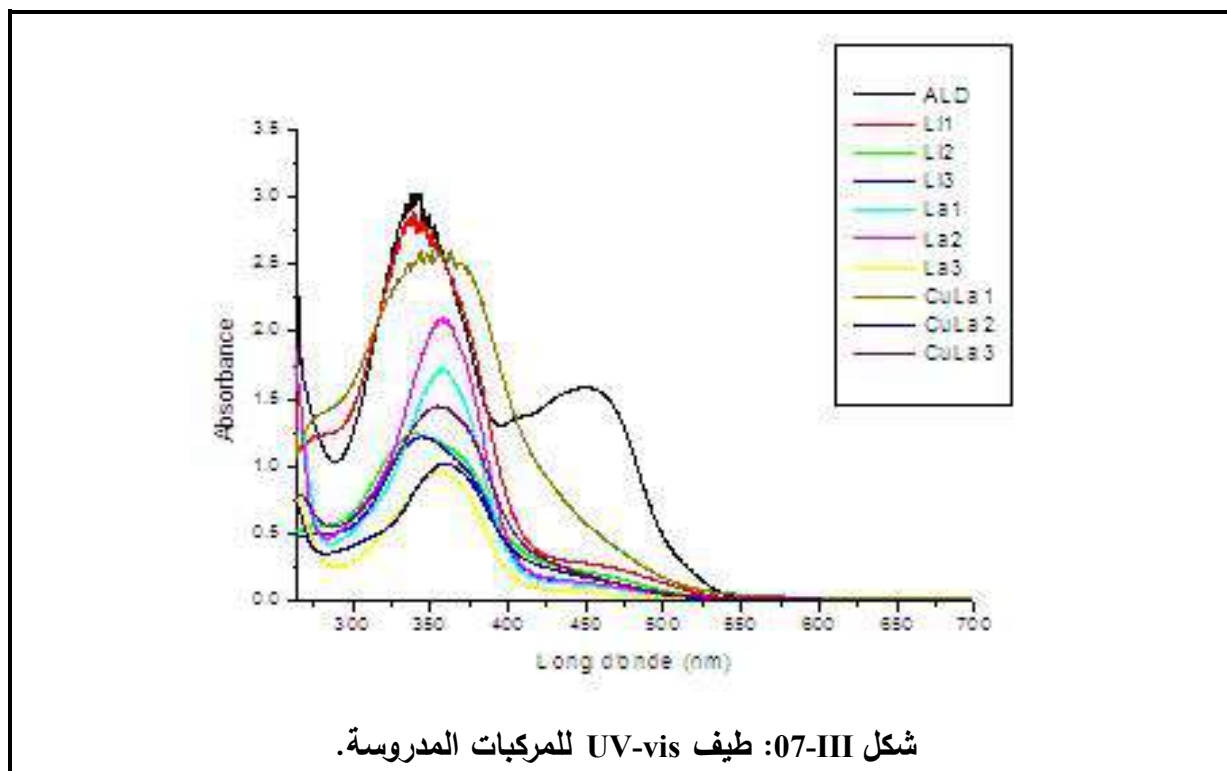
الجدول (1-III): أهم قيم أطياف الامتصاص بوحدة (cm^{-1}) .

الرقم	المركب	ν (OH)	ν (N=N)	ν (C=O)	ν (C-H _{ar})	ν (C=C _{ar})	ν (C=O)	ν (N=C)	ν (N-H)	ν (Cu-O)	ν (Cu-N)
01	ALD	3462	1478	1284	3040	1570	1664	-	-	-	-
02	Li1	3415	1500	1272	3055	1573	1618	-	-	-	-
03	Li2	3424	1495	1280	3034	1569	1617	-	-	-	-
04	Li3	3418	1490	1281	3022	1572	1618	-	-	-	-
05	La1	3436	1506	1230	3033	1594	-	3284	-	-	-
06	La2	3400	1508	1226	3034	1591	-	3268	-	-	-
07	La3	3432	1522	1226	3032	1586	-	3285	-	-	-
08	CuLa1	3436	1508	1278	3046	1620	-	-	-	416	527
09	CuLa2	3430	1520	1247	3027	1613	-	-	-	417	533
10	CuLa3	3437	1508	1241	3064	1619	-	-	-	418	527

III-5-3- التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis):

التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمركبات المحضرة موضحة في الشكل III-07 وفي

الشكل III-11 (الملحق)



شكل III-07: طيف UV-vis للمركبات المدروسة.

حيث تم التسجيل في المجال (200 - 900 nm) وباستعمال ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) كمذيب، فتحصلنا على قيم λ_{max} التالية: 338, 342, 343, 344, 353, 355, 356, 357, 358, 359, 453 nm

الإمتصاصات نتيجة للإنتقال الإلكتروني $\pi^* \rightarrow n$ والإنتقال الإلكتروني $\pi^* \rightarrow \pi$ لمجموعة الأزو الاروماتية (N=N)¹³. كما سجلنا شبه استقرار في شكل الإمتصاصات مع الاختلاف في الشدة فقط.

III-5-4 التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي (RMN ¹H, RMN ¹³C):

التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي (RMN ¹H, RMN ¹³C) للمركب ALD والمركبات الامينية الثلاثة La1, La2, La3 باستعمال ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) كمذيب، موضحة في الأشكال III-12 إلى III-19 (الملحق).

أولا RMN¹H من خلال نتائج التحاليل نلاحظ انزياح الوظيفة (OH) الظاهرة عند القيمة 11.51ppm حالة المركب ALD إلى القيم 10.49, 10.50, 10.51 ppm بالنسبة للمركبات La1, La2, La3 على الترتيب. كذلك انزياح (H ar) الظاهرة في المجال 8.19 - 7.19 ppm حالة المركب ALD إلى المجال 6.48 - 7.84ppm حالة المركبات الثلاثة La1, La2, La3. كذلك نلاحظ تميز المركب ALD بالمجموعة الوظيفية (COH) التي ظهرت عند القيمة 10.37 ppm أما المركبات La1, La2, La3 بالمجموعة الوظيفية (NH) التي ظهرت في حدود 6.00 ppm، المركب La1 يحتوي على (CH al) واحدة مقارنة بالمركبين La2, La3 اللذان يحتويان على مجموعتين. كل المعطيات السالفة الذكر تؤكد البنية الكيميائية للمركبات المشار إليها، كما يمكن تسجيل أهم الانزياحات الكيميائية في الجدول (III-2).

الجدول (III-2): أهم الانزياحات الكيميائية بوحدة (ppm).

الرقم	المركب	δ (OH)	δ (COH)	δ (H ar)	δ (NH)	δ (CH al)
01	ALD	11.51	10.37	7.19 - 8.19	-	-
02	La1	10.49	-	6.54 - 7.84	5.98	4.22
03	La2	10.50	-	6.48 - 7.81	6.01	4.22, 3.56
04	La3	10.51	-	6.49 - 7.82	5.98	4.23, 2.58

ثانيا RMN ¹³C أهم ما يمكن تسجيله ظهور الكربون الخاص بالمجموعة الألدهيدية للمركب ALD عند القيمة 190.77ppm واختفائها في باقي المركبات. ظهور الكربون الخاص بالمجموعة الأليفاتية الناتج عن إرجاع مجموعة الإيمين (C=N) عند القيم 41.88, 41.37, 41.36 ppm للمركبات الأمينية الثلاثة La1, La2, La3 على الترتيب. وفي مايلي القيم الخاصة بكل مركب:

ALD: 118.60, 122.56, 123.92, 129.63, 129.92, 131.33, 144.99, 152.06, 163.05, 190.77

La1: 41.88, 113.00, 115.36, 119.09, 122.04, 122.90, 123.20, 129.29, 130.38, 144.48, 145.17, 148.43, 152.09, 158.63.

¹³ G. Motaleb, K. Ali, A. Farideh, Z. Abedin and K. Sahar, J. of Molecular Liquids, (2014), 195, 35 -39.

La2: 41.37, 112.17, 115.36, 122.02, 123.28, 127.26, 129.03, 129.27, 129.41, 130.31, 145.09, 146.59, 152.10, 158.79.

La3: 38.97, 41.36, 112.14, 115.34, 122.02, 123.28, 123.28, 127.26, 128.73, 129.26, 130.36, 145.15, 148.88, 152.09, 158.88.

III-5-5- الكروماتوغرافيا السائلة المرفقة بمطيافية الكتلة (LC-MS):

التحليل الطيفي الكتلي (LC-MS) للمركبات الأمينية الثلاثة La1, La2, La3 باستعمال الميثانول (CH₃OH) كمذيب، موضحة في الأشكال III-20 إلى III-22 (الملحق). المركبات ذات الكتل المولية 621, 619, 633 g/mol تعطي إشارات ونوات التي تمثل الايون [M]⁺ عند القيم 621, 619, 632 g/mol. ¹⁴ فيما يلي أهم الشظايا الخاصة بكل مركب:

La1:

m/z = 304.14, 411.18, 514.22, 621.25

304 : [C₆H₅-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₅]⁺

411 : [C₆H₅-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-O- C₆H₄- NH₂]

621: [C₆H₅-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-O- C₆H₄- NH-CH₂-C₆H₃OH-N=N-C₆H₅]⁺

M + nH = 619.28, 620.28, 621.28

621: [C₆H₅-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-CH₂- C₆H₄- NH-CH₂-C₆H₃OH-N=N-C₆H₅]⁺

622: [C₆H₅-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-CH₂- C₆H₄- NH₂-CH₂-C₆H₃OH-N=N-C₆H₅]⁺

623: [C₆H₅-N=NH-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-CH₂- C₆H₄- NH₂-CH₂-C₆H₃OH-N=N-C₆H₅]⁺.

La2:

m/z = 239.16, 318.35, 409.20, 619.28

318 : [C₆H₅-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄CH₃]⁺

409 : [C₆H₅-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄CH₂ C₆H₄- NH₂]

619: [C₆H₅-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-CH₂- C₆H₄- NH-CH₂-C₆H₃OH-N=N-C₆H₅]⁺

M + nH = 619.28, 620.28, 621.28

619: [C₆H₅-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-CH₂- C₆H₄- NH-CH₂-C₆H₃OH-N=N-C₆H₅]⁺

620: [C₆H₅-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-CH₂- C₆H₄- NH₂-CH₂-C₆H₃OH-N=N-C₆H₅]⁺

621: [C₆H₅-N=NH-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-CH₂- C₆H₄- NH₂-CH₂-C₆H₃OH-N=N-C₆H₅]⁺.

La3:

m/z = 274.27, 423.21, 633.29

274 : [H-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-CH₂-CH₃.H₂O]⁺

423 : [C₆H₅-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-C₆H₄-NH₂]⁺

633: [C₆H₅-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂- C₆H₄- NH-CH₂-C₆H₃OH-N=N- C₆H₅]⁺

M + nH = 633.29, 634.30, 635.30

633: [C₆H₅-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂- C₆H₄- NH-CH₂-C₆H₃OH-N=N- C₆H₅]⁺

634: [C₆H₅-N=N-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂- C₆H₄- NH₂-CH₂-C₆H₃OH-N=N- C₆H₅]⁺

635: [C₆H₅-N=NH-C₆H₃OH-CH₂-NH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂- C₆H₄- NH₂-CH₂-C₆H₃OH-N=N-C₆H₅]⁺.

¹⁴ I. Esin, Dyes and Pigments (2009), 82, 13 - 19.

الفصل الرابع الدراسة الكهروكيميائية

IV-دراسة السلوك الكهروكيميائي في وسط عضوي:

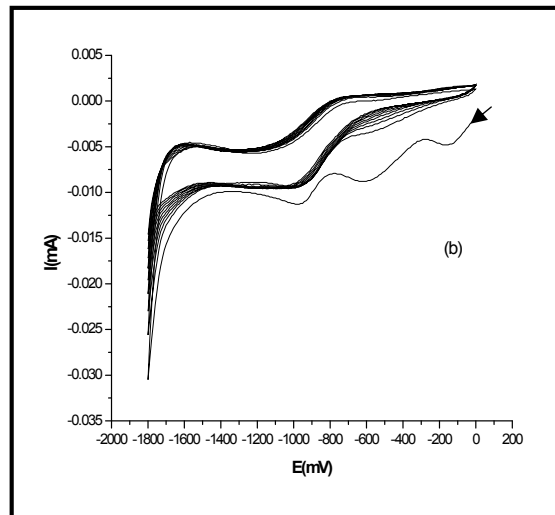
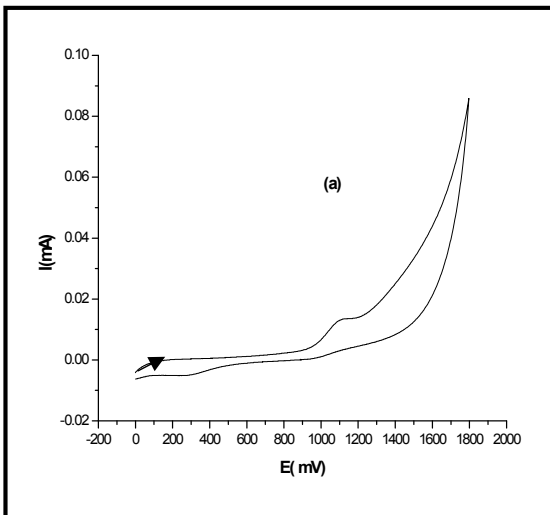
تمت الدراسة في مخبر الكهروكيمياء بقسم الكيمياء جامعة قاصدي مرباح ورقلة حيث استخدم جهاز (PGZ301) لدراسة السلوك الكهروكيميائي للمركبات المحضرة وتمت معالجة المعطيات واستخراج النتائج بواسطة برنامج VoltaMaster 4 باعتماد طريقة الفولطأمبيرومتر الحلقي حيث أنجزت الدراسة داخل خلية زجاجية مزدوجة الجدار يحتوي غطاؤها على خمس مداخل، ثلاثة تسمح بدخول المساري (العمل، المرجعي والمساعد) والرابع لتزويد الوسط بالآزوت الذي يعمل على نزع الأكسجين النشط كهربائياً والخامس خاص بإضافة المواد.

حيث تطرقنا إلى دراسة السلوك الكهروكيميائي للمركبات المدروسة بتركيز $10^{-3} M$ في وسط عضوي والمتمثل في ثنائي ميثيل فورماميد (DMF)، في وجود رباعي بيوتيل أمينيوم هيكسافلوروفوسفات بتركيز $10^{-1} M$ (Bu_4NPF_6) وذلك فوق مسرى من البلاتين ذا قطر 2mm، المسرى المساعد من البلاتين، أما المسرى المرجعي فهو عبارة عن مسرى الكالوميل المشبع (ECS).

الوحدة المستعملة في جميع الدراسة هي mV/ECS.

IV-1- السلوك الكهروكيميائي للمركب ALD:

درس المنحنى الفولطأمبيرومتر الحلقي المميز لهذا المركب في مجال فرق الكمون المحصور بين (0 إلى 1800 mV) وبسرعة مسح مساوية إلى 100 mV/s، كما هو موضح في الشكل (a-1-IV) حيث نلاحظ ظهور نتؤ مصعدي عند القيمة 1100 mV/ECS الذي ينسب إلى أكسدة المجموعة الفينولية.¹



الشكل: (1-IV) منحنى الفولطأمبيرومتر الحلقي للمركب ALD $10^{-3} M$ المسجل فوق مسرى

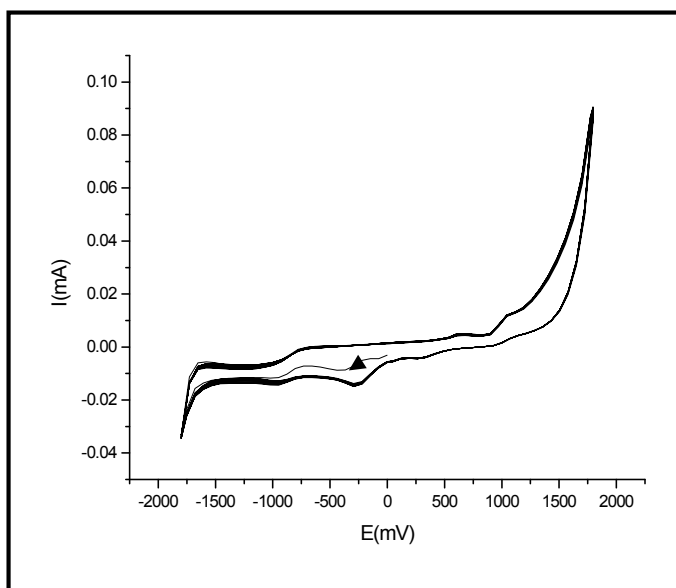
من البلاتين و في Bu_4NPF_6 DMF. بسرعة $v = 100 mV/s$

¹P. Gili, M. G. M. Reyes, P. M. Zarza, I. L. F. Machado, M. F. C. G. Silvam, A. N. D. A. Lemos and A. J. L. Pombeio, Inorganique Chimica Acta, (1996), 244, 25 - 36.

أما بالنسبة للدراسة في المجال (0 إلى -1800 mV) تحصلنا على المنحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي الموضح في الشكل (b-1-IV).

نلاحظ ظهور ثلاثة نتوءات مهبطية عند القيم -150، -590 و -950 mV/ECS، بعد عملية المسح الثانية تم اختفاء هذه النتوءات و لم يبقى سوى النتؤ المهبطي عند القيمة (-950 mV/ECS).

أما الدراسة في المجال (-1800 إلى 1800 mV) وبإجراء مسح متتابع كما هو موضح في الشكل (2-IV). يمكن ملاحظة نتوين مهبطيين عند القيمتين -250 و -950 mV/ECS واللذان ينسبان إلى عملية إرجاع مجموعتي الازو والألدهيد على التوالي.²



الشكل (2-IV): منحنى المركب $10^{-3} M$ ALD المسجل فوق مسرى من البلاتين

وفي $DMF. Bu_4NPF_6$ بسرعة $v = 100 mV/s$ (متعدد الحلقات)

تحديد الآلية الإجمالية للتفاعل على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار وكمون قمم النتوءات بدلالة سرعة المسح كما هو موضح في الشكل (3-IV).

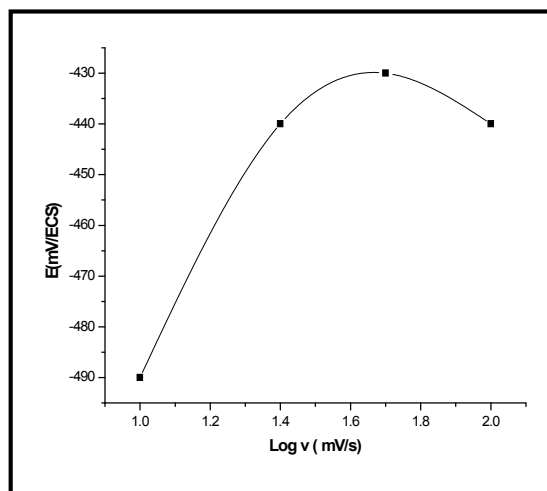
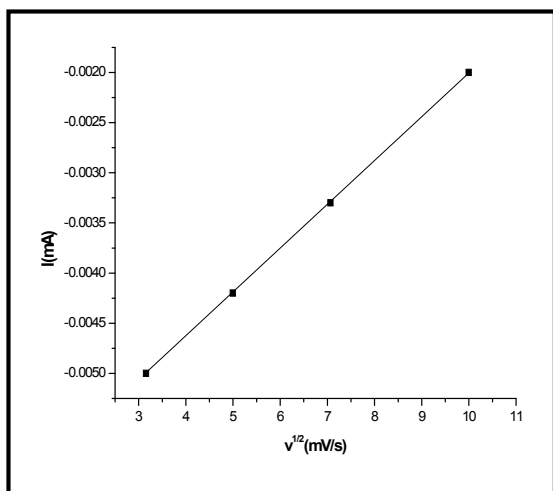
فنلاحظ من خلال الشكل:

$$- E_p = f(\log v), \text{ خط منحنى،}$$

$$- I_p = f(v^{1/2}) \text{ عبارة عن خط مستقيم.}$$

نستنتج حدوث انتقال للشحنة نصف سريع والظاهرة المسؤولة عن نقل الشحنة هي ظاهرة الانتشار.

²A. Tallec, Electrochimie Organique, Syntheses et Mecanismes, Masson, Paris, (1985).



الشكل (3-IV): الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\text{Log } v)$ للمركب 10^{-3} M ALD المسجل

فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$

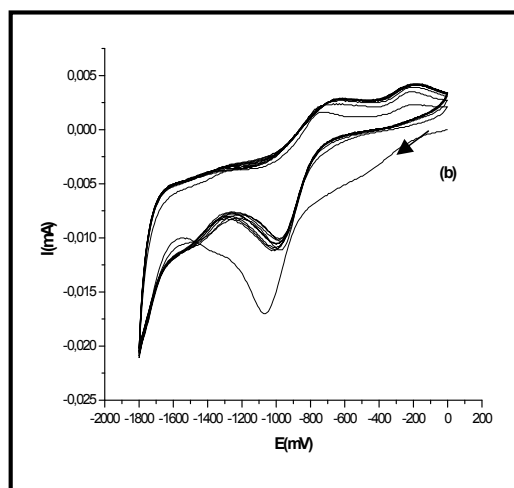
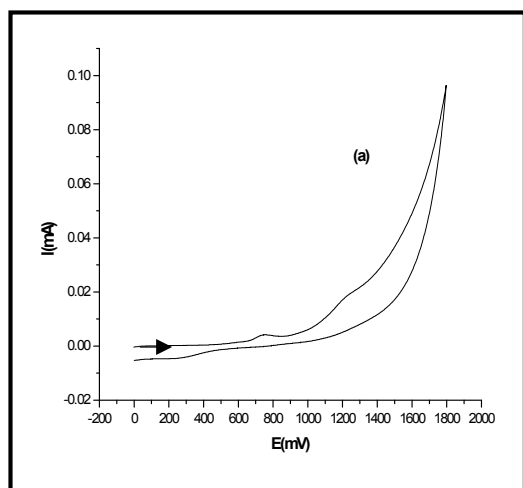
IV-2- السلوك الكهروكيميائي لقواعد شيف:

IV-2-1- حالة المركب Li1:

درس المنحنى الفولطا أمبيرومتر الحلقي لهذا المركب في المجال (0 إلى 1800 mV) بسرعة مسح مساوية إلى 100 mV/s كما هو موضح في الشكل (a-4-IV). نلاحظ ظهور نتوئين مصعدين عند القيمتين 760، 1250 mV/ECS، هذا الأخير ينسب لأكسدة المجموعة الفينولية.

أما بالنسبة للدراسة في المجال (0 إلى -1800 mV) كما هو موضح في الشكل (b-4-IV).

يمكن ملاحظة أهم شيء ظهور النتو المهبطي عند القيمة -1010 mV/ECS الذي ينسب إلى إرجاع المجموعة الإيمينية (C=N) وفق الآلية المقترحة من طرف Gilli ومساعديه.³

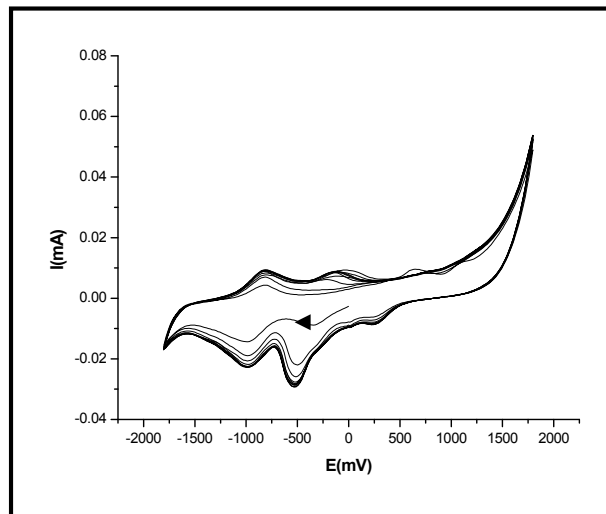


الشكل (4-IV): منحنى الفولطا أمبيرومتر الحلقي للمركب 10^{-3} M Li1 المسجل فوق مسرى

من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$

³P. Gili, M. G. M. Reyes, P. M. Zarza, I. L. F. Machado, M. F. C. G. Silvam. A. N. D. A. Lemos and A. J. L. Pombeio Inorganique Chimica Acta, (1996), 244, 25 - 36.

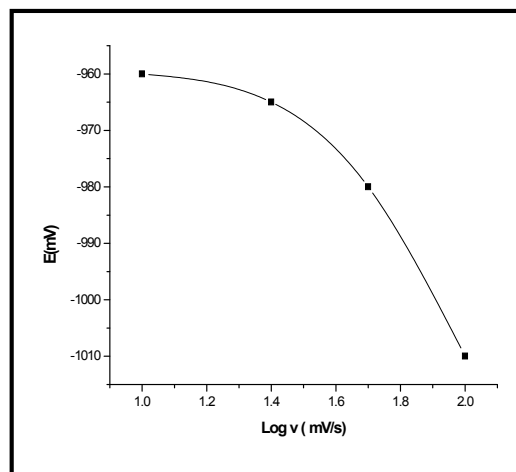
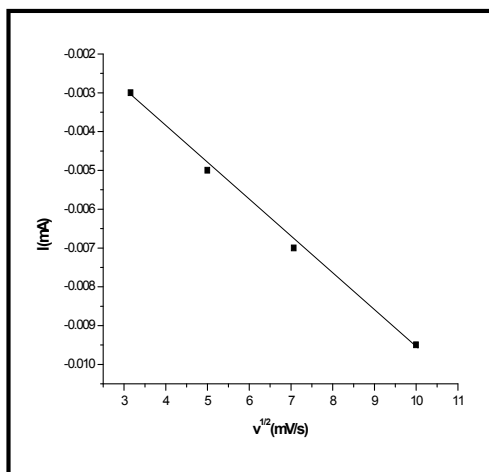
وبإجراء عملية مسح متتابع على المجال (-1800 إلى 1800 mV) كما هو موضح في الشكل (5-IV)



الشكل (5-IV): منحني المركب Li1 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين

وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$ (متعدد الحلقات)

يمكن ملاحظة ظهور نتؤ مصعدي عند القيمة 110 mV/ECS ابتداء من عملية المسح الثالثة، ظهور نتؤ مصعدي عند القيمة 800 mV/ECS الذي ينسب لعملية أكسدة ناتج الإرجاع المعبر عنه بالنتؤ المهبطي عند القيمة 1010 mV/ECS . انزياح النتؤ المهبطي المنسوب لعملية إرجاع مجموعة الأزواج ($N=N$) بمقدار 250 mV/ECS في الاتجاه الذي يجعل عملية الإرجاع صعبة مما يدل على تشكل قاعدة شيف. زيادة شدة التيار لقمم النتؤات بزيادة عدد عمليات المسح وهذا ما يفسر بحدوث ظاهرة البلورة الكهروكيميائية على سطح المسرى.⁴ ثم درسنا تغيرات شدة التيار والكمون كما في الشكل (6-IV).



الشكل (6-IV): الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\text{Log } v)$ للمركب Li1

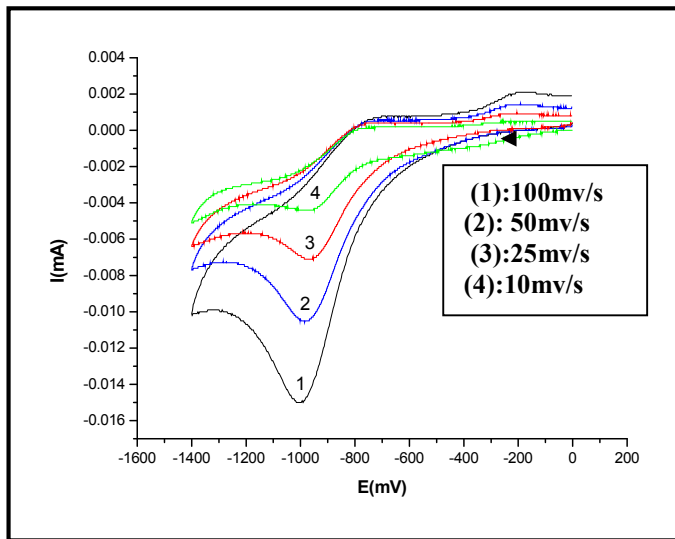
10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$

⁴ R. Nicholson and I. Schain, Anal. Chem, (1964), 36, 706.

فلاحظ $I_p = f(v^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم، $E_p = f(\text{Log } v)$ عبارة عن خط منحنى.

بالتالي نستنتج حدوث انتقال للشحنة نصف سريع والظاهرة المسؤولة عن نقل الشحنة هي ظاهرة الانتشار.

ثم تبعت الدراسة برسم منحنيات الفولطا أمبيرومتر الحلقية عند السرعات 10، 25، 50، 100 mV/s في مجال فرق الكمون المحصور بين (0 إلى -1400 mV) كما هو موضح في الشكل (7-IV).



الشكل (7-IV): تطورات منحنى المركب Li1 م 10^{-3} كدالة للسرعة

المسجل فوق مسرى من البلاطين و في DMF . Bu_4NPF_6

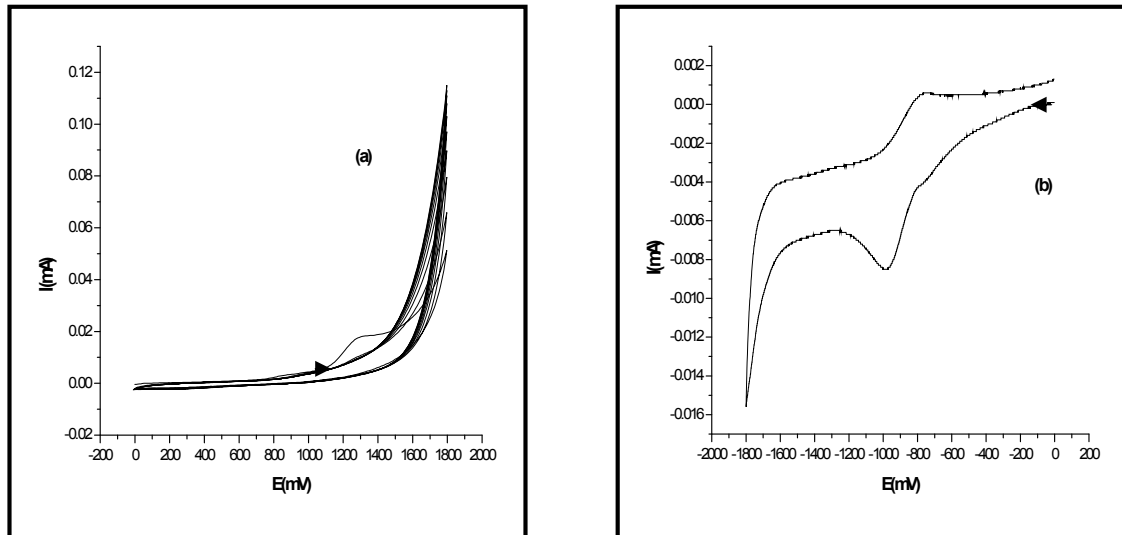
يلاحظ من الشكل العام للمنحنيات الفولطا أمبيرومتر الحلقية أنها حافظت على شكلها الهندسي وشدة التيار للنتؤ تتناقص بتناقص سرعة المسح، كما تتزاح كمونات النتؤ المهبطي في الاتجاه الذي يجعل عملية الإرجاع أكثر صعوبة.

IV-2-2- حالة المركب Li2:

درس منحنى الفولطا أمبيرومتر الحلقية لهذا المركب في المجال (0 إلى 1800mV) وبإجراء مسح متتابع، سرعة المسح 100 mV/s وبتركيز 10^{-3} M كما هو موضح في الشكل (8-IV-a).

