رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر– الوادي–

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد:

فاتن قبي

مفيدة مسعودي

تحت عنوان:

Etude Spectrale des ligands polydentates qui portent des fonctions iminiques et leurs applications

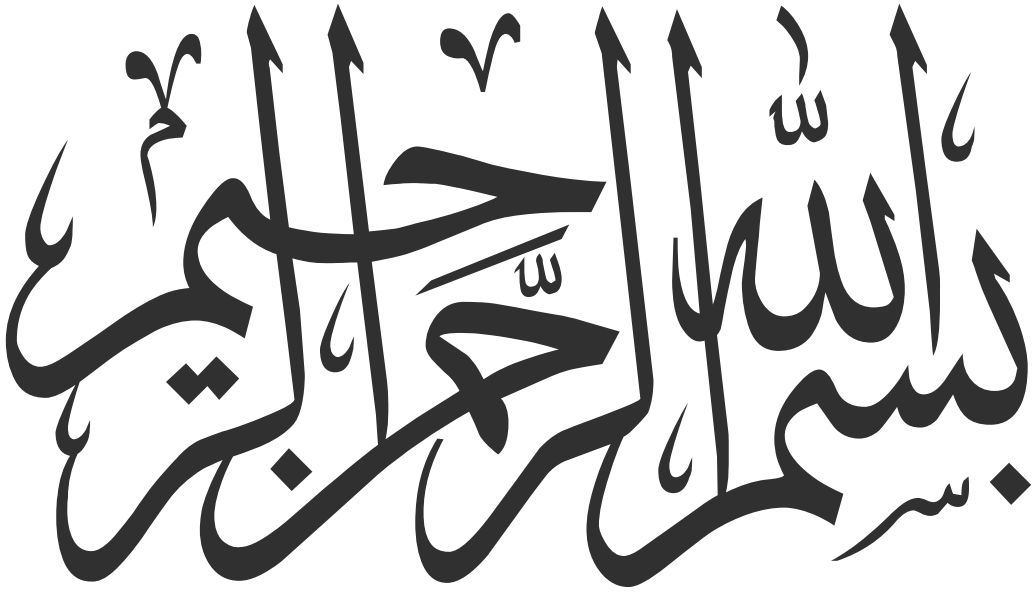
دراسة طيفية لسندات متعددة السن الحاملة للوظيفة الإيمينية وتطبيقاتها

نوقشت يوم:2019/06/20.

أمام لجنة المناقشة:

محمد دهامشيه	أستاذ محاضر قسم " أ"	جامعة الوادي	رئيسا
عبد الله رغيوه	أستاذ مساعد قسم " أ"	جامعة الوادي	مقررا
سمير بعيو	أستاذ محاضر قسم " أ"	جامعة الوادي	مناقشا
حنان دباش	أستاذ محاضر قسم " أ"	جامعة الوادي	مناقشا

السنة الجامعية: 2019/2018.


بسم الله الرحمن الرحيم

الاهداء:

اهدي ثمرة جهدي هذا . . .

إلى منارة العلم الإمام المصطفى سيد الخلق محمد ﷺ

إلى الينبوع الذي لا يمل العطاء الى من حاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قلبها

(والدتي العزيزة)

إلى من سعى وشقى لأنعم بالراحة والهناء الذي لم يبخل بشيء من أجل دفعي الى طريق النجاح

(أبي الغالي)

إلى من حبهم يجري في عروقي ويلهج بذكراهم فؤادي

(أخواتي أسماء شروق غنية سهام وأخواني السعيد والسايح)

إلى جدي الحنون حفظه الله ورعاه أتمنى له دوام الصحة والعافية

والى كل أهلي وجيراني

الى اخوات في الله . .الى من لم يبخلوا عني بالنصح والإرشاد . .الى من سار معي في الدرب الطويل. .الى من شاركوني الدمعة والابتسامة زميلاتي وصديقاتي دفعة ماستر 2019 وخاصة رفيقة مشواري مفيدة.

فاتن

الاهداء:

إلى معلم الانسانية، شفيعي وحبيبي وقرة عيني محمد ﷺ

إلى من جرع الكأس فارغا ليسقيني قطرة حب، إلى من كلت أنامله ليقدم لنا لحظة سعادة إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم إلى القلب الكبير.

(والدي الغالي)

إلى من أرضعتني الحب والحنان، إلى رمز الحب وبلسم الشفاء، إلى القلب الناصع بالبياض.

(أمي الحبيبة)

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة، إلى رياحين حياتي إلى من هم أقرب إلي من روحي، إلى من شاركني حضن الأم ونهم أستمد عزتي وإصراري.

(اخوتي وأخواتي)

إلى جدتي الغالية أطال الله في عمرها ورزقها دوام الصحة والعافية

(ددة مهدي)

إلى أرواح أجدادي الطيبة رحمهم الله جميعا وأسكنهم فسيح جناته

(علي الطالب) (عمار بوصغرة) (ادايا الالليي)

إلى روحي الثانية، إلى من شاركني ذكرياتي، وعشن معي أحلى وأصعب أوقاتي،

إلى أخواتي اللاتي لم تنجبهن أمي. (فاتن، عفاف، كريمة، أسماء، زبيدة)

إلى من زار قلبي ليترك بصمة حب ونبضة قلب . .

اهدي اليهم جميعا هذا البحث المتواضع.

مفيدة

شكر وتقدير

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿وما توفيقي إلا بالله عليه توكلتُ واليه أُنيبُ﴾

سورة هود (الآية 88)

نتوجه إلى **الله العلي القدير** خاشعين شاكرين النعمة التي منحها لنا بعد أن كرمنا بفضله باتمام رسالتنا والصبر على شئ لايكون إلا بإذنه والحمد لله الذي هدانا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله.

فإن واجب الوفاء يدعونا ونحن ننهي رسالتنا هذه بأن نتقدم بجزيل الشكر إلى **استاذنا الفاضل رغيوه عبد الله** لاقتراحه موضوع الرسالة والاشراف عليها ولما أبدى لنا من ملاحظات ونصائح وتوجيهات قيمة، راجين من الله سبحانه وتعالى أن يجعلها عطرا فواحا يملئ صدور من نذروا أنفسهم للعلم والتعليم.

كما نتوجه بأرقى عبارات الشكر والتقدير إلى أعضاء لجنة المناقشة الأستاذ **دهامشية محمد**، الأستاذ **بعيو سمير** والأستاذة **دباش حنان** لقبولهم مناقشة مذكرتنا ،كما تتسع دائرة شكرنا إلى أساتذتنا الكرام **ربيعي عبد الكريم، زيدان محمد، سويعي بلقاسم، علي طليبة** ومخبريات كلية العلوم الدقيقة **كنزة ومنى** على ما قدموه لنا من مساعدات ونصائح وارشادات، كما نتقدم بجزيل الشكر لكل من **بوبكر وياسين وشعيب فطحيزة، عبد الغني مسعودي، فاطمة براهمية**، وكل من ساهم في انجاز هذا البحث من قريب أو بعيد.

كما لا ننسى كلية علوم الطبيعة والحياة، كلية العلوم والتكنولوجيا، مخبر المجد للتحاليل الطبية.

CCM:	Chromatographie sur couche mince
CC:	Chromatographie sur colonne
DMSO:	Dimethyl sulfoxide
EtOH:	Ethanol
L_1:	$Ligand_1$
L_2:	$Ligand_2$
L_3	$Ligand_3$
λ:	Longueur d'onde
Abs :	Absorbance
υ:	Nombre d'onde
MH:	Muler Hinton
P_f:	Point du fusion
***P. aerogenosa*:**	*Pseudomonas Aerogenosa*
***S. aureus*:**	*Staphylococcus Aureus*
E. colie:	*Escherichia colie*
UV-Vis:	Ultraviolet-Visible
IR:	Infrarouge
RMN:	Résonance Magnétique Nucléaire
R_f:	Rapport frontal
Nu:	Nucluophile

الجدول (I-1): أنواع الأمينات. 7
الجدول(I-2): مشتقات آزوتية لمركبات كربونيلية. 8
الجدول (II-1): ألوان الأشعة المرئية..... 34
الجدول (II-2): تردد امتصاصات المجموعات الوظيفية الأساسية 45
الجدول (II-3): الانتقالات الكيميائية لأهم الوظائف الكيميائية..... 52
الجدول(III-1): تصنيف بكتيريا (*E. Coli*). 61
الجدول(III.2): تصنيف بكتيريا (*PA*)..... 62
الجدول (III-3):تصنيف البكتيريا (*S. aureus*)..... 63
الجدول (IV-1): الأدوات والأجهزة المستعملة. 66
الجدول (IV-2): الخصائص الفيزيوكيميائية للمواد المستعملة. 66
الجدول (IV-3): الخصائص الفيزيوكيميائية للمذيبات المستعملة..... 67
الجدول (IV-4):المركبات الخاصة بتحضير البنزوين. 70
الجدول(IV-5): المركبات الخاصة بتحضير السند الأول (L1)..... 73
الجدول (IV-6): المركبات الخاصة بتحضير السند الثاني (L_2)..... 76
الجدول (IV-7): المركبات الخاصة بتحضير السند الثالث (L_3)..... 79
الجدول (IV-8): المركبات الخاصة بتحضير المعقد (CuL_1)..... 82
الجدول (IV-9): المركبات الخاصة بتحضير المعقد (NiL_1). 84
الجدول (IV-10): المركبات الخاصة بتحضير المعقد (CuL_2)..... 86
الجدول (IV-11): المركبات الخاصة بتحضير المعقد (CuL_3)..... 88
الجدول (V-1): الأطوال الموجية المميزة لطيف البنزوين..... 94
الجدول (V-2): الترددات المميزة لطيف البنزوين..... 95
الجدول (V-3): الأطوال الموجية المميزة لطيف السند (L_1). 97
الجدول (V-4): الترددات المميزة لطيف السند (L_1)..... 99
الجدول (V-5): الأطوال الموجية المميزة لطيف السند (L_2). 101
الجدول (V-6): الترددات المميزة لطيف السند (L_2)..... 102
الجدول (V-7): الأطوال الموجية المميزة لطيف السند (L_3). 104
الجدول (V-8): الترددات المميزة لطيف السند (L_3)..... 106
الجدول (V-9): الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (CuL_1). 108
الجدول (V-10): مقارنة الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (CuL_1) مع السند (L_1)..... 108
الجدول (V-11): مقارنة ترددات طيف السند (L_1) مع المعقد (CuL_1). 110
الجدول (V-12): الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (NiL_1)..... 112
الجدول (V-13): مقارنة الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (NiL_1) مع السند (L_1)..... 112
الجدول (V-14): مقارنة ترددات طيف السند (L_1) مع المعقد (NiL_1)..... 114
الجدول (V-15): الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (CuL_2). 116
الجدول (V-16): مقارنة الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (CuL_2) مع السند (L_2)..... 116
الجدول (V-17): مقارنة ترددات طيف السند (L_2) مع المعقد (CuL_2). 118
الجدول (V-18): الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (CuL_3). 120
الجدول (V-19): مقارنة الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (CuL_3) مع السند (L_3)..... 120
الجدول (V-20): مقارنة ترددات طيف السند (L_3) مع المعقد ($CuL3$)..... 122
الجدول (V-21): أقطار تثبيط السند(L_1). 124
الجدول (V-22): أقطار مناطق تثبيط السند (L_2). 125
الجدول (V-23): أقطار مناطق تثبيط السند (L_3). 127
الجدول (V-24): أقطار مناطق تثبيط المعقد (CuL_1)..... 128
الجدول (V-25): أقطار مناطق تثبيط المعقد (NiL_1)..... 130
الجدول (V-26): أقطار مناطق تثبيط المعقد (CuL_2)..... 131
الجدول (V-27): أقطار مناطق تثبيط المعقد (CuL_3)..... 132

الشكل (I–1): المجموعات الوظيفية للكربونيل..... 4
الشكل (I–2): تهجين SP^2 للكربون..... 5
الشكل (I–3): تهجين SP^3 للكربون..... 5
الشكل (I–4): التأثيرات الإلكترونية على وظيفة الكربونيل..... 5
الشكل(I–5): المجموعات الوظيفية للألدهيد والسيتون..... 5
الشكل(I–6): المجموعة الوظيفية للألدهيد..... 6
الشكل (I–7): المجموعة الوظيفية للسيتون..... 6
الشكل (I–8): اصطناع الألدهيد..... 6
الشكل (I–9): اصطناع السيتون..... 6
الشكل (I–10): فعالية الأمين..... 7
الشكل (I–11): البنية العامة لقاعدة شيف..... 9
الشكل (I–12): الطريقة العامة لتحضير قواعد شيف..... 9
الشكل (I–13): Aldemine أولي..... 10
الشكل (I–14): Aldemine ثانوي..... 10
الشكل (I–15): Cétimine أولي..... 10
الشكل (I–16): Cétimine ثانوي..... 10
الشكل (I–17): ألية تحضير قواعد شيف..... 10
الشكل (I–18): آلية تحضير سندSalen..... 11
الشكل (I–19): آلية تحضير سند Hydrazone..... 11
الشكل (I–20): سند شيف أحادي السن..... 12
الشكل (I–21): سند شيف ثنائي السن (N–N)..... 12
الشكل (I–22): سند شيف ثنائي السن (N–O)..... 12
الشكل(I–23): سند شيف ثلاثي السن (N–O–O)..... 13
الشكل(I–24): سند شيف ثلاثي السن(N–S–O)..... 13
الشكل (I–25): سند شيف ثلاثي السن (N–N–N)..... 13
الشكل (I–26): سند شيف رباعي السن (N_2O_2)..... 14
الشكل (I–27): سند شيف رباعي السن (N_3O)..... 14
الشكل (I–28): سند شيف رباعي السن (NO_3)..... 14
الشكل (I–29): سند شيف رباعي السن (N_4)..... 14
الشكل (I–30): سند شيف خماسي السن (N_3O_2)..... 15
الشكل (I–31): سند شيف خماسي السن (N_2O_3)..... 15
الشكل (I–32): سند شيف سداسي السن(N_2O_4)..... 15
الشكل (I–33): سند شيف سداسي السن (N_2O_4)..... 16
الشكل(I–34): معقد قاعدة شيف ثنائي السن (N–N)..... 16
الشكل (I–35): معقد قاعدة شيف رباعي السن (N_4)..... 17

الشكل (I-36): معقد قاعدة شيف سداسية السن (N_6)..... 17

الشكل (I-37): المعادن الانتقالية 18

الشكل (I-38): البنية العامة للسند المحضر 22

الشكل (I-39): البنية العامة للسند المحضر 22

الشكل (I-40): البنية العامة للمعقد المحضر..... 23

الشكل (I-41): البنية العامة للمعقد المحضر..... 24

الشكل (I-42): البنية العامة للمعقد المحضر 25

الشكل (II-1): هلام السيليس..... 28

الشكل (II-2): مبدأ عمل كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة..... 30

الشكل(II-3): مبدأ فصل كروماتوغرافيا العمود. 31

الشكل (II-4): الانتقالات الإلكترونية..... 33

الشكل (II-5): الطيف الكهرومغناطيسي..... 38

الشكل (II-6): امتصاص الأشعة تحت الحمراء..... 38

الشكل (II-7):مكونات جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR.. 41

الشكل (II-8): تمدد/ تقلص الروابط..... 43

الشكل (II-9): التشوه الزاوي..... 43

الشكل(II-10): أنماط الاهتزاز..... 43

الشكل(II-11): تمدد متناظر. 43

الشكل (II-12): تمدد غير متناظر..... 43

الشكل (II-13): اهتزازات التمدد..... 43

الشكل (II-14): اهتزاز المقص متناظر..... 44

الشكل (II-15): اهتزازات التأرجح غير متناظر..... 44

الشكل (II-16): اهتزازات التشوه الزاوي على المستوي..... 44

الشكل (II-17):اهتزاز الالتواء متناظر..... 44

الشكل (II-18):اهتزاز المركبة غير متناظر..... 44

الشكل (II-19): اهتزازات التشوه الزاوي خارج المستوي..... 44

الشكل (II-20): امتصاصات المجموعات الوظيفية في طيف الأشعة تحت الحمراء..... 45

الشكل (II-21): جهاز مطيافية الرنين النووي. المغناطيسي..... 48

الشكل (II-22): خطوط المجال المغناطيسي المطبقة على الأنوية. 49

الشكل (III-1): مخطط توضيحي لتصنيف البكتيريا..... 59

الشكل(III-3): صورة بالمجهرة الإلكتروني لبكتيريا (*PA*)..... 62

الشكل (IV-1): تحضير البنزوين. 68

الشكل (IV-2): آلية تحضير البنزوين. 70

الشكل (IV-3): تحضير السند (L_1)..... 71

الشكل (IV-4): آلية تحضير السند(L_1)..... 73

الشكل (IV-5): تحضير السند (L2)..... 73

الشكل(IV-6) : آلية تحضير السند (L_2)..... 77

الشكل (IV-7): تحضير السند (L_3)..... 78

الشكل (IV-8): آلية تحضير (L_3)..... 80

الشكل (IV-9): تحضير المعقد (CuL_1)..... 81

الشكل (IV-10): تحضير المعقد (NiL_1)..... 83

الشكل (IV-11): تحضير المعقد (CuL_2)..... 84

الشكل (IV-12): تحضير المعقد (CuL_3)..... 86

الشكل (V-1): بنية البنزوين..... 92

الشكل (V-2): طيف (UV-Vis) النظري للبنزوين..... 93.

الشكل (V-3): طيف (UV-Vis) التجريبي للبنزوين..... 93

الشكل (V-4): طيف IR النظري للبنزوين..... 94

الشكل (V-5): طيف IR التطبيقي للبنزوين..... 94

الشكل (V-6): بنية السند (L_1)..... 96

الشكل (V-7): طيف (UV-Vis) النظري للسند (L_1)..... 97

الشكل (V-8): طيف (UV-Vis) التجريبي للسند (L_1)..... 97

الشكل (V-9): طيف IR النظري الخاص بالسند (L_1)..... 98

لشكل (V-10): طيف IR التجريبي للسند (L_1)..... 98

الشكل (V-11): بنية السند (L_2)..... 100

الشكل (V-12): طيف UV-Vis النظري للسند (L_2)..... 101

لشكل (V-13): طيف UV-Vis التجريبي للسند (L_2)..... 101

الشكل (V-14): طيف IR النظري للسند (L_2)..... 101

الشكل (V-15): طيف IR التجريبي للسند (L_2)..... 102

الشكل (V-16): بنية السند (L_3)..... 103

الشكل (V-17): طيف UV-Vis النظري للسند (L_3)..... 104

الشكل (V-18): طيف UV-Vis التجريبي للسند(L_3)..... 104

الشكل (V-19): طيف IR النظري للسند (L_3)..... 105

الشكل (V-20): طيف IR التجريبي للسند (L_3)..... 105

الشكل (V-21): بنية المعقد (CuL_1)..... 107

الشكل (V-22): طيف UV-Visible للمعقد (CuL_1)..... 107

الشكل (V-23): طيف UV-Vis للسند (L_1) مع المعقد (CuL_1)..... 108

الشكل (V-24): طيف IR للمعقد (CuL_1)..... 109

الشكل (V-25): طيف IR للسند (L_1) مع المعقد (CuL_1)..... 110

الشكل (V-26): بنية المعقد (NiL_1)..... 111

الشكل (V-27): طيف UV-Vis للمعقد (NiL_1)..... 111

الشكل (V-28): طيف UV-Vis للسند (L_1) مع المعقد (NiL_1).....112

الشكل (V- 29): طيف IR للمعقد (NiL_1).....113

الشكل (V- 30): طيف IR للسند ($L1$) مع المعقد (NiL_1).....114

112الشكل (V-31): بنية المعقد (CuL_2).....115

الشكل (V-32): طيف UV-Vis للمعقد (CuL_2).....115

الشكل (V-33): طيف UV-Vis للسند (L_2) مع المعقد (CuL_2).....116

الشكل (V- 34): طيف IR للمعقد (CuL_2).....117

الشكل (V- 35): طيف IR للسند (L_2) مع المعقد (CuL_2).....118.

الشكل (V-36): بنية المعقد (CuL_3).....119

الشكل (V-37): طيف UV-Vis للمعقد (CuL_3).....119

الشكل (V-38): طيف UV-Vis للسند (L_3) مع المعقد (CuL_3).....120

الشكل (V-39): طيف IR للمعقد (CuL_3).....121

الشكل (V-40): طيف IR للسند (L_3) مع المعقد (CuL_3).....122

الشكل (V-41): أعمدة بيانية توضح أقطار تثبيط السند(L_1).....124

الشكل (V-42): أعمدة بيانية توضح أقطار تثبيط السند (L_2).....126

الشكل (V-43): أعمدة بيانية توضح أقطار تثبيط السند (L_3).....127

الشكل (V-44): أعمدة بيانية توضح أقطار تثبيط المعقد (CuL_1).....129

الشكل (V-45): أعمدة بيانية توضح أقطار تثبيط المعقد (NiL_1).....130

الشكل (V-46): أعمدة بيانية توضح أقطار تثبيط المعقد (CuL_2).....131

الشكل (V-47): أعمدة بيانية توضح أقطار تثبيط المعقد (CuL_3).....133

الشكل (V-48): أعمدة بيانية توضح مقارنة أقطار تثبيط المعقد (CuL_1) مع السند (L_1) عند التركيز10 (مغ/مل).....134

الشكل (V-49): أعمدة بيانية توضح مقارنة أقطار تثبيط المعقد (NiL_1) مع السند (L_1) عند التركيز10 (مغ/مل).....135

الشكل (V-50): أعمدة بيانية توضح مقارنة أقطار تثبيط المعقد (CuL_2) مع السند(L_2)عند التركيز10 (مغ/مل).....135

الشكل (V-51): أعمدة بيانية توضح مقارنة أقطار تثبيط المعقد (CuL_3) مع السند (L_3)عند التركيز10(مغ/مل).....136

الصورة (II-1): جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية 35
الصورة (II-2): لمبة الدتيريوم. 35
الصورة (II-3): خلايا الكوارتز 36
الصورة (II-4): خلية العينات السائلة في تقنية FT-IR 39
الصورة (II-5): خلايا أقراص (KBr) في تقنية FT-IR 40
الصورة (II-6): المكبس الخاص بضغط أقرص (KBr) 40
الصورة (II-7): جهاز امتصاص الأشعة تحت الحمراء IR 41
الصورة (III-1): بنية الخلية البكتيرية 61
الصورة (III-2): صورة بالمجهر الإلكتروني لبكتيريا (E. Coli) 62
الصورة(III-3): صورة بالمجهرة الإلكتروني لبكتيريا (PA) 58
الصورة (III-4):صورة بالمجهر الإلكتروني لبكتيريا (*S. aureus*) 63
الصورة (IV-1): تحضير صفيحة CCM 68
الصورة (IV-2): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للبنزوين 69
الصورة (IV-5): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للسند (L_1) 72
الصورة (IV-6): عملية الترشيح تحت الفراغ 72
الصورة (IV-7): عملية إعادة بلورة السند (L1) 72
الصورة (IV-8): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للسند (L_2) 75
الصورة (IV-9): عملية إعادة بلورة السند (L_2) 75
الصورة (IV-10): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للسند (L_3) 78
الصورة (IV-11): عملية إعادة بلورة السند (L_3) 79
الصورة (IV-12): عملية طحن العينة مع kBr بواسطة هاون خاص 81
الصورة (IV-13): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للمعقد (CuL_1) 82
الصورة (IV-14): لون السند (L_1) مذاب في الإيثانول ولون ($CuCl_2.2H_2O$) مذاب في الإيثانول 82
الصورة (IV-15): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للمعقد (NiL_1) 83
الصورة (IV-16) لون السند (L_1) مذاب في الإيثانول ولون ($NiCl_2.6H_2O$) مذاب في الإيثانول 84
الصورة (IV-17): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للمعقد (CuL_2) 85
الصورة (IV-18): لون السند (L_2) مذاب في الإيثانول ولون ($CuCl_2.2H_2O$) مذاب في الإيثانول 85
الصورة (IV-19): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للمعقد (CuL_3) 87
الصورة (IV-20): لون السند (L_3) مذاب في الإيثانول ولون ($CuCl_2.2H_2O$) مذاب في الإيثانول 87
الصورة (IV-21): التراكيز المحضرة للدراسة البكتيرية 89
الصورة (IV-22):تحضير وسط الزرع 90
الصورة (IV-23):مسح البكتيريا على الجيلوز 91
الصورة (IV-24): وضع أقراص التشبع المشبعة بالمحلول في المكان المخصص لها 91
الصورة (V-1): بلورات البنزوين المحضرة 92
الصورة (V-2): صفيحة (CCM) الخاصة بالبنزوين 93
الصورة (V-3): بلورات السند (L_1) المحضرة 95

الصورة (V-4): صفيحة CCM الخاصة بالسند (L_1)..... 96
الصورة (V-5): بلورات السند (L_2) المخضرة..... 99
الصورة (V-6): صفيحة CCM الخاصة بالسند (L_2)..... 100
الصورة (V-7): بنية السند (L_3)..... **خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**
الصورة (V-8): صفيحة CCM الخاصة بالسند (L_3).....103
الصورة (V-9): المعقد (CuL_1) المخضر..... 107
الصورة (V-10): المعقد (NiL_1) المخضر..... 111
الصورة (V-11): المعقد (CuL_2) المخضر..... 115
الصورة (V-12): المعقد (CuL_3) المخضر..... 119
الصورة (V-13): تثبيط السلالات البكتيرية المستعملة على السند (L_1)..... 137
الصورة (V-14): تثبيط السلالات البكتيرية المستعملة على السند (L_2)..... 137
الصورة (V-15): تثبيط السلالات البكتيرية المستعملة على السند (L_3). 138
الصورة(V-16): تثبيط سلالة E. coli على المعقد(NiL_1)..... 138
الصورة(V-17): تثبيط سلالة E. coli على المعقد(CuL_1).....
13138
الصورة(V- 18): تثبيط سلالةE. coliعلى المعقد(CuL3).....138

I مقدمة- 4

1.I- المركبات الكربونيلية: ***4***

1.1.I- تأثيرات المركبات الكربونيلية: 5

2.1.I- الألدهيدات والسيتونات: 5

1.2.1.I- الألدهيدات: 6

2.2.1.I- السيتونات: 6

2.I- المركبات الآزوتية: 7

1.2.I- الأمينات: 7

2.2.I- الإيمينات (قواعد شيف): 8

2.2.I. 1- تعريف قاعدة شيف: 8

2.2.2.I- أنواع قواعد شيف: 9

3.2.2.I- آلية تحضير قواعد شيف: 10

4.2.2.I- سندات شيف: 10

2.4.2.2.I- أنواع سندات شيف: 11

5.2.2.I- معقدات شيف: 16

1.5.2.2.I- تعريف المعقد: 16

2.5.2.2.I- أمثلة معقدات شيف: 16

6.2.2.I- المعادن الانتقالية: 17

3.6.2.2.I – أمثلة عن المعادن الانتقالية: 19

7.2.2.I- استعمالات قواعد شيف: 21

8.2.2.I- تطبيقات قواعد شيف: 21

1.II-أنواع طرق التحليل: ***27***

1.1.II- الطرق الكروماتوغرافية: 27

2.1.II- الطرق الطيفية: 32

2.II- الطرق والبرمجيات الحاسوبية: ***53***

1.2.II- الطرق والنظريات المستعملة في كيمياء الحاسوب: 54

2.2.II- نظرية الكثافة الوظيفية (DFT): 54

3.2.II- البرامج الحاسوبية المستعملة: 55

1.III- عموميات حول البكتيريا: ***57***

1.1.III- تعريف البكتيريا: 57

2.1.III-بنية البكتيريا: 57

3.1.III- تصنيف البكتيريا: 58

وهي البكتيريا التي تهاجم جسم الانسان، مسببة أمراض مختلفة الخطورة مثل التيفويد، السل وغيرها[8]. 60

4.1.III- أنواع البكتيريا المستعملة في الدراسة: 60

2.III- عموميات حول المضادات الحيوية: ***63***

1.2.III- تعريف المضادات الحيوية: 63

2.2.III- أنواع المضادات الحيوية: 63

3.2.III – طرق تأثير المضادات الحيوية: 64

3.III- المقاومة البكتيرية: ***64***

1.3.III- تعريف المقاومة البكتيرية: 64

3.2.III- طرق التعرف على حساسية أو مقاومة البكتيريا للمضاد الحيوي: 65

2.IV- المواد والمذيبات الكيميائية المستعملة: **66**

1.2.IV- المواد الكيميائية المستعملة: *66*
2.2.IV- المذيبات الكيميائية المستعملة: *67*
3.IV-تحضير واستعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM : 67
4.IV- تحضير المركب الكربونيلي: 68
1.4.IV- تحضير البنزوين: *68*
5.IV-تحضير سندات شيف: 71
1.5.IV-تحضير السند الأول (L_1): *71*
3.5.IV-تحضير السند الثاني (L_2): *74*
4.5.IV-تحضير السند الثالث (L_3): *78*
6.IV- تحضير المحاليل: 80
1.6.IV- تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم ($NaOH$): *80*
2.6.IV- تحضير محاليل وأقراص القياس الطيفي: *80*
1.6.IV- تحضير المعقد (CuL_1): *81*
2.6.IV- تحضير المعقد (NiL_1): *83*
3.6.IV- تحضير المعقد (CuL_2): *84*
4.6.IV- تحضير المعقد (CuL_3): *86*
7.IV- الدراسة البكتيرية: 88
1.7.IV- الأدوات والمواد المستخدمة: *88*
2.7.IV- إختبار الفعالية البيولوجية: *88*
3.7.IV- تحضير التراكيز: *89*
4.7.IV- تنمية مزارع بكتيرية حديثة: *89*
5.7.IV- تحضير أوساط الزرع: *89*
6.7.IV- تحضير المعلق البكتيري: *90*
7.7.IV- تطبيق الأقراص: *91*
1.V- خصائص المركب الكربونيلي: *92*
1.1.V- خصائص البنزوين (2-hydroxy-1.2-diphenylethan-1-one): 92
2.V- خصائص سندات شيف: *95*
1.2.V- خصائص السند (L_1) 95
(2-[2-[(2-hydroxyphenyl)methylideneamino]ethyl iminomethyl] phenol): 95
3.2.V- خصائص السند (L_2) 99
(2-[2-[(2-hydroxy-1,2-diphenyl ethylidene)amino]ethylimino]-1,2-diphenylethanol) 99
4.2.V- خصائص السند (L_3) (2-[(2-aminoethyl)imino]1,2-diphenylethanol): 103
3.V- خصائص معقدات شيف: *107*
1.3.V- خصائص المعقد (CuL_1): 107
2.3.V- خصائص المعقد (NiL_1): 111
3.3.V- خصائص المعقد (CuL_2): 115

V.4.3– خصائص المعقد (CuL_3): 119
V.4– نتائج الدراسة البكتيرية: **124**

V.4.1– للسندات المحضرة: ***124***
V.4.1.1– السند (L_1): 124
V.4.1.2– السند (L_2): 125
V.4.1.3– السند (L_3): 127

V.4.2– للمعقدات المحضرة: ***128***
V.4.2.1– المعقد (CuL_1): 128
V.4.2.2– المعقد (NiL_1): 129
V.4.2.3– المعقد (CuL_2): 131
V.4.2.3– المعقد (CuL_3): 132

V.4.3– مقارنة النتائج: ***133***
V.4.3.1– المعقد (CuL_1) مع السند (L_1): 134
V.4.3.2– المعقد (NiL_1) مع السند (L_1): 134

V.4.3.3– المعقد (CuL_2) مع السند (L_2): ***135***
V.4.3.4– المعقد (CuL_3) مع السند (L_3): 136

في هذا العمل تم تحضير بنجاح ثلاثة سندات حاملة للوظيفة الإيمينية (سندات شيف)، وهذا إنطلاقا من عملية التكثيف لمركبات كربونيلية وهي البنزوين وساليسالدهيد مع إيثان ثنائي الأمين كما تم مقارنة النتائج الطيفية النظرية (النمذجة الجزيئية وذلك باستعمال برنامج *GAUSSIAN 09 W*) بالنتائج الطيفية التجريبية وتبين أن نتائج كلا الطريقتين متقاربة إلى حد كبير، بالإضافة لاصطناع بعض المعقدات وذلك باتحاد هذه السندات مع العنصرين الانتقاليين: النيكل والنحاس.

شخصت المركبات المحضرة بوسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية والأشعة تحت الحمراء لتحديد أهم الروابط والوظائف المميزة لها، كما درست الفعالية المضادة للبكتيريا لثلاثة سلالات بكتيرية مختلفة (*pseudomonas*، *Escherichia colie* و*Staphylococcus*) فتبين أن المعقدات تملك فعالية جد معتبرة مقارنة بسنداتها.

الكلمات المفتاحية:

سندات، معقدات، وظيفة إيمينية، مركبات كربونيلية، بنزوين، ساليسالدهيد، إيثان ثنائي الأمين، عناصر انتقالية، أشعة فوق بنفسجية-مرئية، أشعة تحت حمراء، سلالة بكتيرية.

Abstract:

In this work, three bonds carrying the amino function (Shiff ligand) were successfully prepared from the process of condensation of carbonyl compounds, namely benzoin and salisaldehyde with ethylene diamine. The theoretical spectral results (molecular modelling using *GAUSSIAN 09 W*) were compared with the experimental spectral results, Both methods are very similar, in addition to the synthesis of some complex, by combining these bonds with the two transition elements: nickel and copper.

The compounds were diagnosed using ultraviolet-visual and infrared spectroscopies to determine the most important links and functions. The antibacterial activity of three different bacterial strains (*pseudomonas*, *Escherichia colie* and *Staphylococcus*) was also shown to be very effective compared to their bonds

Key words:

Bonds, compounds, Amino function, carbonyl compounds, benzoin, salisaldehyde, ethylenediamine, transition elements, ultraviolet-visual, infrared, bacterial strain.

المقدمة العامة

إن مصطلح الكيمياء التناسقية يطلق على ذلك الجزء من الكيمياء اللاعضوية المعني بدارسة الخواص المشتركة للفلز المركزي ومجموعة السندات المحيطة به[1]. حيث توجد الكثير من الدارسات التي عنيت بدراسة الطرائق التحضيرية و الخواص الفيزيو كيميائية و تركيب المركبات التناسقية لأيونات العناصر الانتقالية وغيرها مع السندات ذات الفعالية البيولوجية مثل جزيئة الهيموغلوبين[2].

وكذلك نوقشت العوامل التي تؤثر على التناسق بين السند والأيون الفلزي ومن بين هذه العوامل طبيعة الأيون الفلزي المركزي (حالة التكافؤ، التوزيع الإلكتروني..) وعلى طبيعة كل سند وما يحتويه من ذرات مانحة للمساهمة في التكوين السني للمعقد وعلى نوعه ولم تقتصر كيمياء المركبات التناسقية على المجال الحياتي وإنما شملت مختلف المجالات الأخرى مثل دراسة كيمياء الأصباغ وغيرها من التطبيقات واسعة الانتشار في الوقت الحاضر[3].

وقد ظهرت الكيمياء التناسقية في شكلها الحديث من حوالي أكثر من قرن من الزمان وعملية تحديد أساسيات الكيمياء التناسقية تعقدت بسبب البعد الزمني عن هذه الأحداث وقد بذلت جهود كبيرة لتحضير ووصف ما نسميه الآن بالمعقدات التناسقية حيث بدأت في القرن التاسع عشر عام 1857 بواسطة "Frederick genth" و"Wolcott Gibbs" حيث نشرت أبحاثهم على ما أسموه قواعد الأمونيا والكوبالت الذي وجه الانتباه لصنف من الأملاح التي لها أشكال وألوان جميلة حيث إن هذه المركبات إما عضوية أو لا عضوية[4]، لذلك دارت بعض التساؤلات في أذهان العديد من علماء الكيمياء حول البداية الحقيقية لهذا العلم، هل بدأت معرفة المركبات التناسقية باكتشاف بزرقة بروسيا ذات الصيغة الكيميائية ($Fe(CN)_3.Fe(CN)_2.KCN$) في بداية القرن الثامن عشر؟ أم بدأت باكتشاف المعقد سداسي أمين كلوريد الكوبالت الثلاثي ($CoCl_3.6NH_3$)[5] فقد اعتبر الأخير بداية المعرفة الحقيقية لكيمياء المعقدات.

ومن البداية الأولى كانت المعقدات التناسقية نوعا من التحدي للكيميائيين، فهي مركبات غير عادية، ومازالت في كثير من الحلات وقد تأكدت أهمية المركبات التناسقية، ومن ثم دراستها حينما تبين أن الكلوروفيل مادة الحياة في علم النبات ما هو إلا معقد لفلز المغنيزيوم، ثم ازداد الاقتناع من أهمية كيمياء المعقدات عندما اتضح مرة أخرى أن الهيموغلوبين شريان الحياة في عالم الانسان والحيوان ما هو إلا أحد المركبات التناسقية للحديد[6]، وهكذا تلعب المركبات التناسقية دورا رئيسيا وحيويا في عالمي النبات والحيوان، لهذا كله فقد جذبت الكيمياء التناسقية إلى ساحتها الكثير من الكيميائيين الأفذاذ وحصولهم على جوائز نوبل عن جهودهم في دراسة وتحضير وتفسير المركبات التناسقية.

تعد قواعد شيف أحد أبرز السندات المستخدمة في الكيمياء التناسقية إذ تدخل في تحضير عدد كبير من المعقدات مع أيونات الفلزات بصورة عامة والعناصر الانتقالية على وجه الخصوص، بسبب قدرتها على التناسق وتكوين معقدات ذات بنيات مختلفة واستخدامات متعددة.

تشمل هذه الدراسة مجموعة من الأهداف يمكن تلخيصها في النقاط التالية:

- ❖ تحضير سندات شيف.
- ❖ تحضير معقداتها.
- ❖ الدراسة الطيفية لسندات شيف ومعقداتها المحضرة.
- ❖ الدراسة البيولوجية المضادة للبكتيريا لسندات شيف ومعقداتها.

فما هي قواعد وسندات شيف؟ وهل يمكن تحضير سندات شيف اعتمادا على عملية التكثيف بين الوظيفة الكربونيلية ومجموعة الأمين؟ هل للسندات والمعقدات المحضرة فعالية بيولوجية؟

سيتم الإجابة على هذه الأسئلة في الفصلين الرابع والخامس الذي يحتوي على الجانب التطبيقي.

وقد تمت هذه الدراسة وفق مراحل قسمت الى خمسة فصول تضمنت العناوين التالية:

- ✓ الفصل الأول: عموميات.
- ✓ الفصل الثاني: طرق وتقنيات التحليل.
- ✓ الفصل الثالث : الفعالية البيولوجية ضد البكتيريا.
- ✓ الفصل الرابع: الطرق والوسائل.
- ✓ الفصل الخامس: النتائج والمناقشة.

[1] G. W. R. D. G. a. J. A. M. Cleverty, "Comperhensive Coordination Chemistry," *Pergamon Pres Oxford*, *England*, vol. 2, pp. 715-735, 1987.

[2] B. M. Bipin, J. Indian "chem SOC," vol. LXV, June 1988.
[3] J. E. .House, " Inorganic Chemistry," pp. 575-583, 2.008
[4] G. A. Lawrance, " Introduction To Coordination Chemistry," p. 14, 2010.
[5] J. R. Gispert, " Coordination Chemistry " *Wiely-VCH Verlage GmbH & Co.KGaA* , *Weinheim*, 2008.
[6] O. S. B. a. C. C. Obunow, " Chemistry and Material Research.," vol. 6, p . 2014 ,432

الجزء النظري

الفصل الأول

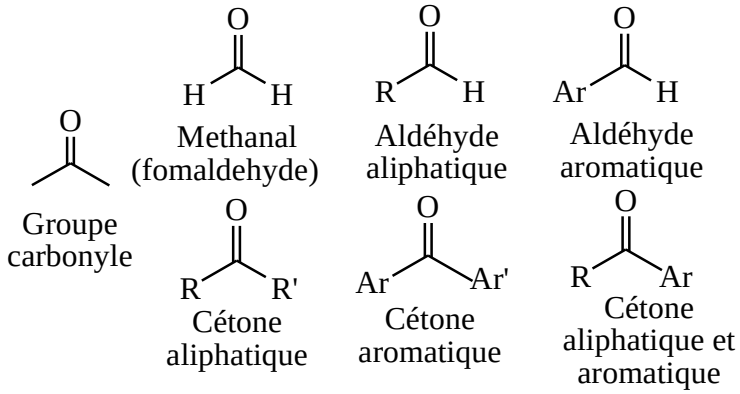
عموميات

I– مقدمة:

تعتبر الكيمياء العضوية الأكثر أهمية في كيمياء الكربون[1]، وتعود كلمة عضوية إلى كون المركبات العضوية ذات مصادر نباتية أو حيوانية، أي أنها مستمدة من الكائنات الحية[2]، ولتسهيل دراسة المركبات العضوية قسمت إلى عدد من المجموعات التي لها تشابه كبير في الخواص الفيزيائية والكيميائية، وقد بُني هذا التقسيم على المجموعات الوظيفية، التي تمثل الجزء الفعال في المركب، وتجري عليها معظم التفاعلات الكيميائية، ومن هذه المجموعات الوظيفية: الكربيدات؛ والتي تمثل المعادن ($C\equiv C)^{2+}M$)، أو ما يسمى بالكيمياء غير العضوية أو المعدنية أو التناسقية[1]، فمصطلح الكيمياء التناسقية يطلق على ذلك الجزء من الكيمياء اللاعضوية المعني بدراسة الخواص المشتركة للفلز المركزي ومجموعة السندات المحيطة به[3] حيث حازت الكيمياء التناسقية في السنوات الأخيرة على اهتمام واسع في الكيمياء، لتطورها بشكل سريع في الجانب العلمي المتمثل في تحضير وتشخيص المعقدات التناسقية، وقد استخدمت هذه المعقدات في مجالات واسعة في الطب[4]، وفي مجال التلوث والزراعة والصناعة[5]، وفي التفاعلات الكيميائية الضوئية، وفي الكيمياء العضوية الفلزية، وفي الصناعات الدوائية، وفي الكيمياء البيئية، وكذلك في الكيمياء التحليلية[6].

I.1– المركبات الكربونيلية:

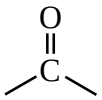
مجموعة الكربونيل؛ هي مجموعة غير مشبعة، تتكون من ذرة أكسجين مرتبطة برابطة مزدوجة مع ذرة كربون ($C=O$)[7]، والتي بدورها مهمة جدا في الكيمياء العضوية، متواجدة في العديد من الجزيئات الطبيعية، وفي الجزيئات ذات الأهمية البيولوجية (سكريات، بروتينات، الحمض الريبوزي النووي)، إضافة إلى فعاليتها المتنوعة والمهمة، وهي وظيفة أساسية في العديد من الاصطناع الحيوي والكيميائي، يتم تصنيف الكربونيل وفقا لفعاليته إلى: الألدهيدات والسيتونات والأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها[8].

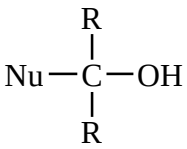


الشكل (I–1): المجموعات الوظيفية للكربونيل[1].

I.1.1- تأثيرات المركبات الكربونيلية:

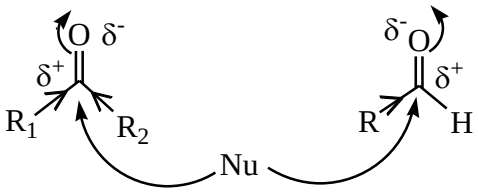
أ- **التأثيرات الفراغية**: تقل الفعالية كلما زاد حجم المجموعات المتصلة بذرة الكربون الكربونيلية، فذرة الكربون الكربونيلية مهجنة تهجين SP^2 أي تكون هي والذرات الثلاثة في مستوى واحد، وعندما تتم اضافة نيكلوفيل تكتسب ذرة الكربون تهجين SP^3.





الشكل (I-2): تهجين SP^2 للكربون [9]. **الشكل (I-3): تهجين SP^3 للكربون** [9].

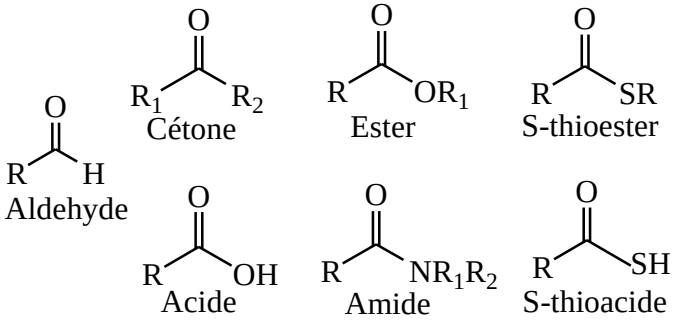
ب- **الفعالية**: والتي تلعب دورا في زيادة فاعلية الألدهيدات عن السيتونات، فإذا قارنا تأثير الألدهيدات بالسيتونات عليه، فإن تأثير الفعل التحريضي المانح لمجموعتي الألكيل في السيتونات تقلل من الشحنة الموجبة على ذرة الكربون الكربونيلية بدرجة أكثر من تأثير الفعل التحريضي لمجموعتي الألكيل في الألدهيدات[9].



الشكل (I-4): التأثيرات الإلكترونية على وظيفة الكربونيل[10].

I.1.2- الألدهيدات والسيتونات:

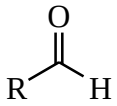
تتميز الألدهيدات والسيتونات بوجود مجموعة الكربونيل في جزيئاتها كما هو موضح في الشكل التالي[11]:



الشكل(I-5): المجموعات الوظيفية للألدهيد والسيتون[10].

I.1.2.1- الألدهيدات:

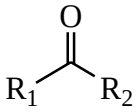
تتصل فيها مجموعة الكربونيل بذرة هيدروجين واحدة (H) على الأقل، ويطلق عليها إسم مجموعة الفورميل وتكتب (-CHO)[12].



الشكل(I–6): المجموعة الوظيفية للألدهيد[12]

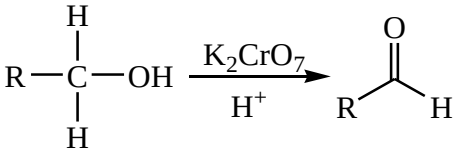
I.1.2.2- السيتونات:

تتصل فيها مجموعة الكربونيل بذرتي كربون وتعرف بمجموعة السيتون[13].



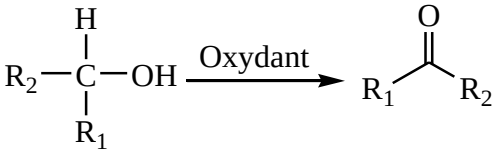
الشكل (I–7): المجموعة الوظيفية للسيتون[13].

وهاتان المجموعتان من المركبات تتشابهان إلي حد كبير في الخواص الكيميائية، وفي طرق التحضير والمعروف أن أكسدة الكحولات الأولي ينتج عنها الألدهيد، الذي يتاكسد بدوره إلى حمض كربوكسيلي[14][15].



الشكل (I–8): اصطناع الألدهيد [7].

كما أن السيتونات يمكن الحصول عليها بأكسدة الكحولات الثانوية.



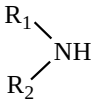
الشكل (I–9): اصطناع السيتون [7].

I.2- المركبات الآزوتية:

I.2.1- الأمينات:

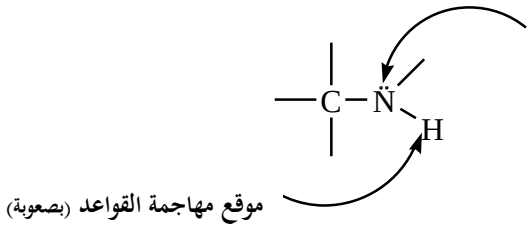
تعتبر الأمينات من مشتقات الأمونيا (NH_3) استبدلت فيها ذرة الهيدروجين (H) بمجاميع ألكيل (R) مجموعة أو إثنين او ثلاثة، وبناءا على ذلك تكون للأمينات ثلاث أنواع مختلفة هي [16][17]:

الجدول (I-1): أنواع الأمينات[1].

الإسم	الصيغة
أمين أولي	$R-NH_2$
أمين ثانوي	
أمين ثالثي	

I.2.1.1 – الفعالية:

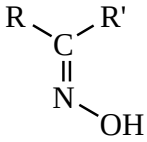
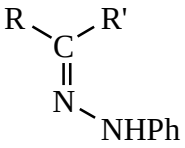
تعطي الأمينات الأولية والثانوية نواتج مختلفة؛ والسبب في ذلك راجع إلى ارتباط الهيدروجين (H) بالآزوت (N) فدرجة الاستبدال على ذرة الآزوت (N) مرتبطة بنوع الأمين المستخدم، تبقى مجموعة أو مجاميع الألكيل (R) المرتبطة مباشرة بالآزوت (N) ثابتة كيميائيا، فلا تميل إلى الدخول في تفاعلات الاستبدال. تملك ذرة الآزوت المركزية (N) زوجا من الإلكترونات الحرة والذي يمكنها من الهجوم على أي ذرة أو مجموعة قادرة على استقباله، كما أن للأحماض الإلكتروفيلية القدرة على مهاجمة ذرة الآزوت (N) بكل سهولة، وللقواعد القدرة على مهاجمة ذرة الهيدروجين (H) المرتبطة بالآزوت (N)، ولكن بأقل سهولة من الأحماض[10].



الشكل (I-10): فعالية الأمين[10].

عند مفاعلة ألدهيدات أو سيتونات مع مشتقات الأمونيا (NH_2R) نتحصل على مشتقات آزوتية للمركبات الكربونيلية كما هو موضح في الجدول التالي[8]:

الجدول(I–2): مشتقات آزوتية لمركبات كربونيلية[8].

الاسم	مشتقات الآزوت لمركبات الكربونيل	الاسم	مشتقات الأمونياك
إيمين		أمين أولي	NH_2R''
أوكسيم		هيدروكسيل أمين	NH_2OH
هيدرازون		هيدرازين	NH_2NH_2
فينيل هيدرازون		فينيل هيدرازين	NH_2NHPh

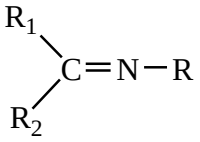
I.2.2– الإيمينات (قواعد شيف):

وهي تسمية تطلق على تلك المركبات العضوية الحاوية على مجموعة الإيمين (C=N) كمجموعة فعالة[18]، وقد أسهم هذا النوع من المركبات في تطوير الكيمياء التناسقية وأصبحت معقداتها موضع اهتمام الباحثين والدارسين بسبب تنوع خصائصها الفيزيائية والكيميائية والمدى الواسع من التطبيقات في مجالات علمية عديدة[19].

حضرت قواعد شيف لأول مرة عام (1864)[20] من قبل العالم الألماني هوك شيف بعملية تكاثف للألدهيدات أو السيتونات مع الأمينات الأولية الأليفاتية (NH_2R) أو الأروماتية (NH_2Ar)، لذلك سميت قواعد شيف[21].

