جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ميسان / كلية العلوم

قسم الكيمياء

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

الى مجلس كلية العلوم – جامعة ميسان

وهي جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم الكيمياء

مقدم من قبل الطالبان

مرتضى محمد جاسم يقين رعد جري

بأشراف الاستاذ

ا.م.د جاسم عباس حسين الحلفي

1445 هـ 2024م

وما توفيقي إلا بالله

الاهداء

الحمد لله حُباً وشكراً وامتناناً على البدء والختام

((وَآخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ))

من قال انا لها " نالها"

وانا لها إن أبت رُغما عنها أتيتُ بها

لم تكن الرحلة قصيرة ولا ينبغي لها أن تكون لم يكن الحلم قريباً ولا الطريق كان محفوظاً

بالتسهيلات لكنني فعلتها ونلتها

الى من لا ينفصل أسمي عن اسمه ذلك الرجل العظيم رجل علمني الحياة بأجمل شكل وبذل كل ما بوسعه ولم يبخل

مأمني الوحيد وفرحتي الدائمة (ابي)

الى من جعل الله الجنة تحت اقدامها ملاكي الطاهر وقوتي بعد الله داعمتي الأولى والأبدية

والشمعة التي كانت لي في الليالي المظلمات

سر قوتي ونجاحي ومصباح دربي (امي)

الى من شد الله بهم عضدي فكانوا خير معين وخيرة ايامي وصفوتها قرة عيني (اخواني – اخواتي)

الى من كان عوناً وسنداً في هذا الطريق . . . . لرفقاء السنين وأصحاب الشدائد

أهديكم هذا الانجاز وثمرة نجاحي الذي طالما تمنيته

ها انا اليوم أتممت أول ثمراته راجياً من الله أن ينفعني بما علمني وأن يعلمني ما أجهل ويجعله حجة لي لا علي

الشكر والتقدير

الحمد لله الذي وفقني وأعانني على إتمام هذا البحث ، أتوجه بجزيل الشكر وعظيم الامتنان إلى كادر جامعة ميسان / كلية العلوم، وبالأخص إلى مشرف البحث ا .م .د جاسم عباس حسين الحلفي الذي كان له دور بارز وبصمة واضحة في إنجاح بحث التخرج كُل عبارات الشكر والتقدير لا تفيك حقك ، لقد بذلت جهودًا مضاعفة في العمل وكان ذلك انعكاسًا لجميل أخلاقك وروحك المعطاءة نسأل الله أن يجزيك عنا كُل خير كما أتوجه بالشكر الخاص الست الفاضلة هبه صالح مهدي بالشكر والتقدير والامتنان الى حضرتها لما قدمته لنا من مساعدة طيلة مشوارنا البحثي كما اتوجه بالشكر لكل الأصدقاء والعائلة ، فأنتم السند في مسيرتي، لم تتركوني يومًا وقدمتم لي الدعم والأمل في أصعب الأوقات ، لكم كُل الشكر والامتنان على كُل نصيحة ولحظة قضيتموها معي ولي، مساندة وتشجيعًا

قائمة المحتويات Content list

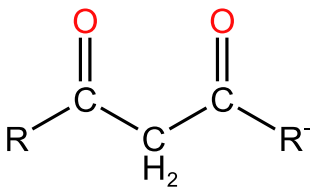
الفقـرة	الموضوع	رقم الصفحة
	الآية القرآنية	II
	الاهـداء	III
	الشكر و التقدير	IV
	قائمة المحتويـات	V
	الفصل الاول **β – diketone compound**	7
(1-1)	المقدمـة	7
(2-1)	التحضير الكيميائي	8
(3-1)	المركبات المشابهة	9
(4-1)	الاستخدامات و التطبيقات	11
(5-1)	الخصائص الفيزيائية	12
	Ligand : 4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione	13
(6-1)	المقدمة	13
(7-1)	الصفات الفيزيائية و الكيميائية لليكند	14
(8-1)	قواعد شف Schiff bases	15
(9-1)	تسميات قواعد شف	15
(10-1)	تصنيف قواعد شف	16
(11-1)	مميزات قواعد شف	17
(12-1)	ميكانيكية قواعد شف	18
(13-1)	تحضير قواعد شف وكيميائها الفراغية	19
(14-1)	استخدامات قواعد شف ومعقداتها الفلزية	21
(15-1)	اللانثانيوم المقدمة	22
(16-1)	حقائق عن اللانثانيوم	22
(17-1)	استخدامات اللانثانيوم	23
(18-1)	خصائص اللانثانيوم	23
	الفصل الثاني (الجزء العملي)	25-24
	الفصل الثالث (النتائج و المناقشة)	26-30
	المصادر References	31-32

الفصل الاول

β − diketone compound

(1-1) المقـدمة Introduction :

المركبات التي تحتوي على مجموعتي كيتون في السلسلة الكاربونية ، خاصة عندما يكون بينهما ذرة كاربون واحدة تُعرف بمركبات بيتا – داي كيتون β-diketone ، هذه المركبات تمتلك صيغة عامة $(RCO - CH_2 - COR^-)$ حيث R^- و R يمكن أن يكونا سلاسل هيدروكاربونية أو مجموعات عضوية أخرى الميزة الكيميائية لهذه المركبات هي وجود فاصل الكربونيل $(C = O)$ الذي يعطيها خصائص كيميائية مميزة كالقدرة على تكوين اواصر هيدروجينية داخلية والتناسق مع الفلزات لتكوين مركبات تناسقية متنوعة



β-diketone

تعد مُركبات بيتا – داي كيتون β-diketone من أكثر الليكندات التي تمت دراستها في كيمياء المعقدات المعدنية اكتسبت بيتا – داي كيتون β-diketone الكثير من الاهتمام نظراً لأهميتها كروابط جيدة للاستخلاب مع المعادن ، كوسيط في تخليق الحلقات غير المتجانسة الأساسية مثل (Pyrazole ، Flavones)

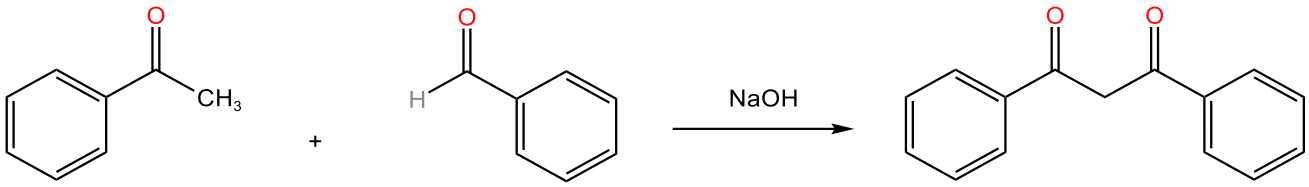
مركبات بيتا – داي كيتون β-diketone تشتهر بكونها ليكاندات ممتازة بسبب توافرها على مواقع تنشيطها الذي يسمح باستخدامها في تكوين معقدات تناسقية مع مختلف الأيونات المعدنية . الليكندات ، في الكيمياء التناسقية ، هي جزيئات قادرة على التبرع بزوج من الإلكترونات إلى مركز فلزي لتكوين رابطة تناسقية ، إنّ تكوين هذه المعقدات يأتي بأهمية خاصة في العديد من الصناعات والتطبيقات ، بما في ذلك تطوير الأدوية والكشف عن الفلزات