نلاحظ ظهور النتؤ المصعدي عند القيمة 1330 mV/ECS المنسوبة لعملية أكسدة المجموعة الفينولية في عملية المسح الأولى واختفائه ابتداء من عملية المسح الثانية و ذلك يمكن إرجاعه إلى تشكل طبقة عازلة على مستوى سطح المسرى.

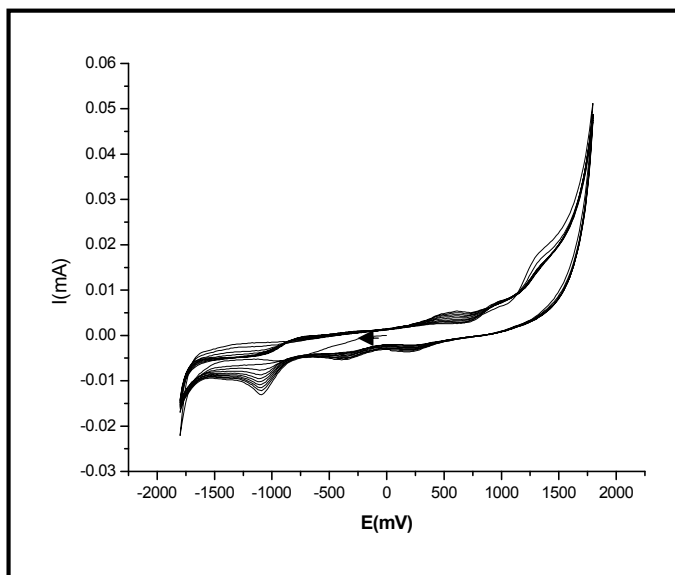
أما بالنسبة للدراسة في المجال (0 إلى -1800 mV) تحصلنا على المنحنى الموضح في الشكل (b-8-IV). نلاحظ ظهور نتؤ مصعدي عند القيمة -690 mV/ECS و نتؤ مهبطي عند القيمة -1020 mV/ECS. أما النتؤ المصعدي عند القيمة -690 mV/ECS ينسب لعملية أكسدة ناتج إرجاع مجموعة الإيمين (C=N) الظاهر عند القيمة -1020 mV/ECS.



الشكل (8-IV): منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب 10^{-3} M Li_2 المسجل فوق مسرى

من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$

تابعنا الدراسة على المجال (- 1800 إلى 1800 mV) بمسح متتابع كما هو موضح في الشكل (9-IV)

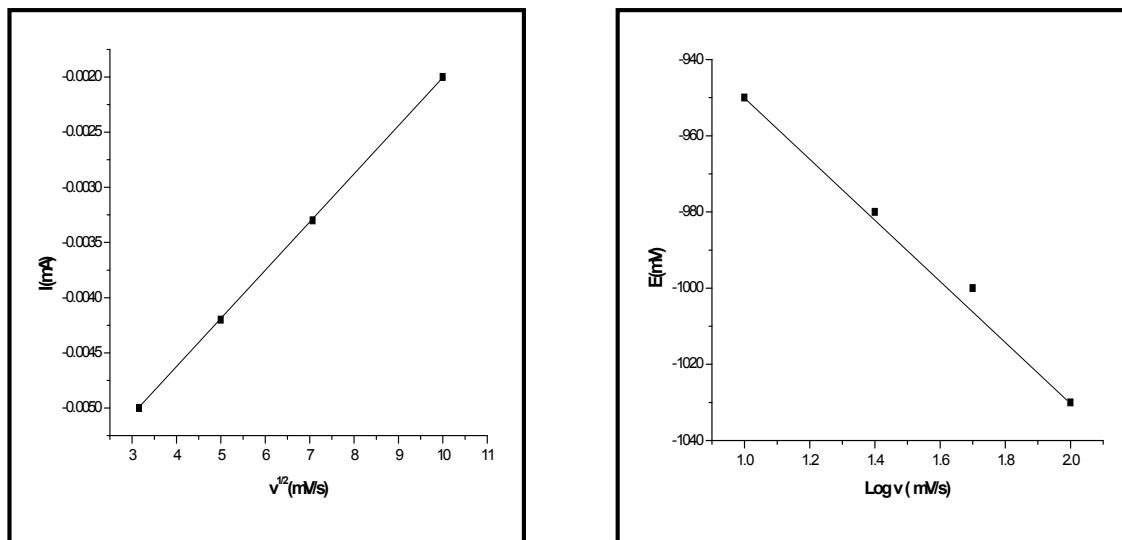


الشكل (9-IV) منحنى المركب 10^{-3} M Li_2 المسجل فوق مسرى من البلاتين

وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$ (متعدد الحلقات)

و أهم ما يمكن ملاحظته:

ظهور نتؤ مصعدي جديد عند القيمة 630mV/ECS بعد عملية المسح الثانية. ظهور نتؤ مهبطي المنسوب لعملية إرجاع مجموعة الازو (N=N) عند القيمة 370 mV/ECS. نقصان شدة التيار الخاصة بالنتوءات بزيادة عدد عمليات المسح وهذا ما يفسر تشكل طبقة على سطح المسرى.⁵
من أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار وكمون النتوءات بدلالة سرعة المسح كما هو موضح في الشكل(10-IV).



الشكل(10-IV): الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\text{Log } v)$ للمركب Li_2

10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في DMF , Bu_4NPF_6

فلاحظ $I_p = f(v^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم، $E_p = f(\text{Log } v)$ كذلك خط مستقيم.

إذن نستنتج حدوث انتقال بطيء للشحنة و أن الظاهرة المسؤولة عن نقلها هي ظاهرة الانتشار.

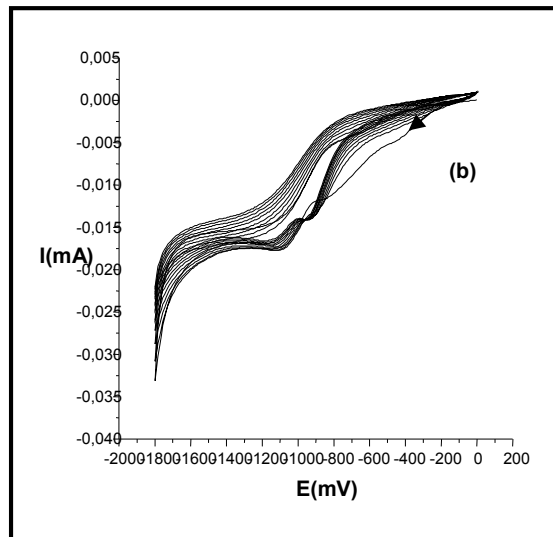
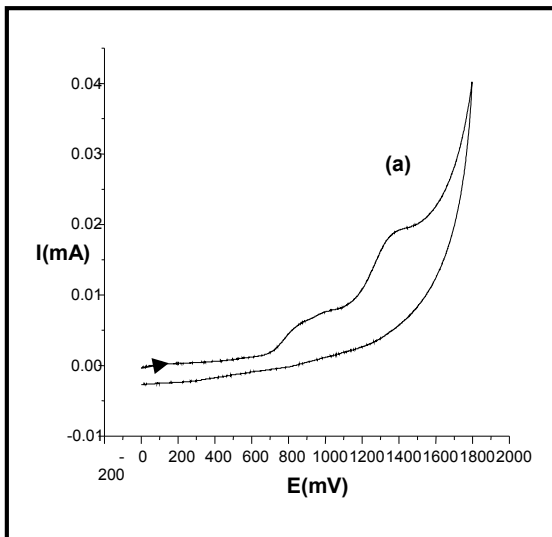
IV-2-3- حالة المركب Li_3 :

درس منحنى الفولطا أمبيرومتر الحلقي لهذا المركب دائما في نفس الشروط و كانت الدراسة في البداية في المجال (0 إلى 1800mV) سرعة المسح 100 mV/s و بتركيز 10^{-3} M كما هو موضح في الشكل (a-11-IV). نلاحظ ظهور نتئين مصعديين الأول عند القيمة 950 mV/ECS والثاني عند القيمة 1420

mV/ECS، حيث أن هذا الأخير ينسب إلى أكسدة المجموعة الفينولية.

أما بالنسبة للدراسة في المجال (0 إلى -1800mV) وبإجراء مسح متتابع مع الاحتفاظ بنفس الشروط السالفة الذكر فنحصل على المنحنى الموضح في الشكل (b-11-IV).

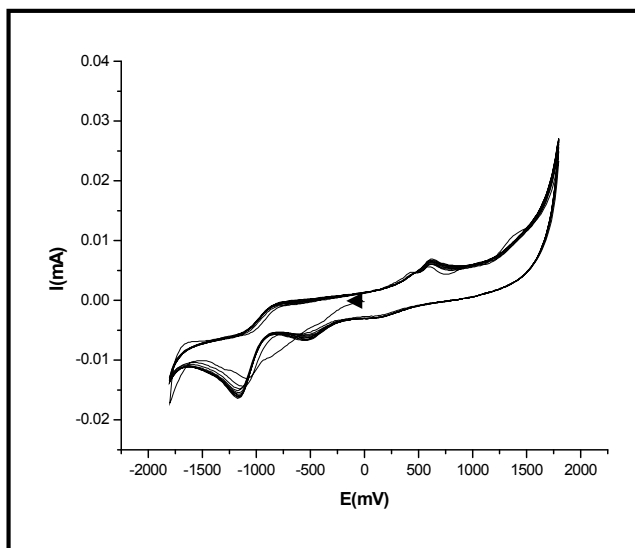
⁵ R. Nicholson and I. Schain, Anal. Chem, (1964), 36, 706.



الشكل (11- IV) منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب Li_3 $10^{-3} M$ المسجل فوق مسرى

من البلاتين و في Bu_4NPF_6 DMF. بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$

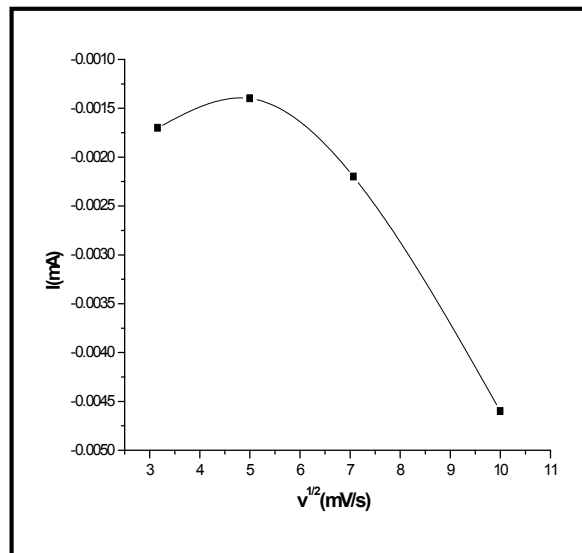
فلاحظ ظهور النتوء المهبطي المنسوب لعملية إرجاع المجموعة الإيمينية $C=N$ وانزياحه في الاتجاه الذي يجعل عملية الإرجاع أكثر صعوبة و ذلك بظهوره عند القيمة 1070 mV/ECS .
وبإجراء عملية المسح المتتابع نحصل على المنحنى الموضح في الشكل (12-IV).



الشكل (12- IV): منحني المركب Li_3 $10^{-3} M$ المسجل فوق مسرى من البلاتين

وفي Bu_4NPF_6 DMF. بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$ (متعدد الحلقات)

من خلال المنحنى يمكن ملاحظة ظهور نتئين مهبطيين عند القيمتين 500 و 1100 mV/ECS . ثلاثة نتوات مصعدية عند القيم 800 ، 1000 و 1420 mV/ECS .
و من اجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح فتحصلنا على البيان الموضح في الشكل (13-IV).



الشكل (13-IV): الرسم البياني للدالة $I_p = f(v^{1/2})$ للمركب Li3

10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاطين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$

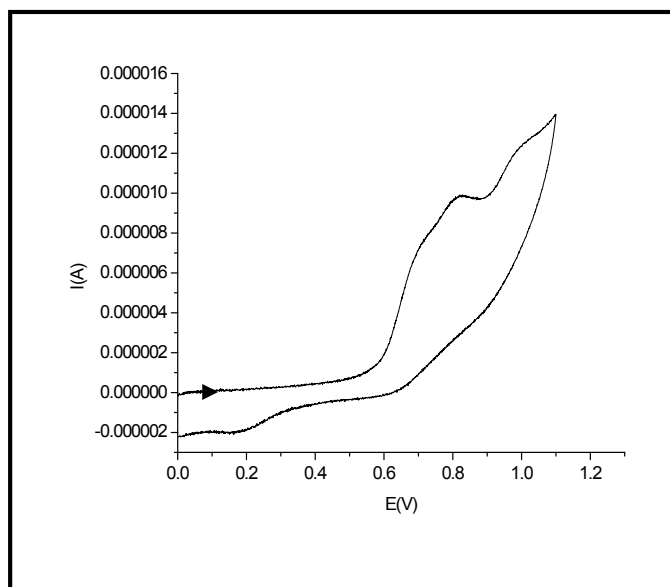
نلاحظ خط منحنى تقعره موجه نحو محور السرعات. إذن حدوث تفاعل كهروكيميائي.

IV-3- السلوك الكهروكيميائي لمشتقات قواعد شيف:

IV-3-1- حالة المركب La1:

درس المنحنى على المجال (0 إلى 1150mV) بسرعة مسح 100 mV/s وبتركيز 10^{-3} M كما هو موضح

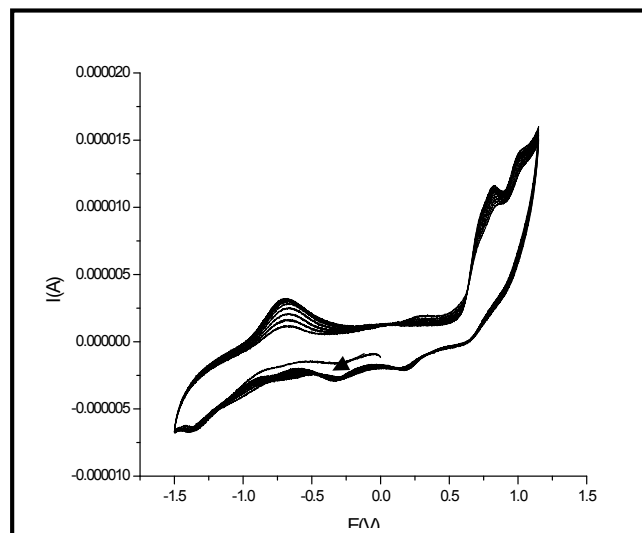
في الشكل (14-IV)



الشكل (14-IV): منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب La1 10^{-3} M المسجل فوق مسرى

من البلاطين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100$ mV/s

نلاحظ ظهور ثلاث نتوات عند القيم 710، 820 و 1015 mV/ECS أما النتو الظاهر عند القيمة 1015 mV/ECS فيعود إلى أكسدة المجموعة الفينولية، النتو المصعدي الظاهر عند القيمة 820 mV/ECS ينسب لعملية أكسدة المجموعة الأمينية.⁶ بإجراء عملية المسح المتتابع نتحصل على الشكل (15-IV).



الشكل (15-IV): منحنى المركب 10^{-3} M La1 المسجل فوق مسرى من البلاتين

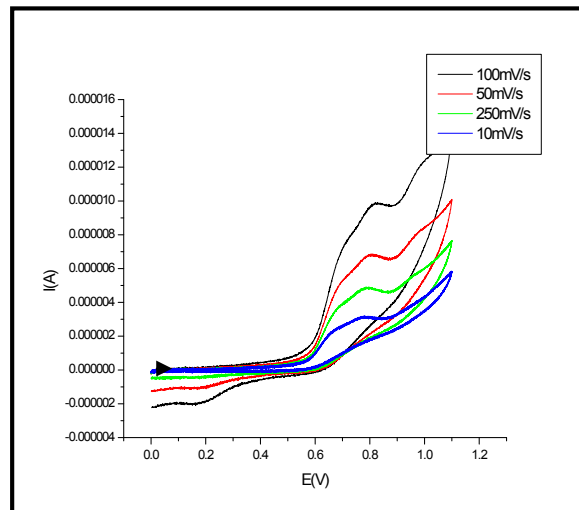
وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$ (متعدد الحلقات)

من خلال المنحنى يمكن ملاحظة ما يلي:

نلاحظ من خلال الشكل ظهور ثلاثة نتوات مصعدية عند القيم -680، 820 و 1015 mV/ECS و نتوئين مهبطيين عند القيمتين -320 و -1370 mV/ECS- النتو الظاهر عند القيمة 1015 mV/ECS ينسب إلى إرجاع مجموعة الازو (N=N) أما النتو الظاهر عند القيمة 820 mV/ECS فيعود إلى أكسدة المجموعة الفينولية، النتو المصعدي الظاهر عند القيمة 820 mV/ECS ينسب لعملية أكسدة المجموعة الأمينية.⁷ ثم تبعت الدراسة برسم منحنيات الفولطا أمبيرومتر الحلقية عند السرعات 10، 25، 50، 100 mV/s في مجال فرق الكمون المحصور بين (0 إلى 1100 mV) كما هو موضح في الشكل (16-IV).

⁶A. Tallec, Electrochimie Organique, Syntheses Et Mecanismes, Masson, Paris, (1985).

⁷R. Nicholson and I. Schain, Anal. Chem, (1964), 36, 706.

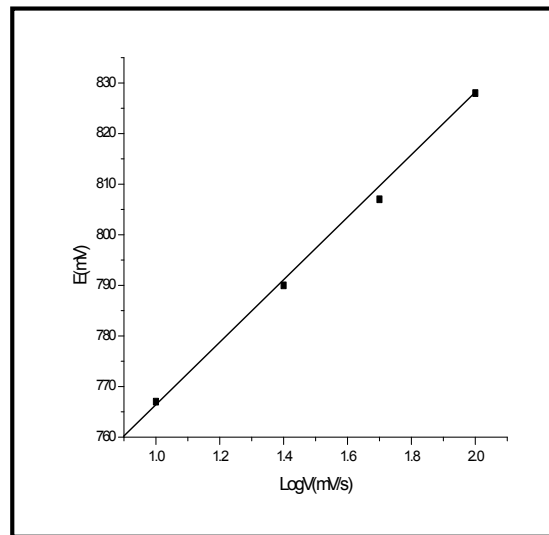
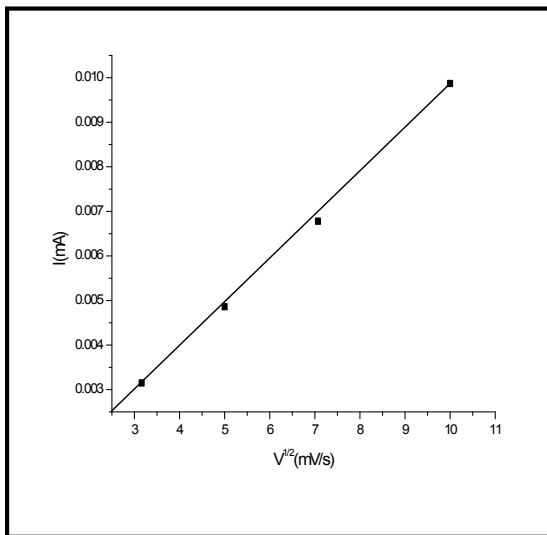


الشكل (16-IV): تطورات منحني المركب 10^{-3} M La1 كدالة للسرعة

المسجل فوق مسرى من البلاطين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$

يلاحظ من الشكل العام للمنحنيات الفولطا أمبيرومتر الحلقية أنها حافظت على شكلها الهندسي و أن شدة التيار للننؤ تتناقص بتناقص سرعة المسح، كما تتزاح كمونات الننؤ المصعدي في الاتجاه الذي يجعل عملية الأكسدة أكثر سهولة. ومن اجل تحديد الآلية الإجمالية قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار وكمون الننؤات بدلالة سرعة المسح فتحصلنا على البيان الموضح في الشكل (17-IV). نلاحظ $I_p = f(v^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم، $E_p = f(\text{Log } v)$ عبارة عن خط مستقيم.

إذن نستنتج حدوث انتقال بطيء للشحنة و أن الظاهرة المسؤولة عن نقلها هي ظاهرة الانتشار.

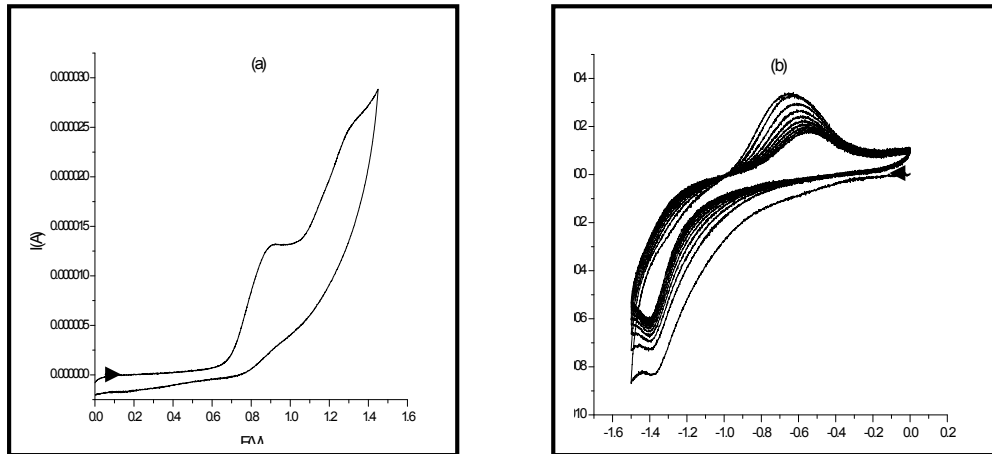


الشكل (17-IV): الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\text{Log } v)$ للمركب La1

10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاطين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$

IV-3-2- حالة المركب La₂:

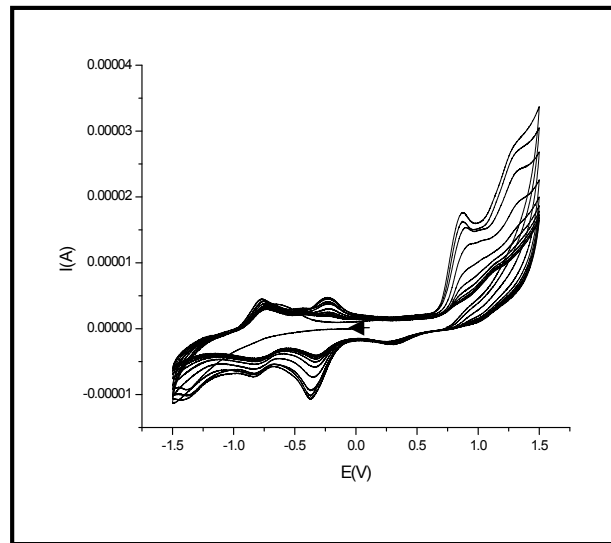
درس منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي لهذا المركب دائما في نفس الشروط و كانت الدراسة في البداية في المجال (0 إلى 1450 mV) سرعة المسح 100 mV/s و بتركيز 10^{-3} M كما هو موضح في الشكل (a-18-IV)، نلاحظ ظهور نتوئين مصعدين الأول عند القيمة 920 mV/ECS والثاني عند القيمة 1320 mV/ECS، حيث أن هذا الأخير ينسب إلى أكسدة المجموعة الفينولية، أما الأول ينسب إلى أكسدة المجموعة الامينية. بالنسبة للدراسة في المجال (0 إلى -1500 mV) و بإجراء مسح متتابع مع الاحتفاظ بنفس الشروط السالفة الذكر فنتحصل على المنحني الموضح في الشكل (b-18-IV). نلاحظ ظهور نتوئين الأول مهبطي عند القيمة 1380 mV/ECS والثاني مصعدي عند القيمة 640 mV/ECS.



الشكل (18-IV): منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب La₂ 10^{-3} M المسجل فوق مسرى

من البلاتين و في $\text{DMF} \cdot \text{Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$

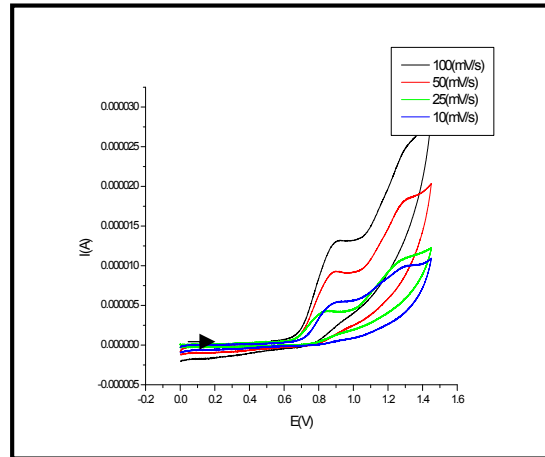
و بإجراء عملية المسح المتتابع على المجال (-1500 إلى 1500 mV) نتحصل على الشكل (19-IV).



الشكل (19-IV): منحني المركب La₂ 10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين

وفي $\text{DMF} \cdot \text{Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$ (متعدد الحلقات)

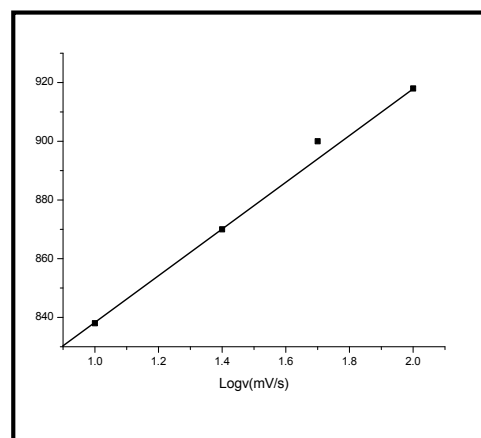
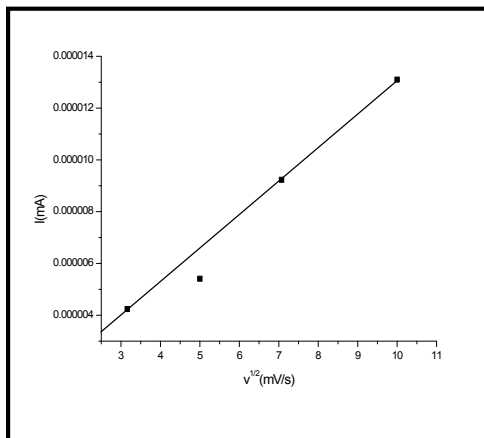
يمكن ملاحظة ظهور أربع نتوءات مصعدية عند القيم -755، -225، -920 و 1320 mV/ECS وثلاث نتوءات مهبطية عند القيم -370، -835 و -1380 mV/ECS. القيمة عند الظاهر عند القيمة -370 mV/ECS ينسب إلى إرجاع مجموعة الازو (N=N) أما النتوء الظاهر عند القيمة 1380 mV/ECS فيعود إلى أكسدة المجموعة الفينولية، النتوء المصعدي الظاهر عند القيمة -835 mV/ECS ينسب لعملية أكسدة المجموعة الأمينية.⁸ ثم تبعت الدراسة عند السرعات 10، 25، 50، 100 mV/s كما هو موضح في الشكل (20-IV).



الشكل (20-IV): تطورات منحني المركب 10^{-3} M La2 كدالة للسرعة

المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$

يلاحظ من الشكل العام للمنحنيات الفولطا أمبيرومتر الحلقية أنها حافظت على شكلها الهندسي و أن شدة التيار للنتوء تتناقص بتناقص سرعة المسح. قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار و كمون النتوءات بدلالة سرعة المسح فتحصلنا على الشكل (21-IV).



الشكل (21-IV): الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\text{Log } v)$ للمركب La2

10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$

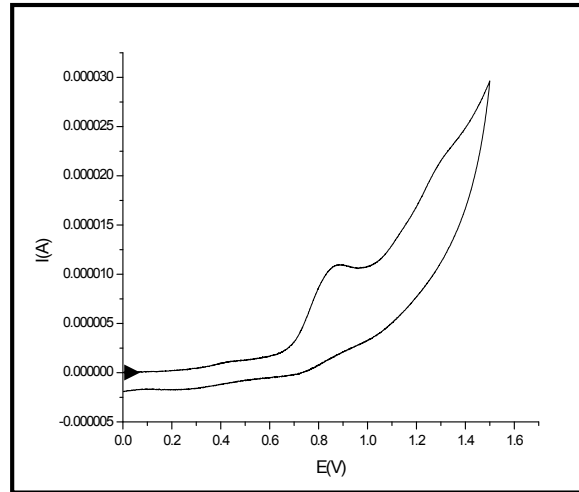
نلاحظ أن $E_p = f(v^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم، $E_p = f(\text{Log } v)$ عبارة عن خط مستقيم.

⁸ R. Nicholson and I. Schain, Anal. Chem, (1964), 36, 706.

إذن نستنتج حدوث انتقال سريع للشحنة و أن الظاهرة المسؤولة عن نقلها هي ظاهرة الانتشار.

IV-3-3- حالة المركب La3:

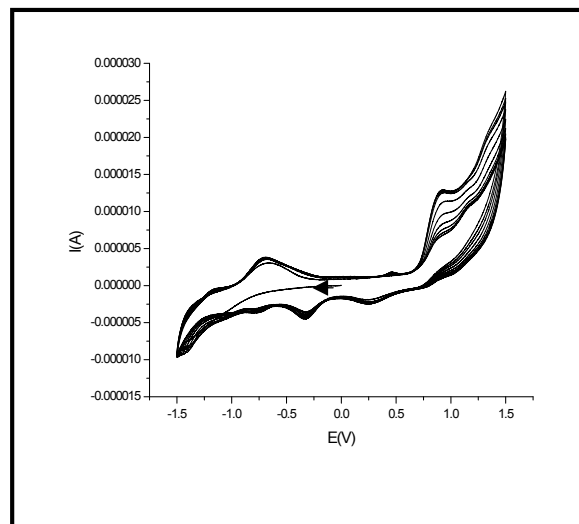
درس منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي لهذا المركب دائماً في نفس الشروط و كانت الدراسة في البداية في المجال (0 إلى 1500 mV) سرعة المسح 100 mV/s وبتركيز 10^{-3} M كما في الشكل (IV-22)



الشكل (IV-22): منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب 10^{-3} M La3

المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$

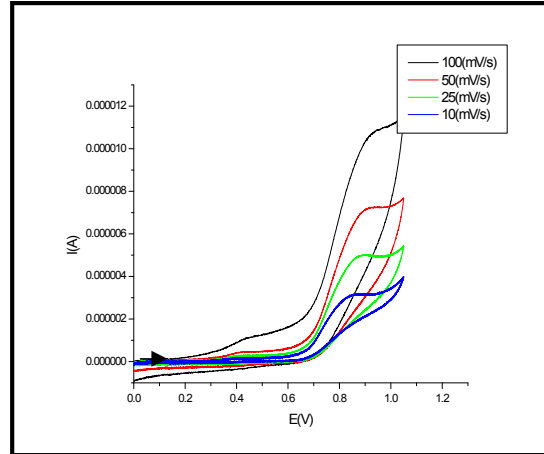
نلاحظ ظهور نتوئين مصعديين الأول عند القيمة 888 mV/ECS والثاني عند القيمة 1320 mV/ECS، حيث أن هذا الأخير ينسب إلى أكسدة المجموعة الفينولية، أما الأول ينسب إلى أكسدة المجموعة الأمينية و بإجراء عملية المسح المتتابع و بنفس الشروط دائماً نحصل على الشكل (IV-23).



