

رقم الترتيب : .....  
الرقم التسلسلي : .....

جامعة ورقلة  
كلية العلوم و العلوم الهندسية  
Université de Ouargla



Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur

### قسم هندسة الطرائق

Département de Génie des procédés

## مذكرة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء التحليلية تخصص: كيمياء تحليلية و مراقبة البيئة

من إعداد الطالب:

عطية سالم

عنوان:

# تحضير و تشخيص بعض قواعد شيف المشتقة من، ة، ؤ (ثنائي أمينو) ثنائي فينيل إيثر، إيثان، ميثان، و دراستها كهروكيميائياً

تناقش يوم: 2005/04/21

أمام اللجنة المناقشة المكونة من :

رئيساً	أستاذ محاضر (جامعة ورقلة)	الأستاذ سعدي مختار
مناقشةً	أستاذ محاضر(جامعة سطيف)	الأستاذ أحمد زواوي
مناقشةً	أستاذ محاضر (جامعة ورقلة)	الأستاذ لخضر صخري
مؤطر	أستاذ دكتور (جامعة سطيف)	الأستاذ دوادي الطاهر
مساعد مؤطر	أستاذ دكتور (جامعة ورقلة)	الأستاذ التهامي العائز

الموسم الجامعي: 2005/2004

## الأهـداء

إلى من كان قلبيهما ينبض حباً و حناناً و يداها الحنونة تمتد دماً لسندني في حزني و فرحي ، إلى الحضن الدافئ الذي الجأ إليه بهد الله كلما حاصرتني هموم الحياة ، إلى من ربباني على طاعة الله و من كان مرجعاً مفتوحاً و توجيهاتهما و دعاؤهما سبباً في الوصول إلى هذه النقطة في مسار نجاحي ، إلى من كان ولا زال صدريهما يسعني و يسع آلامي و أفراحي ، إلى من تكفل بي و دفعاني إلى معارج العلم و المعرفة ... الغاليان أمي و أبي حفظهما و الله و رعاهم.

إلى باقي عائلتي الكريمة و كل أقاربي و من أمندي بالدعم المادي و المعنوي و خاصة إخوتي (خليفة ، وسيلة ، حسن ، ليلى ، مريم ، حنان) .

إلى إخوتي و ليسوا بأبناء أمي و أبي ...

إلى مدرسة الإتحاد العام الطلابي الحر

إلى من سكنوا الوجдан و دخلوا القلب دون إستئذان و علمونا معنى الأدب و الأمل في الحياة ، و إلى ككل من علمني حرفاً .

إلى من توحدت على درب الدراسة خطواتي مع خطواتهم و خاصة دفعة الكيماء التحليلية و مراقبة البيئة 2005، و من حصل لي شرف معرفتهم في الفترة الجامعية ...  
إلى كل هؤلاء أهدي ثمرة جهدي التي إن كانت ناجحة فلم تكن إلا بفضل الله و دعاء الوالدين

شكراً و تقدير

**قال الله تعالى " لئن شكرتم لأزيدنكم "**

أحمد الله سبحانه وتعالى على نعمه الجليلة حيث أنعم على بالصحة والعافية والإرادة والعزمية التي وفقنا بها لإتمام هذا العمل المتواضع كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من وقف بجانبي وقدم لي يد العون ولم يدخل علي بشيء ونخص بالذكر.

الأستاذ المشرف دوادي الطاهر الذي لم يدخل جهدا بإرشاداته ونصائحه.

كما اخض شكري الجزيل والخلص والكبير إلى الأستاذ الذي أحاطني بالرعاية وأمدني بالنصائح ووفر لي كل التسهيلات .....الأستاذ الدكتور التهامي العائز.

الأستاذ والأخ والزميل عرباوي نصر الدين الذي لن أنسى جميله بكل ما تحمله الكلمة من معنى.

إلى كل عمال مخابر الكيمياء بجامعة ورقلة .

إلى الأستاذ صالح شافع الذي أتاح لي فرصة العمل في مخبر كهروكيمياء المعقدات، كما لا أنسى كل من عرفتهم في هذا المخبر وأخص بالذكر الأخت كعبى، الأستاذ صاييفي. وإلى الأساتذة: الزين بوبكر، جيل بوسي، سعيدة كيراغيل على مساعداتهم من أجل إجراء بعض التحاليل الكيميائية بفرنسا.

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ تركي قاسم على كل المساعدات.

كماأشكر أيضا أعضاء اللجنة المناقشة لتقبلهم دعوتنا لمناقشة هذا العمل.

## فهرس المحتويات

الصفحة	المحتوى	مقدمة .....
01	I – عموميات	I - 1- الأمينات .....
03	.....	I - 1- 1- مدخل .....

04	.....	I- 1- 2- طرق تحضير الأمينات .....
04	.....	I- 1- 2- 1- طريقة هوفمان .....
04	.....	I- 2- 2- 1- تفاعل زينين .....
04	.....	I- 1- 3- تفاعلات الأمينات الأولية.....
06	.....	I- 2- قواعد شيف.....
06	.....	I- 1- 2- 1- مدخل.....
08	.....	I- 2- 2- تصنیف قواعد شيف.....
08	.....	I- 3- المعقدات الترابطية.....
08	.....	I- 1- 3- 1- تعريف السنادة ( الرابط).....
10	.....	I- 3- 2- تعريف المعقد .....
10	.....	I- 4- 1- تشكيل و بناء المركبات المعقدة .....
10	.....	I- 4- 1- 1- طبيعة الروابط .....
10	.....	I- 1- 4- 1- 1- نظرية المجال البلوري.....
10	.....	I- 2- 1- 4- 1- نظرية المجال المرتبط.....
11	.....	I- 3- 1- 4- 1- نظرية الجزيئية.....
11	.....	I- 4- 2- بنية المعقدات.....
11	.....	I- 5- العوامل المؤثرة على ثبات المعقدات.....
12	.....	I- 5- 1- تأثير خواص المعدن.....
12	.....	I- 5- 2- تأثير خواص السنادة ( الرابط).....
12	.....	I- 6- قابلية المعادن لتشكيل المعقدات.....
12	.....	I- 1- 6- 1- المجموعى الأول .....
13	.....	I- 2- 6- 1- المجموعى الثاني .....
13	.....	I- 3- 6- 1- المجموعى الثالث .....
14	.....	I- 7- تطبيقات معقدات قواعد شيف.....
14	.....	I- 8- عموميات حدادن المعال ..... الانتقالية.....
15	.....	I- 1- 8- 1- النحاس (Cu ) .....

I-9- تذكير حول تحضير و تشخيص قواعد شيف و معقداتها.....

I-9-1- التحضير بالطريقة الكيميائية.....

I-9-2- التحضير بالطريقة الكهروكيميائية .....

## II- الطرق والتقنيات التجريبية

28 ..... طرق الدراسة (التحليل).....

28 ..... 1- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء(IR) .....

28 ..... 1-1- المبدأ.....

28 ..... 1-1-2- التحليل الطيفي بالأشعة المرئية و فوق البنفسجية ' UV- Vis' .....

28 ..... 1-2- المبدأ.....

29 ..... 1-3- كروماغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM).....

29 ..... 1-4- الفولتا أمبيرومتر الحلقة (VC) .....

29 ..... 1-4-1- المبدأ.....

31 ..... 2- العبارات الرياضية لشدة التيار و كمون النتوءات في حالة انتقال الشحنة.....

33 ..... 3- الخصائص المميزة لمختلف الأنظمة والآليات الكهروكيميائية .....

34 ..... 2- التقنيات التجريبية .....

34 ..... 1-2- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR) .....

34 ..... 2-2- التحليل الطيفي بالأشعة المرئية و فوق البنفسجية -UV (Vis) .....

34 ..... 2-3- كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة(CCM).....

34 ..... 2-4- التحليل العنصري(AE).....

34 ..... 2-5- نقطة الانصهار.....

35 ..... 6-2- II الفولطا أمبيرومتر .....

37 ..... 3- II المواد الكيميائية المستعملة في التجارب و التحاليل .....

37 ..... 1-3- II المتفاعلات .....

37 ..... 2-3- II

					المذيبات.....
38	الدراسة	في	المستعمل	المذيب	- 1- 2- 3- II
					الكهروكيميائية.....
38					..... 1- 2- 3- II - الكهروليت المساعد.....

### III- التحضير والتشخيص

40	أزو فينيل سالسيل	المركب الأولي 4	تحضير - 1- III	الألدهيد.....
40				..... 1- 1- III - طريقة العمل.....
41				..... 2- تحضير قواعد شيف.....III
42				..... 1- 2- III - طريقة العمل.....
42				..... 3- تحضير المعقّدات.....III
43				..... 4- هدرجة قواعد شيف المحضرة.....III
44				..... 1- 4- III - طريقة العمل.....III
44	المركبات	تشخيص		- 5- III
				المحضرة.....
45				..... 1- 5- III - التحليل العنصري (AE)
46				..... 2- 5- III - التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR)
48				..... 1- 2- 5- III - تحليل النتائج.....
49				..... 3- 5- III - التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis)
50				..... 1- 3- 5- III - تحليل النتائج.....
59				..... 6- III - دراسة السلوك الكهروكيميائي في وسط عضوي.....
59				..... 1- 6- III - السلوك الكهروكيميائي للمركب الأولي ( 4 - أزو فينيل سالسيل الألدهيد ) .....
63				..... 2- 6- III - السلوك الكهروكيميائي لقواعد شيف.....
63			X=O	..... 1- 2- 6- III - حالة O
67				..... 2- 2- 6- III - حالة X=CH <sub>2</sub>

71	X=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	3- 2- 6- III
73	السلوك الكهروكيميائي لمشتقات قواعد شيف	3- 6- III
73	X =O	1- 3- 6- III
75	X=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2- 3- 6- III
77	تحليل النتائج	4- 6- III
79	محاولة تشكيل المعقدات كهروكيميائياً	7- III
82	خلاصة	

## قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان
05	الشكل رقم (I-1) يوضح أهم تفاعلات الأمينات الأولية.
07	الشكل رقم (I-2) : يوضح آلية تشكيل قواعد شيف في الوسط الحامضي
09	الشكل رقم (I-3) : يوضح مختلف أنواع قواعد شيف.
16	الشكل رقم (I-4) بنية أحادي و ثنائي التواه للمعدن المحضر.
17	الشكل رقم (I-5) يوضح بنية السنادة ثلاثية المخالف (التسنن).
20	الشكل رقم (I-6) يوضح البنية العامة للمعقددين.
22	الشكل رقم (I-7) يوضح بنية المبادلات المستعملة لاستخلاص المعادن
23	الشكل رقم (I-8) يوضح البنية العامة للسنادة المدروسة.
24	الشكل رقم (I-9) يوضح البنية العامة للمعقدات المحضره.
25	الشكل رقم (I-10) يوضح البنية العامة للمعدن المحضر.
30	الشكل رقم (II-1) : يوضح المقادير الأساسية لمنحنى الفولطاومبيرومتر الحلقي.
31	الشكل رقم (II-2) : يوضح تطور عمل الفولطاومبيرومتر الحلقي بدلالة سرعة المسح لفرق الكمونات في حالة الآلية (EC)
36	الشكل رقم (III-3) : يوضح التمثيل البياني لتركيب الفولطاومبيرومتر.

40	الشكل رقم ( 1- III ) : يوضح الآلية العامة لتشكيل المركب الأولي.
41	الشكل رقم ( 2- III ) يوضح الآلية العامة لتشكيل قواعد شيف.
42	الشكل رقم ( 3- III ): يوضح الآلية العامة للتعقيد .
43	الشكل رقم ( 4- III ) : يوضح الآلية العامة لهدرجة الوظيفة الإيمينية
51	الشكل رقم ( 5- III ) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء ( IR ) للمركب الأولي بوحدة $\text{cm}^{-1}$
52	الشكل رقم ( 6- III ) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء ( IR ) لقاعدة شيف حالة . $\text{cm}^{-1}$ ( X=O )
53	الشكل رقم ( 7- III ) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء ( IR ) لقاعدة شيف حالة $\text{cm}^{-1}$ ( X=CH <sub>2</sub> )
54	الشكل رقم ( 8- III ) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء ( IR ) لمشتق قاعدة شيف حالة ( X=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) بوحدة $\text{cm}^{-1}$
55	الشكل رقم ( 9- III ) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء ( IR ) لمشتق قاعدة شيف حالة ( X=O ) بوحدة $\text{cm}^{-1}$
56	الشكل رقم ( 10- III ) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء ( IR ) لمشتق قاعدة شيف حالة ( X=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) بوحدة $\text{cm}^{-1}$
57	الشكل رقم ( 11- III ) يوضح طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية ( UV-Vis ) للمركب الأولي في DMF ( C=10 <sup>-4</sup> M )
57	الشكل رقم ( 12- III ) يوضح طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية ( UV-Vis ) في DMF ، ( C=10 <sup>-4</sup> M ) ، a: المركب الأولي ، b : قاعدة شيف في حالة ( X=O ) ، c: مشتق قاعدة شيف حالة ( X=O )
58	الشكل رقم ( 13- III ) يوضح طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية ( UV-Vis ) في DMF ، ( C=10 <sup>-4</sup> M ) ، a: المركب الأولي ، b : قاعدة شيف في حالة ( X=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) ، c: مشتق قاعدة شيف

	حالة (X=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )
58	الشكل رقم (14- III) يوضح طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis ) في (C=10 <sup>-4</sup> M ) ، DMF a: المركب الأولى ، b : قاعدة شيف في حالة (X=CH <sub>2</sub> )
60	الشكل رقم : (15- III) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب الأولى DMF.Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> (C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) المسجل فوق مسرى من البلاتين و في 10 M <sup>3</sup> (mV/ECS 1800 ) : a، v=100 mV/s 0,1M إلى 0 ( إلى 1800 ) : b، (mV/ECS 20 حلقة)
61	الشكل رقم : (16- III ) يوضح تطورات منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب الأولى 1800 - 1800 <sup>3</sup> كدالة لعدد الحلقات في المجال ( C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) v=100 mV/ECS 0,1M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في . DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0,1M . mV/s
61	الشكل رقم:(17- III) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب الأولى 10 M <sup>3</sup> (C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) المسجل فوق مسرى من البلاتين و في DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> (mV/ECS 1800 ) - 750 في المجال v=100 mV/s 0,1M .
62	الشكل رقم : (18- III) يوضح الرسم البياني للدادلين ( E <sub>P</sub> = f (Log v) و I <sub>P</sub> = f(v <sup>1/2</sup> ) ) للمركب الأولى ( C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) 10 M <sup>3</sup> المسجل فوق مسرى من البلاتين و في . DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0,1M . V=100 mv/s ,Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0,1M
64	الشكل رقم : (19- III) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف في حالة DMF. C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> N <sub>6</sub> (X=O ) المسجل فوق مسرى من البلاتين و في 10 M <sup>3</sup> (mv/ECS 1800 ) : a v=100 mV/s Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0,1M إلى 0 ( إلى 1800 ) : b، (mv/ECS 10 حلقات).
65	الشكل رقم : (20- III) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف في حالة C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> N <sub>6</sub> (X=O ) 10 M <sup>3</sup> كدالة لعدد الحلقات في المجال ( - 1800 إلى 1800 ) v=100 mV/ECS 0,1M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في . DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0,1M . mV/s

66	<p>الشكل رقم : 21- III ) يوضح الرسم البياني للدادتين (<math>E_P = f(\log v)</math> و <math>I_P = f(v^{1/2})</math>) لقاعدة شيف في حالة ( <math>\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_6</math> (X=O) ) و المسجلة في <math>\text{DMF}</math>. <math>10^{-3}</math> و المسجلة في <math>\text{v}=100 \text{ mV/s}</math>, <math>\text{Bu}_4\text{NPF}_6 0,1\text{M}</math></p>
67	<p>الشكل رقم : 22- III) يوضح تطورات منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف في حالة ( <math>\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_6</math> (X=O) ) كدالة للسرعة (1): <math>100^{-3}</math> <math>\text{M}</math> (2): <math>50^{-3}</math> <math>\text{M}</math> (3): <math>25^{-3}</math> <math>\text{M}</math> (4): <math>10^{-3}</math> <math>\text{M}</math> في المجال ( 0 إلى <math>1400 \text{ mV/ECS}</math> ) المسجل فوق مسرى من البلاatin و في <math>\text{DMF}</math>. <math>\text{Bu}_4\text{NPF}_6 0,1\text{M}</math></p>
69	<p>الشكل رقم: ( 23- III ) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف في حالة ( <math>\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6</math> (X=CH<sub>2</sub>) ) كدالة المسجل فوق مسرى من البلاatin و . (mV/ECS 1800 ) a . <math>v=100 \text{ mV/s}</math>, <math>\text{Bu}_4\text{NPF}_6 0,1\text{M}</math> . (mV/ECS 1800 ) b . ( 0 إلى 10 حلقات).</p>
69	<p>الشكل رقم : ( 24- III ) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف في حالة ( <math>\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6</math> (X=CH<sub>2</sub>) ) كدالة لعدد الحلقات في المجال ( - 1800 إلى 0 ) المسجل فوق مسرى من البلاatin و في <math>\text{DMF}</math>. <math>\text{Bu}_4\text{NPF}_6 0,1\text{M}</math> (mV/ECS 1800 . <math>v=100 \text{ mV/s}</math></p>
70	<p>الشكل رقم : (25- III) يوضح الرسم البياني للدادتين (<math>E_P = f(\log v)</math> و <math>I_P = f(v^{1/2})</math>) لقاعدة شيف في حالة ( <math>\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6</math> (X=CH<sub>2</sub>) ) و المسجلة في <math>\text{DMF}</math>. <math>10^{-3}</math> و المسجلة في <math>\text{v}=100 \text{ mV/s}</math>, <math>\text{Bu}_4\text{NPF}_6 0,1\text{M}</math></p>
72	<p>الشكل رقم: (26- III) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف في حالة ( <math>\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_6</math> (X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ) كدالة المسجل فوق مسرى من البلاatin و في . (mV/ECS 1800 ) a . <math>v=100 \text{ mV/s}</math>, <math>\text{Bu}_4\text{NPF}_6 0,1\text{M}</math> . (mV/ECS 1800 ) b . ( 0 إلى 10 حلقات).</p>
72	<p>الشكل رقم : ( 27- III ) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف في حالة ( <math>\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_6</math> (X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ) كدالة لعدد الحلقات في المجال ( - 1800 إلى 0 ) المسجل فوق مسرى من البلاatin و في <math>\text{DMF}</math>. <math>\text{Bu}_4\text{NPF}_6 0,1\text{M}</math> (mV/ECS 1800 . <math>v=100 \text{ mV/s}</math></p>
73	<p>الشكل رقم : ( 28- III ) يوضح الرسم البياني للدالة (<math>I_P = f(v^{1/2})</math>) لقاعدة شيف في حالة ( <math>\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_6</math> (X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ) و المسجلة في <math>\text{DMF}</math>. <math>\text{Bu}_4\text{NPF}_6 0,1\text{M}</math> <math>10^{-3}</math> و المسجلة في</p>

		. v=100 mV/s
74	الشكل رقم : ( 29- III ) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقى لمشتق قاعدة شيف في حالة $10 \text{ M} \quad \text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_6 (\text{X}=\text{O})$ المسجل $1800 \text{ mV/ECS}$ إلى $1800 - 3^{\text{-}}$ في المجال ( $\text{v}=100 \text{ mV/s}$ , $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6 0,1\text{M}$ ) فوق مسرى من البلاتين و في $10$ حلقات).	
75	الشكل رقم : ( 30- III ) يوضح الرسم البياني للدالة $I_P = f(v^{1/2})$ لمشتق قاعدة شيف في حالة $10 \text{ M} \quad \text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_6 (\text{X}=\text{O})$ المسجلة في $0,1\text{M} \quad \text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6 3^{\text{-}}$ و المسجلة في $v=100 \text{ mV/s}$	
76	الشكل رقم : ( 31- III ) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقى لمشتق قاعدة شيف في حالة $10 \text{ M} \quad \text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_6 (\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2)$ ( $\text{mV/ECS} 1700 - 1800$ ) في المجال ( $\text{v}=100 \text{ mV/s}$ , $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6 0,1\text{M}$ ) فوق مسرى من البلاتين و في $10$ حلقات).	
77	الشكل رقم : ( 32- III ) يوضح الرسم البياني للدالة $I_P = f(v^{1/2})$ لمشتق قاعدة شيف في حالة $10 \text{ M} \quad \text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_6 (\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2)$ المسجلة في $0,1\text{M} \quad \text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6 3^{\text{-}}$ والمسجلة في $v=100 \text{ mV/s}$	
80	الشكل رقم : ( 33- III ) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقى حالة ( السنادة + ) $(\text{Cu(II)} + 1000 - 1900 \text{ mV/ECS})$ في المجال $3^{\text{-}} 10 \text{ M}$ المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $v=100 \text{ mV/s}$ , $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6 0,1\text{M}$	
81	الشكل رقم : ( 34- III ) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقى حالة $(\text{Cu(II)} + 1800 - 1800 \text{ mV/ECS})$ في المجال $3^{\text{-}} 10 \text{ M}$ المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي $v=100 \text{ mV/s}$ , $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6 0,1\text{M}$	

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان
38	الجدول رقم ( 1-II ) : يوضح الخصائص الفيزيوكيميائية للمذيبات المستعملة
45	الجدول رقم ( 1-III ) يوضح مردود التفاعلات و قيم نقاط الانصهار للمركبات المحضررة .
49	الجدول رقم ( 2-III ) يوضح أهم قيم أطياف الإمتصاص بوحدة (cm <sup>-1</sup> ) .
50	الجدول رقم ( 3-III ) يوضح قيم λ <sub>max</sub> للمركبات و الانتقالات الإلكترونية الموافقة.
62	الجدول رقم ( 4-III ) يوضح تغيرات شدة التيار و كمون قمة نتوء مهبطي بدلالة سرعة المسح للمركب الأولي بتركيز ( DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0.1M ) في وسط ( 10 M <sup>3</sup> )
65	الجدول رقم ( 5-III ) يوضح تغيرات شدة التيار و كمون قمة نتوء مهبطي بدلالة سرعة المسح حالة ( DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0.1 M ) (X=O) في وسط ( 10M <sup>3</sup> )
70	الجدول رقم ( 6-III ) يوضح تغيرات شدة التيار و كمون قمة نتوء مهبطي بدلالة سرعة المسح حالة (DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0.1 M ) في وسط ( 10M <sup>3</sup> ) (X=CH <sub>2</sub> )

78	الجدول رقم ( 7- III ) يوضح قيم كمونات نتوءات الأكسدة و الإرجاع للمركبات المدروسة
80	الجدول رقم ( 8- III ) يوضح قيم كمونات الأكسدة و الإرجاع حالة (II) Cu ، السنادة (السنادة + DMF-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> في ) Cu(II) فوق مسرى من البلاطين

### قائمة المصطلحات

Bases de Schiff	قواعد شيف
Azomethines	الأزواميثينات
Complexe	معقد
Ligand	السنادة ( الرابط )
Dentate	السنن ( المخلب )
Caractérisation	تشخيص
Pic	نطؤ
Electrode	مسرى
Diffusion	الانتشار
Resine	الراتنج ( المبادل )
Absorption	الامتزاز
Catalyse	التحفيز
Synthèse	تحضير ( تصنيع )

Potentiel	كمون (الجهد)
Courant	التيار
Anode	المصعد
Cathode	المهبط
Vague	الموجة
Quasiréversible	نصف عكوس
Réversible	عكوس
Irréversible	غير عكوس

### أهم المختصرات

(I R)	الأشعة تحت الحمراء
(UV-Vis)	الأشعة المرئية و فوق البنفسجية
(A E)	التحليل العنصري
(V C)	الفولطا اميبرو متر الحلقي
(CCM)	كروماغرافيا الطبقة الرقيقة
(X- Ray)	الأشعة السينية
(ECS)	مسرى الكالوميل المشبع
(DMF)	ثنائي ميتشيل فورماميد
(Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> )	رباعي بيوتيل أمينيوم هكسافلوروفوسفات

## **ملخص:**

هذا العمل خصص في المرحلة الأولى لتحضير بعض قواعد شيف المشتقة من '4,4 (ثنائي أمينو) ثنائي فينيل إيثر، إيثان، ميثان و محاولة تعقيدها مع المعادن الانتقالية مثل Ni(II) ، Cd(II) ، Co(II) ، Cu(II) . و في المرحلة الثانية قمنا بدراسة هذه المواد بالطرق الطيفية الاعتيادية مثل الأشعة تحت الحمراء، الأشعة المرئية و فوق البنفسجية و التحليل العنصري أما الدراسة الكهروكيميائية بطريقة الفولطا أمبيرو متر الحلقي لهذه المركبات أنجزت في وسط عضوي  $\text{DMF} - \text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0.1 M ذو قطر 2mm.

هذه الدراسة أتاحت لنا ملاحظة العامل التحفيزي لأملاح المعادن حيث ساعد في ذلك بنية و طبيعة المركبات المحضرة، كذلك مدى تأثير المتغير (X) في عملية الأكسدة و الإرجاع لهذه المركبات .

## **كلمات مفتاحية:**

الكهروكيمياء العضوية، معقدات ترابطية، ممخلب قاعدة شيف، فولطا أمبيرو متر الحلقي.



مقدمة



## مقدمة:

إن التحضير المخبري للمركبات الجديدة قد سمح بجمع معلومات إضافية في علم الكيمياء فقد أدى اصطناع المركبات التساندية إلى تطوير نظريات وفرضيات تعتبر في الوقت الحاضر ذات قيمة كبيرة، كما أن تطور دراسة العوامل المدخلة أدى إلى التعرف بشكل أفضل على الخواص المختلفة لهذه المركبات.

فمنذ عشرات السنين عرفت كيمياء المعقدات مركبات سندات قواعد شيف التي تحتوي في بنيتها على مجموعة "إمين" أو أكثر إلى جانب المجموعات "الفينولية" وهو الأمر الذي يميز هذه المركبات في خواصها عن باقي المركبات الأخرى، هذا التناقض يمكننا من الحصول على مجموعة جد مهمة من المركبات العضوية، حيث تُبدِّع هذه المركبات أنواع متعددة، تحتوي على محطات تناسق متغيرة.

الاهتمام المتزايد لكيمية معقدات سندات قواعد شيف يرجع إلى تنوع تطبيقاتها فهي تستعمل في مجال معالجة المياه وذلك راجع إلى قدرتها الكبيرة لتكوين معقدات مع العناصر الانتقالية، كما تستعمل في مجال الطب (كمضادات للبكتيريا أو مضادات للسرطان) لمعالجة عدة أمراض [1]. فتعد الأعمال التي قام بها P.FEIFFER ومساعديه [2] نقطة البداية للأعمال كثيرة في هذا المجال.

هذا العمل الذي نحن بصدده مناقشه يهدف إلى دراسة تحضير بعض سندات قواعد شيف (H<sub>2</sub>L) (4، 4 - ثنائي [4- أوفنيل سالسيلدين] إمينو) ثنائي فنيل إيشر ذو الصيغة الإجمالية (C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>) (4، 4 - ثنائي [4- أزوفنيل سالسيلدين] إمينو) ثنائي فنيل ميثان ذو الصيغة الإجمالية (C<sub>39</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>) (4، 4 - ثنائي [4- أزوفنيل سالسيلدين] إمينو) ثنائي فنيل إيثان ذو الصيغة الإجمالية (C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>) وبعض مشتقاتها الأمينية ومحاولات تعقيدها مع المعادن الانتقالية. وهذا بعد المرور بمرحلة تحضير المركب الأولى والمتمثل في 4 - أزوفنيل سالسيل الألدهيد ذو الصيغة الجملة (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) الذي يعد كمادة أولية في تحضير المركبات السالفة الذكر.

كما يتم تشخيصها بالطرق 01 الطيفية الاعتيادية (الأشعة تحت الحمراء R.I،

الأشعة المرئية وفوق البنفسجية uv-Vis، التحليل الطيفي للرنين المغناطيسي للبرتون<sup>1</sup> (RMNH) التحليل العنصري، التحليل التفاضلي الحراري DSC، بالإضافة إلى دراسة سلوكها الكهروكيميائي بطريقة الفولطا أميرمتر الحلقة في وسط عضوي، هذا العمل يشتمل ثلاث فصول أساسية:

**الفصل الأول:** خصص لعموميات حول الأمينات، سندات قواعد شيف، المعادن الانتقالية ثم يتبع بذكر حول أهم الأعمال التي تخص تحضير وتشخيص سندات قواعد شيف ومعقداتها مع المعادن.

**الفصل الثاني:** نتطرق فيه للطرق المستعملة في الدراسة و التشخيص و أهم الشروط العملية.

**الفصل الثالث:** يشتمل التحضير والتشخيص مع مناقشة النتائج المتحصل عليها.  
وفي الأخير نختتم عملنا هذا بخاتمة تشمل مختلف النتائج المتحصل عليها.

# **الفصل الأول**

## **عموميات**

## I - عموميات:

هذا الفصل مخصص أولاً لبعض المفاهيم الأساسية حول الجانب النظري للأمينات، قواعد شيف ، معقدات المعادن الانتقالية، يتبع ثانياً بذكر تاريجي حول أهم الأعمال الأساسية المرتبطة بالتحضير الكيميائي و الكهروكيميائي لقواعد شيف و معقداتها مع المعادن الانتقالية.

### I - 1- الأمينات:

#### I - 1- 1- مدخل:

تعد الأمينات كمشتقات للأمونياك ( $\text{NH}_3$ )، و ذلك بإحداث استبدال لذرة هيدروجين أو أكثر بجذور ألكيلية (R) حيث أنه 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، ثالثية، و تسمى الأمينات بالأمينات الحلقيّة إذا كانت ذرة الأزوت ضمن الحلقة، كما أنه يمكن أن تكون أحادية ، ثنائية أو متعددة الوظيفة.

كما تُعد الوظيفة الأمينية من بين الوظائف الأكثر انتشاراً في المركبات العضوية و خاصة الطبيعية منها مثل البروتينات والإنزيمات، كما تدخل في تركيب المواد العلاجية.

و بفضل امتلاك ذرة الأزوت للزوج الإلكتروني الحر الذي يكسبها خاصية نيوكلوفيلية قوية و التي بفضلها يمكن لذرة الأزوت مهاجمة المراكز الفعالة ذات الكثافة الإلكترونية الضعيفة بكل سهولة، مثل مجموعة الكربونيل، شوارد المعادن الانتقالية مثل: [3]  $\text{Zn, Cu, Cd, Ni}$ .