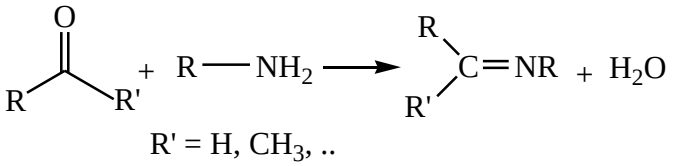
I.2.2. 1– تعريف قاعدة شيف:

وهي عبارة عن إيمينات تكون فيها ذرة الآزوت (N) مرتبطة بألكيل R [22].



الشكل (I–11): البنية العامة لقاعدة شيف[23]

تعتبر قواعد شيف مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الإيمين (C=N) ، والتي يمكن الحصول عليها من عملية تكاثف الألدهيد أو السيتون مع أمين أولي[24]. وهو ما يؤدي إلى تكوين الإيمين مع إنطلاق جزيء الماء كما في الشكل التالي:



الشكل (I–12): الطريقة العامة لتحضير قواعد شيف[24].

حيث (R) عبارة عن مستبدلات هيدروكربونية، وكما هو ملاحظ فإن ذرة الآزوت (N) تحمل زوجاً من الإلكترونات الحرة، وبذلك تعمل كقاعدة لويس، ويمكن أن تكون معقدات مع أيونات العناصر الانتقالية أحماض لويس.

وقد اتجه العلماء منذ القرن التاسع عشر لتحضير ودراسة المركبات مشتقة من قواعد شيف لما لها من أهمية كبيرة ودور فعال في تطوير الكيمياء التناسقية [25].

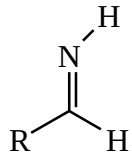
إن لقواعد شيف تسميات عديدة منها (آنيل)، (آزوميثين)، (بنزانيلات)، (بنزيلدين أنيلين)، (سيتيمين)، (ألدمين).

I.2.2.2– أنواع قواعد شيف:

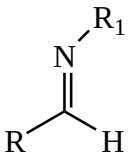
تتكون قواعد شيف أساسا من مركبات ألدهيدية أو مركبات سيتونية وتصنف إلى [26, 27]:

أ– Aldemine:

وهو عبارة عن إيمين ناتج من ارتباط الكربون (C) مع الآزوت (N) الحامل لمجموعة ألكيل (R) وذرة هيدروجين (H)، عندما ترتبط ذرة الآزوت مع ذرة هيدروجين أو هيدروكربيل، تسمى على التوالي: Aldemine أولي وAldemine ثانوي.



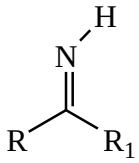
الشكل (I–13): **Aldemine** أولي[26].



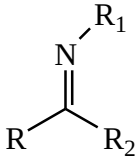
الشكل (I–14): **Aldemine** ثانوي[26].

ب– Cétimine:

وهو عبارة عن إيمين ناتج من إرتباط الكربون (C) مع الآزوت (N) الحامل لمجموعتي ألكيل (R) تدعى Cétimine من نفس الوظيفة لطبيعة المستبدلات لـ (N) تسمي Cétimine أولي أو Cétimine ثانوي.



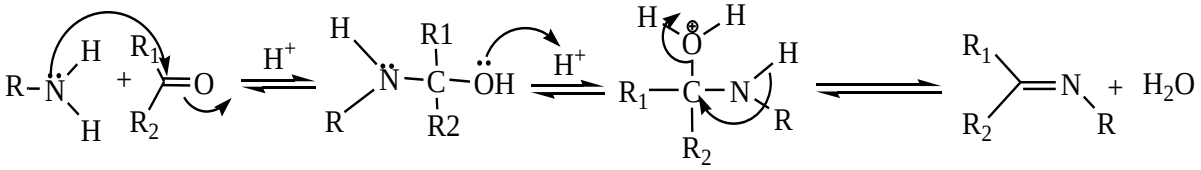
الشكل (I–15): **Cétimine** أولي[27].



الشكل (I–16): **Cétimine** ثانوي[27].

I.2.2.3– آلية تحضير قواعد شيف:

يتم تحضير قواعد شيف من تكثيف أمين أولي مع سيتون أو ألدهيد فيتم هجوم نكليوفيلي من الزوج الإلكتروني الحر لذرة آزوت الأمين (N) على الكربونيل (C=O)، فيتشكل كربينول أمين غير مستقر، ثم إزالة مجموعة الهيدروكسيل (OH) فيتم تشكل رابطة (C=N) تسمى إيمين[28].



الشكل (I–17): آلية تحضير قواعد شيف[29].

I.2.2.4– سندات شيف:

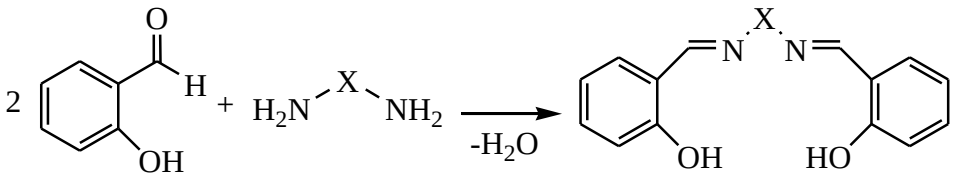
I.2.2.4.1– تعريف السند:

أصل كلمة سند يونانية (Ligaire) تعني عزم أو ربط، وهي جزيئات أو ذرات عادة ما تكون مانحة للإلكترونات[30] إذا ارتبطت مع ذرة مركزية لمعدن انتقالي في معقد برابطة تناسقيه واحدة يسمى أحادي السن، وإذا ارتبطت بأكثر من رابطتين يسمى متعدد السن (ثنائية السن، ثلاثيةالسن ، رباعية السن..)[31].

I.2.2.4.2– أنواع سندات شيف:

أ– سند Salen:

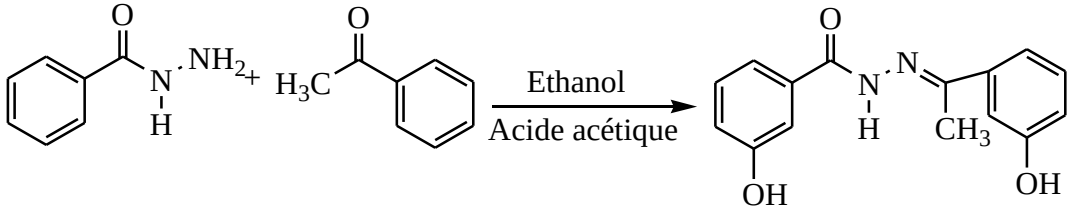
ينتج هذا السند من تكاثف جزيئتين ساليسالدهيد مع ثنائي الأمين، له أربع مواقع تناسقية مانحة أي أنه من قواعد شيف رباعية السن المساعدة[32].



الشكل (I–18): آلية تحضير سند **Salen**[32].

ب– سند Hydrazone:

هو نوع من قواعد شيف له صيغة عامة ($R_2C=NNR_2$)، يستبدل فيه أكسجين السيتون (O) أو الألدهيد بالمجموعة (NNR_2)، يحضر من تفاعل مشتقات الهيدرازين مع السيتون أو الألدهيد ليعطي إيمين والتي لها إستعمالات عديدة في الحفز[32].



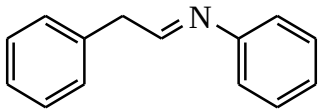
الشكل (I–19): آلية تحضير سند **Hydrazone** [32].

I.2.2.4.3 – أمثلة سندات شيف:

قواعد شيف تصنف تبعا لنوع السند الداخلة في تركيب المعقد من حيث قابليته على تكوين روابط تناسقية مع الأيونات الفلزية المختلفة بالاعتماد على المواقع المانحة للإلكترونات، التي غالبا ما تتمثل بذرات الآزوت (N) والأكسجين (O) والكبريت (S) المتوافرة في جزيئة السند إلى ما يلي[33]:

أ- سندات شيف أحادية السن:

في هذه السندات تمتلك الجزيئة ذرة آزوت (N) واحدة تعمل بشكل ذرة مانحة، وبسبب كون الصفة القاعدية لمجموعة الإيمين (C=N) ليست قوية، لذلك فإن المعقدات الناتجة عن قواعد شيف أحادية السن معظمها ذات استقرار منخفض نسبيا[34].

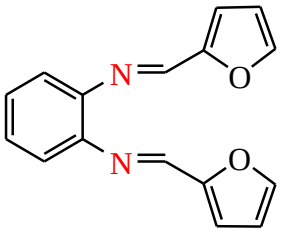


الشكل (I-20): سند شيف أحادي السن[35].

ب- سندات شيف ثنائية السن:

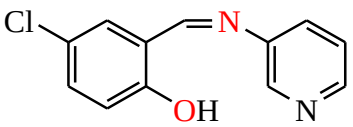
في هذا النوع تصنف السندات بالاعتماد على نوع الذرات المانحة المتوافرة في جزيئية السند فيما إذا كانت من صنف (N-N) (N-O) [36]، ويمكن الحصول على قواعد شيف الحاوية على ذرات (N-N) من تكثيف جزيئتين من الألدهيد أو السيتون مع جزيئة ثنائي الأمين أو بالعكس[37].

- **صنف (N-N)**



الشكل (I-21): سند شيف ثنائي السن (N-N) [38].

- **صنف (N-O)**

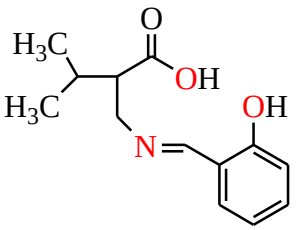


الشكل (I-22):سند شيف ثنائي السن (N-O)[39].

ت- سندات شيف ثلاثية السن:

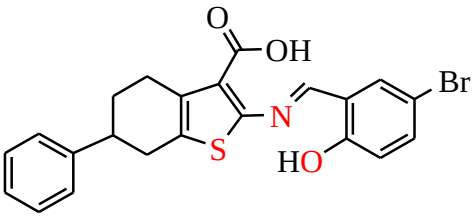
في هذا النوع من السندات تختلف المزايا باختلاف الذرات المانحة المكونة لجزيئة سند شيف، التي ترتبط بالأيون الفلزي لتكوين المعقد، فقد تكون من النوع (N-O-O)، (N-S-O) أو (N-N-N)، إذ يشير هذا النوع إلى توفر ثلاثة ذرات مانحة يمكنها منح كثافة إلكترونية بروابط تناسقية لتكوين المعقد الفلزي [41 ,40].

- صنف (**N-O-O**)



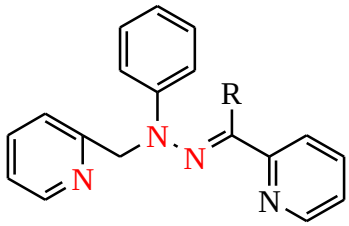
الشكل(**I–23**): سند شيف ثلاثي السن (**N-O-O**)[42].

- صنف (**N-S-O**)



الشكل(**I–24**): سند شيف ثلاثي السن (**N-S-O**)[43].

- صنف (**N-N-N**)

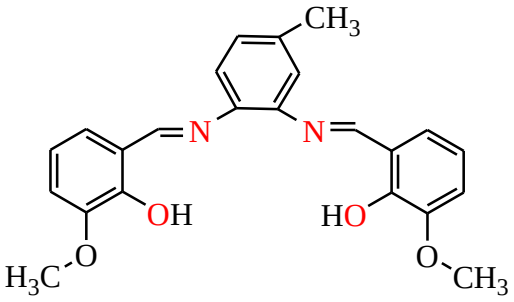


الشكل (**I–25**): سند شيف ثلاثي السن (**N-N-N**)[44].

ث– سندات شيف رباعية السن:

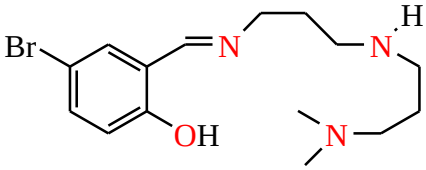
سندات شيف رباعية السن هي الأكثر دراسة في تحضير المعقدات بسبب قدرتها العالية على الارتباط مع أيونات المعادن، وقد أثبت أن هذه المعقدات أكثر استقرارا بفعل بنيتها[45].

- صنف (N_2O_2)



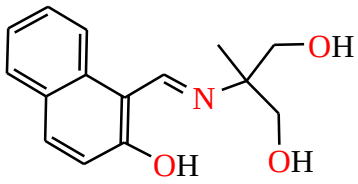
الشكل (I–26): سند شيف رباعي السن (N_2O_2)[46].

- صنف (N_3O)



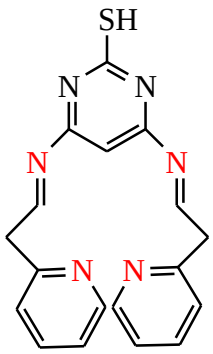
الشكل (I–27): سند شيف رباعي السن (N_3O)[47].

- صنف (NO_3)



الشكل (I–28): سند شيف رباعي السن (NO_3)[48].

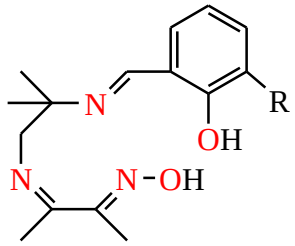
- صنف (N_4)



الشكل (I–29): سند شيف رباعي السن (N_4)[49].

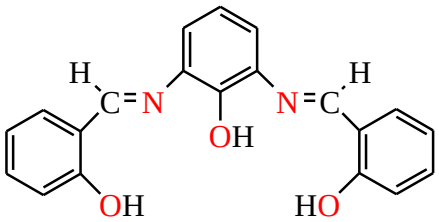
ج- سندات شيف خماسية السن:

- صنف (N_3O_2)



الشكل (I-30): سند شيف خماسي السن (N_3O_2)[50].

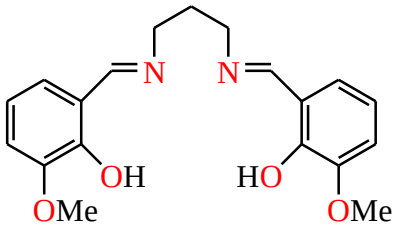
- صنف (N_2O_3)



الشكل (I-31): سند شيف خماسي السن (N_2O_3)[51].

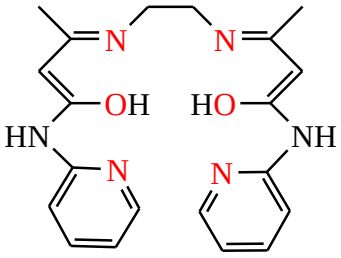
ح- سندات شيف سداسية السن:

- صنف (N_2O_4)



الشكل (I-32): سند شيف سداسي السن(N_2O_4)[52].

- صنف (N_4O_2)



الشكل (I–33): سند شيف سداسي السن (N_2O_4)[53].

I.2.2.5– معقدات شيف:

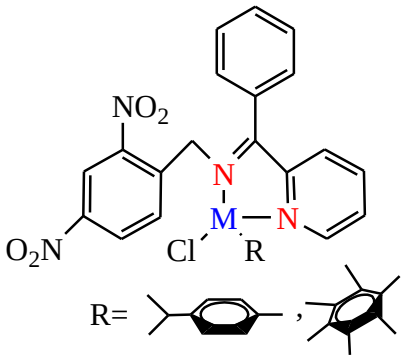
I.2.2.5.1– تعريف المعقد:

هو عبارة عن متعدد الذرات يتكون من أيون أو ذرة مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزئيات المتعادلة تسمى سندات[54]. إذ يتكون المعقد من:

- أيون فلزي موجب ويعتبر الذرة الممركزة.
- يطلق على كل مجموعة من المجاميع التي تحيط بالأيون الفلزي باسم سند.
- يطلق على عدد السندات المرتبطة بالذرة المركزية بعدد التناسق.
- تعرف الرابطة بين الذرة المركزية والسند بالرابطة التناسقية.

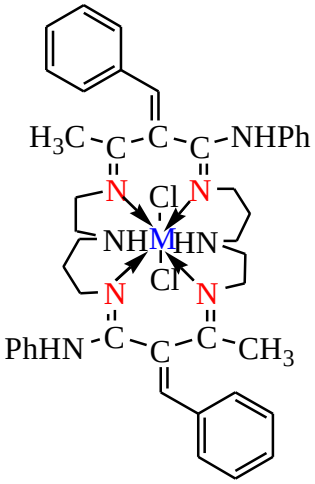
I.2.2.5.2– أمثلة معقدات شيف:

أ– معقد شيف ثنائي السن (N-N):



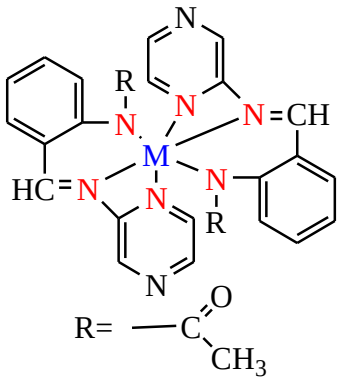
الشكل(I–34): معقد قاعدة شيف ثنائي السن (N-N)[55].

ب- معقد شيف رباعي السن(N_4):



الشكل (I-35): معقد قاعدة شيف رباعي السن (N_4)[56].

ت- معقد شيف سداسي السن (N_6):



الشكل (I-36): معقد قاعدة شيف سداسية السن (N_6)[57].

I.2.2.6- المعادن الانتقالية:

I.2.2.6.1- تعريف المعادن الانتقالية:

وهي العناصر التي تكون فيها المجموعة (d) أو (f) مملوءة جزئيا في أي حالة من حالات أكسدتها، هذا يعني أنها من عناصر المجموعة (IB) وهي (Au)، (Ag)، (Cu).

والتي لذراتها التركيب الإلكتروني ($(n-1)d^{10}$ nS^1) من العناصر الانتقالية مع أن المدارات (d) في ذراتها المتعادلة مملوءة تماما، يعود السبب في ذلك إلى أن هذه المدارات لا تكون كاملة الامتلاء في بعض حالات أكسدتها[58].

تشكل المعادن ثلاثة أرباع عناصر الجدول الدوري تقريبا، ويأتي ترتيب الفلزات بوجه عام على يسار ومنتصف الجدول الدوري، ويعتبر فلز الذهب والنحاس من أول العناصر التي تم اكتشافها.

معظم الفلزات في الطبيعة تكون ممزوجة مع عناصر أخرى في الصخور، وتكون بذلك مركبات تسمى (الخامات، وخامات المعادن عادة عبارة عن مركبات من الأوكسجين (أكسيد) أو الكبريت (كبريتات)، وقليل منها توجد في صورة نقية مثل الذهب، البلاتين والفضة.

مجموعة المعادن الانتقالية

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
21 sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112

الشكل (I–37): المعادن الانتقالية[59].

I.2.6.2.2 – خصائص المعادن الانتقالية:

- لها بريق ولمعان معدني.
- موصلة جيدة للكهرباء والحرارة.
- درجة الانصهار والغليان مرتفعة.
- مرتفعة الكثافة تكون سبائك مع بعضها أو فلزات غير انتقالية[60].

I.3.6.2.2 – أمثلة عن المعادن الانتقالية:

أ- النحاس Cu:

النحاس (^{29}Cu) هو عنصر من عناصر المجموعة (IB) مع الذهب والفضة، له أربع حالات للأكسدة 0،1،2،3[61]، توزيعه الإلكتروني من الشكل: $[Ar]4s^{1}3d^{10}$.

يوجد النحاس (Cu) في جميع أنسجة الجسم وفي معظم السوائل العضوية، ويوجد بكميات كبيرة في نظام الكلوي الدماغ والقلب، كما ينشأ النحاس (Cu) من مصادر ذاتية (بروتينات) أو خارجية، يمكن لمعقدات النحاس الانتقال من البلازما إلى الأنسجة[62]، مهم في معرفة نوعية الغضروف وفي تمعدن العظام، يلعب أيضا دورا هاما في الأيض (أكسدة الغلوكوز)[63]، وفي تكوين الإنزيمات مثل (les oxydases)[64].

ب- النيكل Ni:

النيكل (^{28}Ni) من عناصر المجموعة (VIIB) مع الحديد (^{26}Fe) والكوبالت (^{27}Co)، توزيعه الإلكتروني من الشكل: $[Ar]4s^{1}3d^{9}$.

يستخدم معدن النيكل (Ni) وسبائكه لبناء مختلف معدات وأوعية التفاعل، وفي تصنيع أجزاء الصواريخ ومعدات الطيران، كما تستخدم آنودات النيكل لنيكلة المعادن غير الثمينة لزيادة مقاومة التآكل، ويستخدم النيكل (Ni) أيضا في الهدرجة أو إزالة الهيدروجين للمركبات العضوية بما في ذلك الأوليفينات، والدهون، والزيوت[61].

ت- الكوبالت Co:

الكوبالت (^{27}Co) من عناصر المجموعة (VIIB)، توزيعه الإلكتروني من الشكل: $[Ar]4s^{2}3d^{7}$، يتميز بلونه الفضي الأبيض.

الكوبالت (Co) هو أحد أهم المعادن الانتقالية، تعمل أيوناته على حماية الجسم من الضغط الجد مرتفع، ويدخل الأوكسجين للرئتين أثناء التنفس، تأخذ بلورات الكوبالت (Co) شكلين الأول بلورات سداسية يعرف باسم شكل ألفا والثاني يشكل مكعب ممركز الوجوه يعرف باسم بيتا أو غاما. تتمتع سبائك الكوبالت (Co) بمقاومة عالية للتآكل والأكسدة عند درجات حرارة مرتفعة[65].

ث- المنغنيز Mn:

المنغنيز (^{25}Mn) هو معدن انتقالي من عناصر المجموعة (VIIB)، توزيعه الإلكتروني من الشكل: $[Ar]4s^23d^5$ يتميز بلونه الرمادي- الأبيض يشبه الحديد، يتميز بصلابته لكنه يذوب بسهولة، ويتأكسد بسهولة[61].

وهو المعدن الأكثر كهرو إيجابية ($E°= (Mn^{2+}/Mn)= -1.17V$) الذي تم الحصول عليه بواسطة التحليل الكهربائي في وسط مائي، يتم التحليل الكهربائي لمحلول من كبريتات المنغنيز في وسائط كبريتات الامونيوم. له عديد من حالات الأكسدة لكن (Mn^{+2}) هو السائد في الأنظمة البيولوجية، وظائفه الرئيسية في: الكربوهيدرات (تخليق وافراز الأنسولين) واستقلاب الشحوم وإزالة السموم من الجذور الحرة للأوكسجين[66].

ج- الحديد Fe:

الحديد (^{26}Fe) هو معدن انتقالي من عناصر المجموعة (VIIIB)، توزيعه الإلكتروني من الشكل: $[Ar]4s^23d^6$ أخذ الحديد النقي لون أبيض فضي جدا.

يعتبر معدن الحديد (Fe) الأكثر وفرة ويشكل (4.7%) من القشرة الأرضية، لا يتواجد بشكل معدني على سطح الأرض، بل يكون على شكل (Fe_2O_3) أو (Fe_3O_4)، يتميز بقابليته للطي والطرق، يتأكسد وأخذ الشحنة ($^{2+}$) ($^{3+}$)، الحديد (Fe) هو عنصر سام إذا ما أخذ بواقع (200 مغ) والحديد ثنائي التكافؤ (Fe^{2+}) (حديدوز) أكثر سمية من الحديد في صورته الثلاثية (Fe^{+3}) (حديديك)، يدخل الحديد في تركيب عدد من الإنزيمات المشاركة في نقل الالكترونات وفي إنتاج الطاقة في جسم الإنسان[67][61].

I.6.2.2- الخصائص الطيفية لقواعد شيف:

تردد اهتزاز الوظيفة الإيمينية (C=N) لسندات قواعد شيف بين (1603–1680) سم$^{-1}$ على حسب اختلاف طبيعة ذرات الكربون والأزوت، هذه الخاصية تجعل طيف الأشعة تحت الحمراء تقنية الإختبار لتحديد هذه المجموعة الوظيفية.

تتميز مركبات الأشعة فوق البنفسجية التي تحتوي على مجموعة كروموفورم غير مترافق بأطياف انتقالية من نوع ($n\rightarrow\pi^*$) في مجال (235-272) نانومتر[68].

I.2.2.7- استعمالات قواعد شيف:

نظراً لأهمية سندات ومعقدات قواعد شيف ذوات الأشكال التناسقية المختلفة الحاوية على ذرات مانحة مثل الآزوت (N)، الأوكسجين (O)، والكبريت (S) في مجالات الحياة المختلفة مثل الفعالية البيولوجية[69]، والأهمية الطبية[70]،والصناعية[71]، والزراعية، وفي الكيمياء التحليلية[72].

I.2.2.8- تطبيقات قواعد شيف:

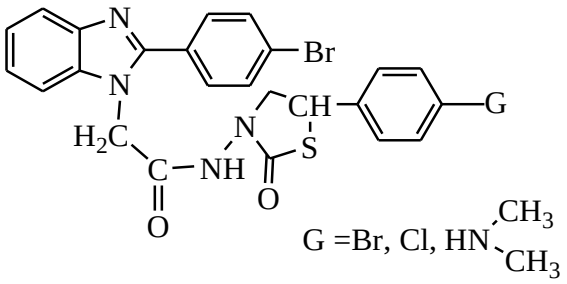
تمت دراسة قواعد شيف في السنوات الأخيرة بطريقة مدهشة، فهي تعتبر من المركبات الكيميائية ذات الأهمية الكبرى والتي ساهمت في تقدم الكيمياء التناسقية الحديثة وتطويرها، وذلك بسبب تفاعلها الحيوي، وتطبيقاتها المتعددة في شتى المجالات، وبتتبع تاريخ النشاط الحيوي لقواعد شيف نلاحظ أنها أثبتت تفوقها في مقاومة العديد من الأمراض، كما سجلت العديد من الأبحاث مدى قدرتها للدخول في صناعة العديد من الأدوية [73]، وكذلك التطبيقات الصناعية المتعددة[74]، وبالتالي فهي تستخدم في عدة مجالات ودرست على نطاق واسع بسبب خواصها الكيميائية والفيزيائية[75].

أ- الفعالية البيولوجية:

تعد قواعد شيف من المركبات الوسيطة المهمة في تحضير بعض المركبات ذات الفعالية البيولوجية، فضلا عن أهميتها في المجال الحيوي، وتعزى الفعالية البيولوجية لهذه المركبات إلى تكوين معقدات مستقرة مع الأيونات الفلزية الموجودة في الخلية وإن وجود مجموعة (C=N) في هذه الجزيئات يكون عاملا فعالا وملائما لتكوين معقدات مستقرة مع الأيونات الفلزية[76] حيث استعملت:

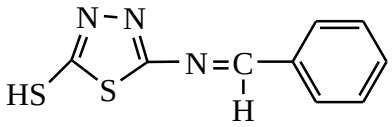
- كمضادات ميكروبية قوية مثل ضمادات الفضة لمعالجة الحروق ومراهم الخارصين المطهرة[77].
- فعالية ضد الفطريات وضد الجراثيم[78] حيث يسلك بعضها كمانع لنمو البكتيريا[79].

تمكنت (Hadeel M. Ahmed) سنة (2017) وجماعتها من تحضير بعض مشتقات قواعد شيف (2-2azetidinone) و(4-thiazolidinone) الجديدة، وتم تشخيص المركبات بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($RMN\ H^1$) وفحص جميع المركبات المحضرة لأنشطتها المضادة للميكروبات ضد نوعين من البكتيريا (الكرام الموجب والكرام السالب) وكذلك الفطريات باستخدام إجراء التخفيف الجزئي ومقارنتها مع نشاط الأموكسيسيلين[80].



الشكل (I–38): البنية العامة للسند المحضر[80].

وفي سنة (2018) استطاعت (ShaymaaN. Daham) وجماعتها من تحضير قاعدة شيف (5 -benzylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol) لتكوين أربع معقدات جديدة لقواعد شيف الجديدة مع النحاس (II)، الحديد (III)، الكوبالت (II)، والزنك (II) شخصت معقدات قاعدة شيف باستعمال جهاز محول الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وجهاز المطياف الضوئي (UV-VIS)، ولتحديد فعالية المعقدات المصنعة تم دارسة الفعالية البيولوجية لها ضد بكتريا (Kocuria kristinae)، (Alloiococcus otit)، و(Aerococcus urinae) كنموذج لبكتيريا الموجبة لصبغة غرام وبكتريا (Pseudomonas stutzeri)، (Ochrobactrum anthropic) و(Pantoeaagglomerans) كنموذج لبكتريا السالبة لصبغة غرام وتم تأكيد تشخيص البكتيريا غير الشائعة والمعزولة من التهابات المسالك البولية باستعمال جهاز (الفأيتك 2). أختيرت العديد من المضادات الحيوية للتحري عن قابلية تلك العازلات على مقاومة المضادات الحيوية التقليدية . وقد اظهرت النتائج فعالية عالية لمركبات الجديدة مقارنة بالمضادات الحيوية المنتخبة[81].



الشكل (I–39): البنية العامة للسند المحضر[81].

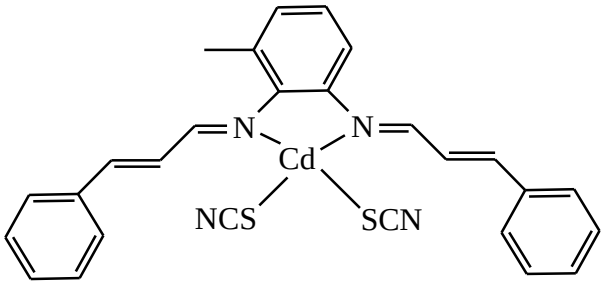
ب- **الطب:**

تعتبر معقدات قواعد شيف من أهم الأدوية ذات الفعالية الممتازة في مقاومة العديد من الأمراض [82]، فقد أثبت أن:

- لها فعالية تجاه تقلصات الأوعية القلبية.
- وبعضها الآخر ذا فعالية مضادة للسل [78].
- مضاد للالتهابات.

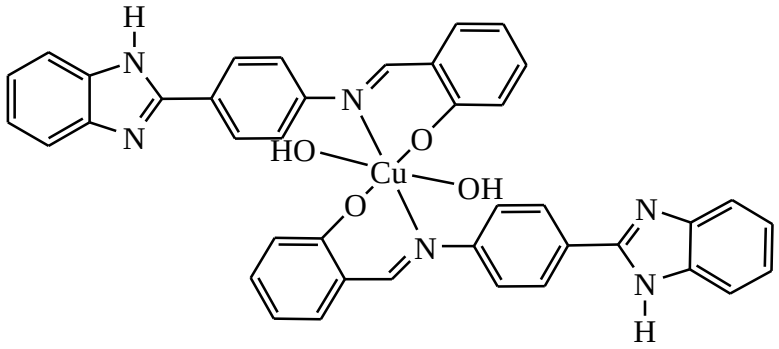
- ومضاد للسرطان وتوقيف انقسام الخلية السرطانية[83].
- مضادة للملاريا والفيروسات.
- مضادة للسكر.
- مضادة للاضطرابات العصبية.
- مضادة لورم الغدة اللمفاوية.
- ومخفضة للحرارة ومسكنا للآلام[33].

ففي سنة (2018) استطاعت (Zahra Saedi) وجماعتها من تحضير أربع معقدات للكادميوم (II) إنطلاقا من سند جديد متناظر لقاعدة شيف ثنائي السن (L) ذو الصيغة العامة ($CdLX_2$ (X= Cl^- - Br^- - I^- - SCN^- وقد تم تحليل وتشخيص هذه المعقدات بعدة تقنيات: الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (RMN) للبروتون(H^1)، وللكربون (C^{13}). لتوصيف الخصائص المضادة للسرطان حيث تمت دراستها على خطوط الخلايا السرطانية (HT29) و(A549). وأكدوا أنها تقلل بشكل مثير للإعجاب للخلأيا السرطانية بناءً على البيانات التي تم الحصول عليها فيمكن للبروميد زيادة النشاط المضاد للسرطان بينما يقل نشاط مضادات السرطان لليود والثيوسيانات مقارنة بالسند الحر[84].



الشكل (I–40): البنية العامة للمعقد المحضر[84].

وفي نفس السنة (2018) تمكنت (Asmaa A. Magd-El-Din) من اصطناع سلسلة جديدة من قواعد شيف تحوي بنزيميدازول إنطلاقا من (H-benzo[d]imidazol-2-ylaniline) مع ألدهيد عطري عن طريق التدفئة التقليدية وطرق تشعيع الميكروويف. وقد تم تصنيع سندات ومعقدات قواعد شيف وأكدت هياكلها الطرق الطيفية (IR،RMN و UV) والوصل المولي. وتم إختبارها في (vitro antitumor activities) نحو خطوط خلأيا سرطان الثدي والكبد والرئة فأظهرت النتائج أن لها نشاط مضاد كبير للسرطان[85].

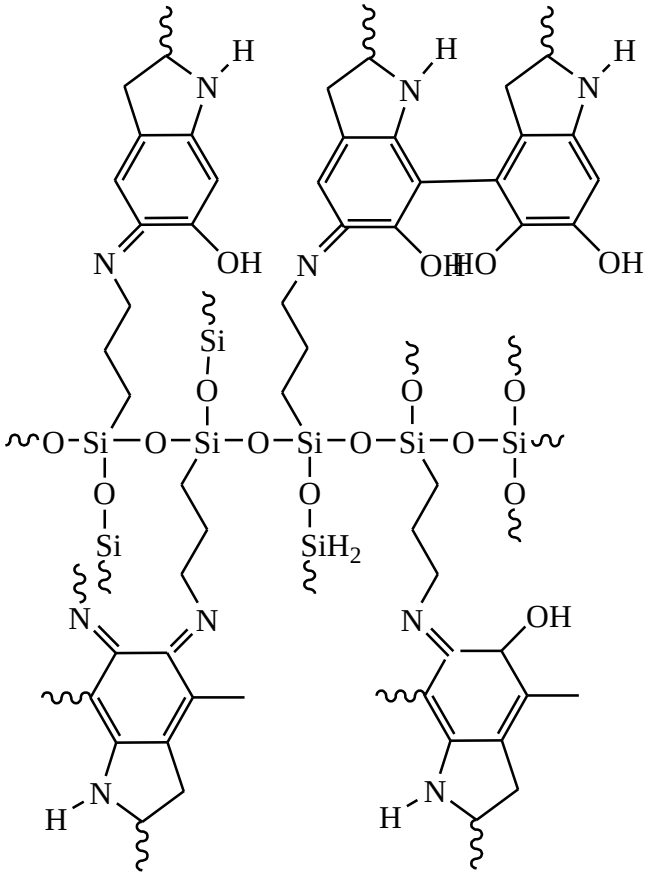


الشكل (I–41): البنية العامة للمعقد المحضر[85].

ت– كيمياء البيئة:

استخدمت كإلكترودات انتقائية لتقدير ملوثات المواد العضوية في الماء[32]، ومعالجة المياه بسبب قدرتها الكبيرة على تعقيد المعادن الانتقالية خاصة في استعادة المعادن الثقيلة في المخلفات الصناعية السائلة أو العناصر المشعة في النفأيات النووية[86].

ففي سنة (2018) قام (Liping Dinga) بفصل مستحلبات الزيت عن الماء بكفاءة عالية بواسطة قاعدة شيف، إنطلاقا من (dopamine) يرمز لها بـ (DA) مع (γ-aminopropyltriethoxysilane) يرمز لها بـ (AP-APTS).



الشكل (I–42): البنية العامة للمعقد المحضر[87].

ث– الصناعة:

- لها دور كبير في تحضير البوليمرات[88]، ووصفها كملدنات للبوليمرات وبادئات لعملية البلمرة[77]، وكمواد معجلة في تقسية المطاط[33].
- وفي صناعة اصباغ الحبر والطباعة لما تمتاز به من ألوان مختلفة حيث تم استخدامها في تلوين الجلود والأخشاب والأغذية[89].

ج– الكيمياء التحليلية:

- استخدمت كمواد مضادة للأكسدة.
- وكمثبطات لتآكل المعادن[89].
- وفي صناعة الأقطاب الانتقائية لكثير من الأيونات الفلزية نوعيا وكميا[33].

ح- كيمياء المحفزات:

استخدمت كعوامل محفزة[33]. فقد استعملت بعض قواعد شيف ومعقداتها كعوامل محفزة مثل معقد (الروثينيوم-قاعدة شيف) الذي يعد عامل محفز جيد لتفاعل تحليق المركب (diazoacetates tri substituted aryl)، ومن العوامل المحفزة أيضا قاعدة شيف ثلاثية السن المهمة في التفاعلات (العضوية – الحياتية) وتربط ما بين الحوامض الأمينية وقواعد شيف مما تكون مواقع فعالة مهمة[33].

I- خاتمة:

تعتبر سندات قواعد شيف صنف مهم جدا في الكيمياء التناسقية لما لها من تطبيقات واسعة في مجالات مختلفة، ففي السنوات الأخيرة زاد الاهتمام بشكل كبير في تحضير ودراسة خواص معقدات العناصر الانتقالية الحاوية على سندات قواعد شيف[90]، ولذلك فقد أصبحت كيمياء المركبات التناسقية عالما بذاته يشمل الكثير من الموضوعات ومع كل مركب تناسقي جديد هنالك دون شك تحديات جديدة ومعارف جديدة للمعرفة العلمية في شتى المجالات أخذا وعطاءا[91]، والفضل في ذلك يعود أساسا إلى العالم الكيميائي هوك شيف.

المراجع الأجنبية:

[1] R. MILCEN, " CHIMIE ORGANIQUE (Stéréochimie, entités réactives et reactions," EDP Sciences, p. 3, 2007.

[3] l. Stryer, "BIOCHEMISTRY," p. 144, 1988.

[4] A. Osowole, "Syntheses and characterization of some tetradentate Schiff-base complexes and their heteroleptic analogues," Journal of Chemistry, vol. 5, pp. 130-135, 2008.

[5] A. Kamnev, "Reductive solubilization of Fe (III) by certain products of plant and microbial metabolism as a possible alternative to siderophore secretion," in Doklady Biophysics, 1998, pp. 48-51.

[6] F. C. e. al, "Advanced inorganic chemistry " Interscincience puplishers, 1980.

[8] I. P. e. al, "CHIMIE ORGANIQUE 2," Cheneliére Éducation, pp. 1 -25.

[10] P. ARNAUD, "CHIMIE ORGANIQUE," 2004.

[13] C. Bellec, "CHIMIE ORGANIQUE," Bibliothèque royale de Belgique, p. 279, 2017.

[15] N. RABASSO, "Chimie organique," de boeck, p. 6, 2013.

[16] A. A. e. al, "Support de cours de chimie organique," Université Mouley Ismaïl, Maroc, p. 15 59, 2017-2018.

[18] H. Nishihara, "Multi-mode molecular switching properties and functions of azo-conjugated metal complexes," Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 77, pp. 407-428, 2004.

[19] G. D. e. al, " Inorganic Chemistry," Prentice-Hall, INC, Englewood Cliffs New Jers,, p. 279, 1972.

[20] G. W. e. al, "Comrensive coordination10 chemistry pregamon press," Oxford ,England, vol. 11, 1987.

[21] K. K. e. al, "Journal of Argentine Chemical Socity " vol. 96, p. 13 21, 2008.

[23] B. Asma, "Complexes de bases de Schiff avec Mn(II), Co(II) diplôme de Master en Chimie," Université A. MIRA -BéjaïaFaculté des Sciences Exactes Département, 2012-2013.

[24] P. V. Rao, C. P. Rao, E. K. Wegelius, and K. Rissanen, "2-hydroxy-1-naphthaldehyde-derived Schiff bases: synthesis, characterization, and structure," Journal of chemical crystallography, vol. 33, pp. 139-147, 2003.

[25] P. G. Cozzi, "Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects," Chemical Society Reviews, vol. 33, pp. 410-421, 2004.

[26] A. McNaught and A. Wilkinson, "IUPAC Compendium of Chemical Terminology. 1997," On-line corrected version created by M Nic, J Jirat, and B Kosata.

[27] C. M. Da Silva, D. L. da Silva, L. V. Modolo, R. B. Alves, M. A. de Resende, C. V. Martins, et al., "Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities," Journal of Advanced research, vol. 2, pp. 1-8, 2011.

[28] S.-S. Qian, M.-M. Zhen, Y. Zhao, N. Zhang, Z.-L. You, and H.-L. Zhu, "TWO WATER-COORDINATED MONONUCLEAR MOLYBDENUM (VI) OXO COMPLEXES WITH SIMILAR TRIDENTATE HYDRAZONE LIGANDS: SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES," Journal of the Chilean Chemical Society, vol. 58, pp. 1647-1650, 2013.

[29] I. Savich, A. Pikaev, I. Lebedev, and V. Spitsyn, "Moskov vestnik," Influence of Salvation on the Acid-Base Properties of Schiff base (I). Introduction Phosphorus-containing free radicals and reactions Vestnik. Univ, vol. 11, p. 225, 1956.

[30] S. F. Kettle, Physico-chimie inorganique: Une approche basée sur la chimie de coordination: De Boeck Supérieur, 1999.

[31] N. Glinka, "Chimie générale, tome II," Editions MIR-Moscou, 1981.

[32] Q. Shao-Song, C. Xiao-Shan, Y. Zhong-Lu, And Z. Hai-Liang, "Hydrogen-Bond Induced Synthesis, Characterization, And Crystal Structures Of End-To-End Azido-Bridged Polymeric Copper (Ii) Complexes Derived From Tridentate Schiff Bases," Journal Of The Chilean Chemical Society, Vol. 58, Pp. 1775-1778, 2013.

[34] M. A. Ali, S. G. Hossain, S. Majumder, M. N. Uddin, and M. Tarafder, "Synthesis and characterization of some new nickel (II), zinc (II) and cadmium (II) complexes of quadridentate SNNS ligands," Polyhedron, vol. 6, pp. 1653-1656, 1987.

[35] R. H. Taha, Z. A. El-Shafiey, A. A. Salman, E. M. El-Fakharany, and M. M. Mansour, "Synthesis and characterization of newly synthesized Schiff base

ligand and its metal complexes as potent anticancer," Journal of Molecular Structure, vol. 1181, pp. 536-545, 2019.

[36] M. Badea, R. Olar, E. Cristurean, D. Marinescu, A. Emandi, P. Budrugeac, et al., "Thermal stability study of some azo-derivatives and their complexes, Part 2. New azo-derivative pigments and their Cu (II) complexes," Journal of thermal analysis and calorimetry, vol. 77, pp. 815-824, 2004.

[38] M. BENBOUDA, "Synthèse et comportement spectroscopique et électrochimique d'un nouveau composé iminique. Détection et activité biologique de ses complexes métalliques comme agents antibactériens et antifongiques," 2015.

[39] G. Goyat, A. Malik, K. Vikas, and S. Garg, "Synthesis, Characterization and Biological Activities of Tellurium (IV) Complexes of Bidentate Schiff Base Derived from 5-Chlorosalicylaldehyde and 3-Aminopyridine," International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology, vol. 4, pp. 763-769, 2018.

[40] C. Spinu and A. Kriza, "Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes of bidentate Schiff bases," Acta Chimica Slovenica, vol. 47, pp. 179-186, 2000.

[41] G. Martin, P. Nisha, K. Balachandran, N. Madhu, M. Nair, P. Shaiju, et al., "Eutrophication induced changes in benthic community structure of a flow-restricted tropical estuary (Cochin backwaters), India," Environmental monitoring and assessment, vol. 176, pp. 427-438, 2011.

[42] M. Pervaiz, I. Ahmad, M. Yousaf, S. Kirn, A. Munawar, Z. Saeed, et al., "Synthesis, spectral and antimicrobial studies of amino acid derivative Schiff base metal (Co, Mn, Cu, and Cd) complexes," Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 206, pp. 642-649, 2019.

[43] K. Buldurun, N. Turan, A. Savcı, and N. Çolak, "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, vol. 23, pp. 205-214, 2019.

[44] S. Rathi, A. Maji, U. Singh, and K. Ghosh, "Manganese (II) complexes of tridentate ligands having NNN donors: Structure, DFT calculations, superoxide dismutase, DNA interaction, nuclease and protease activity studies," Inorganica Chimica Acta, vol. 486, pp. 261-273, 2019.

[45] A. Boulkroune and S. Belaid, "Complexes de bases de Schiff avec Mn (II), Co (II), Ni (II) et Cu (II)," Universite de bejaia, 2013.

[46] H. Kargar, V. Torabi, A. Akbari, R. Behjatmanesh-Ardakani, and M. N. Tahir, "Synthesis, crystal structure, experimental and theoretical studies of tetradentate N 2 O 2 Schiff base ligand and its Ni (II) and Pd (II) complexes," Journal of the Iranian Chemical Society, pp. 1-10.

[47] N. C. Jana, M. Patra, P. Brandão, and A. Panja, "Synthesis, structure and diverse coordination chemistry of cobalt (III) complexes derived from a Schiff base ligand and their biomimetic catalytic oxidation of o-aminophenols," Polyhedron, vol. 164, pp. 23-34, 2019.

[48] S. Yu, Z. Hu, Z. Chen, B. Li, Y.-Q. Zhang, Y. Liang, et al., "Two Dy (III) Single-Molecule Magnets with Their Performance Tuned by Schiff Base Ligands," Inorganic chemistry, vol. 58, pp. 1191-1200, 2019.

[49] E. M. Zayed, A. M. Hindy, and G. G. Mohamed, "Coordination behaviour, molecular docking, density functional theory calculations and biological activity studies of some transition metal complexes of bis-Schiff base ligand," Applied Organometallic Chemistry, vol. 33, p. e4525, 2019.

[50] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, S. Shova, and J. Tojal, "Reaction of non-symmetric schiff base metallo-ligand complexes possessing an oxime function with Ln ions," Inorganics, vol. 6, p. 33, 2018.

[51] F. Fenanir, "Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands (base de SCHIFF)," 2014.

[52] K. Das, S. Goswami, B. B. Beyene, A. W. Yibeltal, E. Garribba, A. Frontera, et al., "EPR, DFT and electrochemical interpretation of a Cu (II) derivative incorporating a Schiff base precursor," Polyhedron, vol. 159, pp. 323-329, 2019.

[53] A. Fetoh, K. A. Asla, A. A. El-Sherif, H. El-Didamony, and G. M. A. El-Reash, "Synthesis, structural characterization, thermogravimetric, molecular modelling and biological studies of Co (II) and Ni (II) Schiff bases complexes," Journal of Molecular Structure, vol. 1178, pp. 524-537, 2019.

[54] A. Singh, Regulatory and Pharmacological Basis of Ayurvedic Formulations: CRC Press, 2016.

[55] A. Lapasam, L. Dkhar, N. Joshi, K. M. Poluri, and M. R. Kollipara, "Antimicrobial selectivity of ruthenium, rhodium, and iridium half sandwich

complexes containing phenyl hydrazone Schiff base ligands towards B. thuringiensis and P. aeruginosa bacteria," Inorganica Chimica Acta, vol. 484, pp. 255-263, 2019.

[56] N. Raman, S. Raja, J. Joseph, and A. Sakthivel, "Designing, structural elucidation, comparison of DNA cleavage, and antibacterial activity of metal (II) complexes containing tetradentate Schiff base," Russian Journal of Coordination Chemistry, vol. 34, pp. 842-848, 2008.

[57] B. M. Yazide, "Synthése Structural et Utude du Comportement des Ortho-Hydroxy Bases de Schiff en Phase liquid-liquidE," Université Mohamed Khider Biskra, 2017.

[61] W. DERAFA, "Synthèse de nouveaux complexes de base de schiff de métaux de transition non symétriques (manganèse ou fer) contenant un résidu moléculaire électopolymérisable," 2014.

[62] H. Hamrit, "Mémoire de Magister, USTHB," 1999.

[63] J. L. e. P. Verger, "Les minéraux et Oligoéléments : 1 ère partie : calcium, chrome, cobalt, cuivre, lithium, manganèse, molybdène," CholéDoc (85), , 2004.

[64] M. G. Razika and M. H. Louiza, "Extraction des métabolites secondaires (composés phénoliques et huiles essentielles) et évaluation de l'activité antioxydante chez l'espèce Juniperus oxycedrus".

[65] P. Pradyot, Handbook of inorganic chemicals: McGraw-Hill, 2003.

[66] E. Nieboer, "The lanthanide ions as structural probes in biological and model systems," in Rare Earths, ed: Springer, 1975, pp. 1-47.

[68] A. Abdennour, Préparation et Caractérisation Physico-Chimique des Ligands Azoté à Base d'un Composé Organique: Universite Chahid Hamma Lakhdar EL-OUED, 2018.

[69] G. Kumar, S. Devi, R. Johari, and D. Kumar, "Synthesis, spectral characterization and antimicrobial evaluation of Schiff base Cr (III), Mn (III) and Fe (III) macrocyclic complexes," European journal of medicinal chemistry, vol. 52, pp. 269-274, 2012.

[70] H. A. El-Boraey, S. M. Emam, D. A. Tolan, and A. M. El-Nahas, "Structural studies and anticancer activity of a novel (N6O4) macrocyclic ligand and its

Cu (II) complexes," Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 78, pp. 360-370, 2011.

[71] H. W. Park, S. Y. Lee, J. B. Ahn, J. K. Suh, B. S. Kim, K. M. Lee, et al., "Synthesis of novel bleaching catalyst containing macrocyclic manganese complexes and potential applications in laundry detergent," Journal of surfactants and detergents, vol. 9, pp. 385-389, 2006.

[72] M. Graetzel, R. A. Janssen, D. B. Mitzi, and E. H. Sargent, "Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics," Nature, vol. 488, p. 304, 2012.

[75] B. Rai, "Synthesis, spectral and antimicrobial study of Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with schiff bases of 3-pyridinyl n-pentyl ketone," J. Ind. Council Chem, vol. 25, pp. 137-141, 2008.

[76] Ali S et al, Synthesis and Study Biologically Activity of Some Schiff Bases Derived from Ovanillin Salicyaldehyde with Some Metal Complexes by Conventional and Microwave Assisted , Thi-Qar University – Iraq, (2013).

[77] L. Shi, H.-M. Ge, S.-H. Tan, H.-Q. Li, Y.-C. Song, H.-L. Zhu, et al., "Synthesis and antimicrobial activities of Schiff bases derived from 5-chloro-salicylaldehyde," European journal of medicinal chemistry, vol. 42, pp. 558-564, 2007.

[78] S. Yasmeen, S. H. Sumrra, M. S. Akram, and Z. H. Chohan, "Antimicrobial metal-based thiophene derived compounds," Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry, vol. 32, pp. 106-112, 2017.

[79] O. Idemudia, A. Sadimenko, and E. Hosten, "Metal complexes of new bioactive pyrazolone phenylhydrazones; crystal structure of 4-acetyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-onephenylhydrazoneampp-ph,"
International journal of molecular sciences, vol. 17, p. 687, 2016.

[80] H. M. Ahmed and F. W. Askar, "Synthesis and biological evaluation of some Benzimidazole derivatives," Al-Mustansiriyah Journal of Science, vol. 29, pp. 107-113, 2018.

[81] E. Akram, S. N. Daham, A. A. Rashad, and A. E. Mahmood, "Synthesis and Evaluation the Activity of 1, 3, 4-Thiadiazole Derivatives as Antibacterial Agent Against Common Pathogenic Bacteria," Al-Nahrain Journal of Science, vol. 22, pp. 25-32, 2019.

