رقم الترتيب: .....
رقم التسلسل: .....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء
رسالة محضرة لنيل شهادة الدكتوراه
تخصص: التحاليل الكيميوفيزيائية وفعالية العينات الجزيئية

إعداد: كريبع لطيفة

Synthèse, caractérisation et effet inhibiteur contre la corrosion de quelques composés azotiques

نوقشت يوم: 09/03 /2021

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

ا.د.حجاج محمد	أستاذ التعليم العالي	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسا
ا.د. يوسفي محمد	أستاذ التعليم العالي	جامعة عمار ثليجي الأغواط	مناقشا
ا.د. وهراني محمد رضا	أستاذ التعليم العالي	جامعة حمه لخضر الوادي	مناقشا
د.سمارة ونيسة	أستاذ محاضر "أ"	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشا
د. عطيه سالم	أستاذ محاضر "أ"	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مشرفا ومقررا
ا.د لوناس علي	أستاذ التعليم العالي	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مشرفا مساعدا

السنة الجامعية: **2021/2020**

الإهـــــداء

إلى من جرع الكأس فارغا ليسقيني قطرة حب إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم أبي العزيز.

إلى نبع المحبة والحنان والوفاء وأغلى ما املك إلى نور عيوني التي ساندتني وشجعتني على إتمام هذا العمل ألا وهي أمي الغالية.

إلى أبي الثاني والد زوجي الذي قدم لي يد المساعد ماديا ومعنويا وشجعني على إتمام هذا العمل.

إلى الذي كان السند والعطاء قدم لي الكثير من الصبر وأمل.....والمحبة زوجي إبراهيم.

إلى فلذات أكبادي الذان أسأل الله أن يجعلهما ذخرا للإسلام والمسلمين بنتاي تسنيم وسجود.

إلى من شاركتهم كل حياتي أخواتي وإخوتي، إلى زوجات إخوتي وأولادهم.

إلى كل الأهل والأصدقاء الذين التزموا مرافقتي وشجعوا خطواتي عندما كادت أن تغلبها الأيام.

إلى كل أساتذتي وزملائي في جميع الأطوار الدراسية.

شكر وعرفان

أول من يشكر ويحمد آنا الليل وأطراف النهار، هو الله العلي القهار الأول والآخر والظاهر ولباطن، الذي أنعمني بنعمه التي لا تحصى ولا تعد وأنار دربنا فله جزيل الحمد والثناء هو الذي أنعم علينا إذ أرسل فينا عبده ورسوله "محمد ابن عبد الله"عليه أزكى الصلوات والتسليم، أرسله فعلمنا ما لم نعلم، حثنا على طلب العلم أينما كان وحيث ما وجدنا.

لله الحمد كله والشكر كله أن وفقنا وألهمنا الصبر على المشاق والصعوبات التي واجهتنا لإنجاز هذا العمل المتواضع

ثم أتقدم بجزيل الشكر والامتنان والتقدير العميق إلى أستاذي المشرف ،عطيه سالم استاذ بجامعة قاصدي مرباح ورقلة والمشرف المساعد ، لوناس علي أستاذ التعليم العالي بجامعة قاصدي مرباح ورقلة لما منحوه لي من وقت، جهد، توجيه، إرشاد وتشجيع.

كما أتقدم ببالغ شكري وتقديري للأساتذة الآفاضل الأستاذ حجاج محمد،أستاذ التعليم العالي بجامعة قاصدي مرباح ورقلة على قبوله رئاسة لجنة المناقشة.و الأستاذة سمارة ونيسة ،أستاذة بجامعة قاصدي مرباح ورقلة على قبولها المشاركة في لجنة المناقشة و على ما بذلته من جهد في قراءة هذه الرسالة وعلى كل توجيهاتها ونصائحها السديدة .والأستاذ يوسفي محمد ، أستاذ التعليم العالي بجامعة عمار ثليجي الأغواط على قبوله المشاركة في إثراء و مناقشة هذه الرسالة و تحمله عناء السفر . والأستاذ وهراني محمد رضا،أستاذ التعليم العالي بجامعة حمى لخضر بالوادي على تحمله عناء السفر و قبوله المشاركة في إثراء ومناقشة هذه الرسالة

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ الدكتور موسى النعيمي الجامعة الهاشمية الأردن لقبوله العمل في مخبره ولما قدمه لي من نصائح وتوجيهات.

كما أتقدم بالشكر إلى كل من ساندي ومدى لي يد العون لإتمام هذا العمل وخاصة عمال مخبر الكيمياء بجامعة قاصدي مرباح ورقلة: عباس خضراوي، رمضان مكاوي، آنيسة غنيمي ، أسماء، حنان بالضياف وعمال المخبر بالجامعة الهاشمية بالأردن رجاء و فاطمة.

وأشكر زميلاتي عائشة بودهان وأمينة بوقرة لما قدماه لي من مساعدة وتشجيع لإنجاز هذا العمل.

إلى كل أساتذة وعمال جامعة قاصدي مرباح بورقلة.

الملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير مجموعة من المركبات، مركبات الأزو 5- (R-4 أزو فنيل)-2-هيدروكسي بنزالدهيد(a1-3) حيث (R = H, CH_3, Br)، مركبات قواعد شيف (b1-3) والمركبات الأمينة (c1-3)، تم تشخيص المركبات بالطرق الطيفية الاعتيادية: مطيافية الأشعة تحت الحمراء(IR)، مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية(UV-Vis)، مطيافية الرنين النووي المغناطيسي(RMN) وتقنية التحليل العنصري(AE)، أما الدراسة الكهروكيميائية تمت بواسطة تقنية الفولطا امبيرومتري الحلقي في الوسط العضوي$DMF – Bu_4NPF_6$.

دراسة الفعالية المضادة للأكسدة للمركبات(c1-3) باستعمال طريقتين هما: اختبار جذر $DPPH^{\bullet}$ واختبار موليبدات الفوسفات(PM)، سجلت اكبر قدرة تثبيط لجذر $DPPH^{\bullet}$ للمركب c2 بقيمة IC_{50} (0.294mM)، كما أظهر المركب c3 أكبر فعالية مضادة للأكسدة لإرجاع الموليبدات(Mo(VI بقيمة AETAC قدرها(0.77M). كما تم تقدير الفعالية التثبيطية لتآكل الفولاذ الكربوني XC70 في الوسط (HCl, DMSO) بطريقة الممانعة الإلكتروكميائية ومنحنيات الاستقطاب(Tafel)، قدرت أعلى نسبة تثبيط للمركب c2 ب 80.18% بالنسبة لطريقة الممانعة و 87.27% بالنسبة لمنحنيات الاستقطاب(Tafel).

الكلمات المفتاحية: مركبات الأزو، قواعد شيف، الفولطاامبيرومتري الحلقي، مضادات الأكسدة، التآكل

Bis[5-(4-methylphenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4′-diaminophenyl methane
Bis[5-(4-bromophenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4′-diaminophenyl methane

.

Résumé :

Le but de cette étude est de préparer des composés azo 5-(4-R-phenyl azo)-2-hydroxybenzaldehyde (a1-3) (R = H, CH_3 et Br), les composés bases de schiff (b1-3) et les composés amine (c1-3). Ces composés préparés ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques suivantes: infrarouge(IR), UV-Visible,RMN ^1H,RMN^{13}C et l'analyse élémentaire(AE). L'étude électrochimique a été réalisée par la technique voltamétry cyclique et ceci en milieu organique DMF - Bu_4NPF_6.

الملخص

Par ailleurs, la capacité antioxydante des composés (c1à3) a été évaluée en utilisant deux méthodes: l'activité du piégeage du radical DPPH$^{\cdot}$, la capacité de réduction du molybdate de phosphate (PM) ,enregistrant la plus grande capacité à inhiber le radical DPPH$^{\cdot}$ pour c2(Bis[5-(4-methylphenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4′-diaminophenyl methane) avec une valeur CI_{50} est estimé à (0,294mm), le composé c3 (Bis[5-(4-bromophenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4′-diaminophenyl methane)a montré la plus grande efficacité anti-oxydante dans la réduction Mo(VI) avec une valeur AETAC de (0.77M). L'effet inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone XC70 en milieu corrosif d'acide Chlorhydrique diméthyle sulfoxyde (HCl, DMSO) est estimée sous la forme de la méthode impédance et de la méthode Tafal, le taux de inhibition le plus élevé est estimé pour le deux méthodes impédance et Tafal successivement à 80,18%et à 87,27 % pour c2(Bis[5-(4-methylphenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4′-diaminophenyl methane).

Mots clés: Composé azo, Base de Schiff, Voltamètre Cyclique, Antioxidante, Corrosion.

Abstract:

The aim of the present study is preparing the compounds azo (a1-3) 5-(4-R-phenyl)-azo-salicyl aldehyde (R = H, CH_3 and Br), bases of schif compounds (b1-3) and amine compounds (c1-3). These synthesised compounds were characterized with the following spectroscopic methods: Infrared specra IR, UV-Visible,H^1 NMR,C^{13}NMR and elemental anlyses (EA) electrochemical study was conducted with cyclic voltammetry in the organic medium DMF – Bu_4NPF_6.

The antioxidant efficacy of the compounds (c1-3) was also estimated using two methods: Root testing. The DPPH test is phosphate molybdate test (PM), the greatest capacity for inhibition of the DPPH for c2(Bis[5-(4-methylphenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4′-diaminophenyl methane) with an IC_{50} value is estimated at (0.294mm), and the c3(Bis[5-(4-bromophenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4′-diaminophenyl methane) compound showed the greatest efficacy of reducing molybdate Mo (VI) with AETAC value of (0.77M). The study of the inhibitor effect of the carbon steel (XC70) corrosion, it was done by electrochemical impedance and Tafal curves. The highest delay rate is estimated for the two methods impedance and Tafal successively at 80.18% and at 87.27% for c2(Bis[5-(4-methylphenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4′-diaminophenyl methane).

Keywords: Azo compounds, Schiff base, Cyclic voltametery, Antioxidant, Corrosion.

الفهرس

مقدمة عامة	01
الفصل الأول: الجزء النظري	
I- مفاهيم عامة	03
I-1- مركبات الأزو	03
I-1-1- تعريف مركبات الأزو	03
I-1-2- تصنيف مركبات الأزو	04
I-1-2-1- تصنيف مركبات الأزو حسب عدد مجاميع	04
I-1-2-2- تصنيف مركبات الأزو حسب نوع الحلقات المرتبطة	05
I-1-3- تحضير مركبات الأزو	06
I-1-4- أهمية مركبات الأزو	06
I-2- قواعد شيف	07
I-2-1- مدخل	07
I-2-2- تصنيف قواعد شيف	07
I-2-3- تحضير قواعد شيف	09
I-2-4- أهمية قواعد شيف	09
I-3- الأمينات	10
I-3-1- مدخل	10
I-3-2- طرق تحضير الأمينات	11
I-3-2-1- طريقة هوفمان	11
I-3-2-2- طريقة زينين	11
I -4- الجذور الحرة	11
I -4-1- تعريف الجذور الحرة	11
I -4-2- مصادر الجذور الحرة	11
I -5- مضادات الأكسدة	11
I -5-1- تعريف مضادات الأكسدة	11

الفهرس

I -5-2- فيتامين C	12
I -6- التآكل	12
I -6-1-تعريف التآكل	12
I -6-2- أنواع التآكل	12
I -6-3- مثبيطات التآكل	13
I -6-4- تصنيف مثبيطات التآكل	13
I -6-5- خصائص المادة المثبطة	13
I -6-6- ميكانكية التثبيط	14
I -6-7- طرق دراسة سرعة التآكل	14
I -6-7-1- الطريقة الوزنية	14
I -6-7-2- الطرق الإلكتروكميائية	15
I -6-7-2-1- الطريقة الإلكتروكميائية المستقرة	15
I -6-7-2-2- مطيافية الممانعة	17
I-7- تذكير حول الدراسات السابقة	18
المراجع	
الفصل الثاني: الجزء العملي	
II المواد و طرق المستعملة	25
II-1جزء التحضير (التصنيع)	25
II-1-1المواد و طرق الكشف (التحليل)	25
II-1-1-1الفصل الكروماتوغرافي بإستعمل الطبقة الرقيقة (CCM)	26
II-1-1-2 نقطة الإنصهار (pf)	26
II-1-1-3 التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis)	26
II-1-1-4 التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR)	26
II-1-1-5 التحليل العنصري(AE)	27
II-1-1-6 التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي($RMN\ H^1$, $RMN\ C^{13}$)	27
II-1-1-7 الفولطأمبيرومتري الحلقي	27
II-1-1-7-1 المذيب المستعمل في هذه الدراسة	27

الفهرس

II-1-1-7-2 الكهروليت المساعد	28
II-1-2 طرق تحضير المركبات	29
II-1-2-1 تحضير مركبات الأزو (a1, a2, a3)	30
II-1-2-2 تحضير قواعد شيف(b1, b2, b3)	31
II-1-2-3 تحضير المركبات الأمينية c1, c2, c3	32
II-2 تقدير الفعالية المضادة للأكسدة	33
II-2-1المواد و الأجهزة المستعملة	33
II-2-2 إختبار DPPH	34
II-2-3 إختبار موليبدات الفوسفاتPM	35
II-3 الفعالية التثبيطية للمركبات على تآكل الفولاذ الكربوني X70	36
II-3-1 المواد والأجهزة المستعملة	36
II-3-2 المعدن المدروس	37
II-3-3الوسط الآكال	38
II-3-4 دراسة الفعالية التثبطية للمركبات في الوسط (HCL 1M, DMSO)	38
II-3-4-1 منحنيات الإستقطاب	38
II-3-4-2 طريقة الممانعة الإلكتروكميائية	39
الفصل الثالث : النتائج و المناقشة	
III-1 جزء التحضير	41
III-1-1 تحضير مركبات الأزو a1, a2, a3	41
III-1-1-1الخصائص الفيزيائية و الكميائية لمركبات الأزو	41
III-1-1-2التحليل العنصري (AE)	42
III-1-1-3 الخصائص الطيفية و البنيوية للمركبات	42
1-التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR)	42
2-التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis)	45
3-التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي($RMN\ H^1$, $RMN\ C^{13}$)	45
III-1-2 قواعد شيف (b1, b2, b3)	50
III-1-2-1الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمركبات قواعد شيف	50

الفهرس

III-1-2-2 التحليل العنصري (AE)	51
III-1-2-3 الخصائص الطيفية و البنيوية للمركبات	51
1- التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR)	51
III-1-3 المركبات الأمينية c1, c2, c3	54
III-1-3-1الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمركبات الأمينية	54
III-1-3-2 التحليل العنصري (AE)	55
III-1-3-3 الخصائص الطيفية و البنيوية للمركبات	55
1- التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء(IR)	55
2- التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis)	58
3-التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي(RMN ^{1}H, RMN ^{13}C)	58
III-1-3-4 دراسة السلوك الكهروكيميائي	64
III-1-3-4-1 السلوك الكهروكيميائي للمركب c1	64
III-1-3-4-2 السلوك الكهروكيميائي للمركب c2	66
III-1-3-4-3 السلوك الكهروكيميائي للمركب c3	69
III-2 تقدير الفعالية المضادة للأكسدة	73
III-2-1 اختبار DPPH	73
III-2-2 اختبار موليبدات الفوسفات PM	75
III-3	78
III-3-1منحنيات الإستقطاب	78
III-3-2الممانعة الإلكتروكيميائية	81
III-3-3 إيزوتارم الإمتزاز	84
المراجع	
الخلاصة العامة	89

قائمة الأشكال

الفصل الأول: الجزء النظري	
الشكل I.1: بنية مركب الأزو بنزين	03
الشكل I.2: بنية مركب أحادي الأزو	04
الشكل I.3: بنية مركب ثنائي الأزو	04
الشكل I.4: بنية مركب ثلاثي الأزو	05
الشكل I.5: بنية مركب متعدد الأزو	05
الشكل I.6: ميكانيكية التفاعل لتحضير مركبات الأزو	06
الشكل I.7: بنية المركب Azulfidin	07
الشكل I.8: انواع قواعد شيف	08
الشكل I.9: الصيغة الكيميائية لحمض الاسكوربيك	12
الشكل I.10: منحنى الإستقطاب i=f(E)	15
الشكل I.11: منحنى تفالTafel	17
الشكل I.12: منحنى نيكويست Nyquist	18
الشكل(أ-ش) I.13: يوضح البنية العامة لليكاندات المحضرة	23
الفصل الثاني:الجزء العملي	
الشكل II.1: التركيب التجريبي لطريقة الفولطاامبيرومتري الحلقي	27
الشكل II.2: الشكل العام لمركبات الأزو المحضرة	30
الشكلII.3: آلية تشكل ملح الديازونيوم	30
الشكل II.4: الشكل العام لقواعد شيف المحضرة	31
الشكل II.5: الشكل العام للمركبات الأمينية المحضرة	32
الفصل الثالث :النتائج و المناقشة	
الشكلIII.1: الألية العامة لتحضير مركبات الأزو.	41
الشكل III.2:طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)للمركبa1	43
الشكل III.3: طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)للمركبa2	43
الشكل III.4: طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)للمركبa3	44
الشكل III.5:طيف الأشعة المرئية –فوق البنفسجية لمركبات الأزو	45
الشكل III.6: طيف ^{1} H RMN للمركبa1	46
الشكل III.7: طيف ^{1} H RMN للمركبa2	47

قائمة الأشكال

الشكل III.8: طيف ^{13} RMN C للمركب a1	48
الشكل III.9: طيف ^{13} RMN C للمركب a1	49
الشكلIII.10:الألية العامة لتحضير قواعد شيف	50
الشكل III.11:طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)للمركب b1	52
الشكل III.12: طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)للمركب b2	52
الشكل III.13: طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)للمركب b3	53
الشكلII.14:الألية العامة لتحضير المركبات الأمينية	54
الشكل III.15:طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)للمركب c1	56
الشكل III.16: طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)للمركب c2	56
الشكل III.17: طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)للمركب c3	57
الشكل III.18:طيف الأشعة المرئية –فوق البنفسجية لمركبات الأزو	58
الشكل III.19: طيف ^{1} RMN H للمركب c1	59
الشكل III.20: طيف ^{1} RMN H للمركب c2	60
الشكل III.21: طيف ^{1} RMN H للمركب c3	60
الشكل III.22: طيف ^{13} RMN C للمركب c1	61
الشكل III.23: طيف ^{13} RMN C للمركب c2	62
الشكل III.24: طيف ^{13} RMN C للمركب c3	62
الشكلIII.25: منحنى الفولطاامبيرومتري الحلقي للمركب c1 بتركيز 10^{-1} و المسجلة فوق مسرى من البلاتين و Bu_4NPF_6 المذاب في DMF بسرعة مسح 100mv/s	64
الشكلIII.26: منحنى الفولطاامبيرومتري الحلقي للمركب c1 بتركيز 10^{-1} و المسجلة فوق مسرى من البلاتين و Bu_4NPF_6 المذاب في DMF بسرعة مسح 100mv/s	65
الشكلIII.27.: منحنى الحلقي للمركب c2 بتركيز 10^{-1} و المسجلة فوق مسرى من البلاتين و Bu_4NPF_6 المذاب في DMF بسرعة مسح 100mv/s	67
الشكلIII.28: منحنى الفولطاامبيرومتري الحلقي للمركب c2 بتركيز 10^{-1} و المسجلة فوق مسرى من البلاتين و Bu_4NPF_6 المذاب في DMF بسرعة مسح 100mv/s	68
الشكلIII.29: منحنى الفولطاامبيرومتري الحلقي للمركب c2 بتركيز 10^{-1} و المسجلة فوق مسرى من البلاتين و Bu_4NPF_6 المذاب في DMF بسرعة مسح 100,50,25,10mv/s	68
الشكلIII.30: منحنى الفولطاامبيرومتري الحلقي للمركب c3 بتركيز 10^{-1} و المسجلة فوق مسرى من البلاتين و Bu_4NPF_6 المذاب في DMF بسرعة مسح 100mv/s	69

قائمة الأشكال

الشكلIII.31: منحنى الفولطاامبيرومتري الحلقي للمركب c3 بتركيز 10^{-1} و المسجلة فوق مسرى من البلاتين و Bu_4NPF_6 المذاب في DMF بسرعة مسح 100mv/s	69
الشكل III.32 : الرسم البياني لدالة $I_p=f(v^{1/2})$ للمركب c3	71
الشكل III.35: منحنى نسبة تثبيط جذر $DPPH^{\cdot}$ للمركب المرجعي حمض الأسكوربيكvc	73
الشكل III.36: منحنيات بيانية لنسبة تثبيط جذر $DPPH^{\cdot}$ بدلالة تراكيز مختلفة للمركبات المدروسة (مضادات الأكسدة)	74
الشكل III.37: قيم I_{C50} للمركبات المدروسة و حمض الاسكوربيك	75
الشكل III.38: المنحنى المعياري للإمتصاصية بدلالة التركيز لحمض الإسكوربيك بطريقة موليبدات الفوسفات	76
الشكل III.39: منحنى الإمتصاصية بدلالة التركيز للمركبات المدروسة بطريقة الموليبدات	76
الشكل III.40: التركيز المكافئى AEACللمركبات المدروسة	77
الشكل III .41: منحنى تافال للـفولاذ الكربوني X70 في وجود وغياب المثبيطات بتراكيز مختلفة	79
الشكل III .42: منحنى نكويست للـ فولاذ الكربوني X70 في وجود وغياب المثبيطات بتراكيز مختلفة	82
الشكل III .43: ايزوتارم الامتزازLangmuir للفولاذ الكربوني X70 في الوسط الحامضي للمثبيطات	85
الشكل III .44: ايزوتارم الامتزازTemkin للفولاذ الكربوني X70 في الوسط الحامضي للمثبيطات	85
الشكل III .45.: ايزوتارم الامتزاز Frumkin للفولاذ الكربوني X52 في الوسط الحامضي لمثبيطات	86

قائمة الجدوال

الفصل الثاني :الجزء العملي	
الجدول(II-1): المواد المستعملة، درجة نقاوتها والشركات المصنعة لتحضير مركبات الأزو	25
الجدول(II-2): أسماء ورموز المركبات المحضرة	29
الجدول(II-3): المواد المستعملة، درجة نقاوتها والشركات المصنعة لتحضير قواعد شيف	33
الجدول(II-4): المواد المستعملة، درجة نقاوتها والشركات المصنعة لتحضير المركبات الأمينية	37
الجدول(II-5): التركيب الكميائي للمعدن المدروس	38
الفصل الثالث :النتائج و المناقشة	
الجدول (III-1): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركبات الأزو.	41
الجدول(III-2): نتائج التحليل العنصري (C.H.N) لمركبات الأزو	42
الجدول(III-3):يوضح أهم قيم الامتصاص لمركبات الأزو.	44
الجدول (III-4): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركبات اقواعد شيف.	50
الجدول (III-5): نتائج التحليل العنصري (C.H.N) لمركبات قواعد شيف	51
الجدول (III-6): يوضح نتائج التحليل لمطيافية الأشعة تحت الحمراء لمركبات قواعد شيف	53
الجدول (III-7): يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركبات الأمينية.	55
الجدول (III-8): نتائج التحليل العنصري (C.H.N) لمركبات الأمينية.	55
الجدول (III-9): يوضح نتائج التحليل لمطيافية الأشعة تحت الحمراء للمركبات الأمينية	57
الجدول(III-10):تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح	71
الجدول(III-11): قيم كمونات و نتؤات الاكسدة و الارجاع للمركبات الثلاثة	72
الجدول(III-12):قيم IC_{50}للمركبات المدروسة	74
الجدول(III-13):التركيز المكافئ AEAC للمركبات المدروسة	77
الجدول (III-14): المقادير الإكتروكيميائية و نسبة التثبيط وتغطية السطح للمركباالمدروسة	80
الجدول (III-15): المقادير الإلكتروكيميائية و نسبة التثبيط للمثبيطات (c1,c2,c3) لمختلف التراكيز لتآكل الفولاذ الكاربوني XC70 في الوسط الحامضي عند درجة حرارة 25°C.	83
الجدول (III -16): معامل الارتباط R^2 لكل امتزاز للمثبيطات c1,c2,c3	86
الجدول (III -17): المقادير الترمودناميكية لامتزاز المثبيطات لتآكل الفولاذ الكربوني XC70	87

قائمـة الرموز والاختصارات

الرمز	الدلالة
IR	الأشعة تحت الحمراء
Uv-VIS	الأشعة المرئية و فوق البنفسجية
RMN	مطيافية الرنين النووي المغناطيسي
A E	التحليل العنصري
CV	الفولطاامبيرومتري الحلقي
DMF	ثنائي مثيل فورماميد
Bu_4NPF_6	رباعي بيوتيل أمينو هيكسافلوروفوسفات
ESC	مسرى الكالوميل المشبع
Ep_a- Ep_c	كمون النتوءالمهبطي و المصعدي على الترتيب
Ip_c	تيار النتوء المهبطي
V(mv/s)	سرعة المسح
DMSO	ثنائي مثيل سلفوكسيد
DPPH	2,2'- ثنائي فنيل -1- بيكريل هيدرزيل
VC	فيتامينC
PM	موليبدات الفوسفات
AEAC(M)	التركيز المكافئى لحمض الأسكوربيك
Ic_{50}	التركيز الأزم من مضاد الأكسدة لتثبيط 50% من الجذور الحرة

قائمـة الرموز والاختصارات

الفولاذ الكربوني	**XC70**
معامل الإرتباط	R^2
الطاقة الحرة للإمتزاز	ΔG
ثابت الإمتزاز	K_{ads}
سعة الطبقة المضاعفة	C_{dl}
مقاومة الإنتقال الشحني	R_t
نسبة التثبيط	Θ
معاملات تفال النودية و الكاتودية على الترتيب	**Bc,Ba**
كمون التآكل	E_{corr}
كثافة تيار التآكل قبل وبعد إضافة المثبط	I_{corr}, I_{inh}
التغير في الكتلة	Δm
مساحة السطح	**S**
الاستقطاب الكهروكيميائي	**H**
كمون بوجود التيار	E_i
كمون بغياب التيار	E_d
الممانعة	**Z**
الجزء الحقيقي للممانعة	Z_{Re}
الجزء التخيلي للممانعة	Z_{im}

المقدمة

مقدمة عامة:

أصباغ الأزو هي عبارة عن مواد عضوية تتكون من مجموعتين عضويتين ترتبطان عن طريق تفاعلات الازدواج بمجموعة الأزو لتعطي مركبات تمتص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية، اكتشفت لأول مرة من قبل بيتر peter عام 1888.

تمثل مركبات الأزو حوالي 60-70% من جميع أنواع الأصباغ، حيث أن هناك حوالي 3000 نوع من أصباغ الأزو قيد الاستخدام وأغلبها أصباغ أحادية الأزو.

لقد نالت هذه المركبات اهتماما كبيرا من طرف الباحثين نظرا لاستخداماتها المتعددة فقد أثبتت الدراسات أن هذه المركبات تتشكل منها عقاقير مهمة، كذلك امتلاكها صفات مثبطة لنمو الجراثيم بالإضافة إلى أنها تستخدم في صباغة الصوف، الخشب، المستحضرات الصيدلانية وكذلك في المجالات الطبية. [1]

وتكون هذه المركبات أكثر اهمية إذا إحتوات في تركيبها على مجموعة الأزوميثين أي ما يدعى قواعد شيف ونظرا لأهمية هذه المركبات فقد حضرت من طرف العديد من الباحثين و تطرقوا إلى تطبيقاتها في عدة مجالات كمثبطات للبكتيريا والتآكل بالإضافة إلى دراسة الفعالية المضادة للأكسدة والتي أعطت نتائج ايجابية ،ولإثراء هذه الأبحاث جاءت مساهمتنا في هذه الدراسة بتحضير هذا النوع من المركبات (الأزو–أزوميثين) ودراسة تطبيقاتها في مجال الفعالية المضادة للأكسدة والتآكل وذلك مرورا بالمراحل التالية:

المرحلة الأولى: تحضير المركبات.

5- فنيل ازو-2- هيدروكسي بنزالدهيد، 5- (4- مثيل فنيل أزو)-2-هيدروكسي بنزالدهيدن 5- (4- برومو فنيل أزو)-2-هيدروكسي بنزالدهيد، ثنائي[5- فنيل ازو-2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي إمينو فنيل ميثان.

ثنائي[5-(4 - مثيل فنيل ازو)- 2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي إمينو فنيل ميثان، ثنائي[5-(4 - برومو فنيل ازو)- 2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي إمينو فنيل ميثان، ثنائي[5- فنيل ازو-2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي أمينو فنيل ميثان.

ثنائي[5-(4 - مثيل فنيل ازو)- 2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي أمينو فنيل ميثان، ثنائي[5-(4 - برومو فنيل ازو)- 2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي أمينو فنيل ميثان.

المرحلة الثانية: تشخيص هذه المركبات بالطرق الطيفية التالية: مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)، مطيافية الأشعة المرئية – فوق البنفسجية (UV-Vis) ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي (RMN)، إضافة إلى تقنية التحليل العنصري (A E) للعناصر (C, N, H). كما تتطرقنا في هذا العمل إلى دراسة السلوك الكهروكيميائي بالفولط امبيرومتري الحلقية (CV) للمركبات الأمينية.

المرحلة الثالثة: بعض التطبيقات

في هذه المرحلة قمنا بدراسة الفعالية المضادة للأكسدة بطريقتين هما الفسفو موليبدات (PM) و2، 2'- ثنائي فينيل-1- بيكريل هيدرازيل (DPPH) والفعالية التثبطية للمركبات لتآكل الفولاذ الكربوني من نوع X70 في وسط حامضي (HCl, DMSO) بتركيز 1M.

دراستنا اشتملت على مقدمة عامة، ثلاث فصول وخلاصة عامة.

الفصل الأول: الجزء النظري حيث تطرقنا الى بعض المفاهيم النظرية واهم الأعمال في هذا المجال.

الفصل الثاني: الجزء العملي و تضمن المواد و طرق الدراسة المستعملة في هذا العمل

الفصل الثالث: النتائج ومناقشتها.و يضم أهم النتائج المتحصل عليها وهي : الخصائص الطيفية و البنيوية للمركبات والفعالية المضادة للأكسدة ،بالإضافة الى نتائج الفعالية التثبطية للمركبات لتآكل الفولاذ الكربوني X70 .

وفي الأخير اختتمنا عملنا بخلاصة عامة تضم أهم النتائج المتحصل عليها.

الفصل الأول:

الجزء النظري

I- مفاهيم عامة:

يشمل هذا الفصل نقطتين أساسيتين هما:

أولا بعض المفاهيم الأساسية حول الجانب النظري لمركبات الازو، قواعد شيف، الأمينات، الفعالية المضاد للأكسدة، التآكل، ثانيا بعض الدراسات السابقة للمركبات المدروسة.

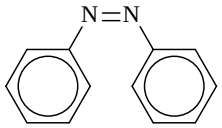
I-1- مركبـــــات الأزو:

I-1-1- تعريف مركبات الأزو:

ويعود سبب تسميتها باصباغ الازو الى وجود مجموعة الازو (-N=N-)إذ يتم ارتباط ذرات النتروجين بذرات الكاربون ذات التهجين SP^2

وتتميز اصباغ الازو بكونها المركبات المهمة وانها اكبر مجموعة ضمن المركبات العضوية الملونة والمحضرة وهناك اصناف عديدة من الاصباغ – صناعيا ولها المقدرة على تلوين الالياف و وتسمى المركبات التي عضويتان حيث ترتبط على طرفي مجموعة الأزو مجموعتان عضويتان متجانستان فسميت مركبات متجانسة أو مجموعتان عضويتان إحداهما أو كلاهما غير متجانس تسمى مركبات الأزو الغير متجانسة قد تكون مجموعة أريل أو الكيل. [4، 5]

عرفت مركبات الأزو الأروماتية انتشارا واسعا بسبب استقرارها العالي، على عكس مركبات الأزو الألفاتية القليلة الانتشار بسبب تفككها السريع إلى النتروجين والهيدروكربون ونذكر على سبيل المثال الصيغ الرنينية للحلقات الأروماتية المرتبطة على طرفي مجموعة الأزو للمركب الأزو بنزين الموضحة في الشكل (I -1).