## **I-1-2 - طرق تحضير الأمينات:**

تعد الأمينات من بين المركبات ذات الاستهلاك الواسع، فبالإضافة إلى كونها تتوارد في المركبات الطبيعية إلا أنه يتم تحضيرها بطرق عدّة نذكر أهمها:

### **I-1-2-1 - طريقة هوفمان:**

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

أما بالنسبة للأمينات الأروماتية فتحضر بالطرق الصناعية لكونها ذات استهلاك واسع [4].

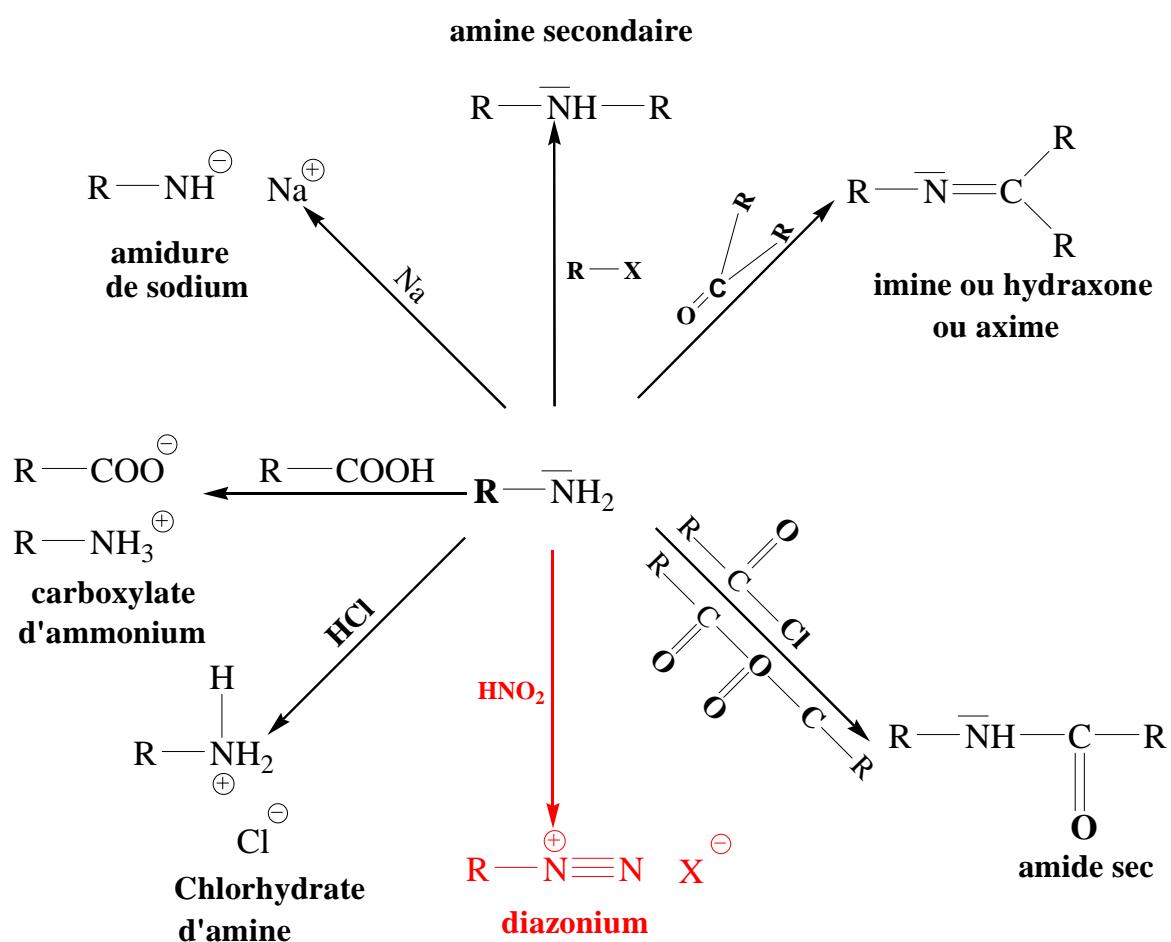
### **I-1-2-2 - تفاعل زينين :**

إن إمكانية الحصول على الأنيلين و ذلك باختزال النتروجين في وجود مادة محفزة و كان ذلك سنة 1842 و من الصعب تقدير مدى أهمية هذا الاكتشاف فالأنيلين و غيره من الأمينات العطرية التي تحضر بطرق مماثلة من مركبات النترو المختلفة، فهي تستخدم في صناعة العديد من الأصبغة الصناعية و العقاقير و المواد المستعملة في التصوير، و المواد المتفجرة و غيرها [5].

## **I-1-3 - تفاعلات الأمينات الأولية:**

تدخل الأمينات الأولية في مجموعة كبيرة من التفاعلات معتمدة في ذلك على الخاصية النيوكلوفيلية و القاعدية لذرة الأزوت.

نذكر من بين أهم هذه التفاعلات، تفاعلات تشكيل أملاح الديازونيوم انطلاقا من الأنيلين، و يمكن توضيح أهم هذه التفاعلات بالخطط الموضح في الشكل رقم (I-1) :



الشكل رقم (1-I) يوضح أهم تفاعلات الأمينات الأولية.

## I-2- قواعد شيف:

### I-2-1- مدخل:

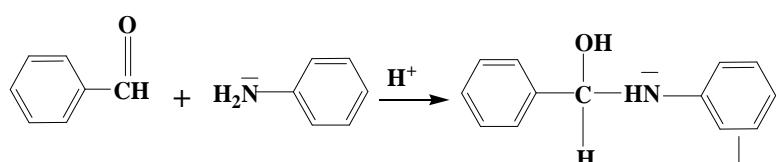
إن النظائر الأزوتية للأسيتونات والألديهيدات تدعى بمركبات الأزوميثينات أو قواعد شيف (إمينات) وهي مركبات تم تحضيرها لأول مرة من طرف شيف، سنة 1864 [6].

يتم تحضير هذه المركبات بواسطة تفاعلات التكثيف بين الأمينات الأولية والألديهيدات أو السيتونات، هذه الإيمينات غالباً ما تكون مستقرة، ويعود ذلك للمجموعة الأريلية المتصلة بمجموعة الأمين.

أهم ما يميز مثل هذه التفاعلات حذف الماء ( $H_2O$ )، وهو الأمر الضروري من أجل توجيه التفاعل لتشكيل الوظيفة الإيمينية (قواعد شيف).

يمكن توضيح ذلك حسب الآليه الموضحة في الشكل رقم(I-2):

06



. [ 3 ] : يوضح آلية تشكيل قواعد شيف في الوسط الحامضي ( I-2- الشكل رقم ) .

يمكن تصنيف هذه المركبات إلى أحادية، ثنائية، ثلاثية، رباعية، متعددة المحالب، و ذلك بالأحد بعين الاعتبار قابلية هذه المركبات لتشكيل روابط تسانديه خصوصا مع شوارد المعادن الانتقالية و هي كالتالي:

- 1 - أحادية المخلب (Monodentate) ( نوع N )
- 2 - ثنائية المخلب ( Bidentate ) ( نوع  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2$  ).
- 3 - ثلاثية المحالب ( Tridentates ) ( نوع  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NSO}$  )
- 4 - رباعية المحالب ( Tetradentates ) ( نوع  $\text{N}_2\text{O}_2$  )
- 5 - متعددة المحالب ( Polydentates )  
\* خماسية المحالب ( Pentadentates )  
\* سداسية المحالب ( Hexadentates )  
\* سباعية المحالب ( Heptadentates )

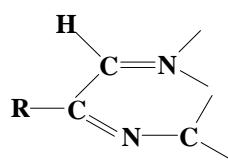
و يمكن توضيح هذه الأنواع في الشكل رقم (I-3):

### I-3-1-1- المعقّدات الترابطية:

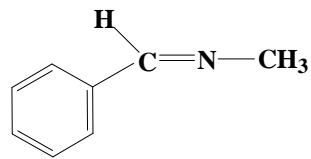
#### I-3-1-1- تعريف السنادة ( الرابط):

هي عبارة عن ذرة في شكلها الأيوني أو الجزيئي، و التي تشتراك مع ذرة مركبة في تشكيل المعقّدات، كما أن السنادة يمكن أن تكون ذرة وحيدة مثل الهالوجينات أو جزئية متعادلة مثل الماء ( $\text{H}_2\text{O}$ ) والأمونياك ( $\text{NH}_3$ ). كما يمكن أن تكون في شكل جزيئ معقد متعادل أو ذا شحنة (عصوي أو معدني)، و هي في العموم مانحة للإلكترونات، إذن فهي قواعد.

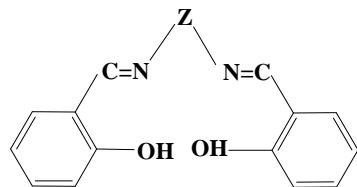
تعمل هذه الأخيرة على تثبيت الشوارد المعدنية، كما أن السنادة بإمكانها امتلاك ذرتين أو أكثر مانحة للإلكترونات و بالتالي يكون التصنيف على هذا الأساس .



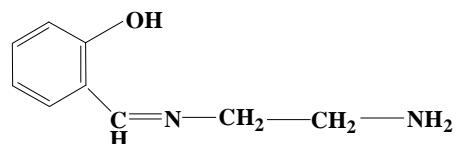
ثنائية المخالب



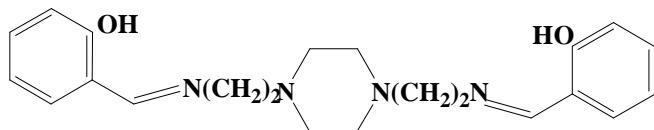
أحادي المخالب



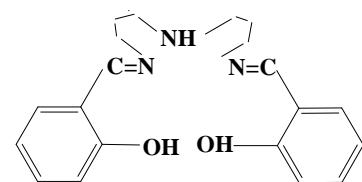
رباعية المخالب



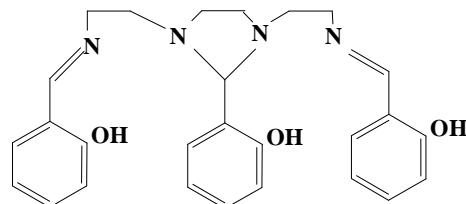
ثلاثية المخالب



سداسية المخالب



خمسية المخالب



سباعية المخالب

الشكل رقم (I-3): يوضح مختلف أنواع قواعد شيف.

العقدات الترابطية هي عبارة عن وحدة مركبة من ذرة أو مجموعة ذرات معدنية محاطة بعدد من الجزيئات أو الأيونات و التي تدعى بالمخليات، هذه الوحدة تكون متعادلة كهربائياً أو ذا شحنة سالبة أو موجبة، إذن الأيون المركزي يستقبل زوج أو مجموعة أزواج إلكترونية من طرف الواقع المانحة من أجل تشكيل روابط [7].

كما يمكن تصنيف العقدات و ذلك حسب عدد ونوع الشوارد المركزية ، فيمكن أن يكون العقد حاويا على شاردة مركزية واحدة فيسمى عقد أحادي النواة، و إذا إحتوى على شاردين متماثلين يسمى عقد ثنائي النواة، و قد يكون حاويا على شاردين مركزيتين مختلفتين فيسمى بالعقد المختلط ثنائي النواة [8].

#### I-4 - تشكيل و بناء المركبات المعقده:

##### I-4-1 - طبيعة الروابط:

توجد ثلاثة نظريات حديثة للروابط بين شوارد المعدن و المرتبات في المترابطات:

##### I-4-1-1 - نظرية المجال البلوري:

هذه النظرية تعتبر التجاذب بين الذرة المركزية و المرتبات في المترابط ذا صفة كهروستاتيكية نقية إما تجاذب أيوني بين الأيونات الموجبة و السالبة أو تجاذب أيون - قطب إذا كان المرتبط عبارة عن جزئي متعادل.

##### I-4-1-2 - نظرية المجال المرتبط:

تعتبر هذه النظرية تطويراً للمفهوم الإلكتروستاتيكي و الذي يسمح بوجود تجاذب تساهي بين مدارات المعدن و المرتبط.

### I- 4- 1- 3 - نظرية المدارات الجزيئية:

حيث تعتبر هذه النظرية أن الروابط أساساً تساهمية تعطي المرتبطات أزواج من الإلكترونات والتي تشغل الرابط  $\pi$  و  $\sigma$  الرابطة و المضادة للترابط و في بعض الأحيان غير الرابطة للمدارات الجزيئية في المترافق [9].

### I- 4- 2 - بنية المعقّدات:

انطلاقاً من امتلاك الذرة المركزية للأوربيات الذرية ( $d, p, s$ ) للزوج الإلكتروني فإنه تنشأ لدينا تحجّينات متنوعة ذات أشكال هندسية مختلفة التي نذكر منها:

$sp^3$  رباعي الوجوه.

$sp^2d$  مربع مستوى.

$sp^3d^2$  ثمانية الوجوه.

كما نميز نوعين من المعقّدات:

- معقّدات ذات مدارات خارجية التي من أجلها تقوم هذه الأخيرة (المدارات الخارجية) بتكوين المعقّد.

- معقّدات ذات مدارات داخلية التي من أجلها تتركز الروابط على المدارات ( $d$ ) غير المكتملة و عموماً فإن المعدن المركزي يكون مرتبط بذرة أوكسجين، نيتروجين، أو كبريت.

### I- 5 - العوامل المؤثرة على ثبات المعقّدات:

من الصعب التنبؤ بدوى استقرار المعقّدات، إلا أنه عموماً يمكن إرجاعها إلى عاملين أساسيين أحدهما يعتمد على خصائص المعدن والآخر على خصائص السناده:

### I- 5- 1 - تأثير خواص المعدن:

كلما كان حجم الشاردة صغيراً كلما ازداد مجالها الكهربائي قوة و اتصفت معقداتها بثبات أكبر. كما أنه إذا كان للمعدن الانتقالية تكافؤات متعددة فإنه يكون معقدات مختلفة مع السنادة نفسها حيث أنه كلما كان الرقم التأكسدي للمعقد أعلى كلما كان أكثر استقرار، و تكون المعدن الانتقالية معقدات أكثر استقرار مع السنادات التي تحتوي على الأوكسجين و النيتروجين غير أن المعادن  $\text{Hg}^{+2}, \text{Cu}^+, \text{Au}^+, \text{Pt}^{+2}, \text{Pd}^{+2}$  حالات شاذة من هذه القاعدة ، إذ تكون معقدات أكثر استقراراً مع السنادات التي تحتوي على الفوسفور (P) و الكبريت (S) .

## I-5-2 - تأثير خواص السنادة ( الرابط):

خواص الرابط الأكثر تأثير على استقرار المعقد هي:

- **شحنة السنادة:** بالنسبة للسنادة المشحونة يزداد ثبات المعقد المشكّل كلما كانت شحنة السنادة أكبر.
- **قاعدية السنادة:** يزداد استقرار المعقد بزيادة قاعدية السنادة أي بازدياد ألقتها للبروتون.
- **نوع السنادة:** تشكّل السنادات المخلبية أي المتعددة المخالفب، إلا إذا كانت كبيرة جداً معقدات أكثر استقرار من السنادات الوحيدة المخلب (السن) [10].

## I-6 - قابلية المعادن لتشكيل المعقدات:

يمكن تصنيف الكاتيونات المعدنية إلى ثلاثة مجموعات أساسية وهي كما يلي:

### I-6-1 - المجموعة الأولى:

تشمل هذه المجموعة الكاتيونات التي لها بنية إلكترونية تشبه البنية الإلكترونية للغازات الخامدة و الممثلة في المعادن القلوية و القلوية الترايبة بالإضافة للألمانيوم، حيث تعتمد هذه المجموعة في تشكيلها للمعقدات على الظواهر الكهروستاتيكية، إذ أن القوى بين الأيونات الصغيرة الحجم و ذات الشحنة الكبيرة غالباً ما تؤدي إلى تشكيل معقدات مستقرة، إن الفلور و الأوكسجين

مع العناصر المانحة الأخرى، كما أن المعادن

يشكل أكبر منه بالنسبة للمعادن القلوية

يرتبطان بقوة مع الأيونات المعدنية مقارنة

القلوية لها القدرة على تشكيل المعقدات

الترابية لكنها تتناقض مع الزيادة في حجم الأيون، و في المجموعة الثالثة من الجدول الدوري يعطي كل من ألبور و الألمنيوم معقدات مع أيوني الفلور و الهيدروكسيد .

#### I- 6-2 - المجموعة الثانية:

تشتمل هذه المجموعة على الكاتيونات التي تحتوي على مدارات (d) ممتلئة، فهي تختلف عن المجموعة الأولى في الظواهر المعتمدة في تشكيل المعقدات، فلا الشحنة و لا حجم الأيون المعدني هما العاملان المتحكمان في تشكيل المعقدات، وإنما يعود ذلك إلى الاختلاف في الكهروسالبية بين الأيون المعدني و الأيون المانح. ففي هذه المجموعة يكون المعقد أكثر استقراراً كلما كان المعدن أكثر نبلاً و الذرة المانحة للسناده أكثر كهروسالبية.

#### I- 6-3 - المجموعة الثالثة:

تحتوي هذه المجموعة على العناصر الانتقالية، و التي يمكن أن نعرفها بأنها العناصر التي تكون فيها مدارات (d) ممتلئة جزئياً، كما نلاحظ أن الاختلاف في قدرتي المجموعتين الأولى و الثانية في تشكيل المعقدات يرتكز أساساً على ثلاثة عوامل أساسية و هي: الشحنة، حجم الأيون، و كمون التشред، و انطلاقاً من هذه الخصائص الثلاثة من الممكن تحديد نوعياً قدرة هذه الأيونات على تكوين المعقدات فسلسلة المعادن الشائعة التكافؤ  $\text{Co} \text{ Ni} \text{ Cu} \text{ Zn}$  هي الأكثر دراسة في أغلب الأحيان، ففي هذه السلسلة يكون القطر الأيوني  $\text{Mn}, \text{Fe}$  و  $\text{Cu}$  مما ينتج عنه زيادة في الاستقرار أين تأخذ أعلى قيمة لها كمون التشред في نقصان إلى غاية  $\text{Cu(II)}$  عند  $\text{Cu(II)}$  هذه القاعدة افترحت من طرف الباحثين IRVING et WILLIAMS [11]. لذا تعرف هذه السلسلة باسم واضعيها أي سلسلة إرفينج - ولIAMZ.

#### I- 7 - تطبيقات معقدات قواعد شيف:

في السنوات الأخيرة أعطى الباحثون أهمية كبيرة لتحضير و تشخيص قواعد شيف و معقداتها مع المعادن الانتقالية مثل (Zn(II), Co(II), Cu(II)....الخ و هذه الأهمية راجعة إلى وجود تطبيقات مختلفة في عدة مجالات منها التعدين، التحفيز المتجانس وغير المتجانس، وكذلك المجال الصيدلاني [28 - 30].

كذلك تستعمل قواعد شيف في فصل و استخلاص بعض الأيونات المتواجدة في محلول يحتوي على خليط من الأيونات المعدنية و هذا يعود إلى قدرتها الكبيرة في عملية الإنقاء [26، 27].

#### I-8- عموميات حول المعادن الانتقالية:

تسمى بالعناصر الانتقالية أو عناصر المجموعة (d) نظراً لموقعها المتوسط في الجدول الدوري بين عناصر المجموعه (s) و عناصر المجموعه (p) وكذلك لأن خواصها تعتبر انتقالية بين عناصر المجموعة (s) ذات النشاط العالي و التي تكون مركباتها من النوع الأيوني و بين عناصر المجموعه (p) و التي تكون غالبيتها تساهمية، في هذه المجموعة الأغلفة الإلكترونية تمتد من 8 إلى 18 إلكترون. و نموذجياً فإن هذه العناصر تحتوي على مدارات (d) مماثلة جزئياً، و تظهر مجموعة الزنك (Zn) التي لها تركيب إلكتروني ( $d^{10}$ ) في جميع مركباتها بعض الاختلافات عن باقي العناصر و تكون هذه العناصر ثلاثة صفوف (أسطر) من عشرة عناصر و من صف رابع غير ممتليء و نظراً لأن الأغلفة الإلكترونية الداخلية لجميع هذه العناصر تمدد مما يؤدي إلى التباين بمدى التشابه خواصها الفيزيائية و الكيميائية.

و هكذا فإن جميع العناصر الانتقالية عبارة عن فلزات، جيدة التوصيل للحرارة و الكهرباء و سهلة الطرق و تكون سبائك مع الفلزات الأخرى.

النحاس معدن ذو لون وردي مميز، طبقته الخارجية تمتلك البنية الإلكترونية (التوزيع الإلكتروني):  $3d^{10}4s^1$  ، كما يمتلك أرقام الأكسدة التالية: I, II, III ، بنيته البلورية من النوع (CFC) هو كذلك يعتبر ناقل جيد للكهرباء و الحرارة و يتفاعل ببطء مع حمض كلور الماء (HCl) المركز و بعض مركبات النحاس تذوب بسهولة في الماء لتعطي أيون مميه أزرق اللون  $[CuCl_2 \cdot 2H_2O]$  ، و نستطيع الحصول على معقدات النحاس بمعاملة محلول المميه مع السناده.  $[Cu(H_2O)_6]^{+2}$

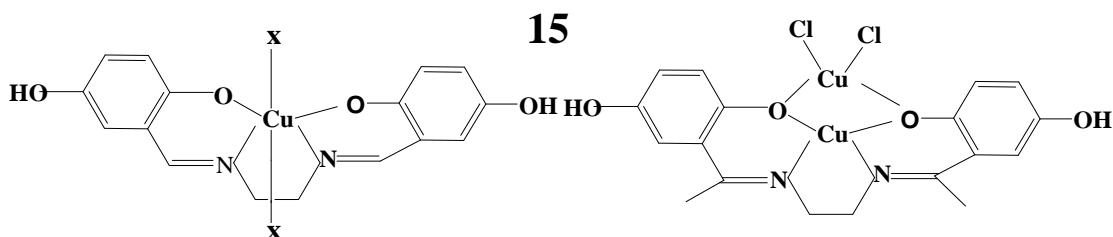
#### I-9- تذكير حول تحضير و تشخيص قواعد شيف و معقداتها:

عرف مجال تحضير و تشخيص قواعد شيف و معقداتها مع المعادن و خاصة الانتقالية منها اهتماماً كبيراً من طرف الباحثين الكيميائيين خلال السنوات الأخيرة؛ و ذلك نظراً لاستعمالها في مجالات متعددة و في هذا الباب نحاول سرد بعض أهم هذه الأعمال.

#### I-9-1- التحضير بالطريقة الكيميائية:

قام YUDHVIRS ومساعديه [12] بتحضير و تشخيص بالطرق الطيفية والكهروكيميائية قاعدة شيف رباعية المخالف، ثانوي (2، 5- ثنائي هيدروكسي اسيتوفينون) إثيلين ثانوي أمين ، و معقداته مع النحاس Cu(II) بنوعيه أحادي و ثنائي النواة، التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية أعطت طيف امتصاص المعقد بين 500 و 600 nm، هذا النوع من الامتصاص يعود إلى انتقال إلكترونات المدارات (d).

كما استطاعوا إثبات ربط Cu(II) مع ذري الأكسجين و النيتروجين للسنادة عن طريق مطيافية الأشعة تحت الحمراء و استناداً للنتائج التي توصلوا إليها اقترحوا بنية رباعية الأوجه للمعقددين الأحادي و الثنائي النواة كما هو موضح في الشكل (I-4).



$X =$  أيون

#### الشكل رقم (I-4) بنية أحادي و ثنائي النواة للمعدن المحضر.

و من جهة أخرى استطاع EVO.FRANCO و مساعديه [13] تحضير سلسلتين من معقدات النحاس، ثم قاموا بتشخيصها بواسطة الفولطا أمبيرومتر الحلقي حيث تبين لهم من خلال النتائج المتوصل إليها وجود زوج مؤكسد مرجع (Cu(I) / Cu(II)) وكذلك نتؤ (pic) نصف عكوس مشترك بواسطة النظام (Cu(I) / Cu(II)).

كما تمكنا من إثبات تفاعل نزع البروتون للسنادة متعلق بطبيعة الملح المستعمل ( كلوريد نترات، سيلفات) أما كمون الأكسدة للأزواج ( مرجع / مؤكسد) للمعقدات يتعلق بطبيعة الذرات المركزية للمركبات التناسقية.

الخواص الكهروكيميائية لمعقدات قواعد شيف لمعدن النحاس (Cu(II) و الحاملة للمجموعة البيروفولية أخذت بعين الاعتبار و درست بواسطة الفولطا أمبير متر الحلقي من طرف J.LOSADA و مساعديه [14] حيث تبين لهم من خلال النتائج المتحصل عليها تشكل فلم على سطح مسرى العمل ( المسري المعدل).

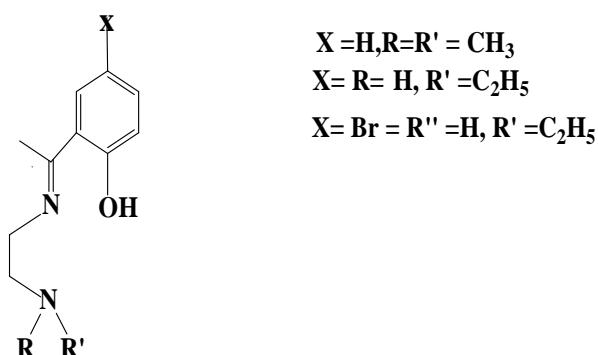
أما السلوك الكهروكيميائي دلّ على أن التغيير في كثافة التيار للنتؤ (pic) مع الجذر التربيعي لسرعة المسح هو تغير خطى، مثبتا بذلك أن عملية الإرجاع لم ترافقها تفاعلات كيميائية.

كما تمت الدراسة بواسطة المطيافية فوق البنفسجية و المرئية لتغيرات طول الموجة بدلالة الكمون المطبق فوجدو أن العصابة الظاهرة في المجال (365nm - 400nm) راجعة لانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  للسنادة.

d-d بواسطة إزياح الأطوال الموجية الناتجة عن إرجاع المعدن المركزي Cu(II) / Cu(I). أما الدراسة التي قمت من طرف S.DJABBAR.SID ومساعديه [15] لنوعين جديدين من معقدات ملح النحاس المميه  $[Cu(H_2O)_n]Cl_2$  حيث أن  $n = 1,2$ ، و اللذان هما من نوعي Tripodale Tetradentates و اللذان يعتبرا من مشتقات قواعد شيف.

أما التشخيص الأول كان بواسطة الفولطا أمبير و متر الحلقيه و ذلك لمعرفة مدى تأثير المستبدلات (R) على كمون الأكسدة و الإرجاع للزوج (مرجع / مؤكسد) للمعقد، كما تم التشخيص بواسطة الطرق الطيفية فتوصلوا إلى أن مواضع الارتباط للسنادة الخطية مع أيون النحاس الثنائي Cu(II) كان على مستوى ذري نيتروجين و ذري أوكسجين، أما النوع الأخير للسنادة (Tripodale) الخطية فكان على مستوى ذرة نيتروجين و ثلاث ذرات أوكسجين  $NO_3^-$  أما المخطات المحورية فكانت محجوزة من طرف المذيب .

N.MONDAL و مساعديه [16] قاموا بتحضير السنادة ذا النوع  $N_2O$  ثلاثة المحالب و كذلك معقد النيكل له نتائج الدراسة لهذا المعقد أبدت طيفي امتصاص ناتجة عن الانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$ ، أما بالنسبة للشكل الهندسي لهذا المعقد فهو مربع مستوي، كما تمت دراسته بالطريقة الكهروكيميائية (الفولطا أمبير متر الحلقيه)، فأظهرت نتؤ (pic) أكسدة غير عكوس للزوج Ni(III) / Ni(II) كما يمكن توضيح البنية العامة للسنادة كما هو موضح في الشكل (I-5).



الشكل رقم (I-5) يوضح بنية السنادة ثلاثة المحالب (التسنن).

K.HASSAN و مساعديه [17] قاموا بتحضير سنادتين سداسي المحالب من قواعد شيف، بواسطة تفاعلات التكثيف لـ ثلاثي (3 - ساليسيلدين إمينو) بروبيل) أمين مع 03 مولات من الألدهيد ساليسيليك بالنسبة للسنادة الأولى و في الحالة الثانية استعمل 4 - هيدروكسى الدهيد ساليسيليك ثم قاموا بتشكيل معقدات مع كل من Cu(II)، Ni(II) في الإيثانول كمد়يب . التحاليل بواسطة الطرق الطيفية بينت أن من بين ثلاث مجموعات فينولية للسنادتين منها مجموعتين فقط فاقدتين للبروتون ( $H^+$ ) ، كما أن هذه المعقدات عرفت بعدم ذوبانها في الماء.

A.RAMACHANDRAICH و مساعديه [18] قاموا بتحضير قاعدة شيف رباعية المحالب 4'-ثنائي (ساليسيلدين إمينو) ثنائي فينيل الميثان و الذي يرمز له اختصارا ( ) (Sal-Dadpmx) و مشتقاته حيث :  $X=H, CH_3, OCH_3, Cl$  . Cu (II)، Ni(II) ، Co(II)، Dioxonium(VI)

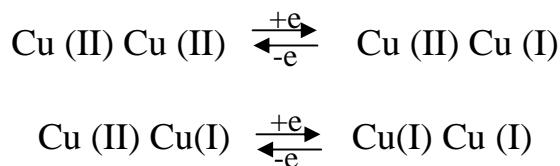
التحاليل التي أجريت بينت بأن معقدات النحاس Cu(II) كانت ثنائية النواة، وذات شكل هندسي شبه رباعي الوجه، أما معقدات المعادن الأخرى فكانت متعددة النواة، وذات شكل هندسي ثمانية الوجوه . دراسة السلوك الكهروكيميائي لهذه المعقدات كان باستعمال الفولطا أمبيرومتر الحلقي، و من بين أهم النتائج الحصول عليها وجود زوجين (مرجع/ مؤكسد) بالنسبة لعقد النحاس وهما:



W.ZANG و مساعديه [19] تمكنا من تحضير قاعدة شيف جديدة 3-ثنائي [O- (فانيليدين إمينو) فينوكسو]-2-بروبانول، ثم قاموا بتشخيص هذا الأخير باستعمال التحليل العنصري ، مطيافية الأشعة تحت الحمراء ، الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ثم قاموا بتحضير عقد النحاس لهذه السنادة، و ذلك باستعمال أسيتاتات النحاس المميحة Cu(OAc)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O، و إقتصرت في تشخيصهم للمعقد على التحليل العنصري ، مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

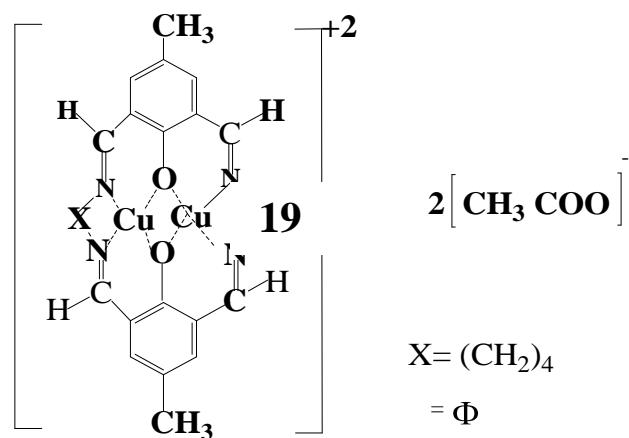
أاما بالنسبة للدراسة الكهروكيميائية للزوج (مرجع/ مؤكسد) 18

فأعتمدوا الفولطا أمبيرمتر الحلقة ، فدللت الدراسة على فقدان النحاس لزوج من الإلكترونات بالتتابع و في نظام نصف عكوس. و بالتالي استنتجوا بأن المعقد ثنائي النواة و اقترحوا النظام التالي:



كما دلت الدراسة باستعمال الأشعة السينية بالانتظار التام للمعقد ذو الوحدة  $[Cu_2L_2]$  و أن الجموعات المانحة و المرتبطة مع النحاس  $Cu(II)$  تتمثل في الفينول و الإيمينو، كما استطاعوا حساب المسافة  $Cu...Cu$  التي قدرت بـ  $9.87 \text{ \AA}$ .