[82] ADJEROUD Yasmina "Synthèse et étude structurale d'une nouvelle famille de molécules hétérocycliques à visée médicinalE," THESE Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT en Sciences, Universite Badji Mokhtar-ANNABA, 2017.

[83] R. L. M. Ganeshpandian, S. Ramakrishnan, A. Riyasdeen, and M. Palaniandavar, "Polyhedron," p. 52 924, 2013.

[84] Z. Saedi, E. Hoveizi, M. Roushani, S. Massahi, M. Hadian, and K. Salehi, "Synthesis, characterization, anticancer properties and theoretical study of asymmetrical Cd (II) N2-Schiff base complexes," Journal of Molecular Structure, vol. 1176, pp. 207-216, 2019.

[85] A. A. Magd-El-Din, H. A. Mousa, A. A. Labib, A. S. Hassan, A. S. A. El-All, M. M. Ali, et al., "Benzimidazole–Schiff bases and their complexes: synthesis, anticancer activity and molecular modeling as Aurora kinase inhibitor," Zeitschrift für Naturforschung C, vol. 73, pp. 465-478, 2018.

[86] K. C. Emregül, R. Kurtaran, and O. Atakol, "An investigation of chloride-substituted Schiff bases as corrosion inhibitors for steel," Corrosion Science, vol. 45, pp. 2803-2817, 2003.

[87] L. Ding, J. Gao, and T.-S. Chung, "Schiff base reaction assisted one-step self-assembly method for efficient gravity-driven oil-water emulsion separation," Separation and Purification Technology, vol. 213, pp. 437-446, 2019.

[88] H. F. G. Barbosa and É. T. G. Cavalheiro, "The influence of reaction parameters on complexation of Zn (II) complexes with biopolymeric Schiff bases prepared from chitosan and salicylaldehyde," International journal of biological macromolecules, vol. 121, pp. 1179-1185, 2019.

[89] R. K. e. al, "Chemical Engineering Transactions," pp. 32, 1801–1806 2013.

[90] K. K. e. al, Journal of 1 Argentine Chemical Socity, vol. 96, p. 13, 2008.

[91] Y. H. X. Song et al, "Chem Abstr," 2005.

المراجع العربية:

[2] الادارة العامة لتصميم وتطوير المناهج، "اساسيات الكيمياء العضوية"، المملكة العربية السعودية، ص 2.

[7] عبد الله الشاذل وعبد المحسن كمبل، "اساسيات الكيمياء العضوية"، مكتبة سنان المعرفة، الاسكندرية، جمهورية مصر العربية، 2010.

[9] يوسف لطفى علي، "الأسس الإكترونية لميكانيكية التفاعلات العضوية"، دار الوفاء لدنيا الطباعة والنشر، ط 1، الاسكندرية، جمهورية مصر العربية، 2004.

[11] وائل غالب محمد ووليد محمد السعيطي، "أسس الكيمياء العضوية"، دار الكتب الوطنية، بنغازي ليبيا، (2008).

[12] عبد الحليم منصور وأخرون، "الكيمياء"، جامعة دمشق.

[14] محمد مجدي واصل، "أساسيات الكيمياء العضوية"، جامعة الأزهر، جمهورية مصر العربية.

[17] إبراهيم بن محمود وآخرون، "ميكانيكية التفاعلات الكيميائية"، جامعة الملك سعود، الطبعة الثانية، الرياض المملكة العربية السعودية، 2003.

[22] خديجة, س." تحضير ودراسات طيفية لمتركبات جديدة لمشتقات قاعدة شيف مع بعض أيونات العناصر الانتقالية"، رسالة ماجستير، كلية التربية لبنات جامعة أبيا بساموا، 2002.

[33] وليد توفيق البرهان، " قواعد شيف وتطبيقاتها الحيوية"، كلية العلوم قسم الكيمياء جامعة القادسية.

[37] طيبة جواد كاظم وآخرون، "تحضير وتشخيص مركبات جديدة لبعض العناصر الانتقالية مع ليكاند من قواعد شيف"، رسالة ماجستير ،كلية العلوم قسم الكيمياء جامعة القادسية، العراق ، 2017.

[58] عائض بن سعد وآخرون، "كيمياء العناصر الانتقالية"، العبيكات.

[59] ليون غرأي، "سلسلة أمور كيميائية –الجزء الخامس–"، مؤسسة الكويت للتقدم العلمي، الطبعة العربية الأولى (2011).

[60] ماريلو مورانو كيجيلي، "خواص الفلزات"، مؤسسة الكويت للتقدم العلمي، الكويت، 2012.

[67] أ.د. أحمد عبد الله ثابت، "العناصر المعدنية غير العضوية تغذية الإنسان"، الدار العربية للنشر والتوزيع، ص 93، 110، 2011.

[73] بالحمو صبرينة وآخرين، "تحضير و تشخيص بعض قواعد شيف ودراستها كهروكيميائيا"، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2015.

[74] أحلام محمد علي صالح، "دراسة قواعد شيف"، رسالة ماجستير، جامعة سبها بليبيا، 2017.

الفصل الثاني

طرق التحليل

II– مقدمة:

للتحليل الكيميائي أهمية جد كبيرة في العديد من المجالات خاصة العلمية منها والصناعية لذلك يلجأ الإنسان إليها في هذا العصر أكثر من أي وقت مضى قصد معرفة مدى نقاوة المواد المستعملة في الصناعات الغذائية والدوائية والنسيجية والعديد من المجالات الأخرى وذلك لارتباطه الوثيق بالنتائج والبحث والتطوير في هذه المجالات[1]، وتعتبر طرق التحليل الآلي في الكيمياء من أهم الأدوات استخداما، وللتكنولوجيا الحديثة دور كبير في تحسين الأداء بشكل ملحوظ[2]، فقد أصبح بالإمكان تحليل مزائج معقدة من مركبات وثيقة الصلة ببعضها وشرح بنية الجزيئات بالتفصيل[3] بطريقة سريعة وكميات قليلة للعينات المدروسة، فقد ساهمت الطرق الطيفية والطرق الكروماتوغرافية (الطرق الفيزيائية الحديثة)في تطوير الكيمياء العضوية بشكل كبير وخاصة في السنوات الأخيرة[4]، لذلك تعد تقنيات التحليل الخطوة الأولى في التشخيص المتكامل للمركبات التي تحضر لأول مرة[5][6].

II.1– أنواع طرق التحليل:

II.1.1– الطرق الكروماتوغرافية:

- كلمة كروماتوغرافيا كلمة يونانية مكونة من مقطعين (chrome) أي اللون، أما (graphie) تعني التصوير والمعني بذلك هو التصوير اللوني أو الكتابة اللونية وتلقب كذلك بعلم الألوان وهو تحليل فيزيوكيميائي، ويعود الأصل فيها على سلسلة من التجارب التي قام بها العالم النباتي الروسي (Tsweet)[2] سنة (1903)[7]، وذلك بفصله لعصارة النبات على عمود معبأ بمادة كربونات الكالسيوم، وامرار محلول من الأيثر البترولي على العمود ولاحظ أن المواد انفصلت إلى عدة طبقات لونية مختلفة[8]. وسنهتم في هذا الفصل بدراسة نوعين من الكروماتوغرافيا وهي:

- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM).
- كروماتوغرافيا العمود (CC)[8].

II.1.1.1– كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM):

يرجع ظهور كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة إلى عام (1938) من طرف العلماء (Ismailor) و(Shraiber)[9]، وهي تقنية تحليل تستعمل عادة في معرفة نقاوة المادة وكذلك في معرفة تقدم التفاعل[10].

وهي تتكون من طورين طور ساكن وآخر متحرك:

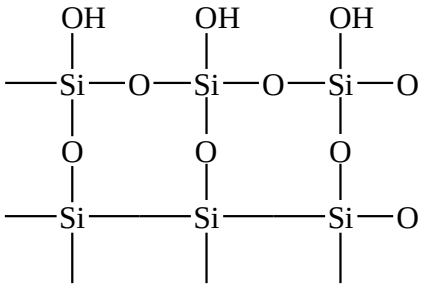
أ- الطور الساكن:

ويتكون من مادة مسامية صلبة مثبتة بمادة لاصقة على صفيحة من الزجاج، البلاستيك أو الألمنيوم والقائمة التالية تبين أنواع الطور الساكن.

الزيادة في القطبية ↓

- السليلوز.
- النشاء.
- السكر.
- كربونات الصوديوم.
- أكسيد المغنزيوم.
- هلام السيليس.
- الألومين.
- الفحم المنشط.

ويعتبر هلام السيليس و الألومين الأكثر استعمالا.



الشكل (II-1): هلام السيليس [2].

ب- الطور المتحرك:

ويتكون من مذيب أو عدة مذيبات، إذ يعتمد اختيار المذيب على عدة عوامل منها طبيعة المادة، والطور الساكن بالإضافة إلى عامل الإعاقة (R_f)، والقائمة التالية تبين أنواع المذيبات المستعملة في الطور المتحرك.

- أيثر البترول.
- حلقي الهكسان.
- رباعي كلورو الميثان.
- طوليان.
- بنزان.
- ثنائي كلورو ميثان.
- بيريدين.
- بروبانون.
- إيثانول.
- ميثانول.
- ماء.
- حمض اسيتيك.

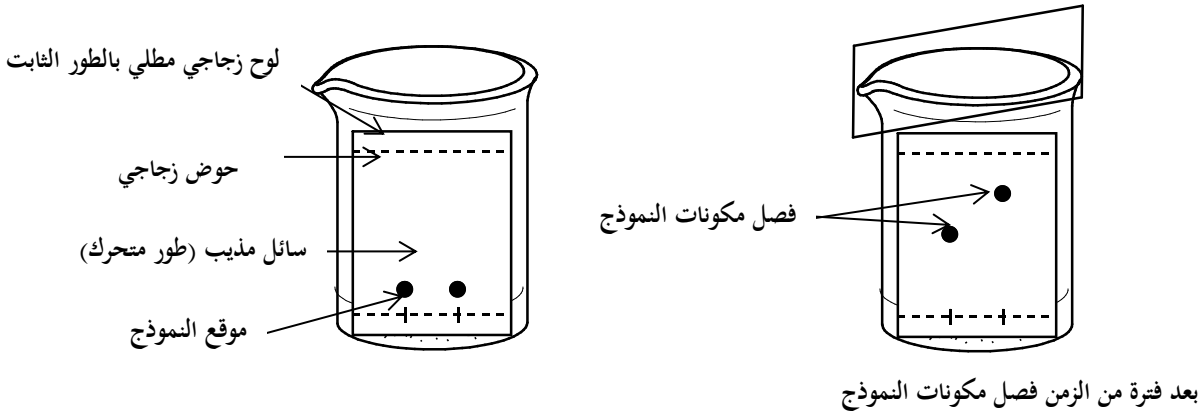
الزيادة في القطبية ↓

ت– المبدأ:

تعتمد أساسا على ظاهرة الادمصاص بين الطور الساكن والطور المتحرك، أي أن العينة التي لها إعاقة أعلى تكون أكثر مكوثا بينما العينة التي لها إعاقة أدنى تكون أقل مكوثا (تنتقل)[2].

وتتم عملية التحليل وفقا للخطوات التالية:

- وضع النموذج على بداية الشريحة على شكل بقعة على خط معين يبعد مسافة 1 سم من بداية الصفيحة.
- وضع الشريحة في بيشر يحوي الطور المتحرك (مذيب أو مزيج من المذيبات) بحيث يكون مستوى المذيب أقل من مستوى خط البداية.
- ترك الشريحة فترة من الزمن حتى ارتفاع مستوى المذيب إلى خط النهأية (يبعد 0.5 سم من نهأية الصفيحة) حاملا معه النموذج مقسم إلى ارتفاعات مختلفة على طول الصفيحة ويمكن توضيح ذلك بالشكل التالي[2]:



الشكل (II–2): مبدأ عمل كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة [2].

ث– معامل الإعاقة (R_f):

وهي صفة فيزيائية خاصة بكل مادة نقية متعلقة بنوع المذيب ويرمز لها بـ (R_f)، يحسب هذا الأخير بحاصل قسمة المسافة التي يقطعها النموذج على المسافة التي تقطعها المذيب، ويعبر عنه بالعلاقة التالية[2]:

$$Rf = \frac{\text{المسافة التي يقطعها النموذج}}{\text{المسافة التي يقطعها المذيب (الطور المتحرك)}} < 1$$

ج– مميزات تقنية (CCM):

- الطريقة بسيطة وغير مكلفة ولا تحتاج إلى أجهزة معقدة.
- إمكانية الوصول الى فصل انتقائي باستخدام كواشف مخصصة.
- تحاليل سريعة وتحتاج الى كميات قليلة من النموذج (بالميكرولتر).
- إمكانية الاستخدام في المجال التحضيري أي الحصول على مواد بنقاوة عالية[2].
- الوقت الذي تأخذه هذه التقنية لا يتعدى نصف ساعة.
- جودة الفصل (تحليل وصفي).

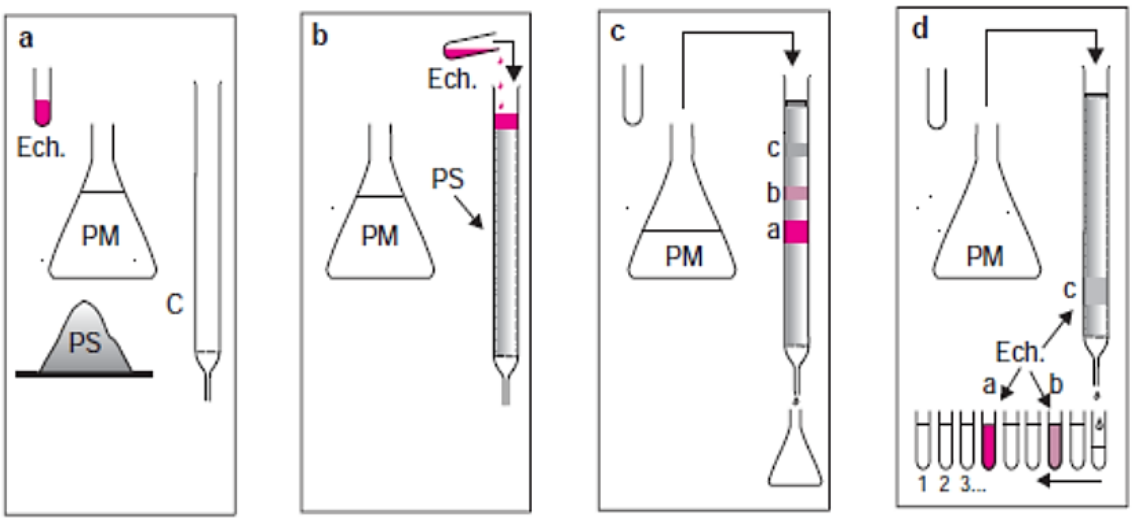
II.1.1.2 – كروماتوغرافيا العمود (CC):

يعد من أقدم أنواع الكروماتوغرافيا التي استخدمت في فصل مواد عضوية وتستعمل هذه التقنية في التحليل الكمي، يتم صنع العمود الكروماتوغرافي عادة من الزجاج، ويتراوح طوله بين (15-50) سم، أما قطره فيبلغ حوالي (1-3) سم، ووضع الصوف الزجاجي في نهأية العمود لتثبيت الطور الساكن وتم ملئ العمود بالطور الساكن.

أ – المبدأ:

تعتمد تقنية كروماتوغرافيا العمود على عمود يحوي طور ثابت يكون عادة في حالة اتزان مع الطور المتحرك في أثناء عملية الفصل، والأوساط الثابتة تكون صلبة وتم عليها عملية ادمصاص CCM المكونات المراد فصلها ، تعتمد حركة مكونات المزيج المراد فصله على مدى الإعاقة بواسطة الامتزاز CC على سطح الطور الصلب فيكون المركب الأقل امتزاز ذو سرعة أكبر للخروج من العمود [11]

توضع المكونات المراد فصلها أعلى العمود على الطور الثابت ثم يمرر الطور المتحرك ونتيجة لاختلاف احتباس المكونات داخل العمود بمعدلات مختلفة، حيث أن كل مكون ينفصل عن الآخر أثناء سيرها داخل العمود متنقلة مع الوسط المتحرك إلى أن تصل إلى المقدر[12].



الشكل(II–3): مبدأ فصل كروماتوغرافيا العمود.

II.1.2- الطرق الطيفية:

تعتمد طرق التحليل الطيفي على التأثير المتبادل للأشعة الكهرومغناطيسية مع الذرات والجزيئات، ويتوقف هذا التأثير على الكتلة، الخواص الكهربائية، الخواص المغناطيسية وخاصية الكم لمستويات الطاقة في الذرات والجزيئات من ناحية، وعلى الخواص الموجية والجسيمية للأشعة الكهرومغناطيسية من ناحية أخرى.

في معظم الحالات يشمل هذا التأثير انتقال طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية إلى الذرات والجزيئات في ظروف تسمح بتحقيق قانون حفظ الطاقة ويكون نتيجة لذلك انخفاض طاقة الأشعة وانتقال الذرات والجزيئات إلى مستويات طاقة أعلى امتصاص(الأشعة فوق البنفسجية – المرئية)، وهذا الانتقال يشمل حدوث تغير لحظي في تركيب الذرات والجزيئات والذي قد يكون تغير إلكتروني (انتقال اهتزازي (IR)) أو تغير في اتجاه الحركة المغزلية للالكترونات أو أنوية الذرات (الرنين النووي المغناطيسيRMN) [13].

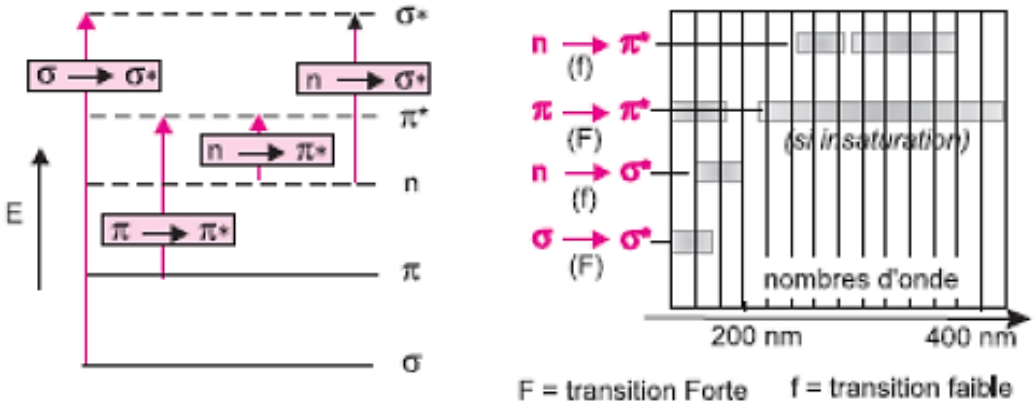
أصبح التحليل الطيفي باستخدام الأشعة الطيفية وسيلة جد مهمة لتعيين ماهية التركيب الكيميائي للمركبات العضوية[10]، وتحليل نواتج التفاعل، وتتضمن هذه الطرق دراسة فيزيائية للمركبات العضوية على تفاعل موجة كهرومغناطيسية مع المادة اعتمادا على مجال طاقة معينة، و يتمثل المبدأ في تسجيل الطاقة الممتصة أو الطاقة المنبعثة كدالة لتكرار الموجة أو طول الموجة[14][15].

II.1.2.1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية: (UV-Visible):

ينتج عن امتصاص الجزيئات للأشعة الكهرومغناطيسية في المنطقة فوق البنفسجية والمنطقة المرئية من الطيف إلى انتقال واحد أو أكثر من الالكترونات الموجودة في مدارات ذات طاقة منخفضة (مدارات الرابطة) إلى مدارات ذات طاقة أعلى.

يتوقف الطول الموجي للأشعة التي يحدث لها امتصاص على طاقة الانتقال الإلكتروني في الجزيئات، وحيث أن هذه الطاقة تتوقف على التركيب الجزيئي، لذلك يستخدم هذا النوع من التحليل الطيفي في التعرف على المركبات. كما أن كثافة الامتصاص تتناسب طرديا مع عدد الجزيئات في مسار الأشعة، لذلك يستخدم هذا التحليل أيضا في مجالات عديدة من التحليل الكمي ونظرا لأن هذا التحليل يشتمل على إثارة إلكترونية فيطلق عليه أحيانا التحليل الطيفي الإلكتروني[13].

تعتمد مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية على تحليل التغير في شدة الضوء المار خلال محلول ملون في مجال بين (200-800) نانومتر [16]، يؤدي امتصاص هذه الأشعة بواسطة الأنظمة الكيميائية إلى انتقال واحد أو أكثر من الالكترونات الموجودة في مدارات ذات طاقة منخفضة (مستوى الاستقرار) إلى مستويات ذات طاقة عليا(مستوى الإثارة). [17].



الشكل (II-4): الانتقالات الإلكترونية[12].

أ- مجالات الأشعة فوق البنفسجية-المرئية:

- **الأشعة فوق البنفسجية البعيدة** (10-200) نانومتر.
- **الأشعة فوق البنفسجية القريبة** (200-380) نانومتر.
- **الأشعة المرئية** (380-780) نانومتر[18].

ب- المبدأ:

تعتمد طريقة التحليل الطيفي على علاقة بسيطة بين كمية الشعاع الممتصة وتركيز المادة المذابة في المحلول المسببة للون، فالامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية مهم في التحليل الكمي والنوعي لكثير من المركبات العضوية.

أما الامتصاص في المنطقة المرئية فهو مهم للكشف عن التراكيز الضئيلة خاصة بالنسبة للعناصر المعدنية[19]، فالضوء المرئي يمثل جزء صغير جدا من الطيف الكهرومغناطيسي وعادة ما يعتبر بأنه يمتد من (380-780) نانومتر والمحلول أو مادة ما تظهر لونا معينا إذا كانت تنفذ أو تمتص جزءا من الإشعاع في الطيف المرئي[20].

الجدول (II–1): ألوان الأشعة المرئية[19].

اللون الظاهر	اللون المتمم	الإشعاعات الممتصة λ_{max} (نانومتر)
أصفر مخضر	بنفسجي	380-320
أصفر	أزرق بنفسجي	440-420
برتقالي	أزرق	470-440
أحمر	أخضر مزرق	500-470
أرجواني	أخضر	520-500
بنفسجي	أخضر مصفر	550-520
أزرق بنفسجي	أصفر	580-550
أزرق	برتقالي	620-580
أخضر مزرق	أحمر	680-620
أخضر	أرجواني	780-680

ت– قانون بير–لامبرت:

عندما يمر ضوء أحادي الطول الموجي خلال محلول فإن جزء من الضوء سوف يمتص وفق قانون بير– لامبرت والذي يعطى بالعلاقة التالية[21]:

$$I = I_0(e)^{-kct}$$

- I: شدة الضوء النافذ.
- I: شدة الضوء الساقط.
- t: سمك الخلية (طول مسار الضوء داخل المحلول).
- c: تركيز النموذج.
- k: ثابت[19].

ث- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Visible):

يتكون الجهاز من أربعة وحدات أساسية وهي:

- مصدر ضوئي.
- خلية العينة.
- موحد الموجات.
- الكاشف.

الصورة (II-1): جهاز مطيافية أشعة الفوق بنفسجية والمرئية .

ث.1- المصدر الضوئي:

يوجد نوعان من المصادر الضوئية في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فالأول عبارة عن لمبة تنجستن تستخدم لقياس الأشعة المرئية (Visible) في المدى (350-800) . نانومتر

أما المصدر الضوئي الثاني عبارة عن لمبة دتيريوم (D_2) وهي لمبة لا يفضل مشاهدتها بالعين المجردة لأنها يمكن أن تسبب العمى المؤقت نظراً لقوة إشعاعها، وتستعمل لقياس الأشعة فوق البنفسجية (UV) في المدى (200- 350) نانومتر[22].

الصورة (II-2): لمبة الدتيريوم[22].

ث.2- خلية العينة:

للمطيافية نوعين من خلأيا العينة، الأولى مصنوعة من الزجاج والثانية من الكوارتز والذي يعتبر أفضل من الزجاج؛ لأن خلية الزجاج تحوي الصوديوم الذي يمتص في مجال لذلك يفضل استخدام خلأيا مصنوعة من الكوارتز[23].

الصورة (II-3): خلأيا الكوارتز[23].

ث.3- موحد طول الموجة:

موحد طول الموجة قديما كان عبارة عن منشور زجاجي، أما حالياً وفي الأجهزة الحديثة للتحليل الطيفي أصبح عبارة عن محزوز، وظيفته فحص العينة وتحديد الطول الموجي الذي حدث عنده أعلى امتصاص للطاقة فعندما يسلط الضوء سواء ضوء من لمبة التنجستن لقياس الأشعة المرئية (Visible) أو من لمبة الدتيريوم لقياس الأشعة فوق البنفسجية تتجه لموحد طول الموجة حزم كثير من الضوء يقوم موحد طول الموجة بعملية استقبال الحزمة التي تكون زاوية إسقاطها مناسبة على موحد طول الموجة.

ومن ثم يقوم موحد طول الموجة بعملية انعكاس للأشعة الساقطة عليه موجها أياها إلى فلتر يقوم هذا الفلتر باختيار الحزمة المناسبة بشكل دقيق جدا ومن ثم يستمر انتقال الحزمة إلى مرآة عاكسة تقوم بإرسال الحزمة الضوئية الساقطة إلى خلية العينة ومن ثم إلى الكاشف[22].

ث.4- الكاشف:

الكاشف هو الذي يبين كمية الضوء الخارج من خلية العينة ويقوم بتوضيح ما إذا كانت كمية الضوء الخارج من خلية العينة مساوي لكمية الضوء الداخل للعينة فإذا حدث ذلك فإنه لم يحدث امتصاص، وبالتالي لا نحصل إلا على خط مستقيم ليس به أي امتصاص.

أما إذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء الداخل للعينة نستدل من ذلك حدوث امتصاص[22].

II.2.1.2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):

اكتشفت الأشعة تحت الحمراء سنة (1800) من طرف العالم "Frédéric Wilhelm Hershel"[24]، وتعد مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أهم الوسائل المعتمدة في توضيح ماهية المركبات العضوية[25]نظرا لتطبيقاتها الواسعة في مجالي التحليل النوعي والكمي، وخاصة التحليل النوعي والذي يمكن من التعرف على التركيب الكيميائي للمركبات المجهولة و الكشف عن نقاوتها[26].

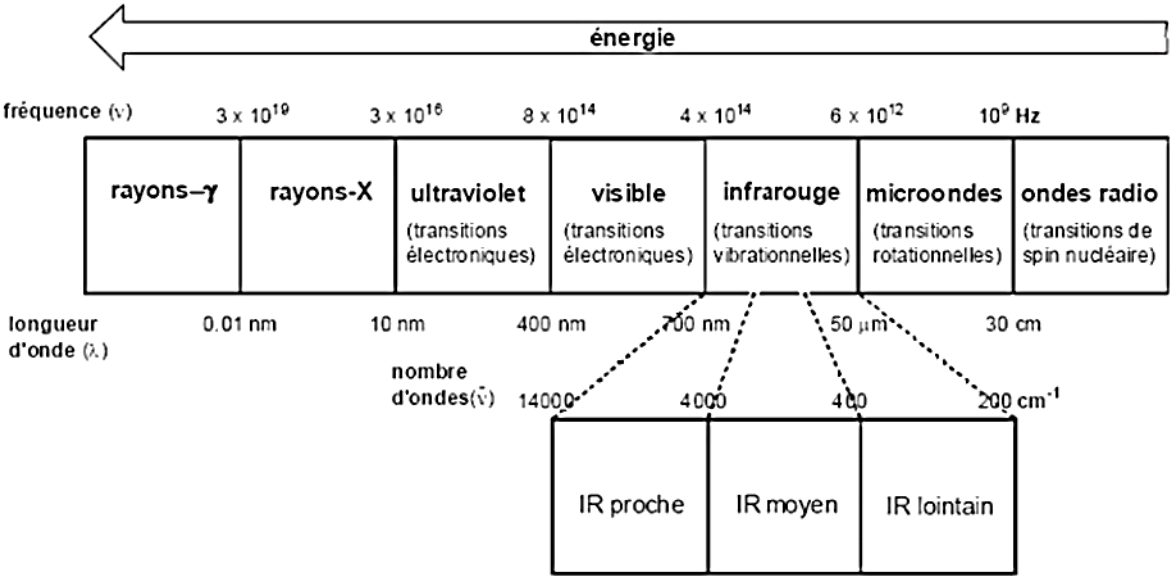
يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء، فينشأ عنها تغير دوري في طول الروابط الكيميائية، والزوايا بين هذه الروابط، ومعرفة طاقة الامتصاص أثناء تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء يمكننا من التعرف على نوعية الروابط والذرات الموجودة في الجزيء.

أ- مجالات الأشعة تحت الحمراء (IR):

تقع الأشعة تحت الحمراء بين منطقة طيف الأشعة المرئية ومنطقة طيف الميكروويف، يمتد نطاق الأشعة تحت الحمراء من (0.8-1000)ميكرومتر وهي تنقسم إلى ثلاث مناطق[24]:

- **الأشعة تحت الحمراء القريبة:** (0.8-2.5) ميكرومتر أو (12500-4000) سم$^{-1}$
- **الأشعة تحت الحمراء الوسطى:** (2.5-25) ميكرومتر أو(4000-400) سم$^{-1}$
- **الأشعة تحت الحمراء البعيدة:** (25-1000) ميكرومتر أو(400-10) سم$^{-1}$ [24].

وتعتبر منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسط أكثر المناطق استخداما في أجهزة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR).

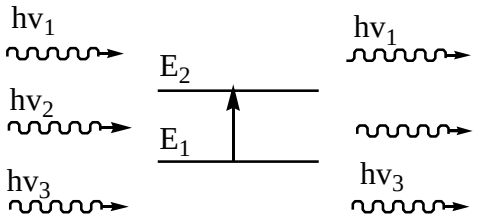


الشكل (II–5): الطيف الكهرومغناطيسي[24].

ب– مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):

تهتز الجزيئات طبيعيا تبعا لجميع أنماط اهتزازها، و لكن بسعات ضعيفة جدا مركبة كهربائية جيبية، إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء فإن الجزيء سوف يدخل في الرنين ويهتز عندئذ بسعة كبيرة جدا .

بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص وتحول طاقته إلى طاقة اهتزاز الشكل يمثل مخطط هذه الظاهرة[27].



الشكل (II–6): امتصاص الأشعة تحت الحمراء[27].

فقط الفوتون الذي طاقته (hν) مساوية لطاقة الانتقال (E_1-E_2) هو الذي يمتص في الإشعاع المنبعث، يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف ما تحت الأحمر للجزيء، يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات.

بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء يوجد إذا توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء[28].

ت- معالجة العينات:

يمكن قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء[29, 30]، بتحليل العينة في صورتها السائلة (l)، محلولا من المادة (aq) أو في صورة مادة صلبة (s)[22].

1. العينات السائلة:

يتم وضع قطرة من المادة السائلة (l) على قرص كلوريد الصوديوم (NaCl) أو بروميد البوتاسيوم (KBr)، ثم تغطى القطرة بقرص آخر فينتشر السائل على القرص مشكلا طبقة رقيقة، ثم يثبت هذان القرصان على حامل معدني ووضع في مسار الأشعة تحت الحمراء[13].

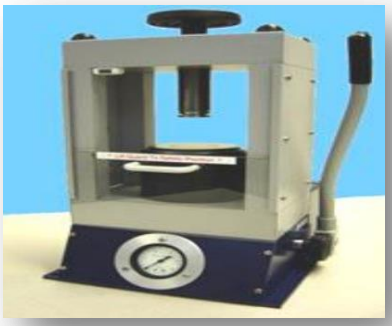
الصورة (II-4): خلية العينات السائلة في تقنية FT-IR[13].

2. العينات الصلبة:

- **طريقة المحلول:** يتم إذابة العينة الصلبة في مذيب مناسب كرابع كلوريد البوتاسوم (KCl_4) أو كبريتيد الكربون($C\equiv S$).
- **طريقة المعلق:** يتم سحق كمية معينة من المادة الصلبة مع قطرة من زيت معدني (زيت البرافين)، ثم تعالج بطريقة العينة السائلة.
- **طريقة بروميد البوتاسيوم(KBr):** بعد سحق كمية من المادة الصلبة (1-2) مغ من المادة مع كمية من (100-400)غ من(KBr)، يتم تحويل المسحوق إلى قرص بمكبس خاص، ثم يثبت في حامل خاص ووضع في مكان مرور الأشعة تحت الحمراء (IR)[13].

الصورة (II–5): خلأيا أقراص (KBr) في تقنية FT-IR.

إن طريقة (KBr) هي طريقة سهلة التعامل ولكن يجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة عند تحضير (KBr) للمركبات الحساسة للتحلل المائي لأنه من الصعوبة إزالة آثار الماء من (KBr)[31].



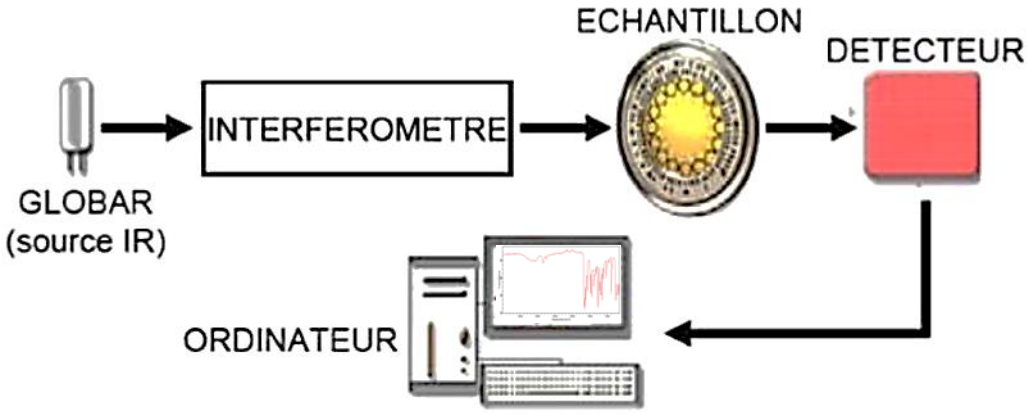
الصورة (II–6): المكبس الخاص بضغط أقرص (KBr)[31].

ث– جهاز امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR):

يتكون جهاز امتصاص الأشعة تحت الحمراء أساسا من عدة وحدات و هي:

- مصدر الأشعة.
- مكان وضع العينة.
- وحدة فصل الأطوال الموجية.
- وحدة الكشف.
- المسجل.

الصورة (II–7): جهاز امتصاص الأشعة تحت الحمراء IR .



الشكل (II–7):مكونات جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR[32].

ث.1– مصدر الأشعة:

تنتج الأشعة تحت الحمراء من التسخين الكهربائي لبعض المواد الصلبة إلى درجات حرارة عالية تتراوح بين°C (2000-1500) ، و للأشعة تحت الحمراء ثلاثة مصادر متمثلة في (لمبة نرنست المتوهجة، القضيب المتوهج ، والسلك المتوهج)، وينتج عن هذه المصادر أشعة مستمرة في منطقة الأشعة تحت الحمراء ، لاحتوائها على بعض مواد ناقلة للتيار الكهربائي.

وبما أن مرور التيار الكهربائي صغير جدا في درجة حرارة الغرفة يتم تسخينها بواسطة مصادر خارجية إلى درجات حرارة تسمح بمرور تيار كهربائي، والذي بدوره يؤدي إلى رفع درجات الحرارة إلى درجة مناسبة لإنتاج الأشعة تحت الحمراء [32].

ث.2- مكان وضع العينة:

يكون المكان المخصص لوضع العينة مكان مناسب لقياس العينات الغازية (g)، السائلة (l)، والصلبة (s)، حيث يمر جزء من الأشعة تحت الحمراء الناتجة من المصدر الضوئي على العينة.

أما الجزء الثاني فيمر على العينة المقارنة (المذيب)، وتمنع الأشعة عن العينة أو العينة المقارنة لوجود حاجز ميكانيكي يقوم بحجز الأشعة الصادرة[32].

ث.3- وحدة فصل الأطوال الموجية:

يستخدم المحزوز في فصل الأطوال الموجية المختلفة بعد مرورها على العينة، كما يدعم المحزوز بمرشح أو منشور، لتفادي الزيادة في كمية الأشعة المبعثرة، وظهور أشعة ذات رتب طيفية أخرى[32].

ث.4- وحدة الكشف:

نظرا لانخفاض طاقة الفتون وكثافة الأشعة المنتجة للأشعة تحت الحمراء، يجب استخدام أجهزة قياس خاصة لتقدير طاقة الأشعة تحت الحمراء والمتمثلة في أجهزة القياس الحراري بدلا من استخدام الخلايا الضوئية.

وللكشف عن التغيرات الصغيرة في كثافة الأشعة يجب أن تكون المادة المكونة لوحدات القياس الحراري ذات سعة حرارية صغيرة جدا[33].

ث.5- المسجل:

تستخدم وحدات التسجيل لتقدير الامتصاص على الأطوال الموجية المختلفة، وبذلك يمكن تسجيل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء في المدى المراد تقديره[33].

ج- أنماط الاهتزازات:

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء، يحدث إثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة[24]، تكون هذه الإثارة في صورة اهتزاز لذرات هذه المادة أي يحدث انتقال للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيئة، مما يؤدي إلى تغير دوري في[26]:

- طول الروابط الكيميائية (تمدد أو تقلص).
- الزوايا بين الروابط الكيميائية في الجزيئة (التشوه داخل أو خارج المستوي)[34].

فكل حركة اهتزازية ناتجة من حركة ذرتين أو مجموعة من الذرات، و يتوقف طول الموجة أو التردد الذي يحدث عنده هذا الامتصاص على العوامل التالية:

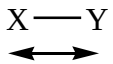
- كتلة الذرة.
- قوة الروابط المكونة للجزئية.
- الشكل الهندسي للذرات في الجزئية.

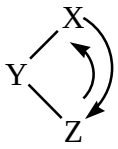
ويتوقف عدد الانتقالات الاهتزازية في الجزئية، على عدد الذرات المكونة له وعلى التوزيع الفراغي للجزيئة، بمعنى هل الجزيئة خطية أو غير خطية

- عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات الخطية = $(3n-5)$.
- عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات غير الخطية = $(3n-6)$

n: تمثل عدد ذرات الجزيئة[35][36].

و مع ذلك فإن طاقة الاشعاع تحت الأحمر(IR) تكفي لإحداث عدة أنواع من الاهتزازات [24]من بينها:

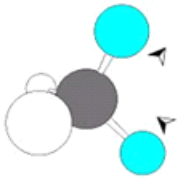


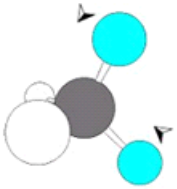


الشكل (II–8): تمدد/ تقلص الروابط. **الشكل (II–9): التشوه الزاوي**[24].

الشكل(II–10): أنماط الاهتزاز.

✓ **اهتزازات التمدد:** و يشمل هذا التغير الدوري للمسافة بين الذرات على طول محور الرابطة[2].

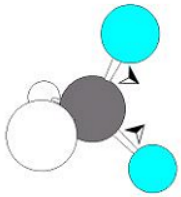


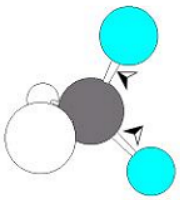


الشكل(II–11): تمدد متناظر. **الشكل (II–12): تمدد غير متناظر.**

الشكل (II–13): اهتزازات التمدد[34].

✓ **اهتزازات التشوه الزاوي على المستوي:** وفيها يتم التغير في الزوايا بين الروابط[24] داخل المستوي[34].

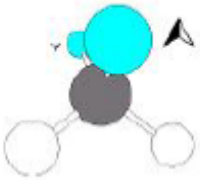


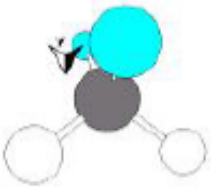


الشكل (II–14): اهتزاز المقص متناظر. **الشكل (II–15): اهتزازات التأرجح غير متناظر.**

الشكل (II–16): اهتزازات التشوه الزاوي على المستوي[34].

✓ **التشوه الزاوي خارج المستوي:** وفيها يتم التغير في الزوايا بين الروابط [24] خارج المستوي[34].





الشكل (II–17):اهتزاز الالتواء متناظر. **الشكل (II–18):اهتزاز المركبة غير متناظر.**

الشكل (II–19): اهتزازات التشوه الزاوي خارج المستوي[34].

ح- تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء:

يرسم مخطط طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) على ورق بياني خاص عن طريق جهاز موصل بالمطياف، هذا المخطط عبارة عن منحنى يوضح تغير شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء(IR) للعينة تحت القياس مع التغير في طول الموجة للأشعة المارة خلال العينة، بحيث يمثل المحور الأفقي السفلي للطيف تردد الأشعة بالعدد الموجي(ν)، بينما يمثل المحور الأفقي العلوي للطيف الطول الموجي(λ)بوحدة الميكرومتر والعلاقة بين الرقم الموجي والطول الموجي (λ) توضحها المعادلة التالية[37]:

$$\nu\ (cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda}$$

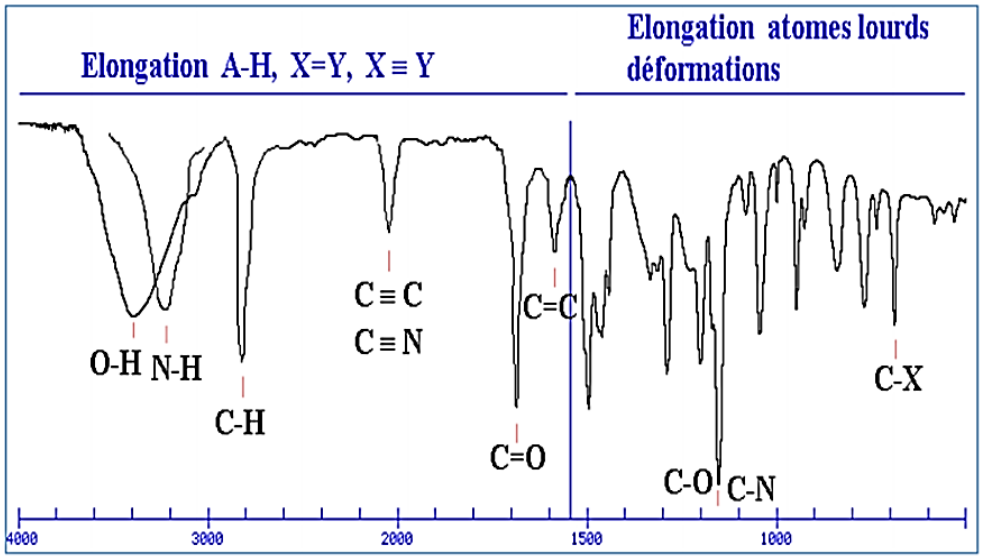
ويوضح المحور الرأسي للطيف النسبة المئوية للنفاذية (T%) أو الامتصاصية (A) والعلاقة بينهما تمثلها المعادلة الآتية:

$$T\% = \frac{I}{Io} * 100$$

$$A = \log\frac{I_0}{I} = \log\frac{I}{T}$$

حيث I_0 وI تمثل شدة الضوء المسلط على العينة وشدة الضوء النافذ على التوالي.

ولتسهيل تحليل حزم الامتصاص المميزة للمجموعات الوظيفية في المركبات العضوية[37] يمكن الاستعانة بـ:



الشكل (II–20): امتصاصات المجموعات الوظيفية في طيف الأشعة تحت الحمراء[37].

ويمكن تفسير الطيف بطريقة أكثر دقة ووضوح بالاعتماد على الجدول التالي:

الجدول (II–2): تردد امتصاصات المجموعات الوظيفية الأساسية [24, 36, 38].

المجموعة الوظيفية	البند	العدد الموجي (υ (سم$^{-1}$))
ألكـــان	تمدد(C-H)	2950-2850
	بند (CH_2)	1470-1450
	بند (CH_3)	1370-1350
	بند (CH2) (4 أو أكثر)	725-720
	تمدد (=CH)	3100-3000
	تمدد (معزول) (C=C)	1680-1640

ألســـــان	(C=C) تمدد (مترافق)	1640-1610
	(C-H) (في الفضاء) بند	1430-1290
	(C-H) بند (أحادي المستبدل)	~910و~990
	(C-H)بند (ثنائي المستبدل)	970
ألسيـــــن	(C-H) تمدد	3270-3330
	(C=C) تمدد بند ثلاثي	2260-2100
	(C-H) بند	700-610
عطـــري	(C-H)تمدد	300 – 3100
	(C=C) تمدد	~1475و~1600
	(C-H) بند (أحادي)	715-685و770-730
	(C-H) بند (o)	770-735
	(C-H) بند (m)	~690و~780و~880
كحـــول	(O-H) أولي تمدد	3640
	(O-H) ثانوي تمدد	3630
	(O-H) ثالثي تمدد	3620
	(C-O) تمدد	1260-1050
ألدهيـــد	(C-H)ألدهيد تمدد	~2750و~2850
	(C=O) تمدد	1720-1740
سيتون	(C=O) تمدد	1720-1708
حمض كربوكسيلي	(O-H) تمدد	3300-2500
	(C=O) تمدد	1760-1690
	(C-O) تمدد	1320-1210
	(O-H) بند	950-910،1440-1395
	(N-H) أولي تمدد	3500-3410

أميـــــن	(N-H) ثانوي تمدد	3310-3350
	(N-H) بند	1650-1615
	(C-N) تمدد (ألكيل)	1250-1020
	(C-N) تمدد (أريل)	1335-1250
	(oop) (N-H)	910-665
أميـــــد	(N-H) أولي تمدد	3500
	(N-H) ثانوي تمدد	3400
	(C=O) تمدد	1680-1640
	(N-H) بند	1650-1570
	(N-H) بند	1560-1530
إيمين	(R2C=N-R) تمدد	1641

II.1.2.3- الرنين النووي المغناطيسي (RMN):

تعتبر مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (RMN) من أهم الطرق الطيفية في التعرف على البنى الكيميائية العضوية وغير العضوية، طالما أن معظم المركبات العضوية الفلزية هي مركبات دأيا مغناطيسية فإن العديد منها تظهر تصرف حركي ضمن المعيار الزمني للرنين النووي المغناطيسي (RMN) لذلك تعد مطيافية (RMN) الوسيلة الوحيدة والمفيدة في تشخيص المركبات الدايا مغناطيسية وفي دراسة تصرفاتها في المحاليل[39][40].

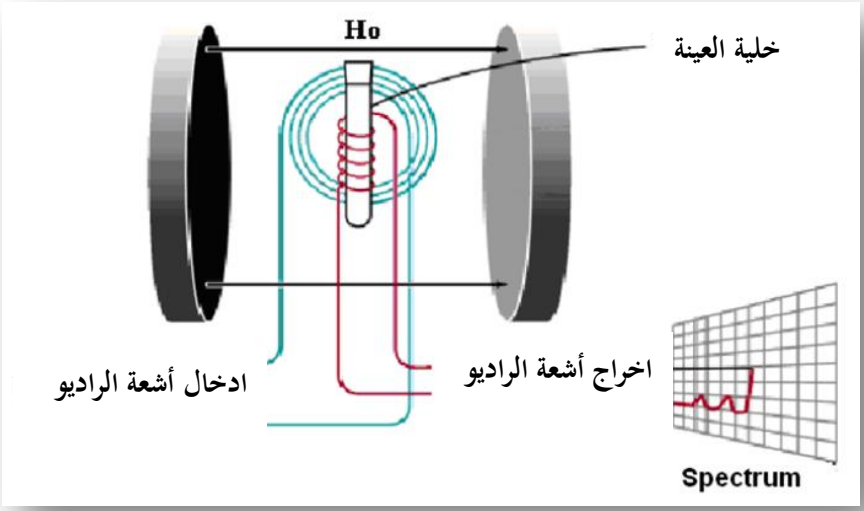
أ. المبدأ :

تهتم مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (RMN) بمغنطة أنوية الذرات[41]، وتعتمد أساسا على تسليط حقل مغناطيسي قوي وخارجي[42] على أنوية الذرات (^{1}H،^{13}C،^{19}F،^{31}P)، والتي لها خاصية العزم المغناطيسي النووي (μ) الناتج عن الحركة المغزلية لهذه الجسيمات حول محورها، ومنه يحدث تأثير من الحقل المغناطيسي على مستويات الطاقة الخاصة بالحركة المغزلية[43].

ب. جهاز مطيافية الرنين النووي المغناطيسي(RMN):

يتكون جهاز مطيافية (RMN)منخمس وحدات وتشمل:

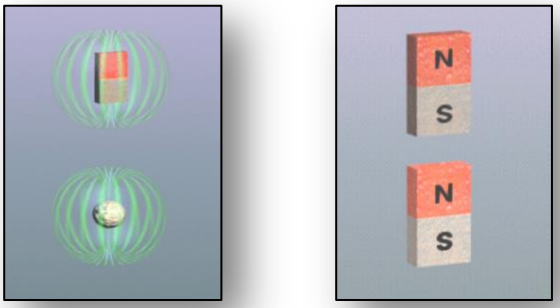
- مغناطيس.
- وحدة تغيير شدة المجال المغناطيسي.
- مصدر انتاج أشعة الراديو.
- الكاشف.
- خلية العينة.



الشكل (II–21): جهاز مطيافية الرنين النووي المغناطيسي.

ب.1– مغناطيس:

توضع العينة بين قطبي مغناطيس قوي وثابت، وذلك لفصل مستويات الطاقة المغناطيسية في أنوية ذرات الهيدروجين أو أنوية الذرات الأخرى التي لها غزل مغناطيسي.



الشكل (II–22): خطوط المجال المغناطيسي المطبقة على الأنوية[44].

ب.2– وحدة تغير شدة المجال المغناطيسي:

يمكن أن تغير شدة المجال المغناطيسي في منطقه معينة في حدود طفيفة.

ب.3– مصدر إنتاج أشعة الراديو:

تختار وحدة إنتاج الأشعة بناء على تردد الأشعة مطلوب توافقها مع شدة المجال المغناطيسي المستخدم فمثلا عند استخدام مغناطيس 14.09 غاوس (وحدة قديمة لشدة الحقل المغناطيسي، حديثا تسلا) يكون تردد الأشعة 60 هرتز، وتكون الأشعة الناتجة مستقطبة وحيدة المستوى.

ب.4– الكاشف:

يمكنه الكشف عن امتصاص أشعة الراديو وتم تكبيرها و تسجيلها.

ب.5– مكان وضع العينة:

تستخدم أنابيب من زجاج قطرها الداخلي5 مم وطولها 25 سم يثبت بها تربين يدار بالهواء، والذي يمكن أنبوبة العينة بالدوران حول محورها الرأسي بواسطة ضغط الهواء وهذا الدوران يقلل من التأثير الناتج من عدم التجانس في المجال المغناطيسي الخارجي[45].

