

رقم الترتيب : .....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

المجال: علوم المادة

الفرع: كيمياء

التخصص: كيمياء مطبقة

من إعداد: بالحمو صيرينة و بن عشورة رباب

الموضوع:

تحضير و تشخيص بعض قواعد شيف و دراستها كهروكيميائيا

نوقشت يوم ..... ماي 2015

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر أ	بشكي الأزهر
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر أ	حجاج محمد
مؤطرا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر أ	لوناس علي
مساعد مؤطرا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد أ	عطية سالم

السنة الجامعية 2014/ 2015

# الإهداء

نهدي ثمرة جهدنا المتواضعة إلى اللذان كان سببا في نجاحنا  
والدينا أطل الله في عمرهما  
و إلى إخوتنا كل بإسمه  
إلى كل من علمنا حرف طيلة فترة دراستنا من التعليم الابتدائي إلى  
الجامعي أساتذاتنا الكرام  
إلى زميلاتنا و زملائنا الذين جمعتنا بهم صحبة الدراسة  
ونخص بالذكر طلبة ماستر تخصص كيمياء مطبقة  
إلى كل من يجاهد و يناضل من أجل تحصيل العلم  
إلى كل من يكن لنا الحب و الإحترام و التقدير

صبرينة + رباب

## شكر و تقدير

نتقدم بالشكر الجزيل إلى الذي له الفضل و المنة في كل هذا  
النجاح الذي وفقنا فيه  
إلى الذي علمنا ما لم نكن نعلم  
إلى الذي ملأ نوره بوجوده فما لنا من نور سواه  
الله عز و جل

و من بعد يطيب لنا التقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ الفاضل  
و عميد الكلية علي لونس على قبوله الإشراف على هذا  
العمل و إلى رئيس القسم الأستاذ عطية سالم على إشرافه و  
صبره معنا كما نشكره على كل التوجيهات و النصائح القيمة  
التي قدمها لنا كما نتقدم بالشكر الجزيل إلى كافة الأساتذة  
بكلية علوم المادة بجامعة ورقلة, و إلى كل من ساعدني من  
قريب أو بعيد كي انجز هذا العمل.

صبرينة+رباب



## قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان
2	الشكل رقم ( 1-I ): يوضح آلية تشكيل قواعد شيف في الوسط الحامضي.
4	الشكل رقم ( 2-I ): يوضح مختلف أنواع قواعد شيف.
6	الشكل رقم ( 3-I ) يوضح البنية العامة للأصباغ المحضرة.
6	الشكل رقم ( 4-I ) يوضح البنية العامة للمعقد المحضر.
6	الشكل رقم ( 5-I ) يوضح البنية العامة للمركبات المحضرة.
7	الشكل رقم ( 6-I ) يوضح البنية العامة لقاعدة شيف للإلكترونيات المدروسة.
12	الشكل رقم ( 1-II ): يوضح المقادير الأساسية لمنحنى الفولط أمبيرومتري الحلقية.
13	الشكل رقم ( 2-II ): يوضح التمثيل البياني لتركيب الفولط أمبيرومتري.
14	الشكل رقم ( 1-III ): يوضح التفاعل العام لتشكيل المركبين الأوليين.
15	الشكل رقم ( 2-III ): يوضح التفاعل العام لتشكيل قاعدتي شيف.
20	الشكل رقم ( 3- III ) يوضح طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركب ALD1 بوحدة 1-cm.
21	الشكل رقم ( 4- III ) يوضح طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب Li1 بوحدة 1-cm.
22	الشكل رقم ( 5- III ) يوضح طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركب ALD2 بوحدة 1-cm.
23	الشكل رقم ( 6- III ) يوضح طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب Li2 بوحدة 1-cm.
24	الشكل رقم ( 7- III ) يوضح طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب Li2 بوحدة 1-cm.
24	الشكل رقم ( 8- III ) يوضح طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية في DMF للمركبين Li1, ALD1.
27	الشكل رقم ( 9-III-a ) يوضح منحنى الفولط أمبيرو متر الحلقى للمركب ALD1 10 <sup>-3</sup> M المسجل فوق مسرى من البلاتين في 10-1M DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> ، [0 إلى 1400 mV/ECS] (10 حلقات).
27	الشكل رقم ( 9-III-b ) يوضح منحنى الفولط أمبيرو متر الحلقى لALD1 10 <sup>-3</sup> M المسجل فوق مسرى من البلاتين في 10-1M DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> ، [1500 إلى 1500 mV/ECS] (5 حلقات).
28	الشكل رقم ( 10-III-a ) يوضح منحنى الفولط أمبيرو متر الحلقى لALD2 10 <sup>-3</sup> M المسجل فوق مسرى من البلاتين في 10-1M DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> ، [0 إلى 1350 mV/ECS] (10 حلقات).
29	الشكل رقم ( 10-III-b ) يوضح منحنى الفولط أمبيرو متر الحلقى لALD2 10 <sup>-3</sup> M المسجل فوق مسرى من البلاتين في 10-1M DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> ، [1500 إلى 1350 mV/ECS] (10 حلقات).
30	الشكل رقم ( 11-III-a ) يوضح منحنى الفولط أمبيرو متر الحلقى لLi <sub>1</sub> 10 <sup>-3</sup> M المسجل فوق مسرى من البلاتين في 10 <sup>-1</sup> M DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> ، [0 إلى 1400 mV/ECS] (10 حلقات).
30	الشكل رقم ( 11-III-b ) يوضح منحنى الفولط أمبيرو متر الحلقى لLi <sub>1</sub> 10 <sup>-3</sup> M المسجل فوق مسرى من البلاتين في 10 <sup>-1</sup> M DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> ، [1400 إلى 1400 mV/ECS] (10 حلقات).
31	الشكل رقم ( 12- III-a ) يوضح منحنى الفولط أمبيرو متر الحلقى لLi <sub>2</sub> 10 <sup>-3</sup> M المسجل فوق مسرى من البلاتين و في 10 <sup>-1</sup> M DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> ، [0 إلى 1450 mV/ECS] (10 حلقات).
32	الشكل رقم ( 12- III-b ) يوضح منحنى الفولط أمبيرو متر الحلقى لLi <sub>2</sub> 10 <sup>-3</sup> M المسجل فوق مسرى من البلاتين في 10 <sup>-1</sup> M DMF. Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> ، [1500 إلى 1300 mV/ECS] (10 حلقات).

### قائمة الجداول

الصفحة	العنوان
17	الجدول رقم (1-III): يوضح قيم نقاط الانصهار و مردود التفاعلات للمركبات المحضرة.
18	الجدول رقم (2-III): يوضح نتائج التحليل العنصري للمركبات الأربعة.
18	الجدول رقم (3-III): يوضح أهم نتائج التحليل الطيفي للمركبات الأربعة.

### قائمة الصور

الصفحة	العنوان
16	الصورة رقم 1: توضح طريقة تحضير قاعدتي شيف.
25	الصورة رقم 2: توضح جهاز (PGZ301VoltaLab4) و خلية العمل.
26	الصورة رقم 3 : توضح طريقة دراسة السلوك الكهروكيميائي للمركبات الأربعة.

## فهرس المحتويات

الصفحة	المحتوى
	مقدمة عامة
	الفصل الأول : عموميات
1	I - قواعد شيف.
1	I-1-1-مدخل
3	I-2- مركبات الأزو.
3	I-3- تصنيف قواعد شيف.
5	I-4- الأهمية التطبيقية لقواعد شيف.
5	I-5- تذكير حول تحضير و تشخيص قواعد شيف.
	الفصل الثاني : الطرق و التقنيات التجريبية
8	II- الطرق و التقنيات التجريبية
8	II-1- طرق الدراسة (التحليل)
8	II-1-1- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR)
8	II-1-1-1- المبدأ
9	II-1-2- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV-vis)
9	II-1-2-1- المبدأ
10	II-1-3- كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة (CCM)
10	II-1-3-1- المبدأ
11	II-1-4- الفولتا أمبير ومتر الحلقية
11	II-1-4-1- المبدأ
	الفصل الثالث : التحضير و التشخيص
14	III- التحضير و التشخيص
14	III-1- تحضير المركبين الأوليين
14	III-1-1- طريقة العمل في حالة 5- أزو فينيل-2- هيدروكسي بنزaldehid (ALD1)
14	III-1-2- طريقة العمل في حالة 5-(4-نترفينيلأزو)-2- هيدروكسي بنزaldehid (ALD2)
15	III-2- تحضير قواعد شيف (Li1, Li2)
16	III-2-1- طريقة العمل
17	III-3- تشخيص المركبات المحضرة
18	III-3-1- التحليل العنصري (AE)
18	III-3-2- التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والأشعة المرئية و فوق البنفسجية
19	III-4- تحليل النتائج
19	III-4-1- الأشعة تحت الحمراء (IR)
19	III-4-2- الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis)
25	III-5- دراسة السلوك الكهروكيميائي
26	III-5-1- السلوك الكهروكيميائي للمركب 5- أزو فينيل-2- هيدروكسي بنزaldehid ALD1
28	III-5-2- السلوك الكهروكيميائي للمركب 5-(4-نترفينيلأزو)-2- هيدروكسي بنزaldehid ALD2
29	III-5-3- السلوك الكهروكيميائي لقاعدة شيف حالة Li1
31	III-5-4- السلوك الكهروكيميائي لقاعدة شيف حالة Li2
32	III-5-5- تحليل النتائج
	خلاصة عامة
	قائمة المراجع
	الملخص

# مقدمة عامة

## مقدمة:

إن الفضل في الوصول إلى اصطناع مركبات عضو معدنية يرجع أساسا إلى العالم الكيميائي شيف (1864م) الذي يعد أول من بدأ في اصطناع الأزوميثينات المحتوية على المجموعات الفعالة (الفينولية و الامينية) التي حولت عن طريق تفاعلات كيميائية إلى معقدات هذا هو السبب في تسميتها بقواعد شيف نسبة لمكتشفها [1].

تمتاز هذه القواعد بأن لها أعداد مميزة من المتمخلبات مما يؤهلها أن ترتبط مع المعادن التي لها صفات مميزة هي الأخرى من ناحية التركيب الإلكتروني و بذلك أمكن الحصول على المعقدات (العضو - معدنية) و هذا ما حصل بعد هذا التاريخ.

هذا البحث هو دراسة شاملة حول هذه القواعد بإبراز كيفية تحضيرها، إضافة إلى الأهمية التطبيقية لها في مختلف الميادين نذكر منها دورها الكبير والهام جدا في مجال الكيمياء الصناعية فقد استخدمت في مقاومة تآكل المعادن كما اعتبرت من الليكاندات التي أجريت عليها دراسات مكثفة نظرا لسهولة تحضيرها، مرونة شكلها الفراغي وخواصها الالكترونية إضافة إلى قدرتها على تكوين متراكبات مستقرة مع معظم العناصر الانتقالية [2].

هذا العمل الذي نحن بصدد مناقشته يهدف إلى تحضير قاعدتي شيف التاليتين :

ثنائي (5- أزو فينيل-2-هيدروكسي بنزالدهيد)-4، 4'- ثيو ثنائي أمين فينيل.

ثنائي (5- (4- نتروفينيل أزو)-2-هيدروكسي بنزالدهيد)-4، 4'- ثيو ثنائي أمين فينيل.

أما تشخيصها يكون بالطرق الطيفية الاعتيادية (التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR)، الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis)، التحليل العنصري (AE) و كذا استعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM)، إضافة إلى دراسة سلوكها الكهروكيميائي بواسطة الفولط امبيرومتر الحلقية (CV).

هذا العمل يشتمل ثلاثة فصول أساسية:

الفصل الأول : عموميات حول قواعد شيف.

الفصل الثاني : الطرق و التقنيات التجريبية المستعملة في الدراسة.

الفصل الثالث : التحضير و التشخيص.

و في الأخير نختم عملنا بخلاصة عامة تشمل مختلف النتائج المتحصل عليها.

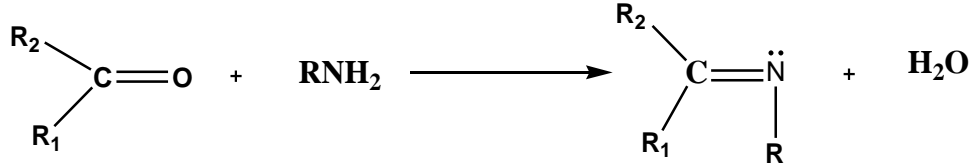


# الفصل الأول عموميات

## I - قواعد شيف

### I-1 - مدخل:

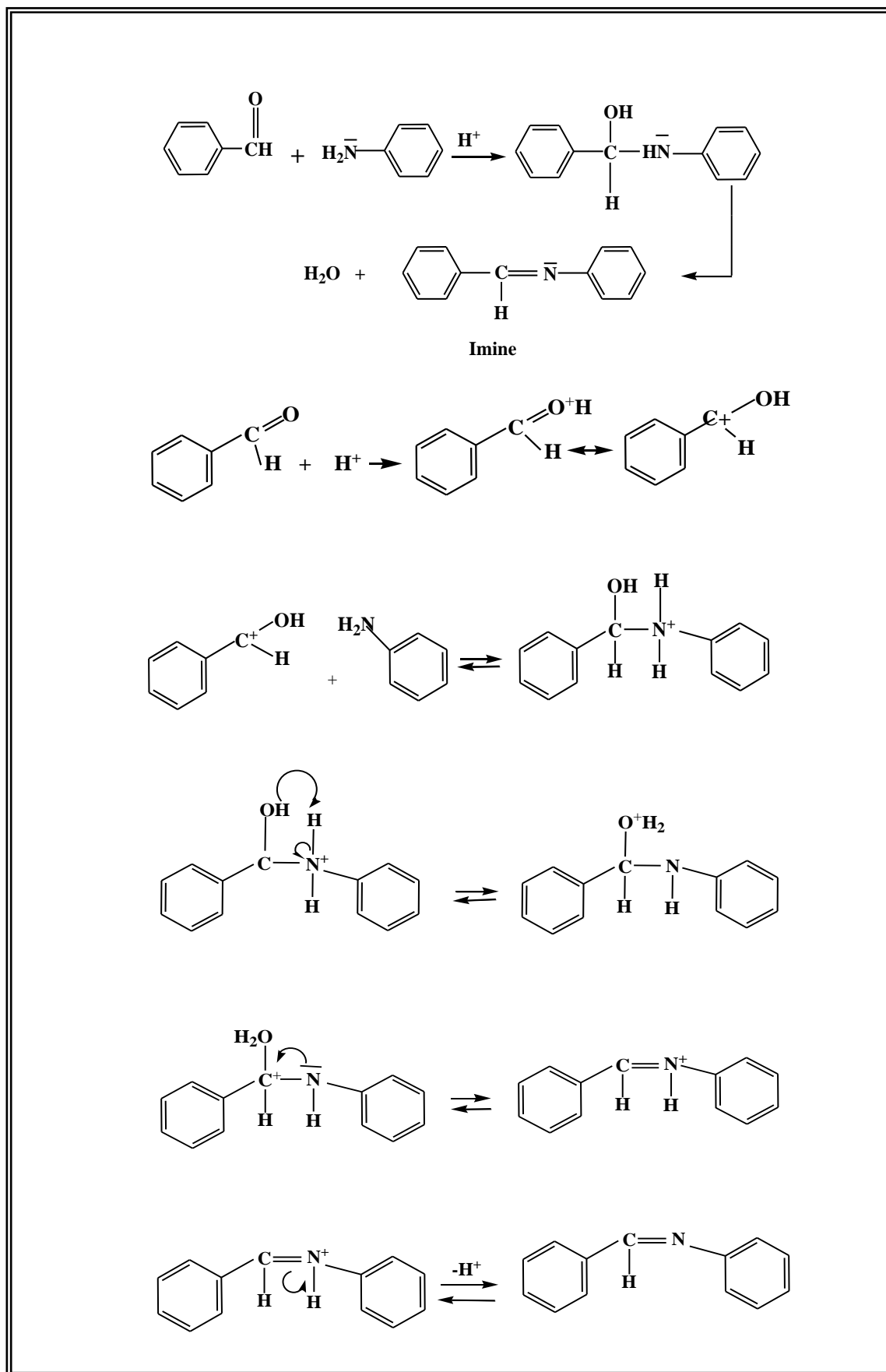
تعتبر قواعد شيف من المركبات الكيميائية ذات الأهمية الكبرى ويمكن الحصول عليها من تكاثف الدهيد أو كيتون مع أمين أولي حيث يؤدي ذلك إلى تكوين الأزومينين أو ما يعرف بالإيمين مع انطلاق جزيء ماء كما في المعادلة التالية [3] .



