جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ميسان / كلية العلوم

قسم الكيمياء

بحث مقدم بعنوان
تحضير و تشخيص معقد يتكون من قاعدة شف مكونة من ٤،٤،٤- تراي فلورو-١- فينايل-١،٣- بيوتاديين و الانيلين مع فلز اللانثينام

الى كلية العلوم –جامعة ميسان

وهي جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم الكيمياء

مقدم من قبل الطالبان

زهراء كريم فاخر مريم كريم جبر

بأشراف الاستاذ

ا.م.د جاسم عباس حسين الحلفي

1445 هـ 2024 م

فَرِحِينَ بِمَآ ءَاتَىٰهُمُ ٱللَّهُ مِن فَضۡلِهِۦ

الاهداء

رجوتُ كريماً وقد وثقتُ بصنعهِ

وما كان من يرجو الكريم يخيبُ

الحمد لله حباً وشكراً وامتناناً ، الذي بفضله ها أنا اليوم أنظر الى حلماً طال انتظاره وقد أصبح واقعاً أفتخر بهِ

أما بعد أهدي بكل حب بحث تخرجي

الى القارورة المكنونة والدرة المصونة ريحانه القلب وقرة العين الى " والدتي "

الى الروح التي كانت نوراً تضيء عتمتي عندما تطفئني الأيام والظروف والغيمة تظلني وتسقيني دون رداً لجميلها الى " والدي "

الى من أمنت بقدراتي وامان أيامي وتذكرني بقوتي وتقف خلفي كظلي الى " آخواتي "

الى من اشتدت بهم ازري وكانوا خير عضيد " اخواني "

الى رفاق الخطوة الاولى والخطوة ما قبل الأخيرة الى من كانوا خلال السنين العجاف سحاباً ممطراً ، أنا ممتنة الى " صديقاتي "

الى الذين تركوا بصمه جميلة بتعاونهم وكانوا طريق العلم والمعرفة الى " أساتذتنا الافاضل "

شكراً لكم

الشكر والتقدير

تتزاحم الكلمات وتتسابق العبارات وأنا أخط السطور الأواخر في هذا البحث بحمد الله وتعالى ارى ان الواجب يحدوني لأقف فأسوق معاني الثناء بحق من أسدى وأحسن لي صنيعاً اذ أقدم شكري وتقديري وأعتزازي الى ا.م.د جاسم عباس حسين الحلفي يجزي متابعته وتوجيهاته وملاحظاته خلال مشوار البحث والتي كان لهُ عظيم الأثر في إخراج هذا البحث بهذا الشكل . كما أخص بأسمى العبارات الشكر والتقدير الى الست الفاضلة هبة صالح مهدي لما قدمته من جهد ونصائح ومعرفة طيلة إنجاز هذا البحث وشكراً لكل من أسهم وساعد ولو بكلمه تحفيز لإتمام هذا البحث كما اتقدم بجزيل الشكر الى عمادة كلية العلوم / جامعه ميسان / قسم الكيمياء

المحتويات

الفقـرة	الموضوع	رقم الصفحة
	الآية القرآنية	II
	الاهـداء	III
	الشكر و التقدير	IV
	المحتويـات	V

	الفصل الاول	6
(1-1)	β – diketones compound المقدمة	7
(2-1)	تطور بروابط β – diketones او β – diketophenol والمركبات ذات الصلة	8
(3-1)	حصائص β – diketones	9
(4-1)	Ligand 4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione المقدمة	11
(5-1)	الصفات الفيزيائية و الكيميائية لليكند	12
(6-1)	قواعد شف Schiff bases	13
(7-1)	تحضير قواعد شف	14
(8-1)	طريقة التفاعل التكثيفي	14
(9-1)	فوائد قواعد شف	16
(10-1)	فعالية بايولوجية لقواعد شف	16
(11-1)	تطبيقات قواعد شف ومعقداتها	17
(12-1)	اللانثانيوم المقدمة	18
(13-1)	حقائق عن اللانثانيوم	18
(14-1)	استخدامات اللانثانيوم	19
(15-1)	خصائص اللانثانيوم	19

	الفصل الثاني	20
	الجزء العملي (المواد – الادوات – طريقة العمل)	21-22

	الفصل الثالث	23
	النتائج و المناقشة	24-28

	المصادر	29-30

الفصل الاول

β – diketones compound

(1-1) المقـدمة Introduction :

علـى مـدى سـنوات عديـدة ، كانـت الـ β-diketones ذات أهميـة كبيـرة فـي الكيميـاء العضـوية وغيـر العضـوية والفيزيائية . يعد الارتباط الهيدروجيني أحد أهم التفاعلات غير التساهمية في الأنظمة الكيميائية والبيولوجية. إذا كان المانح بالبروتون والمستقبل للبروتون ينتميان إلى نفس الجزيئات ، فسيشكل النظام رابطة هيدروجينية داخل الجزيئات (IHB). إن β-diketones التي تحتوي على هيدروجين α واحد على الأقل قادرة على عرض صبغية كيتو-إنول. من المعروف أن شكل cis-enol من β-diketones يتميز بـ IHB قوي يتم تثبيت IHB في هذه الأشـكال مـن β-diketones بواسـطة حلقـة مخلبيـة مكونـة مـن سـتة أعضـاء

أكدت النتائج النظرية والتجريبية وجود أكثر من شكل مستقر من cis-enol لمركبات β-diketone لغير المتماثلة مثل (BA) (benzoylacetone) و(TFMHD) (1,1,1-trifluoro-5,5-dimethyl-2,4-hexanedione) و (DMHD) (5,5-dimethylhexane-2,4-dione) يختلف موضع توازن keto_enol في هذه المركبات وفقًا لمتغيرات المختلفة مثل الخصائص الإلكترونية للبديل ودرجة الحرارة وطبيعة المذيبات أيضًا ، أي متغير تؤثر على كثافة الإلكترون للحلقة المخلبية ستغير قوة الرابطة الهيدروجينية وثابت توازن keto_enol كانت بنية كل من شـكلي keto و enol وتـوازنهم ، موضـوعًا لدراسـات المكثفـه

أظهرت الدراسات التجريبية والنظرية على الداي كيتونات بيتا أن استبدال سحب الإلكترون (مثل ثلاثي فلورو ميثيـل، CF3) فـي موضـع بيتـا يضـعف قـوة IHB، بينمـا يزيـد محتـوى الإنـول فـي المركـب 4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedion المعروف باسم (trifluorobenzoylacetone) (TFBA)، باعتباره β-diketones غير متماثل، لـه شكلان مستقران من cis-enol ، 2-TFBA و4-TFBA. وتتميز هذه بموضع مجموعة الفينيل التي يمكن ربطها عند C2 أو C4، X-TFBA مثالًا تمثيليًا لمركبات β-diketones غير المتماثلة كيميائيًا مع بدائل مختلفة X = F وCl وBr في الموضع الفقرة لحلقة الفينيل. يعد هذا اختيارًا جيدًا للغاية لتقييم تأثيرات ذرات الهالة على الخصائص الجزيئية مثل التومرية ، والبنية الهندسية ، والأطياف الاهتزازية ، وقوة IHB. ثوابت التوازن التجريبية بين شكلين مستقرين من cis-enol لـ TFBA ، والتي أبلغ عنها Sloop et al. لقد أظهرت أن التوازن بين شكلين من cis-enol سريع نسبيًا لذلك من الممكن التعايش بين أشكال cis-enol المسـتقرة للجزيئـات المدروسـة فـي العينـة

(2-1) تطور بروابط β-diketone أو β-diketophenol والمركبات ذات الصلة :

تتم مراجعة تصميم وخصائص الأمثلة الأكثر صلة وتوضيحا من β-diketones أو β-ketophenols والمجمعات ذات الصلة، إلى جانب تطورها إلى أنظمة بوليمرية خطية أو ثلاثية الأبعاد أكثر تطورا. يعتبر إدخال وظائف مختلفة على محيط الجزء المنسق للديكتونات β والخصائص الفيزيائية والكيميائية الناشئة عن المجمعات ذات الصلة مرتبطا أيضا بإمكاناتها في إعداد الأجهزة، حيث تكون المكونات الجزيئية ضرورية. تتم مناقشة دور أيونات المعادن المختلفة في توجيه مسارات التحضير وضبط الخصائص الغريبة إلى الأنظمة الناتجة.