II.1.2.1.3– الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (H^1):

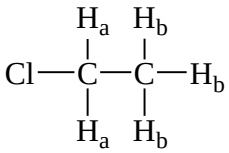
عند حدوث امتصاص واحد لأنوية ذرات الهيدروجين (H)، فلا يمكن الحصول على أي معلومات مفيدة بالنسبة لتركيب الجزيئات ولكن وجود أنوية ذرات الهيدروجين (H) في الجزيء يؤدى إلى وجود هذه الأنوية في ظروف إلكترونية مختلفة، بالنسبة لتوزيع الإلكترونات في الرابطة بين نواة الهيدروجين (H) والذرات الأخرى، وهذا التبأين في

التوزيع الإلكتروني حول أنوية الهيدروجين (H) في الجزيء يؤدى إلى امتصاص هذه الأنوية على ترددات مختلفة وعلى ذلك فإن عدد الامتصاصات يعبر عن الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين (H) في الجزيء.

لكل بروتون (نواة ذرة الهيدروجين (H)) في الجزيء طاقة خاصة به فتحدث الامتصاصات للبروتونات المختلفة في الجزيء وذلك بتغيير شدة المجال المغناطيسي في وجود حزمة ثابتة ذات تردد مناسب من أشعة الراديو [45].

أ- نتائج طيف RMN^H:

1. يزودنا بأنواع ذرة الهيدروجين الموجودة في الجزيء مثلا H - مرتبطة بحلقة فنيل أو مجموعة مثيل.
2. عدد ذرات الهيدروجين في الجزئي.
3. عدد أنواع ذرات الهيدروجين المجاورة للهيدروجين مثال :



عدد ذرات الهيدروجين المجاورة لـ H_a يحسب كالتالي: (n+1) حيث n هو عدد الذرات المجاورة، في هذه الحالة هي($3H_b$) ومنه عدد الإشارات الدالة على الذرة H_a تظهر في الطيف رباعية(quartet) أي $n+1=3+1=4$.

أما ذرات H_b تظهر في الطيف ثلاثية (triplet)حسب $n+1=2+1=3$ [40].

ب- تفسير طيف RMN^H:

لمعرفة الصيغة المفصلة لمركب مجهول بواسطة مطيافية RMN^H يجب استخدام المعلومات المتحصل عليها من الطيف وهي:

✓ **الانتقالات الكيميائية:**

يرتبط الهيدروجين (H) في المركبات العضوية بعناصر أخرى عن طريق روابط كيميائية مما يجعل أنوية ذرات الهيدروجين (H) في ظروف إلكترونية مختلفة عن بعضها على حسب نوع الروابط والعناصر المرتبطة بها.

بالإضافة إلى التوزيع الإلكتروني في الجزيء ككل، مما يؤدي إلى حدوث امتصاص للأشعة بواسطة هذه البروتونات على ترددات مختلفة، وهذا الاختلاف في موضع الامتصاصات ناتج عن وجود بروتونات (H) في ظروف إلكترونية مختلفة يطلق عليه الانتقال الكيميائي (δ)، يحدد نوع المجموعة الكيميائية في مطيافية (RMN) لأي امتصاص بالانتقال الكيميائي (δ) [45].

✓ **السلم δ:**

في طيف (RMN) يكون المرجع TMS (tétraméthylesilane)، حيث جميع البروتونات متماثلة و يكون معامل الحجب (δ) للبروتونات عاليا جدا و لذلك فان هذه المادة تظهر قمة حادة ومنفردة في مجال عال، و تكون معزولة عن باقي قمم الطيف للمادة المراد دراستها.لذا تعتبر مادة(TMS).

- مادة خاملة.
- و قابلة للذوبان في المواد العضوية إلا أنها غير قابلة للذوبان في الماء.
- و درجة غليانها 2 °C وبذلك يمكن التخلص منها بسهولة والحصول على العينة مرة أخرى.
- ممكن أن يكون المرجع هو محلول مخفف من (CCl_4) لعدم وجود بروتونات.

✓ **الإزاحة الكيميائية δ:**

ويعبر عنها بـ:

$$\delta = \frac{\upsilon_{substane} - \upsilon_{TMS}}{\upsilon_0}$$

υ_0: تردد أشعة الراديو المستخدمة في الجهاز، عادة ما نستخدم υ_0 تساوي إلى 1 ميقاهرتز.

$\upsilon_{substance}$: تردد الأشعة الممتصة لأي من البروتونات في الجزيء.

υ_{TMS}: تردد الأشعة الممتصة بواسطة المادة المرجعية[40].

✓ **تقدير الانتقال الكيميائي:**

حتى يمكن تفادي الحصول على قيم مختلفة للانتقال الكيميائي (δ) لمركب واحد باختلاف أجهزة (RMN) تستخدم مجالات مغناطيسية مختلفة الشدة يتم استخدام مادة قياسية تحتوى على نوع واحد من الهيدروجين (H) واعتبار الامتصاص الناتج عنها نقطة البداية، ثم تحدد مواقع الامتصاصات الخاصة بالبروتونات (H) في المادة المراد دراستها بالنسبة لهذه المادة القياسية.

وأكثر المواد المستخدمة كمادة قياسية هي مادة (TMS)، وجميع المركبات العضوية وجدت أن رنين بروتوناتها يكون عند مجال أقل من (TMS)، ولذلك فإن (TMS) يظهر عند الصفر ويعتبر هذا المكان الذي تمتص عنده (TMS) أعلى، وعلى ذلك فإن المجاميع التي تظهر بالقرب من (TMS) يكون امتصاصها عند المجال العالي، بينما المجاميع التي تظهر بعيدا عنها يكون امتصاصها عند المجال المنخفض.

ويعبر عن الانتقال الكيميائي النسبي كجزء في المليون (ppm) ويرمز له بالرمز (δ) ومعظم المركبات العضوية يكون رنين بروتوناتها المختلفة في المدى (1-12) ppm [45].

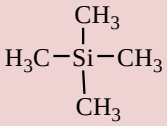
وبناء على قيمة ثابتة الازدواج δ يمكن تقسيم طيف RMN^H إلى طيف رتبة أولى وطيف رتبة ثانية طيف الرتبة الأولى هو طيف بسيط له أسس منها:

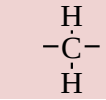
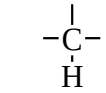
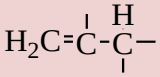
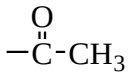
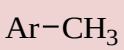
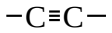
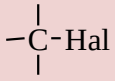
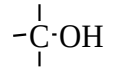
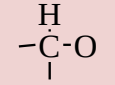
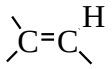
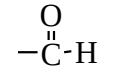
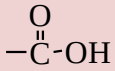
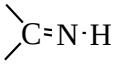
1. تحدث هذه الانقسامات نتيجة للتأثير المغناطيسي المتبادل بين البروتونات غير المتكافئة.
2. يكون عدد الانقسامات في كل امتصاص رئيسي مساويا لـ (n+1).
3. النسبة التقريبية لمساحات القمم متناسبة مع $(1+X)^n$ (مثلث باسكال)[46].

n	N +1	المساحة النسبية للقمم	الصيغة
0	1	1	
1	2	1 :1	-CH-CH=
2	3	1 :2 :1	$-CH-CH_2-R$
3	4	1 :3 :3 :1	$-CH-CH_3$
4	5	1 :4 :6 :4 :1	$-CH_2-CH-CH$
5	6	1: 5 :10 :10 :5 :1	$-CH-(CH_3)_2$

ولتحليل ودراسة طيف مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (RMN) بصورة أسهل وأدق ومعرفة الانتقالات الإلكترونية (δ) الخاصة بكل المركبات الكيميائية يمكن الاعتماد على الجدول التالي:

الجدول (II-3): الانتقالات الكيميائية لأهم الوظائف الكيميائية [47 ,43].

نوع الهيدروجين	الصيغة الكيميائية	الانزياح الكيميائي δ(ppm)
المرجع (TMS)		0
ألكيل أولي	$-CH_3$	1.3-0.7

ألكيل ثانوي		1.6-1.2
ألكيل ثالثي		1.8-1.4
أليل		2.2-1.6
مثيل سيتون		2.4-2
ميثيل عطري		2.7-2.4
ألسين		3-2.5
هاليد الألكيل		4-2.5
كحول		5-2.5
أيثر		4.5-3.3
فينيل		6.5-4.5
أريل		8-6.5
ألدهيد		10-9.7
حمض كربوكسيلي		12-11
إيمين		8.3

II.1.2.3.2- الرنين النووي المغناطيسي للكربون (C^{13}):

باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي لـ (C^{13}) يمكن الحصول على صورة واضحة عن الهيكل الكربوني العام للجزيء، الانتقال الكيميائي (δ) في (C^{13}) يشغل مدى كبير أيضاً حيث يبلغ قيمته حوالي 250 جزء في المليون[48].

II.2- الطرق والبرمجيات الحاسوبية:

تعتبر الكيمياء الحاسوبية أحد فروع الكيمياء التي نالت مكانة عالمية هامة نظرا لدقة نتائجها، وهي مجموعة من التقنيات الحسابية النظرية التي تسلط الضوء على مختلف المسائل والتعقيدات الكيميائية وطرق معالجتها وذلك عن

طريق استخدام الحاسوب[49]، حيث يمكن من خلال الكيمياء الحاسوبية أيجاد الطاقة الجزيئية و البنية الفراغية، للحالات الانتقالية، طاقة الرابطة و طاقة التفاعل، المدارات الجزيئية، عزوم ثنائية القطب (متعددة الاقطاب)، الشحنات الذرية، الاستقطاب، مطيافية(IR)،(UV-Visible)، (RMN).ترددات الاهتزازات، خصائص الكيمياء الحرارية و طريقة التفاعل (آلية التفاعل) للمركبات الجديدة والمجهولة[50, 51].

II.2.1- الطرق والنظريات المستعملة في كيمياء الحاسوب:

هناك العديد من الطرائق المستخدمة في الكيمياء الحسابية بعض هذه الطرائق يعتمد على حل النظريات والمعادلات بشكل تام و البعض الآخر يعتمد على الدمج بين الحسابات النظرية والقيم العملية، كما يعتمد منها على نظريات ميكانيكا الكم بينما يعتمد الآخر على الميكانيكا الكلاسيكية، و فيما يلي الأقسام أو الطرائق الأساسية المستخدمة في الكيمياء الحسابية[52]:

- ✓ طرق الميكانيكا الجزئية.
- ✓ طريقة الحل الشامل.
- ✓ الطرق الشبه عملية.
- ✓ نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).

وفي هذا البحث تمت دراسة وتطبيق نظرية الدالة الوظيفية للكثافة.

II.2.2- نظرية الكثافة الوظيفية (DFT):

في نظرية دالة الكثافة كل خصائص الحالة الأساسية في نظام الجسيمات تتفاعل مع بعضها البعض من حيث الكثافة الإلكترونية، أما تاريخيا: تعود جذور نظرية دالة الكثافة (DFT) لنموذج الذي وضعه توماس وفرمي في عام (1927) ومع ذلك لاحظ أن نظرية دالية الكثافة أنشئت فعلا مع ظهور النظريات الاساسية لهونبرغ وكون الدقيقة في عام (1964)[53].

وتعرف الدالة الوظيفية بأنها دالة ينتج عن حلها دالة اخرى أي دالة الدالة فتعتبر الطاقة تابع لدالة الكثافة وتعتمد هذه الطريقة على معادلة شرودينغر[54] ويمكن التعبير عن الطاقة الارضية لنظام ما بالمعادلة التالية:

$$E[\rho(\vec{r})] = Ts[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{NE}$$

حيث:

$Ts[p(\vec{r})]$: الطاقة الحركية لنظام عدم التفاعل.

$J[\rho(\vec{r})]$: الإلكترون طارد الطاقة.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: الطاقة التبادلية المتبادلة.

E_{Ne}: الإمكانات الخارجية.

II.3.2- البرامج الحاسوبية المستعملة:

يتطلب أداء العمليات الحسابية للنمذجة الجزيئية برامج مناسبة، تتراوح البرمجيات المستخدمة في النمذجة الجزيئية بين البرامج البسيطة التي تؤدي مهمة واحدة فقط والبرامج الشديدة التعقيد التي تقوم بدمج العديد من الطرق المختلفة[55].وفي هذه الدراسة تطرقنا إلى سلسة برامج:

أ- *Gaussian*:

عبارة عن واجهة تسمح للمستخدم برسم بنية الجزيئات وتحديد أنواع الحسابات بمجموعة من الأسس وتحديد مميزات الجزيئات والحصول على النتائج .كما يوفر للمستخدم بيانات حول طاقة الجزيء والمدارات، خرائط الكمون الالكترو ستاتيكي، أطياف الضوئية، أطياف فائقة الدقة..(RMN) فضلا عن التوقعات والتفسيرات من الأطياف.

و السادس (*Gauss View 6.0.16*) والذي يمكننا من رسم الجزيئات المراد دراستها.

وقد تم العمل بالإصدار التاسع (*GAUSSIAN 09 W*) والذي بدوره يقوم بالحساب وإظهار النتائج.

ب- *ChemDraw*:

هو احدى تطبيقات الحاسوب المتميزة في التعامل مع المركبات الكيميائية، يستخدم لكتابة الصيغ الكيميائية العضوية المركبات ورسمها بصيغ ثلاثية الأبعاد كما أنه يدرس خواصها كأطوال الروابط والزوايا [48].

II- خاتمة:

طرق التحليل الطيفي متنوعة وكثيرة وتحتاج للكثير من الكتب لتغطيتها[56]، وقد تمت دراسة أهم هذه التقنيات في هذا الفصل والتي تشمل الطرق الكروماتوغرافية بما فيها من كروماتوغرفيا الطبقة الرقيقة (ccm) وكروماتوغرافيا العمود (CC)، والطرق الطيفية مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Vis)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء(IR) ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي(RMN) وما لها من دور فعال في دراسة وتشخيص وتحليل المركبات الكيميائية العضوية وغير العضوية منها.

المراجع الأجنبية:

[1] I. K. Al-Hiti, "Practical applications in automated chemical analysis and separation methods," vol. First Edition, ed, 2008, p. 9.

[5] O. S. a. F.Schwarzkopf, Characterization of Organometallic Compounds vol. Part I. wiley, New York 1969.

[6] F. R. H. a. S. Patai, in The Chemistry of the Metal-Carbon Bond vol. Vol I. Wiley-Intrescience,New York: T.R.Crompton, 1982.

[7] G. B. e. J.L.Burgot, "Méthode instrumentale d'analyses chimiques et applications," 2002.

[9] K. R. e. G.Villars, "Chromatographie sur couche mince," 1971.

[10] S. Mafpen, Des cours en chromatographie. France: Lycée Louis Vincent Metz 1998.

[14] A. J. e. G. J. O. M.Chavanne, "Chimie organique expérimentale," 1991.

[15] S.Westholler, "Chimie analytique," D. Boeck University, 1999.

[16] M. Imane, synthèse et étude spectroscopie d'un nouveau ligand et son métal complexes dérives des amines. SAIDA: UNIVERSITE «Dr. MOLAY TAHER », 2015.

[17] E. Universalis, "Chimie analytique," 2004.

[19] M. ZYGMUNT, Spectrophotometric Determination of Elements (Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry) vol. First Edition Prentice Hall Europe (a Pearson Education company), February 1, 1976.

[22] I. H. e. O. Yasmina, Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym Mémoire de Master. BEJAIA: Université A.MIRA, 2014.

[24] D. L. Mouni, cours de spectroscopie: laboratoire de recherche LGVRNAQ.

[25] A. Naumann, S. Peddireddi, U. Kües, and A. Polle, "10. Fourier Transform Infrared Microscopy in Wood Analysis," Wood production, wood technology, and biotechnological impacts, p. 179, 2007.

[28] V. Maget, "Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de linge de base et du spectre de raie," ed: Univ Henri Poicré Nancy 2005, pp. 20-21.

[29] M.J.Taylor, in The Chemistry of the Metal-Carbon Bond vol. Vol .I. New York, 1977.

[30] J. E. Maslowsky, " Vibrational Spectra of Organometalic Compounds ", Wiley-Intrescience ,New York 1977.

[34] F. BOUANAKA, "Spectroscopie d'émission optique) SEO) par analyseur optique multicanaux d''un plasma basse pression," Magister, Electronique, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2008.

[37] S. Flügge. (2013). Light and Matter II .

[38] F. FENANIR, "SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NOUVELLES MOLECULES A EFFET THERAPEUTIQUE CONTENANT DES LIGANDS (BASE DE SCHIFF ",(MEMOIRE de magister, Génie des Procédés, FERHAT ABBAS, SETIF, 2009.

[39] J. A. Davies, in The Chemistry of the Metal-Carbon Bond F .R .Hartley and S. Patai, eds, . New York: Wiley-Intrescience, 1982.

[41] M. D. Ion Grosu, SorinMager, Résonance magnétique nucléaire appliquée à l'analyse structurale de composés organiques: Univ Rouen Havre, 1999.

[42] D. J. B. K.-J. Dunn, G.A. LaTorraca, Nuclear Magnetic Resonance: Petrophysical and Logging Applications vol. 32: Elsevier, 2002.

[43] M. A. ALKHAYATE, "Structure Determination Nuclear Magnitique Resonance Spectroscopie ", Damascus University, 2017.

[45] K. J. K. A. Mamouri, The Principle of Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy N.M.R: University of Babylon, 2016.

[46] H. M. S. Foudhyle, "Principles of chemical and physical analysis techniques," physics department, University of Massila, 2014.

[47] S. Bonetti, R. Spengler, A. Petersen, L. Aleixo, A. Merlo, and S. Tamborim, "Surface-decorated silica with Schiff base as an anticorrosive coating for aluminium alloy 2024-T3," Applied Surface Science, vol. 475, pp. 684-694, 2019.

[49] D. Young, Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems, 2004.

[51] E. Lewars, Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics: Kluwer Academic, 2011.

[52] M. El Khakani and M. Chaker, "Physical properties of the x-ray membrane materials," Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, vol. 11, pp. 2930-2937, 1993.

[53] J. A. S. D. Sholl, Density functional theory: a practical introduction John Wiley & Sons 2011.

[54] J. K. L. J. W. Andzelm, Density functional methods in chemistry: Springer Science & Business Media, 2012.

المراجع العربية:

[2] منذر سليم عبد اللطيف،" مبادئ التحليل الألي"، 2018.

[3] مورسن وبويد، ترجمة صالح قادري وأخرون، "كيمياء عضوية "، المركز العربي للتعريب، 2000.

[4] عوينات ح، عزيزي ز وعثماني، " المطيافية تحت الحمراء"، مذكرة لنيل شهادة أستاذ تعليم متوسط المدرسة العليا للأساتذة القبة – الجزائر، 2011.

[8] الادارة العامة لتصميم وتطوير المناهج،" التحليل الكيميائي"، المملكة العربية السعودية، 1429 هجري.

[11] حمادة جميلة، " تقنيات الفصل الفيزيوكيميائية "، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2018.

[12] عبد الله محمود أبو الكباش، "الكيمياء التحليلية"، جامعة الملك فهد للبترول والمعادن.

[13] د. عبد المنعم محمد السيد الاعسر،" التحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية والبيوكيميائية "، الطبعة الثانية، الدار العربية للنشر والتوزيع، دار السلام، القاهرة 2000.

[20] دونالد ج، بيترزيك، كلايد وفرانك، "الكيمياء التحليلية"، الطبعة الثانية، ترجمة عبد المطلب، جابر سليمان سعسع، الطبعة الأولى، مجمع اللغة العربية الأردني، 747ص، 1984.

[21] عبد الرحمن رشيد محمد مراد، استخدام ليزر شبه الموصل وحساب تركيز الهيموغلوبين في مصل الدم، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 27، العدد 3، 2009.

[23] محمد عبد القادر محرم وسميرة محرم ربيع، أساسيات وتطبيقات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

[26] الدكتور عبد العليم سليمان أبو المجد، " التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء "، دار النشر للكتاب الجامعي الأكاديمية الحديثة، 2011.

[27] سميحة بضياف، " دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر و حيود الأشعة السينية"، جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية العلوم والتكنولوجيا وعلوم المادة، 2012.

[31] اكيوياماموتو، "الكيمياء العضوية للفلزات الانتقالية"، جامعة صلاح الدين، العراق.

[32] براهمية فاطمة، "تشخيص وتصنيف حبوب اللقاح بواسطة الأشعة تحت الحمراء والكروماتوغرافيا السائلة"، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، 2018.

[33] محمد عبد القادر محرم، "أساسيات وتطبيقات أطياف الأشعة تحت الحمراء"، دار النشر للجامعات، 1999.

[35] د. الجازي بنت إبراهيم العفالق، "الشامل في الكيمياء العضوية"، العبيكان.

[36] د . مؤيد أحمد رديعان، "مطيافية الاشعة ما تحت الحمراء"، جامعة ديالى ص10.

[40] زهور رحماني، "المطيافية الجزيئية" ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.

[44] شبكة جامعة بابل "موقع الكلية نظام التعليم الالكتروني الرنين النووي المغناطيسي الكلية كلية العلوم"، المرحلة 4 أستاذ المادة خضير جواد كاظم المعموري، 2016/03/19.

[48] عويسي صابرينه، "الدراسة البنيوية والفيزيوكيميائية للمركب-Nفينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد"، جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي كلية العلوم الدقيقة قسم الكيمياء، 2017.

[50] غياث جمال عساف،" مقدمة في الكيمياء الحسابية"، جامعة عزت بايسال، بولو تركيا،2017.

[55] سمر باكوبن وأحلام هوده، "تدريبات في مجال النمذجة الجزيئية"، مركز أبحاث الشرق الأوسط للجينات والتقنية البيولوجية، رأس نحاش، قضاء بترون، لبنان.

الفصل الثالث

الفعالية البيولجية

III– مقدمة:

عندما تصبح البكتيريا مقاومة للأدوية المقاومة لها تتقلص الخيارات المتاحة لمعالجة ما تسببه من أمراض حيث أصبحت هذه الظاهرة منتشرة في جميع أنحاء العالم وتشمل طائفة عريضة من مسببات الأمراض ويتزأيد معدل انتشارها على نحو يهدد صحة الإنسان والحيوان[1].

حيث يرجع سبب المقاومة إلى الاستخدام غير الصحيح والمفرط وكذلك قدرة البكتيريا على اكتساب صفة المقاومة عن طريق طفرة في المادة الوراثية أو عن طريق الاقتران وتبادل المادة الوراثي ومن هنا اتجه العلماء للبحث عن طريقة للتخفيف من حدة هذه الظاهرة أو التقليل منها وكبح جماح التطور البكتيري بما يعرف التأثير التآزري إما بالتآزر بين المضادات أو بين المضادات والمستخلصات سواء كانت طبيعية مثل مستخلصات النباتات أو مركبات كيميائية .

من أهم هذه المركبات الكيميائية قواعد شيف التي سوف نتناولها في هذا البحث العلمي من حيث فعاليتها وتأثيرها البيولوجي على البكتيريا وكذلك على المضادات الحيوية[2].

III.1– عموميات حول البكتيريا:

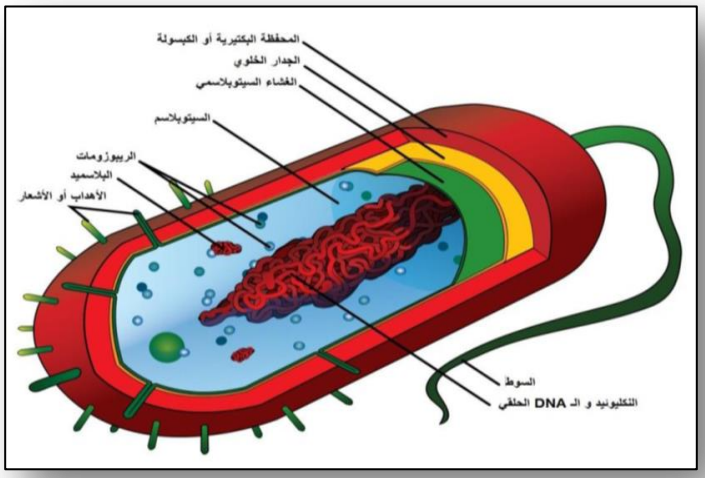
III.1.1– تعريف البكتيريا:

البكتيريا كائنات دقيقة مجهرية أحادية الخلية بدائية النواة كروية، عصوية أو حلزونية يتراوح طولها بين واحد ميكرومتر إلى بضعة أعشار ميكرومتر، نجدها في كل مكان في الماء، الهواء والتربة [3]. وتستطيع البكتيريا العيش لأعوام طويلة متحملة جميع الأحوال غير الملائمة من ارتفاع درجة الحرارة أو انخفاضها، تغير درجة الملوحة وغير ذلك[4].

III.1.2–بنية البكتيريا:

تركب من جدار وغشاء خلويين يحيطان بالسيتوبلازم فالأول جدار خلوي سميك وصلب هو الذي يعطيها شكلها الثابت ويحميها من أي هجوم خارجي، أما الثاني رفيع السمك يسمى بالغشاء الخلوي الستوبلازمي، أما المساحة الداخلية للخلية فهي تمثل السيتوبلازم، وهي في الغالب جد متجانسة تحتوي على ريبوزومات ذات شكل حبيبي كروي، كما تحتوي على أجسام ذات قوام حبيبي يمكن للبكتيريا أن تخزن بها الطاقة، إضافة الى احتوائها على جزيئة، أو أكثر من الحمض النووي منقوص الأوكسجين البلازمي أو ما يسمى بالبلازميدات، وهي تتكاثر بصورة مستقلة عن كروموزوم الحمض النووي الريبوزي منقوص الأوكسجين الخاص بالنواة، وأن هذه الأخيرة ليس لها غشاء نووي.

الجدار والغشاء الخلويين، السيتوبلازم والنواة هي عناصر ثابتة وأساسية لكل أنواع الخلايا البكتيرية فبعض الأنواع تكون محاطة من الخارج بمحفظة (capsul)، أو لها سوط يساعدها على الحركة إذا كانت من البكتيريا المتحركة، إضافة إلى أن بعض أنواع البكتيريا لها زوائد خلوية تسمى البيلي (pili) وهي تساعد الخلية البكتيرية على الالتصاق بالوسط الذي تكون فيه [4] والشكل التالي يبين بنية الخلية:

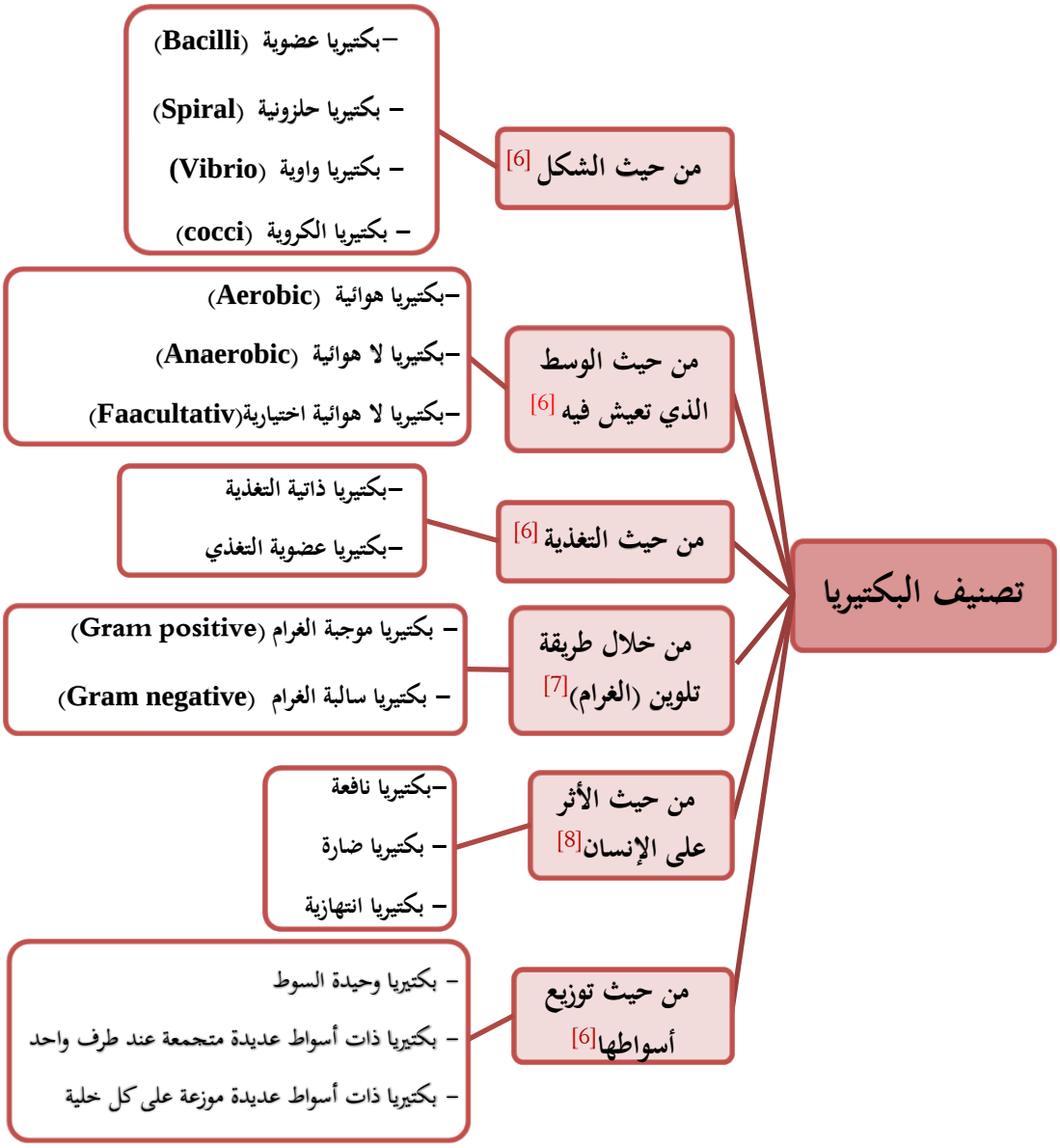


الصورة (III–1): بنية الخلية البكتيرية.

III.1.3– تصنيف البكتيريا:

تختلف البكتيريا في قدرتها على استعمال مصادر الطاقة وانتاج الغازات (CO_2 الناتج من الغلوكوز)، وافراز السموم والانزيمات، وأيضا تختلف من حيث البنية وشكل الخلايا والقدرة الحيث البنية وشكل الخلايا والقدرة الإمراضية، وكذلك حساسيتها للمضادات الحيوية، هذه الاختلافات أظهرت طرقا حيوية متعددة لتميز البكتيريا.

إن الهدف الأساسي من تصنيف البكتيريا هو التعرف على أنواع مختلفة من البكتيريا وتشخيصها ووضع أسمائها في مجموعات لدراسة كل من العلاقة فيما بينها وطبيعتها الوراثية [5]، حيث تم تصنيفها حسب توزيع أسواطها، الشكل، الوسط التي تعيش، والأثر على الإنسان. كما هو موضح بالشكل التالي:



الشكل (III–1): مخطط توضيحي لتصنيف البكتيريا.

وتصنف البكتيريا التي تؤثر على الانسان إلى ثلاثة أنواع:

1. البكتيريا النافعة:

هي التي تقدم خدمات جليلة للإنسان، الحيوان والبيئة فهناك نوع من البكتيريا يعيش في أمعاء الإنسان فتساعده على هضم الطعام، وهناك نوع آخر من البكتيريا يعيش في التربة ويلعب دور مهم في غذاء النباتات، وتستعمل بعض الأنواع الأخرى في صناعة منتجات الألبان وبعض الأدوية.

2. البكتيريا الإنتهازية:

هناك أنواع من البكتيريا تعيش في جسم الإنسان، من دون أن تسبب له أي أضرار صحية إلا أنها عند انخفاض مناعة جسم الإنسان لأي سبب من الأسباب، تهاجم الجسم، متحولة إلى بكتيريا ضارة تسبب عديداً من الأمراض، وذلك على نحو ما هو شائع في الإصابة بالتهاب الحلق أو التهاب اللوزتين، ويطلق على هذه البكتيريا اسم البكتيريا الانتهازية.

3. البكتيريا الضارة:

وهي البكتيريا التي تهاجم جسم الانسان، مسببة أمراض مختلفة الخطورة مثل التيفويد، السل وغيرها[8].

III.4.1- أنواع البكتيريا المستعملة في الدراسة:

- ***Escherichia Colie.***
- ***Staphylococcus aureus.***
- ***Pseudomonas***.

أ- بكتيريا(*Escherichia Colie*).

هي بكتيريا اختيارية الهواء، عصوية الشكل، ذات أبعاد من (1-3) ميكرومتر، تعيش في جسم الانسان، الحيوان، النبات وفي التربة، تكون متحركة على شكل عصيات، تتكاثر بسرعة عند درجة حرارة 37°C.

من بين الأمراض التي تسببها: أمراض الجهاز البولي، الإسهال الطفيلي، التهاب السحأيا و تسمم الدم وهي بكتيريا سالبة الغرام تنتمي إلى [9]:

الجدول(III–1): تصنيف بكتيريا (*E. Coli*).

المملكة	**Bactérie**
الصنف	Proteobactérie
القسم	Gammaproteobacteria
الرتبة	Enterobacteriales
العائلة	Enterobacteriaceae
الجنس	Escherichia
النوع	Escherichia colie

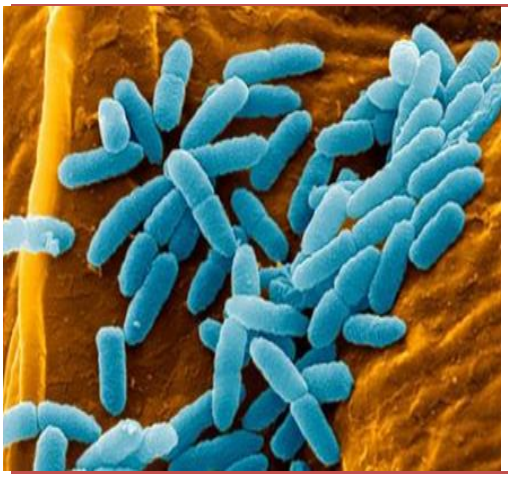
الصورة (III–2): صورة بالمجهر الإلكتروني لبكتيريا (*E. Coli*).

ب– بكتيريا (*Pseudomonas aeruginosa*):

هذه البكتيريا من نوع g^+ متحركة هوائية، وعبارة عن عصيات مستقيمة بأسواط طرفية، وهي من أقوى أنواع البكتيريا المقاومة طبيعيا لمعظم المضادات الحيوية، وذلك لامتلاكها القدرة على التصدي لهذه المضادات بعدة طرق مصدرها الجهاز الهضمي للإنسان، الماء أو التربة، تعمل هذه البكتيريا على الإتلاف السطحي للأغذية المبردة ومحللة للدهون الموجودة في اللبن مما يؤدي إلى تغير لونه وطعمه، كما ترتبط هذه البكتيريا بحالات العدوى المكتسبة في المستشفيات خصوصا في غرف العمليات الجراحية، وهي أيضا تنمو في نطاق حراري واسع ما بين 34 °C إلى 43 °C ويبلغ عرضها (0.5–1) ميكرومتر أما طولها ما بين (1.5–4) ميكرومتر، تعتبر ممرضة للإنسان والحيوان حيث تسبب تعفن كل من العين والحروق والجروح كما تسبب أمراض الرئتين والسحايا [10].

الجدول(III.2): تصنيف بكتيريا (*PA*).

المملكة	بكتيريا
الصنف	Pseudomonabactéries
القسم	Gammaproteobacteria
الرتبة	Enterobacteriales
العائلة	Enterobacteriaceae
الجنس	Pseudomonas
النوع	Pseudomonas aeruginosa



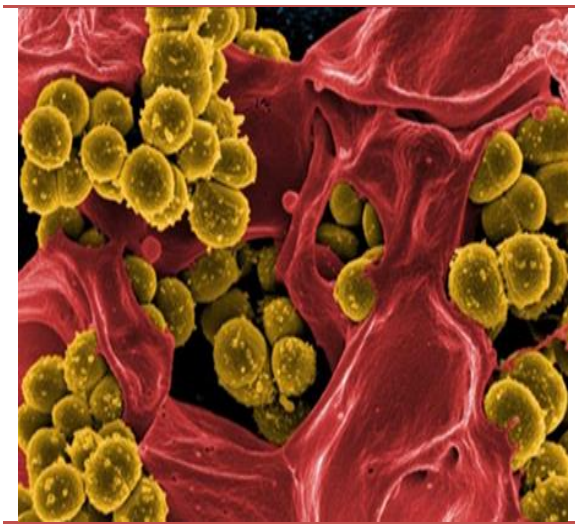
الصورة(III-3): صورة بالمجهرة الإلكتروني لبكتيريا (*PA*).

ت- بكتيريا (*Staphylococcus*):

هي بكتيريا كروية الشكل تسمى كوكسي (cocci) ذات لون أصفر براق، عديمة الحركة، تكون عناقيد على شكل أكوام، وتتواجد لدى الإنسان في الجلد والأمعاء والجهاز التناسلي وعلى الوجه، هذه البكتيريا مسؤولة على تشكل الصديد و تسبب تسمم الغذاء، وتتسبب في إلتهابات جلدية خطيرة، ويتسبب هذا النوع من البكتيريا بالعديد من الالتهابات التي يسهل انتشارها في الأماكن المزدحمة المغلقة وقد تسببت البكتيريا في موجات وبائية ووفيات هائلة نتيجة التهابات الرئتين، المخ، وأمراض السحأيا، وتسمم الدم، وغيرها من أمراض قاتلة [11].

الجدول (III–3):تصنيف البكتيريا (*S. aureus*).

المملكة	بكتيريا
الصنف	Firmicutes
القسم	Bacilli
الرتبة	Bacillales
العائلة	Staphylococcaceae
الجنس	Staphylococcus
النوع	Staphylococcus aureus



الصورة (III–4):صورة بالمجهر الإلكتروني لبكتيريا (*S. aureus*).

III.2– عموميات حول المضادات الحيوية:

III.2.1– تعريف المضادات الحيوية:

وهي عبارة عن مركبات كيميائية عضوية تتكون نتيجة للتفاعلات الأيضية لبعض الأحياء الدقيقة، والتي تكون ذات فعالية انتقائية على الدقائق العضوية الممرضة تحت تراكيز مختلفة ، فهي تستطيع أيقاف وتثبيط نموها وتكاثرها وتسمى البكتيريوستاتيك.

وتستعمل المضادات الحيوية حاليا كنوع من المواد الكيميائية لعلاج الكثير من الأمراض الميكروبية[12].

III.2.2– أنواع المضادات الحيوية:

للمضادات الحيوية قسمين رئيسيين هما:

أ– مضادات حيوية كابحة لنشاط الخلية البكتيرية:

يمنع تكاثرها وهو ما يساعد على القضاء عليها.

ب– مضادات حيوية قاتلة للخلية البكتيرية:

إما عن طريق التأثير على جدار خليتها، أو التسبب في انتفاخ خليتها وانفجارها، أو حتى بمنع تكوين البروتين داخل الخلية.

III.2.3 – طرق تأثير المضادات الحيوية:

أ– مضادات تعمل على أيقاف نسخ الحمض النووي منقوص الأوكسجين (ADN):

من بين الأسباب التي تسببها المضادات الحيوية اضطراب عمل الحمض النووي منقوص الأوكسجين مما يمنع الخلية من الانقسام وتكوين الانزيمات الخاصة بذلك.

ب– مضادات تعمل على تخريب الغشاء السيتوبلازمي:

بعض المضادات الحيوية تؤثر على هندسة (Apidoprotine) لهذا الغشاء وتحللها مما يؤدي إلى فقد السيتوبلازم الكروموزومي.

ت– العمل على الغشاء الداخلي للبكتيريا:

المضاد الحيوي له خواص سطحية التي تمكنه من تخريب عمل نفاذية الغشاء الداخلي، وتسمح بطرد المواد السائلة خارج البكتيريا وهذا ما يدمرها.

ث– العمل على الغشاء الخارجي للبكتيريا:

المضاد الحيوي يوقف تركيب الجدار بتثبيط (transpeptidase) هذا ما يمنع تركيب (peptidoglycane) وهذا ما يوقف نموها وعملها [13].

III.3– المقاومة البكتيرية:

III.3.1– تعريف المقاومة البكتيرية:

ظهرت المقاومة البكتيرية مباشرة بعد بداية استعمال المضادات الحيوية ضد الأمراض المعدية، وقد أصبحت أمرا مستعصيا على الأطباء لأنها في تطور مستمر ونقول عن البكتيريا أنها مقاومة إذا كانت تستطيع النمو والتكاثر في وجود نسبة المضاد الحيوي تفوق النسبة المعتادة وهي نوعان:

- مقاومة طبيعية.
- مقاومة مكتسبة.

III.2.3- طرق التعرف على حساسية أو مقاومة البكتيريا للمضاد الحيوي:

أ- طريقة التمديد:

تعتمد على إجراء تخفيف متدرج للمضادات الحيوية في أنابيب إختبار أو تخفيف الأجار في الأطباق ثم يزرع الميكروب، وتم تحديد أقل جرعة مثبطة لنمو الميكروب CMI وبالطبع المضاد الحيوي ذو أقل CMI هو الذي يتم اختياره بعد النظر في ظروف المريض.

ب- طريقة الانتشار:

وهي أسهل ولكنها أقل دقة، تتم بفرد كمية ثابتة من البكتيريا على سطح الأجار ومن ثم وضع أقراص المضادات ذات تركيز معلوم وتحضن مقلوبة لمدة 24 ساعة وبدرجة الحرارة 37 °C ، هي أكثر استعمالا في المستشفيات لتشخيص الأمراض المعدية، ويكون الوسط المستعمل صلبا ومن أهم الأوساط وأكثرها تداولا في الوسط الجيلوزي مثل وسط (Muler-Hinton) يحضر الوسط الجيلوزي بصبه في علب بتري، من ثم تزرع البكتيريا على الوسط بطبقة متجانسة وترك لجفت وبعد ذلك توضع أقراص الإختبار المشبعة بالتراكيز المختلفة للمضاد الحيوي المراد إختبار فعاليته ، تؤخذ العينة بعد ذلك للحاضنة وتحضن العينة مقلوبة لمدة 24 ساعة بدرجة حرارة37 °C [14].

III- خاتمة:

تعد قواعد شيف من المركبات الوسيطة المهمة في تحضير بعض المركبات ذات الفعالية البيولوجية، فضلا عن أهميتها في المجال الحيوي حيث استعملت كمضادات للبكتيريا والفطريات وغيرها.

المراجع الأجنبية:

[3] P. M, "Development and assessment of pomegranate Punica granatum L derived food produts rich in bioactivephytochemicals " thése doctora, 2013.

[5] R.C.Bottger, "Liebigs Ann Chem " pp. 109,351.1859 ,

[6] Courvalin.P, "Interpretative reading of antimicrobial susceptibilitiy testes.," 1992.

[7] U. P. e. M. Curie, "Bactériologie," DCEM1, 2002 - 2003.

[8] H. I. D. Leclere, Husson M.O., Watter P,. Jakbezak E, " Microbiologie générale," Nouvelle édition Doin édition paris, 1983.

[9] P. K, "development and assessment of pomegranate (Punica granatum.L)

derived food produts. Rich in bioactive phytochemicals," Thése doctora., 2013.

[10] M. D. H. D. Anthony, J.A.Johnson,P.J Glenn, J.K. Johnson, P.Bali more , . "Haw important

is pqtient-transmission is extended – spectrum β-lactamase Escherichia-coli acquition.," 2007.

[11] C. S. J.N. Joffin, "Pseudomonas et apparentés ou bactéries gram négatif aérobies strictes," 2003.

[12] K. A. ADEGOKE A., " Multidrug resistant Staphylococcus aureus in clinical cases in Ile-Ife," Southwest Nigeria. International Journal of Midicine and Medical Sciences, vol. 1, pp. 68-72, 2009.

[13] C. A. R. R., "ROLE résidus d'antibiotique dans environnements hydrique sur la sélection et la diffusion de bactéries résistantes des genres Aeromonas, Acinetobacter et Legionella," Thése de doctorat l'Université de Genéve, 2006.

[14] J. Seignalet, "Alimentation et Spondylarthrite. Polyarthrite rumatoide et bactéries intestinales2005 "

[15] C. C. V. Gurin-Faublée, "L'antibiogramme : principes, méthodologie, intérêt et limites," Journées nationales GVT – INRA, 1999.

المراجع العربية:

[1] منظمة الصحة العالمية، "مقاومة مضادات الميكروبات: مسودة خطة العمل العالمية بشان مقاومة مضادات الميكروبات"، الدورة السادسة والثلاثون بعد المائة، البند 8-1، 2014.

[2]الجراح،"المقاومة المتعددة للمضادات الحيوية للبكتيريا المعزولة في مدينة الرمادي"، مجلة جامعة الانبار لعلوم الصرفة، العراق، المجلد الاول، العدد الاول، 2007.

[4] د.محمد عبد المحسن معارج، "وراثة الأحياء الدقيقة "، شركة الشهاب للنشر والتوزيع ص 18 – 20، 1995.

الجزء التطبيقي

الفصل الرابع

الطرق والوسائل

IV– مقدمة:

أجريت التجارب في المخبر (5) بكلية العلوم والتكنولوجيا والمخبر (5 و8) بكلية العلوم الدقيقة ومخبر الميكروبيولوجيا بكلية علوم الطبيعة والحياة بجامعة الوادي، ومخبر المجد للتحاليل الطبية بالوادي.

IV.1– الأدوات والأجهزة المستعملة:

لإتمام هذا العمل تم استعمال عدة أدوات وأجهزة أهمها ما هو موضح في الجدول التالي:

الجدول (IV–1): الأدوات والأجهزة المستعملة.

الأدوات المستعملة	الأجهزة المستعملة
مكثف إرجاعي	ميزان إلكتروني حساس
دورق كروي	فرن الجفتيف
بيشر	جهاز نقطة الانصهار
حوض زجاجي دائري	جهاز الأشعة فوق البنفسجية–المرئية.
مخبار مدرج	جهاز الأشعة تحت الحمراء

IV.2– المواد والمذيبات الكيميائية المستعملة :

IV.1.2– المواد الكيميائية المستعملة:

تم استخدام عدة مواد كيميائية والتي تتمثل في: بنزالدهيد – ساليسالدهيد – سيانيد البوتاسيوم – إيثان ثنائي الأمين، ثنائي كلوريد النحاس. ثنائي الماء، ثنائي كلوريد النيكل. سداسي الماء، والجدول أدناه يوضح الخصائص الفيزيوكيميائية للمواد المستعملة في هذا البحث.

الجدول (IV–2): الخصائص الفيزيوكيميائية للمواد المستعملة.

	الصيغة الإجمالية	الكتلة المولية (غ/مول)	نقطة الغليان (°C)	الكتلة الحجمية ($غ/سم^3$)
بنزالهيد	C_7H_6O	106.12	178	1.04
ساليسالدهيد	$C_7H_6O_2$	122.2	196	1.156
سيانيد البوتاسيوم	KCN	65.12	1625	1.52
إيثان ثنائي الأمين	$C_2H_8N_2$	60.1	116	0.9
ثنائي كلوريد النحاس. ثنائي الماء	$CuCl_2.2H_2O$	170.48	993	2.51
ثنائي كلوريد النيكل. سداسي الماء	$NiCl_2.6H_2O$	237.69	-	1.92

IV.2.2- المذيبات الكيميائية المستعملة:

أثناء تحضير العينات المدروسة تم استعمال عدة مذيبات عضوية والتي تتمثل في: الإيثانول، الأيثر البترولي، الكلوروفورم، ثنائي ميثيل السلفوكسيد، والجدول التالي يوضح الخصائص الفيزيوكيميائية لهذه المذيبات وهي:

الجدول (IV-3): الخصائص الفيزيوكيميائية للمذيبات المستعملة.

	الصيغة الإجمالية	الكتلة المولية (غ/مول)	نقطة الغليان (°C)	الكتلة الحجمية ($غ/سم^3$)
إيثانول	C_2H_5OH	46.07	78	0.805
أيثر بترولي	-	82.2	62-42	0.653
كلوروفورم	$CHCl_3$	119.38	61	1.48
ثنائي ميثيل السلفوكسيد	C_2H_6OS	78.13	189	1.1004

IV.3- تحضير واستعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM :

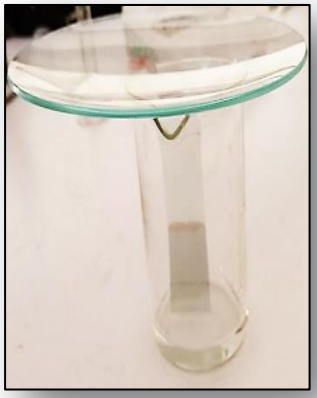
IV.3.1- تحضير صفيحة (CCM):

تم تحضير صفيحة (CCM) بمقاسات (6.5/2) أو (6.5/4) و تحديد خط البداية على بعد على 1 سم من حافة الصفيحة للجهة السفلية ويكون خط النهاية على بعد 0.5 سم من حافة الصفيحة في الجهة المقابلة.

IV.3.2- كيفية استعمال صفيحة (CCM):

أولا تم قلب طور صفيحة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة بالأيثر البترولي، ثم جففت، ثم أخذت قطرة من العينة المراد تحليلها بواسطة أنبوبة شعرية ووضعها على خط بداية الصفيحة جفف هذه الأخيرة، ثم توضع في بيشر يحوي الإيثانول كطور متنقل، يشترط أن لا يتعدى مستواه خط البداية للصفيحة (7 مل).

عندما يقترب مستوى الإيثانول من خط النهاية تأخذ الصفيحة وجفف مرة أخرى، وتم الكشف عنها باستخدام مصباح الأشعة فوق البنفسجية أو بأبخرة اليود وتحديد البقع الظاهرة لحساب معامل الإعاقة (R_f).



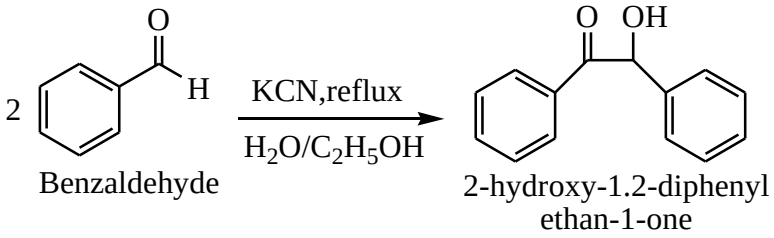
الصورة (IV–1): تحضير صفيحة CCM.

IV.4– تحضير المركب الكربونيلي:

IV.4.1– تحضير البنزوين:

(2-hydroxy-1.2-diphenylethan-1-one) (M= 212.248 غ/مول)

هو تفاعل تكثيف لجزيئتي ألدهيد عطري (بنزالدهيد) في وجود (KCN) كمحفز مع مزيج من الإيثانول والماء كمذيب تحت تأثير درجة الحرارة، وفي الشكل أدناه مخطط التفاعل الكيميائي لتحضير البنزوين:



الشكل (IV–1): تحضير البنزوين.