من المعروف أن بيتا – داي كيتون β-diketone له شكلين ، اما اينول enol او كيتو keto أحد الخصائص الأكثر اهتمام هو التحويل بين الشكلين والذي أطلق عليه اسم keto - enol tautomerism شكل اينول enol أكثر استقرارًا من شكل كيتو keto في المحلول ، ويمكن أن يتأثر التوازن tautomeric بعوامل مختلفة مثل (solvent Polarity قطبية المذيبات Ph Values قيم الرقم الهيدروجيني)

(2-1) التحضير الكيميائي لـمركبات بيتا داي كيتون β-diketone :

يمكن تحضير مركبات بيتا داي كيتون عن طريق العديد من الطرق الكيميائية ، من بين هذه الطرق تتضمن أبرزها تفاعل الألدول (Aldol reaction) : هو تفاعل كيميائي هام يستخدم لتحضير المركبات البيتا داي كيتون. هذا التفاعل ينطوي عادة على تفاعل مركب الدهايد مع مركب كيتون في وجود قاعدة ، ويؤدي إلى تشكيل مركب جديد يحتوي على مجموعة الألدهايد ومجموعة الكيتون. يمكن أن يحدث التفاعل بين مركبين مختلفين أو بين جزيئين من نفس المركب

لتحضير هذا المركب 1,3-Diphenyl-1,3-propanedione باستخدام تفاعل الالدول ، يمكن أن يكون المركب الأليديهايد هو (Propanal) والمركب الكيتون هو (Benzophenone) كما في المعادلة ادناه :



(3-1) المركبات المشابهة لـمركبات بيتا داي كيتون β-diketone :

هناك عدة مركبات تشترك في البنية الكيميائية أو الخواص مع المركبات بيتا داي كيتون ، وهذه المركبات قد تكون ذات أهمية كيميائية وتطبيقية مماثلة ، من بين هذه المركبات :

1. مركبات بيتا هيدروكسي كيتون (Beta-Hydroxy ketones) :

- تشترك مع المركبات بيتا داي كيتون في تواجد مجموعة الكيتون في الموقع الثاني من السلسلة الكربونية
- تمتاز بتواجد مجموعة هيدروكسيل (-OH) على الكربون المجاور للكيتون
- مثال : 2-Hydroxyacetone

2. مركبات ألفا بيتا غير مشبعة (Alpha-Beta Unsaturated Compounds) :

- يحتوي هذا النوع من المركبات على رابطة مزدوجة (ألفا بيتا) واحدة على الأقل
- يمكن أن تتضمن مجموعات مثل الألدهيدات الألفا بيتا غير المشبعة والكيتونات
- مثال : 2-Butenone

3. مركبات بيتا إستر (Beta-Esters) :

- تحتوي هذه المركبات على مجموعة إستر في الموقع البيتا من الكربونيل
- يمكن أن تكون مشتقة من تفاعل كليزن أو تفاعل أخر
- مثال : Methyl 3-oxobutanoate

4. مركبات بيتا أمينات (Beta-Amines) :

- تحتوي هذه المركبات على مجموعة أمين (-NH2) في الموقع البيتا من الكربونيل
- يمكن أن تكون مشتقة من تفاعلات مثل تفاعل الألدول أو تفاعلات تسمى بتفاعلات مانيش
- مثال : β-Phenyl ethylamine

5. مركبات بيتا ألدهيدات (Beta-Aldehydes) :

- تحتوي هذه المركبات على مجموعة الألدهيد في الموقع البيتا من الكربونيل
- قد تكون مشتقة من تفاعلات الألدول أو تفاعلات أخرى
- مثال : 2-Methylpropanal

6. مركبات بيتا أمينوكيتون (Beta-Amino ketones) :

- تحتوي هذه المركبات على مجموعة أمين (-NH2) متصلة بالكيتون في الموقع البيتا
- يمكن أن تكون مفيدة في التفاعلات العضوية كما يحدث مع البيتا داي كيتونات
- مثال: 3-Amino-2-butanone

هذه بعض الأمثلة على المركبات المشابهة للبيتا داي كيتونات ، ولكن يجب مراعاة أن كل مركب يمكن أن يظهر خصائص وتفاعلات مميزة تختلف باختلاف تركيبه الكيميائي والمجموعات الوظيفية الموجودة فيه

(4-1) استخدامات و تطبيقات مركبات بيتا- داي كيتون β-diketone :

1. أبحاث النانوتكنولوجيا : في تطوير أنواع جديدة من المواد النانوية والاستكشافات في علم المواد
2. المجال العلمي والبحثي : ككواشف في الأبحاث الكيميائية وفي تطوير طرق تحليلية جديدة
3. صناعة البوليمرات : تُستخدم كمونومرات في تحضير البوليمرات بخصائص معينة
4. كيمياء التناسق : تُستخدم مركبات β-diketone كواصلات (ligands) في تحضير المعقدات المعدنية بفضل قدرتها على التخليق الكيميائي التناسقي . خاصية التبرع بزوج الإلكترون من المجموعة الكيتونية تجعلها ممتازة لتشكيل معقدات مع الأيونات المعدنية ، التي يُمكن أن تستخدم في العديد من التطبيقات مثل التحفيز والتآزر الطبي
5. الكيمياء العضوية و التخليقية : تعتبر مركبات β-diketone مركبات أساسية لإجراء تفاعلات الكيمياء العضوية مثل Aldol reactions ، Claisen condensation ، والتفاعلات الأخرى التي تشكل أسسًا لتخليق العديد من المركبات العضوية الأخرى
6. تحفيز عضوي : تلعب دورًا كمحفزات أو مكونات محفزة في تسريع التفاعلات الكيميائية المختلفة
7. الصيدلة والأدوية : تُستخدم كمركبات وسيطة لصناعة الأدوية وبحثها وتطويرها ، حيث يمكنها المساهمة في تخليق مركبات ذات نشاط بيولوجي مهم
8. الكشف التحليلي : يُمكن استخدام مركبات β-diketone في تطوير أساليب كشف تحليلي ، خاصة في كيمياء الاستشعار ، حيث تُستخدم في الكواشف التحليلية للتعرف على الأيونات المعدنية

لدى β-diketone نطاق واسع من الاستخدامات بدءًا من استخراج المعادن عن طريق عملية إزالة معدن ثقيل إلى التطبيقات الطبية الحيوية مثل المضادات الحيوية المضادة للبكتيريا ، إلى استخدامها كمركب ليكند في المعقدات المعدنية للتحفيز ، تحتوي على حاملات دوائية مهمة لمثبطات إنزيم فيروس نقص المناعة البشرية

نظرًا لخصائصها الفعالة فيما يتعلق باستخلاص أيونات المعادن ، فقد اجتذبت مركبات β-diketone معظم الاهتمام في الآونة الأخيرة ويمكن استخدامها أيضًا في (laser materials ، proton NMR shift reagents ، MOCVD ، industry ، petroleum chemistry ، analytical)
تعدد هذه التطبيقات يجعل مركبات β-diketone موضوعًا رئيسيًا في الكثير من الدراسات والبحوث في مجال الكيمياء العضوية والتطبيقية

(5-1) مركبات بيتا- داي كيتون β-diketone تمتلك خصائص فيزيائية متفاوتة بناءً على تركيبها الكيميائي والمجموعات العضوية المتصلة بها . بعض الخصائص الفيزيائية العامة لهذه المركبات تشمل :

1. **الذوبانية :** تميل مركبات β-diketone إلى الذوبان في المذيبات العضوية مثل الكحول ، الإيثر والأستون. مع ذلك ، قد تختلف ذوبانيتها في الماء بحسب طبيعة المجموعات العضوية المستبدلة.