الشكل(I -1): بنية مركب الأزو بنزي

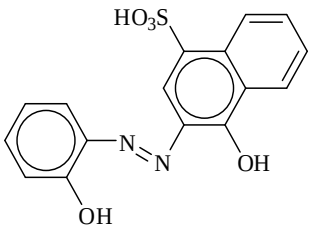
I-1-2- تصنيف مركبات الأزو:

I-1-2-1- تصنيف مركبات الأزو حسب عدد مجاميع الأزو:

تصنف مركبات الأزو اعتمادا على عدد مجاميع الأزو الداخلة في تركيبها:

أ- **مركبات أحادية الأزو:**

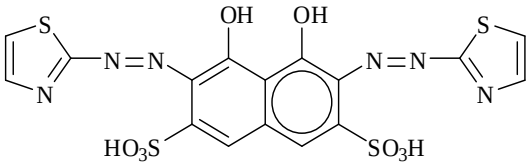
هي مركبات تحتوي على مجموعة أزو واحدة ضمن تركيبها يمكن من خلالها التناسق مع بعض الأيونات الفلزية عن طريق إحدى ذرتي النتروجين للمجموعة وبذلك تسلك هذه المركبات سلوك ليكاندات أحادية السن كما في المركب الشكل**(I -2).** [6]



الشكل(I -2): بنية مركب أحادي الأزو

أ- **مركبات ثنائية الأزو:**

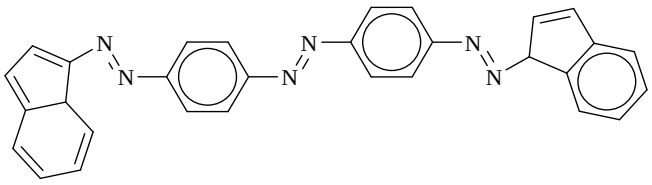
هذا النوع يحتوي على مجموعتي أزو ترتبط على أطرافها حلقات متجانسة أو غير متجانسة كما هو موضح في المركب الشكل**(I - 3).**[7]



الشكل(I - 3): بنية مركب ثنائي الأزو

ج- مركبات ثلاثية الأزو:

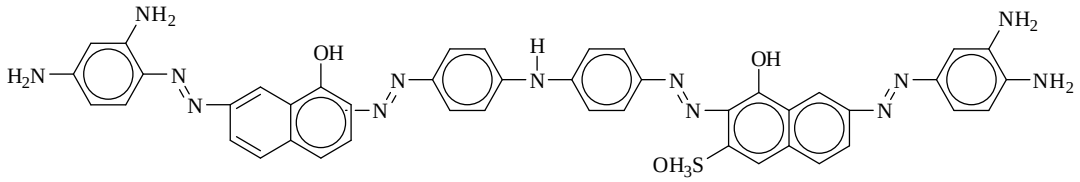
تشمل مركبات الأزو التي تحتوي في تركيبها على ثلاث مجاميع أزو ترتبط فيما بينها بحلقات أروماتية مختلفة كما هو موضح في الشكل**(I -4).** [8]



الشكل(I -4): بنية مركب ثلاثي الأزو

د- مركبات متعددة الأزو:

هذا النوع من المركبات يمكن أن يحتوي على أربعة أو أكثر من مجاميع الأزو ترتبط فيما بينها بحلقات أروماتية مختلفة، يعتبر هذا النوع من المركبات المعقدة التي يصعب تسميتها نذكر على سبيل المثال المركب الموضح في الشكل**(I -5).** [9]



الشكل(I -5): بنية مركب متعدد الأزو

I-1-2-2- تصنيف مركبات الأزو حسب نوع الحلقات المرتبطة:

أ- **مركبات الأزو متجانسة الحلقة:**

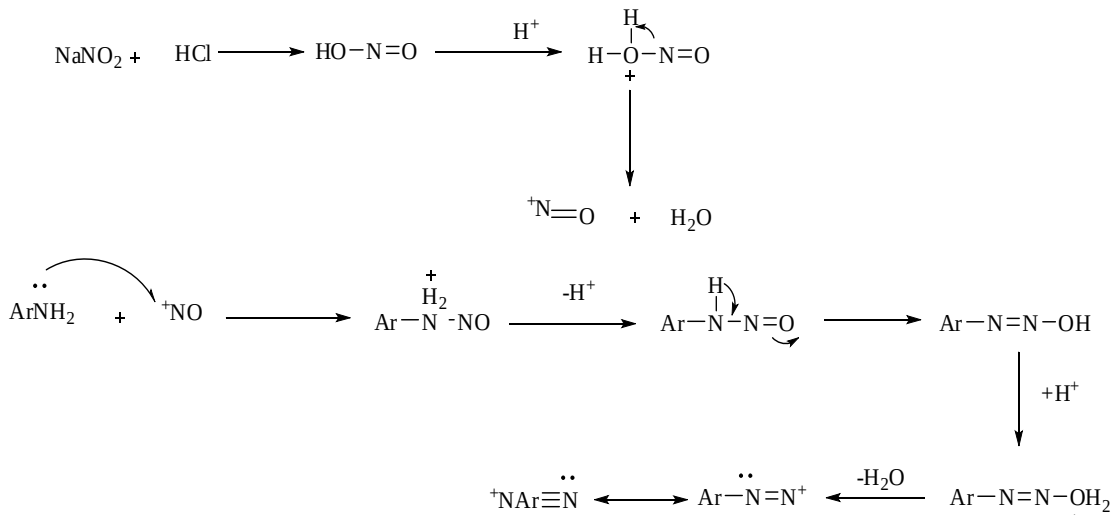
مركبات الأزو متجانسة الحلقة هي مركبات تتميز بارتباط مجموعة الأزو بحلقتين متجانستين على طرفيها، أي حلقاتها لا تحتوي على ذرات متغايرة مثل (S, N, O) فهي ساندات ضعيفة وقليلة الفعالية بسبب وجود مجموعة الأزو المركز الوحيد للارتباط أو التناسق مع الأيونات الفلزية، أما إذا كانت الحلقات المتجانسة تضم مجاميع حامضية أو قاعدية (NHR, NH_2, CO_2H, OH) وخاصة إذا كانت إحدى المجموعات بالموقع اورثو مع مجموعة الأزو فإنها تكون لها قابلية أكثر للارتباط أو التناسق مع الأيونات الفلزية. [10]

ب- **مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة:**

هي مركبات تتميز بوجود حلقات تحتوي على ذرات متغايرة على إحدى طرفي المجاميع العضوية لمجموعة الأزو أو كلاهما حيث أن هذه الذرات تكون قادرة على المشاركة في الارتباط أو التناسق مع الأيونات الفلزية، هي مركبات أكثر انتشارا من مركبات الأزو المتجانسة الحلقة وهذا راجع إلى تعدد مواقع التناسق مع الأيونات.

I-1-3- تحضير مركبات الأزو:

تحضر أصباغ الأزو باستخدام تفاعلات الديازونيوم والازدواج أو الاقتران وذلك من خلال تفاعل نتريت الصوديوم مع حامض الهيدروكلوريك أو الكبريت مكونا حامض النتروز الذي يتفاعل بدوره مع الأمينات الأروماتية الأولية مشكلا أملاح الديازنيوم ويتم هذا في درجة حرارة تتراوح بين 0-5°C. تمتلك أملاح الديازنيوم خواصا إلكتروفيلة تمكنها من الاقتران أو الازدواج مع المركبات ذات الكثافة الإلكترونية العالية وهذه الكثافة تكون في المركبات الأروماتية الحاوية على الوظائف التالية: OH, OR, NH_2, NHR, NR_2 بالإضافة إلى المركبات التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل الفينولية مثل الفينولات والأمينات الأروماتية والمركبات التي تضم مجموعة كيتونية، يمكن توضيح الآلية في الشكل(I -6).[11]



الشكل(I -6): آلية التفاعل لتحضير مركبات الأزو

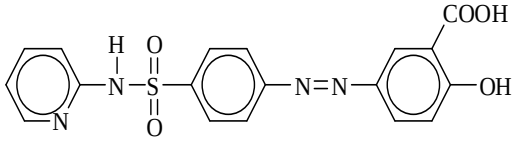
I-1-4- أهمية مركبات الأزو:

مركبات الأزو هي صنف من المركبات التي ازدادت أهميتها في الأبحاث العلمية في السنوات الأخيرة، ومن الاستخدامات المهمة لأصباغ الأزو ومعقداتها على أن كونها أصباغ ذات جودة عالية استخدمت في

واستعملت العشرات من مركبات الأزو الأحادية في صناعة الأصباغ ومستحضرات التجميل، كما أن مركبات الأزو الحاوية على مجموعة أريل أزو استخدمت في مجال الصيدلة، بالإضافة إلى أنها تدخل في مجال التصوير الفوتوغرافي. [12، 13]

كما تعد من الكواشف العضوية ذات الانتشار الواسع التي تميزت باستخداماتها المتعددة وذلك لثباتها العالي وسرعة تفاعلها مع مختلف الأيونات الفلزية. [14، 15]

أما في مجال الفعالية البيولوجية فاستخدمت كمضادة للفطريات والبكتريا، حيث اتجهت معظم الدراسات الحديثة إلى دراسة الفاعلية التثبيطة لهذه المركبات على الأحياء المجهرية فمثلا المركب Salicylazosulfopyridine المعروف بـAzulfidin الذي يستعمل لمعالجة تقرحات القولون والذي يمتص في الجهاز الهضمي ببطئ يمكن توضيحه في الشكل**(I-7)**.[16]



الشكل(I-7): بنية المركب Azulfidin

I-2- قواعد شيف:

I-2-1- مدخل:

تسمى المركبات العضوية الحاوية على مجموعة الأزوميثين (C=N) بقواعد شيف وقد حضرت لأول مرة من طرف العالم الالماني (Hygo Schiff) سنة 1864م من التفاعل تكاثف بين الألديهايدات أو الكيتونات مع الأمينات الأولية الألفاتية أو الأروماتية. [17، 18]

I-2-2- تصنيف قواعد شيف:

تصنف هذه المركبات إلى أحادية، ثنائية، ثلاثية، رباعية، متعددة المخالب، مع اعتبار أن هذه المركبات قابلة لتشكيل روابط تساندية خصوصا مع شوارد المعادن الانتقالية وهي كالآتي:[5]

1 –أحادية المخلب(Monodentate)(نوع N).

2 –ثنائية المخلب(Bidentate)(نوع N_2, NO).

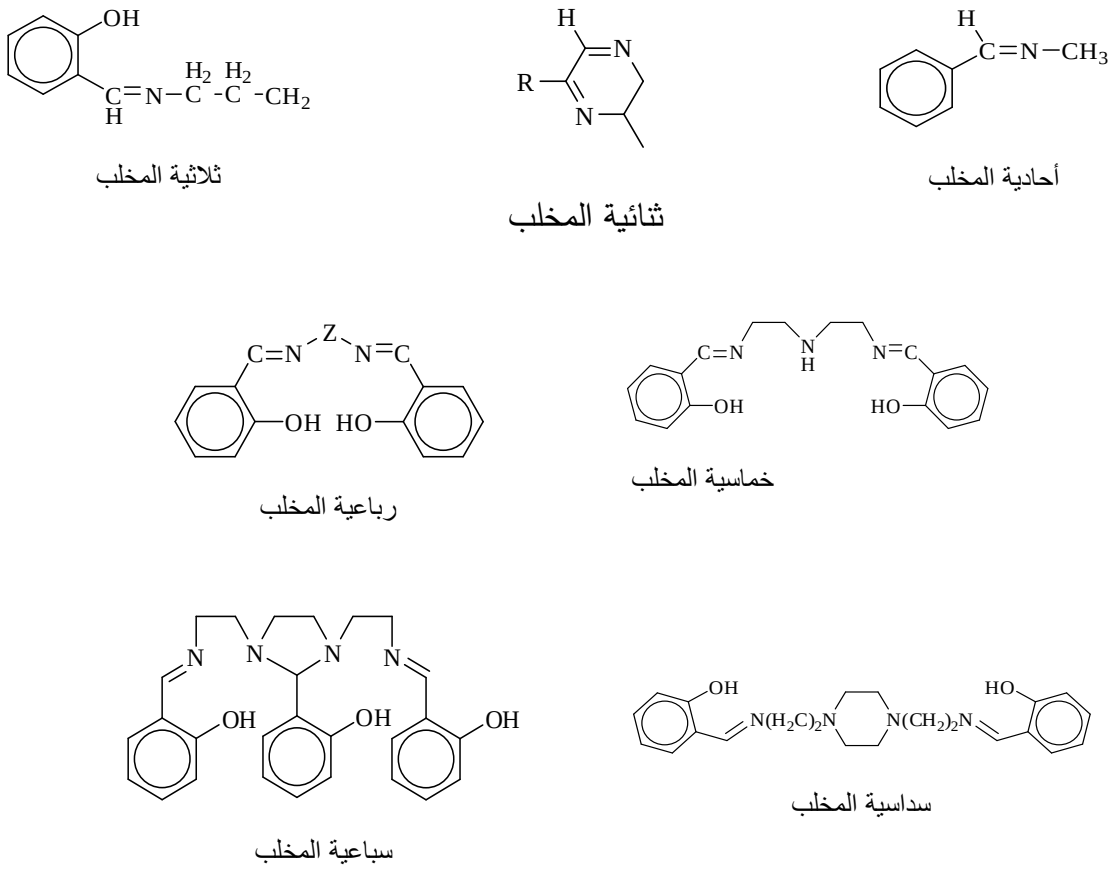
3 –ثلاثية المخالب(Tridentates)(نوع N_2O, N_2S, NO_2, NSO).

4 –رباعية المخالب(Tetradentates)(نوع N_2O_2).

5 –متعددة المخالب(Polydentates).

- ✓ خماسية المخالب(Pentadentates).
- ✓ سداسية المخالب(Hexadentates).
- ✓ سباعية المخالبHeptadentates)

والشكل **(I -8)** يوضح لنا بعض الأمثلة لهذه الأنواع:



الشكل(I -8): يوضح أنواع قواعد شيف

I-2-3- تحضير قواعد شبف:

حُضرت قواعد شف لأول مرة من قبل العالم الألماني شيف عام 1864 م وذلك من تكاثف الأمينات الأولية الأليفاتية أو الأروماتية وبعض الأحماض الأمينية مع الألديهايدات والكيتونات الأليفاتية أو الأروماتية.[19] وهناك عوامل عدة يمكن أن تؤثر في تفاعل تحضير قاعدة شف منها الدالة الحامضية.[20] والتأثيرات الإلكترونية والفراغية لمركب الكاربونيل والأمين، بما أن الأمين قاعدة فإنه غالبا ما يبرتن في الوسط الحامضي ولهذا لا يستطيع أن يعمل مثل النيوكليوفيل، والتفاعل يمكن أن يكون بطيئاً أو لا يحدث في بعض الحالات، وعلاوة على ذلك التفاعل يعاق في الوسط القاعدي الشديد بسبب عدم توفر البروتونات التي تعمل على تحفيز نزع مجموعة الهيدروكسيل من الكاربينول– أمين الذي يكون عادة غير مستقر وبشكل عام فإن تفاعل الألديهيدات مع الأمين يكون أسرع من الكيتون بسبب كون مركز تفاعل الألديهيدات أقل إعاقة مقارنة بالكيتون وأيضاً أن ذرة كاربون الكاربونيل في الكيتون تمنح كثافتها الالكترونية ما يجعلها أقل شحنة إلكترونية مقارنة بالألديهيدات. [21–22]

I-2-4- أهمية قواعد شيف:

تعتبر قواعد شيف من المركبات المهمة في مجالات متعددة سواء كانت علمية أو صناعية أو من الناحية الزراعية فقد درست بشكل واسع.[23] في المجال الطبي والدوائي واستعملت كمضادات للالتهاب ومضادات للأورام كذلك، أما في مجال البايولوجي فبعضها كمانع لنمو البكتريا وبعضها له فعالية تجاه تقلصات الأوعية القلبية والبعض الأخر له فعالية مضادة للسل، كذلك فإن العديد من قواعد شيف لها فعالية ضد الفطريات، أما في مجال الصناعة فقد استعملت في صناعة حبر الألوان وحبر الطابعة وفي مجال الزراعة فاستعملت كمبيدات للحشرات بسبب وجود مجاميع فعالة مثال الأزو. [24–25]

I - 3- الأمينات:

I- 3- 1- مدخل:

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

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

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

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

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

I- 3- 2- طرق تحضير الأمينات:

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

I- 3- 2- 1- طريقة هوفمان:

هذه الطريقة تعتمد في تحضيرها للأمينات بواسطة ألكلة النشادر ويتم ذلك بمساعدة هالوجينات الألكيل، هذه الطريقة تعد التقنية الأولى عمليا في تحضير الأمينات الألفاتية، إلا أنها نادرة نسبيا ويعود ذلك لكونها طريقة مكلفة. أما بالنسبة للأمينات الأروماتية فتحضر بالطرق الصناعية لكونها ذات استهلاك واسع.

I- 3- 2- 2- تفاعل زينين:

استطاع زينين الحصول على الأنيلين باختزال النتروبنزين في وجود مادة محفزة وكان ذلك سنة 1842م، من الصعب تقدير مدى أهمية هذا الاكتشاف فالأنيلين وغيره من الأمينات العطرية التي تحضر بطرق مماثلة من مركبات النترو المختلفة، فهي تستخدم في صناعة العديد من الأصبغة الاصطناعية، العقاقير، المواد المستعملة في التصوير، المواد المتفجرة وغيرها. [10]

I-4- الجـــذور الحرة:

I-4-1- تعريف الجذور الحرة

تعرف الجذور الحرة على أنها أنواع كيميائية (ذرات أو جزيئات) تمتلك إلكترون أو أكثر حر في مدارها الخارجي.[26] إذ تكون الإلكترونات في الحالة العادية مزدوجة وعند فقدان احد هذه الإلكترونات يفقد الجزئي استقراره، إذ أن الإلكترون الحر في المدار الخارجي يبقى نشط يبحث عن إلكترون ليشكل زوج مستقر، هذا ما يجعله ينزع إلكترون من احد الجزيئات المجاورة مما يسبب إتلاف جزيئات الخلية.[27]

وتتولد الجذور الحرة أثناء التفاعلات الكيميائية لمركبات وسطية وتنتهي نهاية التفاعل منها.[28]

الأحادية: وهي التي تحتوي على إلكترون أحادي ومتعادل مثل: $H^{\cdot}, N^{\cdot}, F^{\cdot}, Cl^{\cdot}$.

الثنائية: وهي التي تحتوي على إلكترون أو أكثر غير مزدوج ومتعادل مثل: $\ddot{N}H, \ddot{C}H$.

I -4-2- مصادر الجذور الحرة:

في الواقع حتى الحياة الخلوية عبارة عن مصدر مستمر لإنتاج مختلف أنواع الجذور الحرة، حيث تكون المركبات الخلوية الأساسية مستهدفة باستمرار من طرف هذه الجذور الحرة منها المرتبطة بعوامل داخلية ومنها خارجية إذن هناك جذور حرة داخلية المصدر وأخرى خارجية المصدر.

I-5- مضادات الأكسدة:

I-5-1- تعريف مضادات الأكسدة:

تعرف مضادات الأكسدة بأنها مركبات قادرة على منع أو إعاقة أكسدة المركبات الأخرى، إذ تقدم إلكترونات إلى الجذور الكيميائية الحرة وتتحول بدورها إلى جذور حرة ضعيفة غير فعالة وغير سامة، ولذلك يمكن أن نقول عن مضادات الأكسدة إنها تشكل حاجزًا يثبط أو يؤخر الأكسدة في الأنظمة الخلوية وذلك عبر كبت أو وقف استمرار سلاسل تفاعلات الأكسدة التي تعطي الجذور الحرة المعروفة بنشاطها وفعاليتها داخل النسيج.[29]

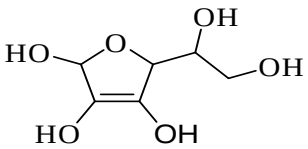
مضادات الأكسدة تبدو مهمة لصحة وحياة الإنسان، مع ذلك فان جسم الإنسان لا يمكن أن يعيش بدون جذور حرة، فالجسم يستخدم الجذور الحرة لتحطيم الجراثيم بالإضافة إلى استخدامها في إنتاج الطاقة.

توجد مضادات الأكسدة بصورة طبيعية في معظم الخضروات والفواكه والأعشاب الطبية.

I-5-2- فيتـامـيـنC

يسمى كذلك بحمض الأسكوربيك هو مضاد أكسدة يذوب في الماء ويعمل داخل الخلايا يستطيع إزاحة أو اختزال الجذور الحرة $NO^{\cdot}, O_2^{-}, OH^{\cdot}$ الناتجة عن الأيض الخلوي.

كما يعمل حمض الأسكوربيك بمساعدة النظام الدفاعي للجسم على إزالة سمية بعض المواد الكيميائية وذلك عن طريق عملية الأكسدة والاختزال في الجسم كما يعمل كذلك على الرفع من فعالية vit E وذلك بإرجاع الجذر α tocophenyl ويمكن تامين هذا الفتامين عن طريق تناول الأطعمة التي تحتوي على الحمضيات. [30-32] والشكل التالي يوضح الصيغة الكيميائية لحمض الأسكوربيك يمكن توضيحه في **الشكل (I-9).**



الشكل(I-9): الصيغة الكميائية لحمض الاسكوربيك

I -6- التآكل

I -6-1- تعريف التآكل

يعرف التآكل على انه تلف المعدن أو فقدان في خواصه الفيزيائية والكيميائية لتفاعلها مع الوسط الخارجي.[33] يعرف أيضا على أنه تفاعلات أكسدة و اختزال أو إرجاع غير متجانسة إذ يتأكسد المعدن ويرجع أو يختزل المحيط. ويعرف بأنه انهيار المنشات الفلزية بفعل تفاعلها مع جو المحيط ويأخذ التآكل عدة صور وهو كثير ما يؤدي إلى توقف خط الإنتاج في العمليات.[34]

I -6-2- أنواع التآكل: يمكن تقسيم التآكل تبعا لطبيعة الوسط الأكال إلى عدة أنواع

التآكل الكيميائي: وينتج هذا النوع من التآكل عن الإصابة الكيميائية المباشرة للمعدن وهو تآكل يحدث بفعل ثلاث غازات غاز الأكسجين(O_2)، كبرتيد الهيدروجين(H_2S)، ثاني أكسيد الكربون(CO_2).

التآكل الإلكتروكيميائي: وهو تآكل يحدث في وجود محلول الكتروليتي حيث تتم عملية إرجاع الإلكتروليت وأكسدة المعدن وهو أكثر الأنواع انتشارا في الطبيعة.

التآكل البكتري: إن تراكم العفن البكتري والفطريات والخمائر ينتج عنها تآكل للمعدن ومن أكثر الكائنات الحية المسببة لهذا النوع من التآكل هي البكتريا من سلالة Desuflovibrio، وبطريقة أخرى فان تعفن وتراكم البكتريا ينشط التأكل وذلك من خلال الاختلاف في تركيز الأكسجين.

I -3-6- مثبطات التآكل:

تعرف المثبطات أنها مواد عضوية أو غير عضوية تضاف بكميات ضئيلة (تراكيز صغيرة) لتقليل أو توقيف سرعة التآكل، أو بمفهوم آخر فهي عبارة عن مواد تضاف للوسط الذي يسبب تآكل المعدن لتقليل من معدله. [35]

I -4-6- تصنيف مثبطات التأكل:

المثبطات (المصعدية) الأنودية: هي مثبطات تعمل على تخفيض كثافة التيار الجزئي الأنودي وتزيح كمون التآكل في الاتجاه الموجب.

المثبطات (المهبطية) الكاتودية: هي مثبطات تعمل على تخفيض كثافة التيار الجزئي الكاتودي و تزيح كمون الآكل في الاتجاه السالب .

المثبطات المختلطة: وهي مثبطات تعمل على تخفيض كثافة التيار الأنودي و الكاتودي مع تغير طفيف في كمون التآكل.[32]

I -5-6- خصائص المادة المثبطة:

- يجب أن لا يؤثر على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمعدن
- يجب أن يكون مناسب اقتصاديا عند الاستعمال بصورة و واسعة
- يجب أن يكون المثبط مناسب بيئيا، غير سام ولا يؤثر على حياة الإنسان
- يجب أن يكون فعالا في المناطق الأنودية والكاتودية للمعدن ويمتلك القدرة على توقيف تفاعلات الانود والكاتود. [36-37]

I -6--6 ميكانكية التثبيط:

يمكن تفسير ميكانكيات التثبيط باستخدام بعض المركبات العضوية والغير عضوية فنذكر على سبيل المثال مركبات الأزو الذي نحن بصدد دراسة بعض من هذه المركبات في هذا العمل، وسوف نوضح طرق التثبيط أو بمفهوم أخر التفاعلات التي تحدث بين المركبات التي تعتبر هي المثبط والمعدن وذلك حسب الاحتمالات التالية:

- وجود الزوج الإلكتروني الحر لمجموعة الازو(N=N) و تداخله مع أروبيتال فارغ لذرة الفلز الموجودة على سطح المعدن يساعد على التصاق مركبات الأزو بالسطح و هذا يقلل من وصول المواد المسببة للتآكل للسطح وبالتالي يؤدي إلى التقليل من عملية التآكل.[38، 39]
- وجود جزيئات المثبط على سطح المعدن كشحنات موجبة يحدث تفاعل إلكتروستاتيكيا مع الشحنات السالبة لسطح المعدن مكونا طبقة واقية مع سطح المعدن التي تقلل وصول المواد المسببة للتآكل.

I -6--7 طرق دراسة سرعة التآكل:

هناك عدة طرق لقياس سرعة التآكل، تختلف هذه الطرق باختلاف الوسائل المستعملة، هي طرق تمكننا من معرفة آلية التثبيط وقياس سرعة التآكل وتنقسم إلى طرق كلاسيكية(طريقة المعايرة وطريقة ضياع الكتلة) وطرق حديثة وهي الطرق الإلكتروكيميائية.

I -6-7-1- الطريقة الوزنية:

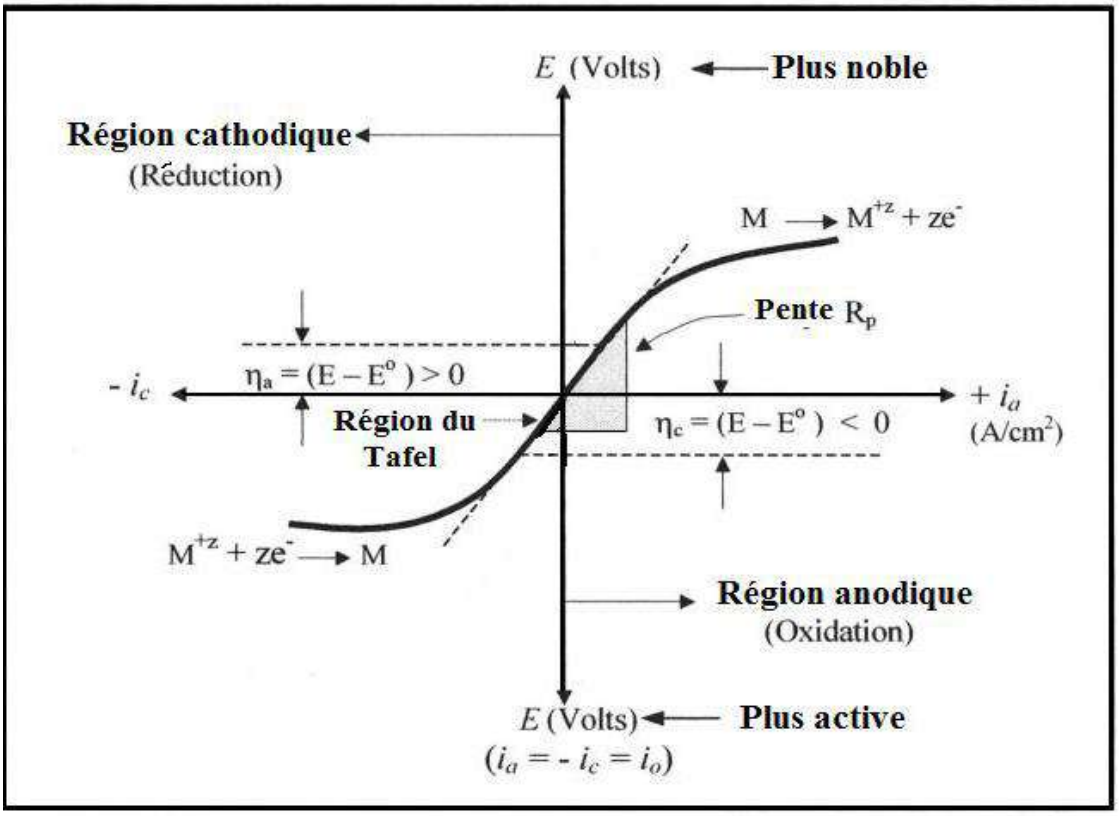
وهي طريقة يدوية وسهلة وبسيطة لا تتطلب أجهزة أو تركيب معين، وتعتمد على التغير في الوزن Δm حيث يتم وزن العينة ذلت المساحة(S) قبل وبعد الغمس في محلول التآكل (الوسط الأكال) خلال زمن معين(t) ويتم حساب نسبة التثبيط R% وفق العلاقة التالية. [40- 41]

$$R\% \frac{\Delta m - \Delta m\ inh}{\Delta m} \times 100$$

I -6-7-2- الطرق الإكتروكيميائية:

I -6-7-2- 1- الطريقة الإلكتروكيميائية المستقرة:

يوضح المنحنى تصرف المعدن النشط والخامل بالاستعانة بتيار خارجي، ومن أجل قيمة للكمون باستعمال جهاز Potentiostat نغير في قيمة الكمون المطبق على المعدن المدروس والمقاس نسبة لمسرى الكالوميل، ونسجل شدة التيار المار بين المعدن والمسرى البلاتين لرسم منحنى الاستقطاب i=f (E)



الشكل(I-10): يوضح منحنى الاستقطاب i=f(E)

- منحنى Tafel:

ويعطي العلاقة بين كثافة التيار وفوق الجهد، و وضع العالم Tafel معاملين وهما:

- معامل تفال الأنودي: $Ba = RT/\alpha nf$
- معامل تفال الكاتودي: $Bc = RT/(1-\alpha)nf$

بتعويض معاملات تفال الأنودية والكاتودية في معادلة – Bultevolmer وباعتبار تركيز المتفاعلات والنواتج متساوي فان المعادلة تأخذ الشكل التالي:

$$i= i_0\exp (\eta/B_a) - i_0\exp (-\eta/B_c)$$

$$\eta = E_i - E_d$$

حيث:

η: الإستقطاب الكهروكيميائي، **E_i:** كمون بوجود تيار، **E_d:** كمون بغياب التيار(كمون الانحلال)

المجال الأنودي لمنحنى تفال:

في الجهة الأنودية يكون $\eta /Ba>>1$، و بإهمال الجانب الكاتودي تصبح عبارة كثافة التيار كما يلي:

$$i = i_a= i_0\exp (\eta/B_a)\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

بإدخال اللوغاريتم العشري على العبارة 1 و بتعريف ثوابت تفال الأنودي

$$a_a= -2.303\ \beta a \log i_0 ,\ ba = 2.303\ \beta a$$

نحصل على معادلة تفال الموضحة في العبارة (2) والتي تعرف بمجال تفال الأنودي

$$\eta = a_a + b_a\log i\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

المجال الكاتودي لمنحنى تفال:

في الجهة الكاتودية يكون $\eta / \beta_c<<-1$، وبإهمال الجانب الأنودي تصبح عبارة كثافة التيار كما يلي:

$$i = i_c= - i_0\exp (-\eta/B_c)\ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

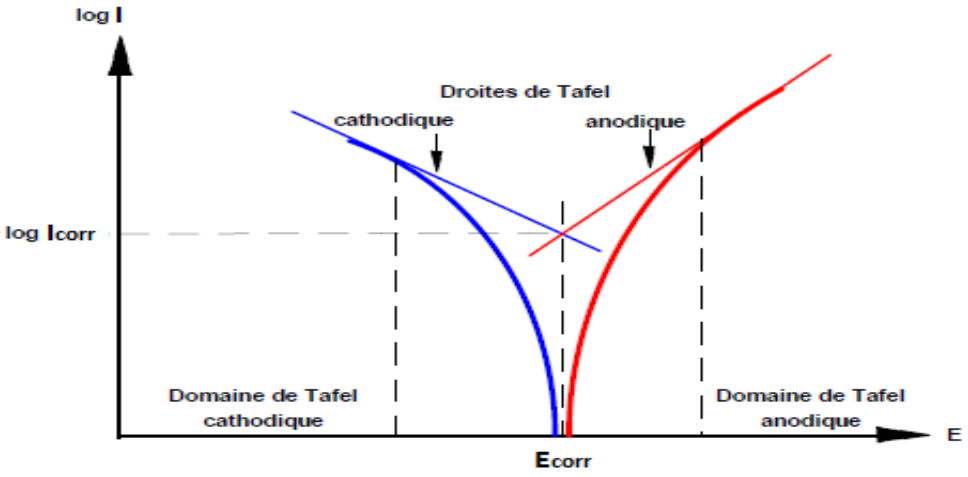
بإدخال اللوغاريتم العشري على العبارة **(3)** وبتعريف ثوابت تفال الكاتودية

$$a_c = -2.303\ \beta_c\ln i_0 ;\ b_c = 2.303\ \beta_c$$

نحصل على معادلة تفال الموضحة في العبارة **(4)** والتي تعرف بمجال تفال الكاتودي

$$\eta = a_c+ b_c\log i\ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

و الشكل التالي يوضح لنا منحنى تفال. [36]



الشكل(I-11): يوضح منحنى تفال

I -6-7-2- 2- مطيافية الممانعة الإلكتروكيميائية:

مطيافية الممانعة الإلكتروكيميائية هي واحدة من الطرق الإلكتروكيميائية المتغيرة وهي الطريقة الأكثر استعمالا لدراسة التآكل، وآليات التفاعل، وتشكل الطبقات على المساري وقياس سرعة التفاعل المنتظم، تتمثل الطريقة في قياس استجابة المسرى لتغيير جيبي في كمونه وذلك بالتغيير في قيمة التواتر (f)

يعطى بالعلاقة: $\Delta E = \Delta E\ Sin 2\pi ft$

\ΔE\ : سعة التغيير وقيمتها ضعيفة لا تتجاوز 10 mV

هذا التغيير نحدثه على كمون المسرى الابتدائي E_i سواء كان مصعديا أو مهبطيا في خلية تحليل كهربائي أو بيل كهربائي، استجابة المسرى للتغيير الكمون على شكل تغير جيبي في التيار وعبارته:

$$\Delta I = \Delta I\ Sin(2\pi ft - \phi)$$

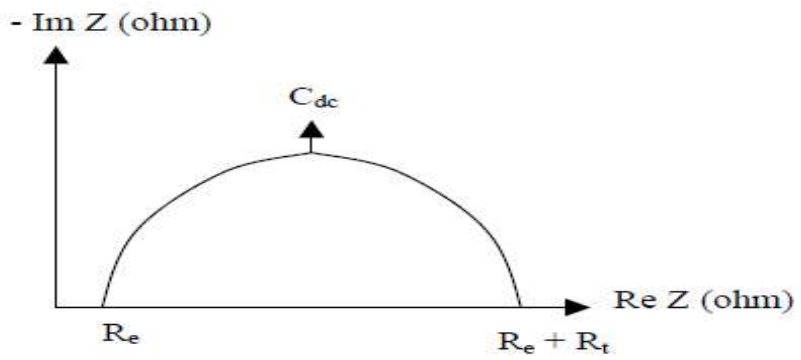
نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة ممانعة Z تعطى بالعلاقة:

$$Z = \Delta E/\Delta I$$

بتغيير قيم التواتر f بواسطة مولد الإشارات نحصل في كلّ مرّة على قيمة للممانعة Z والتي تكتب على شكل عدد مركب بشقيه الحقيقي Z_{Re} والتخيلي Z_{im}[42]:

$$Z = Z_{Re} + i\ Z_{im}$$

– مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب وندعو المنحنى الناتج بمنحنى نكويست (Diagramme de Nyquist)



الشكل(I-12): يوضح منحنى Nyquis

I-7- الدراسات السابقة:

تعتبر مركبات الأزو من المركبات التي نالت أهمية كبيرة في السنوات الأخيرة، هذا نظرا لاستعمالاتها في عدة مجالات سوف نسرد في هذه الدراسة بعض الأعمال السابقة للباحثين الكيميائيين الذين قاموا بتحضير هذا النوع من المركبات وتتطرقوا إلى تطبيقاتهم في بعض المجالات منها الفعالية المضادة للأكسدة، البكتريا، التآكل، والاستخلاص ...الخ، نذكر على سبيل المثال:

قام H. Khanmohammadi[43] ومساعديه بتحضير ستة مركبات أزو– ميثين بمستبدلات مختلفة كما هو موضح في الشكل(أ).، قام بتحديد شكل وتركيب المركبات بالطرق الكيميائية والطيفية المختلفة (IR, UV, RMN) والتحليل العنصري، تمت دراستهم طيفيا باستعمال مذيبات مختلفة القطبية حيث أعط سلوكا solvatochromisme ايجابي وهذا راجع إلى تأثير الرابطة الهيدروجينة، إضافتا إلى ذلك تمت دراسة الفعالية المضادة للبكتريا والفطريات التي أعطت نتائج ايجابية.