حيث  $R, R_1, R_2$  مستبدلات هيدروكربونية ونجد في المركب الناتج أن ذرة النيتروجين تحمل زوج من الإلكترونات الحرة ولذا يمكن أن تعمل كقاعدة لويس والتي تكوّن مترابكات مع أيونات العناصر الانتقالية وقد اتجه العلماء منذ القرن التاسع عشر لدراسة وتحضير مترابكات مشتقات قواعد شيف لما لها من أهمية كبيرة ودور فعال في تطوير الكيمياء التناسقية.

تتصف قواعد شيف بحالتها الصلبة مع استقرار حراري نوعاً ما وهي ملونة في اغلب الأحيان، يعتمد ذوبانها في الماء والمذيبات العضوية على طبيعة المجاميع المكونة لها فمثلاً يزداد ذوبانها في الماء عندما تشتق من السكريات لزيادة عدد مجاميع الهيدروكسيل، أما المركبات المحضرة من تكاثف أمينات اليقاتية فهي في الغالب سوائل، أما القواعد المحضرة من الأمونيا تكون غير مستقرة وتتفاعل مع بعضها مكونة بوليمرات مختلفة.

حيث تكون قواعد شف أكثر استقراراً عندما يتم تحضيرها من تفاعل الألدهيدات الأروماتية مع الأمينات الأروماتية وذلك بسبب حدوث ظاهرة الرنين [4]. يمكن توضيح ذلك في الشكل رقم (I-1):



الشكل رقم ( 1-I ): يوضح آلية تشكيل قواعد شيف في الوسط الحامضي.

## I-2- مركبات الأزو:

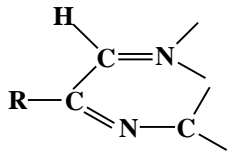
يعود تاريخ اكتشاف أصباغ الأزو إلى زمن بعيد وقد اهتم بهذا النوع من الأصباغ العديد من العلماء حيث قام العالم ماثيوس (Mattheus) بتحضير المركب 5-بنزين أزو -8- كوينولين وبذلك بدأ السباق في هذا المضمار من الدراسة. ترتبط أصباغ الأزو بمجاميع عديدة مختلفة سواء كانت اليقاتية أو اروماتية وفيما تعد أصباغ الأزو الاليقاتية قليلة الانتشار بسبب تفككها السريع إلى النتروجين و الهيدروكربون، فان أصباغ الأزو الأروماتية لاقت انتشاراً واسعاً بسبب استقرارها العالي ويعود ذلك لاحتوائها على مجموعة (-N=N-) ذات الأصرة المزدوجة القوية [4].

## I-3- تصنيف قواعد شيف:

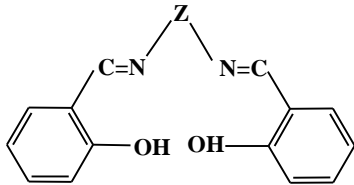
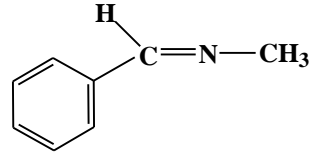
تصنف هذه المركبات إلى أحادية، ثنائية، ثلاثية، رباعية، متعددة المخالب، مع اعتبار أن هذه المركبات قابلة لتشكل روابط تسانديه خصوصاً مع شوارد المعادن الانتقالية وهي كالآتي [5]:

- 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 المخالب (Heptadentates).

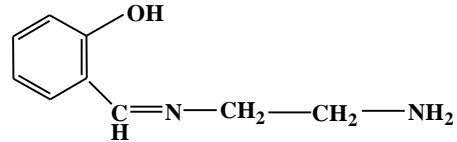
كما يمكن توضيح ذلك في الشكل رقم ( I-2 ):



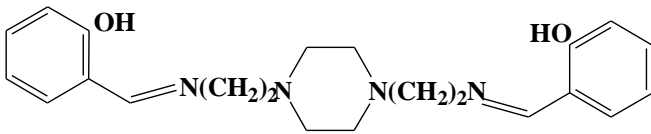
ثنائية المخالب



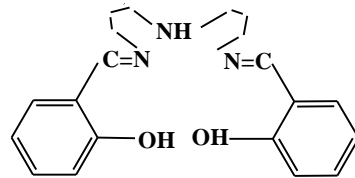
رباعية المخالب



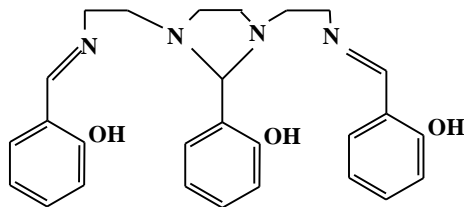
ثلاثية المخالب



سداسية المخالب



خماسية المخالب



سباعية المخالب

الشكل رقم ( 2-I ): يوضح مختلف أنواع قواعد شيف.

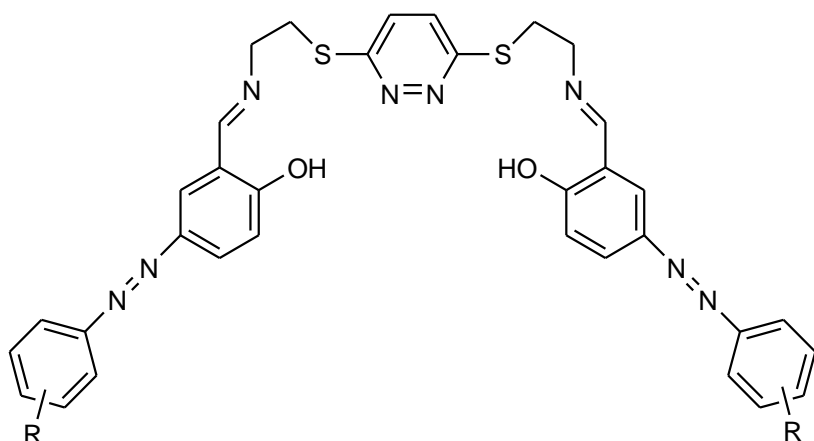
#### I-4 - الأهمية التطبيقية لقواعد شيف :

تمت دراسة قواعد شيف في السنوات الأخيرة بطريقة مدهشة وذلك بسبب تفاعلها الحيوي، وتطبيقاتها المتعددة في شتى المجالات، وبتتبع تاريخ النشاط الحيوي لقواعد شيف نلاحظ أنها أثبتت تفوقها في مقاومة العديد من الأمراض كما سجلت العديد من الأبحاث مدى قدرتها للدخول في صناعة العديد من الأدوية والعقاقير الطبية من أهمها [6]:

- لديها فعالية اتجاه الأوعية القلبية، علاج الأورام، مسكنات للألام، مضادات للسرطان.
- لم تقتصر أهمية قواعد شيف على المجال الحيوي بل تخطت ذلك وخدمت كافة المجالات، هذا ما أكدته العديد من البحوث. ففي مجال الكيمياء التناسقية تعتبر من الليكاندات التي أجريت عليها دراسات مكثفة نظرا لسهولة تحضيرها، خواصها الالكترونية و الحفزية، مرونة شكلها الفراغي، إضافة إلى قدرتها على تكوين متراكبات ثابتة ومستقرة مع معظم العناصر الانتقالية.
- وفي مجال التغذية تستخدم قواعد شيف في تعيين تركيز العناصر الثقيلة مثل النيكل وتحديد كميته في الأطعمة خاصة لمرضى حساسية النيكل.
- أما في المجال الصناعي فقد أشارت البحوث التي أجريت على قواعد شيف إلى امتلاكها لخواص فلورسينية عالية مما ساعد على استخدامها كمادة أولية لتحضير عدد من الأصباغ .

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

عرف مجال تحضير و تشخيص قواعد شيف مع المعادن و خاصة الانتقالية منها اهتماما كبيرا من طرف الباحثين الكيميائيين خلال السنوات الأخيرة نظرا لاستعمالها في مجالات متعددة نذكر منها :  
قام Hamid. K ومساعديه [7]. بعزل خمس قواعد بيريدازين جديدة و تحضيرها. كما تمت دراسة هذه الأصباغ بالطرق الطيفية الاعتيادية (IR, UV-Vis, RMN) و البنية العامة لهذه الأصباغ موضحة في الشكل رقم (3-I):

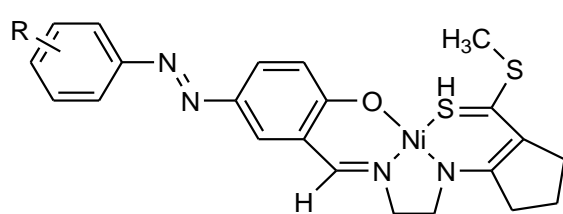


	R
1b	4-NO <sub>2</sub>
2b	4-Cl
3b	2,4-Cl
4b	3,4-Cl
5b	4-Et

الشكل رقم (3-I) يوضح البنية العامة للأصباغ المحضرة

كما تمكن Saeid. M و مساعديه [8]. من التشخيص والدراسة الكهر وكيميائية لبعض مركبات الازو التي تحتوي على قواعد شيف ومعقدات النيكل حيث حضرت خمس مركبات والتي درست بالطرق الطيفية الاعتيادية و كذا الفولط امبيرومتر الحلقية والبنية العامة لهذه المركبات موضحة في الشكل رقم

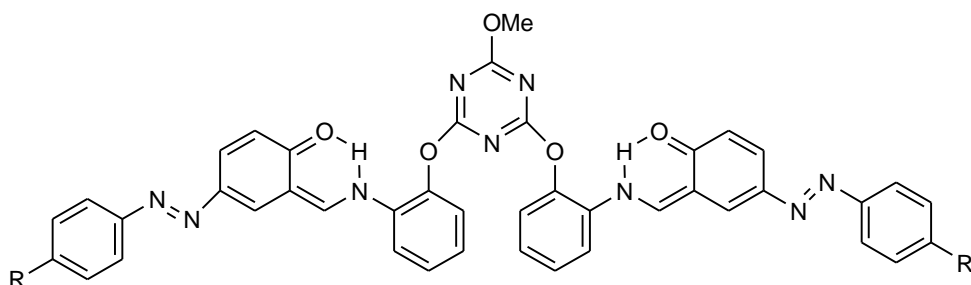
(4-I):



	R
4a,6a	H
4b,6b	CH <sub>3</sub>
4c,6c	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
4d,6d	Cl
4e,6e	NO <sub>2</sub>

الشكل رقم (4-I) يوضح البنية العامة للمعقد المحضر

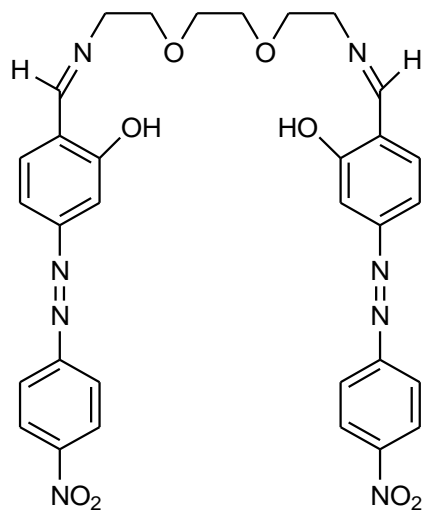
قام Motaleb. G ومساعديه [9]. بتحضير وتشخيص أصباغ الأزو القائمة على التيراز حيث ثمن هذه المركبات على أنها مضادة للبكتيريا، والجراثيم لكنها لم تلعب دور كبير في هذا الفضاء لأنها لم تتوصل إلى نتائج قيمة والشكل رقم (5-I) يوضح البنية العامة لهذه المركبات.



a: R= H  
b: R= Me  
c: R= Cl

الشكل رقم (5-I) يوضح البنية العامة للمركبات المحضرة

قام Mashhadizadrh.H. M و مساعديه [10]. بإضافة كربونيلية جديدة لإلكترود من نوع (CPE) على هذا الأساس تم تصنيع قاعدة شيف لهذه الالكترودات (CPE,CWE) أعطت نتائج سريعة، دقيقة وتعيش لوقت طويل مقارنة بالالكترود Ag و البنية العامة لهذا المركب موضحة في الشكل رقم (6-I):



الشكل رقم (6-I) يوضح البنية العامة لقاعدة شيف للإلكترودات المدروسة



# الفصل الثاني الطرق و التقنيات التجريبية

## II- الطرق و التقنيات التجريبية

### II - 1 - طرق الدراسة (التحليل)

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

##### II - 1 - 1 - 1 - المبدأ :

يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء مما ينشأ تغير دوري بالنسبة لبعضها البعض في :

أ- طول الروابط الكيميائية .

ب- الزوايا بين هذه الروابط.

و تتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيء على:

أ- نوع الذرات .

ب- طبيعة الروابط الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية.

ومع ذلك فإنه بتحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء فإنه يمكن معرفة طاقة الامتصاص و منها يمكن معرفة نوع الذرات و الروابط الموجودة في الجزيء (المجموعات الوظيفية ) و عليه يعتبر طيف الأشعة تحت الحمراء أحد الوسائل المألوفة لتشخيص المجاميع الوظيفية (تحليل نوعي). تقاس أطراف الأشعة تحت الحمراء عن طريق معرفة طول موجة الأشعة ( $\lambda$ ) التي تمتصها مادة ما و يعتبر الميكرون وحدة قياس الطول الموجي كما و يمكن قياس هذه الأطراف بواسطة وحدات التردد التي يعبر عنها عند دراسة الأشعة تحت الحمراء بالعدد الموجي ( $\text{cm}^{-1}$ ) الذي يعني عدد الموجات التي تقع في السم الواحد . تقع الأشعة تحت الحمراء في المنطقة الطيفية الواقعة بين الأشعة المرئية و الموجات القصيرة أما المجال الأكثر أهمية بالنسبة للكيميائيين هو المجال من 400 إلى  $4000 \text{ cm}^{-1}$  لأن الكيميائي يجد فيه كفايته من المعلومات الدالة على بنية معظم المركبات العضوية [11].