يتم الإبلاغ عن الإجراءات الاصطناعية التي تهدف إلى إدخال عدد متزايد تدريجيا من مجموعات الكربونيل داخل جزء التنسيق أو إلى زيادة إدراج مجموعات الفينول في نهاية أو بين جزء البولي كيتون وتشكيل المجمعات المثلية وغير المتجانسة ذات الصلة جنباً إلى جنب مع الخصائص الكيميائية المجسمة والمغناطيسية والبصرية الناشئة عن هذه التجمعات. كما يتم تقييم قدرة poly-β-diketones في الفصل الانتقائي لأيونات معدنية محددة عبر الأغشية السائلة. علاوة على ذلك، يتم توضيح تطوير المجمعات الناتجة في الاتجاه الثالث ، من خلال تنسيق مجموعات التجسير المناسبة، مع تشكيل أنظمة منفصلة أو بوليمرية بالتفصيل. أخيرا، تم أخذ إدراج مجموعات مانحة إضافية في المحيط أو بين الأجزاء β-diketonato في الاعتبار، إلى جانب دور الفواصل المحددة مع أو بدون مانحين إضافيين في تحديد البنى والخصائص الغريبة للمجمعات الناتجة.

(1- 3) خصائص β-diketone :

تحتوي مركبات β-diketone، والتي أبسط وأشهر أعضائها هو pentane-2,4-dione (يشار إليها بشكل غير رسمي باسم أسيتيل أسيتون)، على عدد من الخصائص المثيرة للاهتمام والمحددة للغاية بسبب بنيتها (وجود مجموعتين من الكربونيل مفصولتين بذرة كربون واحدة). السمة الحاسمة لها هي تحلل كيتو-إنول ، ووجود الكيتون وأشكال الإنول في حالة توازن . ينزاح التوازن في حالة β-diketones بقوة نحو شكل enol بسبب تكوين بنية الرنين المتميزة كحلقة مكونة من ستة أعضاء . يتأثر توازن كيتو-إنول بعدد من العوامل الأخرى ، وأهمها قطبية المذيبات ووجود البدائل وخصائصها (سواء البدائل الطرفية أو تلك الموجودة في مجموعة الميثيلين) . إن القدرة على تكوين مجمعات مستقرة مع معظم المعادن هي نتيجة مباشرة لوجود مثل هذه المركبات في شكل إينول كما في الشكل (1) ادناه

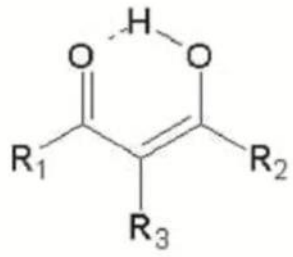


Fig. 1. General structure of β-diketones and the complex compounds they form

الشكل (1)

نظرًا لوجود مجموعتين من الكربونيل ، فإن الدايكيتونات بيتا تعتبر ركائز قيمة في العديد من التركيبات الكيميائية يمكن استخدامها على سبيل المثال . لتحضير ketoimines (بالتكثيف مع الأمينات) ، و thioketones والمركبات الحلقية غير المتجانسة المختلفة (مثل مشتقات البيريميدين). تعديلات مجموعة الميثيلين في جزيء β-diketone والتي تتضمن دمج بديل عادة لا تؤثر على نشاط المركب الناتج في تفاعلات أخرى. ولذلك ، فمن الممكن دمج البدائل التي قد تكون

مزيد من التعديل ، على سبيل المثال . عن طريق بلمرة الروابط غير المشبعة ، مما يفتح العديد من الإمكانيات لتطبيق المركبات الديكيتونز

نظرًا لخصائصها ، فقد تم استخدام الديكتونات ومجمعاتها في العلوم والصناعة . كثيرا ما تستخدم المركبات في تكنولوجيا البوليمر على سبيل المثال . كركائز لتصنيع المحفزات المتجانسة وغير المتجانسة ، كمحفزات البلمرة (المجمعات المعدنية) والمواد التي تعدل خصائص البوليمرات الناتجة (مقاومة الأشعة فوق البنفسجية ، مقاومة الأكسجين). غالبًا ما تستخدم مجمعات β-diketone (خاصة مع المعادن الانتقالية) كعوامل محفزة للتفاعلات، مثل أكسدة الأوليفين والإيبوكسيد أو oligomerization

كما تم استخدامها على نطاق واسع في الرعاية الصحية، سواء كمكونات صيدلانية نشطة (أو ركائز لتصنيع الأدوية) أو كإضافات تجميلية تقلل من الآثار الضارة للأشعة فوق البنفسجية على الجلد . علاوة على ذلك ، فهي مهمة للتحليل الكيميائي حيث يتم استخدامها لتركيز العينة (بسبب نشاطها المعقد)، أو لمراقبة تلوث الهواء (الفورمالدهيد) أو كمراحل ثابتة في كروماتوغرافيا الغاز (تحليل الأولين) . يتم استخدامها أيضًا كمضافات للوقود وأدوية مضادة للقرحة وأدوية وقائية للمعدة وأدوية مضادة للربو وأمراض الرئة وعوامل مسرطنة وعوامل مضادة لمرض السكر ومواد مالئة تعمل على تحسين خصائص البوليمر وركائز لتحضير البوليمرات الكارهة للماء والمركبات المضيئة

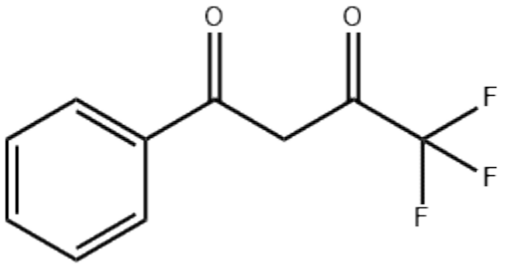
ونظرًا لخصائصها المعقدة ، فقد تم استخدامها أيضًا في حماية البيئة ، على سبيل المثال. لإستخلاب المعادن في مياه الصرف الصحي

ونظرًا لإمكاناتها البحثية والتطبيقية الواسعة، فقد تمت دراستها لعدد من السنوات ضمن مشاريع بحثية تم تنفيذها في قسم الكيمياء التنسيقية بجامعة التكنولوجيا وعلوم الحياة بسبب التطور

4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione

(4-1) المقـدمة Introduction :

هو مركب عضوي ينتمي إلى فئة الداي كيتونات(diketones) ، والتي تعتبر أحد أنواع الكيتونات (ketones) وهو مركب صلب بلوري أبيض اللون يُعرف هذا المركب بالاسم الكيميائي 4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione يمكن تمثيل التركيب الجزيئي لهذا المركب على النحو التالي كما في الشكل (2) :



الشكل (2)

حيث ان الوزن الجزيئي لهذا المركب هو حوالي 234.1 جرام/مول و من ضمن الخصائص الفيزيائية له هي درجة الانصهار تتراوح درجة انصهار هذا المركب حسب الشروط البيئية لكنها عادة تتراوح بين 80-90 درجة مئوية ودرجة غليان تبلغ درجة غليان هذا المركب حوالي 130-140 درجة مئوية والذوبانية يكون هذا المركب قابلاً للذوبان في المذيبات العضوية مثل الإيثانول والأسيتون

(1-5) الصفات الفيزيائية و الكيميائية لليكند :

1. **صفات فيزيائية** :

- **حالة الحالة** : يكون المركب صلبًا عند درجة حرارة الغرفة.
- **لون** : اللون الشائع لهذا المركب هو أبيض.
- **ذوبانية** : يكون المركب قابلًا للذوبان في المذيبات العضوية مثل الإيثانول والأسيتون ، ولكن قد تختلف قليلاً باختلاف درجة التلوث والتركيب الكيميائي للمذيبات.