كما قاموا بتحضير خمس مركبات من أزو–ميثين R = 4-NO_2, 4-Cl, 2,4-Cl, 3,4-Cl 4-Et والموضحة في الشكل (ب). بمستبدلات مختلفة.[44] وفي وضعيات أخرى بالنسبة للحلقة الأروماتية وهذا لدراسة مدى تأثيرها وقام بتحديد شكل وتركيب المركبات بالطرق الكيميائية والطيفية المختلفة IR, UV,

RMN والتحليل العنصري، كما تمت دراستهم طيفيا بأربعة مذيبات عضوية مختلفة القطبية وجدوا أن درجة الاستقرار الحراري هي 220°C، كما قام بتحضير معقد شيف مع معدن النحاس Cu.

نبقى دائما مع H. Khanmohammadi ومساعديه.[45] حيث قام بتحضير المركبات الموضحة في الشكل (ت). بمستبدلات مختلفة R = 4-NO_2, 4-Et, 4-Cl, 4-Br, 4-F, 4-Me تم التأكد من البينة الكيميائية بالطرق الطيفية الاعتيادية وقام بدراسة مدى تأثير قطيبة المذيب على مجال الامتصاص، كما قاموا بدراسة خواصها الحرارية.

نبقى دائما مع نفس الباحث ومساعديه حيث قاموا بتحضير ثلاث مركبات R = Cl , Me, OMe، حيث قاموا بتشخيصهم بالطرق الطيفية المعتادة وهذا لتحديد التركيب والشكل وتوصلوا إلى أن هذه المركبات مستقرة حراريا عند 320°C، الموضحة في الشكل(ث). [7].

كما قام A. A. Jarrahpour ومساعدية.[47] بتحضير مركبات R = O, S الموضحة في الشكل (ج). وتم التأكد من البنية الكيميائية للمركبات المحضرة بالطرق الطيفية المعتادة (IR, RMN, UV) وتمتيب دراسة قدرة هذه المركبات على تثبيط بعض أنواع من البكتريا حيث أعطت نتائج إيجابية وأخرى سلبية.

وفي دراسة قام بها كل من M. Ghasemian ومساعدية على مركبات الأزو– أزو مثين كما هو موضح في الشكل (ح). وجدوا أن لهذه المركبات فعالية مضادة للأكسدة وذلك من خلال الدراسة التي قاموا بها في تثبيط جذر $DPPH^{\cdot}$ ووجدوا أن الاختلاف أو التباين في هذه النتائج راجع إلى مستبدلات حلقة الفنيل R = H, Me, Cl, NO_2 كذلك تم التوصل إلى أن لهذه المركبات ليس لها دور في تثبيط نشاطية البكتريا من نوع غرام ايجابي.[48]

نبقى مع نفس الباحث حيث قام بتحضير المركبات الموضحة في الشكل (خ). وتم فيها التطرق إلى دراسة طيفيه بمتغيرات مختلفة وهي درجة الحموضة، المذيبات، درجة الحرارة وتمت كذلك دراسة الفعالية المضادة للأكسدة والتي أعطت نتائج ايجابية بالنسبة لتثبيط جذر $DPPH^{\cdot}$، أما فيما يخص الدراسة التي تمت على بعض أنواع من البكتريا فكانت النتائج سلبية.[49]

وقام M. H. Fekri [50] بتحضير مركب أزو –أزومثين الموضح في الشكل (د). وقام بتشخيصهم والتأكد من البنية الكيميائية لهم بالطرق الطيفية الاعتيادية، كما تتطرق إلى دراسة الفعالية المضادة للبكتريا وهذا على نوعين غرام ايجابي وغرام سلبي حيث اظهر نتائج ايجابية على نوع غرام إيجابي.

نبقى دائما مع نفس المركبات لكن في استخدامات أخرى حيث قام الباحث M. K. Agarwal ومساعديه [51] بتحضير المركب الموضح في الشكل (ذ). وتم استخدامه في تقنية استخلاص سائل- سائل لاستخلاص بعض الايونات الفلزية الكوبلت، الكاديوم وتوصل إلى أنها مستخلصات جيدة للايونات المذكورة أحسن من الطور المائي.

وقام S. Samal[52] بتحضير مركبيين أزو –أزومثين للمبادلات الأيونية الموضحة في الشكل (ر).و هذا لفصل أيونات النحاس من خليط يحتوي على أيونات النيكل و النحاس (Cu(II), Ni(II)) في محلول مائي حيث بينت نتائج التحليل أن المبادلات الأيونية تظهر قدرة كبيرة على استخلاص أيونات النحاس Cu(II) في الخليط بفعل التعقيد.

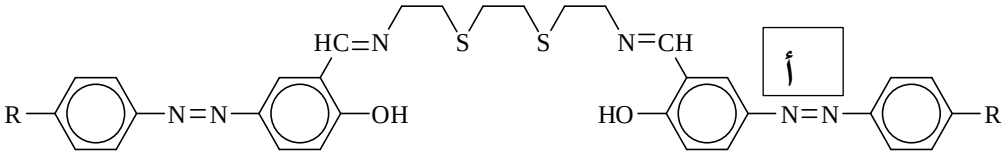
نبقى دائما في استخلاص المعادن حيث قام T. Samaspur ومساعديه.[53] بتحضير المركب الموضح في الشكل(ز). و تمت دراسة مدى فعاليته في استخلاص المعادن الموجودة في خليط وهذا بتأثير درجة الحموضة PH وكمية التدفق وأظهرت النتائج أن لهذا المركب القدرة على الاستخلاص حيث تم استخلاص معدن الفضة (Ag^+) و هذا عند PH معتدلة.

قام.H. M Mashhadizadrh و مساعديه. [54] بإضافة كربو نيلية جديدة لإلكترود من نوع (CPE) على هذا الأساس تم تصنيع قاعدة شيف لهذه الالكترودات(CPE, CWE) أعطت نتائج سريعة، دقيقة وتعيش لوقت طويل مقارنة بالكترود Ag كما هو موضح في الشكل (س)..

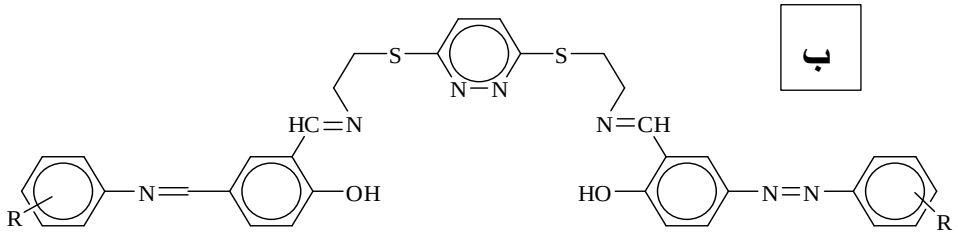
قام الباحث ومساعديه V. K. Aghera [44] بتحضير المركبات الأمينية الثانوية وهذا بتفاعل بوروهيدريد الصوديوم مع قواعد شيف وهذا في وجود THF كمذيب ومع الرج المغناطيسي وفي درجة حرارة الغرفة لمدة تتراوح بين 5-3 ساعات ثم يتم استخلاص المركبات الأمينية وتم التأكد من بنية المركبات بالطرق الطيفية المعتادة، حيث ظهر طيف IR(N-H) عند 3358.6cm بالإضافة إلى الإزاحة الكيميائية لطيف RMNH والتي ظهرت عند $\delta = 6.14 - 6.16$

وقام الباحث S.Atia ومساعديه [55] بتحضير ثلاث مركبات الأمينية الموضحة في الشكل التالي وهذا بإضافة بوروهيدريد الصوديوم لقواعد شيف لإرجاع الوظيفة الإيمينية في وجود الإيثانول ومن شروط التفاعل أن يتم التفاعل في الظلام ودرجة حرارة الغرفة كما هو موضح في **الشكل** (ش).

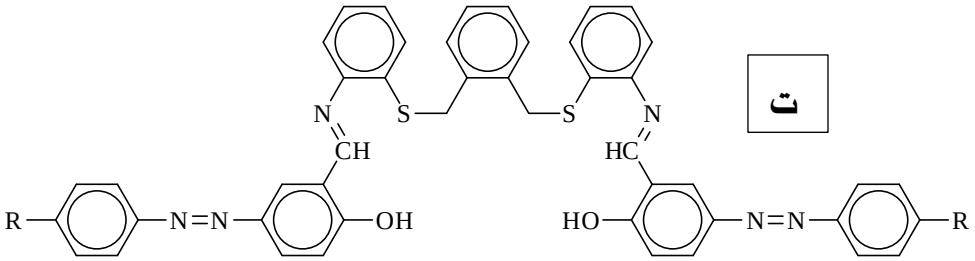
أ


HC=N
S
S
N=CH
R
N=N
OH
HO
N=N
R

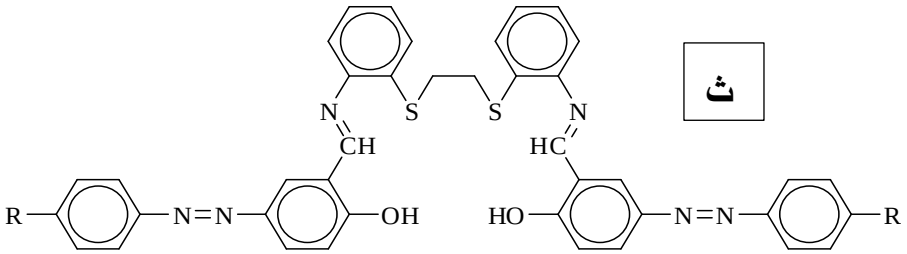
ب


S
S
N—N
HC=N
N=CH
R
N=
OH
HO
N=N
R

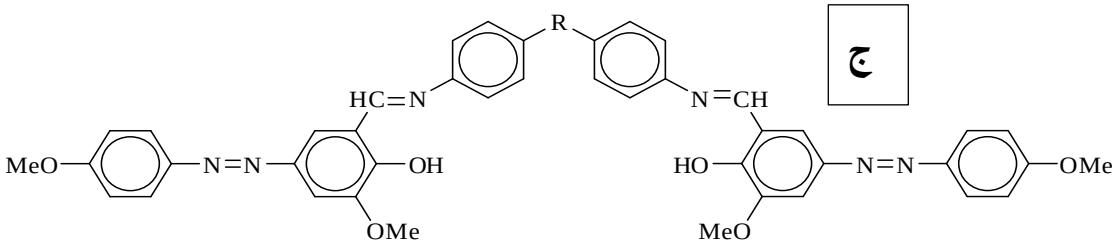
ت


N
S
S
N
CH
HC
R
N=N
OH
HO
N=N
R

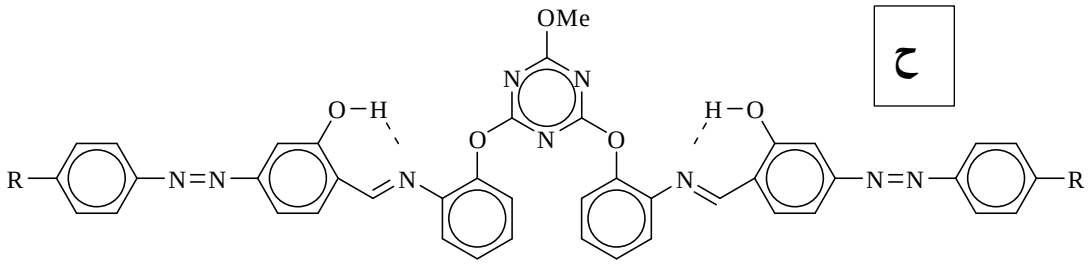
ث


N
S
S
N
CH
HC
R
N=N
OH
HO
N=N
R

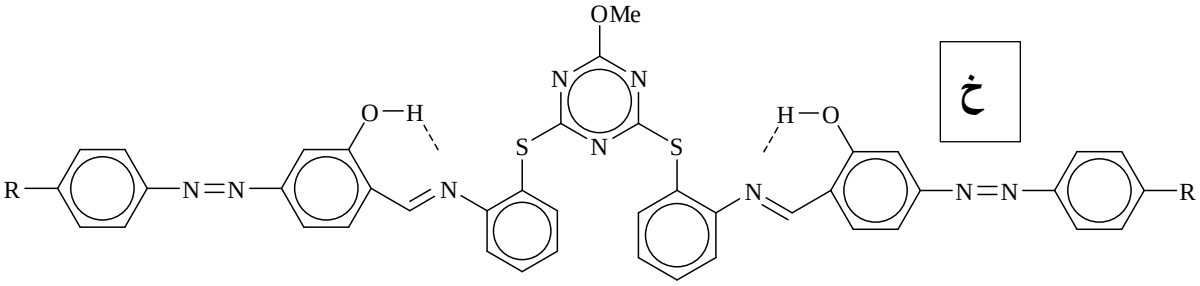
ج


R
HC=N
N=CH
MeO
N=N
OH
HO
N=N
OMe
OMe
MeO

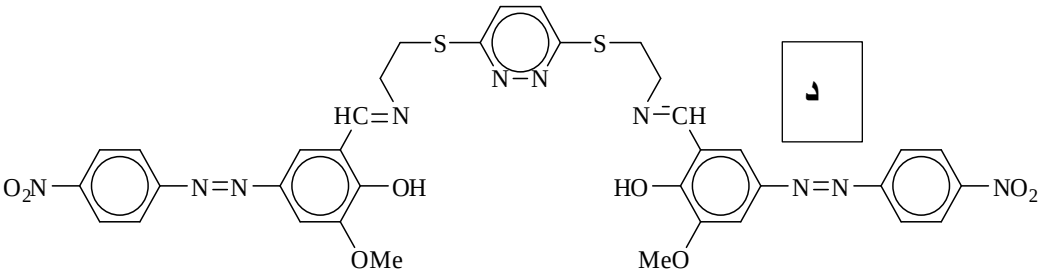
ح


OMe
N
N
O—H
H—O
O
N
O
R
N=N
N
N
N=N
R

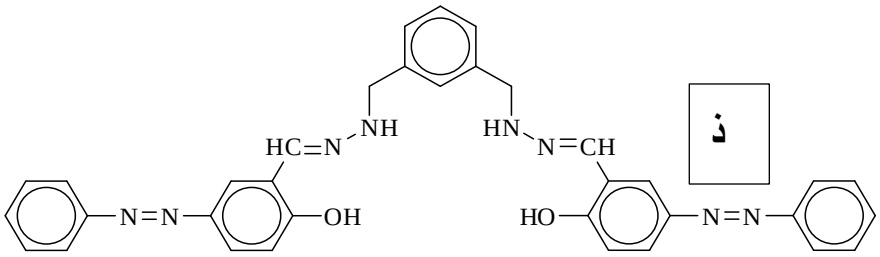
خ


OMe
N
N
N
S
S
O—H
H—O
R
N=N
N
N
N=N
R

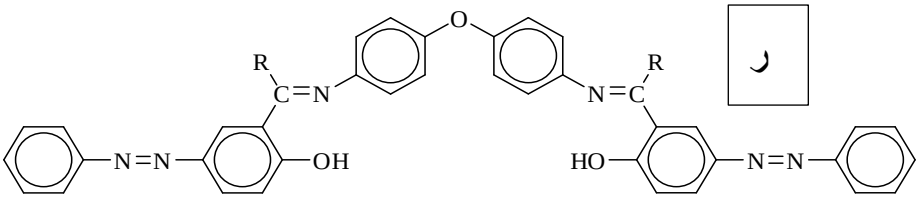
د


S
S
N—N
HC=N
N=CH
O2N
N=N
OH
HO
N=N
NO2
OMe
MeO

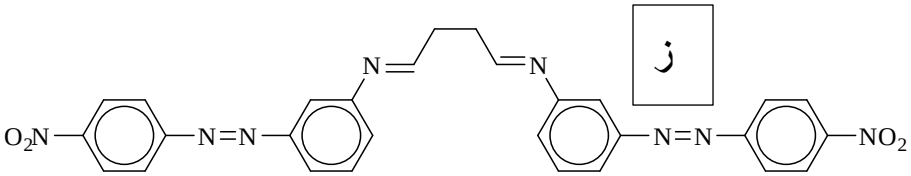
ذ


NH
HN
HC=N
N=CH
N=N
OH
HO
N=N

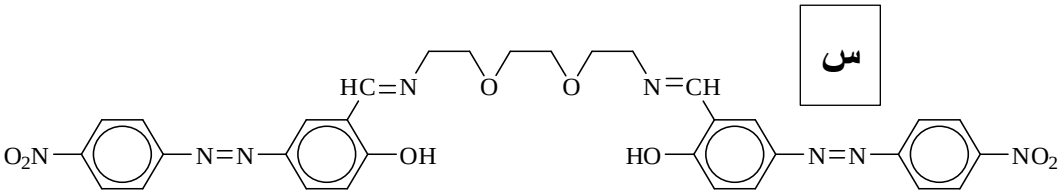
ر

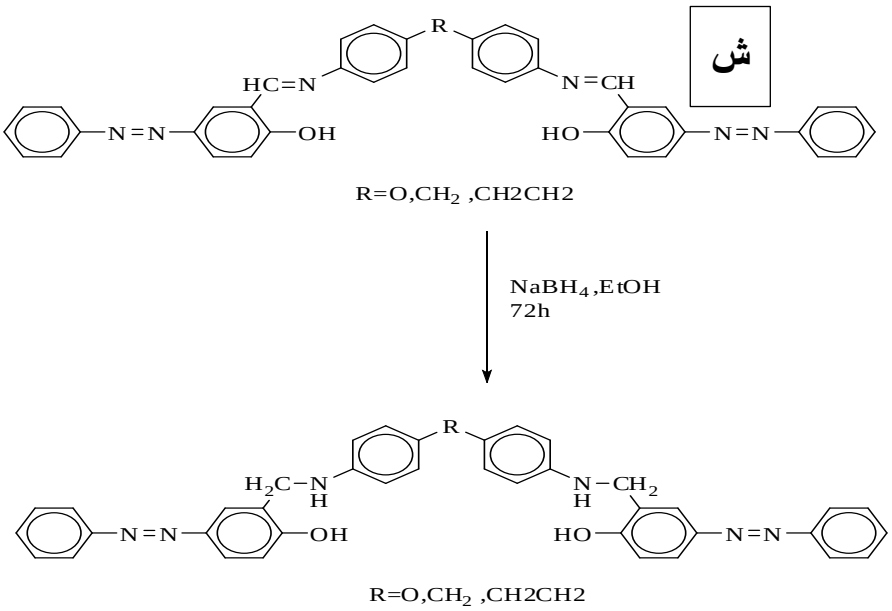

O
R
R
C=N
N=C
N=N
OH
HO
N=N

ز


N
N
O2N
N=N
N=N
NO2

س


HC=N
O
O
N=CH
O2N
N=N
OH
HO
N=N
NO2



الشكل(أ-ش)(I-13): يوضح البنية العامة للساندات المحضرة

المراجع

باللغة الأجنبيـــــــــة

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

3- T.Y.Yousif , Department of chemistry, College of Science, University of Mosul, Iraq ,2008.

6- C. K. Bhkahk and J. S. Hadi; Research Journal of Chemical Sciences,(2015), Vol. 5(1), 64-70.

7- B. C. Dixit and D. M. Patel, E-Journal of Chemistry, 2011,8(3) , 1218-1225.

8- Alexandru Constantin Razus, Liviu Birzan,Victorita Tecuceanu, Cristian Enache, REV. CHIM. (Bucharest*)*., (2011) ,62(4), 361-364.

9- Sylwia Mozia, Antoni W. Morawski, Masahiro Toyoda , Tomoki Tsumura , Desalination., (2010) ,250 , 666–672.

12-H. Valizadeh, A. Shomali, S. Nourshargh and Ra.Mohammad-Rezaei, Dyes and Pigments ,(2015),113 , 522-528

13-M. Odabaşog˘lu, Ç .Albayrak, . O¨zkanca, F. Z. Aykan b and P. Lonecke, Journal of Molecular Structure , (2007),840,71-89.

14-H. Dinçalp, S. Yavuz, Ö. Haklı, C. Zafer, C. Özsoyc, I˙ .Durucasu and S. Içli, Journal of Photochemistry and Photobiology ,(2010),210,8-16.

15-T. Eren, M.Kose, K. Sayin, V. McKee and M. Kurtoglu , Journal of Molecular Structure ,2014,191–198.

16-H.Hussein Eissa, JCRSDJ ,6(1),444-450.

17-A. W. Naser, H. T. Ghanem and A. A.M. Ali , J. of university of anbar for pure science ,2010,4(3).

18-K. Brodowska, E.Łodyga-Chrus'cinska, Institute of General Food Chemistry, Lodz University of Technology, Lodz Poland,2014,68(2),129-134.

21-M.A. El. Taher , M.T.El. Haly and T.M. Hussien , Polish J. Chem,2001, 75, 79- 91.

22- F.A. Abdiseed, M.M. El-ajaily, International J. of PharmacyTech Research,2009,1, 1097-1103

27-C.Boubekri , Etude de l'activité antioxydante des polyphénols extraits de Solanum melongena par des techniques électrochimiques,thése doctorat ,université Mohamed Khider-Biskra ,2014.

28- B.P. Dranka ,B.G. Hill andV.M. Darley-Usmar , Free Radic Biol Med ,2010,48, 905-914.

30- M.G.Traber,journal Clin Nutr,2007,85(11),293-299.

31- M. J. Ryan, H. J.Dudash, M.Docherty, K. B.Geronilla, B. A.Baker, G. G.Haff, R. G.Cutlip andS.E.Alway , Exp Gerontol,2010,45,882-895.

33- A.Maillet, Interactions argilite de tournemire/fer metal en contexte in situ :Resultats A 10Ans de contact ,thesé doctorat, université de poitiers,2012.

35- H.Hamani, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff,thesé doctorat,unvirsite Ferhat Abbas- Setif-1,2015.

36- M. Faustin, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M,thesé doctorat,unvirsite des Antilles et de la Guyane ,2013**.**

37- A.Fiala ,Syntheses et caracterisations de nouvelles molecules contenant du soufre et L´Azote ,etudes de leur effet inhibiteur sur la corrosion des metaux de transition application a

la protection du cuivre en milieux acides,thesé doctorat ,unvirsite Mentouri Constantinem,2007 .
38-A. E. Pereira , M. F. Tavares, J. chromatography,2004,1,303.
39- . R. A. Prabhu, T. V. Venkatesha and A. V. Shanbhag, J. Iran. Chem. Soc,2009,6(2),353-363.
41- R. K. Upadhyay ,S.P.Mathur, Journal of Chemistry,2007,4(3),408-414.
42- S.Belkaid ép-Bouhadjer, Copolymères P4VP-bromure d'hexadécyle, Caractérisation physico-chimique, Propriétés inhibitrices et Immobilisation sur la bentonite – Application à la rétention des polluants organiques,thesé doctorat, université Abou –bakr belkaid – Telemcen,2013.
43-H. Khanmohammadi, M. Pass, K. Rezaeian and G.Talei , Journal of Molecular Structure ,2014,1072 ,232–237.

44-H. Khanmohammadi and M. Darvishpour, Dyes and Pigments, 2009, 81, 167-173.

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

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

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

48-M. Ghasemian, A. Kakanejadifard, F. Azarbani, A. Zabardasti, S. Shirali, Z.Saki and S. Kakanejadifard, Molecular and Biomolecular Spectroscopy ,2015,138 , 643–647.

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

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

51-M.K.Agarwal,M.Kawshki and A.Singhla ,J.of pure and Applied sci and teach,2012.

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

53-T. Samspur, M. H. Mashhadizadeh and Ivansheikhshoaie J. Anal At Speetrom, 2003, 18, 1407-1410.

54-M.. M.Hossein , A.Mostafavi and I .Allah-Abadi ,Sensors and Actuators,2006, 133, 930-963.
55- S. Atia, T. Douadi, A. Douadi, T. Lanez and M. Al-Noaimi , jocpr, (2015) ,7(4), 692-696.

باللغة العربية

2- أ.م.د.حسن ثامر غانم, م.م.ابتهال كاظم كريمو و م.م .رجاء عبد الامير غافل,مجلة الكوفة لعلوم الكمياء,1.

4- د.سالم عبد ,مجلة ابحاث البصرة ,2005, 36(2), 28-35.

5- ر.ح. الاسدي ,مجلة ابحاث البصرة ,2010, 36(5).

10–س.عطية ,المساهمة في تحضير و دراسة الخصائص الكهروكميائية و البيولوجية لبعض قواعد شيف و معقداتها ,رسالة دكتوراء,جامعة قاصدي مرباح ورقلة ,2017.

11-ض.عبد المحسن حسن,مجلة التربية و العلم ,21,2008(4). هـ. الربيع , دراسات إصطناعيةلأنواع جديدة من مشتقات ثنائي كبريتيد العضوية و العضوية –المعدنية و تحديد بنيتها بواسطة الاشعة السينية ,رسالة دكتوراء ,جامعة منتوري –قسنطينة ,2006.

23-ص. هادي كاظم,ا .قحطان عبد الله و ذ.جواد هاشم ,مجلة جامعة بابل 24,2008(8).

24-س.حيدر حاجي, خ. مطني محمد و غ. حسن عبد الوهاب الصميدعي,مجلة جامعة النهرين,2014, 17(3),1-16.

25-ر,ابراهيم البياتي ,ي. ملحم و س.الصراف ,كلية العلوم /الجامعة المستنصرية ,2005.

26-ش ,رقية , Etude de l'activité antioxydante des fractions lipidiques et phénoliques des feuilles et des graines de Lawsonia inermis d'Algérie,رسالة دكتوراء , جامعة قاصدي مرباح ورقلة ,2017.

29- س.غياث مصباح,ع.ا .عبيدة سعيد و م .عبد الرحمان محمد ,مجلة الاردنية في العلوم الزراعية ,2009, 5(3).

32–آ .بالفار ,دراسة القدرة المضادة للأكسدة وللبكتيريا وللتآكل للمستخلصات الفينولية لنبات Limoniastrum guyonianum(Dur) ,رسالة دكتوراء , جامعة قاصدي مرباح ورقلة ,2018.

34-م. دقموش , تحضير و تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن, رسالة دكتوراء ,جامعة قاصدي مرباح ورقلة ,2014.

40–ع. مسعود بغني ة اساسيات هندسة التآكل ,دار الكتب الوطنية .بنغازي – ليبيا:ص 117.

الفصل الثاني

الجزء العملي

II –المواد و الطرق المستعملة :

تضمن هذا العمل تحضير مجموعة من مركبات الأزو، الأزو– ميثين (قواعد شيف)، والأمينات وهذا بمستبدلات مختلفة على الحلقة الأروماتية في الموضع(-p) para حيث R = H, CH_3, Br للإشارة فإن المركبات بالمستبدل R = H تم تحضيرها من طرف الدكتور سالم عطيه سابقا وتم التعرف على هذه المركبات بالطرق الطيفية الإعتيادية بالإضافة الى دراسة السلوك الكهروكيميائية (الفولطاامبيرومتري الحلقيCV) ،تم تطبيق المركبات النهائية في مجال الفعالية المضادة للأكسدة و القدرة التثبطية للمركبات لتآكل الفولاذ الكربوني X70.

أجريت التجارب في المخابر البيداغوجية بقسم الكيمياء جامعة قاصدي مرباح ورقلة ومخبر الكيمياء الغيرعضوية بالجامعة الهاشمية بالأردن.

II-1- جزء التحضير (التصنيع):

II-1-1 المواد و طرق التشخيص (التحليل) :

تم استخدام مجموعة من المواد كيميائية على درجة عالية من النقاوة من عدة شركات مختلفة والجدول أدناه يوضح المواد الكيميائية المستعملة في هذا العمل ودرجة نقاوتها والشركات المصنعة لها.

الجدول(II-1): المواد المستعملة، درجة نقاوتها والشركات المصنعة

المواد المستعملة	النقاوة	الشركة
الأنلين (C_6H_7N)	99%	PROLABO
بارا– مثيل الأنلين (C_7H_9N)	99%	Aldrich
بارا– بروموالأنلين (C_6H_6BrN) .	99%	Aldrich
الدهيدساليساليك ($C_6H_6O_2$).	99%	FLUKA
هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)	99%	Biochem pharma
نتريت الصوديوم ($NaNO_2$).	99%	Aldrich
4-4‘ ثنائي أمين– ثنائي فنيل($C_{13}H_{14}N_2$)	99%	Fluka

كلوروفورم ($CHCl_3$).	99.6%	Biochem chemo pharma
ثنائي كلور الميثان (CH_2Cl)	99%	Biochem chemo pharma
الايثانول (C_2H_5OH) .	99%	Biochem chemo pharma
ثنائي ميثيل سلفوكسيد (C_2H_6OS)	99%	Biochem chemo pharma
ثنائي ميثيل فورماميد (C_3H_7NO) DMF	99%	PROLABO
رباعي بيوتيل امونيوم هكسافليوروفوسفات (Bu_4NPF_6)	99%	FLUKA

استعملت الأجهزة التالية في إنجاز القياسات التحليلية والطيفية والفيزيائية للمركبات المحضرة:

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

تم التأكد من نقاوة المركبات المحضرة باستعمال كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة باستعمال صفيحة من السيليكاجال (silicagel) مع تتبع البقع و الكشف عنها باستعمال مصباح UV.

II-1-1-2 نقطة الإنصهار (P_f):

تم قياس درجات الانصهار للمركبات الصلبة المحضرة بحساسية (uncorrected ± 0.1°C) في الجامعة الهاشمية بالأردن.

II-1-1-3 التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis):

سجلت أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحاليل المركبات في الجامعة الهاشمية بالأردن وفي درجة حرارة الغرفة و كان المذيب المستعمل هو ثنائي مثيل فورماميد (DMF) وهذا باستعمال خلية من الكوارتز سمكها 1cm تحديد نوع الجهاز المستعمل.

II-1-1-4 التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء(IR):

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات الصلبة باستعمال جهاز من نوع Bruker vertex 70 في الجامعة الهاشمية بالأردن.

II-1-1-5 التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي(RMN) :

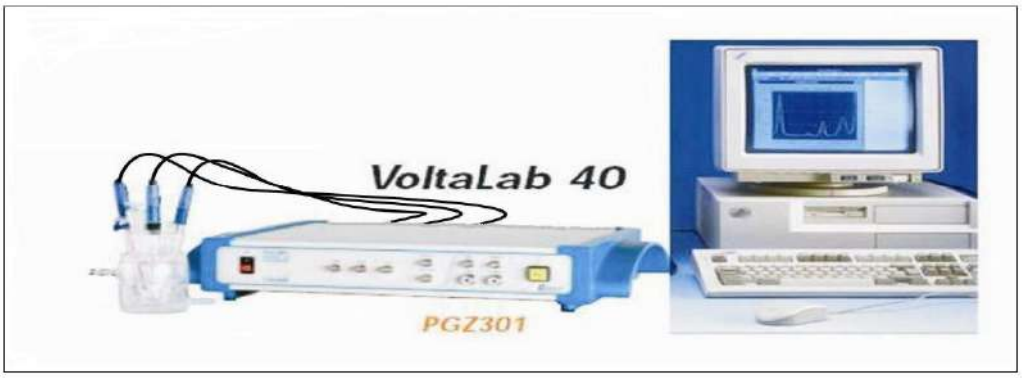
تم قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي باستعمال $CDCl_3$ كمذيب وهذا باستعمال جهاز من نوع Bruker-Avance 400 MHz بالجامعة الهاشمية الأردن.

II-1-1-6 التحليل العنصري (AE) :

تم تحديد نسب عناصر الكربون، الهيدروجين والأزوت(C.H.N) للمركبات المحضرة باستعمال جهاز من نوع Eurovector E.A.3000 في الجامعة الهاشمية بالأردن.

II-1-1-7 الفولطاامبيرومتري الحلقي(CV) :

أجريت الدراسة للخصائص الكهروكيميائية للمركبات باستخدام جهاز PGZ301 وقمنا باستخراج النتائج بواسطة برنامج voltamaster4 باستعمال طريقة الفولطاامبيرومتري الحلقي والشكل التالي يوضح التركيب التجريبي لهذه الطريقة.



الشكل (II-1): التركيب التجريبي لطريقة الفولطاامبيرومتري الحلقي

أنجزت الدراسة داخل خلية زجاجية مزدوجة الجدار يحتوي غطائها على خمس مداخل، يسمح بدخول المساري الثلاثة المرجعي، المساعد والعمل والرابع لتزويد الوسط بالأزوت لنزع الأكسجين الذي يكون نشط كهربائيا والخامس خاص بإضافة المواد.

II-1-1-7 -1المذيب المستعمل في هذه الدراسة

يتكون الوسط المدروس من مذيب ومذاب ومن مميزات المذيب المستعمل في هذه الطريقة: [1]

- يكون ذو ناقلية جيدة في المجال المدروس.
- يذيب المواد النشطة كهربائيا.
- قليل او عديم التطاير.
- يذيب الملح و المادة المدروسة.
- غير نشط كهربائيا في المجال المدروس.