## II - 1 - 2 - التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV-vis)

### II - 1 - 2 - 1 - المبدأ :

إن الأساس الذي تعتمد عليه طرق القياس الطيفية الكمية هو التزام النظام الذي ستجرى عليه عملية القياس بقانون بيرلومبير، فعندما يصطدم الإشعاع بعينة موضوعة في خلية فإنه يمكن أن يتأثر وإذا كانت قيم كل من الانعكاس و التبعثر و الانكسار صغيرة جدا فان تغير النسبة  $I/I_0$  سيتبع قانون بيرلومبير شريطة أن لا تبرز أي مشاكل كيميائية.

$$A = \text{Log} (I/ I_0) = \epsilon. L.c \quad \text{علاقة قانون بيرلومبير}$$

حيث أن :

A : الامتصاصية.

$\epsilon$  : معامل الامتصاص المولي (l/mol.cm).

L : طول الخلية ( $\text{cm}^{-1}$ ).

C : تركيز الوسط (mol).

I : قوة الإشعاع بعد مروره بالمحلول الممتص للإشعاع.

$I_0$  : قوة الإشعاع بعد اجتيازه جاز الخلية.

أما العلاقة التي تربط بين الطاقة الممتصة في عملية الانتقال الإلكتروني و التردد  $\nu$  أو

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu = hc/\lambda \quad \text{الطول الموجي } \lambda \text{ للأشعة تعطي كما يلي :}$$

حيث أن:

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

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

$\Delta E$  : الفرق في الطاقة.

$h$  : ثابت بلانك.

$c$  : سرعة الأشعة.

## II - 1- 3- كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة (CCM)

### II - 1- 3- 1- المبدأ :

هي نوع من أنواع من الكروماتوغرافيا حيث اكتشفت من طرف العالم Michel Tswett، تعتمد على استخدام لوح زجاجي أو صفائح بلاستيكية أو معدنية مغطاة بإحدى مواد الإدمصاص. يكون فيها الطور المتحرك عبارة عن مذيب عضوي أو مزيج من المذيبات أما الطور الساكن عبارة عن مادة مسامية صلبة تستعمل بمفردها مثبتة على لوح أو صفيحة زجاجية، وأكثر المواد المستعملة في هذه الطريقة هي جل (هلام) السيليكا، مسحوق السيليلوز. يوضع محلول العينة أو النموذج المراد تحليله وينبغي أن يحتوي المحلول ما بين 01 إلى 10mg من المادة على الطور الثابت حيث يوصف الكروماتوغرام الناتج بقيم معامل الإعاقة أو الاحتباس الذي يقيس سرعة حركة المادة المدروسة نسبة إلى سرعة جبهة محلول التطهير [13].

تعطى علاقة  $R_F$  كما يلي:

$$R_f = \frac{d_1}{d_2}$$

✓ (العنصر)  $d_1$  المسافة المقطوعة من طرف المادة.

✓ (المذيب)  $d_2$  المسافة المقطوعة من طرف جبهة المذيب.

## II-1-4- الفولتا أمبير ومتر الحلقية

### II-1-4-1- المبدأ :

تتضمن هذه الطريقة قياس منحنيات التيار بدلالة الجهد والمحاكمة بانتشار وانتقال المواد، الفعالة إلى قطب ساكن لاستخدام سرعات تسجيل كبيرة، تتقارب قيمة التغير في الجهد لعمليات التسجيل بين عدة ملي فولتات إلى الفولتات في الثانية، يكون فيها كمون المسرى الكاشف متغير خطيا بدلالة الزمن [5].

$$E=E_i+Vt$$

بالعلاقة التالية :

E: كمون (جهد) المسرى.

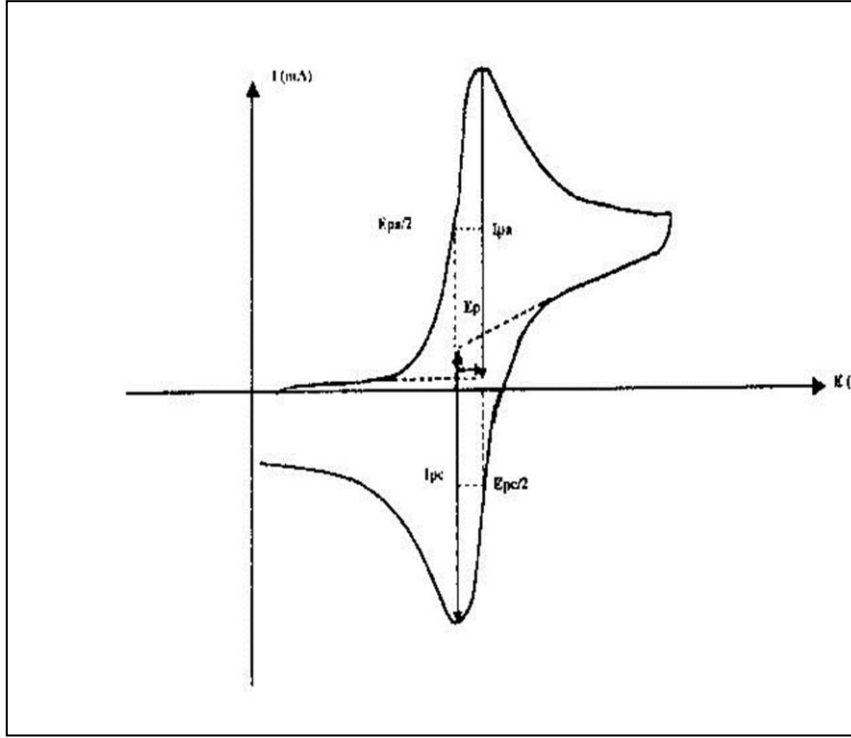
v : سرعة المسح (mV/s).

E<sub>i</sub>: الكمون (الجهد) الابتدائي المطبق على المسرى.

t : الزمن (s) .

المبدأ العام لهذه الطريقة هو إعطاء استجابة في شكل منحنى يربط التيار بالجهد أي أن التيار يثار بواسطة الجهد الناتج عن التفاعل الكهر وكيميائي المدروس ويمثل هذا التغير دورة عندما نقوم بعملية المسح للكمون (الجهد) على المجال المدروس ذهابا وإيابا.

حيث ظاهرة الانتشار هي المتحكم الرئيسي في نقل المواد الفعالة، أما الهجرة الأيونية يتم عزلها باستعمال الكهر وليت المساعد وتعطي هذه الطريقة معلومات مفيدة عن مدى التفاعلات العكسية، كما أنها تستعمل في إعطاء بعض التحليلات عند دراسة بعض التفاعلات التي تحدث وفق مراحل مختلفة والشكل العام للمنحنى الفولتا أمبير متر الحلقية [14] كما هو موضح في الشكل رقم ( II-1 ) :



الشكل رقم (1-II): يوضح المقادير الأساسية لمنحنى الفولطا امبيرومتر الحلقية.

$I_{pa}, I_{pc}$ : تيار نتؤ الأوكسدة والإرجاع.

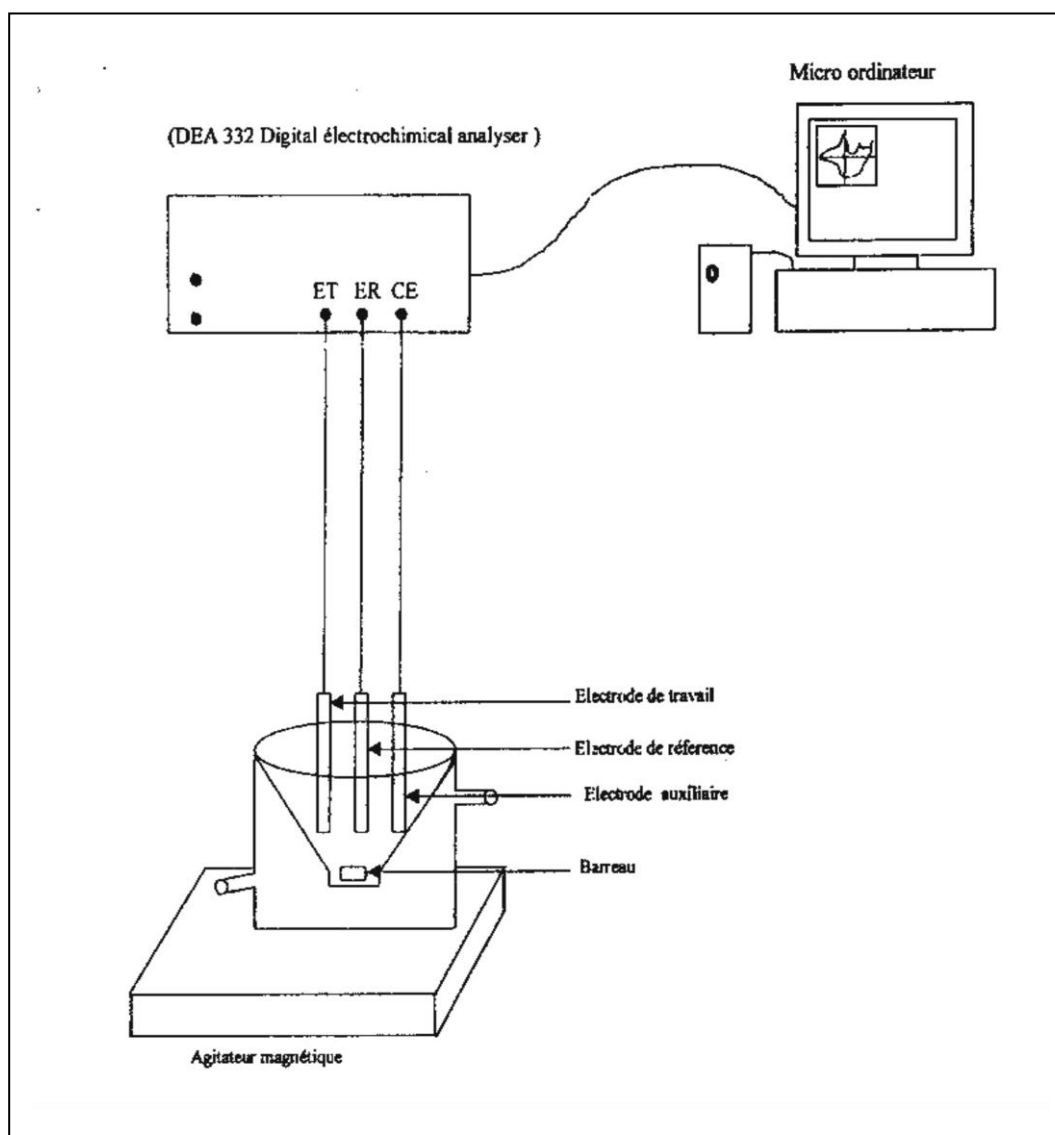
$E_{pa}, E_{pc}$ : كمون نتؤ الأوكسدة والإرجاع.

$E_{pa}/2, E_{pc}/2$ : كمون نصف ارتفاع نتؤ الأوكسدة والإرجاع.

$\Delta E_p$ : الفرق في الكمون بين  $E_{pa}, E_{pc}$ .

كما أنه بتغيير سرعة التسجيل (المسح) يمكن دراسة تفاعلات كهروكيميائية لها ثوابت سرعة مختلفة ويمكن كذلك الكشف عن مكونات غير ثابتة فترات أنصاف حياتها في حدود الملي ثانية.

كما يمكن توضيح التركيب التجريبي للفولطا امبيرومتر الحلقي [5] في الشكل رقم (2-II):



الشكل رقم (2-II): يوضح التمثيل البياني لتركيب الفولطأمبيرومترى.

## 2-II- المواد الكيميائية المستعملة في التجارب و التحاليل

المذيبات (SOLVANTS)	المتفاعلات (REACTIFS)
- الإيثانول (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH).	- الدهيد ساليسيليك (FLUKA).
- ثنائي ميثيل فورماميد (DMF).	- الأنيلين (PROLABO)، بارا- نثرو انيلين (FLUKA)
- ثنائي كلور الميثان (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ).	- حمض كلور الماء (37% PROLABO).
- الاسيتون (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> ).	- نثريت الصوديوم (99.5- 100% PROLABO).
- الماء المقطر.	- كربونات الصوديوم (99 %PROLABO).
	- هيدروكسيد الصوديوم (FLUKA).
	- 4، 4' - ثيو ثنائي انيلين (FLUKA).

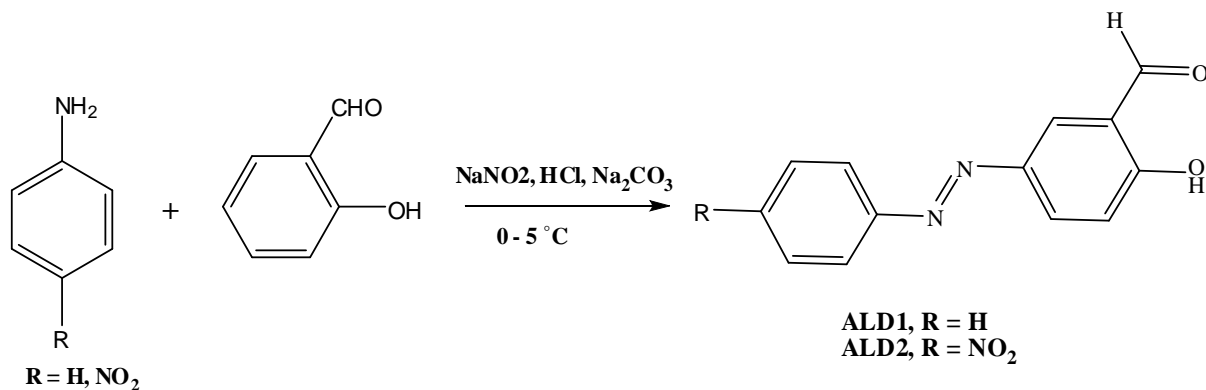
# الفصل الثالث التحضير و التشخيص



### III- التحضير و التشخيص

#### III- 1- تحضير المركبين الأوليين:

هاذين الأخيرين يعدان كمادتين أوليتين في تحضير قواعد شيفف المدروسة ويمكن توضيح الآلية العامة للتفاعل في الشكل رقم (III- 1):



الشكل رقم (III- 1): يوضح التفاعل العام لتشكيل المركبين الأوليين

#### III- 1- 1- طريقة العمل في حالة 5- أزوفينيل-2- هيدروكسي بنزالدهيد (ALD<sub>1</sub>):

من اجل تحضيره اخترنا طريقة العمل المعرفة من طرف ZHI-QIANG Li و مساعديه [15]. في دورق سعته 500 cm<sup>3</sup> نضع 4.43cm<sup>3</sup> من الأنيلين المقطر (0.05mol) الموضوعه داخل 18cm<sup>3</sup> من حمض كلور الماء المركز بالإضافة إلى 20cm<sup>3</sup> ماء. نضيف إلى هذا المزيج محلول مكون من 4g نترت الصوديوم (0.1mol) مذابة في 20cm<sup>3</sup> ماء. يترك المزيج الناتج مع الرج المغناطيسي و درجة حرارة لا تتعدى 5°C لمدة ساعة. نضيف محلول آخر لناتج التفاعل مكونا من 18g كربونات الصوديوم (0.17mol) و 5.24cm<sup>3</sup> الدهيد ساليسيليك الممدد داخل 150cm<sup>3</sup> ماء. الخليط التفاعلي يترك مع الرج المغناطيسي و درجة حرارة في المجال 0-5°C لمدة ساعة. الناتج المتحصل عليه عبارة عن راسب أصفر يتم استرجاعه عن طريق عملية الترشيح تحت الفراغ ثم يغسل مرتين أو ثلاث بالماء المقطر ثم يترك للتجفيف لمدة 3 أيام و في الأخير تتم عملية بلورته باستعمال الإثانول المطلق.