دائماً في مجال التحضير و التشخيص للمعقدين و باعتماد تغيير بنية السنادة قام T.DZIEMBOWSKA و مساعديه [20] بتحضير و تشخيص نوعين من معقدين قواعد شيف الثنائيّة النواة لشوارد معدن النحاس  $Cu(II)$ ، ذات البنيّة الحلقيّة، و ذلك باستعمال 6,2 ثنائي فورميك - 5- ميثيل فينول مع ثنائي الأمين ذو الصيغة المختصرة التالية  $(H_2N-X-NH_2)$  و التي كانت عبارة عن 1،4 - ثنائي أمينو بيوتان بالنسبة للمعهد الأول، 2 - ثنائي أمينو هكسان بالنسبة للمعهد الثاني مع أملاح النحاس في شكل أسيتات  $Cu(CH_3COO)_2$  كما اعتمدوا في التشخيص على مطيافية الأشعة تحت الحمراء و المطيافية فوق البنفسجية و التحليل العنصري و أهم ما يميز المعقدين ظهور الطيف (النتؤ)  $400 \text{ cm}^{-1}$  بالنسبة للمعهد الأول و  $1250 \text{ cm}^{-1}$  بالنسبة للمعهد الثاني، و اللذان يمثلان الجسر المشكل بين الفينول و النحاس أي الرابطة  $(O-Cu)$  و الشكل رقم (I-6) يوضح البنية العامة للمعقدين :



الشكل رقم (I- 6 ) يوضح البنية العامه للمعقدين.

أما الدراسة التي قام بها P.J. AMOLD ومساعديه [21] تتمثل في تحضير خمسة معقادات لشوارد معدن النحاس (Cu(II)، الصيغة المحملة أو المختصرة لهذه المعقادات  $[Cu(NO_2)_n L]$  حيث  $n = 1,2$  ، (L) يمثل قاعدة شيف أو المشتق الأميدي للمركب 1،1 - ثلاثي (2 - بيريدين) مثيل أمين و الذي رمز له اختصارا (TPm) .

بعد عملية التحضير قاموا بتشخيص ثلاث معقادات من بين الخمسة، وذلك باستعمال الأشعة السينية و في الأخير توصلوا إلى ما يلي:

المعقد المشار إليه بـ  $[Cu(NO_2)_2 Tpmbz]$  أحادي النواة

$[Cu(NO_2)(Tpmsal)\{2\}]$  ثنائي النواة

متعدد النواة  $\{Cu(NO_2)(Tpms)\}_n$

أما الدراسة التي قام بها M.S.Roy و مساعديه [22] تتمثل في تحضير معقادات النحاس الأحادية النواة و غير المتناظرة  $[CuL_2](ClO_4), [CuL_1](ClO_4)$  حيث أن  $L_1, L_2$  يمثلان قواعد شيف رباعية المخالف و التي تم تحضيرها بتفاعلات التكتيف لـ :

4،2- بنتا ديون و بريدين-2- الدهيدكربوسليك مع

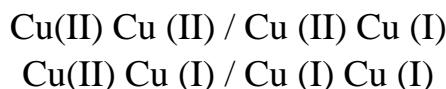
2،1- إيثان ثنائي أمين ( $HL_1$ )

3،1- بروبان ثنائي أمين ( $HL_2$ )

و انطلاقاً من المعقد الثاني و بتوفّر شوارد النحاس الإضافية في الوسط الحامضي تمكناً من الوصول إلى معقد متّاظر كما أنّ نوع السنادة دور كذلك، حيث تعتبر هذه المجموعة أول من لاحظ العامل التحفيزي لشوارد النحاس في الوسط الحامضي. كما دلت الدراسة باستعمال الأشعة السينية بأنّ البنية الفراغية لهذه المعقدات هي مربعة مستوية حول الذرة المركزية (II) Cu بالنسبة للمعقددين الأول والثاني، بينما ثمانية الأوجه بالنسبة للمعقد الثالث وهذا يعود إلى الوضعية المحورية للأيونات  $\cdot \text{ClO}_4^-$ .

أما R.SRINI VASAN وأمّا R.SRINI VASAN ومساعديه [23] وفي إطار تحضير وتشخيص معقدات قواعد شيف قاموا بتحضير معقد النحاس باستعمال قاعدة شيف 2 - [4- مثيل بيردين - 2 - إليمينو مثيل] فينول، ثم قاموا بتشخيص هذا الأخير بالطرق الطيفية الاعتيادية ومن خلال هذه التحاليل توصلوا إلى أنّ هذا المعقد من النوع ثنائي النواة (Binuclear) ذو بنية هندسية هرمية مربعة تتضمّن ثلاثة المخالف سالسليك ثنائي الأمين الأيوني، وكذلك أحادي المخلب للبيردين هذا بالنسبة للنواة الأولى، بينما النواة الأخرى تفرض بنية هندسية مربعة مستوية.

أما دراسة السلوك الكهروكيميائي باستعمال الفولطا أمبيرومتر الحلقي، فدللت على فقدان النحاس لزوج من الإلكترونات، وذلك على مرحلتين، وهذا يدل على وجود الزوجين (مرجع/مؤكسد) التاليين:



/ معرفة مدى تأثير المذيب على كمون الأكسدة والإرجاع للزوج (مرجع مؤكسد) لمعقد قاعدة شيف بالنسبة للنيكل (II) Ni(II)، في الشكلين التاليين :  
 $N,N^*$ - 2- مثيل بروبان - 3- ديين - ثنائي (ساليسيلدين إمينات) النيكل (II).  
 $N,N^*$ - 2,1- حلقي الهكسين - 1,2- ديين - ثنائي (ساليسيلدين إمينات) النيكل (II).

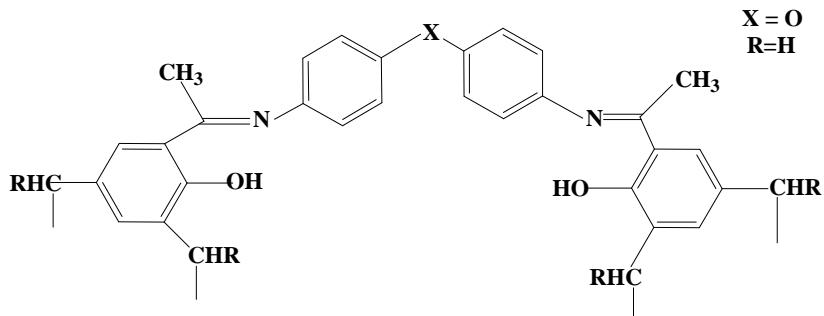
استطاع I.C.SANTOS و مساعديه، أن يثبتوا على أن التفاعل الكهروكيميائي الذي يحدث على سطح المسرى لهذه المعقدات، تتحكم فيها ظاهرة الانتشار في المذيبين ثنائي مثيل فورماميد (DMF)، و ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO) ذات كمونات أنصاق الموجة 0.07 ،

على الترتيب [24] بالمقابل فإن هذه المعدنات قادرة على تكوين فلم V/ECS ، V/

سميك و مستقر على سطح المسرى في الأسيتونترييل [25].

أما فيما يخص دراسة المبادلات الأيونية لقواعد شيف إستطاع S.SAMAL و مساعديه [26] تحضير مبادلين أيونيin ذا مخالف لقواعد شيف، و ذلك بتكافف لـ 4،'4' ثيائى أمينو ثنائى فينيل إيثر مع ارثوهيدروكسي أسيتوفينون من جهة و كذلك مع فورمالدهيد من جهة أخرى هذه المبادلات الأيونية تستعمل لفصل أيونات النحاس Cu(II) من خليط يحتوى 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) بموقع الارتباط للمبادل (الراتنج) عن طريق ظاهرة الامتراز.

نتائج التحليل بيّنت 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).

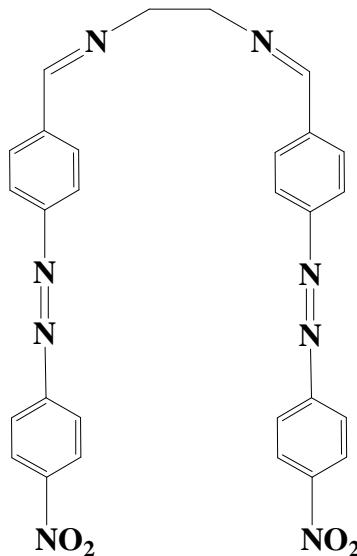


الشكل رقم (7-I) يوضح بنية المبادلات المستعملة لاستخلاص المعادن

كما قام T. Shamspur و مساعديه [27] في نفس المجال أي المبادلات الأيونية بدراسة مدى إمكانية السنادة ثنائى [5-((4- نتروفينيل) أزو ساليسيل الديهيد)] المحضره في إنتقائها لنوع من أنواع المعادن الموجودة في خليط من أجل استخلاصه كما قاموا بتسلیط الضوء في هذه الدراسة على تأثير عاملين أساسيين هما :

- pH المحلول، كمية التدفق.

في الأخير توصلوا إلى أن هذا النوع من السناده لها القدرة الكبيرة في استخلاص معدن الفضة (Ag<sup>+</sup>) من مزيج يحتوي على تراكيز ضعيفة و عند pH معتدلة ، كما يمكن توضيح البنية العامه للسنادة المدروسة في الشكل رقم(8-I) .



الشكل رقم (I-8) يوضح البنية العامه للسنادة المدروسة.

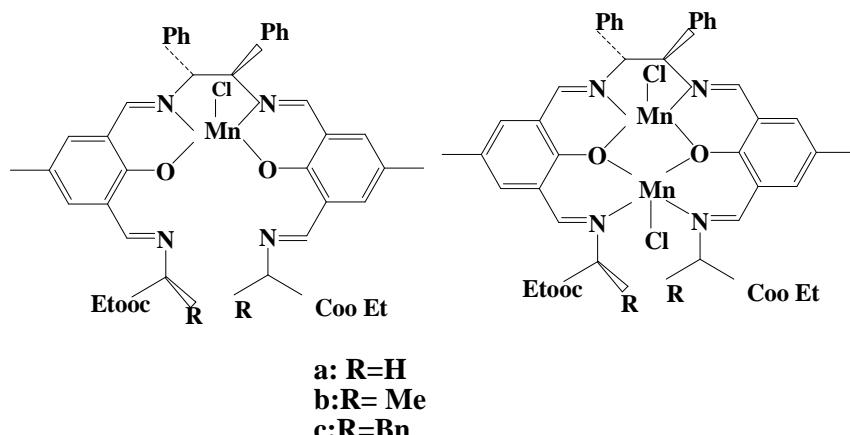
و في إطار تحضير المعقدات التي تستعمل في مجال التحفيز تمكنت CHI-MINGCHE و مساعديه [28] من تحضير معقد النحاس و ذلك باستعمال قاعدة شيف رباعية المحالب (التسين) H<sub>2</sub>L . 2 ، 2 - ثنائي [(2 - هييدروكسي بنزيلدين أمينو)- 1 ، 1' ثنائي نفتيل]، مع أملالح النحاس في شكل أسيتات<sub>2</sub> Cu(OAC)<sub>2</sub>، ثم قاموا بتشخيص هذا المعقد باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء ، و الأشعة السينية . و في الأخير استطاعوا تطبيق هذا الأخير في مجال التحفيز الإنتقائي ، و ذلك من أجل الحصول على حلقي البروبيل حاملا لوظيفة الأستر بيني فراغية مختلفة فكانت قدرة الانتقاء كبيرة فوصلت إلى حوالي 77%.

دائما في مجال التحفيز استطاع XIN-WEN LIU و مساعديه [29] تحضير نوعين (أحادي وثنائي النواة) من معقدات قواعد شيف المتعددة المحالب (سداسية) وذلك بالنسبة لشوراد معدن المغنازيوم (Mn(II)، والمشار إليه بـ L-Aminés.

بالطرق الطيفية، هذا النوع من المعقدات تستعمل كمحفزات نشطة في سير بعض التفاعلات وكمثال على ذلك إنتاج الإبوكسادات من الألكينات.

أما الشيء الإيجابي في هذه المعقدات أن سنداتها متوفرة طبيعياً، كما يتم تحضيرها بسهولة.

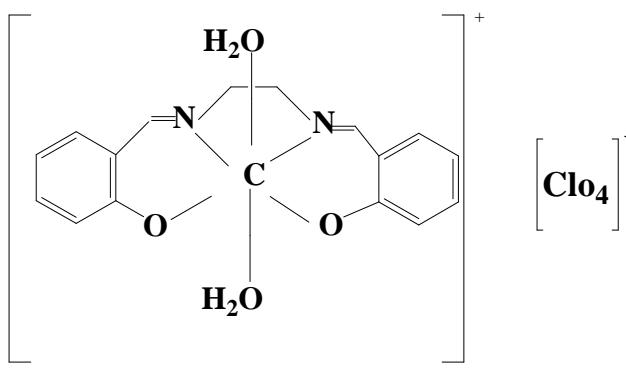
يمكن توضيح البنية العامة لهذا المعقد في الشكل رقم (I-9) .



الشكل رقم (I-9) يوضح البنية العامة للمعقدات المحضره.

أما في مجال تطبيق معقدات قواعد شيف في المجال الحيوي والصيدلاني قام H.YAMINI SHRIVASTAVA ومساعديه [30] بتحضير معقد شيف لمعدن الكروم (Cr(III)) وذلك باستعمال قاعدة شيف رباعية المخالف (التسين)  $N',N-N$  - إثيلين ثنائي (ساليسليدين إمين) 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 رقم (I-10):

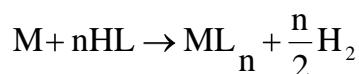


الشكل رقم (10-I) يوضح البنية العامة للمعقد المحضر.

## I - 9-2- التحضير بالطريقة الكهروكيميائية.

التصنيع بالطريقة الكهروكيميائية المباشرة للمعقدات هي إحدى طرق الكيمياء اللاعضوية وذلك باستعمال المعدن (الممعد) كأنود.

D.G.TUCK ومساعديه [31] هم أول من طوروا هذه الطريقة والتي تعتبر طريقة جديدة في مجال التصنيع وذلك بتطبيق فرق كمون على طرق الأنود والكاتود حيث يمثل الأنود المعدن الموفق، أي المراد تحضير المعقد منه بحيث يتأكسد هذا الأخير ليعطينا شوارد ( $M^{+2}$ ) التي تحدث لها عملية التعقيد في حالة وجود السنادة داخل محلول وذلك وفقاً للمعادلة التالية:

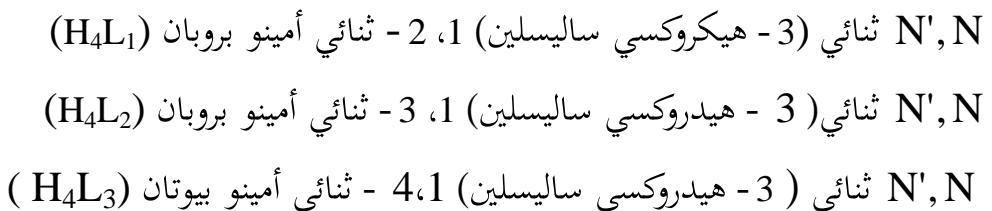


ومن بين أهم الأعمال التي اعتمدت هذه الطريقة في تحضير المعقدات نجد:

J. SAMMARTIN ومساعديه [32] قاموا بالتحضير الكهروكيميائي لمعقدات متعدلة الشحنة أحادية ومتمعددة النواة لشوارد المعادن التالية (Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II)) السنادة قاعدة شيف سباعية المحالب N-N<sup>-</sup> ثنائي (3- هيدروكسي سالسلين) 1، 3- ثنائي إمينو 2- بروبانول. المعطيات الفيزيوكيميائية بينت تشكيل معقدات أحادية ومتمعددة النواة، كما استطاعوا أن يثبتوا بأن معقدات Cu(II), Ni(II) ذات بنية رباعية الوجوه ومرربع

مستوي على التوالي، وبالمقابل معقدات  $\text{Cd(II)}, \text{Zn(II)}$  ذات بنية سداسية التناسق، أما معقد الكوبالت  $\text{Co(II)}$  ذو شكل شبه ثماني الوجه.

نفس مجموعة الباحثين [33] قاموا بتحضير معقدات  $\text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}$  الأحادية والمتعددة النواة، وهذا باعتماد الطريقة الكهروكيميائية، وذلك باستعمال قواعد شيف التالية:



وتشخيص هذه المعقدات بالطرق الطيفية والمغناطيسية بينت بأن السنادة تساهم في عملية التعقيد، وذلك بفرض بنية رباعية المخالف  $(\text{N}_2\text{O}_2)$  في المعقدات أحادية النواة وبنية سداسية المخالف في المعقدات المتعددة النواة، كما استخلصوا أن شوارد معدن النيكل  $\text{Ni(II)}$  شكلت معقدات أحادية وممتعددة النواة، بحيث أظهرت بنية فراغية مربعة مستوية مع  $(\text{H}_4\text{L}_1)$ ، بينما أعطت بنية رباعية الوجه في حالة  $\text{H}_4\text{L}_3, \text{H}_4\text{L}_2, \text{H}_4\text{L}_1$  وعلى العكس من ذلك فإن معقدات شوارد النحاس  $\text{Cu(II)}$  والكوبالت  $\text{Co(II)}$  فكانت متعددة النواة وذات بنية فراغية ثمانية الوجه.

D.A.GARNOVSKII دائمًا في مجال التحضير الكهروكيميائي لمعقدات قواعد شيف قام ومساعديه [34] بتحضير سلسلة جديدة من معقدات شوارد المعادن التالية:  $\text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$  ، وذلك باستعمال قاعدة شيف ثلاثة المخالف ذات الصيغة المختصرة التالية:  $[\text{M(L)}\text{L}']$  حيث أن  $(\text{L})$  يمثل قاعدة شيف، أما  $(\text{L}')$  يمثل الميثanol  $(\text{CH}_3\text{OH})$  في حالة  $\text{Cu(II)}$  و يمثل 2 - أمينو بيريدين حالة  $\text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Zn(II)}$  ، ثم قاموا بتشخيص هذه المعقدات باستعمال الطرق الطيفية والمتمثلة في التحليل العنصري، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء التحليل الطيفي للرنين المغناطيسي للبرتون بالإضافة إلى دراسة البنية البلورية لمعقدات الزنك  $\text{Zn(II)}$  و النيكل  $\text{Ni(II)}$  وذلك باستعمال الأشعة السينية ، وفي الأخير استنتجوا أن طبيعة الرابطة بين 2 - أمينوبيريدين والمعقدات هي رابطة هيدروجينية داخل الجزيئ  $\text{O} \dots \text{H}-\text{N}$  وذلك مع أحد ذرات المجموعة  $.\text{SO}_2$

# **الفصل الثاني**

# **الطرق و التقنيات التجريبية**

## II - الطرق والتقنيات التجريبية:

### 1-II - طرق الدراسة (التحليل):

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

##### 1-1-II - المبدأ:

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

وعند اهتزاز الجزيء قد يتغير توزيع الشحنات مقارنة بالأصل وقد لا يتغير، وهذا يعتمد على تركيبة الجزيء ولذلك فإنه ليس من الضروري أن تكون كل الاهتزازات فعالة بالنسبة لتركيب جزيئي معين للأشعة تحت الحمراء، وإنما هي فقط الاهتزازات التي تؤدي إلى تغيير عزم الاستقطاب الكهربائي ( $\mu$ )، تقع الأشعة تحت الحمراء في المنطقة الطيفية الواقعة بين الأشعة المرئية والمواضع القصيرة، أما المجال الأكثر أهمية بالنسبة للكيميائيين هو المجال  $400 \text{ cm}^{-1}$  إلى  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

الحركة الاهتزازية تمثل مستوى طاقوي اهتزازي في الجزيء، حيث ينتقل الجزيء من مستوى الطاقة الاهتزازي الأدنى إلى مستويات الطاقة الاهتزازية العليا.

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

#### 1-II-2 - التحليل الطيفي بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis):

##### 1-2-II - 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 ( $v$ ) أو

الطول الموجي  $\lambda$  للأشعة تعطى كما يلي:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

حيث أن:

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

$E_2$ : طاقة المدار الذي ينتقل إليه الإلكترون نتيجة الإثارة.

$\Delta E$ : الفرق في الطاقة.

$h$ : ثابت بلانك.

$c$ : سرعة الأشعة.

أما كمياً فتعتمد هذه الطريقة على قانون بيرلومبير الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$I = I_0 e^{-2.3\varepsilon Lc} \quad (2)$$

$$\Rightarrow A = \log(I/I_0) = \varepsilon Lc$$

حيث أن:

$A$ : الامتصاص.

$\varepsilon$ : معامل الامتصاص المولي.

$L$ : طول الخلية.

$c$ : تركيز الوسط.

$I_0$  و  $I$ : كثافة الشعاع قبل وبعد مروره عبر محلول على الترتيب. [35]

### II-1-3 - كروماغрафيا الطبقة الواقية (CCM)

### **II-1-3- المبدأ:**

هي نوع من أنواع كروماغرافيا الإمتزاز، حيث أن هذا النوع من الكروماغرافيا اكتشف في بداية القرن من طرف الباحث Mlichel Tswett .

أما بالنسبة للطور المتحرك فهو عبارة عن مذيب أو مزيج من المذيبات القابلة للإمتزاج بنساب محددة، أما الطور الساكن عبارة عن مادة ممتازة مثبتة على لوح أو صفيحة زجاجية، وأكثر المواد المستعملة في هذه الطريقة هي جل (هلام) السيليكا، مسحوق السيليلوز يوضع محلول العينة أو النموذج المراد تحليلها، حيث ينبغي أن يحتوي محلول ما بين 0.1 إلى 10mg من المادة على الطور الثابت، حيث يوصف الكروماغرام الناتج بقيم معامل التقاصر أو الإنقاذه  $R_F$  الذي يقيس سرعة حركة المادة المدروسة نسبة إلى سرعة جبهة محلول التطهير.

تعطى علاقة  $R_F$  كما يلي:

$$R_F = \frac{d(\text{العنصر})}{d(\text{المذيب})} \quad (3)$$

- (العنصر)  $d$  المسافة المقطوعة من طرف المادة.
- (المذيب)  $d$  المسافة المقطوعة من طرف جبهة المذيب.

### **II-1-4- الفولتا أمبير و متر الحلقيه:**

### **II-1-4-1- المبدأ:**

تنضمن هذه الطريقة قياس منحنيات التيار بدلاله الجهد والمحكومة 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 الفولتات في الثانية، حيث يكون فيها كمون المسرى الكاشف متغير خطياً بدلاله الزمن حسب العلاقة التالية:

$$E = E_i + vt \quad (4)$$

E: كمون (جهد) المسرى الكاشف (V).

$E_i$ : الكمون (الجهد) الإبتدائي المطبق على المسرى.

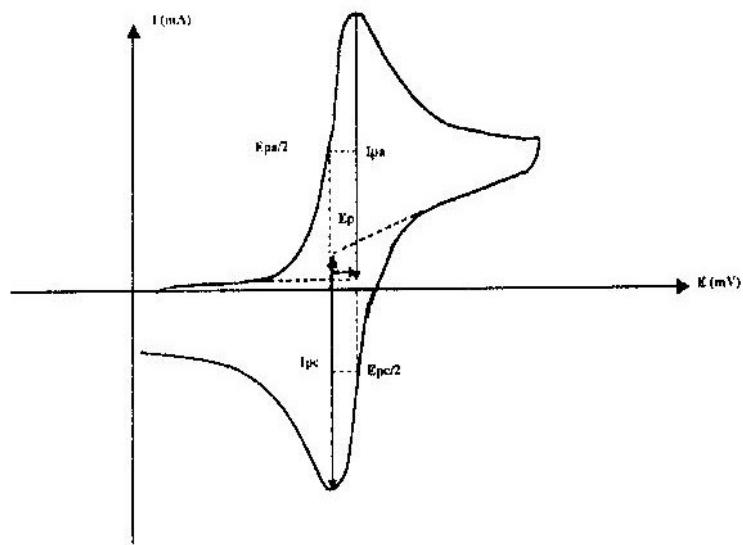
$$mV/s v = dE/dt$$

ت: الزمن (s).

المبدأ العام لهذه الطريقة هو إعطاء استجابة في شكل منحنى يربط التيار (Le courant) أي أن التيار يشار (يُهْيَّج) بواسطة الجهد الناتج عن التفاعل الكهروكيميائي بالجهد (Le potentiel) المدروس.

ونعتبر هذا التغيير بمثابة دورة (Cycle) عندما نقوم بعملية مسح للكمون (الجهد) على المجال المدروس ذهاباً وإياباً.

حيث أن ظاهرة الإنتشار هي المسؤولة الوحيدة عن نقل المواد الفعالة، أما الهجرة الأيونية يتم عزّلها باستعمال الكهروليت المساعد، وتعطي 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 والشكل العام للمنحنى الفولتا أمبيرومتر الحلقي (Voltammogramme) موضحاً الخصائص الأساسية له في الشكل رقم (1-II).



الشكل رقم ( 1-II ) : يوضح المقاييس الأساسية لمنحنى الفولطا أمبيرومتر الحلقي.

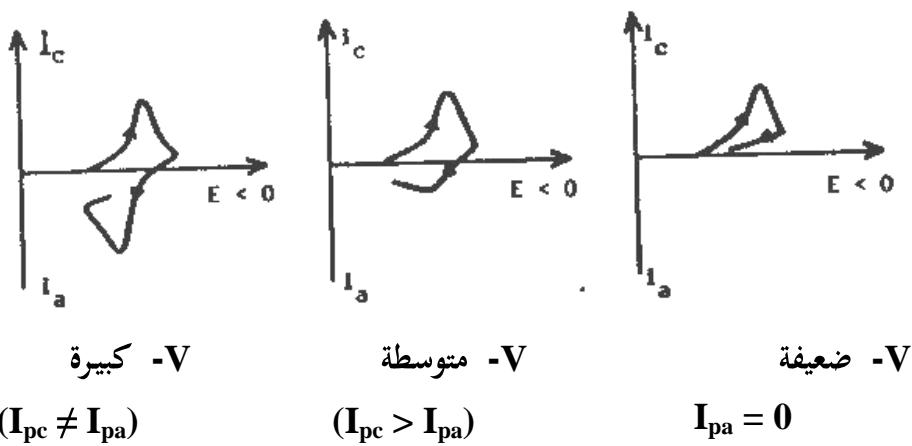
Ipa, Ipc: تيار نتوء الأكسدة و الإرجاع.

كمون نتو الكسدة و الإرجاع. Epa, Epc

كون نصف ارتفاع نتو الأكسدة و الإرجاع. Epa/2, Epc/2

. الفرق في الكون بين Epa, Epc  $\Delta$

كما أنه بتغيير سرعة التسجيل (المسح) يمكن دراسة تفاعلات كهروكيميائية لها ثوابت سرعة مختلفة ويمكن كذلك الكشف عن مكونات غير ثابتة فترات أنصاف حياتها في حدود الملي ثانية، كما يمكن إظهار تأثير تغيير السرعة على شكل المنحنى كما في الشكل رقم (2-II):



الشكل رقم (2-II): يوضح تطور عمل الفولطا أمبيرومتر الحلقي بدلاله سرعة المسح لفرق المكونات في حالة الآلية (EC)

#### II-4-1-2- العبارات الرياضية لشدة التيار و كمون التنوءات في حالة انتقال الشحنة.

العبارات الرياضية لكل من التيار والجهد طورت في البداية من طرف الباحثين ريندلس وسيفيك (Rendels et Sevik) [36, 37].

وكان ذلك من أجل مسح ذهاباً فقط لأنظمة السريعة، وبعد ذلك جاء الباحث ديلهاي (Delhay) [38] حيث خصص دراسته لأنظمة البطيئة، هذه النظريات قام بتوسيعها وتطويرها الباحثين أياب وماتسيده (Matsuda et Ayabe) [39] لتشمل الأنظمة النصف سريعة، أما

الأعمال التي قام بها كل من نيكولسن و شين (Nicholson et Shain) [40] هو الربط بين العلاقات النظرية وبعض النقاط الأساسية للمنحنى التجريبي الناتجة عن المسح الدوري:

- حالة التحول الشحني السريع (النظام السريع):



التيار يعطى بالعلاقة التالية:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot V^{1/2} \quad (\text{mA}) \quad (5)$$

والجهد يعطى العلاقة التالية:

$$E_p = E_p/2 + 0,029/n \quad (\text{mV}) \quad (6)$$

الفرق في الجهد بين منحنيات الأكسدة والإرجاع:

$$E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n \quad (\text{V}) \quad \text{at } 25^\circ\text{C} \quad (7)$$

والنسبة بين التيار الأنودي والكاتودي:

$$I_{pa}/I_{pc} = 1 \quad (8)$$

- إذا كان التحول الشحني نصف سريع (نظام نصف سريع):

التيار يعطى بالعلاقة التالية:

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot k_s \cdot V^{1/2} \quad (9)$$

- إذا كان التحول بطيء (غير عكوس):

العبارة الرياضية للتيار تعطى كما يلي:

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n \cdot (\alpha n)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot V^{1/2} \cdot C_R \quad (10)$$

$K_s$ : ثابت السرعة.

