جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ميسان / كلية العلوم
قسم علوم الكيمياء

قواعد شف

بحث مقدم إلى مجلس قسم علوم الكيمياء /كلية العلوم /جامعة ميسان.
كجزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في علوم الكيمياء.

اعداد الطالب:
احمد نجاح علوان
علي كريم جبار
بأشرف:
أ.د. علي كريم عبد الحسن

١٤٤٦هـ ٢٠٢٥ مـ

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿وَمَا تَوْفِيقِي إِلَّا بِاللَّهِ ۚ عَلَيْهِ تَوَكَّلْتُ وَإِلَيْهِ أُنِيبُ﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة هود اية ٨٨

الاهداء

إلى من كللهم الله بالهيبة والوقار.. إلى من علمونا العطاء بدون انتظار.. إلى من نحمل أسمائهم بكل افتخار.. نرجوا من الله أن يمد في اعماركم لترون ثماراً قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتكم نجوم نهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد..

ابائنا الاعزاء.

إلى ملائكتنا في الحياة.. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني.. إلى بسمة الحياة وسر الوجود ... إلى من كان دعائها سر نجاحنا وحنانها بلسم جراحنا إلى أغلى الحبايب..

أمهاتنا الحبيبات

إلى اخواننا واخواتنا والى أصدقائنا الذين تسكن صورهم وأصواتهم أجمل اللحظات والأيام التي عشناها إلى كل من ساعدنا في انجاز هذا العمل... شكري الجزيل وامتناني

شكر وتقدير

كن عالما.. فإن لم تستطع فكن متعلما، فإن لم تستطع فأحب العلماء، فإن لم تستطع" فلا تبغضهم

نتوجه بالشكر الجزيل إلى

المشرف على البحث أ.د. علي كريم عبد الحسن

الذي تفضل بالإشراف على هذا البحث فجزاه الله عنا كل خير فله منا كل التقدير والاحترام

وكذلك نشكر كل من ساعد على إتمام هذا البحث وقدم لنا العون ومد لنا يد المساعدة: وزودنا بالمعلومات اللازمة لإتمام هذا البحث.

مع تمنياتنا لجميع الأساتذة الافاضل بدوام العطاء وخدمة هذا البلد العظيم.

الموضوع	الصفحة
الخلاصة والاستنتاج	١
الفصل الأول	٢
المقدمة	٤-٣
١-٢ تحضير قواعد شف	٤
١-٢-١ تحضير قواعد شف في الوسط الحامضي	٦-٥
١-٢-٢ تحضير قواعد شف في الوسط المتعادل	٦
١-٢-٣ تحضير قواعد شف في الوسط القاعدي	٧
١-٣ تصنيف قواعد شف على أساس عدد الاواصر التناسقية	٧
الفصل الثاني	٨
٢-١ التفاعلات التي يتم فيها تحضير قواعد شف	١٠-٩
٢-٢ قواعد شف للمركبات الحلقية غير المتجانسة	١١
٢-٣ قواعد شف للمركبات الاليفاتية	١٢
٢-٤ قواعد شف وفعاليتها البايولوجية	١٤-١٢
٢-٥ أهمية مركبات قواعد شف في كيمياء الادوية	١٥-١٤
٢-٦ تطبيقات قواعد شف في المجال الصناعي	١٧-١٦
٢-٧ تطبيقات قواعد شف كليكندات مع المعقدات	١٧
٢-٨ مركبات قواعد شف كمثبطات للتأكل	١٧
المصادر	١٩-١٨

الخلاصة:

قاعدة شف هي مركب عضوي يتكون من اتحاد ذرة النتروجين في الامين الأولي مع مجموعة الكاربونيل في الالديهايدات او الكيتونات المختلفة لتكوين مجموعة الازوميثين R2-CN-R والتي تحضر بصورة عامة من تصعيد الالديهايد او الكيتون مع الامين الأولي. حيث يمكن تحضير قواعد شف بثلاث أوساط مختلفة هي الوسط الحامضي والوسط القاعدي والوسط المتعادل. كما قام العديد من العلماء بتحضير أنواع كثير من قواعد شف ودراسة فعاليتها. كما قام بتحضير معقدات عديدة من قواعد شف. وكذلك اشتقت قواعد شف من بعض ادوية السلفا التي لها أهمية سريرية في معالجة الامراض. كما تناولنا في البحث تحضير قواعد شف المشتقة من مركب البنزيدين وهو أمين عطري بلوري شديد السمية أستخدم على نطاق واسع للكشف عن الدم. تتفاعل قواعد شف مع العديد من المركبات ومنها تفاعل الإضافة الحلقية حيث تعمل ذرة نتروجين على الهجوم النيكلوفيلي وتكوين الحلقة غير المتجانسة عبر الإضافة الحلقية. وتفاعل مع الاسترات مثيلين الفعالة وتفاعل أضافة الاحماض الكاربوكسيلية وتفاعل مع كاشف كرينيارد. كما تناولنا الفعالية البايلوجية لقواعد شف واستخدامها كمضادات للعديد من الامراض أو استخدامها كمسكنات او دخولها في تركيب بعض المقويات واستخدامها في الادوية المضادة للسرطان.

الاستنتاج

١- امكانيه تحضيرها في الوسط الحامضي والقاعدي والمتعادل من المركبات الالديهايدات والكيتونات سواء كانت الفاتية او الاروماتية وتحتاج إلى وقت قليل وظروف بسيطة.
٢- تعتبر قواعد شف من المركبات العضوية المستقرة طرديا وضوئيا.
٣- امكانية تحضير جسم كيمياء الخضراء الى قواعد شف باستخدام طرق المايكرويف بدون استخدام المذيبات
٤- تعتبر قواعد شف من مركبات الواعدة التي تستخدم في مجالات مختلفة كالطبية ومركبات الادوية وامكانية استخدامها في المجالات الصناعية كالمركبات المخلبية لغرض وفصل عناصر الثقيلة او المواد الخطرة والسامة من المياه كما يمكن استخدامها كمثبتات ضوئية في مجال صناعة اللدائن كما يمكن استخدامها كمستقبلات ضوئية لغرض نقل الطاقة إلى التفاعلات الكيميائية الضوئية.

الفصل الاول

١-١ المقدمة

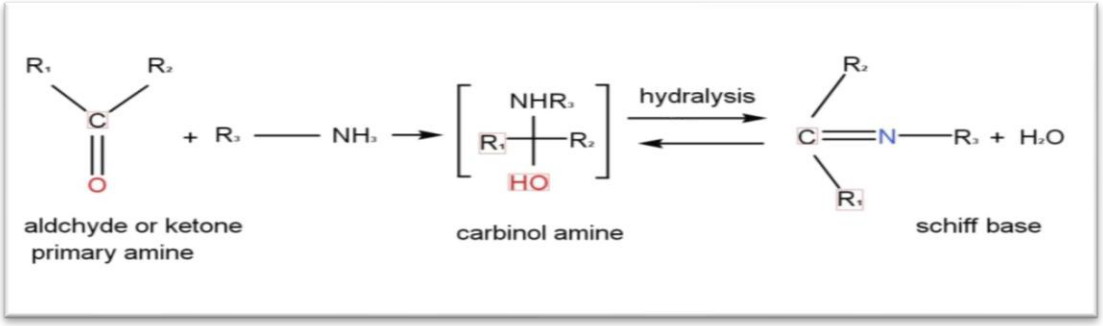
قاعدة شف هي المركبات العضوية الحاوية على مجموعة الازوميثين (C=N) حضرت لأول مرة عام (1864م) من قبل العالم شف بعملية تكاثف الالديهايدات أو الكيتونات مع الامينات الأولية الاليفاتية أو الاروماتية. ولها العديد من التسميات، منها الايمينات (Imines) وكذلك عندما تشتق من الكيتون تسمى الكيتمينات (ketimines) وعندما تشتق من الألديهايد تسمى الالدمينات (Aldimines)[1].

مركبات الايمين: قواعد شف هي المركبات الكيميائية التي تحتوي على مجموعة (C=N) في تركيبها وسميت بهذا الاسم نسبة إلى العالم (Hugo Schiff) الذي حضرها أول مرة عام 1864م من تكاثف مركبات الكاربونيل الألديهايدات أو الكيتونات (الاليفاتية أو الأروماتية الأمينات الأولية الاليفاتية والأروماتية والصيغة العامة لقواعد شف هي R1R2C=NR3 وتعتمد تسميتها على طبيعة مجاميع (R1,R2,R3 مجموعة أليفاتية أو أروماتية). كذلك نسبة الى الالديهايد او الكيتون والأمين المشتق منها [2].