الشكل (IV-23): منحني المركب 10^{-3} M La3 المسجل فوق مسرى من البلاتين

وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$ (متعدد الحلقات)

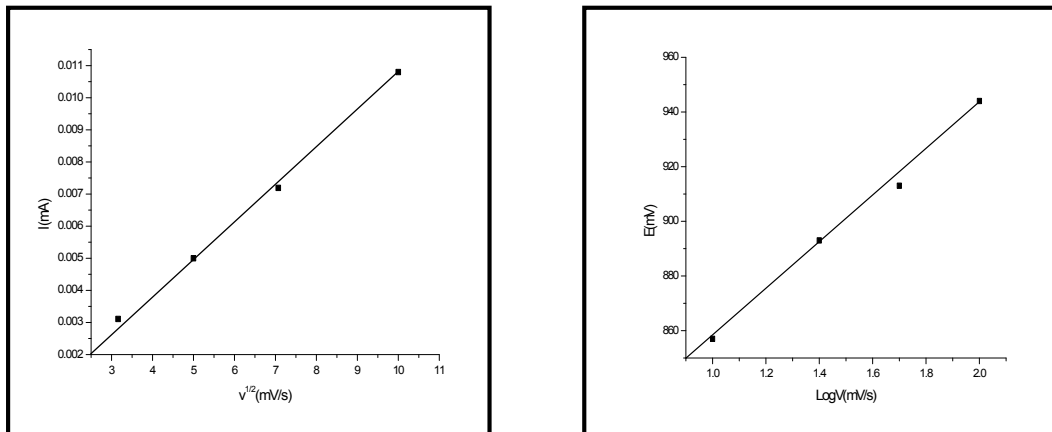
يمكن ملاحظة ظهور ثلاث نتوءات مصعدية عند القيم -687، -926 و 1333 mV/ECS وثلاث نتوءات مهبطية عند القيم -333، -760 و -1400 mV/ECS، النتوء الظاهر عند القيمة -333 mV/ECS ينسب إلى إرجاع مجموعة الازو (N=N) أما النتوء الظاهر عند القيمة 1333 mV/ECS فيعود إلى أكسدة المجموعة الفينولية، النتوء المصعدي الظاهر عند القيمة 926 mV/ECS ينسب لعملية أكسدة المجموعة الأمينية.⁹ تبعت الدراسة كما هو موضح في الشكل (24-IV).



الشكل (24-IV): تطورات منحنى المركب 10^{-3} M La_3 كدالة للسرعة

المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$

من اجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار وكمون النتوءات بدلالة سرعة المسح فتحصلنا على البيان الموضح في الشكل (25-IV).



الشكل (25-IV): الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\text{Log } v)$ للمركب La_3

10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$

نلاحظ أن $I_p = f(v^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم، $E_p = f(\text{Log } v)$ عبارة عن خط مستقيم.

⁹ R. Nicholson and I. Schain, Anal. Chem, (1964), 36, 706.

إذن نستنتج حدوث انتقال سريع للشحنة و أن الظاهرة المسؤولة عن نقلها هي ظاهرة الانتشار .

IV-4- السلوك الكهروكيميائي لمعدنات مشتقات قواعد شيف:

IV-4-1- حالة المركب CuLa1:

درس منحنى الفولطا أمبيرومتر الحلقي للمركب في نفس الشروط، الدراسة في المجال (1500- إلى mV

1500) سرعة المسح 100 mV/s وبتركيز 10^{-3} M كما هو موضح في الشكل (IV-26)

يمكن ملاحظة ظهور خمسة نتوءات مصعدية عند القيم -690، 326، 672، 835 و 1320 mV/ECS و نتوين

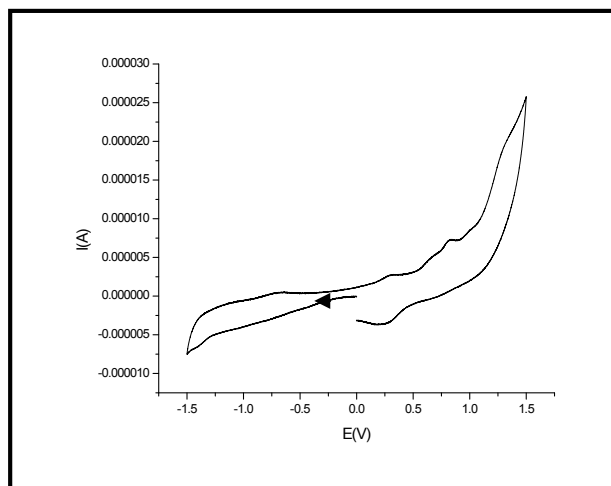
مهبطيين عند القيمتين -1400 و 230 mV/ECS و النتؤ الظاهر عند القيمة 1320 mV/ECS فيعود إلى أكسدة

المجموعة الفينولية، النتؤ المصعدي الظاهر عند القيمة 835 mV/ECS ينسب لعملية أكسدة المجموعة

الأمينية.¹⁰ أما النتوين المصعديين الظاهرين عند القيمتين 326 و 672 mV/ECS فيعودان إلى أكسدة المعقد

$[Cu(II)Cl_xLa(H_2O)_y]_z$ إلى $[Cu(III)Cl_xLa(H_2O)_y]_z$ ¹¹ ¹² النتؤ المهبطي الظاهر عند القيمة 230

mV/ECS يعود إلى ارجاع المعقد $[Cu(III)Cl_xLa(H_2O)_y]_z$ إلى $[Cu(II)Cl_xLa(H_2O)_y]_z$.¹³



الشكل (IV-26): منحنى الفولطا أمبيرومتر الحلقي للمركب CuLa1 10^{-3} M

المسجل فوق مسرى من البلاطين و في $DMF. Bu_4NPF_6$ بسرعة $v = 100$ mV/s

وبإجراء عملية المسح المتتابع على المجال (1500- إلى 1500 mV) وبنفس الشروط نتحصل على

المنحنى الموضح في الشكل (IV-27).

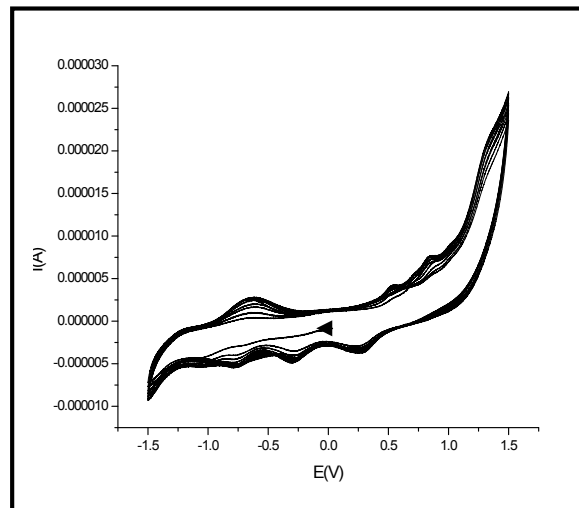
¹⁰ R. Nicholson and I. Schain, Anal. Chem, (1964), 36, 706.

¹¹ S. Kannan, M. R. A. Pillai, P. A. Droege, S. Gurisson and C. L. Barnes, Inorg Chim Acta, (1997), 254, 397- 400.

¹² Z.T.Cherif, "Methodes Spectroscopiques D'analyses Chimiques". Office Des Puplications Universitaires, (1994).

¹³ P. Gili, M. G. M. Reyes, P. M. Zarza, I. L. F. Machado, M. F. C. G. Silvam. A. N. D. A. Lemos and A. J. L. Pombeio, Inorg Chim Acta, (1996), 244, 25 - 36.

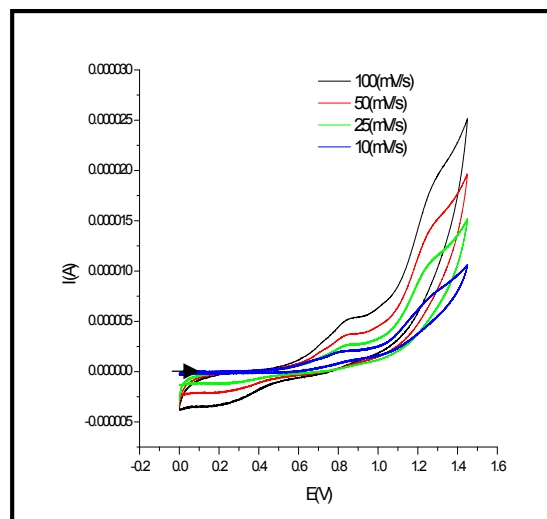
ظهر نتو مصعدي عند القيمة 690 mV/ECS - و نتوئين مهبطيين عند القيمتين 250 - و -750 mV/ECS - حيث أن النتو الظاهر عند القيمة 250 mV/ECS - يعود إلى إرجاع مجموعة الأزو. زيادة شدة التيار للنتوات بزيادة عدد الحلقات ما يفسر تشكل طبقة على سطح المسرى.¹⁴



الشكل (IV-27): منحني المركب 10^{-3} M CuLa1 المسجل فوق مسرى من البلاتين

وفي $\text{DMF} \cdot \text{Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$ (متعدد الحلقات)

تبعث الدراسة عند السرعات 10، 25، 50، 100 mV/s كما هو موضح في الشكل (IV-28).

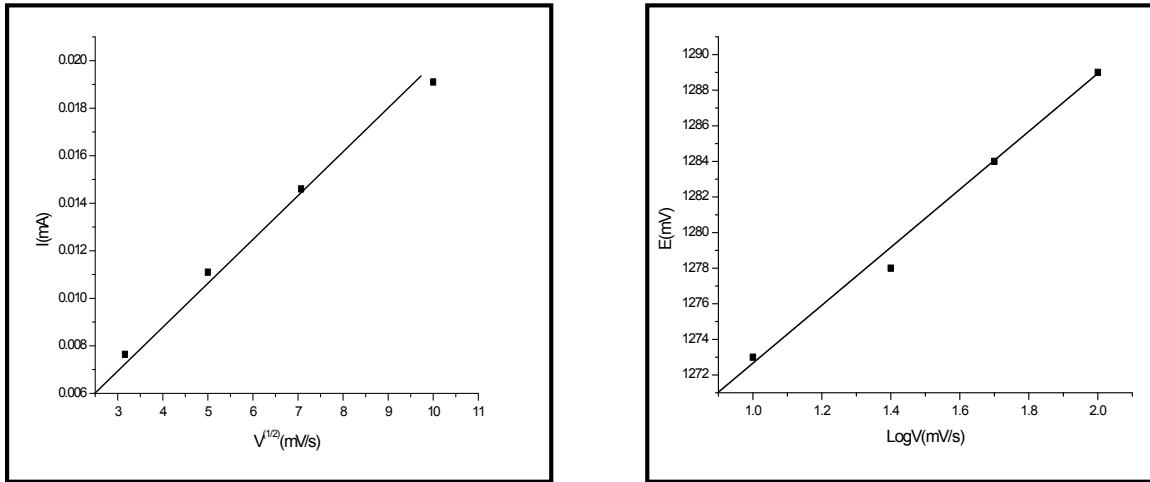


الشكل (IV-28): تطورات منحني المركب 10^{-3} M CuLa1 كدالة للسرعة

المسجل فوق مسرى من البلاتين و في $\text{DMF} \cdot \text{Bu}_4\text{NPF}_6$

¹⁴ R. Nicholson and I. Schain, Anal. Chem, (1964), 36, 706.

يلاحظ أن شدة التيار للنتو تزداد بزيادة سرعة المسح. لتحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار و كمون النتوءات بدلالة سرعة المسح فتحصلنا على البيان الموضح في الشكل (29-IV).



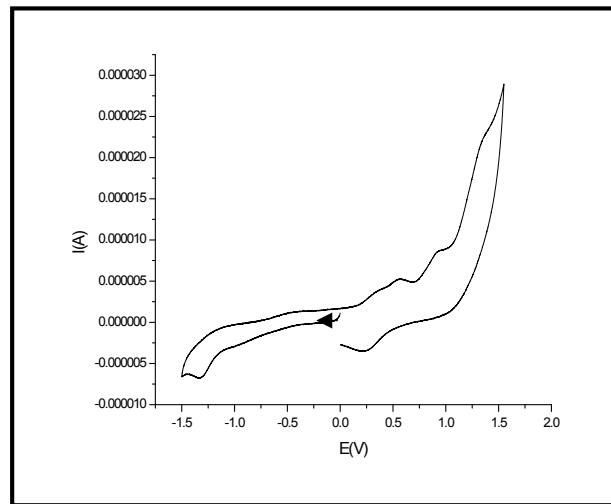
الشكل (29-IV): الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\text{Log } v)$ للمركب CuLa1

10^{-3} M المسجل فوق مسرى من البلاطين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$

نلاحظ أن $I_p = f(v^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم، $E_p = f(\text{Log } v)$ عبارة عن خط مستقيم يمر بالمبدأ. إذن نستنتج حدوث انتقال سريع للشحنة و أن الظاهرة المسؤولة عن نقلها هي ظاهرة الانتشار.

IV-4-2- حالة المركب CuLa2:

تمت الدراسة في المجال (1500 - إلى 1500 mV) و في نفس الشروط الشكل (30-IV). يمكن ملاحظة ظهور أربعة نتوءات مصعدية عند القيم 380، 575، 938 و 1362 mV/ECS و نتوين مهبطيين عند القيمتين 225 و 1332 mV/ECS- الناتو الظاهر عند القيمة 1362 mV/ECS فيعود إلى أكسدة المجموعة الفينولية، الناتو المصعدي الظاهر عند القيمة 938 mV/ECS ينسب لعملية أكسدة المجموعة الأمينية. أما النتوين المصعديين الظاهرين عند القيمتين 380 و 575 mV/ECS فيعودان إلى أكسدة المعقد $[\text{Cu(II)Cl}_x\text{La(H}_2\text{O)}_y]_z$ إلى $[\text{Cu(III)Cl}_x\text{La(H}_2\text{O)}_y]_z$. الناتو المهبطي الظاهر عند القيمة 225 mV/ECS يعود إلى إرجاع المعقد $[\text{Cu(III)Cl}_x\text{La(H}_2\text{O)}_y]_z$ إلى $[\text{Cu(II)Cl}_x\text{La(H}_2\text{O)}_y]_z$.



الشكل (30-IV): منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب 10^{-3} M CuLa_2 المسجل فوق مسرى

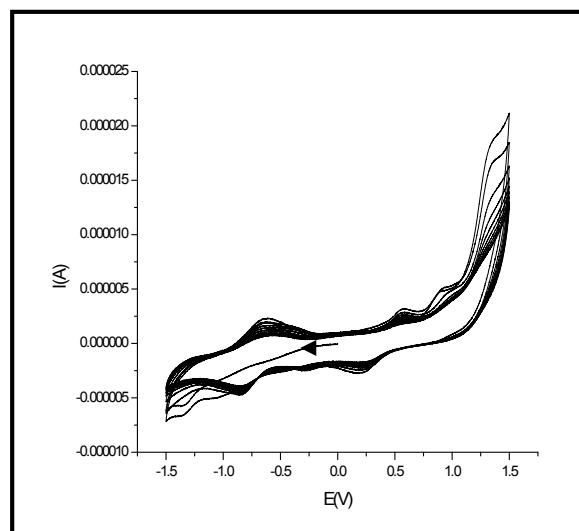
من البلاطين و في $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$

ويأجراء عملية المسح المتتابع على المجال (1500 إلى 1500mV) وينفس الشروط دائما نتحصل على المنحنى الموضح في الشكل (31-IV).

يمكن ملاحظة ظهور نتؤ مصعدي عند القيمة 620 mV/ECS - و نتؤين مهبطيين عند القيمتين 850 - و

350 mV/ECS - حيث أن النتؤ الظاهر عند القيمة 350 mV/ECS - يعود إلى إرجاع مجموعة الأزو.

نقصان شدة التيار لقمم النتؤات بزيادة عدد عمليات المسح ما يفسر بتشكيل طبقة على مستوى سطح المسرى.

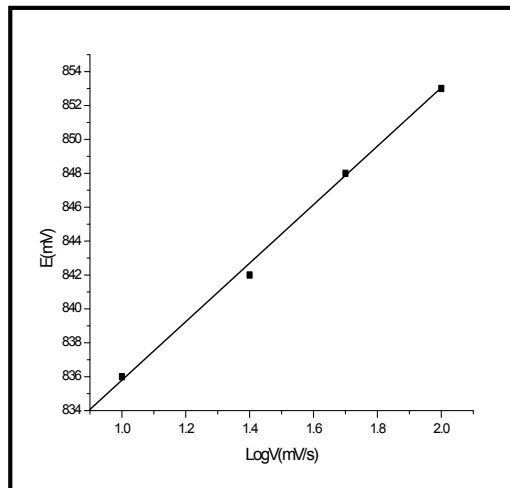
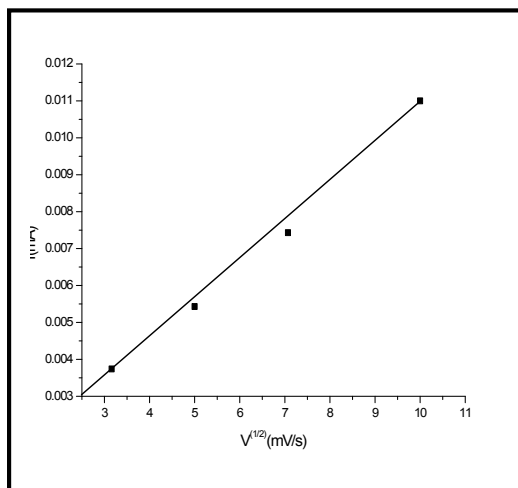


الشكل (31-IV): منحني المركب 10^{-3} M CuLa_2 المسجل فوق مسرى من البلاطين

وفي $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$ بسرعة $v = 100 \text{ mV/s}$ (متعدد الحلقات)

من اجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار وكمون

النتؤات بدلالة سرعة المسح فتحصلنا على البيان الموضح في الشكل (32-IV).



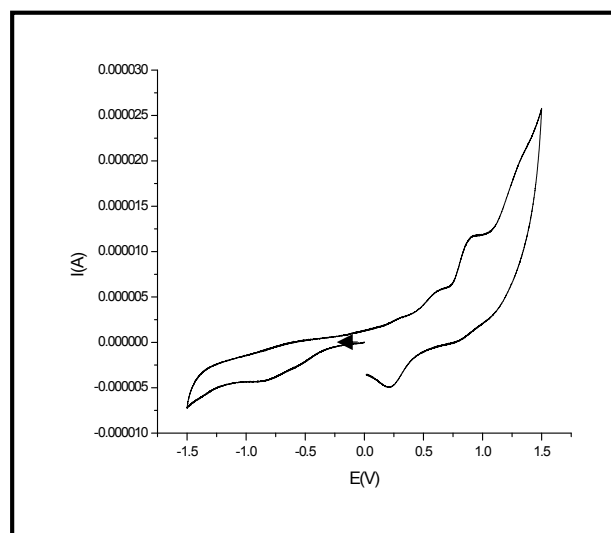
الشكل (32-IV): الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\log v)$ للمركب CuLa2

$10^{-3} M$ المسجل فوق مسرى من البلاطين و في $DMF. Bu_4NPF_6$

نلاحظ أن: $I_p = f(v^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم، $E_p = f(\log v)$ عبارة عن خط مستقيم يمر بالمبدأ. إذن نستنتج حدوث انتقال سريع للشحنة و أن الظاهرة المسؤولة عن نقلها هي ظاهرة الانتشار.

IV-4-3 - حالة المركب CuLa3:

درس منحني الفولطا امبيرومتر الحلقي للمركب في المجال (1500- إلى 1500mV) وفي نفس الشروط كما هو موضح في الشكل (33-IV).

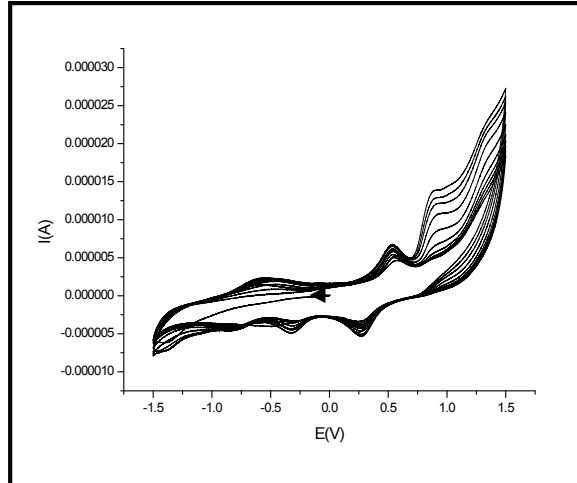


الشكل (33-IV): منحني الفولطا أمبيرومتر الحلقي للمركب CuLa3 $10^{-3} M$ المسجل فوق مسرى

من البلاطين و في $DMF. Bu_4NPF_6$ بسرعة $v = 100 mV/s$

يمكن تسجيل ظهور أربعة نتوءات مصعدية عند القيم 326، 646، 923 و $1335 mV/ECS$ و نتويين مهبطيين عند القيمتين $1360-$ و $220 mV/ECS$ النتؤ المصعدي الظاهر عند القيمة $1335 mV/ECS$ فيعود

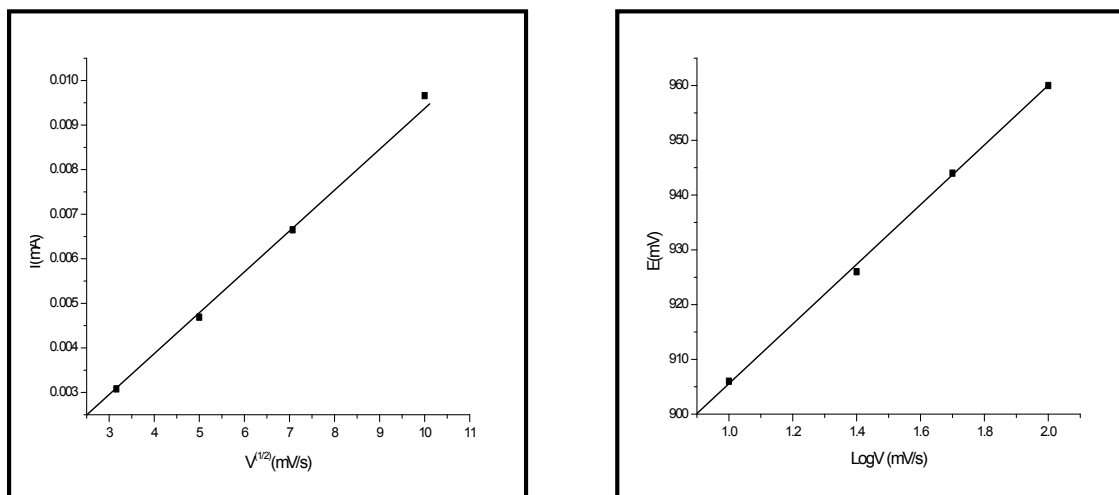
إلى أكسدة المجموعة الفينولية، النتؤ المصعدي الظاهر عند القيمة 923 ينسب لعملية أكسدة المجموعة الأمينية. أما النتؤين المصعديين الظاهرين عند القيمتين 326 و 646 mV/ECS فيعودان إلى أكسدة المعقد $[Cu(II)Cl_xLa(H_2O)_y]_z$ إلى $[Cu(III)Cl_xLa(H_2O)_y]_z$ ، النتؤ المهبطي الظاهر عند القيمة 220 mV/ECS يعود إلى إرجاع المعقد $[Cu(III)Cl_xLa(H_2O)_y]_z$ إلى $[Cu(II)Cl_xLa(H_2O)_y]_z$. وبإجراء عملية المسح المتتابع على المجال (1500 - إلى 1500mV) وبنفس الشروط دائما نتحصل على الشكل (34-IV).



الشكل (34-IV): منحني المركب $10^{-3} M$ CuLa3 المسجل فوق مسرى من البلاتين

وفي Bu_4NPF_6 DMF. بسرعة $v = 100$ mV/s (متعدد الحلقات)

يمكن ملاحظة ظهور نتؤ مصعدي عند القيمة 546 mV/ECS و نتؤيين مهبطيين عند القيمتين 322- و 816 mV/ECS حيث أن هذا الأخير يعود إلى إرجاع مجموعة الأزو. نقصان شدة التيار لقمم النتؤات بزيادة عدد عمليات المسح وهذا ما يفسر بحدوث تشكل طبقة على مستوى سطح المسرى. لتحديد الآلية الإجمالية قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار وكمون النتؤات بدلالة سرعة المسح كما في الشكل (35-IV).



الشكل (35-IV): الرسم البياني للدالتين $I_p = f(v^{1/2})$ و $E_p = f(\text{Log } v)$ للمركب CuLa3

$10^{-3} M$ المسجل فوق مسرى من البلاتين و في Bu_4NPF_6 DMF.

نلاحظ أن: $I_p = f(v^{1/2})$ عبار ه عن خط مستقيم، $E_p = f(\text{Log } v)$ عبارة عن خط مستقيم يمر بالمبدأ. إذن نستنتج حدوث انتقال سريع للشحنة و أن الظاهرة المسؤولة عن نقلها هي ظاهرة الانتشار.

IV-5- تحليل النتائج:

لإجراء مقارنة بين جملة النتائج المتحصل عليها من خلال دراسة السلوك الكهروكيميائي للمركبات في وسط عضوي و المتمثل في ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) قمنا بإحصاء النتائج لمختلف التوتوات الملاحظة في الجدول (I-IV).

الجدول (I-IV): قيم كمونات نتوءات الأكسدة والإرجاع للمركبات المدروسة بوحدة (mV/ECS)

مجال الإرجاع		مجال الأكسدة		المركب	الرقم
Epc (mV/ECS)	Epa (mV/ECS)	Epc (mV/ECS)	Epa (mV/ECS)		
-250 -950	/	/	1100	ALD	01
-500 -1010	-110 -800	/	760 1250	Li ₁	02
-370 -1000	-690 /	/	630 1330	Li ₂	03
-500 -1100	-800 /	/	950 1420	Li ₃	04
-320 -1370 /	-680 /	/	710 820 1015	La ₁	05
-370 -835 -1380	-225 -755 /	/	920 1320 /	La ₂	06
-333 -760 -1400	-687 /	/	926 1333 /	La ₃	07
-250 -750 -1400 /	-690 /	230 /	326 672 835 1320	CuLa ₁	08
-350 -850 -1332 /	-620 /	225 /	380 575 938 1362	CuLa ₂	09
-322 -816 -1360 /	-546 /	220 /	326 646 923 1335	CuLa ₃	10

من خلال ملاحظة النتائج المدونة في الجدول نلاحظ حدوث انزياح للنتوءات المصعدية والمهبطية بالإضافة إلى عمليات الانزياح للنتوءات تم حدوث اختفاء لبعض النتوءات وظهور نتوءات جديدة وهذا يعود إلى الاختلاف في البنى الكيميائية للمركبات المدروسة مثل انزياح النتوء الخاص بأكسدة المجموعة الفينولية في المجال (1100 إلى 1420 mV/ECS). كما يمكن ملاحظة انزياح للنتوء الخاص بإرجاع الوظيفة الإيمينية في المجال (1000- إلى -1100 mV/ECS)، أما بالنسبة للنتوء الخاص بإرجاع مجموعة الأزو فقد عرف هو الآخر انزياحا في المجال (-250 إلى -500 mV/ECS) وبالإضافة إلى عمليات الانزياح للنتوءات تم حدوث اختفاء لبعض النتوءات مثل (نتوء الإيمينات) وظهور نتوءات جديدة مثل (نتوء الأمينات). كذلك النقصان في شدة التيار الخاصة بنتوء الأمينات حالة تشكيل المعقدات يدل على احتمالية نقصان الكثافة الالكترونية نتيجة الارتباط بالمعدن وهو مايفسر باستقرار المخلب حالة تشكيل المعقد.

الفصل الخامس

دراسة الفعالية البيولوجية

V-دراسة الفعالية البيولوجية:

في الفصل تم تناول الدراسة البيولوجية بشقين أساسيين الفعالية المضادة للأكسدة والفعالية المضادة للبكتيريا بالنسبة للمركبات La1, La2, La3.

V-1-دراسة الفعالية المضادة للأكسدة:

V-1-1-مدخل:

تعرف مضادات الأكسدة بأنها تلك المواد التي لها القدرة على تثبيط المواد المؤكسدة، فهي تعمل منع تكوين أو منع تأثير أصناف الأوكسجين والنيتروجين الفعّالين الناشئين داخل الجسم ويؤديان إلى أضرار في الجزيئات الحيوية للخلية، يتم ذلك بإضافة كم هائل من الالكترونات إلى داخل الأوعية الدموية مما يحقق التوازن لذرات الأوكسجين التي تحمل عناصر حرة ويعيد الخلية إلى توازنها.

تستعمل عدة طرق لتقدير الفعالية المضادة للأكسدة بالنسبة للمركبات الطبيعية أو المحضرة.^{1 2} ويمكن تصنيف التقدير المضاد للأكسدة إلى نوعين وذلك حسب آلية التفاعل، إما تفاعل تبادل بروتوني (HAT) أو الكتروني (ET).³ معظم الدراسات المتعلقة بتقدير الفاعلية المضادة للأكسدة تعتمد النوع الأول باعتباره تطبق فيه مبدأ التفاعلات التنافسية، مضاد الأكسدة عبارة عن جذر ببروكسيل ينتج حرارياً عبر تفكك مركبات الازو. تفاعل التبادل البروتوني يعمل على مدى تثبيط التأكسد التلقائي للبروتينات الدهنية المنخفضة الكثافة، يعتمد هذا النوع عدة طرق نذكر منها (ORAC)، (DPPH).....الخ. أما النوع الثاني المتمثل في تفاعل التبادل الالكتروني يقيس مدى قدرة مضاد الأكسدة على إرجاع مؤكسد ويظهر ذلك عن طريق التحول اللوني. يعتمد مدى التغير في اللون أساساً على تركيز العينة، يعتمد هذا النوع أساليب عدة نذكر منها (FCR)، (TEAC)، (FRAP).....الخ.⁴ اعتمدنا في دراستنا على ثلاث طرق وهي DPPH, TPTZ, PM.

V-1-2-اختبار DPPH:

أول من اكتشف هذه الطريقة ونشرها العالم Marsden Blois سنة 1958 م.⁵ يتميز هذا الأخير باستقرار كبير لامتلاكه لإلكترون حر.⁶ يعتمد مبدأ تفاعله على التغير اللوني من البنفسجي الداكن إلى الأصفر

¹D. Ahmed and H. Mir, J. Chem. Soc. Pak, (2014), Vol. 36, No. 5, 915- 921.

²A. Rustaiyan, K. Javidnia, M. H. Farjam, F. Aboee-Mehriz, and E. Ezzatzadeh, J. Medicinal Plants Research, (2011), 5(17), 4251- 4255.

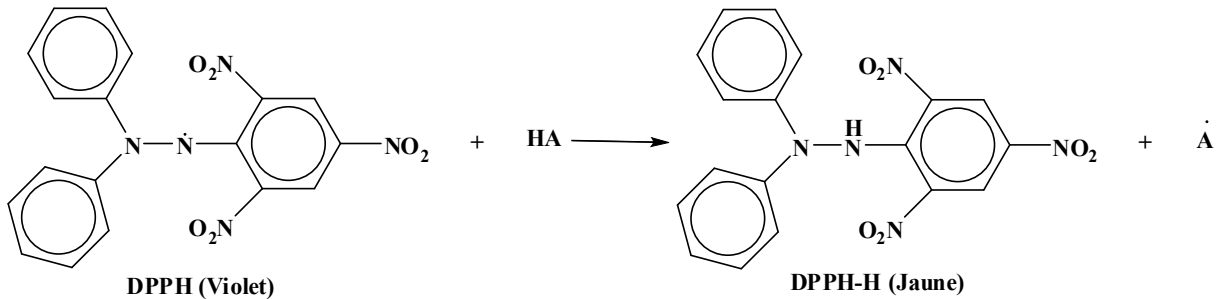
³J. F. Turrens and J. Physiology, (2003), 552 (2), 335-344.