$\alpha$ : معامل التحول.

$D_{ox}$ : معامل الإنشار بوحدة  $(\text{cm}^2/\text{s})$ .

$C$ : تركيز العناصر المتفاعلة بوحدة  $(\text{mol/cm}^3)$ .

$v$ : سرعة المسح  $(\text{V/s})$ .

.(cm<sup>2</sup>) A: مساحة سطح المسرى

n: العدد الإجمالي للإلكترونات المتبادلة (المتحولة).

### **III-1-4-3- الخصائص المميزة ل مختلف الأنظمة والآليات الكهروكيميائية:**

تعمل خصائص المنحنيات الغولتا امبيرومتر الحلقية بالآلية الإجمالية لتفاعل الكهروكيميائي فدراسة المنحنيات التجريبية :  $Ip = f(v^{1/2})$  و  $Ep = f(\log v)$  تعطي معلومات مفيدة عن طبيعة المرحلة المحددة لعبارة التيار المقاس و آلية التفاعل عند المسرى فيما يلي ملخص سريع للحالات الأكثر مصادفة:

- إذا كان  $Ip = f(v^{1/2})$  عبارة عن خط مستقيم يمر بالمركز، ظاهرة الانتشار هي المسؤولة عن نقل الأيونات في التفاعل المدروس (تفاعل كهروكيميائي بحث).
- إذا كان  $Ip = f(v^{1/2})$  عبارة عن منحنى مقعر ومحروط في اتجاه المحور الخاص بالتيار، في هذه الحالة نقول حدوث تحول شحني على مستوى المسرى مصحوب بظاهرة الإمتراز.
- وفي حالة الت-curvature في اتجاه محور سرعة المسح نجزم على وجود تفاعل كيميائي مشترك مع تحول شحني (تفاعل كهروكيميائي).
- إذا كان  $Ep = f(\log v)$  عبارة عن خط مستقيم .
  - حالة الميل معدوم، التفاعل على مستوى المسرى سريع.
  - حالة الميل مختلف عن الصفر، ومساوياً لـ  $30/nF$  (mV)  $\pm$  نقول حدوث تحول شحني (تفاعل كهروكيميائي) بطيء.
- إذا كان  $Ep = f(v^{1/2})$  عبارة عن خط منحني و  $Ip = f(v^{1/2})$  عبارة عن خط مستقيم نستنتج أن التفاعل الحادث نصف سريع. كما يمكن ملاحظة أن الظاهرة المسؤولة عن هذا التفاعل هي ظاهرة الانتشار فإذا كان شدة التيار تناسب تناسباً طردياً مع تركيز العناصر المتفاعلة.

## II-2- التقييات التجريبية:

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

التحليل الطيفي باستعمال الأشعة تحت الحمراء للمركبات المدروسة سجلت بجهاز من نوع PIRKIN – ELMER FTIR سلسلة (1000) ابتداءاً من قرص KBr الذي يتوزع بداخله المركب بتراكيز 1% و تحت ضغط  $\text{cm}^{-1}$  Tonnes/cm<sup>-1</sup> ، و عصابات أشرطة الامتصاص تكون بوحدة .( $\text{cm}^{-1}$ )

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

هذا النوع من التحليل تم باستعمال ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) كمدذيب في درجة حرارة عادية و باستعمال جهاز من نوع UV- 300 UNICOM ملحق بجهاز كمبيوتر، ترکیز المواد  $10^{-4}$  ، يتم وضع محلول في خلية من الكوارتز سمكها 1 cm .

### II-2-3- الفصل الكروماتوغرافي تحت الطبقة الرقيقة (CCM):

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

### II-2-4- التحليل العنصري(AE):

التحليل العنصري أجري في مخبر (CNRS) بفرنسا .

### II-2-5- نقطة الانصهار (Point de fusion):

حددت نقاط الانصهار للمواد المدروسة باستعمال جهاز كوفлер (BANC KOFLER) الذي يمتلك مجال للحرارة يتراوح بين 60 إلى  $260^{\circ}\text{C}$ .

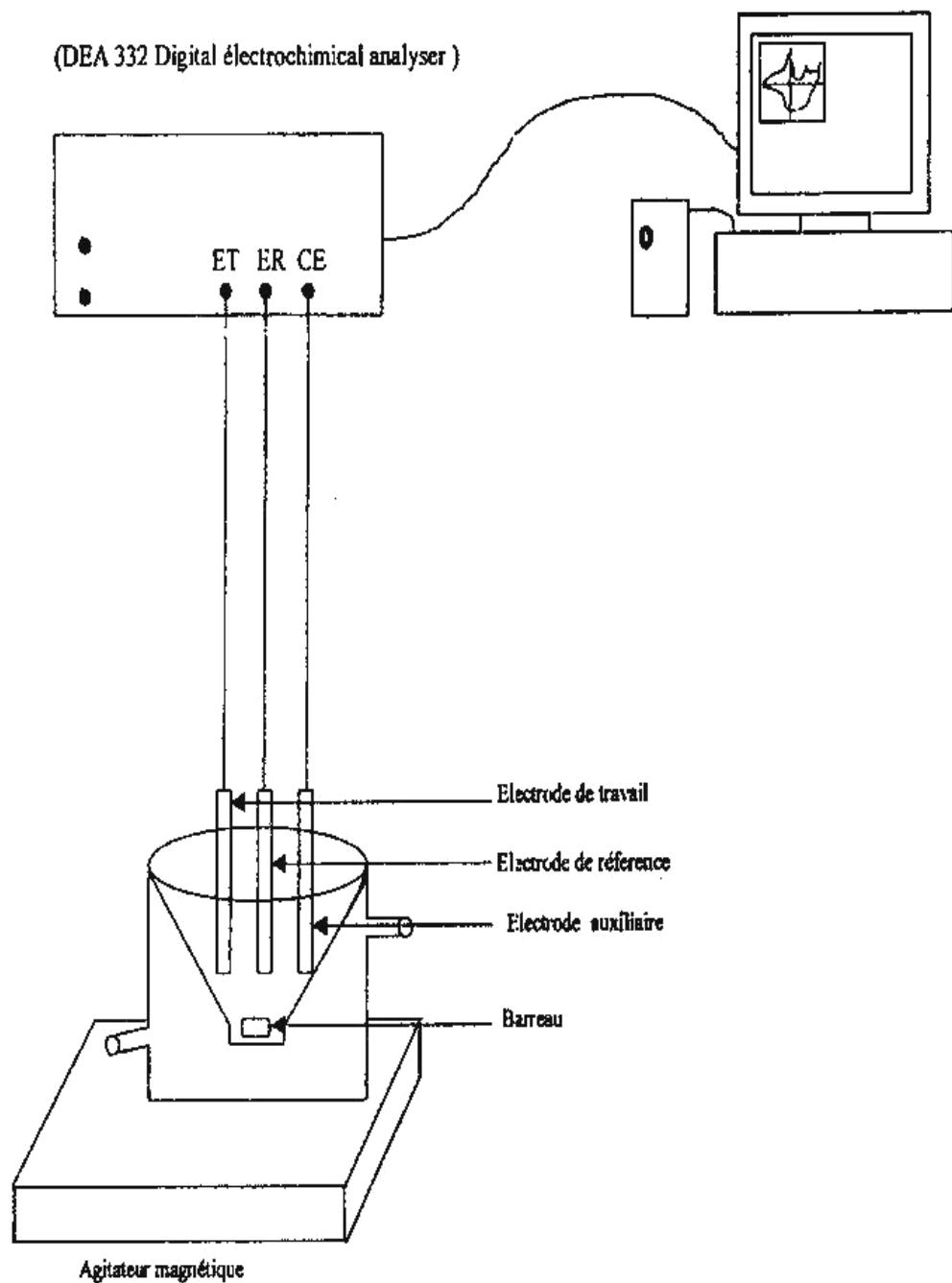
## II-6 - الفولطا أمبيرومتر الحلقيه:

دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمركبات المدروسة تتحقق بواسطة الفولطا أمبيرومتر الحلقيه داخل الخلية الزجاجية المزدوجة 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 إلكترودات (مساري)، تسجيل منحنيات التيار بدلالة الجهد المطبق يتم بواسطة (POTENTIOSTAT TYPE VOLTALAB 32) هذا الأخير موصول بجهاز كومبيوتر يمكن توضيحه بالمخطط الموضح في الشكل رقم (II-3):

كما يجب الإشارة إلى عملية تنظيف مسرى العمل (إلكترود العمل) حيث أنه قبل كل عملية ينطف باستعمال ورق خاص يحتوي على مادة كاشطة، بعدها ينطف بالماء المقطر ثم بالأسيتون بعد ذلك يجفف بورق جوزيف (JOSEF).

Micro ordinateur

(DEA 332 Digital electrochemical analyser )



الشكل رقم ( 3-II ) : يوضح التمثيل البياني لتركيب الفولطاًميروـمترـيـ.

### III-3- المُواد الكيميائية المستعملة في التجارب و التحاليل:

#### III-3-1- المتفاعلات (REACTIFS)

- الدهيد ساليسيليك (FLUKA).
- الأنيلين (PROLABO).
- حمض كلور الماء (37% PROLABO).
- الماء المقطر (G F L 2102).
- نتريت الصوديوم (99.5- 100% PROLABO).
- كربونات الصوديوم (99 %PROLABO).
- بوروهيدрид الصوديوم (ACROS ORGANICS).
- أملاح المعادن [(%98 PROLABO)Cu Cl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O].
- 4، 4-ثنائي أمين - ثنائي فنيل إيتير (FLUKA).
- 4، 4-ثنائي أمين - ثنائي فنيل ميثان (FLUKA).
- 4، 4'-ثنائي أمين - ثنائي فنيل إيثان (FLUKA).
- رباعي بيوتيل أمونيوم هكسافلوروفوسفات (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>).

#### III-3-2- المذيبات (SOLVANTS)

إن عملنا هذا تطلب منا استعمال مجموعة من المذيبات خاصة العضوية منها، وشرط استعمال المذيب هو إذابة المواد المتفاعلة بسهولة وفيما يلي نذكر أهمها:

- الإيتانول (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99%, BROLABO).
- تولين (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, BROLABO).
- كلوروفورم (CHCl<sub>3</sub>, 99-99,6%, BROLABO).
- ثنائي كلورالميثان (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 99% STINNESCHEMICALS- DEUTSSH LAND).
- ثنائي كلور الإيثان (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 99% STINNESCHEMICALS- DEUTSSH LAND).

- ثنائي ميثيل فورماميد (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO 99% PROLABO).  
وفيما يلي جدول رقم (II-1) يلخص أهم الخصائص الفيزيوكيميائية للمذيبات المستعملة.

**الجدول رقم (II-1) :** يوضح الخصائص الفيزيوكيميائية للمذيبات المستعملة

المذيبات الخصائص	ثنائي كلور الإيثان	ثنائي كلور الميثان	ثنائي ميثيل فورماميد	تولين	الإيثانول	كثافة المولية (g/mol)
119.38	98.96	84.93	58.08	92.14	46.07	1.48
61	84-82	40	153	110	78	1.25
						درجة الغليان (°C)

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

بحاربنا تحتاج إلى أن يكون الوسط مكون من مذيب وكهروليت يعطي مجال من النشاط الكهربائي الأكثر عرضاً ممكناً [41] وناقلة جيدة في المجال المستعمل للدراسة، كما يجب أن يكون المذيب غير نشط كهربائياً يتلک حرارة ثابتة ويدبب المواد النشطة كهربائياً، والمذيب الأكثر استعمالاً من المذيبات العضوية في دراستنا ثنائي ميثيل فورماميد (DMF).

### **II-1-2-3-2 - الكهروليت المساعد:**

من أجل تحقيق تجربة تحليل كهربائي كلاسيكي، وجب علينا تحقيق وسط ناقل للكهرباء لهذا نستعمل رباعي بيوتيل أمونيوم هكسافلوروفسفات كمادة كهروليتية، حيث أن الكهروليت المساعد المضاف إلى المادة المراد دراستها لا بد أن يكون غير فعال كهروكيميائياً، مما يجعل اشتراك شوارد هذا محلول في تيار المجرة شبه معذوم.

كما أن اختيار الكهروليت المساعد يعتمد على الخصائص التالية:

- يجب أن تكون قابلية للذوبان كبيرة في المذيبات المدروسة، وهذا لضمان ناقلية كهربائية حيدة، حيث يكون تركيزه أكبر بـ 50 إلى 100 مرة من تركيز المواد الكهروفعالة المدروسة.
- وهكذا فإن إدخال كهروليت مساعد، محيد كيميائياً في محلول عند درجة حرارة ثابتة وبتركيز كبير مقارنة مع المواد المتفاعلة والناتجة، يسمح بالمحافظة عملياً علىبقاء 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 (مذيب + كهروليت مساعد) (DMF-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1M +2000 ] فوق مسرى منن البلاتين و سرعة مسح 100mV/s محسورة في المجال 2000 mV/ECS و هذا المجال يجب تحديده قبل إجراء أي دراسة كهروكيميائية للعناصر.
- مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد يجب أن يكون واسعاً بقدر الإمكان. [42]

**الفصل الثالث**

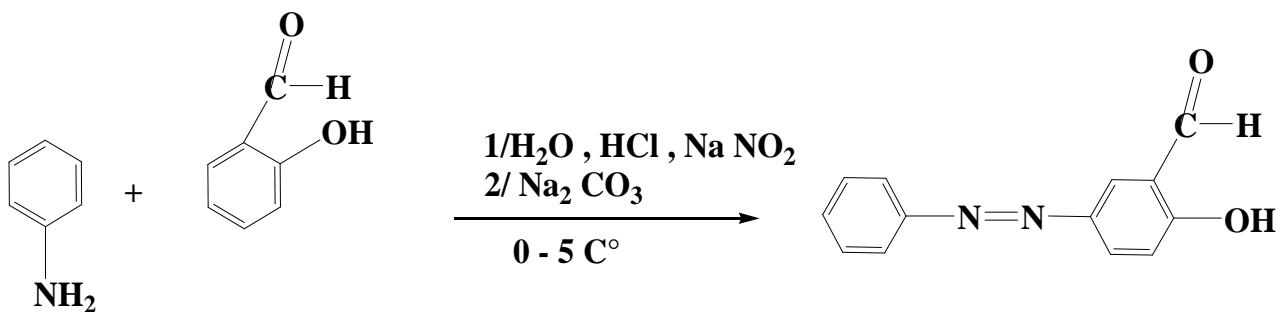
**التحضير و التشخيص**

### III- التحضير والتشخيص.

هذا العمل أُنجز في مخبر تثمين و ترقية الموارد الصحراوية ( VPRS ) بجامعة ورقلة .

#### III-1 - تحضير المركب الأولي 4 - أزووفنيل سالسيل الألديهيد:

هذا الأخير يعد كمادة أولية في تحضير قواعد شيف المدروسة، ومن أجل تحضيره إخترنا طريقة العمل المعرفة من طرف ZHI-QIANG Li [43] حيث قاموا بإجراء تفاعل بين الألديهيد سالسيليك و الأنيلين، وهذا بعد المرور بمرحلة تشكيل ملح الديازنيوم، كما يمكن توضيح الآلية العامة للتفاعل في الشكل رقم (1-III):



الشكل رقم (1-III) : يوضح التفاعل العام لتشكيل المركب الأولي.

#### III-1-1 - طريقة العمل.

في دورق سعته 500ml نضع 4.43cm<sup>3</sup> من الأنيلين المقطر (0.05mol) الموضوعة داخل 18 cm<sup>3</sup> من حمض كلور الماء المركز بالإضافة إلى 20cm<sup>3</sup> ماء.

نضيف إلى هذا المزيج محلول مكون من 4g نتрит الصوديوم (0.1mol) مذابة في 20cm<sup>3</sup> ماء. يترك المزيج الناتج مع الرج المغناطيسي ودرجة حرارة لا تتعدي 5°C لمدة ساعة.

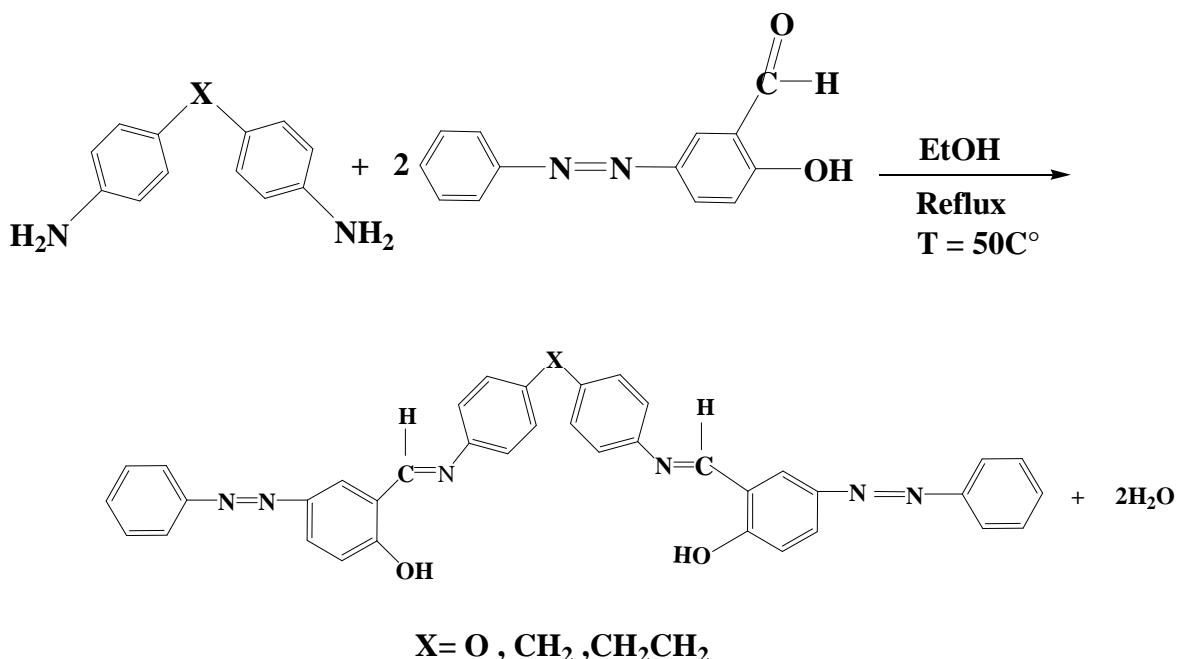
نضيف محلول آخر لناتج التفاعل مكوناً من 18g كربونات الصوديوم (0.17mol) و 5.24cm<sup>3</sup> الدهيد سالسيليك الممددة داخل 150cm<sup>3</sup> ماء.

الخلط التفاعلي يترك مع الرج المغناطيسي ودرجة حرارة في المجال 0-5 °C لمدة ساعة.

الناتج المتحصل عليه عبارة عن راسب أصفر يتم استرجاعه عن طريق عملية الترشيح تحت الفراغ ثم يغسل مرتين أو ثلاث بالماء المقطر، ثم يترك للتحفيض لمدة 03 أيام، وفي الأخير تتم إعادة بلوتره باستعمال الإيثانول المطلق.

### III-2- تحضير قواعد شيف.

فيما يتعلق بتحضير السنادة اخترنا طريقة العمل المعرفة من طرف Y.SCHARMA ومساعديه [44] و P.GILLI ومساعديه [45] هذه الطريقة تعتمد على وضع ثنائي أمين (H<sub>2</sub>N-φ-X-φ-NH<sub>2</sub>) مع مشتق ألدهيد سالسيлик في الإيثانول المطلق (تحت حرارة ورج) ويمكن توضيجه حسب التفاعل الاجمالي الموضحة في الشكل رقم (III-2).



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

### 1-2-III - طريقة العمل:

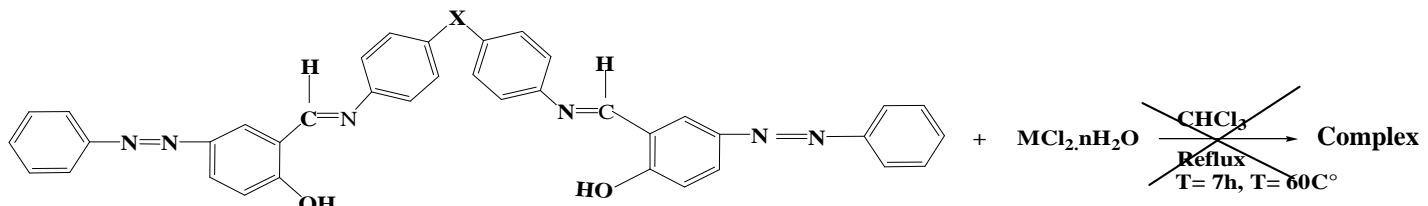
في دورق ثلاثي الأعناق سعة 500ml نذيب في كل مرة 1 mmol من المركبات التالية: 4'-ثنائي أمينو) - ثنائي فنيل إيثير، الذي كتلته (g) 0.2 في محلول من الإيثانول المطلقة حجمه 40 ml ونظيف له بعد الذوبان الكلي 2 mmol من 4 - أزو فنيل سالسيل الألدهيد المذاب في 10 ml من الإيثانول المطلقة المزيج يترك مع الرج المغناطيسي ودرجة حرارة تسمح بظاهرة التكافاف (Reflux) لمدة 2 ساعة. الناتج المتحصل عليه على شكل راسب صلب ذو لون أصفر برتقالي، حيث يسترجع هذا الأخير بواسطة الترشيح تحت الفراغ ثم يغسل بكمية قدرها 10 ml من الإيثانول المطلقة مرتين أو ثلاث وفي الأخير يجفف تحت الفراغ باستعمال الإيثر الإيثيلي، ثم يحفظ في مجفف لمدة 3 أيام.

تم التحضير بأخذ المركبات التالية 4 - (ثنائي أمينو) - ثنائي فينيل ميثان و 4,4'-ثنائي أمينو) - ثنائي فينيل إيثان التي كتلهما على الترتيب (g 0.198 ، g 0.212) بنفس الطريقة الناتج المتحصل عليه على شكل راسب صلب ذو لون برتقالي، برتقالي مصفر على الترتيب

### 3-III - تحضير المعقدات:

في إطار محاولاتنا لتحضير معقدات قواعد شيف باستعمال الطريقة الكيميائية، انتهينا بمجموعة من الطرق ذكر منها:

الطريقة المعرفة من طرف P.GILLI ومساعديه [45] وكذلك الطريقة المعرفة من طرف M.GULLOTTI ومساعديه [46] لكن العملية لم تتم ويمكن توضيح ذلك في الشكل رقم (3-III)



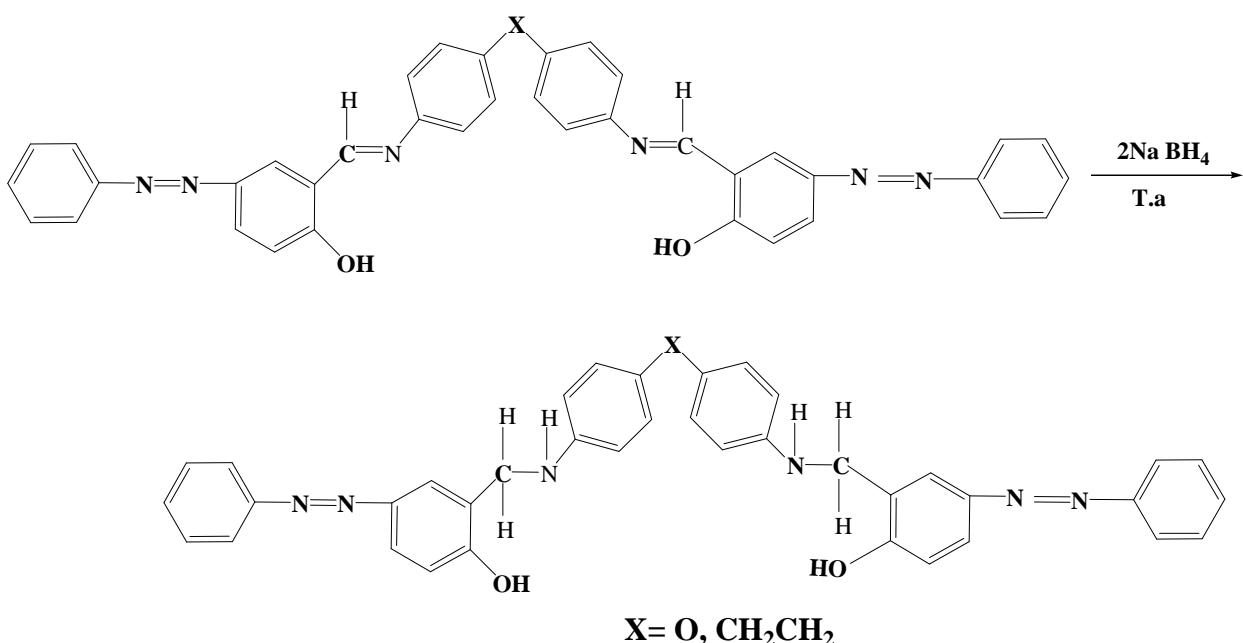
الشكل رقم (3-III): مخطط التفاعل العام للتعقييد .

إن تحليل ناتج التفاعل باستعمال طيف الأشعة تحت الحمراء أعطى نتيجة مهمة و هي العودة إلى المركب الأولي ( 4 - أزو فينيل ساليسيل الألديهيد) و هو ما يفسر بحدوث كسر على مستوى الرابطة المضاعفة ( الإيمين) و هذا تحت تأثير العامل التحفيزي لأملاح المعادن و ساعد في ذلك شكل و طبيعة قواعد شيف المحضره و هي موافقة لنفس النتيجة الحصول عليها من طرف مجموعة الباحثين [22].

#### III- 4- هدرجة قواعد شيف المحضره:



بعد المحاولات المتكررة من أجل الحصول على معقدات قواعد شيف المحضره والتي لم نستطع تحقيقها، حيث كان عامل الذوبانية هو الأهم في إعاقة هذه العملية، قمنا بعملية المدرجة لسنادتين من بين الثلاثة وذلك بإتباع الطرق المعرفة من طرف S.Djebbar -sid [47] و مساعديه [47] و مساعديه [48] وذلك باستعمال بوروهيدريد الصوديوم كمادة مرجعة والإيثanol S.Kannan كمذيب في درجة حرارة الغرفة ويمكن توضيحه حسب التفاعل العام لهذا التفاعل كما هو موضح في الشكل رقم (4-III):



الشكل رقم ( 4-III ) : مخطط التفاعل العام لهدرجة الوظيفة الإيمينية

### III- 1-4- طريقة العمل:

في دورق سعته 250ml نقوم بوضع 1mmol من 4,4'-ثنائي [4)-أزوفنيل سالسيدين] إمينو [ثاني فينيل إيشر الذي كتلته 0.616 g في 100 ml إيثanol مطلق ( $C_2H_5OH$ ) في درجة حرارة الغرفة ثم نضيف 2mmol بوروهيدريد الصوديوم ( $NaBH_4$ ) بالإضافة تكون على دفعات لمدة 30 دقيقة.

المزيج يترك مع الرج المغناطيسي وتحت تأثير درجة حرارة الغرفة لمدة قدرها 72 ساعة. الجزء العضوي لنتائج التفاعل يستخلص باستعمال ثانوي كلور الميثان ( $CH_2Cl_2$ ) ثلاث مرات على التوالي بحجم قدره 30ml في كل مرة، ثم يغسل بالماء لعدة مرات ويجفف باستعمال سيلفات الصوديوم  $Na_2SO_4$  ثم يرشح وفي الأخير نقوم بعملية تبخير المذيب تحت درجة حرارة قدرها  $40^{\circ}C$ . باستعمال نفس الكيفية تم التحضير بأخذ المركب 4,4'-ثنائي [ (4-أزو فينيل ساليسيلدين) إمينو ] ثانوي فينيل إيشان ذات كتلة 0.628g .

### III- 5- تشخيص المركبات المحضررة:

تشخيص المركبات المحضررة تم بواسطة الطرق الطيفية الإعتيادية الكلاسيكية والكهروكيميائية الممكنة:

- التحليل العنصري (AE).
- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR).
- التحليل الطيفي بالأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis).
- الفولطا أمبيرومتر الحلقيه (VC).

نقاوة المركبات تمت مراقبتها بواسطة كروماغرافيا الطبقة الرقيقة وذلك باستعمال صفائح من نوع السيليكون (Silice gel)، أما بالنسبة للمذيب المستعمل كصاحب (Eluant) إخترنا التولين 100% في حالة المركب الأولي و المتمثل في 4 - أزوفنيل ساليسيل الألدهيد. أما بالنسبة لقواعد شيف استعملنا التولين زائد بعض القطرات من الإيثanol ( 2 mml تولين + 03 إلى 05 قطرات إثانول ) كما إستعملنا ثانوي كلور الميثان مع بعض القطرات من الإيثanol

حالة مشتقات قواعد شيف ( 2mml شائي كلور الميثان + من 03 إلى 05 قطرات إيشانول).

نقاط الإنصهار و مردود التفاعلات بالنسبة للمركبات المدروسة يمكن تلخيصها في الجدول

رقم (1-III).

الجدول رقم (1-III) يوضح مردود التفاعلات و قيم نقاط الإنصهار للمركبات المحضررة .