سميت قواعد شف بتسميات عدة منها الازوميثانات نسبة إلى المجموعة الأساسية (C=N) والايمينات (Imine) وتسمى ايضا بالانيلات (Aniles) بنزنيلات (Benzaniles)، فتدعى بالايمينات عندما تكون R1 مجموعة اريل و R2 ذرة هيدروجين و R3 مجموعة الكيل او اريل، اما الانيلات فتكون فيها R1,R2 مجموعة اليفاتية أو أروماتية أو ذرة هيدروجين بينما تمثل R3 مجموعة (Phenyl) معوضه او غير معوضه.

كذلك تعرف قواعد شف المشتقة من الأمين والكيتونات باسم الكيتيمينات أما المشتقة من الالديهايدات والامين فتدعى بالالديمينات ، كما تدعى بالهيدروزونات (Hydrozones) عندما تكون ناتجة من تكاثف هيدرازيدات الحوامض المناسبة مع الالديهايدات أو الكيتونات في مذيب مناسب.

تعد قواعد شف مركبات عضوية مهمة تحتوي على مجموعة وظيفية تكون عبارة عن رابطه ثنائية بين النتروجين والكاربون تسمي (azomethine group), حضرت عن طريق التكثيف المباشر بين الامينات الاليفاتية او الأروماتية الأولية مع الالديهايدات والكيتونات الألقائية والرومانية المحتوية على مجموعة الكاربونيل. وفقا للمخطط [3].



شكل (١-١): تحضير مركبات قواعد شف

اطلقت هذه التسمية (قواعد شيف) على المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعة ازوميثين azomethen ولها تسميات أخرى مثل Anils Benzanils او Ketimines المشتقة من الكيتونات و Alddimines المشتقة من الالديهايدات.

١-٢ تحضير قواعد شف

هناك طرق عديدة لتحضير قواعد شف لكن الطريقة الأكثر شيوعاً هي الناتجة من تكاثف الامينات مع المركبات الكاربونيلية (الالديهايدات والكيتونات). وتعتمد ظروف التفاعل على طبيعة مركب الكاربونيل فضلاً عن اعتماده على نوع الأمين ومن الضروري جداً إزالة الماء المتكون من عملية التكاثف اثناء التفاعل بأستخدام مذيب ايزوتروبي أو بالتقطير الارجاعي وبدرجات حرارة عالية ووقت طويل وهذا ضروري جداً وخاصة مع الكيتونات الأروماتية.

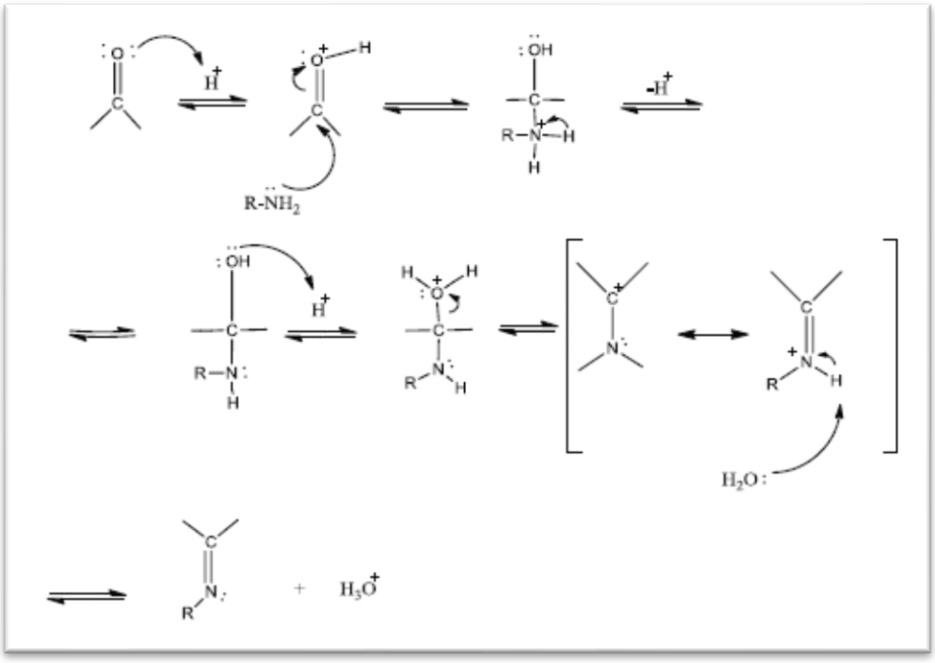
أما في حالة استخدام كيتونات ثنائية الاكيل ليس من الضروري أزالة الماء وأن الالديهايدات الأروماتية تتفاعل بسهولة مع الامينات مقارنة بالكيتونات وتحت درجة حرارة منخفضة.

هناك عدة عوامل يمكن ان تكون مؤثرة في تفاعل تحضير قواعد شف منها الدالة الحامضية والتأثيرات الالكترونية والفراغية لمركب الكاربونيل والأمين. ولما كان الأمين قاعدة فأنه غالباً ما يبرتن في المحيط الحامضي ولهذا لا يستطيع ان يعمل ككاشف نيكلوفيلي لذلك فأن التفاعل يمكن ان يكون بطيئاً أو لا يحدث في بعض الحالات وعلاوة على ذلك فأن التفاعل يعاق في المحيط القاعدي الشديد بسبب عدم توفر البروتونات التي تعمل على تحفيز انتزاع مجموعة الهيدروكسيل من (الكاربونيل - أمين) الذي يكون عادة غير مستقر بشكل عام يمكن القول بأن تفاعل الالديهايد مع الأمين يكون أسرع من تفاعل الأمين مع الكيتون في أغلب الأحيان ويعود ذلك الى كون مركز التفاعل في الالديهايد أقل أعاقة فراغية مقارنة بالكيتون وايضاً يمكن لمجموعة الاريل أو الاكيل ان تهب كثافتها الالكترونية لذرة كاربون الكاربونيل مما يجعلها أقل شحنة الكترونية مقارنة بالالديهايد المقابل وهذا بدوره يؤدي الى جعل تفاعل الكيتونات ابطاء من تفاعل الالديهايدات[4].

ويجري تحضير قواعد شف في ثلاث أوساط :

١-٢-١ تحضير قواعد شف في الوسط الحامضي

يحفز التفاعل بحامض ضعيف غالباً ما يكون حامض الخليك الثلجي وكذلك يمكن استخدام حامض قوي مثل حامض الهيدروكلوريك عند استخدام الالديهايدات التي لا يمكن الحصول عليها بسهولة في الوسط الحامضي ويتم ذلك التفاعل بالتصعيد الارجاعي غالباً. وفسر عمل الحامض على وهبه بروتون لمجموعة الكاربونيل لتكوين أيون الكاربونيوم (ذرة الكاربون فيه أكثر الكتروفيلية أي أكثر عرضة للهجوم من قبل الأمين (وتسمى هذه الخطوة بالخطوة السريعة حيث يتبعها مهاجمة الأمين لأيون الكاربونيوم ثم أزالة وتكون مركب وسطي غير مستقر يسمى ب) كابرونيل امين (سرعان ما يفقد جزيئة ماء وتكوين الايمين وهذه هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ونتيجة لوجود جزيئة الماء هذه فأن تفاعل مركبات الكاربونيل مع الامينات لتكوين قواعد شف هو من التفاعلات العكسية حيث يمكن ان تتفكك نواتج التفاعل وتعطي المتفاعلات ويمكن توضيح ميكانيكية تحضير قواعد شف المحفزة بالحامض وبيان دور الحامض في عملية التحضير وكما في المعادلة[5] :