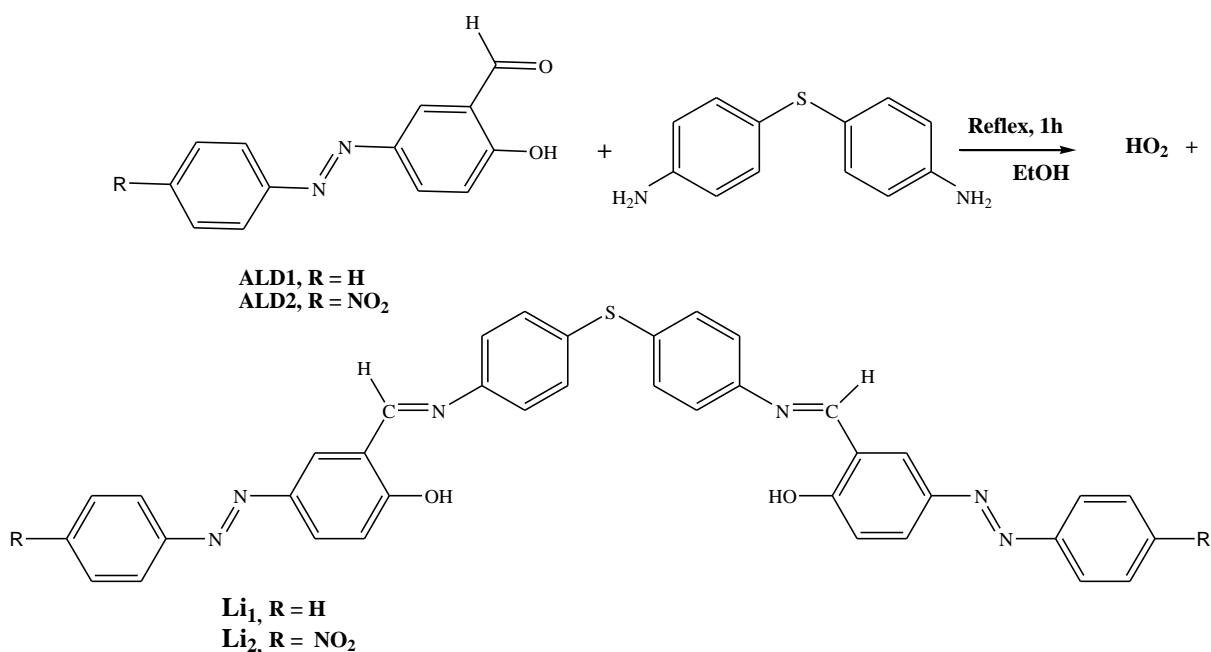
#### III- 2- 1- طريقة العمل في حالة 5- (4- نتروفينيل أزو) -2- هيدروكسي بنزالدهيد (ALD<sub>2</sub>):

من اجل تحضيره اخترنا طريقة العمل المعرفة من طرف Haluk Dincalp و مساعديه [16]. في دورق سعته 500 cm<sup>3</sup> نضع 6.9 g بارا- نترو انيلين (0.05mol) داخل 20 cm<sup>3</sup> من حمض

كلور الماء بتركيز 37% بالإضافة إلى 20 cm<sup>3</sup> ماء. نرفع درجة حرارة المحلول إلى حوالي 70°C حتى نتحصل على محلول متجانس. نضيف إلى هذا المزيج محلول مكون من 3.45g نترات الصوديوم مذابة في 10 ml ماء. يترك المزيج الناتج مع الرج المغناطيسي و درجة حرارة لا تتعدى 5°C لمدة ساعة. نضيف محلول آخر لنتائج التفاعل مكونا من 5.27 cm<sup>3</sup> ساليسيل الدهيد الممددة داخل 200 cm<sup>3</sup> ماء مع 2 g من هيدروكسيد الصوديوم و 4.4 g كربونات الصوديوم. يترك المزيج مع الرج المغناطيسي و درجة حرارة لمدة ليلة كاملة. الناتج المتحصل عليه على شكل راسب صلب لونه أحمر أجوري حيث يسترجع هذا الأخير بواسطة الترشيح تحت الفراغ ثم يغسل بمحلول كلور الصوديوم 10% مرتين أو ثلاث و أخيرا يجفف عند درجة حرارة 80°C.

### III-2 - تحضير قواعد شيف (Li<sub>1</sub>, Li<sub>2</sub>)

فيما يتعلق بتحضير قواعد شيف اخترنا طريقة العمل المعرفة من Hamid.k و مساعديه [7]. والتي تعتمد على وضع ثنائي أمين مع مشتق الدهيد ساليسيليك في الإثانول المطلق و يمكن توضيحه حسب التفاعل الإجمالي الموضح في الشكل رقم (III-2).



الشكل رقم (III-2): يوضح التفاعل العام لتشكيل قاعدتي شيف

### III-2-1- طريقة العمل

في دورق سعته 100ml نذيب 1mmol من 4،4'- ثيو ثنائي انيلين، الذي كتلته 0.216g في الإثانول المطلق حجمه 10ml ونظيف له بعد الذوبان الكلي 2mmol من 5- أزو فينيل-2-هيدروكسي بنزالدهيد الذي كتلته 0.452g المذابة في 40ml من الإثانول المطلق. المزيج يترك مع الرج المغناطيسي و درجة حرارة تسمح بظاهرة التكاثف لمدة 2 ساعة. الناتج المتحصل عليه على شكل راسب صلب لونه أحمر أجوري حيث يسترجع هذا الأخير بواسطة الترشيح تحت الفراغ ثم يغسل مرتين أو ثلاث بالإثانول المطلق ثم يحفظ في مجفف لمدة ثلاث أيام.

تم تحضير المركب الثاني باستعمال 5- (4- نتروفينيل أزو)-2-هيدروكسي بنزالدهيد الذي كتلته 0.540g بنفس الطريقة الناتج المتحصل عليه على شكل راسب صلب ذو لون بني. و الصورة الموالية توضح طريقة تحضير قاعدتي شيف.



الصورة رقم 1: توضح طريقة تحضير قاعدتي شيف

### III-3- تشخيص المركبات المحضرة

تشخيص المركبات المحضرة تم بواسطة الطرق الطيفية الاعتيادية الكلاسيكية و الكهر و كيميائية الممكنة :

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

نقاوة المركبات تمت مراقبتها بكميات و جرافيا الطبقة الرقيقة و ذلك باستعمال صفائح من نوع السيليكا جال (silice gel) أما بالنسبة للمذيب المستعمل كساحب (Eluant) اخترنا التوليين 100% في حالة المركبين الأوليين. بالنسبة لقاعدتي شيف استعملنا التوليين زائد بعض القطرات من الإثانول (2ml) توليين + 03 إلى 05 قطرات (إثانول)، نقاط الانصهار و مردود التفاعلات بالنسبة للمركبات المدروسة يمكن تلخيصها في الجدول رقم (III-1).

الجدول رقم (III-1): يوضح قيم نقاط الانصهار و مردود التفاعلات للمركبات المحضرة.

نقاط الانصهار (°C)	مردود التفاعل	اللون	الصيغة المجملة	المركب
128	63.09	بني مصفر	(C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> )	ALD <sub>1</sub>
185	73.28	أحمر أجوري	(C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> )	ALD <sub>2</sub>
244	95.6	بني	(C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub> S)	Li <sub>1</sub>
297	95.83	أحمر أجوري	(C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> N <sub>6</sub> S)	Li <sub>2</sub>

### III-3-1- التحليل العنصري (AE)

يمكن تلخيص التحليل العنصري في الجدول رقم (III-2).

الجدول رقم (III-2): يوضح نتائج التحليل العنصري للمركبات الأربعة.

المركب	النسب المئوية	C%	H%	N%	S%
ALD <sub>1</sub>	النظري	69.02	4.46	12.38	/
	التجريبي	68.76	4.63	12.29	/
ALD <sub>2</sub>	النظري	57.58	2.98	15.55	/
	التجريبي	58.21	3.40	15.20	/
Li <sub>1</sub>	النظري	72.13	4.46	13.28	5.07
	التجريبي	72.14	4.53	12.84	4.57
Li <sub>2</sub>	النظري	63.15	3.63	15.50	4.44
	التجريبي	62.85	3.64	14.95	3.87

### III-3-2- التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والأشعة المرئية و فوق البنفسجية:

يمكن تلخيص نتائج التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والأشعة المرئية و فوق البنفسجية في الجدول رقم (III-3).

الجدول رقم (III-3): يوضح أهم نتائج التحليل الطيفي (IR, UV-Vis) للمركبات الأربعة.

المركب	$\nu$ (OH)	$\nu$ (N=N)	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (C=N)	$\nu$ (C-O)	$\nu$ (N-O)	$\nu$ (C-S)	$\lambda_{max}$	الانتقال الإلكتروني
ALD <sub>1</sub>	3425	1468	1662	-	1286	-	-	342 456	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
	3400	1481	1662	-	1286	1348	-	387 535	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
Li <sub>1</sub>	3060	1482	-	1614	1261	-	691	357	$n \rightarrow \pi^*$
Li <sub>2</sub>	3069	1481	-	1614	1275	1358	691	380 585	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$