2. **نقطة الغليان والانصهار :** مركبات β-diketone تمتلك نقاط انصهار وغليان مختلفة تعتمد على الوزن الجزيئي والتركيبة العضوية . عمومًا ، نقاط الغليان تكون مرتفعة بسبب قوة التجاذب بين جزيئات المركبات بوجود مجموعات الكيتون.

3. **مظهر :** يمكن أن تتواجد مركبات β-diketone على أشكال مختلفة مثل البلورات الصلبة أو السوائل وذلك اعتمادًا على درجة حرارة الغرفة ومكونات المركب.

4. **الاستقرار الكيميائي :** المركبات تكون مستقرة عمومًا تحت الظروف العادية ، ولكن يُمكن أن تكون حساسة للضوء والحرارة ، مما يعني أنها قد تتفكك أو تتغيّر خصائصها في ظروف غير ملائمة.

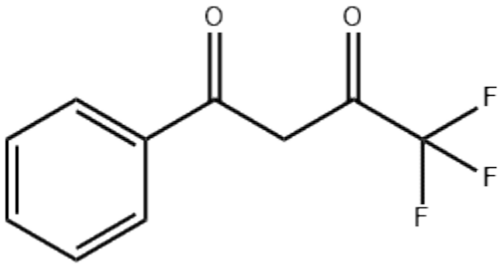
5. **التكيف مع تشكيل enolates :** مركبات β-diketone يُمكن أن تتكيف بسهولة لتشكيل enolates ، والتي تتمتع بالقدرة على التأرجح بين هيكل الكيتو وهيكل الإينول ، مما يعطيها خصائص كيميائية مميزة.

لاحظ أن الخصائص الفيزيائية يُمكن أن تتأثر بشكل كبير بالبنية الدقيقة للمركب ، بما في ذلك حجم وطبيعة المجموعات العضوية المستبدلة وغيرها من التعديلات البنيوية . في بعض الحالات ، قد يكون للمركبات خصائص فريدة تمامًا تتطلب تحليلاً أكثر تفصيلاً .

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

(6-1) المقـدمة Introduction :

هو مركب عضوي ينتمي إلى فئة الداي كيتونـات (diketones) ، والتـي تعتبر أحد أنـواع الكيتونـات (ketones) وهـــو مركـــب صـــلب بلـــوري أبـــيض اللـــون يُعـــرف هـــذا المركـــب بالاســـم الكيميـــائي 4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione يمكن تمثيل التركيب الجزيئي لهذا المركب على النحو التالي كما في الشكل ادناه



حيث ان الوزن الجزيئي لهذا المركب هو حوالي 234.1 جرام/مول و من ضمن الخصائص الفيزيائية لـه 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 قـــــابلاً للـــــذوبان فـــــي المـــــذيبات العضـــــوية مثـــــل الإيثـــــانول والأســـــيتون

(7-1) الصفات الفيزيائية و الكيميائية للمركب :

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

(8-1) مقدمة عن قواعد شف (Schiff bases) :

إن قواعد شف من الليكاندات التـــي لها أهمية بارزة في الكيمياء التناسقية اذ تستخدم فـي تحضير عدد كبير من المعقدات باتحادها مع العناصر أو الايونات الفلزية وذلك بسبب قدرتها على التناسق ، أطلق مصطلح قواعد شف Schiff bases على المركبات التي تحتوي على المجموعة الفعالة (C=N) ويـــعد العالم شـف (Schiff) اول مـن حضـر Imine سنـــــة (1864) مــن تفاعـل التكثيـف البسـيط (Condensation reaction) بـــين (الالديهايـــدات أو الكيتونـــات الاليفاتيـــة أو الأروماتيـــة) مـــــع الأمينـــات الأوليـــة المختلفـــة أو الحـوامض الامينيـة إذ يـــحدث التفاعـل عـــن طريـق حالـة وسـطية غيـر مسـتقرة تتحـول إلـى النـاتج الـذي يعـرف (Imine) وهـــي نـــاتج ارتبـــاط ذرة الكـــاربون بأصـــرة مزدوجـــة مـــع ذرة النتـــروجين و تمتـــاز قواعـــد شـــف بقـــدرتها علـــى تكـــوين معقـــدات ملونـــة مـــع أغلـــب أيونـــات الفلـــزات الانتقاليـــة إن المركبات الحاوية على مجموعة الازوميثين تملك خواصاً قاعدية بسبب تواجد المزدوج الالكتروني المنفرد على ذرة النيتروجين فضلاً عن وجود الأصرة المزدوجة وان القدرة القاعدية لهذه المجموعة غير كافية لتكوين معقدات مستقرة لذلك يجب تواجد ذرة أو مجموعة مانحة أخرى قريبة من مجموعة الازوميثين ، إذ تتكون حلقات كليتيه خماسية أو سداسية ، وقد لوحظ إن المذيب يؤثر على طيف قواعد شف من خلال التداخلات الجزئية كتكوين الأواصر الهيدروجينية خاصة عند وجود مجموعة الهيدروكسيل في التركيب الجزيئي ، بينت الدراسات إن قواعد شف المشتقة من (2-hydroxy benzaldehyde) تعاني نوعا من التحور الايزومري (Tautomerism) مـــن نـــوع (Keto-enol tautormerism) بســـبب التأصـــر الهيـــدروجيني الضـــمني (Intera molecular hydrogen bonding) ومن ثم انتقال H^+ (proton transfer) من المجموعة الفينولية إلـــى ذرة نتـــروجين مجموعـــة الأزومثيـــين وقـــد شـــخص مـــن خـــلال دراســـة مطيافيـــة (UV-Vis), (IR), (H-NMR) و (C-NMR) وتحاليل الأشعة السينية (X-Rays) لهذه القواعد ومعقداتها.

