



جمهورية العراق

قسم الكيمياء

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ميسان / كلية العلوم

دراسة تركيبية لمعقدات (Eu^{+3} ، La^{+3} ، Ni^{+2}) من مشتقات فيورال
ثلاثي فلورو أسيتون الجديدة

رسالة مقدمة الى كلية العلوم – جامعة ميسان

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء

من قبل الطالبة

هبة صالح مهدي

بكالوريوس كيمياء - كلية العلوم - جامعة البصرة 2010

بإشراف

أ.د. جاسم عباس حسين

2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا)

صدق الله العلي العظيم

سورة طه: من الآية 114

إقرار الاشراف

نقر أن اعداد هذه الرسالة قد جرى تحت اشرافنا في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة ميسان وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء.

التوقيع

الاسم: جاسم عباس حسين

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2025

توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة الى التوصيات المقدمة من قبل الأستاذ المشرف أحييت هذه الدراسة الى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.

التوقيع:

الاسم: محمد عبد الرحيم سعيد

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ: / / 2025

الإهداء

" الخير الذي تقدمه للناس سيعود اليك يوماً ما "

الى من زرع في قلبي حب العطاء دون انتظار مقابل، والى كل من ساهم في مسيرتي نحو الخير، أتمنى ان يكون هذا العمل إضافة نوعية في مجال البحث العلمي وخطوة نحو غدٍ أفضل.

هبه صالح مهدي

شكر و عرفان

" كن عالماً.. فان لم تستطع فكن متعلماً، فان لم تستطع فأحبهم، فان لم تستطع فلا تبغضهم"

الحمد لله كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه، الشكر لله عز وجل أولاً وأخراً على ان وفقني وأعانني على انجاز هذا العمل..

يسعدني ويشرفني ان أعرب عن شعور الامتنان والعرفان للدكتور (جاسم عباس) لتوجيهه العلمي ودعمه المستمر ومساهمته العظيمة منذ بداية العمل..

وأقدم شكري الجزيل الى عمادة كلية العلوم في جامعة ميسان..

والى رئاسة قسم الكيمياء لتسهيلهم جميع العقبات امامي..

كذلك أشكر جميع أعضاء الهيئة التدريسية في كلية العلوم عامة وقسم الكيمياء خاصة في جامعة ميسان على دعمهم المستمر الذي لا غنى عنه..

وأخيراً لا بد من تقديم الشكر لكل من ساهم في تشجيعي في خوض هذا الطريق ودعمهم المستمر طوال هذه المدة على رأسهم عائلتي العزيزة وزملائي لاسيما زملاء الدراسة وكل شخص اعطاني من وقته الثمين.

هبه صالح مهدي

الخلاصة

تلخصت الدراسة في تخليق مركبين اينامين جديدين من مفاعلة المركب 4،4،4-تراي فلورو-1- (2-فيوراييل) -1،3-بيوتان دايون (المركب الأساس) الذي يعرف بالاسم الشائع فيورال تراي فلورواسيتون مع مركبين من الأمين الاولي اليفاتي وأروماتي ومنهما خلقت ست معقدات جديدة مختلفة مع تفاعل ثلاثة فلزات: فلز من السلسلة الانتقالية الثالثة هو فلز النيكل، وفلزان من اللانثيدات هما فلز اللانثانوم وفلز اليوربيوم. شخّصت المركبات المحضرة باستخدام تقنيات الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ ، $^{15}\text{N NMR}$ ، $^{19}\text{F NMR}$ ، HMBC ، HSQC ، DEPT35 ، استخدمت جميع هذه التقنيات بسبب الجدلية الكبيرة في شكل المركب لما يمر فيه من توتوميرية منتجة عدة صور للمركب في المحلول، حيث تكون نسبة وجوده في المحلول حسب المذيب الموجود فيه، وبسبب تعدد صور المركب نتيجة دوران المركب الأساس واختلاف طرفيه لم يكن طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكاندات المخلفة واضحاً بحيث يمكننا من تشخيص المركبين الناتجين في أي صورة يكونان، هل هي في صورة الكيتون وفي هذه الحالة يكون المركبين الناتجين هما قواعد شف و هنا يبقى التساؤل هل التعويض حصل في جهة مجموعة (CF_3) ام من جهة حلقة الفيوران، واذا المركبين الناتجين في صيغة الاينول و هنا يكون المركبين الناتجين هما اينامين، ويبقى التساؤل ايضاً هل التعويض حصل في جهة مجموعة (CF_3) ام في جهة حلقة الفيوران، بعد ذلك خلقت ستة معقدات جديدة من خلال مفاعلة الليكاندين المحضرين مع فلزات مختلفة فلز من السلسلة الانتقالية الثالثة وهو Ni^{+2} ومن الفلزات النادرة (اللانثيدات) هما فلز La^{+3} وفلز Eu^{+3} ، تم ملاحظة الفرق في أطيف الرنين النووي المغناطيسي، لوحظ ان المعقدات المحضرة من تفاعل الليكاندات المحضرة مع اللانثيدات تكون اكثر الاطيف وضوحاً من جميع المركبات المحضرة مسبقاً والسبب في ذلك هو ان الليكاندين المحضرين يرتبطان بالفلزات بصورة الاينول وبصيغة الاينامين هذا يعني توقف ظاهرة التوتوميرية وتعدد الصور مما انعكس على وضوح أطيف الرنين النووي المغناطيسي، من جانب اخر تأثير عوامل الازاحة والتي هي فلزات اللانثيدات التي تعمل كعوامل إزاحة تقوم بالمباعدة والفصل بين قمم الرنين النووي المغناطيسي مما يسبب تبسيط تفسير الطيف. نتائج الحساسية المغناطيسية ونتائج قياسات التوصيل الكهربائي والمولاري تبيّن ان المعقدات المحضرة لا تحوي ايونات خارج الحلقة التناسقية وان الشكل الهندسي للمعقدات المحضرة يكون ثماني السطوح والتهجين d^2sp^3 بالنسبة للمعقدات المحضرة من تفاعل مركبات الاينامين مع فلزات اللانثيدات، ويكون الشكل الهندسي مربع مستوي والتهجين dsp^2 في المعقدات المحضرة من تفاعل مركبات الاينامين مع فلز النيكل، ويكون الارتباط في جميع المعقدات المحضرة عن طريق ذرتي النتروجين والاكسجين حيث تكون ذرة الاوكسجين هي من يعادل الفلز عن طريق اصرة مشحونة.

المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
IV	قائمة المختصرات	
V	قائمة الاشكال	
VII	قائمة الجداول	
الصفحة	العنوان	التسلسل
الفصل الأول: المقدمة		
1	مركبات الكاربونيل الفا بيتا - غير مشبعة	1.1
2	مركبات بيتا ثنائي كاربونيل	2.1
2	توازن كيتون-اينول في المركبات (1،3-ثنائي كاربونيل)	3.1
4	تطبيقات بيتا ثنائي كيتون	4.1
6	تحضير ليكاندات بيتا ثنائي كيتون مفلورة	5.1
8	بعض مركبات بيتا ثنائي كيتون أحد طرفيها مجموعة CF ₃ والمستخدمه على شكل ليكاندات	6.1
9	فيورايل تراي فلورو اسيتون	7.1
14	معقدات قواعد شف المشتقة من مركبات تحتوي مجموعة كاربونيل	8.1
15	معقدات قواعد شف المشتقة من بيتا ثنائي كيتون	9.1
16	اللانثينيدات	10.1
18	الهدف من الدراسة	11.1
الفصل الثاني: الجزء العملي		
19	المواد الكيميائية المستخدمة	1.2
19	الأجهزة المستخدمة	2.2
20	طرائق التحضير	3.2
20	تحضير المعقد FTLA	1.3.2
20	تخليق الليكاندات	2.3.2
21	تخليق المعقدات	3.3.2
21	تخليق ثلاث معقدات مكونة من مفاعلة L ₁ مع الفلزات La وEu وفلز Ni	1.3.3.2
21	تخليق ثلاث معقدات مكونة من مفاعلة L ₂ مع الفلزات La وEu وفلز Ni	2.3.3.2
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة		
26	أطياف تحت الحمراء FT-IR	1.3
26	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₁	1.1.3
27	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₁ La	2.1.3
27	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₁ Eu	3.1.3
28	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₁ Ni	4.1.3
29	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₂	5.1.3
30	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₂ La	6.1.3
31	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₂ Eu	7.1.3
32	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₂ Ni	8.1.3
34	أطياف الرنين النووي المغناطيسي	2.3
34	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹ H NMR	1.2.3

34	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب FTFA	1.1.2.3
35	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب FTLA	2.1.2.3
35	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_1	3.1.2.3
36	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب $L_1\text{La}$	4.1.2.3
37	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب $L_1\text{Eu}$	5.1.2.3
37	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_2	6.1.2.3
38	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب $L_2\text{La}$	7.1.2.3
39	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب $L_2\text{Eu}$	8.1.2.3
41	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR	2.2.3
41	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب FTFA	1.2.2.3
41	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب FTLA	2.2.2.3
42	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب L_1	3.2.2.3
43	طيف الرنين النووي المغناطيسي المستقطب للكربون DEPT- ^{13}C NMR للمركب L_1	4.2.2.3
44	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب $L_1\text{La}$	5.2.2.3
44	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب $L_1\text{Eu}$	6.2.2.3
45	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب L_2	7.2.2.3
46	طيف الرنين النووي المغناطيسي المستقطب للكربون DEPT- ^{13}C NMR للمركب L_2	8.2.2.3
46	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب $L_2\text{La}$	9.2.2.3
47	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب $L_2\text{Eu}$	10.2.2.3
49	أطياف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد	3.2.3
49	أطياف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY	1.3.2.3
49	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب FTLA	1.1.3.2.3
49	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_1	2.1.3.2.3
50	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب $L_1\text{La}$	3.1.3.2.3
51	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_2	4.1.3.2.3
51	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب $L_2\text{La}$	5.1.3.2.3
52	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR	2.3.2.3
52	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب FTLA	1.2.3.2.3

المحتويات

53	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L ₂	2.2.3.2.3
54	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L ₁ La	3.2.3.2.3
55	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L ₂ La	4.2.3.2.3
55	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HMBC NMR	3.3.2.3
55	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HMBC NMR للمركب L ₁	1.3.3.2.3
56	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HMBC NMR للمركب L ₂	2.3.3.2.3
57	طيف الرنين النووي المغناطيسي للنيروجين ¹⁵ N NMR	4.2.3
57	طيف الرنين النووي المغناطيسي للنيروجين ¹⁵ N NMR للمركب L ₁	1.4.2.3
57	طيف الرنين النووي المغناطيسي للنيروجين ¹⁵ N NMR للمركب L ₂	2.4.2.3
58	طيف الرنين النووي المغناطيسي للفلور ¹⁹ F NMR	5.2.3
58	طيف الرنين النووي المغناطيسي للفلور ¹⁹ F NMR للمركب L ₁	1.5.2.3
58	طيف الرنين النووي المغناطيسي للفلور ¹⁹ F NMR للمركب L ₂	2.5.2.3
59	أطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-visible	3.3
61	قياس التوصيلية المولارية	4.3
61	قياس الحساسية المغناطيسية	5.3
63	الاستنتاجات	6.3
64	التوصيات	7.3

قائمة المختصرات

الرموز والمختصرات	الاسم
Lbdk	Linear beta diketones
Cbdk	Cyclic beta diketones
Dbdk	Double-bond beta diketones
Acac	Acetylacetone
FT-IR	Fourier-transform infrared spectroscopy
¹ H NMR	Proton nuclear magnetic resonance
¹³ C NMR	Carbon-13 nuclear magnetic resonance
DEPT- ¹³ C NMR	Distortionless Enhancement by polarization Transfer
¹ H NMR COSY	Homonuclear Correlation Spectroscopy
HSQC NMR	Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy
HMBC NMR	Heteronuclear Multiple Bond Coherence Spectroscopy
¹⁵ N NMR	Nitrogen-15 nuclear magnetic resonance Spectroscopy
¹⁹ F NMR	Fluorine-19 nuclear magnetic resonance Spectroscopy
UV-visible	Ultraviolet-visible Spectroscopy

قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان	التسلسل
1	مجموعة كاربونيل في المركبات (الفا بيتا-غير مشبعة)	1.1
1	مركبات الفا بيتا-غير مشبعة تحتوي اصرة ثلاثية	2.1
2	الصيغة العامة مركبات بيتا ثنائي كاربونيل	3.1
3	مخطط أنواع بيتا ثنائي كيتونات (a) بيتا ثنائي كيتونات الخطية (lbdk)، (b) بيتا ثنائي كيتونات الحلقية (cbdk)، (c) بيتا ثنائي كيتون الاصرة المزدوجة (dbdk)	4.1
3	مخطط توتوميرية كيتون-اينول في المحلول المائي	5.1
5	معقد الكركمين مع فلز النحاس (II) والخاصين (II)	6.1
6	مخطط تحضير بيرازول من مركبات بيتا ثنائي كاربونيل	7.1
6	معقد بيتا ثنائي كيتون النحاسي المحتوي على أوليكوثيوفين Oligothiophene	8.1
7	مخطط تحضير ليكاندات 1،3-ثنائي كيتونات مهجنة بواسطة تفاعل تكاثف كلايزن	9.1
7	معقد Tellurophene-trifluoro aceton-Te-CF ₃	10.1
8	مخطط تحضير بيتا ثنائي كيتون يحتوي مجموعة جذور الكيل مشبعة بالفلور و 2-thienyl	11.1

10	معقد متكون من FTFA يستخدم في الانارة الي تحتوي على ذرة نتروجين غير متجانسة	12.1
12	مخطط الاشكال التوتوميرية لصيغة الكيتون للمركب FTFA المتقاربة في الاستقرارية (KJ/mol) مقارنة مع الاشكال الاينول المستقر المحسوبة بواسطة المستوى النظري B3LYP والقواعد الأساسية *6-31G	13.1
13	مخطط التحول بين صيغ الكيتون وصيغ الاينول للمركب FTFA	14.1
14	مخطط يوضح عدم تموضع الكترولونات π في صيغ الاينول للمركب FTFA	15.1
15	مخطط يوضح تكوين قواعد شف	16.1
16	مخطط تحضير معقد النحاس من تفاعل قاعدة شف المشتق من بيتا ثنائي كيتون مع ايونات النحاس الثنائي	17.1
17	معقد Lanthanumtriacetylacetonone (La(acac) ₃)	18.1
17	معقد التيربيوم الثلاثي المضيء	19.1
20	مخطط تحضير ليكاندات قواعد شف	1.2
22	مخطط تحضير معقدات الفلزات La وEu وNi	2.2
26	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₁	1.3
27	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₁ La	2.3
28	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₁ Eu	3.3
29	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₁ Ni	4.3
30	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₂	5.3
31	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₂ La	6.3
32	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₂ Eu	7.3
33	طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L ₂ Ni	8.3
34	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹ H NMR للمركب FTFA	9.3
35	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹ H NMR للمركب FTFA	10.3
36	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹ H NMR للمركب L ₁	11.3
36	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹ H NMR للمركب L ₁ La	12.3
37	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹ H NMR للمركب L ₁ Eu	13.3
38	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹ H NMR للمركب L ₂	14.3
39	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹ H NMR للمركب L ₂ La	15.3
40	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹ H NMR للمركب L ₂ Eu	16.3
41	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ¹³ C NMR للمركب FTFA	17.3
42	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ¹³ C NMR للمركب FTFA	18.3
43	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ¹³ C NMR للمركب L ₁	19.3
43	طيف الرنين النووي المغناطيسي المستقطب للكربون DEPT- ¹³ C NMR للمركب L ₁	20.3
44	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ¹³ C NMR للمركب L ₁ La	21.3
45	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ¹³ C NMR للمركب L ₁ Eu	22.3
45	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ¹³ C NMR للمركب L ₂	23.3
46	طيف الرنين النووي المغناطيسي المستقطب للكربون DEPT- ¹³ C NMR للمركب L ₂	24.3
47	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ¹³ C NMR للمركب L ₂ La	25.3

المحتويات

48	طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب L_2Eu	26.3
49	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب FTLA	27.3
50	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_1	28.3
50	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_1La	29.3
51	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_2	30.3
52	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_2La	31.3
53	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب FTLA	32.3
54	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L_2	33.3
54	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L_1La	34.3
55	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L_2La	35.3
56	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HMBC NMR للمركب L_1	36.3
56	طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HMBC NMR للمركب L_2	37.3
57	طيف الرنين النووي المغناطيسي للنتروجين ^{15}N NMR للمركب L_1	38.3
57	طيف الرنين النووي المغناطيسي للنتروجين ^{15}N NMR للمركب L_2	39.3
58	طيف الرنين النووي المغناطيسي للفلور ^{19}F NMR للمركب L_1	40.3
58	طيف الرنين النووي المغناطيسي للفلور ^{19}F NMR للمركب L_2	41.3
60	أطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمركبات المخلقة	42.3

قائمة الجداول

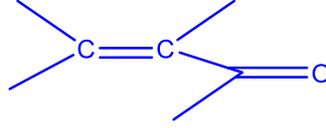
الصفحة	العنوان	التسلسل
1	أشكال بعض مركبات الكربونيل (الفا بيتا-غير مشبعة) وأسمائها حسب نظام IUPAC	1.1
9	أسماء والصيغ التركيبية ليكاندات بيتا ثنائي كيتون أحد طرفيها مجموعة CF ₃	2.1
11	الأشكال الكيميائية المحتملة (المتقاربة في الاستقرار) لصيغة Cis-enol، trans-enol، H-centered للمركب FTFA المحسوبة بواسطة المستوى النظري B3LYP والقواعد الأساسية **6-31G	3.1
19	المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة	1.2
19	الأجهزة المستخدمة في الدراسة	2.2
22	بعض الخصائص الفيزيائية لليكاندات قواعد شف المحضرة	3.2
23	بعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة	4.2
23	رموز والصيغ التركيبية وأسماء الليكاندات المحضرة	5.2
24	رموز والصيغ التركيبية وأسماء المعقدات المحضرة	6.2
33	بيانات أطياف تحت الحمراء FT-IR للمركبات المخلفة المقاسة بوحدة (cm ⁻¹)	1.3
40	بيانات الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹ H NMR للمركبات المدروسة بوحدة (ppm)	2.3
48	بيانات الرنين النووي المغناطيسي للكربون ¹³ C NMR للمركبات المدروسة بوحدة (ppm)	3.3
59	بيانات الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-vis لبعض المركبات المخلفة المقاسة بوحدة (nm)	4.3
61	بيانات قيم التوصيلية لمحاليل المعقدات المخلفة من الليكند الأول المقاسة بوحدة μS	5.3
61	بيانات قيم التوصيلية لمحاليل المعقدات المخلفة من الليكند الثاني المقاسة بوحدة μS	6.3
62	بيانات الحساسية المغناطيسية للمركبات المخلفة	7.3

الفصل الأول
المقدمة



1.1 مركبات الكربونيل الفا بيتا – غير مشبعة

تشكل الاصرة المزدوجة بين كربون-كربون بالتعاقب مع مجموعة كربونيل مجموعة وظيفية جديدة تسمى مجموعة كربونيل (الفا بيتا-غير مشبعة) كما في الشكل (1.1):



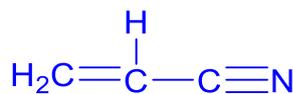
الشكل (1.1) مجموعة كربونيل في المركبات (الفا بيتا-غير مشبعة)

المركبات التي تحتوي مجموعة كربونيل (الفا بيتا-غير مشبعة) تسمى مركبات كربونيل (الفا بيتا-غير مشبعة)، من أمثلتها الأكثر شيوعا هي كيتونات (الفا بيتا-غير مشبعة) والالديهيدات والاسترات والاميدات والاحماض الكربوكسيلية⁽¹⁾. يوضح الجدول (1.1) بنية بعض مركبات الكربونيل (الفا بيتا-غير مشبعة) وأسمائها حسب IUPAC⁽²⁾:

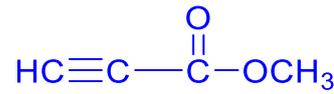
جدول (1.1) أشكال بعض مركبات الكربونيل (الفا بيتا – غير مشبعة) وأسمائها حسب نظام IUPAC

صيغة المركب	الاسم حسب IUPAC
$H_2C=CHCHO$	Propenal
	4-Methyl-3-pentene-2-one
	2-Methylpropenoic acid
	Ethyl E-3-phenyl propenoate
	Dimethyl E-butenedioate

مركبات النتريل الفا بيتا – غير مشبعة والمركبات التي تحتوي على اصرة ثلاثية الكربون المتعاقبة مع مجموعة كربونيل تدخل أيضا في صنف هذه المركبات لأنها تخضع للعديد من التفاعلات المماثلة ومن أمثلتها في الشكل (2.1):



Propenenitrile



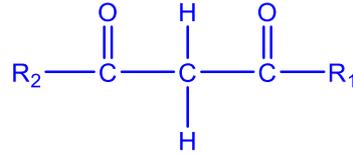
Methyl propynoate

الشكل (2.1) مركبات الفا بيتا-غير مشبعة تحتوي اصرة ثلاثية

مركبات الكربونيل الفا بيتا- غير مشبعة تعتبر مواد وسطية ذات أهمية أساسية في التحضيرات العضوية (3،4). تحضر بعدة طرق ومنها تفاعل تكاثف الدول أو كنفيناجيل (5) Aldol or Knoevenagel condensation. مثلا الالديهيدات والكيونات (الفا بيتا- غير مشبعة) يمكن تحضيرها بواسطة تكاثف الدول (6). ويستخدم تفاعل تكاثف كنفيناجيل لتحضير احماض كاربوكسيلية (الفا بيتا- غير مشبعة) (7،8) وتحضير الكيونات (الفا بيتا- غير مشبعة) (9).

2.1 مركبات بيتا ثنائي كاربونيل

المركبات التي تحتوي على مجموعتين كاربونيل تفصل بينهما ذرة كاربون واحدة تسمى مركبات بيتا ثنائي كاربونيل (1،3-ثنائي كاربونيل) الصيغة العامة لها كما في الشكل (3.1):



الشكل (3.1) الصيغة العامة مركبات بيتا ثنائي كاربونيل

أبسط مثال لهذه المركبات هي استيل اسيتون، تتواجد مركبات بيتا ثنائي كاربونيل على شكل مزيج توتوميرية أشكال كيتو-اينول وتعتمد نسبة الايزومر على الطبيعة الكيميائية لمجموعات R_1 و R_2 والمذيب ودرجة الحرارة (10).

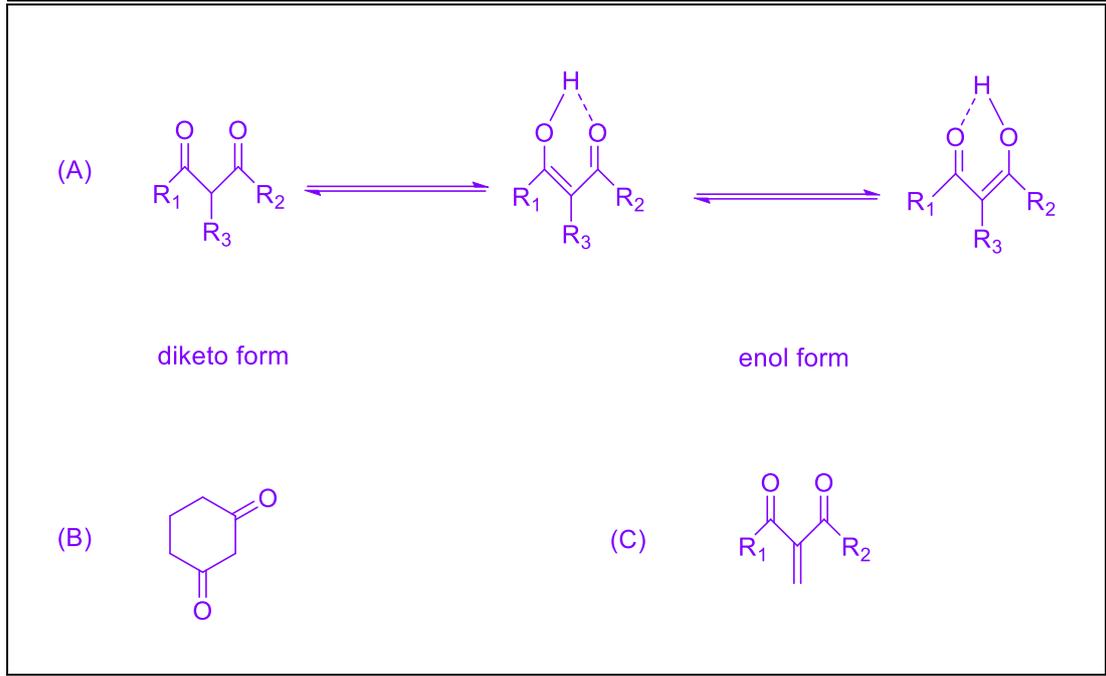
3.1 توازن كيتون-اينول في المركبات (1،3-ثنائي كاربونيل)

توازن الكيتون - اينول في المركبات بيتا ثنائي الكاربونيل يشير الى وجود شكلين من المركب شكل الكيتون الذي يحتوي مجموعتين كاربونيل ($\text{C}=\text{O}$) وشكل الاينول الذي يحتوي على مجموعة كحول مرتبطة بأصرة منفردة مع الكاربون. يمكن تقسيم مركبات بيتا ثنائي كيتون على ثلاث مجموعات مختلفة:

- بيتا ثنائي كيتون الخطية (Ibdk): التي تكون على شكل توتومرات مختلفة أشكال اينول-كيتون وتكون النسب مختلفة في المحلول حسب قطبية المذيب ونوع المجاميع الجانبية. صورة الاينول تظهر على شكلين من خلال تبادل ذرة الهيدروجين على ذرتي الاوكسجين من خلال الاصرة الهيدروجينية ويحدد شكل المركب النهائي نوع المعوضات الجانبية. حيث تعتبر التوتوميرية مهمة في الفعالية البيولوجية.

- بيتا ثنائي كيتونات الحلقية (cbdk).

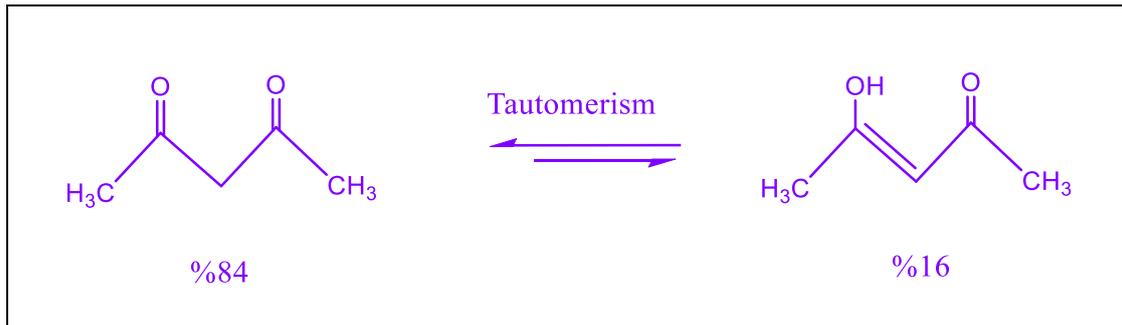
- بيتا ثنائي كيتونات الاصرة المزدوجة (dbdk). كما في مخطط (1.1) (11):



مخطط (1.1) أنواع بيتا ثنائي كيتونات (a) بيتا ثنائي كيتونات الخيطية (Ibdk)، (b) بيتا ثنائي كيتونات الحلقية (cbdk)، (c) بيتا ثنائي كيتون الاصرة المزدوجة (dbdk).

يعتمد موضع التوازن بين شكلي ثنائي كيتون والايينول على عدة عوامل ومنها:

- قطبية المذيب: ان محتوى الكيتون لمركبات 1،3-ثنائي كاربونيل يكون أعلى في المذيبات القطبية (12)، المركب 2،4-بنتاندايون يتواجد في محلول مائي على شكل مزيج مكون من 16% في صورة الاينول و84% في صورة كيتون كما في مخطط (2.1) ويزداد محتوى الاينول من 16% في المحلول المائي الى 92% في مذيب الهكسان (2).



مخطط (2.1) توتوميرية كيتون-اينول في المحلول المائي

- المجاميع المعوضة: تعتمد نسبة شكل كيتون-اينول على نوعية المجاميع المعوضة R_1 و R_2 و R_3 حيث نسبة الاينول تزداد في حالة زيادة حجم المعوضات R_1 و R_2 بينما نسبة الكيتون في المحلول تزداد مع زيادة حجم المعوض R_3 ، Sloop وجماعته (13) تحققوا في طريقة تناقص الالكترونات على المركب الارايل بيتا ثنائي كيتون ووجدوا في حالة السائلة ان المركبات في المخطط (1.1a) عندما تكون $\text{R}_1=\text{ph}$ و $\text{R}_2=\text{CF}_3$ مع ارتباط ذرة الكربون المركزية بذرة

الهيدروجين أي $R_3=H$ يكون في هذه الحالة المركب السائد هو الاينول اما إذا ارتبطت ذرة الفلور مع ذرة الكربون المركزية أي $R_3=F$ يكون المركب شكل الكيتون.

● درجة الحرارة: ان تأثير درجة الحرارة على نسبة شكلي الاينول والكيتون هي في حالة ارتفاع درجة الحرارة تزداد نسبة الكيتون في المحلول بينما في حالة انخفاض درجة الحرارة تزداد نسبة شكل الاينول (14).

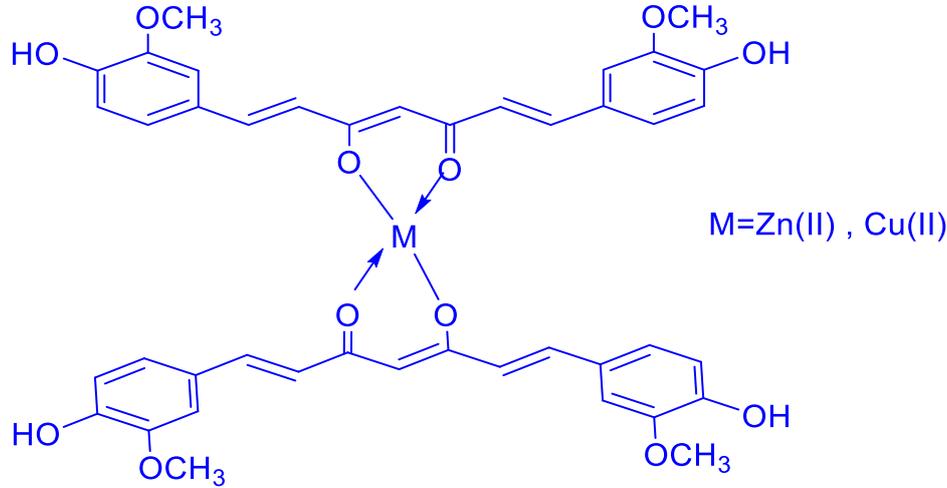
● الاواصر الهيدروجينية: تكون الاواصر الهيدروجينية قوية داخل الجزيئات حيث تعمل على تثبيت شكل الاينول في المذيبات غير القطبية وتتميز بشكل (Cis-enol) من بيتا ثنائي كيتون والتي تتكون نتيجة انجذاب البروتون من خلال ذرتين كهروساليبتين تكون ذرة الهيدروجين من الاينول مرتبطة بأصرة هيدروجينية مع ذرة اوكسجين لمجموعة كاربونيل (15).

توجد ميزتان هيكليتان مسؤوليتان عن استقرار شكل اينول للمركبات (1،3-ثنائي كاربونيل) الميزة الأولى هي تعاقب الاصرة المزدوجة بين كاربون-كاربون مع مجموعة كاربونيل المتبقية والميزة الثانية هي تكوين اصرة هيدروجينية ضمن الجزيئات بين مجموعة الهيدروكسي الاينوليك و ذرة الاوكسجين من مجموعة الكاربونيل (16). ان وجود مجموعة كاربونيل ثنائية لا تزيد فقط من محتوى الاينول لمركبات بيتا ثنائي كاربونيل مقارنة مع الالديهيدات والكيتونات البسيطة بل تزيد أيضا من حموضة هيدروجين المثيلين بين مجموعتي الكاربونيل (2). ان التقنيات التي يمكن استخدامها في دراسة التوتوميرية في مركبات (1،3-ثنائي كاربونيل) هي أطياف الرنين النووي المغناطيسي NMR واطياف الاشعة تحت الحمراء FT-IR واطياف الاشعة فوق البنفسجية UV (15).