2. **صفات كيميائية** :

- **تفاعلية الكيتون** : نظرًا لوجود مجموعتي كيتون في تركيبه ، يمكن أن يخضع المركب لمجموعة متنوعة من التفاعلات الكيميائية المعروفة للكيتونات ، مثل التكشير والأكسدة والاستبدال.
- **الحامضية** : المركب يكون قليل الحامضية بفعل المجموعة الكيتونية.

3. **تأثير الفلور** :

- تواجد الذرات الثلاثة للفلور يعزز من استقرار المركب ويؤدي إلى تأثيرات معينة على خواصه الفيزيائية والكيميائية.

4. **رائحة** :

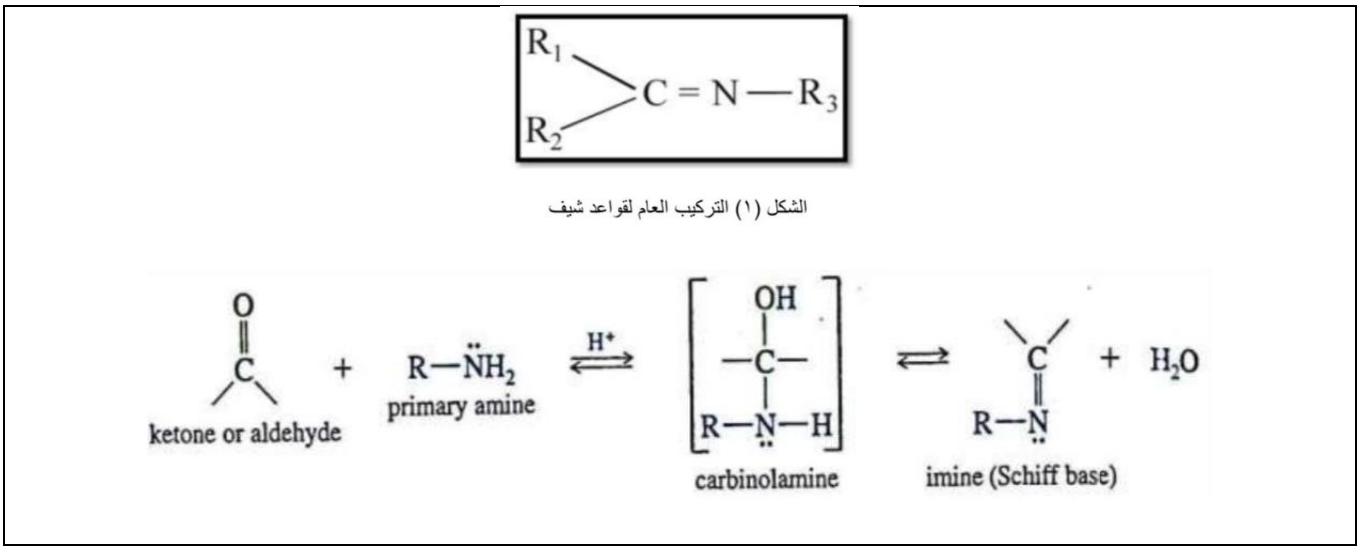
- بشكل عام ، ليس لديه رائحة قوية.

هذه بعض الصفات الرئيسية لمركب 4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione قد تختلف بعض الصفات بمراعاة ظروف التركيب والتخزين والتنقية

Schiff bases

(6-1) قواعد شف Schiff bases :

هي المركبات الكيمائية التي تحتوي على مجموعة الأيمين أو مايعرف (الأزوميثين- Azomethine) وتحضر من تكثف أمين أولي مع مجموعة كاربونيل فعالة سواء كانت الألدهايدات أو الكيتونات ألفاتية أو أروماتية كما في الشكل (3) والشكل العام لقواعد شيف هو

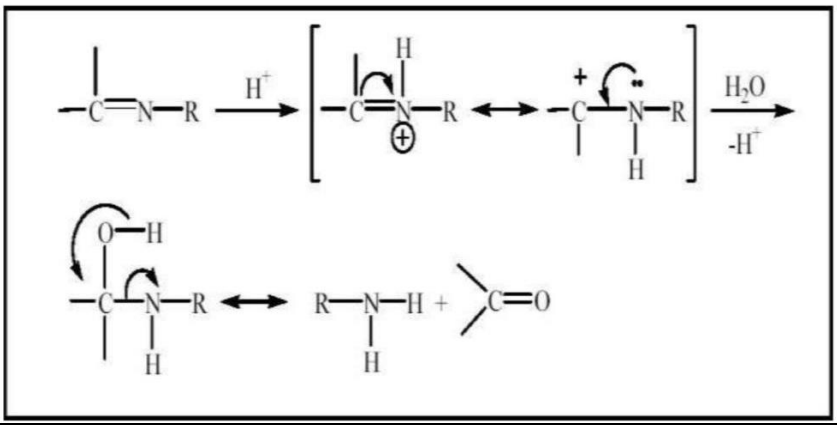


الشكل (١) التركيب العام لقواعد شيف

الشكل (3)

إن تفاعل مركبات الكاربونيل مع الامينات لتكوين قواعد شف هو من التفاعلات العكسية ، إذ إن نواتج التفاعل يمكن أن تتفكك وتعطي المتفاعلات نتيجة لوجود جزيئة الماء الناتجة من تفاعل التكثيف وهذا ما يسمى بالتحلل المائي لقواعد شف تمتاز قواعد شف الاليفاتية بعدم استقرارها في المحاليل المائية ، فقد بينت الدراسة التي قام بها العالم)pollack(وجماعته على قواعد شف المحضرة من تكاثف بعض الأمينات الألفاتية مع (1- Cyclohexene carboxy aldehyde) أن الخطوة الأولى في التحليل المائي تتضمن اضافة بروتون الى ذرة نيتروجين مجموعة الأزوميثين مكونة أيون الايمينيوم (ion iminium)

عند إضافة الماء ، يتكون أمين الكاربينول الوسيط ، والذي بدوره يتحلل إلى الألدهيد والأمين . أما قواعد شيف المشتقة من الألدهيدات العطرية فإنها تتحلل ببطء ، كما هو موضح في الشكل (4)



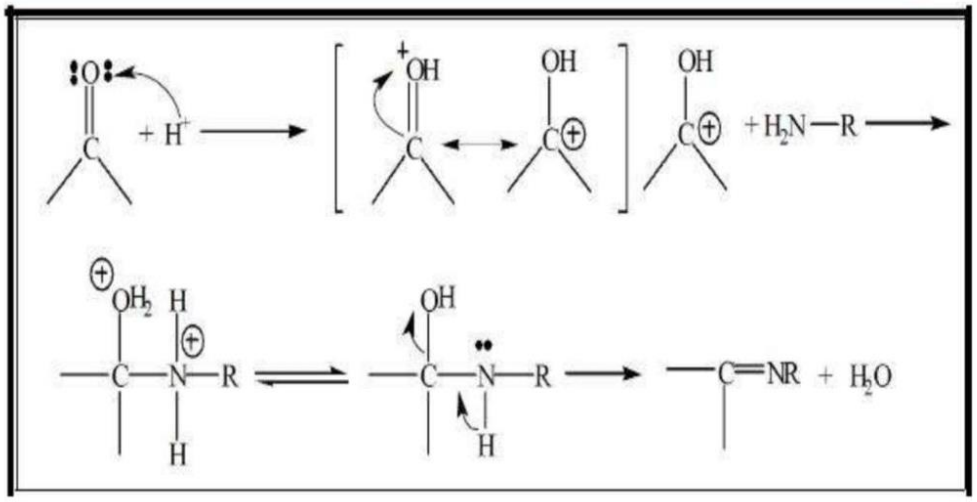
الشكل (4)