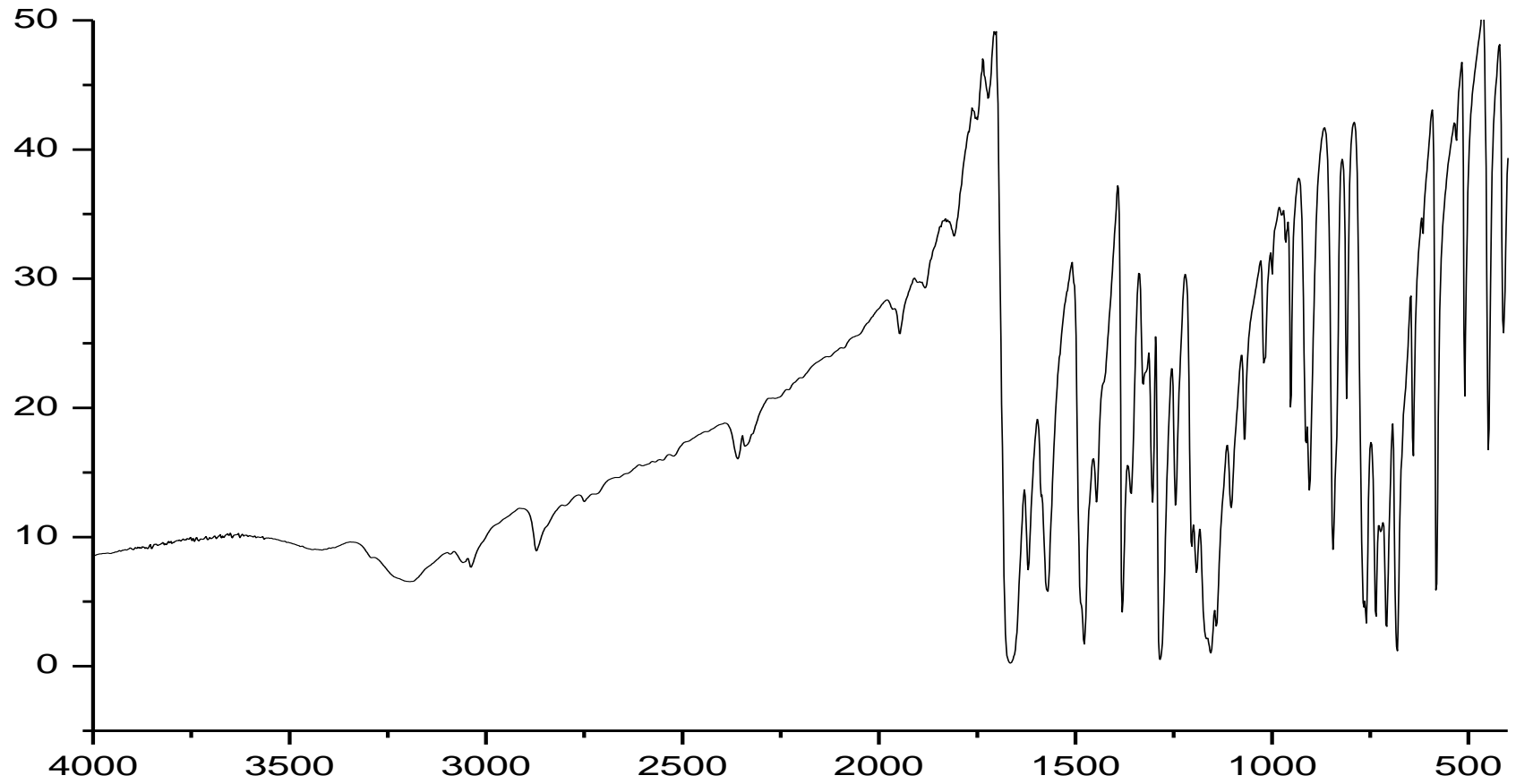
### III-4- تحليل النتائج

#### III-4-1- الأشعة تحت الحمراء (IR):

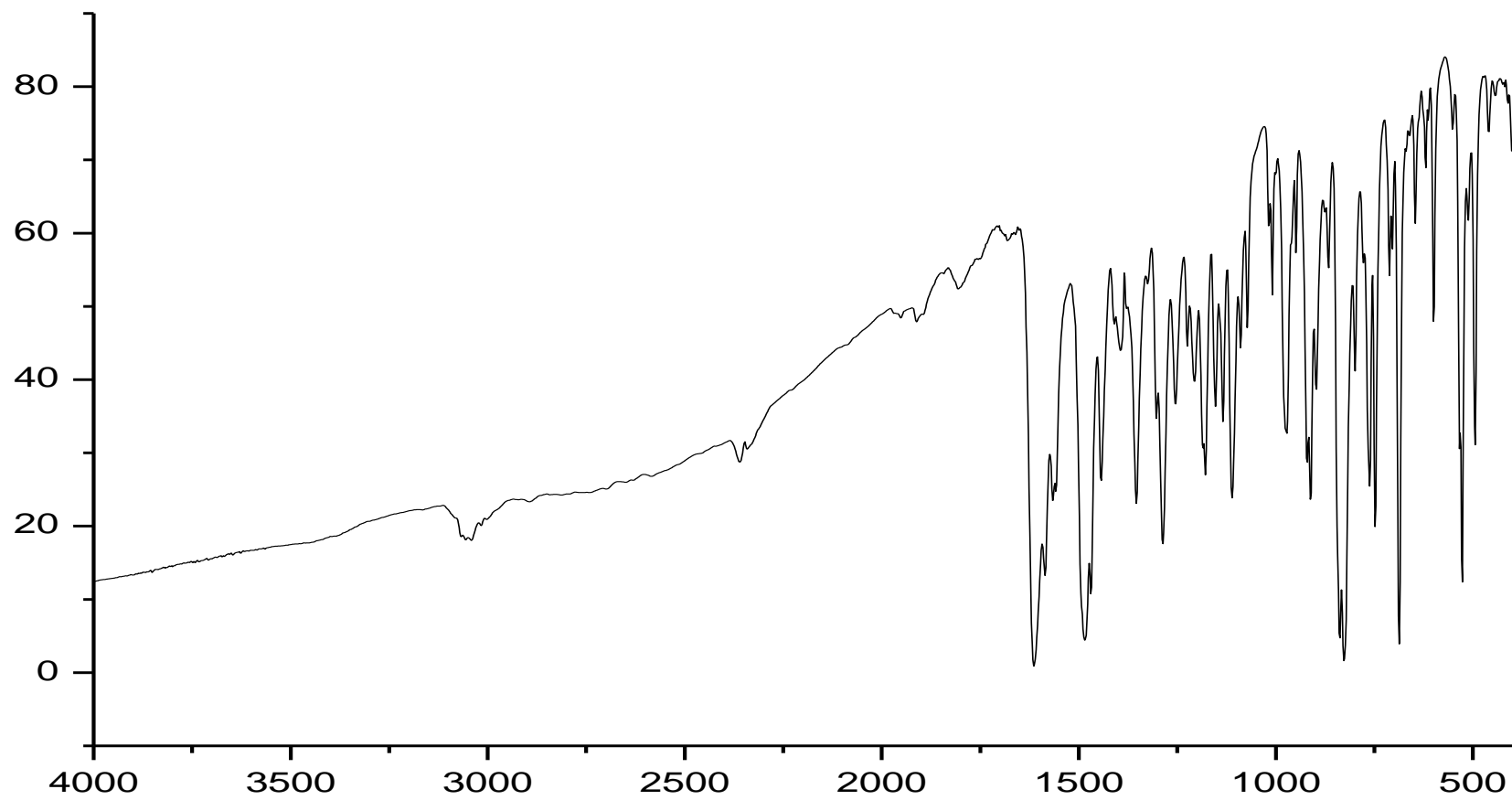
التحليل الطيفي باستعمال الأشعة تحت الحمراء للمركبات الأربعة الموضحة في الأشكال (III-3، III-4، III-5، III-6) و التي من خلالها يمكن ملاحظة طيف الامتصاص الخاص بالمجموعة الفينولية (OH) في المجال ( $3060-3425\text{cm}^{-1}$ ) و يمكن ملاحظة طيف الامتصاص الخاص بالرابطة هيدروجين كاربون الحلقي (C-H) في المجال ( $3047-3097\text{cm}^{-1}$ ) أما طيف الامتصاص الخاص بالوظيفة (C-O) ظهر في المجال ( $1261-1286\text{cm}^{-1}$ ) أما طيف الامتصاص الخاص بمجموعة الديازو (N=N) ظهر في حدود ( $1468-1482\text{cm}^{-1}$ ). كما نلاحظ شبه استقرار بالنسبة لمجموعة الكربونيل (C=O) الخاصة بالمركبين الأوليين و التي ظهرت عند القيمة  $1662\text{cm}^{-1}$  كذلك مجموعة الإيمين (C=N) التي تميز قاعدتي شيف فقد ظهرت في المجال ( $1614-1634\text{cm}^{-1}$ ) أما طيف الامتصاص المعبر عن الوظيفة (C-S) و التي تميز قاعدتي شيف فقد ظهرت في حدود  $691\text{cm}^{-1}$  كما نلاحظ ظهور وظيفة (N-O) في المجال ( $1348-1358\text{cm}^{-1}$ ) [18 - 22]. يمكن تلخيص أهم النتائج في الجدول رقم (III-4).

#### III-4-2- الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis):

التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمركبات المحضرة موضحة في الشكلين (III-7، III-8) حيث تم التسجيل في المجال (200 - 900nm) و باستعمال ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) كمذيب تحصلنا على قيم  $\lambda_{\text{max}}$  التالية: (342-357-380-535nm) نتيجة للانتقال الإلكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  لمجموعة الأزو (N=N)، أما عند القيم (56-387-585nm) فان الامتصاصات تعود للانتقال الإلكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  [23، 26].

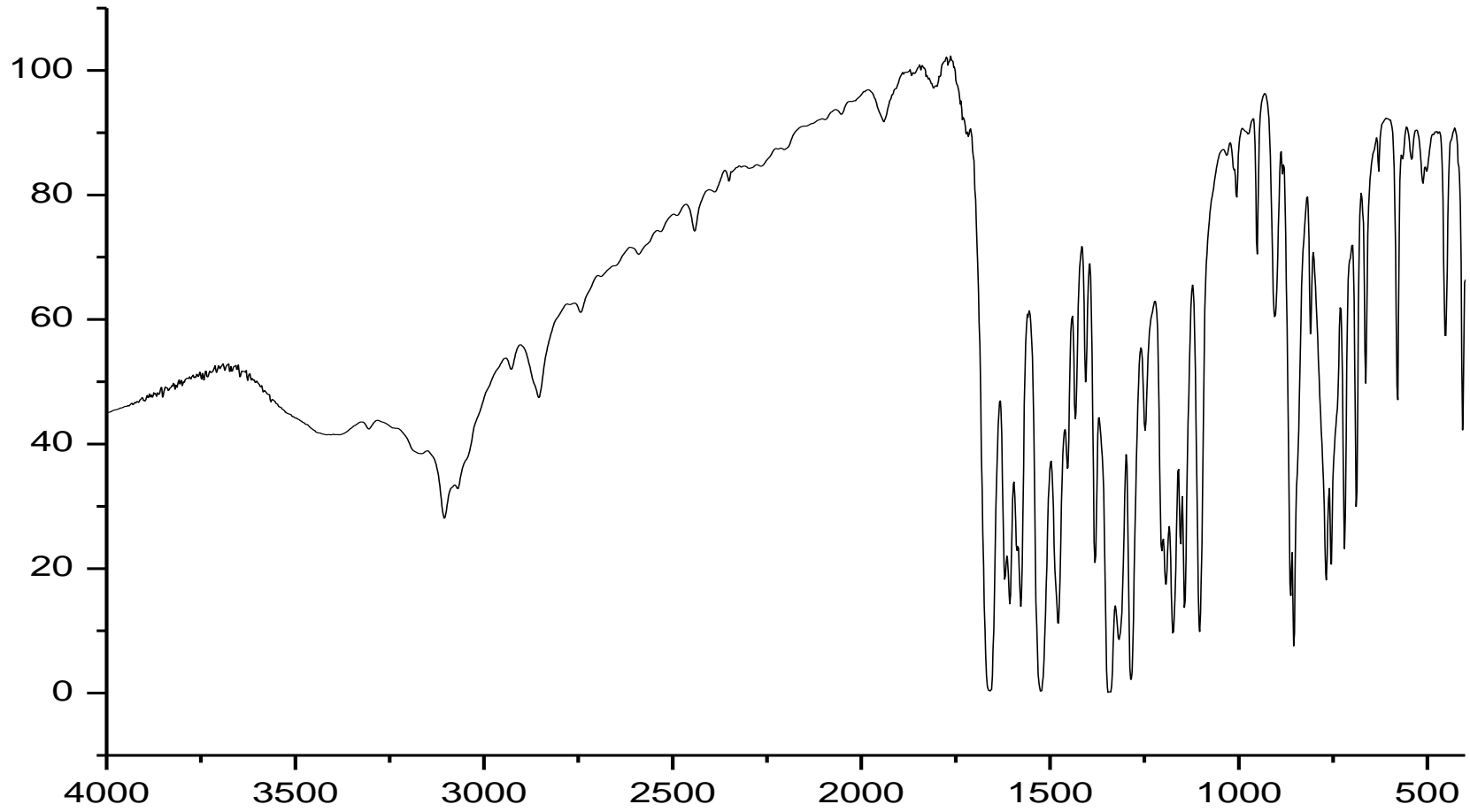


الشكل رقم (3- III) يوضح طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب ALD<sub>1</sub> بوحدة cm<sup>-1</sup>.

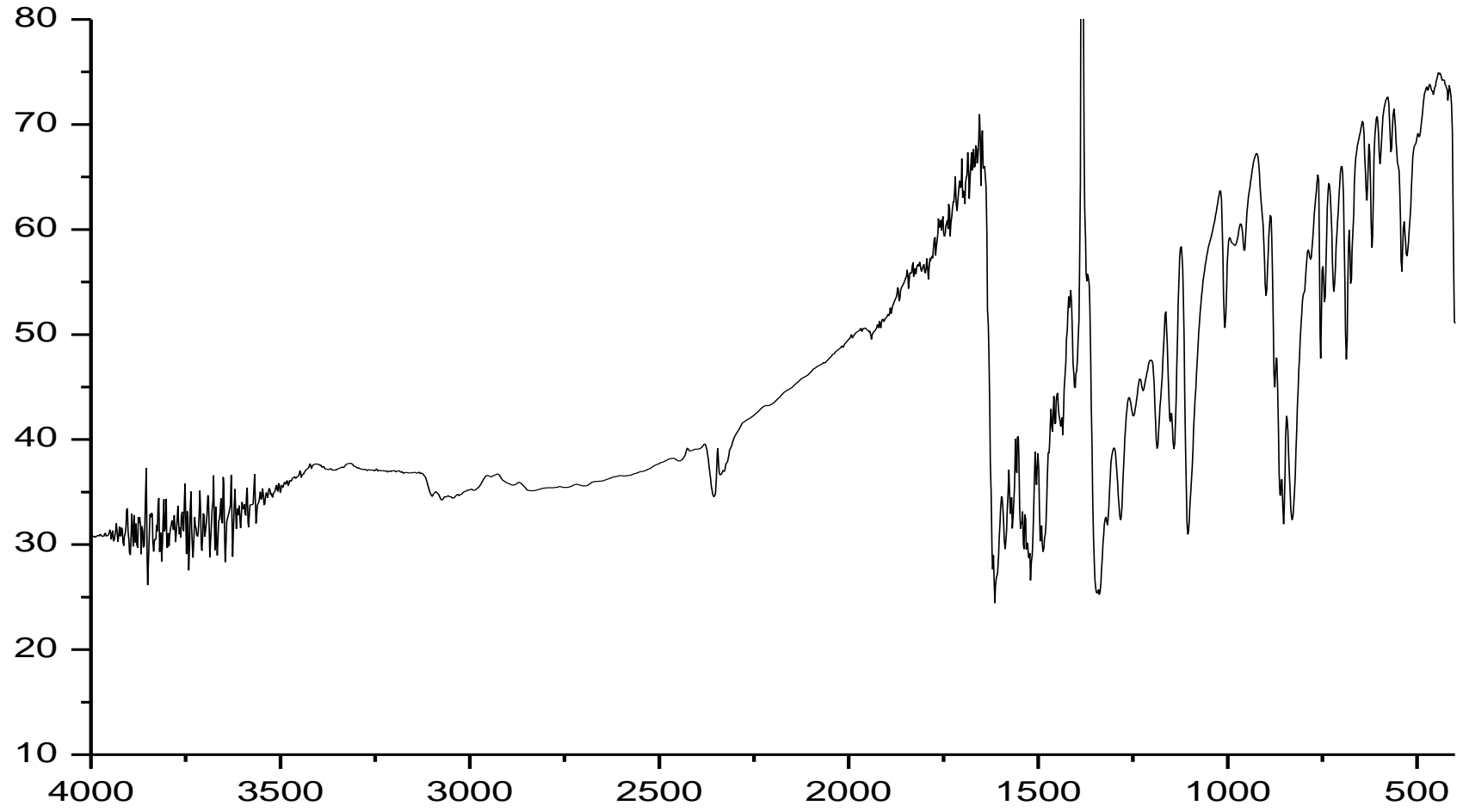


الشكل رقم ( III - 4 ) يوضح طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب  $Li_1$  بوحدة  $cm^{-1}$ .