4.1 تطبيقات بيتا ثنائي كيتون

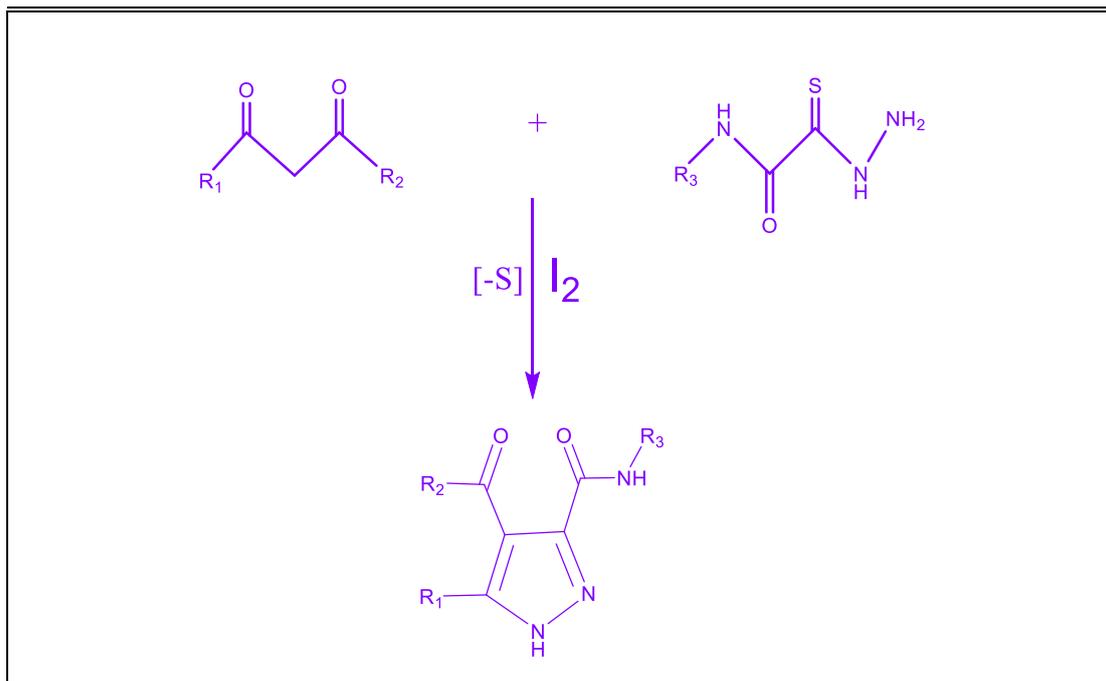
مركبات بيتا ثنائي كيتون هي مركبات مهمة توجد في العديد من المنتجات الطبيعية وتظهر على نطاق واسع من الأنشطة البايولوجية كمضادات للأكسدة مثلا المركبات بيتا ثنائي كيتون التي تحتوي مجموعة الفينول الموجودة في نباتات عرق السوس هي ثنائي بنزويل ميثان Dibenzoyl methane (DBM) (17) ومركبات بيتا ثنائي كيتون اليفاتية لا تحتوي مجموعة الفينول والموجودة في نبات أوراق الاوكالبتوس Eucalyptus TTAD (18-dione) 16,18-tritriacontane- (18) حيث أظهرت هذه المضادات الاكسدة الطبيعية القوية خصائص بارزة مضادة للسرطان مع الحد من السمية وان (DBM) يمنع نمو وانتشار سرطان القولون والثدي والرئة وسرطان الجلد وكذلك مرض السكري وأيضا استخدمت مركبات بيتا ثنائي كيتون على شكل ليكاندات متعددة الاستخدامات ذات خصائص هيكلية مميزة حيث استخدمت كمواد وسطية في التحضيرات الكيميائية (19). وكذلك استخدمت كليكاندات جيليتية مع اللانثيدات والفلزات الانتقالية حيث لها القدرة على المنح الكترولونات ودخولها في تناسق مع ايونات العناصر الانتقالية ، Alfred Werner (20) 1901 استطاع تصنيع معقدات البلاينيوم الثنائي (II) من بنتا 2،4-دايون المعروف باسم استيل اسيتون حيث اثبت ان مشتقات بيتا ثنائي كيتون تعمل كعوامل جيليتية ممتازة لمجموعة واسعة من ايونات المعادن مما أدى الى ظهور أرشيف واسع من كيمياء التناسق لأيونات المعادن وان هذه المعقدات المعدنية لها تطبيقات في مجالات تشمل استخلاص مذيبيات الايونات المعدنية وأجهزة الاستشعار وأجهزة الالكترونية البصرية، وتعمل ككواشف الرنين المغناطيسي NMR وعوامل تباين الرنين المغناطيسي. كما استخدمت كمضافات تساعد في تحسين خصائص البوليمر حيث استخدم معقد الكركمين والزنك Cur-Zn (II) كمضافات مضادة للأكسدة واستخدم معقد

الركمين والنحاس Cur-Cu (II) كمضافات مضادة للجراثيم لحفظ المواد الغذائية كما في الشكل (4.1) (21).



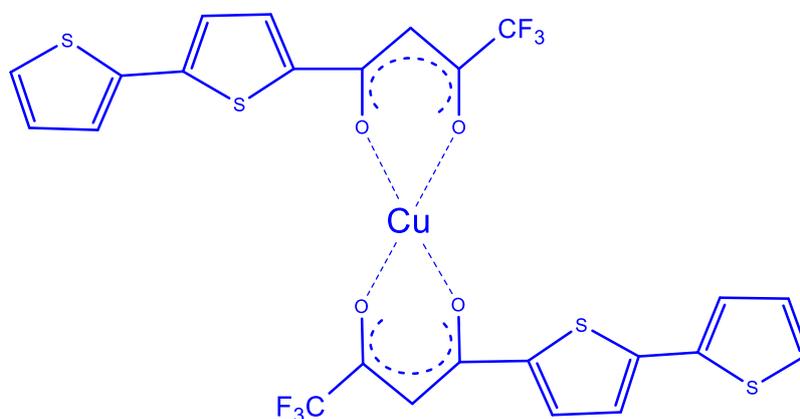
الشكل (4.1) معقد الركمين مع فلز النحاس (II) والارصين (II)

اثبت Mahesha وجماعته (22) النشاط المضاد للبكتريا لمعقدات النحاس Cu (II) المشتق من بيتا ثنائي كيتون. وان مركبات بيتا ثنائي كيتون ومعقداتها المعدنية تلعب دورا مهما في الكيمياء التناسقية كمادة أولية في تكوين مواد جديدة في الاغشية الرقيقة لتطبيقات الأجهزة البصرية والمستحضرات الصيدلانية والاشعاعية ومستحضرات التجميل التي تقلل من الاثار الضارة للأشعة فوق البنفسجية على الجلد وأيضا يظهر خصائص دوائية مثل مضاد للميكروبات والالتهابات وكذلك تستخدم بيتا ثنائي كيتون في تكنولوجيا الإضاءة المتقدمة الجديدة للحفاظ على الطاقة أي الثنائيات العضوية الباعثة للضوء (23). كما استخدمت بيتا ثنائي كيتون في تحضير الكيتوامينات والثيوكيتونات ومختلف المركبات الحلقية الغير متجانسة واستخدمت كمحفزات متعددة الاستخدامات في التحضيرات العضوية (15، 24، 25). قام Anna S. Komendantova وجماعته (26) بتطوير طريقة جديدة لتحضير البيرازول المستبدلة بواسطة 3،4-ثنائي كاربونيل من مركبات 1،3-ثنائي كاربونيل وثايوهايدروزايد حامض الاوكساميك عن طريق تفاعل معزز باليود، الهلجنة، التدوير، الانكماش الحلقي المصحوب بأزالة الكبريت حيث يكون هذا التفاعل سهل الاستخدام وعالي الكفاءة للبيرازولات الوظيفية كما في المخطط (3.1):



مخطط (3.1) تحضير بيرازول من مركبات بيتا ثنائي كاربونيل

استطاع Nandisiwe Ghandi Sibongile وجماعته⁽²⁷⁾ تحضير وتشخيص النشاط البايولوجي لمعقد بيتا ثنائي كيتون النحاسي المحتوي على أوليكوثيوفين حيث اظهر نشاطاً مضاداً للميكروبات ضد مسببات الامراض البكتيرية البشرية القولونية و ضد مسببات الامراض النباتية الفطرية كما في الشكل (5.1):

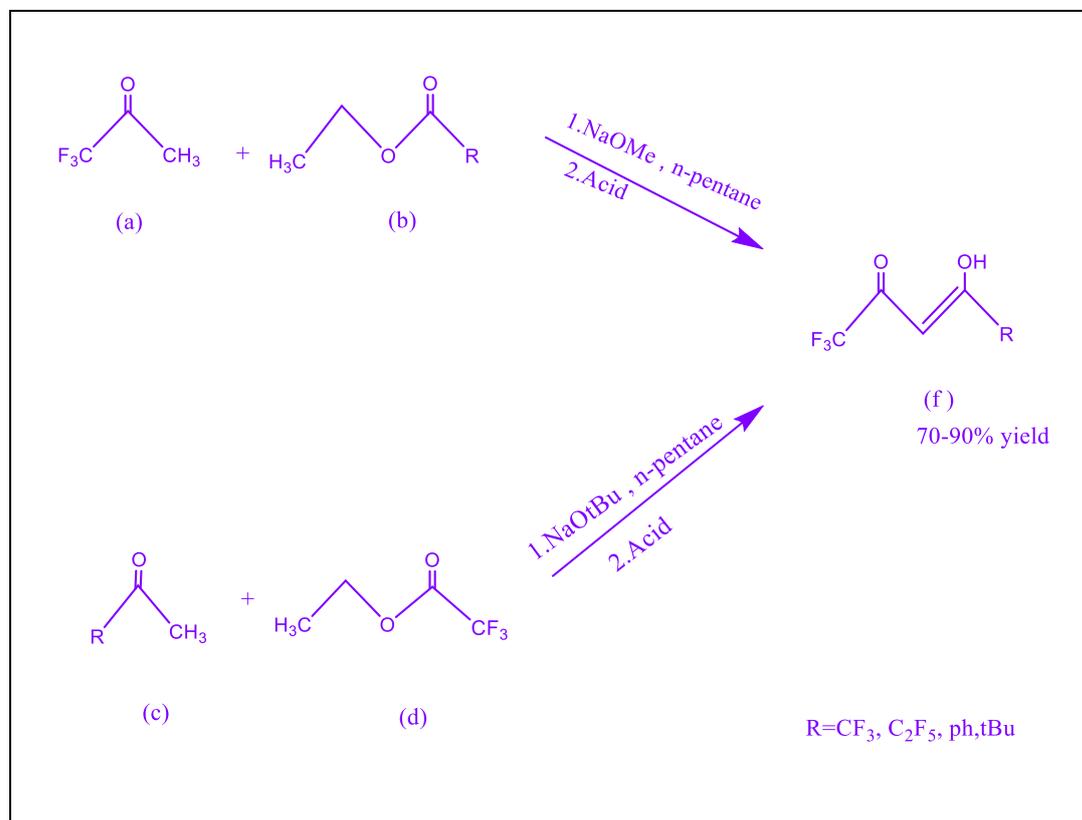


الشكل (5.1) معقد بيتا ثنائي كيتون النحاسي المحتوي على أوليكوثيوفين Oligothiophene

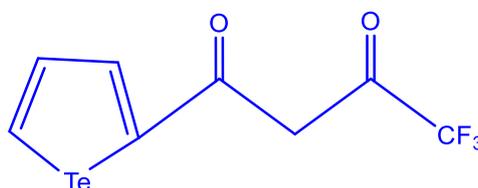
5.1 تحضير ليكاندات بيتا ثنائي كيتون مفلورة

الى جانب أهمية بيتا ثنائي كيتون فإن وجود المجموعات المهلجنة ضمن تركيبها لها أهمية بسبب تطبيقاتها في مختلف المجالات، مؤخرا تم تطوير طرق مختلفة للحصول على هذه المواد القيمة ومنها تفاعل تكاثف كلايزن Claisen Condensation وهو تفاعل عضوي يحدث فيه تفاعل بين مركبين أستر أو أستر مع مركب يحتوي مجموعة كاربونيل يحتوي بروتون الفا بوجود قاعدة قوية يحدث فيه تشكيل أصرة (C-C) جديدة على هيئة بيتا-كيتو أستر او ثنائي كيتون⁽²⁸⁾.

في عام 2016 تم تحضير مجموعة من ثنائي كيتونات المستبدلة بالفلور والكيل من خلال تكاثف كلايزن للمركب 1،1،1-ثلاثي فلورواسيتون (a) واسترات الفلور والكيل (b) او عن طريق تكثيف الاسيتونات المهلجنة (c) وأثيل-2،2،2-ثلاثي فلورواسيتات (d) في وجود الكوكسيدات المختلفة واستخدم n-pentane كمذيب كما في المخطط (4.1) وتمت تنقية ثنائي كيتونات الناتجة (f) عن طريق تكوين معقدات النحاس غير ذائبة في الماء والتي يمكن فصلها عن المواد الأولية (19).

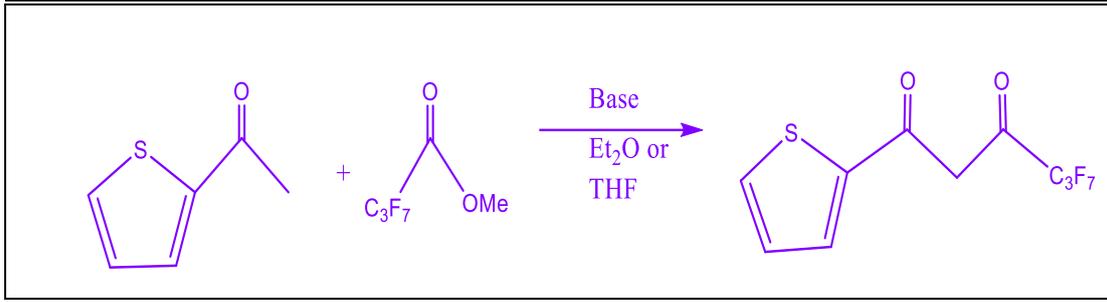


مخطط (4.1) تحضير ليكاندات 1،3-ثنائي كيتونات مهلجنة بواسطة تفاعل تكاثف كلايزن تمكن الباحث Maxim A. Lutoskin وجماعته (29) من تحضير وتشخيص ليكاند (Tellurophene-trifluoroacetone-Te-CF₃) كما في الشكل (6.1) حيث تم تشخيص المركب بالوسائل الطيفية المتاحة مثل (¹²⁵Te، ¹⁹F، ¹³C، ¹H).



الشكل (6.1) معقد Tellurophene-trifluoro acetone-Te-CF₃

الباحث إيليا Ilya V. Taydakov (30) قام بتطوير نظام اصطناعي قوي ومتعدد الاستخدامات لتحضير بيثا ثنائي كيتون الذي يحتوي مجموعة جذور الكيل مشبعة بالفلور ذات اطوال مختلفة او مجموعة ميثيل و 2-thienyl حيث تأكد من تكوين ثنائي الكيتون المحضر من خلال طيف الرنين النووي المغناطيسي ¹H NMR المخطط (5.1):

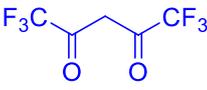
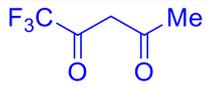
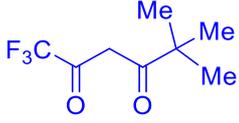
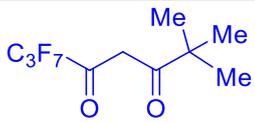
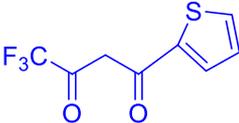
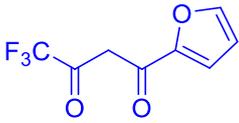
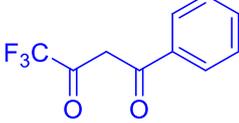
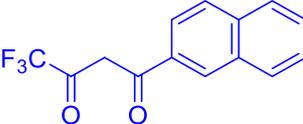


مخطط (5.1) تحضير بيتا ثنائي كيتون يحتوي مجموعة جذور الكيل مشبعة بالفلور و-2-thienyl

6.1 بعض مركبات بيتا ثنائي كيتون أحد طرفيها مجموعة CF₃ والمستخدمة على شكل ليكاندات

تحتل مركبات بيتا ثنائي كيتون أهمية في الكيمياء العضوية وان التبادل في بيتا ثنائي كاربونيل هي أداة فعالة لضبط الخواص الفيزيائية والكيميائية لمركبات التناسق وان ادخال واحد أو اثنين من المعوضات المفلورة يقلل من التفاعلات بين الجزيئات وبالتالي يقلل درجة حرارة التسامي للمعقدات الى جانب ثباتها الحراري، فأن انتشار ثلاثي فلورو ميثيل بيتا ثنائي كيتون مقارنة مع نظائرها غير المفلورة يرجع الى زيادة قابلية ذوبان معقداتها وبالتالي التبلور أفضل⁽³¹⁾. وان المركبات المحتوية على الفلور تلعب دورا مهما في علوم المواد والكيمياء الصناعية والكيمياء الطبية^(32,33)، غالبا ما يؤدي دمج مجموعة ثلاثي فلوروميثيل في المركبات العضوية الى تعديل كبير في أنشطتها البايولوجية والفسيوولوجية من خلال تعزيز التفاعلات الكهروستاتيكية مع الأهداف وتحسين نفاذية الغشاء الخلوي وزيادة المتانة تجاه التمثيل الغذائي التأكسدي للدواء⁽³⁴⁾. يعد المركب (hfac) هو الأكثر استخداما فهو مشتق من المركب (acac) الذي يتم فيه استبدال مجموعات الميثيل ببدائل ثلاثي فلوروميثيل، يحتوي المركب (tta) على بدائل ثلاثي فلورو ميثيل وثايوفين وهو ليكاند مفضل في تصميم المعقدات المضيفة والمغناطيسية⁽³⁵⁾، مجموعة ثلاثي فلوروميثيل واسعة الاستخدام بين بدائل بيتا ثنائي كاربونيل الأساسية الأخرى في هياكل بيتا ثنائي كيتونات المفلورة المعروفة المشاركة في تحضير المعقدات المتجانسة وغير المتجانسة⁽³⁶⁾، ومن أكثر مركبات بيتا ثنائي كيتون المفلورة شيوعا موضحة في الجدول (2.1)⁽³⁵⁾:

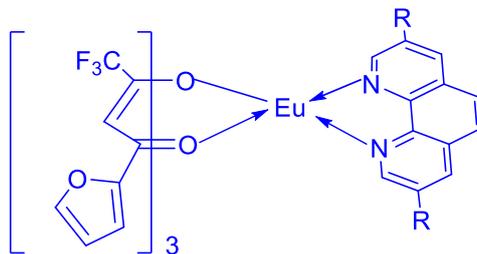
جدول (2.1) أسماء والصيغ التركيبية لبيئات ثنائي كيتون أحد طرفيها مجموعة CF₃

الصيغة التركيبية	اسم المركب حسب نظام IUPAC والاسم التجاري له	رمز المركب
	1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-pentane-2,4-dione	Hfac
	1,1,1-Trifluoro acetylacetone	Tfac
	1,1,1-trifluoro-5,5-dimethylhexane-2,4-dione	Ptac
	1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyloctane-4,6-dione	Fod
	4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl) butane-1,3-dione, Thenoyltrifluoroacetone	Tta
	4,4,4-trifluoro-1-(2-furyl) butane-1,3-dione, Furoyltrifluoroacetone	Fta
	4,4,4-trifluoro-1-phenylbutane-1,3-dione, Benzoyltrifluoroacetone	Bta
	4,4,4-trifluoro-1-(1-naphthyl) butane-1,3-dione	Ntfa

7.1 فيورايل تراي فلورو اسيتون

اسم المركب فيورايل تراي فلورو اسيتون IUPAC هو: 4,4,4-Trifluoro-1-(2-furyl) butane-1,3-dione (FTFA)، تم استخدامه كعامل جيليتي Chelating agent وهو احد مشتقات بيثا ثنائي كيتون حيث يكون R₁ و R₂ حلقة فيوران ومجموعة CF₃ يلاحظ زيادة حامضية صورة الاينول بتأثير CF₃، استطاع الباحث Anjli Hooda وجماعته⁽³⁷⁾ استخدام معقدات متكونة من (FTFA) في الانارة التي تحتوي ذرات نثروجين أروماتي غير متجانسة Eu(FTFA)₃X [X=Auxiliary moiety] كما في الشكل (7.1) حيث يظهر المعقد انبعاث في المنطقة المرئية عند التعرض للأشعة فوق البنفسجية UV وتم تشخيص ارتباط الليكند مع (Eu⁺³)

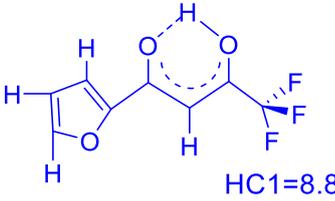
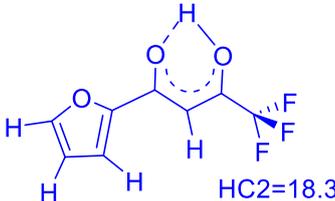
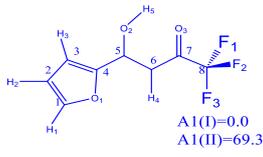
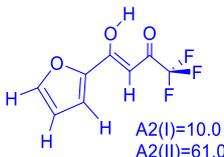
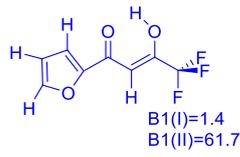
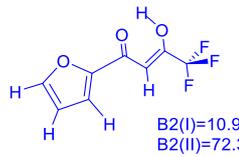
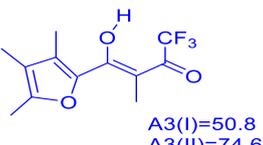
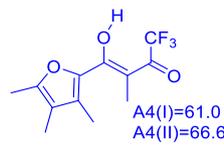
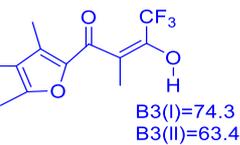
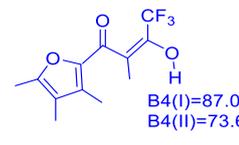
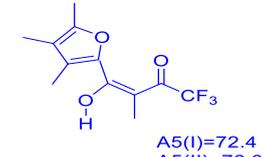
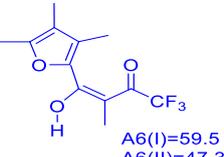
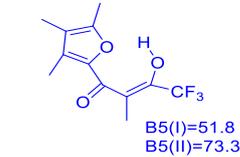
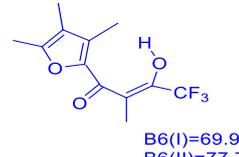
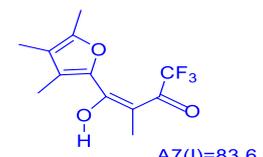
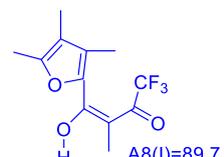
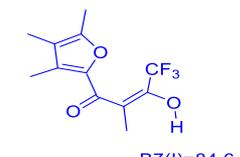
بواسطة الطرق الطيفية الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H NMR}$ والاشعة تحت الحمراء IR حيث تظهر المعقدات طيفا ذات نطاق واسع بسبب الامتصاص بواسطة الليكنادات.



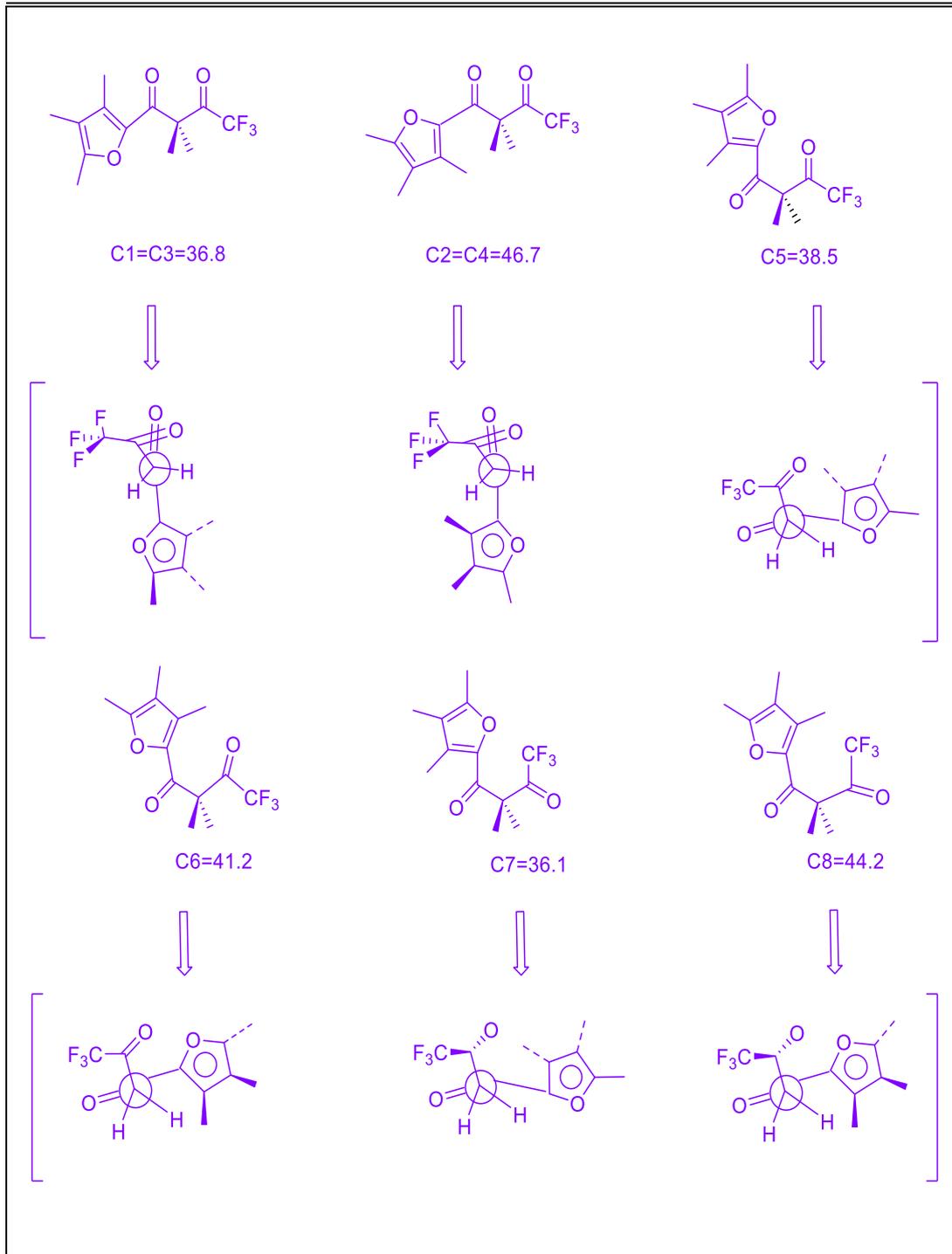
الشكل (7.1) معقد مكون من FTFA يستخدم في الانارة التي تحتوي على ذرة نروجين غير متجانسة

قام الباحث Sayyed Faramarz Tayyari وجماعته⁽³⁸⁾ بدراسة نظرية لصور المركب FTFA الاينول-كينون حيث أجريت وفق المستوى النظري B3LYP واستخدم قواعد أساسية 6-31G** (basis set)، تم دراسة طاقة الارتباط عن طريق دالة بيك (Becke functional) وفقا لنظرية دالية الكثافة، وقد استنتج من الدراسة ان أكثر الصور الكيميائية استقرارا هي تلك التي تحتوي أواصر هيدروجينية (Cis-enol) وهذه تعد دراسة حديثة أجريت على المركب (FTFA) لمعرفة الاشكال الكيميائية الأكثر استقرارا حيث تشير جميع الحسابات الى الايزومرات A1 و B1 التي تتضمن فرق الطاقة يبلغ حوالي (1.4-3.0KJ/mol) هي الاشكال الأكثر استقرارا وهو ما تدعمه نتائج التحليل الطيفي الاهتزازي IR وتشير اليه ان الاصرة الهيدروجينية في الشكلين A1 و B1 هي أقوى من تلك الموجودة في باقي الاشكال هذه النتيجة تتفق مع بيانات التحولات الكيميائية للبروتون جدول (3.1):

جدول (3.1) الأشكال الكيميائية المحتملة (المتقاربة في الاستقرار) لصيغة *trans*-،*Cis-enol* للمركب FTFA المحسوبة بواسطة المستوى النظري B3LYP والقواعد الأساسية **6-31G

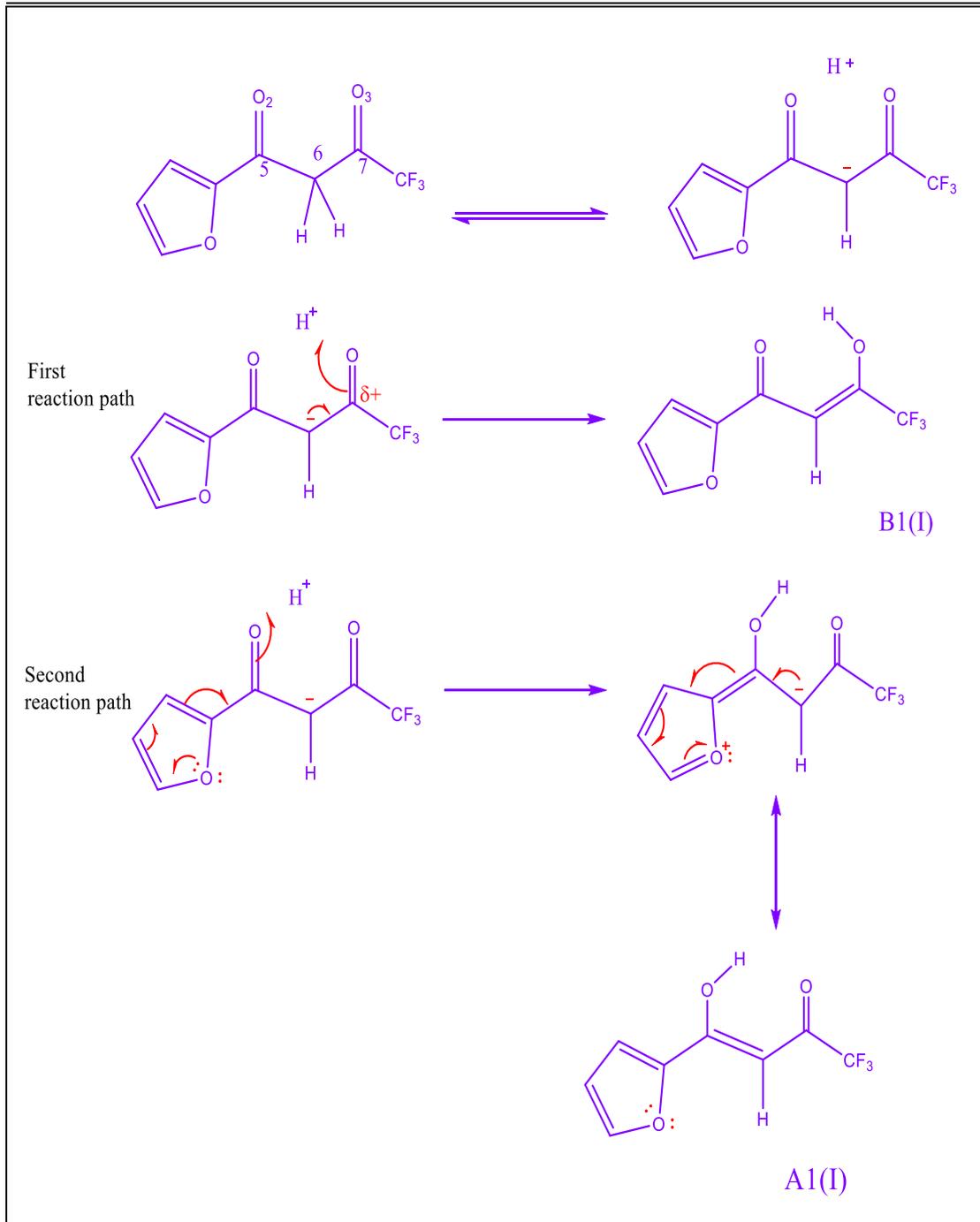
 <p>HC1=8.8</p>		 <p>HC2=18.3</p>	
 <p>A1(I)=0.0 A1(II)=69.3</p>	 <p>A2(I)=10.0 A2(II)=61.0</p>	 <p>B1(I)=1.4 B1(II)=61.7</p>	 <p>B2(I)=10.9 B2(II)=72.3</p>
 <p>A3(I)=50.8 A3(II)=74.6</p>	 <p>A4(I)=61.0 A4(II)=66.6</p>	 <p>B3(I)=74.3 B3(II)=63.4</p>	 <p>B4(I)=87.0 B4(II)=73.6</p>
 <p>A5(I)=72.4 A5(II)=76.0</p>	 <p>A6(I)=59.5 A6(II)=47.3</p>	 <p>B5(I)=51.8 B5(II)=73.3</p>	 <p>B6(I)=69.9 B6(II)=77.7</p>
 <p>A7(I)=83.6 A7(II)=88.9</p>	 <p>A8(I)=89.7 A8(II)=84.0</p>	 <p>B7(I)=84.6 B7(II)=80.6</p>	 <p>B8(I)=91.0 B8(II)=86.6</p>