- **II-1-1-7 -2الكهـروليت المسـاعد**

في عملنا هذا قمنا باستعمال رباعي بيوتيل امونيوم هيكسافلوروفوسفات Bu_4NPF_6 كوسط ناقل كهربائيا وهي املاح يصعب اكسدة شواردها السالبة وارجاع شواردها الموجبة واسعملنا هذه المادة بتركيز 10^{-1} M ويتم اختيار الكهروليت المساعد اعتمادا على مجموعة من الخصائص:

- الذوبانية العالية في المذيبات المدروسة لضمان ناقلية كهربائية جيدة.
- يجب ان يكون تركيزها اكثر ب 50 الى 100 مرة من تركيز المواد الكهروفعالة المدروسة.
- مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد يجب ان يكون واسعا قدر الايمكان.
- يجب ان يكون محايدا كميائيا عند درجة حرارة ثابتة. [2]

II-1-2 طرق تحضيـــــر المركبـــــات:

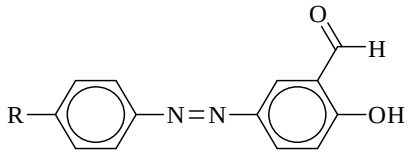
المركبات المحضرة يتم توضيحها في الجدول **(II-2)**:

الجدول(II-2): أسماء ورموز المركبات المحضرة

الرقم	اسم المركب بالعربية	اسم المركب بلاتينية	الرمز
01	5- فنيل ازو-2-هيدروكسي بنزالدهيد	5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde	**a1**
02	5- (4- مثيل فنيل أزو)- 2- هيدروكسي بنزالدهيد	5-(4-methylphenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde	**a2**
03	5- (4-برومو فنيل أزو)-2-هيدروكسي بنزالدهيد	5-(4-bromophenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde	**a3**
04	ثنائي[5- فنيل ازو-2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي إمينو فنيل ميثان	Bis [5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4, 4′-diiminophenyl methane	**b1**
05	ثنائي[5- (4–مثيل فنيل ازو)- 2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي إمينو فنيل ميثان	Bis[5-(4-methylphenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4′-diiminophenyl methane	**b2**
06	ثنائي[5- (4- برومو فنيل ازو)- 2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي إمينو فنيل ميثان	Bis[5-(4-bromophenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4′-diiminophenyl methane	**b3**
07	ثنائي[5- فنيل ازو-2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي أمينو فنيل ميثان	Bis[5-(phenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4′-diaminophenyl methane	**c1**
08	ثنائي[5- (4-مثيل فنيل ازو)- 2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي أمينو فنيل ميثان	Bis[5-(4-methylphenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4′-diaminophenyl methane	**c2**
09	ثنائي[5–(4 -برومو فنيل ازو)- 2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي أمينو فنيل ميثان	Bis[5-(4-bromophenylazo)-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4′-diaminophenyl methane	**c3**

II-1-2-1- تحضيـــر مركبـــات الأزو (a1, a2, a3):

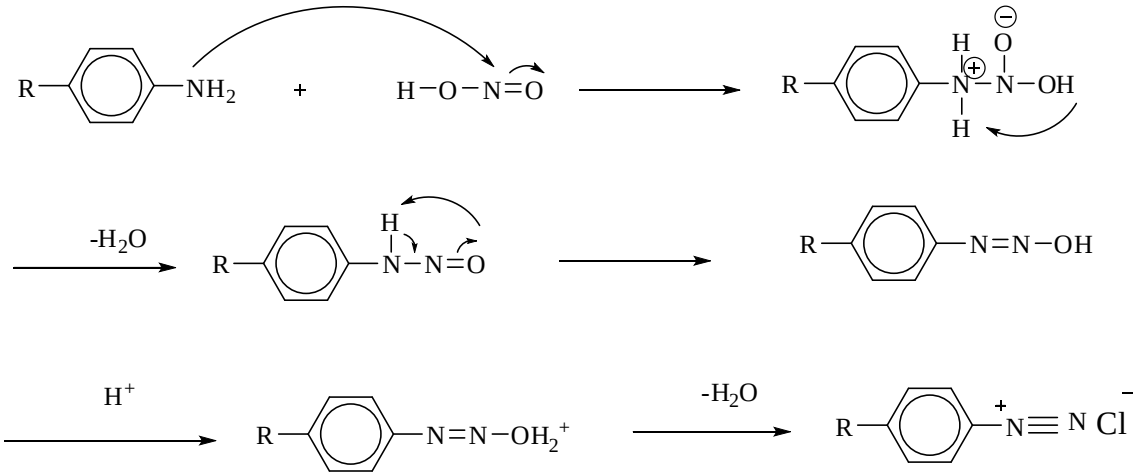
المرحلة الأولى في هذا العمل تتمثل في تحضير مركبات الأزو التي يمكن توضيحها في الشكل **(2-II)**



R=H ,CH_3,Br

الشكل (2-II): الشكل العام لمركبات الأزو المحضرة **(a1, a2, a3)**

حضر هذا النوع من المركبات عبر مرحلتين، لقد تم تحضير مثل هذه المركبات من طرف العديد من الباحثين الكيميائيين حيث تعد المرحلة الأولى في العملية هي الأهم حيث يتم فيها تشكل ملح الديازنيوم وهذا بتفاعل الأنلين مع نتريت الصوديوم، يتم التفاعل في الوسط ألحامضي وفي درجة حرارة لا تتعدى 5°C، الآلية العامة للتفاعل موضحة في الشكل التالي .



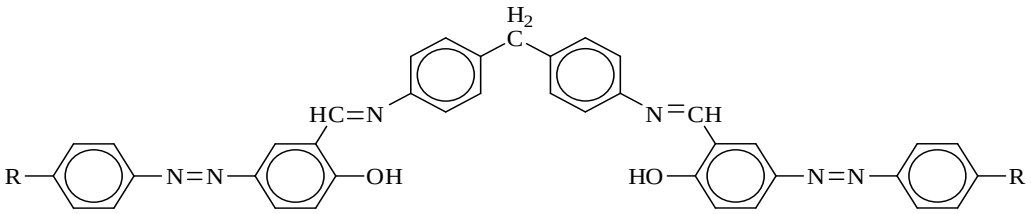
الشكل(3-II): آلية تشكل ملح الديازونيوم

أما المرحلة الثانية وهي مرحلة لازدواج وفيها يتم ارتباط ملح الديازنيوم مع ألدهيدسالسيلك وهذا في الموقع para لمجموعة الهيدروكسيل، حيث مجموعة OH هي مجموعة مانحة توجه نحو الموقع بارا (p) وأورثو (O)، على عكس مجموعة الكربونيل التي تعتبر مجموعة ساحبة وتوجه نحو الموقع ميتا(m).

في دورق سعته 500 ml نقوم بمزج (0.05mol, 5.3g) من بارا مثيل انيلين مع $18cm^3$ من حمض كلور الماء بتركيز 37% و$20cm^3$ من الماء المقطر. نضيف إلى المزيج محلول مكون من 4g من نتريت الصوديوم المذابة في 20ml من H_2O قطرة بقطرة. نترك المزيج مع الرج المغناطيسي وفي درجة حرارة لا تتعدى 5°C لمدة نصف ساعة، ثم نضيف محلول أخر مكون من 18g من كربونات الصوديوم و5.86g من الدهيد ساليسيليك الممدد في $150cm^3$ من الماء المقطر ويترك المزيج مع الرج المغناطيسي وفي درجة حرارة الغرفة لمدة ساعة حيث نلاحظ تشكل راسب، الناتج يرشح تحت الفراغ ويغسل بمحلول كلور الصوديوم (10%) ويترك لتجفيف في الهواء لمدة يوم كامل. تتم إعادة بلورته في الايثانول ونفس الخطوات بالنسبة للأنلين و بارا- برومو أنلين [1-3] .

II-1-2-2- تحضيرمركبات قواعد شيف(b1, b2, b3):

تحضير قواعد شيف يعتبر ثاني مرحلة في العمل يمكن توضيحها في الشكل **(4-II)**



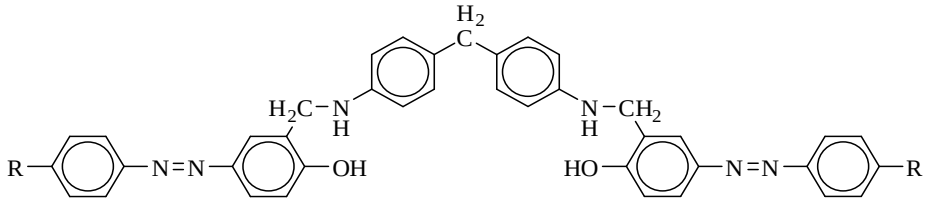
R=H, CH_3, Br

الشكل (4-II): الشكل العام لقواعد شيف المحضرة:

في دورق سعته 250ml نضع(0.198g ,1mmol) من 4,4´(ثنائي امينو)- ثنائي فينيل ميثان المذابة في 10ml من الايثانول المطلق و نتركها مع الرج المغناطيسي لمدة نصف ساعة، نضيف محلول مكون من مركب الازو (5- (4- ميثيل فينيل) دي زنيل) – 2 – هيدروكسي بنزالدهايد) بتركيز(2mmol) المذاب في 50ml من الإثانول المطلق و نترك المزيج مع الرج وفي درجة حرارة تسمح بحدوث ظاهرة التكاثف لمدة ساعتين. الناتج يرشح تحت الفراغ ويغسل بالإثانول المطلق البارد ويترك يجف لمدة ثلاث أيام، بنفس الطريقة بالنسبة للمركبات الأزو (5- (4- برومو فينيل ازو) - 2 - هيدروكسي بنزالدهايد)، (5- ازو فينيل- 2- هيدروكسي بنزالدهايد). [5-6]

II-1-2-3- تحضير المركبات الأمينية c1, c2, c3:

تعتبر مرحلة تحضير المركبات الأمينية أخر مرحلة في هذه الدراسة، حيث يتم تحضير المركبات الأمينية عن طريق تفاعل هدرجة الوظيفة الإيمينية (قواعد شيف) بواسطة مادة بوروهيدريد الصوديوم $NaBH_4$، التي تعتبر مادة مرجعة انتقائية خاصة بإرجاع قواعد شيف ولا تهاجم مجموعات أخرى مثل مجموعة النترو، مجموعة الكربوكسيل.....الخ الشكل العام للأمينات المحضرة يمكن توضيحها في الشكل **(5-II)**.



R=H, CH_3, Br

الشكل (5-II): الشكل العام للمركبات الأمينية المحضرة

في دورق سعته 250ml نضع (1mmol) من 4,4´-[ثنائي (4- مثيل فنيل سالسيدين) إمينو] ثنائي فنيل ميثان مع (100ml) من الايثانول المطلق، ثم نقوم بإضافة (2mmol) بوروهيدريد الصوديوم $NaBH_4$ على دفعات ولمدة نصف ساعة، يترك المزيج مع الرج المغناطيسي وفي درجة حرارة الغرفة لمدة ثلاث أيام. نقوم بترشيح الخليط وتبخير المذيب، بعدها نستخلص الناتج العضوي باستعمال ثنائي كلور الميثان ويغسل بالماء لعدة مرات ويجفف هذا الأخير باستعمال سيلفات الصوديوم Na_2SO_4 ثم يرشح وفي الأخير نقوم بعملية تبخير المذيب (ثنائي كلور الميثان) في درجة حرارة لا تتعدى40°C وبنفس الخطوات بالنسبة للمركبين4,4´-[ثنائي (4 - برومو فنيل سالسيدين) إمينو] ثنائي فنيل ميثان، 4,4 ´- [ثنائي(4 - فنيل سالسيدين) إمينو] ثنائي فنيل ميثان. [8,7,3]

II-2 تقدير الفعالية المضادة للأكسدة:

هي قياس قدرة مركب ما على تثبيط الجذور الحرة أو توقيف عملية الأكسدة، حيث تقدر الفعالية المضادة للأكسدة بعدة اختبارات نذكر منها: ABTS, PM, ORAC, DPPH..... الخ.

في دراستنا هذه قمنا باختبارين هما: DPPH و PM بالنسبة للمركبات c1, c2 , c3.

II-2-1المواد و الأجهزة المستعملة :

- **المواد المستعملة :**

الجدول(II-3): المواد المستعملة، درجة نقاوتها والشركات المصنعة

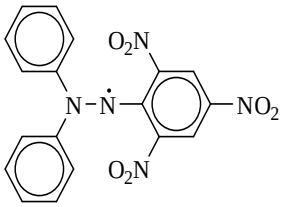
المواد المستعملة	النقاوة	الشركة المنتجة
ثنائي فينيل-2- بيكريل- هيدرازيل ($C_{18}H_{12}N_5O_6$) 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)	99%	Sigma Aldrich
حمض الأسكوربيك Ascorbic Acid ($C_6H_6O_6$)	99.7%	MERCK
فوسفات ثنائي صوديوم Disodium phosphate (Na_2HPO_4)	99%	Biochem Chemopharma
فوسفات أحادي صوديوم Monosodium phosphate (Na_2HPO_4)	99%	Biochem Chemopharma
موليبدات الأمونيوم Ammonium molybdate ($H_{24}Mo_7N_6O_{24}$)	99%	Biochem Chemopharma
حمض الكبريتيك Sulfuric acid (H_2SO_4)	99%	Biochem Chemopharma
الإيثانول Ethanol (C_2H_5-OH)	99%	Biochem Chemopharma
ثنائي ميثيل سلفوكسيد(C_2H_6OS)	99%	PROLABO

- **الأجهزة المستعملة:**

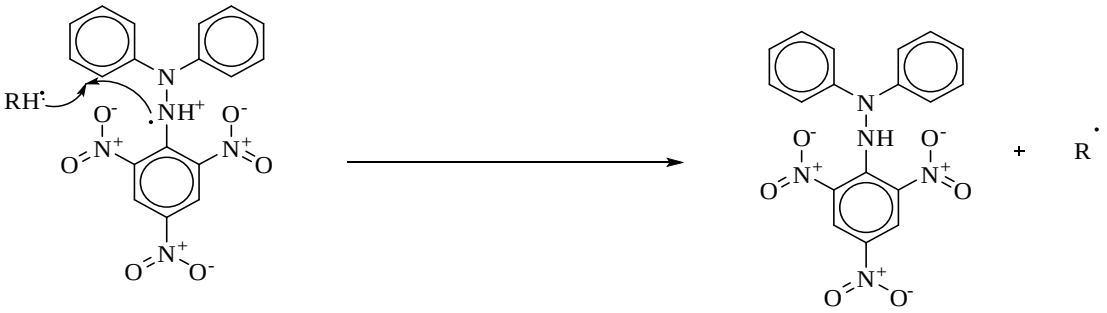
إعتمدنا في دراستنا على جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من نوع Spactroscan 80D/DV.

2-2-II اختبار DPPH :

DPPH ثنائي فنيل بكريل هايدرازيل وهي مادة صلبة ذات لون بنفسجي. [9] عرف هذا الاختبار من طرف العلم بولواز Marsden Blois سنة 1958م، يعتمد على نسبة إرجاع جذر $DPPH^{\cdot}$ في وجود مركب مضاد للأكسدة قادر على منح إلكترون أو جذرا هيدروجيني ليكون أكثر استقرار.[10] و يظهر ذلك من خلال التفاعل اللوني للجذر $DPPH^{\bullet}$ ذو اللون البنفسجي الداكن.[11] الذي يتحول إلى جزئية مستقرة DPPH-H ذات اللون الأصفر الداكن.[12] هذا الأخير يعتبر من أكثر الطرق استعمالا لكونه اختبار سريع و غير مكلف و سهل.[13-14] تقاس الامتصاصية عند طول موجة λ=517nm [15]



الشكل (IV -1): الصيغة الكيميائية لجذر $DPPH^{\bullet}$



الشكل (IV-2):مخطط يوضح الية تفاعل جذر DPPH مع مضاد الأكسدة.

نقوم بتحضير محلول DPPH بتركيز $(6\times10^{-5}M)$ في الإيثانول.ثم نقوم بتحضير تراكيز مختلفة من المركبات المدروسة و حمض الاسكوربيك VC (مركب معياري أو مرجعي) و هذا باستعمال ثنائي مثيل سلفوكسيد DMSO نظرا لذوبانيتها العالية في هذا الأخير. نضع في أنابيب الاختبار 200µl من كل تركيز و نضيف لها 4ml من DPPH نرج المزيج جيدا ليتجانس المحلول و نتركه في الظلام لمدة 30min و في درجة حرارة الغرفة، بعدها نقوم بقراء الامتصاصية في جهاز UV-Vis عن طول الموجة λ=517nm [16]

تم تعين القدرة التثبيطية للمركبات المدروسة بحساب النسبة المئوية لتثبيط DPPH(I%) وفق العلاقة[17]

$$I\% = \frac{A_0 - Ai}{A_0} \times 100$$

حيث: A_0

A_0: الامتصاصية الضوئية للجذر الحر في غياب المثبط بعد 30min.

A_i: الامتصاصية الضوئية في وجود المثبط بعد30min.

I% : نسبة تثبيط العامل المضاد للأكسدة للجذر الحر $DPPH^{\bullet}$

3-2-II اختبار موليبدات الفوسفات (PM):

اختبار الموليبدات هو اختبار يسمح بقياس القدرة المضادة للأكسدة للمركبات المراد دراستها في وجود عامل اختزال، هذا بإرجاعPhosphmolybdic Acide الى Phosphmolybdate ذو اللون الأزرق و هذا حسب التفاعل التالي: $MO^{+5} \longrightarrow MO^{+6}$

كما يعتبر هذا الاختبار سريع و غير مكلف و سهل التكرار، يقاس التغير اللوني للمعقد بقياس الامتصاصية عند طول موجة λ_{max}= 695nm. [18]

نحضر أولا محلول موليبدات الفوسفات و المتكون من:

- 0.6M من حمض الكبريت H_2SO_4
- 29mM من فوسفات الصوديوم Na_3PO_4
- 4mM من موليبدات الأمونيوم $(NH_4)_2MoO_4$

نأخذ0.3ml من مختلف تراكيز حمض الأسكوربيك و التي تتراوح بين 50µM - 500µM و نضيف له 3ml من محلول موليبدات الفوسفات، ثم نضع الأنابيب في حمام مائي درجة حرارته 95C° ولمدة 90min و بعدها نترك الأنابيب تبرد تتدريجيا و تقاس الامتصاصية عند طول موجة 695nm =λ. [19] و بنفس الطريقة نعامل المركبات المدروسة. تم التعبير عن القدرة الإرجاعية (المضادة للأكسدة) بحساب التركيز المكافئ لحمض الأسكوربيك AEACبوحدة M

II-3- الفعالية المضادة لتآكل

مقدمـة:

إن فهم عملية التآكل والسيطرة عليها أصبح ضرورة علمية واقتصادية لما لها من أضرار بليغة إلى درجة يطلق عليها صناعة معاكسة نظرا للخسائر الكبيرة التي تسببها وقد تأخذ هذه الخسائر صيغ مختلفة كتبديل الأجهزة المتآكلة واستعمال معادن وسبائك باهظة الثمن ذات مقاومة عالية للتآكل أو غلفنة المعادن أو طلائها بمعدن مقاوم للتآكل أو إضافات كيميائية مضادة لحماية المعدن من الضرر.

جميع دول العالم وخاصة الصناعية منها والمتقدمة تعاني من مشاكل التآكل ويبلغ مقدار ما يفقده العالم من إجمالي إنتاج المعادن حوالي (10%) وتبلغ التكاليف الناتجة عن هذه الخسائر والمبذولة لغرض التخفيف أو التخلص من مليارات الدولارات سنويا.

إن واحدة من أهم التقنيات المستعملة بشكل واسع لتقليل أو منع تآكل المعادن هو استعمال المثبطات وهي مركبات كيميائية تعمل بشكل فعال على اختزال معدل التآكل للمعدن الذي يتعرض للمحيط المضافة له وعادة تضاف هذه المركبات بتراكيز قليلة نسبيا إلى النظام. وذلك عن طريق تفاعلها مع السطح المعدني أو مع الوسط الذي يتعرض لها لسطح المعدني وتعطي سطحا معدنيا محميا من التآكل والآلية الأساسية لعمل المثبطات هي آلية الامتزاز على السطح المعدني نفسه وتعمل على تكوين غشاء على السطح المعدني وهي تعمل على تقليل عملية التآكل عن طريق زيادة سلوك الاستقطاب الكاتودي أو الانودي، اختزال انتشار الايونات على سطح المعدن، زيادة المقاومة الكهربائية للسطح المعدني. ففي صناعة تكرير النفط والصناعات التحويلية وأنظمة السوائل المتبخرة يعتبر استعمال مثبطات التآكل الخط الأول في الطرق لحماية المعدن من التآكل.[20]

ففي هذا العمل تمت دراسة الأثر التثبيطي للمركبات النهائية c1, c2, c3 التي تم تحضيرها على قطعة من الفولاذ الكربوني XC70 في الوسط الحامضي (HCl, 1M) و هذا بالاعتماد على الطريقة الالكتروكيميائية التي تتضمن الطريقة المستقرة(منحنيات الاستقطاب)والطريقة المتغيرة (مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية).

II-3-1 المواد والأجهزة المستعملة

المواد المستعملة :

الجدول(V-1): المواد المستعملة، درجة نقاوتها والشركات المصنعة

المواد المستعملة	النقاوة	الشركة المنتجة
حمض كلور الماء HCl	99.8%	Biochem chemo pharma
ثنائي ميثيل سلفوكسيد(C_2H_6OS)	99%	Biochem chemo pharma

- **الأجهزة المستعملة:**

تمت هذه الدراسة الالكتروكيميائية باستعمال جهاز PGZ301 (Voltalab40) ومزود هذا الأخير ببرنامج من نوع Voltamaster4

خلية القياس: أجريت التجارب الالكتروكيميائية داخل خلية من الزجاج اسطوانية الشكل حجمها 500ml يوجد بجانبيها فتحتان الأول لإدخال الكترود العمل والذي هو عبارة عن حامل للقطعة المعدنية XC70 وهي اسطوانية الشكل ذو مساحة دائرية $1cm^2$، والثاني لإدخال الكترود الشاهد وعبارة عن سلك من البلاتين مساحة سطحه $1cm^2$ و دوره ضمان مرور التيار الكهربائي داخل الخلية. إما غطاء الخلية فهو يحتوي على خمس فتحات واحدة منها خاص بإدخال الالكترود المرجعي وهو عبارة عن الكترود من الكالومال موجود في محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم (KCl) حيث يكون هذا الالكترود قريب إلى الكترود العمل وهذا لتقليل من مقاومة المحلول.[21]

فيما يخص الكترود العمل أي العينة فيجب قبل بداية كل عمل يكشط على أوراق كاشطة زجاجية (80, 200, 1200, 4000) ثم تغسل بالأسيتون وبالماء المقطر ويجفف جيدا.

II-3-2 المعدن المدروس:

تمت الدراسة على قطعة من الفولاذ الكربوني من نوع XC70، حيث حدد التركيب الكيميائي لها في مصنع الأنابيب بغرداية، النتائج موضحة في الجدول **(II -5)** التالي.

الجدول (II -5): التركيب الكيميائي لمعدن الفولاذ الكربوني XC70.

العناصر الكيميائية	النسبة المئوية الكتلية (10^{-3}%)	العناصر الكيميائية	النسبة المئوية الكتلية (10^{-3}%)
C	65	Cu	10
P	2	Al	42
S	1	Nb	67
Si	245	V	14
Mn	1685	Ti	19
Cr	42	Mo	5
N	62	Fe	reste

3-3-II الوسط الآكال:

تمت الدراسة في وسط حامضي محضر من حمض كلور الماء بتركيز (HCl, 1M) ذو نقاوة 37% والماء المقطر، إلا أننا قمنا بإذابة المركبات المدروسة(المثبيطات) في DMSO وعليه الوسط الأكال في دراستنا هو (HCl (1M) - DMSO).

4-3-II دراسة الفعالية التثبيطية للمركبات في الوسط (HCl 1M, DMSO):

من أجل الدراسة التجريبية للقدرة التثبيطية للمركبات في الوسط الحمضي نستعمل طريقة منحنيات الاستقطاب (Tafel) لحساب سرعة التآكل في وجود وغياب هذه المركبات، كما اعتمدنا مطيافية الممانعة الإلكتروكيميائية لدراسة الدارة الكهربائية وقيمة عناصرها بين سطح – محلول.

1-4-3-II منحنيات الإستقطاب:

بعد تحضير المحاليل بتراكيز مختلفة تتراوح بين (10^{-5}M)0,1-1,2، وتحضير الكترود العمل أي كما ذكرنا سابقا (صقل العينة ميكانيكيا بواسطة الأوراق الكاشطة حتى الحصول على سطح متجانسا)، يتم تحديد الشروط التجريبية على الجهاز وهي:

سرعة المسح والتي تم تحديدها ب 30mV/min وهي سرعة تسمح بتوضيح الانتقال الإلكتروني الكاتودي والأنودي، بالإضافة إلى مجال الاستقطاب والتي تم تحديها من 250mV- إلى600mV-.

بعد تحديد الشروط التجريبية على جهاز الكمبيوتر نقوم بتوصيل الكترود العمل بعد صقله وغسله بالأسيتون والماء المقطر بالخلية الموصلة بجهاز Voltalab40.

بعد ضبط الشروط التجريبية وتحضير الخلية نسكب المحلول المحضر سابقا، تنطلق التجربة ويبدأ الجهاز برسم منحنى E = f(t) ثم منحنى i = f(E) ومن هذا الأخير نحصل على منحنى Tafel log (i) = f(E)،

حيث تم حساب مردود التثبيط R % وفق العلاقة **(1.II)**. [22]

$$R\% = \frac{icorr - icorr(inh)}{icorr} \times 100 \text{.....} \textbf{(1. II)}$$

ونسبة تغطية السطح وفق العلاقة التالية .

$$\theta = \frac{icorr - icorr(inh)}{icorr} \text{.....} \textbf{(2. II)}$$

حيث:

i_{corr}: كثافة تيار تآكل الفولاذ معينة من ميل تفال الكاتودي بعد الغمس في المحلول الحمضي في غياب المثبط بوحدة (mA).

$i_{corr(inh)}$: كثافة تيار تآكل الفولاذ معينة من ميل تفال الكاتودي بعد الغمس في المحلول الحمضي في وجود المثبط بوحدة (mA).

θ: نسبة تغطية السطح.

II-3-4-2 طريقة الممانعة الإلكتروكميائية:

قياسات الممانعة أخذت بعد نصف ساعة من الغمس في المحلول، في درجة حرارة 25°C، تعتبر هذه الطريقة حساسة جدا. هذه الطريقة متغايرة تمكننا من تعيين فعالية المثبط وذلك بتحديد المقاومة الانتقالية بوجود المثبط وغيابه وكذلك معرفة الطبقة المضاعفة المتشكلة على سطح المعدن، وتعتمد هذه الطريقة على معلومات المراحل الجزيئية للانتقال الالكتروني على مستوى سطح معدن /محلول، التي من خلالها يتم الحصول على منحنيات نكويست واعتماد على المنحنيات يتم تحديد المقادير الالكتروكميائية التالية:
تم حساب سعة الطبقة المضاعفة وفق العلاقة التالية :

$$R_t = 1/2\pi F C_{dl} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(3. II)}$$

يحسب مردود التثبيط وفق العلاقة التالية [23]:

$$R\% = \frac{Rtinh - Rtcorr}{Rtinh} \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(4.II)}$$

R_{tcorr}: مقاومة الانتقال الشحني في غياب المثبط.

R_{tinh}: مقاومة الإنتقال الشحني في وجود المثبط.

المراجع

باللغة العربية

1 - م.ا. بالفار, المساهمة في دراسة القدرة المضادة للأكسدة لبروبوس جنوب الجزائر بالطرق الكميائية والكهروكميائية، رسالة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2015.

21 - م . دقموش، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون واملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن، رسالة دكتوراه،جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2014.

باللغة اللأتينية

1- H. Khanmohammadi, M. Erfantalab, A. Bayat, A. Babaei and M. Sohrabi, Spectrochimica
2- S S.Atia, T. Douadi, A. Douadi, T. Lanez and M. Al-Noaimi, jocpr, **(2015)** ,7(4), 692-696.
3- S. Menati, S. Sayahi, International Conference on Biology, Environment and Chemistry, **(2011)**, 24, 242-245.
4- R. I. Al-Bayati, M. R. Ahamad and L. S. Ahamed, journal of science, **(2015)**, 56, 2468-2480.
5- H. Khanmohammadi, K. Rezaeian, M. M. Amini and S. W. Ng, Dyes and Pigments, **(2013)**, 98, 557-564.
6- S. B. Junne, R. M. More Mrs A. B. Kadam, Miss S. U. Mamidwar, Miss K. B. Kandharkar, P. A. Kulkarni ,journal of pharmacy Research, **(2012)**, 5(8), 4379-4381.
7- H. JOHN, C. ARTHUR, Department of Chemistry Indiana, University, **(1956)**, 22(764), 1068-1070.
8- E. J. Garcia, T. L. C. Oldoni, S. M. de Alencar, A. Reis, A. D. Loguercio and R. H. M. Grande, journal Braz Dent, (2012), 23(1), 22-27.
9- A. Sherikar, M. Mahanthesh, Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 2015, 4(4), 36-40
10- A. Meddour, M.Yahia, N.Benkiki and A. Ayachi,journal of lebanece science, 2013, 14(1).
11- H. Talbi, A. Boumaza, K. El-mostafa, J. Talbi, A. Hilali, JMES, (2015), 6(4) ,1111-1117.
12- Zaranappa1, H. M. Vagdevi, M. R. Lokesh and B. C. Gowdarshivannanavar, Journal of ChemTech Research, 2012,4(4),1527-1533.
13- F. Kholkhal, H. A. Lazouni, M. Bendahou, I. Boublenza, S. D. Chabane and T. Chaouch, Afrique Science, (2013), 09(1), 151 – 158.
14- Dr Prieto's DPPH Microplate Protocol, 2012
15- M. Ghasemian, A. Kakanejadifard, F. Azarbani, A. Zabardasti, S. Shirali, Z.Saki and S. Kakanejadifard, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 138 , 643–647.
16- A. Hemalatha, K. Girija, C. Parthiban, C. Saranya and P. Anantharaman, Advances in Applied Science Research, 2013, 4(5), 151-157.
17- P. Prieto, M. Pineda and M. Aguilar, Anal, Biochem, (1999), 269: 337-341
18- R. S. Phatak, A. S. Hendre, Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 2014, 2 (5), 32-35
19- . S.J. Kareem, Journal For Mechanical And Material Engineering, 2010,10 (3).
22-R. S. Phatak, A. S. Hendre, Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 2014, 2 (5), 32-35.
23-A. Asan, S. Soylu, T. Kıyak, F.Yıldırım, S. G. O ztas, N. Ancın and M. Kabasakaloglu, Science Direct, (2006), 48, 3933-3944

الفصل الثالث:

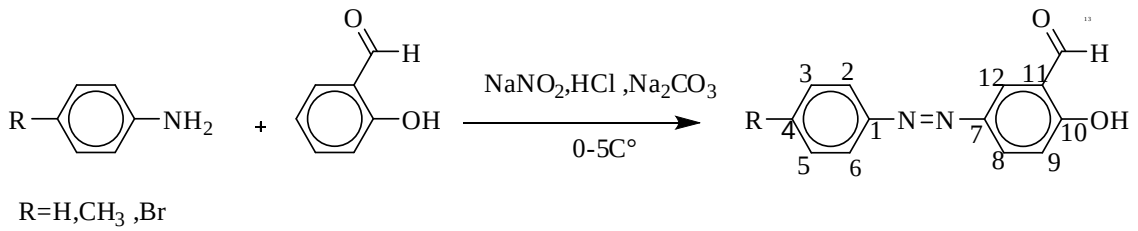
النتائج و المناقشة

III -النتائج و المناقشة

1-III جزء التحضير

1-1-III تحضير مركبات الأزو a1, a2, a3:

تم تحضير مركبات الأزو الثلاثة a1, a2, a3 والشكل التالي يوضح الآلية العامة للمركبات المحضرة تحصلنا على منتجات نقية كمواد صلبة وهذا بعد إعادة البلورة في الإثانول، الآلية العامة يمكن توضيحها في الشكل(**1-III**)، تم التأكد من بنية هذه المركبات عن طريق التحليل العنصري، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية والتحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي.



الشكل(1-III): الآلية العامة لتحضير مركبات الأزو.

1-1-1-III الخصائص الفيزيائية و الكميائية للمركبات

تتميز هذه المركبات بذوبانيتها الجيدة في المذيبات العضوية وهي مركبات مستقرة حراريا الخصائص الفيزيائية و الكيميائية موضحة في الجدول(1-III)

الجدول (1-III): يوضح الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمركبات الأزو.

المركبات	الصيغة الجملة	اللون	مردود التفاعل	نقاط الإنصهار
a1	$(C_{13}H_{10}N_2O_2)$	بني	63.09%	128 °C
a2	$(C_{14}H_{12}N_2O_2)$	أصفر	95%	155-156 °C
a3	$(C_{13}H_9N_2O_2Br)$	أخضر فاتح	91%	206-207 °C

III-1-1-2التحليل العنصري (AE):

شخصت مركبات الأزو المحضرة بواسطة تقنية التحليل العنصري الدقيق (AE) وقد سجلت نتائج التحاليل في الجدول **(2-III)**، عند مقارنة النسب المئوية للعناصر(C.H.N) المتحصل عليها عمليا مع النتائج المحسوبة نظريا وجد تقارب كبير بينهما و من خلال هذه النتائج نتحصل على الصيغة الكميائية للمركبات و هي كتالي $C_{14}H_{12}N_2O_2$, $C_{13}H_9N_2O_2Br$,$C_{13}H_{10}N_2O_2$

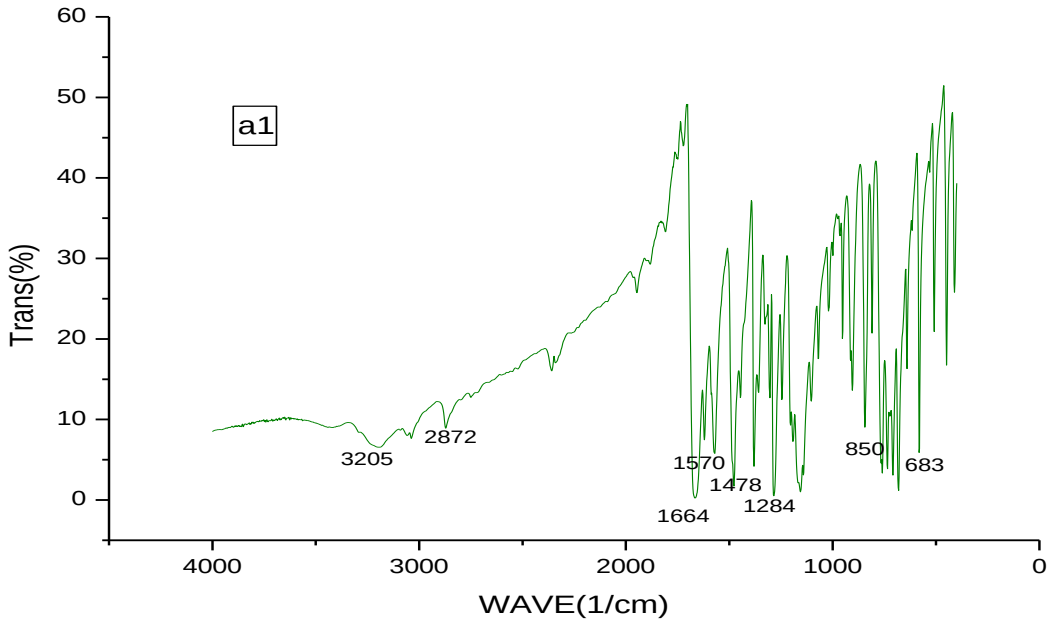
الجدول**(2-III)**: نتائج التحليل العنصري (C.H.N) لمركبات الأزو

المركب	النسب المئوية	C%	H%	N%
a1	النظري	69.02	4.46	12.38
	التجريبي	68.76	4.63	12.29
a2	النظري	69.99	5.03	11.66
	التجريبي	70.13	5.23	11.82
a3	النظري	51.17	2.97	9.18
	التجريبي	51.30	3.10	9.34

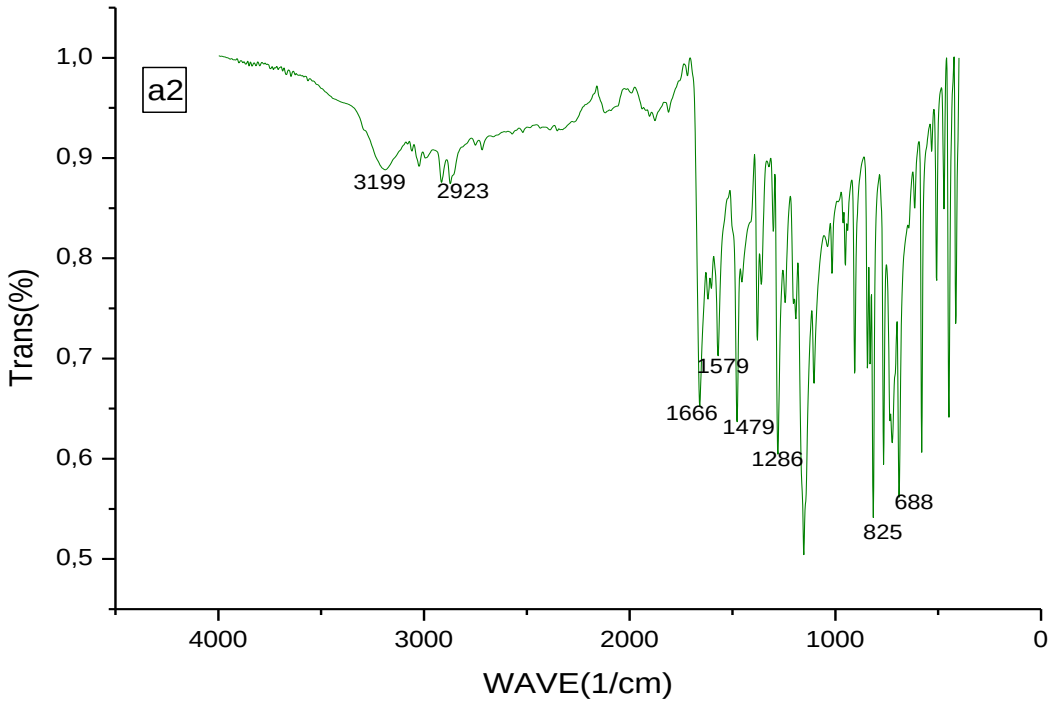
III-1-1-3الخصائص الطيفية و البنيوية للمركبات: تمت الكشف عن المركبات المحضرة بواسطة الطرق الطيفية الإعتيادية .

1- التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR):

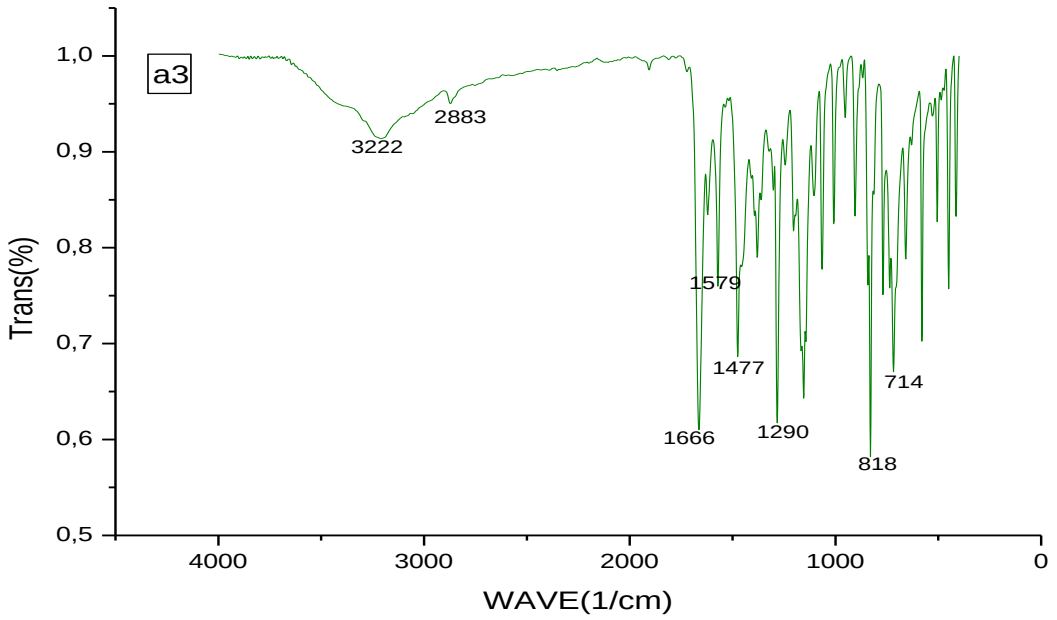
تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة كان في المجال($400\text{-}4000cm^{-1}$)، حيث أظهرت أطياف المركبات الموضحة في الأشكال **(2-III)**، **(3-III)**، **(4-III)**



الشكل (III -2):طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركبa1



الشكل (III -3):طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركبa2



الشكل (III -4):طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركبa3

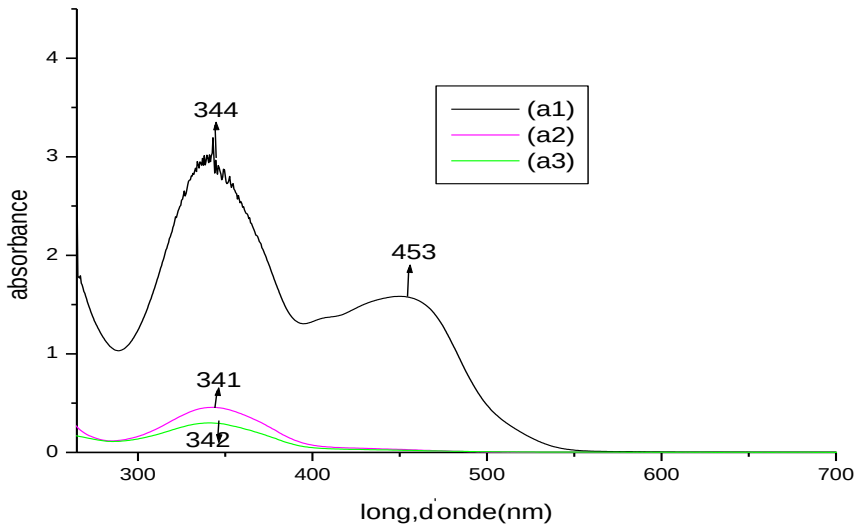
عصابة امتصاص شبه مستقرة بالنسبة للمركبات الثلاثة عند $1479cm^{-1}$والتي تعود إلى مجموعة الازو(N=N)، كما نلاحظ ظهور عصابة امتصاص عريضة في المجال($3199-3205cm^{-1}$) والتي تعود إلى مجموعة الهيدروكسيل (OH). بالإضافة إلى عصابتين عند ($1570-1579cm^{-1}$)و($1284-1288cm^{-1}$) التي تعودا إلى مجموعتي (C=C) و (C-O) على الترتيب وعصابة امتصاص عند $1666cm^{-1}$ والتي تعود إلى مجموعة الكربونيل(C=O) وهي تميز المركبات الأولية، الجدول(3-III) يوضح أهم قيم الامتصاص للمركبات المحضرة. [1]

الجدول(3-III):يوضح أهم قيم الإمتصاص لمركبات الأزو.

المركبات	υ(N=N)	υ C=C)	υ (C=O)	υ (C-O)	υ (O-H)	υ (C_{ar}-H)
a1	1478	1570	1664	1284	3462	3040
a2	1479	1579	1666	1286	3199	2923
a3	1477	1579	1666	1290	3222	2883

2- التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis)

تمت دراسة الأطياف الالكترونية للمركبات المحضرة في المجال(200nm-900nm) حيث تم استعمال DMF كمذيب، أظهرت أطياف الامتصاص الإلكتروني للمركبات المحضرة الموضحة في الشكل**(5-III)**

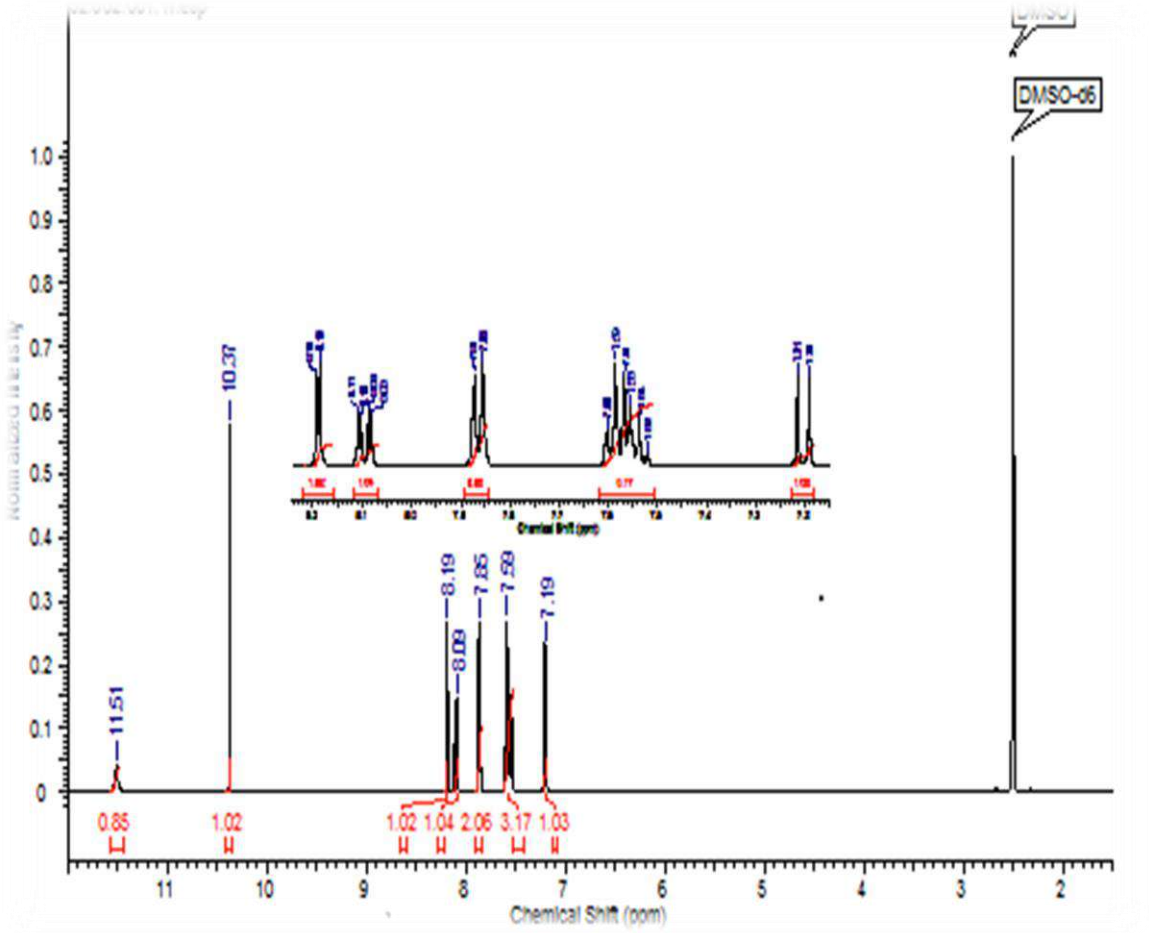


الشكل(5-III): طيف الأشعة المرئية –فوق البنفسجية لمركبات الأزو

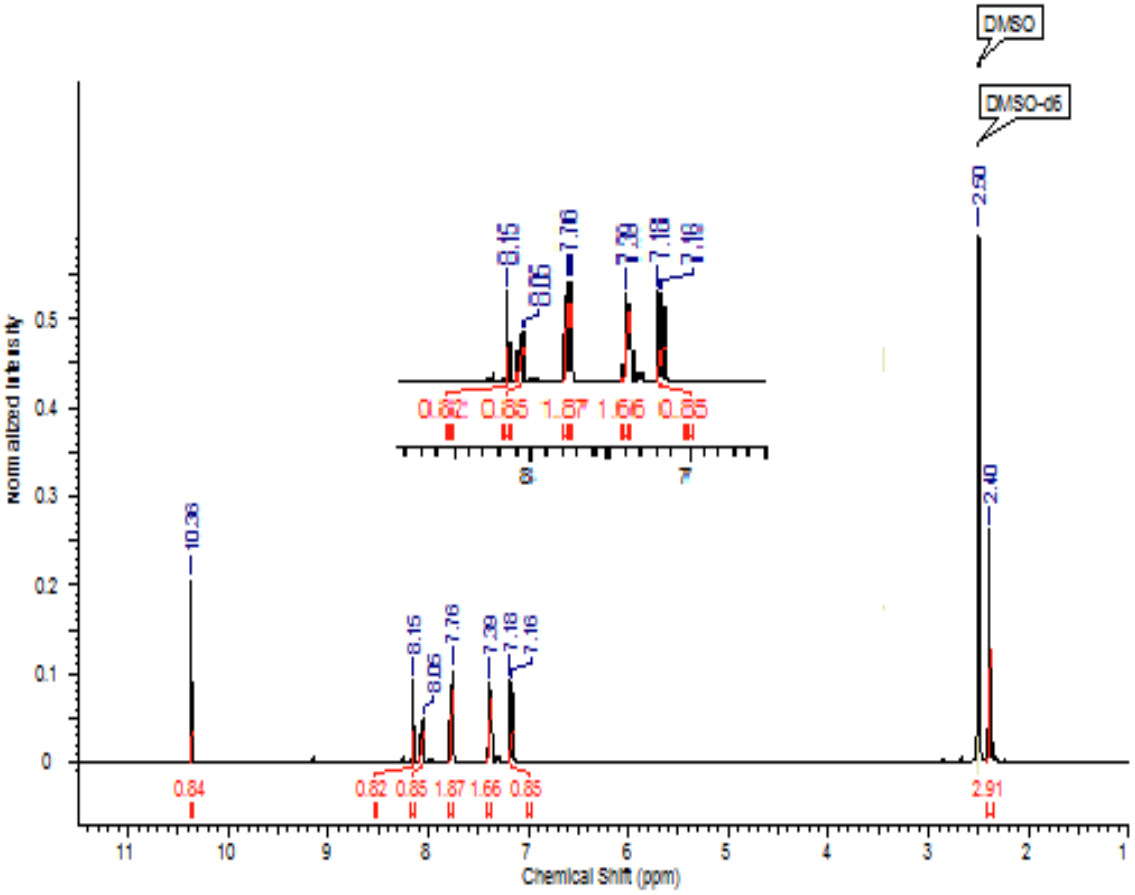
فتحصلنا على القيم التالية:λ_{max}=341,342,344,453 التي تعود للانتقال الإلكتروني من نوع π -π* الخاصة بمجموعة الأزو المقترنة بالحلقات الأروماتية.[3-2]

2- التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي(RMN ^{1}H, RMN ^{13}C):

RMN ^{1}H: تمت دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركبات الأزو المحضرة باستخدام ثنائي مثيل سلفوكسيد DMSO كمذيب، من خلال أطياف الرنين النووي المغناطيسي الموضحة في الأشكال**(6-III)**، **(7-III)**



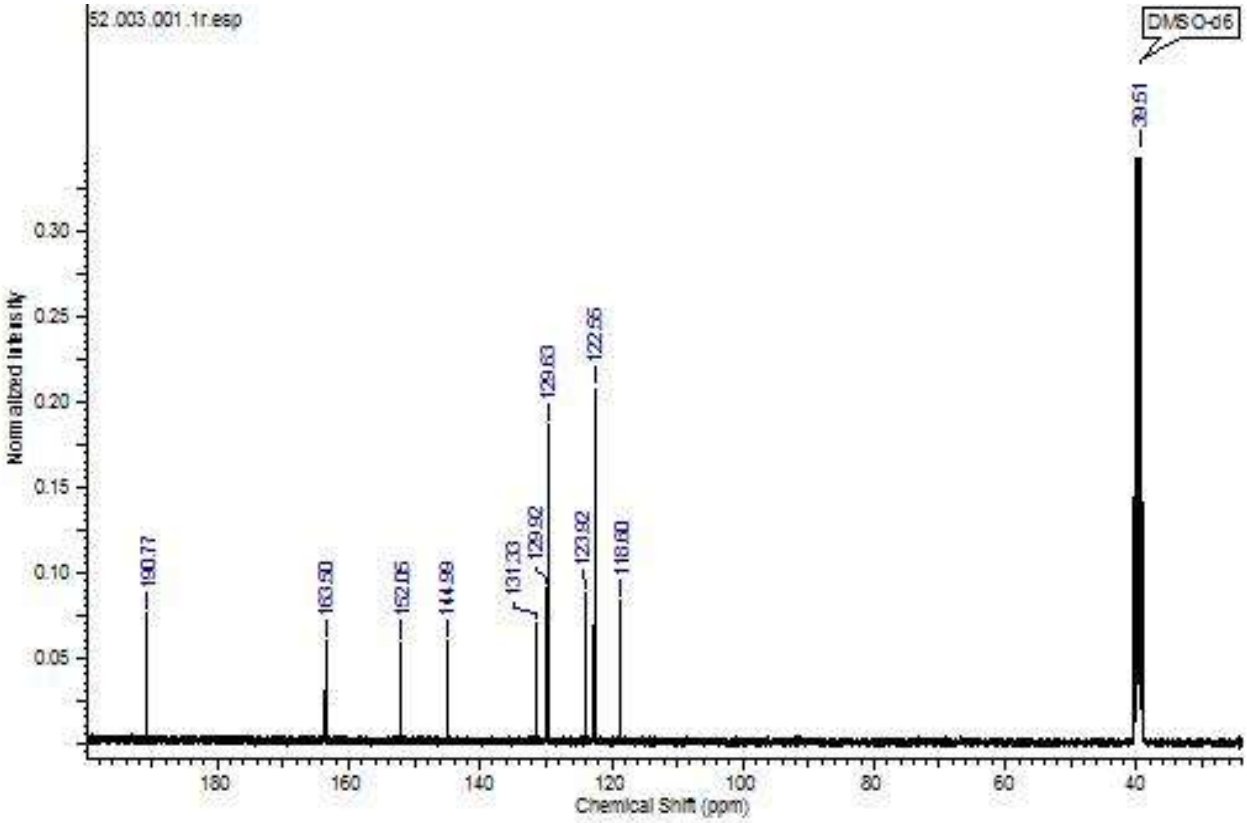
الشكل(III -6): طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H RMN للمركبa1



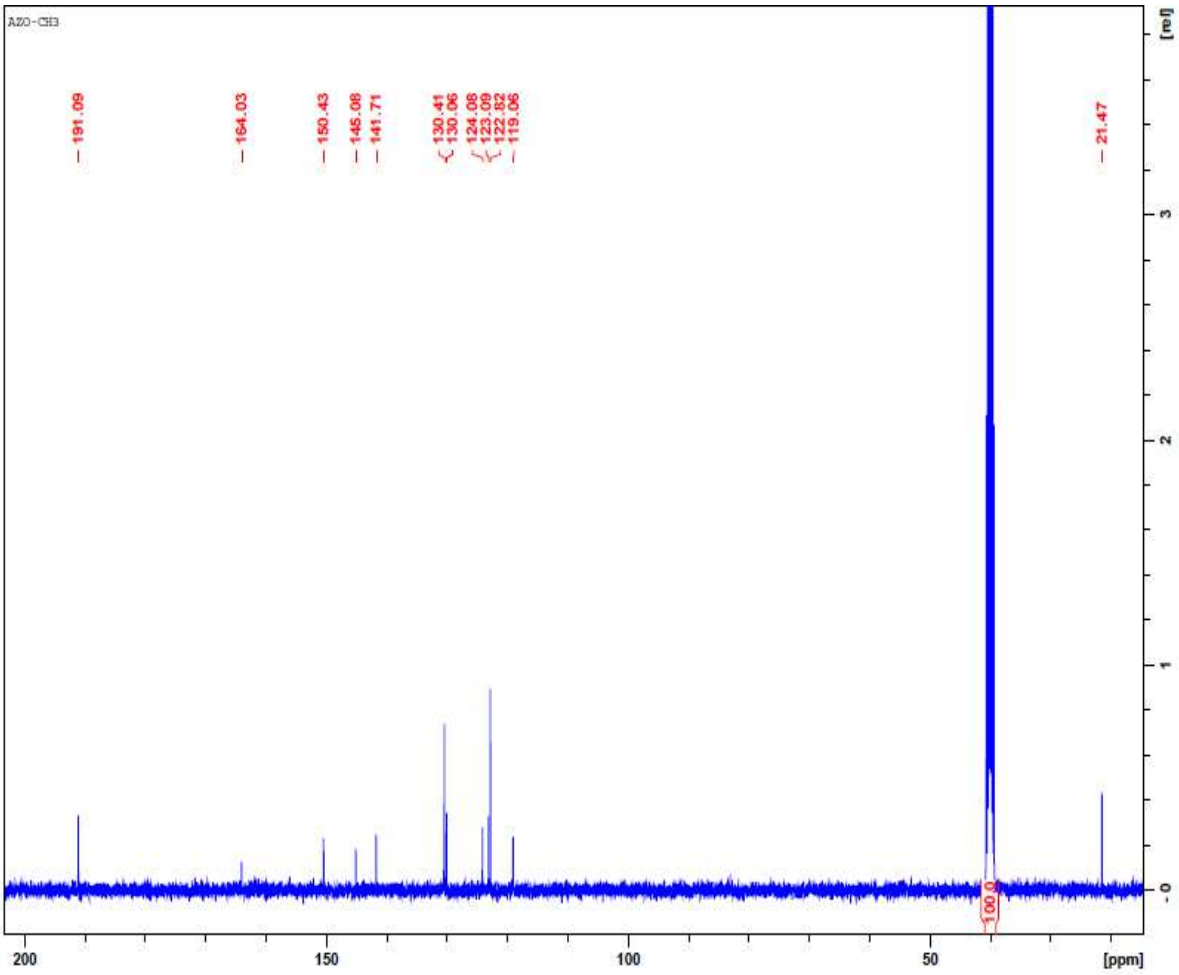
الشكل(III -7): طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H RMN للمركبa2

نلاحظ ظهور حزمة أحادية عند الإزاحة الكيميائية 2.51ppm والتي تعود إلى بروتونات مجموعة المثيل المستبدلة على حلقة الأروماتية في حين نلاحظ ظهور حزمة أحادية عند الإزاحة الكيميائية 9.42-10.51 (ppm تعود إلى بروتون مجموعة(CHO)، أما فيما يخص بروتونات الحلقات الأروماتية فظهرت في المجال (7.18 - 8.16ppm). [5 4,1]

RMN ^{13}C: أهم ما يمكن استنتاجه من هذه الأطياف**(8-III)**، **(9-III)**



الشكل (8-III):طيف RMN ^{13}C للمركب a1



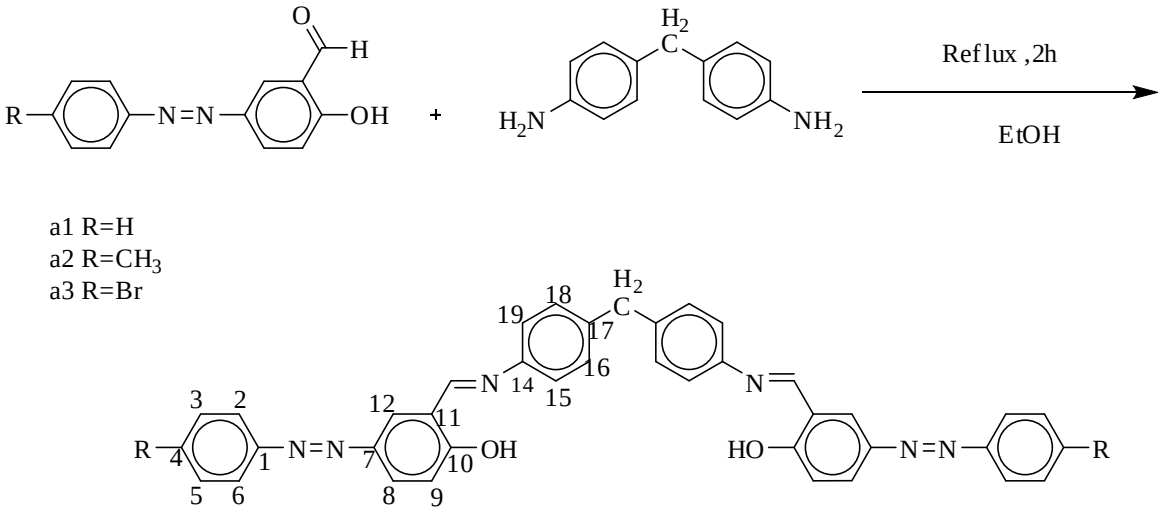
الشكل (9-III):طيف ^{13}C RMN للمركبa2

a1: - RMN (400 MHz, (CD3)2SO) (ppm): 13C: δ = 118.19(1C,C_{11}), 122.14(2C,C_2,C_6), 122.39(1C,C_9), 123.51(1C,C_{12}), 129.22(2C,C_3,C_5), 129.51(1C,C_8), 130.92(1C,C_4), 144.57(1C,C_7), 151.63(1C,C_1), 163.08(1C,C_{10}), 190.35(1C,C_{13}).

a2: - RMN (400 MHz, (CD3)2SO) (ppm): 13C: δ = 21.47(1C,CH 3), 119.6(1C,C_{11}), 122.82(2C,C_2,C_6), 123.09(1C,C_9), 130.06(1C,C_8), 130.41(2C,C_3,C_5), 141.71(1C,C_4), 145.43(1C,C_7), 150.43(1C,C_1), 164.03(1C,C_{10}), 191.09(1C,C_{13}).

2-1-II تحضير قواعد شيف (b1, b2, b3):

الآلية العامة لتحضير مركبات قواعد شيف يمكن توضيحها في الشكل **(10-III).**



الشكل (10-III): الآلية العامة لتحضير قواعد شيف

III-1-2-1الخصائص الفزيائية و الكميائية للمركبات

وتتميز هذه المركبات بذوبانيتها الضعيفة في المذيبات العضوية وهي مركبات مستقرة حراريا،الخصائص الفزيائية والكميائية للمركبات موضحة في الجدول(III-4)

الجدول (4-III): يوضح الخصائص الفيزيائية والكميائية لمركبات قواعد شيف.

المركب	الصيغة المجملة	اللون	مردود التفاعل	نقطة الانصهار
b1	$(C_{39}H_{30}N_6O_2)$	اصفر	94.27%	>260°C
b2	$(C_{41}H_{34}N_6O_2)$	احمر أجوري	88.13%	>290°C
b3	$(C_{39}H_{28}N_6O_2Br_2)$	برتقالي	78.2%	>290°C

III-1-2-2-التحليل العنصري (AE):

مركبات قواعد شيف المحضرة تم تشخيصها بواسطة تقنية التحليل العنصري الدقيق (AE) وقد سجلت نتائج التحاليل في الجدول **(5-III)**، عند مقارنة النسب المئوية للعناصر(C.H.N) المتحصل عليها عمليا مع النتائج المحسوبة نظريا وجد تقارب كبير بينهما و من خلال هذه النتائج نتحصل على الصيغة الكميائية للمركبات و هي كتالي $C_{41}H_{34}N_6O_2$, $C_{39}H_{28}N_6O_2Br_2$,$C_{39}H_{30}N_6O_2$

الجدول **(5-III)**: نتائج التحليل العنصري (C.H.N) لمركبات قواعد شيف.

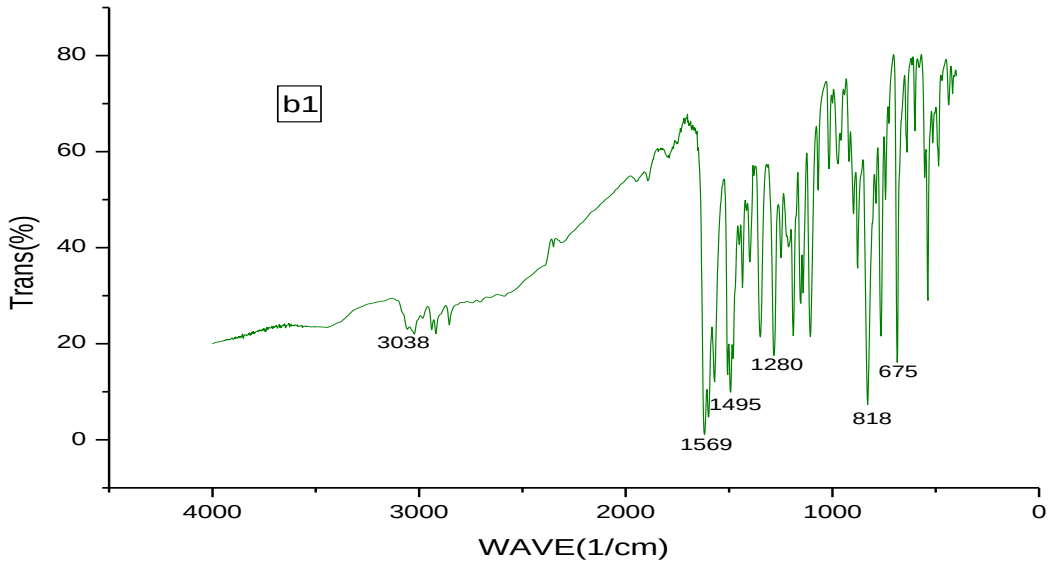
المركب	النسب المئوية	C%	H%	N%
b_1	النظري	76.2	4.92	13.67
	التجريبي	76.06	4.63	13.8
b_2	النظري	76.61	5.33	13.08
	التجريبي	76.48	5.56	13.82
b_3	النظري	60.64	3.65	10.88
	التجريبي	61.02	3.95	11.20

III-1-2-3 الخصائص الطيفية و البنيوية للمركبات

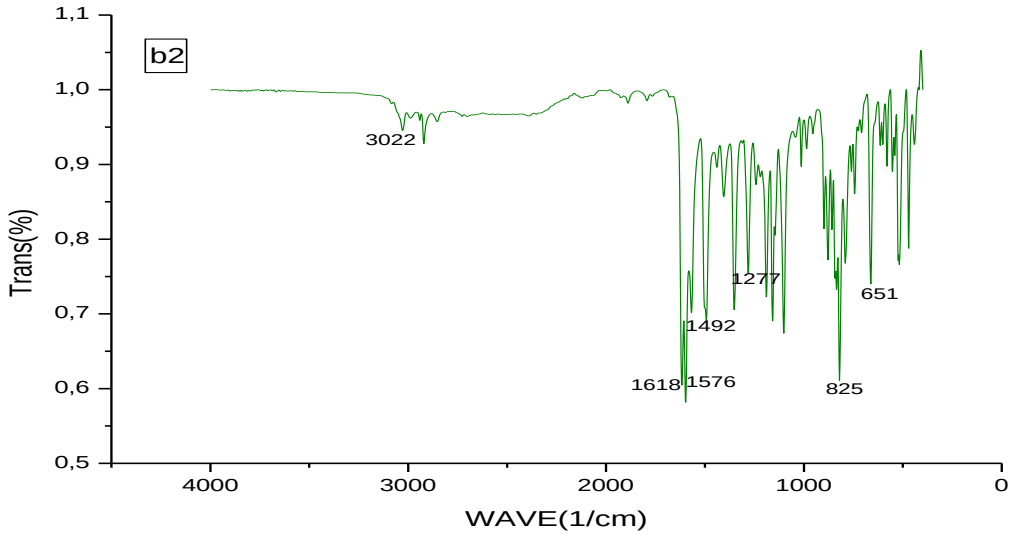
تم التعرف على بنية هذه المركبات باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء، والتحليل العنصري.

1- التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR):

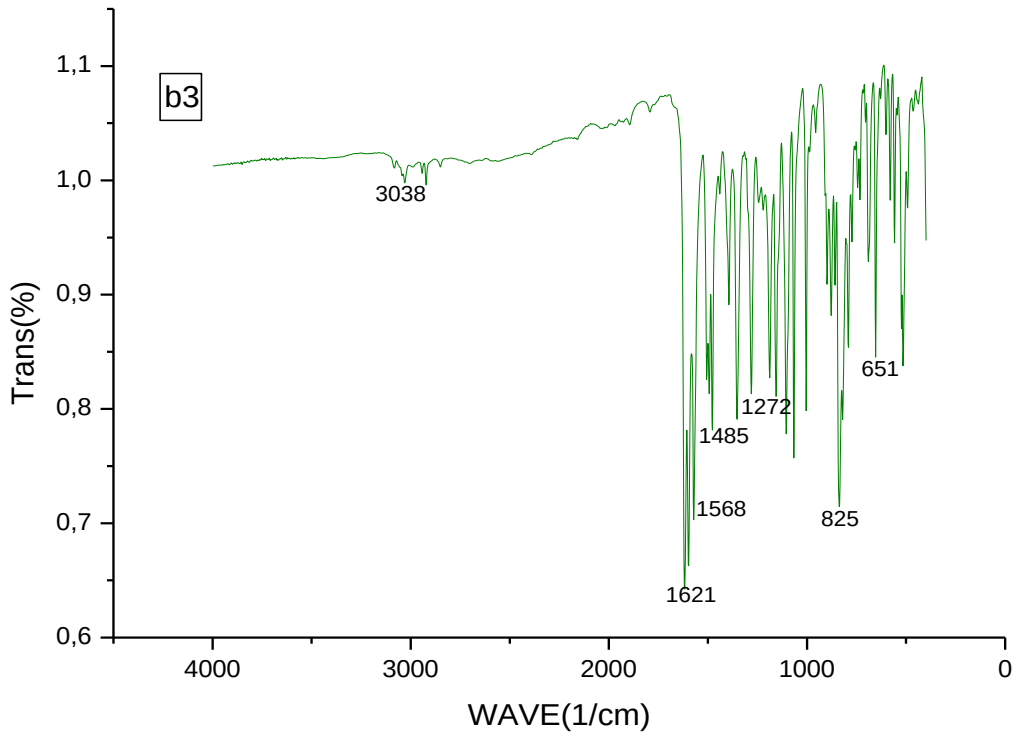
مطيافية الأشعة تحت الحمراء إحدى التقنيات المهمة في تشخيص المركبات العضوية خاصة بالنسبة للوظائف العضوية من خلال العصابات التي تظهر للمواد الناتجة مقارنة مع المواد المتفاعلة طيف الأشعة فوق الحمراء لمركبات قواعد شيف b_1,b_2,b_3 موضحة في الأشكال: **(11-III)**، **(12-III)**، **(13-III)**



الشكل (III-11): طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركبb1



الشكل (III -12):طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركبb2



الشكل (III -13):طيف الأشعة تحت الحمراء IR **للمركب**a2

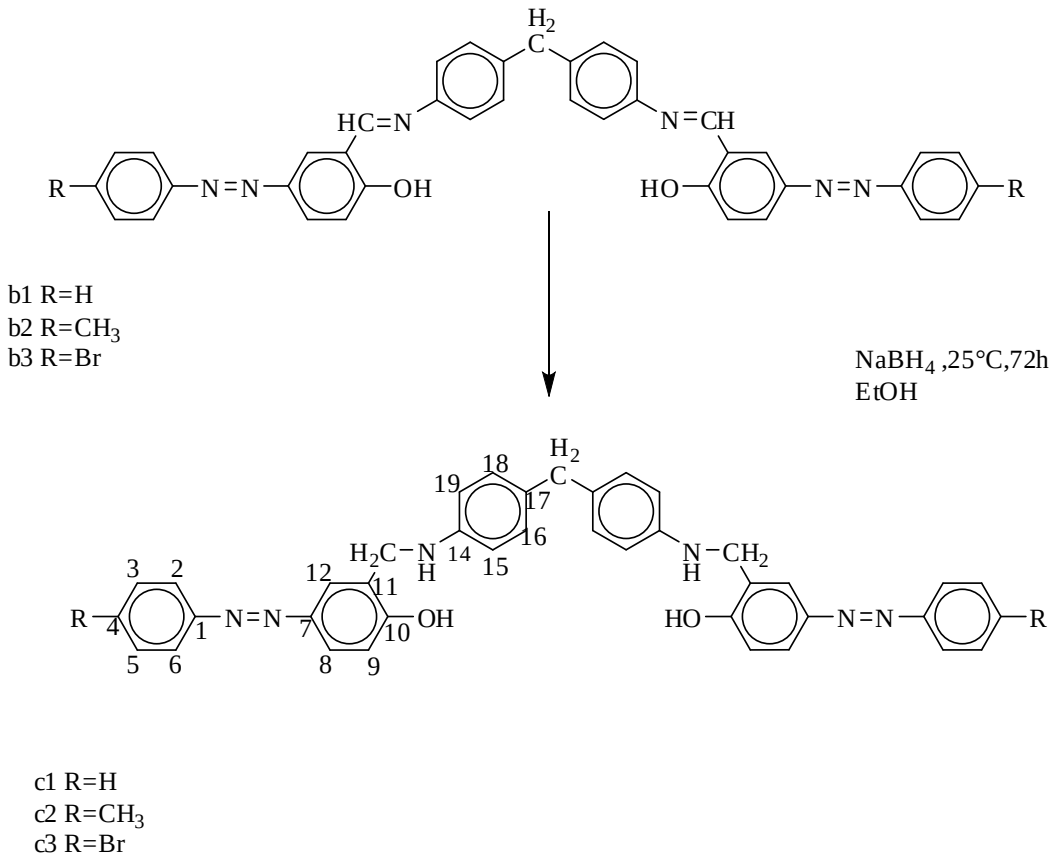
نلاحظة أولا اختفاء وظيفة(C=O) وظهور طيف الامتصاص الخاص بوظيفة الإيمين (C=N) والتي تميز قواعد شيفb_1,b_2,b_3 حيث ظهرت في حدود ($1617\text{-}1621\ cm^{-1}$)، كما يمكن ملاحظة انزياح وظيفة الأزو(N=N) والتي ظهرت في المجال ($1485\text{-}1495cm^{-1}$)، أما وظيفتي (C=C) و (C-O) تم ظهورهما في المجالين ($1568\text{-}1576cm^{-1}$) و($1272\text{-}1280cm^{-1}$) وعلى الترتيب، والجدول **(III-6)** يوضح أهم قيم الامتصاص للمركبات المحضرة.[6, 4]

الجدول (III-6): يوضح نتائج التحليل لمطيافية الأشعة تحت الحمراء لمركبات قواعد شيف

المركبات	υ (C=O)	υ (N=N)	υ (C=C)	υ (C-O)	υ (C=N)
b1	/	1495	1569	1280	1617
b2	/	1492	1576	1277	1618
b3	/	1485	1568	1272	1621

III -1-3المركبات الأمينية c1, c2, c3:

بعد مواجهة صعوبة ذوابانية قواعد شيف قمنا بعملية هدرجة للوظيفة الإمينية للمركبات b1,b2,b3 باستعمال بورهيدريد الصوديوم وهذا في وجود الإيثانول كمذيب فتحصلنا على المركبات الأمينية c1 ,c2 c3 التي تتميز بذوبانية عالية في المذيبات العضوية، عملية التحضير كما هو موضح في الشكل التالي.