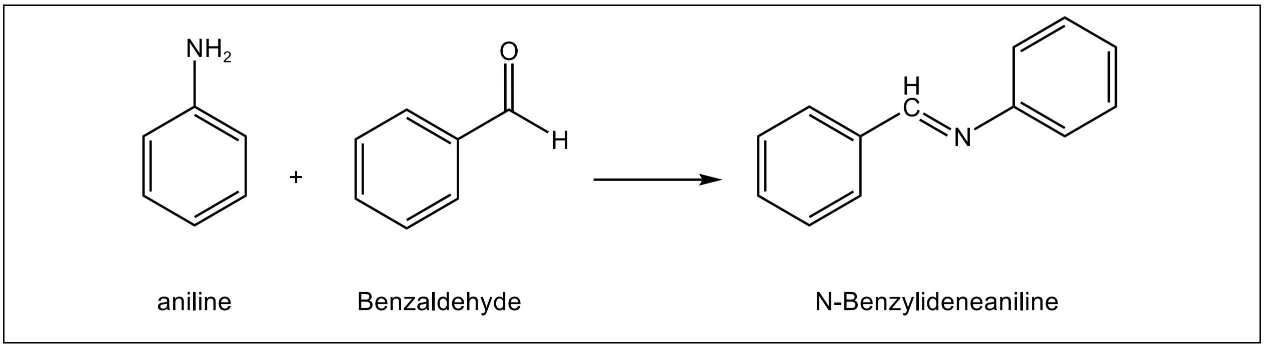
(9-1) تسميات قواعد شف (Nomenclature of Schiff bases) :

تملك قواعد شف العديد من التسميات منها الأنيلات (anils) والبنزانيلات (benzanils) عـــندما تمثل (R) حلقة بنزين معوضة أو الايمينات (imines) ، ازوميثينات (azomethines) كيتيمينات (kitimines) عندما تكون مشتقة من الكيتونات وبالالديمينات (aldimines) عندما كون مشتقة من الالديهايدات ، كـما سميت نـواتج تكـاثف هيدرازيـدات الحـوامض المناسـبة مـع الكيتونـات أو الالديهايـدات فـــي مـذيبات ملائمـة بالهيـدرازونات (Hydrazones) .

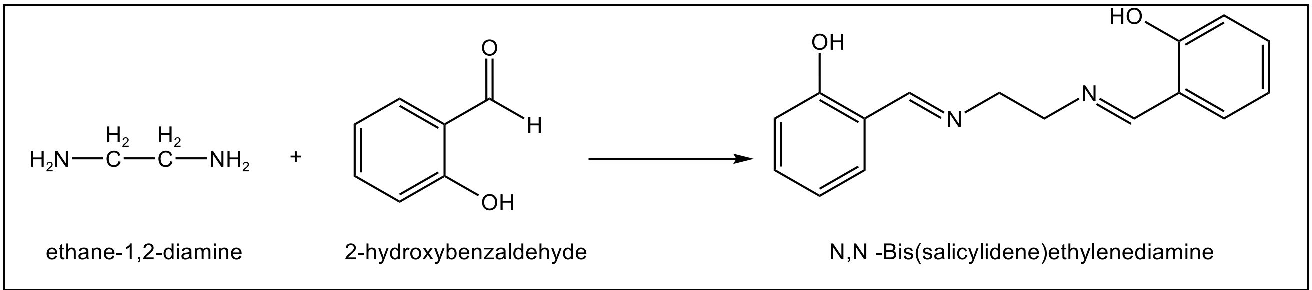
(10-1) تصنيف قواعد شيف (Classification of Schiff bases) :

هناك طرق عديدة لتصنيف قواعد شيف ومـــن بين جميع طرق التصنيف يتم أخذ طريقة الاختلاف في عدد الجهات التناسقية افضلها وعلى هذا الاساس تصنف الى :

1. **قواعد شف أحادية السن :** يرتبط هذا النوع من المعقدات بالليكاند عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة Azomethien الذي يدخل في تركيب الجزيئة



2. **قواعد شف ثنائية السن :** يتم تحضير هذه الأنواع من قواعد شف عن طريق تكثيف جزيئة من أمين أليفاتي أو اورماتي مع الألدهيدات أو الكيتونات تعتمد هذه الليكاندات على نوع الذرات المانحة إذا كانت (N – N) أو (N – O)



3. **قواعد شف ثلاثية السن :** يعتبر هذا النوع من القواعد من النوع المستقر لأنه مشتق من ليكندات ثنائية السن المتماثلة وذلك بإضافة مجموعة مانحة أخرى مثل الهيدروكسيد أو الأمين أو الثايول أو مجموعات أخـــرى

4. **قواعد شف متعددة السن:** وهي قواعد مستقرة للغاية وتحتوي على مجموعة من الذرات التي مانحة لقواعد شف رباعية السن ، بالإضافة إلى قواعد شف خماسية السن ، بالإضافة إلى قواعد شف السداسية والسباعية وتساعية السن المتناسقة يتم تنسيقه مع الأيونات الفلزية المانحة

(11-1) مميزات قواعد شف (Advantages of Schiff bases)

1. تمتاز قواعد شف بقدرتها على تكوين معقدات ملونة مع أغلب أيونات الفلزات الانتقالية حيث تم فصل المعقد البلوري أخضر اللون Copper(II) [bis-(Salicylidene Imine)] من تفاعل أحد أملاح النحاس و السالسالديهايد في محلول الأمونيا المائي

2. إن المركبات الحاوية على مجموعة ازوميثين Azomethien تملك خواصاً قاعدية بسبب تواجد المزدوج الالكتروني المنفرد على ذرة النيتروجين فضلاً عن وجود الأصرة المزدوجة وان القدرة القاعدية لهذه المجموعة غير كافية لتكوين معقدات مستقرة لذلك يجب تواجد ذرة أو مجموعة مانحة أخرى قريبة من مجموعة Azomethien إذ تتكون حلقات كليتيه خماسية أو سداسية

3. المذيب يؤثر على طيف قواعد شف من خلال التداخلات الجزئية كتكوين الأواصر الهيدروجينية خاصة عند وجود مجموعة الهيدروكسيل في التركيب الجزيئي .

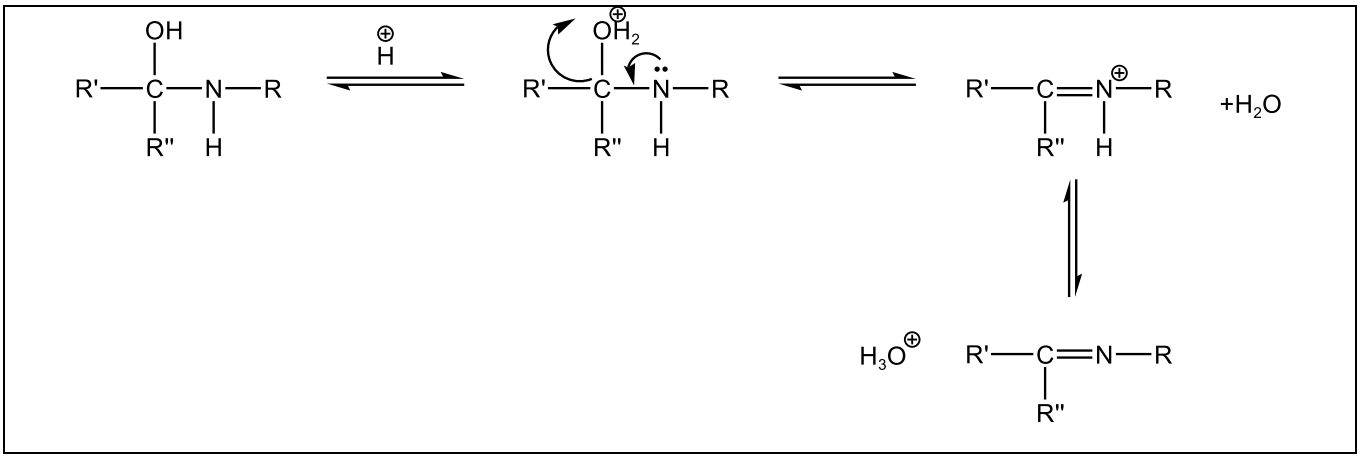
4. قواعد شف المشتقة من (2-hydroxy Benzaldehyde) تعاني نوعا من التحور الايزومري (Tautomerism) من نوع (Keto - enol tautormerism) بسبب التأصر الهيدروجيني الضمني (Intera molecular hydrogen bonding) ومن ثم انتقال H^+ (Proton transfer) من المجموعة الفينولية إلى ذرة نتروجين مجموعة الأزومثيين وقد شخص من خلال دراسة مطيافية : (UV-Vis) , (IR) , (^{1}H-NMR) , (^{13}C-NMR) وتحاليل الأشعة السينية (X-Rays) لهذه القواعد ومعقداتها