اما اشكال الكيتون المتوقعة للمركب FTFA ستة أشكال كما في المخطط (6.1) مقارنة بأشكال الأينول الذي يكون عددها 16:



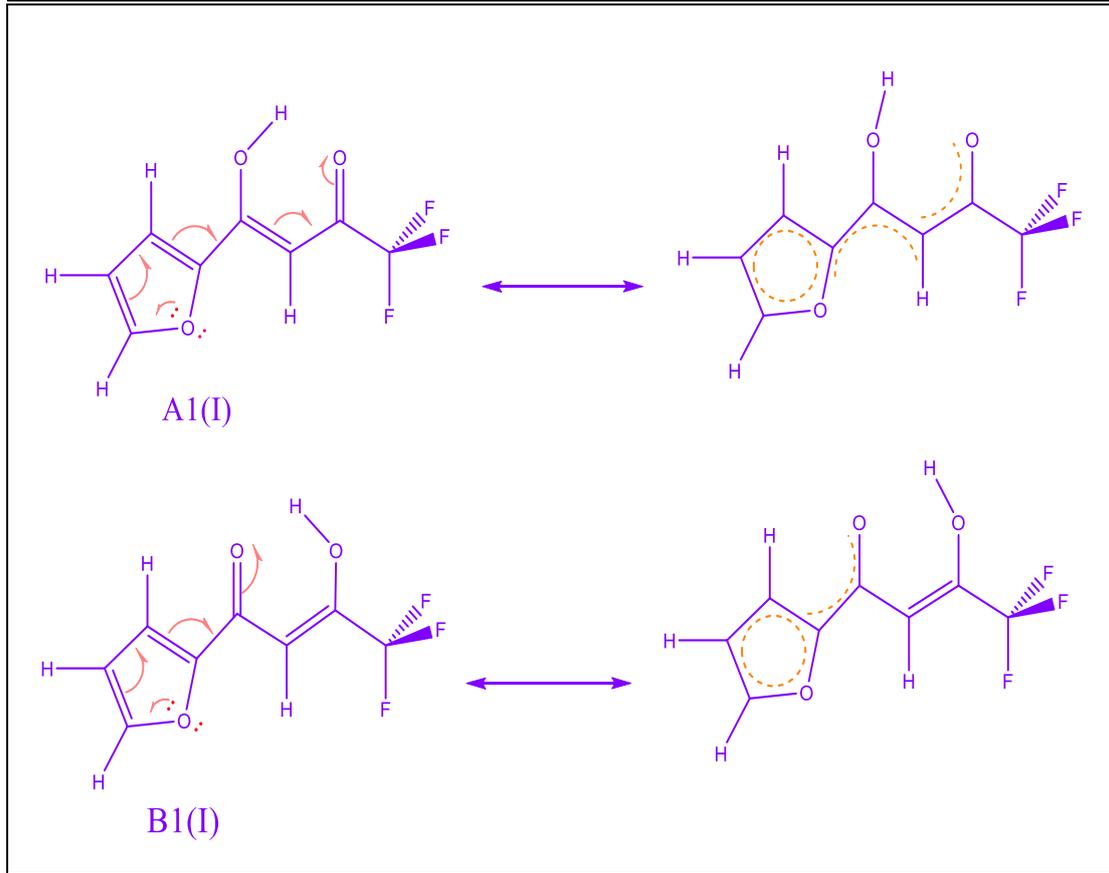
مخطط (6.1) الأشكال التوتوميرية لصيغة الكيتون للمركب FTFA المتقاربة في الاستقرارية مقارنة مع الأشكال الأيونول المستقر المحسوبة بواسطة المستوى النظري B3LYP والقواعد الأساسية 6-31G** (KJ/mol)

ان عملية التحول ما بين الشكلين الأيونول وثنائي كيتون موضحة في مخطط (7.1):



مخطط (7.1) التحول بين صيغ الكيتون وصيغ الاينول للمركب FTFA

وفي ادناه مخطط (8.1) يوضح عدم تموضع الكترولونات π في صيغ الاينول للمركب FTFA

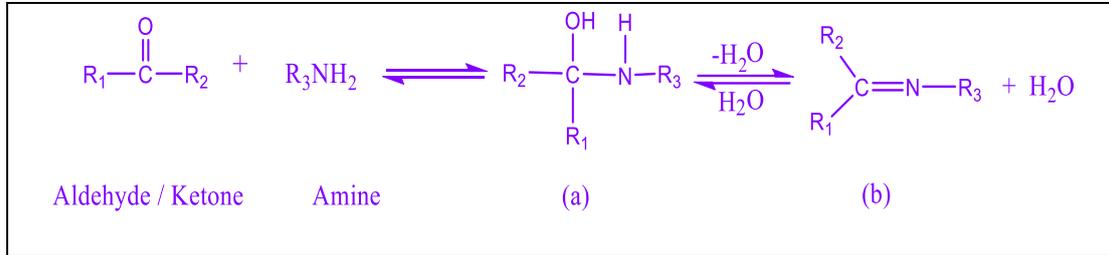


مخطط (8.1) يوضح عدم تموضع الكترونات π في صيغ الاينول للمركب FTFA

8.1 معقدات قواعد شف المشتقة من مركبات تحتوي مجموعة كاربونيل

قواعد شف هي مركبات عضوية غير مشبعة وهي أحد المجاميع المهمة التي ساهمت بتطوير الكيمياء التناسقية في الجوانب الأساسية والتطبيقية وخاصة التحفيز الكيميائي حيث تدخل في تحضير عدد كبير من المعقدات التناسقية مع أيونات الفلزات والعناصر الانتقالية من خلال ذرة النتروجين⁽³⁹⁾. العالم الكيميائي Hugo Schiffe^(41,40) أول من اكتشف قواعد شف وقام بتحضير قواعد شف لأول مرة من تفاعل تكثيف بين الأمين الاولي (اليفاتي أو اورماتي) ومركبات كاربونيل متعددة مثل الديهايدات أو الكيتونات (اليفاتية أو اورماتية). حيث تتفاعل الالديهايدات بسهولة مع الامينات الأولية لتكوين قواعد شف مقارنة مع الكيتونات حيث تحتاج الكيتونات ظروف أكثر تعقيدا لتحضير قواعد شف مثلا اختيار المحفزات المناسبة والمذيب والاس الهيدروجيني معين ودرجة الحرارة مناسبة لحدوث تفاعل، وتسمى الاصرة المزدوجة بين الكربون والنتروجين الناتجة من تفاعل الأمين الاولي مع الالديهايد أزوميثين أو الديمين بينما الاصرة المتكونة نتيجة التفاعل مع الكيتون تسمى أيمين أو الكيتيمين حيث يتم استبدال مجموعة (C=O) بمجموعة (C=N)⁽⁴²⁾. وان مجموعة أزوميثين (=C=NH) تسلك مجموعة واهية للالكترونات عن طريق المزدوج الكتروني غير المتأصر لذرة النتروجين وتسلك سلوك مستقبلية للالكترونات عن طريق اوربيتالات باي المستقبلية^(43,44)، وان تفاعلات تكوين قواعد شف تكون عكسية وتخضع لميكانيكية الإضافة النيكلوفيلية الى مجموعة الكاربونيل حيث يكون الأمين هو النيكلوفيل الباحث عن النواة⁽⁴⁵⁾. في الجزء الأول من ميكانيكية التفاعل كما في المخطط (9.1) يتفاعل الأمين مع المركب الذي يحتوي مجموعة كاربونيل في تفاعل تقطير ارجاعي وينتج مركب إضافة وسطي غير مستقر يدعى

كاربينول امين (a) الذي يفقد جزيئة ماء في الجزء الثاني من الميكانيكية بواسطة عامل مساعد حامضي أو قاعدي وينتج قاعدة شف (b) وتكون هذه هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل حيث تكون R_1 و R_2 عبارة عن سلسلة جانبية عضوية في حالة الكيتون أو أحدهما هيدروجين في حالة الالدهايد و R_3 عبارة عن مجموعة فينيل أو بديل الفينيل⁽⁴⁶⁾.

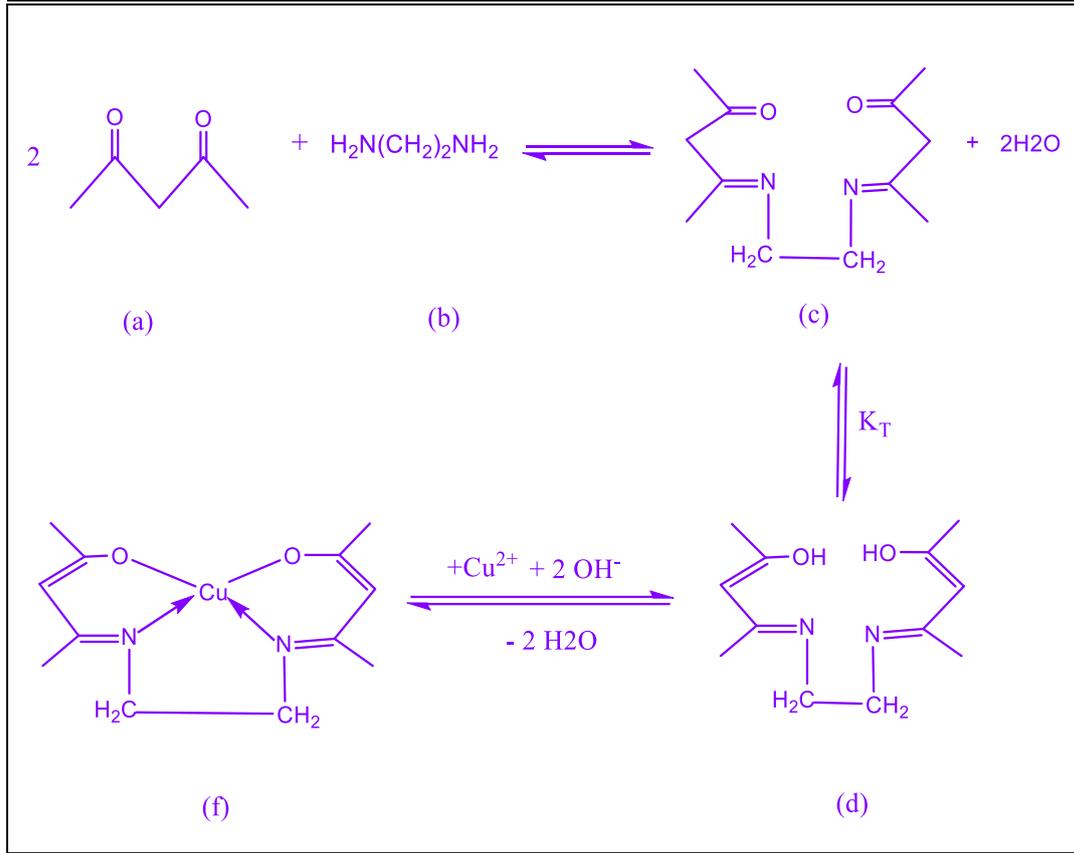


مخطط (9.1) يوضح تكوين قواعد شف

9.1 معقدات قواعد شف المشتقة من بيتا ثنائي كيتون

حظيت معقدات شف المعدنية الأساسية المحتوية على ذرات الاوكسجين والنتروجين باهتمام كبير في مجال التطبيقات البيولوجية، مما يدل على امتلاكها وظائف متنوعة، أظهرت مركبات التناسق التي تشكلت من خلال تفاعل ليكاندات قاعدة شف التي تحتوي على ذرات الاوكسجين والنتروجين المانحة للإلكترونات مع أيونات المعادن أنشطة بيولوجية ملحوظة وتشمل هذه الخصائص المضادة للميكروبات حيث أظهرت المعقدات المعدنية فعالية واضحة ضد الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض المختلفة إضافة أماكنها كعوامل مضادة للسرطان ومضادات الاكسدة، ان الخصائص الهيكلية والكيميائية الفريدة لمعقدات شف المعدنية الأساسية المشتقة من بيتا ثنائي كيتون المحتوية على الاوكسجين والنتروجين تجعلها مرشحة متعددة الاستخدامات لتطوير عوامل علاجية جديدة، مما يضمن استمرار الاستكشاف في أنشطتها البيولوجية واليات عملها⁽⁴⁷⁾. الباحث حسين وجماعته⁽⁴⁸⁾ درسوا تصنيف قواعد شف على أنها ثنائية السن وثلاثية السن ورباعية السن ومتعددة السن وتكون مركبات عالية الثبات مع الايونات المعدنية الانتقالية لأنها تحتوي على مجموعات وظيفية عديدة مثلا (مجموعة الهيدروكسيل -OH، أو مجموعة أمين -NH₂، أو مجموعة ثايول -SH) حيث تعمل ليكاندات قواعد شف الناتجة على شكل مجموعة واهبة.

قواعد شف المشتقة من مركبات بيتا ثنائي كيتون تكون ذات اهتمام واسع لاسيما في استخدامها كليكاندات تناسقية مع أيونات مختلفة في المعقدات التناسقية ولقواعد شف تطبيقات واسعة مثلا في التقنيات الالكترونية ومثبط للتأكل لأنظمة المعادن /الكتروليتات المختلفة⁽⁴⁴⁾، عمليات التحفيز الكيميائي والمستحضرات الصيدلانية والأنشطة المضادة للفطريات والسرطان حيث قام البروفيسور Alphonse Combes⁽⁴⁹⁾ بتصنيع اول معقد معدني كما في مخطط (10.1) من تفاعل قاعدة شف وفلز النحاس ويتضمن تفاعل تكثيف مكافئ واحد من أثيلين ثنائي أمين مع مكافئين من أستيل اسيتون ويتضمن التفاعل مجموعتين كاربونيل كيتوني ومجموعتين أمين اولي مع تكوين أصرتين أمين و ازالة جزيئين ماء واستخدام مركب قاعدة شف كليكاند في المعقد التناسقي مع فلز النحاس وأظهر المعقد خصائص مضادة للسرطان.

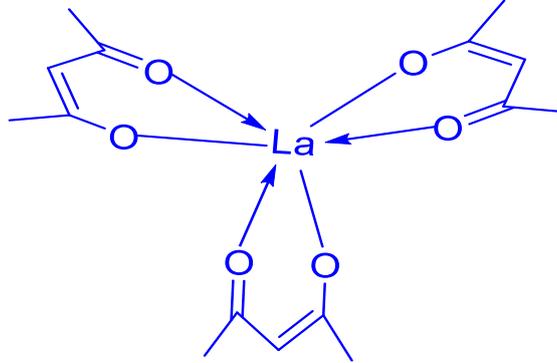


مخطط (10.1) تحضير معقد النحاس من تفاعل قاعدة شف المشتق من بيتا ثنائي كيتون مع أيونات النحاس الثنائي

10.1 اللانثيدات

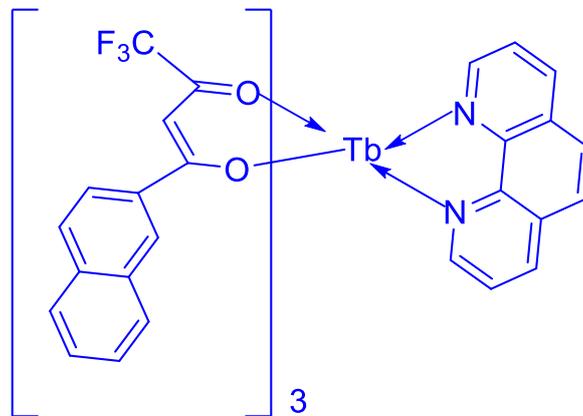
وهي تمثل دورة في الجدول الدوري مكونة من أربعة عشر عنصراً يمتلئ تدريجياً المستوى الثانوي 4f بالإلكترونات من السيريوم Ce=58 إلى اللوتيتيوم Lu=71 ويضاف لهذه المجموعة عنصر اللانثانوم La=57 لتكون مع العناصر اللانثانية ويطلق عليها اسم اللانثانيدات وهو مشتق من العنصر الأول للمجموعة اللانثانية وهو عنصر اللانثانوم La^(50,51). ويطلق عليها اسم العناصر الأرضية النادرة لأن هذه العناصر تم الحصول عليها على هيئة أكاسيد لمعادن نادرة نسبياً ولأن Rare earth كانت تطلق على الأكاسيد، وتسمى عناصر انتقالية من نوع (f) بسبب تشابه هذه العناصر للعناصر الانتقالية في بعض الخواص الطبيعية والكيميائية ويحدث لهذه العناصر امتلاء التدريجي للغلاف الرابع المستوى الثانوي (4f) بالإلكترونات بدلاً من المستوى الثانوي (5d) لامتلاء كل من المستويين الثانويين (5s 5p) حيث يضاف الكترونات واحداً لكل عنصر ابتداءً من عنصر السيريوم (Ce) وانتهاءً بعنصر اللوتيتيوم (Lu) وهذه الإضافة التدريجية للإلكترونات في الغلاف الداخلي مسؤولة عن التشابه الكبير بين هذه العناصر والعناصر الانتقالية ولهذا السبب يطلق عليها العناصر الانتقالية الداخلية ولهذه العناصر مصدران أساسيان هما المونازيت Monazite والباستنتسايت Bastnasite وكل منهما يحتوي على مجموعة من العناصر، الحالة التأكسدية لهم (+3) وإضافة لهذه الحالة التأكسدية تكون بعض العناصر حالات أكسدة أخرى تمتاز بالثبات كالثبات الثلاثية والرابعة ويكون الترتيب الإلكتروني لها $nf^{0-} 14(n+1)d^{0,1}(n+2)s^2$ وأن البنية الإلكترونية للعنصر الواحد لعدد أكسدة معين قد يختلف بين

المركبات ومحاليلها وتعتمد على طبيعة الليكند⁽⁵²⁾. تكون معظم اللانثانية مركبات معقدة بعدد تناسق (6) مثلا $\text{La}(\text{acac})_3$ Lanthanumtriacetylacetone في هذا المعقد ترتبط ذرة الفلز بذرة الاوكسجين التي تكون مانحة للإلكترونات وتكون اصرة تساهمية مع ذرة العنصر اللانثالي ويكون هذا المعقد غير ذائب في الماء ويذوب في المذيبات العضوية⁽⁵³⁾ كما في الشكل (7.1):



الشكل (7.1) معقد $\text{Lanthanumtriacetylacetone} (\text{La}(\text{acac})_3)$

وبسبب خصائصها الهيكلية والبصرية والمغناطيسية الفريدة التي تستخدم في مجال واسع من مجالات التقنيات البصرية وعلم الاحياء والطب وأجهزة الاستشعار والالياف الضوئية ومحولات الطاقة الشمسية وأشعة الليزر وشاشات العرض والتصوير الحيوي والفيزياء الضوئية وتكنولوجيا النانو والتشخيص الطبي والعلاج^(54,55,56). استطاع الباحث Bios وجماعته⁽⁵⁷⁾ تحضير معقدات بيتا ثنائي كيتونات المختلطة من عناصر اللانثانم واليوروبيوم والتيربيوم مع الفينانثرولين Tb $[\text{Ln}(\text{acac})_3\text{phen}]$ and Eu (III) باعتبارها ليكاندات مساعدة وهي مادة قابلة للاستشعار للضغط ذات الحساسية العالية، Cheong وجماعته⁽⁵⁸⁾ استخدم معقدات اللانثانيدات بيتا ثنائي كيتونات لمراقبة مباشرة كل من الجراثيم المفردة الخاملة والنشطة حيث يعد تحديد وتمييز الجراثيم البكتيرية الخاملة والنشطة أمرا حيويا للأمن الحيوي وسلامة الأغذية. الباحث Kapeesha Nehra⁽⁵⁹⁾ حضر معقد التيربيوم الثلاثي Tb^{+3} المضيء الذي يمكن استخدامه في تحضير نظام الإضاءة وأجهزة العرض باستخدام ليكند مفلور مشتق من بيتا ثنائي كيتون -4,4,4-trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butanedione والمركبات المساعدة الأخرى وتم فحص الخصائص الضوئية والفيزيائية للمعقد طيفيا الشكل (8.1):



الشكل (8.1) معقد التيربيوم الثلاثي المضيء

11.1 الهدف من الدراسة

- 1- تحضير مركبات اينامين تعمل كليكائيات عند ارتباطها مع الفلزات.
- 2- تشخيص مركبات الاينامين المحضرة بطرق طيفية وتحديد التعويض اين يحدث في أي جهة من مركب البيتا داي كيتون.
- 3- تحضير معقدات من تفاعل مركبات الاينامين مع فلزات من مجموعة اللانثانيدات وفلز من عناصر الدورة الانتقالية الثالثة.
- 4- دراسة طيفية لمركبات الاينامين والمعقدات المحضرة والمقارنة بينهما.
- 5- تشخيص اشكال المعقدات المحضرة من خلال تحليل بيانات الحساسية المغناطيسية والتوصيل المولاري.

الفصل الثاني
الجزء العملي



1.2 المواد الكيميائية المستخدمة

في هذه الدراسة استخدمت مواد كيميائية جهزت من شركات متعددة كما في الجدول (1.2):

جدول (1.2) المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة

No.	Chemicals	Formula	Company Supply
1	4,4,4-trifluoro-1-(2-furyl) butane-1,3-dione	C ₈ H ₅ F ₃ O ₃	Sigma-Aldrich
2	Acetic acid	CH ₃ CO ₂ H	
3	Acetone	C ₃ H ₅ OH	J.T. Baker
4	Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	LOBA Chemie PVT.LTD
5	Deionized Water	H ₂ O	---
6	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Honeywell
7	Europium (III)chloride hexahydrate	EuCl ₃ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich
8	Lanthanum (III)chloride heptahydrate	LaCl ₃ .7H ₂ O	Sigma-Aldrich
9	Methanol	CH ₃ OH	Chem-LAB
10	Methylamine	CH ₃ NH ₂	Sigma-Aldrich
11	n-Hexane	C ₆ H ₁₄	Alpha Chemika
12	Nickel (II)chloride hexahydrate	NiCl ₂ .6H ₂ O	LOBA Chemie
13	Sodium Hydroxide	NaOH	Srlchem (SRL)

2.2 الأجهزة المستخدمة

الأجهزة المستخدمة في الدراسة الحالية مدرجة في الجدول (2.2):

جدول (2.2) الأجهزة المستخدمة في الدراسة

No.	Devise	Company	Laboratory
1	Bruker Drx400 NMR Spectrometer	Bruker	Al-Basrah University / College of Education
2	PerkinElmer Spectrum Two N FTIR, FT-IR Spectrophotometer, FTIR-8400S	Perkin Elmer, Shimadzu	Photo Center / BPC-Analysis Center
3	UV-Vis Spectrophotometer, UV-1800	Shimadzu	Misan University / College of Science
4	Auto Magnetic Susceptibility Balance Sherwood Scientific	Cambridge	Al-Mustansiriyah University/ College of Science
5	Professional Benchtop Conductivity Meter, BC3020	Trans	Al-Qadisiyah University / College of Education
6	Melting point S M P 30	Stuart	Misan University / College of Science
7	DZ-2BC Vacuum Dry Box	Tianjin CityTaisite Instrument CO., ltd	Misan University / College of Science

3.2 طرائق التحضير

1.3.2 تحضير المعقد FTLA

خلط (0.5 m mol:0.185g) من $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ المذاب في (5 ml) إيثانول مع (1.5 m mol: 0.309 g) من 4،4،4-تري فلورو-1-(2-فيورال)-3،1-بيوتان داينون (FTFA) المذاب في (10 ml) إيثانول وترك المزيج (24 hrs.) تحت التصعيد الارجاعي بدرجة حرارة 78°C ، ثم يضاف للمزيج الناتج (5) قطرات هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 10% مع (1 ml) ماء خالي من الايونات ويترك الناتج لمدة 15 دقيقة يلاحظ ترسب المحلول، بعدها يرشح ويترك بعد ذلك في الفرن بدرجة حرارة 50°C ليحجف. ينقى الناتج بواسطة غسلة 50% إيثانول.

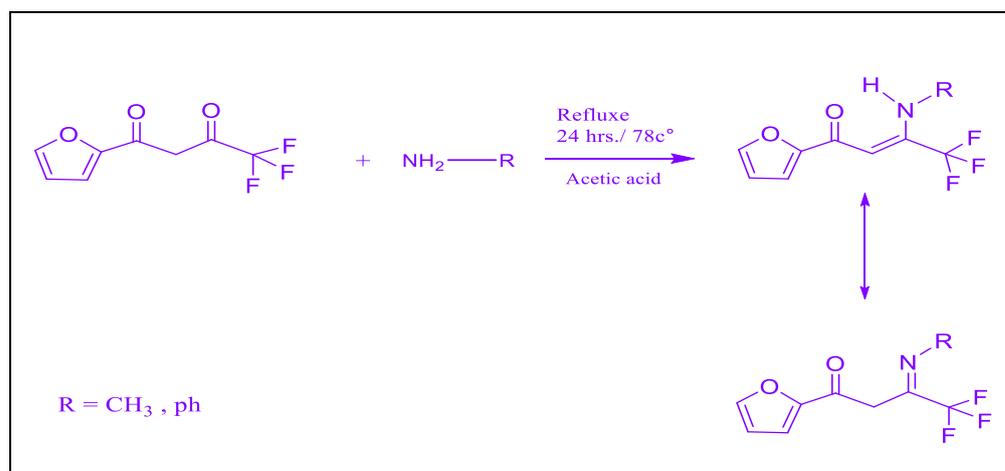
2.3.2 تخليق الليكنادات

خُلق مركبان اينامين (ليكندين) L_1 و L_2 والمشتقة من تكاثف الأمين الاولي ميثايل امين (المركب الالفاتي) والأمين الاولي الثاني الانيلين (المركب الاروماتي) مع بيتا ثنائي كيتون المركب 4،4،4-تري فلورو-1-(2-فيورال)-3،1-بيوتان داينون (FTFA) وكالاتي: حسب الادبيات السابقة مع بعض التعديلات⁽⁶⁰⁾.

انيب (2 m mol) من مركب بيتا ثنائي كيتون في (5 ml) إيثانول مطلق في دورق زجاجي سعة (100 ml) بعدها إضافة الأمين الاولي (2 m mol) بشكل تدريجي المذاب في (5 ml) إيثانول، بعدها إضافة للمزيج الناتج (1 ml) حامض الخليك الثلجي وترك المزيج (24 hrs.) تحت التصعيد الارجاعي بدرجة حرارة 78°C ، بعد انتهاء التفاعل ترك المزيج ليحجف داخل الفرن بدرجة 37°C بعدها نقي الناتج بطريقة عمود الفصل باستخدام طريقة (Column chromatography).

تخليق الليكند L_1 : تفاعل (0.4122 g) من FTFA مع (0.1862 g) من الانيلين.

تخليق الليكند L_2 : تفاعل (0.4122 g) من FTFA مع (0.0621 g) من ميثايل أمين. كما في المخطط (1.2):



مخطط (1.2) تحضير ليكناد قواعد شف

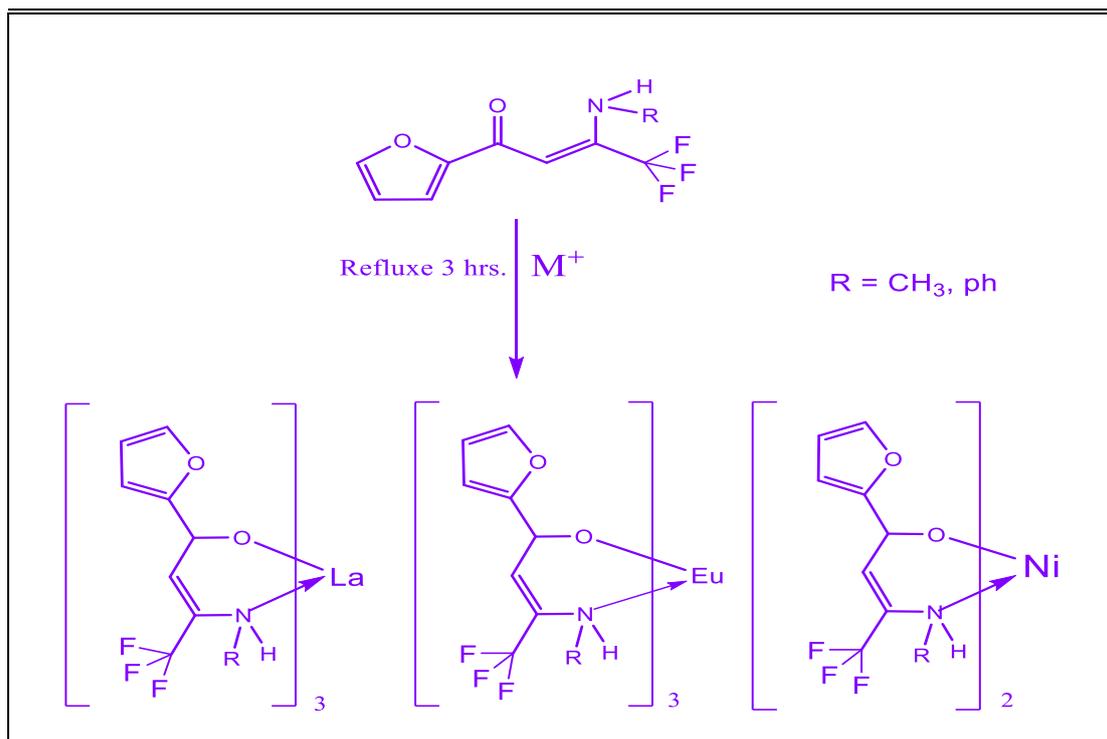
3.3.2 تخليق المعقدات

1.3.3.2 تخليق ثلاث معقدات مكونة من مفاعلة L_1 مع الفلزات La وEu وفلز Ni

خط (0.32 m mol:0.122g) من $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ او (0.31 m mol:0.114 g) من $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ المذابان في (5 ml) ايثانول، او (0.52 m mol:0.123g) من $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ المذاب في (5 ml) ماء خالي من الايونات مع (0.98 m mol:0.278 g) او (0.93 m mol:0.264 g) من الليكند المحضر في الخطوة الأولى والمذاب في (10 ml) ايثانول وعلى التوالي بنسبة خلط 3:1 لفلزات اللانثانم واليوربيام وبنسبة خلط 2:1 بالنسبة لفلز النيكل. بعدها يقطر المزيج ارجاعيا بدرجة حرارة $78^\circ C$ لمدة (3 hrs.) ثم يترك لمدة 24 ساعة مع التحريك المغناطيسي. ثم يضاف للمزيج الناتج (5) قطرات هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 10% مع (1 ml) ماء خالي من الايونات ويترك المزيج لمدة 15 دقيقة يلاحظ ترسب المحلول، بعدها يرشح ويترك بعد ذلك في الفرن بدرجة حرارة $50^\circ C$ ليجف. ينقى الناتج بواسطة غسله 50% ايثانول^(61,62).