⁴R. M. SHAKIR, Thèse Doctora, U. M. K. Malizya, (2014).

⁵M. S. Blois, Nature, (1958), 181, 1199-1200.

⁶P. C, Eklund, O. K. Langvik, J. P, Warna, T. O. Salmi, S. M. Willfor and R. E. Sjolholm, Organic and Bimolecular Chemistry, (2005), 21, 3336 - 3347.

الفتاح، تقاس الامتصاصية العظيمة عند الطول الموجي 517 nm باستعمال UV-Vis. يمكن توضيح آلية تفاعله في الشكل (1-V). لأجل اختبار DPPH اخترنا الطريقة المعروفة من طرف Zaranappa ومساعديه.⁷



شكل (1-V): معادلة التثبيط باستعمال جذر DPPH

V-1-2-1- طريقة العمل:

نقوم بتحضير محاليل مختلفة التركيز (50 - 500 mM) للمركبات الثلاثة La1, La2, La3 وذلك باستعمال المذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO).

نحضر محلول DPPH بتركيز 250 mM وذلك باستعمال الإيثانول المطلق، نضيف 1ml من محلول DPPH إلى 3ml من المحاليل المختلفة التركيز ونقوم بالرج لتجانس المحلول ثم يوضع في الظلام لمدة 30min بعدها تتم قراءة الامتصاصية عند طول الموجة 517nm.

نعيد نفس الشيء باستعمال حمض الاسكوربيك (VC) باعتباره معيار أو مرجع.

القدرة التثبيطية لجذر DPPH كنسبة مئوية (I%) تحسب من خلال العلاقة التالية:

$$I\% = (A_0 - A_i / A_0) \times 100$$

A_0 : الامتصاصية بالنسبة للجذر الحر.

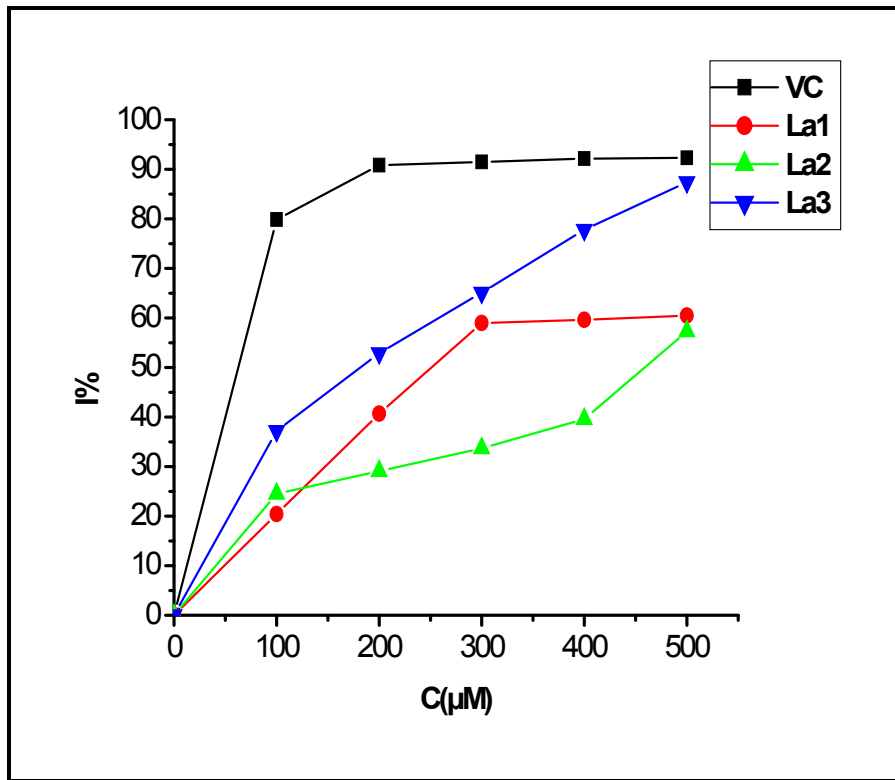
A_i : الامتصاصية بالنسبة للخليط (للجذر الحر + المركب المدروس).

قدرة مضادات الجذور الحرة تحدد بعبارة كمية حسابية بدلالة تركيز المحلول للقضاء على 50% من الجذور الحرة، النتيجة نعبر عليها ب IC50 تحسب انطلاقا من منحنيات التغير في نسب التثبيط المئوي بدلالة تركيز المحلول. حيث كلما كان IC50 صغير كانت الفعالية أفضل.

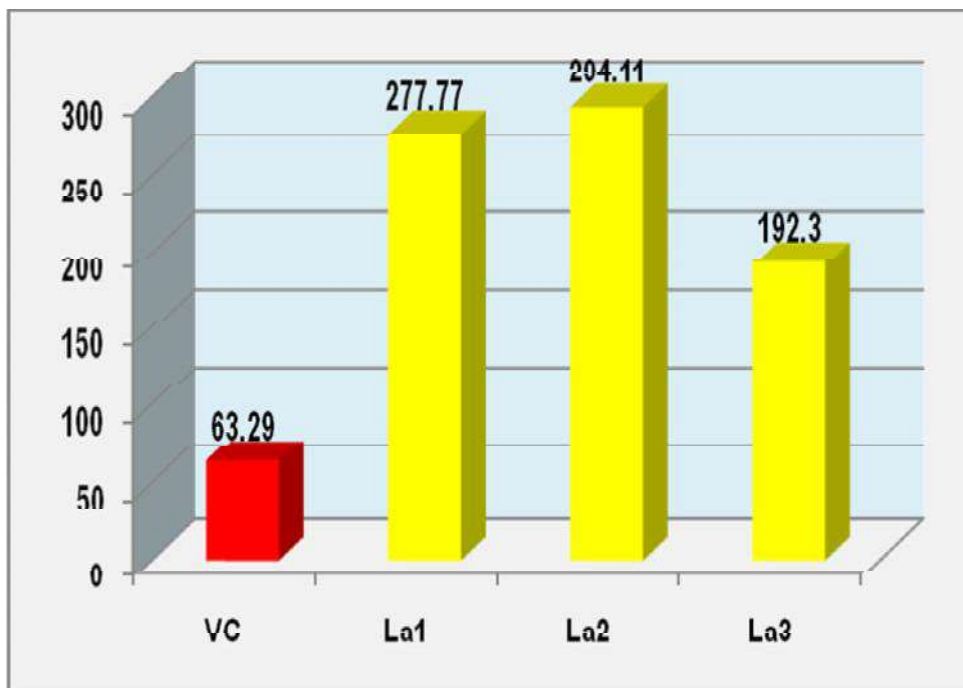
V-1-2-2- نتائج اختبار DPPH:

يمكن تلخيص أهم النتائج في الشكلين (2-V) (3-V).

⁷ Zaranappa, H. M. Vagdevi, M. R. Lokesh and B. C. Gowdarshivannanavar, International J. of ChemTech Research, (2012), No.4, 1527-1533.



شكل (2-V): تغيرات نسبة التثبيط بدلالة التركيز بوحدة (μM)



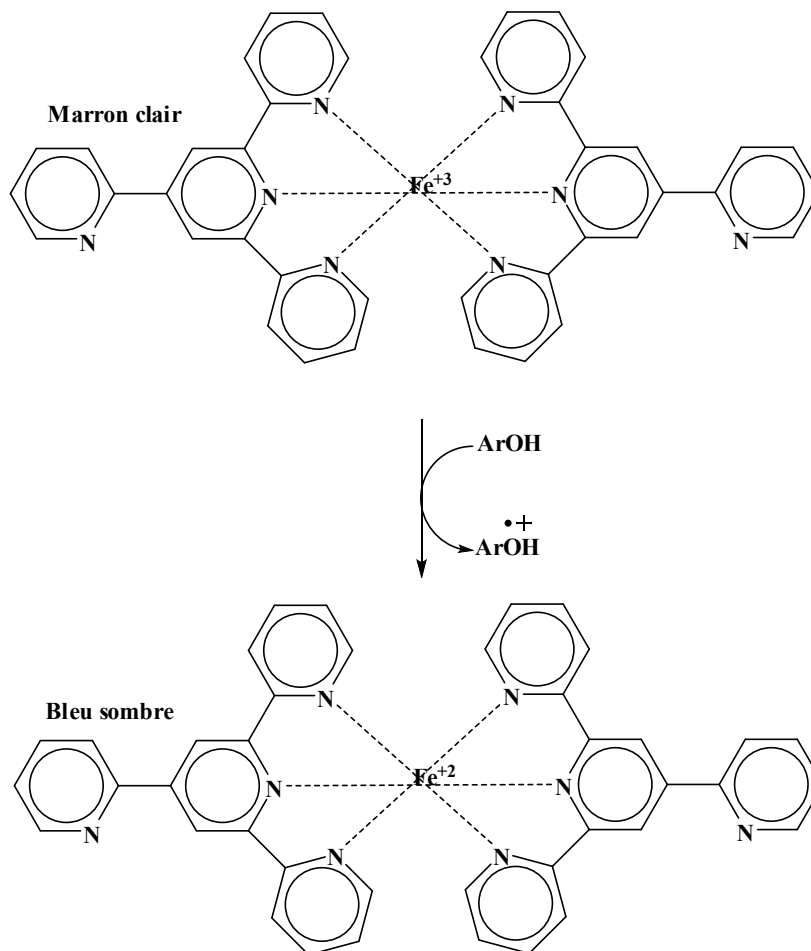
شكل (3-V): قيم IC50 للمركبات المدروسة

V-1-3- اختبار FRAP:

اختبار FRAP يدرس فاعلية مضادات الأكسدة الإرجاعية في تفاعل الإرجاع اللوني، أي تدرس مدى قدرة المركبات كمنشطات لعملية الأكسدة يعتمد مبدأ الطريقة على التلوين في الوسط الحامضي، تجربة سريعة

مباشرة تسمح لنا بمتابعة حركية التفاعل وكذلك متابعة كثافة الضوء الممتص بدلالة الزمن ومن ثم حساب ثابت معدل السرعة.

يمكن توضيح الشكل العام لإرجاع TPTZ في وجود فينول شكل (4-V). وللقيام باختبار FRAP اخترنا الطريقة المعروفة من طرف A. S. Sherikar ومساعديه.⁸ و F. F Benzie ومساعديه.⁹



شكل (4-V): يمثل إرجاع Fe^{+3} TPTZ إلى Fe^{+2} TPTZ

1-V-1-3-1- طريقة العمل:

- نقوم بتحضير محاليل مختلفة التركيز (50 - 500 mM) للمركبات الثلاثة La1, La2, La3 وذلك باستعمال المذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO). نحضر محلول FRAP المكون في أوساط مائية كمايلي:
- المحلول الأول: محلول موقى (PH = 3.6) مكون من أسيتات الصوديوم وحمض الخل المجمد.
 - المحلول الثاني: محلول TPTZ (0.01M) المحضر في HCl (0.04M).

⁸A. S. Sherikar and M. C. Mahanthesh, J. of Pharmacognosy and Phytochemistry, (2015), 4(4), 36 - 40.

⁹F. F. Benzie and J. J. Strain, Analytica Biochemistry, (1996), 239, 70 - 76.

- المحلول الثالث: محلول $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.02M).

نخط المحاليل الثلاثة بتكافؤ 10:1:1 ونسميه محلول FRAP، يحفظ تحت درجة حرارة $37^\circ C$. نضيف 3ml من محلول FRAP إلى $10\mu l$ من المحاليل المختلفة التركيز ونقوم بالرج لتجانس المحلول ثم يحفظ تحت درجة حرارة $37^\circ C$ لمدة 04min بعدها تتم قراءة الامتصاصية عند طول الموجة 593nm. قيمة FRAP تحسب باستعمال العلاقة التالية¹⁰:

$$FRAP (\mu M) = [(0 - 4min''A_{593} \text{ nm of test sample}) / (0 - 4min''A_{593} \text{ nm of standard})] \times FRAP \text{ value of standard i.e. 2}$$

1- -2-3- نتائج اختبار FRAP: يمكن تلخيص النتائج في الجدولين (1-V) و (2-V) وكذا الشكلين (5-V) (6-V).

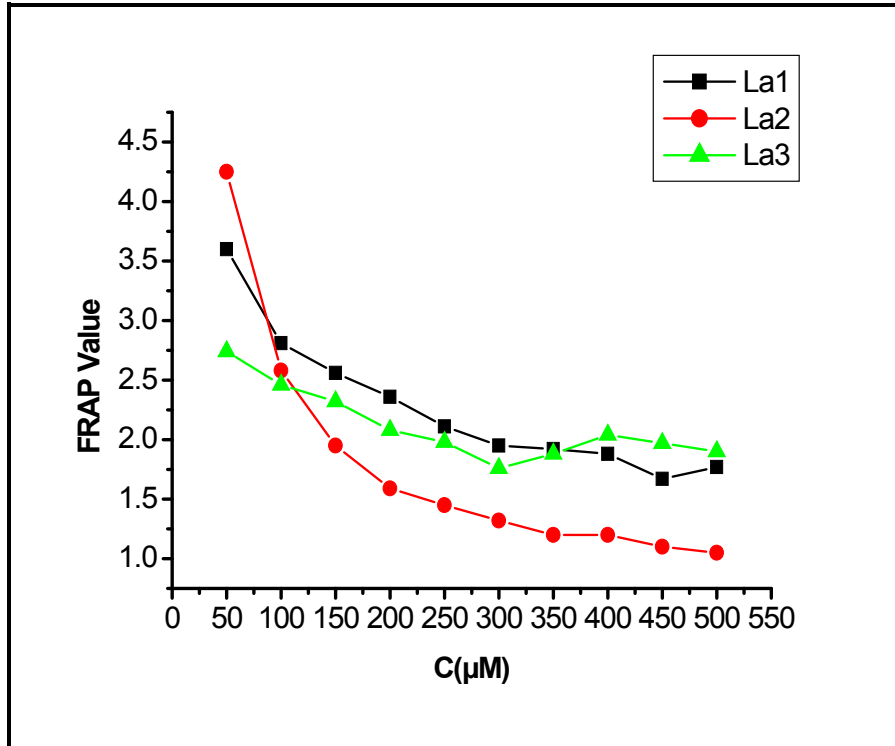
جدول (1-V): نتائج الامتصاصية للمركبات المدروسة

N°	C (μM)	La1	La2	La3
01	50	0.343	0.315	0.246
02	100	0.381	0.401	0.331
03	150	0.39	0.461	0.395
04	200	0.398	0.514	0.459
05	250	0.42	0.538	0.517
06	300	0.447	0.584	0.593
07	350	0.464	0.646	0.665
08	400	0.476	0.654	0.685
09	450	0.493	0.663	0.762
10	500	0.52	0.765	0.84

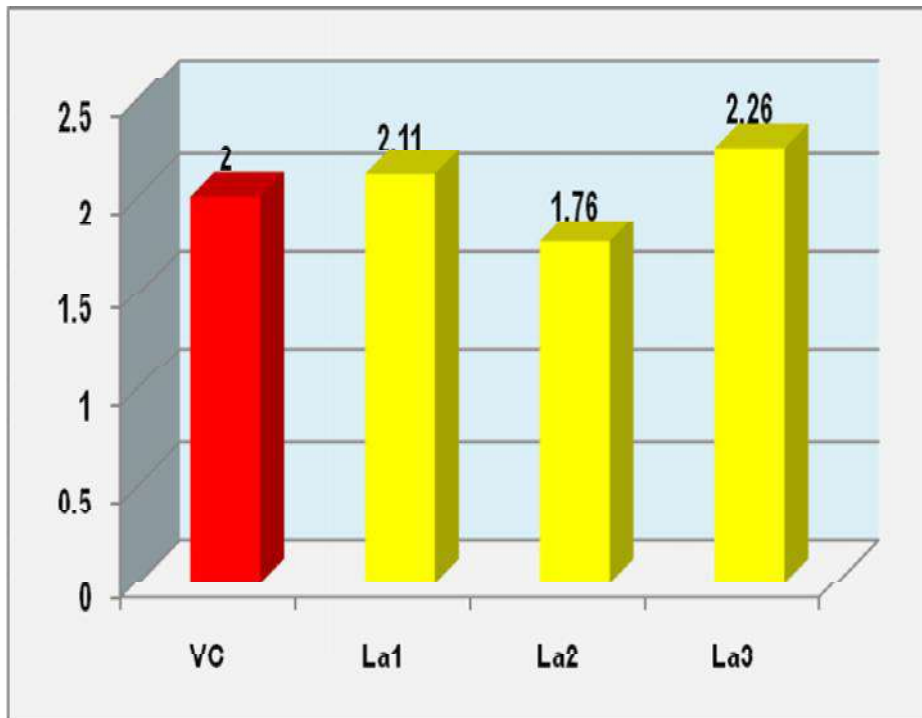
جدول (2-V): نتائج قيمة FRAP للمركبات المدروسة

N°	C (μM)	La1	La2	La3
01	50	3.6	4.25	2.74
02	100	2.81	2.58	2.46
03	150	2.56	1.95	2.32
04	200	2.36	1.59	2.08
05	250	2.11	1.45	1.98
06	300	1.95	1.32	1.76
07	350	1.92	1.20	1.88
08	400	1.88	1.20	2.04
09	450	1.67	1.10	1.97
10	500	1.77	1.05	1.90
	Average	2.263	1.769	2.113

¹⁰A. S. Sherikar and M. C. Mahanthesh, J. of Pharmacognosy and Phytochemistry, (2015), 4(4), 36 - 40.



شكل(5-V): تغيرات قيمة FRAP بدلالة التركيز

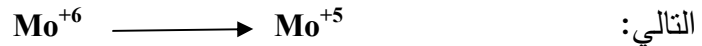


شكل(6-V): قيم FRAP للمركبات المدروسة

-V -1 -4- اختبار PM:

يعتبر في بعض الدراسات طريقة لحساب إجمالي القدرة المضادة للأوكسدة، اختبار سريع وسهل التكرار،

منخفض التكلفة، تقاس الامتصاصية العظمة عند الطول الموجي 695 nm باستعمال UV-Vis. ¹¹ يعتمد هذا الاختبار على الاختزال المتمثل في إرجاع حمض فسفوموليبيديك إلى فسفوموليبيدات حسب التفاعل



ومن اجل القيام باختبار PM اخترنا الطريقة المعرفة من طرف E. Giziroglu ومساعديه. ¹²

V-1-4-1- طريقة العمل:

نقوم بتحضير محاليل مختلفة التركيز (50 - 500 mM) للمركبات الثلاثة La1, La2, La3 وذلك باستعمال المذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO). نحضر محلول MP المكون من ثلاث محاليل كمايلي:

- المحلول الأول: محلول حمض الكبريت H_2SO_4 (0.6M).

- المحلول الثاني: محلول فوسفات الصوديوم (28mM).

- المحلول الثالث: محلول موليبيدات الامونيوم (4mM).

نخلط المحاليل الثلاثة بتكافؤ 1:1:1 ونسميه محلول PM.

نضيف 3ml من محلول PM إلى 10µl من المحاليل المختلفة التركيز ونقوم بالرج لتجانس المحلول ثم يحفظ تحت درجة حرارة 95°C لمدة 90min ثم نقوم بتبريد العينة تدريجيا إلى درجة حرارة الغرفة بعدها تتم قراءة الامتصاصية عند طول الموجة 695nm. نعيد نفس الشئ باستعمال حمض الاسكوريك (VC) باعتباره معيار أو مرجع. نعبر عن النشاط المضاد للأكسدة للعينة بشكل مكافئ لحمض الاسكوريك (VC) من خلال المعادلة المحصل عليها.

V-1-4-2- نتائج اختبار PM: يمكن تلخيص النتائج في الجدول (3-V) وكذا الشكلين (7-V) (8-V).

جدول (3-V): نتائج الامتصاصية للمركبات المدروسة

N°	C (µM)	VC	La1	La2	La3
01	50	0.042	0.095	0.013	0.032
02	100	0.076	0.101	0.029	0.043
03	150	0.118	0.142	0.061	0.046
04	200	0.176	0.176	0.075	0.069
05	250	0.213	0.211	0.099	0.093
06	300	0.255	0.243	0.134	0.173
07	350	0.310	0.319	0.168	0.181
08	400	0.351	0.330	0.212	0.189
09	450	0.395	0.341	0.237	0.230
10	500	0.446	0.378	0.289	0.241

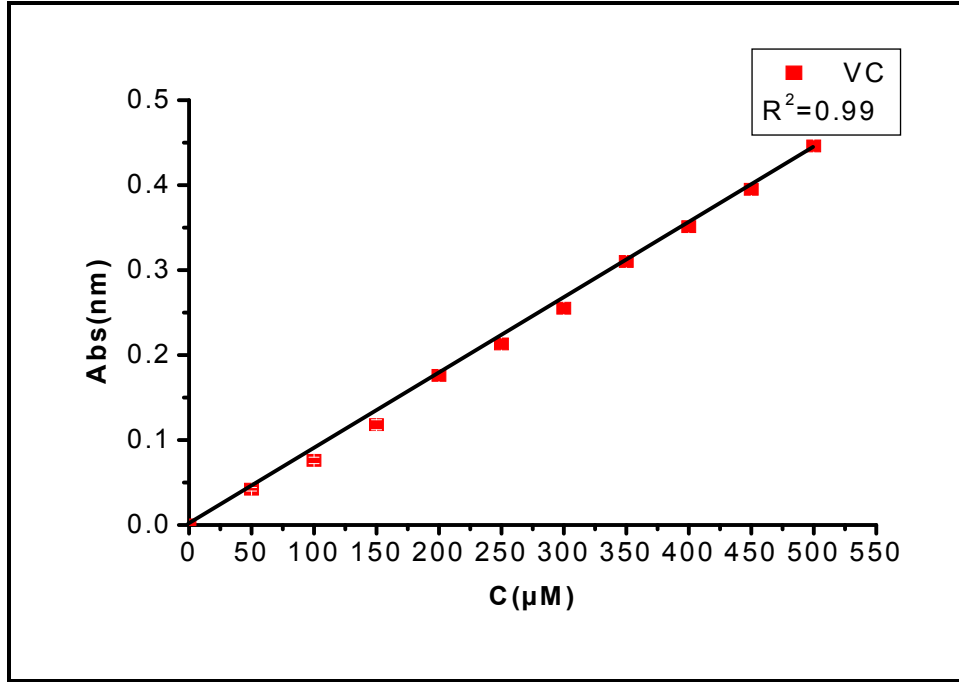
¹¹P. Prieto, M. Pineda and M. Aguilar, Anal. Biochem, (1999), 269, 337-341.

¹²E. Giziroglu, M. Aygün, C. Sarikurku, D. Kazar, N. Orhan, E. Firinci, H. C. Soyleyici and C. Gokcen, Inorganic Chemistry Communications, (2013), 36, 199- 205.

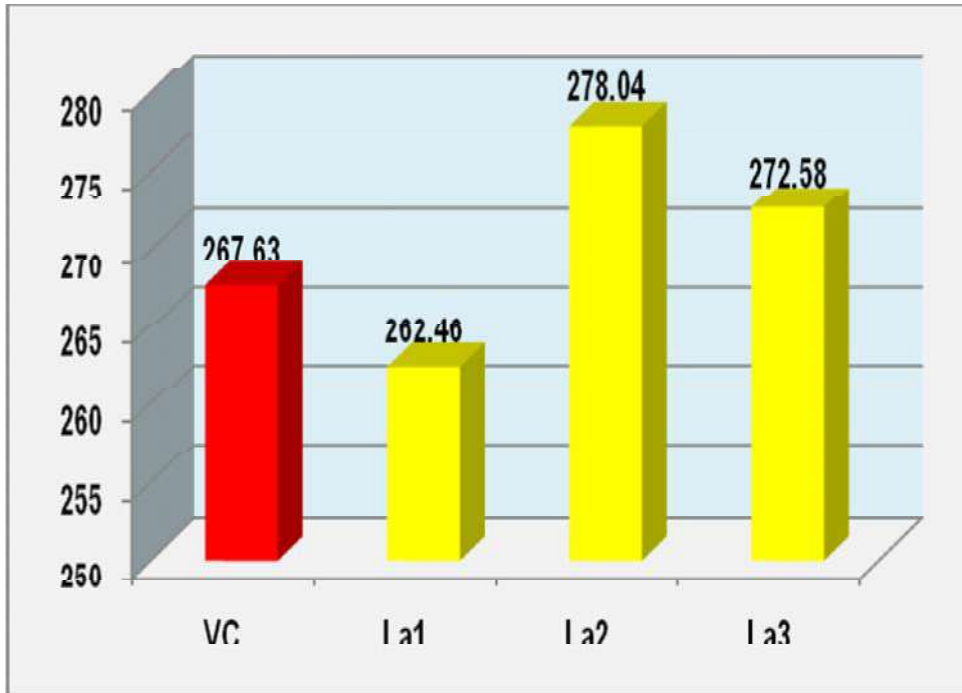
من خلال النتائج المدونة في الجدول يمكن رسم المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك كما هو موضح في الشكل (8-V) ومنه يمكن استنتاج المعادلة التالية:

$$\text{Absorbance} = 0.00089 \text{ ascorbic acid } (\mu\text{M}) + 0.001$$

والنتائج موضحة من خلال هذه المعادلة يمكن حساب التركيز المكافئ بوحدة ($\mu\text{MEAA/ml}$) في الشكل (9-V).



شكل (7-V): المنحنى القياسي لحمض الاسكوربيك



شكل (8-V): التركيز المكافئ بوحدة ($\mu\text{MEAA/ml}$) للمركبات المدروسة

V-2- الفعالية المضاد للبكتيريا:

V-2-1- مدخل:

العديد من الدراسات لمدى فاعلية المركبات العضوية واللاعضوية على حيوية الكثير من الكائنات الحية مثل البكتيريا أثبتت التأثير الفعال على حياتها. وقد اهتمت معظم الدراسات الحديثة في الفترة الأخيرة على دراسة الفعالية الحيوية للمركبات العضوية على أنواع مختلفة من البكتيريا.

البكتيريا هي كائنات واسعة الانتشار منها حوالي 2000 نوعا، تتواجد بكثرة في الطبيعة على سطح الكرة الأرضية تسمى البكتيريا الهوائية أو داخلها تسمى اللاهوائية، فبعضها يعيش بوجود الهواء والآخر بعدم وجوده وتتواجد أيضا في المياه المالحة، العذبة، الينابيع الحارة والبحار وبالتالي فهي تتحمل درجات مختلفة من الملوحة والحرارة، كما يمكن أن تتواجد في الأطعمة، السوائل، على سطح الجلد، الأنسجة النباتية، لأمعاء عند الإنسان والحيوان وفي العقد الجذرية بالنسبة للنبات، البكتيريا كائنات دقيقة مجهرية أحادية الخلية، بدائية النواة، لها عدة أشكال كروية، عصوية أو حلزونية. يمكن أن تقسم بطبيعة الاستجابة إلى قسمين الأول موجبة الغرام والثاني سالبة الغرام. فيما يلي أنواع البكتيريا المدروسة *Staphylococcus aureus (25923)* , *Pseudomonas aeruginosa (27853)*, *Escherichia coli (25922)*.

V-2-2- طريقة العمل:

لتحقيق هذا التطبيق نتبع الخطوات التالية:

- **تحضير الوسط الزراعي:** بعد إذابة الوسط الجليوزي نسكب منه كميات محددة 20ml في علب بيتري بشكل متجانس ثم نقوم بعملية التجفيف لمدة 20min في الفرن لإزالة الرطوبة. يتم تعقيم أوراق الترشيح بوضعها في درجة حرارة 120 °C لمدة 30 min.
- **تحضير المعلق الميكروبي:** يحضر المعلق الميكروبي بأخذ جزمة من البكتيريا قد غمست في أنبوب اختبار يحوي 10ml من الماء الفيزيولوجي، تسكب في علب بيتري المحضرة مسبقا بعد تصلب الوسط الجليوزي ندخل العلب للتجفيف لمدة 15 min في درجة 37 °C .
- **زراعة الميكروبات:** نقوم بزرع البكتيريا بحيث تتم دوما في وجود لهب موقد البنزن لتفادي انتشار البكتيريا في الجو وقبل ذلك نكون قد قمنا بتسخين وسط الجليوزي في حمام مائي ثم نقوم بصبه في علب بيتري و من ثم نزرع البكتيريا على الوسط .

- الحضان: في الأخير تتم عملية الحضان بعدما تم سكب كمية معينة من البكتيريا على وسط الزرع يتم في هذه الخطوة استعمال أقراص من ورق ترشيح التي تم تعقيمها سابقا وذلك يتبلى الأقراص بالمركب المعني بالدراسة، يثبت القرص فوق الوسط وتحضن مقلوبة لمدة 24h في درجة حرارة 37 °C.

V-2-3- نتائج اختبار الفعالية المضاد للبكتيريا:

يمكن تلخيص أهم النتائج في الجدول (4-V).

جدول (4-V): جدول يوضح نتائج التثبيط

<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Escherichia Coli</i>	
-	-	-	La ₁
-	-	-	La ₂
-	-	-	La ₃

V-3- مناقشة النتائج:

يمكن تحليل المحصل عليها في دراسة الفعالية المضادة للأكسدة وكذا الفعالية المضادة للبكتيريا كما يلي:

V-3-1- الفعالية المضاد للأكسدة:

من خلال النتائج المحصل عليها وفي حدود أخطاء التجربة يمكن القول أن نسبة التثبيط تتناسب طرذا مع التركيز في جميع الحالات، كذلك جميع المركبات تملك فعالية مضادة للأكسدة يمكن مقارنتها بالمركب

المرجعي المستعمل، حيث كان ترتيبهم من ناحية أفضلية التثبيط كمايلي: $La_2 < La_1 < La_3$.

كما سجلنا إعادة ترتيب من ناحية الأفضلية في طريقة PM ويعود ذلك للأخطاء التجريبية.

تقارب النتائج يعود إلى التشابه في البنى الكيميائية للمركبات المدروسة.

V-3-2- الفعالية المضادة للبكتيريا:

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (4-V) نستنتج أن جميع المركبات ليس لها فعالية مثبطة لهذه

الأنواع من البكتيريا التي قمنا باختبارها ومنه نستنتج أنها مقاومة لهذه المركبات.

الخلاصة العامة

خلاصة:

تم من خلال هذا العمل تحضير المركبات التالية:

4- أزوفنيل سالسيل الألدريد (ALD).

4، 4- ثنائي [4- رُوفنيل سالسيلدين) إمينو] ثنائي فنيل إيثر (Li1).

4، 4- ثنائي [4- أزوفنيل سالسيلدين) إمينو] ثنائي فنيل ميثان (Li2).

4، 4- ثنائي [4- أزوفنيل سالسيلدين) إمينو] ثنائي فنيل إيثان (Li3).

4، 4- ثنائي [4- رُوفنيل سالسيلدين) أمينو] ثنائي فنيل إيثر (La1).

4، 4- ثنائي [4- أزوفنيل سالسيلدين) إمينو] ثنائي فنيل ميثان (La2).

4، 4- ثنائي [4- أزوفنيل سالسيلدين) أمينو] ثنائي فنيل إيثان (La3).

- معقدات النحاس لمشتقات قواعد شيف الامينية (CuLa1, CuLa2, CuLa3).