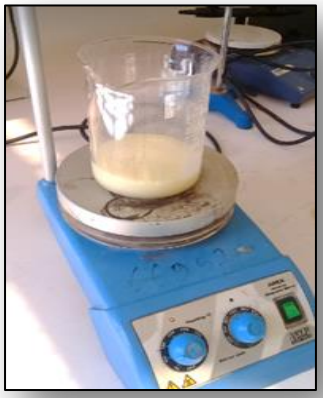
أ– طريقة العمل:

حضر البنزوين بالاعتماد على الخطوات التجريبية التالية: في دورق سعته 250 مل أذيب من بنزالدهيد (150 ممول، 15مل) في مزيج مكون من 25 مل من الإيثانول مع 15 مل من الماء المقطر، وأضيف له من سيانيد البوتاسيوم (20 ممول، 1.3 غ) ، ثم وصل الدورق بمكثف إرجاعي، ووضعه في حمام زيتي مع التحريك المستمر وتثبيت درجة الحرارة عند 75 °C، ترك التفاعل في حالة حركة مستمرة مدة 45 دقيقة، لوحظ تلون المحلول باللون الأصفر الفاتح وتشكل راسب بنفس اللون، عند إنتهاء المدة الزمنية المذكورة توقف عملية التكثيف ويضاف للتفاعل 100 مل من الماء المثلج، رشح الراسب تحت الفراغ وغسل مرات عدة بالماء المثلج، وأعيد بلورته باستعمال الإيثانول.

الصورة (IV–2): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للبنزوين.

تمت عملية إعادة بلورة البنزوين بإذابة الرشاحة في الإيثانول مع التسخين والتحريك المستمر إلى أن تحلل كليا في المذيب وأصبح طورا واحدا، ترك في درجة حرارة الغرفة، لوحظ تكون بلورات صفراء فاتحة لماعة، رشح وترك في درجة حرارة الغرفة إلى أن جفت كليا، وتم حفظ الراسب في قنينة معتمة.

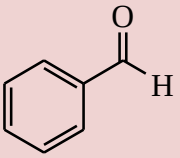
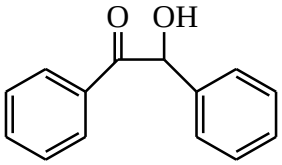
الصورة (IV–3): عملية الترشيح تحت الفراغ.



الصورة (IV–4): إعادة بلورة البنزوين.

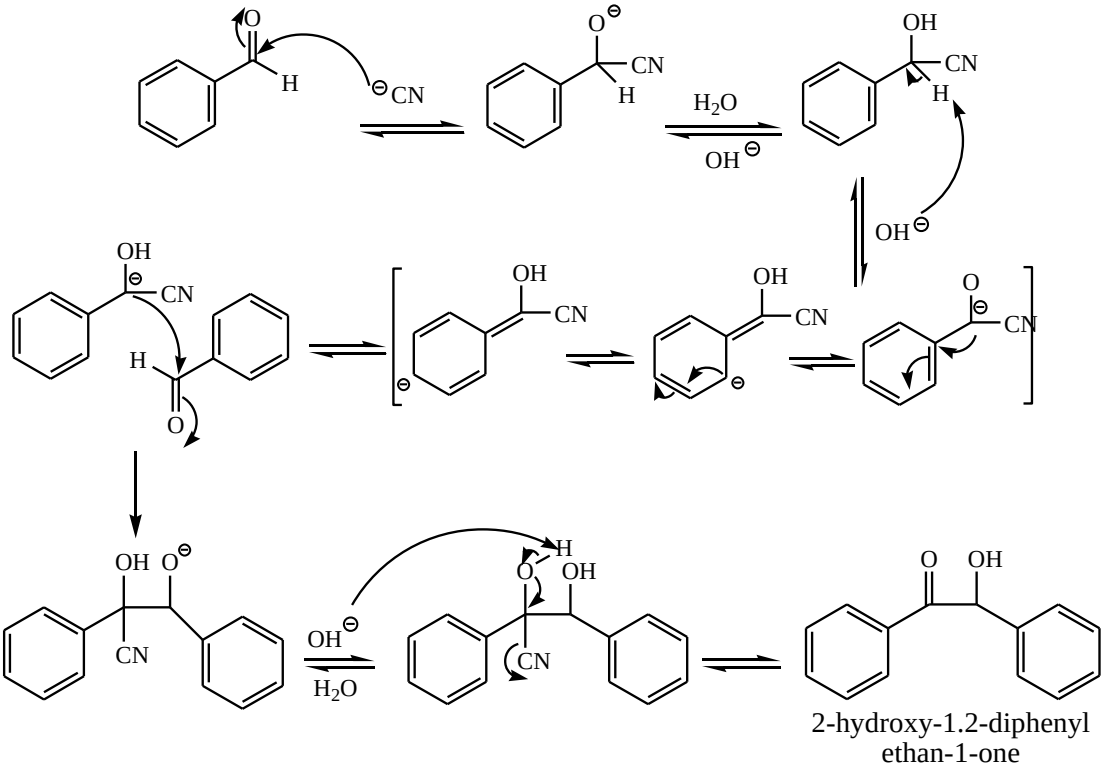
وسيتم إدراج خصائص البنزوين في الفصل الخامس من هذه المذكرة، ونوضح أدناه آلية التفاعل الموضحة في الشكل (IV–6).

الجدول (IV–4):المركبات الخاصة بتحضير البنزوين.

	الاسم	الصيغة
المتفاعلات	بنزالدهيد	
النواتج	2-hydroxy-1.2-diphenyl ethan-1-one	

ب– آلية التفاعل:

يحدث هذا التفاعل بتكثيف جزيئتي بنزالدهيد في وجود أيونات السيانيد (CN^-) كعامل محفز والتي يتم الحصول عليها من سيانيد البوتاسيوم (KCN) في وسط مائي كحولي.



الشكل (IV–2): آلية تحضير البنزوين [1].

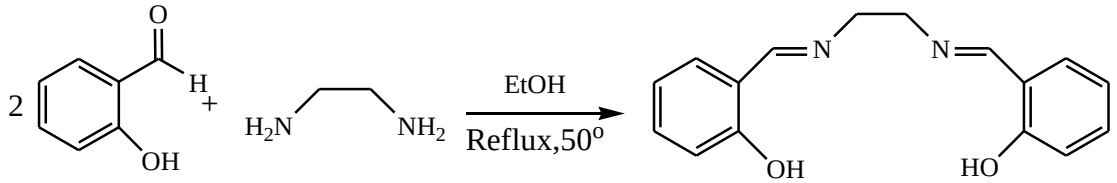
IV.5–تحضير سندات شيف:

IV.5.1–تحضير السند الأول (L_1):

(2-[2-[(2-hydroxyphenyl)methylideneamino]ethyliminomethyl] phenol)

(M= 268.316 غ/مول)

حضر السند الأول (L_1) بالاعتماد على طريقة (Santarupa) وأخرون مع اجراء بعض التغييرات، وذلك بتكثيف جزيئتين من ساليسالدهيد مع جزيئة واحدة من إيثان ثنائي الأمين مدة 1 ساعة [2].



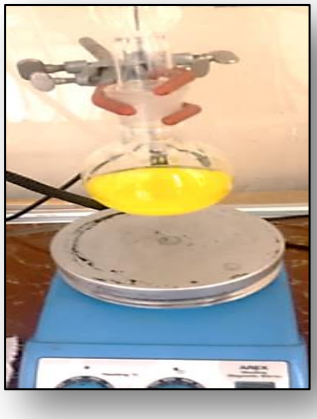
salisylaldehyde ethane-1,2-diamine

2-[2-[(2-hydroxyphenyl) methylidene amino] ethyliminomethyl]phenol

الشكل (IV–3): تحضير السند (L_1).

أ– طريقة العمل:

حضر السند الأول (L_1) بالاعتماد على الخطوات التجريبية التالية: حيث أذيب (141.9 ممول، 15مل) من ساليسالدهيد في 10 مل من الإيثانول، وأضيف له (70.9 ممول، 5 مل) من إيثان ثنائي الأمين مذابة في 10 مل من الإيثانول أضيف له 20 مل من الإيثانول، ثم وصل الدورق بمكثف إرجاعي، ووضعه في حمام زيتي مع التحريك المستمر وثبتت درجة الحرارة عند 50 °C ، ترك التفاعل في حالة حركة مستمرة مدة ساعة واحدة عندها تم ملاحظة تشكل راسب أصفر فاقع اللون، عند إنتهاء المدة الزمنية المذكورة توقف عملية التكثيف، بعدها رشح الراسب تحت الفراغ، وأعيد بلورته باستعمال الإيثانول.



الصورة (IV-5): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للسند (L_1).

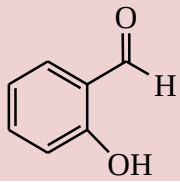
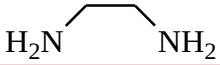
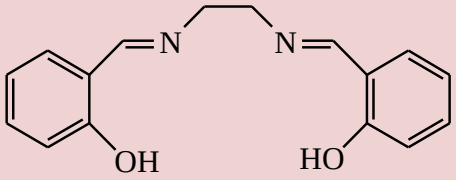
تمت عملية إعادة بلورة السند الأول (L_1) بإذابة الرشاحة في الإيثانول مع التسخين والتحريك المستمر إلى أن تحلل كليا في المذيب وأصبح طورا واحدا، ترك في درجة حرارة الغرفة، لوحظ تكون بلورات صفراء فاقعة لماعة، رشح ثم ترك في درجة حرارة الغرفة إلى أن جف كليا، وتم حفظ الراسب في قنينة معتمة.

الصورة (IV-6): عملية الترشيح تحت الفراغ.

الصورة (IV-7): عملية إعادة بلورة السند (L_1).

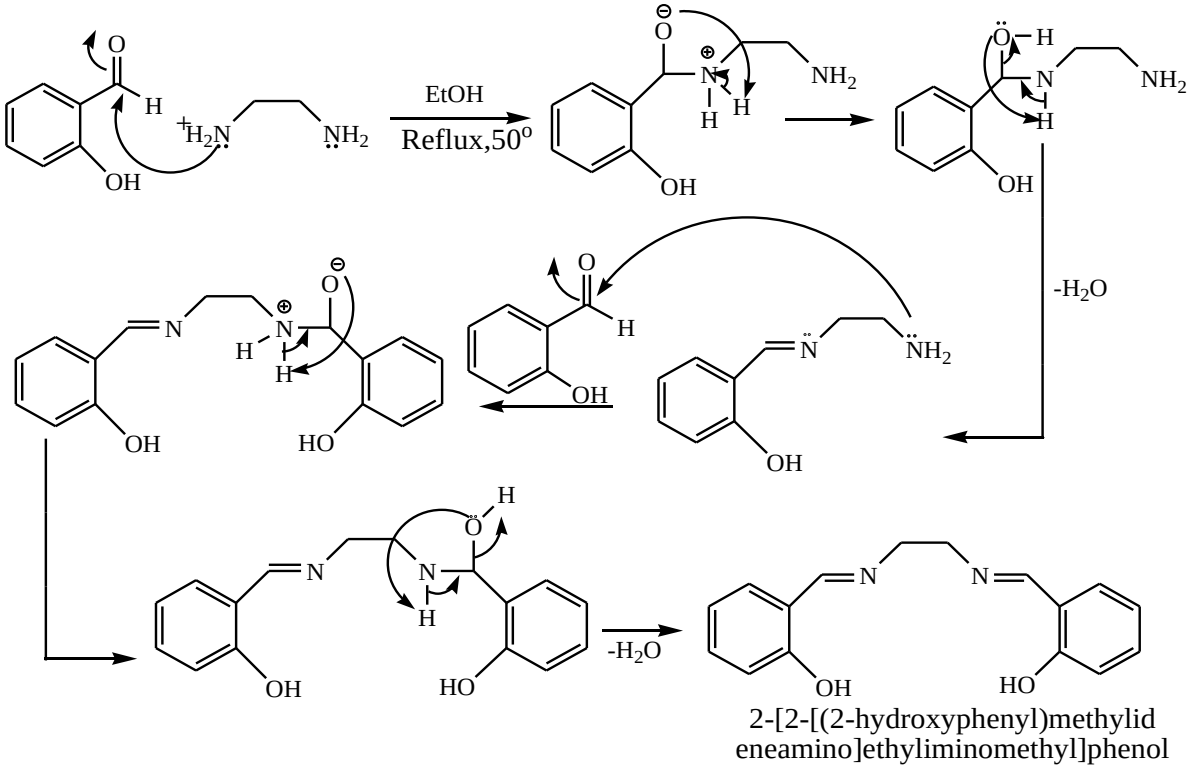
وسيتم إدراج بعض الخصائص الفيزيائية لهذا السند المحضر في الفصل الخامس من هذه المذكرة، ونوضح أدناه آلية تحضير السند الأول (L_1) الموضحة في الشكل (IV-11).

الجدول(**IV–5**): المركبات الخاصة بتحضير السند الأول (**L1**).

	الاسم	الصيغة
المتفاعلات	ساليسالدهيد	
	إيثان ثنائي الأمين	
النواتج	2-[2-[(2-hydroxyphenyl) methylideneamino]ethylimino methyl] phenol	

ب– آلية التفاعل:

يعتبر الهجوم النكليوفيلي للثنائية الحرة لذرة آزوت الأمين على الكربونيل الخطوة الأولى في هذا التفاعل ليتم الحصول على الوظيفة الإيمينية (C=N) [3]، والشكل يوضح آلية التفاعل.

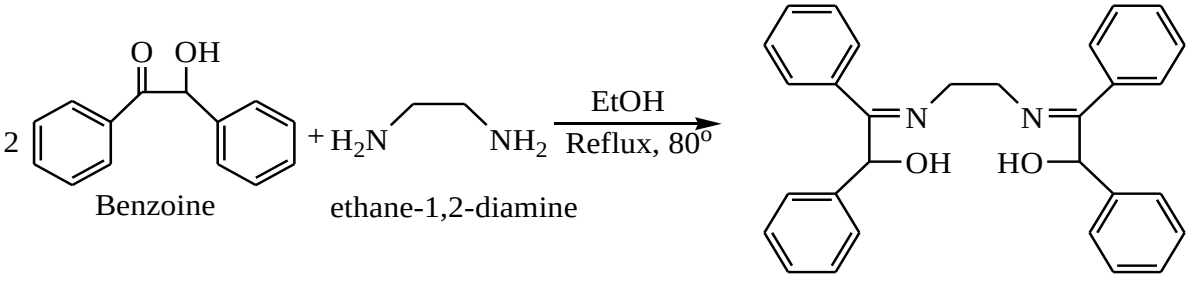


الشكل (**IV–4**): آلية تحضير السند (L_1).

IV.3.5–تحضير السند الثاني (L_2):

(2-[2-[(2-hydroxy-1,2-diphenylethylidene)amino]ethylimino]-1,2-diphenylethanol) M=448.566 غ/مول)

يتم هذا التفاعل بتكثيف جزيئتين من البنزوين مع جزيئة واحدة من إيثان ثنائي الأمين، يتم هذا التفاعل حسب الشروط الموضحة في مخطط التفاعل التالي:



Benzoine — ethane-1,2-diamine

2-[2-[(2-hydroxy-1,2-diphenylethylidene) amino]ethylimino]-1,2-diphenylethanol

الشكل (IV–5): تحضير السند (L_2).

أ– طريقة العمل:

حضر السند (L_2) بالاعتماد على الخطوات التجريبية التالية: في دورق كروي سعته 250 مل تمت إذابة (14 ممول ، 3 غ) من البنزوين في 10 مل من الإيثانول، وأضيف له (7 ممول ،0.5 مل) من إيثان ثنائي الأمين مذابة في 10 مل من الإيثانول، أضيف له 20 مل من الإيثانول، ثم وصل الدورق بمكثف إرجاعي، ووضعه في حمام زيتي مع التحريك المستمر وثبتت درجة الحرارة عند°C 80، ترك التفاعل في حالة حركة مستمرة مدة 3 ساعات، لوحظ تلون المحلول باللون الأصفر الفاتح ثم إلى الأصفر البرتقالي ثم إلى البرتقالي، عند إنتهاء المدة الزمنية المذكورة توقف عملية التكثيف، سكب في بيشر وترك في درجة حرارة الغرفة لتشكيل البلورات، أعيدت بلورتها باستعمال الإيثانول.

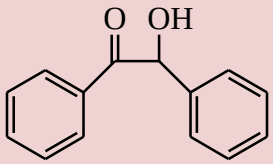
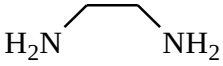
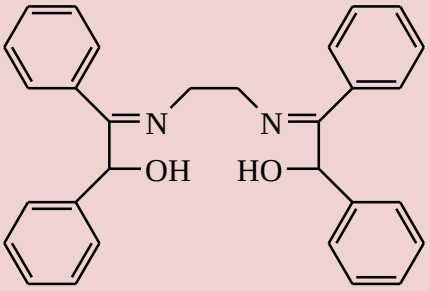
الصورة (IV-8): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للسند (L_2).

وتتم عملية إعادة البلورة بإذابة الرشاحة في الإيثانول مع التسخين والتحريك المستمر إلى أن تحلل كليا في المذيب وأصبح طورا واحدا، ثم ترك في درجة حرارة الغرفة لتشكيل بلورات نقية من (L_2) ذات اللون الأصفر البرتقالي رشح ثم جفف.

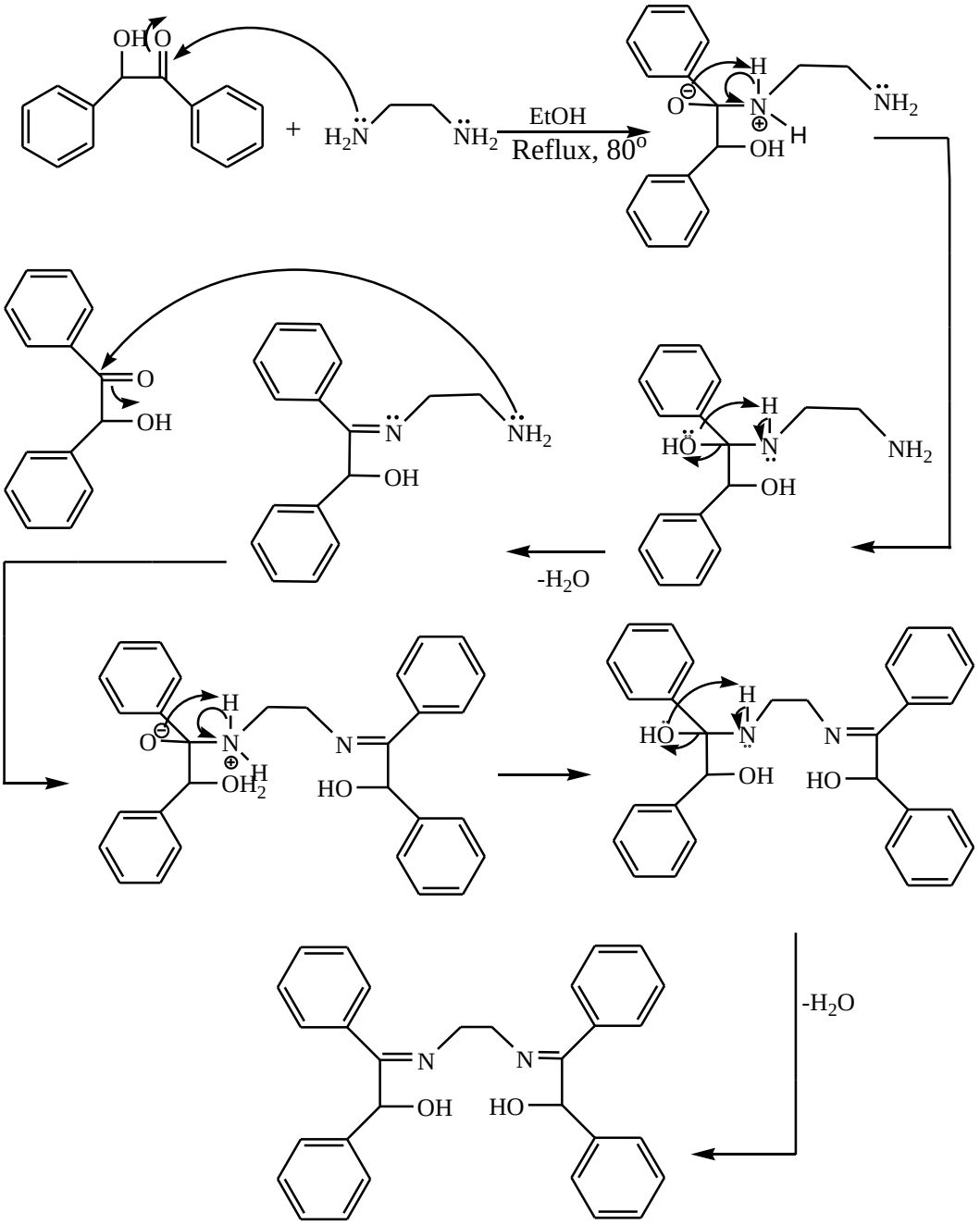
الصورة (IV-9): عملية إعادة بلورة السند (L_2).

وسيتم إدراج بعض الخصائص الفيزيائية لهذا السند المحضر في الفصل الخامس من هذه المذكرة، ونوضح أدناه آلية تحضير السند (L_2) الموضحة في الشكل (IV-15).

الجدول (**IV–6**): المركبات الخاصة بتحضير السند الثاني (L_2).

	الاسم	الصيغة
المتفاعلات	بنزوين	
	إيثان ثنائي الأمين	
النواتج	2-[2-[(2-hydroxy-1,2-diphenylethylidene)amino]ethylimino]-1,2-diphenylethanol	

ب- آلية التفاعل:

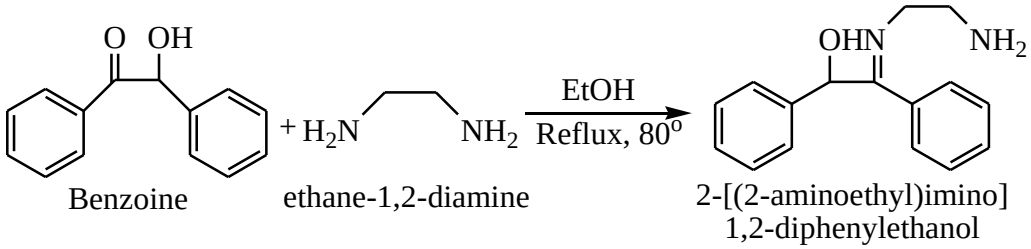


2-[2-[(2-hydroxy-1,2-diphenylethylidene)
amino]ethylimino]-1,2-diphenylethanol

الشكل(**IV-6**) : آلية تحضير السند (L_2).

IV.4.5-تحضير السند الثالث (L_3):

2-[(2-aminoethyl)imino]1,2-diphenylethanol (**M=254 غ/مول**)



الشكل (IV-7): تحضير السند (L_3).

أ- طريقة العمل:

حضر السند الثالث (L_3) بالاعتماد على الخطوات التجريبية التالية: في دورق كروي سعته 250 مل تمت إذابة (14 ممول، 3 غ) من البنزوين في 10 مل من الإيثانول، وأضيف له (14 ممول، 0.9544 مل) من إيثان ثنائي الأمين مذابة في 10 مل من الإيثانول، أضيف له 20 مل من الإيثانول، ثم وصل الدورق بمكثف إرجاعي، ووضعه في حمام زيتي مع التحريك المستمر وثبتت درجة الحرارة عند 80 °C، ترك التفاعل في حالة حركة مستمرة مدة 3 ساعات، لوحظ تلون المحلول باللون الأصفر الفاتح ثم إلى الأحمر الآجري، عند إنتهاء المدة الزمنية المذكورة توقف عملية التكثيف، وضع الناتج في بيشر ثم ترك لتشكل بلورات أخذت اللون البرتقالي الناصع، رشح ثم جفف في درجة حرارة الغرفة وأعيد بلورته باستعمال الإيثانول.

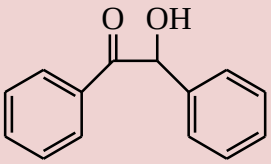
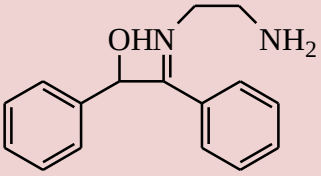
الصورة (IV-10): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للسند (L_3).

تمت عملية إعادة البلورة على الساخن بإذابة الرشاحة في الإيثانول مع التحريك المستمر إلى أن تحلل كليا في المذيب وأصبح طورا واحدا، ثم ترك في درجة حرارة الغرفة لتشكيل بلورات نقية من (L_3) ذات الأحمر الآجري، رشح ثم جفف.

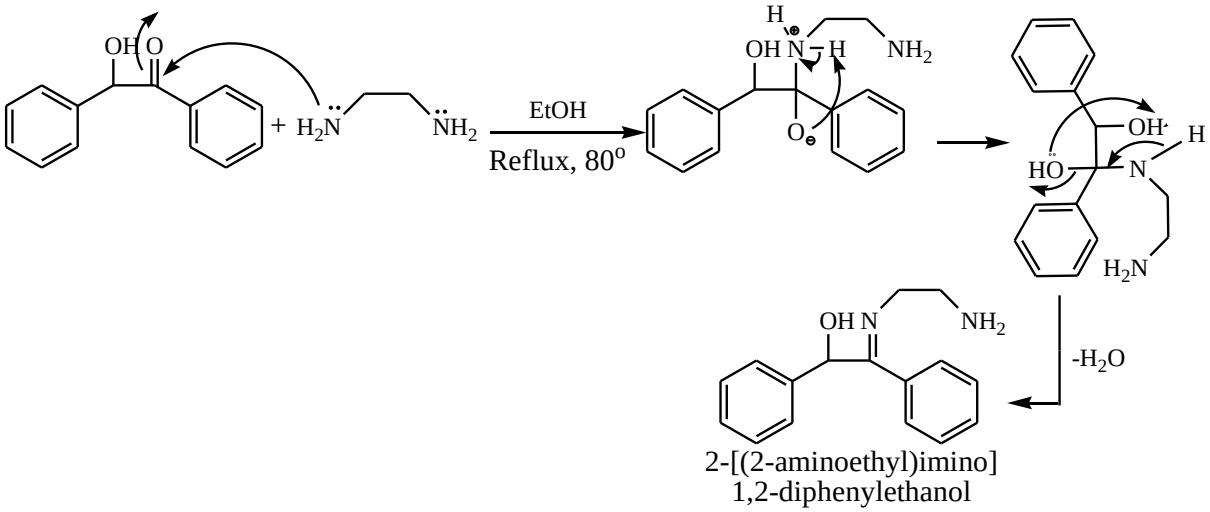
الصورة (IV–11): عملية إعادة بلورة السند (L_3).

وسيتم إدراج بعض الخصائص الفيزيائية لهذا السند المحضر في الفصل الخامس من هذه المذكرة، ونوضح أدناه آلية تحضير السند (L_3) الموضحة في الشكل (IV–19).

الجدول (IV–7): المركبات الخاصة بتحضير السند الثالث (L_3).

	الاسم	الصيغة
المتفاعلات	بنزوين	
	إيثان ثنائي الأمين	
النواتج	2-[(2-aminoethyl) imino]1,2-diphenylethanol	

ب- آلية التفاعل:



الشكل (IV-8): آلية تحضير (L_3).

IV.6- تحضير المحاليل:

IV.6.1- تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH):

تم تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ذي التركيز 0.1 (غ/مول) إنطلاقا من إذابة (NaOH) الصلبة في الماء المقطر.

IV.6.2- تحضير محاليل وأقراص القياس الطيفي:

لغرض إجراء القياس الطيفي لسندات وقواعد شيف المحضرة تم سلوك طريقتين الأولى خاصة بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية والثانية خاصة بمطيافية الأشعة تحت الحمراء كما يلي:

IV.6.2.1- تحضير محاليل القياس الطيفي:

تم وزن الكمية المناسبة من العينات المدروسة من سندات ومعقدات شيف المراد تحليلها بالأشعة فوق البنفسجية-المرئية، واذابتها في ثنائي ميثيل السلفوكسيد (DMSO) كمذيب عضوي مناسب، بغرض تحضير محلول ذي التركيز 2.10^{-4}، وضع هذا الأخير في خلية الكوارتز الخاصة بالجهاز، ومن ثم إلى مكان وضع العينة لتسليط الأشعة فوق البنفسجية-المرئية عليها، وتوضع خلية مماثلة لها بها المذيب النقي في المكان المخصص لها.

IV.5.2.2- تحضير أقراص القياس الطيفي:

تم تهيئة العينة الصلبة المراد تحليلها بواسطة الأشعة تحت الحمراء من سندات ومعقدات شيف المحضرة بطريقة الأقراص الصلبة عن طريق طحن 0.198 غ من بروم البوتاسيوم (kBr) في هاون أولا ثم إضافة 2 مغ

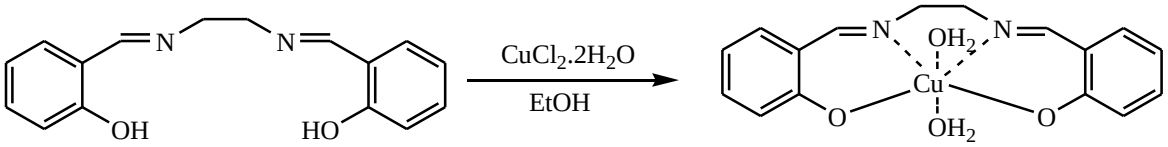
من العينة المراد تحليلها وطحنها جيدا، توضع هذه الأخيرة في مكانها المخصص ليتم كبسها بواسطة مكبس خاص لأخذ شكل قرص شفاف خال من الاخداش ينقل الجهاز.

الصورة (IV–12): عملية طحن العينة مع kBr بواسطة هاون خاص.

IV.6– تحضير معقدات شيف:

IV.6.1– تحضير المعقد (CuL_1):

حضر المعقد (CuL_1) بنسبة مولية 1:1، [L:M]، حسب طريقة (N. AFZA) وآخرون مع إجراء بعض التغييرات وفق التفاعل التالي:



الشكل (IV–9): تحضير المعقد (CuL_1).

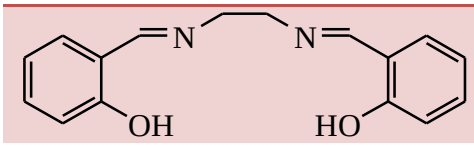
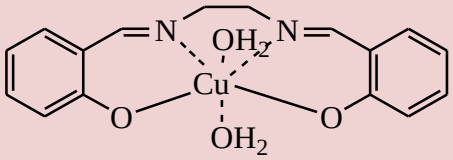
أ– طريقة العمل:

تم تحضير المعقد (CuL_1) وذلك بوضع (1 ممول، 0.25 غ) من السند (L_1) في 30 مل من الإيثانول في دورق كروي سعته 250 مل ووصله بمكثف إرجاعي مدة 10 دقائق وثبتت درجة الحرارة عند 50 °C إلى أن ذاب تماما، عندها أضيفت له قطرتين من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ثم رج جيدا خلال 1–2 دقيقة، عندها أضيف له (1 ممول، 0.170 غ) من ملح ثنائي كلوريد النحاس ($CuCl_2.2H_2O$) مذاب في 30 مل من الإيثانول ذات اللون الأخضر الفاتح، عندها أخذ المحلول اللون البني ثم إلى البني الداكن، ترك تحت التكثيف الإرجاعي مدة 70 دقيقة، عند إنتهاء المدة الزمنية المطلوبة تم سكب الناتج في بيشر معتم وترك في درجة حرارة الغرفة بعيدا عن الضوء لتشكل راسب بني اللون الخاص بالمعقد (CuL_1)، رشح ثم جفف[4].

الصورة (IV–13): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للمعقد (CuL_1).

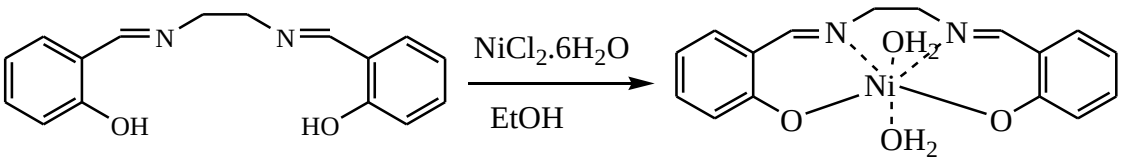
الصورة (IV–14): لون السند (L_1) مذاب في الإيثانول ولون ($CuCl_2.2H_2O$) مذاب في الإيثانول.

الجدول (IV–8): المركبات الخاصة بتحضير المعقد (CuL1).

	الاسم	الصيغة
المتفاعلات	السند (L_1)	
	ثنائي كلوريد النحاس. ثنائي الماء	$CuCl_2.2H_2O$
النواتج	CuL_1	

IV.6.2- تحضير المعقد (NiL_1):

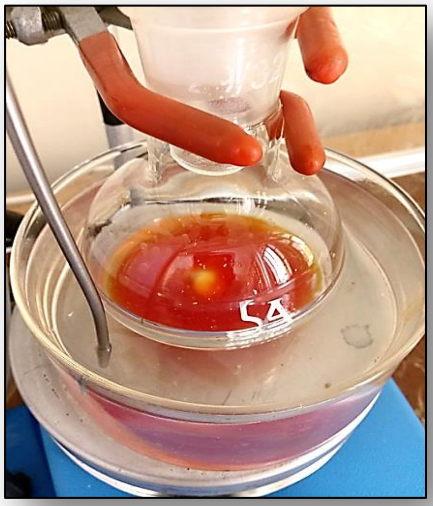
حضر المعقد (NiL_1) بنسبة مولية 1:1، [L:M]، حسب طريقة (Gopal Garg) وآخرون مع إجراء بعض التغييرات وفق التفاعل التالي[5]:



الشكل (IV-10): تحضير المعقد (NiL_1).

ب- طريقة العمل:

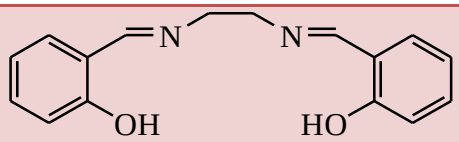
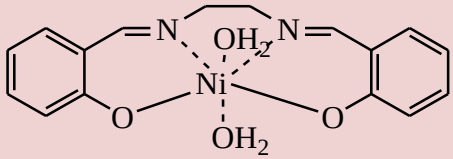
تم تحضير المعقد (NiL_1) وذلك بوضع (1 ممول، 0.25 غ) من السند (L_1) في 30 مل من الإيثانول في دورق كروي سعته 250 مل ووصله بمكثف إرجاعي مدة 10 دقائق وثبتت درجة الحرارة عند 50 °C إلى أن ذاب تماما، عندها أضيفت له قطرتين من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ثم رج جيدا خلال 1-2 دقيقة، عندها أضيف له (1 ممول، 0.237 غ) من ملح ثنائي كلوريد النيكل. سداسي الماء ($NiCl_2.6H_2O$) مذاب في 30 مل من الإيثانول ذات اللون الأصفر الفاتح، عندها أخذ المحلول اللون البرتقالي ثم إلى البرتقالي الآجري، ترك تحت التكثيف الإرجاعي مدة 70 دقيقة، عند إنتهاء المدة الزمنية المطلوبة سكب في بيشر معتم وترك في درجة حرارة الغرفة بعيدا عن الضوء إلى تشكل راسب من المعقد (NiL_1)، رشح ثم جفف.



الصورة (IV-15): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للمعقد (NiL_1).

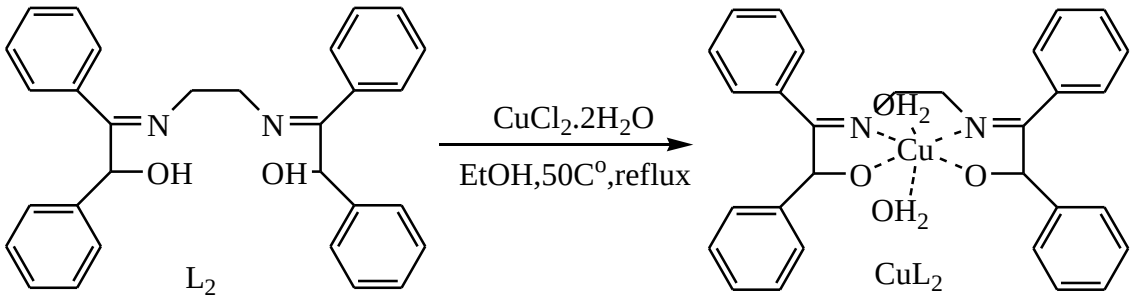
الصورة (IV–16) لون السند (L_1) مذاب في الإيثانول ولون ($NiCl_2.6H_2O$) مذاب في الإيثانول.

الجدول (IV–9): المركبات الخاصة بتحضير المعقد (NiL_1).

	الاسم	الصيغة
المتفاعلات	السند (L_1)	
	ثنائي كلوريد النيكل. سداسي الماء	$NiCl_2.6H_2O$
النواتج	NiL_1	

IV.6.3– تحضير المعقد (CuL_2):

حضر المعقد (CuL_2) بنسبة مولية 1:1، [L:M]، وفق التفاعل التالي:



الشكل (IV–11): تحضير المعقد (CuL_2).

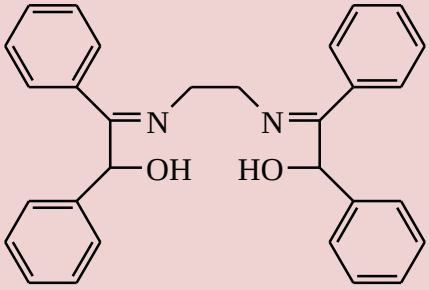
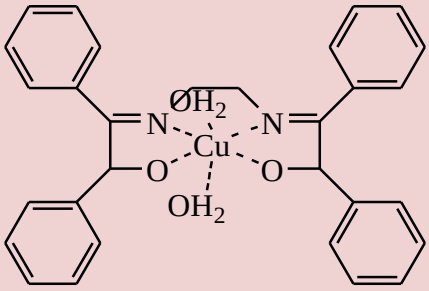
أ- طريقة العمل:

تم تحضير المعقد الجديد (CuL_2) وذلك من وضع (1 ممول، 0.25 غ) من السند (L_2) في 30 مل من الإيثانول في دورق كروي سعته 250 مل ووصله بمكثف إرجاعي مدة 20 دقيقة وثبتت درجة الحرارة عند 50 °C إلى أن ذاب تماما، عندها أضيفت له قطرتين من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ثم رج جيدا خلال 1-2 دقيقة، ثم إضافة (1 ممول، 0.085 غ) من ($CuCl_2.2H_2O$) مذابة في 30 مل من الإيثانول ذات اللون الأخضر الفاتح، عندها أخذ المحلول اللون الأخضر الناصع ثم إلى الأخضر الزيتوني، ترك تحت التكثيف الإرجاعي مدة 70 دقيقة، عند إنتهاء المدة الزمنية المطلوبة سكب في بيشر معتم وترك في درجة حرارة الغرفة بعيدا عن الضوء لتشكل راسب من المعقد (CuL_2)، رشح ثم جفف.

الصورة (IV-17): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للمعقد (CuL_2).

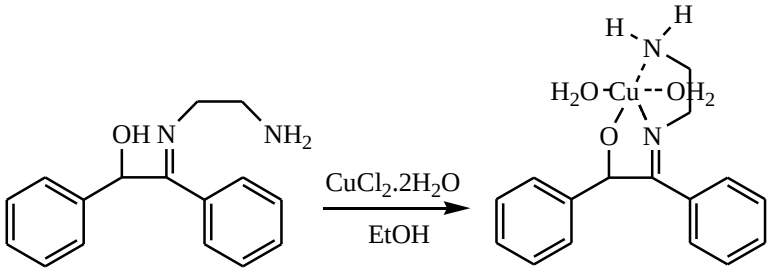
الصورة (IV-18): لون السند (L_2) مذاب في الإيثانول ولون ($CuCl_2.2H_2O$) مذاب في الإيثانول.

الجدول (IV–10): المركبات الخاصة بتحضير المعقد (CuL_2).

	الاسم	الصيغة
المتفاعلات	السند (L_2)	
	ثنائي كلوريد النحاس. ثنائي الماء	$CuCl_2.2H_2O$
النواتج	CuL_2	

IV.6.4– تحضير المعقد (CuL_3):

حضر المعقد (CuL_3) بنسبة مولية 1:1، [L:M]، حسب طريقة Al-Saadawya وآخرون مع إجراء بعض التغييرات وفق التفاعل التالي [6]:

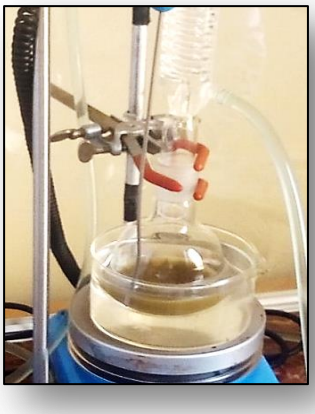


الشكل (IV-12): تحضير المعقد (CuL_3).

ب– طريقة العمل:

تم تحضير المعقد (CuL_3) وذلك بوضع (1 ممول، 0.25 غ) من السند (L_3) في 30 مل من الإيثانول في دورق كروي سعته 250 مل ووصله بمكثف إرجاعي مدة 10 دقيقة وثبتت درجة الحرارة عند 50 °C إلى أن ذاب تماما، عندها أضيفت له قطرتين من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ثم رج جيدا خلال 1–2 دقيقة، عندها أضيف (1ممول، 0.170 غ) من ملح ثنائي كلوريد النحاس. ثنائي الماء ($CuCl_2.2H_2O$)

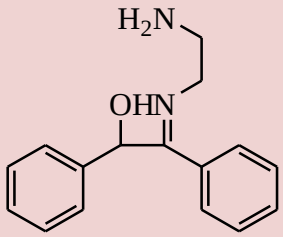
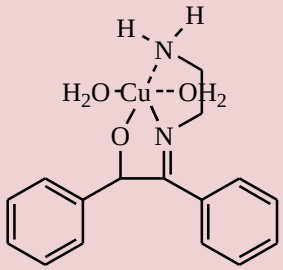
مذاب في 30 مل من الإيثانول ذات اللون الأخضر الفاتح، عندها أخذ المحلول اللون الأخضر الناصع ثم إلى الأخضر الزيتوني، ترك تحت التكثيف الإرجاعي مدة 70 دقيقة، عند إنتهاء المدة الزمنية المطلوبة تم سكب الناتج في بيشر معتم وترك في درجة حرارة الغرفة بعيدا عن الضوء لتشكل راسب أخضر زيتوني خاص بالمعقد (CuL_3)، رشح ثم جفف.



الصورة (IV–19): التركيب التجريبي الخاص بالتحضير العضوي للمعقد (CuL_3).

الصورة (IV–20): لون السند (L_3) مذاب في الإيثانول ولون ($CuCl_2.2H_2O$) مذاب في الإيثانول.

الجدول (IV-11): المركبات الخاصة بتحضير المعقد (CuL_3).

	الاسم	الصيغة
المتفاعلات	السند (L_3)	
	ثنائي كلوريد النحاس. ثنائي الماء	$CuCl_2.2H_2O$
النواتج	CuL_3	

IV.7- الدراسة البكتيرية:

IV.7.1- الأدوات والمواد المستخدمة:

- سندات ومعقدات شيف المحضرة.
- علب بيتري.
- معقمة.
- حاضنة.
- موقد حراري بنزيني.
- أقراص: وهي أوراق بيفارد قطرها حوالي 6 مم.

IV.7.2- إختبار الفعالية البيولوجية:

في هذه الدراسة تم القيام بإختبار الفعالية البيولوجية لسندات ومعقدات شيف المحضرة وهذا بتطبيق ثلاثة سلالات بكتيرية ممرضة، والتي تم الحصول عليها من معهد باستور بالجزائر العاصمة هذه السلالات تصيب الإنسان بكثرة ولهذا تم اختيارها وهي:

- *Escherichia Coli* (ATCC 8737).
- *Staphylococcus aureus* (ATCC 14028).

- *Pseudomonas (ATCC* 9027).

IV.7.3- تحضير التراكيز:

لتحضير التراكيز المختلفة للعينات المدروسة تم القيام بإذابة 20 مغ لكل من السندات (L_3)، (L_2) و(L_1) ومعقداتها (CuL_3)، (CuL_2)، (NiL_1) و(CuL_1) في 2 مل من DMSO للحصول على تركيز قياسي10 (مغ/مل) إنطلاقا من هذا الأخير تم تحضير ثلاثة تراكيز مختلفة وهي على التوالي 2 (مغ/مل)، 4(مغ/مل) و8(مغ/مل).

لتقدير الفعالية المضادة للبكتيريا تم الاعتماد على طريقة الإنتشار بالأقراص وذلك بتشبيع كل قرص بـ 10 ميكرولتر من كل سند ومعقد.

الصورة (IV-21): التراكيز المحضرة للدراسة البكتيرية.

IV.7.4- تنمية مزارع بكتيرية حديثة:

تم تنشيط العزلات المختبرة المذكورة سابقا وذلك بأخذ مسحة من العزلات البكتيرية باستعمال مقبض بلاتيني (anse de platine) وتنميتها في وسط زراعي gélose nutritive وحضنها في الحاضنة بدرجة 37 °C مدة 24 ساعة.

IV.7.5- تحضير أوساط الزرع:

- يتم تعقيم منطقة العمل بواسطة موقد بنزن
- يعقم وسط الزرع Muler-Hinton الذي تمت اذابته في معقم بالضغط.
- سكب من الوسط في علبة بتري ذات قطر قدره 9 سم حتى النصف تقريبا ونتركها تجمد على سطح طاولة المخبر [7].

الصورة (IV–22):تحضير وسط الزرع.

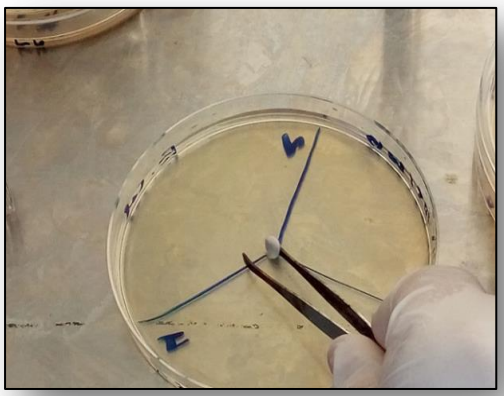
IV.7.6- تحضير المعلق البكتيري:

- وضع 5 مل من الماء الفيزيولوجي المعقم في ثلاث أنابيب إختبار معقمة.
- إنطلاقا من مزرعة حديثة نأخذ من 3 مستعمرات بكتيرية بعيدة عن بعضها ومعزولة توضع في ثلاثة أنابيب إختبار (*E.coli, P.Aerogenosa, S. aureus*) المحضرة سابقا.
- تترك لمدة 10 دقائق قبل استعمالها.
- ثم يمسح به على كامل *E.coli*.
- يتم غمس الماسح القطني المعقم في المعلق البكتيري الذي يحتوي على الوسط الجاف لأوساط الزرع المحضرة سابقا بشكل خطوط متلاصقة مع تكرار العملية ثلاث مرات وذالك بتدوير الطبق البتري بزاوية 60° في كل مرة ونقوم بنفس العملية لكل من البكتيريا الأخرى *P.aerogenosa*، *S. aureus*.
- تترك مدة 15 دقيقة ثم نقوم باستعمال تقنية الاقراص الورقية [7].

الصورة (IV-23):مسح البكتيريا على الجيلوز.

IV.7.7- تطبيق الأقراص:

- بواسطة ملقط معقم نأخذ الاقراص المشبعة بالمستخلص بمختلف تراكيزه و أنواعه و توضع على سطح الوسط المغذي داخل علب بتري.
- ترك العلبة على سطح طاولة المخبر لمدة 30 دقيقة ثم نضعها بشكل مقلوب في الحاضنة تحت درجة حرارة 37 °C لمدة 24 ساعة.
- كما تم القيام بتحضير ثلاث أطباق بتري تحتوي على المضادات الحيوية (كشاهد أيجابي) وDMSO (كشاهد سلبي) في كل سلالة بكتيرية [8].



الصورة (IV-24): وضع أقراص التشبع المشبعة بالمحلول في المكان المخصص لها.

المراجع الأجنبية:

[1] O. Souad and A. Daniel, Chimie Organique I Condensation benzoine catalys´ee par la thiamine1: Laboratoire 140, 2007/2008.

[2] S. Thakurta, R. J. Butcher, G. Pilet, and S. Mitra, "Synthesis of octahedral cobalt (III) complexes with mono-and di-condensed Schiff base ligands: A template-directed approach for the isolation of a rare kind of mixed-ligand complex," Journal of Molecular Structure, vol. 929, pp. 112-119, 2009.

[3] K. J. S. M.Amirnasr, Schenk, S.Meghdani, et M.Morshedi, "Polyhedron," 2005.

[4] N. Afza1, et al, A Potent Urease Inhibitor: 2-{[(2-{[(E)-(2-Hydroxyphenyl) Methylidene]Amino}Ethyl) Imino]Methyl} Phenol-Copper (Ii) Complex, International Journal Of Current Pharmaceutical Research, Vol 5, Issue 2, 83-85, 2013.

[5] G. Garg, et al, "New Potential Antimalarial Agents: Synthesis And Biological Evaluation Of Some Schiff Base Ligand As Antimalarial Agents",International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, Vol. 4(9): 3588-3595, 2013.

[6] J, Bruneton, "Plantes toxique et végétaux dangereuxpour l'homme et les animaux". Editions Tec et Doc. Paris. p, 153**,** 1999.

[7] Hazalin N. A., Ramasamy K., Lim S. M., Wahab I. A., Cole A. L. and Abdul Majeed A. B. "Cytotoxic and antibacterial activities of endophytic fungi isolated from plants at the National Park", Pahang,Malaysia. BMC Complementary and Alternative Medicine 2009; 9: 46.

المراجع العربية:

[8] إ.حوة ، "دراسة الفعالية البيولوجية لبعض نباتات العائلة الشفوية والفعالية ضد الأكسدة"، مذكرة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء العضوية والفيزيوكيمياء الجزيئات ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، ص109، 2013.

الفصل الخامس

النتائج والمناقشة

V– مقدمة:

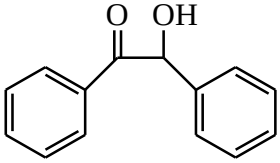
تعتمد أغلب البحوث الكيميائية التي تهتم بدراسة وتحضير سندات ومعقدات قواعد شيف على الطرق الطيفية للتأكد من الصيغ التركيبية لها وتلخص النتائج على شكل طيف، والذي بدوره يبرهن الصيغ التركيبية لها[1]، وهذا ما تم تجسيده في هذا الفصل.