المركب	الصيغة المجملة	اللون	مردود التفاعل	نقاط الإنصهار (C°)
المركب الأولي	( C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> )	بني مصفر	53.09	128
	( C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> N <sub>6</sub> )	أصفر برتقالي	93.18	256
	( C <sub>39</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub> )	برتقالي	94.27	260 <
	( C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub> )	برتقالي مصفر	90.73	260 <
مشتقات قواعد شيف	( C <sub>38</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> N <sub>6</sub> )	بني مصفر	58.80	185
	( C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub> )	أصفر	69.15	199

### 1-5- III - التحليل العنصري (AE):

بالنسبة لقواعد شيف: حالة  $\mathbf{O} = \mathbf{x}$ :

النظيرية: 13.62 N%, 4.57 H%, 74.01 C%

التجريبية: 13.45 N%, 4.51 H%, 73.58 C%

حالة  $\mathbf{x} = \mathbf{CH}_2\mathbf{CH}_2$

النظيرية: 13.36 N%, 5.12 H%, 76.41 C%

التجريبية: 13.22 N%, 4.87 H%, 76.01 C%

حالة  $\mathbf{x} = \mathbf{CH}_2$

النظيرية: 13.12 N%, 4.82 H%, 75.91 C%

التجريبية: 13.28 N%, 4.84 H%, 76.06 C%

بالنسبة لمشتقات قواعد شيف: حالة  $\text{X} = \text{O}$

النظريّة: 13.35 N%, 5.072 H%, 73.07 C%

التجريبيّة: 13.42 N%, 5.153 H%, 72.92 C%

حالّة  $\text{X} = \text{CH}_2\text{CH}_2$

النظريّة: 9.332 N%, 6.670 H%, 74.68 C%

التجريبيّة: 9.350 N%, 6.663 H%, 74.87 C%

### 2- 5- 5- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR)

- المركب الأولي ( $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ ) (5-III): الشكل رقم (5-III)

.  $3462\text{cm}^{-1} = (\text{OH}, \text{فينوليه}) \nu$

.  $1664\text{cm}^{-1} = (\text{C}=\text{O}, \text{كربونيل}) \nu$

.  $1570\text{cm}^{-1} = (\text{N}=\text{N}, \text{أزو}) \nu$

.  $1284\text{cm}^{-1} = (\text{C}-\text{O}) \nu$

.  $1155\text{cm}^{-1} = (\text{C}-\text{N}) \nu$

- قواعد شيف (الإيمينات).

- حالة ( $\text{X}=\text{O}$ ): شكل رقم (6-III)

.  $3415\text{cm}^{-1} = (\text{OH}, \text{فينوليه}) \nu$

.  $1615\text{cm}^{-1} = (\text{C}=\text{N}, \text{إمين}) \nu$

.  $1572\text{cm}^{-1} = (\text{N}=\text{N}, \text{أزو}) \nu$

.  $1272\text{cm}^{-1} = (\text{C}-\text{O}) \nu$

.  $1194\text{cm}^{-1} = (\text{C}-\text{N}) \nu$

- حالة ( $\text{X}=\text{CH}_2$ ): شكل رقم (7-III)

.  $3424\text{cm}^{-1} = (\text{OH}, \text{فينوليه}) \nu$

.  $1618\text{cm}^{-1} = (\text{C}=\text{N}, \text{إمين}) \nu$

.  $1569\text{cm}^{-1}$  = (أزو، N=N)  $\nu$

.  $1280\text{cm}^{-1}$  = (C-O)  $\nu$

.  $1188\text{cm}^{-1}$  = (C-N)  $\nu$

.(8-III) : حالات شكل رقم (X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) -

.  $3418\text{cm}^{-1}$  = (OH، فينوليه)  $\nu$

.  $1612\text{cm}^{-1}$  = (C=N، كربونيل)  $\nu$

.  $1572\text{cm}^{-1}$  = (أزو، N=N)  $\nu$

.  $1281\text{cm}^{-1}$  = (C-O)  $\nu$

.  $1187\text{cm}^{-1}$  = (C-N)  $\nu$

- مشتقات قواعد شيف:

.(9-III) : حالات شكل رقم (X=O) -

.  $3436\text{cm}^{-1}$  = (OH، فينوليه)  $\nu$

.  $3284\text{cm}^{-1}$  = (أمين، N-H)  $\nu$

.  $1590\text{cm}^{-1}$  = (أزو، N=N)  $\nu$

.  $1230\text{cm}^{-1}$  = (C-O)  $\nu$

.(10-III) : حالات شكل رقم (X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) -

.  $3500-3300\text{cm}^{-1}$  = (OH، فينوليه)  $\nu$

.  $3285\text{cm}^{-1}$  = (أمين، N-H)  $\nu$

.  $1591\text{cm}^{-1}$  = (أزو، N=N)  $\nu$

.  $1226\text{cm}^{-1}$  = (C-O)  $\nu$

### III-5-2-1 - تحليل النتائج:

( ) التحليل الطيفي باستعمال الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضره موضحة في الأشكال 5-III، 6-III، 7-III، 8-III، 9-III، 10) و التي من خلالها يمكن ملاحظة طيف الإمتصاص الخاص بالمجموعة الفينولية (OH) في المجال (3300-3500cm<sup>-1</sup>) [28، 19]. كما يمكن ملاحظة طيف الإمتصاص الخاص بالرابطة هيدروجين كاربون الألفاتية (C-H الألفاتية) في المجال (2850-2950cm<sup>-1</sup>).

أما طيف الإمتصاص الخاص بمجموعة الديازو (N=N) بالنسبة للمركب الأولي المتمثل في 4- ازوفينيل ساليسيل الألدهيد ظهر عند القيمة 1570cm<sup>-1</sup> [49].

كما نلاحظ شبه استقرار بالنسبة للتواتر في حالة قواعد شيف و حدوث إنزياح في الاتجاه ( ) الأعلى بالنسبة للتواتر في حالة مشتقات قواعد شيف أما بالنسبة لمجموعة الكاربونييل

1664cm<sup>-1</sup>) و التي ينفرد بها المركب الأولي 4- أزو فينيل ساليسيل الألدهيد ظهرت عند القيمة C=O .

( ) كذلك مجموعة الإيمين (C=N) و التي تميز قواعد شيف فقد ظهرت في المجال 1612-1618cm<sup>-1</sup> [23، 19].

أما طيف الإمتصاص المعبر عن الوظيفة الأمينية (NH<sub>2</sub>) و التي تميز مشتقات قواعد شيف فقد ظهرت في حدود 3280cm<sup>-1</sup> [21].

كما يمكن تلخيص أهم النتائج في الجدول رقم (2-III).

الجدول رقم (III-2) يوضح أهم قيم أطيف الإمتصاص بوحدة ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\text{C}=\text{N-H}$	$\text{C=O}$	$\text{C-N}$	$\text{C-O}$	$\text{C=C}$	$\text{N=N}$	$\text{OH}$	الصيغة المجملة	المركب
-	1664	1155	1284	-	1570	3462	( $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ )	المركب الأولي
-	-	1194	1272	1615	1572	3415	( $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_6$ )	
-	-	1188	1280	1618	1569	3424	( $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6$ )	قواعد شيف
-	-	1187	1281	1612	1572	3418	( $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_6$ )	
3284	-	-	1230	-	1590	3436	( $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_6$ )	
3285	-	-	1226	-	1591	3300-3500	( $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_6$ )	مشتقات قواعد شيف

### 3-5- III - التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis):

- المركب الأولي: الشكل رقم (11-III):

$n \rightarrow \pi^*$  ، الإنتقال يكون  $\lambda_{\max} = 342\text{nm}$

- قواعد شيف ( الإيمينات):

- حالة (X=O): الشكل رقم (12-III):

$n \rightarrow \pi^*$  ، الإنتقال يكون  $\lambda_{\max} = 344\text{nm}$

- حالة (X=CH<sub>2</sub>): الشكل رقم (14-III):

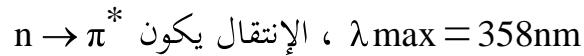
$n \rightarrow \pi^*$  ، الإنتقال يكون  $\lambda_{\max} = 342\text{nm}$

- حالة (X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>): الشكل رقم (13-III):

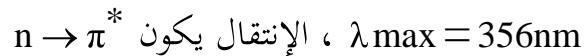
$n \rightarrow \pi^*$  ، الإنتقال يكون  $\lambda_{\max} = 340\text{nm}$

- مشتقات قواعد شيف:

- حالة (X=O): الشكل رقم (12-III):



- حالة (X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) : الشكل رقم (13-III)



### 1-3-5- III - تحليل النتائج:

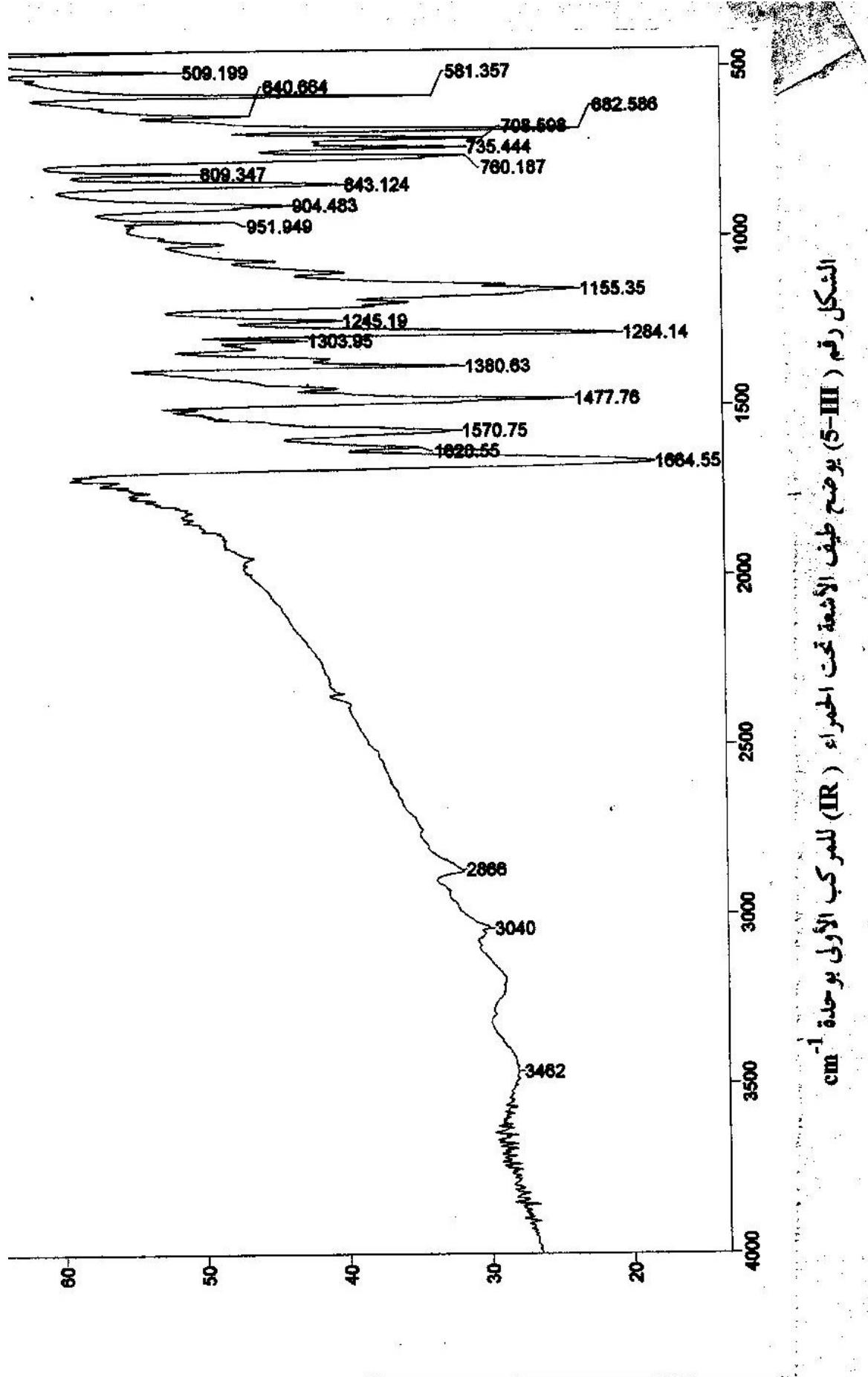
التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمركبات المحضر موضحة في الأشكال (11-III ، 12-III ، 13-III، 14-III) حيث تم التسجيل في المجال (250-600 nm) و باستعمال ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) كمدذيب ، فتحصلنا على قيم  $\lambda_{\max}$  التالية: (340-342-344-346-356 nm) هذه الامتصاصات هي نتيجة لـ الإنتقال الإلكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  بجموعة الأزواء [50] (N=N).

كما يمكن ملاحظة ما يسمى بالإنتقال الأحمر نتيجة لـ الإستبدال الحادث على مستوى البنية الكيميائية للمركبات المدروسة و يمكن تلخيص أهم النتائج في الجدول رقم (III-3).

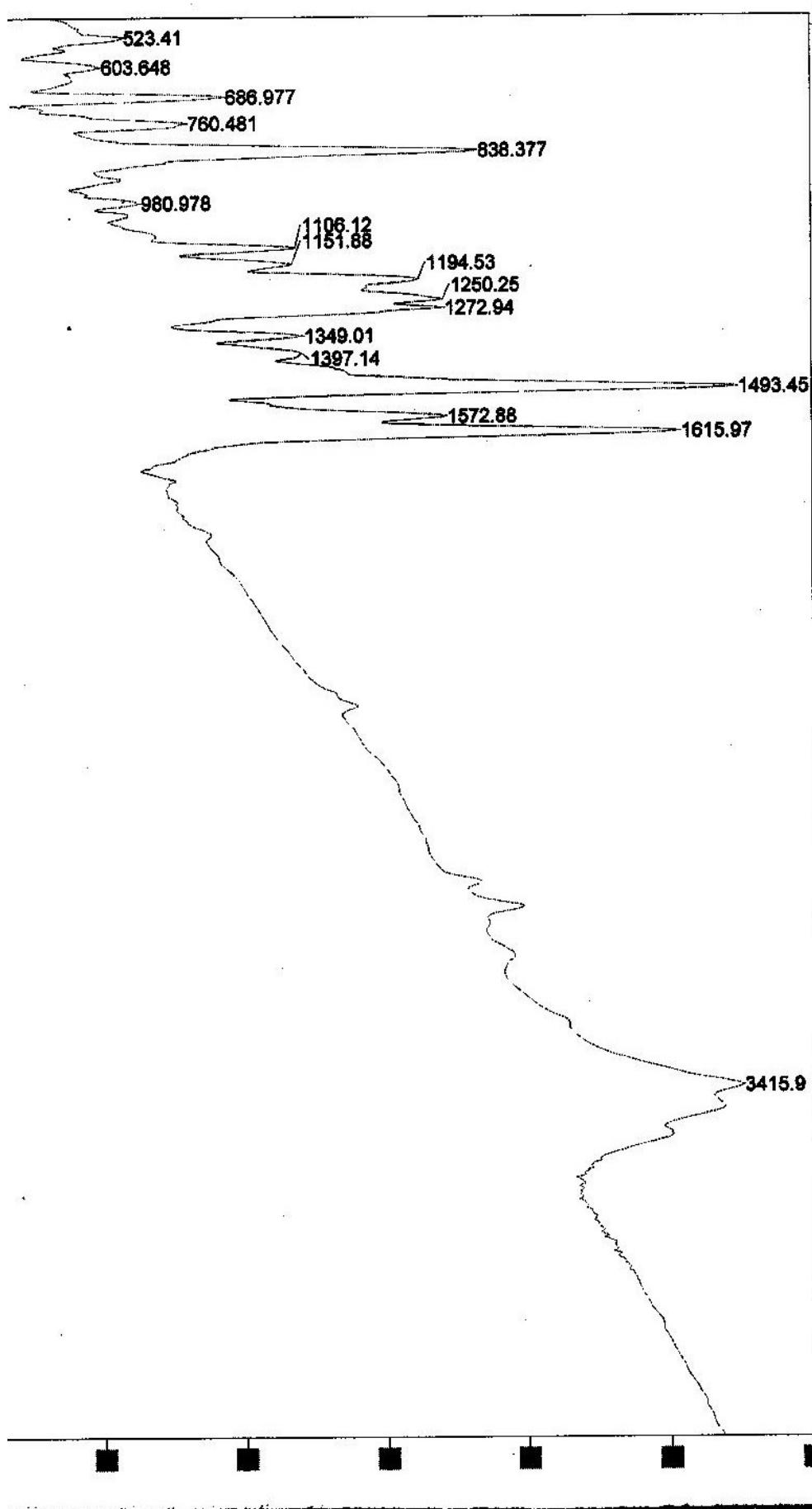
الجدول رقم (III-3) يوضح قيم  $\lambda_{\max}$  للمركبات و الإنتقالات الإلكترونية الموافقة.

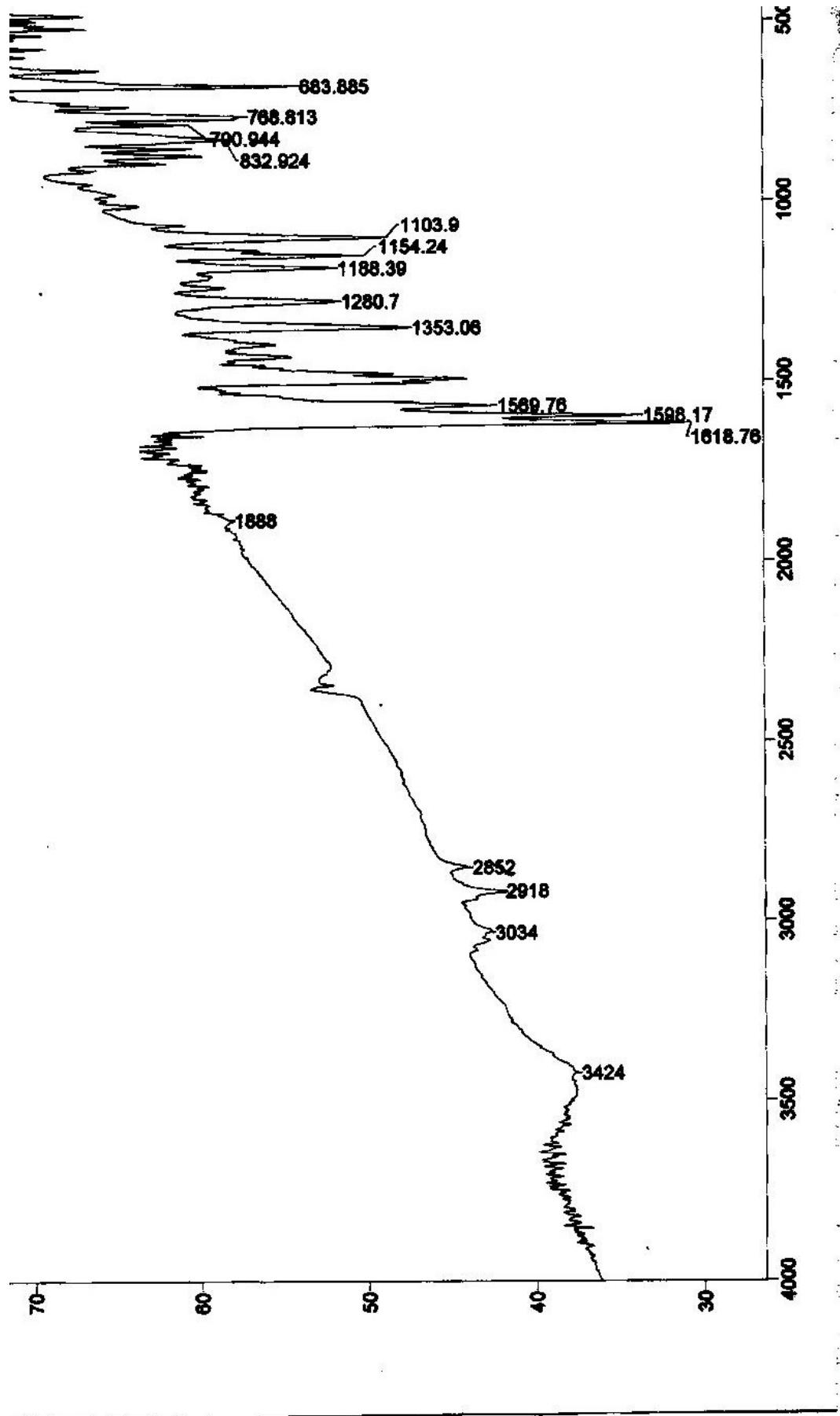
الإنتقال الإلكتروني	$\lambda_{\max}$	الصيغة المجملة	المركب
$n \rightarrow \pi^*$	342	( C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> )	المركب الأولي
$n \rightarrow \pi^*$	344	( C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> N <sub>6</sub> )	
$n \rightarrow \pi^*$	342	( C <sub>39</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub> )	قواعد شيف
$n \rightarrow \pi^*$	340	( C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub> )	
$n \rightarrow \pi^*$	358	( C <sub>38</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> N <sub>6</sub> )	
$n \rightarrow \pi^*$	356	( C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub> )	مشتقات قواعد شيف

الشكل رقم (5-III) طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب الأولي بوصة  $1\text{ cm}^{-1}$



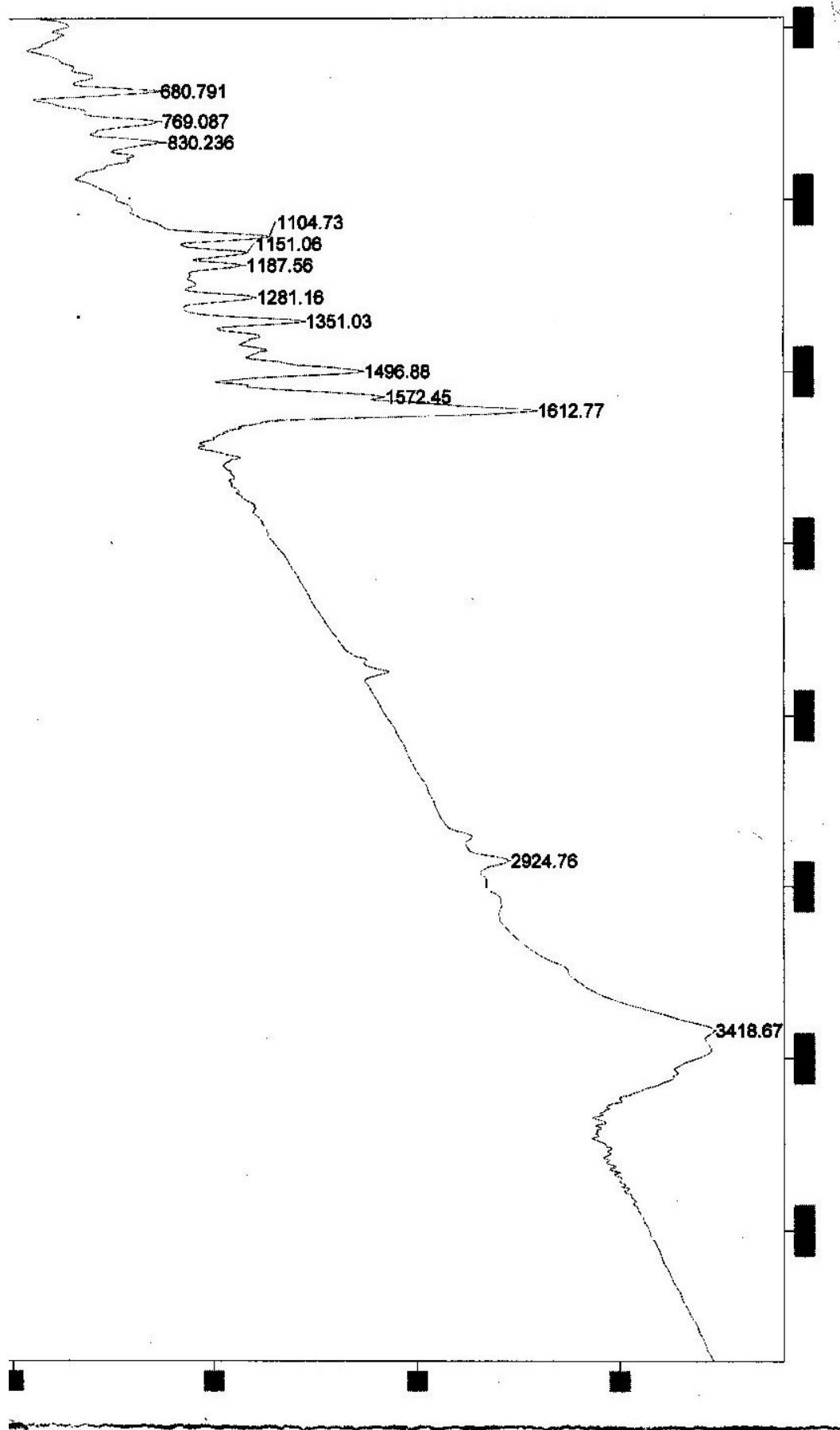
الشكل رقم (III-6) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للناعنة في حاله (X=O) بوحدة  $\text{cm}^{-1}$



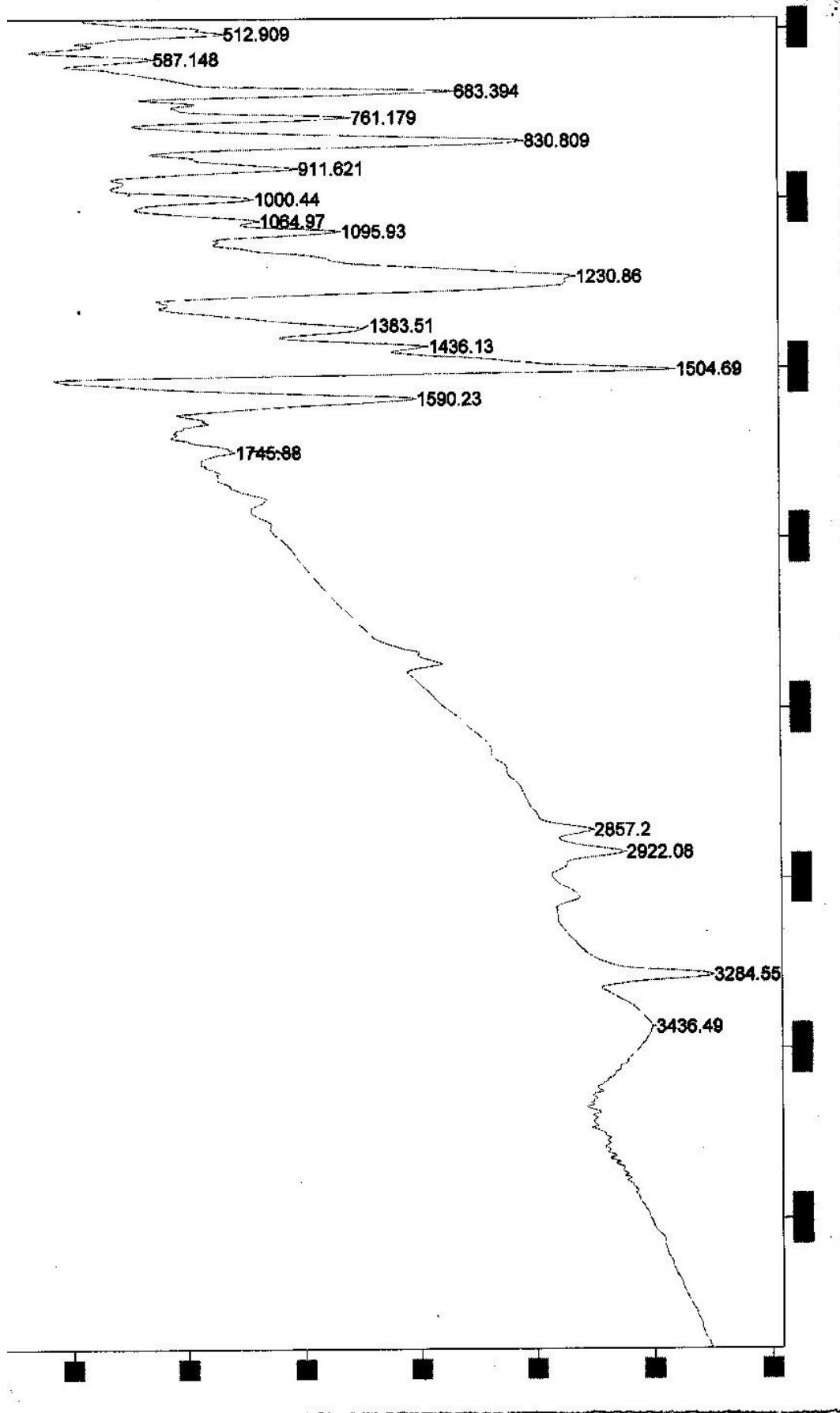


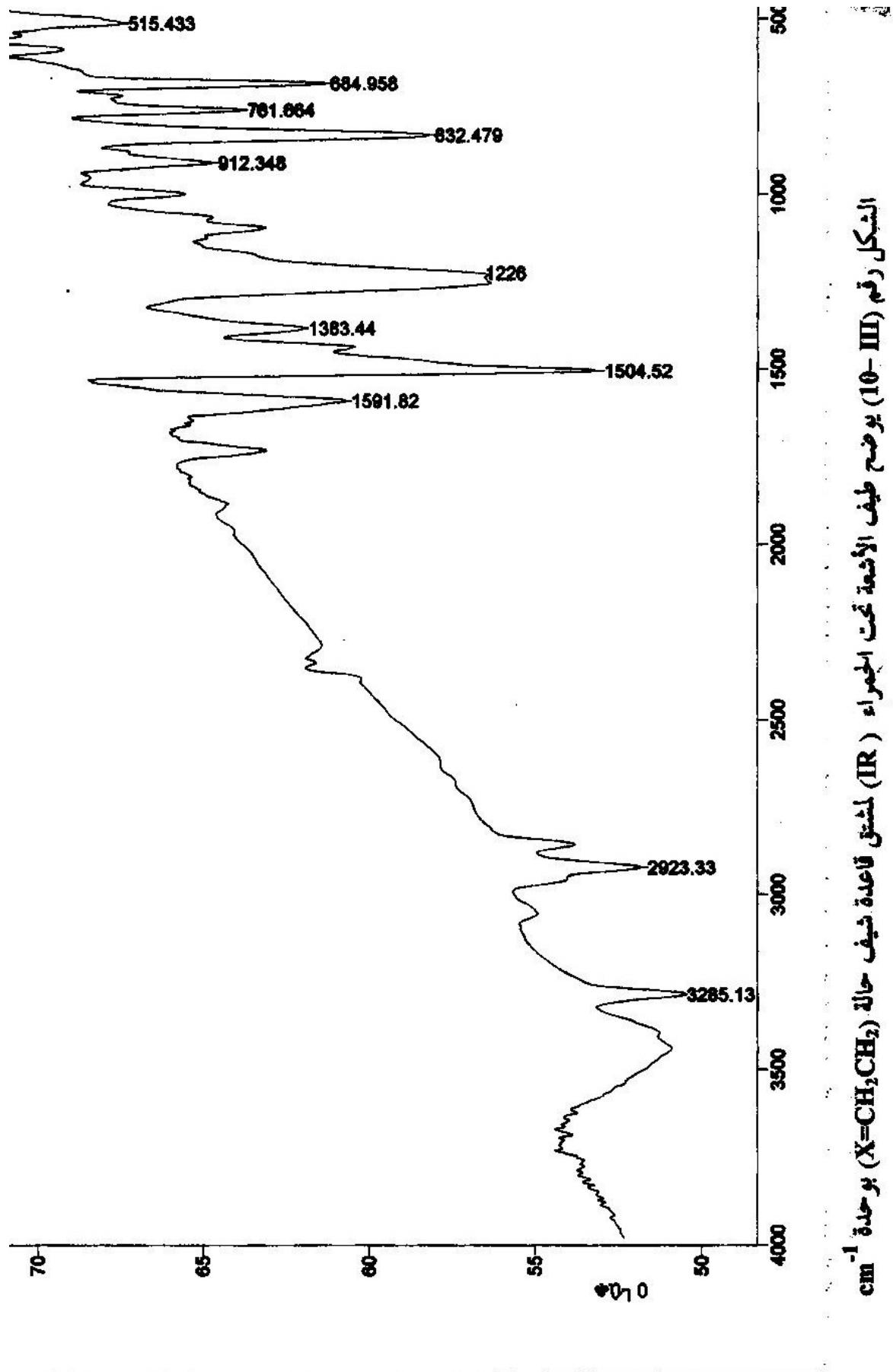
الشكل رقم (III-7) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لقاعدية شيف حالة ( $X=CH_2$ ) بوجدة  $\text{cm}^{-1}$