5. تتميز قواعد شف المحضرة من تفاعل الأمينات الأولية أو الأحماض الأمينية الاورماتية مع الألدهيدات أو الكيتونات الاورماتية بحالتها الصلبة ، تتميز قواعد شف المحضرة من مثيلاتها الأليفاتية بأنها سائلة

6. قواعد شف المحضرة من تفاعل الأمينات الأليفاتية أو الاورماتيه أو الأحماض الأمينية مع الألدهيدات الاورماتيه تتميز باستقرار حراري نوعاً ما وهيَ ملونة حسب طبيعة المجموعة التي تتكون منه

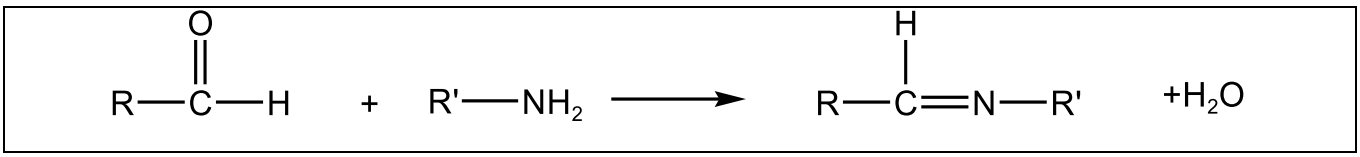
(12-1) ميكانيكية قواعد شف (Mechanism of Schiff bases) :

تعتبر ميكانيكة تفاعل شف نوعًا آخر من موضوعات الإضافة النيوكلوفيلية لمجموعة الكربونيل. في هذه الحالة النيوكليوفيل هو الأمين. في الجزء الأول من الميكانيكية يتفاعل الأمين مع الالدهايد أو الكيتون ليعطي مركب غير مستتر ، وهو عبارة عن ناتج تنال إضافة نيوكلوفيلية تسمى (carbinolamine) وهو كحول يفقد جزيء الماء (Dehydration) عند استخدام الحامض أو القاعدة كعامل مساعد كما هو موضح في الميكانيكية التالية :

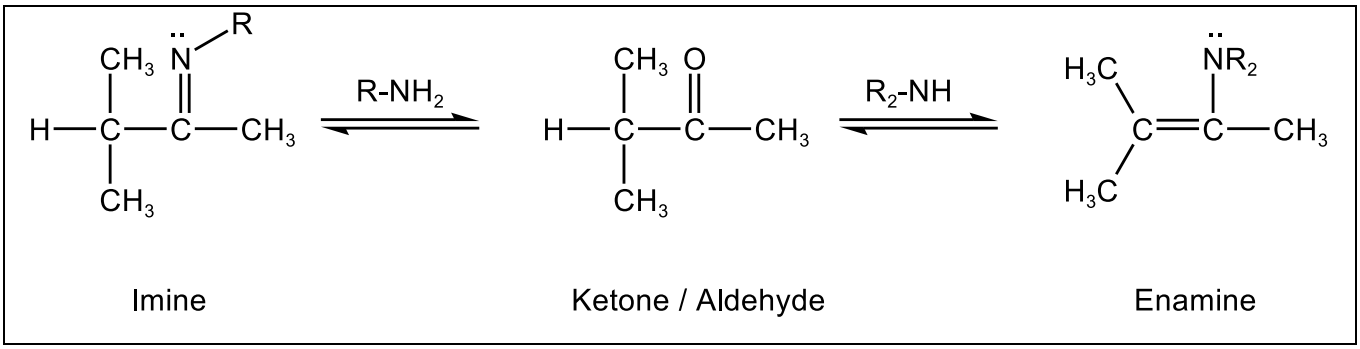


(13-1) تحضير قواعد شف وكيميائها الفراغية :

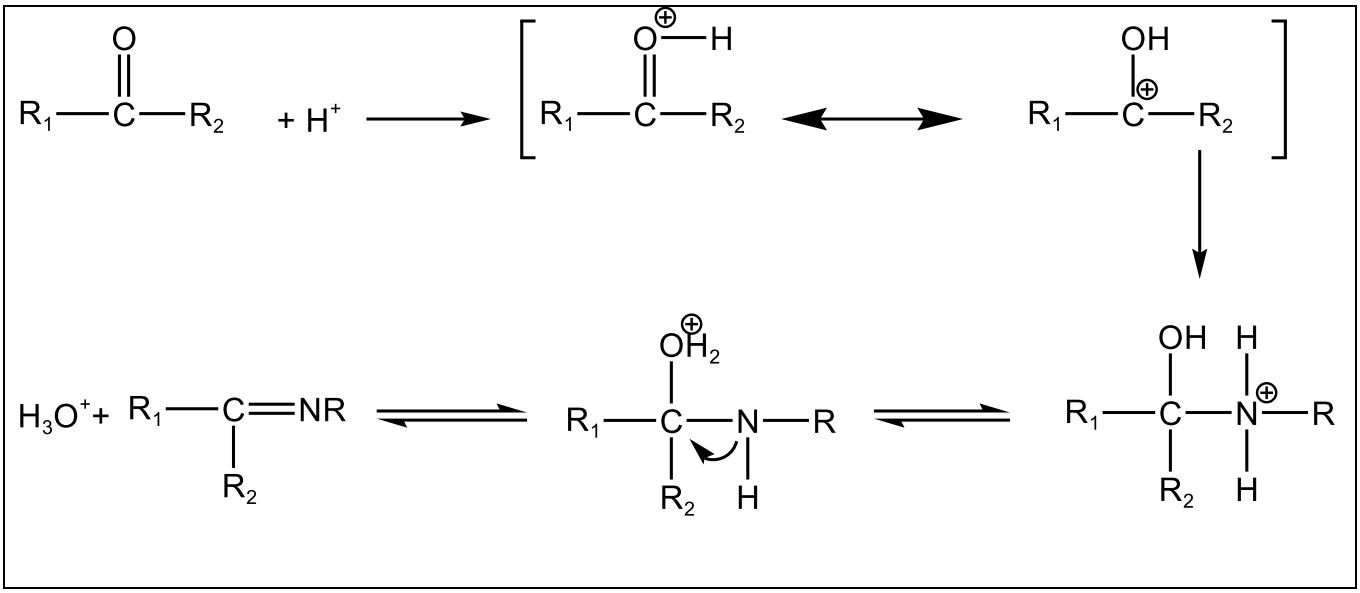
بشكل عام تم الحصول على قواعد شف من تفاعل الالديهايدات أو الكيتونات مـــــــــــــع الأمينات الأولية على وفق المعادلات الآتية :



عموماً تضـــــاف الأمينات الأولية ($R - NH_2$) إلـــــــى الالديهايدات أو الكيتونات لإعطاء الايمين (Imine) وفي حين الأمينات الثانوية ($R - NH$) تعطي الاينامين (Enamine) .