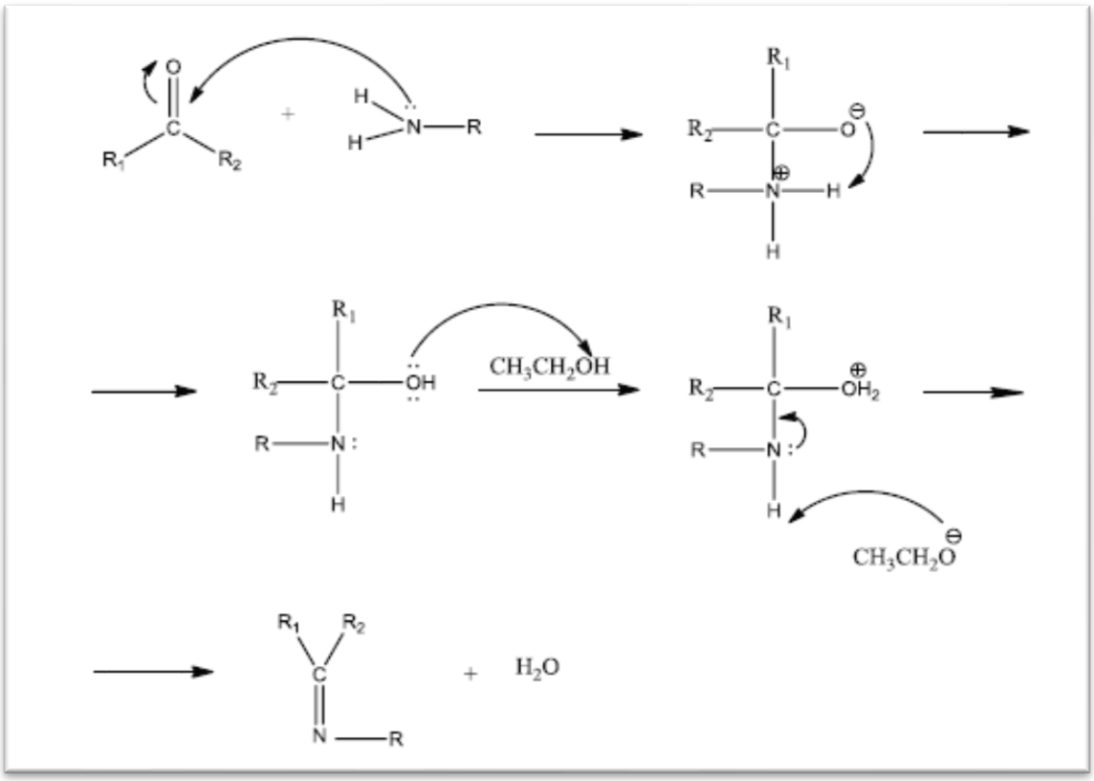
شكل (١-٢): ميكانيكية تحضير قواعد شف في وسط حامضي

أن عملية أزاله أو فصل جزيئة الماء من خليط التفاعل يساعد على تكوين النواتج (قواعد شف). كذلك المحلول المائي الحامضي أو القاعدي ربما يحلل قواعد شف الى الالديهايد أو الكيتون والامينات المقابلة, وعلى هذا الغرار فأن التراكيز العالية من الحامض لا نحتاجها بسبب الطابع القاعدي الذي تتصف به الامينات حيث أنه لا يتم تكوين الكاربونيل امين (وهو المركب الوسطي) وحالة التوازن فأنها تنحرف باتجاه التفاعل العكسي (اليسار) والسبب هو برتنة الأمين أن الأمينات المبرتنة لا تكون بمثابة نيكلوفيل لذلك فأن استخدام دالة حامضية مخففة هي ملائمة لتكوين قواعد شف. علاوة على ذلك فأن القواعد يمكن أن تحفز انتزاع الماء من مركبات الكاربونيل أمين ضمن

المدى المعتدل. يظهر هذا التفاعل سلوك مماثل لتفاعلات الحذف E2 في مركبات هاليدات الاكيل ولكن لا يحدث هذا التفاعل بخطوة واحدة وانما يتضمن وسطيات أيونية واكتمالها يكون في خطوتين في الحقيقة أن تكوين مركبات قواعد شف هو مزيج من نوعين من التفاعلات هي الاضافة والحذف وأن قواعد شف هو مزيج من نوعين من التفاعلات هي الاضافة والحذف وأن قواعد شف يمكن ان تخضع الى تحلل بواسطة السيلكا جل لذلك لا ينصح بتنقية قواعد شف بواسطة هذا النوع من الكروموتوغرافيا. ومن الضروري أن يكون الوسط معتدل الحامضية وبحدود دالة حامضية تتراوح بين (4-6) تقريباً لأنه في الأوساط الحامضية العالية تحصل عملية برتنة لمجموعة الامين وتكوين R-NH3 الذي يفتقر للمزدوج الالكتروني غير المتأصر وبذلك لا تسلك سلوك نيوكلوفيلي مما يجعل التفاعل بطيئاً أو لا يحدث. أما الأوساط شديدة القاعدية فأن انتزاع مجموعة الهيدروكسيل من المركب الوسطي لا يتم لعدم وجود البروتونات المحفزة وبالتالي عدم تكوين الأمين. ويعد هذا العامل احد العوامل المؤثرة على تحضير قواعد شف فضلاً عن التأثيرات الفراغية والالكترونية من جانب اخر فأن الالديهايدات والكيتونات الالفاتية تتكاتف أسرع من الامينات الأولية لتكوين قواعد شف مقابلة أذ لا توجد أعاقة فراغية لمجاميع الاريل والفينايل أما الأروماتية فيكون تفاعلها بصورة أبطاء مع الامينات لذلك تحتاج الى أضافة حامض كعمل مساعد وفي بعضها تحتاج التسخين الى درجات حرارة عالية لكي يتم التفاعل.

١-٢-٢ تحضير قواعد شف في الوسط المتعادل

يمكن توضيحه من خلال مسار الميكانيكية المقترحة[6][5].



شكل (١-٣): تحضير قواعد شف في وسط متعادل

١-٢-٣ تحضير قواعد شف في الوسط القاعدي

أن التفاعل في الوسط القاعدي مشابه تقريباً للتفاعل في الوسط المتعادل الا ان الاختلاف يكون فقط في سرعة تكون التفاعل حيث ان زيادة قاعدية الامينات في الوسط القاعدي فأنها تؤدي الى زيادة مهاجمة النيكلوفيل وبالتالي يؤدي الى سرعة تكون قاعدة شف[7].

١-٣ تصنيف قواعد شف على أساس عدد الاواصر التناسقية

من الممكن تصنيف قواعد شف على اساس عدد الأواصر التناسقية ونوع الذرات المانحة (من غير ذرة النيتروجين لمجموعة الازوميثين) وعدد المزدوجات الالكترونية التي تمنحها وغير ذلك من الطرائق المختلفة لتصنيف الليكندات. ومن بين جميع طرائق التصنيف هذه تعد طريقة الاختلاف في عدد المراكز التناسقية افضلها وعلى هذا الاساس تصنف الى احادية السن (١) وثنائية السن (2) وثلاثية السن (3) ورباعية السن (4) أو متعددة السن (5)[8][9].