الشكل (III-14): الآلية العامة لتحضير المركبات الأمينية

III-1-3-1الخصائص الفزيائية و الكميائية للمركبات

بعد عملية الهدرجة تحصلنا على مركبات تتميز بذوبانية جيدة،هي مركبات مستقرة حراريا والخصائص الفزيائية والكميائية للمركبات موضحة في الجدول(III-7).

الجدول (III-7): يوضح الخصائص الفيزيائية والكميائية للمركبات الأمينية.

المركب	الصيغة المجملة	اللون	مردود التفاعل	نقطة الإنصهار
c1	$(C_{39}H_{34}O_2N_6)$	اصفر	88.44%	156°C
c2	$(C_{41}H_{38}O_2N_6)$	بني فاتح	75.89%	169°C
c3	$(C_{39}H_{32}O_2 N_6Br_2)$	بني داكن	69.20%	188°C

2-3-1-II التحليل العنصري (AE):

المركبات الأمينية المحضرة تم تشخيصها بواسطة تقنية التحليل العنصري الدقيق (AE) وقد سجلت نتائج التحاليل في الجدول**(8-III)**، عند مقارنة النسب المئوية للعناصر(C.H.N) المتحصل عليها عمليا مع النتائج المحسوبة نظريا وجد تقارب كبير بينهما و من خلال هذه النتائج نتحصل على الصيغة الكميائية للمركبات و هي كتالي $C_{41}H_{38}N_6O_2$, $C_{39}H_{32}N_2O_2Br_2$,$C_{39}H_{34}N_6O_2$

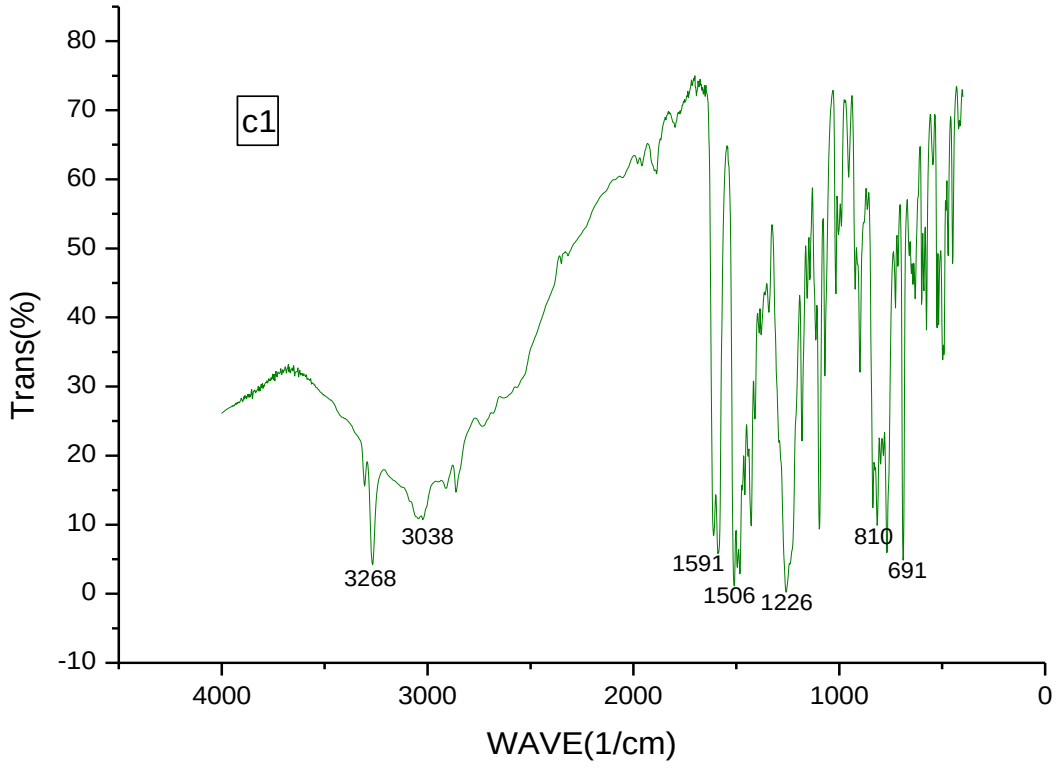
الجدول **(8-III):** نتائج التحليل العنصري (C.H.N) للمركبات الأمينية.

المركب	النسب المئوية	C%	H%	N%
c_1	النظري	75.71	5.54	13.56
	التجريبي	75.45	5.83	13.35
c_2	النظري	76.14	5.92	12.99
	التجريبي	75.85	5.95	13.13
c_3	النظري	60.32	4.14	10.82
	التجريبي	59.90	4.04	10.97

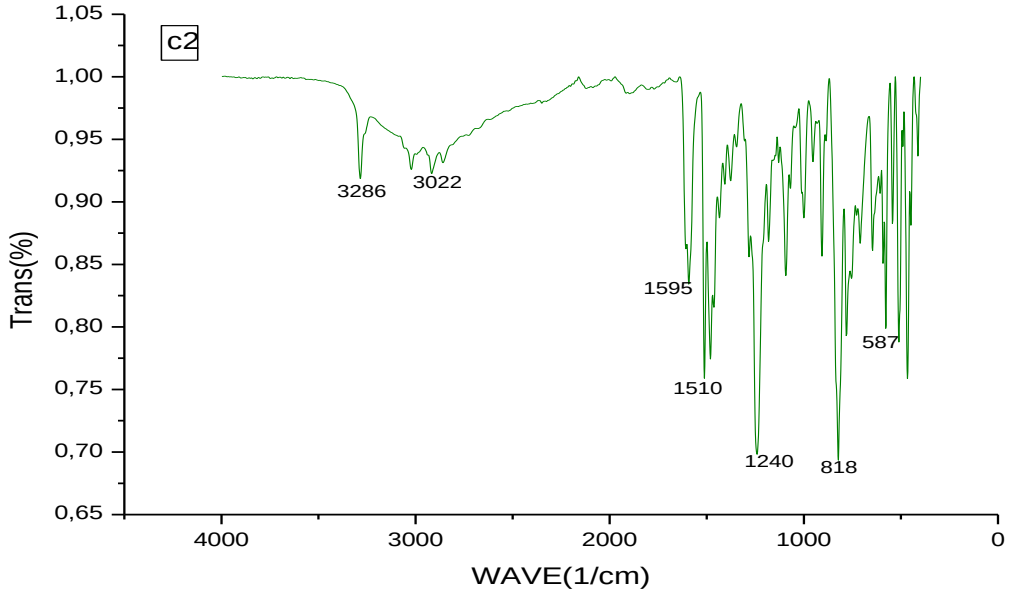
3-3-3-III الخصائص الطيفية و البنيوية للمركبات : تمت الكشف عن المركبات المحضرة بواسطة الطرق الطيفية الإعتيادية .

1- التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء(IR):

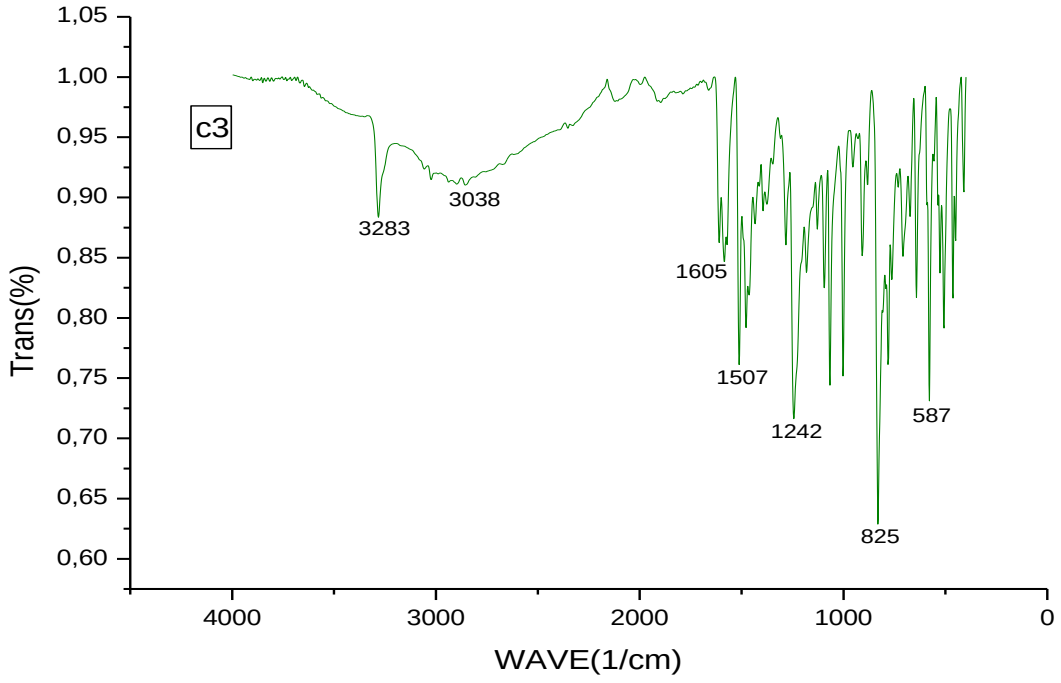
مطيافية الأشعة تحت الحمراء إحدى التقنيات المهمة في تشخيص المركبات العضوية خاصة بالنسبة للوظائف العضوية من خلال العصابات التي تظهر للمواد الناتجة مقارنة مع المواد المتفاعلة لمركبات قواعد شيف b_1,b_2,b_3 أطياف المركبات الأمينية c_1,c_2,c_3 موضحة في الأشكال: **(15-III)**، **(16-III)**، **(17-III)**



الشكل (III -15):طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركبc1



الشكل (III -16):طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركبc2



الشكل (III -17):طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركبc3

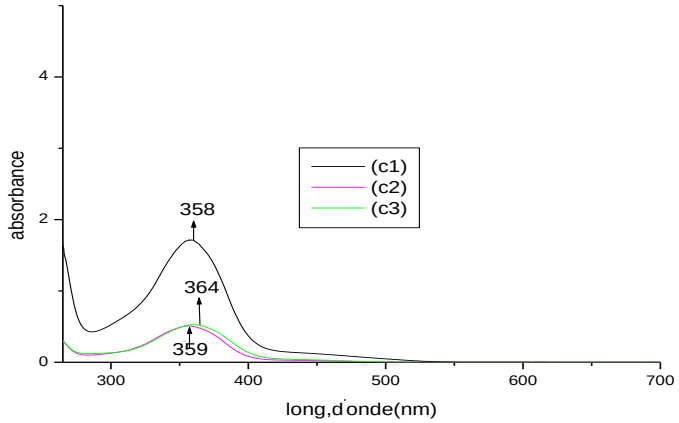
اختفاءعصابة الامتصاص الخاص بوظيفة الإيمين (C=N) والتي تميز قواعد شيفb_1,b_2,b_3 الذي ظهرت في حدود ($1617\text{-}1621\ cm^{-1}$) وظهور طيف امتصاص جديد في المجال ($3268\text{-}3283\ cm^{-1}$) وهو خاص بوظيفة الأمين (N-H)، كما يمكن ملاحظة انزياح وظيفة الأزو(N=N) والتي ظهرت في المجال ($1485\text{-}1495cm^{-1}$) بالنسبة لقواعد شيف في حين ظهرت في المجال ($1506\text{-}1510cm^{-1}$) بالنسبة للمركبات الأمينة، أما وظيفة (C=C) و (C-O) فظهروا في المجالين ($1591\text{-}1605cm^{-1}$) و ($1226\text{-}1242cm^{-1}$) وعلى الترتيب.[6, 4] والجدول **(III-9)** يوضح أهم قيم الإمتصاص للمركبات المحضرة.

الجدول (III-9): يوضح نتائج التحليل لمطيافية الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة

المركبات	υ (N=N)	υ (C=C)	υ (C-O)	υ (C=N)	υ (N-H)
c1	1506	1591	1226	-	3268
c2	1510	1595	1240	-	3286
c3	1507	1605	1242	-	83

2- التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis)

في نفس المجال تمت دراسة الأطياف الالكترونية للمركبات الأمينية المحضرة النهائية في المجال (200nm-900nm) حيث تم استعمال DMF كمذيب، أظهرت أطياف الامتصاص الإلكتروني للمركبات المحضرة الموضحة في الشكل**(18-III)**.



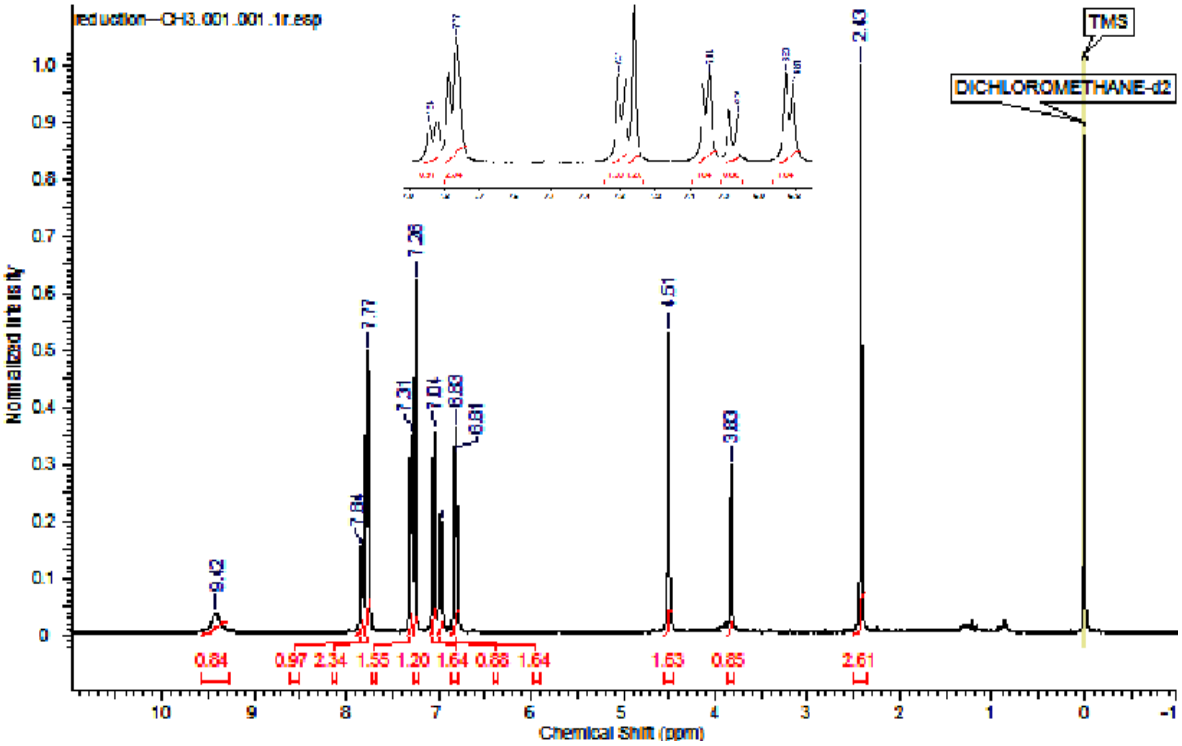
الشكل(18-III): طيف الأشعة المرئية –فوق البنفسجية للمركبات الأمينية

فتحصلنا على القيم λ_{max} التالية:358, 359, 364nm والتي تعود للانتقال الالكتروني من نوع π -π* . [7]

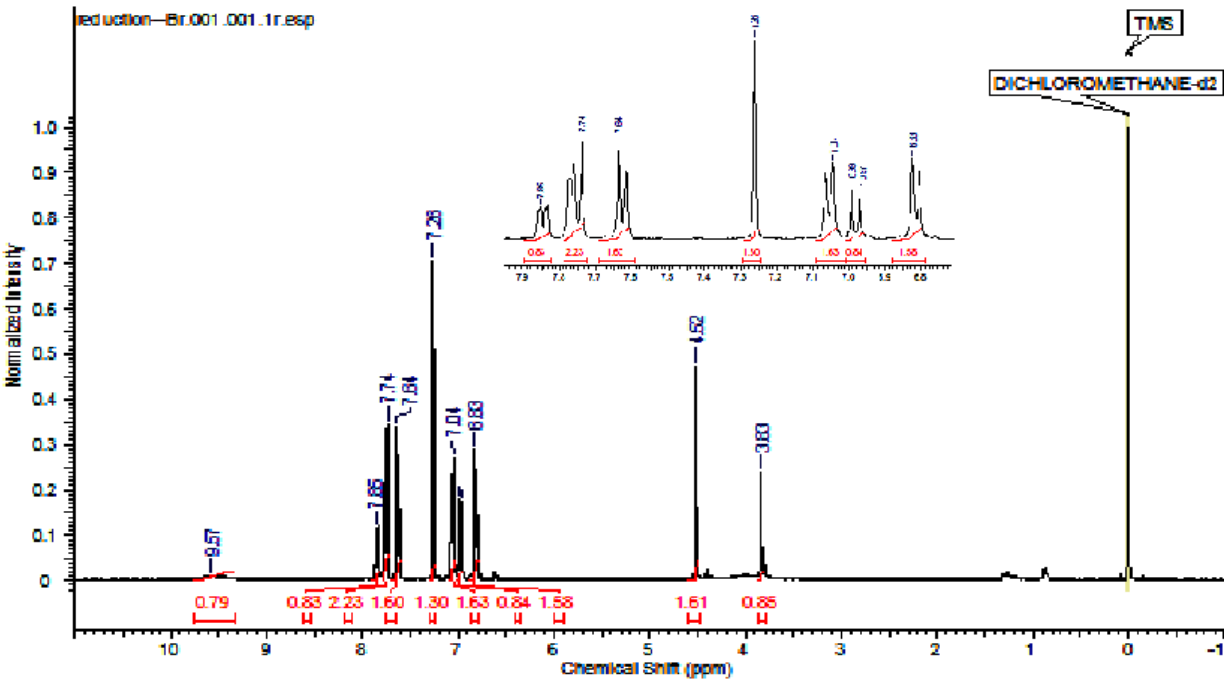
3- التحليل الطيفي للرنين النووي المغناطيسي(RMN ^{1}H, RMN ^{13}C)

RMN ^{1}H: للمركبات المحضرة، باستعمال ثنائي كلور الميثان كمذيب موضحة في الأشكال**(19-III)**، **(20-III)**، **(21-III)**

الشكل(III -19): طيف RMN ^{1}H للمركب c1



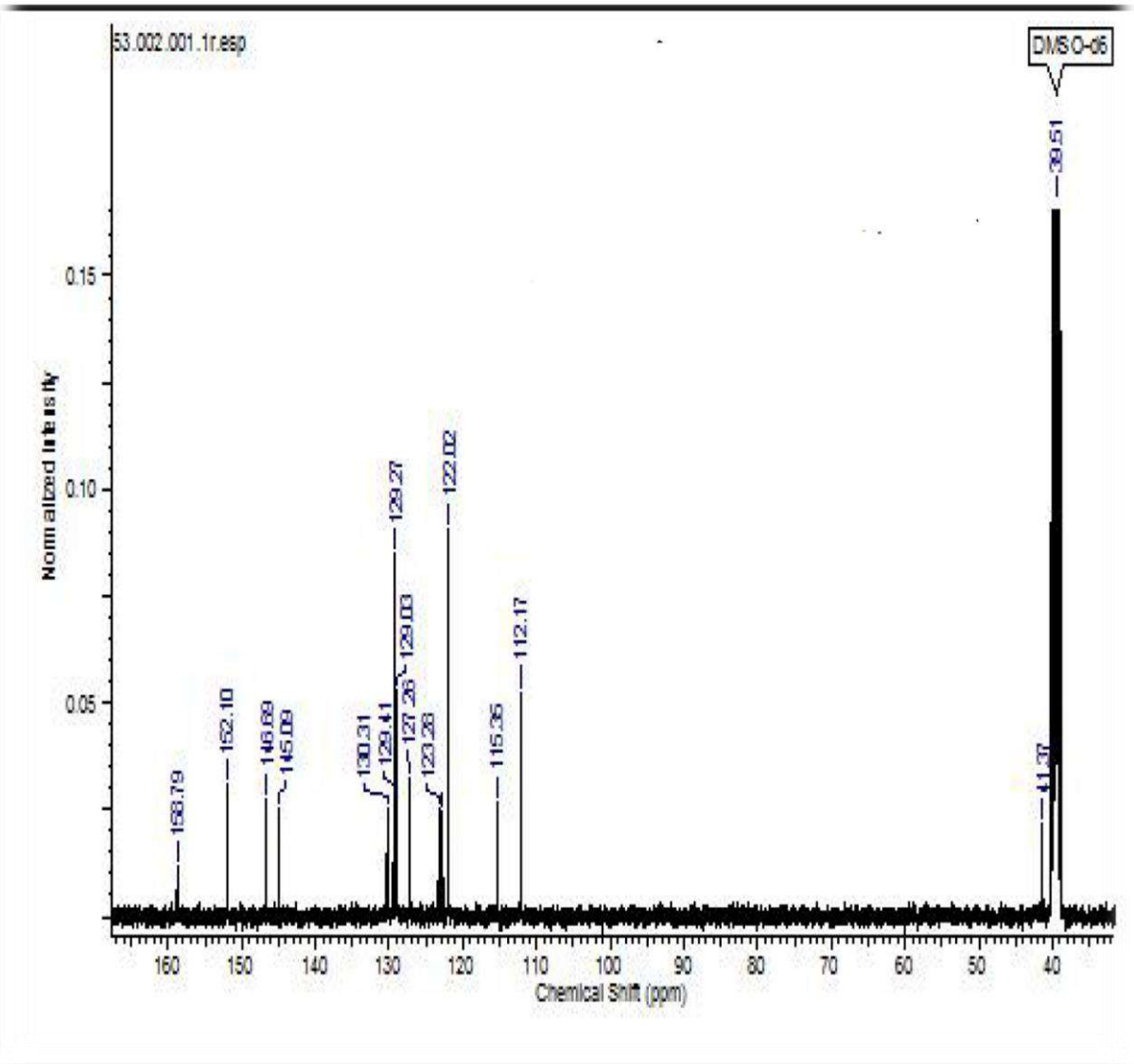
الشكل(II -20): طيف RMN ^{1}H للمركب c2



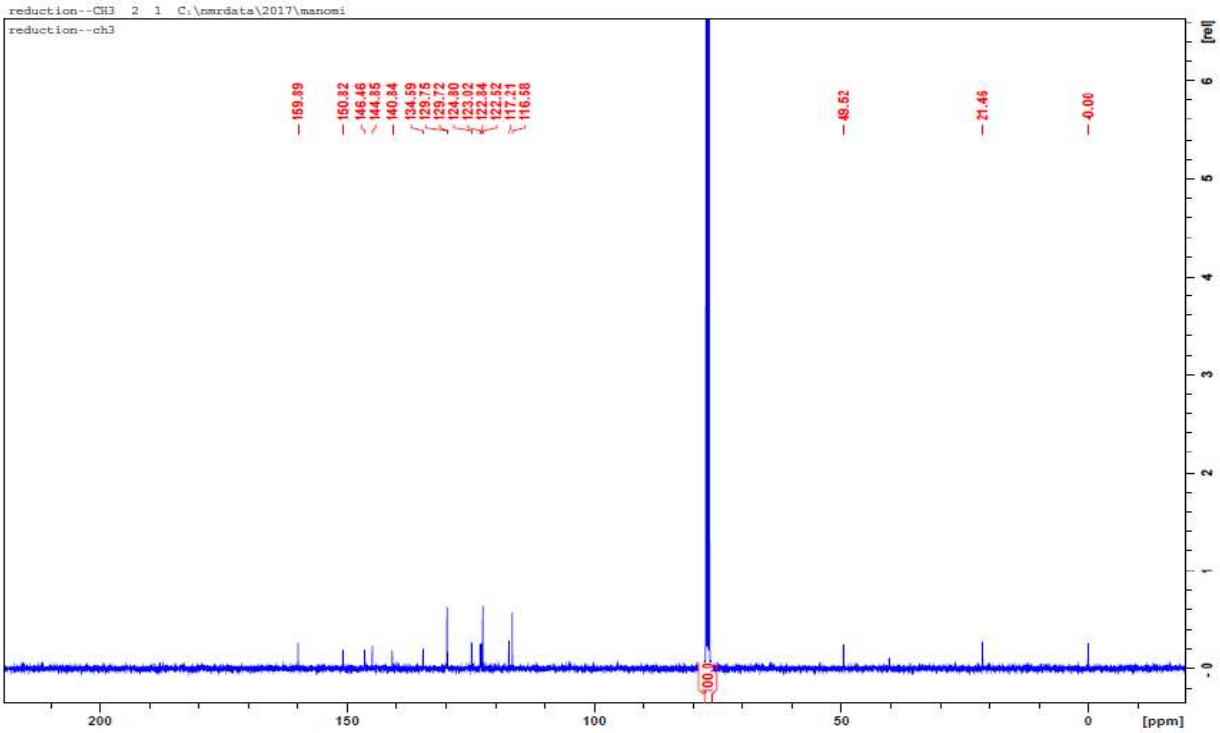
الشكل(III -21): طيف ^{1}H RMN للمركبc3

فقد أظهروا حزمة أحادية عند الإزاحة الكيميائية 2.43ppm تعود إلى بروتونات مجموعة المثيل CH_3 المستبدلة على الحلقة الأروماتية بالنسبة للمركب النهائي c2، أما فيما يخص بروتونات الحلقات الأروماتية فظهروا عند الإزاحة الكيميائية (6.50 -7.85ppm) بالنسبة للمركبات النهائية c1, c2, c3، كذلك تبين لنا ظهور حزمة أحادية في حدود6.00ppm والتي تعود إلى مجموعة (NH) والتي تميز المركبات النهائية c1, c2, c3 أما الإزاحة الكيميائية التي ظهرت في حدود (4.22-4.52ppm) فهي تعود إلى بروتونات مجموعة الكربون بعد إرجاع الوظيفية الإمينية.[8]

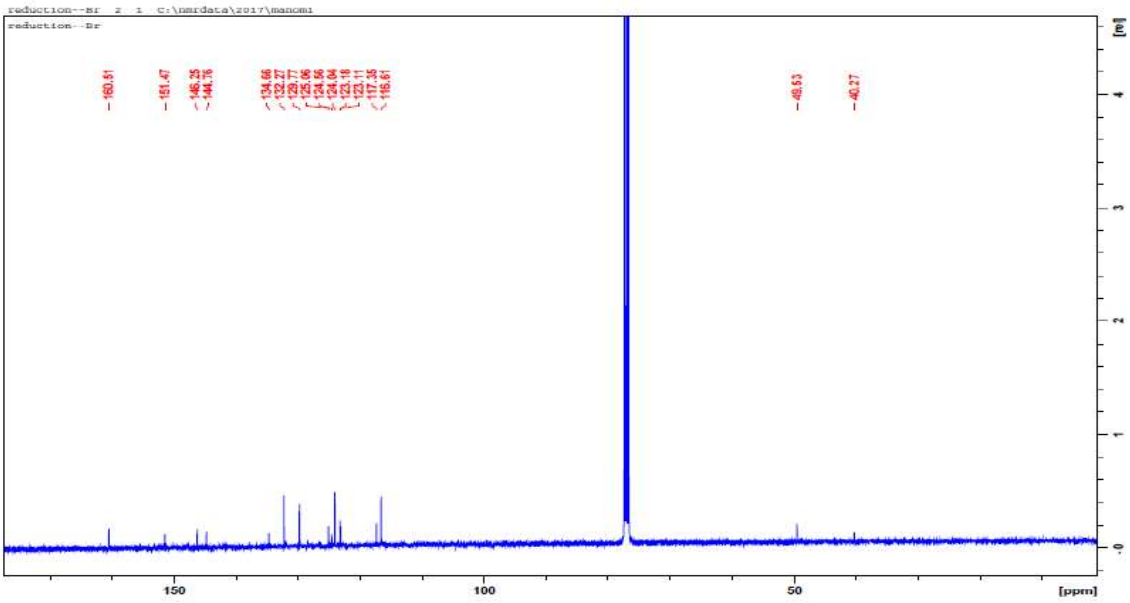
RMN ^{13}C: أهم ما يميز هذه الأطياف**(22-III)**، **(23-III)**- ،**(24-III)**



الشكل(III -22): طيف ^{13}C RMNللمركب c1



الشكل(III -23): طيف ^{13}C RMNللمركب c2



الشكل(III -24): طيف ^{13}C RMNللمركب c3

c1: RMN^{13}C (400 MHz, (CD3)2SO): δ = 158.58(1C,C_{10}), 151.88(1C,C_1), 146.48(1C,C_7), 144.88(1C,C_8), 130.10(1C,C_4), 129.20(2C,C_3,C_5), 129.06(2C,C_{16},C_{17}), 128.82, 127.04(1C,C_{12}),

123.07(1C,C_9), 122.55(2C,C_{15},C_{18}), 121.81(2C,C_2,C_6), 115.14(1C,C_{11}), 111.96(1C,C_{14}), 41.88 (1C,C_{13})ppm

c2: ^{13}C NMR (400 MHz, (CD3)2SO): δ = 159.89(1C,C_{10}), 150.82(1C,C_1), 146.48(1C,C_7), 144.85(1C,C_8), 134.59(1C,C_4), 132.27(2C,C_3,C_5), 129.75(2C,C_3,C_5), 129.72, 124.80(1C,C_{12}), 123.02(1C,C_9), 122.84(2C,C_{15},C_{18}), 122.52(2C,C_2,C_6), 117.21(1C,C_{11}), 116.58(1C,C_{14}), 49.52(1C,C_{13}), 21.46(1C,CH_3) ppm

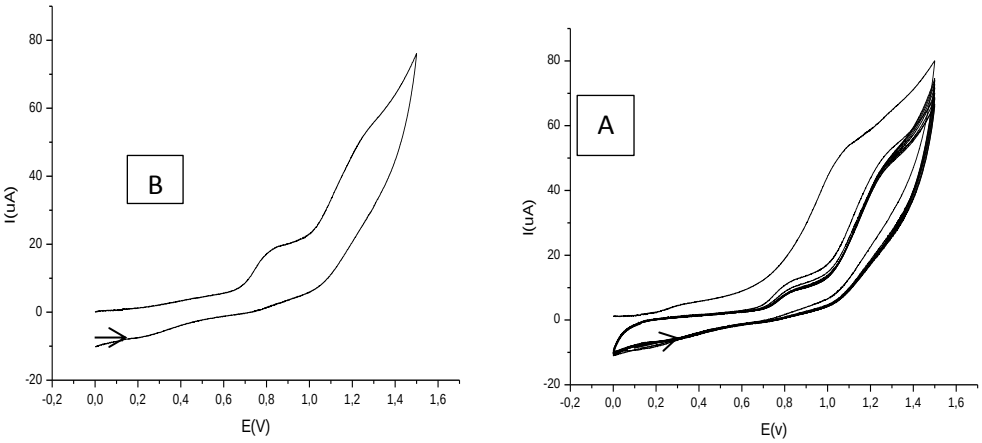
c3: ^{13}C NMR (400 MHz, (CD3)2SO): δ = 160.51(1C,C_{10}), 151.47(1C,C_1), 146.25(1C,C_7), 144.76(1C,C_8), 134.68(1C,C_4), 132.27(2C,C_3,C_5), 129.77(2C,C_3,C_5), 125.06, 124.58(1C,C_{12}), 124.04(1C,C_9), 123.18(2C,C_{15},C_{18}), 123.12(2C,C_2,C_6), 117.35(1C,C_{11}), 116.61(1C,C_{14}), 49.56(1C,C_{13}),40.27(C-Br).-

III-1-3-4 دراسة السلوك الكهروكميائي :

قبل مباشرة الدراسة الكهروكميائية للمركبات c1, c2, c3 قمنا بتحديد مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد والمذيب المستعملان في هذه الدراسة حيث حدد في المجال المحصور بين [-1500, +1500 mV] وهذا عند سرعة مسح 100 mV/s.