يحضر هذا التفاعل بإضافة حامض وذلك لبرتنة أوكسجين مجموعه الكاربونيل لغرض تيسير الهجوم النيوكليوفيلي من المزدوج الالكتروني لذرة نيتروجين الأمين الأولي وحسب الميكانيكية الآتية :



تتفاعل الالديهايدات الأروماتية مع الأمينات بسهولة وبدرجات حرارية معتدلة باستخدام مذيبات مناسبة في حين تحتاج الكيتونات الاليفاتية أو الأروماتية إلى درجات حرارة عالية ولعدة ساعات مع ضرورة استخدام عوامل مساعدة لإتمام التكثيف

إن الايمينات تمتلك أصرة مزدوجة (CN) تؤدي إلى إمكانية وجودها بهيئتين هندسيتين (الأزوميثين) فإذا كانت المجموعة المعوضة على ذرة الكاربون ذات الأسبقية الأعلى على ذات الجانب للمجموعة المعوضة على ذرة النيتروجين سمي بالشبيه (syn) وإذا كان على المعاكس لها كان الشبيه (Anti) ويعتمد استقرار احدهما في علاقته بالآخر على المجاميع المرتبطة مع كل من ذرتي الكاربون والنيتروجين

يعد (Curtin & Hausser) اول من اثبتا تواجد الايمينات بهيئتين هما (Syn) و (Anti) ويعزى السبب في عدم إمكانية فصل هاتين الهيئتين في الايمينات إلى عدم حرية الدوران حول الأصرة المزدوجة بين الكاربون والنتروجين وذلك ربما قد ينشأ بسبب الاختلاف الكبير في السالبية الكهربائية بين ذرتي النتروجين والكاربون مما يؤدي إلى تقليل خاصية الأصرة المزدوجة بين الذرتين بوساطة الاستقطاب

(14-1) استخدامات قواعد شف ومعقداتها الفلزية :

أستعمل هذا النوع من المركبات في مجالات الكيمياء والصناعة والطب وذلك لاحتوائها على مجموعة الايمين ذات التأثير الواضح في النشاط الأنزيمي للأنظمة الحيوية. لذا تم تحضير عدد كبير منها ودراسة فعاليتها البايلوجية اذ تتميز قواعد شف ومعقداتها بامتلاكها فعالية بايولوجية واسعة النطاق مما دعا العلماء والباحثين إلى تحضير ودراسة هذه المركبات بشكل واسع فلقد حضر (Chohan) وجماعته عدد من قواعد شف ثلاثية السن

كذلك حضروا بعض الكيميائيين قواعد شف أخرى مع معقداتها وقد تمت دراسة تلك الليكاندات ومعقداتها كمضادات للمكروبات على سلالات من البكتريا الموجبة والسالبة وكذلك على نوعين من الفطريات الممرضة للكائنات الحية وثبت أن لهذه المعقدات فعالية أكثر من الليكاندات. وقاموا بدراسة فعالية المعقدات المحضرة ضد عدد من انواع البكتريا.

اللانثينام

(15-1) 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 اللانثانيوم 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.

(16-1) 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 اللانثينام 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.

(17-1) 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.

(18-1) 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.

الفصل الثاني (الجزء العملي)

(2-1)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

(2-2)المواد المستخدمة اثناء البحث :

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

(3-2) طريقة العمل :

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

1) حضر ليكاند لقاعدة شف والمشتق من تفاعل مركب methyl amine مع مركب بيتا داي كيتون B-diaketone

2) اذيب (4.58 mmole : 0.1422 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 يتم اضافة بشكل تدريجي (methyl amine 4.58 mmole : 0.22ml) المذاب في 5ml من الايثانول المطلق

3) 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 30% : n_hexane 70% 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 : 0.14224335 gm) من الليكاند المذاب في 5ml ايثانول مطلق مع (1.111 mmole : 0.41259 gm) 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 30% : n_hexane 70%

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

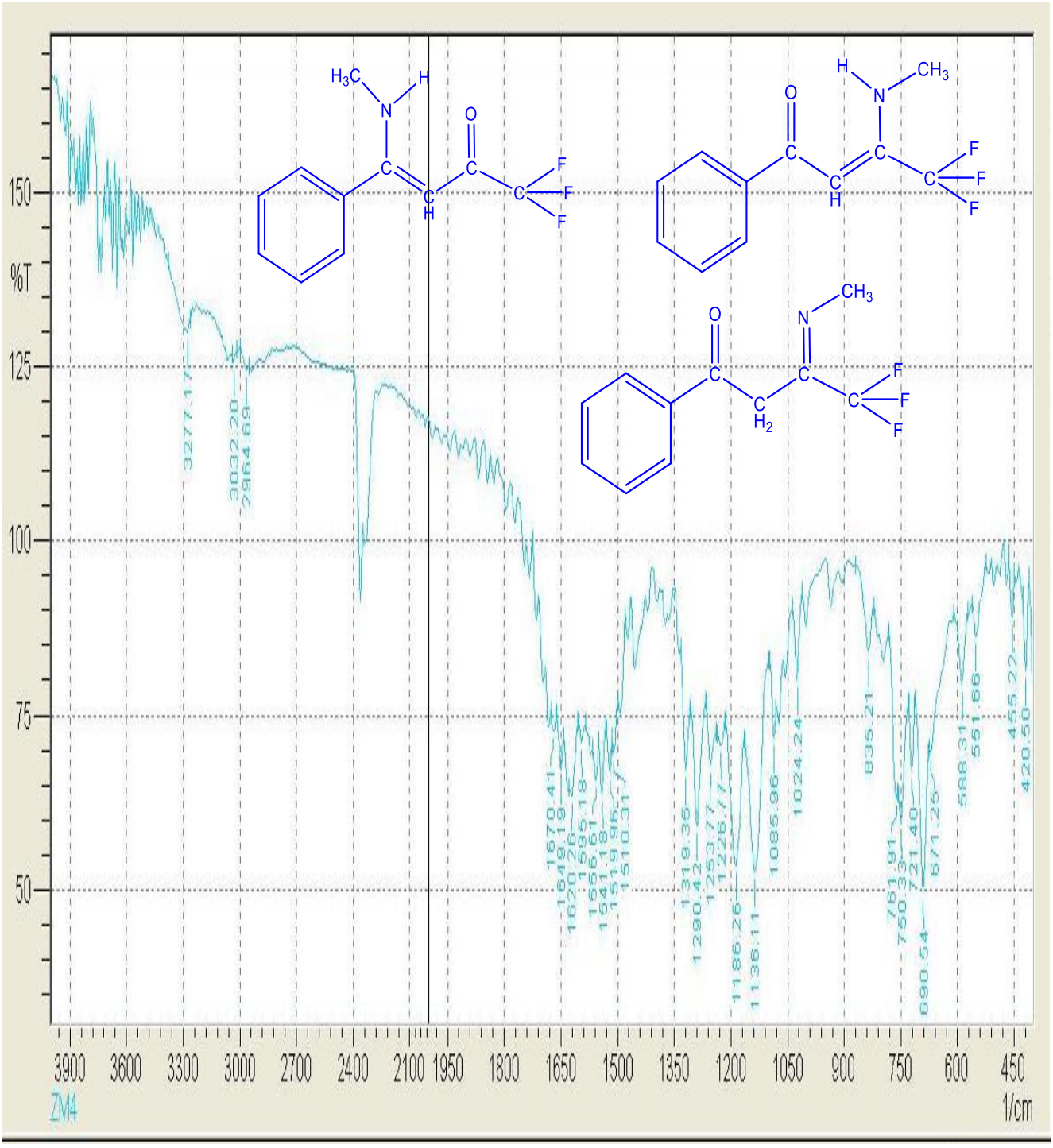
(1-3) اطياف تحت الحمراء للمركبات المحضرة