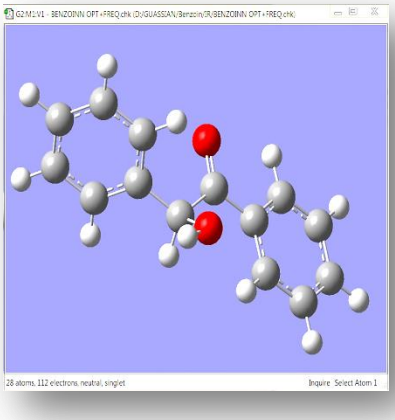
V– الخصائص:

V.1– خصائص المركب الكربونيلي:

V.1.1– خصائص البنزوين (2-hydroxy-1.2-diphenylethan-1-one):

الصورة (V–1): بلورات البنزوين المحضرة.

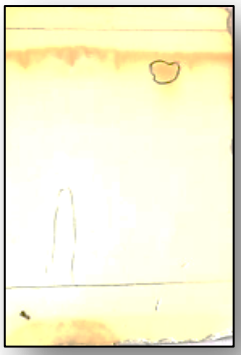




الشكل (V–1): بنية البنزوين.

أ- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM):

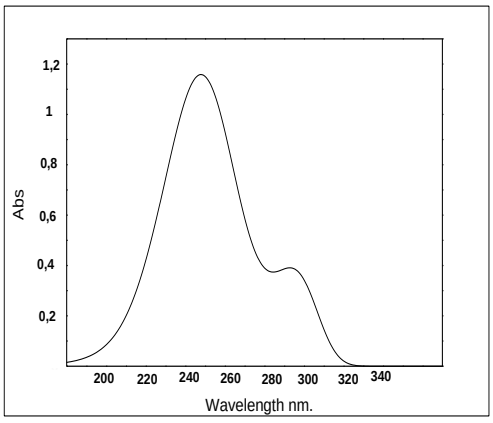
تم استعمال صفيحة (CCM) للكشف عن نقاوة البنزوين، فكانت النتيجة إيجابية بالحصول على بقعة واحدة للناتج تختلف عن بقع المتفاعلات الابتدائية مما يدل على إنتهاء التفاعل والحصول على ناتج جديد (بنزوين)، فكان معامل الإعاقة (R_f=0.8) كما هو مبين في الصورة (V-2).



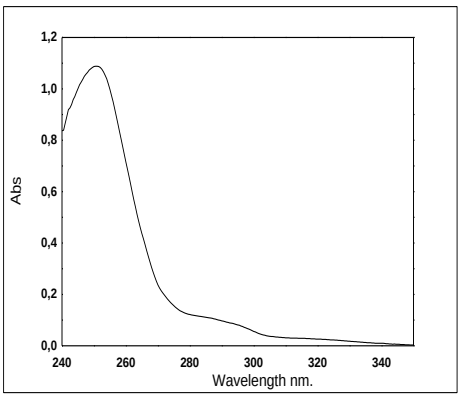
الصورة (V-2): صفيحة (CCM) الخاصة بالبنزوين.

✓ **نقطة الانصهار (P_f):** 133.4 °C.

ب- تحليل مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible):



الشكل (V-2): طيف (UV-Vis) النظري للبنزوين.



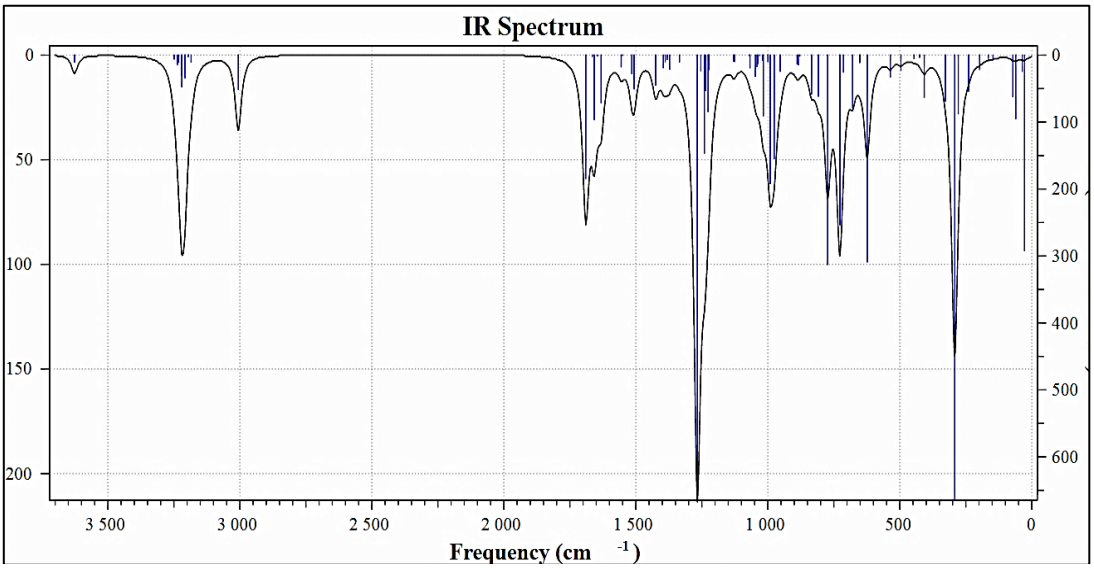
الشكل (V-3): طيف (UV-Vis) التجريبي للبنزوين.

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للبنزوين الشكل (V-3) قمتي امتصاص الأولى عند (λ_{max} =255 نانومتر) والتي تدل على الانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$)، بينما القمة الثانية عند (λ_{max} =290 نانومتر) تنسب إلى الانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$)، وعند مقارنة الطيفين النظري والتجريبي نستنتج بأن قيم الطول الموجي متقاربة.

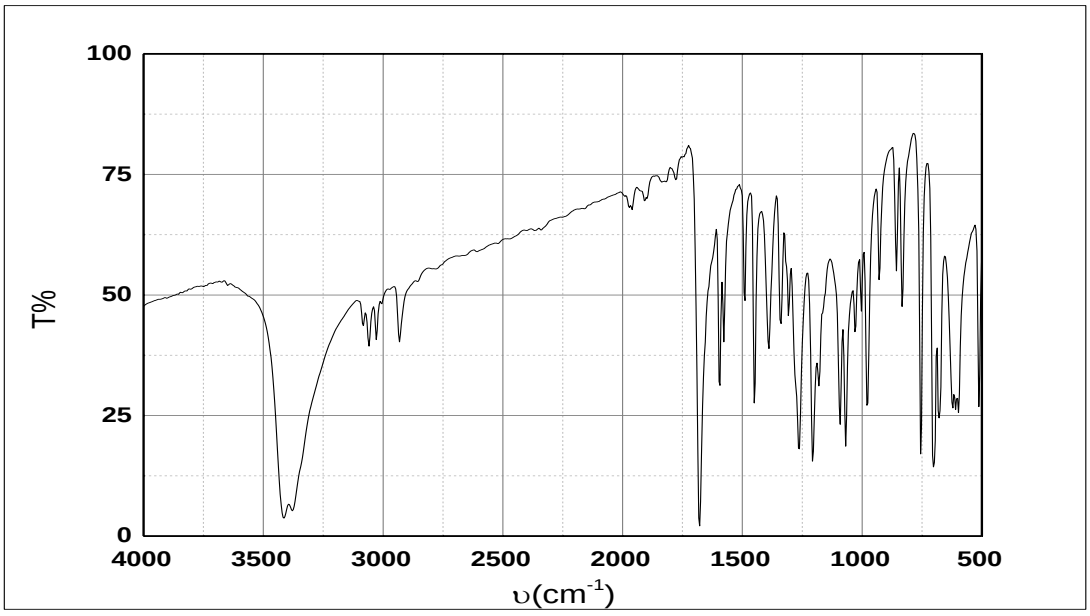
الجدول (V–1): الأطوال الموجية المميزة لطيف البنزوين.

الانتقال الإلكتروني	الوظيفة	الطول الموجي (λ_{max})(نانومتر))	الامتصاص
$\pi \rightarrow \pi^*$	C=O	275-225	1.1
$n \rightarrow \pi^*$	C=O	305-275	0.15

ت- تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):



الشكل (V–4): طيف IR النظري للبنزوين.



الشكل (V–5): طيف IR التطبيقي للبنزوين.

لقد تم تشخيص مواقع الحزم في طيف الأشعة تحت الحمراء للبنزوين (الشكل (V-5)) أظهر حزمة امتصاص عريضة وقوية عند (3400 سم$^{-1}$) تبين الاهتزازات الإمتطاطية لرابطة (O-H) الخاصة بمجموعة الهيدروكسيل، وكذلك يلاحظ حزمتي امتصاص ضعيفتين عند (3100 سم$^{-1}$) و(2900 سم$^{-1}$) تبين التردد الامتطاطي للرابطة (C-H) العطرية والخطية على التوالي.

كما أظهر طيف البنزوين حزمة امتصاص قوية عند التردد (1680 سم$^{-1}$) تعود إلى التردد الامتطاطي للرابطة (C=O)، وتليه حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند (1450 سم$^{-1}$) دليل حضور المجموعة الوظيفية (C=C) العطرية.

الجدول (V-2): الترددات المميزة لطيف البنزوين.

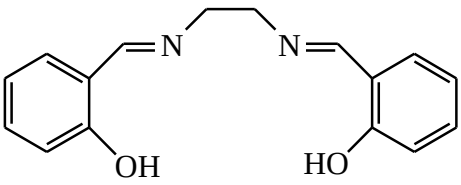
الوظيفة	العدد الموجي(υ (سم$^{-1}$))	
	تطبيقي	نظري
O-H	3600-3300	3626
C-H (عطري)	3100-3000	1084
C-H (خطي)	2900-2850	3006
C=O	1680-1550	1689
C=C (عطري)	1500-1400	1506

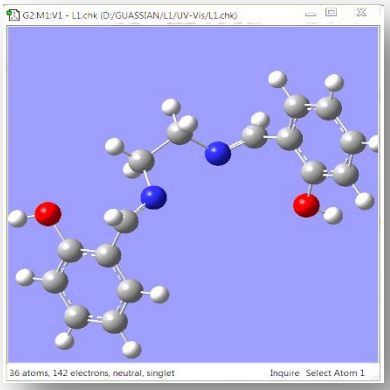
V.2- خصائص سندات شيف:

V.2.1- خصائص السند (L_1)

(2-[2-[(2-hydroxyphenyl)methylideneamino]ethyl iminomethyl] phenol):

الصورة (V-3): بلورات السند (L_1) المحضرة.

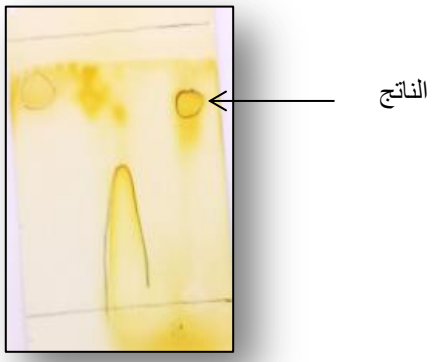




الشكل (V–6): بنية السند (L_1).

أ– كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة:

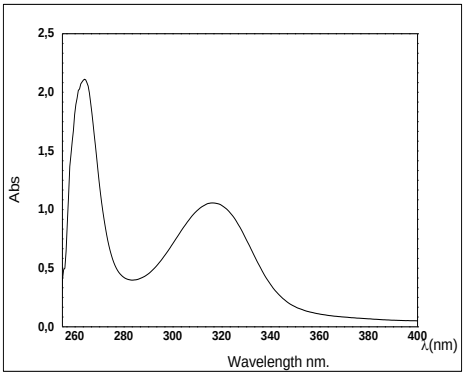
تم استعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة لتتبع التفاعل ومراقبة نقاوة السند (L_1)، في النهأية لوحظ أن بقعة الناتج تختلف عن بقع المتفاعلات (ساليسالدهيد، إيثان ثنائي الأمين) بعد الكشف عنها بأبخرة اليود، مما يدل على إنتهاء التفاعل والحصول على ناتج جديد (L_1) يختلف عن المتفاعلات الابتدائية، كان معامل الإعاقة (R_f=0.79) والصورة التالية (V–4) يوضح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة الخاصة بالسند (L_1).

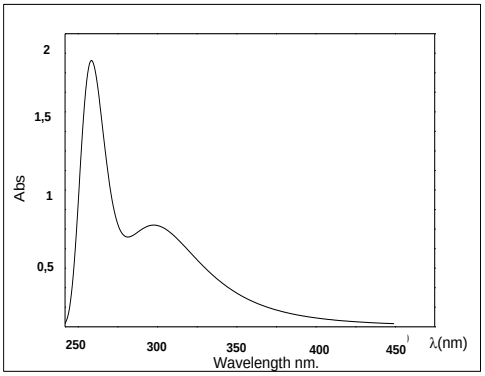


الصورة (V–4): صفيحة CCM الخاصة بالسند (L_1).

✓ **نقطة الانصهار (P_f):** 126.8 °C.

ب- تحليل مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible):





الشكل (V-7): طيف (UV-Vis) النظري للسند (L_1). **الشكل (V-8): طيف (UV-Vis) التجريبي للسند (L_1).**

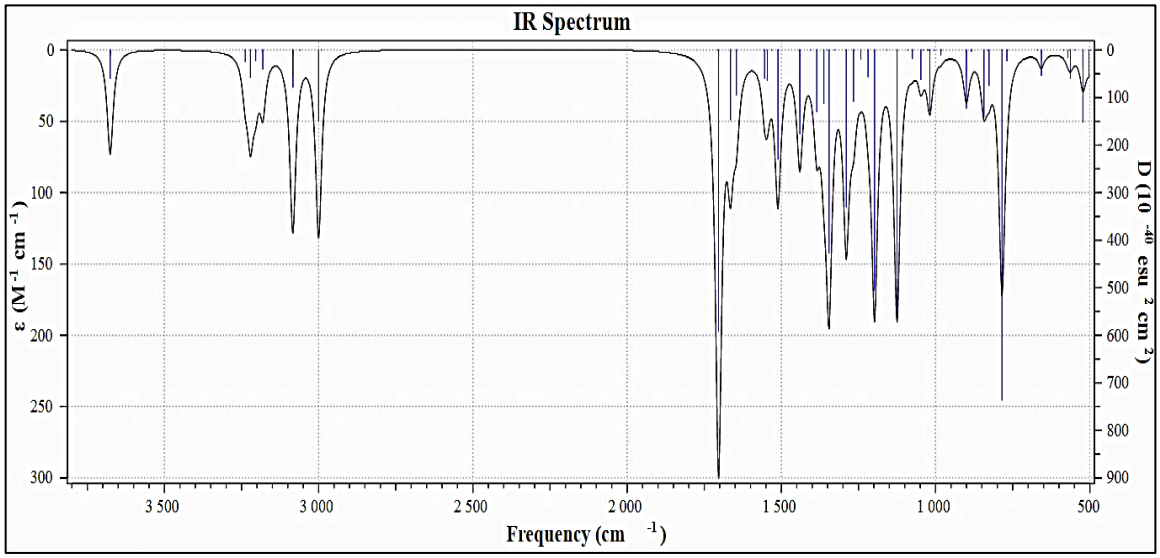
أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للسند (L_1) الشكل (V-8) وجود قمتي امتصاص واضحتين الأولى عند (λ_{max}=265 نانومتر) تدل على نوع الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$)، والثانية عند (λ_{max} =320 نانومتر) تعود إلى الانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$).

بالإضافة إلى ذلك تمت مقارنة هذه النتائج مع دراسة سابقة حيث أخذ الطول الموجي قيمة (λ_{max}=329 نانومتر) يثبت امتصاص مجموعة الإيمين (C=N)، لوحظ تقارب في قيم الطول الموجي بين السند المرجعي والمحضر وهذا ما يدل على صحة نجاح الدراسة[4].

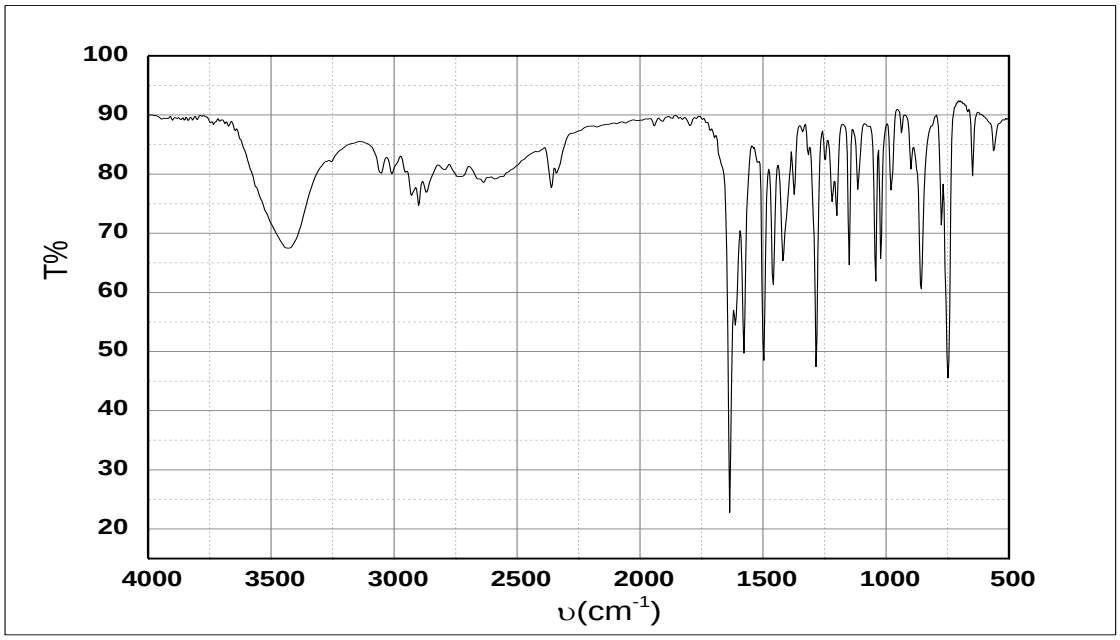
الجدول (V-3): الأطوال الموجية المميزة لطيف السند (L_1).

الانتقال الإلكتروني	الوظيفة	الطول الموجي (λ_{max}) (نانومتر))	الامتصاص
$\pi \rightarrow \pi^*$	C=N	275-240	2.1
$n \rightarrow \pi^*$	C=N	355-275	1

ت- تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):



الشكل (V-9): طيف IR النظري الخاص بالسند (L_1).



الشكل (V-10): طيف IR التجريبي للسند (L_1).

تم تشخيص مواقع الحزم في طيف الأشعة تحت الحمراء للسند (L_1) (الشكل (V-10)) أظهر وجود حزمة امتصاص عريضة ومتوسطة الشدة عند التردد (3429 سم$^{-1}$) تبين الاهتزازات الإمتطاطية لرابطة مجموعة الهيدروكسيل (O-H)، وملاحظة طيف ضعيف الامتصاص عند (3051 سم$^{-1}$) يبرهن وجود مجموعة (C-H) العطرية، وكذلك

ظهور حزمتين ضعيفتين عند (2900 سم$^{-1}$) و(2870 سم$^{-1}$) دليل على الاهتزازات الإمتطاطية للمجموعة (=C-H) الخطية و(C-H) الخطية على التوالي.

كما يلاحظ طيف قوي الامتصاص عند التردد (1640 سم$^{-1}$) يؤكد وجود المجموعة الوظيفية (C=N)، تليه حزمة متوسطة الامتصاص عند (1496 سم$^{-1}$) تثبت وجود المجموعة الوظيفية (C=C).

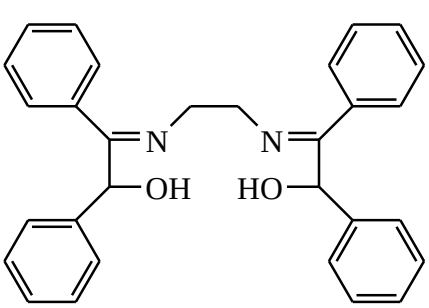
الجدول (V–4): الترددات المميزة لطيف السند (L_1).

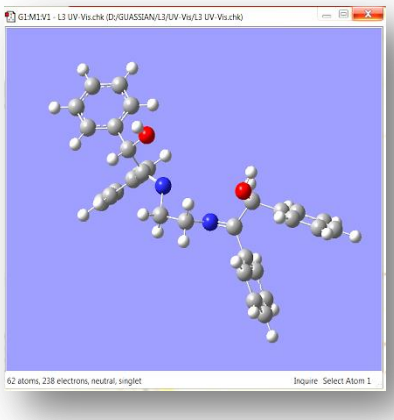
الوظيفة	العدد الموجي (υ (سم$^{-1}$))	
	تطبيقي	نظري
O-H	3600-3300	3675
C-H (عطري)	3100-2950	3181
=C-H (خطي)	2900	3084
C-H (خطي)	2870	2990
C=N	1700-1550	1703
C=C	1515-1495	1511

V.2.3– خصائص السند (L_2)

2-[2-[(2-hydroxy-1,2-diphenyl ethylidene)amino]ethylimino]-1,2-)
(diphenylethanol

الصورة (V–5): بلورات السند (L_2) المحضرة.

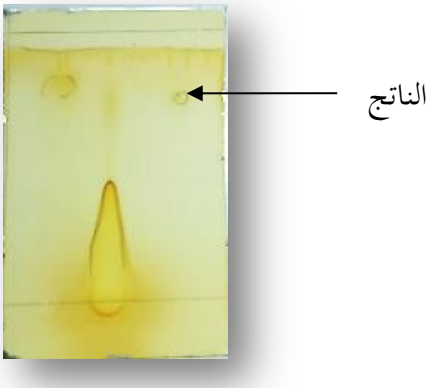




الشكل (V–11): بنية السند (L_2).

أ– كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM):

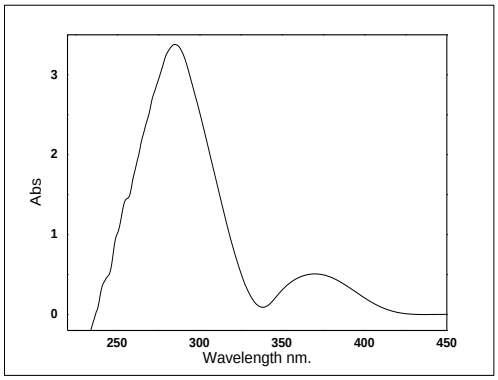
تم استعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) لمتابعة تفاعل السند (L_2)، لوحظت أن بقعة الناتج تختلف عن بقع المتفاعلات (بنزوين، إيثان ثنائي الأمين) بعد الكشف عنها بأبخرة اليود، والحصول على ناتج جديد يختلف عن المتفاعلات الابتدائية وهو مأيؤكد نقاوة (L_3)، معامل الإعاقة (R_f=0.77) كما هو موضح بالشكل التالي.



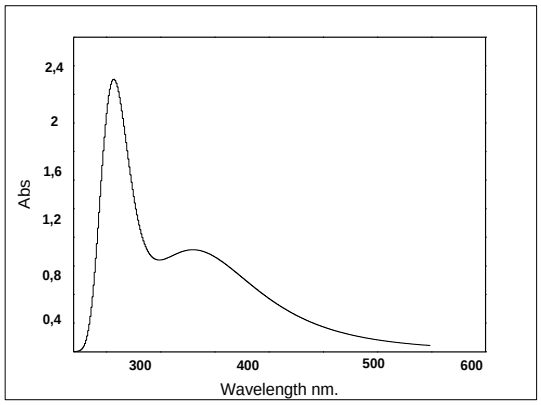
الصورة (V–6): صفيحة CCM الخاصة بالسند (L_2).

✓ **نقطة الانصهار (P_f):** 154.6 °C .

ب- تحليل مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible):



الشكل (V-12): طيف UV-Vis النظري للسند (L_2).



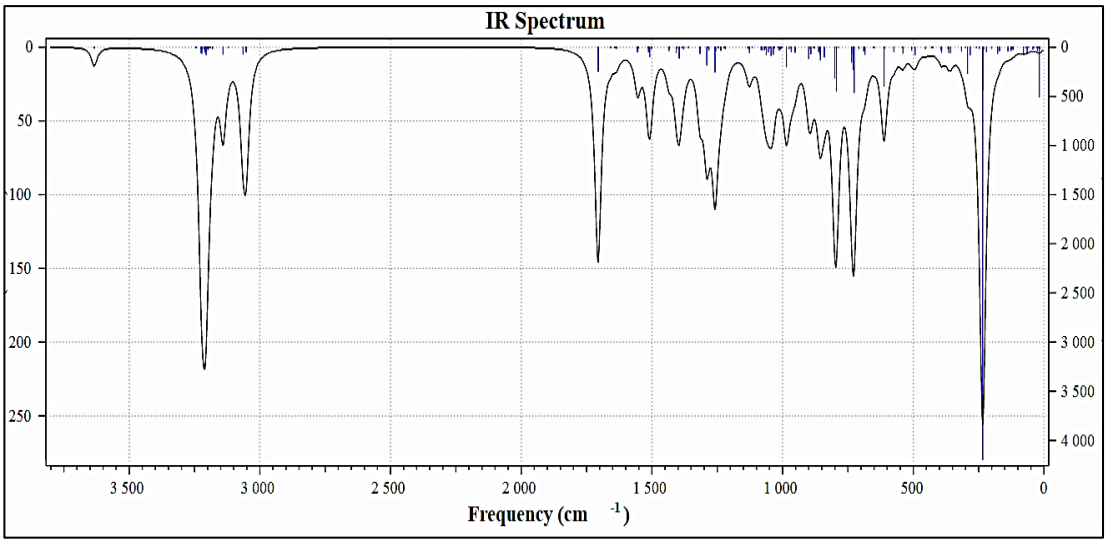
الشكل (V-13): طيف UV-Vis التجريبي للسند (L_2).

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للسند (L_2) الشكل (V-13) وجود قمتي امتصاص واضحتين الأولى عند (λ_{max}=285 نانومتر) تدل على نوع الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$)، والثانية عند (λ_{max} =365 نانومتر) تعود إلى الانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$).

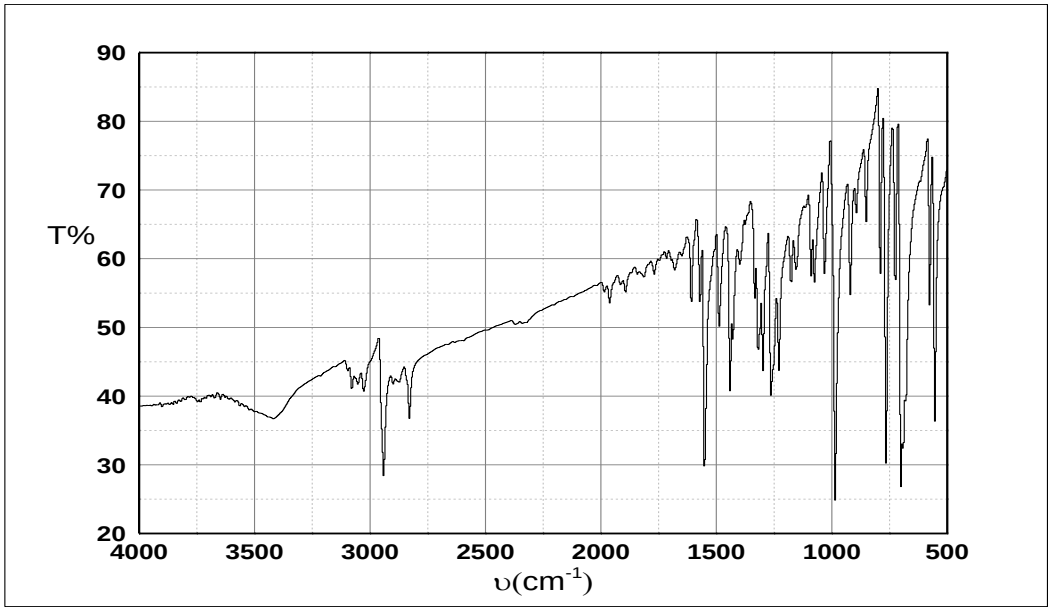
الجدول (V-5): الأطوال الموجية المميزة لطيف السند (L_2).

الانتقال الإلكتروني	الوظيفة	الطول الموجي (λ_{max})(نانومتر))	الامتصاص
$\pi \rightarrow \pi^*$	C=N	340-240	3.2
$n \rightarrow \pi^*$	C=N	420-340	0.75

ت- تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):



الشكل (V-14): طيف IR النظري للسند (L_2).



الشكل (V–15): طيف IR التجريبي للسند (L_2).

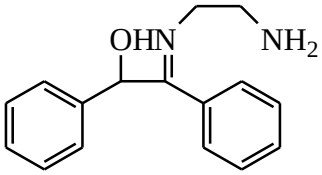
تم تشخيص مواقع الحزم في طيف الأشعة تحت الحمراء للسند (L_2) (الشكل (V-15)) يوضح وجود حزمة امتصاص عريضة ومتوسط الشدة عند (3444 سم$^{-1}$) دلالة على وجود المجموعة الوظيفية (O-H)، وحزمة امتصاص أخرى ضعيفة الشدة عند (3055 سم$^{-1}$) دلالة على وجود (C-H) عطري، يليها طيف شديد الامتصاص عند (2943 سم$^{-1}$) يثبت الاهتزازات الإمتطاطية الخاصة بالمجموعة (C-H=) الخطية، متبوع بطيف متوسط الامتصاص عند (2831 سم$^{-1}$) دليل وجود (C-H) خطي، وطيف قوي الامتصاص عند (1554 سم$^{-1}$) يؤكد وجود المجموعة الوظيفية (C=N)، ووجود طيف متوسط الامتصاص عند (1431 سم$^{-1}$) يبرهن حضور المجموعة الوظيفية (C=C) العطرية.

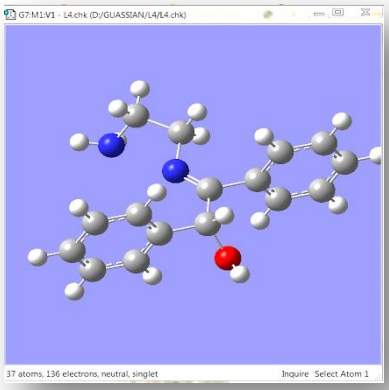
الجدول (V–6): الترددات المميزة لطيف السند (L_2).

الوظيفة	العدد الموجي(υ (سم$^{-1}$))	
	تطبيقي	نظري
O-H	3600-3400	3600
C-H (عطري)	3082-3028	3200
C-H (خطي)	2943-2831	3005
C=N	1600-1550	1600
C=C	1440-1400	1490

V.4.2– خصائص السند (L_3) (2-[(2-aminoethyl)imino]1,2-diphenylethanol):

.





الشكل (V–16): بنية السند (L_3).

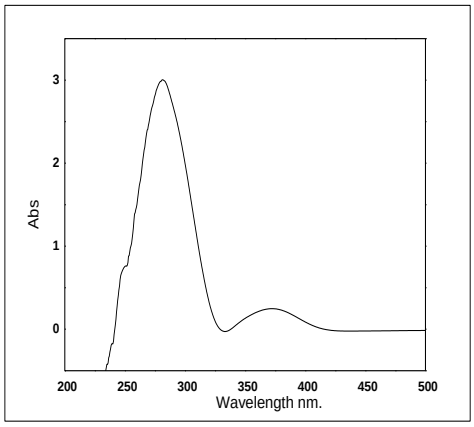
أ– كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة :

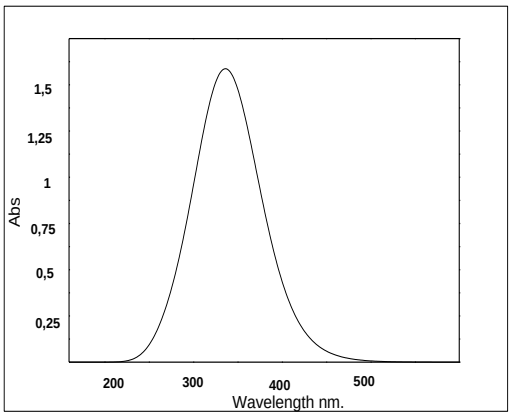
أثبتت صفيحة (CCM) نقاوة السند (L_3)، وذلك بالحصول على بقعة واحدة من الناتج تختلف عن بقع المتفاعلات الابتدائية (بنزوين، إيثان ثنائي الأمين)، وكان معامل الإعاقة (R_f=0.76).

الصورة (V-8): صفيحة CCM الخاصة بالسند (L_3).

- ✓ **نقطة الانصهار (P_f):** 156.8°C.

ب- تحليل مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible):





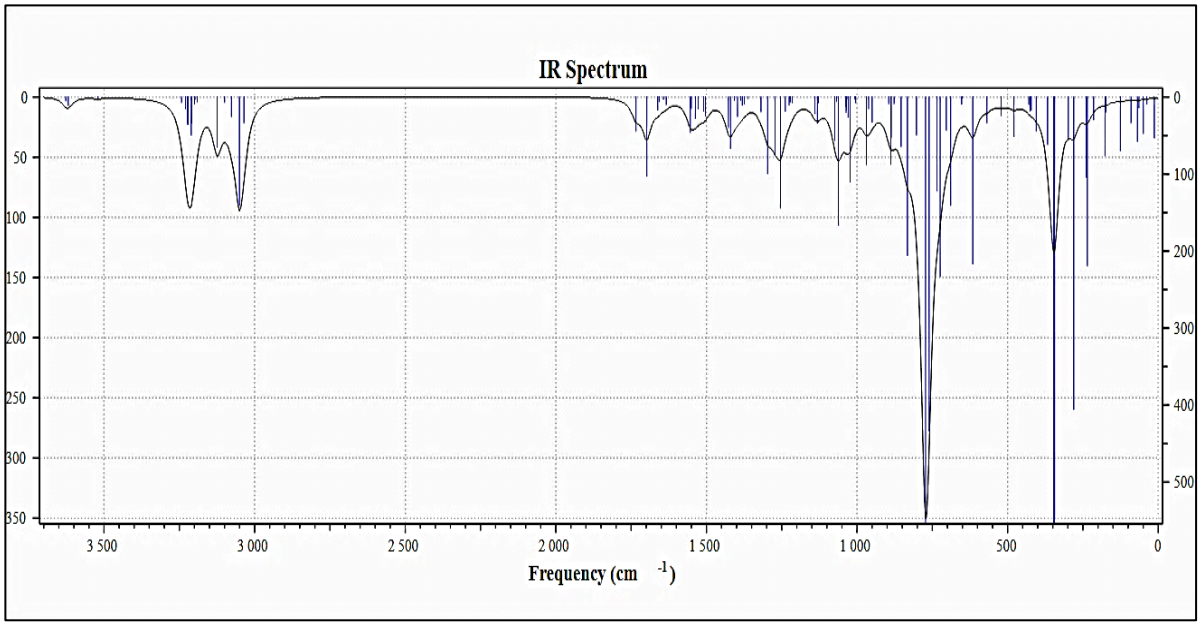
الشكل (V-17): طيف UV-Vis النظري للسند (L_3). **الشكل (V-18): طيف UV-Vis التجريبي للسند(L_3).**

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للسند (L_4) الشكل (V-18) وجود قمتي امتصاص واضحتين الأولى عند (λ_{max}=290 نانومتر) تدل على نوع الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$)، والثانية عند (λ_{max} =375 نانومتر) تعود إلى الانتقال الإلكتروني الخاص بـ ($n \rightarrow \pi^*$).

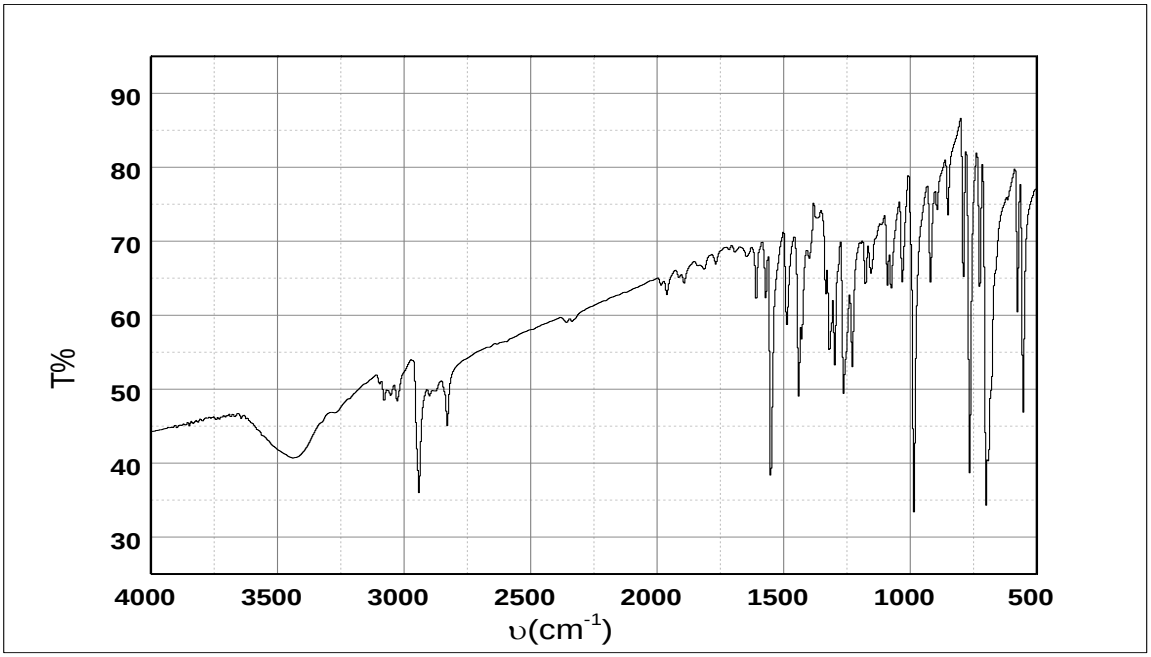
الجدول (V-7): الأطوال الموجية المميزة لطيف السند (L3).

الانتقال الإلكتروني	الوظيفة	الطول الموجي (λ_{max})(نانومتر)	الامتصاص
$\pi \rightarrow \pi^*$	C=N	340-230	2.9
$n \rightarrow \pi^*$	C=N	420-340	0.3

ت- تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):



الشكل (V-19): طيف IR النظري للسند (L_3).



الشكل (V-20): طيف IR التجريبي للسند (L_3).

تم تشخيص مواقع الحزم في طيف الأشعة تحت الحمراء للسند (L_3) (الشكل (V-20)) يوضح وجود حزمة امتصاص عريضة ومتوسطة الشدة عند (3441 سم$^{-1}$) دلالة على وجود المجموعة الوظيفية (O-H)، تليها حزمة امتصاص أخرى ثنائية الرأس ضعيفة الشدة عند (3275 سم$^{-1}$) دلالة على وجود (N-H) مجموعة الأمين أولي،

وآخر ضعيف الامتصاص عند (3055 سم$^{-1}$) دلالة على وجود (C-H) عطري، كما تمت ملاحظة حزمة شديدة الامتصاص عند التردد (2943 سم$^{-1}$) تبرهن وجود الرابطة (C-H=) الخطية وطيف متوسط الامتصاص عند (2831 سم$^{-1}$) دليل وجود (C-H) خطي، وطيف قوي الامتصاص عند (1554 سم$^{-1}$) يؤكد وجود المجموعة الوظيفية (C=N)، ووجود طيف متوسط الامتصاص عند (1431 سم$^{-1}$) دليل على المجموعة الوظيفية (C=C) العطرية.

بالإضافة إلى ذلك تمت مقارنة هذه النتائج مع دراسة سابقة حيث كان التردد الاهتزازي للرابطة (O-H) عند (3535 سم$^{-1}$)، أما التردد الاهتزازي المميز للرابطة (N-H) فكان عند (3405 سم$^{-1}$)، أما حزمة امتصاص مجموعة الإيمين (C=N) فظهرت عند (1636 سم$^{-1}$) تم ملاحظة تقارب في قيم الطول الموجي بين المعقد المرجعي والمحضر وهذا ما يدل على صحة نجاح الدراسة [3].

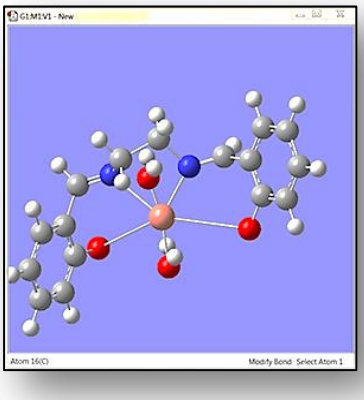
الجدول (V–8): الترددات المميزة لطيف السند (L_3).

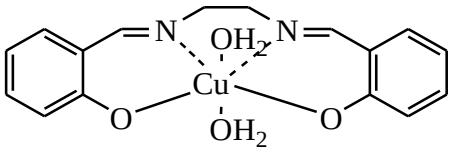
الوظيفة	العدد الموجي(υ (سم$^{-1}$))	
	التطبيقي	النظري
O-H	3600-3300	3618
N-H	3280-3270	3520
C-H (عطري)	3082-3028	3290
C-H (خطي)	2943-2831	3035
C=N	1590-1554	1698
C=C	1480-1400	1503

V.3- خصائص معقدات شيف:

V.3.1- خصائص المعقد (CuL_1):

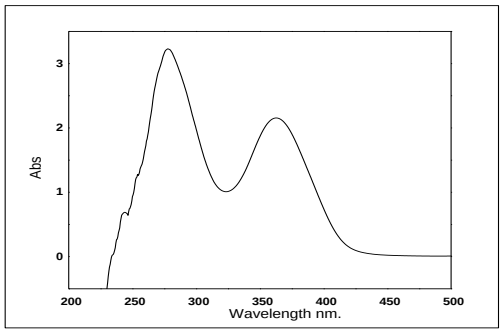
الصورة (V-9): المعقد (CuL_1) المحضر.





الشكل (V-21): بنية المعقد (CuL_1).

أ- تحليل مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible):



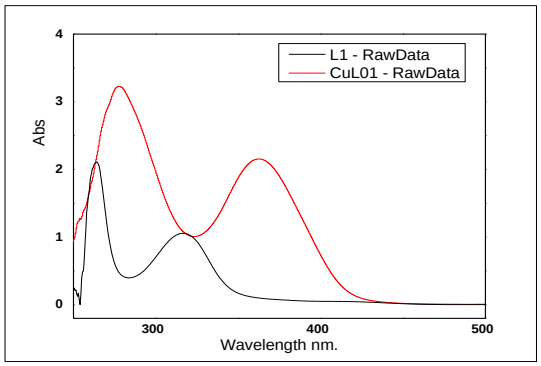
الشكل (V-22): طيف UV-Visible للمعقد (CuL_1).

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد (CuL_1) الشكل (V-22) قمتي امتصاص متتالية عند (λ_{max}=275 نانومتر) و(λ_{max}=370 نانومتر) والتي تبرهن نوع الانتقال الإلكتروني الخاص بكل من ($\pi \rightarrow \pi^*$) و($n \rightarrow \pi^*$) على التوالي.

الجدول (V–9): الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (CuL1).

الانتقال الإلكتروني	الوظيفة	الطول الموجي (λ_{max})(نانومتر)	الامتصاص
$\pi \rightarrow \pi^*$	C=N	340-260	3.1
$n \rightarrow \pi^*$	C=N	420-340	2.2

والشكل (V-23) يبين مقارنة طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للسند (L_1) مع المعقد (CuL_1) والنتائج ملخصة في الجدول (V-10).

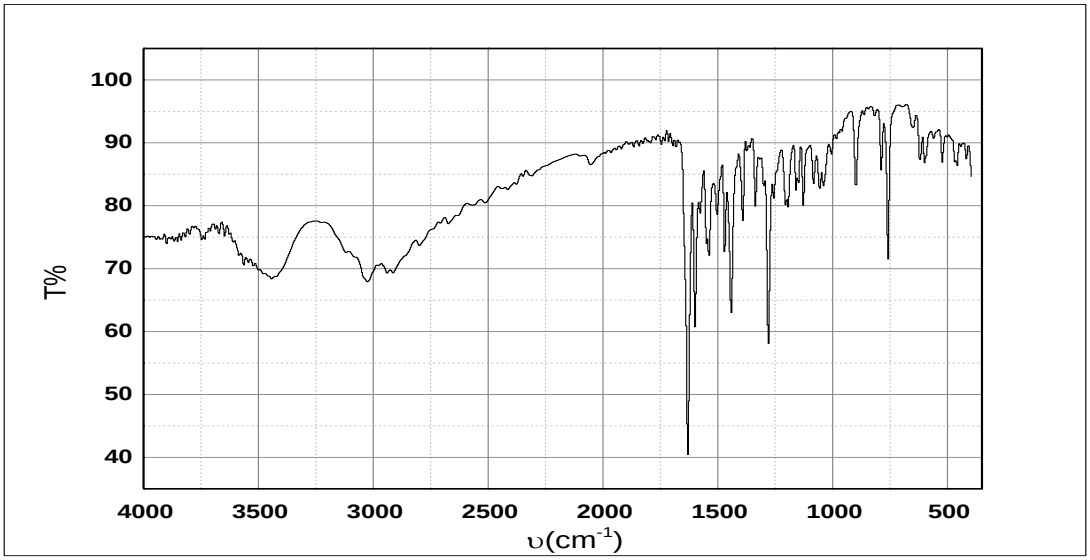


الشكل (V-23): طيف UV-Vis للسند (L_1) مع المعقد (CuL_1).

الجدول (V–10): مقارنة الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (CuL_1) مع السند (L_1).

الانتقال الإلكتروني	الطول الموجي (λ_{max})(نانومتر)		$\Delta\lambda_{max}$ (نانومتر)
	المعقد (CuL_1)	السند (L_1)	
$\pi \rightarrow \pi^*$	275	265	10
$n \rightarrow \pi^*$	370	320	50

ب- تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):



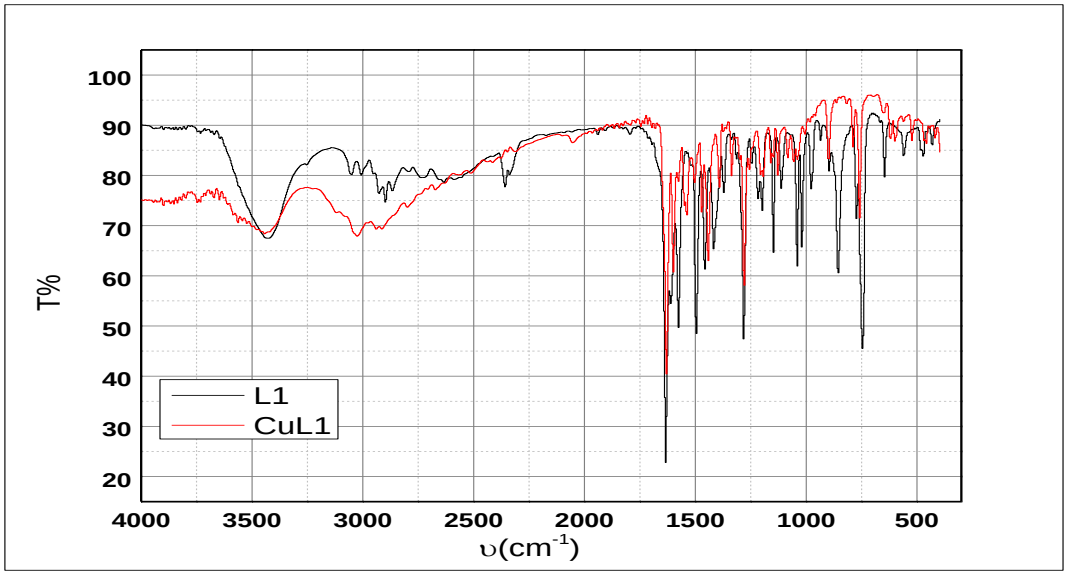
الشكل (V-24): طيف IR للمعقد (CuL_1).

تم تشخيص مواقع الحزم في طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (CuL_1) (الشكل (V-24)) أظهر وجود حزمة امتصاص عريضة ومتوسطة الشدة عند التردد (3421 سم$^{-1}$) تبين الاهتزازات الإمتطاطية لرابطة مجموعة الهيدروكسيل الخاصة بجزيء الماء (O-H)، وملاحظة طيف ضعيف الامتصاص عند (3120 سم$^{-1}$) يبرهن وجود مجموعة (C-H) العطرية، وكذلك ظهور حزمتين ضعيفتين عند (3028 سم$^{-1}$) و(2916 سم$^{-1}$) دليل على الاهتزازات الإمتطاطية للمجموعة (C-H=) الخطية و(C-H) الخطية على التوالي.

كما يلاحظ طيف قوي الامتصاص عند التردد (1680 سم$^{-1}$) يؤكد وجود المجموعة الوظيفية (C=N)، تليه حزمة متوسطة الامتصاص عند (1539 سم$^{-1}$) تثبت وجود المجموعة الوظيفية (C=C)، وظهور طيف متوسط الامتصاص عند (490 سم$^{-1}$) يؤكد حضور الرابطة (Cu-O)، وآخر عند (620 سم$^{-1}$) يثبت ارتباط الآزوت مع المعدن (Cu-N).

بالمقارنة مع دراسة سابقة كان التردد الاهتزازي للرابطة (Cu-O) عند (458 سم-1)، أما التردد الاهتزازي المميز للرابطة (Cu-N) فكان عند (592 سم$^{-1}$)، تم ملاحظة تقارب في قيم الطول الموجي بين المعقد المرجعي والمحضر وهذا ما يثبت صحة نجاح الدراسة [3].

والشكل (V-25) يبين مقارنة طيف الأشعة تحت الحمراء للسند (L_1) مع معقده (CuL_1)، النتائج ملخصة في الجدول (V-11):



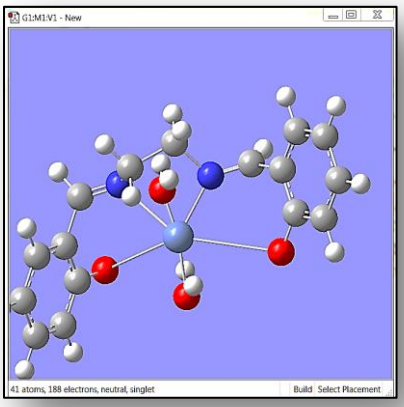
الشكل (V–25): طيف IR للسند (L_1) مع المعقد (CuL_1).

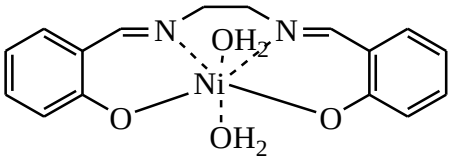
الجدول (V–11): مقارنة ترددات طيف السند (L_1) مع المعقد (CuL_1).

الوظيفة	العدد الموجي υ (سم$^{-1}$)		Δυ (سم$^{-1}$)
	المعقد (CuL_1)	السند (L_1)	
O-H	3421	3429	8
C-H (عطري)	3120	3051	69
C-H=(خطي)	3028	2900	128
C-H (خطي)	2916	2870	46
C=N	1680	1640	40
C=C	1539	1496	43
Cu-N	620	-	-
Cu-O	490	-	-

V.2.3- خصائص المعقد (NiL_1):

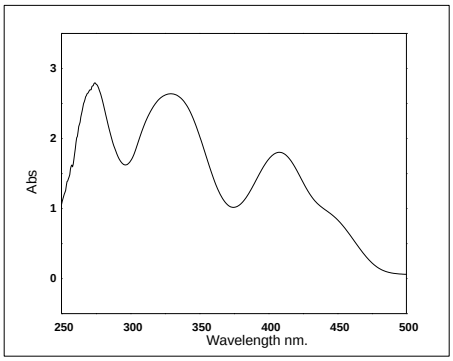
الصورة (V-10): المعقد (NiL_1) المحضر.