III-1-3-1-4 السلوك الكهروكميائي للمركب c1

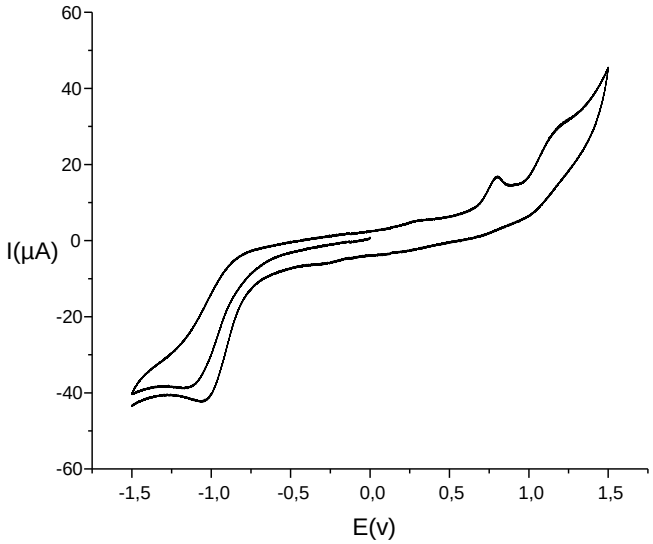
درس منحنى الفولطاامبيرومتري الحلقي لهذا المركب في مجال فرق كمون محصور بين [0 - 1500mV] وسرعة مسح 100mV/s وبتركيز 10^{-3}M كما هو موضح في الشكل **(25-III)A**، حيث نلاحظ نتوئين مصعدين الاول عند القيمة 830.8 mV والتي تعود الى اكسدة المجموعة الامينية والقيمة الثانية عند 1258.40 mV والتى تعود الى اكسدة المجموعة الفينولية.[9]



الشكل(25-III): منحنى الفولطاامبيرومتري الحلقي للمركب c1 بتركيز 10^{-1}M المسجلة فوق مسرى من البلاتين في Bu_4NPF_6 المذاب في DMF وبسرعة مسح 100mV/s

وباجراء عملية مسح متتابعة (عشرة حلقات) على نفس المجال والموضحة في الشكلB **(25-II)** نلاحظ انه تم المحافظة على نفس قيم النتوء المصعدي وهذا ما يدل على ان النظام مستقر ولايتغير بتغير الزمن.

وعند دراسة المنحنى في المجال من [1500 +, 1500-] وبسرعة مسح 100mV/s كما هو موضح في الشكل **(26-III)**، نلاحظ ظهور نتوء مهبطي عند القيمة 438.3mV/ECS- والتي تعود الى ارجاع مجموعة الازو، كما نلاحظ ظهور نتوء مصعدي جديد عند 354.1 mV/ENBBCS والذي يعود الى اكسدة ناتج الارجاع لمجموعة الازو. [10]

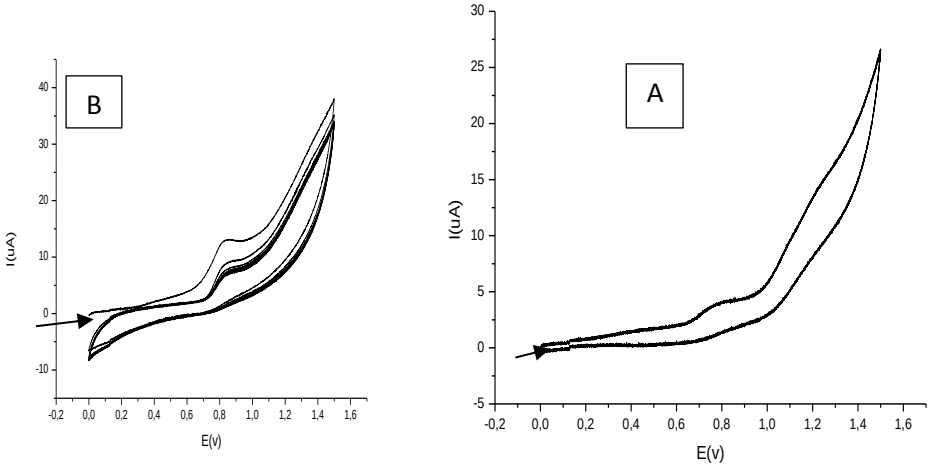


الشكل(26-III): منحنى الفولطاامبيرومتريالحلقي للمركب c1 بتركيز 10^{-1} M والمسجلة فوق مسرى من البلاتين في Bu_4NPF_6 المذاب في DMF و بسرعة مسح 100mV/s.

III-1-3-4-2 دراسة السلوك الكهروكميائي للمركب c2

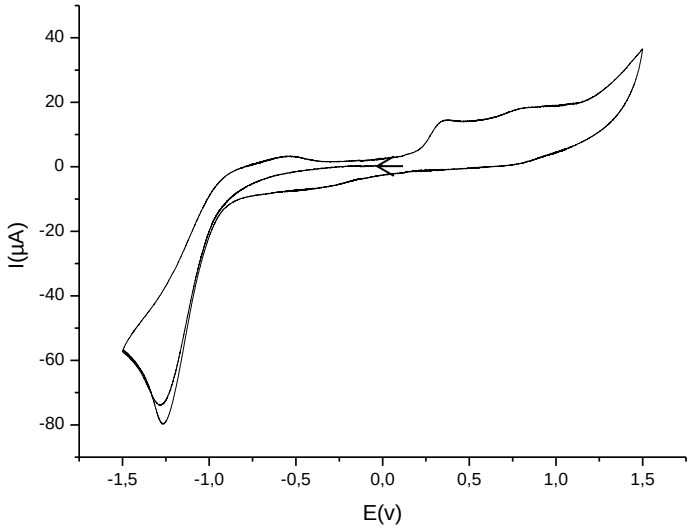
تمت دراسة منحنيات الفولطاامبيرومتري الحلقي لهذا المركب في نفس الشروط التي درسنا فيها المركب السابق حيث كانت الدراسة في المجال الموجب كما هو موضح في الشكل**(27-III)** حيث نلاحظ نتوائين

مصعدين الاول عند القمة 802.5 mV/ECS والتي تعود الى اكسدة المجموعة الامينة و النتواء الاخر الظاهر عند القيمة 1229.11mV يعود الى اكسدة المجموعة الفينولية [9].



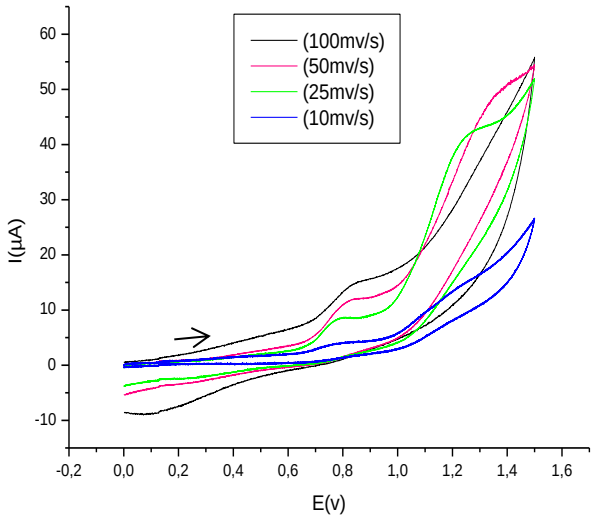
الشكل(27-III): منحنى الفولطاامبيرومتريالحلقي للمركب c2 بتركيز 10^{-1} M والمسجلة فوق مسرى من البلاتين في Bu_4NPF_6 المذاب في DMF و بسرعة مسح 100mV/s

اما الدراسة في مجال فرق الكمون المحصور بين [-1500 , +1500mV] وفي نفس الشروط تحصلنا على منحى الفولطاامبيرومتري الحلقي الموضح في الشكل **(28-III)** حيث لاحظنا ظهور نتوء مهبطي عند القيمة -357mV/ECS والذي ينسب الى عملية ارجاع مجموعة الازو، كما ظهر نتوء مصعدي جديد عند القيمة 333mV/ECS والذي يعود الى اكسدة ناتج ارجاع مجموعة الازو[10].



الشكل(III-28): منحنى الفولطاامبيرومتريالحلقي للمركب c2 بتركيز 10^{-1} M المسجلة فوق مسرى من البلاتين في Bu_4NPF_6 المذاب في DMF و بسرعة مسح 100m/s

تتبع الدراسة عند سرعات مسح مختلفة (100,50,25,10 mV/s) كما هو موضح في الشكل **(III-29)**

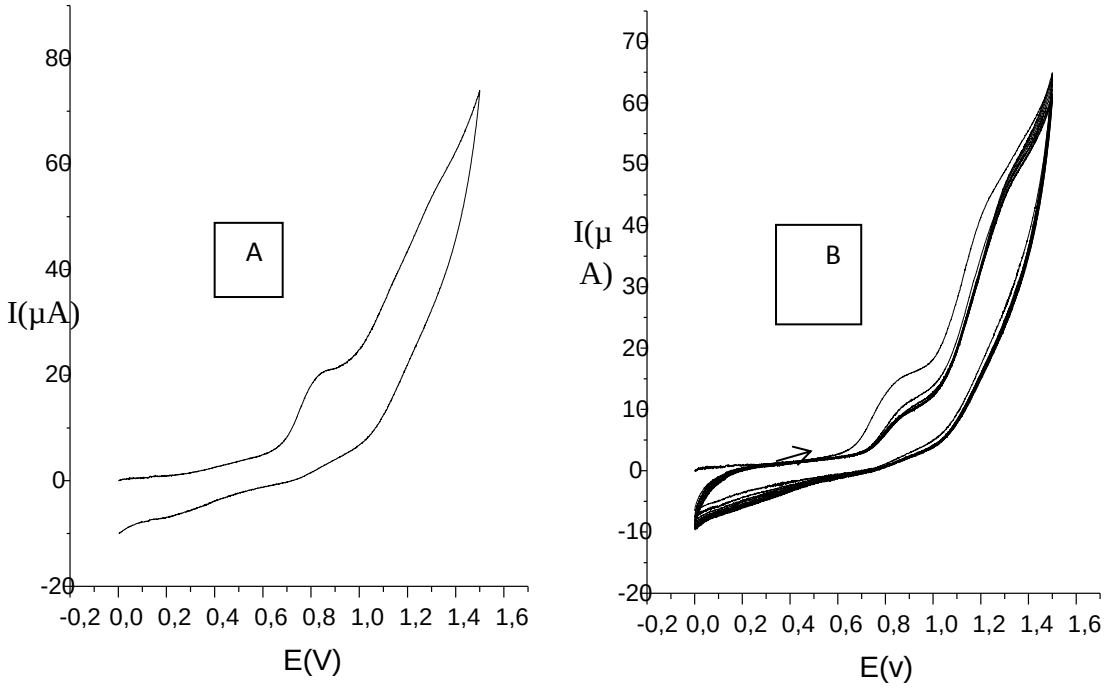


الشكل(III-29): منحنى الفولطاامبيرومتريالحلقي للمركب c2 بتركيز 10^{-1} M المسجلة فوق مسرى من البلاتين في Bu_4NPF_6 المذاب في DMF، بسرعات مسح مختلفة 10, 25, 50, 100 mV/s

فنلاحظ ان هذه المنحنيات حافظت على شكلها العام مع انخفاض في شدة تيار النتواء بانخفاض سرعة المسح.

III-1-3-4-3 دراسة السلوك الكهروكميائي للمركب c3

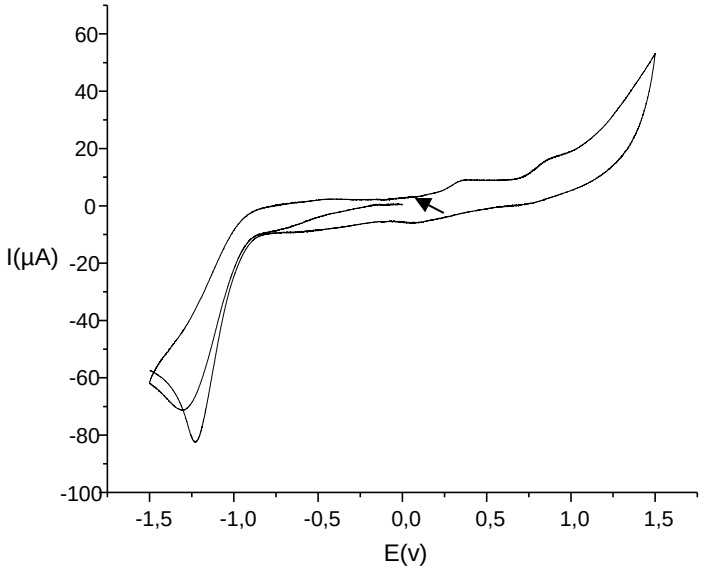
تمت دراسة منحنيات الفولطاامبيرومتري الحلقي لهذا المركب في المجال المحصور بين [1500- 0] وعند سرعة مسح 100 mV/s و بحلقات متعددة (عشر حلقات) هي موضحة في الشكل**(III-30)**



الشكل(III-30): منحنى الفولطاامبيرومتريالحلقي للمركب c3 بتركيز 10^{-1} M و المسجلة فوق مسرى من البلاتين في Bu_4NPF_6 المذاب في DMF و بسرعة مسح 100mV/s

من خلال الشكل نلاحظ نتوئين مصعدين الاول عند القيمة 846mV/ECS تعود الى اكسدة المجموعة الامينية، اما القيمة الثانية عند 1322mV/ECS تعود الى اكسدة المجموعة الفينولية[7].

وعند دراسة منحنيات الفولطاامبيرومتري الحلقي في المجال المحصوربين [1500+ ,1500-] كما هو موضح في الشكل**(III-31)**



الشكل(III-31): منحنى الفولطاامبيرومتريالحلقي للمركب c3 بتركيز 10^{-1} M والمسجلة فوق مسرى من البلاتين في Bu_4NPF_6 المذاب في DMF، بسرعة مسح

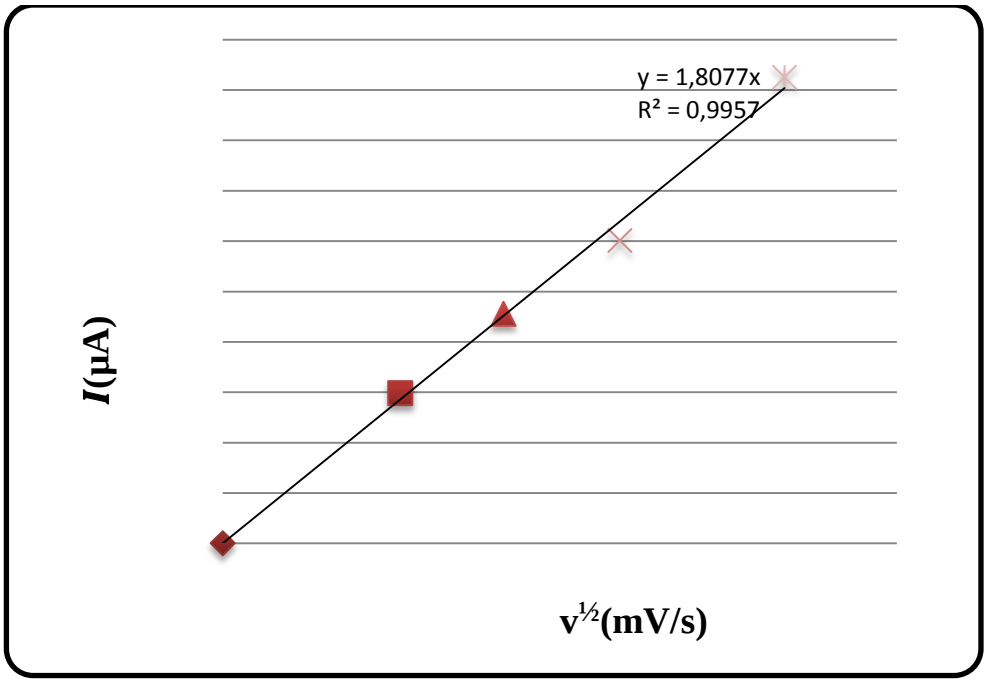
لاحظنا نتوء مهبطي عند القيمة 452.8mV/ECS- تعود الى ارجاع مجموعة الازو، اما النتوء المصعدي الجديد والذي ظهر عند القيمة 368mV/ECS فيعود الى عملية اكسدة ناتج ارجاع الازو ونتوء عند 1322mV/ECS تعود الى اكسدة المجموعة الفينولية. [9-10]

لتحديد الالية الإجمالية على مستوى سطح المسرى قمنا بدراسة تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح للمركب c3 كمثال توضيحي و النتائج موضحة في الجدول **(III -10):**

الجدول (III -10): تغيرات شدة التيار بدلالة سرعة المسح

V(mV/s)	Ip (mA)	$V^{1/2}$
10	6.3	3.16
25	9.11	5
50	12.02	7.07
100	18.5	10

انطلاقا من النتائج المدونة في الجدول قمنا برسم المنحنى $I_{pc} = f(V^{1/2})$ كما هو موضح في الشكل **(III -32)**.



الشكل (III -32): الرسم البياني لدالة $I_p = f(v^{1/2})$ للمركب **c3**

الرسم البياني لدالة $I_p = f(v^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم يمر بالمبداء، هذا ما يدل على أن ظاهرة الانتشار هي المسؤولة عن نقل الشحنة.[11]

لتحليل النتائج المتحصل عليها من خلال هذه الدراسة التي تمت على المركبات الثلاثةc1, c2, c3 بتركيز 10^{-3} M قمنا بتلخيصها في الجدول **(11-III)**.

الجدول(III–11): يوضح قيم كمون نتوءات الاكسدة والارجاع للمركبات c1, c2, c3

المركب	مجال الأكسدة		مجال الإرجاع	
	Epa mV/ECS	Epc mV/ECS	Epa mV/ECS	Epc mVv/ECS
C1	354.1	/	- 562	-438.3
	827.9	/	/	-1201
	1245	/	/	/
C2	333	/	-539.8	-357
	802.5	/	/	-1181
	1229	/	/	/
C3	368	/	-560	-452.8
	846	/	/	-1207
	1322	/	/	/

من خلال الدراسة و النتائج المدونة في الجدول نستنتج مايلي:

- الظاهرة المسؤولة عن نقل الشحنة هي ظاهرة الانتشار. [12]
- ظهور ثلاث نتوءات مصعدية والتي تعود إلى أكسدة المجموعة الأمينية وأكسدة المجموعة الفينولية، أكسدة ناتج الإرجاع لمجموعة الأزو، بالإضافة إلى نتوء مهبطي و الذي يعود إلى
- إرجاع مجموعة الأزو. [9–11]
- انزياح كمون الأكسدة للمركب c3 أي في حالة R = Br مقارنة بالمركب c1 أي في حالة R = H و هو المركب المرجعي في الاتجاه الإيجابي وهذا ما يزيد من صعوبة الأكسدة.

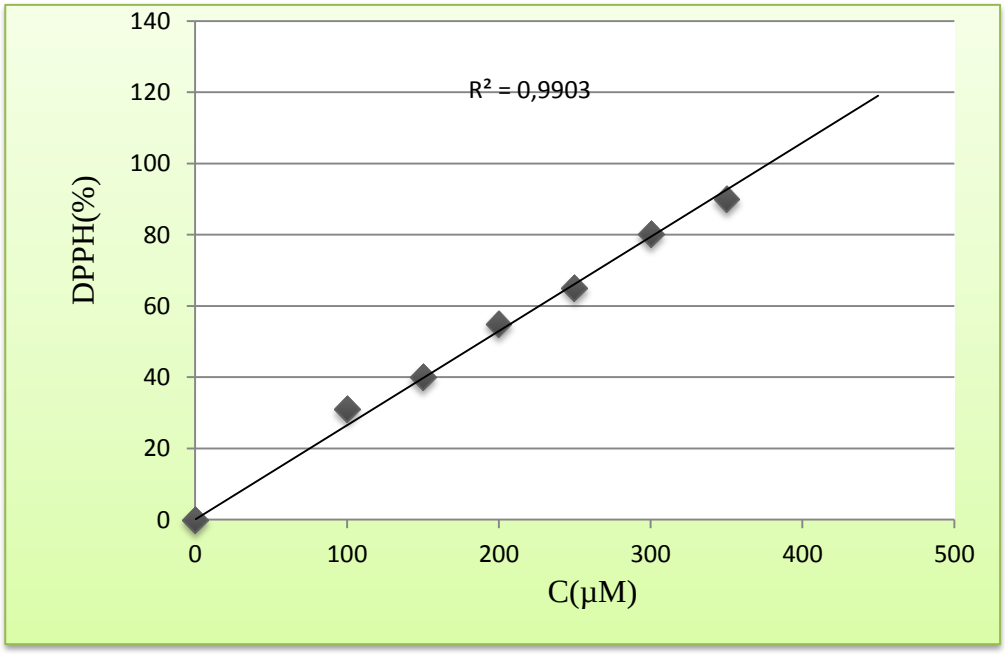
- في حالة $R = CH_3$ أي المركب c2 فقد انزاح في الاتجاه السالب مقارنة بالمركب c1 هذا ما يجعل عملية الأكسدة أكثر سهولة. [10]

III-2 تقدير الفعالية المضادة للأكسدة

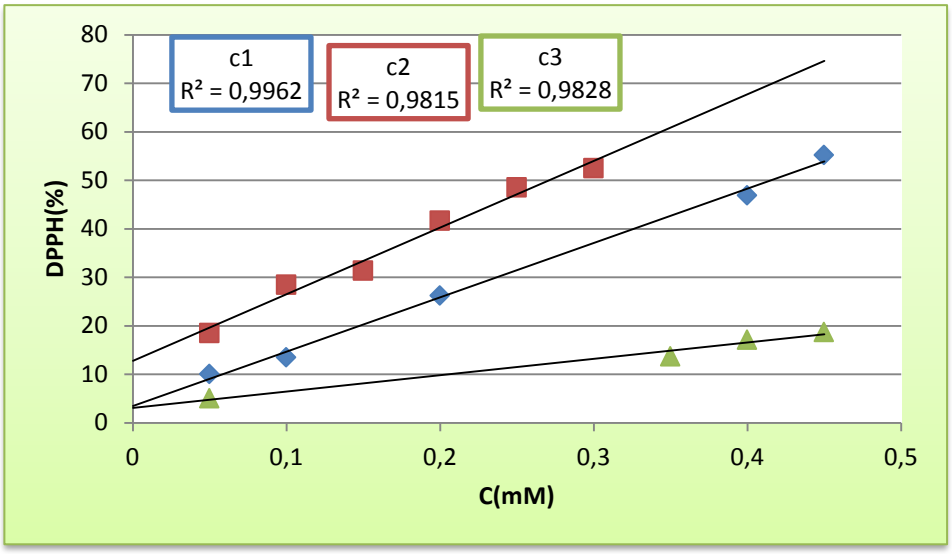
III-2-1 اختبـار DPPH:

يعتبر هذا الاختبار من أهم الاختبارات استعمالا في تقدير التأثير الإزاحي للمركبات المدروسة، حيث انه يتم إرجاع جذر $DPPH^{\bullet}$ بواسطة مضادات الأكسدة و هذا بمنح إلكترون أو جذر هيدروجيني.[13]

فمن خلال قيم الامتصاصية المتحصل عليها و اعتمادا على علاقة حساب نسبة التثبيط نرسم المنحنيات البيانية للمركبات المدروسة (مضادات الأكسدة) بدلالة التركيز الموضحة في الشكل **(III-34)**



الشكل(III-33): النسبة المئوية لتثبيط جذر الـ $DPPH^{\bullet}$ بدلالة تركيز حمض الأسكوربيك

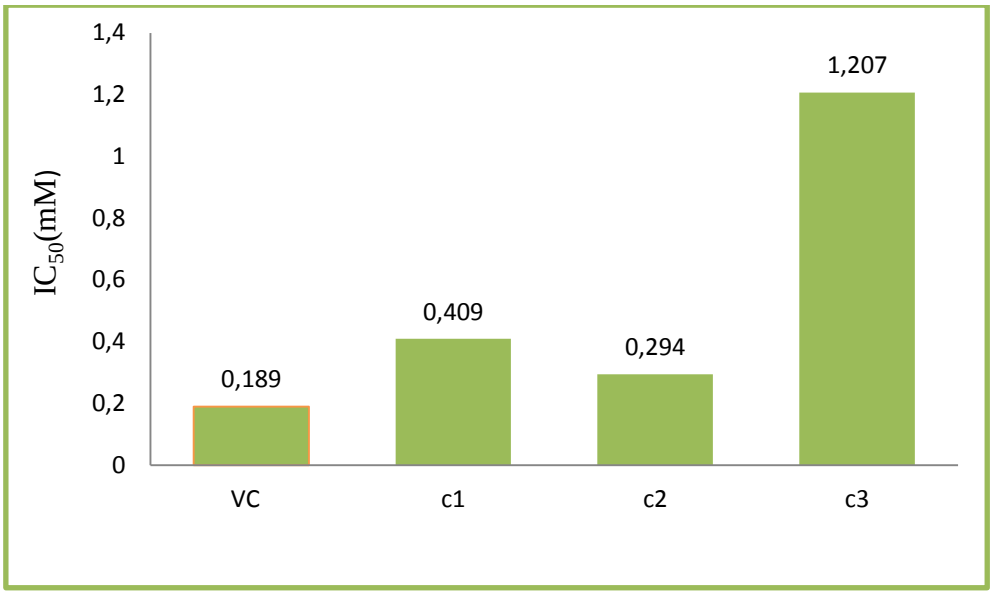


الشكل (34-III): النسبة المئوية لتثبيط جذر $DPPH^{\bullet}$ بدلالة تركيز المركبات المدروسة

من خلال هذه المنحنيات نحسب قيم IC_{50} و نلخص النتائج في الجدول (12-III).حيث ان IC_{50} هي مقدار يتم التعبير بواسطته عن الفعالية المضادة للأكسدة لهذا الاختبار (DPPH) وهو يعبر عن تركيز المركبات (مضادات الأكسدة) اللازم لتثبيط أو كسح 50 بالمئة من الجذور الحرة حيث انه كلما كانت IC_{50} صغيرة كانت الفعالية المضادة للأكسدة أفضل.

الجدول(12-III): IC_{50} **للمركبات المحضرة**

IC_{50}(mM)	المركبات
0.409	c1
0.294	c2
1.207	c3
0.189	Vc

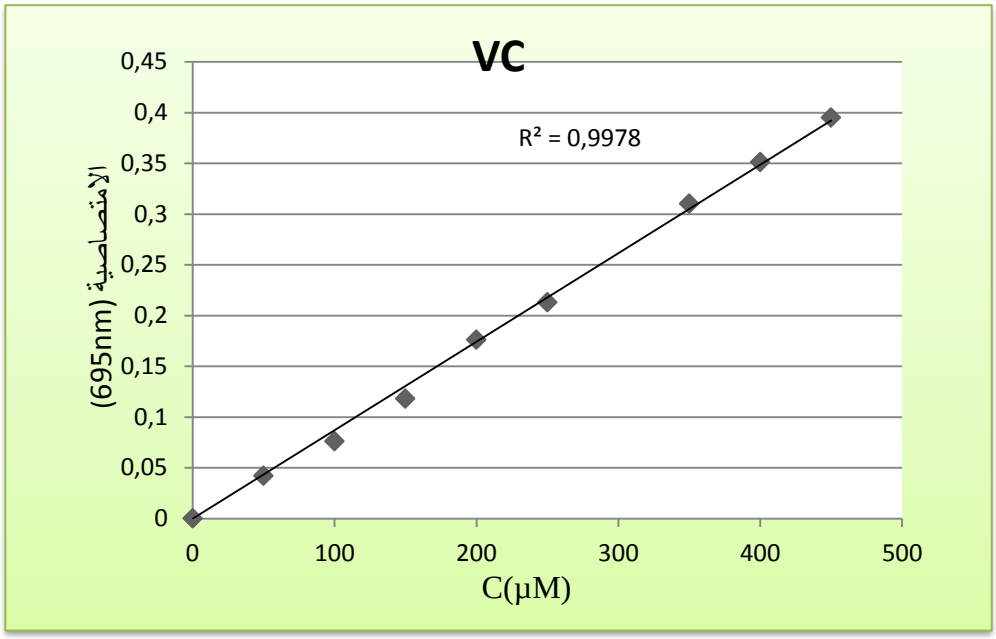


الشكل(III -35): قيم IC_{50} للمركبات المدروسة

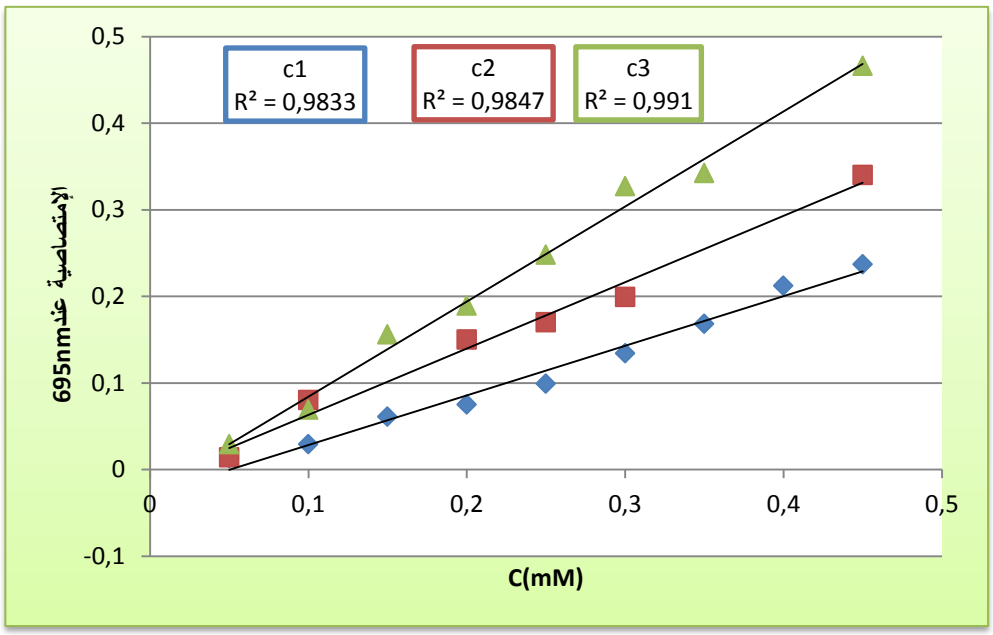
اعتمادا على النتائج الموضحة في الشكل التالي و العلاقة العكسية بين قيمة IC_{50} و الفعالية المضادة للأكسدة تبين أن هذه المركبات أعطت فعالية في تثبيط هذا الجذر إلا أن المركبين c1 و c2 اظهرا فعالية جيدة مقارنة بحمض الأسكوربيك أما المركب c3 أعطى فعالية ضعيفة. نفسر هذا الفرق أو التباين في النتائج إلى الاختلاف في البنية للمركبات المدروسة فعلى سبيل المثال نجد أن المركب c2 أعط فعالية جيدة حيث قدرة IC_{50} له ب 0.294mM و هذا راجع إلى وجود مجموعة المثيل المستبدلة على حلقة الفنيل وهي مجموعة مانحة و التي تجعل الجذر أكثر استقرارا بعد نزع الهيدروجين من مجموعة الهيدروكسيل و يليه المركب c1 حيث IC_{50} هو 0.409mM الغير مستبدل على مستوى حلقة الفنيل(لا يوجد فعل تحريضي مانح ولا اخذ) ثم المركب c3 الذي سجل اقل فعالية حيث قدرت IC_{50} له ب1.207mM ،و هذا راجع إلى وجود مجموعة البروم التي تعتبر ساحبة و التي تجعل الجذر أقل استقرارا بعد نزع الهيدروجين. [16,15,14].

IV-3-2 اختبـار الموليبـدات PPM :

المبدأ الأساسي لهذا الاختبار هو قدرة هذه المركبات المدروسة (مضادات الأكسدة) على إرجاع شوارد الموليبدات MO^{+6} إلى MO^{+5}. أولا نلاحظ من خلال المنحنيات الموضحة في الشكل (**38- III**) كلما زاد تركيز المرجع زادات الامتصاصية أي زيادة القدرة الإرجاعية.



الشكل (III-36): منحنى بياني يوضح القدرة الكلية المضادة للأكسدة لحمض الأسكوربيك



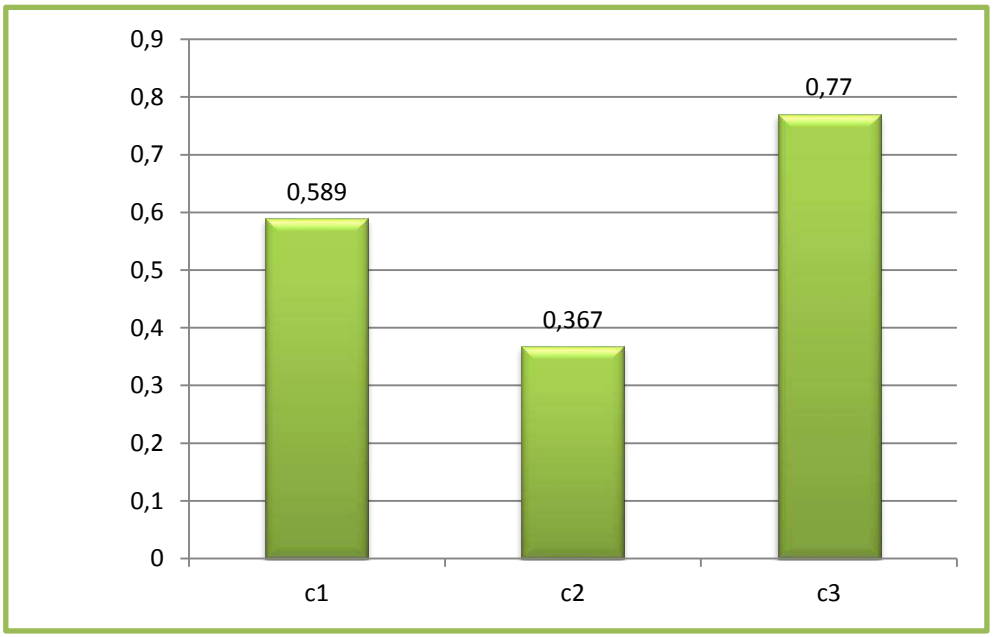
الشكل (III -37): القدرة الكلية المضادة للأكسدة للمركبات المدروسة

من خلال منحنيات االموضحة في الشكل(III-39) نقوم بحساب القدرة الكلية المضادة للأكسدة المكافئة لحمض السكوربيك AEAC(M) و نلخص النتائج في الجدول التالي:

الجدول (13-III):قيم القدرة الكلية المضادة للأكسدة المكافئة لحمض الأسكوربيك للمركبات

المركبات	AEAC(M)
c1	0.589
c2	0.367
c3	0.77

و لتكون المقارنة واضحة نلخص قيم AEAC(M) في المنحنى البياني الموضحة في الشكل.