و في المرحلة الثانية قمنا بتشخيصها بالطرق الطيفية الاعتيادية الأشعة تحت الحمراء IR، الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-Vis، التحليل العنصري AE، التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون ^{13}C RMN ^1H RMN، الكروماتوغرافيا السائلة المرفقة بمطيافية الكتلة LC-SM والفولطا أمبيرمتر الحلقية (CV)، الدراسة التشخيصية يمكن تلخيصها في النقاط التالية:

- التحليل الفيزيوكيميائي باستعمال الأشعة تحت الحمراء، المرئية وفوق البنفسجية دل على اختفاء بعض الوظائف وظهور أخرى وذلك عند الانتقال من مرحلة إلى أخرى، أبرزها الانتقال في المرحلة الأولى من (NH_2) إلى $(\text{N}=\text{N})$ ، في المرحلة الثانية الانتقال من $(\text{C}=\text{O})$ إلى $(\text{C}=\text{N})$ ، في المرحلة الموالية كذلك الانتقال من $(\text{C}=\text{N})$ إلى $(\text{CH}-\text{NH})$ كما دلت كذلك على الاحتفاظ بمجموعة الازو $(\text{N}=\text{N})$ في مختلف المركبات، كذلك الانتقالات الإلكترونية والتي كان أهمها الانتقال الإلكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ الحادث على مستوى مجموعة الازو.

- من خلال نتائج التحاليل كذلك باستعمال التحليل النووي للبروتون والكربون وكذا التحليل الكتلي نلاحظ الوظيفة (OH) عند القيمة 11.51ppm حالة المركب ALD و 10.49, 10.50, 10.51 ppm بالنسبة للمركبات La1, La2, La3 على الترتيب. كذلك ظهور (H ar) في المجال 7.19 - 8.19 ppm حالة المركب ALD وظهرها في المجال 6.48 - 7.84 ppm حالة المركبات الثلاثة La1, La2, La3.

كذلك تميز المركب ALD بالمجموعة الوظيفية (COH) التي ظهرت عند القيمة 10.37 ppm أما المركبات La1, La2, La3 بالمجموعة الوظيفية (NH) التي ظهرت في حدود 6.00 ppm، المركب La1 يحتوي على

(CH al) واحدة مقارنة بالمركبين La2, La3 اللذان يحتويان على مجموعتين. كذلك من أهم ما يمكن تسجيله ظهور الكربون الخاص بالمجموعة الألدهيدية للمركب ALD عند القيمة 190.77 ppm واختفائها في باقي المركبات، ظهور الكربون الخاص بالمجموعة الأليفاتية الناتجة عن إرجاع مجموعة الإيمين (C=N) عند القيم 41.88, 41.37, 41.36 ppm للمركبات الأمينية الثلاثة La1, La2, La3 على الترتيب.

المركبات الأمينية الثلاثة La1, La2, La3 ذات الكتل المولية 620, 618, 632 g/mol تعطي إشارات ونوات التي تمثل الايون $[M]^+$ عند القيم 621, 619, 633 على الترتيب، كل المعطيات السالفة الذكر تؤكد البنية الكيميائية للمركبات المشار إليها.

- الدراسة الكهروكيميائية لهذه المركبات أبدت حدوث انزياح لبعض النوات، ظهور نوات واختفاء أخرى و ذلك عند الانتقال من مرحلة إلى أخرى، مثل انزياح النوات الخاص بأكسدة المجموعة الفينولية في المجال (1100 إلى 1420 mV/ECS). كما يمكن ملاحظة انزياح للنوات الخاص بإرجاع الوظيفة الإيمينية في المجال (1000- إلى -1100 mV/ECS)، أما بالنسبة للنوات الخاص بإرجاع مجموعة الازو فقد عرف هو الآخر انزياحا في المجال (250- إلى -500 mV/ECS) و بالإضافة إلى عمليات الانزياح للنوات تم حدوث اختفاء لبعض النوات وظهور أخرى عند الانتقال من مرحلة إلى أخرى. كذلك النقصان في شدة التيار الخاصة بنوات الأمينات حالة تشكيل المعقدات يدل على احتمالية نقصان الكثافة الالكترونية نتيجة الارتباط بالمعدن وهو ما يفسر باستقرار المخالب حالة تشكيل المعقد.

وفي المرحلة الأخيرة قمنا بدراسة الفعالية البيولوجية بشقين أساسيين الفعالية المضادة للأكسدة والفعالية المضادة للبكتيريا لبعض المركبات .

- الفعالية المضادة للأكسدة: اعتمدنا في دراستنا على ثلاث طرق وهي: DPPH, TPTZ, PM.

حيث كانت النتائج ايجابية ومضاهية للمركب المرجعي (فيتامين C) بل أفضل منه في بعض الأحيان.

- الفعالية المضادة للبكتيريا : اعتمدنا في دراستنا على ثلاث أنواع من البكتيريا وهي:

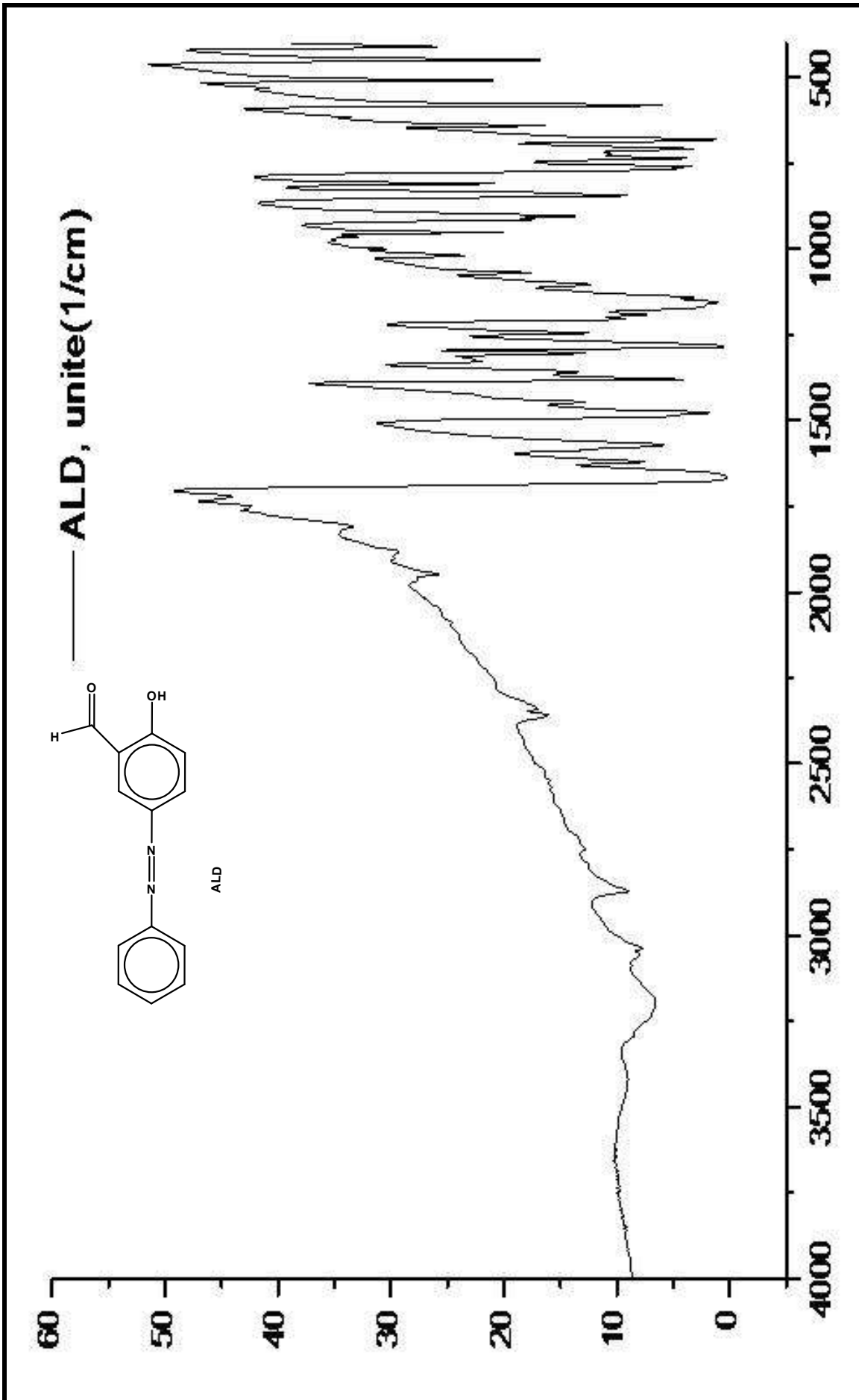
Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa, Escherichia coli. كانت النتائج كلها

سلبية. إن هذه الدراسة تعد نقطة بداية يجب أن تتبع بدراسات أخرى تسمح بتحديد قدرتها التعقيدية

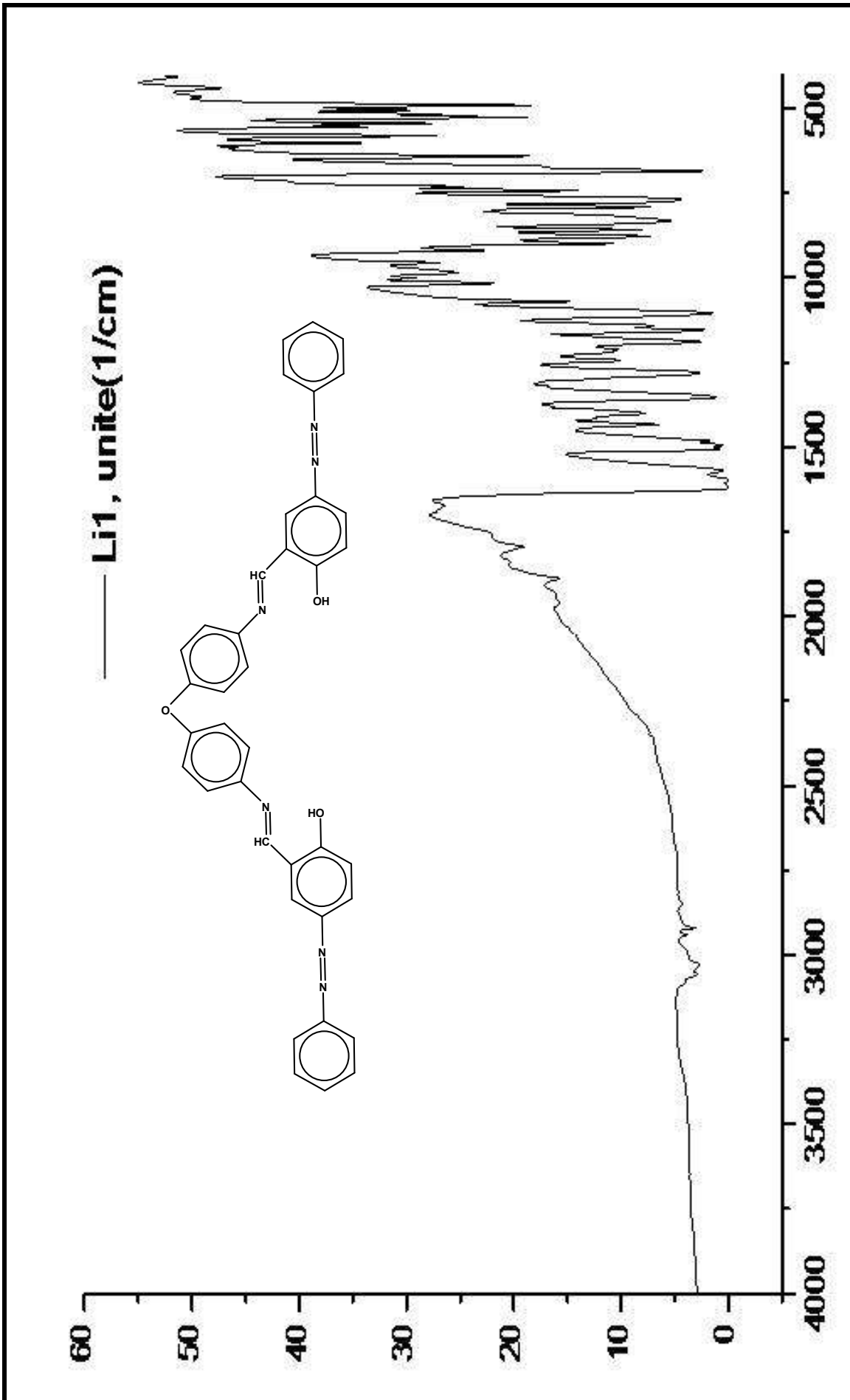
إزاء المعادن الانتقالية الأخرى وفي شروط عمل مغايرة، دراسة خواصها الحرارية، كذلك دراسة

فعاليتها البيولوجية خاصة الفعالية ضد الفطريات.....الخ.