الشكل (V-26): بنية المعقد (NiL_1).

أ- تحليل مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible):



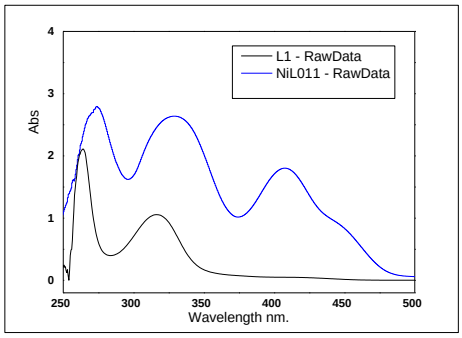
الشكل (V-27): طيف UV-Vis للمعقد (NiL_1).

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمعقد (NiL_1) للسند (L_1) الشكل (V-27) قمتي امتصاص عند (λ_{max}= 330 نانومتر)، (λ_{max}= 420 نانومتر) والتي تبرهن نوع الانتقال الإلكتروني الخاص بكل من، ($\pi \rightarrow \pi^*$)، ($n \rightarrow \pi^*$) و على التوالي.

الجدول (V-12): الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (NiL_1).

الانتقال الإلكتروني	الوظيفة	الطول الموجي λ_{max} (نانومتر)	الامتصاص
$\pi \rightarrow \pi^*$	C=N	370-300	2.6
$n \rightarrow \pi^*$	C=N	470-370	1.5

والشكل (V-28) يبين مقارنة طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للسند (L_1) مع المعقد (NiL_1) والنتائج ملخصة في الجدول (V-13).

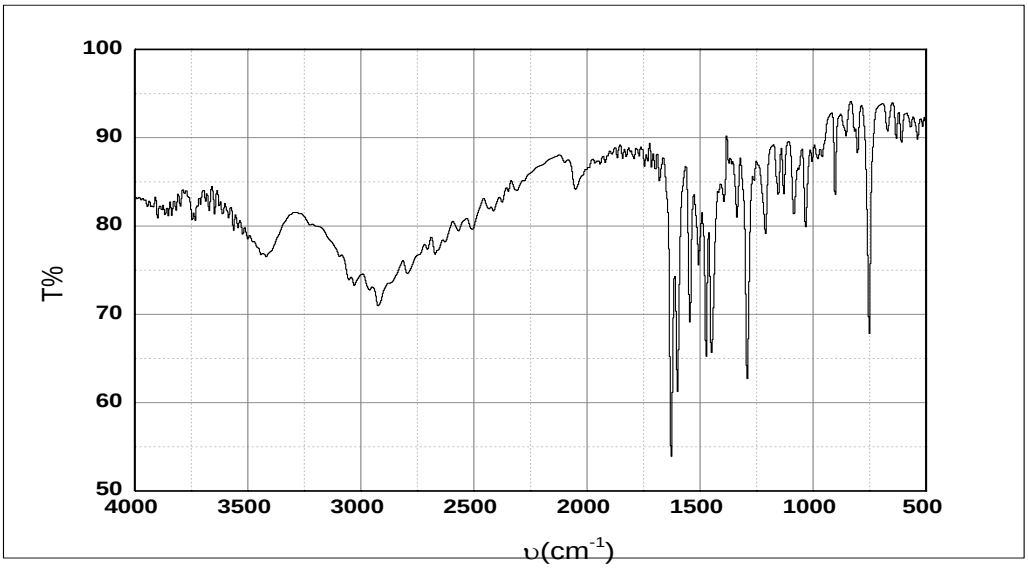


الشكل (V-28): طيف UV-Vis للسند (L_1) مع المعقد (NiL_1).

الجدول (V-13): مقارنة الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (NiL_1) مع السند (L_1).

الانتقال الإلكتروني	الطول الموجي λ_{max}(نانومتر)		$\Delta\lambda_{max}$ (نانومتر)
	المعقد (NiL_1)	السند (L_1)	
$\pi \rightarrow \pi^*$	330	265	65
$n \rightarrow \pi^*$	420	320	100

ب- تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):



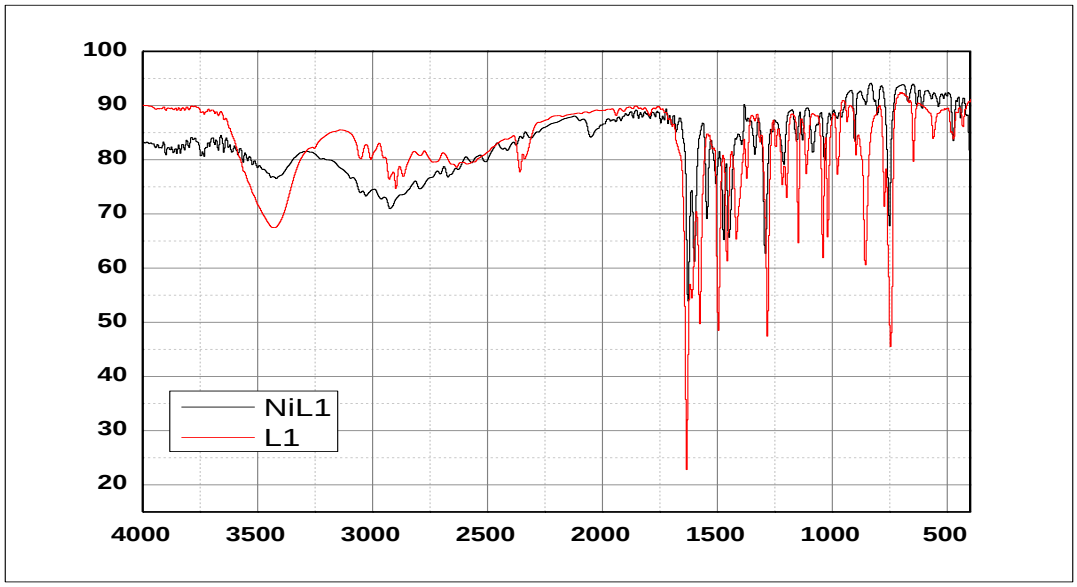
الشكل (V-29): طيف IR للمعقد (NiL_1).

تم تشخيص مواقع الحزم في طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (NiL_1) (الشكل (V-29)) أظهر وجود حزمة امتصاص عريضة ومتوسطة الشدة عند التردد (3421 سم$^{-1}$) تبين الاهتزازات الإمتطاطية لرابطة مجموعة الهيدروكسيل (O-H)، وملاحظة طيف ضعيف الامتصاص عند (3228 سم$^{-1}$) يبرهن وجود مجموعة (C-H) العطرية، وكذلك ظهور حزمتين ضعيفتين عند (3032 سم$^{-1}$) و(2924 سم$^{-1}$) دليل على الاهتزازات الإمتطاطية للمجموعة (C-H=) الخطية و(C-H) الخطية على التوالي.

كما يلاحظ طيف قوي الامتصاص عند التردد (1640 سم$^{-1}$) يؤكد وجود المجموعة الوظيفية (C=N)، تليه حزمة متوسطة الامتصاص عند (1450 سم$^{-1}$) تثبت وجود المجموعة الوظيفية (C=C)، وظهور طيف متوسط الامتصاص عند (470 سم-1) يؤكد حضور الرابطة (Ni-O)، وآخر عند (530 سم$^{-1}$) يثبت ارتباط الآزوت مع المعدن (Ni-N).

بالمقارنة مع دراسة سابقة كان التردد الاهتزازي للرابطة (Ni-O) عند (465 سم$^{-1}$)، أما التردد الاهتزازي المميز للرابطة (Ni-N) عند (590 سم$^{-1}$)، تم ملاحظة تقارب في قيم الطول الموجي بين المعقد المرجعي والمحضر وهذا ما يدل على صحة نجاح الدراسة [1].

والشكل (V-30) يبين مقارنة طيف الأشعة تحت الحمراء للسند (L_1) مع معقده (NiL_1)، النتائج ملخصة في الجدول (V-14).



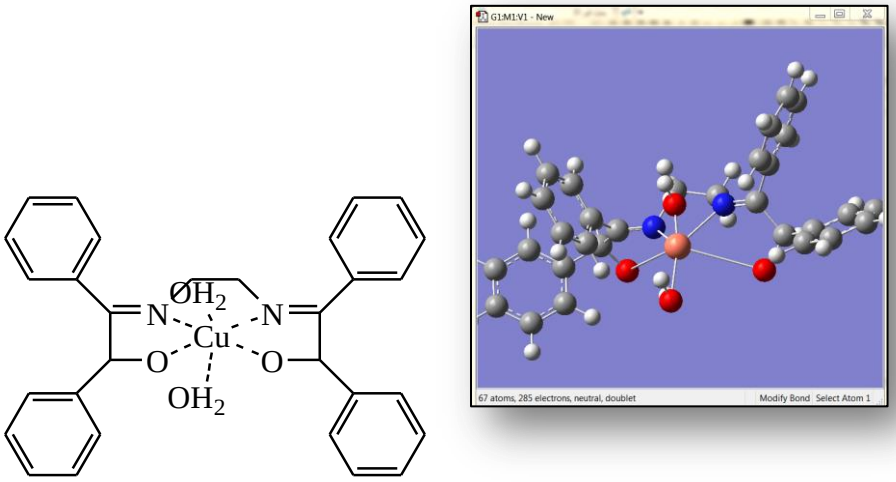
الشكل (V–30): طيف IR للسند (L_1) مع المعقد (NiL1).

الجدول (V–14): مقارنة ترددات طيف السند (L_1) مع المعقد (NiL_1).

الوظيفة	العدد الموجي υ ($سم^{-1}$)		Δυ ($سم^{-1}$)
	المعقد (NiL_1)	السند (L_1)	
O-H	3421	3429	8
C-H (عطري)	3228	3051	177
C-H=(خطي)	3032	2900	132
C-H (خطي)	2924	2870	54
C=N	1640	1640	0
C=C	1450	1496	46
Ni-N	530	–	–
Ni-O	470	–	–

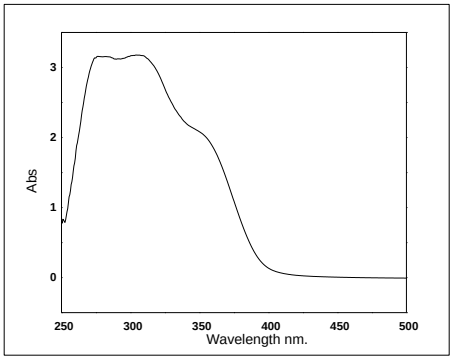
V.3.3- خصائص المعقد (CuL_2):

الصورة (V-11): المعقد (CuL_2) المحضر.



الشكل (V-31): بنية المعقد (CuL_2).

أ- تحليل مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible):



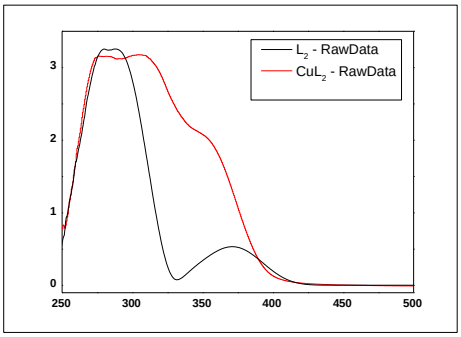
الشكل (V-32): طيف UV-Vis للمعقد (CuL_2).

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد (CuL_2) الشكل (V-32) قمتي امتصاص متتالية عند (λ_{max}= 325 نانومتر) نانومتر و(λ_{max}= 375 نانومتر) والتي تنسب إلى الطول الموجي المميز لـ ($\pi \longrightarrow \pi^*$) و($n \longrightarrow \pi^*$) على التوالي.

الجدول (V-15): الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (CuL_2).

الانتقال الإلكتروني	الوظيفة	الطول الموجي (λ_{max})(نانومتر)	الامتصاص
$\pi \longrightarrow \pi^*$	C=N	340-290	3.2
$n \longrightarrow \pi^*$	C=N	400-340	2.15

والشكل (V-33) يبين مقارنة طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للسند (L_2) مع المعقد (CuL_2) ملخصة في الجدول (V-16).

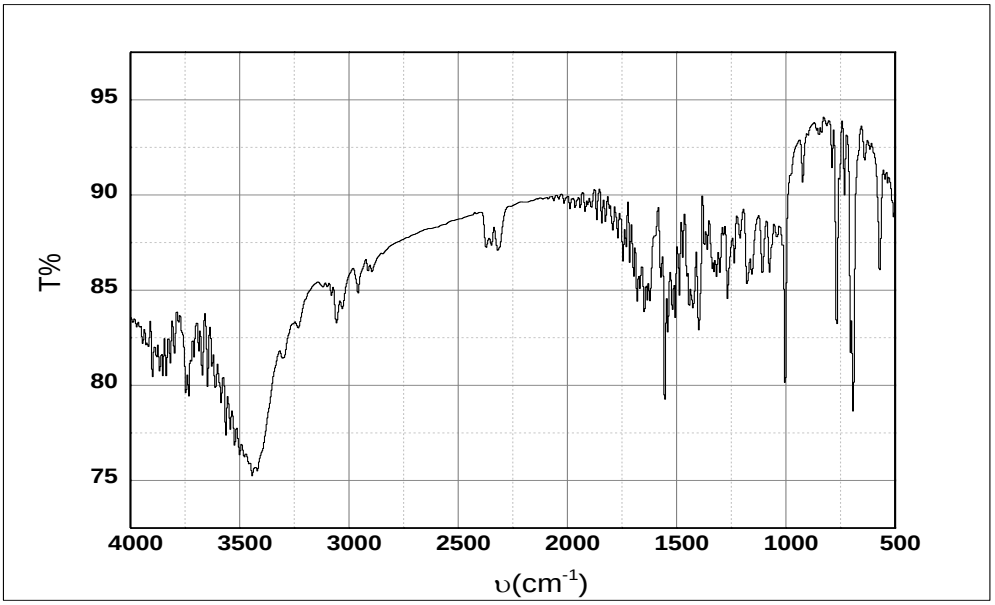


الشكل (V-33): طيف UV-Vis للسند (L_2) مع المعقد (CuL_2).

الجدول (V-16): مقارنة الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (CuL_2) مع السند (L_2).

الانتقال الإلكتروني	الطول الموجي (λ_{max})(نانومتر)		$\Delta\lambda_{max}$ (نانومتر)
	المعقد (CuL_2)	السند (L_2)	
$\pi \longrightarrow \pi^*$	325	285	40
$n \longrightarrow \pi^*$	375	365	10

ب- تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):

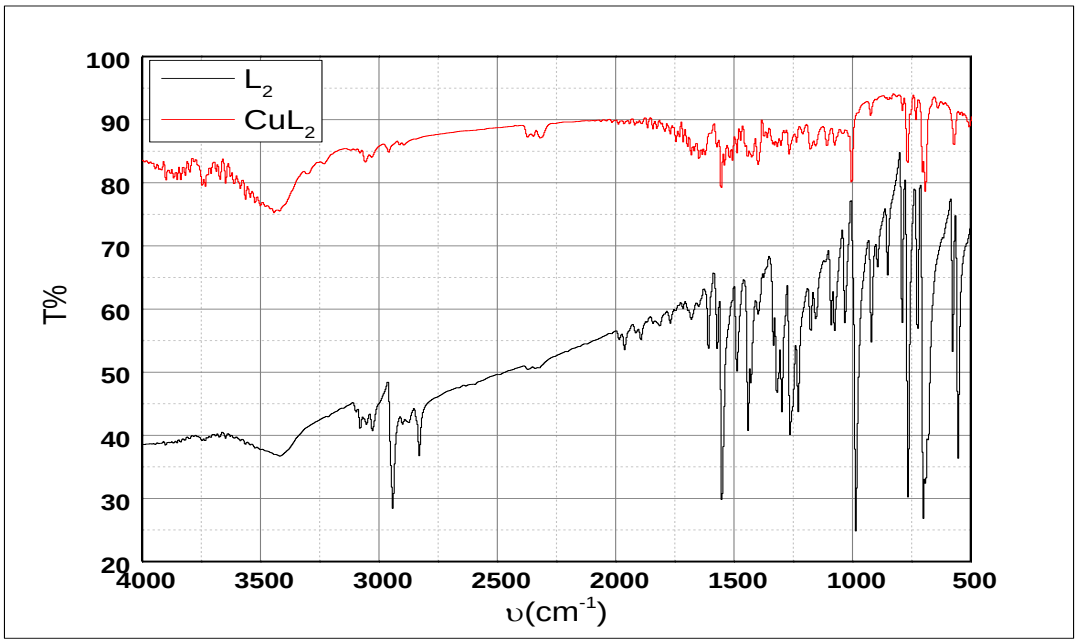


الشكل (V-34): طيف IR للمعقد (CuL_2).

تم تشخيص مواقع الحزم في طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد الجديد (CuL_2) (الشكل (V-34)) أظهر وجود حزمة امتصاص عريضة ومتوسطة الشدة عند التردد (3412 سم$^{-1}$) تبين الاهتزازات الإمتطاطية لرابطة مجموعة الهيدروكسيل (O-H)، وملاحظة طيف ضعيف الامتصاص عند (3059 سم$^{-1}$) يبرهن وجود مجموعة (C-H) العطرية، وكذلك ظهور حزمتين ضعيفتين عند (2950 سم$^{-1}$) و(2846 سم$^{-1}$) دليل على الاهتزازات الإمتطاطية للمجموعة (C-H=) الخطية و(C-H) الخطية على التوالي.

كما يلاحظ طيف قوي الامتصاص عند التردد (1570 سم$^{-1}$) يؤكد وجود المجموعة الوظيفية (C=N)، تليه حزمة متوسطة الامتصاص عند (1420 سم$^{-1}$) تثبت وجود المجموعة الوظيفية (C=C)، وظهور طيف متوسط الامتصاص عند (425 سم$^{-1}$) يؤكد حضور الرابطة (Cu-O)، وآخر عند (479 سم$^{-1}$) يثبت ارتباط الآزوت مع المعدن (Cu-N).

والشكل (V-35) يبين مقارنة طيف الأشعة تحت الحمراء للسند (L_2) مع معقده (CuL_2)، النتائج ملخصة في الجدول (V-17).



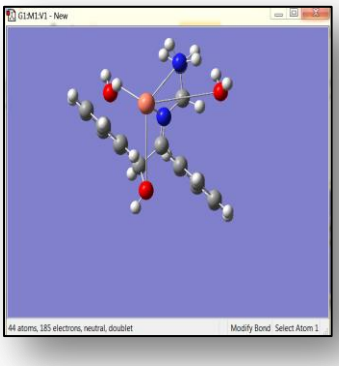
الشكل (V–35): طيف IR للسند (L_2) مع المعقد (CuL_2).

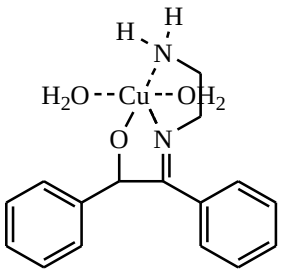
الجدول (V–17): مقارنة ترددات طيف السند (L_2) مع المعقد (CuL_2).

الوظيفة	العدد الموجي υ (سم$^{-1}$)		Δυ (سم$^{-1}$)
	المعقد (CuL_2)	السند (L_2)	
O-H	3412	3444	32
C-H (عطري)	3059	3055	4
=C-H(خطي)	2950	2943	7
C-H (خطي)	2846	2831	15
C=N	1570	1554	16
C=C	1420	1431	11
Cu-N	479	-	-
Cu-O	425	-	-

V.4.3- خصائص المعقد (CuL_3):

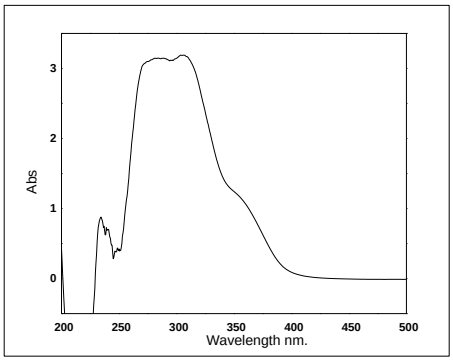
الصورة (V-12): المعقد (CuL_3) المحضر.





الشكل (V-36): بنية المعقد (CuL_3).

أ- تحليل مطيافية الأشعة المرئية-فوق البنفسجية (UV-Visible):



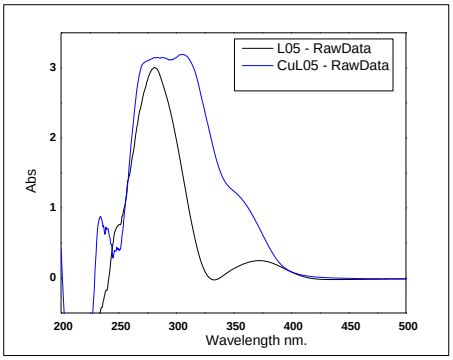
الشكل (V-37): طيف UV-Vis للمعقد (CuL_3).

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد (CuL_3) الشكل (V-37) قمتي امتصاص متتالية القمة الأولى تتواجد عند (λ_{max}=300 نانومتر) والثانية عند (λ_{max}=370 نانومتر)، والتي تنسب إلى نوع الانتقال ($\pi \longrightarrow \pi^*$) و($n \longrightarrow \pi^*$) على التوالي.

الجدول (V–18): الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (CuL_3).

الانتقال الإلكتروني	الوظيفة	الطول الموجي (λ_{max})(نانومتر))	الامتصاص
$\pi \longrightarrow \pi^*$	C=N	350–260	3.1
$n \longrightarrow \pi^*$	C=N	400–350	1.2

والشكل (V–38) يبين مقارنة طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للسند (L_3) مع المعقد (CuL_3)، والنتائج ملخصة في الجدول (V–19).

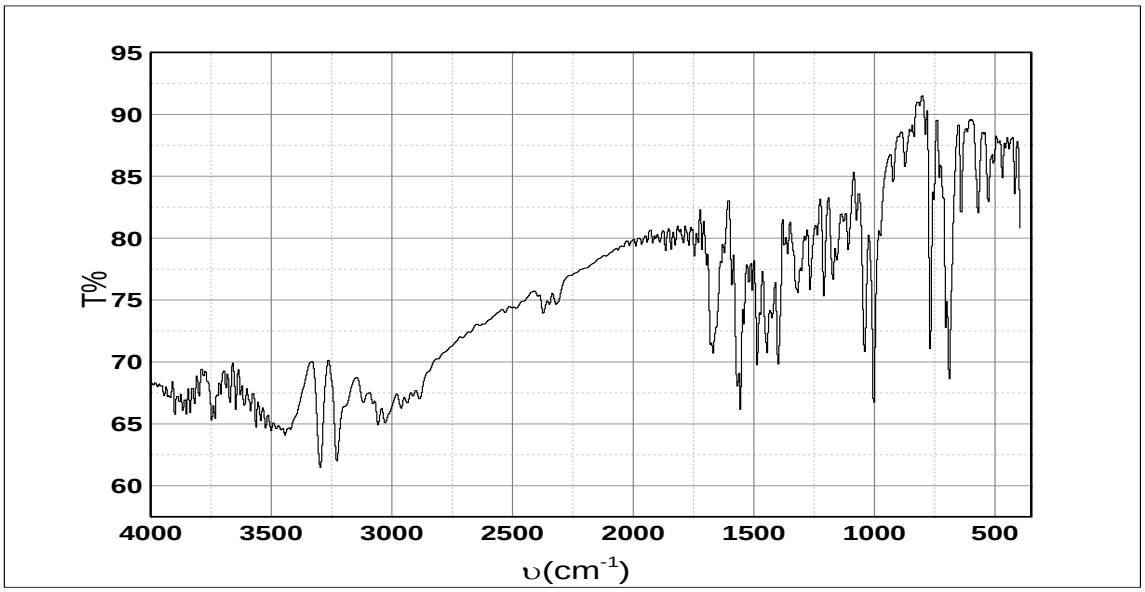


الشكل (V-38): طيف UV-Vis للسند (L_3) مع المعقد (CuL_3).

الجدول (V–19): مقارنة الأطوال الموجية المميزة لطيف المعقد (CuL_3) مع السند (L_3).

الانتقال الإلكتروني	الطول الموجي (λ_{max})(نانومتر))		$\Delta\lambda_{max}$ (نانومتر)
	المعقد (CuL_3)	السند (L_3)	
$\pi \longrightarrow \pi^*$	275	280	5
$n \longrightarrow \pi^*$	320	325	5

ب- تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):



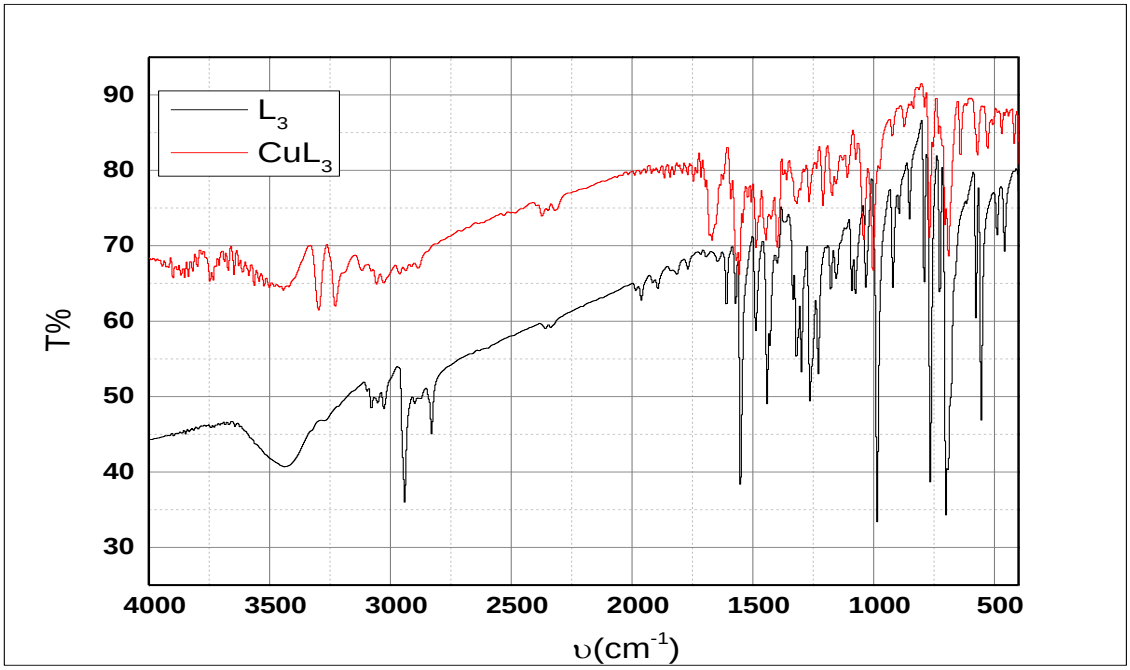
الشكل (V-39): طيف IR للمعقد (CuL_3).

تم تشخيص مواقع الحزم في طيف الأشعة تحت الحمراء للسند (L_3) (الشكل(V-39)) يوضح وجود حزمة امتصاص عريضة ومتوسطة الشدة عند (3421 سم$^{-1}$) دلالة على وجود المجموعة الوظيفية (O-H)، تليها حزمة امتصاص أخرى ثنائية الرأس ضعيفة الشدة عند (3197 سم$^{-1}$) دلالة على وجود (N-H) مجموعة الأمين أولي، وآخر ضعيف الامتصاص عند (3120 سم$^{-1}$) دلالة على وجود (C-H) عطري، وطيف متوسط الامتصاص عند (2962 سم$^{-1}$) دليل وجود (C-H) خطي، وطيف قوي الامتصاص عند (1670 سم$^{-1}$) يؤكد وجود المجموعة الوظيفية (C=N)، ووجود طيف متوسط الامتصاص عند (1489 سم$^{-1}$) دليل على المجموعة الوظيفية (C=C) العطرية.

وظهور طيف متوسط الامتصاص عند (460 سم$^{-1}$) يؤكد حضور الرابطة (Cu-O)، وآخر عند (570 سم$^{-1}$) يثبت ارتباط الآزوت مع المعدن (Cu-N).

بالإضافة إلى ذلك تمت المقارنة مع دراسة سابقة حيث كان التردد الاهتزازي للرابطة (Cu-O) عند (575 سم$^{-1}$)، أما التردد الاهتزازي المميز للرابطة (Cu-N) فكان عند (433 سم$^{-1}$)، تم ملاحظة تقارب في قيم الطول الموجي بين المعقد المرجعي والمحضر وهذا ما يدل على صحة نجاح الدراسة [3].

والشكل (V-40) يبين مقارنة طيف الأشعة تحت الحمراء للسند (L_3) مع معقده (CuL_3)، النتائج ملخصة في الجدول (V-20).



الشكل (V–40): طيف IR للسند (L_3) مع المعقد (CuL_3).

الجدول (V–20): مقارنة ترددات طيف السند (L_3) مع المعقد (CuL3).

الوظيفة	العدد الموجي(υ (سم$^{-1}$))		Δυ (سم$^{-1}$)
	المعقد (CuL_3)	السند (L_3)	
O-H	3421	3441	20
N-H	3197	3275	78
C-H (عطري)	3120	3055	65
=C-H(خطي)	3032	2943	89
C-H (خطي)	2962	2831	131
C=N	1670	1554	116
C=C	1489	1431	58
Cu-N	570	–	–
Cu-O	460	–	–

✓ **خلاصة:**

لقد بينت دراسة أطياف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية للمعقدات الصلبة المذابة في ثنائي ميثيل السلفوكسيد بتركيز 2.10^{-4} M ظهور قمم امتصاص مختلفة عن سنداتها، وعلى العموم فإن جميع هذه المعقدات تظهر امتصاصا عند الطول الموجي الأعظم λ_{max} أكبر مما هو عليه في السند بما يقارب (5–50) نانومتر وكما هو مبين في الأشكال (23–V)، (28–V)، (33–V) و(38–V).

وتم تشخيص مواقع الحزم في أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات الفلزية حول مواقع حزم كل الوظائف المميزة للسندات والمعقدات المحضرة ويلاحظ في الأشكال (25–V)، (30–V)، (35–V) و(40–V) أن الحزم في أطياف المعقدات الفلزية قد عانت من تغيرات في الشدة والموقع إذا ما قورنت مع حزم السندات الموضحة في الأشكال نفسها، بالإضافة إلى حدوث إزاحات صغيرة أو كبيرة لمعظم هذه الحزم بما يقارب (4–177) سم$^{-1}$وإن هذه التغيرات الحاصلة دليل على أن هناك انتقال إلكتروني أي حدوث التناسق وتكوين المعقدات التناسقية.

V.4- نتائج الدراسة البكتيرية:

من خلال دراسة النشاطية البيولوجية للسندات والمعقدات المحضرة وبعض المضادات الحيوية (المضادة لبعض الأنواع البكتيرية الممرضة) تحصلنا على النتائج المرفقة في الأشكال والجداول التالية:

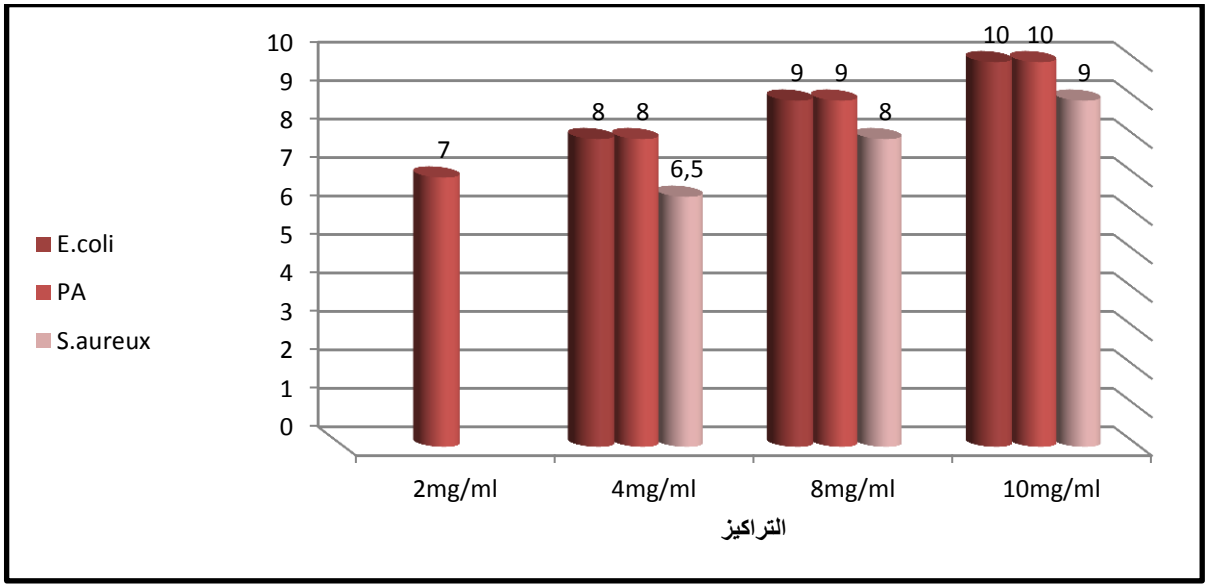
V.4.1- للسندات المحضرة:

V.4.1.1- السند (L_1):

أدت معاملة السلالات البكتيرية المختبرة بالسند (L_1) لأربعة تراكيز مختلفة إلى رسم مناطق تثبيط معتبرة، موضحة في الجدول والشكل التاليين:

الجدول (V-21): أقطار تثبيط السند (L_1).

التركيز(مغ/مل) / نوع البكتيريا	2	4	8	10
	قطر التثبيط (مم)			
E.coli	-	8	9	10
P. aeruginosa	7	8	9	10
S.aureux	-	6.5	8	9



الشكل (V-41): أعمدة بيانية توضح أقطار تثبيط السند(L_1).

من خلال الجدول (V-21) و الشكل (V-41) تم ملاحظة أن الأقطار التثبيطية للسند (L_1) لها قيم معتبرة عند كل السلالات البكتيرية المختبرة:

أ- عند *E. coli* :

تم ملاحظة أن أعلى قطر تثبيطي سجل عند التركيز 10(مغ/مل) إذ بلغ 10مم مقارنة بالتركيز8 والتركيز 4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 9 و8 مم على التوالي، بينما لم يتم تسجيل أي حساسية لهذه البكتيريا عند التركيز 2 (مغ/مل).

أ- عند *P. aeruginosa*:

تم ملاحظة أن أعلى قطر تثبيطي سجل عند التركيز 10 (مغ/مل) إذ بلغ 10 مم مقارنة بالتركيز 8 والتركيز 4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 9و8 مم على التوالي بينما سجل أقل قطر تثبيط عند التركيز 2 (مغ/مل) حيث بلغ 7 مم.

ب- عند *S.aureux* :

تم ملاحظ أن أعلى قطر تثبيطي سجل عند التركيز10 (مغ/مل) إذ بلغ 6 مم مقارنة بالتركيز 8 والتركيز 4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 8 و6.5 مم على التوالي، بينما لم يتم تسجيل أي قطر تثبيط عند التركيز 2 (مغ/مل).

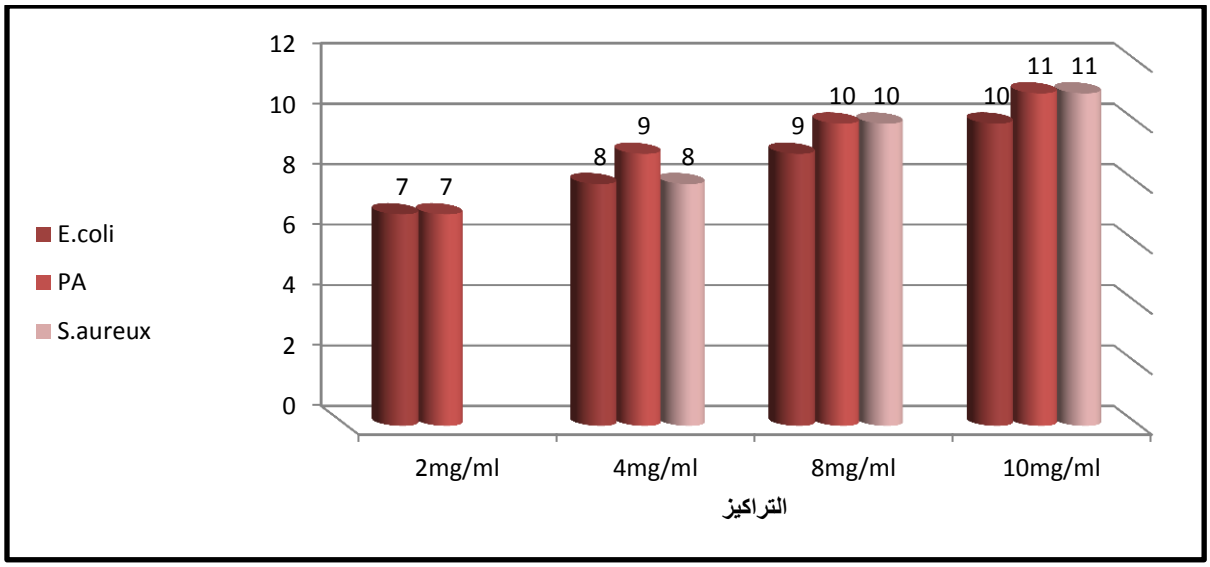
ومنه يمكن القول أن *P. aeruginosa* و*E. coli* أكثر حساسية للسند (L_1) من *S.aureux*.

V.4.1.2- السند (L_2):

أدت معاملة السلالات البكتيرية المختبرة بالسند (L_2) بأربعة تراكيز مختلفة إلى رسم مناطق تثبيط موضحة في الجدول والشكل التاليين:

الجدول (V-22): أقطار مناطق تثبيط السند (L_2).

التركيز(مغ/مل) / نوع البكتيريا	قطر التثبيط (مم)			
	2	4	8	10
E.coli	7	8	9	10
P. aeruginosa	7	9	10	11
S.aureux	-	8	10	11



الشكل (V-42): أعمدة بيانية توضح أقطار تثبيط السند (L_2).

من خلال الجدول (V-22) و الشكل (V-42) تم استنباط أن السند (L_2) حقق أقطار تثبيطية معتبرة عند كل السلالات البكتيرية.

ب- عند *E. coli*:

تم ملاحظة أن أعلى قطر تثبيطي سجل عند التركيز 10 (مغ/مل) إذ بلغ 10 مم مقارنة بالتركيز 8 و4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 9 و8 مم على التوالي، بينما سجل أقل قطر تثبيطي عند التركيز 2 (مغ/مل) حيث بلغ 7 مم.

ت- عند *P. aeruginosa*:

تم ملاحظة أن أعلى قطر تثبيطي سجل عند التركيز 10 (مغ/مل) إذ بلغ 11 مم مقارنة بالتركيز 8 و4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 10 و9 مم على التوالي بينما سجل أقل قطر تثبيط في التركيز 2 (مغ/مل) حيث بلغ 7 مم.

ث- عند *S.aureux*:

تم ملاحظة أن أعلى قطر تثبيطي سجل عند التركيز10 (مغ/مل) إذ بلغ 11 مم مقارنة بالتركيز 8 و4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 10 و8 مم على التوالي، بينما لم يسجل أي قطر تثبيطي عند التركيز 2 (مغ/مل).

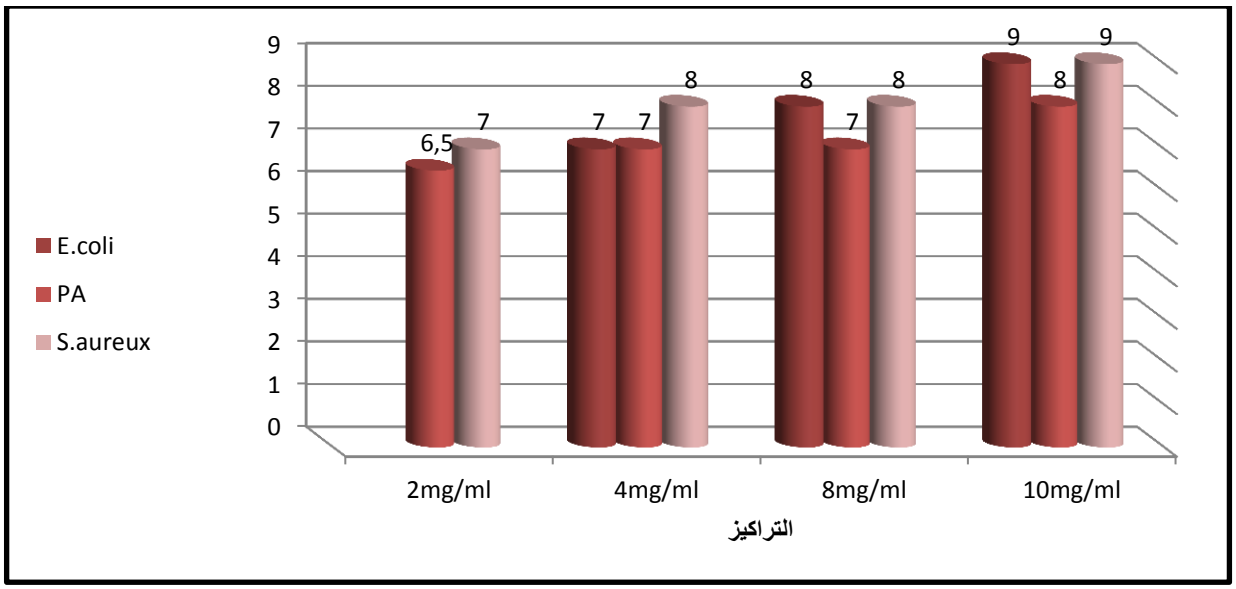
ومنه يمكن القول أن *P. aeruginosa* و *S.aureux* أكثر حساسية للسند (L_2) من *E. coli*.

V.3.1.4- السند (L_3):

أدت معاملة السلالات البكتيرية المختبرة بالسند (L_3) بتراكيز مختلفة إلى رسم مناطق تثبيط موضحة في الجدول والشكل التاليين:

الجدول (V-23): أقطار مناطق تثبيط السند (L_3).

قطر التثبيط (مم)				
التركيز(مغ/مل) / نوع البكتيريا	2	4	8	10
E.coli	-	7	8	9
P. aeruginosa	6.5	7	7	8
S.aureux	7	8	7	9



الشكل (V-43): أعمدة بيانية توضح أقطار تثبيط السند (L_3).

من خلال الجدول (V-23) والشكل (V-43) نلاحظ أن السند (L_3) حقق أقطار تثبيطية معتبرة عند كل السلالات البكتيرية.

أ- عند ***E. coli***:

تم ملاحظ أن أعلى قطر تثبيطي سجل عند التركيز 10 (مغ/مل) إذ بلغ 9 مم مقارنة بالتركيز 8 و4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 8 و7 مم على التوالي. بينما لم نسجل أي قطر تثبيط عند التركيز 2 (مغ/مل).

ب- عند ***PA***:

تم ملاحظ أن أعلى قطر تثبيطي سجل في التركيز 10 (مغ/مل) إذ بلغ 8 مم مقارنة بالتركيز 8و4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 7 مم بينما سجل أقل قطر تثبيط عند التركيز 2 (مغ/مل) حيث بلغ 6.5 مم.

ت- عند ***S.aureux***:

تم ملاحظ أن أعلى قطر تثبيطي سجل في التركيز10 (مغ/مل) إذ بلغ 9مم مقارنة بالتركيز 8 و4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 8 مم بينما سجل أقل قطر تثبيط في التركيز 2 (مغ/مل) حيث بلغ 7 مم.

ومنه يمكن القول أن *E. coli* و *S.aureux* أكثر حساسية للسند (L_3) من *P. aeruginosa*.

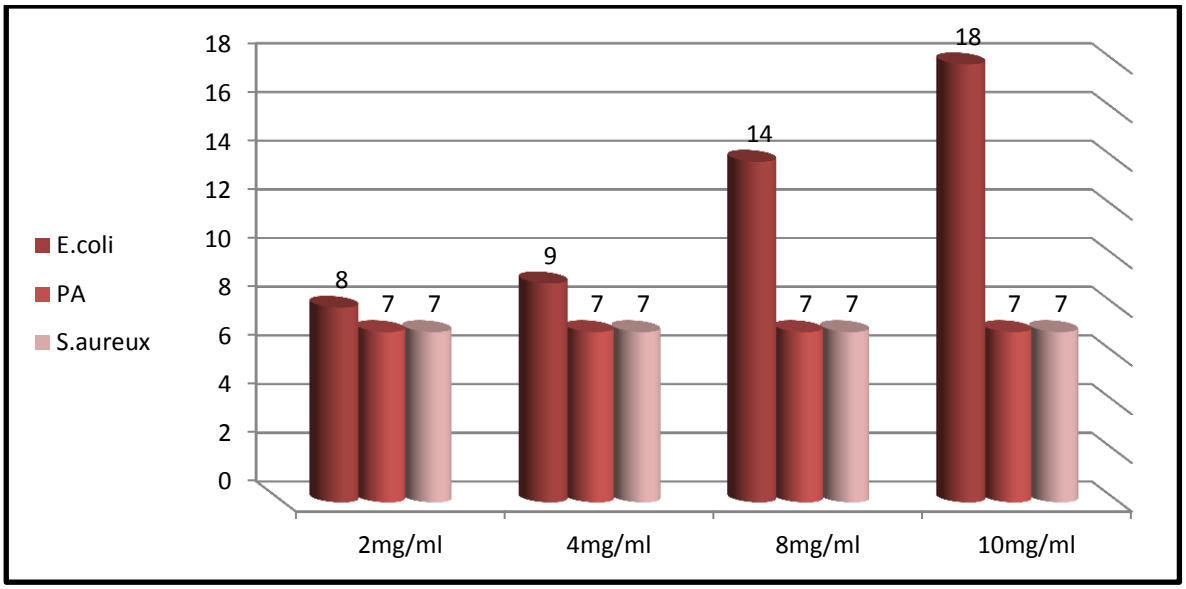
V.4.2- للمعقدات المحضرة:

V.4.2.1- المعقد (CuL_1):

أدت معاملة السلالات البكتيرية المختبرة بالمعقد (CuL_1) بتراكيز مختلفة إلى رسم مناطق تثبيط موضحة في الجدول و الشكل التاليين:

الجدول (V-24): أقطار مناطق تثبيط المعقد (CuL_1).

نوع البكتيريا / التركيز(مغ/مل)	2	4	8	10
	قطر التثبيط (مم)			
E.coli	8	9	14	18
P. aeruginosa	7	7	7	7
S.aureux	7	7	7	7



الشكل (V-44): أعمدة بيانية توضح أقطار تثبيط المعقد (CuL_1).

من خلال الجدول (V-24) و الشكل (V-44) نلاحظ أن المعقد (CuL_1) حقق أقطار تثبيطية معتبرة عند كل السلالات البكتيرية.

أ- عند *E. coli*:

تم ملاحظة أن أعلى قطر تثبيطي سجل عند التركيز 10 (مغ/مل) إذ بلغ 18 مم مقارنة بالتراكيز 8 و4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 14 و9 مم على التوالي. بينما سجل أقل قطر تثبيط في التركيز 2 (مغ/مل) حيث بلغ 8 مم.

ب- عند *P. aeruginosa* و*S.aureux*:

نلاحظ أن الأقطار التثبيطية عند كلا السلالتين في التراكيز الاربعة كانت متساوية اذ بلغ قطر التثبيط 7 مم.

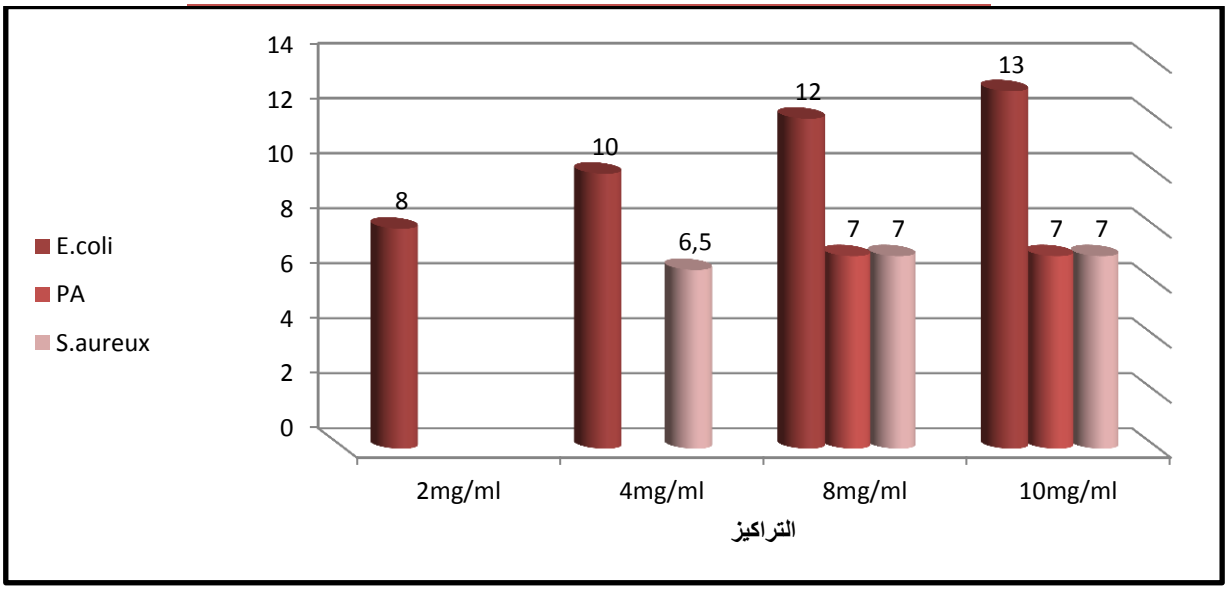
ومنه يمكن القول أن *E. coli* وأكثر حساسية للمعقد (CuL_1) من *P. aeruginosa* و*S.aureux* ويعزى ذلك إلى أن المادة الفعالة لديها فعالية حيوية وبيولوجية ضد الأحياء المجهرية حيث زيادة المادة الفعالة تعمل على تثبيط أنواع من البكتيريا.

V.2.2.4- المعقد (NiL_1):

أدت معاملة السلالات البكتيرية المختبرة بالمعقد (NiL_1) بتراكيز مختلفة إلى رسم مناطق تثبيط موضحة في الجدول و الشكل التاليين:

الجدول (V–25): أقطار مناطق تثبيط المعقد (NiL_1).

التركيز(مغ/مل) / نوع البكتيريا	2	4	8	10
	قطر التثبيط (مم)			
E.coli	8	10	12	13
P. aeruginosa	–	–	7	7
S.aureux	–	6.5	7	7



الشكل (V–45): أعمدة بيانية توضح أقطار تثبيط المعقد (NiL_1).