الشكل (38- III): التركيز المكافئAEAC(M) للمركبات المدروس

من خلال النتائج الموضحة في الشكل (40-III) يتبين أن لهذه المركبات فعالية مضادة للأكسدة و التي بدورها تعمل على إرجاع شوارد الموليبدات MO^{+6} إلى شوارد الموليبدات MO^{+5} و بقيم متفاوتة فيما بينها ، حيث كان ترتيب قيم AEAC للمركبات كتالي c3 > c1 > c2 ،حيث قدر تركيز المكافئى للمركب c3 0.77M و تركيز المركبين c1 و c2 0.589M و 0.367 على الترتيب.

على العموم نفسر هذا التباين أو الاختلاف بين المركبات للبنية الكيميائية اي الفعل الحثي و الميزوميري . نجد أن المركب c3 اعط اكبر فعالية مضادة للأكسدة و هذا راجع للمجموعة البروم الساحبة التي تزيد من درجة الحموضة و بالتالي زيادة في الفعالية المضادة للأكسدة لأن التفاعل يتم في وسط حامضي. أما فيما يخص المركب c2 والذي اعط اقل فعالية مضادة للأكسدة حيث سجل أقل تركيز مكافئى قدر ب 0.367 و هذا راجع للمجموعة المثيل المانحة و المستبدلة على الحلقة الأروماتية .

III-3 الفعالية المضادة لتآكل

III-3-1 منحنيات الإستقطاب :

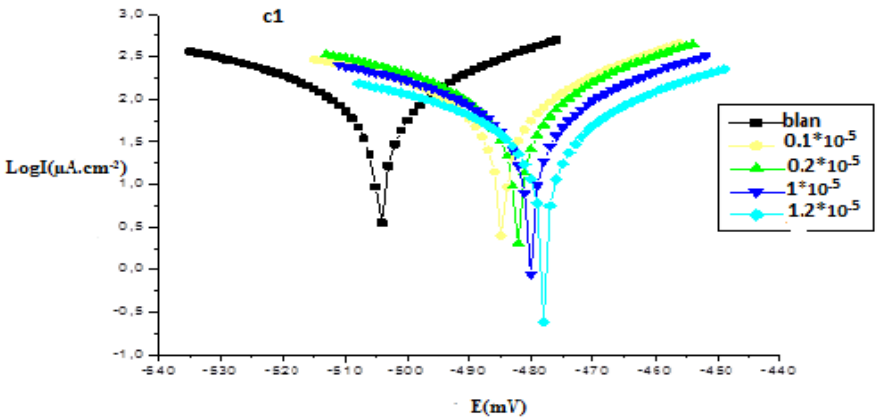
بعد مرور نصف ساعة من غمر إلكترود العمل في الوسط الآكال في غياب ووجود المثبط وهذا في درجة حرارة الغرفة وباستعمال الرج لدعم حركية الانتشار تتحصل على منحنيات (Tafel) الموضحة في الشكل **(III-41):**

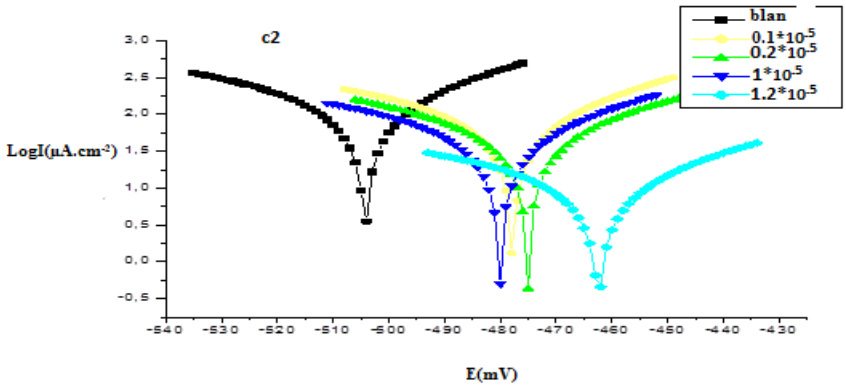
فمن خلال هذه المنحنيات نحصل على عدة مقادير كيميائية وهي كتالي:

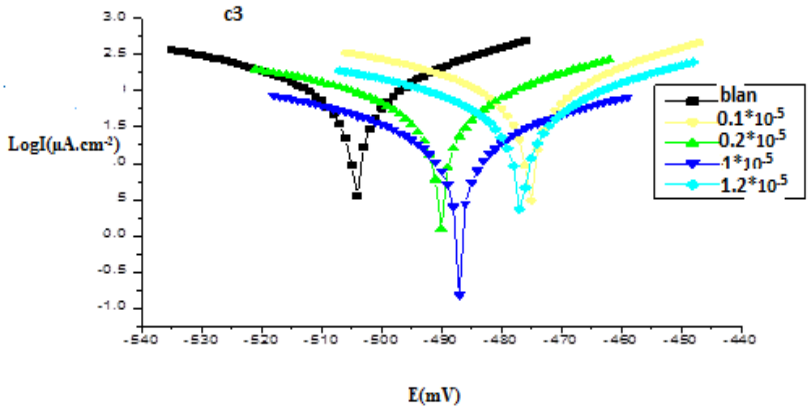
E_{corr}: كمون التآكل (mV). **β_a:** معامل تافال الأنودي (mV) .

i_{corr}: كثافة تيار التآكل ($\mu A/cm^2$). **β_c:** معامل تافال الكاتودي (mV).

أما مردود التثبيط R% الذي تم حسابه من العلاقة **(1.II)** ونسبة تغطية السطح (θ) التي تم حسابها بالعلاقة**(2. II)** تم تحديدها في وجود المثبطات وهي مدونة في الجدول **(14.III)**







الشكل(III-39): منحنيات الاستقطاب في غياب ووجود المثبطات c1,c2,c3 لمختلف التراكيز للكربون XC70 وفي الوسط الحامضي، (HCl, DMSO)عند درجة الحرارة25°C.

الجدول(III-14): المقادير الإلكتروكميائية ونسبة التثبيط وتغطية السطح للمركبات المدروسة

	C_{inh}	$-E_{corr}$	i_{corr}	R	Θ	β_a	$-B_c$
	10^{-6}mM	**(mV)**	**(µA/cm^2)**	**%**		**(mV)**	**(mV)**
c1	0	504.3	101.80			82.5	53.6
	0.1	484.7	75.97	25.37	0,2537	46.5	35.8
	0.2	480.2	72.28	28.99	0,2899	40.3	33.2
	1	480.1	49.61	51.26	0,5126	37.5	31.6
	2	477.9	35.95	64.37	0,6437	43.2	33.6
c2	0	504.3	101.80			44	55
	0.1	477.8	52.41	48.51	0,4851	47.6	41.6
	0.2	475.1	38.43	62.21	0,6221	37.8	31.9
	1	480.1	28.39	72.11	0,7211	83.4	55.2
	1.2	462.4	12.95	87.27	0,8727	44	55
c3	0	504.3	101.80			49.9	39.8
	0.1	475.2	84.18	17.37	0,1737	50.9	89.39
	0.2	490.2	53.64	47.37	0,4737	98.5	83.5
	1	487	46.75	54.07	0,5407	45	36.9
	1.2	476.5	45.40	55.47	0,5547	49.9	39.8

تحليل النتائج:

من خلال النتائج المتحصل عليها والمدونة في الجدول رقم **(III -14)** نلاحظ أن إضافة المثبيطات تؤدي إلى تناقص في كثافة تيار التآكل (i_{cor}) والتي قدرت ب($101.80mA/cm^2$) في غياب المثبط أما عند إضافة المثبيطات فنلاحظ أنه تتغير بتغير التراكيز حيث بلغ أدنى قيمة له,(45.40mA/cm2) ($12.95mA/cm^2$), ($35.95mA/cm^2$) بالنسبة للمثبطات c3, c2, c1 على الترتيب وهذا ناتج على التناقص في انتقال الالكترونات بين الفولاذ والحمض ما يدل على تشكل طبقة واقية على سطح الكترود العمل[17].

انخفاض شدة كثافة تيار التآكل رافقه تغير في معاملات تفال الانودية و الكاتودية (bc, ba) وهذا التغير ناتج عن تفاعل أكسدة و إرجاع الهيدروجين. [18]

عند إضافة المثبيطات c1, c2, c3 أدى إلى تغير في كمون التآكل (E_{corr}) حيث انزاح في الاتجاه الموجب وهذا ما يدل على أن هذه المثبطات لعبت دور مثبط انودي.[17, 19]

أما فيما يخص مردود التثبيط فنلاحظ انه يتناسب طرديا مع التركيز حيث سجلنا أعلى نسبة تثبيط للمركب c2 والتي قدرت ب 87.27% وهذا عند تركيز 1.2×10^{-5}M، أما فيما يخص المركبين c1, c3 فقد سجلنا نسبة تثبيط قدرت ب 64.37%, 55.47% على الترتيب و هذا عند نفس التركيز 1.2×10^{-5}M حيث كان ترتيب المثبيطات كتالي c2 > c1 > c3

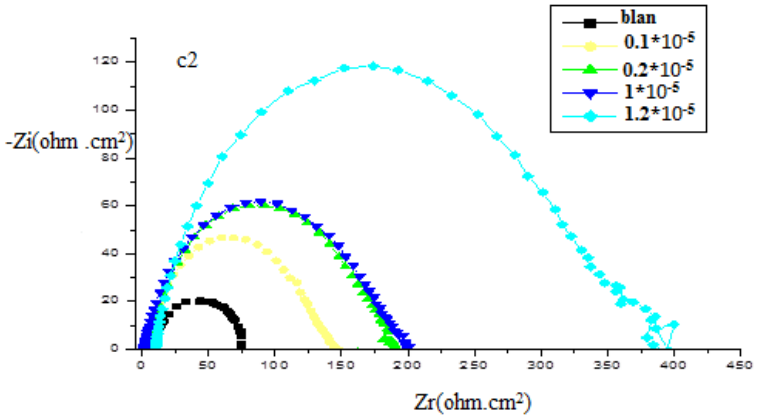
III-3-2 طريقة الممانعة الالكتروكميائية

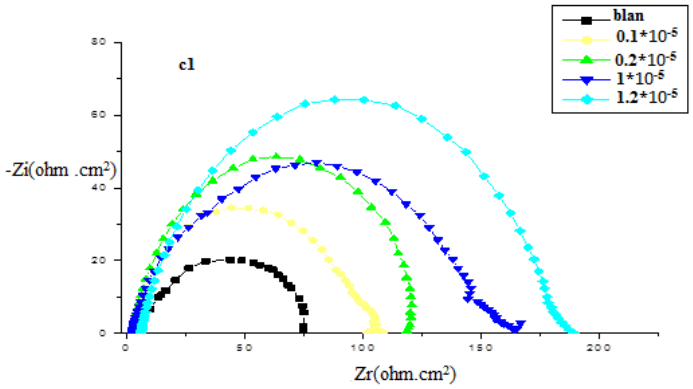
بنفس الطريقة السابقة نقوم بتحضير المحاليل ونقوم بتنظيف إلكترود العمل وتحضير الخلية ونقوم بتسجيل الشروط على الجهاز ونسكب المحلول في الخلية وبعد انتهاء مدة الغمس يبدأ الجهاز برسم منحنى $E = f(t)$ ثم $-Z_{im} = f(Z_{Re})$

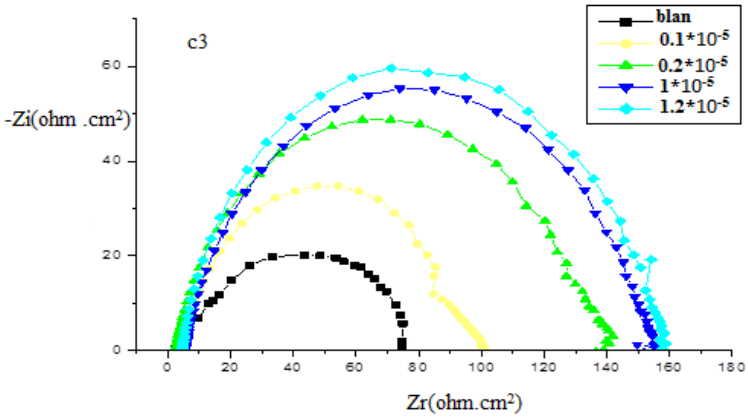
منحنيات Nyquist قبل وبعد إضافة المثبيطات c1,c2 ,c3 بتراكيز مختلفة موضحة في الشكل**(III-42)** وقد تمت دراسة هذه المنحنيات بهدف استكمال فهم آليات تآكل معدن الفولاذ XC70 في الوسط الأكال (HCl 1M, DMSO) عند درجة حرارة 25°C.

من خلال منحنيات Nyquits نلاحظ أن هذه المنحنيات عبارة عن أنصاف دوائر غير مثالية، السبب في ذلك راجع إلى عدم تجانس السطح الذي يمكن أن ينتج من الخشونة، الشوائب، الاضطرابات، امتزاز المثبط و تشكل طبقات مسامية.[17,20–22]

المقادير الالكتروكميائية R_t، Cdl ومردود التثبيط لمختلف تراكيز المثبيطات c1,c2,c3 في الوسط (HCl 1M, DMSO) لمعدن الفولاذ من نوع XC70 مدونة في الجدول (III-15).







الشكل (40-III):منحنيات Nyquist في غياب ووجود المثبيطات c1,c2,c3 لمختلف التراكيز للكربون XC70 في الوسط الحامضي (HCl 1M + DMSO) عند . 25°C.

بعد الحصول منحنيات نكويست يتم تحديد المقادير الالكتروكميائية والمتمثلة في سعة الطبقة المزدوجة ومقاومة الانتقال الشحني.

الجدول (III -16): المقادير الالكتروكميائية ونسبة التثبيط للمركبات (c1, c2, c3) لمختلف التراكيز لتأكل الفولاذ الكاربوني XC70 في الوسط الحامضي عند درجة حرارة 25°C.

c1				
C	R_t	C_{dl}	R	Θ
10^{-5}M	ohm.cm^2	µF/cm^2	%	
0	73	153.5		
0.1	103.3	61.77	29.33	0.2933
0.2	111.4	65.29	34.47	0.3447
1	147.8	70.79	50.60	0.5060
1.2	186.7	54.14	61.78	0.6178
c2				
C	R_t	C_{dl}	R	Θ
10^{-5}M	ohm.cm^2	µF/cm^2	%	
0	73	153.5		
0.1	97.98	57.88	48.32	0.4832
0.2	185.1	67.16	60.5	0.605
1	195	81.54	62.56	0.6256
1.2	371.4	84.03	80.18	0.8018
c3				
C	R_t	C_{dl}	R	Θ
10^{-5}M	ohm.cm^2	µF/cm^2	%	
0	73	153.5		
0.1	97.98	66.66	25.49	0.2549
0.2	138.8	101.9	47.40	0.4740
1	151	86.46	51.56	0.5156
1.2	154.4	42.03	52.72	0.5272

تحليل النتائج

إضافة المثبطات أدى إلى تناقص في قيم سعة الطبقة المضاعفة Cdl يعود هذا التناقص إلى تشكل الطبقة الواقية وذلك بامتزاز جزيئات المثبط على سطح الصلب وينتج هذا الأخير من خلال انخفاض في ثابت العزل الكهربائي.[23-24] وزيادة في سمك الطبقة المزدوجة الكهربائية.

زيادة نسبة التثبيط يعود إلى التصاق جزيئات المثبط على السطح وهذا ما يؤدي إلى حجز أو منع الانتقال الالكتروني من المعدن إلى المحلول. [25,17]

من خلال منحنيات Nyquits نلاحظ أن هذه المنحنيات عبارة عن أنصاف دوائر غير مثالية والسبب في ذلك راجع إلى عدم تجانس السطح و الذي يمكن أن ينتج من الخشونة، الشوائب، الاضطرابات، امتزاز المثبط وتشكل طبقات مسامية. [22-20,17]

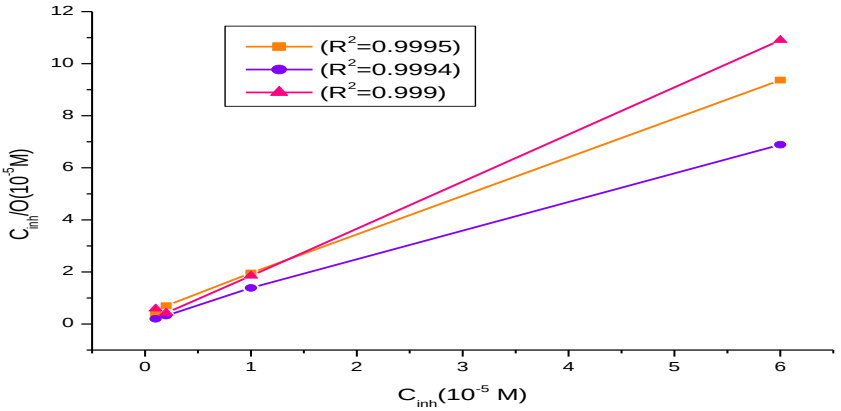
من خلال النتائج المتحصل عليها نجد أن نسبة التثبيط تتزايد مع زيادة تركيز المثبط حيث نجد أن المركب c2 سجل اعلي نسبة تثبيط بلغت (80.18%) الوحدة عند التركيز ($1.2*10^{-5}$ M)، أما المركب c1 فقد سجل نسبة تثبيط بلغت (61.78%) عند أعلى تركيز أما فيما يخص المركب c3 فقد بلغت نسبة التثبيط (52.72%) وذلك عند نفس التركيز ($1.2*10^{-5}$ M)وعليه يكون ترتيب المثبطات كتالي CH_3>H>Br

3-3-III ايزوتارم الامتزاز

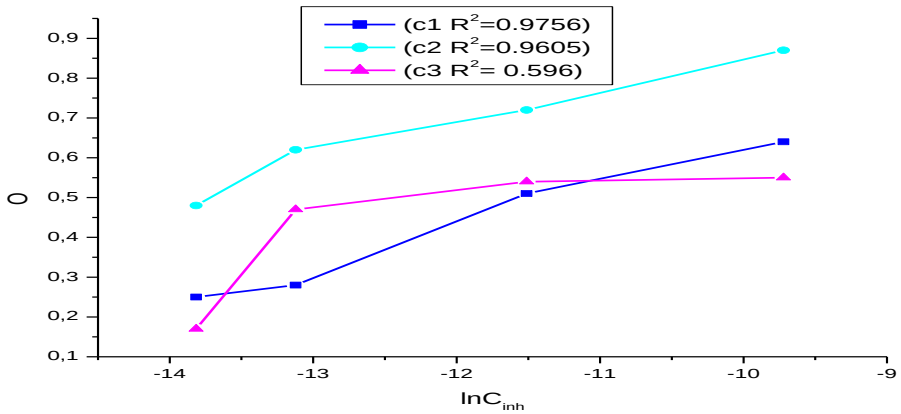
تفسر آلية تثبيط تآكل المعدن بواسطة المركبات العضوية عن طريق الامتزاز، ذلك من خلال امتزاز المثبط على سطح المعدن، المثبطات العضوية التي تحتوي ذرة متغايرة تمتز على سطح القطب في وسط حمضي، هذا الامتزاز على سطح معدن يكون بسبب الفعل المانح والآخذ المتبادل أو إلى فعل التجاذب بين إلكترون للحلقة المغايرة والمحط d الفارغ لذرات الحديد السطحية حيث يوجد نوعان من الامتزاز وهما الامتزاز الكيميائي والفيزيائي ولمعرفة طبيعة الامتزاز تم من خلال هذا العمل دراسة ايزوتارم Langmuir, Temkin, Frumkin وبتطبيق المعادلات الخطية لكل اختبار [26,17] .

- ✓ Temkin : $\exp(-2a\theta) = KC$ **(5. III)**
- ✓ Langmuir : $C/\theta = 1/K_{ads} + C$ **(6.III)**
- ✓ Frumkin: $(\theta / (1-\theta)) \exp(-2a\theta) = KC$ **(7. III)**

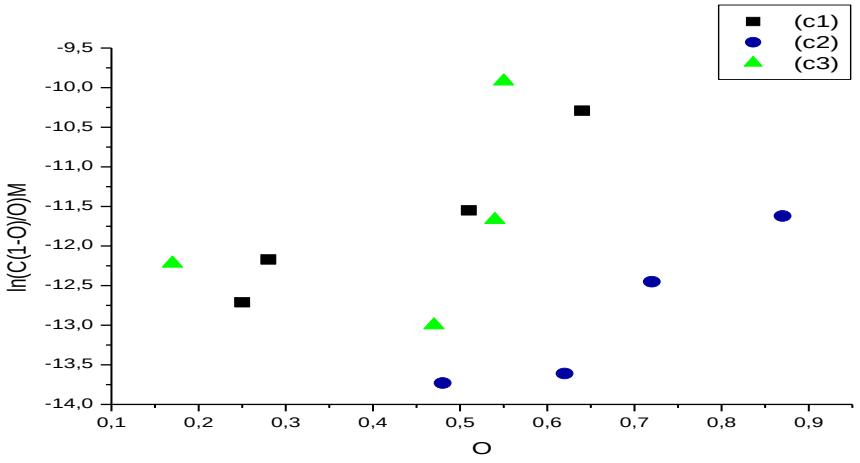
يتم الحصول على المنحنيات الموضحة في الأشكال التالية:



الشكل (III -41): ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني XC70 في الوسط الحامضي للمثبيطات c1, c2, c3



الشكل (III -42): ايزوتارم الامتزاز Temkin للفولاذ الكاربوني XC70 في الوسط الحامضي للمثبطات c1, c2, c3.



الشكل (III -43): ايزوتارم الامتزاز Frumkin للفولاذ الكاربوني XC70 في الوسط الحامضي للمثبطات c1, c2, c3

فمن خلال المنحنيات التالية يتم الحصول على معامل الارتباط R^2 لكل امتزاز الذي من خلاله يتم معرفة طبيعة النموذج المتبع للامتزاز والنتائج مدونة في الجدول رقم **(III -16)**.

الجدول (III -16): معامل الارتباط R^2 لكل امتزاز للمثبطات c1, c2, c3

Frumkin	Temkin	Langmuin	المركبات
0.92	0.97	0.995	**c1**
0.90	0.96	0.994	**c2**
0.18	0.59	0.990	**c3**

فمن خلال الجدول التالي تم اختيار معامل الارتباط R^2 الذي يقارب 1 والذي من خلاله يتم تحديد نموذج الملائم لايزوتارم الامتزاز، عليه تم اختيار نموذج Langmuir الذي يحقق ذلك.

انطلاق من معادلة Langmuir الموضحة في المعادلة **(III. 5)** يتم حساب ثابت الامتزاز K_{ads} ومنه يتم حساب الطاقة الحرة للامتزاز ΔG_{ads} وفق العلاقات التالية. [27]

$$\frac{C}{\grave{e}} = \frac{1}{Kads} + C$$

$$\Delta Gads = -RTln(55.5 \times Kads)$$

حيث 55.5 تمثل التركيز المولي لجزيئات الماء في المحلول بوحدة $mol\ L^{-1}$

R: تمثل ثابت الغازات المثالية ($8.31J\ K^{-1}mol^{-1}$)

T: تمثل درجة الحرارة (K)

الجدول (III -17): قيم ΔG_{ads}، K_{ads} وK_L لامتزاز المثبطات لتآكل الفولاذ الكربوني X70

c1					
$-\Delta G_{ads}$ (KJ/mol)	θ	R^2	K_L	K_{ads}	C_{inh} 10^{-5} (M)
40.92	0,2537	0.995	0.7866	2.712232	0.1
	0,2899		0.6483		0.2
	0,5126		0.2693		1
	0,6437		0.2350		1.2
c2					
$-\Delta G_{ads}$ (KJ/mol)	θ	R^2	K_L	K_{ads}	C_{inh} 10^{-5} (M)
43.29	0,4851	0.994	0.5860	7.062146	0.1
	0,6221		0.4145		0.2
	0,7211		0.1240		1
	0,8727		0.1055		1.2
c3					
$-\Delta G_{ads}$ (KJ/mol)	θ	R^2	K_L	K_{ads}	C_{inh} 10^{-5} (M)
42.58	0,4851	0.990	0.6541	5.288207	0.1
	0,6221		0.4859		0.2
	0,7211		0.1590		1
	0,8727		0.1361		1.2

تحليل النتائج

القيم الموجبة لثابت الامتزاز k_{ads} لجميع المثبطات يدل على أنه حدث امتزاز على سطح المعدن، كما انه كلما كانت قيم هذا الثابت اكبر كلما زاد الامتزاز وبالتالي تنتج عنه زيادة في نسبة التثبيط حيث كانت قيمة ثابت الامتزاز للمثبطات c1, c2, c3 هي: 706214.6, 271223.2, 528820.7 على الترتيب.[17]

القيم السالبة $\Delta G°$ للمثبطات c1, c2, c3 والتي كانت -42.58, -43.29, -40.92 على الترتيب تدل على أن امتزاز المثبطات على سطح المعدن كان بتفاعل تلقائي.

قيم $\Delta G°$ كانت فوق $-40Kj\ mol^{-1}$ وهذا ما يدل على انه حدث امتزاز كيميائي للمثبطات على سطح المعدن وهذا حسب دراسات سابقة أي انه لما تكون قيمة $\Delta G°$ تقارب $-20Kj\ mol^{-1}$ أو اقل فان الامتزاز الغالب هو امتزاز فيزيائي، أما إذا كانت قيمة $\Delta G°$ تقارب $-40Kj\ mol^{-1}$ آو أكثر فان الامتزاز الغالب هو الامتزاز الكيميائي.[28–29] الأمتزاز الغالب هو الإمتزاز الكيميائي الغالب وهذا ناتج عن التجاذب الشحني بين المعدن و ذرات الأزو والأكسجين للمثبط وذلك من خلال المساهمة بالزواج الإلكترونية الحرة بالنسبة لذرات المثبط و المحط d الشاغر للمعدن.

المراجع

باللغة اللأتينية

20- H. Khanmohammadi, M. Erfantalab, A. Bayat, A. Babaei and M. Sohrabi, Spectrochimica Acta,2012,97,876-884

21- S S.Atia, T. Douadi, A. Douadi, T. Lanez and M. Al-Noaimi, jocpr, **(2015)** ,7(4), 692-696.

22- S. Menati, S. Sayahi, International Conference on Biology, Environment and Chemistry, **(2011)**, 24, 242-245.

23- 4-R. I. Al-Bayati, M. R. Ahamad and L. S. Ahamed, journal of science, **(2015)**, 56, 2468-2480.

24- 5-H. Khanmohammadi, K. Rezaeian, M. M. Amini and S. W. Ng, Dyes and Pigments, **(2013)**, 98, 557-564.

25- 6-S. B. Junne, R. M. More Mrs A. B. Kadam, Miss S. U. Mamidwar, Miss K. B. Kandharkar, P. A. Kulkarni ,journal of pharmacy Research, **(2012)**, 5(8), 4379-4381.

26- 7 -H. JOHN, C. ARTHUR, Department of Chemistry Indiana, University, **(1956)**, 22(764), 1068-1070.

27- E. J. Garcia, T. L. C. Oldoni, S. M. de Alencar, A. Reis, A. D. Loguercio and R. H. M. Grande, journal Braz Dent, (2012), 23(1), 22-27.

28- A. Sherikar, M. Mahanthesh, Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 2015, 4(4), 36-40

29- A. Meddour, M.Yahia, N.Benkiki and A. Ayachi,journal of lebanece science, 2013, 14(1).

30- H. Talbi, A. Boumaza, K. El-mostafa, J. Talbi, A. Hilali, JMES, (2015), 6(4) ,1111-1117.

31- Zaranappa1, H. M. Vagdevi, M. R. Lokesh and B. C. Gowdarshivannanavar, Journal of ChemTech Research, 2012,4(4),1527-1533.

32- F. Kholkhal, H. A. Lazouni, M. Bendahou, I. Boublenza, S. D. Chabane and T. Chaouch, Afrique Science, (2013), 09(1), 151 – 158.

33- Dr Prieto's DPPH Microplate Protocol, 2012

34- M. Ghasemian, A. Kakanejadifard, F. Azarbani, A. Zabardasti, S. Shirali, Z.Saki and S. Kakanejadifard, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 138 , 643–647.

35- A. Hemalatha, K. Girija, C. Parthiban, C. Saranya and P. Anantharaman, Advances in Applied Science Research, 2013, 4(5), 151-157.

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

37- R. S. Phatak, A. S. Hendre, Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 2014, 2 (5), 32-35

38- . S.J. Kareem, Journal For Mechanical And Material Engineering, 2010,10 (3).

22-R. S. Phatak, A. S. Hendre, Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 2014, 2 (5), . 32-35

23-A. Asan, S. Soylu, T. Kıyak, F.Yıldırım, S. G. O ztas, N. Ancın and M. Kabasakaloglu, Science Direct, (2006), 48, 3933-3944 .

باللغة العربية

9–س. عطية، المساهمة في تحضير ودراسة الخصائص الكهروكميائية والبيولوجية لبعض قواعد شيف ومعقداتها، رسالة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017.

14- م . دقموش، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون واملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن، رسالة دكتوراه، قاصدي مرباح ورقلة، 2014 .

23- ا.خ .رحيم ، التصنيع والدراسة الالكتروكميائية والبنوية لبعض مستبدلات N – فيروسنيل ميثيل الأنلين وتطبيقها في تثبيط التآكل المائي، رسالة دكتوراه ،قاصدي مرباح ورقلة، 2014.

الخلاصة العامة

خلاصة عامة

في هذه الدراسة استطعنا تحضير مجموعة من مركبات الأزو، قواعد شيف وأمينات وهي كالتالي:

- ✓ فنيل ازو-2- هيدروكسي بنزالدهيد.
- ✓ 5- (4- مثيل فنيل أزو)-2-هيدروكسي بنزالدهيد.
- ✓ 5- (4- برومو فنيل أزو)-2-هيدروكسي بنزالدهيد.
- ✓ ثنائي[5- فنيل ازو-2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي إمينو فنيل ميثان.
- ✓ ثنائي[5-(4 - مثيل فنيل ازو)- 2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي إمينو فنيل ميثان.
- ✓ ثنائي[5-(4 - برومو فنيل ازو)- 2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي إمينو فنيل ميثان.
- ✓ ثنائي[5- فنيل ازو-2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي أمينو فنيل ميثان.
- ✓ ثنائي[5-(4 - مثيل فنيل ازو)- 2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي أمينو فنيل ميثان.
- ✓ ثنائي[5-(4 - برومو فنيل ازو)- 2-هيدروكسي بنزالدهيد] 4, 4'- ثنائي أمينو فنيل ميثان.

وتم التعرف على الصيغة الكيميائية للمركبات المحضرة بالطرق الطيفية المعروفة: مطيافية الأشعة الحمراء IR، مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis)، مطيافية الرنين النووي المغناطيسي RMN، بالإضافة إلى تقنية تحليل الدقيق للعناصر (C ,N,H) .

فمن خلال نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء فقد ظهرت بعض الوظائف واختفاء أخرى وهذا عند الانتقال من مرحلة إلى أخرى، اهم ما يميز المرحلة الأول ظهور وظيفة الأزو (N=N)، أما فيما يخص المرحلة الثانية تم اختفاء وظيفة الألدهيد (CHO) وتشكل الوظيفة الإمينية التي تميز قواعد شيف، أما المرحلة الثالثة وهي مرحلة هدرجة الوظيفة الإمينية أي اختفاء عصابة الامتصاص الخاصة بالإيمينات وظهور عصابة امتصاص تميز الوظيفة الأمينية، أما بالنسبة لتقنية التحليل الدقيق للعناصر وجدنا أن هناك تتطابق تقريبا بين النتائج النظرية والتجريبية، أما نتائج مطيافية الرنين النووي المغناطيسي فنلاحظ ظهور برتون وظيفة الألدهيد الذي يميز المرحلة الأولى حيث ظهر في حدود 10.37ppm بالنسبة للمركبات a1, a2, a3 واختفائها في المرحلة الثانية وظهور البروتون الخاص بالوظيفة الأمينة (NH) في المرحلة الثالثة حيث ظهر في حدود 6ppm بالنسبة للمركبات c1, c2, c3، أما فيما يخص بروتونات الحلقات

الأروماتية فظهروا عند الإزاحة الكيميائية (6.50 -7.85ppm) بالنسبة للمركبات النهائية c1, c2, c3، بالإضافة للإزاحة الكيميائية التي ظهرت في حدود (4.22-4.52ppm) فهي تعود إلى بروتونات مجموعة الكربون المرتبطة مباشرة بالوظيفة الأمينية بالنسبة للمركبات c1, c2, c3، كذلك ظهور حزمة أحادية عند الإزاحة الكيميائية 2.43ppm تعود إلى بروتونات مجموعة المثيل CH_3 بالنسبة للمركب النهائي c2.

أما الدراسة الكهروكيميائية والتي تمت على المركبات النهائية c1,c2,c3 بطريقة الفولطا امبيرومتر الحلقي وهذا في الوسط العضوي DMF. Bu_4NPF_6 $10^{-1}M$ على الكترود من البلاتين، هذا لمعرفة مدى تأثير المجموعات المستبدلة على حلقة الفنيل على كمون الأكسدة والإرجاع حيث أظهرت النتائج أن كمون الأكسدة في حالة المركب R = Br ينزاح في الاتجاه الموجب وهذا ما يجعل عملية الأكسدة أكثر صعوبة على عكس مجموعة المثيل $R=CH_3$ و R=H.

آما بالنسبة لدراسة الفعالية المضادة للأكسدة والتي تمت كذلك على المركبات الثلاث النهائية بطريقتين طريقة الموليبدات وطريقة DPPH فقد أعطت نتائج ايجابية وهي متباينة وهذا راجع لتأثير المستبدلات على حلقة الفنيل في إعطاء هيدروجين للجذر $DPPH^{\cdot}$ أو إلكترون من اجل إرجاع الموليبدات.

أما دراسة الأثر التثبيطي للمركبات لتآكل الفولاذ الكربوني XC70 في الوسط الحمضي (HCl, 1M, DMSO) بالنسبة للمركبات الأمينية بطريقة الممانعة الالكتروكيميائية ومنحنيات تفال حيث سجل المركب c2 أعلى قدرة تثبيطية في كلا الطريقتين حيث تراوحت نسبة التثبيط بين 60-80% ولمعرفة طبيعة إمتزاز المركبات على سطح المعدن قمنا بحساب R^2 والذي قارب 1 متبعا نموذج Longmuir حيث امتز المثبط كيميائيا على السطح تلقائيا.