2.3.3.2 تخليق ثلاث معقدات مكونة من مفاعلة L_2 مع الفلزات La وEu وفلز Ni

خط (0.38 m mol:0.144 g) من $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ او (0.32 m mol:0.118 g) من $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ المذابان في (5 ml) ميثانول، او (0.43 m mol:0.103 g) من $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ المذاب في (5ml) ماء خالي من الايونات مع (1.16 m mol: 0.256 g) او (0.96 m mol: 0.212 g) من الليكند المحضر في الخطوة الأولى والمذاب في (10 ml) ميثانول وعلى التوالي بنسبة خلط 3:1 لفلزات اللانثانم واليوربيام وبنسبة خلط 2:1 بالنسبة لفلز النيكل. بعدها يقطر المزيج ارجاعيا بدرجة حرارة $64^\circ C$ لمدة 3 ساعات ثم يترك لمدة 24 ساعة مع التحريك المغناطيسي. ثم يضاف للمزيج الناتج (5) قطرات هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 10% مع (1 ml) ماء خالي من الايونات ويترك الناتج لمدة 15 دقيقة يلاحظ ترسب المحلول، بعدها يرشح ويترك بعد ذلك في الفرن بدرجة حرارة $50^\circ C$ ليجف. ينقى الناتج بواسطة غسله 50% ايثانول كما في المخطط الاتي (2.2):



مخطط (2.2) تحضير معقدات الفلزات La وEu وNi

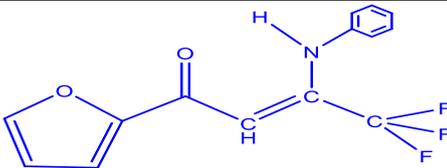
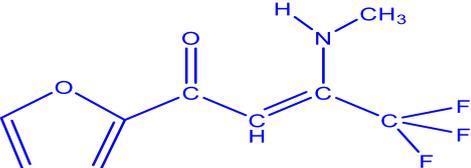
جدول (3.2) بعض الخصائص الفيزيائية لليكاندات قواعد شف المحضرة:

No .	Symb.of comp.	Molecular formula Molecular weight	Colour	Melting point °C	Yield
1	L ₁	C ₁₄ H ₁₀ NO ₂ F ₃ 281.232	Brown	Oily	%46
2	L ₂	C ₉ H ₈ NO ₂ F ₃ 219.1612	Yellow	175	%53.18

جدول (4.2) بعض الخصائص الفيزيائية للمعدن المحضرة:

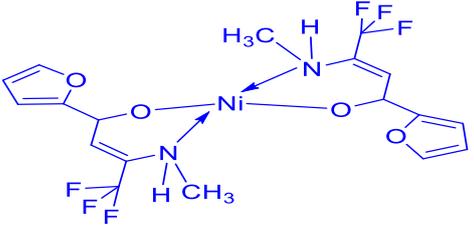
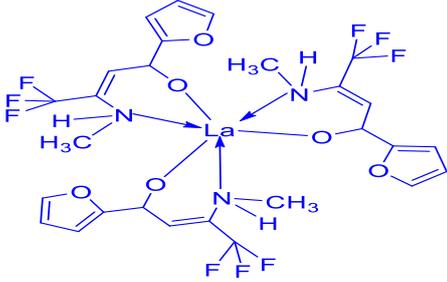
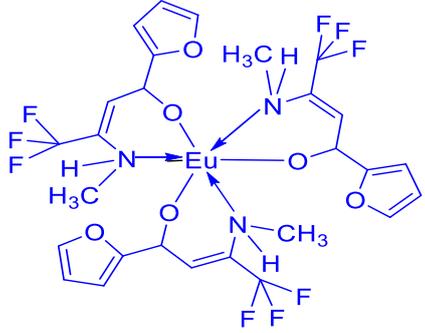
No.	Symb.of comp.	Molecular formula Molecular weight	Colour	Melting point °C	Yield
1	FTLA	LaC ₂₄ H ₁₂ O ₉ F ₉ 754.2418	White	---	---
2	L ₁ Ni	NiC ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₄ F ₆ 621.157	Light green	184	%13.41
3	L ₁ La	LaC ₄₂ H ₃₀ N ₃ O ₆ F ₉ 982.606	Dark nut	141	%32.02
4	L ₁ Eu	EuC ₄₂ H ₃₀ N ₃ O ₆ F ₉ 995.666	Light nut	167-168	%28.43
5	L ₂ Ni	NiC ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ F ₆ 497.0154	Light green	179	%25.66
6	L ₂ La	LaC ₂₇ H ₂₄ N ₃ O ₆ F ₉ 796.3936	Light yellow	233-230	%30.87
7	L ₂ Eu	EuC ₂₇ H ₂₄ N ₃ O ₆ F ₉ 809.4536	Light yellow	253	%30.40

جدول (5.2) رموز والصيغ التركيبية وأسماء الليكنات المحضرة:

No.	Symb.of comp.	Structures	Nomenclature
1	L ₁		(Z)-4,4,4-trifluoro-1-(furan-2-yl)-3-(phenylamino) but-2-en-1-one
2	L ₂		(Z)-4,4,4-trifluoro-1-(furan-2-yl)-3-(methylamino) but-2-en-1-one

جدول (6.2) رموز والصيغ التركيبية وأسماء المعقدات المحضرة:

No.	Symb.of comp.	Structures	Nomenclature
1	FTLA		Tris(((Z)-4,4,4-trifluoro-1-(furan-2-yl)-3-oxobut-1-en-1-yl) oxy) lanthanum (III)
2	L ₁ Ni		Bis(((Z)-4,4,4-trifluoro-1-(furan-2-yl)-3-(phenylamino)but-2-en-1-yl) oxy) nickel (II)
3	L ₁ La		Tris(((Z)-4,4,4-trifluoro-1-(furan-2-yl)-3-(phenylamino)but-2-en-1-yl) oxy) lanthanum (III)
4	L ₁ Eu		Tris(((Z)-4,4,4-trifluoro-1-(furan-2-yl)-3-(phenylamino)but-2-en-1-yl) oxy) europium (III)

5	L_2Ni		Bis(((Z)-4,4,4-trifluoro-1-(furan-2-yl)-3-(methylamino)but-2-en-1-yl)oxy) nickel (II)
6	L_2La		Tris(((Z)-4,4,4-trifluoro-1-(furan-2-yl)-3-(methylamino)but-2-en-1-yl)oxy) lanthanum (III)
7	L_2Eu		Tris(((Z)-4,4,4-trifluoro-1-(furan-2-yl)-3-(methylamino)but-2-en-1-yl)oxy) europium (III)

الفصل الثالث
النتائج والمناقشة

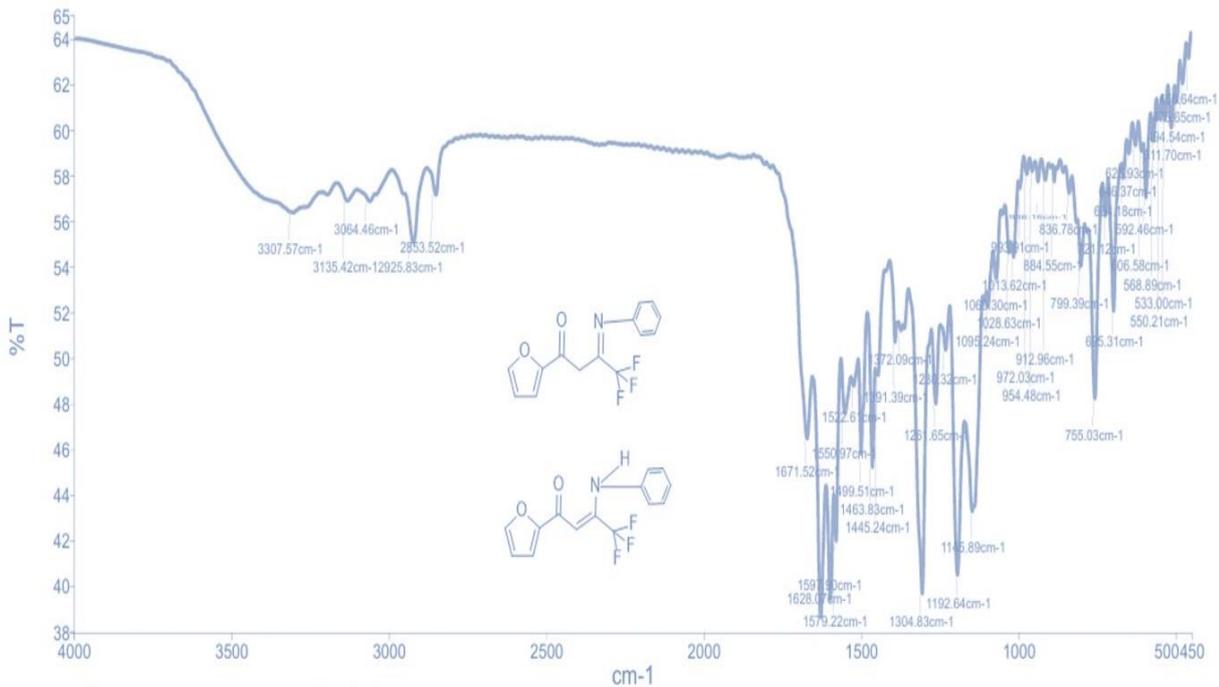


1.3 أطياف تحت الحمراء FT-IR

قيست أطياف تحت الحمراء للمركبات المحضرة بواسطة جهاز PerkinElmer Spectrum Two N FT-IR في مركز فوتون باستخدام عدسة وبعض الاطياف باستخدام جهاز FT-IR Shimadzu 8400s على هيئة أقراص بروميد البوتاسيوم في مركز BPC في منطقة $(4000-400 \text{ cm}^{-1})$.⁽⁶³⁾

1.1.3 طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L₁

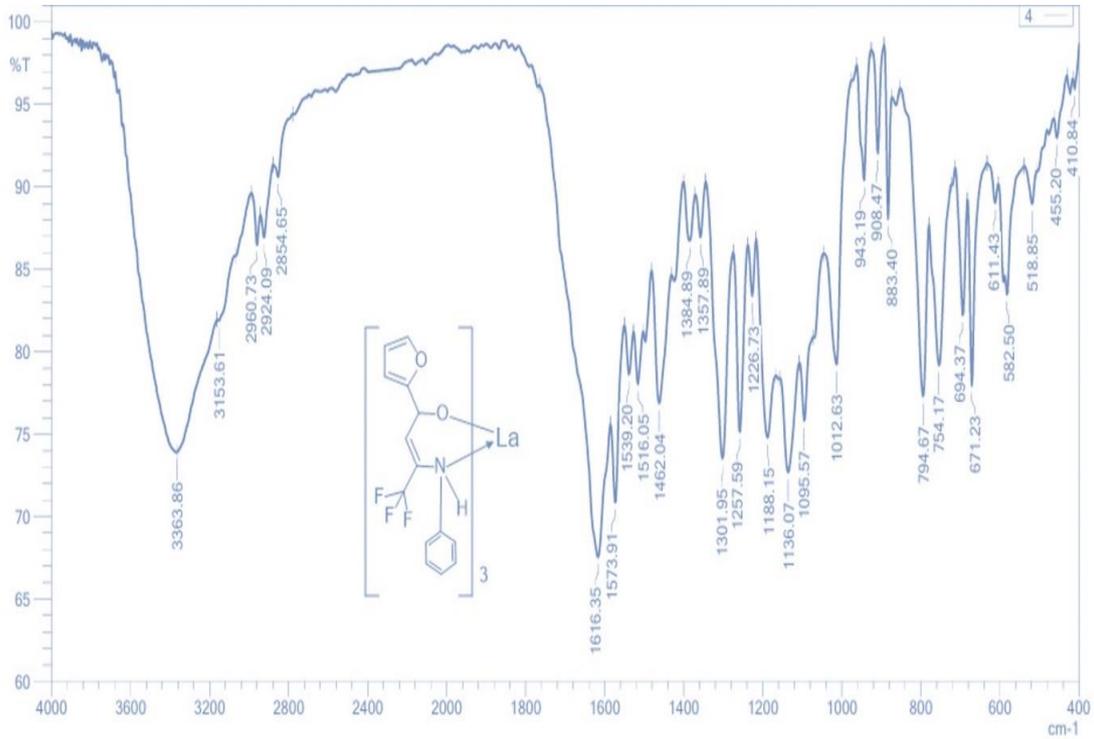
قيس طيف تحت الحمراء للمركب L₁ باستخدام جهاز PerkinElmer Spectrum Two N FT-IR الشكل (1.3)، وفيه تظهر حزمة امتصاص عند $(3307.57 \text{ cm}^{-1})$ ⁽⁶⁴⁾ تعود للامتصاص الاهتزازي الاتساعي للأصرة N-H، بينما المجموعة (C-H) الاروماتية تظهر حزمتين امتصاص اتساعي للأصرة عند $(3135.42 \text{ cm}^{-1})$ والثانية عند $(3064.46 \text{ cm}^{-1})$ ⁽⁶⁵⁾، في حين مجموعة (C-H) الاليفاتية تظهر حزمتين امتصاص اتساعي للأصرة عند $(2925.83 \text{ cm}^{-1})$ وحزمة ثانية عند $(2853.52 \text{ cm}^{-1})$ ⁽⁶⁶⁾، كذلك تظهر حزمة امتصاص اتساعي للأصرة عند $(1671.52 \text{ cm}^{-1})$ ⁽⁶⁷⁾ تعود الى الاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (C=O)، حزمة امتصاص عند $(1628.07 \text{ cm}^{-1})$ ⁽⁶⁸⁾ تعود الى الاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (C=N)، حزمة الامتصاص عند $(1579.22 \text{ cm}^{-1})$ ⁽⁶⁹⁾ تعود الى الاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (C=C)، حزمة امتصاص انحنائي عند $(1304.83 \text{ cm}^{-1})$ تعود لأصرة مجموعة (C-O) وحزمة امتصاص انحنائي عند $(1261.65 \text{ cm}^{-1})$ تعود الى الاهتزاز الانحنائي لأصرة مجموعة (C-N) ⁽⁶⁴⁾، حزمتي امتصاص اتساعي مهمة جدا عند المنطقة - $(1192.64 - 1095.24 \text{ cm}^{-1})$ ⁽⁷⁰⁾ تعود لاهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة (CF₃) حيث تكون الحزمتين قوية بسبب فرق القطبية في المجموعة.



الشكل (1.3) طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L₁

2.1.3 طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L₁La

قيس طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L₁La باستخدام جهاز FT-IR Shimadzu8400S الشكل (2.3)، حيث يظهر فيه حزمة امتصاص عند (3363.86 cm⁻¹) تعود للاهتزاز الاتساعي للأصرة N-H ، بينما مجموعة (C-H) الأروماتية تظهر حزمة امتصاص اتساعي للأصرة عند (3153.61 cm⁻¹) ومجموعة (C-H) الأليفاتية تظهر حزم امتصاص اتساعي للأصرة عند المنطقة (2960.73-2854.65 cm⁻¹) ، في حين يلاحظ حزمة امتصاص عند (1616.35 cm⁻¹) تعود للاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (C=C) وحزمة امتصاص انحنائي عند (1301.95 cm⁻¹) تعود الى أصرة مجموعة (C-O) ، كذلك يلاحظ حزمة امتصاص انحنائي عند (1257.59 cm⁻¹) تعود الى الاهتزاز الانحنائي لأصرة مجموعة (C-N) ، حزمتي امتصاص اتساعي مهمه عند المنطقة (1188.15-1095.57 cm⁻¹) تعود لاهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة (CF₃) حيث تكون الحزمتين قوية بسبب فرق القطبية في المجموعة ، يلاحظ حزمة امتصاص عند (410.84 cm⁻¹) تعود لأصرة (O-M).

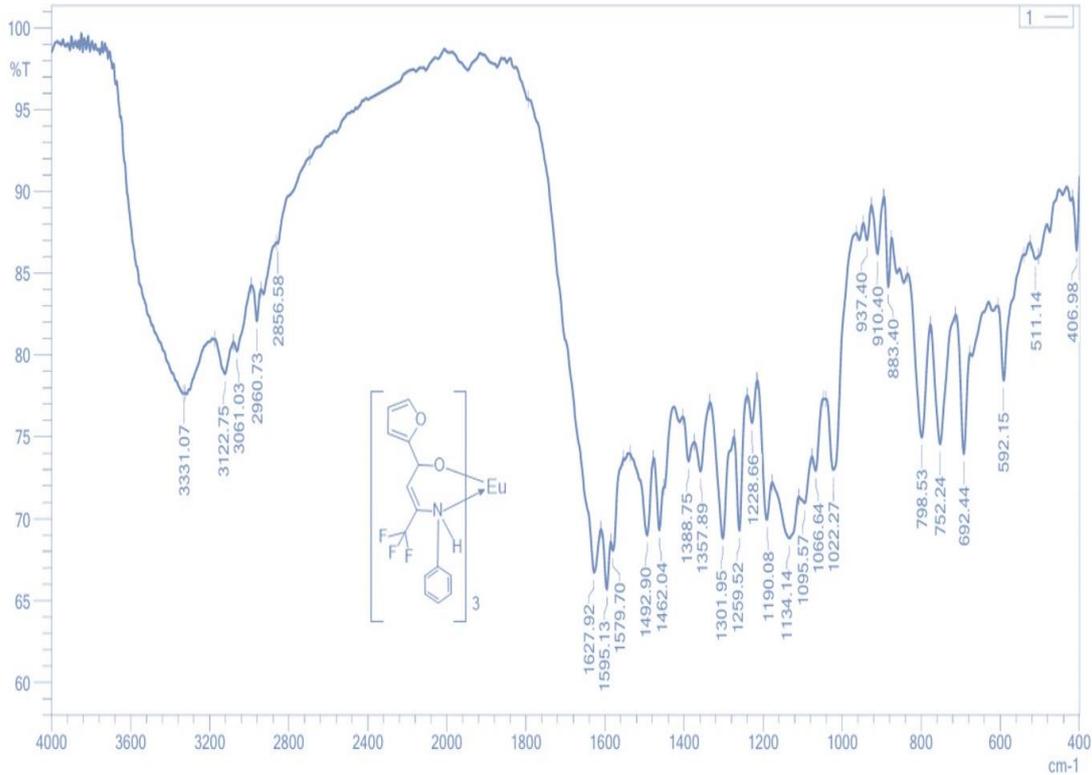


الشكل (2.3) طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L₁La

3.1.3 طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L₁Eu

قيس طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L₁Eu باستخدام جهاز FT-IR Shimadzu8400S الشكل (3.3)، وفيه تظهر حزمة امتصاص عند (3331.07 cm⁻¹) تعود للاهتزاز الاتساعي للأصرة N-H ، بينما المجموعة (C-H) الأروماتية تظهر حزمتين امتصاص اتساعي للأصرة عند (3122.75 cm⁻¹) وامتصاص اتساعي ثاني عند (3061.03 cm⁻¹) ، المجموعة (C-H) الأليفاتية تظهر حزمتين امتصاص اتساعي للأصرة عند (2960.73 cm⁻¹) وحزمة ثانية عند (2856.58 cm⁻¹) ، كذلك يلاحظ حزمة امتصاص عند (1595.13 cm⁻¹) تعود الى الاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (C=C) ، في حين تظهر حزمة امتصاص انحنائي

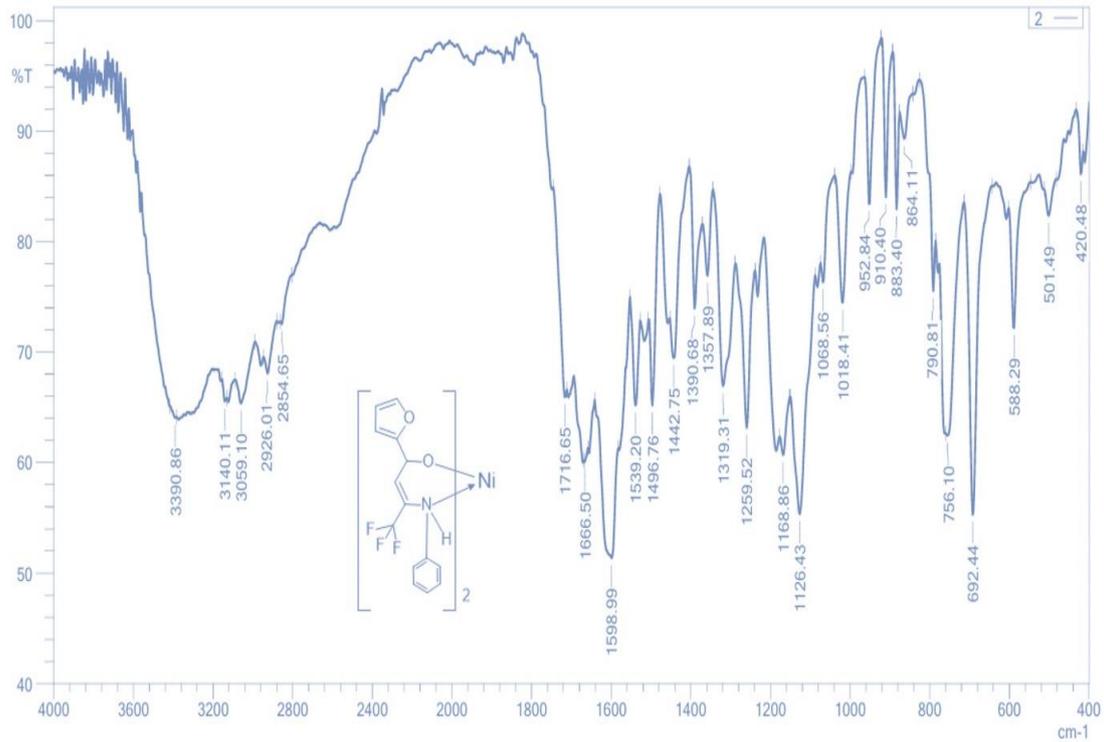
عند $(1301.95 \text{ cm}^{-1})$ تعود لأصرة مجموعة (C-O) ، حزمة امتصاص انحنائي عند $(1259.52 \text{ cm}^{-1})$ تعود الى الاهتزاز الانحنائي لأصرة مجموعة (C-N)، حزم امتصاص اتساعي عند المنطقة $(1190.08-1095.57 \text{ cm}^{-1})$ تعود للاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (CF_3) حيث تكون الحزم قوية بسبب فرق القطبية في المجموعة ، يلاحظ حزمة امتصاص عند (406.98 cm^{-1}) تعود لأصرة (O-M).



الشكل (3.3) طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L_1Eu

4.1.3 طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L_1Ni

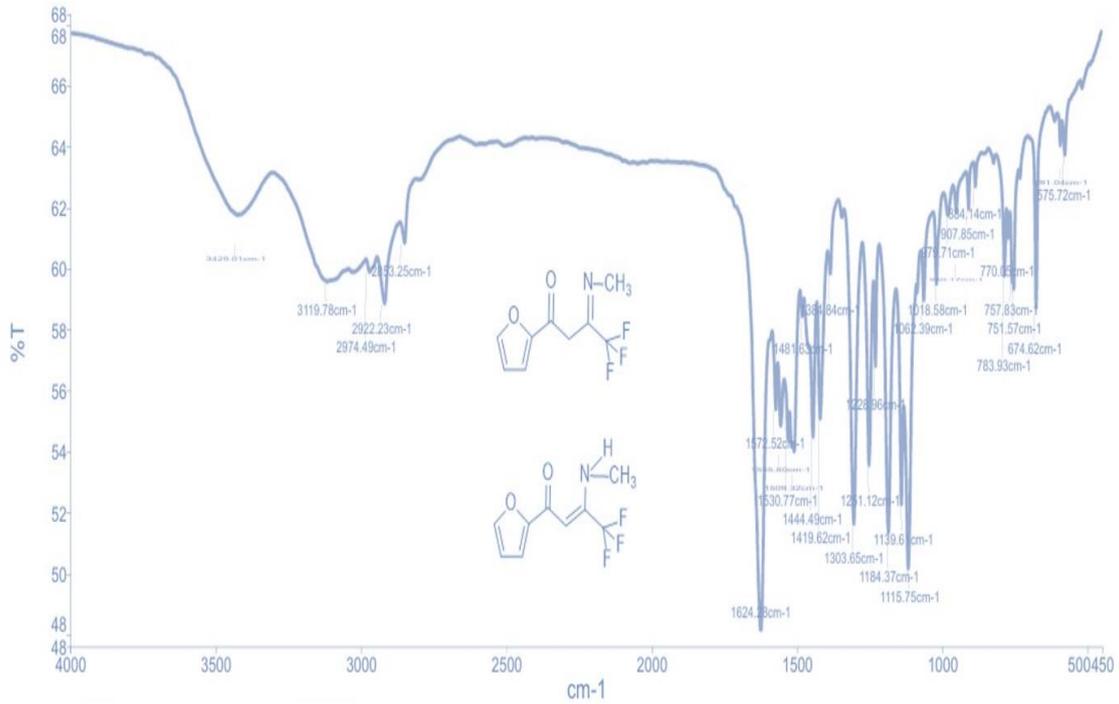
قيس طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L_1Ni باستخدام جهاز FT-IR Shimadzu8400S الشكل (4.3)، وفيه تظهر حزمة امتصاص عند $(3390.86 \text{ cm}^{-1})$ تعود للاهتزاز الاتساعي للأصرة (N-H)، بينما المجموعة (C-H) الأروماتية تظهر حزم امتصاص اتساعي عند $(3140.11 \text{ cm}^{-1})$ وحزمة امتصاص اتساعي ثانية عند $(3059.10 \text{ cm}^{-1})$ ، في حين مجموعة (C-H) الأليفاتية تظهر حزم امتصاص اتساعي عند $(2926.01 \text{ cm}^{-1})$ وحزمة امتصاص ثانية عند $(2854.65 \text{ cm}^{-1})$ ، كذلك يلاحظ ظهور حزمة عند $(1598.99 \text{ cm}^{-1})$ تعود الى الاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (C=C) ، وحزمة امتصاص انحنائي عند $(1319.31 \text{ cm}^{-1})$ تعود الى الاهتزاز الانحنائي لأصرة مجموعة (C-O)، حزمة امتصاص انحنائي عند $(1259.52 \text{ cm}^{-1})$ تعود الى الاهتزاز الانحنائي لأصرة مجموعة (C-N) ، حزم امتصاص اتساعي مهمه الأولى عند $(1168.86 \text{ cm}^{-1})$ والثانية عند $(1126.43 \text{ cm}^{-1})$ (71) تعود للاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (CF_3) حيث تكون الحزمتين قوية بسبب فرق القطبية في المجموعة ، يلاحظ حزمة امتصاص عند (420.48 cm^{-1}) تعود لأصرة (O-M).



الشكل (4.3) طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L_1Ni

5.1.3 طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L_2

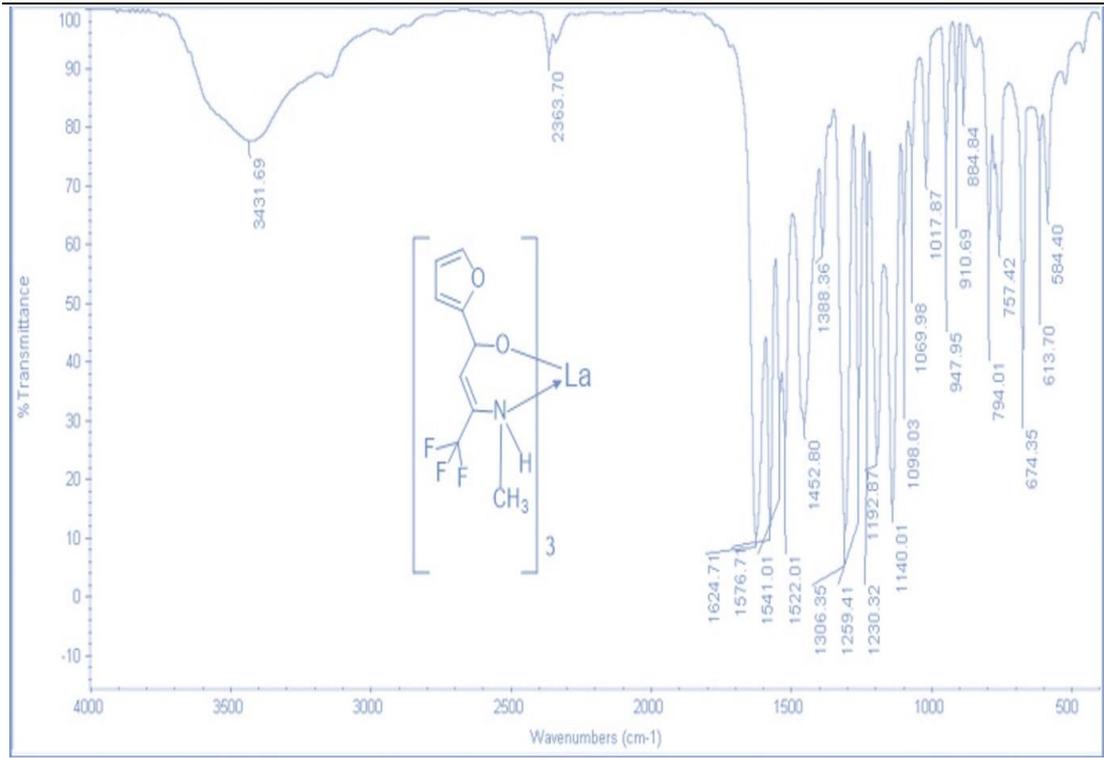
قيس طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L_2 باستخدام جهاز PerkinElmer Spectrum Two N FT-IR الشكل (5.3)، وفيه يظهر حزمة امتصاص اتساعي عند $(3429.01 \text{ cm}^{-1})^{(72)}$ تعود الى الاهتزاز الاتساعي للأصرة N-H، بينما مجموعة (C-H) الاروماتية تظهر حزمة امتصاص اتساعي عند $(3119.78 \text{ cm}^{-1})$ ومجموعة (C-H) الاليفاتية تظهر حزم امتصاص اتساعي عند المنطقة $(2974.49-2853.25 \text{ cm}^{-1})$ ، كذلك يلاحظ ظهور حزمة امتصاص اتساعي عند $(1624.28 \text{ cm}^{-1})$ تعود الى الاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (C=O)، حزمة امتصاص اتساعي عند $(1572.52 \text{ cm}^{-1})$ تعود للاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (C=N)، بينما حزمة امتصاص اتساعي عند $(1509.32 \text{ cm}^{-1})^{(73)}$ تعود الى الاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (C=C)، حزمة امتصاص انحنائي عند $(1303.65 \text{ cm}^{-1})$ تعود الى الاهتزاز الانحنائي لأصرة مجموعة (C-O)، حزمة امتصاص انحنائي عند $(1251.12 \text{ cm}^{-1})$ تعود الى الاهتزاز الانحنائي لأصرة مجموعة (C-N)، حزم امتصاص اتساعي مهمه عند المنطقة $(1184.37-1115.75 \text{ cm}^{-1})^{(74)}$ تعود لاهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة (CF_3) حيث تكون قوية بسبب فرق القطبية في المجموعة.



الشكل (5.3) طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L₂

6.1.3 طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L₂La

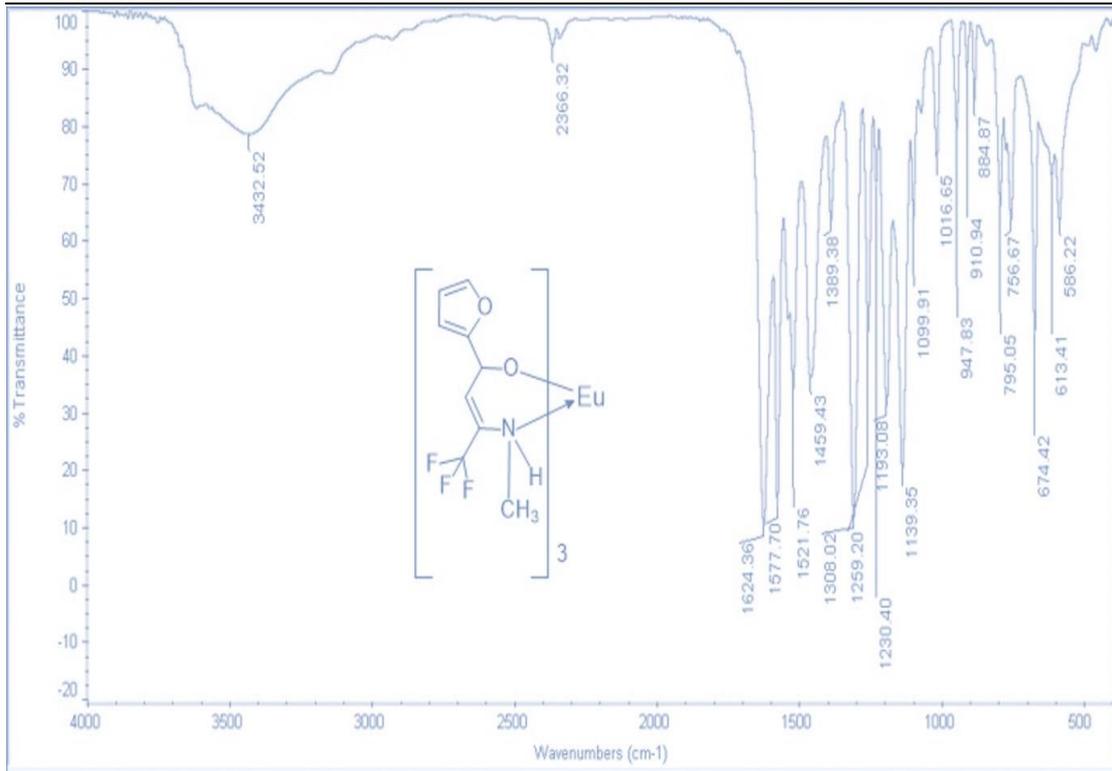
قيس طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L₂La باستخدام جهاز PerkinElmer Spectrum Two N FT-IR (الشكل 6.3)، فيه تظهر حزمة امتصاص اتساعي عند 3431.69 cm⁻¹ تعود الى الاهتزاز الاتساعي للأصرة N-H، بينما حزمة امتصاص اتساعي عند 3150 cm⁻¹ تعود الى الاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (C-H) الاروماتية، كذلك حزمة امتصاص اتساعي عند 2950 cm⁻¹ تعود الى الاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (C-H) الاليفاتية، حزمة امتصاص اتساعي عند 1624.71 cm⁻¹ تعود الى الاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (C=C)، حزمة امتصاص انحنائي عند 1306.35 cm⁻¹ تعود الى الاهتزاز الانحنائي لأصرة مجموعة (C-O)، حزمة امتصاص انحنائي عند 1259.41 cm⁻¹ تعود الى الاهتزاز الانحنائي لأصرة مجموعة (C-N)، حزم امتصاص اتساعي عند المنطقة 1192.87-1098.03 cm⁻¹ تعود للاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (CF₃) حيث تكون قوية بسبب فرق القطبية في المجموعة، يلاحظ حزمة امتصاص عند 420 cm⁻¹ تعود لأصرة (O-M).