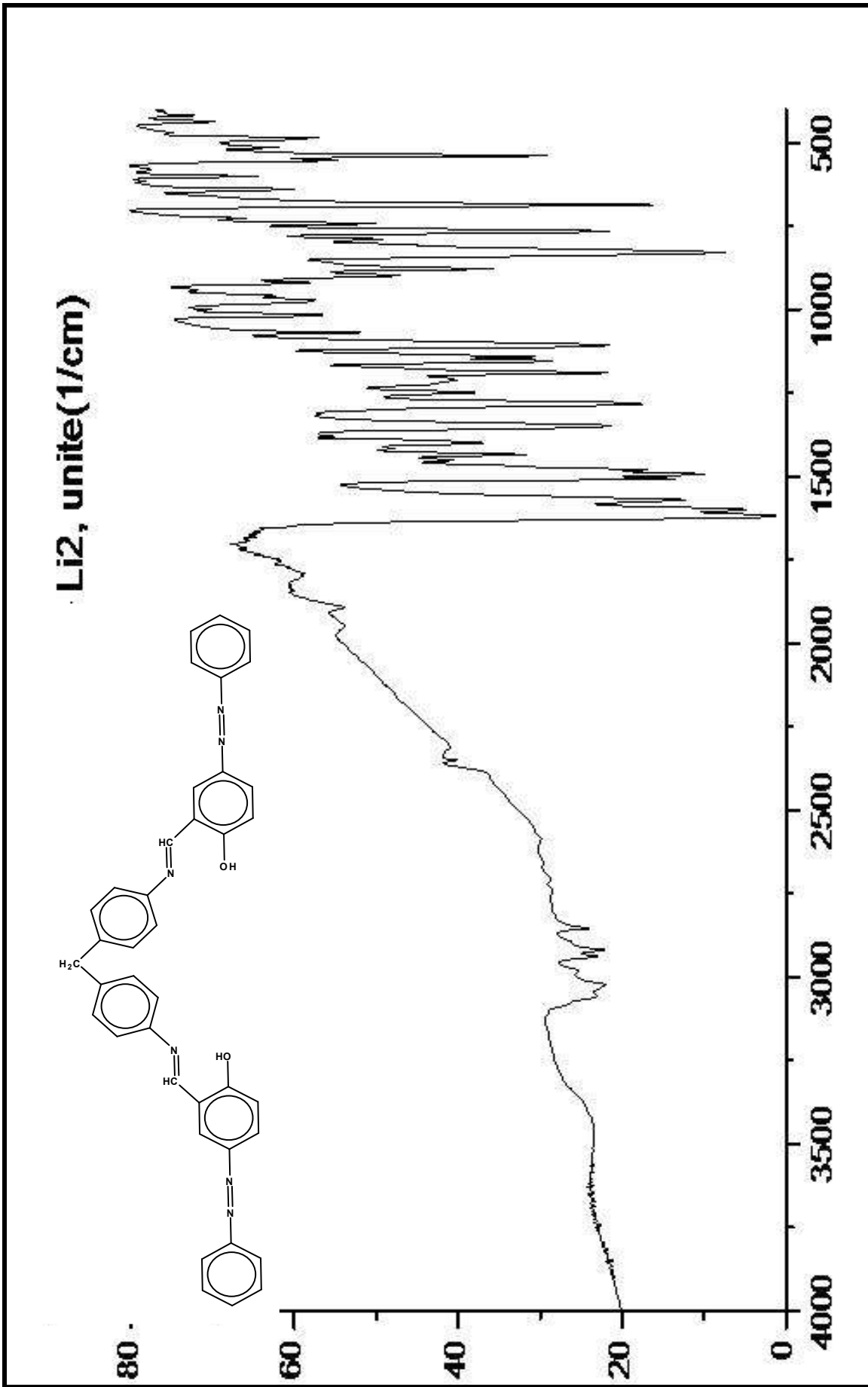
الطابق



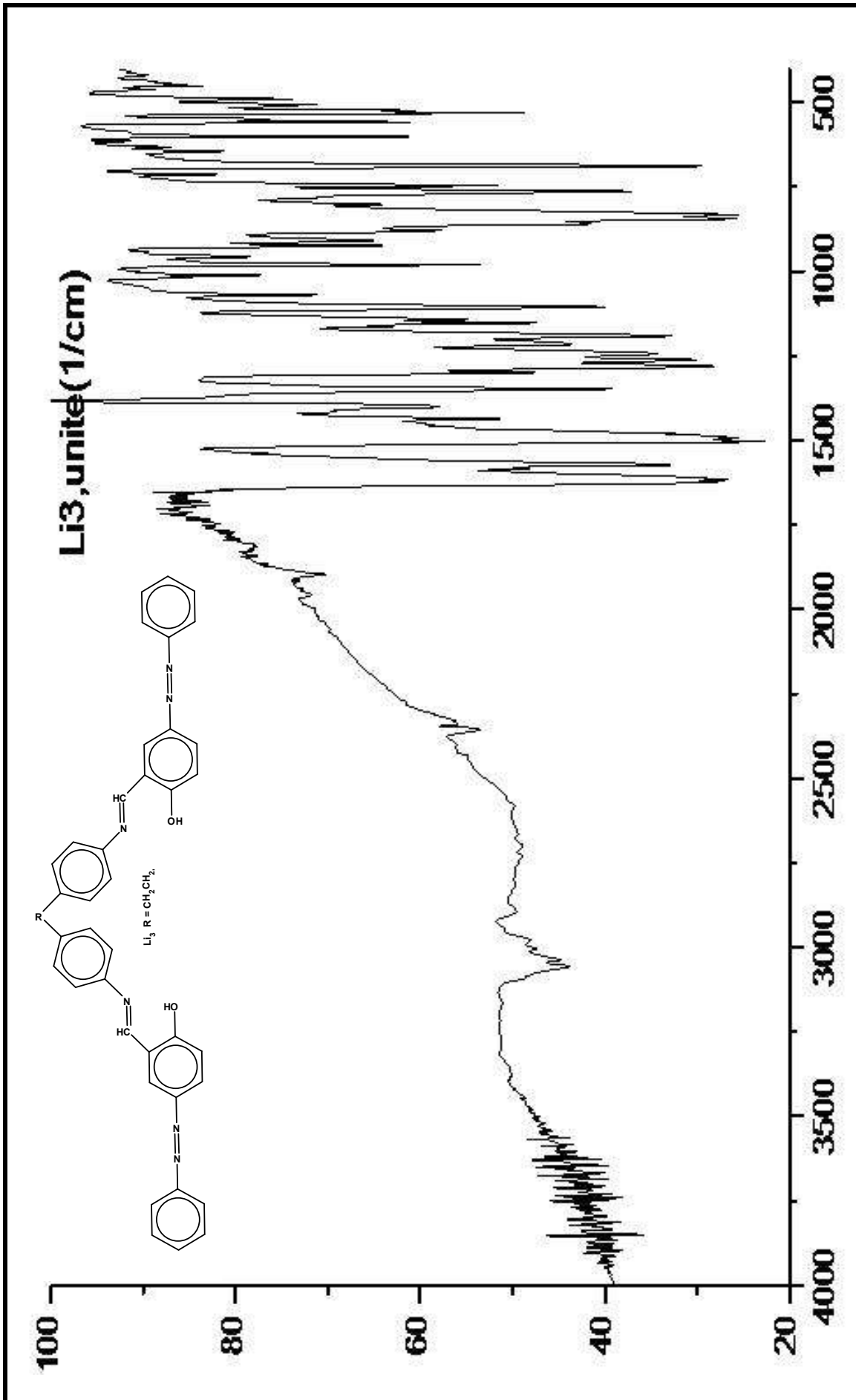
شكل 1-III : طيف IR للمركب ALD



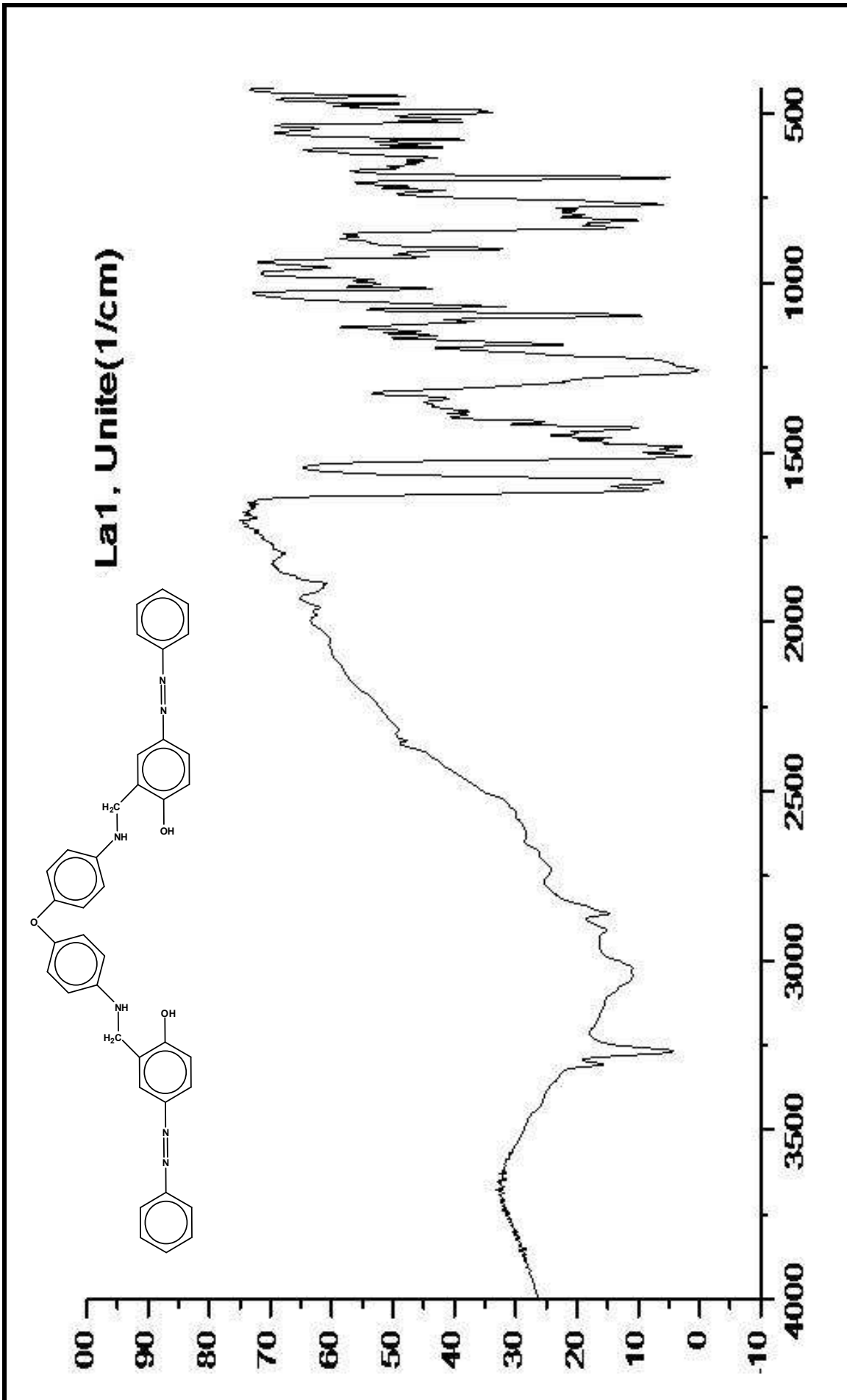
شكل 2-III: طيف IR للمركب Li1



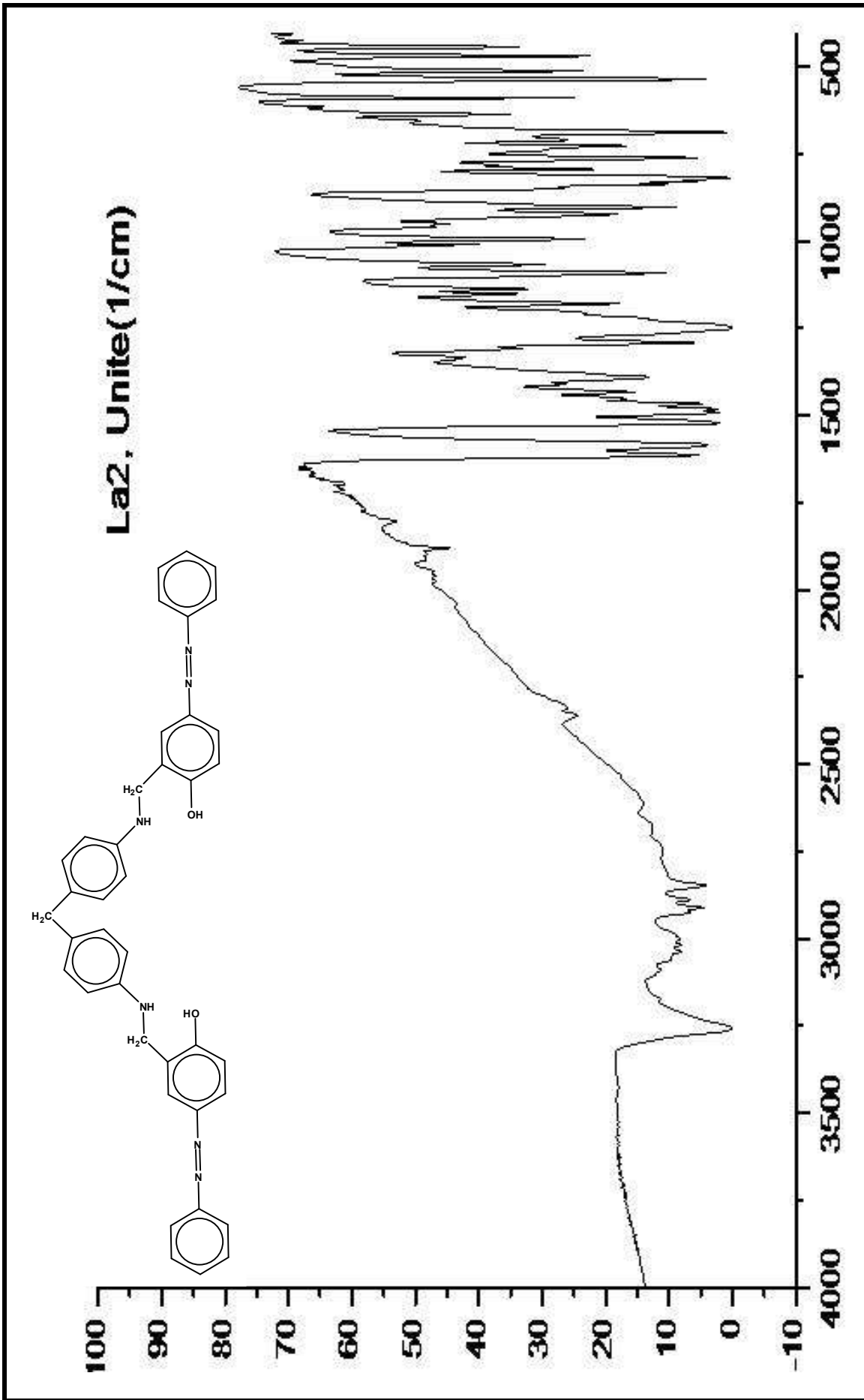
شكل III-3: طيف IR للمركب Li2



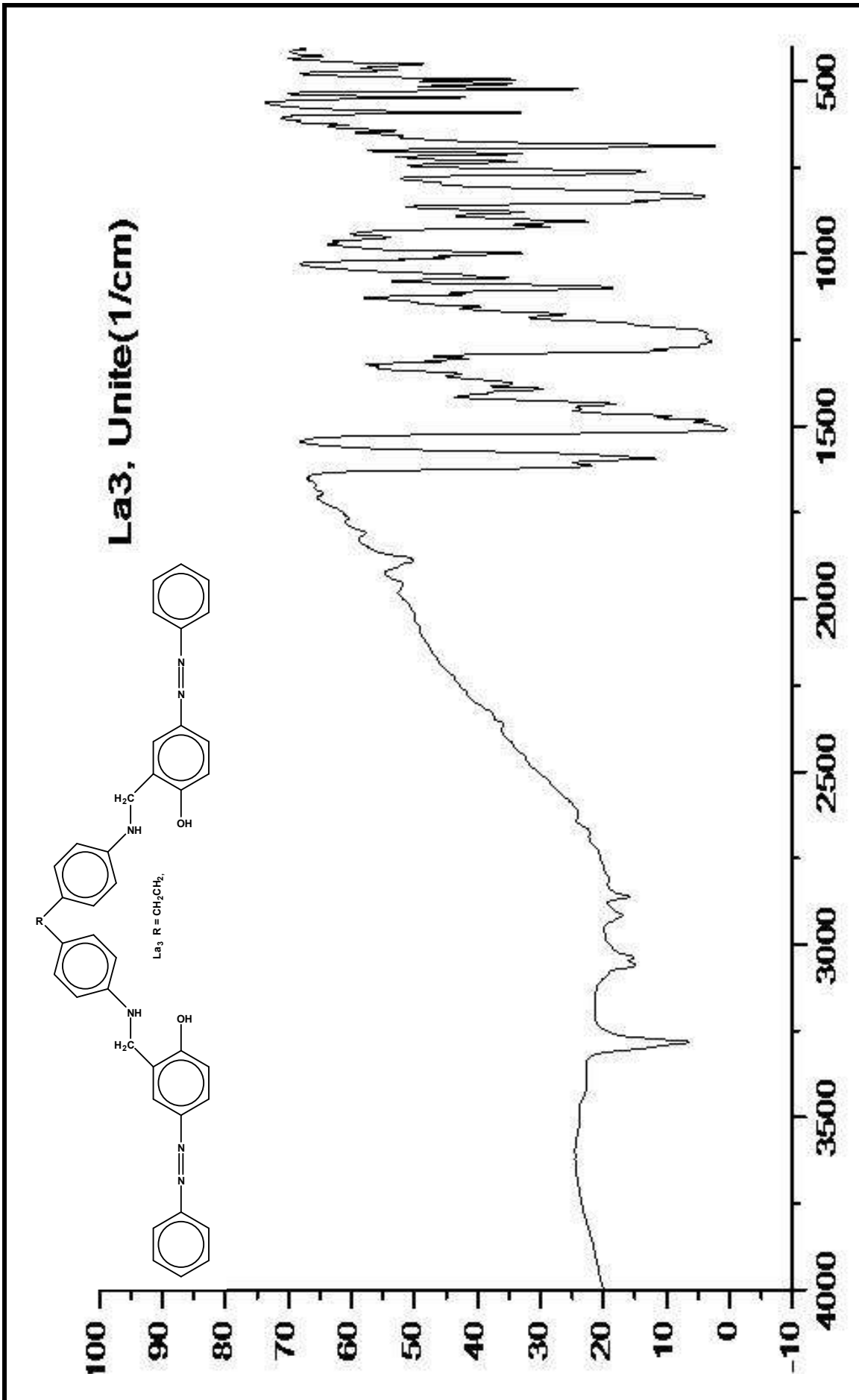
شكل III-4: طيف IR للمركب Li3



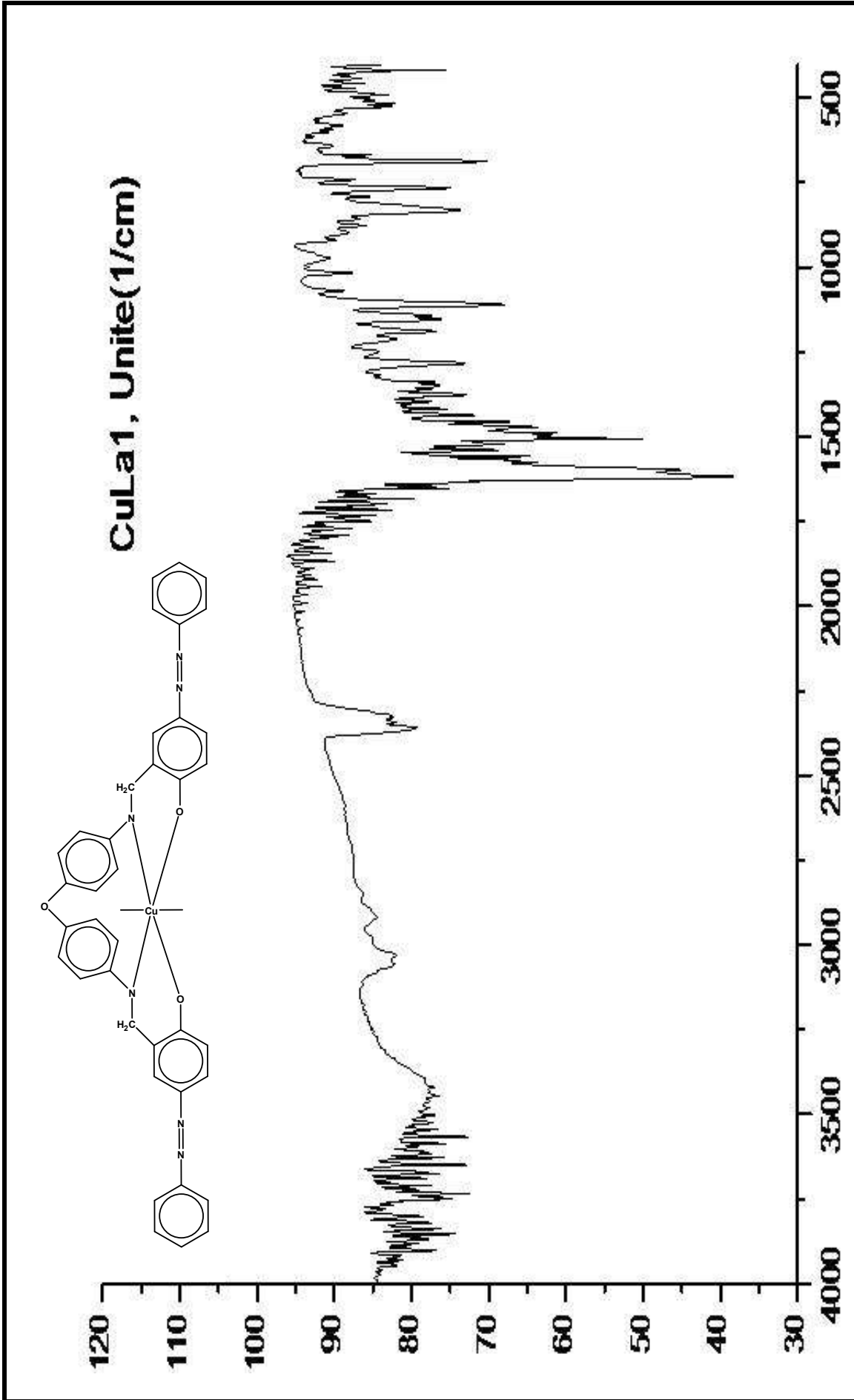
شكل 5-III: طيف IR للمركب La1



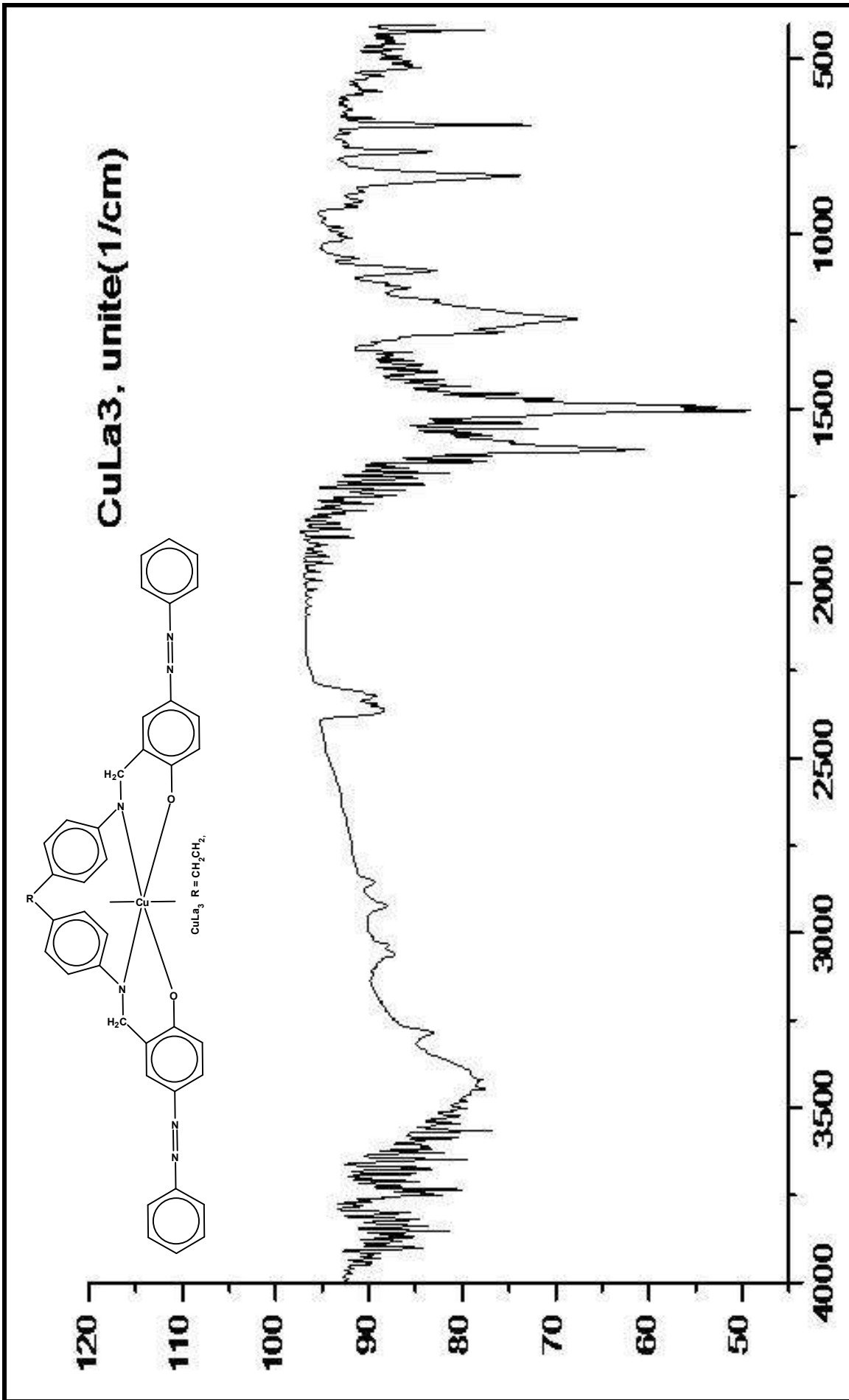
شكل 6-III: طيف IR للمركب La2



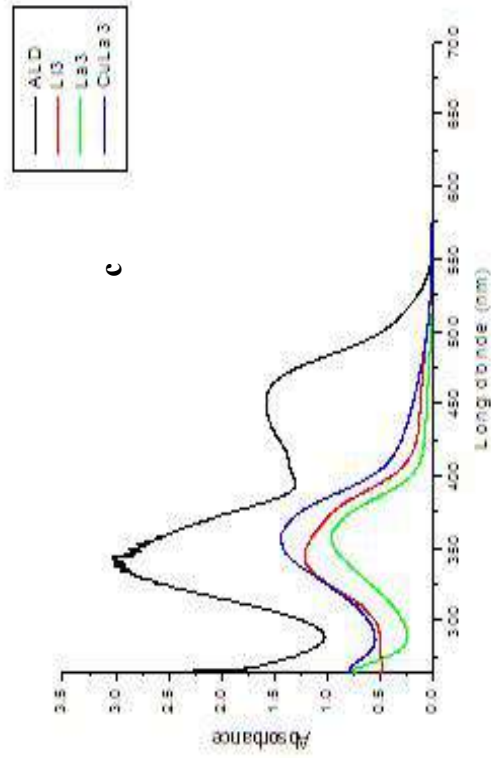
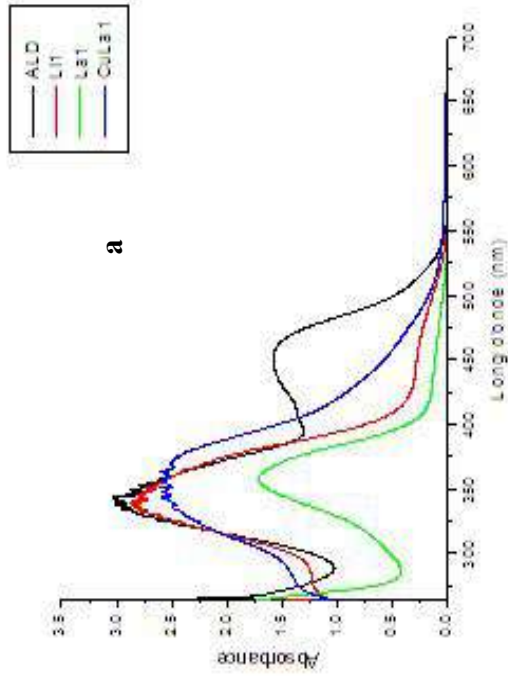
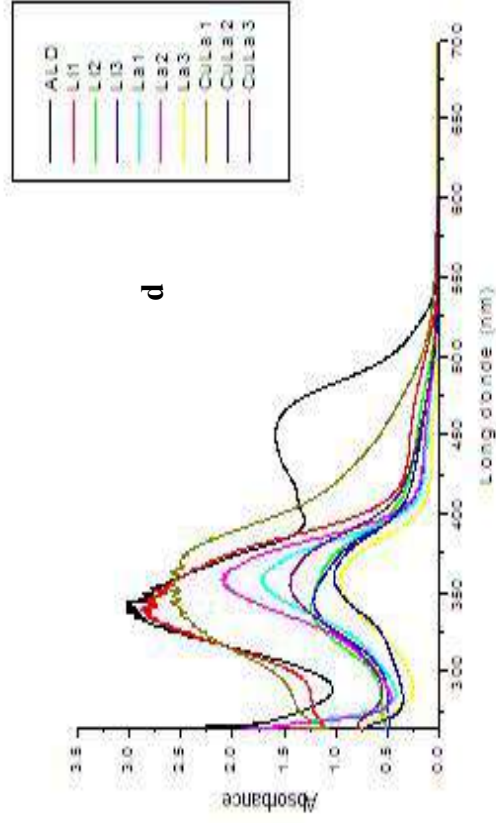
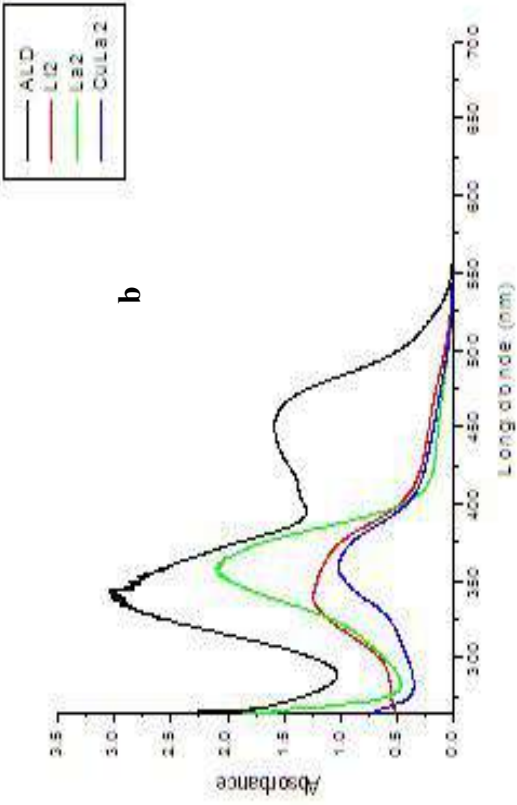
شكل III-7: طيف IR للمركب La3



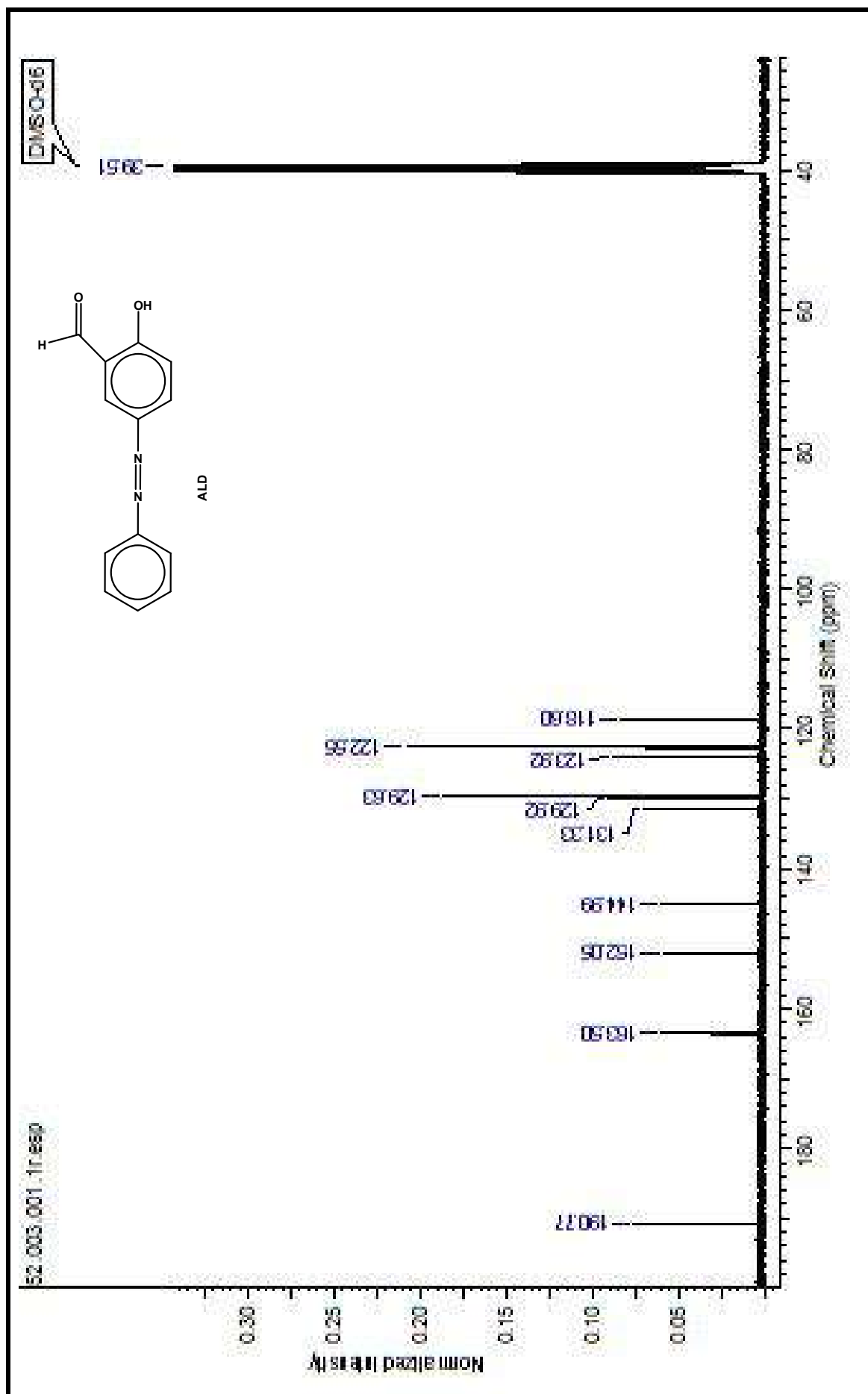
شكل 8-III: طيف IR للمركب CuLa1



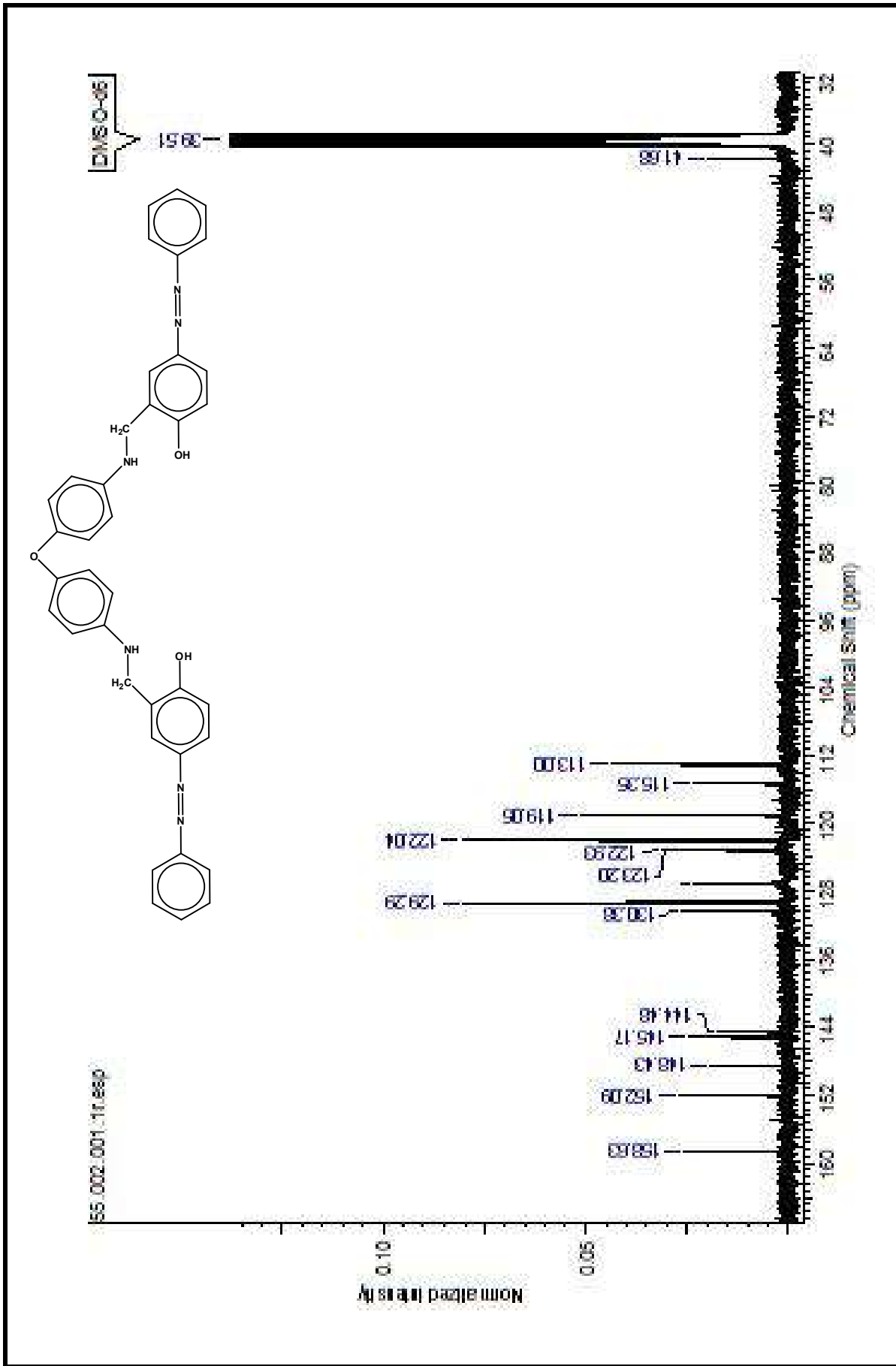
شكل 10-III : طيف IR للمركب CuLa3



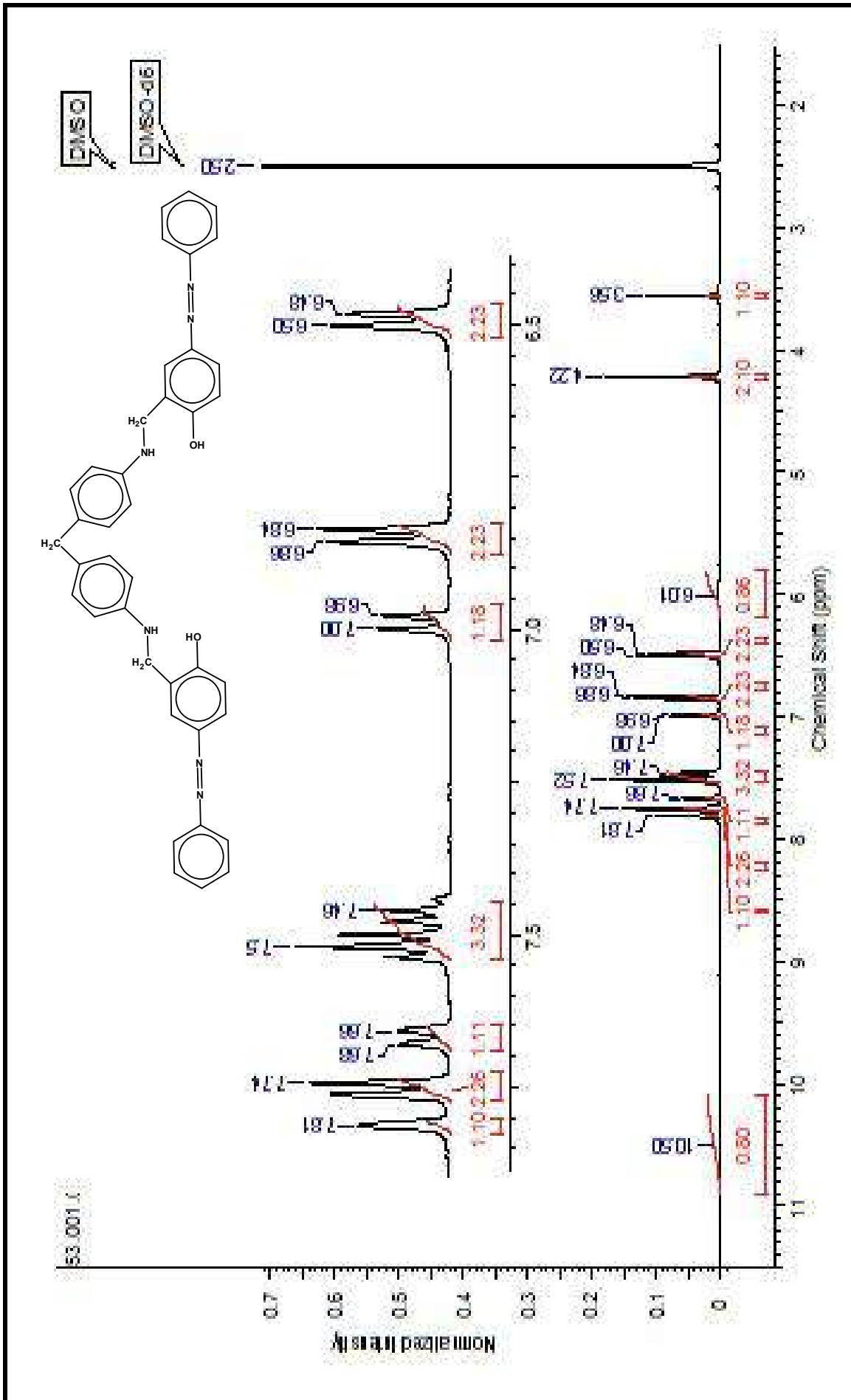
شكل 11-III: طيف UV-Vis للمركبات المدروسة.