(7-1) تحضير قواعد شف Prepare the chef's base :

حُضرت قواعد شف لأول مرة من قبل العالم الألماني هوكو شف (Hugo Schiff) عام 1864وذلك من تكاثف الأمينات الأولية الاليفاتية أو الاروماتية وبعض الاحماض الامينية مع الالديهايدات والكيتونات الاليفاتية أو الاروماتية وهناك عوامل عدة يمكن أن تؤثر في تفاعل تحضير قاعدة شف منها الدالة الحامضية والتأثيرات الالكترونية والفراغية لمركب الكاربونيل والامين ولما كان الامين قاعدة فأنه غالبا مايبرتن في المحيط الحامضي ولهذا لا يستطيع أن يعمل كنيوكليوفيل ، والتفاعل يمكن أن يكون بطيئا أو لا يحدث في بعض الحالات ، وعلاوة على ذلك إن التفاعل يعاق في المحيط القاعدي الشديد بسبب عدم توفر البروتونات التي تعمل على تحفيز انتزاع مجموعة الهيدروكسيل من الكاربينول – أمين الذي يكون عادة غير مستقر. وبشكل عام فإن تفاعل الالديهايد مع الأمين يكون أسرع من الكيتون بسبب كون مركز تفاعل الالديهايد أقل إعاقة مقارنة بالكيتون وأيضا أن ذرة كاربون الكاربونيل في الكيتون تهب كثافتها الالكترونية مايجعلها أقل شحنة إلكترونية مقارنة بالالديهايد ويمكن أن تحضر قواعد شف بطرق مختلفة منها :

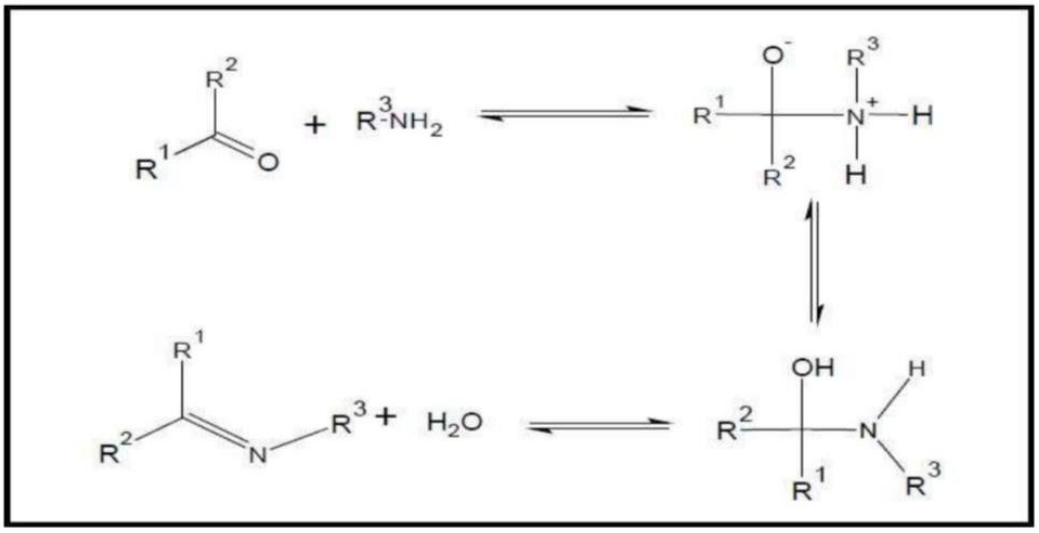
(8-1) طريقة التفاعل التكثيفي : Condensation Reaction Method

تعد هذه الطريقة من أشهر الطرق في تحضير قواعد شف وفيها يحفز التفاعل بوجود قطرات من حامض الخليك الثلجي أو بارا تلوين حامض السلفونيك أو حامض الهيدروكلوريك أو بولي بروبيلين كلايكول(PPG) وغالبا ما يحصل التفاعل بالتصعيد الارجاعي(Reflux) لمركبات الكاربونيل مع الأمين ودرست ميكانيكية التفاعل من قبل العديد من الباحثين وقد فسرت على أن الحامض يهب بروتون لمجموعة الكاربونيل لتكوين أيون الكاربونيوم الذي يضاف إلى الأمين فيما بعد بخطوة سريعة جدا، والخطوة المحددة للسرعة هي خطوة إزالة البروتون (Deprotonation) من المركب الوسطي لتكوين الكاربينول أمين والذي يكون غير مستقر سرعان ما يفقد جزيئة ماء لتكوين الايمين وكما موضح في الشكل (5)



الشكل (5)

وفي بعض الحالات لا يحتاج تفاعل الى وجود الحامض المعدني او العضوي كعامل مساعد للبرتنة كما في الشكل (6)



الشكل (6)

من ناحية أخرى، تتكثف الألدهيدات والكيتونات الأليفاتية بسرعة مع الأمينات الأولية لتكوين قواعد محبة للدهون، حيث لا يوجد أي اعاقه فراغية لمجموعتي الأريل والفينل. أما الاورماتيه فتفاعلها أبطأ مع الأمينات، لذا فهي تتطلب إضافة حامض عامل مساعد ، وفي بعض الحالات تسخينها إلى درجات حرارة عالية للحصول على التفاعل

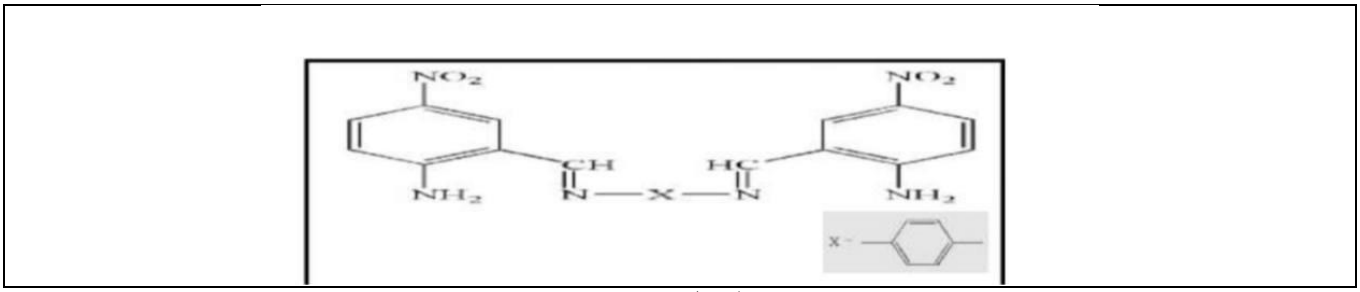
(9-1) فوائد قواعد شيف "Important of Schiff bases"

1. عوامل محفزة
2. في التفاعلات الكيميائية الضوئية
3. في الكيمياء العضويه الفلزية
4. في الصناعات الدوائية والأدوية والبكتيرية
5. في الكيمياء البيئية
6. في كيمياء التحليلية

(1 - 10) فعالية البايولوجية لقواعد شف Biological Activity of schif bases :

تعد قواعد شف من المركبات الوسطية المهمة في تحضير بعض المركبات ذات الفعالية البايلوجية مثل β-Lactams. فضلا عن اهميتها في المجال الحيوي حيث استعملت كمضادات للبكتريا والفطريات والسرطان وغيرها. وتعزى الفعالية البايلوجية لهذه المركبات الى تكوين كليتات مستقرة مع الايونات الفلزية الموجودة في الخلية وان وجود مجموعة الازوميثين (C=N)في هذه الجزيئات يكون عاملاً فعالاً وملائماً لتكوين معقدات مستقرة مع الايونات الفلزية لذلك تم تحضير عدد كبير من قواعد شف وجرى دراسة فعاليتها البايلوجية حيث اشارت دراسة حديثة العهد التي قام بها كل من (Rajavel و Sakthiltha) أن قواعد شيف