الشكل (6.3) طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L₂La

7.1.3 طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L₂Eu

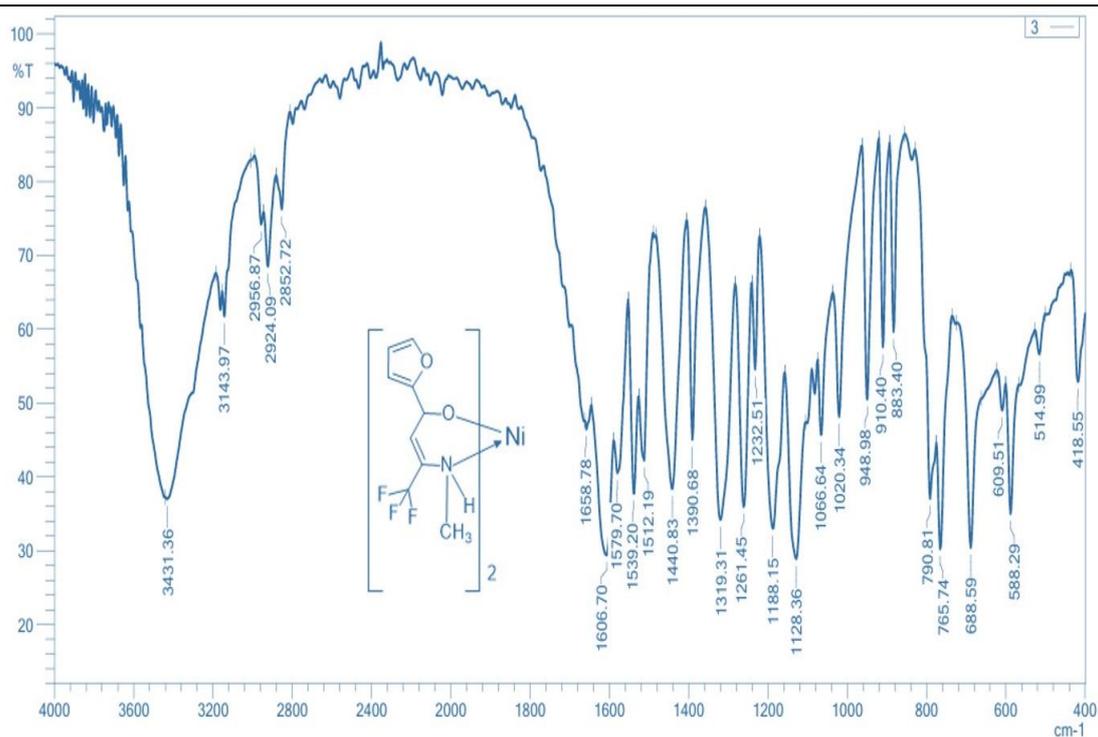
قيس طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L₂Eu باستخدام جهاز PerkinElmer Two FT-IR N الشكل (7.3) ، فيه تظهر حزمة امتصاص عند (3432.52cm⁻¹) تعود للاهتزاز الاتساعي لأصرة (N-H)، مجموعة (C-H) الاروماتية تظهر حزمة امتصاص اتساعي عند (3150cm⁻¹) بينما مجموعة (C-H) الاليفاتية تظهر حزمة امتصاص اتساعي عند (2950 cm⁻¹) ، كما يلاحظ ظهور حزمة امتصاص عند (1624.36 cm⁻¹) تعود الى الاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (C=C) وحزمة امتصاص انحنائي عند (1308.02cm⁻¹)تعود الى الاهتزاز الانحنائي لأصرة مجموعة (C-O) ،حزمة امتصاص انحنائي عند (1259.20cm⁻¹)تعود الى الاهتزاز الانحنائي لأصرة مجموعة (C-N)، تظهر حزم امتصاص اتساعي مهمه عند المنطقة (1193.08-1099.91cm⁻¹) تعود للاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (CF₃)حيث تكون الحزم قوية بسبب فرق القطبية في المجموعة ، يلاحظ حزمة امتصاص عند (420 cm⁻¹) تعود لأصرة (O-M).



الشكل (7.3) طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L_2Eu

8.1.3 طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L_2Ni

قيس طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L_2Ni باستخدام جهاز FT-IR Shimadzu8400S الشكل (8.3)، فيه يظهر حزمة امتصاص اتساعي عند (3431.36cm^{-1}) تعود للاهتزاز الاتساعي للأصرة N-H، مجموعة (C-H) الأروماتية تظهر حزمة امتصاص اتساعي عند (3143.97cm^{-1}) بينما مجموعة (C-H) الأليفاتية تظهر حزم امتصاص اتساعي عند المنطقة $(2958.80-2854.65\text{cm}^{-1})$ ، حزمة امتصاص اتساعي عند (1608.63cm^{-1}) تعود الى الاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (C=C)، حزمة امتصاص انحنائي عند (1319.31cm^{-1}) تعود للاهتزاز الانحنائي لأصرة مجموعة (C-O)، كذلك حزمة امتصاص انحنائي عند (1261.45cm^{-1}) تعود للاهتزاز الانحنائي لأصرة مجموعة (C-N)، حزم امتصاص اتساعي مهمه عند المنطقة $(1188.15-1130.29\text{cm}^{-1})$ تعود الى الاهتزاز الاتساعي لأصرة مجموعة (CF_3) ، يلاحظ حزمة امتصاص عند (418.55cm^{-1}) تعود لأصرة (O-M).



الشكل (8.3) طيف تحت الحمراء FT-IR للمركب L_2Ni

جدول (1.3) بيانات أطيف تحت الحمراء FT-IR للمركبات المخلفة المقاسة بوحدة (cm^{-1}) :

No.	L_1	L_1La	L_1Eu	L_1Ni	L_2	L_2La	L_2Eu	L_2Ni
N-H	3307.57	3363.86	3331.07	3390.86	3429.01	3431.69	3432.52	3431.36
C-H (Aromatic)	3135.42 3064.46	3153.61	3122.75 3061.03	3140.11 3059.10	3119.78	3150	3150	3143.97
C-H (Aliphatic)	2925.83 2853.52	2960.73 2854.65	2960.73 2856.58	2926.01 2854.65	2974.49 2853.25	2950	2950	2958.80 2854.65
C=O	1671.52	---	---	---	1624.28	---	---	---
C=N	1628.07	---	---	---	1572.52	---	---	---
C=C	1579.22	1616.35	1595.13	1598.99	1509.32	1624.71	1624.36	1608.63
C-O	1304.83	1301.95	1301.95	1319.31	1303.65	1306.35	1308.02	1319.31
C-N	1261.65	1257.59	1259.52	1259.52	1251.12	1259.41	1259.20	1261.45
C-F	1192.64 1095.24	1188.15 1095.57	1190.08 1095.57	1168.86 1126.43	1184.37 1115.75	1192.87 1098.03	1193.08 1099.91	1188.15 1130.29
O-M	---	410.84	406.98	420.48	---	420	420	418.55

2.3 أطياف الرنين النووي المغناطيسي

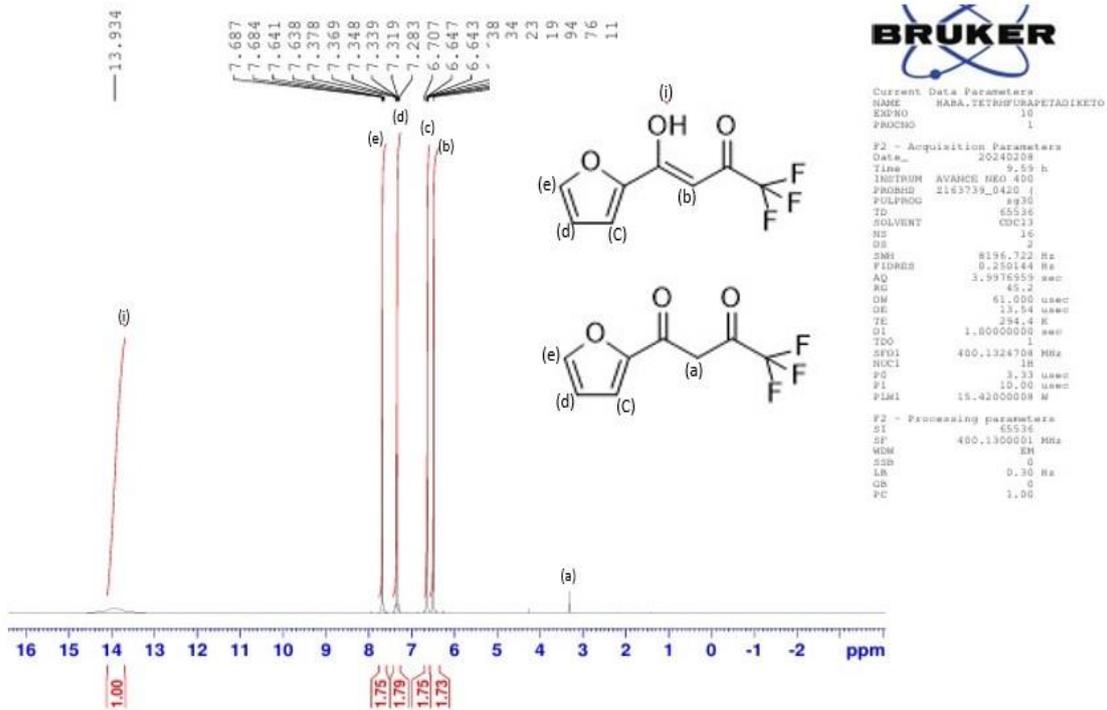
قيست أطياف الرنين النووي المغناطيسي للتقنيات النظير ^1H NMR، النظير ^{13}C NMR، ^{15}N NMR، ^{19}F NMR، COSY، HSQC، HMBC للمركبات الكيميائية باستخدام جهاز من نوع Bruker-400MHz بدرجة حرارة المختبر وباستخدام TMS مرجع خارجي.

1.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR

قيست أطياف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركبات الكيميائية المدروسة، المركب الأول FTFA (starting reagent) قيس في مذيب CDCl_3 حيث ظهرت له إشارة عند (7.283 ppm) تعود لبقايا الهيدروجين من مجموعة (CH) غير المديترة، بينما جميع المركبات الأخرى قيس في مذيب DMSO-d_6 حيث تظهر للمذيب اشارتين إشارة عند (2.5 ppm) تعود لبقايا بروتونات مجموعة CH_3 غير المديترة، وإشارة عند (3.5 ppm) تعود لبقايا البروتون في الماء الموجود في المذيب⁽⁷⁵⁾.

1.1.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب FTFA

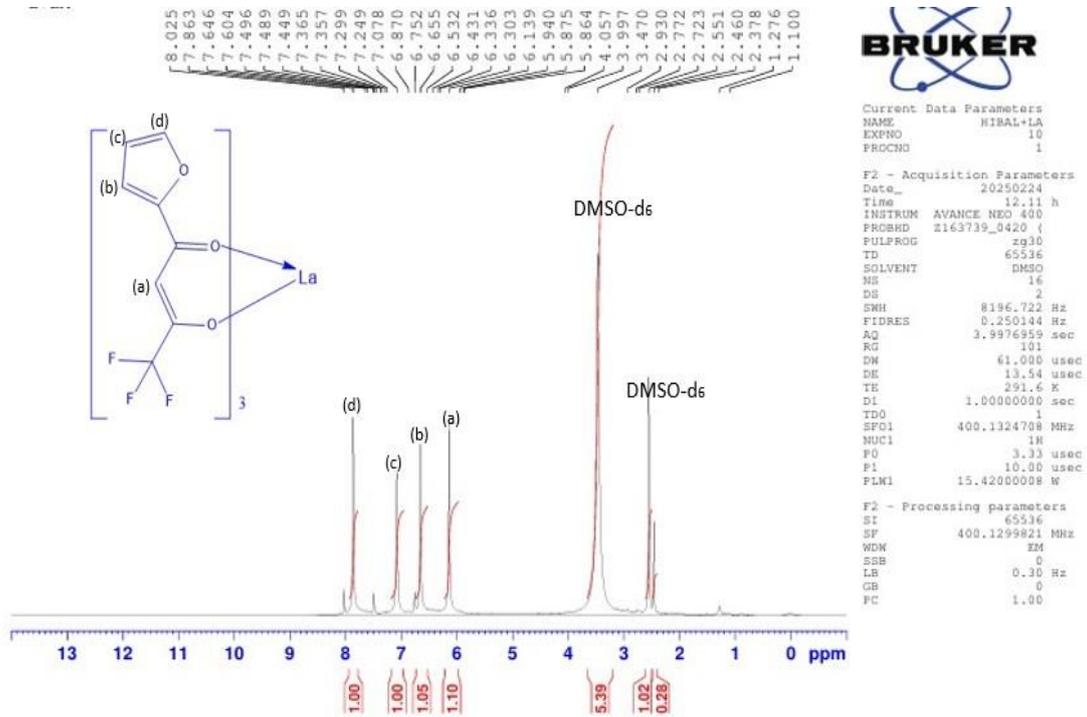
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب FTFA بدرجة حرارة 294.4K الشكل (9.3)، يلاحظ ظهور إشارة (3.311 ppm) تعود لبروتونات المثلين (CH_2) ، في حين تظهر إشارة عند الازاحة (6.494 ppm) تعود لبروتونات الفينايك وكذلك ظهرت إشارات عند المنطقة (6.619-7.687 ppm) تعود لبروتونات حلقة الفيوران بينما ظهرت إشارة أحادية عند الازاحة الكيميائية (13.934 ppm) تعود لبروتونات مجموعة (OH) دلالة على وجود ايزومر المركب في صيغة الاينول وصيغة الكيتون.



الشكل (9.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب FTFA

2.1.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب FTLA

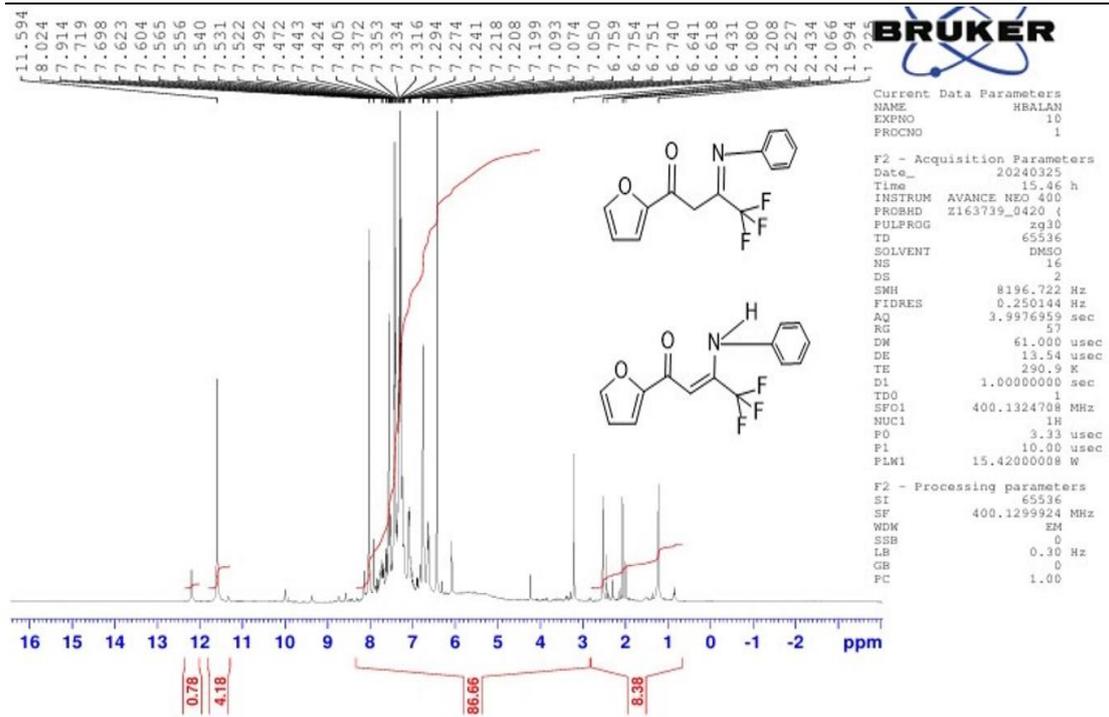
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب FTLA بدرجة حرارة 291.6K الشكل (10.3)، حيث يلاحظ إشارة عند (6.139 ppm) تعود الى بروتون الفينايك و اشارات عند المنطقة (8.025-6.303 ppm) تعود الى بروتونات حلقة الفيوران.



الشكل (10.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب FTLA

3.1.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L₁

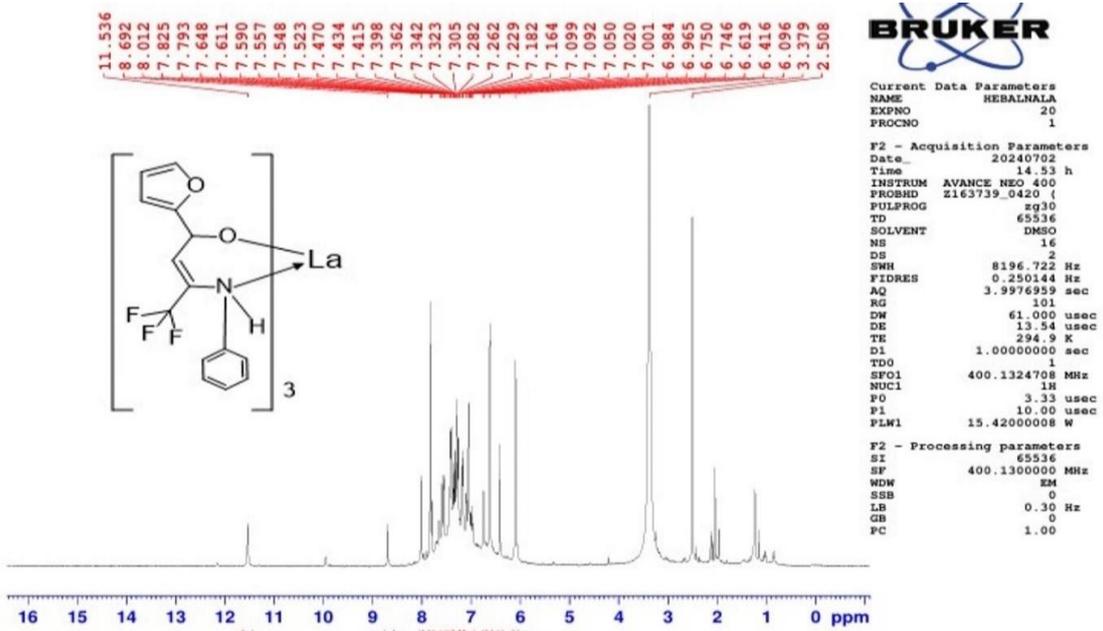
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L₁ بدرجة حرارة 290.9K الشكل (11.3)، حيث يلاحظ إشارة عند (2.434 ppm) تعود لبروتونات المثليين، بينما يلاحظ إشارة عند (6.080 ppm) تعود الى بروتون مجموعة الفينايك و اشارات عند المنطقة (8.024- 6.431 ppm) تعود الى بروتونات المجموعة الاروماتية، كذلك إشارة عند (11.594 ppm) تعود الى بروتون مجموعة NH.



الشكل (11.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_1

4.1.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب $L_1\text{La}$

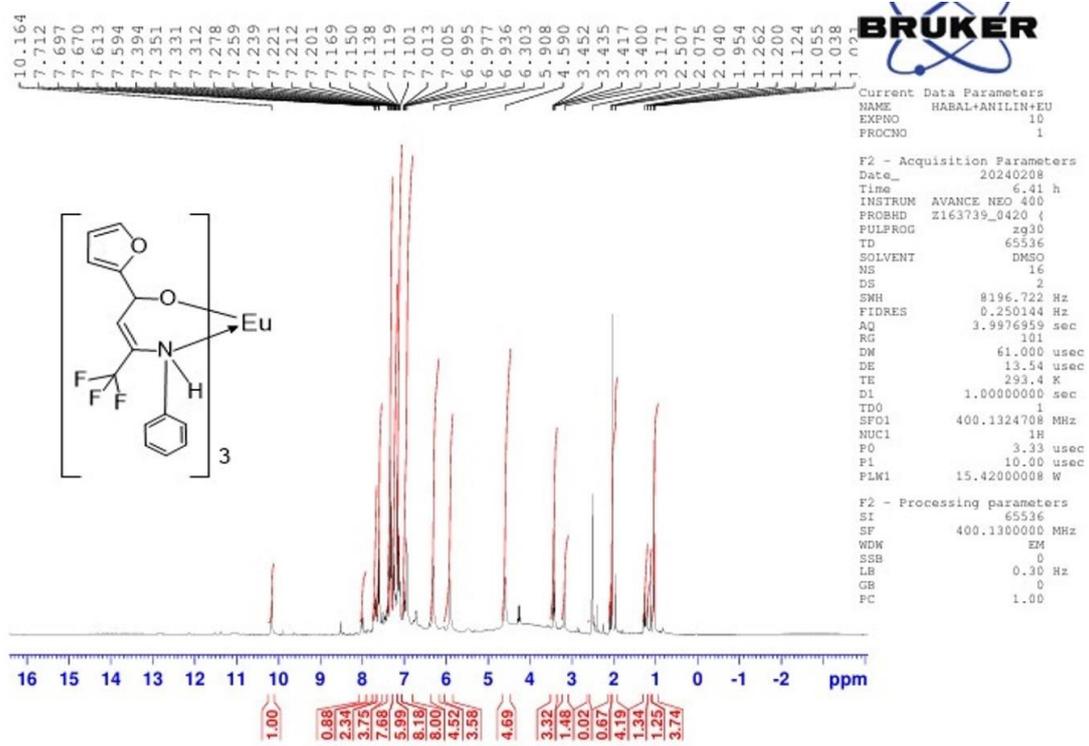
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب $L_1\text{La}$ بدرجة حرارة 294.9K الشكل (12.3)، اذ يلاحظ إشارة عند (6.096ppm) تعود الى بروتون مجموعة الفيனால் وإشارات عند المنطقة (8.692-6.416 ppm) تعود الى بروتونات المجموعة الاروماتية، بينما الإشارة عند (11.536 ppm) تعود الى بروتون مجموعة NH.



الشكل (12.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب $L_1\text{La}$

5.1.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_1Eu

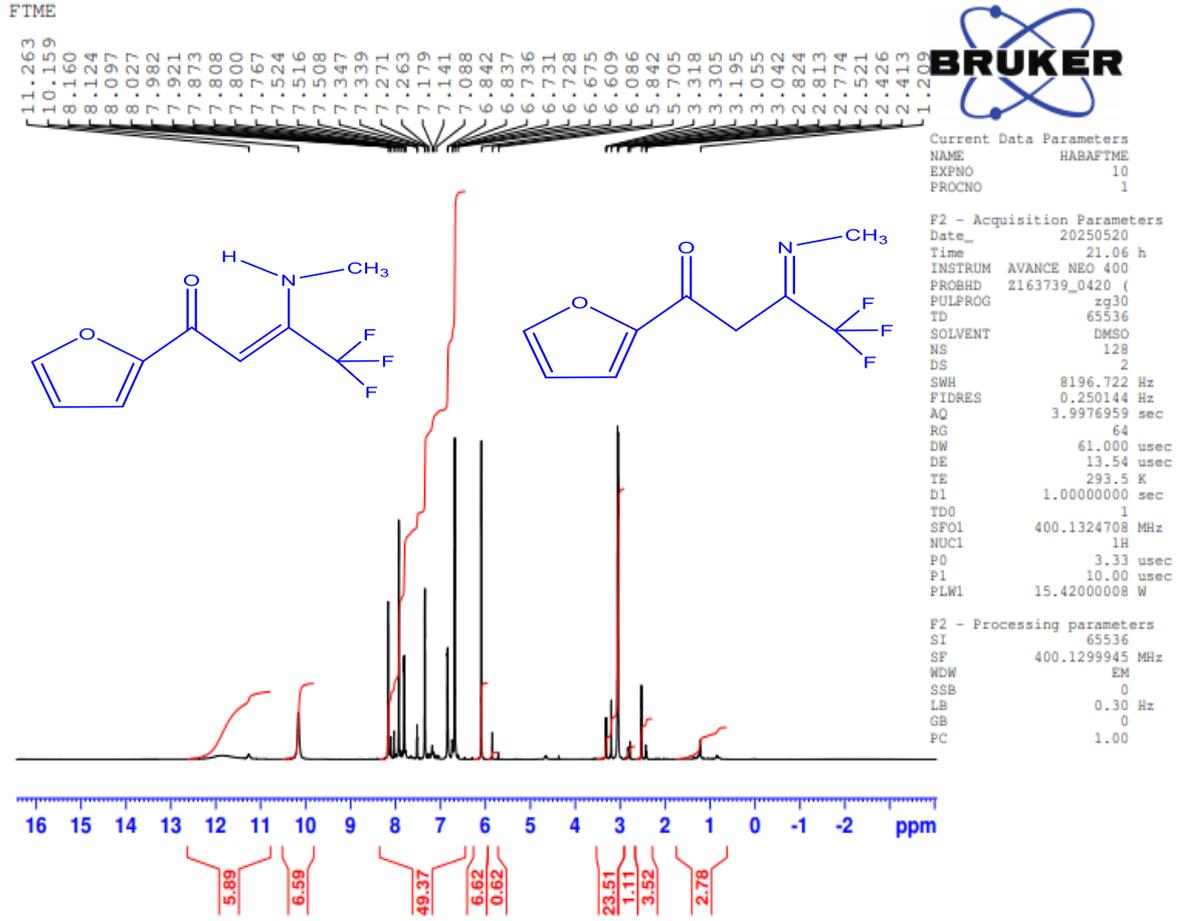
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_1La بدرجة حرارة 293.4K الشكل (13.3)، يلاحظ إشارة عند (5.908 ppm) تعود الى بروتون الفينايك بينما الإشارات عند المنطقة (7.712-6.303 ppm) تعود الى بروتونات المجموعة الاروماتية، كذلك يلاحظ إشارة عند (10.164 ppm) تعود الى بروتون مجموعة NH.



الشكل (13.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_1Eu

6.1.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_2

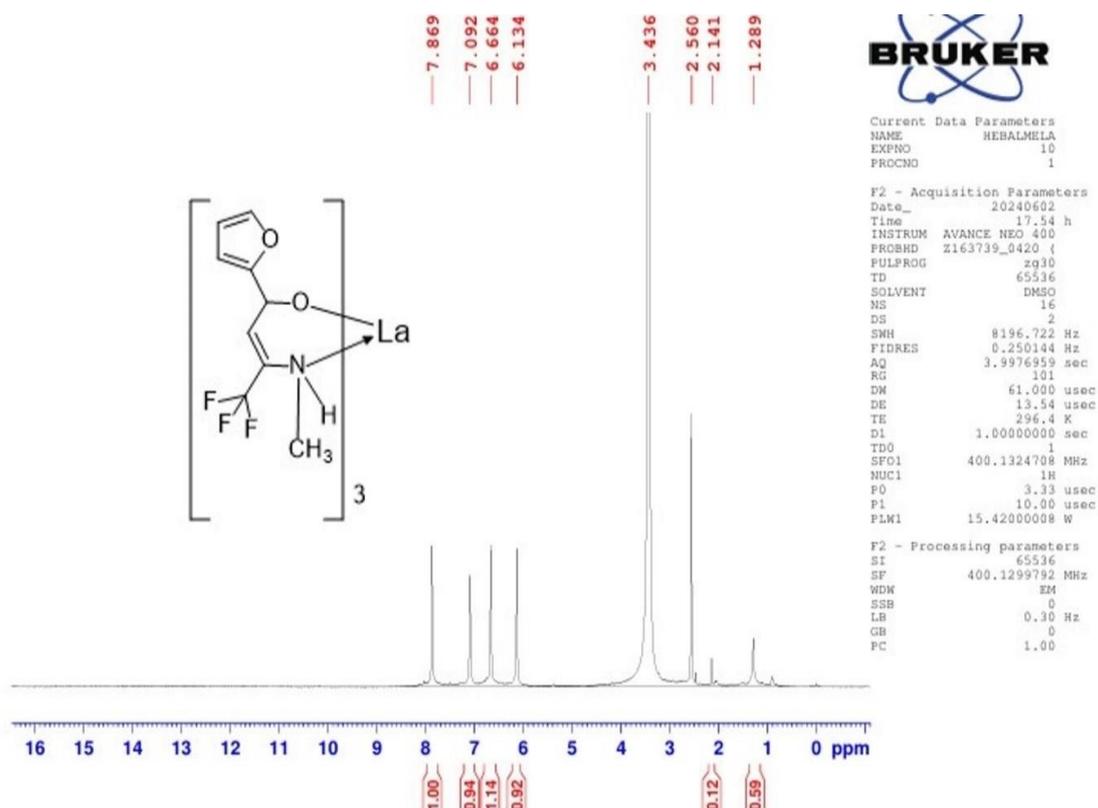
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_2 بدرجة حرارة 291.1K الشكل (14.3)، اذ يلاحظ إشارة عند (1.209 ppm) وإشارة عند (2.774 ppm) تعود الى بروتونات مجموعة الميثايل في شكل الكيتون وشكل الاينول، بينما يلاحظ الإشارة عند (2.413 ppm) تعود الى بروتونات مجموعة الميثيلين وإشارة عند (6.086 ppm) تعود الى بروتون مجموعة الفينايك، في حين يلاحظ إشارات عند المنطقة (8.160-6.609 ppm) تعود الى بروتونات المجموعة الاروماتية، يلاحظ إشارتان الأولى عند (10.159 ppm) والثانية عند (11.263 ppm) تعود الى بروتون مجموعة NH في شكل الكيتون وشكل الاينول.



الشكل (14.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_2

7.1.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_2La

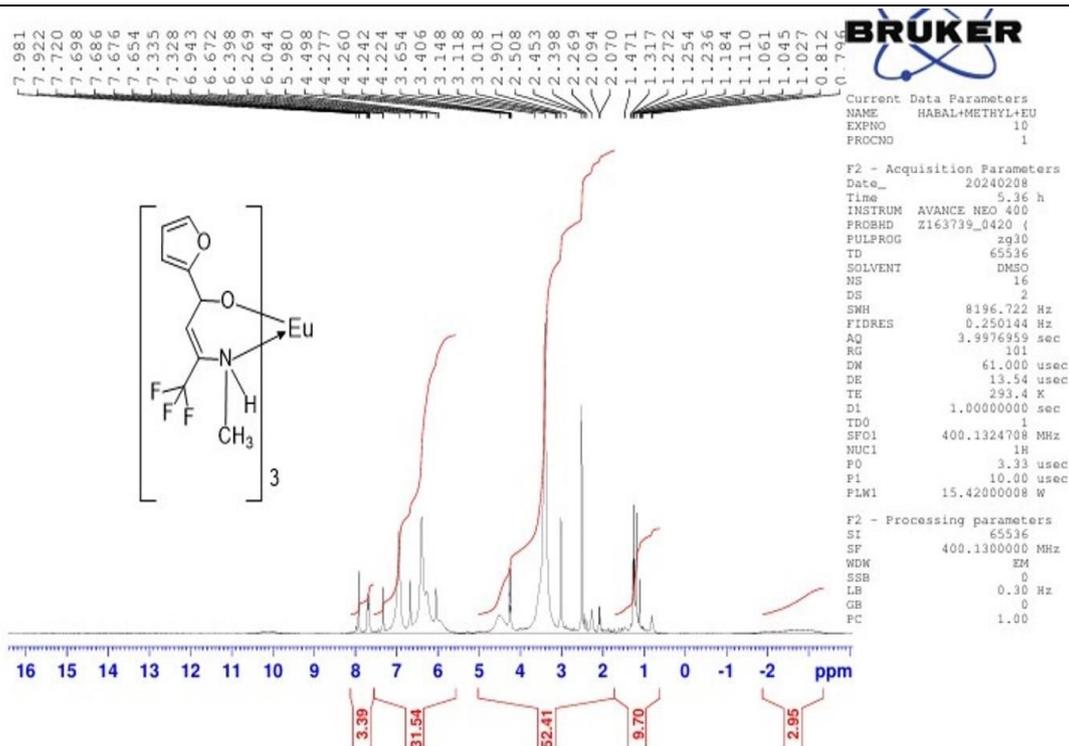
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_2La بدرجة حرارة 296.4K الشكل (15.3)، حيث يلاحظ إشارة عند (1.289 ppm) تعود الى بروتونات مجموعة الميثايل، في حين الإشارة عند (6.134 ppm) تعود الى بروتون الفينايك، أيضا يلاحظ إشارات عند المنطقة $(7.869-6.664\text{ ppm})$ تعود الى بروتونات المجموعة الاروماتية، اختفاء إشارة NH بسبب زيادة عزم رباعي القطب.