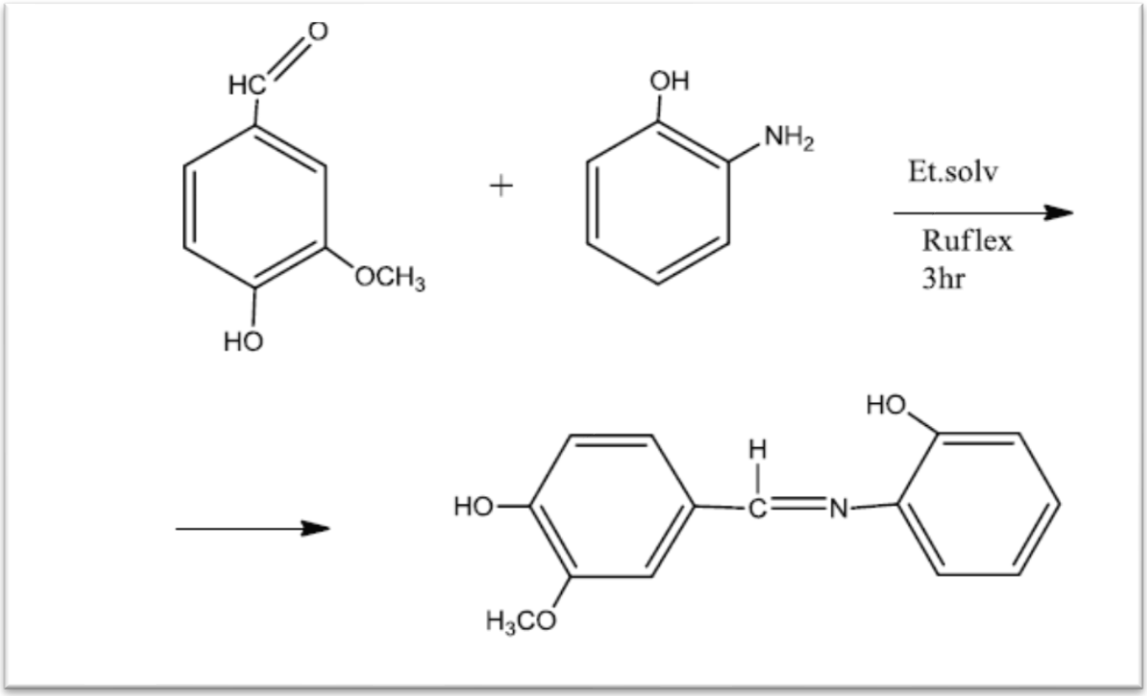
- **قواعد شف أحادية السن:** يرتبط هذا النوع من المعقدات بالليكاند عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الأزوميثين والتي يتم تضمينها في تركيب الجزيئة.
- قواعد شف ثنائية السن : يتم تحضير هذه الأنواع من قواعد شف بتكثيف جزيئة من أمين اليفاتي او اورماتي مع الالديهايدات او الكيتونات والتي تعتمد هذه الليكاندات على نوع الذرات المانحة إذا كانت (N-N) او (NO).
- **قواعد شف ثلاثية السن:** يعتبر هذا النوع من القاعدة نوعا مستقرًا لأنه مشتق من ليكاندات ثنائية السن المتماثلة بإضافة مجموعة أخرى واهبة مثل مجاميع الهايدروكسيد أو الأمين أو الثايول أو مجموعات أخرى.
- **قواعد شف متعددة السن:** وهي قواعد مستقرة للغاية وتحتوي على مجموعة من الذرات مانحة لقواعد شف رباعية السن، بالإضافة الى قواعد خماسية السن، بالإضافة إلى قواعد شف سداسية وسباعية وتساعية السن المتناسقة مع أيونات فلزية مانحة مثل (N5) (N2O4)(15).

الفصل الثاني

٢-١ التفاعلات التي يتم فيها تحضير قواعد شف

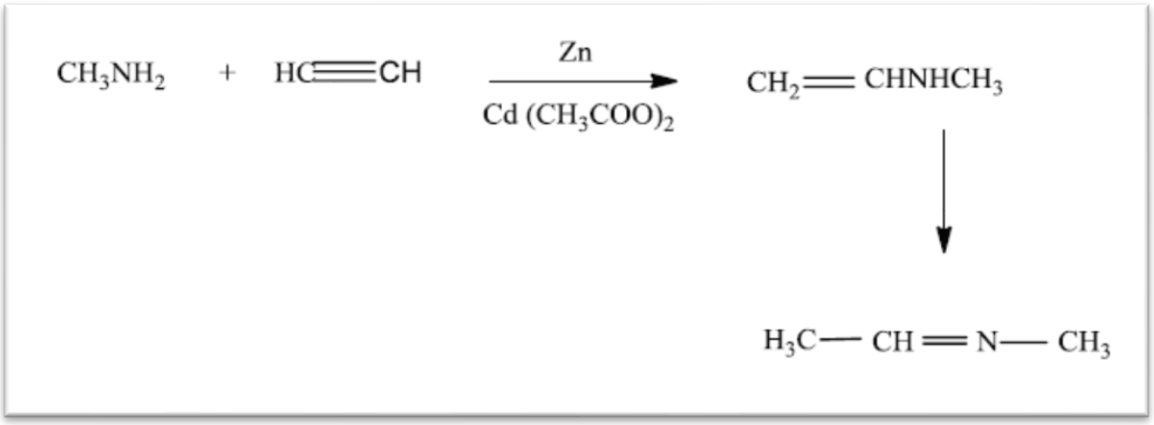
١- تكاثف الالديهايدات أو الكيتونات مع الامينات الأولية المختلفة تعد هذه الطريقة من أشهر الطرائق التي أكتشفت لأول مرة من قبل العالم الألماني هو غو شف وسميت القواعد الناتجة باسمه بقواعد شف وفيها يحفز التفاعل بوجود قطرات من حامض معدني مثل HCl أو حامض عضوي مثل CH_3COOH كعامل مساعد وغالباً ما يحصل التفاعل بالتصعيد الارجاعي (Reflux)

وعلى سبيل المثال فقط حضر fuga وجماعته قاعدة شف بطريقة التكثيف المباشر وذلك من خلال تفاعل مولات متساوية من (vanillin) مع (amino phenol-2) بوجود الايثانول وباستخدام التصعيد الارجاعي ولمدة ثلاث ساعات [7].



شكل (٢-١): معادلة تحضير بواسطة تكثيف مباشر

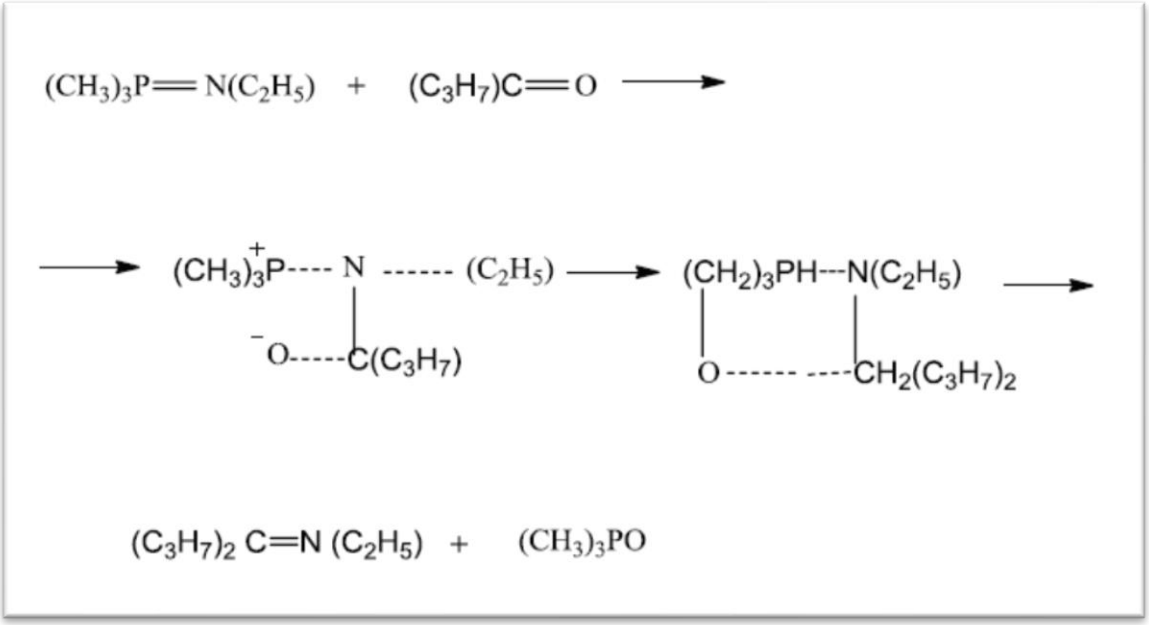
٢- تفاعل أضافة الأمين الى الاصرة الثلاثية اكتشف هذه الطريقة من قبل العالم (J.chun) وجماعته اذ لاحظ هؤلاء الباحثون عند تفاعل الاستلين مع الامينات الالفاتية الأولية وبوجود الخارصين وخلات الكادميوم يتكون الاثيليدين أيمين $CH_3CH{=}{=}NCH_3$ كما موضح في المعادلة:



شكل (٢-٢): تحضير قاعدة شف

٣- تفاعل الكيتونات أو الالديهايدات مع أمينو فوسفين تتفاعل مركبات الفسفور النتروجينية والمسماة أمينو فوسفورين مع الالديهايدات أو الكيتونات لتعطي مزيج من قواعد شف مع مركبات الفسفور الأوكسجينية وكما موضح في التفاعل التالي [10]:

٤-

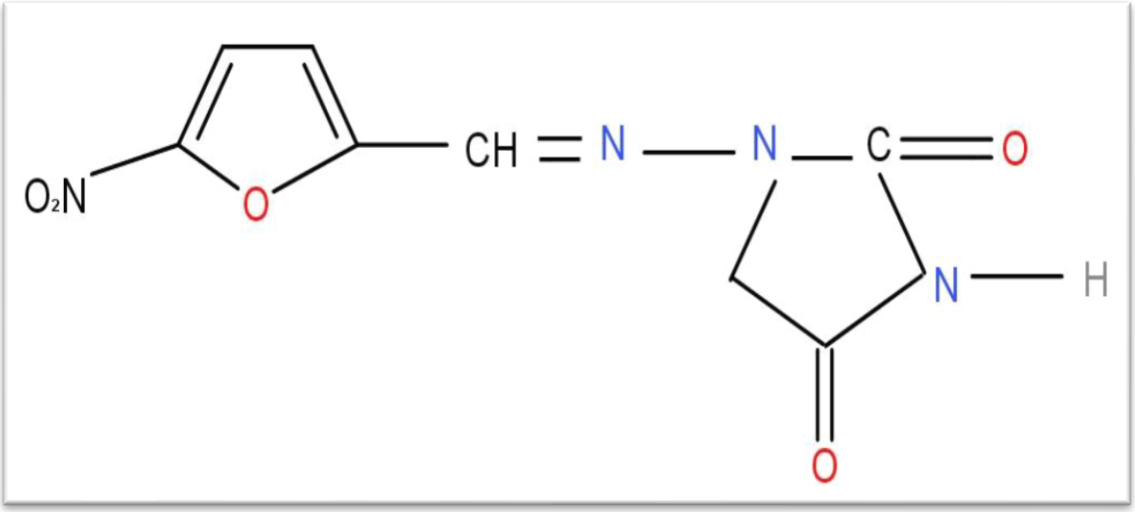


شكل (٢-٣): تحضير قاعدة شف باستخدام مركبات الفسفور الاوكسجيني

٢-٢ قواعد شف للمركبات الحلقية غير المتجانسة

تتصف قواعد شف بحالتها الصلبة مع استقرار حراري نوعا ما, وهي ملونة في اغلب الاحيان ويعتمد ذوبانها في الماء والمذيبات العضوية على طبيعة المجاميع المكونة لها, فمثلا يزداد ذوبانها في الماء عندما تشتق من السكريات لزيادة عدد مجاميع الهيدروكسيل[11].

تستخدم قواعد شف بوصفها مواد اولية لتحضير العديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة ومعقداتها الفلزية, وفي صناعة المطاط والاصباغ وحجر الطباعة والطب والصيدلة وكذلك بوصفها عوامل مساعدة وعوامل تنشيط واستعملت في منع التأكل. ان لبعض قواعد شف الحاوية على الحلقة غير المتجانسة لها صفات دوائية باعتبارها مقويات للقلب ومواد مدورة مثل المركب (Furadantin) كما موضح بالمخطط[12]:



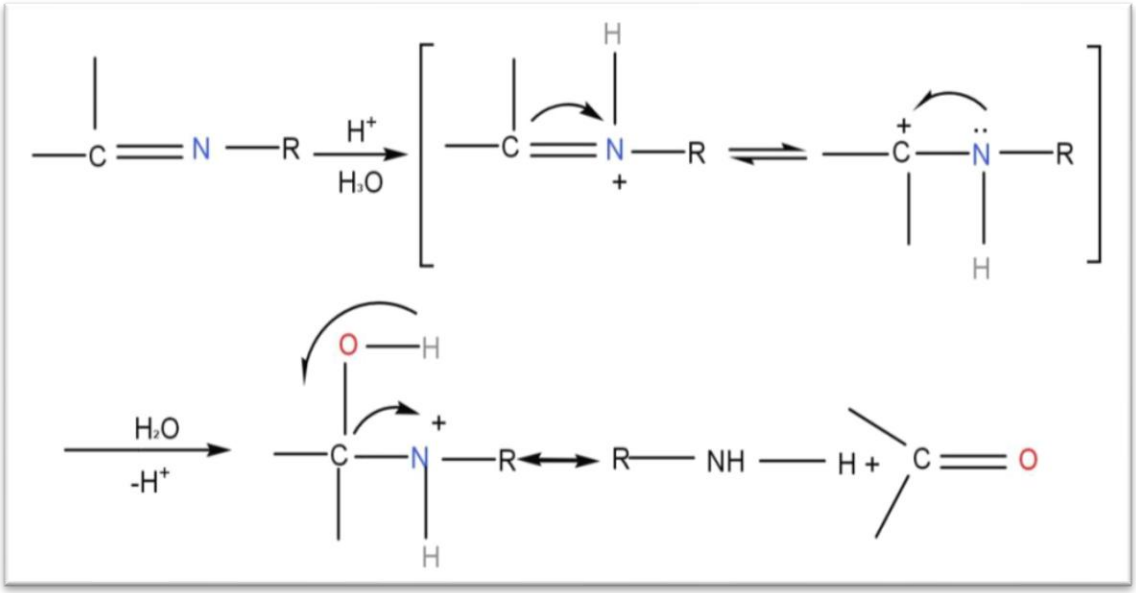
شكل (٢-٤): استخدام قواعد شف بوصفها مواد أولية لتحضير العديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة

كما يدخل قسم من قواعد شف في تحضير السوائل الايونية, اذ تكون هذه السوائل مستندة الى قواعد بشف كما تعد قواعد شف مجهزات الكواشف العضوية المستخدمة في الكيمياء التناسقية, اذ استعملت ليكانداتها لتكوين معقدات الفلز العضوية complexes metal organic.

ان تفاعل مركبات الكاربونيل مع الأمينات لتكوين قواعد شف هو من التفاعلات العكسية, اذ ان نواتج التفاعل يمكن ان تتفكك وتعطي المتفاعلات نتيجة لوجود جزيئة الماء الناتجة من تفاعل التكثيف, وهذا ما يسمى بالتحلل المائي لقواعد شف.

٢-٣ قواعد شف للمركبات الاليفاتية

تمتاز قواعد شف الاليفاتية بعدم استقرارها في المحاليل المائية, وهي ناتجة من تكاثف بعض الامينات الاليفاتية مع مركب الديهايدي مثل (aldehyde Cyclohexene -1- carboxy) ان الخطوة الأولى في التحليل المائي تتضمن اضافة بروتون الى ذرة نيتروجين مجموعة الازوميثين مكونة ايون الايمينيوم (iminium ion) الذي يضاف اليه الماء مكونا الكاربينول امين (Carbino amin) الوسطي الذي يتجزء بدوره الى الالديهايد والامين. اما قواعد شف المشتقة من الالديهايدات الأروماتية فأنها تتحلل بصورة ابطأ. كما موضح في المخطط [13]:



شكل (٢-٥): قواعد شف للمركبات الالفاتية

تعتمد استقراريه قواعد شف على نوع الامين ونوع الالديهايد او الكيتون المستعمل, اذ تكون قواعد شف المحضرة من الالديهايد الأروماتي والامين الأروماتي الاكثر استقرارية بين قواعد شف, ويعزى السبب ذلك الى زيادة الاستقرارية بالرنين. وتتكون رابطة قاعدة شف C = N بسهولة عندما يكون الالديهايد اكثر من كيتون ويعود سبب ذلك لكون مركز تفاعل الالديهايد اقل اعاقة, مقارنة بمركز تفاعل الكيتون, وكذلك فأن ذرة كاربون الكاربونيل في الكيتون تهب كثافتها الالكترونية وتصبح بذلك اقل شحنة الكترونية مقارنة بذرة كاربون الكاربونيل للالديهايد[14].