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 بواسطة جهاز.

(2-3) طيف تحت الحمراء للمركب المحضر

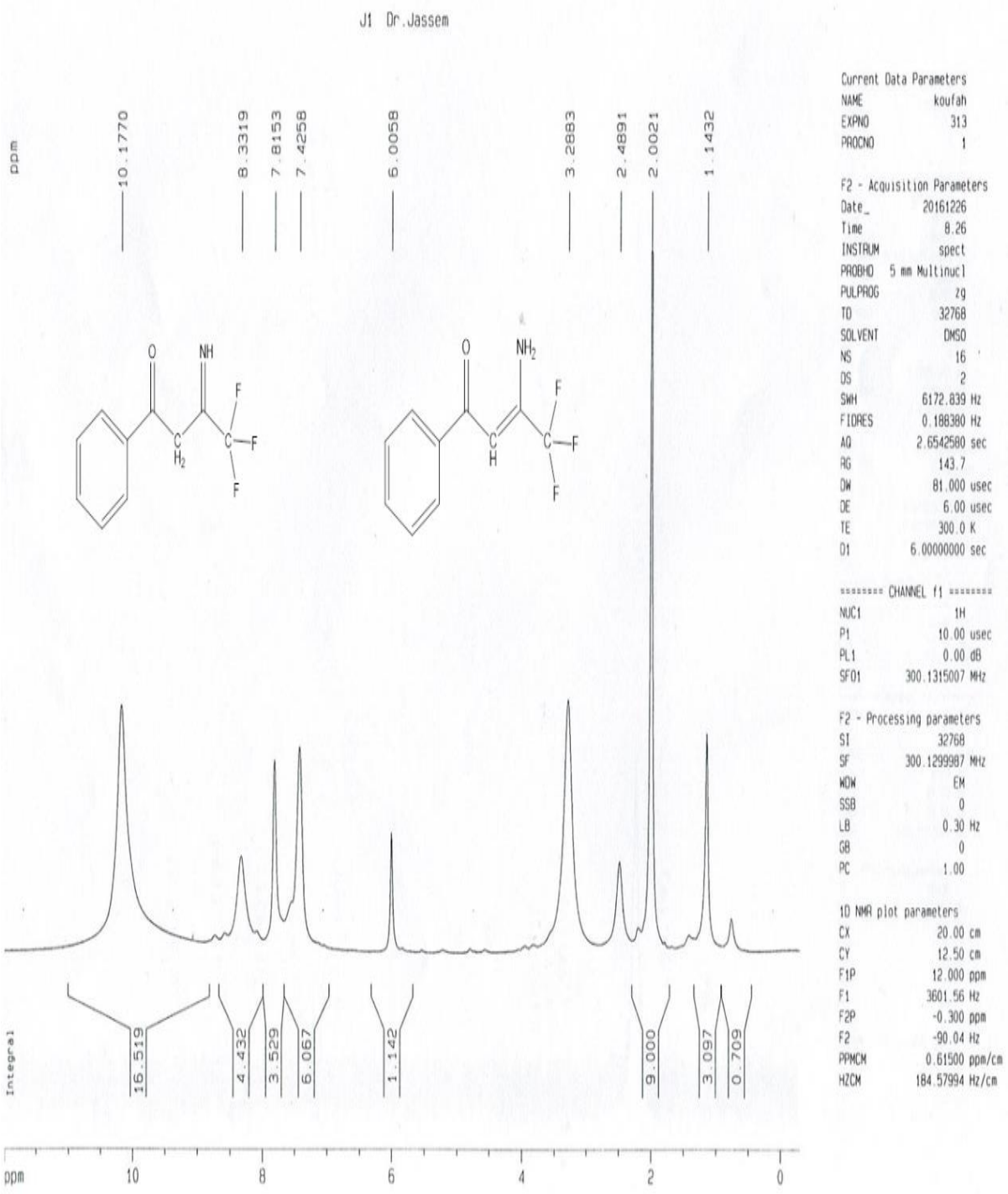
(z)-4,4,4-trifluoro-3-(methylamino)-1-phenylbut-2-en-1-one

قيس طيف تحت الحمراء للمركب (Z)-4,4,4- تراي فلورو-3-(ميثايل اماين)- فينايل بيوت-2-ين-1-اون ، في كلية العلوم - جامعة ميسان ، الطيف موجود في الشكل (3-1) ادناه ، امتصاص انحنائي ثنائي مميز جداً وحاد (بسبب القطبية) لمجموعة CF_3 عند المنطقة $1136.11\ cm^{-1}$ وحزمة عند $1186.26\ cm^{-1}$ ، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة C=O عند $1620.26\ cm^{-1}$ ، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة C-H الالفاتية عند $2964.69\ cm^{-1}$ ، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة C-H الاروماتية عند $3032.20\ cm^{-1}$ ، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة N-H عند $3277.17\ cm^{-1}$. يكون المركب على شكل ايزومرات بسبب اختلاف المعوضات على طرفي البيتاداي كيتون والشكل السائد هو الاينول الذي يكون فيه مجموعة H-N- 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 [..].