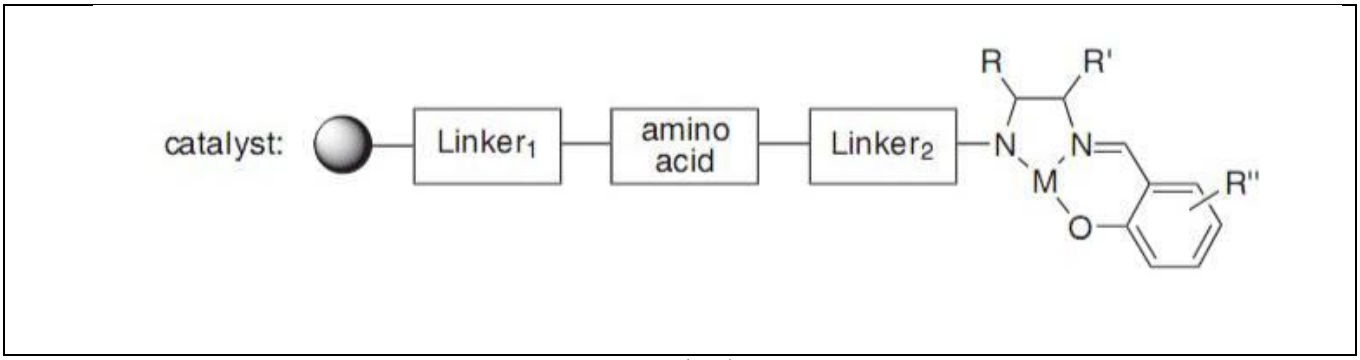
المشتقة من تكاثف 2-amino-5-nitrobenzaldehyde مع p-Phenylenediamine تمتلك فعالية بايولوجية مع الكثير من أنواع البكتريا كما في الشكل (7) يوضح الصيغة المحضرة



الشكل (7)

(11-1) تطبيقات قواعد شف ومعقداتها :

تعد الايمينات ومعقداتها الفلزية صنفاً من المركبات التي درست بشكل واسع بسبب فعاليتها الكيميائية وقدرتها المخلبية وخصائصها الفيزيائية وتطبيقاتها الكثيرة في مجالات عديدة ومنها المجالات الصناعية إذ أستخدمت بوصفها مواد مانعة للتآكل ومحفزات ، وفي تحضير البوليمرات ، وكما أستخدمت الإيمينات في البوليمرات لزيادة خاصية التوصيل الكهربائي ، كما تم استخدام معقدات الايمينات في صناعة الحبر والأصباغ ، و تكون هذه المركبات مع فلزات ألعناصر الانتقالية معقدات مخلبية ملونة تستخدم في التشخيص النوعيوالكمي الدقيق لكثير من الأيونات الفلزية ، كما استخدمت الايمينات في ألتشخيص والتحليل الكمي وفصل المركبات الحاوية على مجموعة الكاربونيل ، كما أن للأيمينات أيضا تطبيقات في كيمياء العقاقير والصناعات الدوائية وذلك لامتلاكها فاعلية بيولوجية بسبب احتواء هذه المركبات على مجموعة الأزوميثاين لهذا تستخدم بوصفها مضادات لكثير من ألأمراض كونها تعمل مضادات للتشنج ومخفضات ضغط ألدم وكما معروف أيضا فأن الايمينات ومعقداتها أبرزت مجموعة واسعة من الخصائص الصيدلانية بوصفها مضادات للالتهابات ومضادات للفيروسات وكذلك مضادات للفطريات والبكتريا كما تعد الايمينات مضادات لمرض السل ولها أهمية كبيرة في عملية الرؤية والتفاعلات المتضمنة نقل مجموعة الأمين بتأثير أنزيمي وبعض التفاعلات المعجلة بواسطة فيتامين B6 كما أستخدمت بعض معقدات الايمينات الحاوية على الكوبلت بوصفها عوامل جديدة ضد مرض السرطان كما في الشكل (8)



الشكل (8)

اللانثينام

(12-1) المقدمة Introduction :

اللانثينام هو عنصر من العناصر الكيميائيّة ، نادر الانتشار والوجود ، يُرمز له بالرمز الكيميائيّ الخاص به La عدده الذريّ يساوي 57 ، يقع ضمن عناصر الجدول الدوريّ في المجموعة الثالثة والدورة السادسة ، يتبع في تصنيفه إلى اللانثانيدات Lanthanides ، يعود في تسميته إلى إحدى الكلمات اللاتينيّة والتي تعني الأكذوبة المُختفية و عدد الأكسدة المستقر المعتاد لأيونات اللانثانيدات هو +3

يُعتبر هذا العنصر من العناصر الأرضيّة التي تنتشر في العديد من الأماكن ولكن بكميّات ونسب مُنخفضة نوعاً ما هذا وقد يتم العثور على اللانثينام في العديد من دول ومناطق العالم كروسيا وكندا والارجنيتن إلى جانب وجوده في كل من الهند والنمسا وأوروبا .

يُظهر تفضيل المواد المنبعثة (معقدات اللانثانيد) المغلفة في الطبقة المنبعثة من OLEDs العديد من الأنشطة الفيزيائية الضوئية ، بما في ذلك ضبط لون الانبعاث ، وتدهور الصورة وانتقال الطاقة (إشعاعيًا) جنبًا إلى جنب مع التعديل الكهربائي للأجهزة.

(13-1) حقائق عن اللانثينام:

1) من الممكن أن يتواجد اللانثينام في مجموعة من المعادن التي يرتبط بها بشكلٍ كبير، ومن أشهر هذه المعادن معدن الأباتيت والمونازايت ، إضافةً إلى تواجده وبكميّات كبيرة نوعاً ما في كل من الكاسايت والفلوروسبار.

2) يمتاز اللانثينام بسرعة احتراقه في الهواء ، خاصةً عند تعرّضه إلى درجات حرارة عالية ونتيجة لعمليّة الاحتراق هذه سيتم تكوين عدداً من الأكاسيد نذكر منها أكسيد اللانثينام ، كما أنّ هذا العنصر قادر على تكوين مجموعة من الاملاح الخاصة به.

3) من الممكن أن يتم انتاج وتكوين هذا العنصر في أثناء حدوث العديد من التفاعلات النوويّة وذلك من خلال البدء بعمليّة انشطار للعديد من العناصر كاليورانيوم والثوريوم أو البلوتونيوم.

4) كما أنّه ومن الممكن أن يتم انتاج هذا العنصر عن طريق تسخينه ووضعه مع عدد من المركبات خاصةً كلوريد الأمونيوم أو فلوريد الأمونيوم الأمر الذي يؤدي في النهاية إلى تكوين وإنتاج كل من اللانثانوم والكلوريد إلى جانب انتاج الفلوريد.

5) يتواجد اللانثينام في العديد من الأجهزة والأدوات المنزليّة ، حيث يتواجد في كل من التليفزيونات المُلونة ومصابيح الفلورسينت ، إلى جانب وجوده في العديد من مصابيح الإنارة والزجاج.

(14-1) استخدامات اللانثينام :

1) يتم استخدامه بشكل رئيسيّ في صناعة العديد من السبائك، خاصةً سبائك الهيدروجين الإسفنجيّة.

2) يدخل في صناعة أحجار ولاعات السجائر(القداحات) .

3) يتم استخدامه بشكلٍ نادر وخاص في صناعة بعض أنواع الزجاج الضوئيّ كالزجاج القادر على امتصاص كميّة كبيرة من الأشعة تحت الحمراء.