الشكل رقم (8- III) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لمشتق قاعدة شيف حالي ( $\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) بوجلة  $\text{cm}^{-1}$

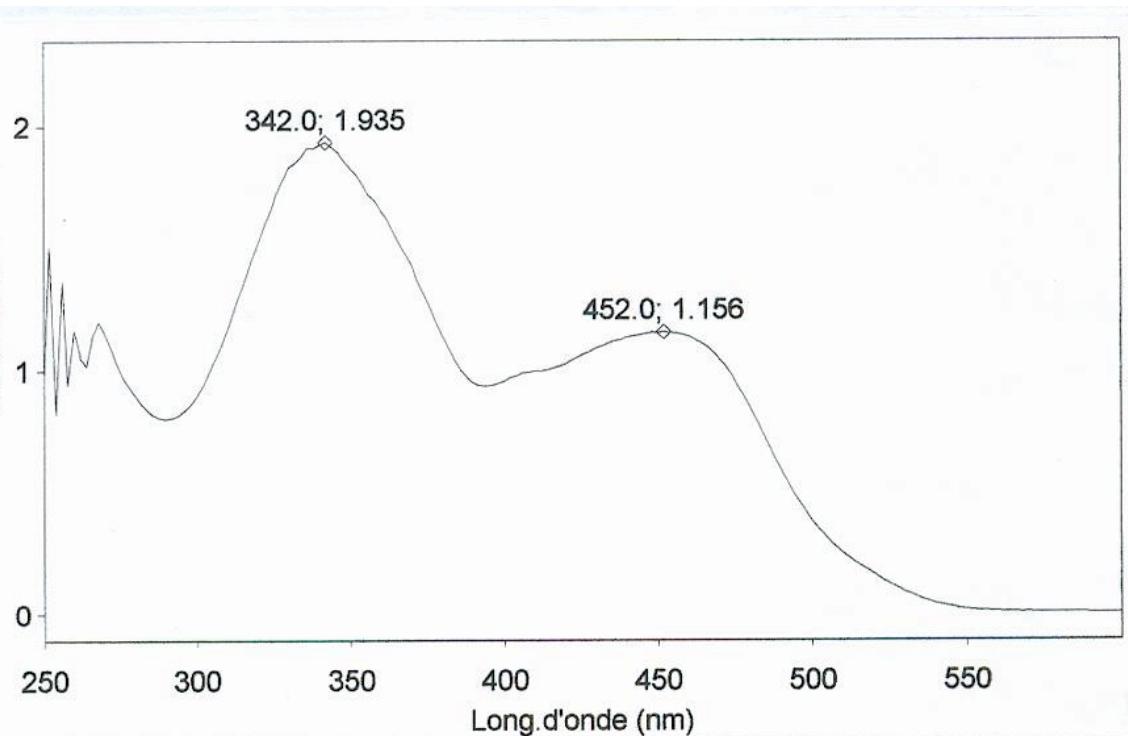


الشكل رقم (III-9) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لعنق قاعدة شيف حمال (X=O) بوجلة  $\text{cm}^{-1}$

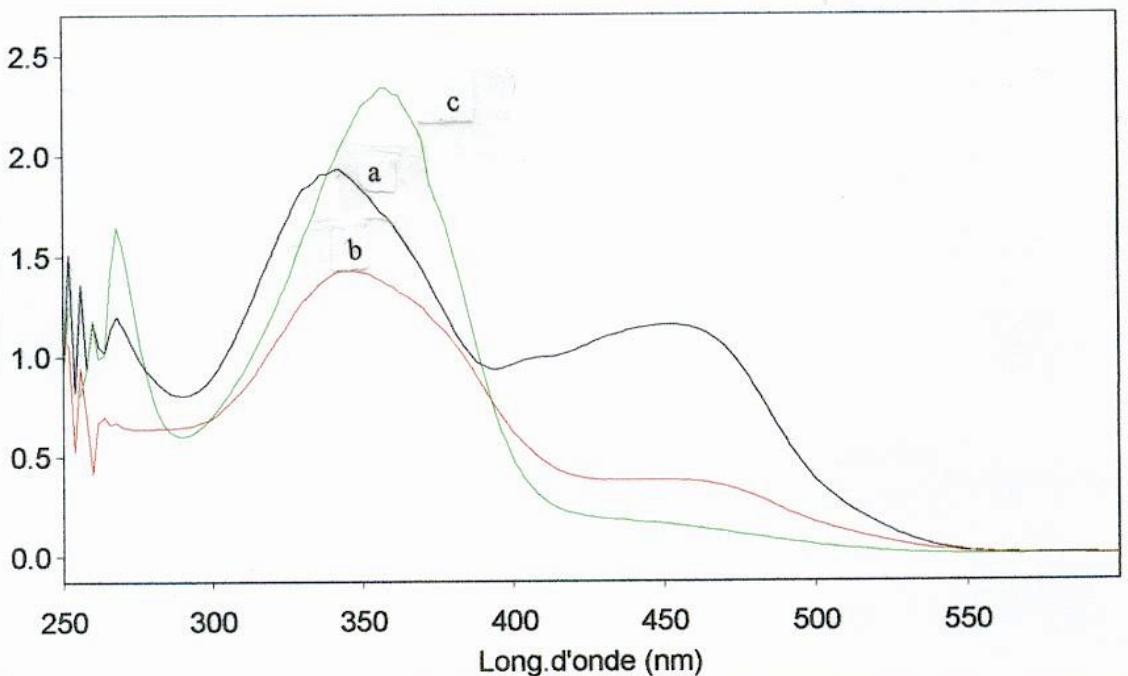




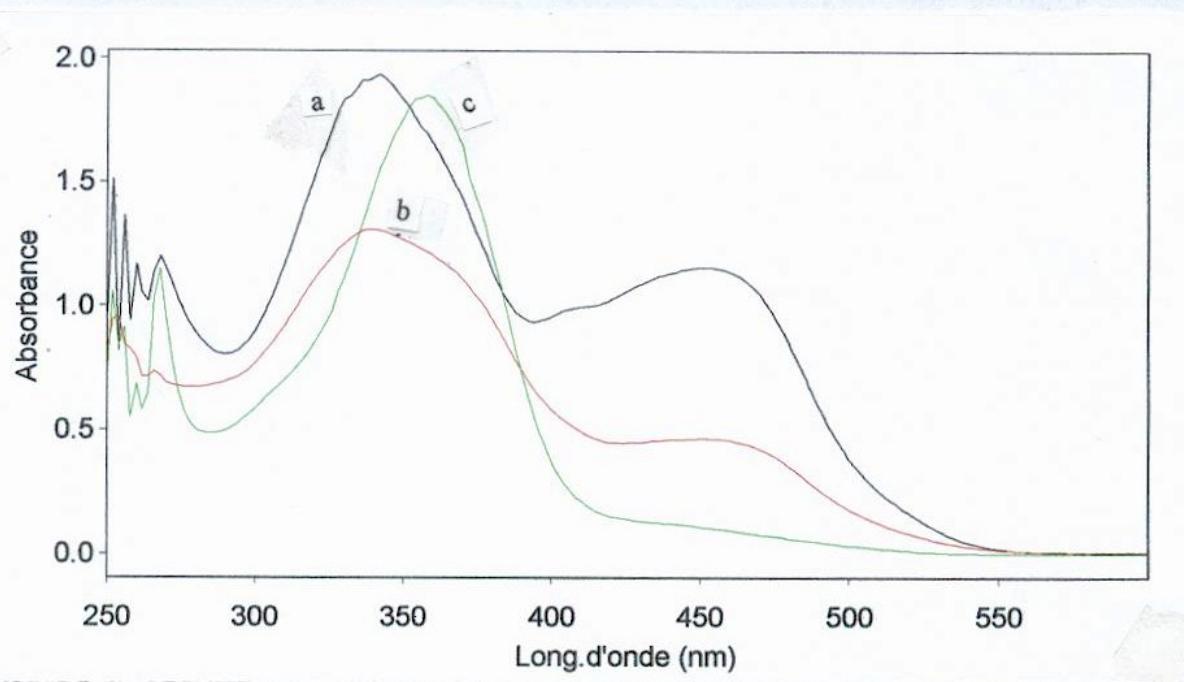
الشكل رقم (III-10) طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لشمع قاعدة شيف حالة (X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>،  $\mu$  cm<sup>-1</sup>



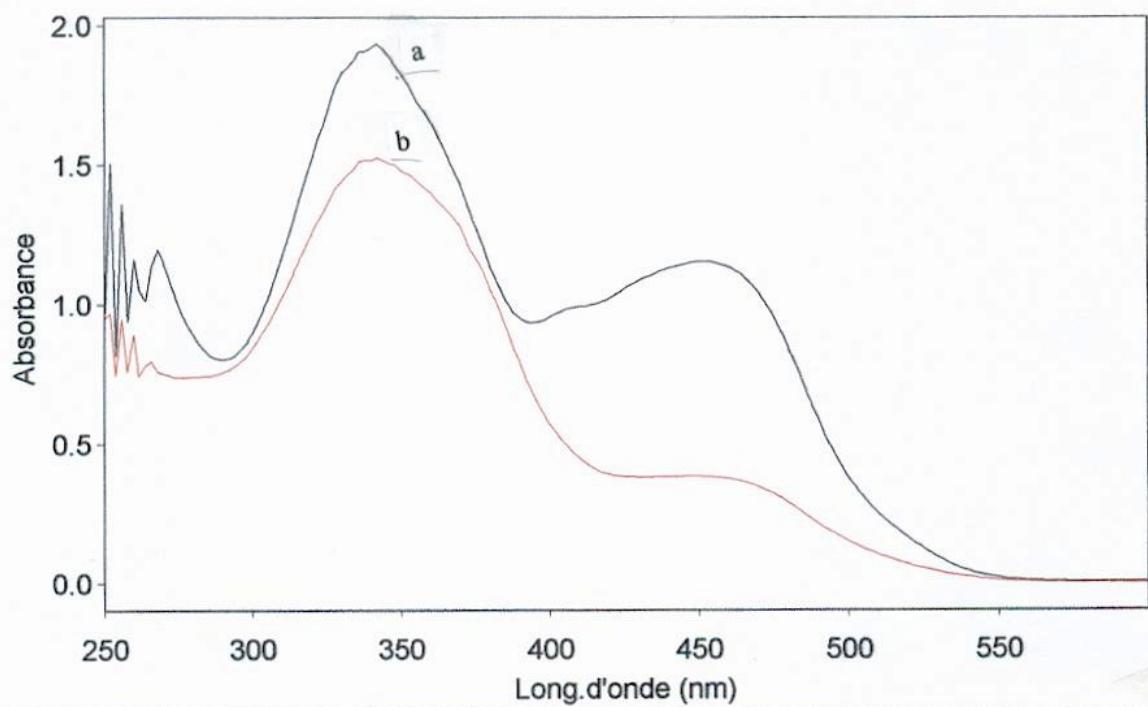
الشكل رقم (11- III) يوضح طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis) للمركب الأولي في MF



الشكل رقم (12- III) يوضح طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis) في DMF ،  
المركب الأولي ، **b** : قاعدة شيف في حالة (X=O) ، **c** : مشتق قاعدة شيف حالة (X=O)



الشكل رقم (III-13) يوضح طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis) في  $\text{DMF}$  .  
**a**: المركب الأولي , **b** : قاعدة شيف في حالة (  $\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2$  ) , **c** : مشتق قاعدة شيف حالة (  $\text{L}_2\text{CH}_2$  )



الشكل رقم (III-14) يوضح طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis) في  $\text{DMF}$  .  
**a**: المركب الأولي , **b** : قاعدة شيف في حالة (  $\text{X}=\text{CH}_2$  )

### III-6- دراسة السلوك الكهروكيميائي في وسط عضوي:

هذا الشطر من الدراسة أُنجز في مخبر كهروكيمياء المواد الجزيئية و المعقدات (م ك م ج م) بجامعة فرhat عباس سطيف.

حيث تطرقنا إلى دراسة السلوك الكهروكيميائي للمركبات المدروسة عند تركيز  $10M^3$  حيث بواسطة الفولطا أمبيرومتر الحلقي في وسط عضوي و المتمثل في ثنائي ميثيل فورمايد (DMF)، و في وجود رباعي بيوتيل أمينيوم هيكسافلوروfosفات بتركيز  $0.1M$  ( $Bu_4NPF_6$ ) و ذلك فوق مسرى من البلاتين ذا قطر  $2mm$  (مسرى العمل) أما المسرى المرجعى فهو عبارة عن مسرى الكالوميل المشبع (ECS).

قبل مباشرة الدراسة الكهروكيميائية للمركبات المحضر، أجريت دراسة أولية سمحت بتحديد مجال الكهروفاعالية للكهروليت المساعد حيث حدد المجال من  $-2000$  إلى  $2000$  mV/ECS2000

#### III-6-1- السلوك الكهروكيميائي للمركب الأولي ( 4 - أزو فينيل سالسيل الألدهيد

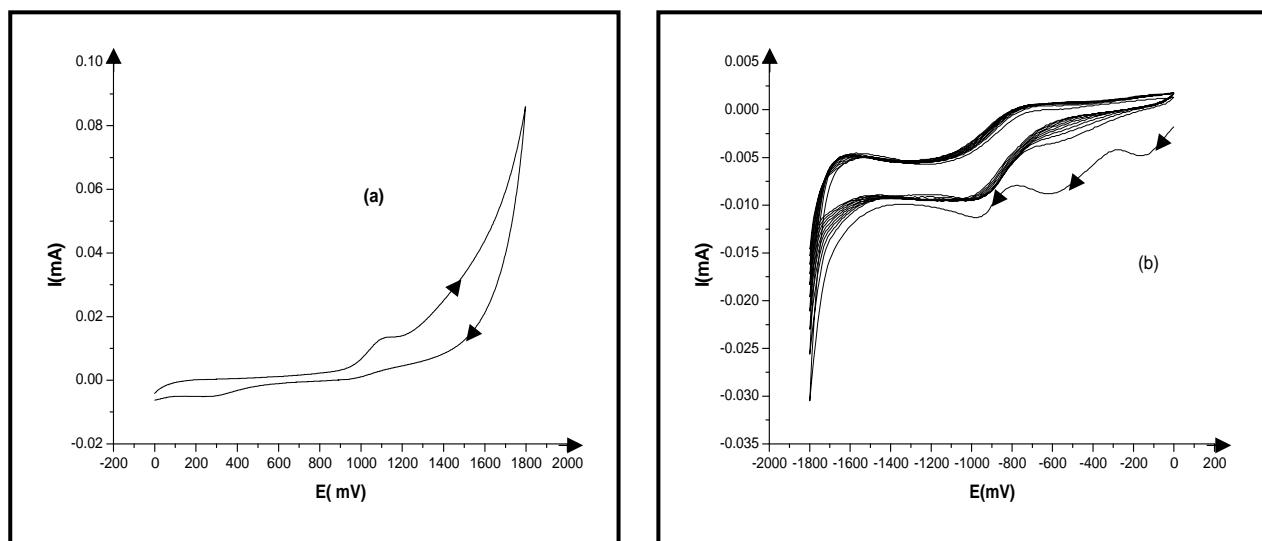


درس المنحنى الفولطا أمبيرومتر الحلقي المميز لهذا المركب في مجال فرق الکمون المخصوص بين ( $0$  إلى  $1800$  mV/ECS) و بسرعة مسح مساوية إلى  $100mV/s$  ، و عند تركيز  $10M^3$  كما هو موضح في الشكل ( III-15-a) حيث نلاحظ ظهور نتوء مصعدى عند القيمة  $(1100mV/ECS)$  و الذي ينسب إلى أكسدة الجموعة الفينولية [ 45 ].

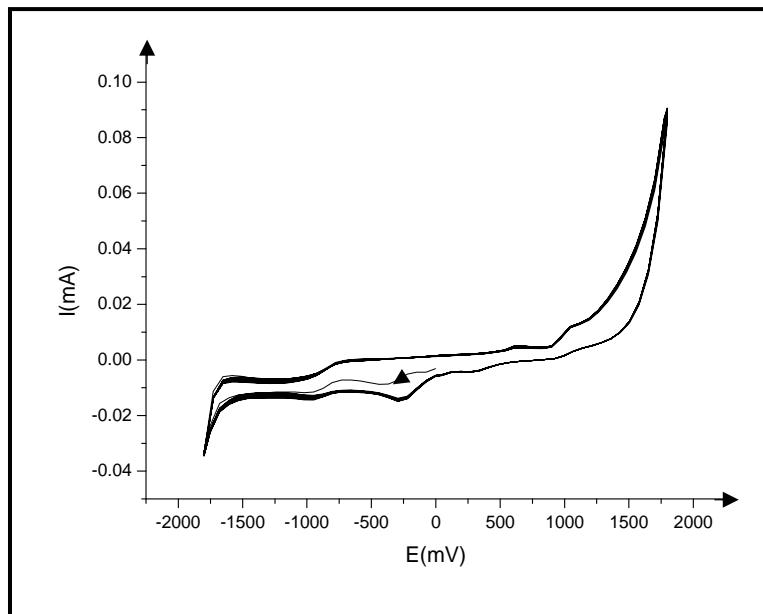
أما بالنسبة للدراسة في المجال ( $0$  إلى  $-1800$  mV/ECS ) تحصلنا على المنحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي الموضح في الشكل ( III-15-b) حيث نلاحظ ظهور ثلاثة نتوءات مهبطية عند القيم ( $-150$ ,  $-590$ ,  $-950$  mV/ECS )، و بعد عملية المسح الثانية تم اختفاء هذه النتوءات و لم يبقى سوى النتوء المهبطي عند القيمة ( $-950$  mV/ECS).

أما الدراسة في المجال ( $-1800$  إلى  $1800$  mV/ECS ) و بإجراء مسح متتابع ( 20 حلقة) كما هو موضح في الشكل ( III-16).

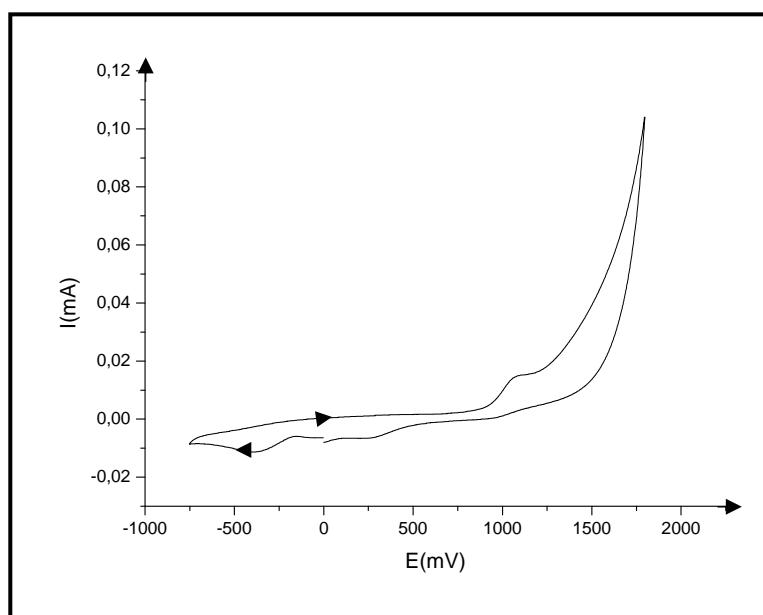
نلاحظ نتئين مهبطيين عند القيمتين ( - 250 ، - 950 mV/ECS ) و اللذان ينسبان إلى عملية إرجاع مجموعتي الديازو والألدهيد على التوالي [ 51 ]. مع ظهور نتئ مصعدي جديد عند القيمة ( 680 mV/ECS ) و الذي يعد بمثابة عملية أكسدة لنتائج الإرجاع لأحد الثنائي المهبطيين المعبر عنهم بالقيمتين ( - 250 ، - 950 mV/ECS ). ( mV/ECS 1800 إلى 750 - ) و من أجل تحديد ذلك قمنا بإقتصار الدراسة على المجال ( - 1800 إلى 1800 mV/ECS ) كما هو موضح في الشكل ( III-17 ). حيث لاحظنا عدم ظهور النتئ المصعدي عند القيمة ( 680mV/ECS ) بالرغم من ظهور النتئ المهبطي عند القيمة ( -250mV/ECS ) و بالتالي فهو ينسب لعملية أكسدة ناتج الإرجاع المعبر عنه بالنتئ المهبطي عند القيمة ( -950 mV/ECS ).



الشكل رقم : ( 15-III ) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب الأولي  $\text{DMF} \cdot \text{Bu}_4\text{NPF}_6 \text{ 0,1M}$  ( $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$  ) المسجل فوق مسرى من البلاatin و في ( 0 إلى 20 حلقة ) ( mV/ECS 1800 - ) : b، ( mV/ECS 1800 - 0 ) : a،  $v=100 \text{ mV/s}$



الشكل رقم : ( 16-III ) يوضح تطورات منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب الأولي (mV/ECS 1800<sup>3-</sup>-10 M (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ) كدالة لعدد الحلقات في المجال ( 1800 إلى 100 ) المسجل فوق مسرى من البلاتين و في v=100 mV/s . DMF. Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1M .



الشكل رقم: (17-III) يوضح منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب الأولي DMF. Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1M (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ) المسجل فوق مسرى من البلاتين و في v=100 mV/s .(mV/ECS 1800 إلى 750 ) في المجال .

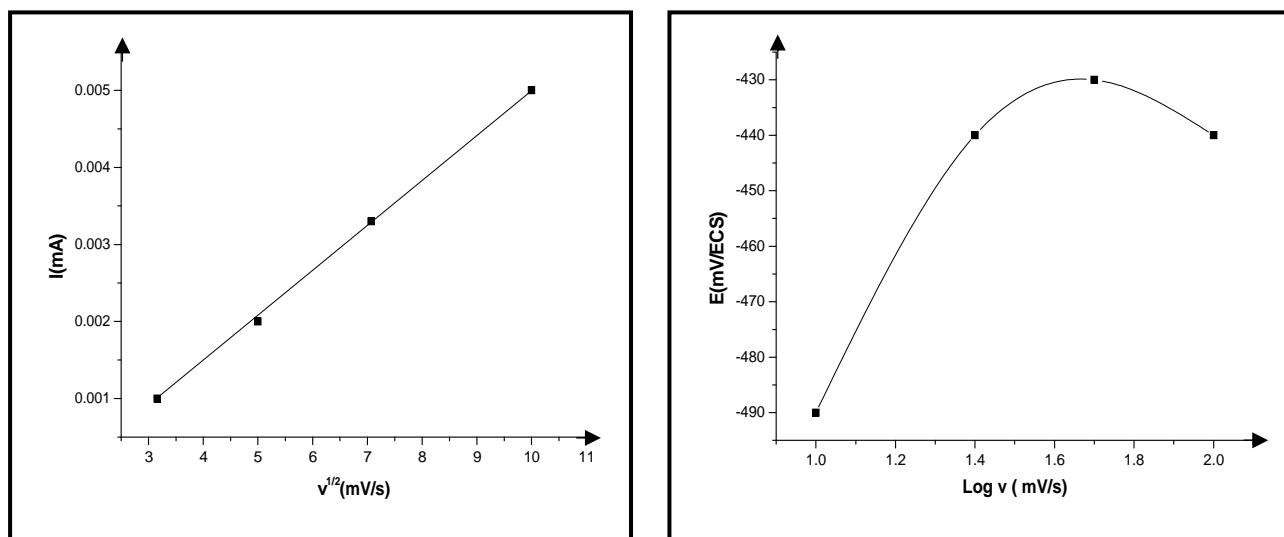
و من أجل تحديد الآلية الإجمالية لتفاعل على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار و كمون قمم النتوءات بدلالة سرعة المسح كما هو موضح في الجدول رقم ( 4-III ).

الجدول رقم ( 4-III ) يوضح تغيرات شدة التيار و كمون قمة نتو مهبطي بدلالة سرعة المسح للمركب الأولي بتركيز (  $10^{-3}$  M ) في وسط ( DMF.  $Bu_4NPF_6$  0.1M ) كما هو

$I_{PC}$	$E_{PC}$	$\log v$	$v^{1/2}$	$v$
$10^{-3}$	490-	1	3,16	10
$10.2 \cdot 10^{-3}$	440-	1,4	5	25
$10.3,3 \cdot 10^{-3}$	430-	1,7	7,07	50
$10.5 \cdot 10^{-3}$	440-	2	10	100

من خلال النتائج المدونة في الجدول قمنا برسم منحنيات  $I_P = f(v^{1/2})$   $E_P=f(\log v)$  كما هو

موضح في الشكل ( 18-III )



الشكل رقم : ( 18- III ) يوضح الرسم البياني للدادتين  $E_P=f(\log v)$  و  $I_P=f(v^{1/2})$  للمركب الأولي (  $10^{-3}$  M (  $C_{13}H_{18}O_2N_2$  ) المسجل فوق مسرى من البلاتين و في .  $Bu_4NPF_6$  0,1M

فنلاحظ من خلال الشكل أن:

$E_P=f(\log v)$  - عبارة عن خط منحني .

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

إذن نستنتج حدوث انتقال للشحنة نصف سريع و أن الظاهرة المسئولة عن نقل الشحنة هي ظاهرة الإنتشار.

### III- 6- 2- السلوك الكهروكيميائي لقواعد شيف:

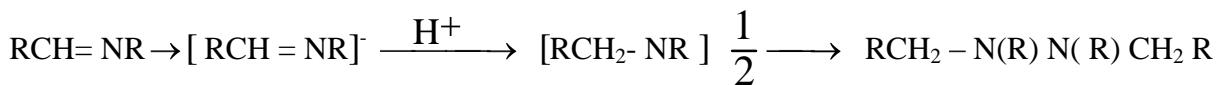
#### III- 6- 2- 1- حالة O=X ذو الصيغة المجملة (C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>)

درس المنحنى الفولطا أمبيرومتر الخلقي لهذا المركب في المجال (0 إلى 1800 mV/ ECS) درس المنحنى الفولطا أمبيرومتر الخلقي لهذا المركب في المجال (0 إلى 1800 mV/ ECS) بسرعة مسح متساوية إلى (100mV/s) و تركيز M<sup>-3</sup> كما هو موضح في الشكل رقم - III (a- 19).

نلاحظ ظهور نتؤين مصعدين عند قيمتين (760، 1250 mV/ECS)، حيث أن هذا الأخير يناسب لأكسدة المجموعة الفينولية كما نلاحظ إنزياحه بمقدار (150mV/ECS) بالاتجاه الموجب.

أما بالنسبة للدراسة في المجال (0 إلى 1800 mV/ ECS) كما هو موضح في الشكل رقم .(b- 19- III)

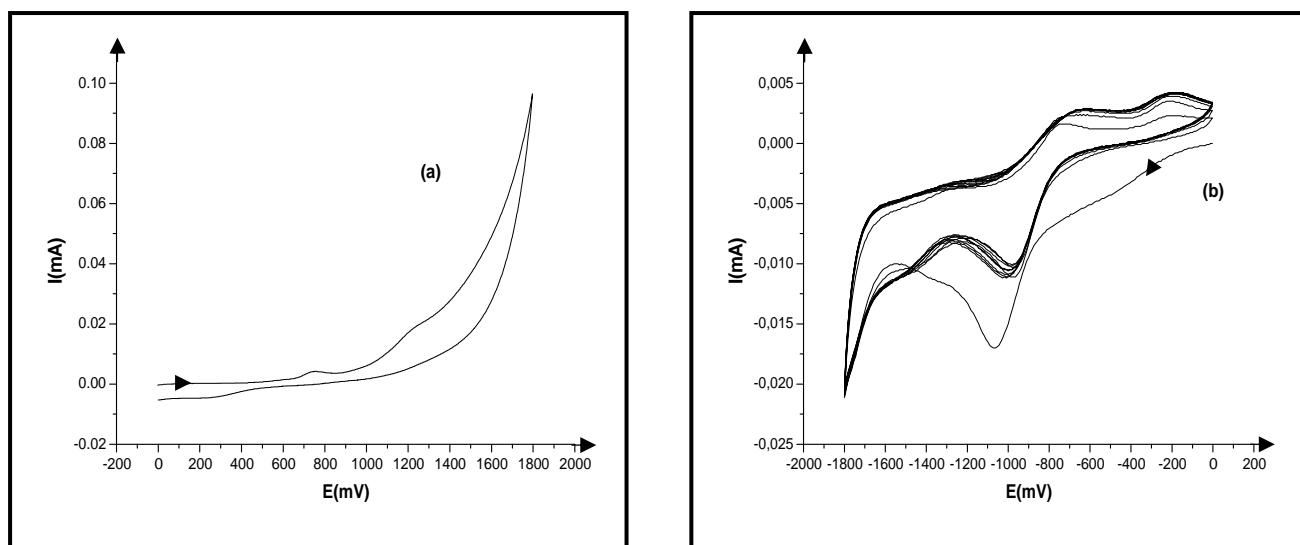
يمكن ملاحظة أهم شيء وهو ظهور النتوء المهبطي عند القيمة (1010mV/ECS) والذي يناسب إلى إرجاع المجموعة الإيمينية (C=N) وفق الآلية المقترحة من طرف GILLI و مساعديه [45].