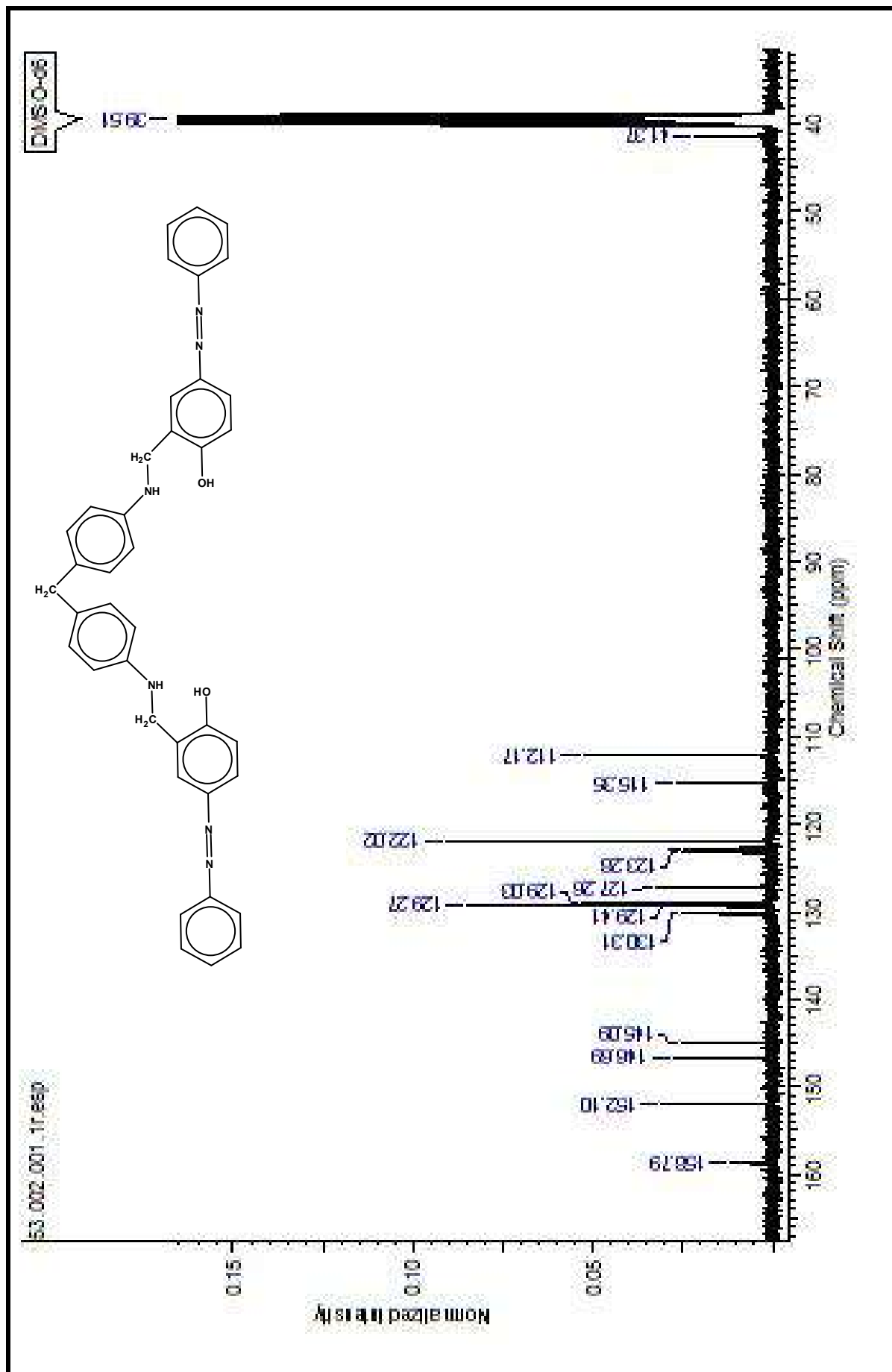
شكل 13-III : طيف RMN ¹³C للمركب ALD



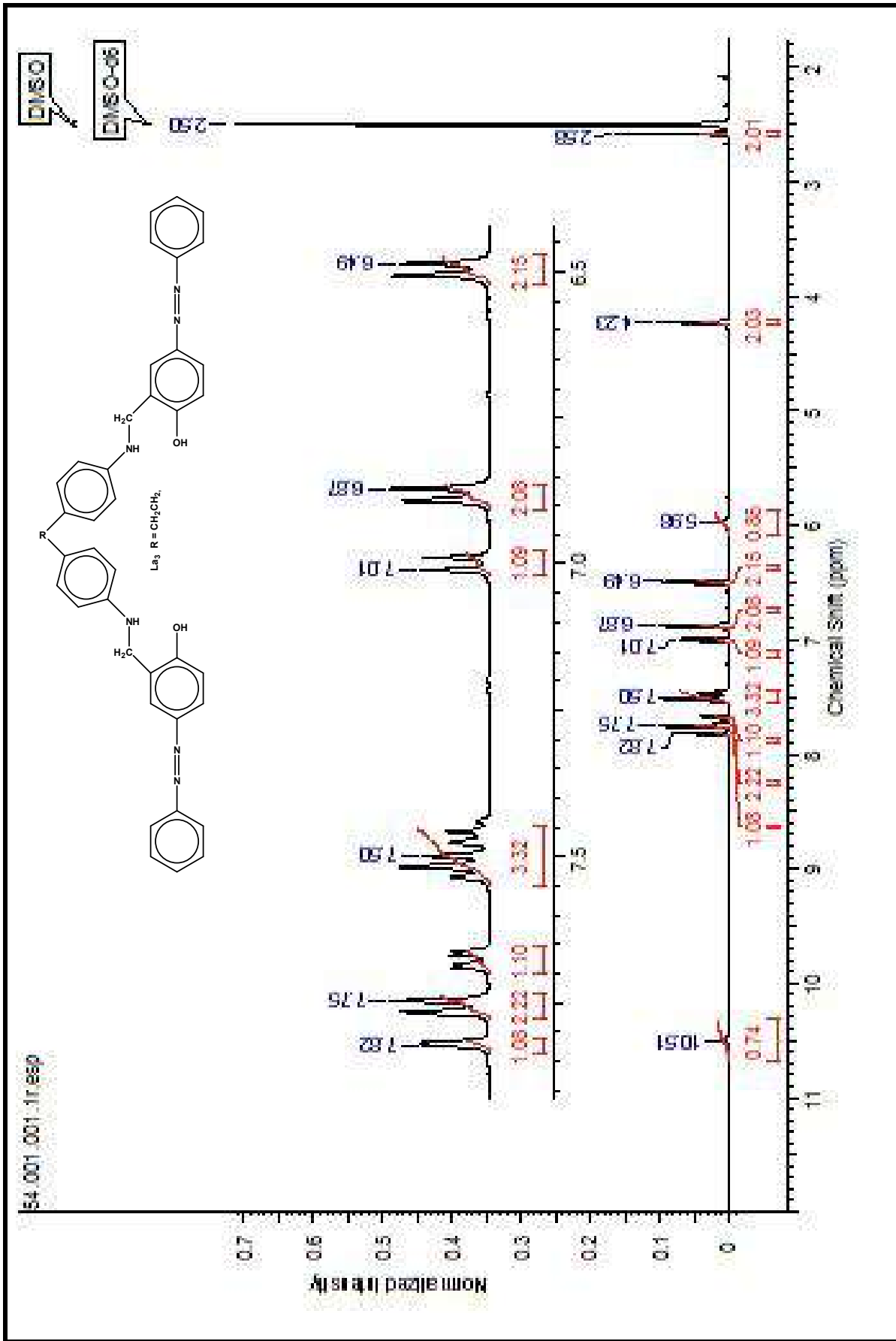
شكل 15-III: طيف 13C RMN للمركب La1



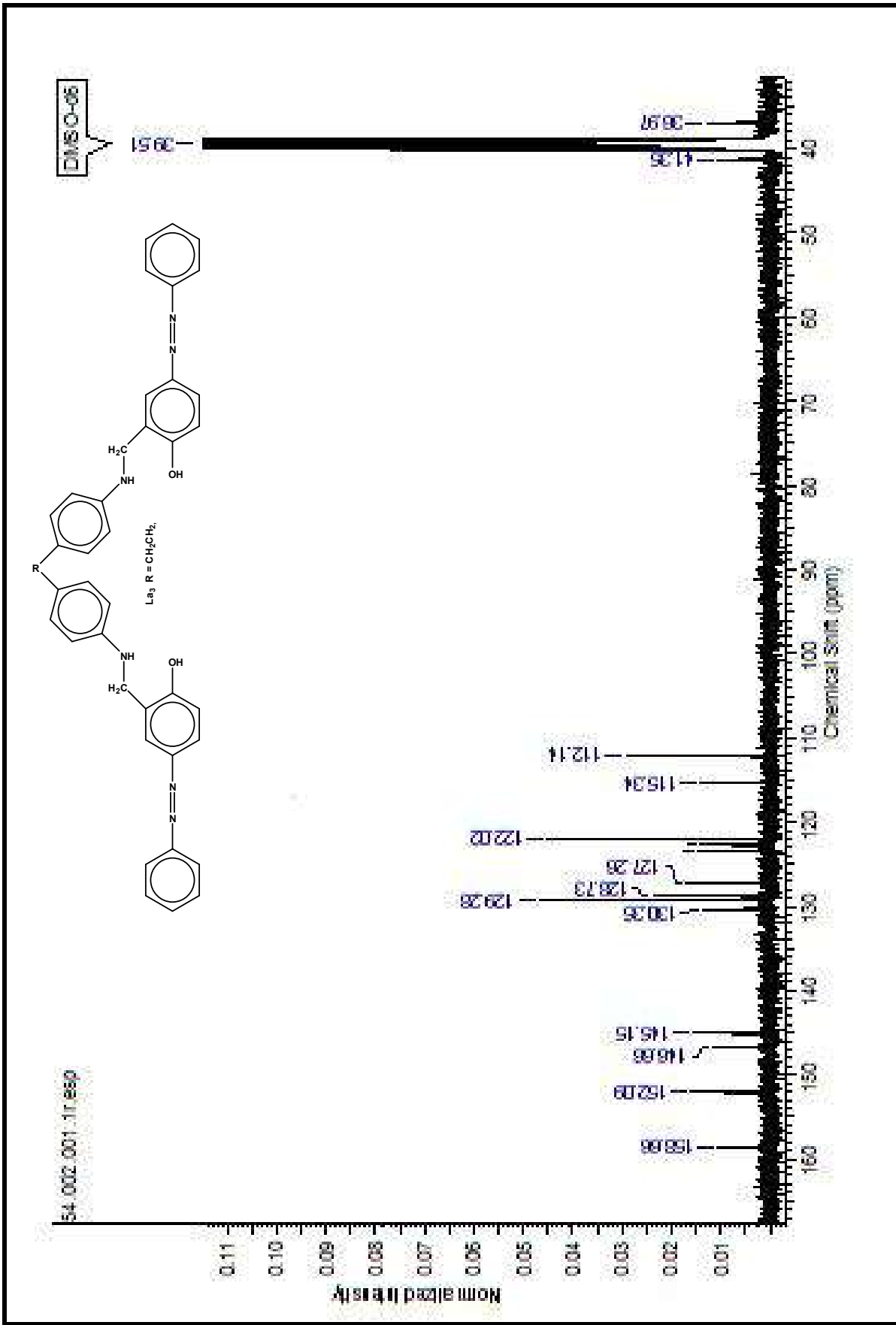
شكل 16-III: طيف RMN¹H للمركب La2



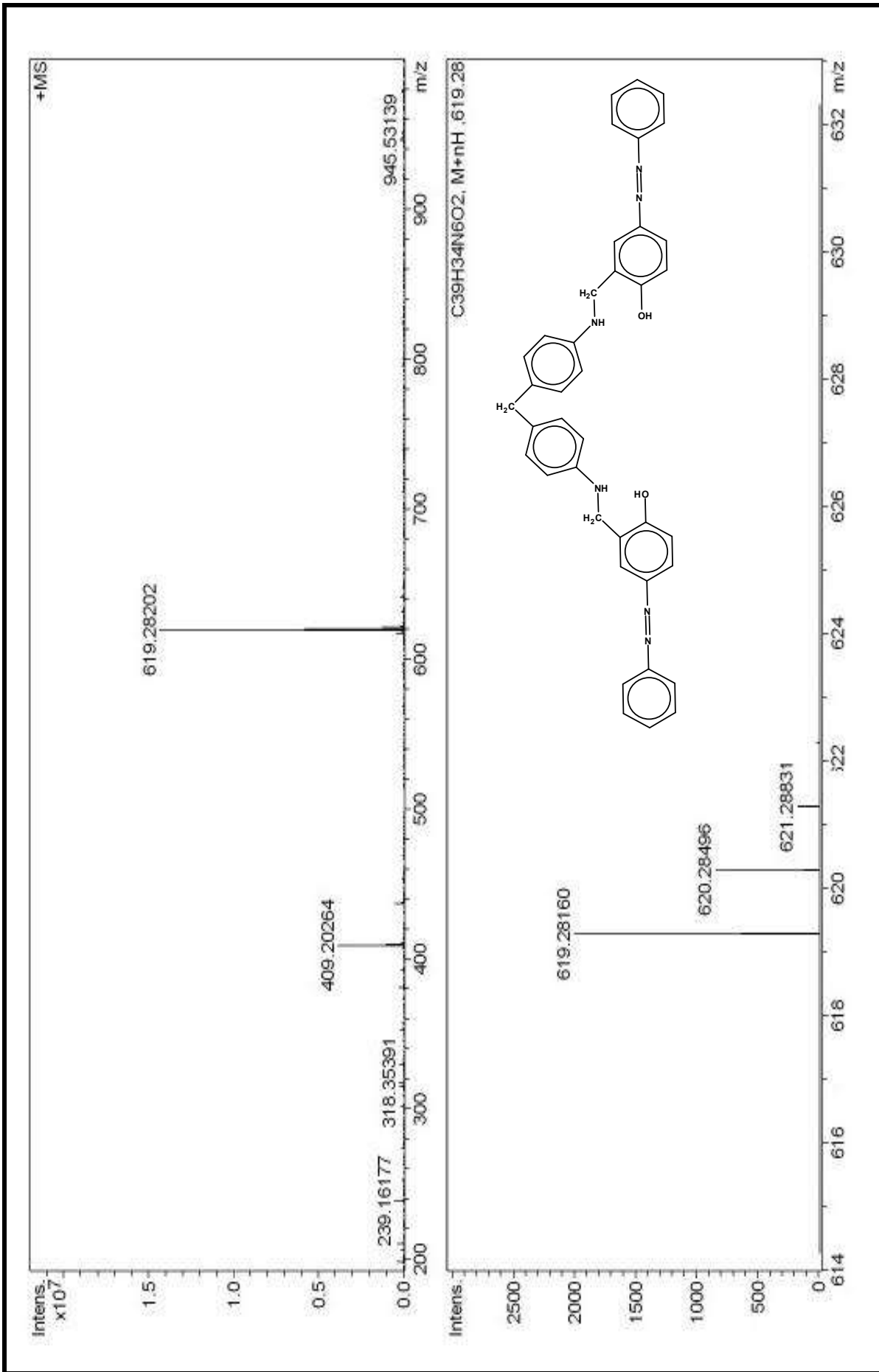
شكل 17-III : طيف ¹³C RMN للمركب La2



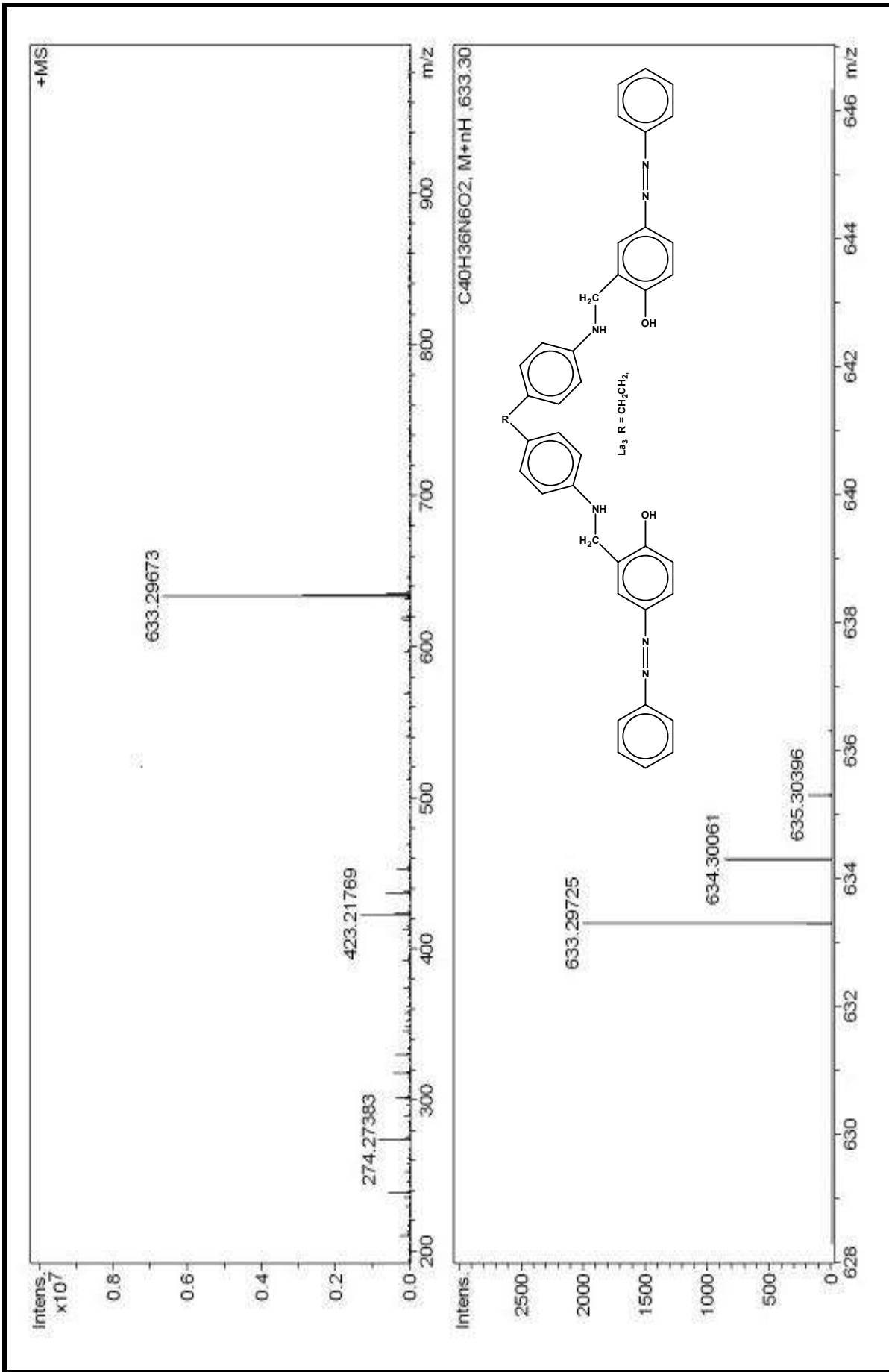
شكل 18-III : طيف RMN^1H للمركب La3



شكل 19-III : طيف RMN ¹³C للمركب La3



شكل 21-III: طيف LC-SM للمركب La2



شكل 22-III طيف LC-SM للمركب La3



Synthesis, spectroscopic studies of new azo ligands Schiff base and amines derived of 5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde

Salem Atia¹, Tahar Douadi², Ali Douadi¹, Touhami Lanez³ and Mousa Al-Noaimi⁴

¹Département de Chimie, Faculté des Mathématiques et des Sciences de la matière, Université Kasdi Merbah, Ouargla, Algeria

²Laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes (LEMMC), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas de Sétif-1, 19000 Sétif, Algeria

³Laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (VTRS), Université Hama Lakhdar, El-Oued, Algeria

⁴Department of Chemistry, Hashemite University, Zarqa 13115, Jordan

ABSTRACT

Three new azoimine ligands, namely bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diiminophenyl ether(**1**), bis[5-phenylazo-2-hydroxy benzaldehyde]-4,4'-diiminophenyl methane(**2**), bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diiminophenyl ethane(**3**) and their reduced imine form bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diaminophenyl ether(**4**), bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diaminophenyl methane (**5**), bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diaminophenyl ethane(**6**) were synthesized by reducing the imine groups of the azoimine (**1-3**) with Sodium borohydride. The azoimine (**1-3**) and their reduced form (**4-6**) were characterized using elemental analyses, IR, UV-Visible spectroscopy, ¹H NMR, ¹³C NMR and mass spectra.

Keywords: Azo dyes, Schiff base, Amines, Uv-visible.

INTRODUCTION

Azo compounds are very important molecules and have attracted much attention in both academic and applied research [1-3]. These compounds are key chromophores in the chemical industry as dyes and pigments, food additives, indicators, radical reaction initiators and therapeutic agents [4-6]. The spectral properties of azo dyes depend on the nature of both the azo and the coupling components. For example, azoimine compounds which have some interesting structural properties and uses can be prepared by coupling of azo and methine groups [7-10]. Furthermore, considerable attentions have been paid to the study of azo-azomethine dyes containing hydroxyl groups in recent years due to their metabolites are toxic, carcinogenic, and mutagenic [11-14]. These compounds have the ability to form different type of intra- and intermolecular hydrogen bond and intramolecular proton transfer between their nitrogen atoms. This tautomerization can be induced either by light, heat or the solvent [15-19]. Herein, new azo (**1-3**) were prepared of 5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde with 4,4'(diaminodiphenyl) derivatives and their reduced form (**4-6**) were prepared by reducing the imine groups of the azoimine (**1-3**) with Sodium borohydride.

EXPERIMENTAL SECTION

1.1. Material and methods

All reactions were monitored by thin-layer chromatography and experiments were repeated at least in triplicates. The chemicals used for the synthesis were of analytical reagent grade and was used without further purification. The solvents were of spectroscopic grade. IR spectra were recorded on a Shimadzu 8000S FTIR spectrophotometer using

KBr pellets. Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR, ^{13}C NMR) spectra were recorded on a Bruker (ARX-500) spectrometer (400 MHz) in DMSO- d_6 . The mass spectra were recorded on Os_MSMS_20CE.m, Acquisition SW 6200 series TOF/6500, Version series Q-TOF B.O5.01(B5125.1) mass spectrometer. The electronic spectra were obtained using Unicam Spectrophotometer. Elemental carbon, nitrogen and hydrogen analyses were performed with a Leco CHNS-932 analyzer.

1.2. Synthesis and Characterization

1.2.1. Synthesis of 5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde (ALD)

The 5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde was synthesized using the known coupling methods [20]. Yellow solid, yield 63.09 %, mp 128°C. IR (KBr, cm^{-1}): 3100-3300 (OH), 3040 (C-H, aromatic), 1664 (C=O), 1570 (C=C, aromatic), 1478 (N=N), 1380, 1284 (C-O), 1155 (C-N), 682. ^1H NMR(400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 11.51 (s, H-10), 10.37 (s, H-9), 8.19 (d, J = 2.4 Hz, H-3), 8.10 (dd, J = 2.6, 8.8 Hz, H-2), 7.86 (m, 2H, H-4, H-8), 7.56 (m, 3H, H-5, H-6, H-7), 7.20 (d, J = 8.8 Hz, H-1). ^{13}C NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 118.19, 122.14, 122.39, 123.51, 129.22, 129.51, 130.92, 144.57, 151.63, 163.08, 190.35. Elemental analysis calcd (%) For $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N})_2$: C 69.02, H 4.46, N 12.38, found: C 68.76, H 4.63 and N 12.29.

1.2.2. General procedure for synthesis of azoimine ligands (1-3)

Three ligands (1-3) were prepared by refluxing of (0.01mol) of 5-phenylazo-2- hydroxybenzaldehyde with (0.005 mol) of 4,4'(diaminodiphenyl) derivatives in 100 mL of absolute ethanol for 1 h. pure compound was obtained as yellow precipitate by cooling the reaction mixture to room temperature. The precipitate was filtered off and washed with absolute ethanol and dry in desiccators.

Bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diiminophenyl ether (1)

Yellow – Orange solid, yield 93.18 %, mp 256 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3415 (OH), 3055 (C-H, aromatic), 2918 (C-H, aliphatic), 2846, 1618 (C=N), 1573 (C=C, aromatic), 1500 (N=N), 1349, 1272 (C-O), 1194 (C-N), 838, 686. Elemental analysis calcd (%) For $(\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_6)$: C 74.01, H 4.58, N 13.63, found: C 73.58, H 4.51 and N 13.45.

Bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diiminophenyl methane (2)

Orange Solid, yield 94.27 %, mp > 260 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3424 (OH), 3034 (C-H, aromatic), 2918 (C-H, aliphatic), 2852, 1617 (C=N), 1569 (C=C, aromatic), 1495(N=N), 1353, 1280 (C-O), 1188 (C-N), 832, 683. Elemental analysis calcd (%) For $(\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6)$: C 76.20, H 4.92, N 13.67, found: C 76.06, H 4.84 and N 13.38.

Bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diiminophenyl ethane (3)

Orange - Yellow solid, yield 90.73 %, mp > 260 °C. IR (KBr, cm^{-1}) : 3418 (OH), 3022 (C-H, aromatic), 2919 (C-H, aliphatic), 2854, 1618 (C=N), 1572 (C=C, aromatic), 1490(N=N), 1351, 1281 (C-O), 1187 (C-N), 830, 680 . Elemental analysis calcd (%) For $(\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_6)$: C 76.41, H 5.13, N 13.37, found: C 76.01, H 4.87 and N 13.44.

1.3. General procedure for synthesis of the reduce form (4-6)

The reduce form (4-6) where as follow (0.001 mol) of the azoimine ligands (1-3) were dissolved in 100 mL absolute ethanol and then 0.075g (0.002 mol) of Sodium borohydride, was added. The mixture was stirred at room temperature for 72h and the solvent was removed by rotary evaporation to dryness. The solid was dissolved in about 150 mL of distilled water, and extracted with 3×50 mL portions of CHCl_3 . The CHCl_3 layer was dried by standing with ~ 40g of anhydrous sodium sulfate powder for about 30 min, filtered and the CHCl_3 removed by rotary evaporation. The isolated brown-yellow powder was stored in desiccators.

Bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diaminophenyl ether (4)

Brown Solid, yield 83.80 %, mp 185°C. IR (KBr, cm^{-1}): 3436 (OH), 3284 (N-H), 3033 (C-H, aromatic), 2922 (C-H, aliphatic), 2857, 1594 (C=C, aromatic), 1506 (N=N), 1251(C-O), 830, 683. ^1H NMR(400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 10.49(s, H-10), 7.84 (br s, H-3), 7.76 (d, J = 7.6 Hz, H-4, H-8), 7.69 (d, J = 8.7 Hz, H-2), 7.51 (m, 3H, H-5, H-6, H-7), 7.00 (d, J = 8.6 Hz, H-1), 6.69 (m, J = 8.7 Hz, H-12, H-13), 6.55 (m, J = 8.8 Hz, H-11, H-14), 5.98 (br s, N-H), 4.22 (br s, 2H, H-9). ^{13}C NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 158.83, 152.29, 148.43, 145.17, 130.38, 129.29, 127.15, 123.20, 122.93, 122.04, 119.05, 115.35, 113.00. ESI-TOF MSMS m/z (%): $[\text{M}]^+$ = 621 molecular ion peak is not observed, but 305.15 $[\text{M}]^{+2}$ $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=NH-C}_6\text{H}_3\text{OH-CH}_2\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]$. Elemental analysis calcd (%) For $(\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_6)$: C 73.53, H 5.20, N 13.54, found: C 73.17, H 5.53 and N 13.42.

Bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diaminophenyl methane (5)

Yellow Solid, yield 88.44 %, mp 156°C. IR (KBr, cm^{-1}): 3420 (OH), 3268 (N-H), 3034 (C-H, aromatic), 2910 (C-H, aliphatic), 2857, 1591 (C=C, aromatic), 1508 (N=N), 1258(C-O), 769, 691. ^1H NMR(400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 10.51 (s, H-10), 7.82 (s, H-3), 7.76 (d, J = 7.2 Hz, H-4, H-8), 7.67 (dd, J = 2, 8.5 Hz, H-2), 7.50 (m, 3H, H-5, H-6, H-7), 6.99 (d, J = 8.6 Hz, H-1), 6.85 (d, J = 8.3 Hz, H-12, H-13), 6.50 (d, J = 8.1 Hz, H-11, H-14), 5.98 (m, N-H),

4.22 (s, 2H, H-9), 3.57 (s, H-R). ^{13}C NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 158.58, 151.88, 146.48, 144.88, 130.10, 129.20, 129.06, 128.82, 127.04, 123.07, 122.55, 121.81, 115.14, 111.96. ESI-TOF MSMS m/z (%): $[\text{M}]^+$ = 619 molecular ion peak is not observed, but 305.15 $[\text{M}]^{+2}$ $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=NH-C}_6\text{H}_3\text{OH-CH}_2\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]$. Elemental analysis calcd (%) For $(\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_6)$: C 75.71, H 5.54, N 13.58, found: C 75.45, H 5.83 and N 13.35.

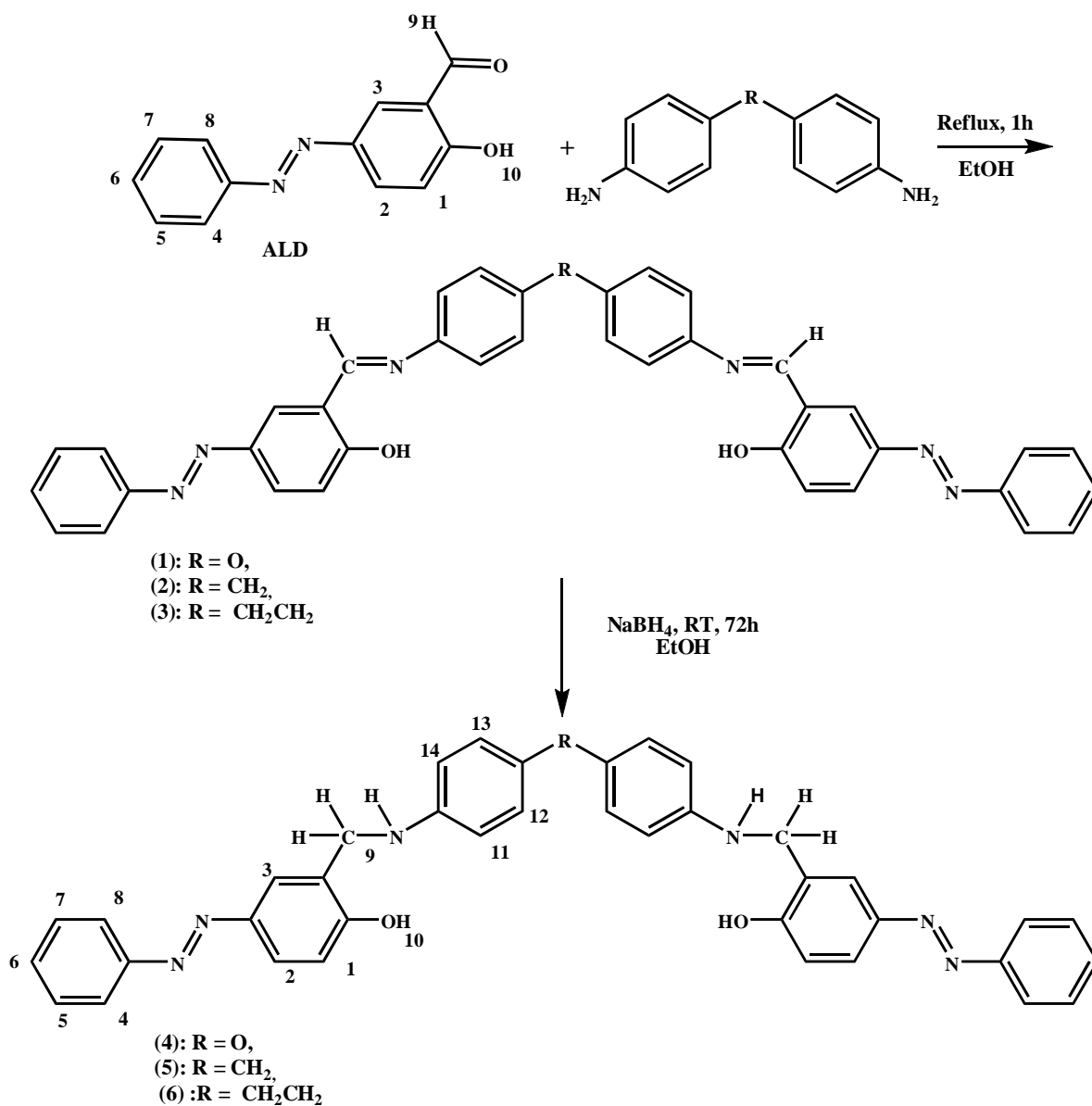


Fig. 1 Synthesized azo ligands dyes (1 - 6)

Bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diaminophenyl ethane (6)

Yellow Solid, yield 86.15 %, mp 199 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3432 (OH), 3285 (N-H), 3032 (C-H, aromatic), 2914 (C-H, aliphatic), 1586 (C=C, aromatic), 15022 (N=N), 1226 (C-O), 832, 684. ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 10.50 (br s, H-10), 7.82 (s, H-3), 7.76 (d, J = 7.6 Hz, H-4, H-8), 7.68 (d d, J = 2.3, 8.6 Hz, H-2), 7.49 (m, 3H, H-5, H-6, H-7), 7.00 (d, J = 8.6 Hz, H-1), 6.88 (d, J = 8.3 Hz, H-12, H-13), 6.50 (d, J = 8.4 Hz, H-11, H-14), 5.98 (br s, N-H), 4.23 (s, 2H, H-9), 2.58 (s, 2H, H-R). ^{13}C NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 158.66, 152.09, 146.66, 145.15, 130.35, 129.28, 129.15, 128.73, 127.26, 123.33, 122.69, 122.02, 115.34, 112.14. ESI-TOF MSMS m/z (%): $[\text{M}]^+$ = 633 molecular ion peak is not observed, but 305.15 $[\text{M}]^{+2}$ $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=NH-C}_6\text{H}_3\text{OH-CH}_2\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]$. Elemental analysis calcd (%) For $(\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_6)$: C 75.93, H 5.73, N 13.28, found: C 75.55, H 6.12 and N 13.02.

RESULTS AND DISCUSSION

Treatment of 5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde (ALD) with 4,4'-(diaminodiphenyl) derivatives in refluxing ethanol afforded the new azoimine ligand (1-3) in a good yield (Fig 1). Pure products were characterized by IR, UV-visible spectroscopy and elemental analyses. These organic compounds can act as tetradentate N_2O_2 and pentadentate

N_2O_3 ligands. There new azo ligands (4-6) can be obtained by reducing the imine groups of the azoimine ligands (1-3) with Sodium borohydride. The azoimine (1-3) and their reduced form (4-6) were characterized using elemental analyses, IR, UV-visible spectroscopy, 1H NMR, ^{13}C NMR and mass spectra.

2.1. FT-IR

The vibration bands with the wave numbers 3415, 3424, 3418, 3436, 3420 and 3432 cm^{-1} are assigned to ν (O–H) vibration mode. The N–H bond was observed at 3284, 3268 and 3285 for the azoimine ligands (1-3). 2900 - 3055 ($C-H$ aliphatic, $C-H$ aromatic); 1573, 1569, 1572, 1594, 1591 and 1586 cm^{-1} ($C=C$) and 1272, 1280, 1281, 1251, 1258 and 1226 cm^{-1} ($C-O$) were observed for compounds (1–6), respectively. The $C=N$ bond was observed at 1618, 1617 and 1618 cm^{-1} the azoimine ligands (1-3). The $N=N$ bond was observed at 1500, 1495, 1490, 1506, 1508 and 1522 cm^{-1} for compounds (1–6) respectively. The stretching frequency observed at 2846–2897 cm^{-1} in compounds (1–6) showed the presence of $O-H \cdots N$ intramolecular hydrogen bonds [21, 22]. The results are given in Table 1.

2.2. 1H NMR and ^{13}C NMR

The OH protons were observed as singlets at 10.49, 10.51 and 10.50 ppm for the ligands (1-3). The phenyl protons were observed as singlets in the range at 6.55 – 7.84. The imine protons were found as singlets at 5.98 ppm. The azomethine protons were (which proton) observed as singlets around 4.22. The singlet of the R–H protons was observed at 3.57, 2.58 ppm for compounds 2 and 3, respectively. The ^{13}C -NMR spectra of compounds 1, 2 and 3 have 13, 14 and 14 signals, respectively.

2.3. MS

In the mass spectrum, the m/z 620, 618 and 632 can be assigned to the molecular ions M^+ and the peaks at m/z 621, 619 and 633 to the $[M + 1]^{+1}$ ions for the ligands 1, 2 and 3, respectively [23]. The most intense peaks at 305 $[M + 2]^{+2}$, for the ligands (1-3) is assigned to $[C_6H_4-N=NH-C_6H_3OH-CH_2-NH_2-C_6H_5]$ fragment.

2.4. UV-Vis

The electronic spectra of all synthesized compounds are measured (in the range of 200–900 nm) in solvent DMF, at room temperature (Fig 2). The UV-vis absorption spectra of ALD and compounds (1-6) show two bands in the range 338 - 358 nm and 452 nm. The results are given in (Table1). Which are assigned to $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition of azo-aromatic chromophore of the aromatic ring and intramolecular charge transfer interaction [24].

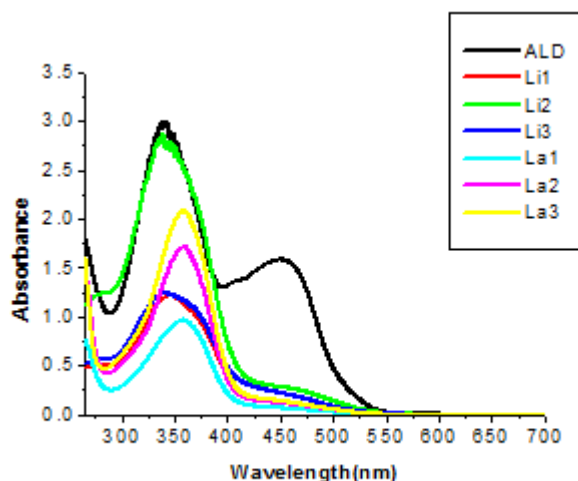


Fig. 2: Absorption spectra of ALD and azo ligands dyes (1-6) in DMF

Table 01: Tentative assignments of some selected IR (KBr, cm^{-1}) and UV-Vis data of the prepared azo ligands

compounds	$\nu(N=N)$	$\nu(C=C, ar)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=O)$	$\nu(C-H, ar)$	$\nu(N-H)$	λ_{max} (nm)
ALD	1478	1570	-	1664	3040	-	342, 453
1	1500	1573	1618	-	3055	-	344
2	1495	1569	1617	-	3034	-	338
3	1490	1572	1618	-	3022	-	343
4	1506	1594	-	-	3033	3284	358
5	1508	1591	-	-	3034	3268	357
6	1522	1586	-	-	3032	3285	356

CONCLUSION

In this research work, we have prepared three new azoimine ligands, namely bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diiminophenyl ether (**1**), bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diiminophenyl methane (**2**), bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diiminophenyl ethane (**3**) and their reduced imine form bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diaminophenyl ether (**4**), bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diaminophenyl methane (**5**), bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-diaminophenyl ethane (**6**).