الشكل (15.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_2La

8.1.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_2Eu

قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_2Eu بدرجة حرارة 293.4K الشكل (16.3)، يلاحظ إشارة عند (1.272 ppm) تعود الى بروتونات مجموعة الميثايل، كما يلاحظ إشارة عند (5.980 ppm) تعود الى بروتون مجموعة الفينايك وإشارات عند المنطقة (7.720-6.269 ppm) تعود الى بروتونات المجموعة الاروماتية، كذلك إشارة عند (7.981 ppm) تعود الى بروتون مجموعة (NH)، يلاحظ وجود إشارات في الطيف أكثر من عدد البروتونات دلالة على تأثير المجال البارامغناطيسي للفلز.

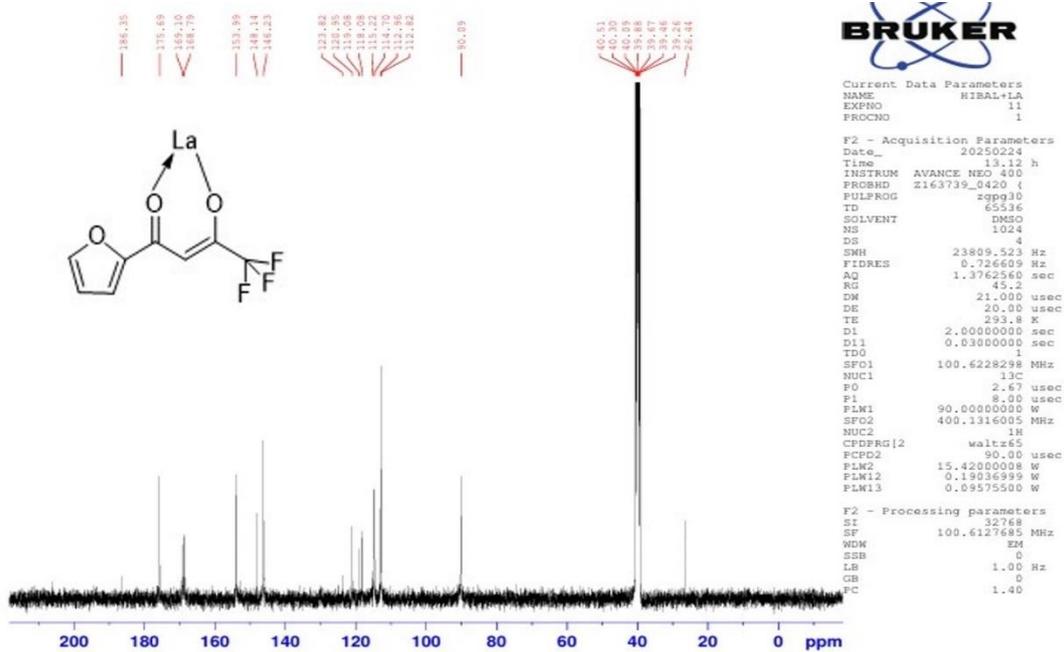


الشكل (16.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركب L_2Eu

جدول (2.3) بيانات الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H NMR للمركبات المدروسة بوحدة (ppm):

No.	Symb.of Comp.	CH_3	CH_2	$\text{CH}(\text{SP}^2)$	H(aromatic)	NH	OH
1	FTFA	---	3.311	6.494	6.619-7.687	---	13.934
2	FTLA	---	---	6.139	6.303-8.025	---	---
3	L_1	---	2.434	6.080	6.431-8.024	11.594	---
4	L_1La	---	---	6.096	6.416-8.692	11.536	---
5	L_1Eu	---	---	5.908	6.303-7.712	10.164	---
6	L_2	1.209 2.774	2.413	6.086	6.609-8.160	10.159 11.263	---
7	L_2La	1.289	---	6.134	6.664-7.869	---	---
8	L_2Eu	1.272	---	5.980	6.269-7.720	7.981	---

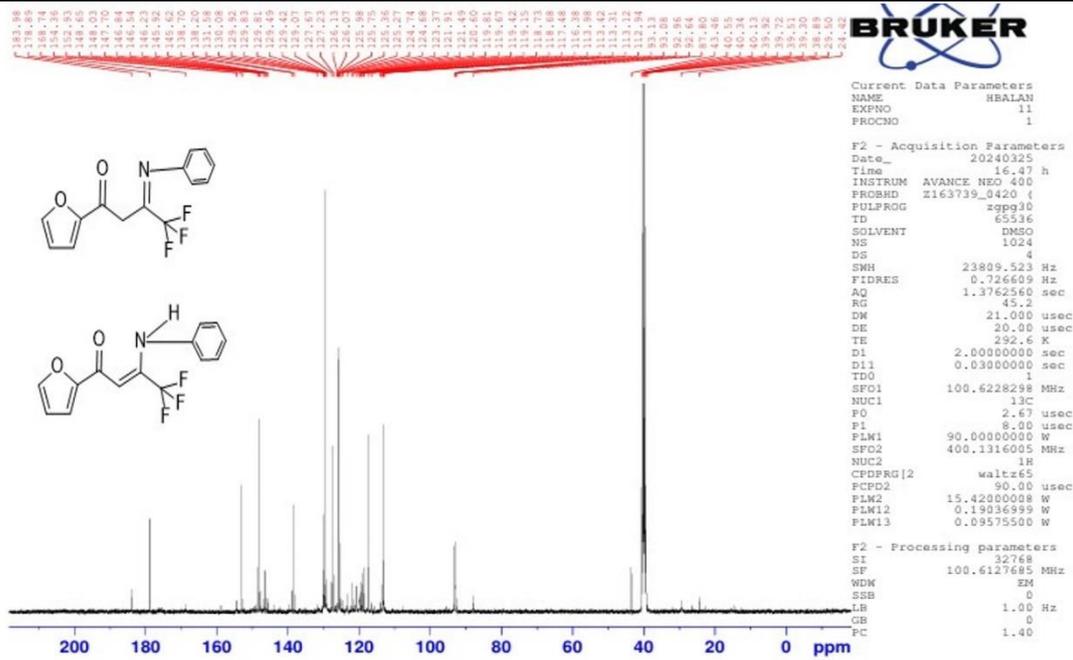
الى ذرات كاربون رباعية في مجموعة (C=O) الاولى عند (168.79 ppm) وتكون متعددة بسبب اقترانها بذرة الفلور حيث يقع على جانب مجموعة (CF₃) والاشارة الثانية عند (175.69 ppm).



الشكل (18.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون ¹³C NMR للمركب FTLA

3.2.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون ¹³C NMR للمركب L₁

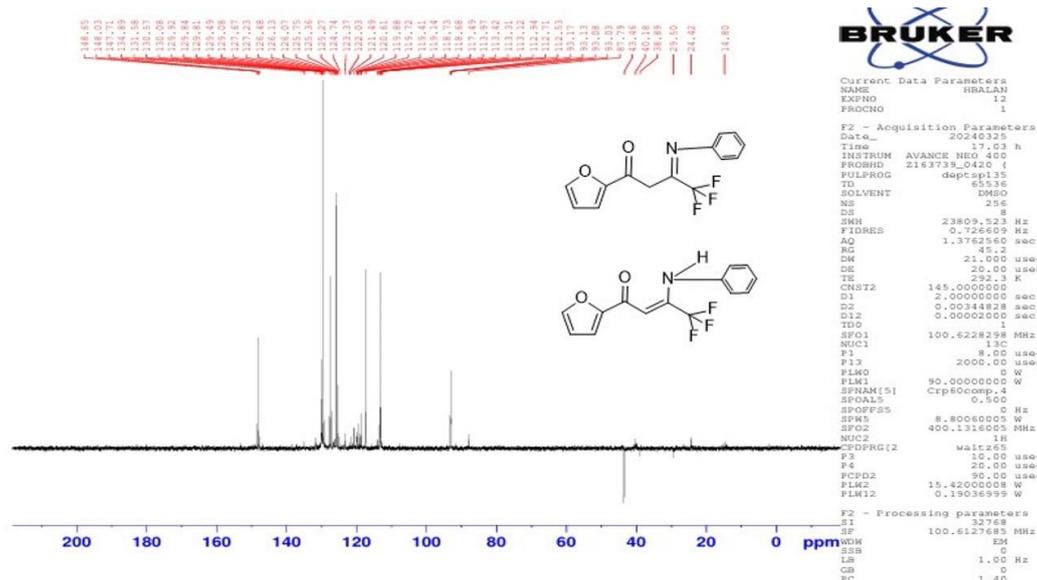
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون ¹³C NMR للمركب L₁ بدرجة حرارة 292.3K الشكل (19.3)، اذ يلاحظ إشارة عند (43.46 ppm) تعود الى كاربون مجموعة الميثيلين ، ويلاحظ إشارة عند (87.80 ppm) تعود الى كاربون مجموعة الفينايك، كما يلاحظ إشارات عند المنطقة (154.36-92.46 ppm)تعود الى ذرات كاربون المجموعة الاروماتية وذرة كاربون رباعية تعود الى مجموعة (CF₃) (حيث تكون إشارات متداخلة، إشارة متعددة عند(146.23 ppm) تعود الى ذرة كاربون مجموعة (C-N) ، كذلك يلاحظ اشارتين عند (178.89 ppm)والثانية عند (183.98 ppm)تعود الى كاربون مجموعة (C=O) تعود لصيغتي الكيتون والايول للمركب.



الشكل (19.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C للمركب L_1

4.2.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي المستقطب للكربون ^{13}C -DEPT NMR للمركب L_1

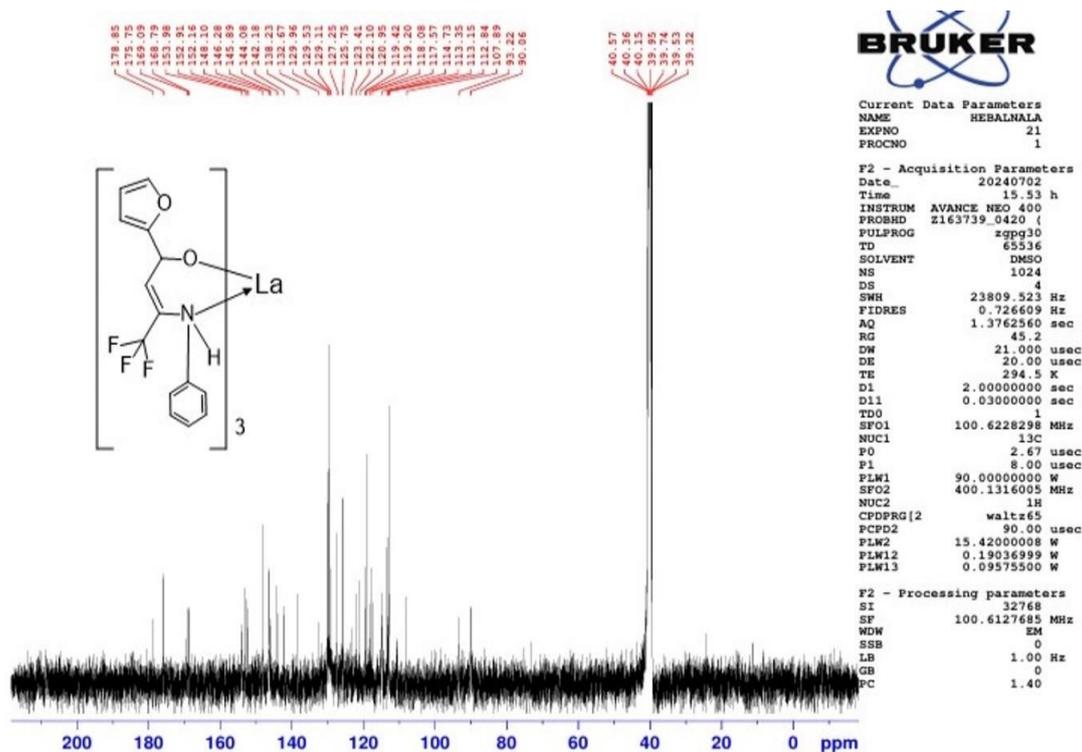
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي المستقطب ^{13}C -DEPT NMR للمركب L_1 بدرجة حرارة 292.3K الشكل (20.3)، اذ يلاحظ إشارة عند (43.46 ppm) يكون استقطابها نحو الأسفل تعود الى كربون مجموعة الميثيلين، كما يلاحظ إشارة عند (87.79 ppm) يكون استقطابها نحو الأعلى تعود الى ذرة كربون الفينايك، وإشارات عند المنطقة (148.65-93.03ppm) يكون استقطابها نحو الأعلى تعود الى كربون المجموعة الاروماتية.



الشكل (20.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي المستقطب للكربون ^{13}C -DEPT NMR للمركب L_1

5.2.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب L_1La

قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب L_1La بدرجة حرارة 294.5K الشكل (21.3)، حيث يلاحظ إشارة عند (90.06 ppm) تعود الى ذرة كربون الفينايك، يلاحظ إشارات عند المنطقة $(153.98-107.89\text{ppm})$ تعود الى ذرات كربون المجموعة الاروماتية وذرة كربون رباعية تعود الى مجموعة (CF_3) حيث تكون اشارات متداخلة، إشارة عند (168.79 ppm) تعود الى كربون (C-N) بينما يلاحظ اشارة عند (175.75 ppm) تعود الى ذرة كربون مجموعة (C=O) .



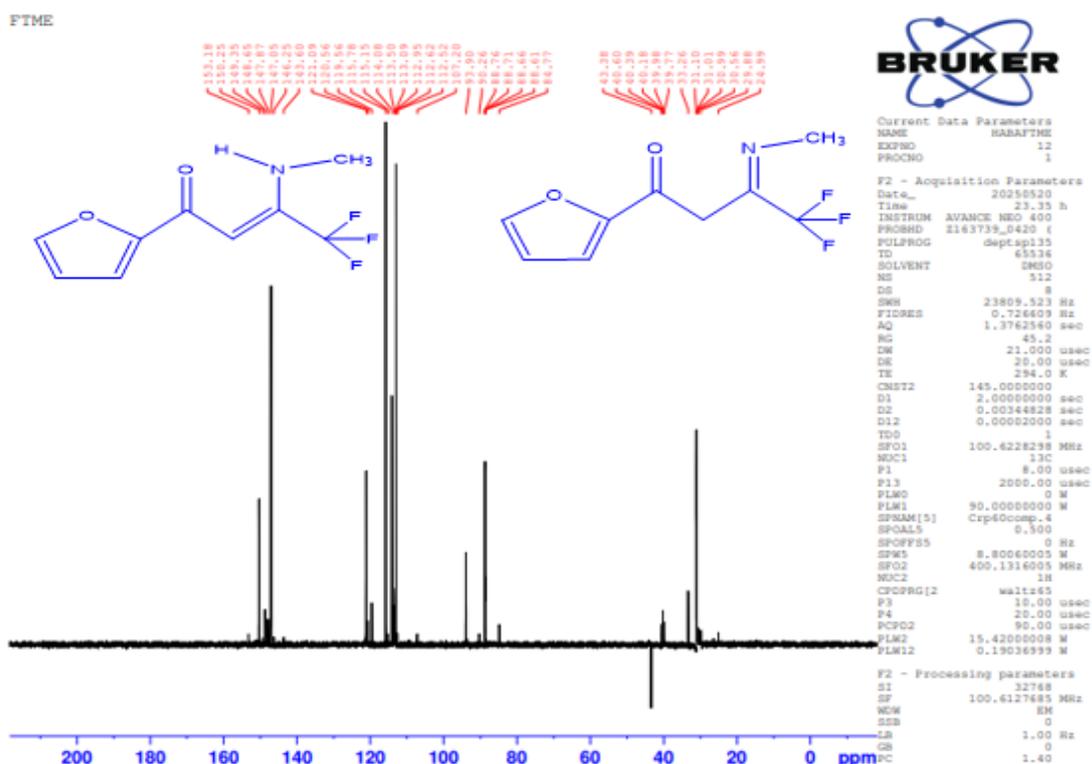
الشكل (21.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب L_1La

6.2.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب L_1Eu

قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب L_1Eu بدرجة حرارة 294.0K الشكل (22.3)، حيث يلاحظ إشارة عند (99.55 ppm) تعود الى ذرة كربون الفينايك، يلاحظ إشارات عند المنطقة $(152.91-110.38\text{ ppm})$ تعود الى ذرات كربون المجموعة الاروماتية وذرة كربون رباعية تعود الى مجموعة (CF_3) حيث تكون إشارات متداخلة، كما يلاحظ إشارة عند (163.86 ppm) تعود الى ذرة كربون مجموعة (C-N) وإشارة عند (168.79 ppm) تعود الى ذرة كربون مجموعة (C=O) .

8.2.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي المستقطب للكربون ^{13}C -DEPT للمركب L_2

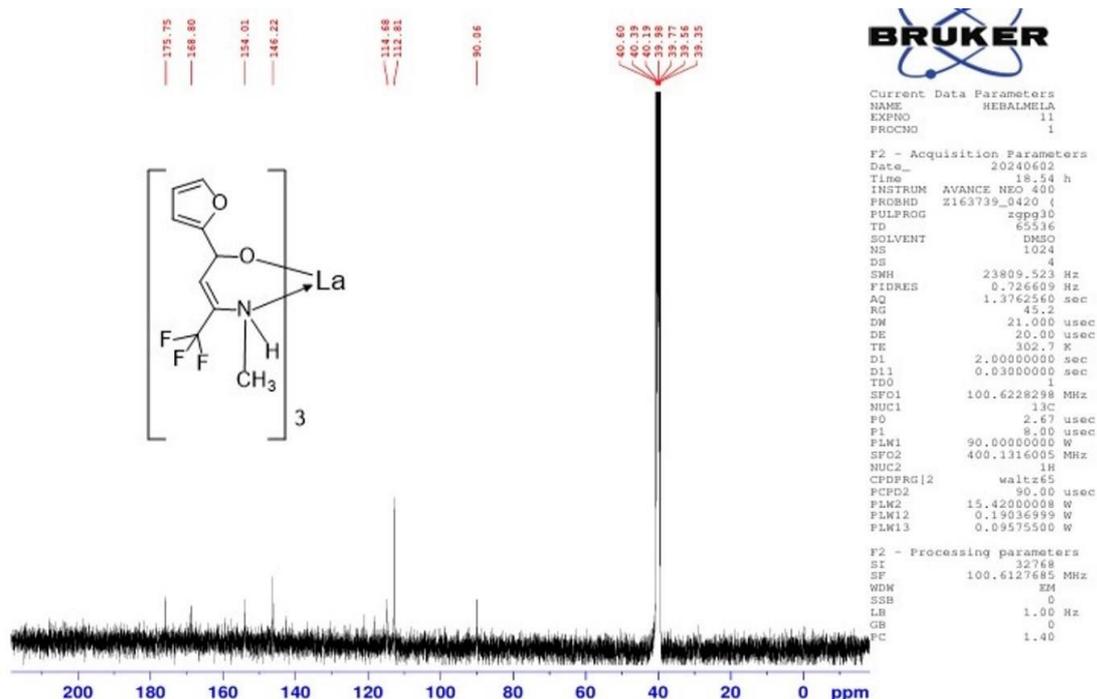
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي المستقطب للكربون ^{13}C NMR للمركب L_2 بدرجة حرارة 291.5K الشكل (24.3)، حيث يلاحظ إشارة عند (24.75 ppm) يكون استقطابها نحو الأعلى تعود الى ذرة كربون الميثايل، وإشارة عند (48.04ppm) يكون استقطابها نحو الأسفل تعود الى ذرة كربون المثيلين وإشارة عند (88.64 ppm) يكون استقطابها نحو الأعلى تعود الى ذرة كربون الفينايك، كما يلاحظ إشارات عند المنطقة (150.04-106.93 ppm) يكون استقطابها نحو الأعلى تعود الى ذرات كربون حلقة الفيوران.



الشكل (24.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي المستقطب للكربون ^{13}C -DEPT للمركب L_2

9.2.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب L_2La

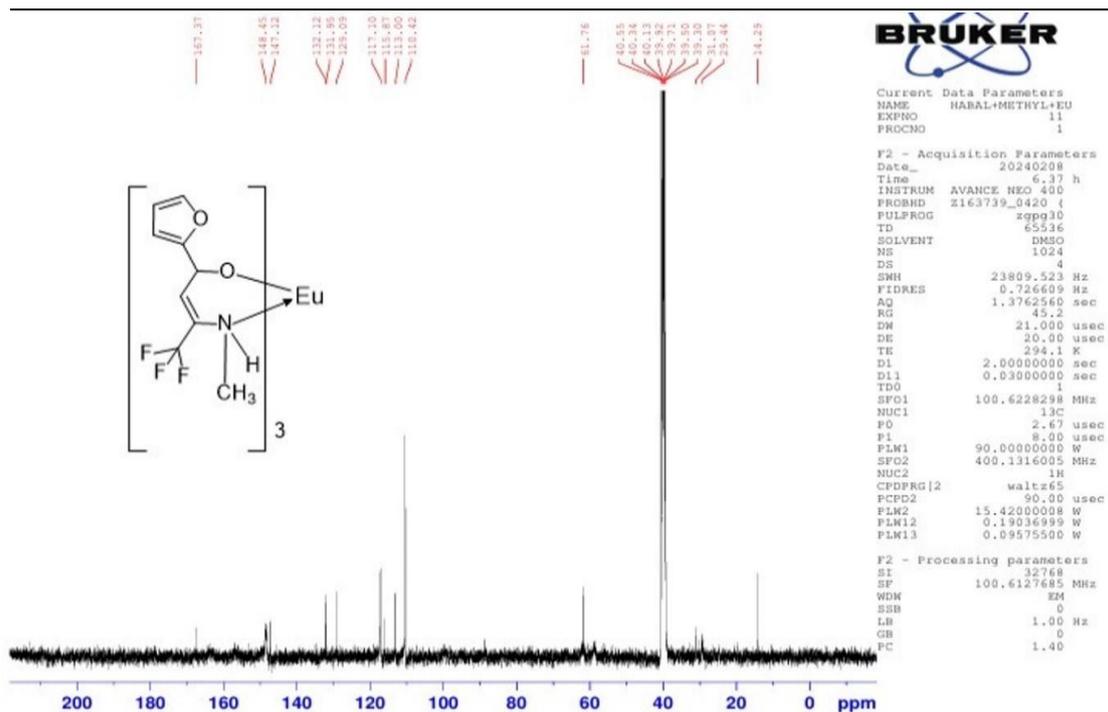
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب L_2La بدرجة حرارة 302.7K الشكل (25.3)، حيث يلاحظ إشارة عند (29.00 ppm) تعود الى كربون مجموعة الميثايل ويلاحظ عدم ظهورها في الطيف لكن عند قياس طيف HSQC NMR الشكل (35.3) ظاهرة ومثبتة من خلال ارتباطها مع ذرات البروتونات مجموعة الميثايل، وإشارة عند (90.06 ppm) تعود الى ذرة كربون مجموعة الفينايك، كما يلاحظ إشارات عند المنطقة (154.01-112.81ppm) تعود الى ذرات كربون المجموعة الاروماتية وذرة كربون رباعية تعود الى مجموعة (CF_3) حيث تكون إشارات متداخلة، إشارة عند (168.80ppm) تعود الى ذرة كربون مجموعة (C-N) وإشارة عند (175.75 ppm) تعود الى ذرة كربون مجموعة (C=O) .



الشكل (25.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب L_2La

10.2.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب L_2Eu

قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب L_2Eu بدرجة حرارة 294.1K الشكل (26.3)، حيث يلاحظ إشارة عند (29.44 ppm) تعود الى كربون مجموعة الميثايل، كما يلاحظ إشارة عند (110.42 ppm) تعود الى ذرة كربون مجموعة الفينايلاك، إشارات عند المنطقة (132.12-113.00 ppm) تعود الى ذرات كربون المجموعة الاروماتية وذرة كربون رباعية تعود الى مجموعة (CF_3) حيث تكون إشارات متداخلة، بينما يلاحظ إشارة عند (148.45 ppm) تعود الى ذرة كربون مجموعة (C-N) وإشارة عند (167.37 ppm) تعود الى ذرة كربون مجموعة (C=O) ، يلاحظ وجود أشارتين الأولى عند (14.29 ppm) وإشارة عند (61.76 ppm) وغير موجودة في الليكاند وهذا دلالة على ان هذه الإشارات تعود للتأثيرات البارامغناطيسية للفلز .



الشكل (26.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركب L_2Eu

جدول (3.3) بيانات الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C NMR للمركبات المدروسة بوحدة (ppm):

No.	Symb.of comp.	CH_3	CH_2	CH	C-F, C(aromatic)	C-N	C=O
1	FTFA	---	38.09	92.35	112.96-151.97	---	173.24 176.72
2	FTLA	---	---	90.09	112.82-153.99	---	168.79 175.69
3	L_1	---	43.46	87.80	154.36-92.64	146.23	178.89 183.98
4	L_1La	---	---	90.06	107.89-153.98	168.79	175.75
5	L_1Eu	---	---	99.55	110.38-152.91	163.86	168.79
6	L_2	24.75	48.05	88.65	107.02-153.13	158.98	178.63 207.48
7	L_2La	29.00	---	90.06	112.81-154.01	168.80	175.75
8	L_2Eu	29.44	---	110.42	113.00-132.12	148.45	167.37

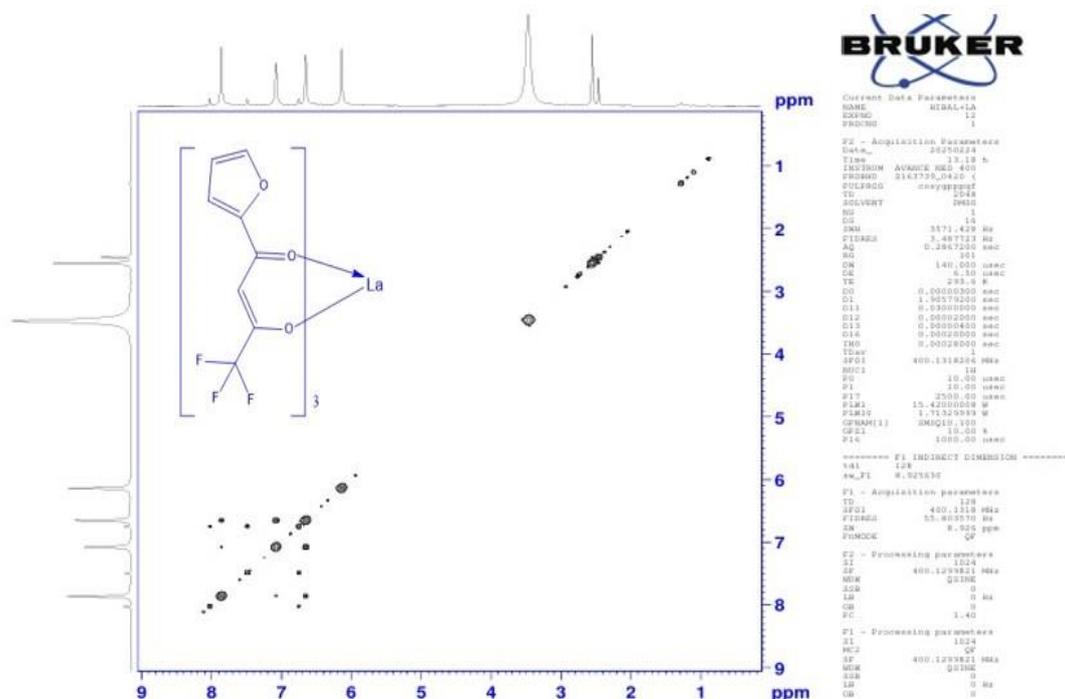
3.2.3 أطياف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد

1.3.2.3 أطياف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد $^1\text{H NMR COSY}$

طيف علاقة ارتباط $^1\text{H}-^1\text{H}$ ، حيث يتم رسم طيف $^1\text{H NMR}$ للمركب على طول محورين العمودي والافقي ويتم معايرة كل محور وفقا لقيم الازاحة الكيميائية (77.76)، وقيس طيف ثنائي البعد للمركبات وكما يلي:

1.1.3.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد $^1\text{H NMR COSY}$ للمركب FTLA

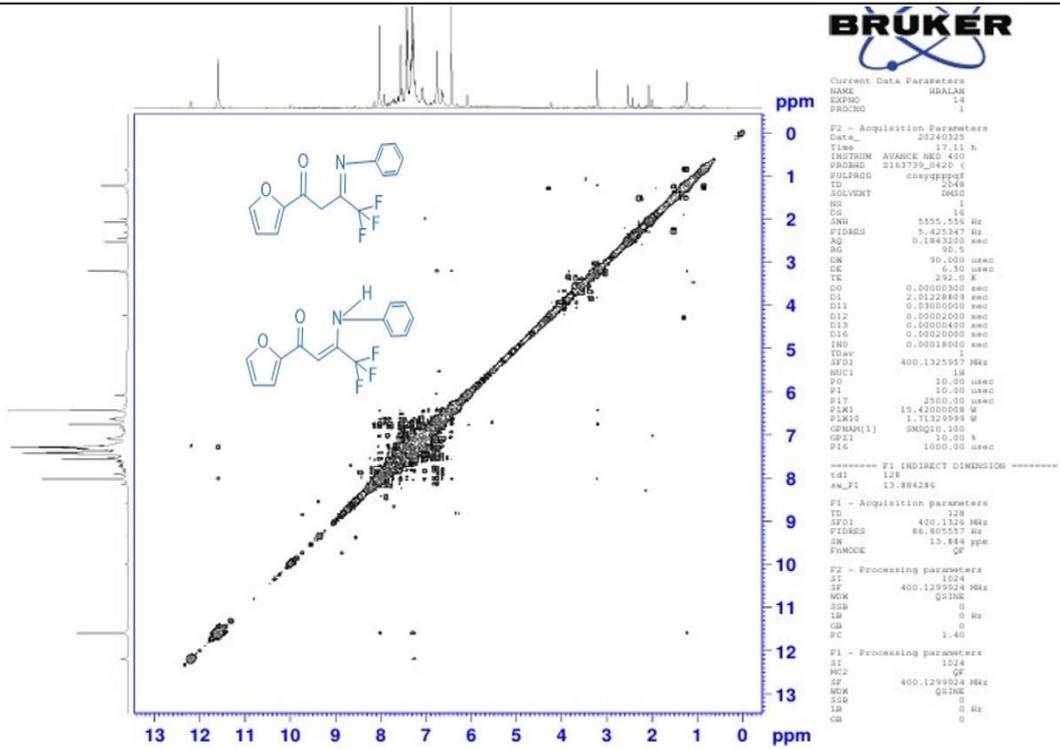
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد $^1\text{H NMR COSY}$ للمركب FTLA بدرجة حرارة 293.6K الشكل (27.3)، يلاحظ وجود علاقة ازدواج بين بروتونات حلقة الفيوران.



الشكل (27.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد $^1\text{H NMR COSY}$ للمركب FTLA

2.1.3.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد $^1\text{H NMR COSY}$ للمركب L₁

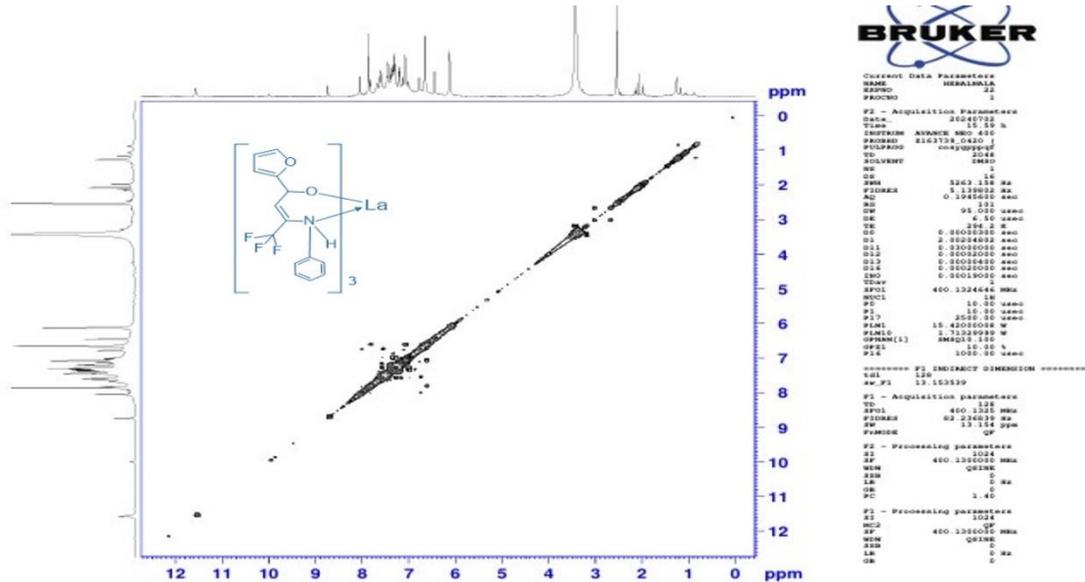
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد $^1\text{H NMR COSY}$ للمركب L₁ بدرجة حرارة 292.0K الشكل (28.3)، يلاحظ وجود علاقة ازدواج بين بروتون مجموعة (NH) وبروتونات الاروماتية كما يلاحظ علاقة ازدواج بين بروتونات الاروماتية.