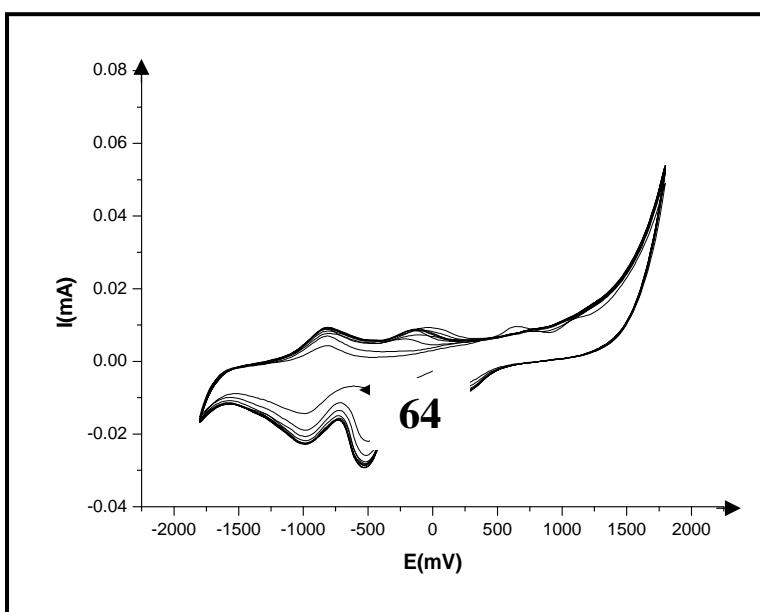
و بإجراء عملية مسح متتابع (20 حلقة) على المجال (-1800 إلى 1800 mV/ECS) كما هو موضح في الشكل رقم (20- III) فيمكن ملاحظة ما يلي:

- ظهور نتوء مصعدي عند القيمة (110 mV/ECS) ابتداءً من عملية المسح الثالثة.
- ظهور نتوء مصعدي عند القيمة (-800 mV/ECS) و الذي يناسب لعملية أكسدة ناتج الإرجاع المعبّر عنه بالنتوء المهبطي عند القيمة (-1010 mV/ECS).

- إنزياح النتوء المهبطي المنسوب لعملية إرجاع مجموعة الديازو ( $N=N$ ) بمقدار (-250 mV/ECS) في الاتجاه الذي يجعل عملية الإرجاع صعبة مما يدل على تشكل قاعدة شيف.
- زيادة شدة التيار لقمم التنوءات بزيادة عدد عمليات المسح (عدد الحلقات) و هذا ما يفسر بحدوث ظاهرة البلمرة الكهروكيميائية على مستوى سطح المسرى [40].



الشكل رقم : 19- III (X=O ) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف في حالة (DMF.  $Bu_4NPF_6$  0,1M ،  $C_{38}H_{28}O_3N_6$  10 M<sup>3</sup>) المسجل فوق مسرى من البلاتين و في (mV/ECS 1800 ) ( 0 إلى 1800 mV/ECS ) : b ، (mV/ECS 1800 ) : a v=100 mV/s 10 حلقات).



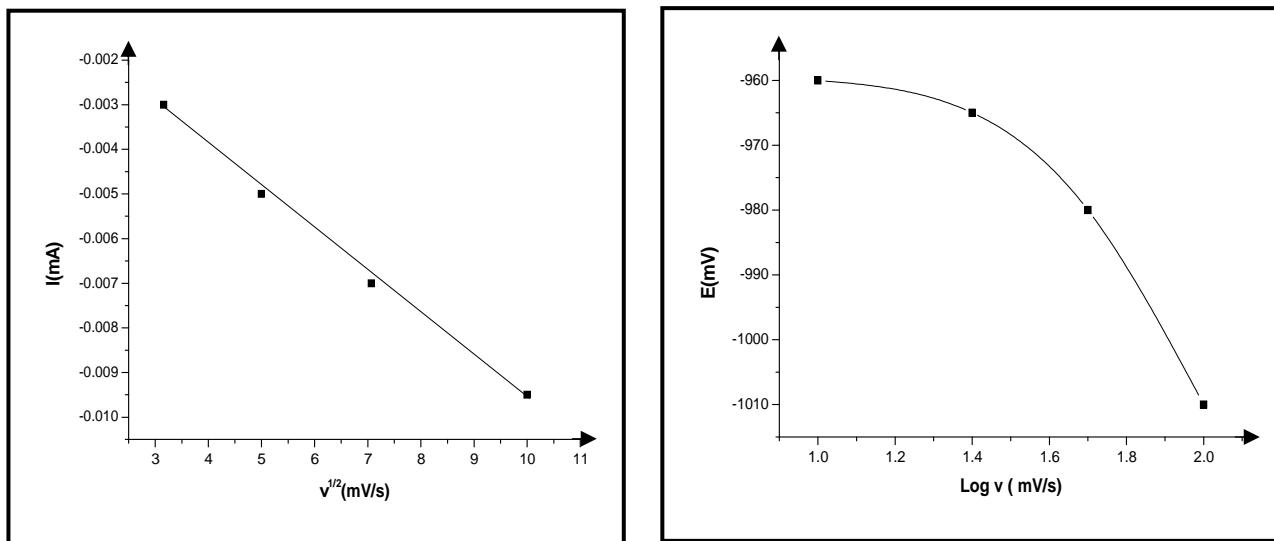
الشكل رقم : ( 20-III ) يوضح منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقى لقاعدة شيف في حالة 1800 كدالة  $10^{-3}$  M عدد الحلقات في المجال ( - 1800 إلى  $C_{38}H_{28}O_3N_6$  (X=O ) .  $v=100$  mV/s. DMF.  $Bu_4NPF_6$  0,1M ) المسجل فوق مسرى من البلاatin و في mV/ECS

و من أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار و كمون قمم النتوءات بدلالة سرعة المسح كما هو موضح في الجدول رقم ( 5-III ).

الجدول رقم ( 5-III ) يوضح تغيرات شدة التيار و كمون قمة نتوء مهبطي بدلالة سرعة المسح (DMF.  $Bu_4NPF_6$  0,1 M ) في وسط (  $10^{-3}$  M ) ( X=O ) حالة

$I_{PC}$	$E_{PC}$	Log v	$v^{1/2}$	v
- 0,003	960-	1	3,16	10
-0,0055	965 -	1,4	5	25
-0,007	980 -	1,7	7,07	50
-0,0095	1010 -	2	10	100

انطلاقاً من النتائج المدونة في الجدول قمنا برسم المنحنيات  $I_P = f(v^{1/2})$  و  $E_P = f(\log v)$  كما هو موضح في الشكل ( 21-III ).



الشكل رقم : ( 21-III ) يوضح الرسم البياني للدادتين  $I_P = f(v^{1/2})$  و  $E_P = f(\log v)$  لقاعدة شيف في حالة (  $10 \text{ M}^3 \cdot \text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6 (\text{X=O})$  ) المسجلة في .  
0,1M

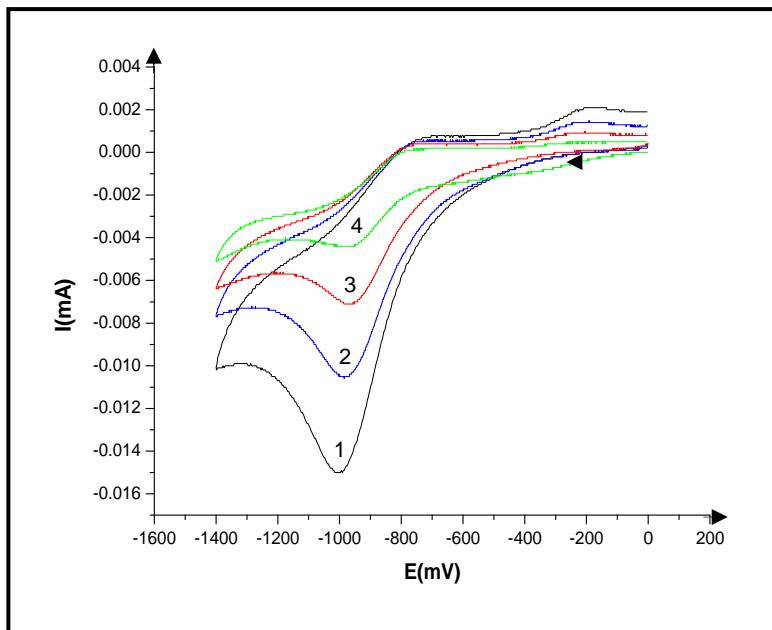
فلالاحظ من خلال الشكل أن:

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

-  $E_P = f(\log v)$  عبارة عن خط منحنٍ.

و بالتالي نستنتج حدوث انتقال للشحنة نصف سريع وأن الظاهرة المسؤولة عن نقل الشحنة هي ظاهرة الإنتشار.

ثم تبع الدراية برسم منحنيات الفولطا أمبيرومتر الحلقي المسجلة عند السرعات ( 0 إلى 1400 mV/ECS ) في مجال فرق الكمون المخصوص بين ( 10، 25، 50 ) كما هو موضح في الشكل رقم ( 22-III ).



الشكل رقم : (22-III) يوضح تطورات منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف في حالة ( 10 M  $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_6$  (X=O) كدالة للسرعة (1): 100، (2): 50، (3): 25، (4): 10 mV/ECS 1400- mV/s في المجال ( 0 إلى 1400 mV/ECS المسجل فوق مسرى من البلاتين و في .  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1M

يلاحظ من الشكل العام لمنحنيات الفولطا أمبيرومتر الحلقي أنها حافظت على شكلها الهندسي وأن شدة التيار للنثؤ تتناقص بتناقص سرعة المسح، كما تزاح كمونات النثؤ المهبطي في الاتجاه الذي يجعل عملية الإرجاع أكثر صعوبة.

### 2-6-2-2- حالات (X=CH<sub>2</sub>) الصيغة المجملية (C<sub>39</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>)

درس منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي لهذا المركب في المجال ( 0 إلى 1800 mV/ECS ) و بإجراء مسح متتابع ( 10 حلقات )، سرعة المسح ( 100 mV/s )، و بتركيز 10M<sup>3</sup> كما هو موضح في الشكل ( a-23-III ).

يلاحظ ظهور النثؤ المصعدى عند القيمة ( 1330 mV/ECS ) المنسوبة لعملية أكسدة الجموعة الفينولية في عملية المسح الأولى و إختفائه ابتداء من عملية المسح الثانية و ذلك يمكن إرجاعه إلى تشكيل طبقة عازلة على مستوى سطح المسرى.

أما بالنسبة للدراسة في المجال ( 0 إلى -1800 mV/ECS ) تحصلنا على المنحنى الموضح في الشكل ( b- 23-III ).

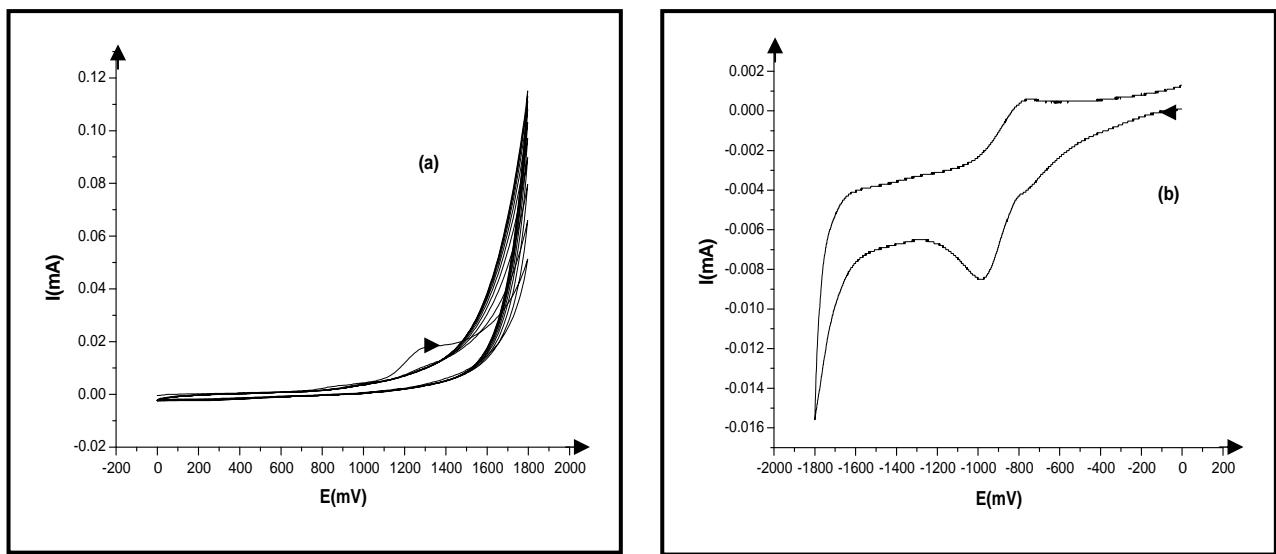
نلاحظ ظهور نتوء مصعدي عند القيمة ( -690 mV/ECS )، و تؤ مهبطي عند القيمة ( -1020 mV/ECS ) أما النتوء المصعدي عند القيمة ( -690 mV/ECS ) ينسب لعملية أكسدة ناتج إرجاع مجموعة الإيمين ( C=N ) و الظاهر عند القيمة ( -1020 mV/ECS ).

بعد ذلك تابعنا الدراسة في المجال ( -1800 إلى 1800 mV/ECS ) و قمنا بعملية مسح متتابع ( 20 حلقة ) كما هو موضح في الشكل ( III-24 ) و أهم ما يمكن ملاحظته ما يلي:

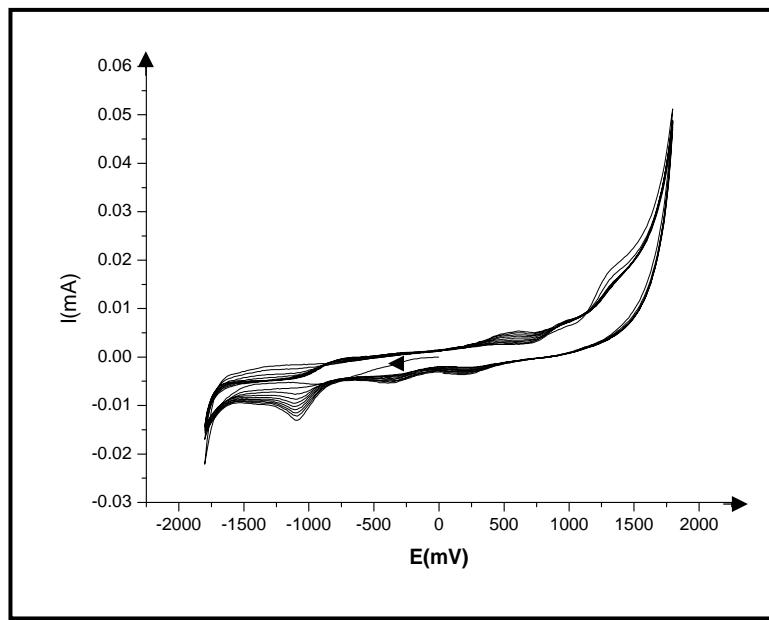
- ظهور نتوء مصعدي جديد عند القيمة ( 630 mV/ECS ) بعد عملية المسح الثانية.

- ظهور نتوء مهبطي المنسوب لعملية إرجاع مجموعة الديازو ( N=N ) عند القيمة ( 370- mV/ECS ) .

- نقصان شدة التيار الخاصة بالنتوءات بزيادة عدد عمليات المسح ( عدد الحلقات ) و هذا ما يفسر تشكل طبقة على مستوى سطح المسرى [ 40 ].



الشكل رقم: ( 23-III ) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف في حالة  $\text{DMF} \cdot \text{Bu}_4\text{NPF}_6^3 \cdot 10 \text{ M}$  ،  $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6$  ( $\text{X}=\text{CH}_2$ ) المسجل فوق مسرى من البلاتين و  $(\text{mV/ECS} \text{ 1800})$  ( 10 حلقات).  
 . ( a .  $v=100 \text{ mV/s}$  ،  $0,1 \text{ M}$  . ( b :  $(\text{mV/ECS} \text{ 1800} - 0)$  إلى 0 إلى )



الشكل رقم : ( 24-III ) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف في حالة  $1800 - 1800$  كدالة لعدد الحلقات في المجال ( -  $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6$  ( $\text{X}=\text{CH}_2$ ) .  $v=100 \text{ mV/s}$  ،  $\text{DMF} \cdot \text{Bu}_4\text{NPF}_6 \text{ 0,1M}$  ) المسجل فوق مسرى من البلاتين و في  $(\text{mV/ECS}$

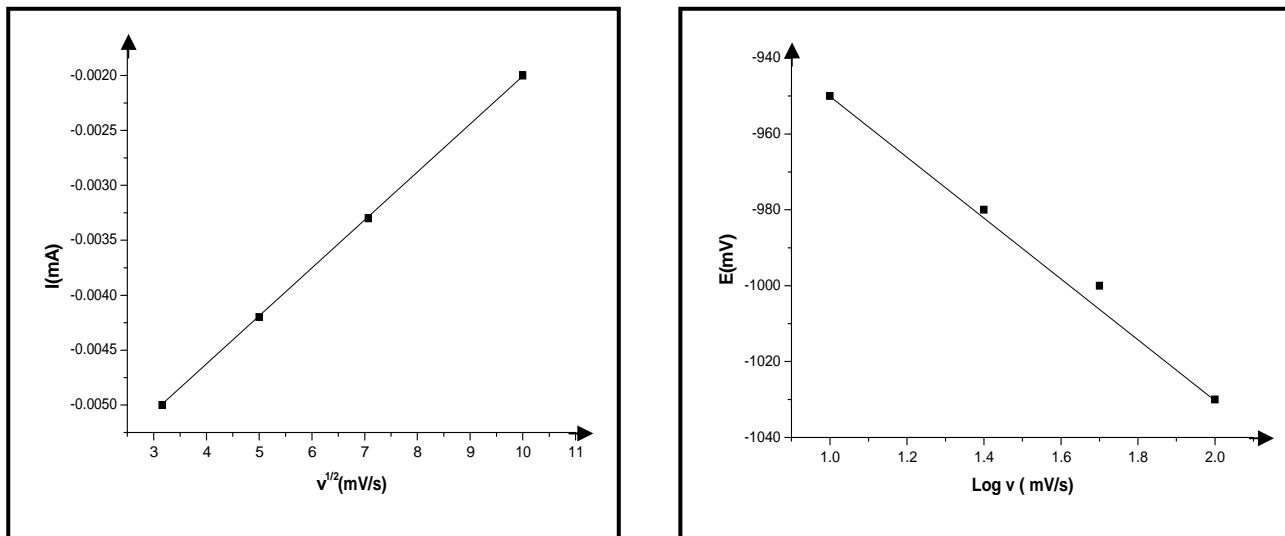
و من أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار و كمون التنوات بدلالة سرعة المسح و النتائج مدونة في الجدول رقم (III-6).

الجدول رقم (III-6) يوضح تغيرات شدة التيار و كمون قمة نتوء مهبطي بدلالة سرعة المسح

حالة (DMF.  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0.1 M ) (X=CH<sub>2</sub>) في وسط (10M<sup>3-</sup>)

I <sub>PC</sub>	E <sub>PC</sub>	Log v	v <sup>1/2</sup>	v
- 0,005	- 950	1	3,16	10
- 0,004	- 980	1,4	5	25
- 0,003	-1000	1,7	7,07	50
- 0,002	- 1030	2	10	100

انطلاقاً من النتائج المدونة في الجدول قمنا برسم البيانات (I<sub>P</sub>=f(v<sup>1/2</sup>) E<sub>P</sub>=f(Log v) كما هو موضح في الشكل (25-III)



الشكل رقم : (25-III) يوضح الرسم البياني للدادتين (I<sub>P</sub>= f(v<sup>1/2</sup>) و E<sub>P</sub>= f(Log v) لقاعدة شيف في حالة (DMF.  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0.1 M ) (X=CH<sub>2</sub>) و المسجلة في

.0,1M

فنالاحظ أن:

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

$E_P = f(\log v)$  - عبارة عن خط مستقيم.

إذن نستنتج حدوث إنتقال بطيء للشحنة وأن الظاهرة المسؤولة عن نقلها هي ظاهرة الإنتشار.

### 3- 2- 6- III - حالة (X= CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) الصيغة المجملة (C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>).

درس منحنى الفولطا أمبورو متر الحلقي لهذا المركب دائماً في نفس الشروط وكانت الدراسة في البداية في المجال (0 إلى 1800 mV/ECS) سرعة المسح (100) و التركيز  $10^{-3}$  M كما هو موضح في الشكل (a - 26-III).

نلاحظ ظهور نتوئين مصعدين الأول عند القيمة (950 mV/ECS) والثاني عند القيمة (1420 mV/ECS)، حيث أن هذا الأخير يناسب إلى أكسدة المجموعة الفينولية.

أما بالنسبة للدراسة في المجال (0 إلى 1800 mV/ECS) و بإجراء مسح متتابع (10 حلقات) مع الاحتفاظ بنفس الشروط السالفة الذكر فتحصل على المنحنى الموضح في الشكل (b - 26-III).

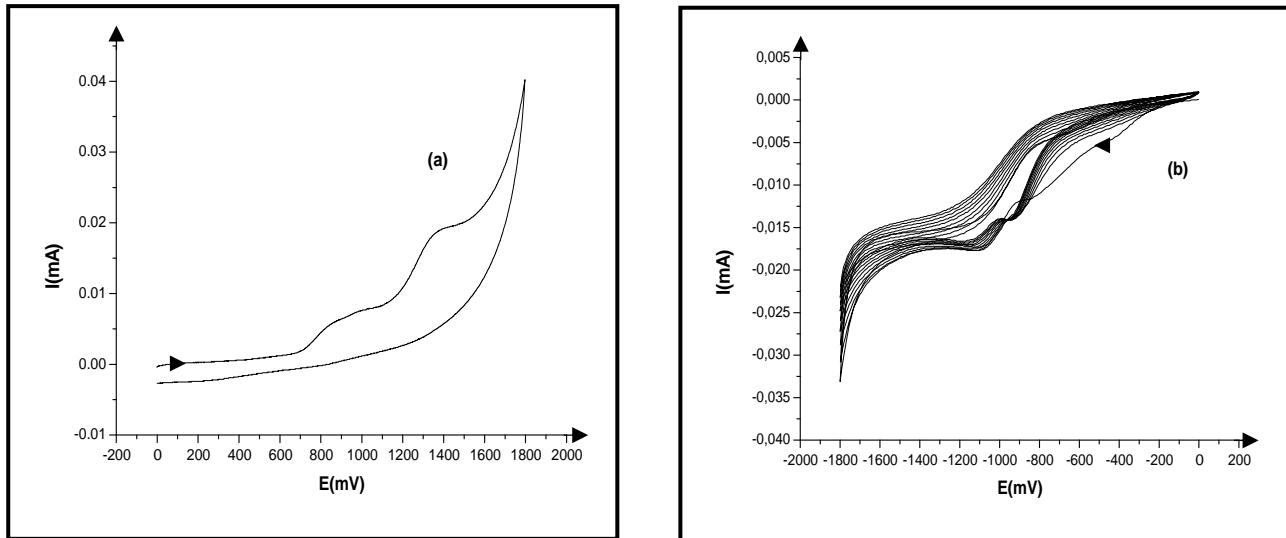
فنالاحظ ظهور التوء المهبطي المنسوب لعملية إرجاع المجموعة الإيمينية (C=N) وإنزياحه في الاتجاه الذي يجعل عملية الإرجاع أكثر صعوبة و ذلك بظهوره عند القيمة (- 1070 mV/ECS).

و بإجراء عملية المسح المتتابع (10 حلقات) على المجال (- 1800 إلى 1800 mV/ECS) و بنفس الشروط دائماً نتحصل على المنحنى الموضح في الشكل (27-III).

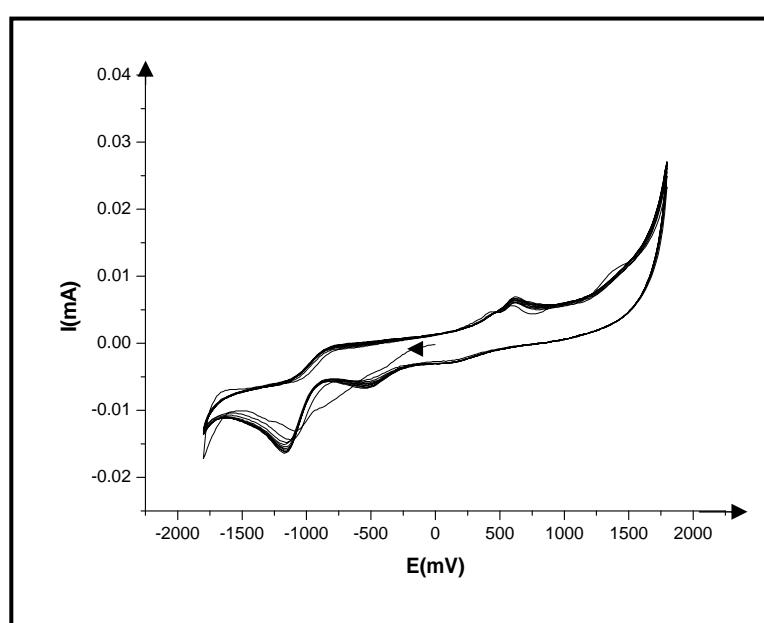
من خلال المنحنى يمكن ملاحظة ما يلي:

- ظهور نتوئين مهبطيين عند القيمتين (- 500 ، - 1150 mV/ECS) حيث ان التوء المهبطي الأول المنسوب لعملية إرجاع مجموعة الديازو (N=N).

- ظهور ثلاثة نتوءات متصعدية عند القيم: ( - 800، 1000، 1420 mV/ECS .

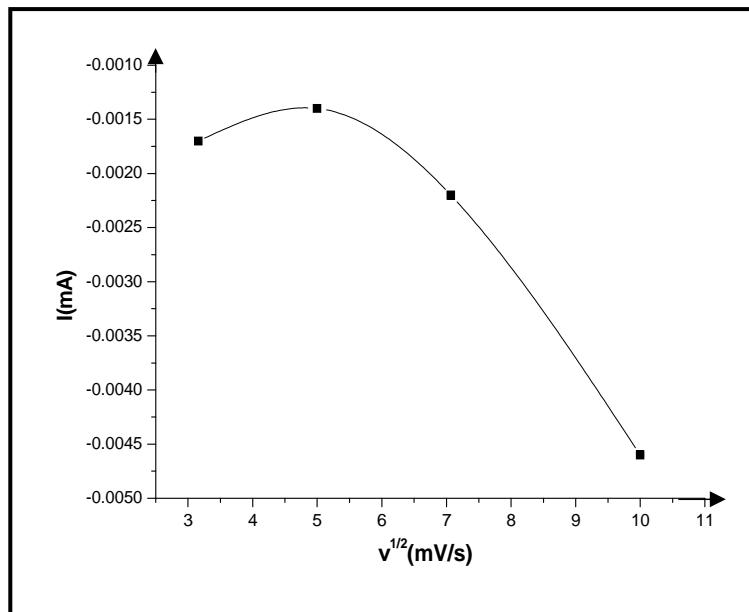


الشكل رقم: (26-III) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف في حالة  $\text{DMF} \cdot 10\text{M}$  ،  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_6$  ( $\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2$  ) . (mV/ECS 1800 إلی 0 :a .  $v=100$  mV/s,  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1M . (mV/ECS 1800 – 0 : b . 10 (إلى 0 حلقات)



الشكل رقم : ( 27-III ) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف في حالة  $1800 \cdot 10\text{M}$  ،  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_6$  ( $\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2$  ) كدالة لعدد الحلقات في المجال ( - 1800 إلى 1800 mV/ECS .  $v=100$  mV/s, DMF,  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1M ) المسجل فوق مسرى من البلاatin و في

و من أجل تحديد الآلية الإجمالية على مستوى سطح المسري قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح فتحصلنا على البيان الموضح في الشكل (III-28).



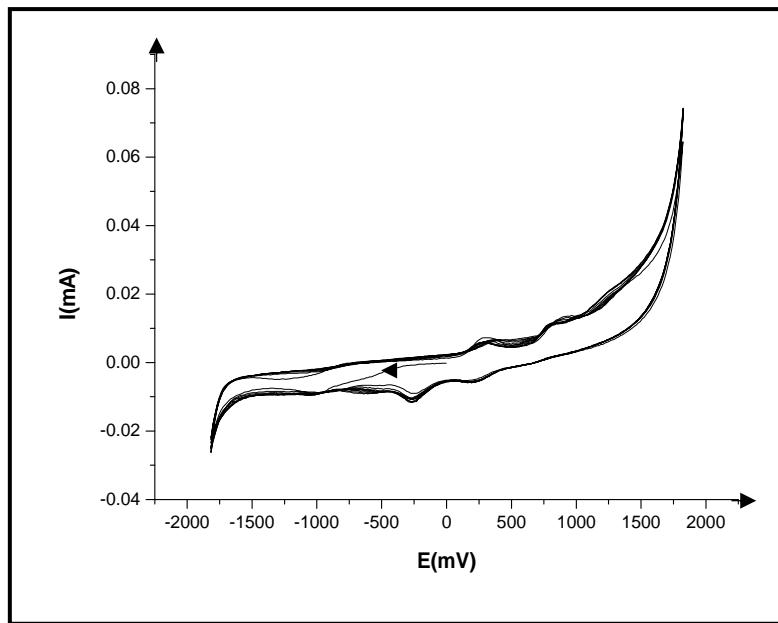
الشكل رقم : ( 28-III ) يوضح الرسم البياني للدالة  $I_P = f(v^{1/2})$  لقاعدة شيف في حالة .  $\text{DMF} \cdot \text{Bu}_4\text{NPF}_6 \quad 0,1\text{M} \quad 10\text{ M} \quad \text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_6$  ( $\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2$ )

نلاحظ أن  $I_P = f(v^{1/2})$  عبارة عن خط منحني تعرّفه موجة نحو محور السرعات، إذن نستنتج وجود تفاعل كيميائي مشترك مع تحول شحني (تفاعل كهروكيميائي).