All synthesized compounds were characterized using elemental analyses, IR, Uv-visible spectroscopy, ¹H NMR, ¹³C NMR and mass spectra.

REFERENCES

- [1] H Zollinger. *Azo and Diazo Chemistry*, Interscience, New York, **1961**.
- [2] H Zollinger. *Colour Chemistry Syntheses: properties and applications of organic dyes*, VCH, Weinheim, **1987**.
- [3] N Kamellia; R Zolfaghar; S Masoud. *Dyes and Pigments*, **2009**, 83, 304–311.
- [4] K Hamid; R Khaterreh; MA Mostafa; WN Seik. *Dyes and Pigments*, **2013**, 98, 557-564.
- [5] J Koh; AJ Greaves. *Dyes and Pigments*, **2001**, 50, 117-126.
- [6] HS Bhatti; S Seshadri. *Color Technol.*, **2004**, 120, 151-155.
- [7] E Ispir. *Dyes and Pigments*, **2009**, 82, 13–19.
- [8] S Alghool; HFA El-Halim; A Dahshan. *J. Mol. Struct.*, **2010**, 983, 32–38.
- [9] YS Zhou; LJ Zhang; XR Zeng; JJ Vital; XZ You. *J. Mol. Struct.*, **2000**, 553, 25–30.
- [10] AK Ghosh; KK Kamar; P Paul; SM Peng; GH Lee; S Goswami. *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6343–6350.
- [11] M Odabas-oglu; C Albayrak; R Ozkanca; FZ Aykan; P Lonecke. *J. Mol. Struct.*, **2007**, 840, 71–89.
- [12] MS Refat; IM El-Deen; HK Ibrahim; S El-Ghool. *Spectrochim. Acta*, **2006**, 65, 1208–1220.
- [13] H Dincapl; F Toker; I Durucasu; N Avcibasi; S Icli. *Dyes and Pigments*, **2007**, 75, 11–24.
- [14] ZW Myslak; HM Bolt. *Zbl Arbeitsmed*, **1988**, 38, 310-321.
- [15] TS Basu Baul; P Das; AK Chandra; S Mitra; SM Pyke. *Dyes and Pigments*, **2009**, 82, 379–386.
- [16] H Khanmohammadi; A Abdollahi. *Dyes and Pigments*, **2012**, 94, 163–168.
- [17] A Kakanejadifard; F Azarbani; A Zabardasti; S Kakanejadifard; M Ghasemian; F Snaashari; S Omid; S Shirali; M Rafieefar. *Dyes and Pigments*, **2013**, 97, 215-221.
- [18] A Kakanejadifard; F Azarbani; A Zabardasti; A Rezayat; M Ghasemian; S Kakanejadifard. *Spectrochim Acta*, **2013**, 114, 404–409.
- [19] M Ghasemian; A Kakanejadifard; F Azarbani; A Zabardasti; S Kakanejadifard. *Spectrochim Acta*, **2014**, 124, 153-158.
- [20] QL Zhi; YW Zhao; Y Ruo; Y Min; LS Guo; QY Ru. *Electrochimica Acta*, **1999**, 44, 2543-2548.
- [21] H Nazir; M Yildiz; H Yilmaz; MN Tahir; D Ulku. *J. Mol. Struct.*, **2000**, 524, 241-250.
- [22] GY Yeap; ST Ha; N Ishizawa; K Suda; PL Boey; WAK Mahmood. *J. Mol. Struct.* **2003**, 658, 87-99.
- [23] I Esin. *Dyes and Pigments*, **2009**, 82, 13–19.
- [24] G Motaleb; K Ali; A Farideh; Z Abedin; K Sahar. *J. Mol. Liq.*, **2014**, 195, 35–39.

Cyclic voltammetry Studies of bis [5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4, 4'-diiminodiphenyl ether and its amine derivative

Salem ATIA^{1,*}, Tahar DOUADI², Ali DOUADI¹ and Ali LOUNAS¹
¹Univ. Ouargla, Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière,
Département de Chimie, Ouargla 30000, Algérie

²Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif, 19000 Sétif, Algeria

*E-mail : atia_ss@yahoo.fr

ABSTRACT: The azoimine ligand, bis [5-phenylazo-2- hydroxybenzaldehyde] -4, 4'-diaminophenyl ether (**2**) was synthesized by reducing the imine group of the azoimine form bis[5-phenylazo-2- hydroxybenzaldehyde] -4,4'-diiminophenyl ether (**1**), conducted by the condensation of 5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde and 4,4'(diamino-diphenyl) ether. The compounds (**1**) and (**2**) were characterized using elemental analyses, IR, UV-Vis spectroscopy, ¹H NMR, ¹³C NMR and mass spectra. The electrochemical study has been investigated by cyclic voltammetry technique.

KEYWORDS: Azo ligands, Reduction, Oxidation, Scan rate, Cyclic voltammetry.

RÉSUMÉ : Le ligand azoimimine, bis [5-phenylazo-2- hydroxybenzaldehyde] -4,4'-diaminophenyl ether (**2**) a été synthétisé par réduction du groupe imine de sa forme azoimine [5-phenylazo-2- hydroxybenzaldehyde] -4, 4'-diiminophenyl ether (**1**). Elle est réalisée par condensation de 5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde et 4,4'(diamino-diphenyl) ether. Les composés (**1**) et (**2**) ont été caractérisés par : analyse élémentaire, IR, spectroscopie UV-vis, RMN ¹H, RMN ¹³C et spectrométrie de masse. L'étude électrochimique a été faite par la technique de voltammétrie cyclique.

MOTS CLÉS : Ligands Azo, Réduction, Oxydation, Vitesse de balayage, Voltamétrie Cyclique.

1. Introduction

Azo Schiff bases are commonly synthesized by coupling a diazonium reagent with an aromatic aldehyde to form an azo aldehyde [1, 2]. Aromatic azo compounds are widely used in various fields. For example, the azo compounds are used as organic dyes [3]. Besides their use as dyes, showed antibacterial and antifungal activities [4-6]. In addition, Schiff bases are well known to have biological activities such as antibacterial [7-9] and herbicidal activities [10]. Schiff bases are used extensively as ligands in coordination chemistry [11, 12]. They have thermochromic and photochromic properties in their solid state they are also used the catalytic reactions, there are relatively few studies on the electrochemical behavior of imines or Schiff bases in aprotic media, a different mechanism was proposed in non-aqueous media where hydrolysis does not pose problems. In Schiff bases, the reduction potential is dependent on the size of the aromatic groups on either side of the -C=N- group, the types of substituent attached to the aromatic ring intra-molecular hydrogen bonds, It has also been claimed that the presence of electron withdrawing groups and hydrogen bonding facilitate the reduction. Schiff base ligands consist of a variety of substituents with different electron-donating and electron-withdrawing groups, and therefore may have interesting electrochemical properties [13].

In the present study, the Schiff base (**1**) and its amine derivative (**2**) were synthesized and investigated by elemental analysis, FT-IR, UV-Vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR and mass spectra in order to study their electrochemical properties in organic medium DMF- Bu_4NPF_6 10^{-3}M on a platinum support (diameter 2mm).

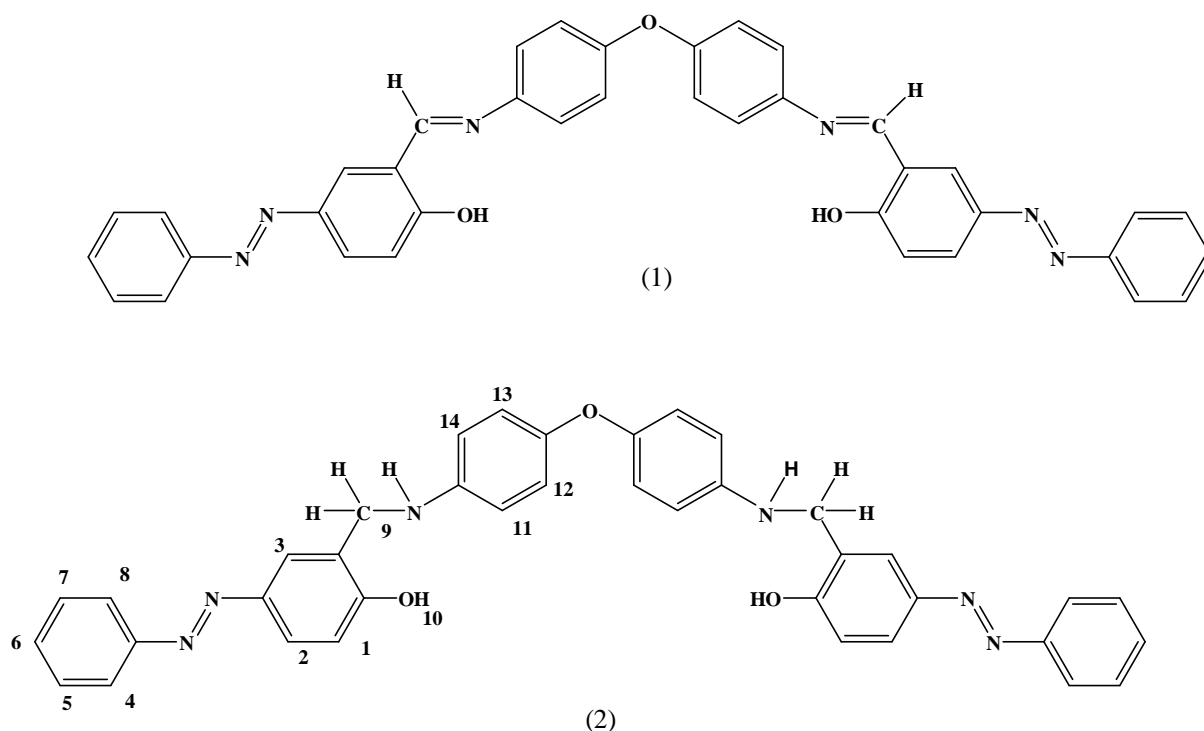


Figure 1: Synthesized compounds 1 and 2

2. Experimental:

2.1. Syntheses of the ligands: These compounds were prepared in a similar manner as previously described by Salem et al. [14].

2.1.1. Bis [5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4, 4'-diiminophenyl ether (**1**)

Yellow – Orange solid, yield 93.18 %, mp 256 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3415 (OH), 3055 (C-H, aromatic), 2918 (C-H, aliphatic), 2846, 1618 (C=N), 1573 (C=C, aromatic), 1500 (N=N), 1349, 1272 (C-O), 1194 (C-N), 838, 686. Elemental analysis calcd (%) For ($\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_6$): C 74.01, H 4.58, N 13.63, found: C 73.58, H 4.51 and N 13.45.

2.1.2. Bis [5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4, 4'-diaminophenyl ether (**2**)

Brown Solid, yield 83.80 %, mp 185°C. IR (KBr, cm^{-1}): 3436 (OH), 3284 (N-H), 3033 (C-H, aromatic), 2922 (C-H, aliphatic), 2857, 1594 (C=C, aromatic), 1506 (N=N), 1251(C-O), 830, 683. Elemental analysis calcd (%) For ($\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_6$): C 73.53, H 5.20, N 13.54, found: C 73.17, H 5.53 and N 13.42. ^1H NMR(400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 10.49(s, H-10), 7.84 (br s, H-3), 7.76 (d, J = 7.6 Hz, H-4, H-8), 7.69 (d, J = 8.7 Hz, H-2), 7.51 (m, 3H, H-5, H-6, H-7), 7.00 (d, J = 8.6 Hz, H-1), 6.69 (m, J = 8.7 Hz, H-12, H-13), 6.55 (m, J = 8.8 Hz, H-11, H-14), 5.98 (br s, N-H), 4.22 (br s, 2H, H-9). ^{13}C NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 158.83, 152.29, 148.43, 145.17, 130.38, 129.29, 127.15, 123.20, 122.93, 122.04, 119.05, 115.35, 113.00. MS m/z (%): $[\text{M}]^+ = 621$, $[\text{M}+\text{nH}] = 621$, 622, 623.

The ^1H NMR and MS spectrums of ligand (**2**) are illustrated in Figs 2, 3 and 4.

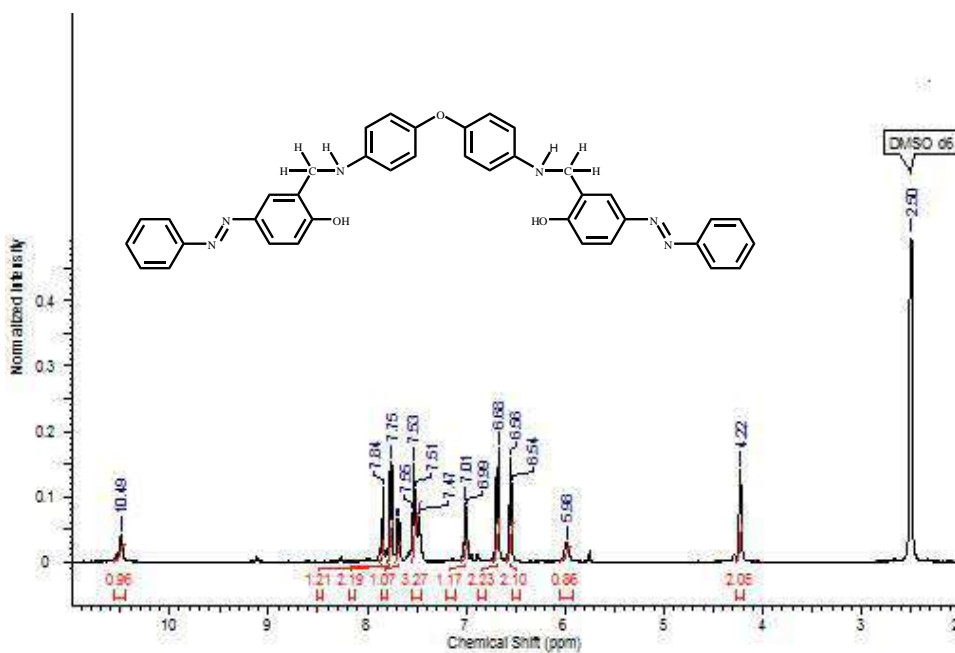


Figure 2: ¹H NMR spectrum of ligand (2)

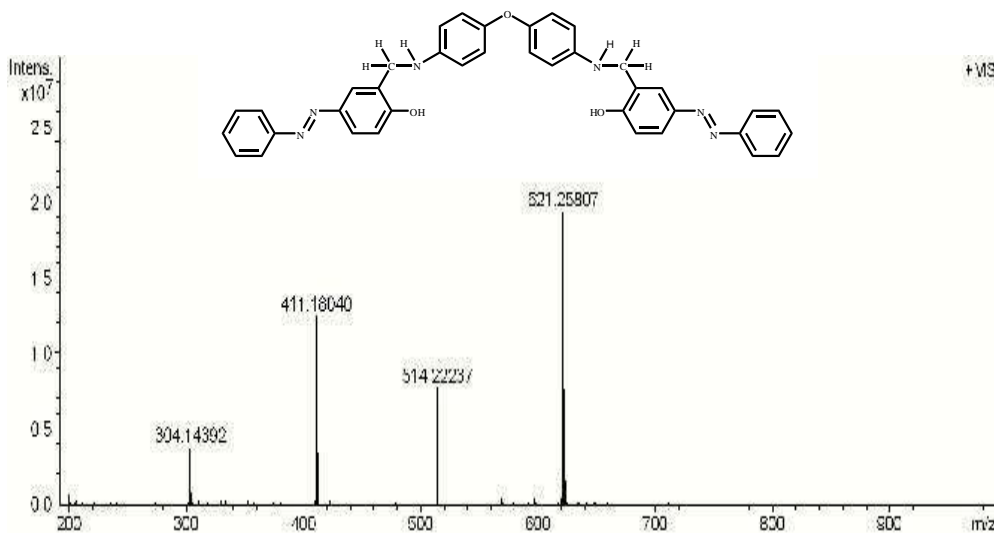


Figure 3: MS spectrum of ligand (2)

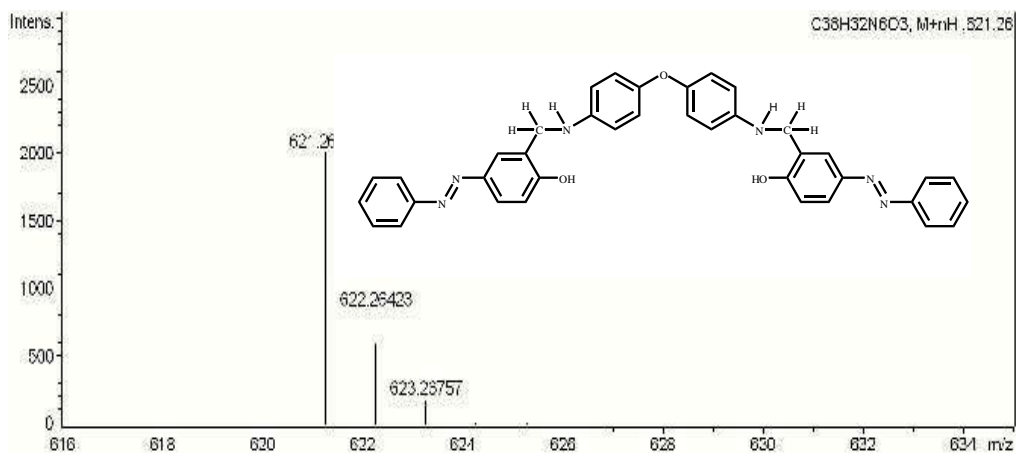


Figure 4: MS spectrum of ligand (2)

3. Electrochemical studies

Electrochemical experiments were carried out using a potentiostat type voltalab 32. All experiments were carried out in DMF. Cyclic voltammograms were recorded using an individual cell of 25 ml with a conventional three-electrode system in DMF containing 10^{-1} M Bu_4NPF_6 . The electrodes were polished by diamond paste and rinsed copiously by acetone and then by DMF. Working electrode was a disc of platinum (diameter 2 mm) while the counter electrode was a platinum wire, and the reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE). The experiments were carried out under a moisture free nitrogen atmosphere. Cyclic voltammetry was measured for a DMF solution of compounds **1** and **2** (10^{-3} M) at scan rates equal to 10; 25; 50; and 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figures 5 and 6).

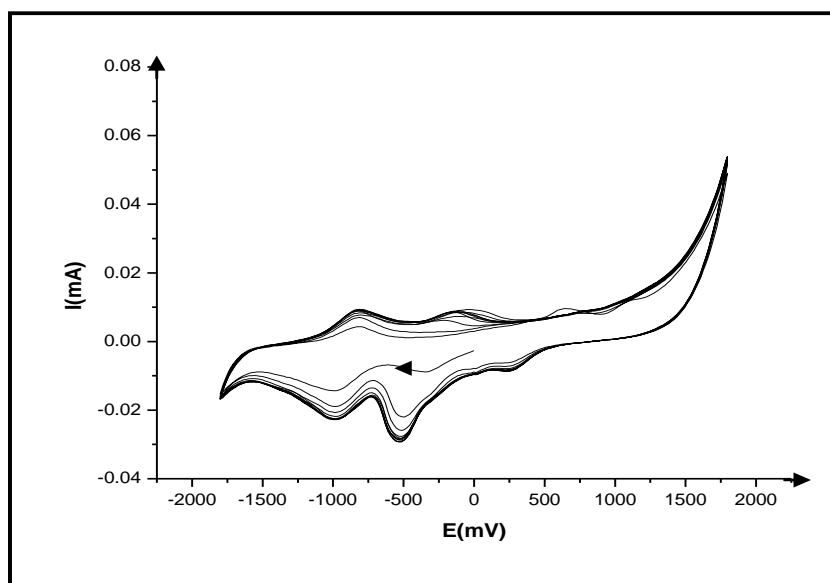


Figure 5: Cyclic voltammogram of a 10^{-3} M solution of ligand1 in DMF. Bu_4NPF_6 10^{-1} M at 100 mVs^{-1} (10 rings)

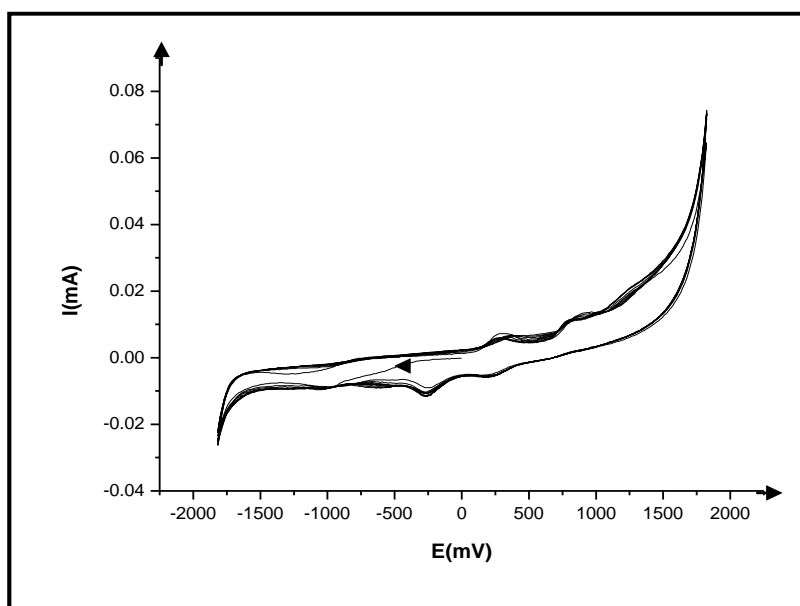


Figure 6: Cyclic Voltammogram of a 10^{-3} M solution of ligand2 in DMF. Bu_4NPF_6 10^{-1} M at 100 mVs^{-1} (10 rings)

3.1 Results and discussion

The reduction and oxidation properties of Azo ligands dyes (**1**, **2**) were investigated by cyclic voltammetry at a scan rate of 100 mV s⁻¹. It can also illustrate an example of Figs. **5**, **6**. One cathodic peak was observed for (**2**) and two peaks for compound (**1**). Since the -N=N- group (all compounds) is more susceptible to reduction. Than the -C=N-, the -N=N- group is reduced at less negative potential than the -C=N group [15], appeared at -500, -250 mV/SCE, respectively, which was thought to belong to the reduction of the N=N group.

A new reduction peak, which was thought to belong to the reduction of the N=C group, appeared at -1010 mV/SCE on the cyclic voltammetry curve for compound (**1**). Anodic peak was observed for compounds (**1**, **2**), appeared at 1250, 1330 mV/SCE, which was thought to belong to the oxidation of the O-H group [16]. Second anodic peak was observed, appeared at 760, 850 mV/SCE is attributed to the re-oxidation of azo group -N=N- introduced in its reduction, Two Anodic peak was observed Appeared at 300 mV/SCE for compound (**2**) which was thought to belong to the oxidation of the N-H group. Electrochemical data of these compounds are given in Table1. The observation of this table can be seen on the one hand the potential movement of the cathodic and anodic peaks, Take for example, the change in oxidation potential of the O-H group of (**1**) and (**2**) between 1250 to 1330 mV/SCE. The change in reduction potential of the -N=N- group of compounds (**1**, **2**) between -250 to -500 mV/SCE.

Table 1: Peak potential values of a 10⁻³ M solution of (1) and (2) in DMF. Bu₄NPF₆ 10⁻¹M Scan rate = 100m V s⁻¹

Dye	Compound	Oxidation		Reduction	
		Epa (mV/SCE)	Epc (mV/SCE)	Epa (mV/SCE)	Epc (mV/SCE)
1	C ₃₈ H ₂₈ O ₃ N ₆	760	/	/	-500
		1250	/	/	-1010
2	C ₃₈ H ₃₂ O ₃ N ₆	300	/	/	-250
		850	/	/	/
		1330	/	/	/

3.2 Effect of scan rate

Effect of scan rate (Figure 7) was studied by placing 10⁻³ M of compounds (**1**, **2**) and was realized in organic medium DMF.Bu₄NPF₆ 10⁻¹ M in an electrochemical cell. It was studied by varying the scan rate from 10mVs⁻¹, 25mVs⁻¹, 50mVs⁻¹ and 100mVs⁻¹, Behavior of ligand (**1**) has been summarized in table 2 and Figure 8.

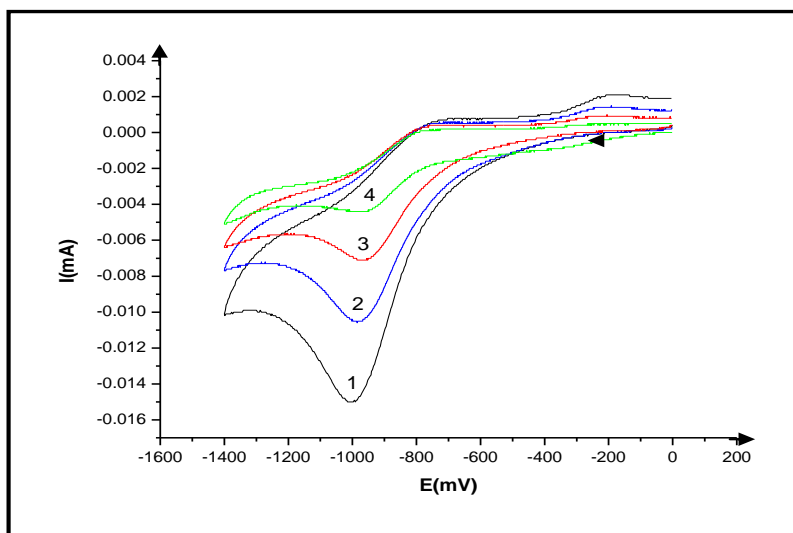
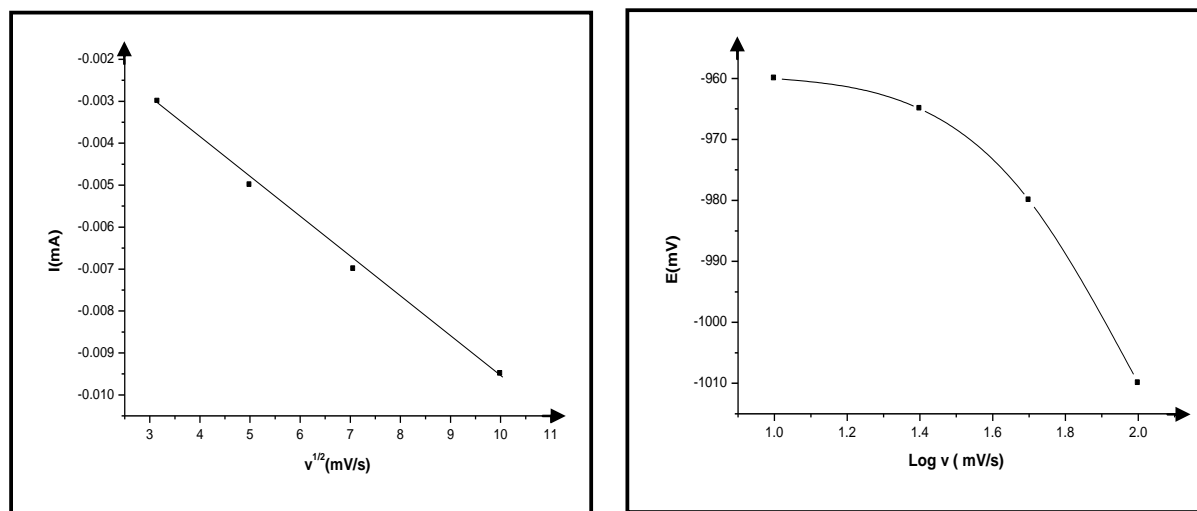


Figure 7: Cyclic voltammogram for the different scan rate of ligand (1)

Table 2: Electrochemical data for the reduction of ligand (1) in DMF. Bu_4NPF_6 10^{-1}M

ν (mVs^{-1})	$\nu^{1/2}$	$\text{Log } \nu$	E_{PC}	I_{PC}
10	3.16	01	-960	- 0.003
25	05	1.4	-965	-0.0055
50	7.07	1.7	-980	-0.007
100	10	02	-1010	-0.0095

**Figure 8: $I_{\text{pa}} = f(\nu^{1/2})$ and $E_{\text{pa}} = f(\text{log } \nu)$ of a 10^{-3} M solution of ligand 1 in DMF. Bu_4NPF_6 10^{-1}M at 10, 25, 50, 100 mVs^{-1}**

The study of the variation of peak cathodic to support the conclusion that:

1. In the case (1) the study of the variation of peak cathodic to conclude allows the intensity of the peak current is proportional to the root of the scan rate is a straight line of slope equal to zero, on the other hand, the variation of the potential peak according to the decimal logarithm of the scan rate curve concavity facing the axis of rate, confirmed that the system is semi rapid governed by diffusion.
2. In the case (2) the study of the variation of peak cathodic to conclude allows the intensity of the peak current is proportional to the root of the scan rate curve concavity facing the axis of Speed therefore there is charge transfer associated with chemical reaction.

4. Conclusion

The electrochemical properties of azo ligands (1, 2) were investigated by cyclic voltammetry, the effect of scan rate, showed the system is semi rapid governed by diffusion controlled reduction process (1) and there is charge transfer associated with chemical reaction controlled reduction process (2).

References

- [1] K. Nejati, Z. Rezvani and M. Seyedahmadian; *Dyes and Pigments* **83**, 304-311 (2009).
- [2] B. Cabir, B. Avar, M. Gulcan, A. Kayraldiz and M. Kurtoglu; *Turk J. Chem.* **37**, 422-438 (2013).
- [3] R. Zhao, C. Tan, Y. Xie, C. Gao, H. Liu and Y. Jiang; *Tetrah. Lett.* **52**, 3805-3809 (2011).
- [4] P. Novak, A. Lycka, I. Cisarova, V. Buchta, L. Silva, L. Kolarova and A. Ruzicka; *Organomet. Chem.* **19**, 500 (2005).
- [5] A. A. Jarrahpour, M. Motamedifar, K. Pakshir, N. Hadi and M. Zarei; *Molecules* **9**, 815 (2004).
- [6] N. Kurtoglu; *J. Serb. Chem. Soc.* **74**, 917 (2009).

- [7] A. S. Kabeer, M. A. Baseer and N. A. Mote; *Asian. J. Chem.* **13(2)**, 496-500 (2001).
- [8] A. H. El-masry, H. H. Fahmy and S. H. A. Abdelwahed; *Molecules* **5**, 1429-1438 (2000).
- [9] P. G. More, R. B. Bhalvankar and S. C. Pattar; *J. Indian Chem. Soc.* **78(9)**, 474-475 (2001).
- [10] S. Samadhiya and A. Halve; *Orient. J. Chem.* **17(1)**, 119-122 (2001).
- [11] H. Unver, D. M. Zengin and T. N. Durlu. *Anal. Sci.* **17**, 1021 (2001).
- [12] H. Unver, D. M. Zengin and K. Güven; *J. Chem. Cryst.* **30**, 359 (2000).
- [13] S. Yagmur, S. Yilmaz, G. Saglikoglu, M. Sadikoglu, M. Yildiz and K. Polat; *J. Serb. Chem. Soc.* **78(6)**, 795-804 (2013).
- [14] S. Atia, T. Douadi, A. Douadi, T. Lanez and M. Al-Noaimi; *J. Chem. Pharm. Res.* **7(4)**, 692-696 (2015).
- [15] Y. Sultan, Y. Selehattin, S. Gulsen, S. Murat, Y. Mustafa and P. Kamran; *J. Serb. Chem. Soc.* **(78)**, 795-804 (2013).
- [16] P. Gili, M. G. Martin Reyes, P. Martin Zarza, I. L. F. Machado, M. F. C. Guedes Da Silva, M. A. N. D. A. Lemos and A. J. L. Pombeiro; *Inorganica Chimica Acta* **44**, 25-36 (1996).