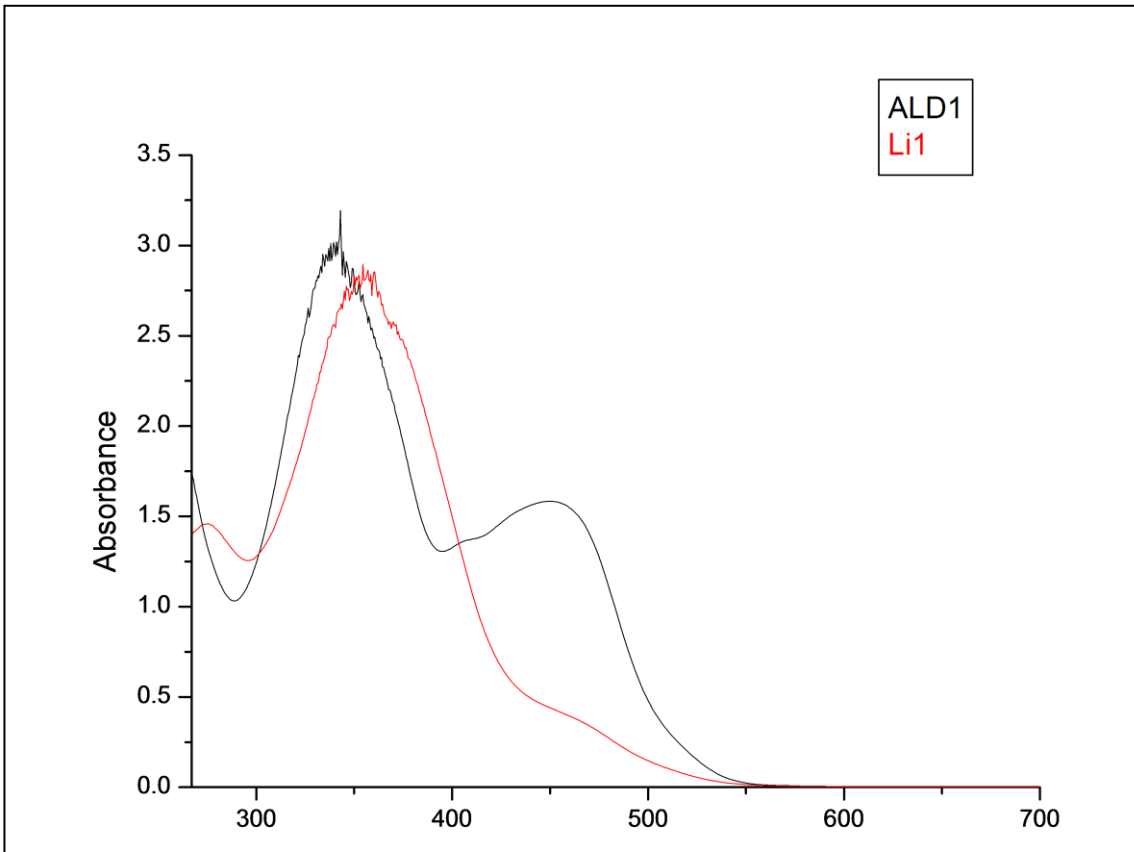




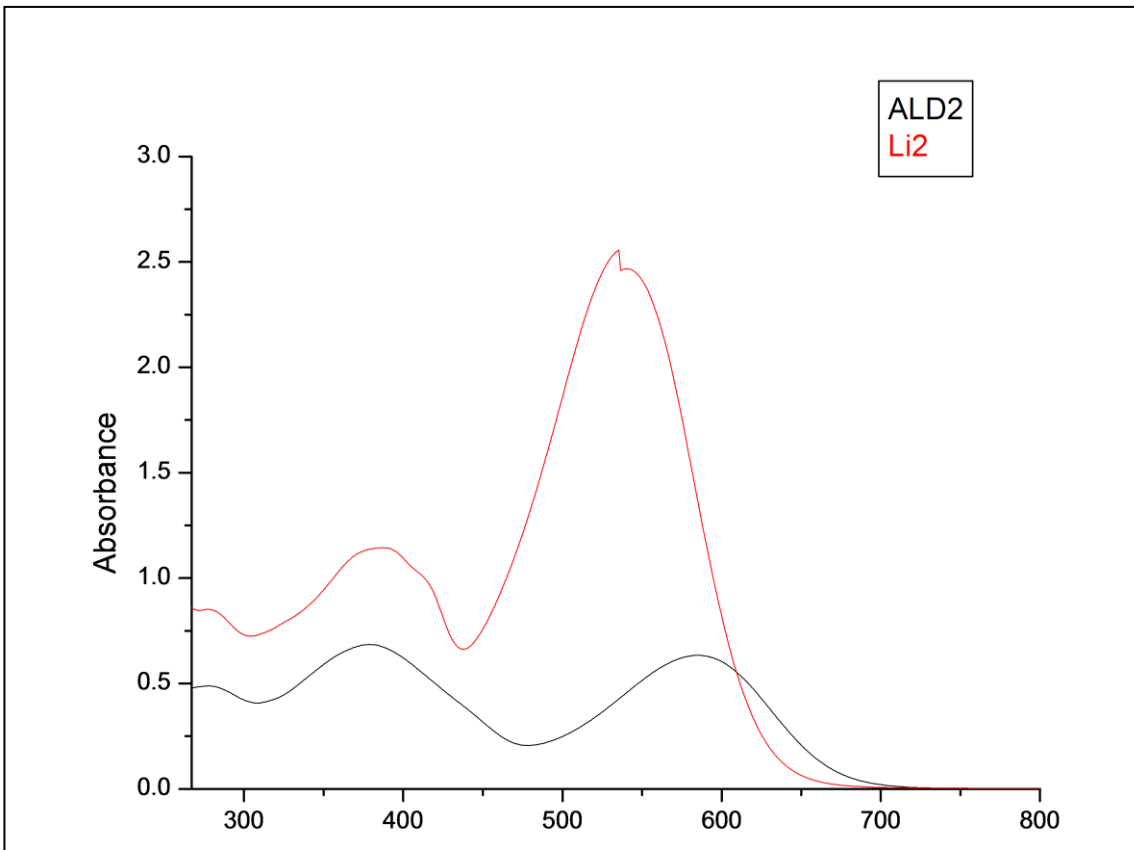
الشكل رقم ( III - 5 ) يوضح طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب ALD<sub>2</sub> بوحدة cm<sup>-1</sup>



الشكل رقم ( III - 6 ) يوضح طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب  $\text{Li}_2$  بوحدة  $\text{cm}^{-1}$ .



الشكل رقم ( III - 7 ) يوضح طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis) في DMF للمركبين  $ALD_1, Li_1$ .



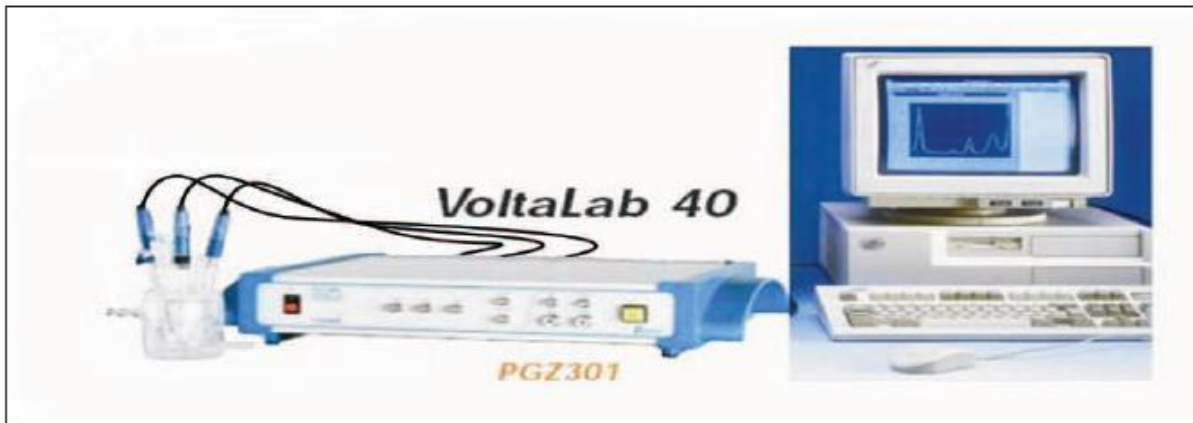
الشكل رقم ( III - 8 ) يوضح طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis) في DMF للمركبين  $ALD_2, Li_2$ .

### III - 5- دراسة السلوك الكهروكيميائي:

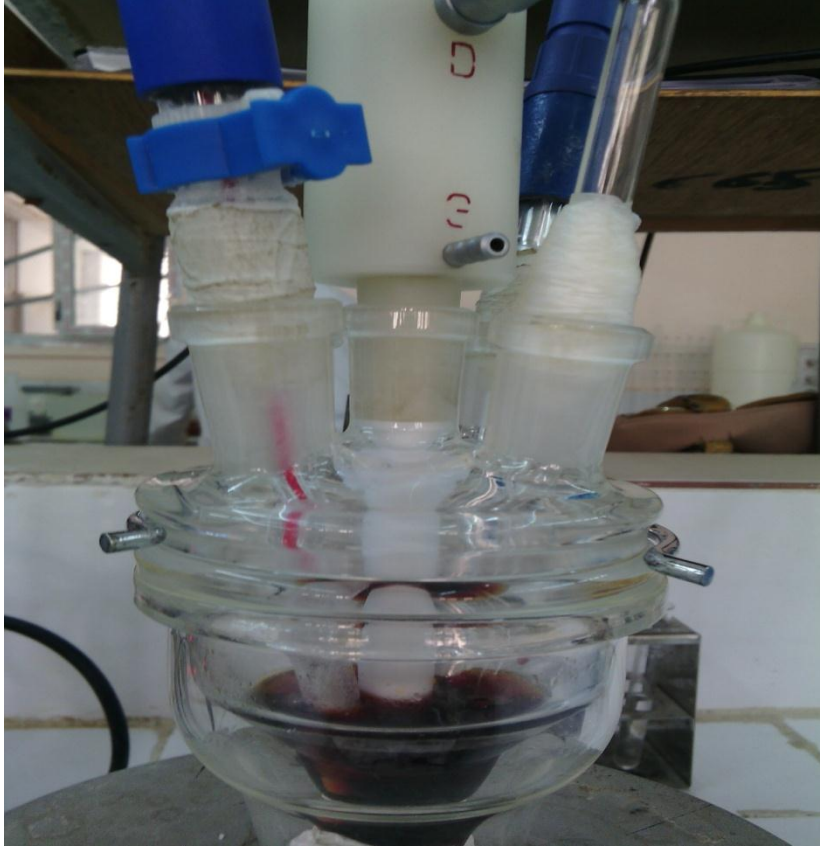
تمت الدراسة في مخبر الكهروكيمياء بقسم الكيمياء بجامعة قاصدي مرباح ورقلة حيث استخدم جهاز (PGZ 301 VoltaLab4) لدراسة السلوك الكهروكيميائي للمركبات المحضرة وتمت معالجة المعطيات واستخراج النتائج بواسطة برنامج VoltaMaster4 باعتماد طريقة الفولطأمبيرومتر الحلقي حيث أنجزت الدراسة داخل خلية زجاجية مزدوجة الجدار يحتوي غطاؤها على خمس مداخل ، ثلاثة تسمح بدخول المساري (العمل والمرجعي والمساعد) و الرابع لتزويد الوسط بالأزوت الذي يعمل على نزع الأكسجين الذي يكون نشطا كهربائيا، والخامس خاص بإضافة المواد. لتركيب الكلي مبين في الصورة رقم 2. حيث تمت في وسط عضوي و المتمثل في ثنائي ميثيل فورماميد (DMF)، بجود رباعي بيوتيل أمينيوم هيكسافلوروفوسفات ( $Bu_4NPF_6$ ) بتركيز 0.1M فوق مسرى من البلاتين (مسرى العمل) ذو قطر 2mm حيث ينظف قبل بداية كل عملية باستعمال ورق خاص يحتوي على مادة كاشطة بعدها بالماء المقطر ثم الأستون ويجفف أما المسرى المرجعي فهو من الكالومال المشبع (ECS) و المسرى المساعد من البلاتين [26].

قبل مباشرة الدراسة الكهروكيميائية للمركبات المحضرة، أجريت دراسة أولية سمحت بتحديد مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد حيث حدد المجال من [ -2000 mV/ECS إلى 2000].

كما نشير الى ان الوحدة المستعملة في الدراسة هي: **mV/ECS** و الصور رقم 2 توضيحية لكيفية دراسة المركبات المحضرة:



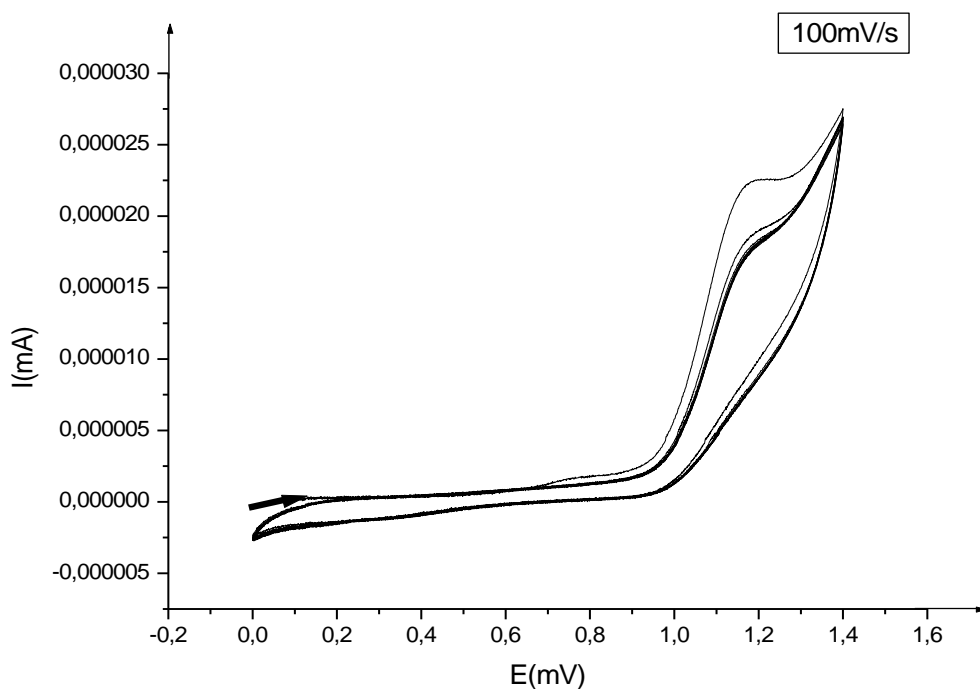
الصورة رقم 2: توضح جهاز (PGZ301VoltaLab4) و خلية العمل.



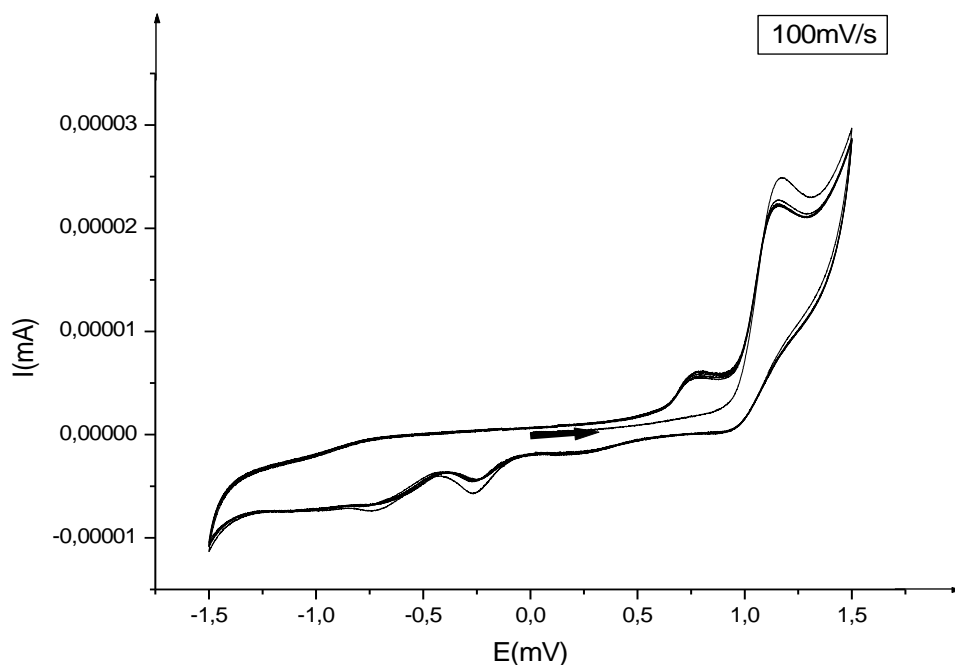
الصورة رقم 3 : توضح طريقة دراسة السلوك الكهروكيميائي للمركبات الأربعة.

### III -5-1- السلوك الكهروكيميائي للمركب 5- أزو فينيل-2- هيدروكسي بنزالدهيد $ALD_1$ :

درس المنحنى الفولطا أمبيرومتر الحلقي المميز لهذا المركب في مجال فرق الكمون المحصور بين (0 إلى 1400 mV/ ECS) بإجراء مسح متتابع (10 حلقة) و بسرعة مسح مساوية إلى 100 mV/s، و عند تركيز  $10^{-3} M$  كما هو موضح في الشكل (III -9- a -) حيث نلاحظ ظهور نتؤ مصعدي عند القيمة (1180 mV/ ECS) والذي ينسب إلى أكسدة المجموعة الفينولية (OH) [27]. أما الدراسة في المجال (1500- إلى 1500 mV/ECS) و بإجراء مسح متتابع (5 حلقات) كما هو موضح في الشكل (III -9- b -). نلاحظ ظهور نتؤين مهبطيين عند القيمتين (-254mV/ECS، -727) و اللذان ينسبان إلى عملية إرجاع مجموعتي الأزو و الألدهيد على التوالي [5]. مع ظهور نتؤ مصعدي جديد عند القيمة (750 mV/ECS) والذي يعد بمثابة عملية أكسدة لنتاج الإرجاع الألدهيد .