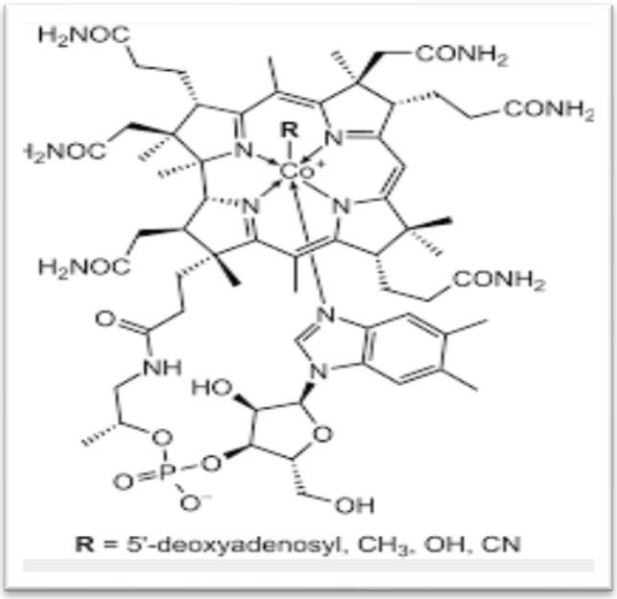
٢-٤ قواعد شف وفعاليتها البايولوجية

تعد قواعد شف من المركبات الوسيطة المهمة في تحضير بعض المركبات ذات الفعالية البايلوجية وأظهرت اغلب الدراسات بأن وجود المزدوج الالكتروني الوحيد في الأوربيتال الهجين Sp على ذرة النتروجين في مجموعة الازوميثين أضفى لها اهمية كيميائية وبيولوجية كبيرة كذلك بسبب سهولة تحضيرها نسبياء ومرونتها في التخليق. ان لفعالية قواعد شف العالية فقد استخدمت

معقداتها في تحضير بعض الأدوية إذ استخدم معقد الخارصين مع قواعد شيف المشتقة من السالسالديهايد والاحماض الأمينية في تحضير أدوية السلفا.

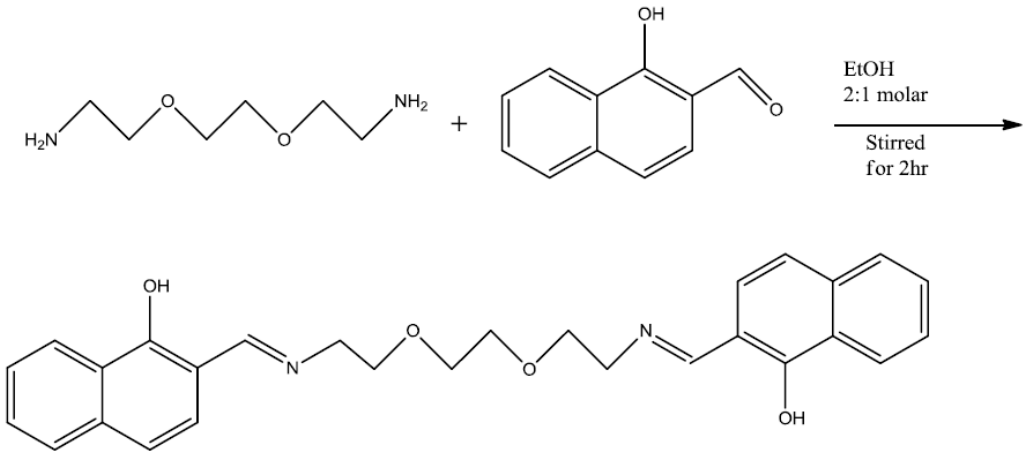
كذلك استخدمت بوصفها مسكنة للآلام وبوصفها مبيدات للبكتريا والطحالب ونالت اهتماما كبيراً في الوقت الحاضر لفاعليتها ضد توقف انقسام الخلايا السرطانية وكونها مضادات للأورام السرطانية وكذلك فعاليتها ضد سرطان الدم؛ إذ تكون مركبات مخلبية مستقرة مع الفلزات الانتقالية الموجودة في الخلية.

تؤدي قواعد شف دورا مهما في كيمياء الأدوية إذ انها تستعمل بوصفها مضادات للجراثيم والفطريات والملاريا والفيروسات وخافضة للحرارة, كما أنها تستعمل كمضاد للأورام ومكافحة فايروسات نقص المناعة. كما استعملت قواعد شف لأغراض تحليلية منها التقدير الكمي للأيونات؛ كما وجد انها تدخل في تركيب فيتامين (B12) وهو زيمي يرتبط بأحكام بالعديد من الانزيمات في الجسم كما موضح بالشكل[15].

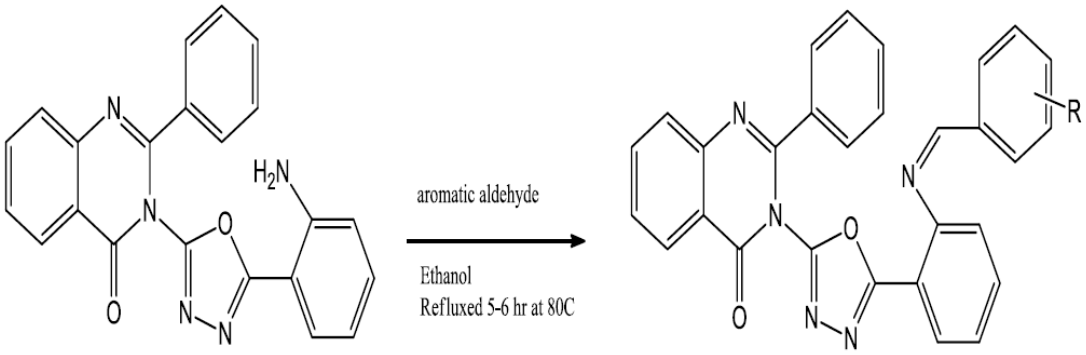


شكل (٢-٦): دخولها في تركيب فيتامين (B12)

إن مجموعة الأزوميثين تكون موجودة في العديد من المركبات الطبيعية وغير الطبيعية فلقد ثبت أن لهذه المجموعة ذات أهمية عالية لأنشطتها الحيوية. حيث تمكن مجموعة من الباحثين في تحضير قواعد شف ذات فعالية حيوية حيث قام كل من الباحثون (J.Devia,S.Devi and A.Kumar) بتحضير قواعد شف ذات خواص مضادة للبكتريا وكما موضح ب المعادلة [16]:



وقد تم تحضير قواعد شف عديدة تكون مضادة للاتهابات مسكنة للالام عن طريق الباحث (D.Dwangan) وأخرون وكما موضح في المعادلة:

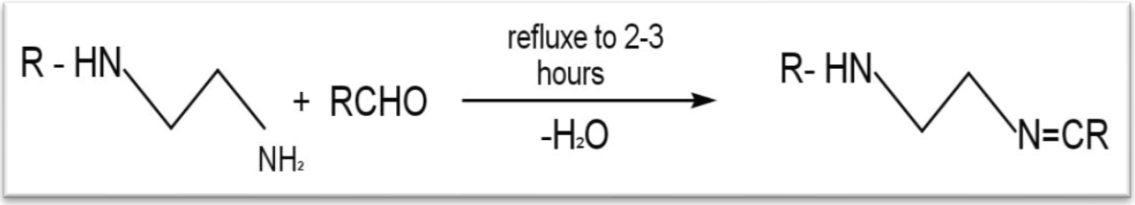


كما استخدمت قواعد شف في الادوية المضادة للسرطان (Anticancer), اذ استطاع الباحث S.Demirici وجماعته من اكتشاف علاج مضاد لسرطان البروستات اذ يعتبر من اخطر انواع السرطان الذي يؤدي الى الموت بنسبة عالية بين الرجال فقد حضر الباحث معقدات مع قواعد شف المشتقة حيث اثبت المعقد قدرته على الارتباط مع DNA الخلية بتكون أواصر معه وبالتالي تشتيت الخلايا السرطانية[16].

٢-٥ أهمية مركبات قواعد شف في كيمياء الادوية

تؤدي قواعد شيف دورا مهما في كيمياء الأدوية, إذ أنها تستعمل بوصفها مضادات للفطريات والجراثيم؛ والملاريا والفيروسات, وخافضا للحرارة؛ كما إنها تستعمل مضادا للأورام. ومكافحة فايروسات نقص المناعة, كما استعملت قواعد شيف لأغراض تحلية منها التقدير الكمي للأيونات) ؛ كما وجد إنها تدخل في تركيب فيتامين (B12) وهو مرافق انزيمي يرتبط بأحكام بالعديد من الأنزيمات في الجسم.