### III-6-3- السلوك الكهروكيميائي لمشتقات قواعد شيف

#### III-6-3-1- حالة ( $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_6$ ) الصيغة المجملة ( $\text{X}=\text{O}$ )

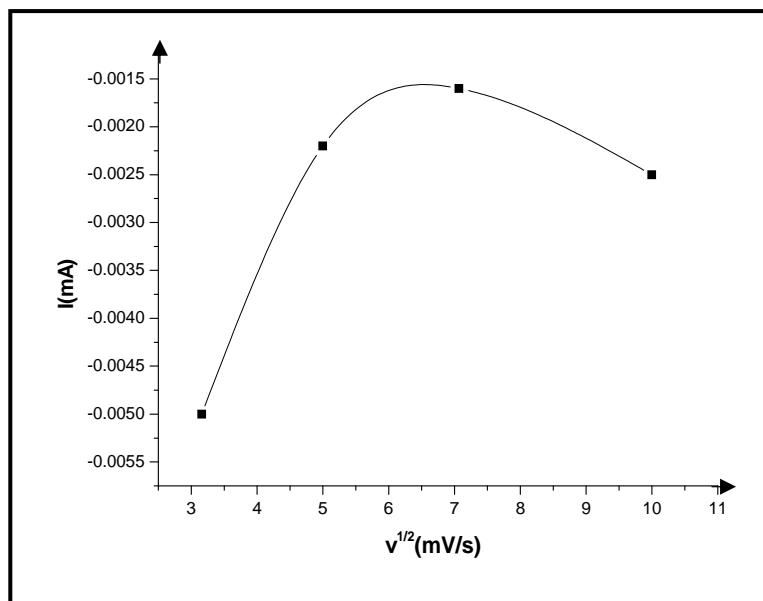
درس المنحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي لهذا المركب في المجال ( - 1800 إلى 1800 mV/ECS ) و بإجراء مسح متتابع ( 10 حلقات )، سرعة المسح متساوية إلى ( 100mV/s ) و بتركيز (  $10\text{ M}^{-3}$  ) كما هو موضح في الشكل (III-29).



الشكل رقم : ( 29- III ) يوضح منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي لمشتق قاعدة شيف في حالة  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_6$  (X=O) المسجل فوق  $\text{10 M} \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$  في المجال ( - 1800<sup>3</sup> إلى 1800 mV/ECS ) على سرعة  $v=100 \text{ mV/s}$  في  $\text{DMF}$ .

نلاحظ من خلال الشكل ظهور ثلاثة نتوءات متصعدية عند القيم ( 300 ، 850 ، 1330 mV/ECS ) و نتوء مهبطي عند القيمة ( 260mV/ECS )- هذا الأخير منسوب إلى إرجاع مجموعة الديازو ( N=N ) أما النتوء الظاهر عند القيمة ( 1330 mV/ECS ) فيعود إلى أكسدة المجموعة الفينولية، و النتوء المصعدى الظاهر عند القيمة ( 300 mV/ECS ) ينسب لعملية أكسدة المجموعة الأمينية [51]. مما يؤكد أن الدراسة الكهروكيميائية عامل مساعد جداً لتشخيص المركبات.

و من أجل تحديد الآلية العامة و معرفة الظواهر الحادثة على مستوى سطح سرى العمل قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح فتحصلنا على البيان الموضح في الشكل ( 30-III ).

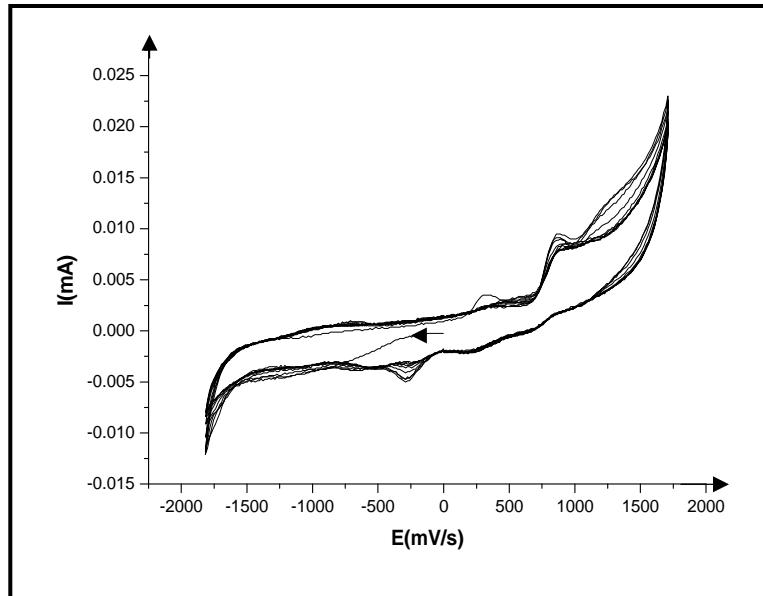


الشكل رقم : ( 30-III ) يوضح الرسم البياني للدالة  $I_p = f(v^{1/2})$  لمشتق قاعدة شيف في حالة (  $\text{DMF. Bu}_4\text{NPF}_6 \text{ 0,1M } 10^3 \text{ C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_6 (\text{X=O})$  )

من خلال البيان نلاحظ أن تغيرات شدة التيار بدلالة الجدر التباعي لسرعة المسح عبارة عن خط منحنى تعرّفه موجه نحو محور السرعات، هذا يعني أن هناك تفاعل كيميائي مشترك مع تحول شحني ( تفاعل كهروكيميائي ).

### :(C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>) الصيغة المجملة (X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) 2- 3- 6- III

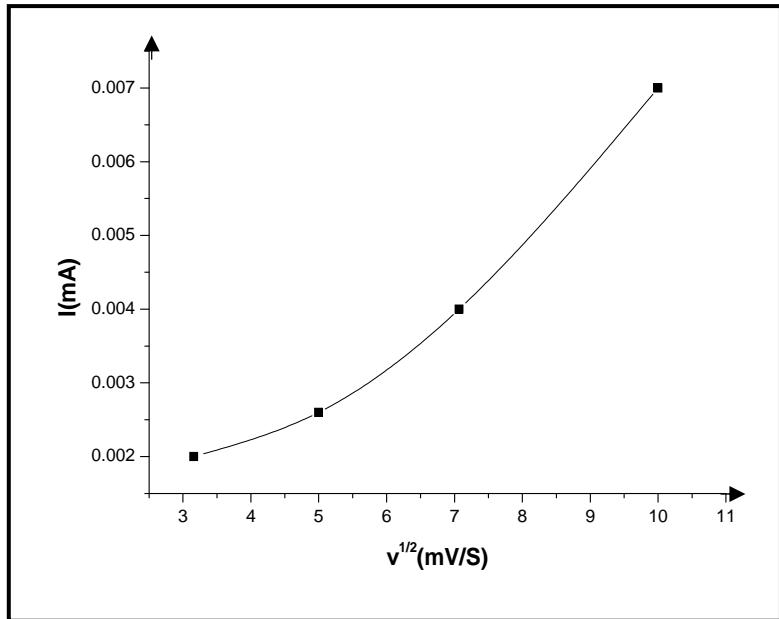
درس منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي لهذا المركب في المجال ( 1700 إلى 1800 mV/ECS ) و بإجراء مسح متتابع ( 10 حلقات )، سرعة المسح متساوية إلى ( 100mV/s ) بتراكير ( 10 M )<sup>3</sup> كما هو موضح في الشكل ( 31-III ).



الشكل رقم : ( 31- III ) يوضح منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقى لمشتق قاعدة شيف في حالة (mV/ECS 1700 - 1800 ) في المجال ( 3- 10 M  $C_{40}H_{36}O_2N_6$  (X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ) المسجل فوق مسرى من البلاatin و في ( 10 حلقات).

نلاحظ من خلال الشكل ظهور ثلاثة نتوءات مصعدية عند القيم ( 350، 860، 1330 mV/ECS )، و نتوء مهبطي عند القيمة ( 260- mV/ECS ) هذا الأخير ينسب إلى إرجاع مجموعة الديازو ( N=N ) أما النتوئين الظاهرين عند القيمتين ( 350، 1330 mV/ECS ) يعودان إلى أكسدة المجموعة الفينولية و الأمينية على الترتيب.

و من أجل تحديد الآلية العامة و معرفة الظواهر الحادثة على مستوى سطح مسرى العمل قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح فتحصلنا على البيان الموضح في الشكل (32-III).



الشكل رقم : ( III-32) يوضح الرسم البياني للدالة  $I_P = f(V^{1/2})$  لمشتق قاعدة شيف في حالة ( DMF.  $Bu_4NPF_6$  0,1M )  $10\text{ M }$   $C_{40}H_{36}O_2N_6$  ( $X=CH_2CH_2$ ) والمسجلة في

من خلال البيان نلاحظ أن تغيرات شدة التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح عبارة عن خط منحني تتعبره موجة نحو محور التيارات، فهذا يعد قرينة على حدوث إمتياز على سطح المسري.

#### III-6-4 - 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 النتوءات الملاحظة في الجدول رقم ( III-7 ).

للمركبات المدروسة

مجال الإرجاع		مجال الأكسدة			
Epc mV/ECS	Epa mV/ECS	Epc mV/ECS	Epa mV/ECS	الصيغة المجملة	المركبات
150- 250 - 950-	/ /	/ /	1100 680	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	المركب الأولي
1010- 500-	800- 110-	/	760 1250	X=O C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> N <sub>6</sub>	
1020- 370-	690- /	/	630 1330	X=CH <sub>2</sub> C <sub>39</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	قواعد شيف
1070 - 500 - /	800 - / /	/	600 950 1420	X=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	
250 - / /	/ / /	/	300 850 1330	X=O C <sub>38</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> N <sub>6</sub>	مشتقات قواعد شيف
260- / /	/ / /	/	350 860 1330	X=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	

من خلال ملاحظة النتائج المدونة في الجدول نلاحظ حدوث إنزياح للنتوءات المصعدية و المذهبية و هذا يعود إلى الاختلاف في البنى الكيميائية للمركبات المدروسة حيث نلاحظ إنزياح النتوء الخاص بأكسدة المجموعة الفينولية في المجال (1100 إلى 1420 mV/ECS) كما يمكن ملاحظة الإنزياح الخاص بأكسدة نفس المجموعة (الفينولية) في حالة قواعد شيف أي الإيمينات بإحداث إستبدال للمتغير (X) بينما العكس في حالة مشتقات السنادات أي الأمينات لم يلاحظ هذا الإنزياح.

كما يمكن ملاحظة شبه استقرار للنتؤ الخاص بإرجاع الوظيفة الإيمينية في حدود (mV/ECS 1010)، أما بالنسبة للنتؤ الخاص بإرجاع مجموعة الديازو فقد عرف هو الآخر إنزيحاً في المجال (250 إلى 500 mV/ECS) و بالإضافة إلى عمليات الإنزياح للنتؤات تم حدوث إختفاء بعض النتؤات مثل (نتؤ الإيمينات) و ظهور نتؤات جديدة مثل (نتؤ الأمينات) وهذا نتيجة للتغيرات في البنى الكيميائية من مرحلة إلى أخرى.

من خلال دراسة السلوك الكهروكيميائي لهذه المركبات يمكن إستنتاج ما يلي:

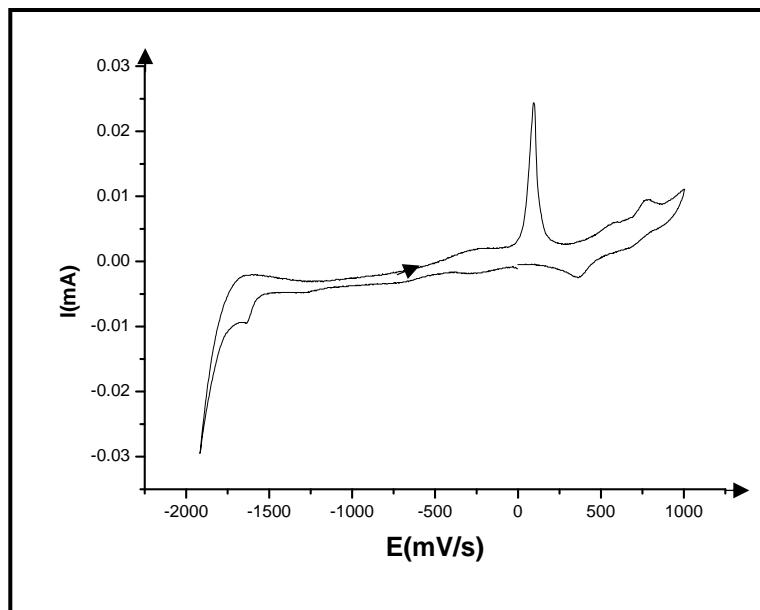
- اختلاف البنى الكيميائية لهذه المركبات.
- استقرار البنى الكيميائية لهذه المركبات في الظروف الطبيعية المثلثي.
- تأكيد و إثبات للنتائج المتحصل عنها من التحليل بالطرق الطيفية.
- تحديد السلوك الكهروكيميائي للمجموعات الوظيفية المحتواة في هذه المركبات.

### III- 7- محاولة تشكيل المعقدات كهروكيميائياً:

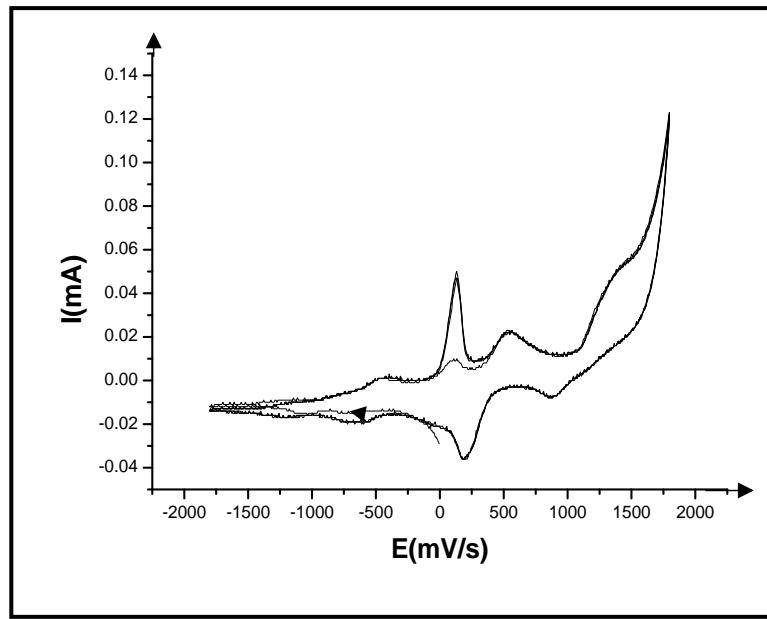
في الأخير قمنا بمحاولة تشكيل معقد النحاس باستعمال مشتق قاعدة شيف في حالة (X=O) حيث قمنا بتسجيل النتؤات المتحصل عليه في كل حالة أي حالة Cu(II) لوحده و السنادة لوحدها ثم حالة المزيج (سنادة + II) Cu في الجدول (8-III) كما هو موضح حيث نلاحظ أن هناك اختلاف كلي بين الحالات الثلاثة و ذلك بحدوث انزياح لبعض النتؤات وكذلك ظهور بعض النتؤات و اختفاء أخرى و هذا عند المرور من حالة إلى أخرى و أهم ما يمكن ملاحظته بالنسبة لمنحنى الفولطا أمبير و متر الحلقي للمزيج و الموضح في الشكل (33-III) النتؤ المصعدى عند القيمة 780mV/ECS و الذي يعبر عن تفاعل عكوس و ذلك بظهور النتؤ المهبطي الموافق عند القيمة 370mV/ECS كل هذه المعطيات توحى لنا بإمكانية التعقيد. كما يمكن توضيح منحنى الفولطا أمبير و متر الحلقي Cu(II) المستعمل للمقارنة في الشكل (34-III).

الجدول رقم ( III-8 ) يوضح قيم كمونات الأكسدة والإرجاع حالة Cu (II) ، السنادة ( السنادة + Cu(II) + DMF-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> ) في فوق مسرى من البلاتين

Epc <sub>3</sub>	Epc <sub>2</sub>	Epc <sub>1</sub>	Epa <sub>4</sub>	Epa <sub>3</sub>	Epa <sub>2</sub>	Epa <sub>1</sub>	الكمون
							(mV/ECS)
-680	170	920	1400	540	125	-407	Cu (II)
/	/	-250	/	1330	850	300	السنادة
/	-1640	370	780	590	100	-250	Cu(II) + السنادة



الشكل رقم : ( III-33) يوضح منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي حالة ( السنادة + Cu(II) في المجال 1000 - 1900 mV/ECS ) المسجل فوق مسرى من البلاتين و في  $v=100 \text{ mV/s}$  ، DMF. Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1M



الشكل رقم : ( 34-III ) يوضح منحني الفولطيا أمبيري و متر الحلقي حالة  $\text{Cu(II)}$  في المجال ( 1800 - 1800 mV/ECS ) المسجل فوق مسرى من البلاتين وفي  $v=100 \text{ mV/s}$  , DMF.  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1M

حَالَاتُ عَالَمَةٍ

## خلاصة:

هذا العمل خصص في المرحلة الأولى لتحضير المركب الأولي و المتمثل في 4-أزو فينيل ساليسيل الألديهيد، و ذلك بالتفاعل بين الأنيلين و الألديهيد ساليسيليك و انطلاقا من هذا الأخير و بتوفير ثنائي الأمين ذو الصيغة العامة  $(H_2N-\varphi-X-\varphi-NH_2)$  قمنا بتحضير قواعد شيف التالية:

- 4,4'-ثنائي [4-(أزو فينيل ساليسيليدين) إمينو] ثناei فنيل إيشر . (I)
- 4,4'-ثنائي [4-(أزو فينيل ساليسيليدين) إمينو] ثناei فنيل إيثان . (II)
- 4,4'-ثنائي [4-(أزو فينيل ساليسيليدين) إمينو] ثناei فنيل ميثان.(III)

ثم تطرقنا إلى القدرة التعقيدية لهذه المركبات، و ذلك باستعمال أملاح المعادن الانتقالية مثل  $.Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II)$

حيث كان عامل الذوبانية هو الأهم في إعاقة هذه المرحلة و نظرا لصعوبة ذوبان قواعد شيف الأصلية، إرتأينا إلى إرجاع مجموعة الإيمين ( $C=N$ ) إلى أمين و ذلك باستعمال ( $NaBH_4$ ) حيث تحصلنا في الأخير على مركبات تتميز بذوبانيتها العالية في المذيبات العضوية.

و في المرحلة الثانية قمنا بدراسة هذه المركبات بالطرق الطيفية الإعتيادية، مثل الأشعة تحت الحمراء، الأشعة المرئية و فوق البنفسجية و التحليل العنصري أما الدراسة الكهروكيميائية بطريقة الفولطا أمبيرومتر الحلقة لهذه المركبات، قد أنجزت في وسط عضوي  $DMF. Bu_4NPF_6 0,1M$  فوق عمود من البلاتين ذو قطر  $2mm$  هذه الدراسة التشخيصية يمكن تلخيصها في النقاط التالية:

- المعطيات الفيزيوكيميائية دلت على إحتفاء بعض الوظائف و ظهور أخرى و ذلك عند الانتقال من مرحلة إلى أخرى، مثل الانتقال من ( $C=N$ ) إلى ( $C=O$ ) كما دلت كذلك على الاحتفاظ بمجموعة الديازو ( $N=N$ ) في مختلف المركبات، كذلك الانتقالات الإلكترونية و التي كان أهمها الانتقال الإلكتروني  $\pi \rightarrow n$  الحادث على مستوى مجموعة الديازو.

- أما الدراسة الكهروكيميائية لهذه المركبات أبدت حدوث إنزياح لبعض النتوءات، و ظهور نتوءات و إحتفاء أخرى و ذلك عند الانتقال من مرحلة إلى أخرى، كما دلت هذه الدراسة أن عملية الأكسدة و الإرجاع بالنسبة للمركب (I) كانت أكثر سهولة منه في حالة المركبين (II) (III) على

الترتيب و هذا يعود إلى مدى تأثير المتغير (X) حيث نلاحظ مثلاً كمون النتوء الخاص بأكسدة المجموعة الفينولية يكون حسب الترتيب التالي: (1420 > 1330 > 1250) عندما منتقل من المركب حالة (X=O) إلى (X=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) و هذا يعني أن قاعدة شيف في حالة تأكسدها أكثر سهولة مقارنة مع الحالتين (X=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ، و هذا ما يفسر عن طريق الأنظمة الإلكترونية الحادثة على مستوى سطح المسري، حيث كانت نصف سريعة تحكم فيها ظاهرة الإنتشار بالنسبة للمركب حالة (X=O)، نظام بطيء تحكم فيه ظاهرة الإنتشار بالنسبة للمركب حالة (X=CH<sub>2</sub>) و تفاعل كيميائي مشترك مع تحول شحني بالنسبة للمركب حالة (X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

إن هذه الدراسة هي إسهام في التعريف بالخواص التعقيدية و الكهروكيميائية مثل هذه المركبات حيث تعد نقطة بداية يجب أن تتبع بدراسات أخرى تسمح بتحديد قدرتها التعقيدية إزاء المعادن الانتقالية الأخرى و في شروط عمل مغايرة، وذلك بغية إستعمالها في استرجاع المعادن خاصة المشعة منها كما تستعمل كذلك في مجال التحفيز و المجال البيولوجي كمضادات للبكتيريا.

الْمَرْاجِعُ

## قائمة المراجع

باللغة العربية :

- [8] عبد العزيز رمضان: "مبادئ الكيمياء التحليلية" جامعة حلب، كلية العلوم. ديوان المطبوعات الجامعية. 1976.
- [9] J.D.Lee "المختصر الجديد في الكيمياء غير العضوية" ترجمة د، محمد الأمين صابر، د. محمد بشير حسن أ.د. محمد محمود مصطفى منشورات جامعة سبها - ليبيا 1995/2008.
- [10] نعمان النعيمي: "الكيمياء اللاعضوية" ديوان المطبوعات الجامعية- الجزائر. 1982.
- [11] محمد عبد المعطي: "الكيمياء اللاعضوية" منشورات جامعة حلب 1975-1976.
- [35] الدكتور أحمد الصفار "الطرق الآلية في التحليل الكيميائي" ديوان المطبوعات الجامعية 11/91.

باللغة الفرنسية:

- [1] D. West,E. Librta Et S.B.Padhye  
Coord.Chem. Rev, 123(1993) 49.
- [2] V.P.Feiffer Et T.Tsumaki,J.Proket  
Chem, (1933),84,503.
- [3] C.Ouahaes  
Chimie Organique, Edition OPU,(1988), 307-309.
- [4] N.L.Allinger, M.P.Cava,D.C.Dejongh,C.R.Johnson,N.A.Lebel Et C.L.Stevevens  
Chimie Organique, Application Vol.3,(1983).
- [5] J.D. Roberts,M.C.Case Rio, J.M.Conia  
Chimie Organique Moderne Edite Par Ediscience, Paris 1968.
- [6] H.S.Schiff  
Ann. Chim, (1864), 131,118.
- [7] Dominique Commeruc  
Catalyse De Coordination, Technique D'ingerieur (1990), J.1220.

- [12] Yudhvirs,Sharma, H.Panday And Pavanmathur  
Polyhedron, (1994), 13,3111-3117.
- [13] Evo- Franco, Elenalopez.- Torres, Mantonia. Men Dialom,Teresa- Sevilla  
Polyhedron, (2000),19,441-451.
- [14] J.Losada,I.Delpeso,L.Beyer  
Inorganic Chimica Acta(2000), 321,107-115.
- [15] S.Djebbar-Sid, O.Benali. Baich And J.P.Deloume  
Polyhedron,(1997), 16,2175-2182.
- [16] N. M. Somiran Mitra, I.S.Ghodsi, V. Gram, K.M.Abdul.Malik  
Polyhedron,( 2001),20,135-141.
- [17] K. Hassan,Sadegh And R.V.Parish  
J.Molecules,(2002), 7,140-144.
- [18] A.RamachandRaich,P. Nageswararao, Et M.Indian  
Journal of.Chemistry,(1989), 28, 309-313.
- [19] W. Zang, S. Liu, Changqin. Ma And D. Jiang..  
PH :SO277-5387(98)00136-3.
- [20] T. 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.
- [21] P. J. Amold, S. Davies, M.C.Durrant, D.V.Griffiths, D.L.Hughes, P.C. Sharpe  
Inorganica Chimica Acta 348 (2003) 143-149.
- [22] M. S. Ray, R. Bhttarya, Siddharthachaudhuri, L. Righi, G. Bocelli,  
G. Mukhopadhyag, A. Ghosh  
Polyhedron.22 (2003) 617-624.
- [23] R.Srinivasan,I.Sougandi, K.Velavan, R.Venkatesan, B. Verghese  
P. Sambasiva Rao  
Polyhedron.23(2004) 1115-1123.
- [24] I.C. Santos, M.V. Buas, M.Fmpiiade, C. Freire, M. Duarte,B. Castro.  
Polyhedron, (2000), 19,655-664.
- [25] Freire, B.Castro  
J. Chem. Soc,Dalton.Trans(1998), 3354.
- [26] S.Samal, S.Acharya, R.K.Dey,A.R.Ray  
Talanta, (2002), 57,1075-1083.

- [27] T. Samspur, M. H. Mashhadizadeh And Ivansheikhshoiae J.Anal. At. Speetrom, 2003,18,1407-1410.
- [28] Chi-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.
- [29] Xin- Wen Liu, Ning Tanga, Yan- Hongchangb And Min-Yatana Tetrahedron Asymmetry 15(2004) 1269-1273.
- [30] H.Yamini Shrivastava, S.Mirangali Devarag, Balachandran Unni Nair Journal Of. Inorganic Biochemistry 98(2004) 387-392.
- [31] D.G.Tuck Pure And App Chem. (1979), 51, 2005.
- [32] J. Smmartin, M.R.Bermejo, Ana. M. G. Deibe, M. M.C. Lage, A.J.C.Filho Polyhedron, (2000), 19,185-192.
- [33] J. Smmartin,M. Bemejo, A.M. G.Deibe, O.Nascimento, J.C.Filho Inorganic Chimmica Acta, (2001), 318, 135-142.
- [34] D.A. Garnovskii, M. F.C.Guedes Dasilva, M.N.Kopylovich A.D.Gornovskii, J.J.R.Frausto Dasilva, A.J.L.Pombeino Polyhedron 22(2003), 1335-1340.
- [36] J.E.B.Rindles, Trans. Faraday Soc, (1948), 44,327.
- [37] A.Sevick Chemi. Com.Soc, (1948), 13, 349.
- [38] P.Delhay J.Am.Chem.Soc, (1953), 75, 1953.
- [39] H.Matsuda Et.Y.Z.Ayabe Electrochem, (1955),59, 494
- [40] R.Nicholson Et I.Schain Anal. Chem, (1964), 36, 706.
- [41] Bernard Tremillon Electrochimie. Analytique Et Reaction En Solution Tome 2 Ed Masson(1993).
- [42] Jean, Besson. Jacues, Guttan, Manipulation D'electrochimie, Ed. Masson(1975)
- [43] Zhi-Qiangli, Zharo-Yang Wu, Ruo Yuan, Min.Ying, Guo-Li Shen

Electrochimica Acta 44(1999)2543-2548.

[44] Y.Sharma, H.N.Pandey Et P.Mathur

Polyhedron, (1994), 13, 3111.

[45] P.Gili , M.G. Martin Reyes, P.M. Zarza, I.L.F.Machado, M.F.C.Guedesda

Silvam.A.N.D.A.Lemos, A.J.L.Pombeieo

Inorganique Chimica Acta, (1996), 244, 25-36.

[46] M.Gullotti Et A.Pazini

Chem. Ital, (1972), 102, 855.

[47] S.Dgebbar-Sid,O.Benali-Baitich and G.P.Deloume

PH :S0277-5387(96)00555-4.

[48] S.Kannan,M.R.A.Pillai,P.A.Droege,S.Gurisson et C.L.Barnes

Inorganica Chimica ACTA.254 ,397-400,1997

[49] Tahar Douadi

Thése De Tat, U.F.R, (1995).

[50] Zerarka -Tahar-Cherif

Methodes Spectroscopiques D'analyses Chimiques.

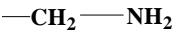
Office Des Puplication. Universitaires, 09-1994.

[51] Andre Tallec

Electrochimie Organique,Syntheses Et Mecanismes

Masson, Paris, (1985).

**ملخص:**



هذا العمل خصص في المرحلة الأولى لتحضير بعض قواعد شيف المشتقة من 4,4' (ثنائي أمينو) ثبائي فيتيل إيشر، إيثان، ميثان و محاولة تعقيدها مع المعادن الانتقالية مثل (II) Ni(II) Cd(II) ، Co(II) ، Cu(II) . و في المرحلة الثانية قمنا بدراسة هذه المواد بالطرق الطيفية الاعتيادية مثل الأشعة تحت الحمراء، الأشعة المرئية و فوق البنفسجية و التحليل العنصري أما الدراسة الكهروكيميائية بطريقة الفولطا أمبيرو متر الحلقة لهذه المركبات أنجزرت في وسط عضوي DMF – Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1 M ذو قطر 2mm.

هذه الدراسة أتاحت لنا ملاحظة العامل التحفيزي لأملاح المعادن حيث ساعد في ذلك بنية و طبيعة المركبات المحضر، كذلك مدى تأثير المستبدل (X) في عملية الأكسدة و الإرجاع لهذه المركبات .

#### كلمات مفتاحية:

الكهروكيمياء العضوية، معقدات ترابطية، مخلب قاعدة شيف، فولطا أمبيرو متر الحلقة.

#### Résumé :

Ce travail a été réalisé en deux étapes. La première étape consiste à la préparation de quelques bases de schiff dérivés de 4,4' (Diamino) diphényle éther, éthane, méthane. Ainsi qui à leur complexation par les métaux de transitions (Ni, Cd, Co, Cu). La deuxième étape consiste à la caractérisation des produits synthétisés par les méthodes spectroscopiques, telles que l'IR, UV - Vis, l'analyse élémentaire et l'étude électrochimique par la voltammetrie cyclique dans un milieu organique DMF-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1M sur électrode de platine de 2 mm a été également réalisé.

Au cours de cette étude, les observations suivantes ont été réalisées :

- l'effet catalytique des sels des métaux, activé par la structure et la nature de produit préparé
- l'effet de la variable (X) dans l'oxydation et la réduction de ces composés.

#### Mots-clés :

Eléctrochimie organique, complexe de coordination, ligand base du Schiff, voltammetrie cyclique.

#### Abstract :

This work is concerned , in the first stage, with the preparation of some bases of shiff's derivatives 4, 4' ( Diamino) diphinyl ether, ethane, methane thes complexation with metals of transisitions (Ni, Cd,Co,Cu) the second step is conserned with the characterization by the spectroscopic methods whose IR, UV-Vis elementa analyses and elecrochemical study by the cyclic voltammetry in organic medium DMF- Bu 4NPF6 0.1M on a platinum support of 2mm. In this study we observed:

- The catalytic effect of metals salts activated by structure and the nature of product prepared.
- The effect of substituted (x) in the oxidation and the reduction of these compounds.

#### Keywords :

Organic electrochemistry , coordination complex , Ligand Schiff base , cyclic voltammetry.