الشكل (28.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_1

3.1.3.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_1La

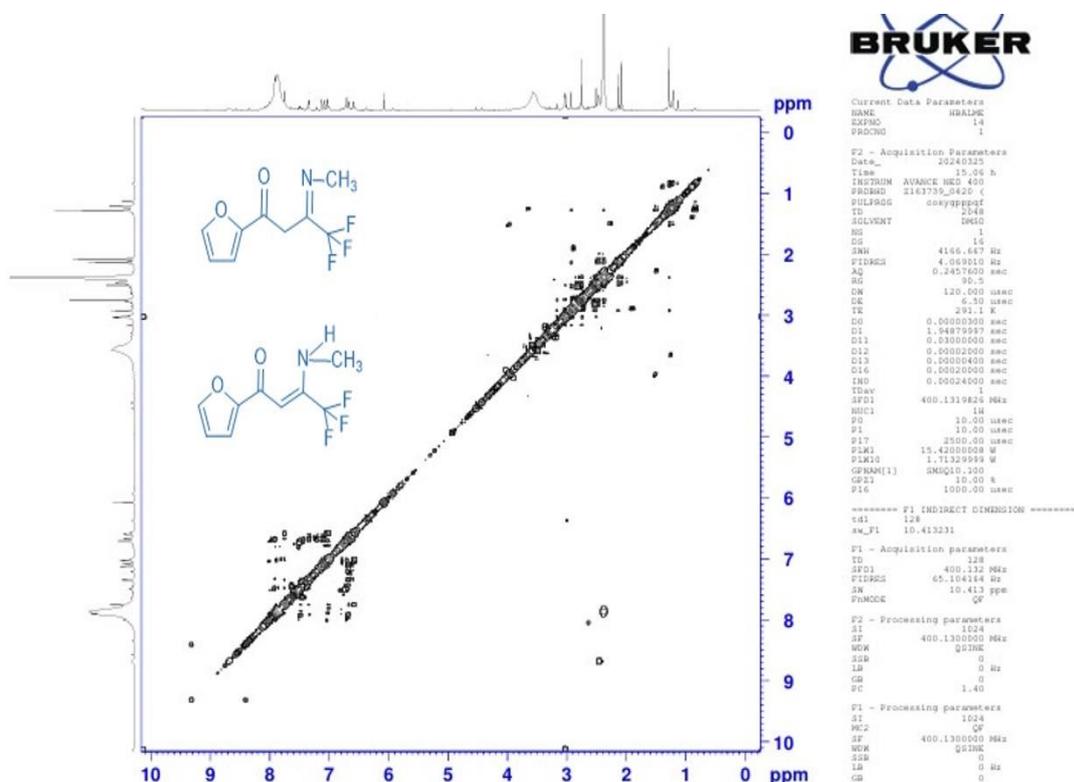
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_1La بدرجة حرارة 294.2K الشكل (29.3)، حيث يلاحظ علاقة ازدواج بين بروتونات المجموعة الاروماتية.



الشكل (29.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_1La

4.1.3.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_2

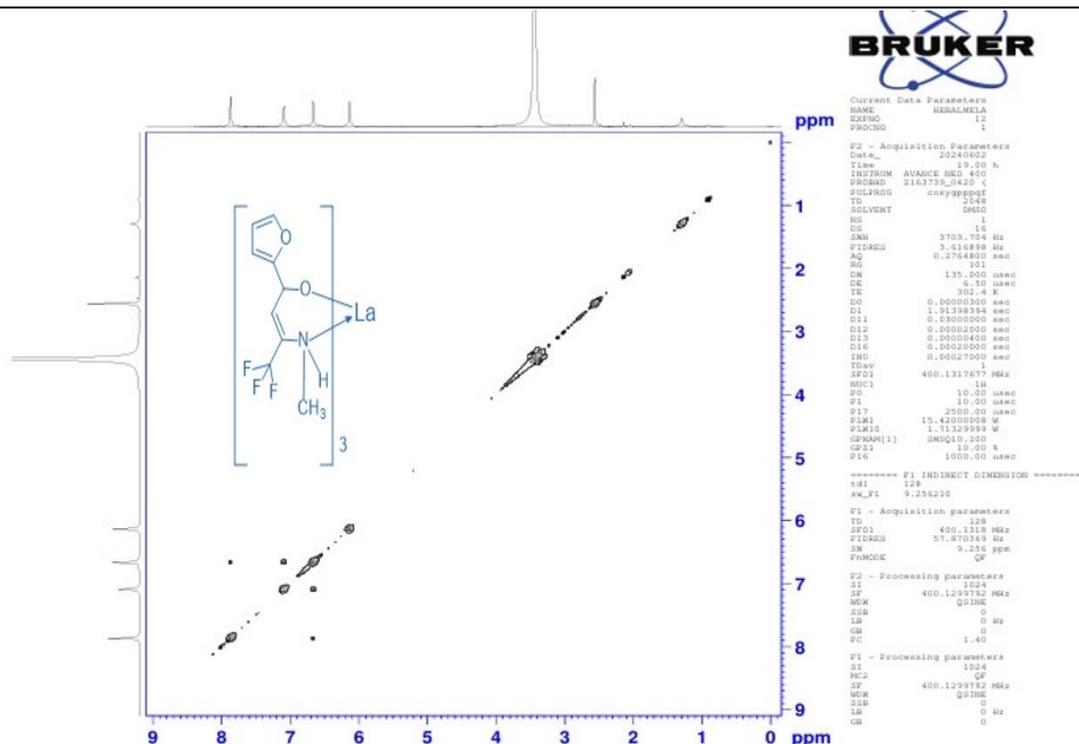
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_2 بدرجة حرارة 291.1K الشكل (30.3)، حيث يلاحظ علاقة ازواج بين بروتونات المجموعة الأروماتية.



الشكل (30.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_2

5.1.3.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_2La

قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_2La بدرجة حرارة (302.4K) الشكل (31.3)، يلاحظ علاقة ازواج بين بروتونات حلقة الفيوران.



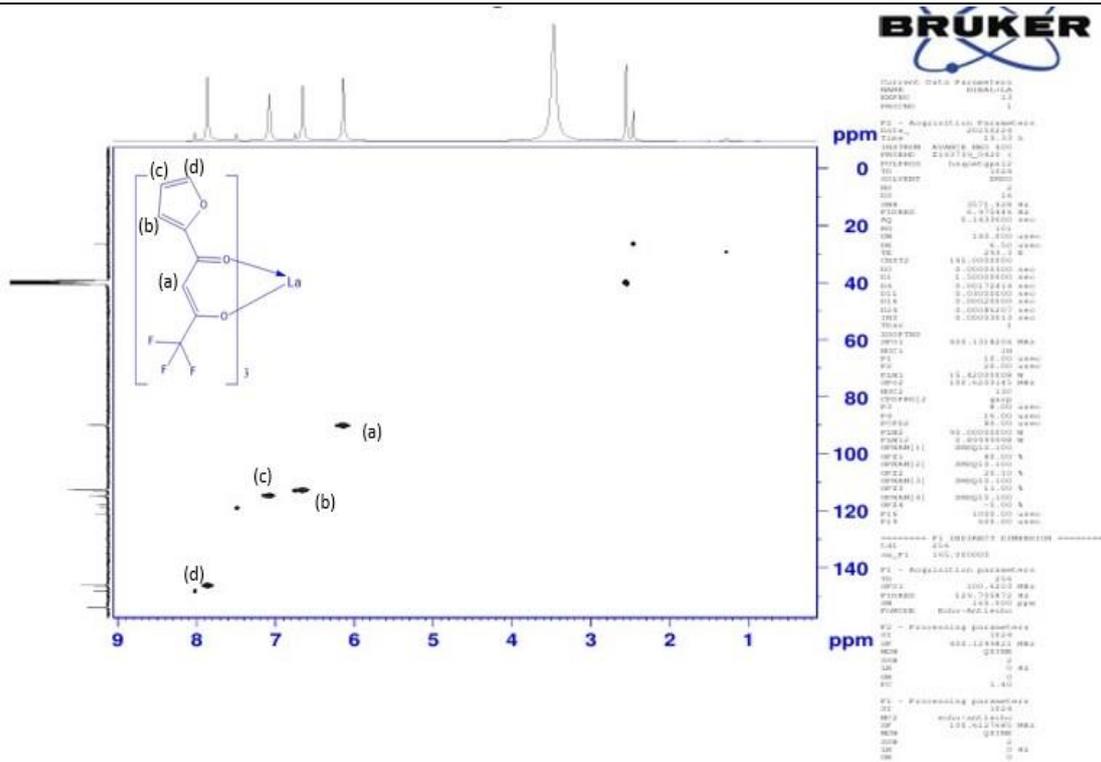
الشكل (31.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد ^1H NMR COSY للمركب L_2La

2.3.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR

طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي الذرات المختلفة بين نظيري ^1H و ^{13}C ، عند إقبال النقاط الظاهرة في الطيف وعند القيم الموجودة يتكون مخطط يصل كل ذرة بروتون ^1H في المركب بذرة كربون ^{13}C المرتبطة بها في المركب (79,78).

1.2.3.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب FTLA

قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب FTLA بدرجة حرارة (293.3K) الشكل (32.3)، حيث يلاحظ تقاطع بروتون ^1H وكربون ^{13}C مجموعة الفيثيلك، كذلك لوحظ تقاطع بروتونات ^1H وكربونات ^{13}C حلقة الفيوران.

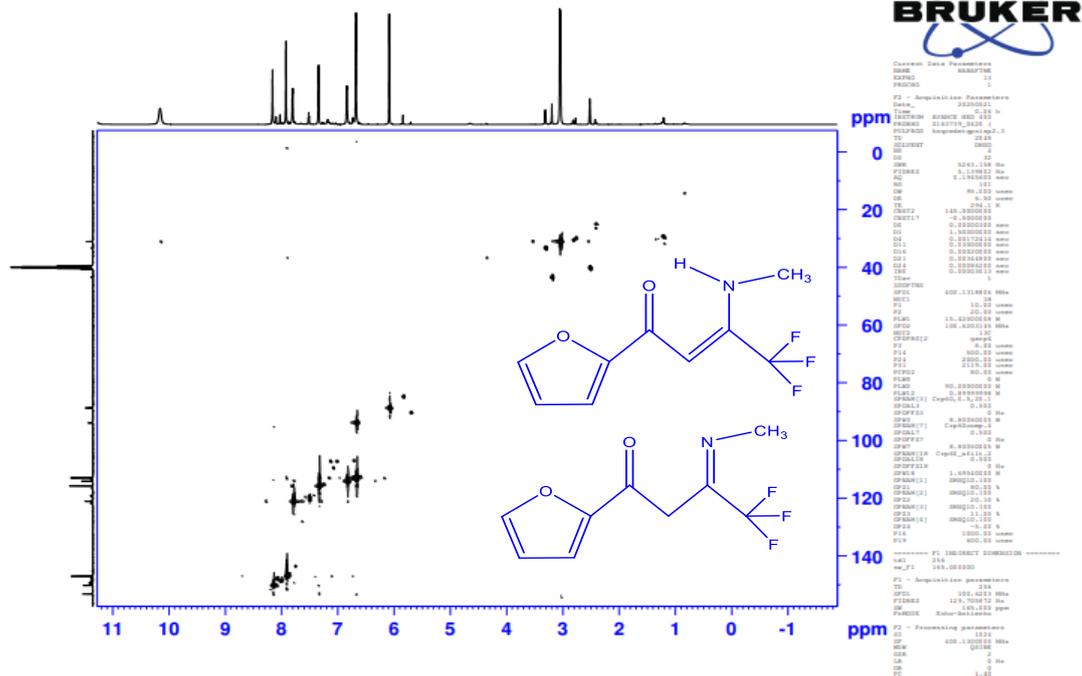


الشكل (32.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب FTLA

2.2.3.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L₂

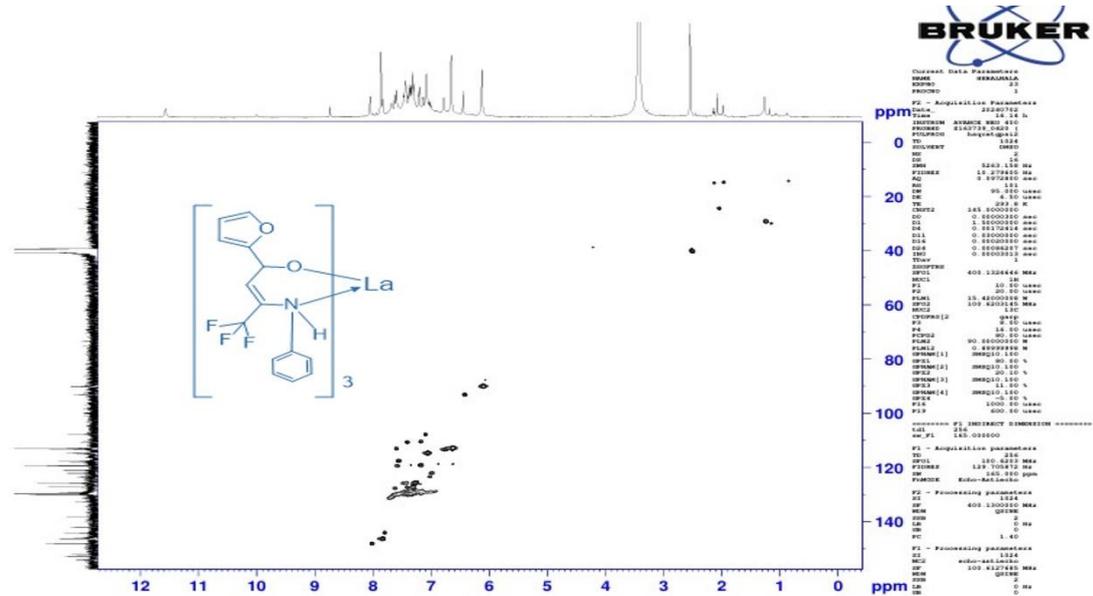
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L₂ بدرجة حرارة (294.1K) الشكل (33.3)، لوحظ تقاطع بروتونات ¹H وكاربون ¹³C مجموعة الميثايل وكذلك لوحظ تقاطع بروتونات ¹H وكاربون ¹³C مجموعة الميثيلين وتقاطع بروتون ¹H وكاربون ¹³C مجموعة الفينايك، كما يلاحظ وجود ست إشارات تقاطع في المنطقة الاروماتية دلالة على علاقة ارتباط بروتون ¹H وكاربون ¹³C في حلقة الفيوران وهذا يمثل عدد البروتونات الستة في الايزومرين.

FTME



الشكل (33.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L_2
3.2.3.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L_1La

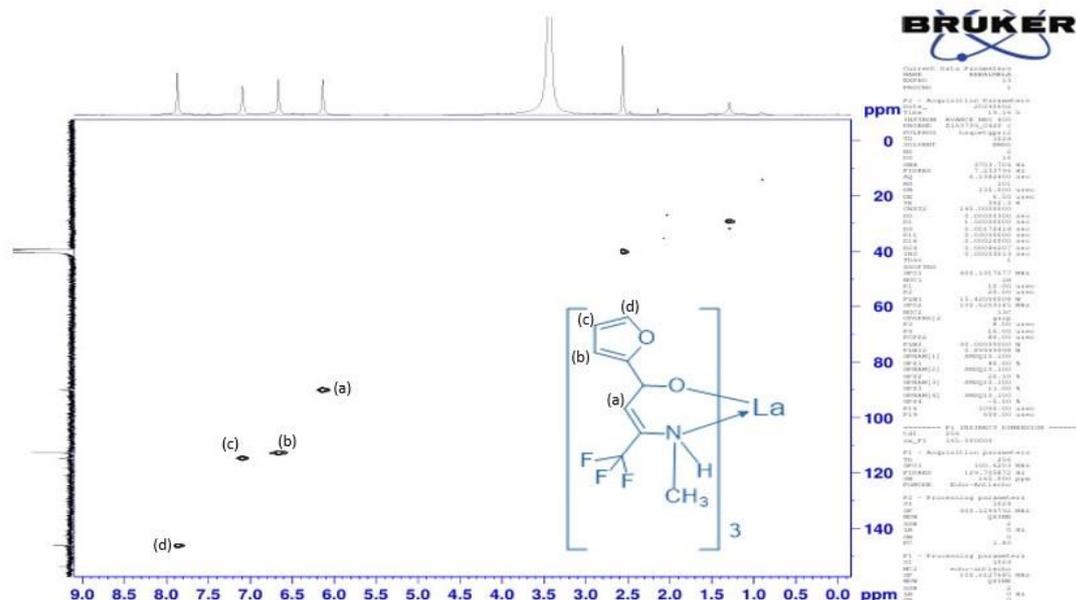
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L_1La بدرجة حرارة (293.8K) الشكل (34.3)، اذ يلاحظ تقاطع بروتون 1H و كاربون ^{13}C مجموعة الفينايك، كما يلاحظ تقاطع بروتونات 1H و كاربونات ^{13}C المجموعة الاروماتية.



الشكل (34.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L_1La

4.2.3.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L₂La

قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L₂La بدرجة حرارة (302.3K) الشكل (35.3)، يلاحظ في الطيف تقاطع بروتونات ¹H وكاربون ¹³C مجموعة الميثايل، كما يلاحظ تقاطع بروتون ¹H وكاربون ¹³C مجموعة الفينايك، كذلك يلاحظ تقاطع بروتونات ¹H وكاربونات ¹³C حلقة الفيوران.



الشكل (35.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HSQC NMR للمركب L₂La

3.3.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HMBC NMR

تحليل طيفي يوفر معلومات حول بروتونات ¹H قريبة من كاربون ¹³C ولكنها غير مرتبطة بها مباشرة أي يكون ذا علاقة تحسس لأكثر من أصرة يصل الى ثلاث أو اصر ويمكن ان تشمل كاربونات رباعية إضافة الى كاربونات البروتونية (81,80).

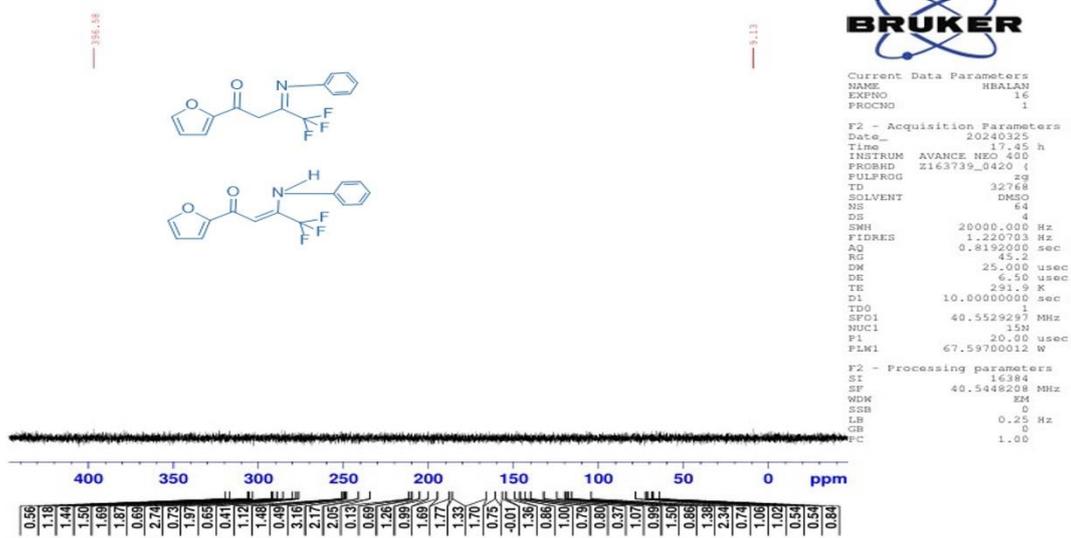
1.3.3.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HMBC NMR للمركب L₁

قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي البعد HMBC NMR للمركب L₁ بدرجة حرارة (291.9K) الشكل (36.3)، حيث يلاحظ علاقة بين بروتون (NH) وكاربون مجموعة الفينايك، كما يلاحظ بروتون مجموعة (NH) يتحسس كاربون مجموعة الاروماتية ومجموعة (CF₃)، بينما تتحسس البروتونات الاروماتية كاربون مجموعة (C-N)، كذلك تتحسس البروتونات الاروماتية كاربون مجموعة (CF₃) وكاربونات المجموعة الاروماتية، أيضا تتحسس البروتونات الاروماتية كاربون مجموعة (C=O).

4.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للنيروجين ^{15}N NMR

1.4.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للنيروجين ^{15}N NMR للمركب L_1

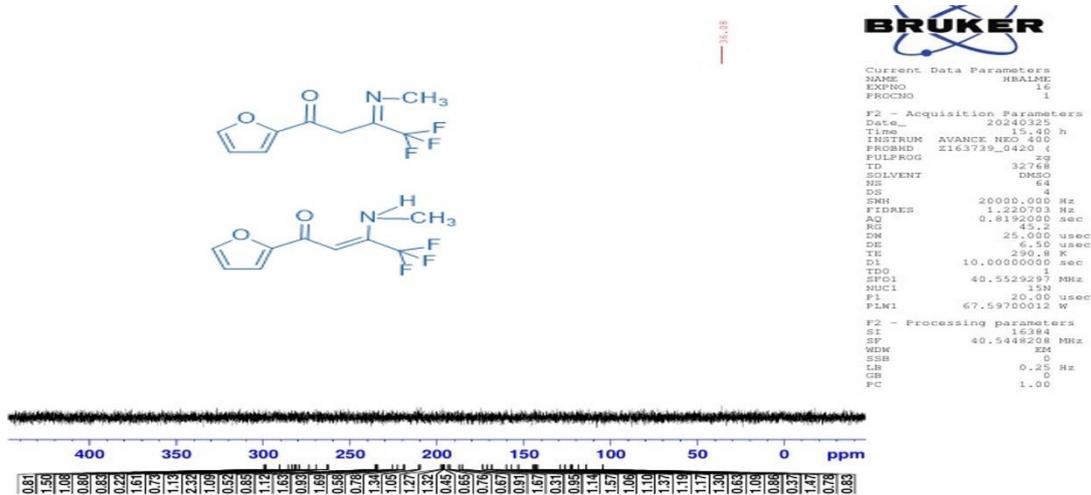
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي للنيروجين ^{15}N NMR للمركب L_1 بدرجة حرارة (291.9K) الشكل (38.3)، حيث يلاحظ ظهور إشارتين تعود الى ذرة النتروجين الاولى عند (9.33 ppm) تعود الى صيغة الاينول والاشارة الثانية عند (396.58 ppm) تعود الى صيغة الكيتون في المركب (82).



الشكل (38.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للنيروجين ^{15}N NMR للمركب L_1

2.4.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للنيروجين ^{15}N NMR للمركب L_2

قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي للنيروجين ^{15}N NMR للمركب L_2 بدرجة حرارة (290.8K) الشكل (39.3)، حيث يلاحظ إشارة عند (36.08 ppm) تعود الى ذرة نتروجين في صيغة الاينول في المركب.

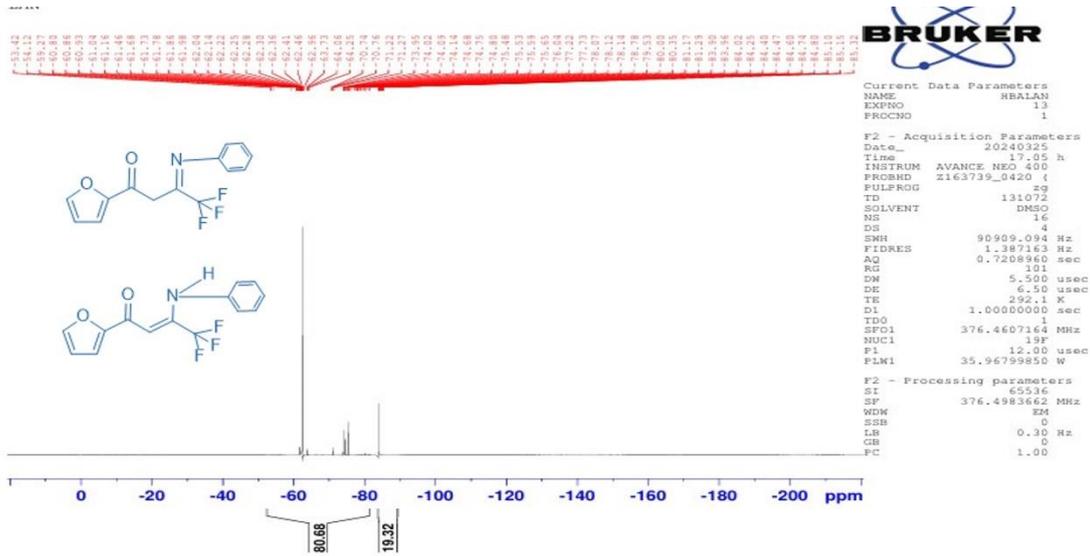


الشكل (39.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للنيروجين ^{15}N NMR للمركب L_2

5.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للفلور ^{19}F NMR

1.5.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للفلور ^{19}F NMR للمركب L_1

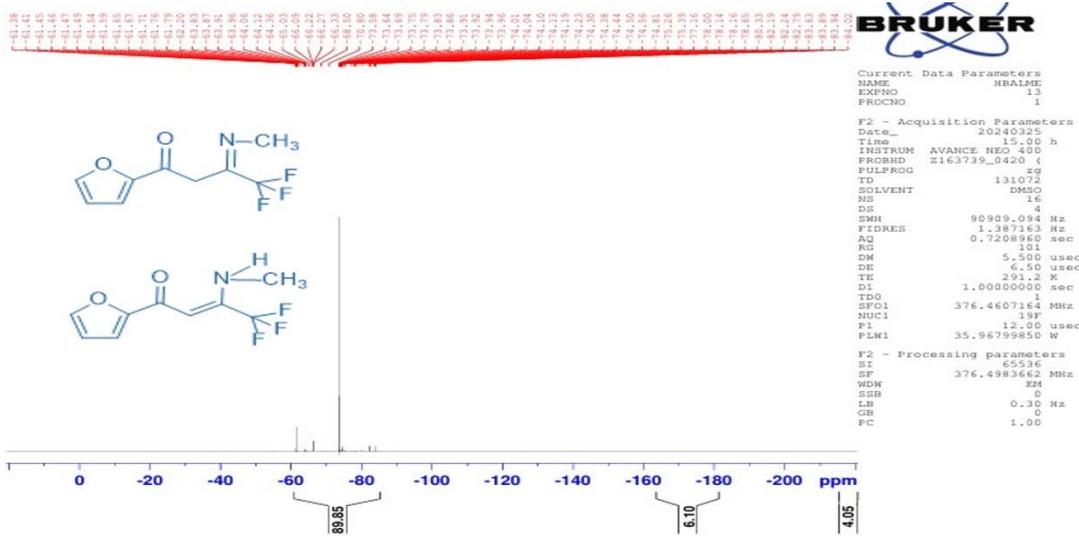
قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي للفلور ^{19}F NMR للمركب L_1 بدرجة حرارة (292.1K) الشكل (40.3)، يلاحظ ظهور إشارة قوية عند (-63.73 ppm) ⁽⁸³⁾ حيث يتميز نظير الفلور ^{19}F بوفرة طبيعية 100% وبرم نووي (-1/2) ونسبة مغناطيسية عالية مما يعطي إشارة قوية (86,85,84).



الشكل (40.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للفلور ^{19}F NMR للمركب L_1

2.5.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للفلور ^{19}F NMR للمركب L_2

قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي للفلور ^{19}F NMR للمركب L_2 بدرجة حرارة (291.2K) الشكل (41.3)، يلاحظ إشارة عند (-73.58 ppm).



الشكل (41.3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للفلور ^{19}F NMR للمركب L_2

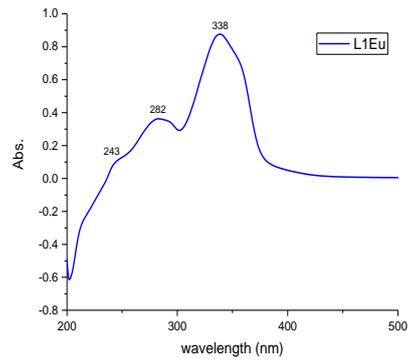
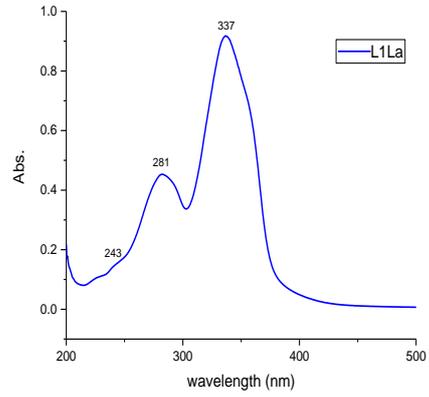
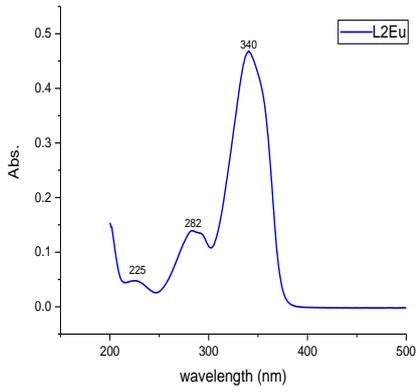
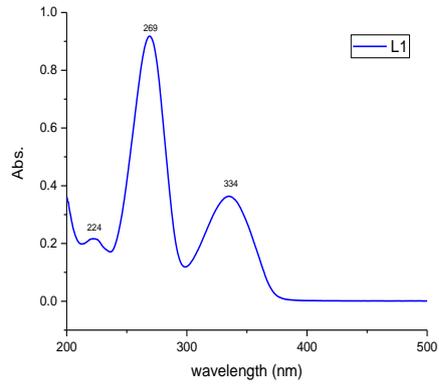
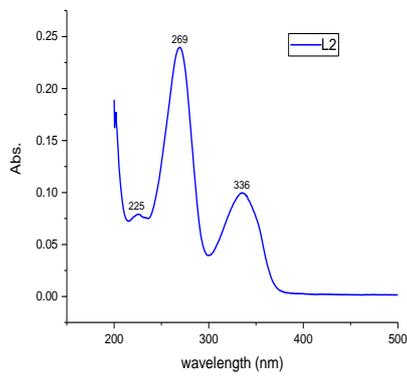
3.3 أطيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-visible

سجلت أطيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لمركبات الاينامين وبعض المعقدات المحضرة منها بتركيزات مختلفة وعلى الغالب استخدم (0.0003 M، 0.002M) في مذيب الايثانول ما عدا المركب L_2Eu في مذيب الميثانول وبمدى من الأطوال الموجية (200-800 nm) ضمن ثلاث مناطق يمكن توضيحها كما يلي:

- 1- حزم امتصاص ضمن المدى (224-245 nm) وتكون قيم امتصاص ضعيفة نتيجة للانتقالات الالكترونية من نوع $n \rightarrow \sigma^*$ نتيجة لوجود ذرات ذات تهجين (sp^3) تحتوي على مزدوجات الكترونية، حيث يلاحظ حصول إزاحة نحو الطول الموجي الأعلى في المعقدات المحضرة مقارنة مع مركبات الاينامين المحضرة منها.
- 2- حزم امتصاص ضمن المدى (269-282 nm) نتيجة للانتقالات الالكترونية من نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ نظرا لوجود جزء من المركب اروماتي ووجود أوامر مزدوجة ضمن التركيب الكيميائي للمركب، وتكون هذه حزم الامتصاص قوية جدا في مركبات الاينامين وتتحول الى متوسطة القوة في المعقدات وهذا دليل واضح على حصول التفاعل وتكون المعقد.
- 3- حزم امتصاص ضمن المدى (334-340 nm) نتيجة للانتقالات الالكترونية من نوع $n \rightarrow \pi^*$ نظرا لوجود ذرات ذات تهجين (sp^2) ضمن محيط اروماتي، وتكون هذه حزم الامتصاص متوسطة القوة في مركبات الاينامين وتتحول الى قوية جدا في المعقدات وهذا دليل واضح على حصول التفاعل وتكون المعقد.