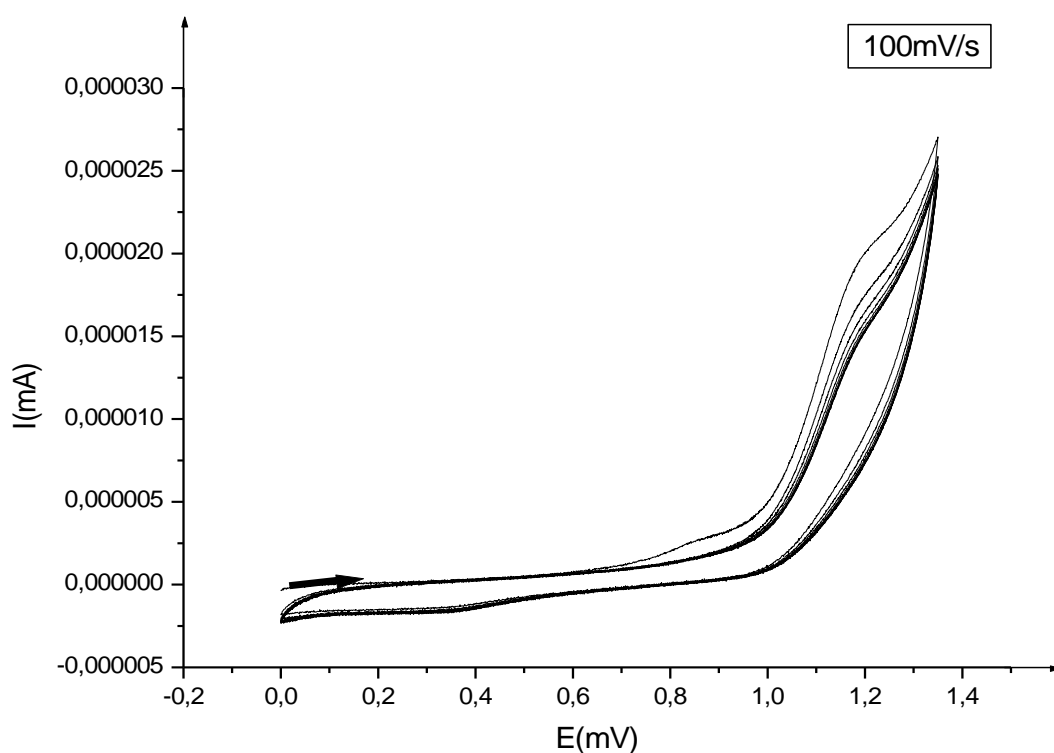


الشكل رقم (III-9-a-) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب  $10^{-3} \text{ M ALD}_1$  المسجل فوق مسرى من البلاتين و في  $10^{-1} \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6 \cdot \text{DMF}$ ، [0 إلى 1400 mV/ECS] (10 حلقات).

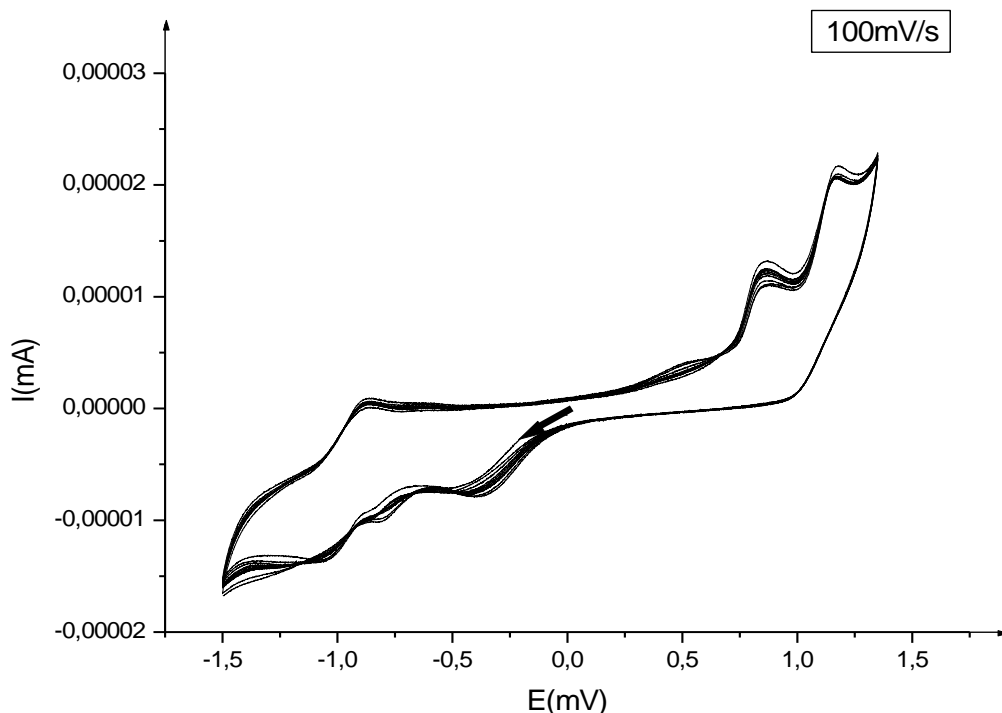


الشكل رقم (III-9-b-) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب  $10^{-3} \text{ M ALD}_1$  المسجل فوق مسرى من البلاتين و في  $10^{-1} \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6 \cdot \text{DMF}$ ، [-1500 إلى 1500 mV/ECS] (5 حلقات).

**III -2-5-** السلوك الكهروكيميائي للمركب 5- (4- نتروفينيل ازو)-2- هيدروكسي بنزالدهيد  $ALD_2$ :  
 درس المنحنى الفولطا أمبيرومتر الحلقي المميز لهذا المركب في مجال فرق الكمون المحصور بين [0 إلى 1350 mV/ECS] بإجراء مسح متتابع ( 10 حلقات) و بسرعة مسح مساوية إلى 100mV/s، و عند تركيز  $10^{-3} M$  كما هو موضح في الشكل (III-10-a-) حيث نلاحظ ظهور نتؤ مصعدي عند القيمة ( 1188mV/ ECS ) و الذي ينسب إلى أكسدة المجموعة الفينولية (OH) [27].  
 أما الدراسة في المجال [1350 mV/ECS إلى -1500] الموضحة في الشكل (III-10-b-) ظهور ثلاث نتؤات مصعدية عند القيم ( 1188, 864, -884mV/ECS)، ثلاث نتؤات مهبطية عند القيم ( -1000, -800, -360 mV/ECS). التي تنسب الى ارجاع المجموعات الوظيفية التالية: (NO<sub>2</sub>, COH, N=N) على التوالي.



الشكل رقم (III-10-a-) يوضح منحنى الفولطا أمبيرومتر الحلقي للمركب  $ALD_2$   $10^{-3} M$  المسجل فوق مسرى من البلاتين و في  $10^{-1} M$  DMF. Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>، [0 إلى 1350 mV/ECS] (10 حلقات).

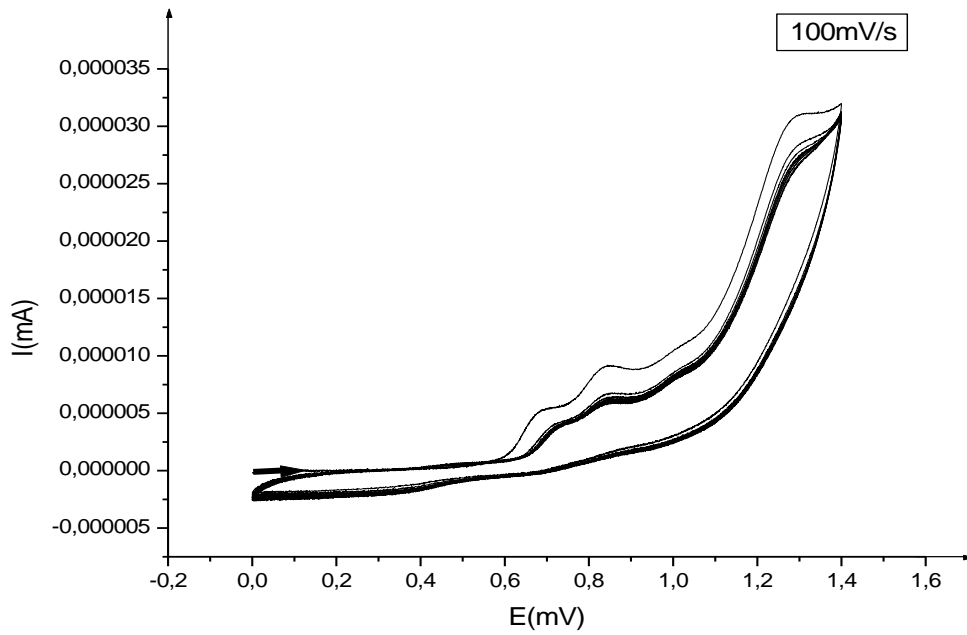


الشكل رقم (III-10-b-) يوضح منحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي للمركب  $10^{-3} M$   $ALD_2$  المسجل فوق مسرى من البلاتين و في  $10^{-1} M$   $DMF. Bu_4NPF_6$  ، [1500 إلى 1350 mV/ECS (10 حلقات)].

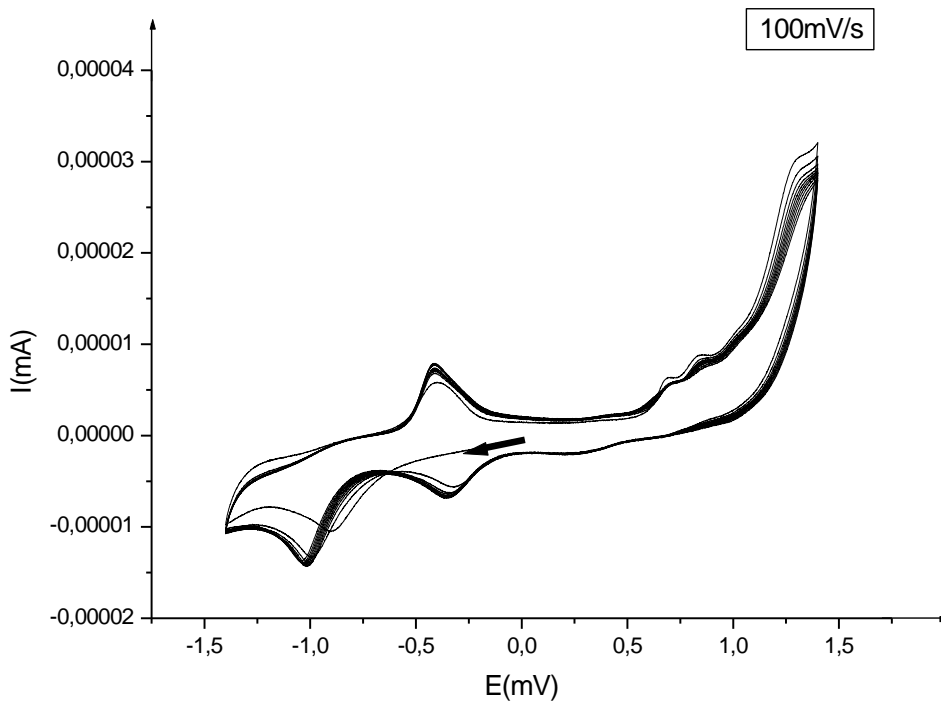
### III-5-3- السلوك الكهروكيميائي لقاعدة شيف حالة $Li_1$ :

درس المنحنى الفولطا أمبيرو متر الحلقي لهذا المركب في المجال [ 0 إلى 1400 mV/ECS ] بسرعة مسح مساوية إلى (100mV/s) و بتركيز  $10 M^{-3}$  كما هو موضح في الشكل رقم (III-11-a). نلاحظ ظهور 3 نتؤات مصعدية عند القيم 681، 838، 1288 mV/ECS حيث أن هذا الأخير ينسب لأكسدة المجموعة الفينولية (OH) [27]. أما بالنسبة للدراسة في المجال من [ -1400 إلى mV/ECS ] و بإجراء عملية مسح متتابع الموضحة في الشكل رقم (III-11-b) لاحظنا ظهور النتؤ المهبطي عند القيمة ( -1015mV/ ECS ) والذي ينسب إلى إرجاع المجموعة الإيمينية (C=N) [27]. مع ظهور نتؤ مصعدي عند القيمة ( -412 mV/ ECS ) و الذي ينسب لعملية أكسدة ناتج إرجاع هذه الأخيرة. وأيضا ظهور النتؤ المهبطي عند القيمة ( -350 mV/ ECS ) و الذي ينسب لعملية إرجاع مجموعة الأزو [5].





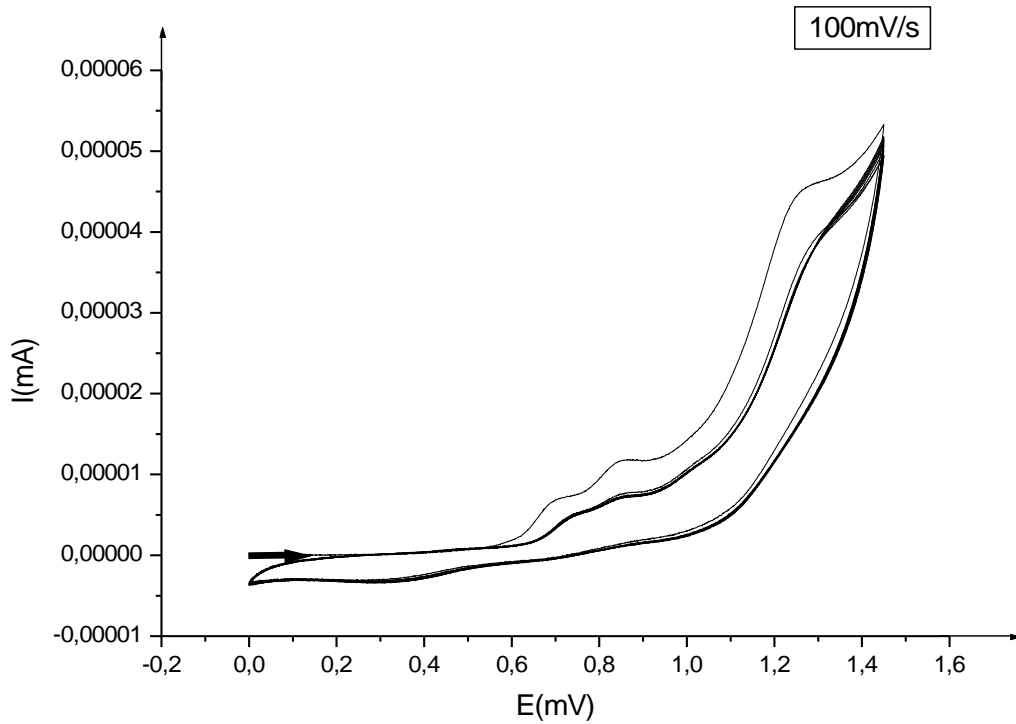
الشكل رقم (III-11-a-) يوضح منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي للقاعدة شيف  $10^{-3} \text{ M Li}_1$  المسجل فوق مسرى من البلاتين و في  $10^{-1} \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ ، DMF، [0 إلى  $1400 \text{ mV/ECS}$ ] (10 حلقات).