4) يمكن إضافة كميّات قليلة من هذا العنصر لصناعة عدسات الكاميرا والتلسكوبات وذلك نظراً لقدرته على زيادة قدرة هذه الكاميرا على كسر أشعة الضوء الواصلة إليها.

5) تم استخدامه لأول مرة في صناعة بعض من أجزاء المصباح الغازيّ والمعروف باسم الفتيل.

6) يُعتبر اللانثينام واحد من اهم المصادر التي تدخل في صناعة العديد من أنواع البطاريات خاصةً بطاريات السيارات.

7) يتم استخدام العديد من مركبات هذا العنصر في صناعة الانابيب الإلكترونيّة.

8) يتم استخدامه بشكلٍ كبير في عمليّات الإنارة والإضاءة خاصةً في دور السينما كونه يزيد من مدى رؤية ووضوح العرض.

(15 -1) خصائص اللانثينام :

1) يُعتبر اللانثينام من الفلزات الطريّة والناعمة.

2) يمتاز بلونه الأبيض المائل في أغلب الأحيان إلى الفضيّ.

3) سريع الذوبان والتأثر عند تعرُّضه إلى الهواء ولفترات طويلة.

4) يحتوي على عددين تأكسد ، واحد منهم مُستقر بشكل كبير.

5) قابل للذوبان بسهولة عند وضعه في حمض الكبريتيك.

6) يمتاز بقدرته العالية على تكوين مجموعة من المركبات خاصةً عند ارتباطه مع مجموعة من العناصر المُختلفة كالنيتروجين والفلور والكربون والفسفور.

7) يوجد اللانثينام في الحالة الصلبة.

8) له نظام بلوري سداسي الشكل.

9) يمتلك مغناطيسيّة مُسايرة.

10) يصل مقدار صلادته حسب مقياس موس إلى"2.5" موس.

الفصل الثاني

الجزء العملي

الاجهزة و الادوات المستخدمة اثناء البحث :

1) beaker بيكر
2) Oven اوفن
3) Glass watch زجاجة ساعة
4) Funnel قمع
5) Cylinder سلندر
6) Magnetic stir bar كبسولة التحريك المغناطيسية
7) Hotplate موقد حرارة
8) filter paper ورق ترشيح
9) Conical flask دورق مخروطي
10) Water bath حمام مائي
11) Sensitive electronic balance ميزان الكتروني حساس
12) Thermometer محرار
13) Para film
14) Bitri dush طبق بتري

المواد المستخدمة اثناء البحث :

1) Ethanol
2) Acetone
3) Aniline
4) Acetic acid
5) Distilled water
6) 4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione
7) n hexane 70%
8) $LaCl_3.6H_2O$
9) Charcoal

طريقة العمل :

تحضير الليكاند (4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-3-phenylamino but-2-en-1-one)

1) حضر ليكاند لقاعدة شف والمشتق من تفاعل مركب aniline مع مركب بيتا داي كيتون B-diaketone
2) اذيب (4.58 mmole : 0.4265 g) من مركب بيتا داي كيتون 4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione في 5ml من الايثانول المطلق في دورق زجاجي سعة 100ml بعد اضافة قطرات من حامض الخليك الثلجي

3) يتم اضافة بشكل تدريجي (aniline 4.58 mmole : 0.4173 ml) المذاب في 5ml من الايثانول المطلق ، ترك المزيج لمدة (24hr) تحت التصعيد الارجاعي Reflux بدرجة حرارة $70C^{o}$

4) بعد انتهاء التفاعل يترك المزيج ليجف داخل الاوفن oven بدرجة $38C^{o}$

5) اجراء عملية اعادة البلورة باستعمال مزيج ethanol 70% : n_hexane 30% و Charcoal
6) ثم يرشح المزيج ويترك الراشح يبرد ويتكون بلورات قاعدة شف Schiff base

تحضير المعقد

1) حضر معقد العنصر الانتقالي Lanthanum لليكاند المحضر 4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-3-phenylamino but-2-en-1-one من خلال مزج (4.58 mmole : 0. 4265 g) من الليكاند المذاب في 5ml ايثانول مطلق مع (1.111 mmole : 0.1779 g) من ملح الفلز $LaCl_3.6H_2O$ المذاب بـ 5ml ايثانول مطلق

2) صعد المزيج إرجاعياً لمدة (5hr) بدرجة $70C^{o}$ ولوحظ تغير اللون

3) بعد انتهاء التفاعل يترك المزيج يجف داخل الاوفن oven بدرجة $38C^{o}$ ثم اجراء عملية البلورة باتعمال مزيج ethanol 70% : n_hexane 30%

4) ثم يرشح ويترك الراشح يبرد ويجف ويكون بلورات المعقد Complex

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

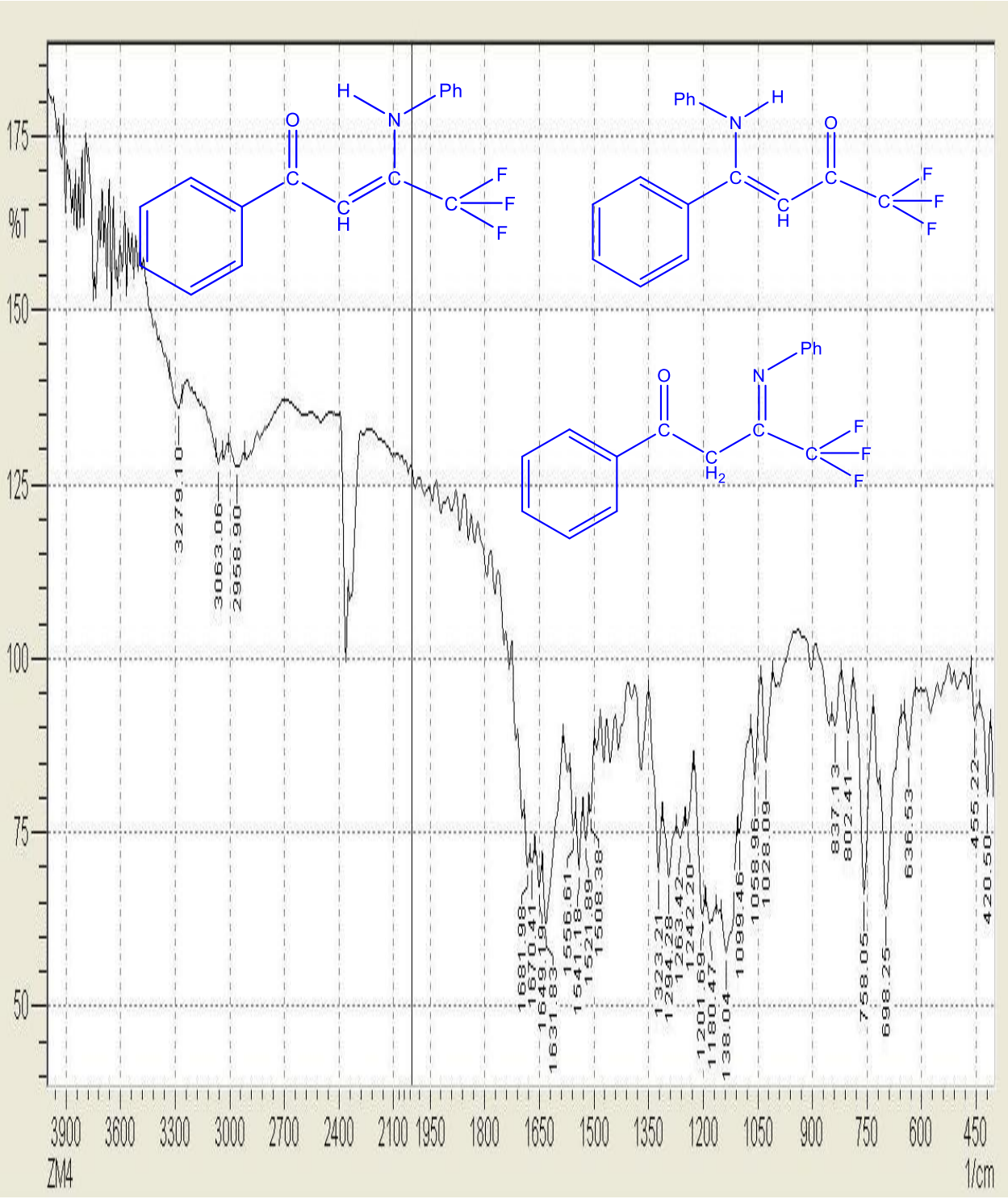
(3- 1) اطياف تحت الحمراء للمركبات المحضرة

قيست اطياف تحت الحمراء (I.R) للمركبات المحضرة حيث قيس طيف تحت الحمراء لقاعدة شف المحضرة في كلية العلوم-جامعة ميسان بواسطة جهاز(SHIMADZU, FTIR-8400S).ايضا قيس طيف تحت الحمراء للمعقد في كلية الطب-جامعة ميسان.

