وزارة التعليم العالي والبحث جامعة بابل كلية العلوم للبنات

القسم: علوم الكيمياء السنه الدراسيه 2022-2023

عنوان البحث معقدات قواعد شيف

بحث تقدمت به الطالبه

زينه علي حسن

الى مجلس جامعة بابل/كلية العلوم للبنات وهو من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس

باشراف د سعاد طه



(هُوَ الَّذِي جَعَلَ الشَّمْسَ ضِياءً وَالْقَمَرَ نُورًا وَقَدَّرَهُ مَنَازِلَ لِتَعْلَمُوا عَدَدَ السِّنِينَ وَالْحِسَابَ مَا خَلَقَ اللَّهُ ذَلِكَ إِلَّا بِالْحَقِّ لِتَعْلَمُوا عَدَدَ السِّنِينَ وَالْحِسَابَ مَا خَلَقَ اللَّهُ ذَلِكَ إِلَّا بِالْحَقِّ لِيُعْلَمُونَ). سورة يونس- الآية 5 يُفَصِلُ الْآيَاتِ لِقَوْمِ يَعْلَمُونَ). سورة يونس- الآية 5

صَيْلَة والله العَظِيمر

الاهداء

الى من شجعني على المثابره طول عمري الى الرجل الأبرز في حياتي (والدي العزيز) الى من بها اعلو، وعليها ارتكز ،الى القلب المعطاة (والدتي الحبيبه) الى من بذلوا جهدا في مساعدتي كي اسند نفسي الخواني واخواتي) الى اسرتي الى أصدقائي وزملائي الى كل من ساهم ولو بحرف في حياتي الدراسيه

الى كل هؤلاء اهدي هذا العمل الذي اسأل الله تعالى ان يتقبله خالدا

الشكر والتقدير

الشكر والثناء لله عزوجل أولا على نعمه الصبر والقدره على انجاز العمل فالله الحمد على هذه النعم

واتقدم بالشكر والتقدير الى استاذتي الفاضله الدكتوره سعاد طه والذي تفضلت بإشرافها على هذا البحث ولكل ما قدمته لي من دعم وتوجيه وارشاد لإتمام هذا العمل على ما هو عليه فلها اسمى عبارات الثناء والتقدير •

الخلاصه -:

يتضمن البحث تحضير معقد جديد للعنصر الانتقالي (Co)مع عدد من قواعد شيف الناتجه من التفاعل التكثيفي بين الامينات والالديهايدات

وقد درست هذه المعقدات وشخصت من خلال التحليل الدقيق للعناصر في تقنيه طيف الاشعه تحت الحمراء (IR)

الفصل الأول

قواعد شيف

تعد قواعد شيف احد ابرز الليكاندات المستخدمة في الكيمياء التناسقية اذ تدخل في تحضير عدد كبير من المعقدات مع ايونات الفلزات بصورة عامة و العناصر الانتقالية على وجه الخصوص، بسبب قدرتها على التناسق و تكوين معقدات ذات بنيات مختلفة و استخدامات متعددة.

يعد العالم شيف (1864) اول من حضر الأمين (Amin) من تفاعل تكثيفي (condensation reaction) بين الالديهايدات او الكيتونات مع الامينات الأولية

$$\begin{array}{c} -NH_2 + \\ -NH_2 + \\$$

المخطط (1): ميكانيكية التفاعل التكثيفي للكاربونيل مع الامين

تكون النواتج اكثر استقرار عندما ترتبط مجموعة أريل مع النتروجين أو مع ذرة الكاربون،

لذا أصبح يشار الى الامينات في كثير من الأحيان بقواعد شيف (Bases Schiff)و أصبح هذا

الاصطلاح متداول بين الكيميائيين ليدل على المركبات العضوية الحاوية على مجموعة (C-N)

إن لقواعد شيف تسميات عديدة منها ، أزو ميثاين(Azomethiness)

المزدوجة لمجموعة الالزوميثاين

(أنيلين بنزيلدين)Anilins Benzylidene

، (كيتمينات) Ketimines عندما تكون مشتقة من الكيتونات والالدمينات) (Aldimines) عندما تكون مشتقة من الالديهايدات الحاوية على مجموعة الالزوميثاين تمتلك المركبات الحاوية على مجموعة الالزوميثاين قاعدية بسبب وجود مزدوج الكتروني منفرد على ذرة النتروجين ، فضالً عن الاصره

(N = C) ولكن القدرة القاعدية لهذه المجموعة غير كافية لتكوين معقدات مستقرة مع أيونات الفلزات و غالبا ذلك عن طريق تكوين حلقات مخلبية خماسية او سداسية مر تبطة بمجموعة، فمثلاً يعد مركب السالسيل الديمين)الشكل واحدا ابسط المركبات التي تشكل حلقة كيليتية،

إن خاصية استقراريه قواعد شيف تعتمدعلى مركبات الكاربونيل والامينات التي تستخدم في تحضيرها سواء كانت اليفاتية ام اروماتية،فمثال يفضل سحب

الماء من التفاعل عندتحضير قواعد شيف من الكيتونات ثنائية االاريل أو كيتونات اريل الكيل في حين يكون تكثيف الالديهايدات المختلفه او الكيتونات ثنائية التاميل مع االميناتبدون سحب جزيئة ماء.