جدول (4.3) بيانات الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-vis لبعض المركبات المخلفة المقاسة بوحدة (nm):

No.	Compounds	Electronic Transition(nm)		
		$n \rightarrow \sigma^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
1	L_1	224	269	334
2	L_2	225	269	336
3	L_1La	243	281	337
4	L_1Eu	243	282	338
5	L_2Eu	225	282	340



الشكل (42.3) أطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمركبات المخلقة

4.3 قياس التوصيلية المولارية

أجريت قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات المحضرة من الليكاند الأول في مذيب الايثانول جدول (5.3) ومحاليل المعقدات المحضرة من الليكاند الثاني في مذيب الميثانول جدول (6.3) عند تركيز ($1 \times 10^{-3} M$) لجميع المحاليل عند درجة حرارة المختبر. تم التأكد من عدم وجود أيونات خارج الحلقة التناسقية للمعقدات المحضرة من خلال مفاعلة المعقد مع نترات الفضة $AgNO_3$ ولم يتكون ضباب بينما عند خلط نترات الفضة مع الماء الاعتيادي تكون ضباب.

جدول (5.3) بيانات قيم التوصيلية لمحاليل المعقدات المخلفة من الليكاند الأول المقاسة بوحدة

μS

No.	Complex	Λm	The ionic ratio
1	[Ni(L ₁) ₂]	4.5	Non-ionic
2	[La(L ₁) ₃]	10.32	Non-ionic
3	[Eu(L ₁) ₃]	11.37	Non-ionic

جدول (6.3) بيانات قيم التوصيلية لمحاليل المعقدات المخلفة من الليكاند الثاني المقاسة بوحدة

μS

No.	Complex	Λm	The ionic ratio
1	[Ni(L ₂) ₂]	13.8	Non-ionic
2	[La(L ₂) ₃]	19.6	Non-ionic
3	[Eu(L ₂) ₃]	18.6	Non-ionic

5.3 قياس الحساسية المغناطيسية

أجريت قياسات الحساسية المغناطيسية لجميع المعقدات المحضرة لتحديد عدد الإلكترونات المنفردة والحالة التأكسدية للأيونات الفلزية باستعمال طريقة فراادي حيث استحصل على قيمة الحساسية الغرامية (X_g) وبعد ذلك حسب الحساسية المولارية (X_M) بعد ذلك حساب الحساسية الذرية (X_A) بعد استخراج قيمة معامل التصحيح (D) من جدول ثوابت باسكال⁽⁸⁷⁾، ثم حساب قيمة العزم المغناطيسي المؤثر من خلال العلاقة الآتية^(89,88):

$$\mu_{eff} = 2.88\sqrt{X_A T B \cdot M}$$

حيث μ_{eff} = العزم المغناطيسي الفعال

X_g = الحساسية الغرامية

$$X_M = \text{الحساسية المولارية}$$

$$X_A = \text{الحساسية الذرية}$$

$$D = \text{معامل التصحيح للمركبات المحضرة ضمن هذه الدراسة}$$

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة}$$

$$X_M = X_g \times M. Wt_{(complex)}$$

$$X_A = X_M - D$$

مثال موضح ادناه:

Complex [Eu(L₁)₃]

$$X_g = 8.3 \times 10^{-6}$$

$$X_M = X_g \times M. Wt$$

$$X_M = 8.3 \times 10^{-6} \times 995.666 = 0.826402 \times 10^{-6}$$

$$X_A = X_M - D$$

$$X_A = 0.826402 \times 10^{-6} - (-560.81 \times 10^{-6})$$

$$X_A = 561.63 \times 10^{-6}$$

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{X_A} \cdot T \cdot B \cdot M$$

$$eff = 1.15 \mu$$

جدول (7.3) بيانات الحساسية المغناطيسية للمركبات المخلفة

التهجين	العزم المغناطيسي الفعال μ_{eff} (B.M)	الحساسية الذرية $X_A \times 10^{-6}$	معامل التصحيح $D \times 10^{-6}$	الحساسية المولارية $X_M \times 10^{-6}$	الحساسية الغرامية $X_g \times 10^{-6}$	المعدّات
d ² sp ³	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[La(L ₁) ₃]
d ² sp ³	1.15	561.63	560.81-	0.826402	8.3	[Eu(L ₁) ₃]
dsp ²	0.93	372.79	372.54-	0.254674	4.1	[Ni(L ₁) ₂]
d ² sp ³	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[La(L ₂) ₃]
d ² sp ³	0.95	386.88	386.21-	0.671846	8.3	[Eu(L ₂) ₃]
dsp ²	0.78	256.34	256.14-	0.203776	4.1	[Ni(L ₂) ₂]

6.3 الاستنتاجات

- 1- خلقت ليكاندين اثنين جديدين من تفاعل المركب الأساس فيورايل تراي فلورواسيتون مع امين اولي في صيغتين الاروماتي والاليفاي ومنهم خلقت ستة معقدات جديد من تفاعل الليكاندين المحضرين مع فلزات Ni^{+2} و Eu^{+3} و La^{+3} .
- 2- الليكاندات المخلفة من تفاعل المركب الأساس فيورال تراي فلورواسيتون تكون على شكل ايزومرات بالصيغتين الاينول والكيون، وكل صيغة تكون بصورتين حسب تعويض مجموعة $-NHR$ على أي طرف تكون هذا بسبب اختلاف طرفي المركب الأساس، أي تكون هناك أربع صيغ للمركب المخلوق وجميعها موجودة في المحلول لكن مختلفين في النسب بحسب المذيب، هذا مما يجعل طيف الرنين النووي المغناطيسي غير واضح بسبب تعدد الايزومرات، التطبيق المطبق هو عملية تحسين لاطياف NMR يسهل تفسيرها من خلال مفاعلة الليكاندات المحضرة مع فلزات من دورة اللانثانيدات تسمى عوامل إزاحة (shift reagent).
- 3- أطياف الرنين النووي المغناطيسي لليكاندات المخلفة كانت غير واضحة بسبب تعدد الايزومرات.
- 4- أطياف الرنين النووي المغناطيسي اثبتت ان التعويض حدث على مجموعة الكاربونيل الموجودة بجانب مجموعة CF_3 .
- 5- أطياف الرنين النووي المغناطيسي للمعقدات المخلفة من تفاعل الليكاندات مع فلزات اللانثانيدات تكون واضحة جدا بسبب توقف انتقال البروتون بين صورتها الاينول والكيون، علاوة على حدوث تباعد بين قمم الاطياف نتيجة لعمل فلزات اللانثانيدات والتي تعمل كعوامل إزاحة.
- 6- نتائج أطياف تحت الحمراء اثبتت وجود إزاحة اما لأعلى او أدنى عدد موجي بعد مقارنة الليكاندات بالمعقدات المحضرة منها مع أحد الفلزات.
- 7- الاطياف الالكترونية بينت تغيرات في λ_{max} بين الليكاندات والمعقدات المخلفة منها.
- 8- نتائج التوصيل المولاري اثبتت عدم وجود ايونات خارج الحلقة التناسقية لجميع المعقدات المخلفة.
- 9- نتائج الحساسية المغناطيسية اثبتت ان معقدات النيكل واللانثانيوم تكون دايا مغناطيسية ومعقدات اليوربيوم بارا مغناطيسية.

7.3 التوصيات

- 1- تحضير معقدات جديدة من تفاعل الليكاندات مع فلزات مختلفة.
- 2- تحضير ليكاندات جديدة من تفاعل المركب الأساس فيورايل تراي فلورواسيتون مع امينات مختلفة ثم تحضير معقدات جديدة.
- 3- فحص الفعالية البيولوجية للمعقدات المحضرة.
- 4-دراسة المركبات المخلقة نظرياً باستخدام الكيمياء الحاسوبية.

References



References

- 1- Zhang, S., Neumann, H., & Beller, M. (2020). Synthesis of α , β -unsaturated carbonyl compounds by carbonylation reactions. *Chemical Society Reviews*, 49(10), 3187-3210.
- 2- Schmid GH. Organic Chemistry. University of Toronto 1996. 1063 p.
- 3- Li, Q. Q., Dai, P. F., Qu, J. P., & Kang, Y. B. (2024). Transition-Metal-Catalyzed α , β -Dehydrogenation of Carbonyl Compounds. *European Journal of Organic Chemistry*, 27(10), e202301267.
- 4- Dai, P. F., Li, Q. Q., Qu, J. P., & Kang, Y. B. (2024). Recent Developments on the Earth-Abundant-Metal-Catalyzed α , β -Dehydrogenation of Carbonyl Compounds. *Synthesis*, 56(14), 2213-2222.
- 5- Peng, G., Ullah, N., Streiff, S., De Oliveira Vigier, K., Pera-Titus, M., Wischert, R., & Jérôme, F. (2024). Metal-free selective synthesis of α , β -unsaturated aldehydes from alkenes and formaldehyde catalyzed by dimethylamine. *Chemistry—A European Journal*, 30(29), e202400601.
- 6- Zhang, X., Li, Y., Qian, C., An, L., Wang, W., Li, X., ... & Li, Z. (2023). Research progress of catalysts for aldol condensation of biomass based compounds. *RSC advances*, 13(14), 9466-9478.
- 7- Appaturi, J. N., Ratti, R., Phoon, B. L., Batagarawa, S. M., Din, I. U., Selvaraj, M., & Ramalingam, R. J. (2021). A review of the recent progress on heterogeneous catalysts for Knoevenagel condensation. *Dalton Transactions*, 50(13), 4445-4469.
- 8- van Schijndel, J., Canalle, L. A., Molendijk, D., & Meuldijk, J. (2017). The green Knoevenagel condensation: solvent-free condensation of benzaldehydes. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 10(4), 404-411.
- 9- Tokala, R., Bora, D., & Shankaraiah, N. (2022). Contribution of Knoevenagel condensation products toward the development of anticancer agents: An updated review. *ChemMedChem*, 17(8), e202100736.
- 10- Gandomi, F., Vakili, M., Takjoo, R., & Tayyari, S. F. (2022). Isomerism, molecular structure, and vibrational assignment of tris (trifluoroacetylacetonato) iron (III): An experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Structure*, 1248, 131347.

References

- 11-Hansen, P. E. (2021). Structural studies of β -diketones and their implications on biological effects. *Pharmaceuticals*, 14(11), 1189.
- 12-Cortney, C. H., & Krishnan, V. V. (2020). Keto–Enol Tautomerization of Acetylacetone in Mixed Solvents by NMR Spectroscopy. A Physical Chemistry Experiment on the Application of the Onsager-Kirkwood Model for Solvation Thermodynamics. *Journal of Chemical Education*, 97(3), 825-830.
- 13-Hansen, P. E. (2023). Tautomerism of β -Diketones and β -Thioxoketones. *Encyclopedia*, 3(1), 182-201.
- 14-Jiménez-Cruz, F., Ríos-Olivares, H., García-Gutiérrez, J. L., & Mar, L. F. (2015). Electronic effects on keto–enol tautomerism of p-substituted aryl-1, 3-diketone malonates. *Journal of Molecular Structure*, 1101, 162-169.
- 15-Jalili, E., Vakili, M., Darugar, V., Eshghi, H., & Tayyari, S. F. (2024). Structure, Tautomeric, and intramolecular hydrogen bond of Difluorobenzoylacetone; IR, UV, NMR, and quantum calculation studies. *Journal of Molecular Structure*, 1316, 139010.
- 16-Vakili, M., Darugar, V., Kamounah, F. S., Hansen, P. E., Hermann, M., & Pittelkow, M. (2023). Tautomerism in pyridinyl methyl β -diketones in the liquid and the solid state; a combined computational and experimental study. *Journal of Molecular Liquids*, 383, 122074.
- 17-You, Y. L., & Choi, H. S. (2023). Dibenzoylmethane ameliorates adiposity-mediated neuroinflammatory response and inflammation-mediated neuronal cell death in mouse microglia and neuronal cells. *Food Science and Biotechnology*, 32(8), 1123-1132.
- 18-Bērziņa, L., & Mieriņa, I. (2023). Antiradical and antioxidant activity of compounds containing 1, 3-dicarbonyl moiety: An overview. *Molecules*, 28(17), 6203.
- 19-de Gonzalo, G., & Alcántara, A. R. (2021). Recent developments in the synthesis of β -diketones. *Pharmaceuticals*, 14(10), 1043.
- 20-Clegg, J. K., Li, F., & Lindoy, L. F. (2022). Oligo- β -diketones as versatile ligands for use in metallo-supramolecular chemistry: Recent progress and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, 455, 214355.
- 21-Kumar, A., Packialakshmi, J. S., Kim, J. T., & Shin, G. H. (2024). Preparation of transparent and flexible regenerated kenaf CNF composite films with curcumin-metal complex for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 45, 101327.
- 22-Omoregie, H. O., Yusuf, T. L., Oladipo, S. D., Olofinisan, K. A., Kassim, M. B., & Yousuf, S. (2022). Antidiabetes, antimicrobial and

References

- antioxidant studies of mixed β -diketone and diimine copper (II) complexes. *Polyhedron*, 217, 115738.
- 23- Bibave, S. (2019). Synthesis, Characterization, Antibacterial, Antifungal, Antioxidant and Anti-inflammatory Actions of Novel β -diketone Complex. *Oriental Journal of Chemistry*.
- 24- Witt, K. (2024). A new water-insoluble β -ketoimine as a potential agent capable of water treatment applications. *Journal of Ecological Engineering*, 25(3).
- 25- Ugwu, D. I., & Conradie, J. (2023). Metal complexes derived from bidentate ligands: Synthesis, catalytic and biological applications. *Inorganica Chimica Acta*, 553, 121518.
- 26- Komendantova, A. S., Lyssenko, K. A., Zavarzin, I. V., & Volkova, Y. A. (2020). Iodine-promoted synthesis of pyrazoles from 1, 3-dicarbonyl compounds and oxamic acid thiohydrazides. *Organic Chemistry Frontiers*, 7(13), 1640-1646.
- 27- Mateyise, N. G. S., Ghosh, S., Gryzenhout, M., Chiyindiko, E., Conradie, M. M., Langner, E. H., & Conradie, J. (2021). Synthesis, characterization, DFT and biological activity of oligothiophene β -diketone and Cu-complexes. *Polyhedron*, 205, 115290.
- 28- Quan, H., Wang, L., Wang, Z., Mei, X., Ning, J., & She, D. (2020). Application of N-Acylimidazoles in the Claisen Condensation Reaction. *ChemistrySelect*, 5(24), 7222-7226.
- 29- Lutoshkin, M. A., & Taydakov, I. V. (2023). A new Tellurium-bearing substituted β -diketone: Synthesis and properties. *Polyhedron*, 237, 116395.
- 30- Taydakov, I. V., Kreshchenova, Y. M., & Dolotova, E. P. (2018). A convenient and practical synthesis of β -diketones bearing linear perfluorinated alkyl groups and a 2-thienyl moiety. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 14(1), 3106-3111.
- 31- Kudyakova, Y. S., Slepukhin, P. A., Valova, M. S., Burgart, Y. V., Saloutin, V. I., & Bazhin, D. N. (2021). Role of alkyl substituents in the structure and luminescence properties of discrete terbium (III)-lithium (I) β -diketonates. *Journal of Molecular Structure*, 1226, 129331.
- 32- Deng, Z., Wang, K. H., Lv, Y., Ren, Y., Zhou, Y., Huang, D., ... & Hu, Y. (2024). Trifluoromethyl N-acylhydrazones: A versatile trifluoromethyl building blocks for construction of trifluoromethylated nitrogen-containing compounds. *Tetrahedron*, 154, 133870.

References

- 33- Altarejos, J., Merino, E., Sucunza, D., Vaquero, J. J., & Carreras, J. (2023). One-Pot (3+ 2) Cycloaddition–Isomerization–Oxidation of 2, 2, 2-Trifluorodiazethane and Styryl Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, 88(15), 11258-11262.
- 34- Popov, A. V., Kobelevskaya, V. A., Borodin, N. I., & Zinchenko, S. V. (2023). α , β -Unsaturated CF₃-ketones via secondary amine salts-catalyzed aldol condensation of 1, 1, 1-trifluoroacetone with aromatic and heteroaromatic aldehydes. *Journal of Fluorine Chemistry*, 267, 110108.
- 35- Saloutin, V. I., Edilova, Y. O., Kudyakova, Y. S., Burgart, Y. V., & Bazhin, D. N. (2022). Heterometallic molecular architectures based on fluorinated β -diketone ligands. *Molecules*, 27(22), 7894.
- 36- Chaudhary, B., Kulkarni, N., Saiyed, N., Chaurasia, M., Desai, S., Potkule, S., & Sharma, S. (2020). β -trifluoromethyl α , β -unsaturated ketones: Efficient building blocks for diverse trifluoromethylated molecules. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 362(22), 4794-4819.
- 37- Hooda, A., Singh, D., Nehra, K., Dalal, A., Kumar, S., Malik, R. S., ... & Kumar, P. (2023). Photophysical characteristics of Eu (III) 1, 3-diketonates with substituted 1, 10-phenanthroline auxiliary moieties: Experimental and theoretical approach. *Journal of Molecular Structure*, 1282, 135200.
- 38- Tayyari, S. F., Nekoei, A. R., & Rahemi, H. (2008). Conformation, structure, intramolecular hydrogen bonding, and vibrational assignment of 4, 4, 4-trifluoro-1-(2-furyl)-1, 3-butanedione. *Journal of Molecular Structure*, 882(1-3), 153-167.
- 39- Pathan, I. R., & Patel, M. K. (2023). A comprehensive review on the synthesis and applications of Schiff base ligand and metal complexes: A comparative study of conventional heating, microwave heating, and sonochemical methods. *Inorganic Chemistry Communications*, 158, 111464.
- 40- Xu, Y., Shi, Y., Lei, F., & Dai, L. (2020). A novel and green cellulose-based Schiff base-Cu (II) complex and its excellent antibacterial activity. *Carbohydrate polymers*, 230, 115671.
- 41- Qin, W., Long, S., Panunzio, M., & Biondi, S. (2013). Schiff bases: A short survey on an evergreen chemistry tool. *Molecules*, 18(10), 12264-12289.
- 42- Rishipathak, D. D., Deshmukh, S. S., Badgujar, S. P., Deore, M. J., Ghatkar, R. P., Jadhav, M. B., ... & Joshi, A. R. (2024). Schiff Base as A leading Molecule to synthesized heterocyclic compounds and its Applicaion.

References

- 43- Merdas, S. M. (2021). Synthesis, characterization and DFT studies of new Azo-Schiff base and evaluation as corrosion inhibitor. *Annals of the Romanian Society for Cell Biology*, 25(4), 910-928.
- 44- Verma, C., & Quraishi, M. A. (2021). Recent progresses in Schiff bases as aqueous phase corrosion inhibitors: Design and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 446, 214105.
- 45- Coandă, M., Limban, C., & Nuță, D. C. (2024). Small schiff base molecules—a possible strategy to combat biofilm-related infections. *Antibiotics*, 13(1), 75.
- 46- Singh, P., Yadav, P., Sodhi, K. K., Tomer, A., & Mehta, S. B. (2024). Advancement in the synthesis of metal complexes with special emphasis on Schiff base ligands and their important biological aspects. *Results in Chemistry*, 7, 101222.
- 47- Khalaf, M. M., Abd El-Lateef, H. M., Gouda, M., Abdelhamid, A. A., Abdelbaset, M., Alsulami, A. H., ... & Abdou, A. (2024). Designing, DFT, biological, & molecular docking analysis of new Iron (III) & copper (II) complexes incorporating 1-{-[(2-Hydroxyphenyl) methylene] amino} - 5, 5-diphenylimidazolidine-2, 4-dione (PHNS). *Computational Biology and Chemistry*, 109, 108031.
- 48- Boulechfar, C., Ferkous, H., Delimi, A., Djedouani, A., Kahlouche, A., Boublija, A., ... & Benguerba, Y. (2023). Schiff bases and their metal Complexes: A review on the history, synthesis, and applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 150, 110451.
- 49- Fabbrizzi, L. (2020). Beauty in chemistry: Making artistic molecules with Schiff bases. *The Journal of Organic Chemistry*, 85(19), 12212-12226.
- 50- Nehra, K., Dalal, A., Hooda, A., Bhagwan, S., Saini, R. K., Mari, B., ... & Singh, D. (2022). Lanthanides β -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. *Journal of molecular structure*, 1249, 131531.
- 51- Patil, A. S., Patil, A. V., Dighavkar, C. G., Adole, V. A., & Tupe, U. J. (2022). Synthesis techniques and applications of rare earth metal oxides semiconductors: A review. *Chemical Physics Letters*, 796, 139555.
- 52- Castor, S. B., & Hedrick, J. B. (2006). Rare earth elements. *Industrial minerals and rocks*, 7, 769-792.

References

- 53- Binnemans, K. (2005). Rare-earth beta-diketonates. In *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* (Vol. 35, pp. 107-272). Elsevier.
- 54- Hooda, A., Dalal, A., Nehra, K., Singh, D., Kumar, S., Malik, R. S., & Kumar, P. (2022). Preparation and optical investigation of green luminescent ternary terbium complexes with aromatic β -diketone. *Chemical Physics Letters*, 794, 139495.
- 55- Xian, S. J., Sun, T., Li, Y., & Wang, K. (2024). Syntheses, crystal structures, luminescence properties and Hirshfeld surface analyses of two mononuclear 2, 2': 6', 2''-terpyridine lanthanide complexes with different β -diketonates. *Inorganica Chimica Acta*, 571, 122236.
- 56- Cai, L. L., Hu, Y. T., Li, Y., Wang, K., Zhang, X. Q., Muller, G., ... & Wang, G. X. (2019). Solid-state luminescence properties, Hirshfeld surface analysis and DFT calculations of mononuclear lanthanide complexes (Ln= EuIII, GdIII, TbIII, DyIII) containing 4'-phenyl-2, 2': 6', 2''-terpyridine. *Inorganica chimica acta*, 489, 85-92.
- 57- Zhou, Y., Ledoux, G., Bois, L., Pilet, G., Colombo, M., Jeanneau, E., ... & Philippon, D. (2024). Energy Transfer in Mixed Lanthanides Complexes: Toward High-Performance Pressure Sensors Based on the Luminescence Intensity Ratio. *Advanced Optical Materials*, 12(11), 2301800.
- 58- Sundaresan, A., & Cheong, I. (2024). Elucidating bacterial spore dynamics through lanthanide-enhanced live imaging. *ACS sensors*, 9(2), 789-798.
- 59- Nehra, K., Dalal, A., Hooda, A., Singh, S., Singh, D., & Kumar, S. (2022). Spectroscopic and optical investigation of 1, 10-phenanthroline based Tb (III) β -diketonate complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 536, 120860.
- 60- Kadhem, B. J., Alshawi, J., Alsalm, T. A., & Abdalla, M. (2022). Novel schiff bases ligands and their complexes: Thermal analysis, antibacterial activity, and molecular docking. *Egyptian Journal of Chemistry*, 65(7), 107-119.
- 61- Pelli, M., Del Gobbo, J., Caviglia, M., Gandin, V., Marzano, C., Karade, D. V., ... & Santini, C. (2024). Synthesis and Investigations of the Antitumor Effects of First-Row Transition Metal (II) Complexes Supported by Two Fluorinated and Non-Fluorinated β -Diketonates. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(4), 2038.

References

- 62- Chen, F., Wang, J., Xu, W., Ren, Z., Peng, G., Huang, T., & Zhao, F. (2025). Self-assembly aggregation-induced emission from Eu (III) complexes with o-hydroxy-benzophenone ligands. *Journal of Alloys and Compounds*, 1010, 177421.
- 63- Franconi, I., Fais, R., Giordano, C., Tuvo, B., Stani, C., Tavanti, A., ... & Lupetti, A. (2025). Rapid Identification of Clinically Relevant *Candida* spp. by I-dOne Software Using Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spectroscopy. *Journal of Fungi*, 11(1), 40.
- 64- Mushtaq, A., Mukhtar, H. B., & Shariff, A. M. (2014). Research article FTIR study of enhanced polymeric blend membrane with amines. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, 7(9), 1811-1820.
- 65- Ng, J. X. Y., Tan, N. S. L., Chung, W. H., Golovanevskiy, V., Farhat, H., & Pojtanabuntoeng, T. (2024). A study on the surface responses and degradation mechanisms of epoxy-amine coating subjected to UV accelerated weathering and hygrothermal ageing using ToF-SIMS and FTIR analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 228, 110930.
- 66- Dev, M., & Mukadam, M. (2025). Functional group profiling of medicinal plants using FTIR spectroscopy.
- 67- Ellerbrock, R. H., & Gerke, H. H. (2021). FTIR spectral band shifts explained by OM-cation interactions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 184(3), 388-397.
- 68- Khalil, M. M., Ismail, E. H., Mohamed, G. G., Zayed, E. M., & Badr, A. (2012). Synthesis and characterization of a novel schiff base metal complexes and their application in determination of iron in different types of natural water. *Open Journal of Inorganic Chemistry*, 2(2), 13-21.
- 69- Trivedi, M. K., Patil, S., Shettigar, H., Bairwa, K., & Jana, S. (2015). Effect of biofield treatment on spectral properties of paracetamol and piroxicam. *Chemical Sciences Journal*, 6(3).
- 70- Tavman, A., Elmal, A. Z., GÜRBÜZ, D., Hacıoglu, M., TANc, A. S. B., & Çinarli, A. (2023). Structural Characterization and Antimicrobial Activity of 2- [4, 6-(Cl/CH₃/CF₃)-benzimidazol-2-yl]-4-(OCH₃/Br)-phenols and their Zn (II), Pd (II) AND Au (III) complexes. *Revue Roumaine de Chimie*, 68(1-2), 49-59.
- 71- Abbate, S., Longhi, G., Mazzeo, G., Villani, C., Petković, S., & Ruzziconi, R. (2019). CF₃: an overlooked chromophore in VCD

References

- spectra. A review of recent applications in structural determination. *RSC advances*, 9(21), 11781-11796.
- 72- Li, H., Qi, Y., Chen, J., Yang, M., & Qiu, H. (2024). Development of amine-pillar [5] arene modified porous silica for CO₂ adsorption, and CO₂/CH₄, CO₂/N₂ separation. *Separation and Purification Technology*, 337, 126400.
- 73- Abu-Khadra, A. S., Farag, R. S., & Abdel-Hady, A. E. D. M. (2016). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Schiff base (E)-N-(4-(2-hydroxybenzylideneamino) phenylsulfonyl) acetamide metal complexes. *American Journal of Analytical Chemistry*, 7(03), 233.
- 74- Li, Q., Xu, K., Fan, S., Zhang, H., Wei, X., Xu, C., ... & Shi, L. (2025). Aqueous phase synthesis of all-inorganic halide perovskite CsPbCl_xBr_{3-x} nanocrystals using CsTFA as cesium source and surface ligand. *Next Materials*, 6, 100322.
- 75- Odah, O. A. (2024). Synthesis, Characterization, Anticancer Activity Study of Novel Curcumin Analogues Against A549 Lung Cancer Cell Line. *Central Asian Journal of Medical and Natural Science*, 5(4), 610-626.
- 76- Marion, D., & Wüthrich, K. (1983). Application of phase sensitive two-dimensional correlated spectroscopy (COSY) for measurements of ¹H-¹H spin-spin coupling constants in proteins. *Biochemical and biophysical research communications*, 113(3), 967-974.
- 77- Donald L. Pavia GML, George S. Kriz, James R. Vyvyan. Introduction To Spectroscopy. Cengage Learning 2013. 526-33 p.
- 78- Castañar, L., & Parella, T. (2015). Recent advances in small molecule NMR: improved HSQC and HSQMBC experiments. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 84, 163-232.
- 79- Ahmed, R. (2025). The Role of Two-Dimensional NMR Spectroscopy (2D NMR Spectroscopy) in Pharmaceutical Research: Applications, Advancements, and Future Directions. *Radinka Journal of health science*, 2(4), 391-396.
- 80- Jadeja, Y., Kapadiya, K., Shah, A., & Khunt, R. (2016). Importance of HMBC and NOE 2D NMR techniques for the confirmation of regioselectivity. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 54(1), 75-80.
- 81- Schoefberger, W., Schlagnitweit, J., & Müller, N. (2011). Recent developments in heteronuclear multiple-bond correlation experiments. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 72, 1-60.

References

- 82- Marek, R., & Lycka, A. (2002). ^{15}N NMR spectroscopy in structural analysis. *Current Organic Chemistry*, 6(1), 35-66.
- 83- Sloop, J. C. (2013). 19-Fluorine nuclear magnetic resonance chemical shift variability in trifluoroacetyl species. *Reports in Organic Chemistry*, 1-12.
- 84- Dahanayake, J. N., Kasireddy, C., Karnes, J. P., Verma, R., Steinert, R. M., Hildebrandt, D., ... & Mitchell-Koch, K. R. (2018). Progress in our understanding of ^{19}F chemical shifts. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (Vol. 93, pp. 281-365). Academic Press.
- 85- Dolbier Jr, W. R. (2016). *Guide to fluorine NMR for organic chemists*. John Wiley & Sons.
- 86- Gronenborn, A. M. (2022). Small, but powerful and attractive: ^{19}F in biomolecular NMR. *Structure*, 30(1), 6-14.
- 87- Bain, G. A., & Berry, J. F. (2008). Diamagnetic corrections and Pascal's constants. *Journal of Chemical Education*, 85(4), 532.
- 88- Louise, I. S. Y., Nabila, S., & Sugiyarto, K. H. (2019). Complex of Tris (phenanthroline) cobalt (II) Trifluoroacetate: Characterisation and Powder XRD Analysis. *Oriental Journal of Chemistry*, 35(5).
- 89- Sugiyarto, K. H., Kusumawardani, C., Sutrisno, H., & Wibowo, M. W. A. (2018). Structural analysis of powdered manganese (II) of 1, 10-phenanthroline (phen) as ligand and trifluoroacetate (TFA) as counter anion. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(2), 735.

Abstract

The study summarized the preparation of two enamine compounds from the reaction of the compound 4,4,4-trifluoro-1-(2-furyl)-1,3-butanedione (the basis compound), known by the common name furyltrifluoroacetone, with two aliphatic and aromatic primary amines. From them, six different complexes were prepared with the reaction of three metals: a metal from the third transition series, nickel, and two lanthanide metals, lanthanum and europium. The prepared compounds were characterized using nuclear magnetic resonance techniques ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT35, HSQC, HMBC, ^{15}N NMR, ^{19}F NMR. All these techniques were used due to the great controversy in the chemical structure of the two prepared enamine compounds due to the large number of isomers and chemical forms resulting from the rotation of the basic compound and the difference in the terminal and as a result of the occurrence of tautomerism in the two enamine compounds and the formation of the enol and ketone forms and the difference in the percentage of their presence in the solution according to the solvent used. As a result of the multiplicity of forms of the prepared enamine compounds, the nuclear magnetic resonance spectrum of the prepared ligands was not clear in the required form. When the prepared ligands were reacted with different metals from the third transition series and rare metals (lanthanides), the difference in the nuclear magnetic resonance spectra was observed. It was observed that the complexes prepared from the reaction of prepared ligands with lanthanides have the most distinct spectra of all previously prepared compounds due to the cessation of rotation of the compound in the complex and also due to the cessation of electronic transfer in enamine compounds due to the association with the metal in the complex. On the other hand, the effect of displacement factors, which are lanthanide metals, which act as displacement factors that separate and space the peaks of nuclear magnetic resonance, which causes simplification of the interpretation of the spectrum. The results of magnetic susceptibility and the results of electrical and molar conductivity measurements show that the prepared complexes do not contain ions outside the coordination ring and that the geometric shape of the prepared complexes is octahedral and sp^3d^2 hybridization for the complexes prepared from the reaction of enamine compounds with lanthanide metals, and the geometric shape is square planar and dsp^2 hybridization in the complexes prepared from the reaction of enamine compounds with nickel metal. The bonding in all the prepared

complexes is via the nitrogen and oxygen atoms, where the oxygen atom is the one that neutralizes the metal via a charged bond.

Republic of Iraq

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Misan

College of Science

Department of Chemistry



***Structural study of (Ni⁺², La⁺³, Eu⁺³) of new complexes based
on furyl trifluoro acetone derivatives***

A letter submitted to the College of Science – Misan University

It is part of the requirements for a master's degree in chemistry

by the student

Hiba Salih Mahdi

Bachelor of Chemistry – College of Science – Al- Basrah University 2010

Supervised by

Prof. Dr. Jassim Abbas Hussien