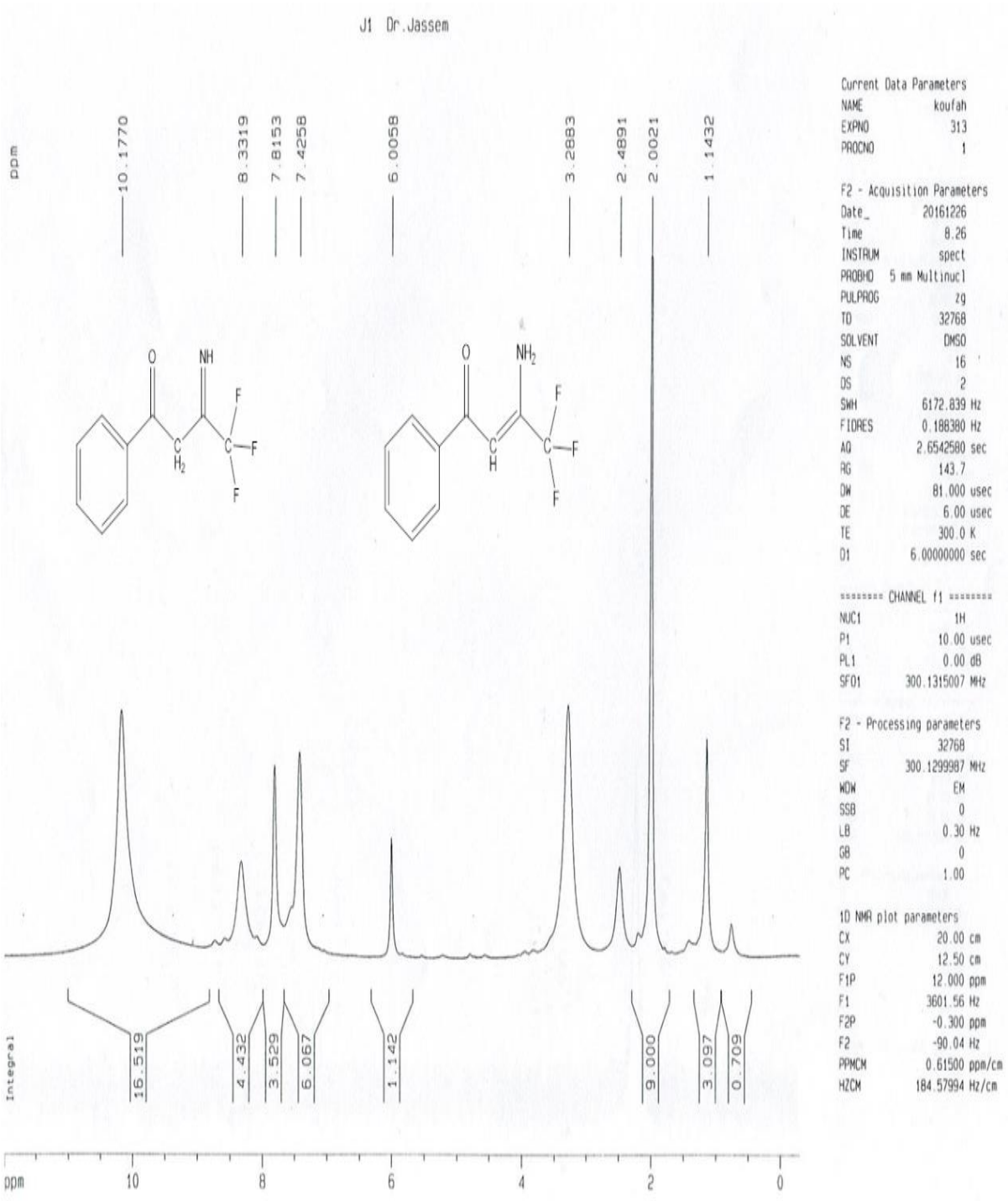
(3- 2) طيف تحت الحمراء للمركب المحضر

(z)-4,4,4-trifluoro-1-phenyl-3-(phenylamino)butan-1-one

قيس طيف تحت الحمراء للمركب (Z)-4,4,4- تراي فلورو-1- فينايل-3-(فينايل اماين) بيوتان-1- اون ، في كلية العلوم - جامعة ميسان ، الطيف موجود في الشكل (3-1) ادناه ، امتصاص انحنائي رباعي مميز جداً وحاد (بسبب القطبية) لمجموعة CF_3 عند المنطقة cm^{-1} 1201.69-1099.46 ، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة C=O cm^{-1} 1631.83 ، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة C-H الاليفاتية عند 2958.90 cm^{-1} ، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة C-H الاروماتية عند cm^{-1} 3063.06 ، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة N-H عند cm^{-1} 3279.10 . يكون المركب على شكل ايزومرات بسبب اختلاف المعوضات على طرفي البيتاداي كيتون والشكل السائد هو الاينول الذي يكون فيه مجموعة $H\text{-}N\text{-}CH_3$ على طرف مجموعة CF_3 كما هو في المصادر المحضرة والقريبة من قاعدة شف المحضرة كما في الشكل (3-2) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني [..].


%T
175
150
125
100
75
50
3279.10
3063.06
2958.90
1681.98
1670.41
1649.19
1631.83
1556.61
1541.18
1521.89
1508.38
1323.21
1294.28
1263.42
1242.20
1201.69
1180.47
1138.04
1099.46
1058.96
1028.09
837.13
802.41
758.05
698.25
636.53
455.22
420.50
3900 3600 3300 3000 2700 2400 2100 1950 1800 1650 1500 1350 1200 1050 900 750 600 450
ZM4
1/cm

الشكل (3-1)