و قد وجد كل من)Reddlien Danilof)ان مركبات الالزوميثاين تتفكك بسرعة في المحاليل المائية للحوامض الفلزية و لكنهامستقرة ف المحاليل

المائيه للقواعد

، كما موضح أدناه:

 $R2CO + RNH2 \Rightarrow R2C = NR + H2O$

اهميه واستخدامات قواعد شيف

أن لقواعد شيف اهمية كبيرة وفي مجالات متعددة سواء كانت عممية أو صناعية أو من الناحية الزار عية فقد لوحظ ان لتفاعلات قواعد شيف اهمية كبيرة في العمليات الحياتية، كتفاعلات المتضمنة نقل مجموعة الايمين بتأثير غیر انزیمی non-Enzymatic transamination reaction ولبعضها فعالية ضد مرض السرطان). وبعض التفاعلات المعجمة بوساطة فيتامين (B6)كما ان لها فعالية ضد البكتريا والفطريات، كما تستخدم كمنظمات لنمو النباتات، كما تعد مخفضات الحراره ومسكنات للالام كما تعتبر قواعد شيف ليكاندات متعددة السن وتشكل معقدات ممونة مع العديد من ايونات الفمازت لذا تشكل طرائق انتقائية وحساسة لتقديرات الفلزات). ولقواعد شيف اهمية صناعية اذ تستخدم كملدنات ومثبتات للبوليمرات والكازولين وكبادئ لعملية البلمره وكمواد مضادة للاكسدة ومحفازت في عمليات تحضير مركبات الايبوكسيEpoxedation (للاوليفينات)

خواص قواعد شيف

لقد اتصفت قواعد شيف المحضره من تفاعل الأمينات الأولية او الحوامض الأمينة الأروماتيه مع الألديهايدات او الكيتونات الأروماتيه بحالتها الصلبة، بينما تتميز قواعد شيف المحضرة من مثيلاتها الأليفاتيه بكونها سائله كذلك تتميز قواعد شيف المحضره من تفاعل الأمينات او الأحماض الأمينية الأليفاتيه او الأروماتيه مع الألديهايدات الأروماتيه بأستقرار حراري عالي نوعاً ما وعي ملونة الأروماتية المجموعة المكونة لها.

التركيب الفراغي لقواعد شيف:

يوجد لقواعد شيف شبيهان هندسيان بسبب التوزيع الفراغي حول الأصره المزدوجة لمجموعة الأيمين، فاذا كانت المجموعة المعوضه على ذرة النيتروجين كان الشبيهة — Syn ويعتمد استقرا احدهما بالنسبة للأخر على المجاميع المرتبطة مع كل من ذرتي الكاربون والنتروجين، ويمكن تحويل اي من الشبيهين حرارياً او ضوئياً. وقد استبدلت التسمية القديمة للأشباه الهندسية تلك من syn إلى z (مشتقة من الكلمة الألمانية zusammen وتعني على الجانب نفسه من الأصره المزدوجه) ومن Anti إلى على جانبين متعاكسين). الكلمة الألمانية Entgene وتعني على جانبين متعاكسين).

$$R'$$
 hv R'' $Anti- or E-$

R=alkyl, aryl, R'=H, R"-H

ويختلف أحدهما عن الأخر فب درجة لقق الأنصهار، اللون، التركيب البلوري. وبما ان قواعد شيف تمتلك اصره مزدوجه () فهذا يؤكد وجود شبيهان هندسيان هما سيز وترانس.