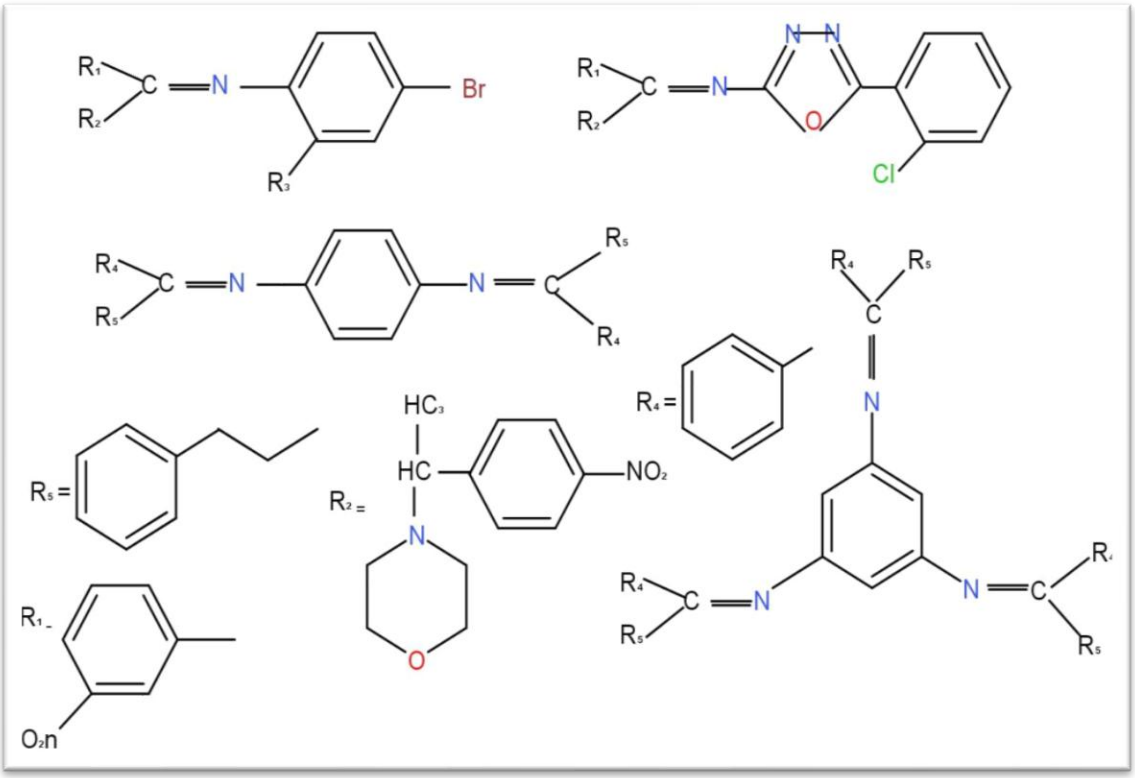
ومن خلال البحوث الحديثة يمكن استعراض أهمية قواعد شيف : فقد قامت الباحثة Rabia وجماعتها بتحضير قواعد شيف ودراسة الفعالية البايولوجية لها » واستعمالها في تحضير معقدات بعض العناصر مثل النحاس (II) والزنك والمنغنيز والنيكل كما موضح بالمخطط[17].



شكل (٢-٧): يوضح أهمية مركبات قواعد شف في كيمياء الادوية

قواعد شف تلعب دورا مهما في تطور الكيمياء التناسقية حيث تكون معقدات مستقرة بسهولة عند ارتباطها مع ايونات العناصر الانتقالية, كما ان تفاعلات قواعد شف مفيدة في تكون اواصر كاربون - نيتروجين.

تعد قواعد شف من الأصناف المهمة, إذ تستخدم في مجالات واسعة لما لها من خواص حيوية وطبية ودوائية, وتم تطوير الكثير من قواعد شف لتكون لها فعالية طبية, كيميائي والعديد من قواعد شف احادية او ثنائية المجموعة أو أكثر بوصفها مضادات البكتريا, كما موضح بالمخطط[18]:



شكل(٢-٨): يوضح تطبيقات قواعد شف في الطب والصيدلة

٦-٢ تطبيقات قواعد شف في المجال الصناعي

توجد العديد من التطبيقات لقواعد شف وفي مجالات مختلفة تعتمد على مجموعة الأزوميثين التي تكون جزءا مهما من المركبات العضوية حيث تستخدم كمواد محفزة لتفاعلات البلمرة عند اتحادها مع ايون الفلز حيث تحفز فتح الحلقة عند بلمرة الالكانات غير المتجانسة عند درجات حرارة واطئة . وتستخدم قواعد شف بوصفها ملدنات للبوليمرات وبادئات لعملية البلمرة ومواد مضادة للتأكسد ومحفزات. ومن جانب أخر فقد تم استخدام قواعد شف كمثبطات لتأكل المعادن مثل النحاس والفولاذ وغيرها من المعادن الأخرى.

كما وتعتبر مواد أولية في تحضير المركبات الحلقية غير المتجانسة ومعقداتها » كذلك استخدمت بعض قواعد شف المشتقة من الالديهايد وبنجاح كعامل مساعد في التقدير الطبيعي لبيروكسيد الهيدروجين. كما أن بعض من قواعد شف يمكن خلطها مع بعض البلورات السائلة وذلك لتحسين خواصها.

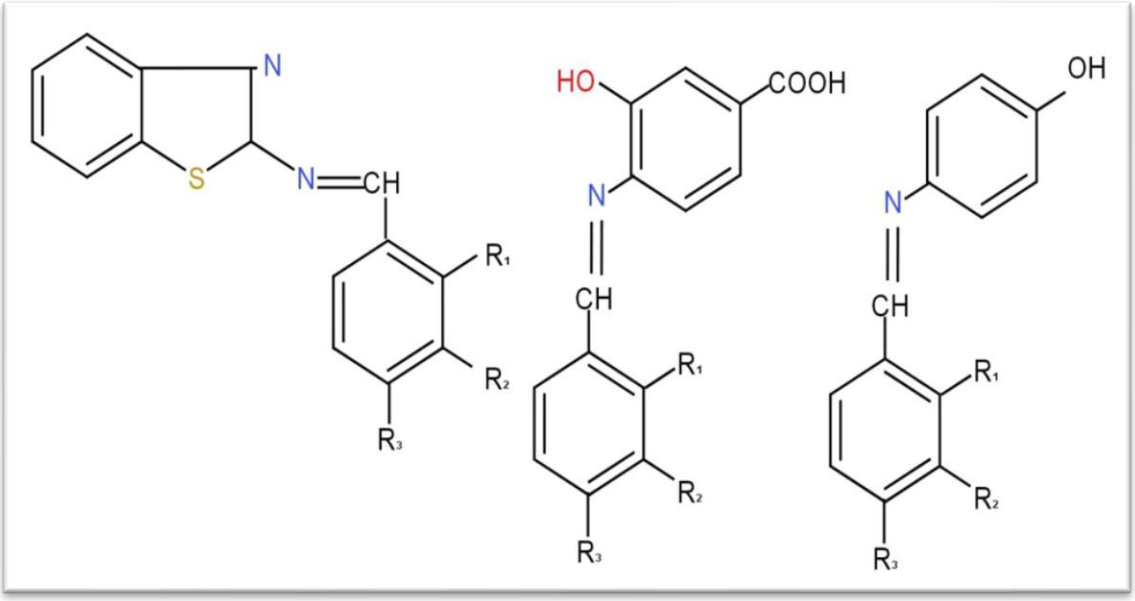
كما تم استخدام قواعد شف في تحضير عدد من الأدوية والمركبات التي لها دور مهم في معالجة عدد من الأمراض الشائعة في الوقت الحاضر اذ تعمل كمضادات للتشنج ومخفضات لضغط الدم » كما لبعضها فعالية ضد عدد من السرطان وأمراض السل, وضد الورم . وكمضادات للالتهابات والحساسية وأنشطة مكافحة فيروس نقص المناعة المكتسبة كما أن لعدد من قواعد شف فعالية حيوية ضد البكتريا والفطريات وتم استخدامها مبيدات الحشرات والأدغال ومنظمات النمو النبات حيث تعطي بعض أنواع قواعد شف تأثير تنشيطي لنمو بذور الحنطة والشعير