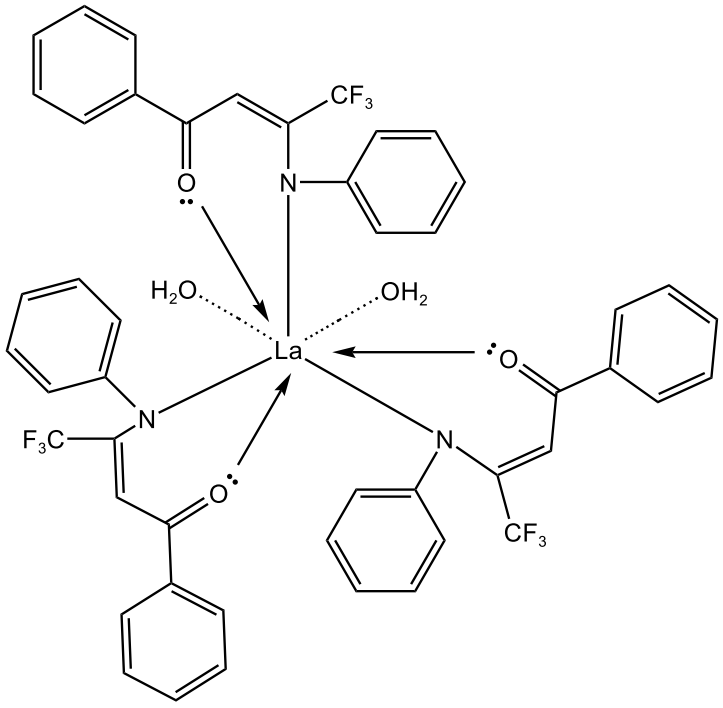


الشكل 2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب

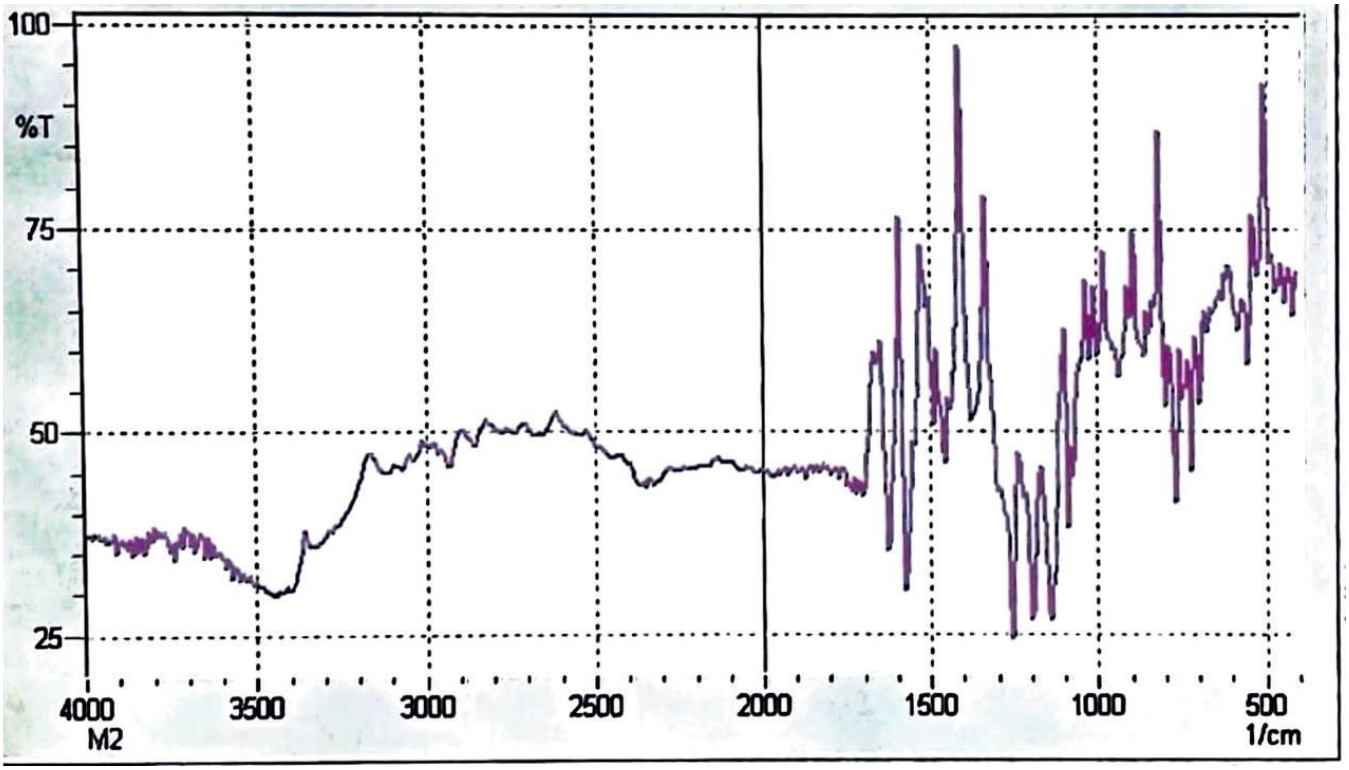
(z)-3-امينو-4،4،4-تراي فلورو-1-فينايل بيوت-2-ين-1-اون.

(3- 3) طيف تحت الحمراء للمعقد

قيست أطياف تحت الحمراء للمعقدات المحضرة حيث يلاحظ في طيف المعقد في الشكل (3-3) امتصاص رباعي عند المنطقة ($1100 - 1250\ cm^{-1}$) تعود لمجموعة (CF_3) ناتجة من حركة الاواصر (Rocking , wagging, twisting, scissoring) ، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة C=C عند ($1600\ cm^{-1}$) ، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة C=O عند ($1650\ cm^{-1}$) ، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة (-CH) الاليفاتية عند ($2900\ cm^{-1}$)، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة (-CH) الاورماتية عند ($3100\ cm^{-1}$) ، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة (N-H) ($3350\ cm^{-1}$) والتي تدمج مع مجموعة (OH) الناتجة من الماء الموجود في المعقد مما يكون حزمة عريضة نوعاً ما كما موضح في الشكل (4-3) ، نلاحظ أزاحه الامتصاص الاتساعي لمجموعة C=O دلالة على ارتباطها بالفلز عن طريق الاصرة تناسقية (منح مزدوج الالكتروني) ، ويلاحظ أزاحه الامتصاص نحو الأقل إشارة الى ضعف ثابت قوة الاصرة C=O ، ايضاً يلاحظ عدم تكوين أواصر هيدروجينية ضمنية في المعقد نتيجة لكبر حجم phenyl مما يعيق الارتباط .



الشكل (3-3)



الشكل (3-4)

المصادر

1. Dalia, S. A. et al. A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application. Int. J. Chem. Stud. 6, 2859–2866 (2018).

2. Patil, M. K., Masand, V. H. & Maldhure, A. K. Schiff base metal complexes

3. Matela, G. Schiff bases and complexes: a review on anti-cancer activity.

4. "ChemieFreunde Erkner e. V. – Ullmann, Fritz". chemieforum-erkner.de. Retrieved 2021-12-02.

5. CHEManager (2014-03-29). "Die Enzyklopädie der Technischen Chemie.100 Jahre jung und immer schon ein Pionier: Der Ullmann's". chemanager-online.com. Retrieved 2021-12-02.

6. CHEManager (2014-03-29). "Die Enzyklopädie der Technischen Chemie.100 Jahre jung und immer schon ein Pionier: Der Ullmann's". chemanager-online.com. Retrieved 2021-12-02.

7. CHEManager (2014-03-29). "Die Enzyklopädie der Technischen Chemie.100 Jahre jung und immer schon ein Pionier: Der Ullmann's". chemanager-online.com. Retrieved 2021-12-02.

8. Wang CY, Nagase H, Lee MS, Ksebati B: Arylamination and arylation of 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione. Chem Res Toxicol 5: 183–187, 1992.

9. Ibtisam K. Jassim, Ph.D. Thesis, Baghdad University (2001).

10. Phatak P. V.Jolly and K.Sharma ,Orient .J.Chem 16,493.(2000).

11. Jarrakpour A.A.,M.Motamedifar ,K. Pakshir ,N.Hadi and M.Zarei,Molecules ,9, 815 ,(2004).

12. Maradiya H. R., J. Serb .Chem. Soc. 67 (11) 709 (2002).

13. Maradiya H.R,V.S.Patel.J.Serb. Chem.Soc.,66(2).87 (2001).

14. Holla.B.S.,N.K.Poorjary. S.B.Rao and M.K.Shivanada,Eur.J.Med. 37,511 (2002).

15. Silverstein B. and Morrill. Spctrometri Identification of Organic
16. Compounds ,fourth edition (1980).

17. Rahman,M.U. and S.Gul. Antibacterial activity of hydrodistilled essential oil of Psammogeton canescens N.O.Umbelliferae. Biotechnol.1(1):55-60.

18. F. D. Lowy, N Engl J Med, 339, 520, (1998).