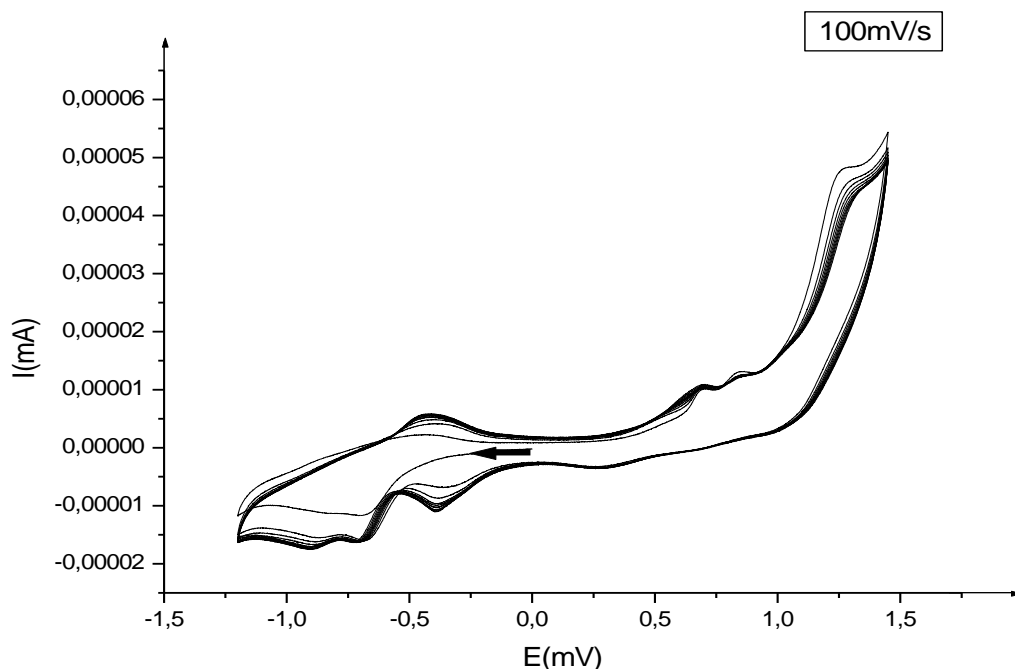
الشكل رقم (III-11-b-) يوضح منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف  $10^{-3} \text{ Li}_1 \text{ M}$  المسجل فوق مسرى من البلاتين و في  $10^{-1} \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ ، DMF، [ $-1400$  إلى  $1400 \text{ mV/ECS}$ ] (10 حلقات).

### III-4-5- السلك الكهروكيميائي لقاعدة شيف حالة $\text{Li}_2$ :

درس المنحنى الفولطا أمبيرومتر الحلقي لهذا المركب في المجال [0 إلى 1450 mV/ECS] بسرعة مسح مساوية إلى (100mV/s) و بتركيز  $10^{-3} \text{ M}$  كما هو موضح في الشكل رقم (a-12-III). نلاحظ ظهور 3 نتؤات مصعدية عند القيم 1256، 856، 690 mV/ECS حيث أن هذا الأخير ينسب لأكسدة المجموعة الفينولية (OH) [27]. أما بالنسبة للدراسة في المجال [-1300 إلى mV/ECS 1500] الموضحة في الشكل رقم (b-12-III). نلاحظ ظهور ثلاث نتؤات مهبطية عند القيم (- 920, - 688, -395mV/ ECS) والذي ينسب إلى إرجاع المجموعات التالية ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{N}=\text{N}$ ) على التوالي. كما نلاحظ ظهور نتؤ مصعدي عند القيمة (-420 mV/ ECS) الذي ينسب إلى أكسدة ناتج إرجاع الوظيفة اليمينية.



الشكل رقم (a- 12- III) يوضح منحنى الفولطا أمبيرومتر الحلقي لقاعدة شيف  $10^{-3} \text{ M Li}_2$  المسجل فوق مسرى من البلاتين و في  $10^{-1} \text{ M DMF. Bu}_4\text{NPF}_6$  [0 إلى 1450 mV/ECS] (10 حلقات).



الشكل رقم ( III- 12- b-) يوضح منحني الفولطا أمبيرو متر الحلقي لقاعدة شيف  $10^{-3} \text{ M Li}_2$  المسجل فوق مسرى من البلاتين و في  $10^{-1} \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ ، DMF، [1300- إلى 1500 mV/ECS] 10) حلقات).

III-5-5- تحليل النتائج ج :

يمكن تلخيص النتائج في الجدول رقم ( III- 4- ) .:

مجال الإرجاع		مجال الأكسدة		المركب
Epc mV/ECS	Epa mV/ECS	Epc mV/ECS	Epa mV/ECS	
-254	/	/	1180	ALD <sub>1</sub>
-727	/	/	750	
-360	-884	/	1188	ALD <sub>2</sub>
-800	/	/	864	
-1000	/	/	/	
-350	-412	/	1288	Li <sub>1</sub>
-1015	/	/	838	
/	/	/	681	
-395	-420	/	1256	Li <sub>2</sub>
-688	/	/	856	
-920	/	/	690	

من خلال الجدول نلاحظ مايلي :

- انزياح المجموعة الفينولية (OH) من 1180 إلى 1288 mV/ECS.
- انزياح مجموعة الازو (N=N) من -254 إلى -395 mV/ECS .
- اختفاء النتؤ المنسوب لإرجاع مجموعة الكربونيل وظهور النتؤ الخاص بإرجاع مجموعة اليمين.
- انزياح النتؤ المنسوب لإرجاع مجموعة الكربونيل في الاتجاه الذي يجعله أكثر صعوبة .
- انزياح النتؤ المنسوب لإرجاع مجموعة اليمين في الاتجاه الذي يجعله أكثر سهولة .

خلاصة عامة

## خلاصة:

هذا العمل خصص في المرحلة الأولى لتحضير قاعدتي شيف و المتمثلتين في ثنائي (5- أزو فينيل-2- هيدروكسي بنزالدهيد)-4، 4'- ثيو ثنائي امين فينيل و ثنائي (5- (4- نتروفينيل أزو)-2-هيدروكسي بنزالدهيد)-4، 4'- ثيو ثنائي امين فينيل وذلك انطلاقا 5- أزو فينيل-2-هيدروكسي بنزالدهيد و5- (4- نتروفينيل أزو)-2- هيدروكسي بنزالدهيد.

و في المرحلة الثانية قمنا بدراسة هذه المركبات بالطرق الطيفية الإعتيادية ( الأشعة تحت الحمراء (IR)، الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis)، و التحليل العنصري (AE) ، أما الدراسة الكهروكيميائية بطريقة الفولطا أمبيرومتر الحلقية لهذه المركبات تمت في وسط عضوي  $10^{-1}M$   $Bu_4NPF_6$  DMF. فوق عمود من البلاتين ذو قطر 2mm هذه الدراسة التشخيصية يمكن تلخيصها في النقاط التالية:

- المعطيات الفيزيوكيميائية دلت على إختفاء بعض الوظائف و ظهور أخرى و ذلك عند الانتقال من مرحلة إلى أخرى، مثل الانتقال من (C=O) إلى (C=N) كما دلت كذلك على الاحتفاظ بمجموعة الأزو (N=N) في مختلف المركبات، كذلك الإنتقالات الإلكترونية  $n \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$  الحادث على مستوى مجموعة الأزو.

- أما الدراسة الكهروكيميائية لهذه المركبات أبدت حدوث إنزياح لبعض النتوات، و ظهور نتوات و إختفاء أخرى و ذلك عند الانتقال من مرحلة إلى أخرى.

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

## قائمة المراجع

- [1] ه. الربيع ، دراسات اصطناعية لأنواع جديدة من مشتقات ثنائي فنيل كبريتيد العضوية والعضوية المعدنية وتحديد بنيتها بالأشعة السينية جامعة منتوري-قسنطينة (2006) ص47
- [2] ا.د.شعيل بن احمد الثبيتي ، د. سيد البدوي المسلمي ، دراسات كيميائية فيزيائية على بعض قواعد شيف المشتقة من أدوية السلفا،رسالة جامعية،(2005) ص1
- [3] خ. بنت سعد بن عبيد بن نمشة ، تحضير ودراسات طيفية لمتراكبات جديدة لمشتقات قاعد شيف مع بعض ايونات العناصر الانتقالية ، جامعة الملك خالد المملكة العربية السعودية ، (2008) ص7
- [4] ن.صادق مجيد حريب ،تحليق وتشخيص ودراسة الفعالية الحيوية لبعض مشتقات البايرازول و الايزوكسازول ،جامعة الكوفة( 2009) ص38، 45 .
- [5] س.عطية ، تحضير وتشخيص بعض قواعد شيف المشتقة من 4,4'(ثنائي أمينو) ثنائي فينيل إيثر،إيثان،ميثان، ودراستها كهر وكيميائيا، جامعة ورقلة، (2005) ص29،8، 30، 36،
- [6] ن.بنت احمد الحضرمي، تحضير و دراسة بعض مركبات قواعد شيف المشتقة من مركب الكومارين ،جامعة طيبة ، (2010) ص77، 79.
- [11] طرق التحليل الطيفي تخصص مختبرات كيميائية، المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني، (1429) ص46.
- [12] ش ،صاولي ، دراسة طرق معالجة المياه المستعملة لصناعة الطلاء الكهروكيميائي للمعادن ،جامعة منتوري قسنطينة، (2009) ص34، 35، 36، 37 .
- [13] د.ع.ع .ح،الحصادي، د.م.م.ع ،الفرجاني ، مدخل إلى التحليل الكيميائي و الكروماتوجرافي ،جامعة قايروس 2002.

- [17] د.ر. إ، البياني د. ي، ملحم ، د.س، العراف ، تحضير قواعد شيف جديدة مشتقة من 2.5 داي ميتوكسي بنزوفينونات ، جامعة المستنصرية ، (2005) ص 20.
- [18] س.ج، حاجي ،خ، مطني محمد ، غ.ح.ع. و، الصميدعي ، تحضير ودراسة الفعالية البيولوجية لبعض المشتقات الجديدة من بس-1،3-او كسابين، جامعة النهرين ، (2014) ص 1، 16.
- [19] ه. م، غريب ، ف.خ، حمود ، تحضير مشتقات مركبتو وهيدرازينو اليوراسيل الجديدة، جامعة كركوك (2012) ص 81، 83.
- [20] م.ا.ع.ر، العراقي ، م.خ.د.ش، أل ملا خضير، تحضير بعض المركبات الحلقية غير المتجانسة المشتقة من البار-تولوين سلفونانيليد ، جامعة الموصل العراق (2013) ص 4، 5، 6، 7، 8.
- [21] م.ا، عواد ، دراسة معقدات النيكل (II) والنحاس (II) مع قاعدة شيف ثمانية المخالب جامعة الانبار للعلوم الصرفة ، (2008) ص 3، 2.
- [22] ا.د.ف، زقوت، استخدام الأجهزة المخبرية وصيانتها، جامعة الأزهر بغزة، (2009) ص 3، 4، 5.
- [23] م.ع.غ، إحسان ، ث.ي.ا ، يعقوب ، تحضير وتشخيص عدد من معقدات الفلزات ثنائية التكافؤ مع ليكاندات قواعد شيف المشتقة من بعض الأحماض الامينية ، جامعة الموصل ، (2009) ص 93، 109 .
- [24] ر، حميدان الاسدي، تحضير ودراسة طيفية للصبغة الازوية 2-(2-بيريبايل ازو)-1-8-ثنائي هيدروكسي نفتالين ومعقداتها مع بعض العناصر الانتقالية ، جامعة البصرة ، (2010) ص 98، 109.
- [25] د.ع.سالم ، تحضير وتشخيص صبغة ازو جديدة 1-(6- ايثوكسي-2-بنزو ثيازول ازو)-2-نفثول ، مجلة ابحاث البصرة ، (2005) ص 1، 7.
- [26] : ا.خ، رحيم، الصنيع والدراسة الالكتروكيميائية والبنوية لبعض مستبدلات N-فيروسينيل مثل الأنيلين وتطبيقاتها في تثبيط التآكل المائي ، جامعة ورقلة ، (2014) ص 50.



- [7] :Kmohammadihan.H ,Darvishpou. M;New azo containing azomethine groups in the pyridazine- based chain ;synthesis and characterization ,Dyes and pigments 81(2009)167-173.
- [8] : Menati .S , Azadbakht .A , Azadbakht .R, Taeb, Kakanejadifard .A;synthesis, cracterization , and electrochmical study of novel , azo- containing schiff bases their Ni(II) complexes, Dyes and pigments 98 (2013) 499-506.
- [9] : Ghasemian. M, KaKanedifaed.A, Azarbani. F, zabardasti .A , KaKanedifaed .S; the tiazine-based azo-azomethine dyes ; spectroscopy, solvatochromism and biological propeties of 2,2'-((2,2'-(6-methoxy-1,3,5 -triazine-2,4 -diyl) dis (oxy) bis (2,1-pheylene))bis (azan -1-yl-1-ylidene) bis (methan -1-yl -1-ylidene)) bis (4-phenyldiazenyl) phenol , journal of Molecular 195 (2014) 35-39.
- [10] : Mashhadizadeh. M.Hossein , Mostafavi A, Allah-Abadi.A ,Iran, Shrikhshoai;New schiff base modified carbon paste wire PVC membrane electrode for silver ion ,Sensors and Actuators B 133 (2006) 930-963.
- [14] : Belalem.M. A ,Influence d'ions métalliques sur le comportement électrochimique de quelques dithiolethiones ,univ-ouargla(2009).
- [15] : Zhi-Qiangli, Zhoro-Yang Wu, Ruo Yuan, Min.Ying, Guo-Li Shen Electrochimica Acta 44(1999)2543-2548.
- [16] Haluk. D. A, Fatih .T, Inci. D, Nesibe. A, Sıddık. I, New thiophene-based azo ligands containing azo methine group in the main chain for the determination of copper(II) ions, Dyes and Pigments 75 (2007) 11-24.
- [27] : Gili.P , Martin Reyes.M.G, Zarza.P.M, Machado I.L.F, Guedesda Silvam.M.F.C., Lemos. A.N.D.A, Pombeieo A.J.L., Inorganique Chimical Acta, (1996), 244, 25-26.

## المخلص:

تضمن هذا البحث تحضير مركبين لقاعدتي شيف ثنائي (5- أزو فينيل-2- هيدروكسي بنزالدهيد)-4، 4'- ثيو ثنائي امين فينيل و ثنائي امين فينيل و ثنائي (5- (4- نetroفينيل ازو)-2- هيدروكسي بنزالدهيد)-4، 4'- ثيو ثنائي امين فينيل و تشخيصهما بالطرق الطيفية الاعتيادية (التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR)، الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis)، التحليل العنصري (AE)، أما الدراسة الكهروكيميائية تمت في وسط عضوي DMF – Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 10<sup>-1</sup> M فوق الكترود من البلاتين ذو قطر 2mm بواسطة الفولط امبيرومتر الحلقية (CV).

## Résumé:

Le but de notre travail consiste à la synthèse de deux ligands bases des schiff Bis[5-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-thiodiiminopheny et Bis[5-4-nitrophenylazo-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'-thiodiiminophenyl et la caractérisation des produits synthétisés par les méthodes spectroscopiques, telles que la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR), la spectroscopie d'absorption ultra-violette (UV-Vis), l'analyse élémentaire (AE) et l'étude électrochimique par la voltametrie cyclique dans un milieu organique DMF-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 10<sup>-1</sup>M sur électrode de platine de 2 mm de diamètre.

## Abstract:

This work was carried out in two Schiff bases namely Bis [5-phenylazo-hydroxy benzaldehyde]-4,4'-Bisthiodiiminophenyl and [5-4-nitrophenyl-2-hydroxybenzaldehyde]-4,4'thiodiiminophenyl and characterization of synthesized products by spectroscopic methods such as infrared absorption spectroscopy (IR), Ultraviolet Absorption Spectroscopy (UV-Vis), elemental analysis (EA) and electrochemical study by cyclic voltammetry in an organic medium DMF-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 10<sup>-1</sup> M on a platinum electrode of 2 mm was also conducted.