الشكل 3-1 طيف تحت الحمراء للمركب

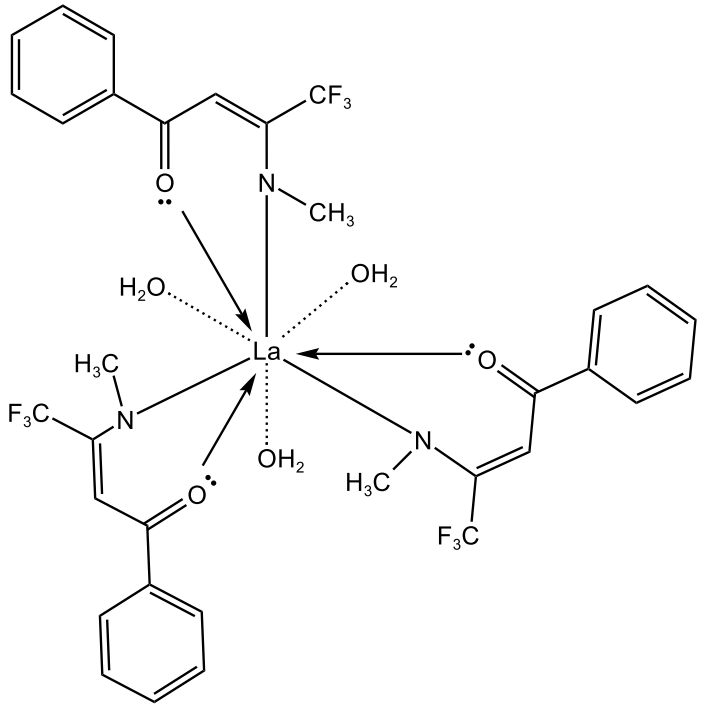
(Z)-4,4,4-تراي فلورو-3-(ميثايل اماين)-فينايل بيوت-2-ين-1-اون.



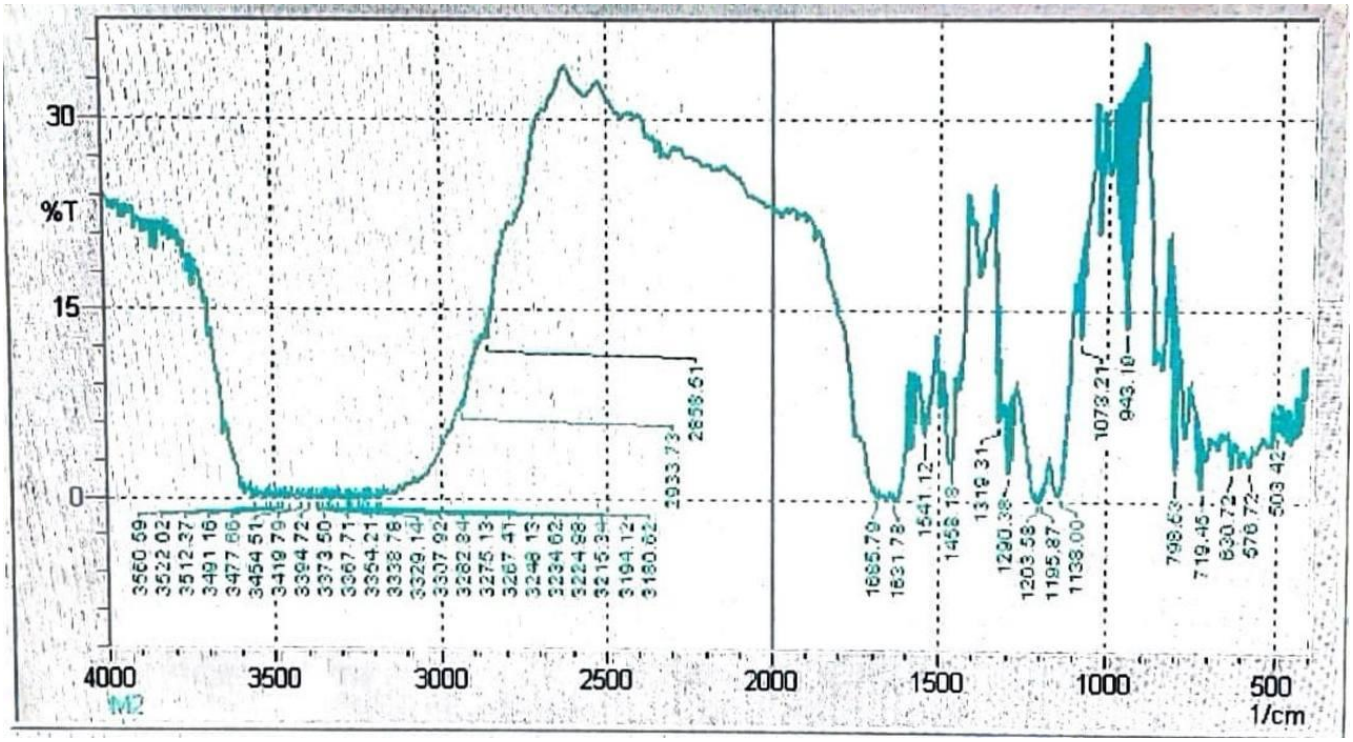
الشكل 3-2 طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب
(z)-3-amino-4,4,4-trifuoro-1-phenylbut-2-en-1-one.

(3-3) طيف تحت الحمراء للمعقد

قيست اطياف تحت الحمراء للمعقدات المحضرة حيث يلاحظ في طيف المعقد في الشكل (3-3) امتصاص انحنائي رباعي عند المنطقة $1203 - 1138\ cm^{-1}$ تعود لمجموعة CF_3 ناتجة من حركة الاواصر (Wagging , Twisting , Scissoring , Rocking) ، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة C=C عند $1550\ cm^{-1}$، امتصاص اهتزاز اتساعي لأصرة مجموعة C=O عند $1630 - 1680\ cm^{-1}$ وتكون حزمة عريضة اكثر قطبية ، حزمة عريضة تبدأ من $2900 - 3700\ cm^{-1}$ تدل على وجود الماء بكمية اكبر من المعقد الاخر كما موضح في الشكل (3-4) ، مما يولد اواصر هيدروجينية قوية تؤدي الى ظهور الحزمة العريضة وذلك بسبب وجود مجموعة $(-CH_3)$ والتي تكون مجموعة صغيرة تؤدي الى ظهور اواصر هيدروجينية ضمنية .



الشكل (3-3)



الشكل (3-4) طيف المعقد

References 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. J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W.Leonard, J. Miller, R. moon, D. Roitman and A.Stocking, Science 273, 1996 884.

10. K.K. Banger, A. Kornilov, R.U. Claessen, E.T. Eisenbraun, A.E. Kaloyeros, P.J. Toscano, J.T. Welch, Inorg. Chem. Commun. 4, 2001 496.

11. K.K. Banger, C. Birringer, R.U. Claessen, P. Lim, P.J. Toscano, J.T. Welch, Organometallics 20, 2001 4745.

12. S.C. Ngo, K.K. Banger, S. Higashiya, P.J. Toscano, J.T. Welch, Polyhedron 21, 2002 1289.

13. Wilson and Girolds " Text Book of Organic Medical and Pharmaceutical Chemistry " eight edition (1982).

14.I.Vogel. A Text Book of Organic Chemistry , 620-21 (1973).Longman Group Limited ,London .

15. Irik ,J.Am.Pharm.Assoc. 45,96-98 .(1956).

16. Fadel E. Omran,M.Sc. Thesis ,Baghdad University (1996).

17. Ali H., M.Sc.Thesis ,Baghdad Universty (1997).

18. Nissreen H. Karem,M.Sc.,Thesis , Baghdad University (1998).

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

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