ويوجد هذان الأيزومرين في نواتج التفاعلات معاً. ويصعب الفصل بينهما ويعزى ذلك إلى الدوران حول

الأصره المزدوجة بين الكاربون والنتروجين الذي ينشأ بسبب الأختلاف الكبير في السالبية الكهربائية بين الكربون والنتروجين مما يعمل على تقليل خاصية الأصرة المزدوجه بين الذرتين بسبب الأستقطاب



تحضير قواعد شيف بصورة عامة

تحضر قواعد شيف بصورة عامة من خلال مفاعله كميات متكافئة من الألديهايدات او الكيتونات (الأروماتية او الأليفاتية) مع الأمينات (الأروماتية او الأليفاتية) ثم التصعيد في مذيب مناسب مثل الإيثانول او البنزين او السايكلوهكسان او غيرها من المذيبات الأخرى لفترة زمنية معينة وقد تحتاج بعض التفاعلات إلى عوامل محفزة مثل بضع قطرات من حامض الخليك الثلجي وان جعل الوسط حامضياً وذلك لبرتنه اكسجين مجموعة الكاربونيل مما يسهل الهجوم النيكليوفيلي للمزدوج الألكتروني على ذرة النيتروجين الأمين و الميكانيكية المقترحة لتفاعل الأمين الاولي مع مركب الكاربونيل في وسط حامضي كالأتي:

الميكانيكية المقترحه للتفاعل

$$\begin{array}{c} & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & &$$

الفصل الثاني

الجزء العملي

الأدوات المستخدمه:-

- جهاز التكثيف
 - مخبار مدرج
- دورق مخروطي
 - ورق ترشیح
 - میزان
 - قمع

طريقة العمل :-

اطريقة تحضير الليكند:-

-اذابة 1ءن 2-amiothiophnol و 1.68من 1,3,5-dichlorosalicyldhyde في 20ml من الكحول -يوضع المزيج في جهاز التكثيف لمدة ساعتين -بعد اكمال الوقت اللازم من التسخين يرشح ويقاس الوقت.

٢ ـ طريقة تحضير معقد الكوبلت :-

-يؤخذ و 0.6 من الليكند 0.47g من الكحول 20ml مع 20ml من الكحول -يوضع المزيج في جهاز التكثيف لمده 12ساعه -بعد اكمال الوقت اللازم من التسخين يرشح ويقاس وزنه .

٣-تحضير معقد النيگل :-

-يؤخذ كميه من الليكند 0.6g مع 0.47g من Nicl2.6H2Oمع 20mlمع الكحول -يوضع المزيج في جهاز التكثيف لمدة 16ساعه -بعد اكمال الوقت اللازم من التسخين يرشح ويقاس وزنه

الفصل الثالث :- المناقشه والنتائج

تم تحضير الليكاند من تفاعل 3,5_ dichlorosalicyldehyde عيث تم تصعيد الكحول حيث تم تصعيد المزيج لمدة اربع ساعات ثم تم تحضير معقدي الكوبلت والنيكل من تفاعل الليكاند مع الملح CoCl₂.6H₂O و NiCl₂.6H₂O و CoCl₂.6H₂O في الايثانول حيث تم الاستدلال على تكوين المعقد من تحول لون الليكاند من البرتقالي الى البني والاخضر للمعقدين كذلك من اطياف الاشعة تحت الحمراء.

اطياف الاشعة تحت الحمراء

يشمل طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر وكما موضح في الشكل ظهور حزمة في المنطقة 1614 سم -1 وهي تعود الى مجاميع الازوميثين المتكونة في قاعدة شيف المحضرة مع اختفاء الحزم الخاصة بمجموعة الامين و كذلك مجموعة الكاربونيل الخاصة بالالديهايد.

حيث عانت هذه الحزمة من التغير في الشدة والتردد عند ارتباطها مع ايوني الكوبلت والنيكل دلالة على ارتباطه مع الليكاند المحضر عن طريق مجموعة ا الازوميثين وكما موضح في طيف الاشعة تحت الحمراء.

بينما تشير منطقة الطيف 400-800 سم -1 لوجود حزم تعود لتناسق الايون الفلزي مع نيتروجين مجموعة الازوميثين وكذلك جزيئات الماء والكبريت.

4-3 الصيغ التركيبية المقترحة للمعقد المحضر

تم اقتراح الصيغة الاتية للمعقد المحضر حيث تم اقتراح صيغة المعقد الثماني السطوح للمعقد وكما موضح في الشكل الاتي:

المصادر:

1-https://www.chemistry1science.com/2020/07/schiff-base-schiff-1864-r.html?m=1.

 $2\hbox{-$\underline{\ }$_{\underline{\ }}$ https://www.researchgate.net/profile/Hikmat-$

Mohammad/publication/327606006_Synthesis_and_characterization_of_some_new_polydentate_macrocyclic_Schiff_bases_and_their_complexes_with_cobalt_II_nickel_II_copper_II_and_zinc_II_A/links/5b997948458515310583e46e/Synthesis-and-characterization-of-some-new-polydentate-macrocyclic-Schiff-bases-and-their-complexes-with-cobalt-II-nickel-II-copper-II-and-zinc-II-A.pdf