تميزت قواعد شف بسهولة تكوين معقدات مخلبية مع الفلزات وذلك لقابلية النيتروجين العالية على الارتباط بالفلزات حيث شهدت كيمياء المعقدات في السنوات الأخيرة تطور سريعا في المجالات المتنوعة كنتيجة لاستعمال هذه المركبات الجديدة في التطبيقات الحيوية والصناعية بالإضافة إلى دورها العام في التحفيز والتخليق العضوي حيث تستخدم كعوامل مساعدة في تحفيز التفاعلات الاوكسجينية وأن بعض معقدات قواعد شف تستعمل كجزيئات حاملة للأوكسجين وكذلك استخدمت كأصباغ نظرا لما تمتاز به هذه المركبات من ألوان مختلفة حيث تم استخدامها في تلوين الجلود والأخشاب والأغذية ان الألوان التي تظهرها الأصباغ المختلفة تعود إلى احتوائها على الكرو موفورات المسؤولة عن الألوان مثل مجموعة (CN), (NN) والحلقات الأروماتية غير المتجانسة المحتوية على الأوكسجين والنيتروجين والكبريت . كذلك استخدمت كمثبطات ضد البكتريا والفطريات وكمضادات للميكروبات ومضادات للأورام . حيث تميزت معقدات قواعد شف التأجية أن لها أهمية كبيرة في علاج أمراض سرطانات الجلد والدماغ ومنها مادة البورفريتات التي تدخل في تركيب فيتامين ١٢ B عند ارتباطها بفلز الكوبلت[19].

في السنوات الأخيرة نالت قواعد شيف اهتماما كبيرة باعتبارها مواد دوائية نتيجة للفعالية الحيوية التي ظهرت في البعض منها, فبعضها يستعمل مانعة لنمو البكتريا, وبعضها لها فعالية تجاه تقلصات الأوعية القلبية والبعض الآخر له فعالية مضادة للسل, كذلك فان العديد من قواعد شف لها فعالية ضد الفطريات, ولقواعد شف أهمية صناعية, اذ تستخدم باعتبارها ملدنات ومثبتات للبوليمرات والكازولين وكبادئ لعملية البلمرة وتستخدم ايضا مواد مضادة للأكسدة ومحفزات في

عمليات تحضير مركبات الايبوكسي (Epoxidation) للاوليفينات ونظرا لهذه الأهمية فقد اتجه الباحثون التحضير قواعد شف.

فقد حضر الباحث (Muhammad aqeel وجماعته قاعدة شف 2-amono) ودراسة الفعالية الحيوية لها, Benzthiazol,4-amino salicylic acid and 4-amino phenol كما موضح بالشكل[٢٠].



شكل (٢-٩): تحضير بعض قواعد شف الحامضية

٢-٧ تطبيقات قواعد شف كليكندات مع المعقدات

لقد حضرت ودرست العديد من معقدات ايونات العناصر الانتقالية مع انواع مختلفة من الليكاندات فقد تمكن (Sahal وآخرون (من تحضير معقدات جديدة من ضمنها معقدات الكوبلت والنحاس والنيكل الثنائية لقاعدة شف المشتقة من الأورثوفانيلين و ٤,٤ مثيلين داي انيلين وشخص الليكاند ومعقده بتقنيات طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الأشعة فوق البنفسجية والتوصيل المولاري وأظهرت النتائج أن الشكل الهندسي ثماني السطوح و نسبة ارتباط الفلز الى الليكاند (١:١) وطبيعة غير موصلة[٢١].

٢-٨ مركبات قواعد شف كمثبطات للتأكل

تستخدم قواعد شف باعتبارها مثبطات للتأكل او موانع للتأكل مثل طلاء الملاعق والأسطح المعدنية » حيث تغطي طبقة السطح القابل للتأكل كما في معادن الألمنيوم والنحاس . حيث يعمل تداخل بين السطح المعدني مع قاعدة شف.

المصادر

1 .Almáši, M., Vilková, M. & Bednarčík, J. Synthesis, characterization and spectral properties of novel azo-azomethine-tetracarboxylic Schiff base ligand and its Co (II), Ni (II), Cu (II) and Pd (II) complexes. Inorganica Chim. Acta 515, 120064.(٢٠٢١)

2 .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.(٢٠١٨)

3 .Patil, M. K., Masand, V. H. & Maldhure, A. K. Schiff base metal complexes precursor for metal oxide nanomaterials: a review. Curr. Nanosci. 17, 634-645.(٢٠٢١)

4 .Paul, T. & Hossen, M. F. Schiff base metal complexes: Synthesis, characterization, thermal analysis and antibacterial activity. Asian J. Res. Chem. 13, 265-274.(٢٠٢٠)

5 .Weng, Q. et al. Controllable synthesis and biological application of schiff bases from D-glucosamine and terephthalaldehyde. ACS omega 5, 24864-24870.(٢٠٢٠)

6 .Zopiatis, A. Is it art or science? Chef's competencies for success. Int. J. Hosp. Manag. 29, 459-467.(٢٠١٠)

7. Liang, J., Han, Q., Tan, Y., Ding, H. & Li, J. Current advances on structure-function relationships of pyridoxal 5'-phosphate-dependent enzymes. Front. Mol. Biosci. 6, 4 (2019).

8.Pelit, E., Oikonomou, K Gul, M., Georgiou, D., Szafert, S -Katsamakas, S., ...& Elemes, Y. (2018). A-Amination and the 5 Exo-trig cyclization reaction of sulfur-containing Schiff bases with .N-phenyltriazolinedione and their anti-lipid peroxidation activity Comptes Rendus Chimie, 20(4), 424-434-

9. Omar, M. M., Abd El-Halim, H. F., and Khalil, E. A. (2019) Synthesis, characterization, and biological and anticancer studies of Mixed ligand complexes with Schiff base and 2, 2'-bipyridine Applied Organometallic Chemistry, 31, 16,

10. Matela, G. Schiff bases and complexes: a review on anti-cancer activity. Anti-Cancer Agents Med. Chem. (Formerly Curr. Med. Chem. Agents) 20, 1908-1917 (2020).

11. Gwaram, N. S. Synthesis and characterization of a Schiff base Cobalt (III) complex and assessment of its anti-cancer activity. Chemsearch J. 8, 56-67 (2017).

12. Hadi Kadhim, S. & Abd-Alla, Q. I, Jawad Hashim T. Synthesis and Characteristic Study of Co (II), Ni (II) And Cu (II) Complexes of New Schiff Base Derived from 4-Amino Antipyrine. Int J Chem Sci 15, 107 (2017).

13. Yadav, M., Sharma, S. & Devi, J. Designing, spectroscopic characterization, biological screening and antioxidant activity of mononuclear transition metal complexes of bidentate Schiff base hydrazones. J. Chem. Sci. 133, 1-22 (2021).

14. Kargar, H. et al. Novel oxovanadium and dioxomolybdenum complexes of tridentate ONO-donor Schiff base ligand: Synthesis, characterization, crystal structures, Hirshfeld surface analysis, DFT computational studies and catalytic

15. Pokpa, H. et al. Syntheses, characterization, and X-ray crystal structure of heteronuclear dicyanamide-bridged Cu/Na Assembled with Salen-type Schiff Base and Dicyanamide.

16. Buldurun, K., Turan, N., Savei, A., & Colak, N. (2019). Synthesis Structural characterization and biological activities of metal (II) :Complexes with Schiff bases derived from 5-bromosalicylaldehyde Ru (II) complexes transfer hydrogenation. Journal of Saudi Chemical Society, 23(2), 205-214

17. Al-Zaidi, B. H., Hasson, M. M., &ismail, A. H. (2019). New Complexes of chelating Schiff base: Synthesis, spectral Investigation, antimicrobial, and thermal behavior studies. J. Appl Pharm. Scie, 9, 045-057,-

18. Upadhyay, S. V., Zala, R. V., & Bhatt, K. D. (2020). Synthesis Characterization, biological activity of Schiff bases derived from bromo-4-methyl aniline and its potentiometric studies with Cu (II), Co (II) and Ni (II) ions. World Scientific News, 145, 1-15,

19. Muhlen, C., Linde, J., Rakers, L., Tan, T. T., Kampert, F., Glorius F., & Hahn, F. E. (2021). Synthesis of Iron -Complexes Bearing

20. Stoilova, A., Georgiev, A., Nedelchev, L., Nazarova, D., & Dimov D. (2019). Structure-property relationship and photoinduced

21. Protic Schiff base Ligands: Synthesis and Catalytic Activity Organometallics, 38(12), 2417-2421,