من خلال الجدول (V–25) والشكل (V–45) نلاحظ أن المعقد (NiL_1) حقق أقطار تثبيطية معتبرة عند كل السلالات البكتيرية.

أ– عند ***E. coli***:

نلاحظ أن أعلى قطر تثبيطي سجل في التركيز 10 (مغ/مل) إذ بلغ 13 مم مقارنة بالتركيز 8 و4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 12 مم و10 (مغ/مل) على التوالي. بينما سجل أقل قطر تثبيط في التركيز 2 (مغ/مل) حيث بلغ 8 مم.

ب– عند ***P. aeruginosa***:

نلاحظ أن أعلى قطر تثبيطي سجل في التركيز 10 و8 (مغ/مل) وإذ بلغ 7 مم بينما لم يسجل أي قطر تثبيط عند التركيز 4 و2 (مغ/مل).

ت- عند ***S.aureux*** :

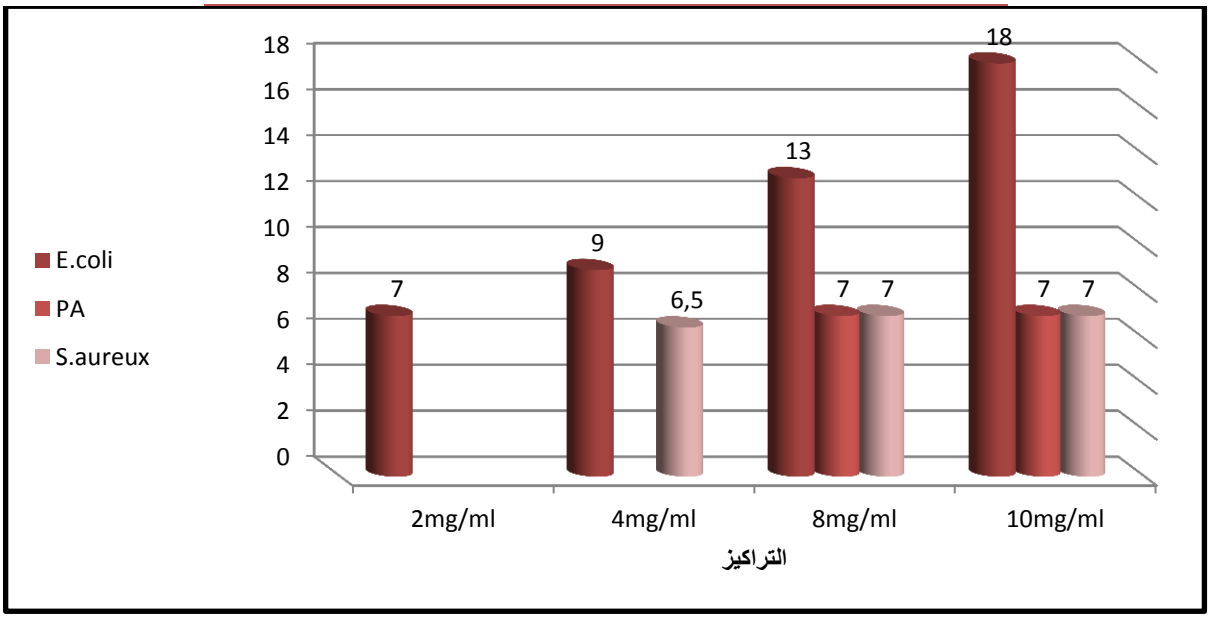
نلاحظ أن أعلى قطر تثبيطي سجل في التركيز10و8 (مغ/مل) وإذ بلغ7 مم مقارنة بالتركيز 4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 6.5 مم. بينما لم يسجل أي قطر تثبيط في التركيز 2 (مغ/مل).

V.4.2.3- المعقد (CuL_2):

أدت معاملة السلالات البكتيرية المختبرة بالمعقد (CuL_2) بتراكيز مختلفة إلى رسم مناطق تثبيط موضحة في الجدول والشكل التاليين:

الجدول (V-26): أقطار مناطق تثبيط المعقد (CuL_2).

قطر التثبيط (مم)				
التركيز(مغ/مل) / نوع البكتيريا	2	4	8	10
E.coli	7	9	13	18
P. aeruginosa	-	6.5	7	7
S.aureux	-	6.5	7	7



الشكل (V-46): أعمدة بيانية توضح أقطار تثبيط المعقد (CuL_2).

من خلال الجدول (V-26) و الشكل (V-46) نلاحظ أن المعقد حقق أقطار تثبيطية معتبرة عند كل السلالات البكتيرية.

أ- عند ***E. coli***:

تم ملاحظة أن أعلى قطر تثبيطي سجل عند التركيز 10 (مغ/مل) إذ بلغ 18 مم مقارنة بالتركيز 8 و4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 13 و9 مم على التوالي. بينما سجل أقل قطر تثبيط في التركيز 2 (مغ/مل) حيث بلغ 7 مم.

ب- عند ***P. Aeruginosa***:

تم ملاحظ أن أعلى قطر تثبيطي سجل في التركيز10 و8 (مغ/مل) وإذ بلغ 7 مم بينما سجل أقل قطر تثبيط عند 4 (مغ/مل) إذ بلغ 6.5 مم بينما لم يتم تسجل أي حساسية عند التركيز 2 (مغ/مل).

ت- عند ***S.aureux***:

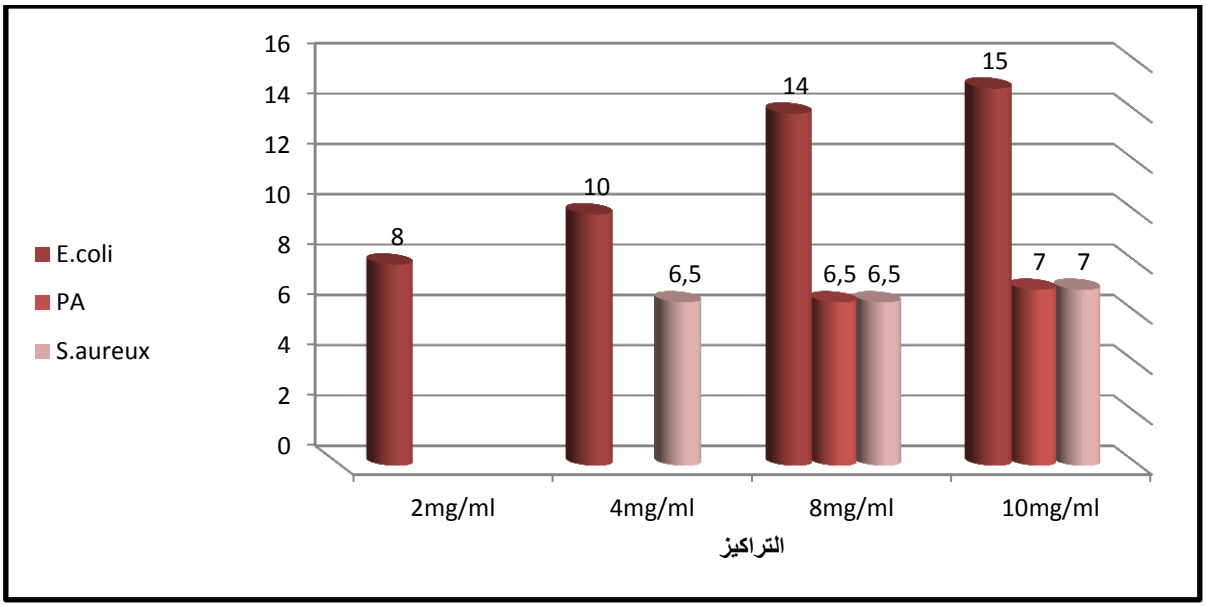
تم ملاحظ أن أعلى قطر تثبيطي سجل في التركيز 10 و8 (مغ/مل) إذ بلغ 7 مم مقارنة بالتركيز 4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 6.5 مم. بينما لم يسجل أي قطر تثبيط في التركيز 2 (مغ/مل).

V.4.2.3- المعقد (CuL_3):

أدت معاملة السلالات البكتيرية المختبرة بالمعقد (CuL_3) بتراكيز مختلفة إلى رسم مناطق تثبيط موضحة في الجدول و الشكل التاليين:

الجدول (V-27): أقطار مناطق تثبيط المعقد (CuL_3).

التركيز(مغ/مل) / نوع البكتيريا	قطر التثبيط (مم)			
	2	4	8	10
E.coli	8	10	14	15
P. aeruginosa	-	-	6.5	7
S.aureux	-	6.5	6.5	7



الشكل (V-47): أعمدة بيانية توضح أقطار تثبيط المعقد (CuL_3).

من خلال الجدول (V-27) والشكل (V-47) نلاحظ أن المعقد (CuL_3) حقق أقطار تثبيطية معتبرة عند كل السلالات البكتيرية.

أ- عند *E. coli*:

تم ملاحظة أن أعلى قطر تثبيطي سجل عند التركيز 10 (مغ/مل) إذ بلغ 15 مم مقارنة بالتركيز 8 و4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 14 و10 مم على التوالي، بينما سجل أقل قطر تثبيط عند التركيز 2 (مغ/مل) حيث بلغ 8 مم.

ب- عند *P. aeruginosa*:

تم ملاحظ أن أعلى قطر تثبيطي سجل عند التركيز 10 (مغ/مل) إذ بلغ 7 مم مقارنة بالتركيز 8 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 6.5 مم بينما لم نسجل أي قطر تثبيط عند التركيز4 و2 (مغ/مل).

ت- عند *S.aureux*:

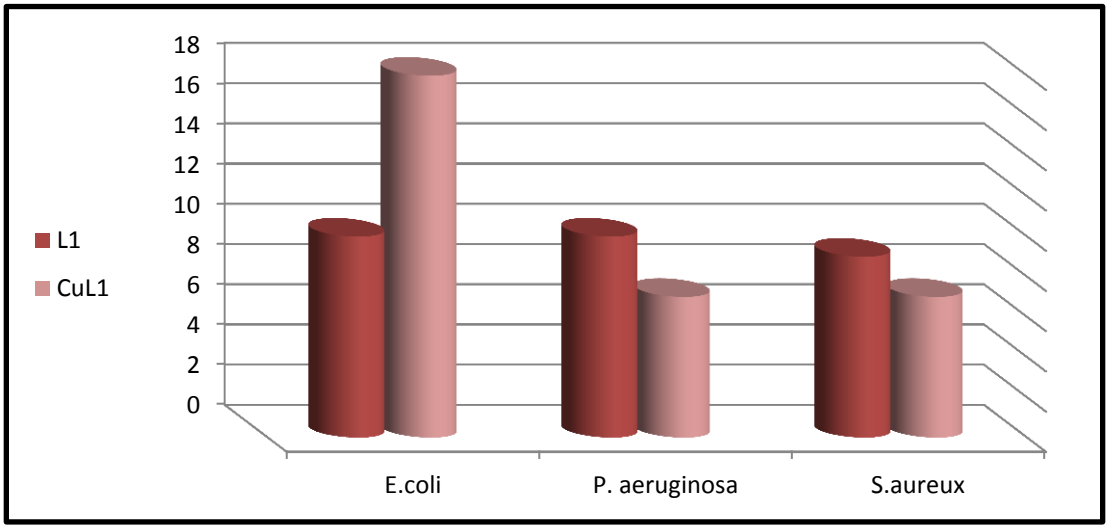
تم ملاحظ أن أعلى قطر تثبيطي سجل عند التركيز 10 (مغ/مل) إذ بلغ 7 مم مقارنة بالتركيز 8 و4 (مغ/مل) حيث بلغ قطر التثبيط 6.5 مم، بينما لم نسجل أي قطر تثبيط عند التركيز 2 (مغ/مل).

V.4.3- مقارنة النتائج:

تمت مقارنة نتائج أقطار التثبيط للسندات (L_1)، (L_2) و(L_3) المحضرة مع معقداتها (CuL_1)، (NiL_1)، (CuL_2) و(CuL_3) مع السلالات البكتيرية الثلاثة *E. coli*، *S.aureux* ، *P. aeruginosa*.

V.4.3.1- المعقد (CuL_1) مع السند (L_1):

تمت مقارنة نتائج أقطار التثبيط للمعقد (CuL_1) مع السند (L_1) عند التركيز 10 (مغ/مل)، النتائج ملخصة في الشكل التالي:



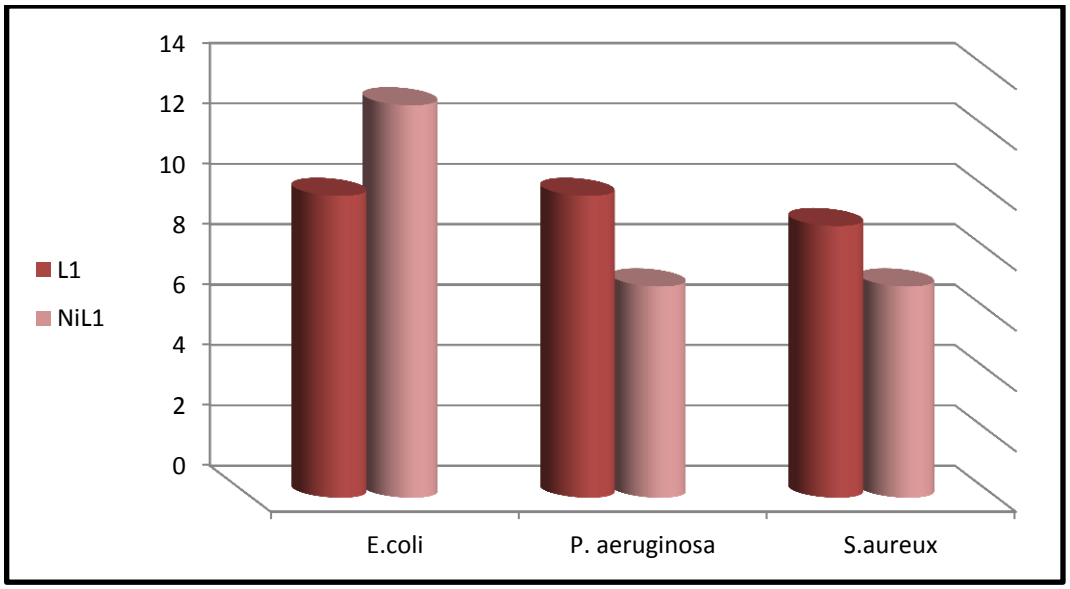
الشكل (V-48): أعمدة بيانية توضح مقارنة أقطار تثبيط المعقد (CuL_1) مع السند (L_1) عند التركيز 10 (مغ/مل).

من خلال الشكل (V-48) تم ملاحظة أن المعقد (CuL_1) حقق أعلى قطر تثبيطي مقارنة بالسند (L_1) عند E. coli للتركيز 10 (مغ/مل) حيث بلغ 18 مم.

ومنه يمكن القول أن E. coli أكثر حساسية للمعقد (CuL_1)

V.4.3.2- المعقد (NiL_1) مع السند (L_1):

تمت مقارنة نتائج أقطار التثبيط للمعقد (NiL_1) مع السند (L_1) عند التركيز 10 (مغ/مل)، النتائج ملخصة في الشكل التالي:



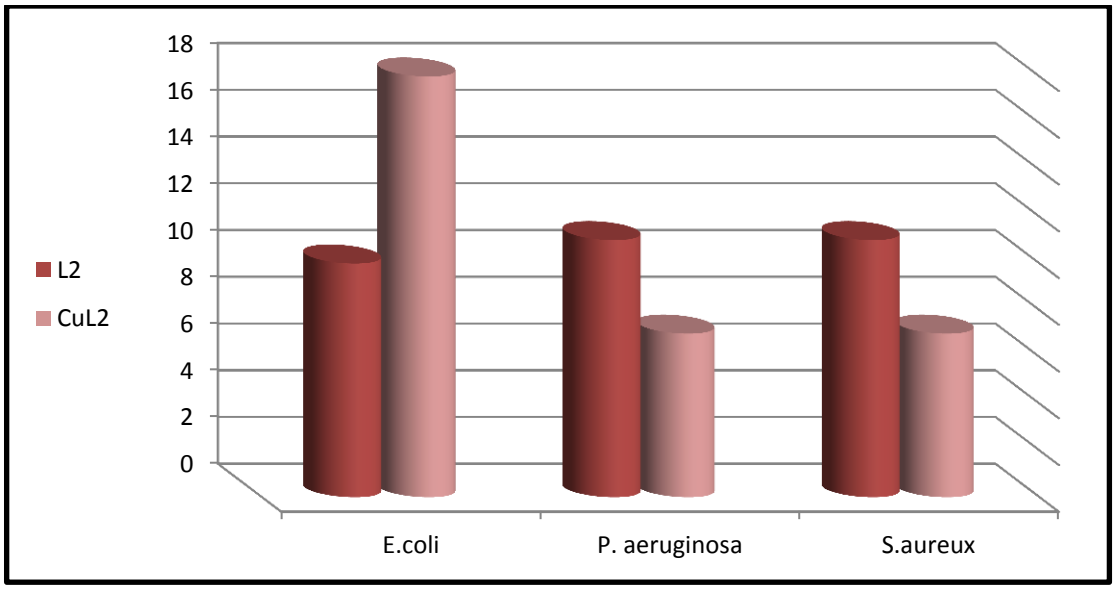
الشكل (V–49): أعمدة بيانية توضح مقارنة أقطار تثبيط المعقد (NiL_1) مع السند (L_1) عند التركيز 10 (مغ/مل).

من خلال الشكل (V–49) تم ملاحظة أن المعقد (NiL_1) حقق أعلى قطر تثبيطي مقارنة بالسند (L_1) عند *E. coli* للتركيز 10 (مغ/مل) حيث بلغ 13 مم.

ومنه يمكن القول أن *E. coli* أكثر حساسية للمعقد (NiL_1).

V.4.3.3– المعقد (CuL_2) مع السند (L_2):

تمت مقارنة نتائج أقطار التثبيط للمعقد (CuL_2) مع السند (L_2) عند التركيز 10 (مغ/مل)، النتائج ملخصة في الشكل التالي:



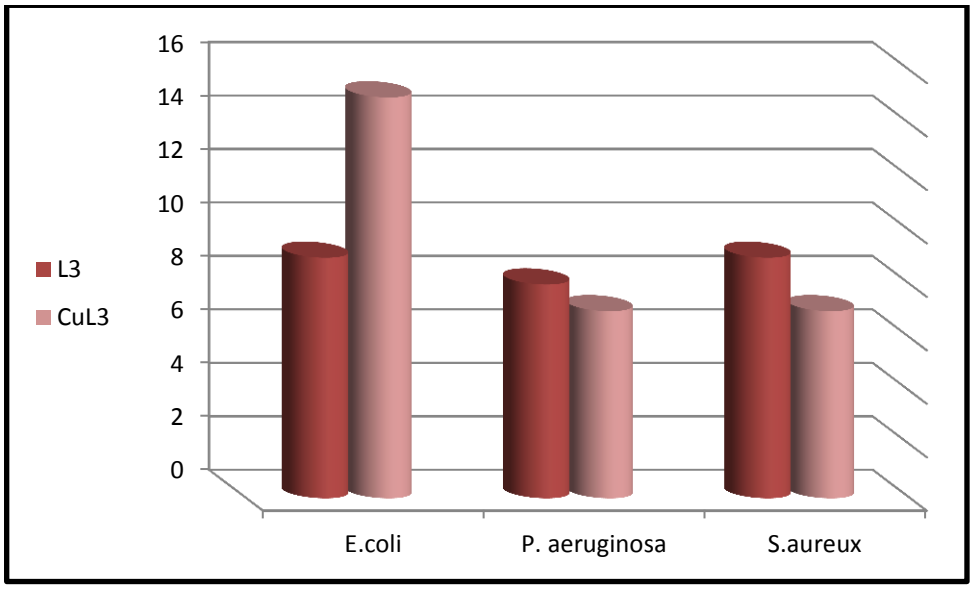
الشكل (V–50): أعمدة بيانية توضح مقارنة أقطار تثبيط المعقد (CuL_2) مع السند(L_2)عند التركيز 10 (مغ/مل).

من خلال الشكل (V-50) تم ملاحظة أن المعقد (CuL_2) حقق أعلى قطر تثبيطي مقدر بـ 18 مم مقارنة بالسند (L_2) والمقدر قطره بـ 9 مم عند السلالة البكتيرية *E. coli*، ثم يليه السند (L_2) بقطر 11 مم عند كل من السلالتين البكتيريين *S.aureux* و*P. Aeruginosa* أكثر من المعقد (CuL_2).

من خلال النتائج المتحصل عليها تبين أن المعقد (CuL_2) له حساسية ضد البكتيريا *E. Coli* أكبر من السند (L_2).

V.4.3.4- المعقد (CuL_3) مع السند (L_3):

تمت مقارنة نتائج أقطار التثبيط للمعقد (CuL_3) مع السند (L_3) عند التركيز 10 (مغ/مل)، النتائج ملخصة في الشكل التالي:



الشكل (V-51): أعمدة بيانية توضح مقارنة أقطار تثبيط المعقد (CuL_3) مع السند (L_3) عند التركيز 10 (مغ/مل).

من خلال الشكل (V-51) تم ملاحظة أن المعقد (CuL_3) حقق أعلى قطر تثبيطي مقدر بـ 15 مم مقارنة بالسند (L_3) والمقدر قطره بـ 9 مم عند السلالة البكتيرية E. coli، ثم يليه السند (L_3) بقطر 9،7 مم عند كل من السلالتين البكتيريين *P. aeruginosa S.aureux* ، على التوالي أكثر من المعقد (CuL_3).

من خلال النتائج المتحصل عليها تبين أن المعقد (CuL_3) له حساسية ضد البكتيريا E. Coli أكبر من السند (L_3).

✓ **خلاصة:**

بينت النتائج الملخصة في الجداول أن السندات والمعقدات المحضرة أثرت على نمو البكتيريا في التراكيز المختلفة المتغيرة وأن قطر منطقة التثبيط يزداد بزيادة تراكيز السندات والمعقدات المحضرة وبلغ أقصى حد له عند التركيز 10 (مغ/مل) خاصة مع البكتيريا *E. coli* بينما ينعدم تأثيره عند التراكيز 10 (مغ/مل) في كل من P. aeruginosa و S.aureux [4].

ويعزى ذلك إلى أن المادة الفعالة (C=N) في المعقدات [5] لديها أكثر فعالية حيوية وبيولوجية ضد الأحياء المجهرية مقارنة بالسندات[6].

❖ **أقطار التثبيط:**

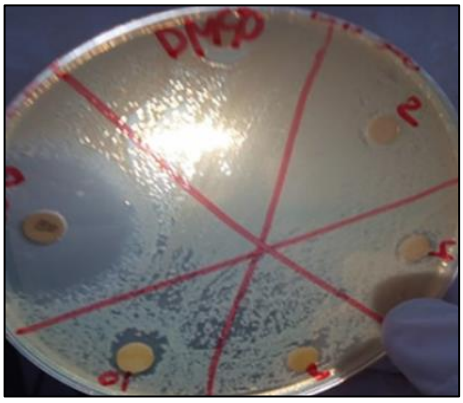
✓ **للسندات المحضرة:**

الصورة (V–13): تثبيط السلالات البكتيرية المستعملة على السند (L_1).

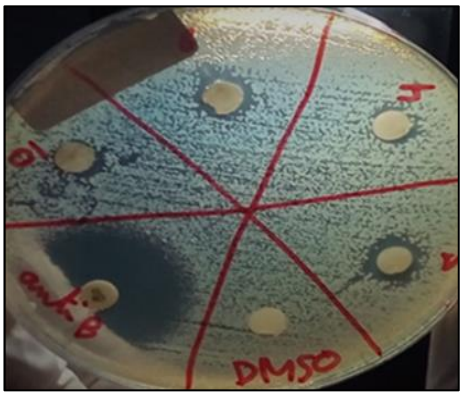
الصورة (V–14): تثبيط السلالات البكتيرية المستعملة على السند (L_2).

الصورة (V–15): تثبيط السلالات البكتيرية المستعملة على السند (L_3).

✓ المعقدات المحضرة:



الصورة(V–16): تثبيط سلالة E. coli على المعقد(NiL_1). الصورة(V–14): تثبيط سلالة E. coli على المعقد(CuL_2).



الصورة(V–46): تثبيط سلالة E. coli على المعقد(CuL_1). الصورة(V–47): تثبيط سلالةE. coliعلى المعقد(CuL_3).

المراجع الأجنبية:

[1] G. Garg, et al, "New Potential Antimalarial Agents: Synthesis And Biological Evaluation Of Some Schiff Base Ligand As Antimalarial Agents",International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, Vol. 4(9): 3588-3595, 2013.

[2] H. Al-Saadawy Nuha, et al, "Schiff Base [(Z)-2-((2-Aminoethyl)Imino)-1,2-Diphenylethanol)] and Their Metal Complexes: Synthesis and Characterization", American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS), Volume 18, No 1, pp 271-278,2016.

[3] N. Afza1, et al, "A Potent Urease Inhibitor:2-{[(2-{[(E)-(2-Hydroxyphenyl) Methylidene]Amino}Ethyl)Imino] Methyl}Phenol-Copper (Ii) Complex", International Journal Of Current Pharmaceutical Research, Vol 5, Issue 2, 83-85, 2013.

[4] Bruneton, "Plantes toxique et végétaux dangereuxpour l'homme et les animaux". Editions Tec et Doc. Paris. p, 153, 1999.

[5] H. Nishihara, "Multi-mode molecular switching properties and functions of azo-conjugated metal complexes," Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 77, pp. 407-428, 2004.

[6] زيدان محمد، "دراسة الفعالية المضادة للأكسدة والبكتيريا لمستخلصات الرمان"، رسالة دكتوراه، قسم الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2018.

الخاتمة العامة

تعتبر سندات شيف صنف مهم جدا في الكيمياء التناسقية لما لها من تطبيقات واسعة في مجالات مختلفة، ففي السنوات الأخيرة زاد الاهتمام بشكل كبير في تحضير ودراسة خواص معقدات العناصر الانتقالية الحاوية على سندات شيف.

و من هذا المنطلق تم القيام بتحضير ثلاث سندات شيف حاملة للوظيفة الإيمينية (L_1)، (L_2) و(L_3)، إنطلاقا من عملية التكثيف لمركبات كربونيلية؛ البنزوين وسالسيالدهيد مع إيثان ثنائي الأمين، وتم اصطناع معقداتها بمفاعلتها مع العناصر الانتقالية في صورة أملاح للنيكل والنحاس وهي: (CuL_1)، (NiL_1)، (CuL_2) و(CuL_3).

- ✓ السند الأول (L_1)

(2-[2-[(2-hydroxyphenyl)methylideneamino]ethyl iminomethyl] phenol)

- ✓ السند الثاني (L_2)

2-[2-[(2-hydroxy-1,2-diphenylethylidene)amino]ethylimino]-1,2-**)**
(diphenylethanol

- ✓ السند الثالث (L_3)

(2-[(2-aminoethyl)imino]1,2-diphenylethanol)

شخصت كل من السندات والمعقدات المحضرة بواسطة الأشعة فوق البنفسجية–المرئية والأشعة تحت الحمراء، فكان تردد الوظيفة الإيمينية (C=N) عند (1640 سم$^{-1}$) للسند الأول، و (1554 سم$^{-1}$) لكل من السند الثاني والثالث.

وتم توضيح التأثير البيولوجي للمركبات المحضرة وامكانية استعمالها في المجال الطبي من خلال تأثيرها في تثبيط نمو ثلاثة أنواع بكتيرية (*Escherichia.Colie*، *Staphylococcus* و*Pseudomonas*) فحققت بذلك نتائج جد معتبرة.

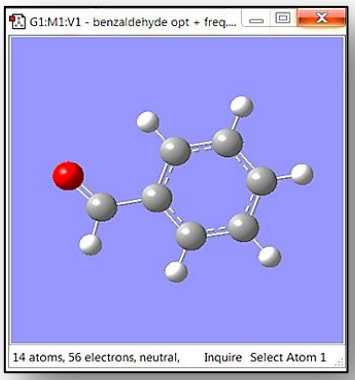
واتضح في هذه الدراسة أن المعقدين (CuL_1) و(CuL_2) كانا الأكثر فعالية وحساسية في تثبيط البكتيريا وهذا عند السلالة *E.Coli* وقد قدر قطر التثبيط بـ 18مم عند التركيز 10(مغ/مل)، أي أنه كلما زاد التركيز زاد التثبيط ويرجع سبب انخفاض فعالية التثبيط لنقص تركيز المادة الفعالة.

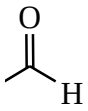
بناءً على ما تقدم من استنتاجات يمكن اقتراح التوصيات الآتية:

- ✓ تحضير عدة سندات شيف إنطلاقا من تكثيف مشتق من ساليسالدهيد أو مشتق من بنزالهيد مع أمينات أولية حاملة لنظام مترافق (π).
- ✓ تحضير عدة معقدات شيف إنطلاقا من إتحادها عدة معادن انتقالية.
- ✓ دراسة خصائصها الفيزيائية والكيميائية بواسطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي، مطيافية الكتلة، التحليل الدقيق للعناصر، التحليل الحراري، تعيين نسبة الفلز، قياسات الوصلية الكهربائية المولارية، القياسات المغناطيسية، حيود الأشعة السينية.
- ✓ دراسة السندات والمعقدات المحضرة وتوضيح التأثير البيولوجي للمركبات المحضرة وامكانية استعمالها في المجال الطبي، دراسة فحوصات حيوية وسمية هذه المركبات على الخلايا البشرية وإمكانية استخدامها كأدوية في جانب المضادات الحيوية وكعلاج لمرض السرطان واختيار السند المحضر ومعقده في اجراء الفحوصات على الخط الخلوي السرطاني (Cell line) للكبد HepG2.

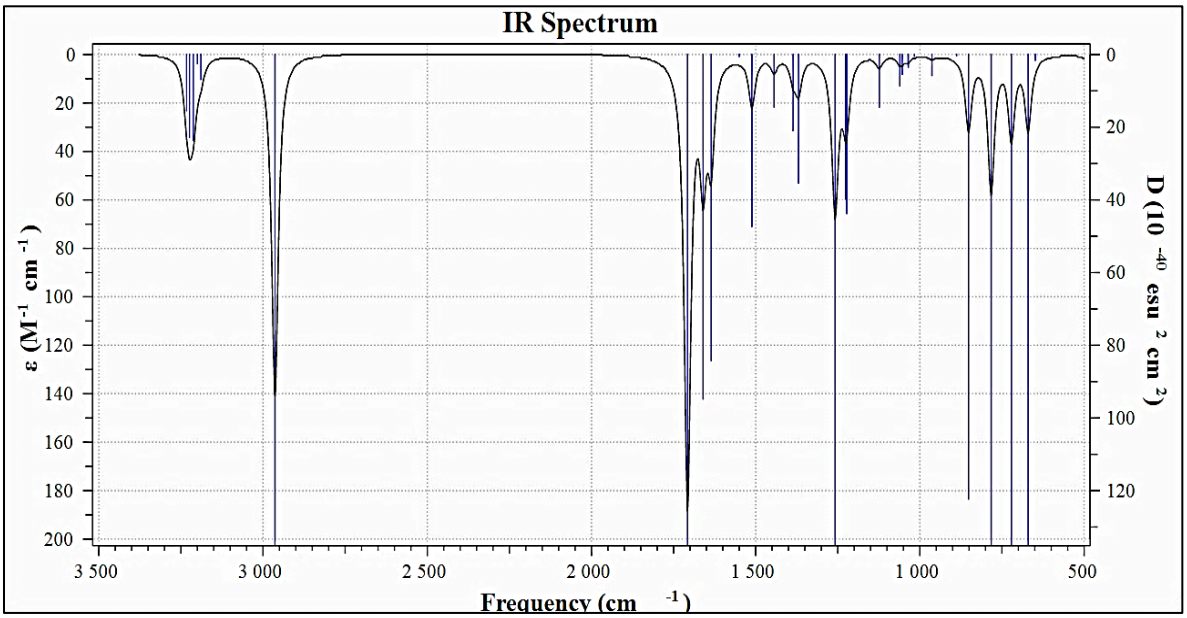
الملاحق

✓ الملحق (1):

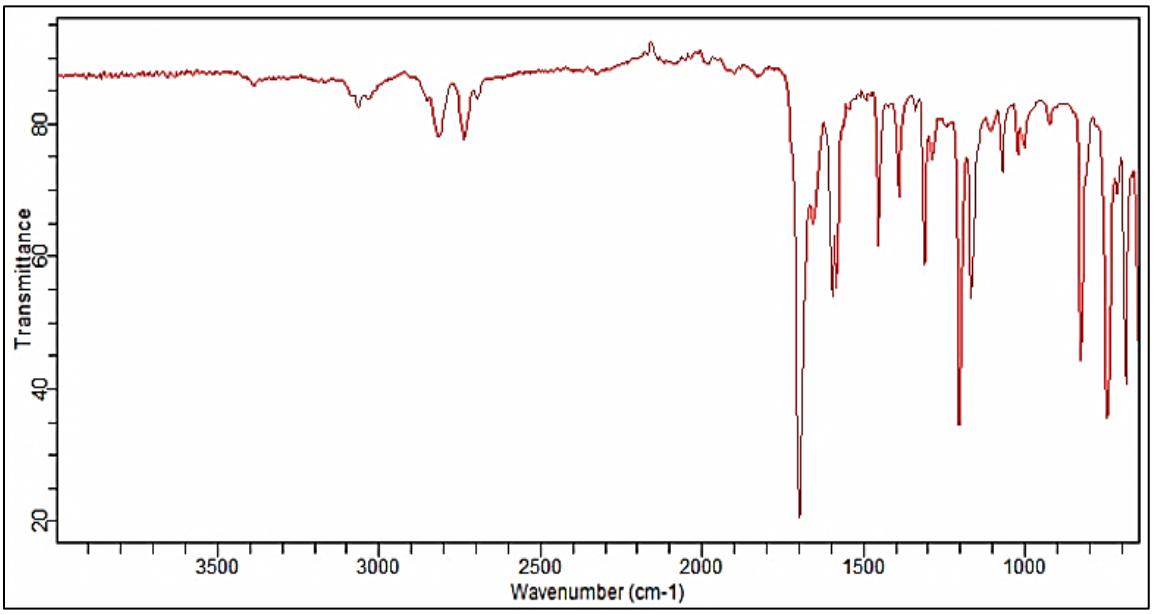




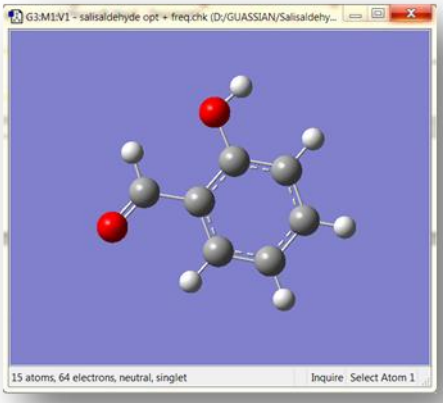
الشكل (1): بنية بنزالدهيد.

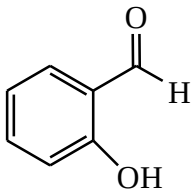


الشكل (2): طيف IR النظري لبنزالدهيد.

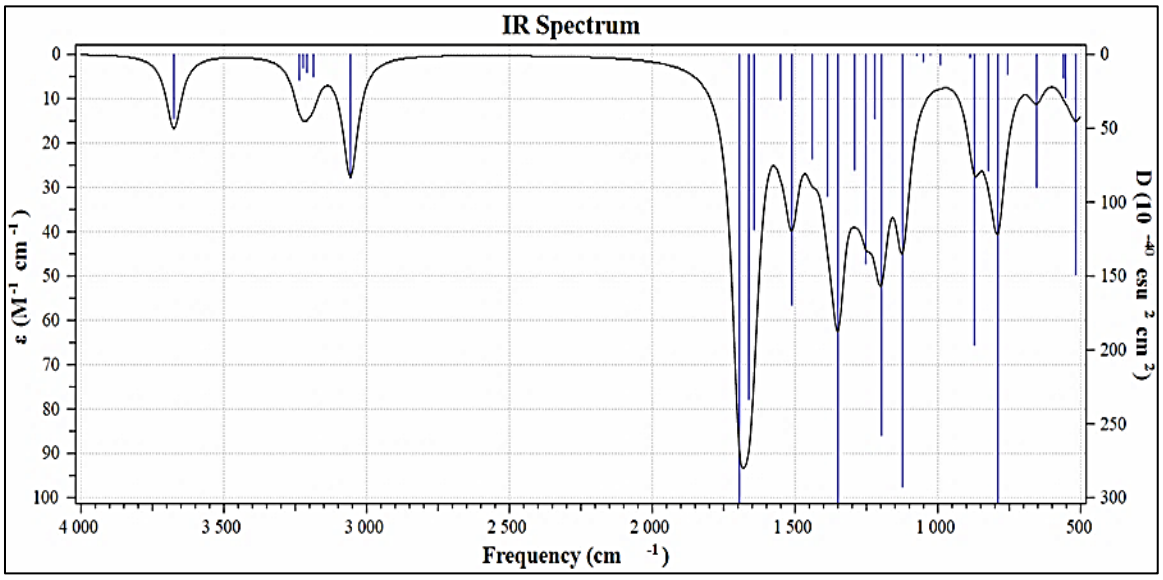


الشكل (3): طيف IR لبنزالدهيد

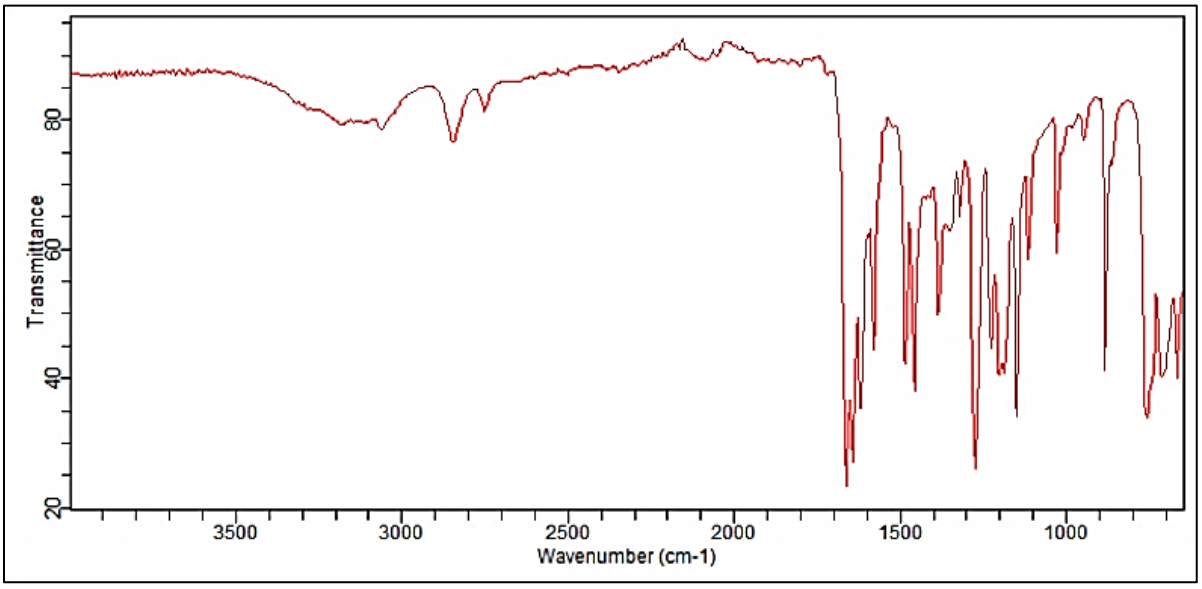




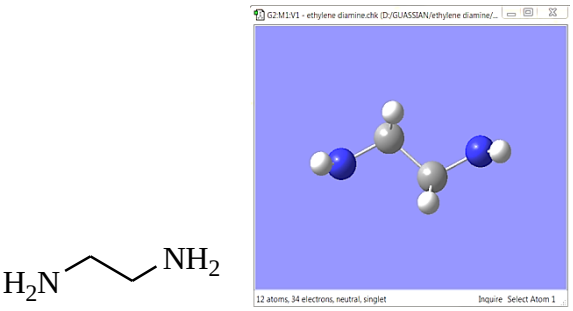
الشكل (4): بنية ساليسالدهيد.



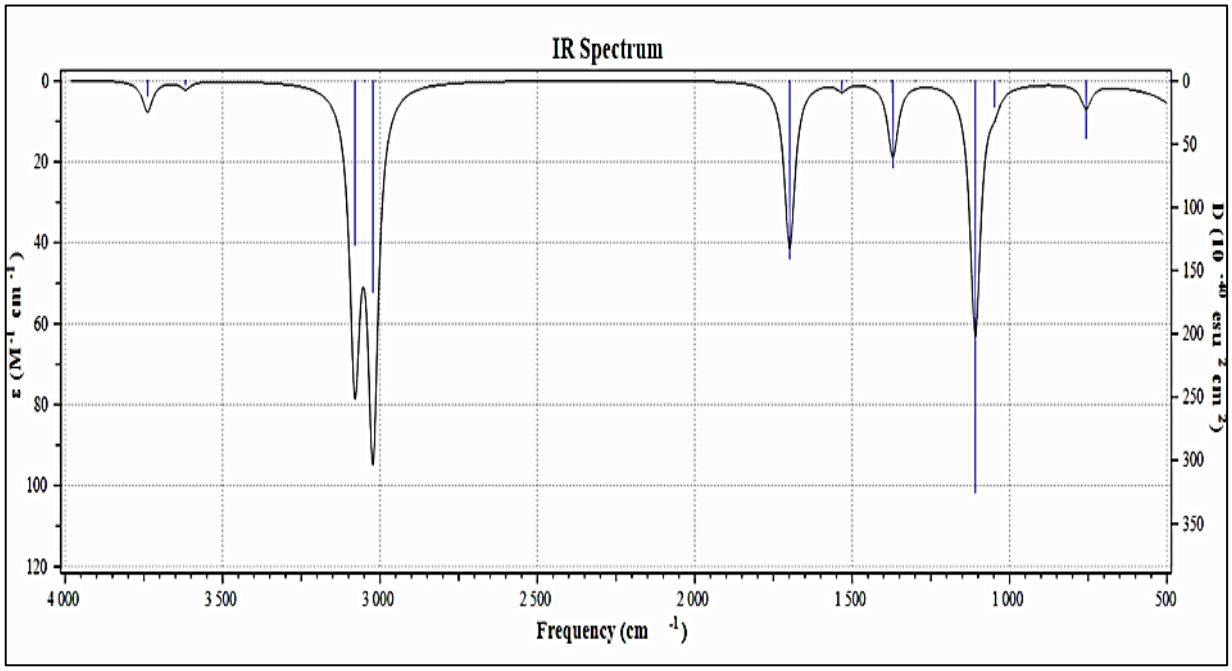
الشكل (5): طيف IR النظري لساليسالدهيد.



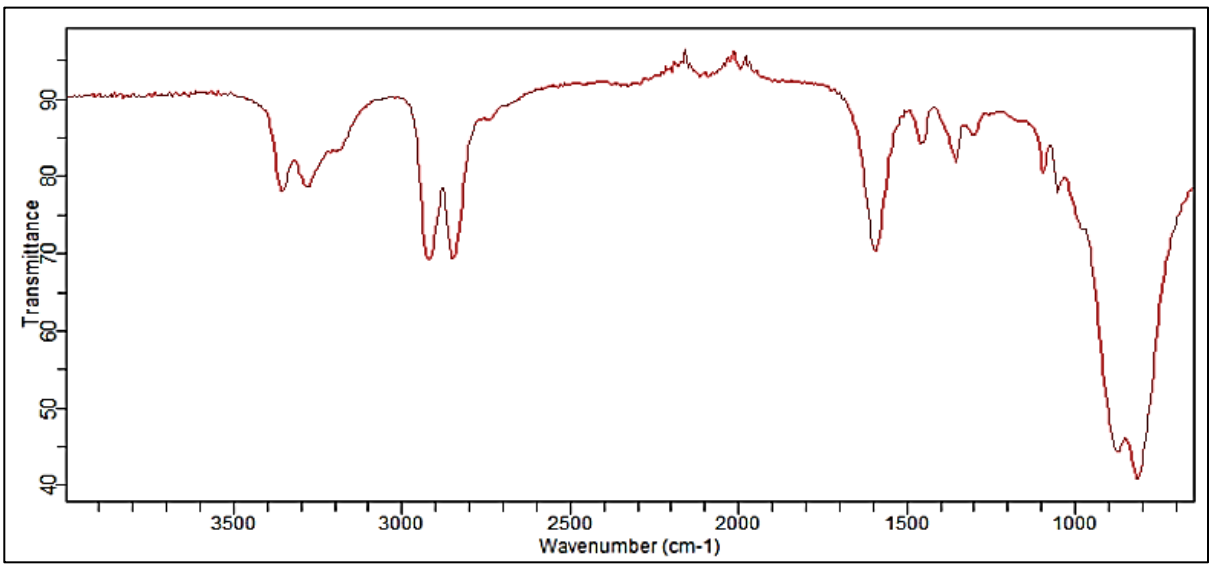
الشكل (5): طيف IR لساليسالدهيد.



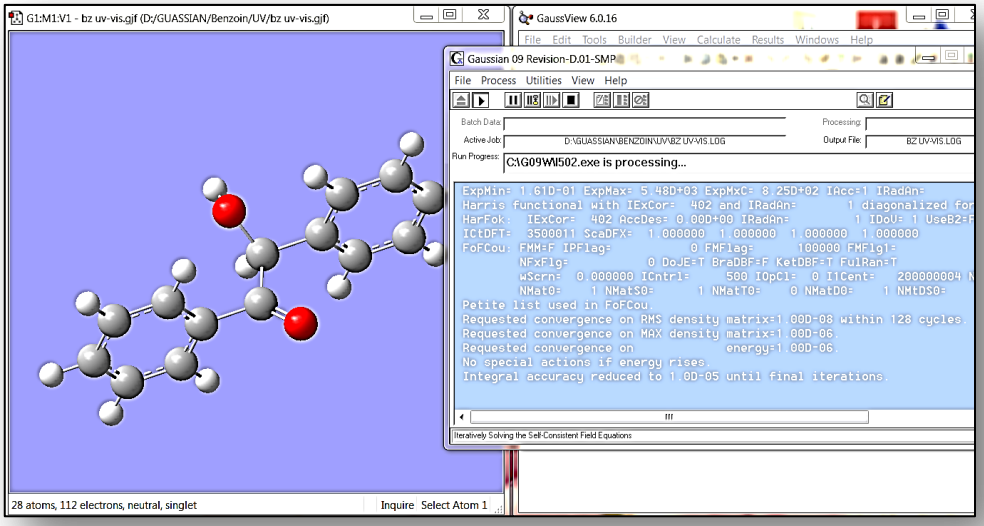
الشكل (6): بنية إيثان ثنائي الأمين.



الشكل (7): طيف IR النظري لإيثان ثنائي الأمين.

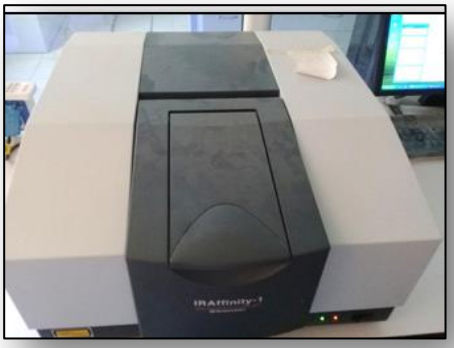


الشكل (7): طيف IR لإيثان ثنائي الأمين.



الشكل (8): عملية الحساب ببرنامج (*Gaussian 09 W*).

✓ الملحق (2):



الشكل (9): جهاز الأشعة تحت الحمراء.

الشكل (10): المكبس الخاص بتحضير الأقراص الصلبة.

الشكل (11): تحضير أقراص KBr.

الشكل (12): جهاز الأشعة فوق البنفسجية–المرئية.

الشكل (13): جهاز نقطة الانصهار.

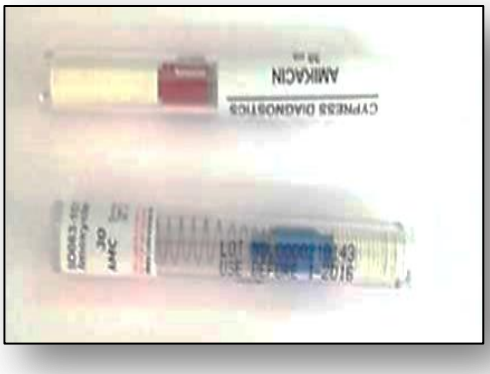
الشكل (14): شاطفة الأبخرة.

الشكل (15): حاضنة.

الشكل (16): جهاز قياس تركيز البكتيريا.

الشكل (17): معقمة.

الشكل (18): مجفف كهربائي.



الشكل (19): المضادين الحيويين Amoxyclav (AMC_{30}), Amicacine (AK_{30}) المستخدمة في المقارنة الإيجابية للنشاطية البكتيرية.

الملخص:

في هذا العمل تم تحضير بنجاح ثلاثة سندات حاملة للوظيفة الإيمينية؛ سندات "شيف"، وهذا انطلاقا من عملية التكثيف لمركبات كربونيلية وهي البنزوين وساليسالدهيد مع ايثيلان ثنائي الأمين كما تم مقارنه النتائج الطيفية النظرية (النمذجة الجزيئية وذلك باستعمال برنامج *GAUSSIAN 09 W*) بالنتائج الطيفية التجريبية وتبين أن نتائج كلا الطريقتين متقاربة إلى حد كبير،بالاضافه لاصطناع بعض المعقدات وذلك باتحاد هذه السندات مع العنصرين الانتقاليين :النيكل والنحاس.

شخصت المركبات المحضرة بوسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية والأشعة تحت الحمراء لتحديد أهم الروابط والوظائف المميزة لها، كما درست الفعالية المضادة للبكتيريا لثلاث سلالات بكتيرية مختلفة (pseudomonas، Escherichia Colie و*Staphylococcus*) فتبين أن المعقدات تملك فعالية جد معتبرة مقارنة بسنداتها.

الكلمات المفتاحية:

سندات، معقدات، وظيفة إيمينية، مركبات كربونيلية، بنزوين، ساليسالدهيد، ايثيلان ثنائي الأمين.

Abstract:

In this work, three bonds carrying the Amino function, "Schiff" ligand were successfully prepared from the process of condensation of carbonyl compounds, namely benzoine and salisaldehyde with ethylene diamine. The theoretical spectral results (molecular modeling using *GAUSSIAN 09 W*) were compared with the experimental spectral results, Both methods are very similar, in addition to the synthesis of some complex, by combining these bonds with the two transition elements: nickel and copper.

The compounds were diagnosed using ultraviolet-visual and infrared spectroscopy to determine the most important links and functions. The antibacterial activity of three different bacterial strains (*pseudomonas*, *Escherichia colie* and *Staphylococcus*) was also shown to be very effective compared to their bonds

Key words:

Bonds, compounds, Amino function, carbonyl compounds, benzoin, salisaldehyde, ethylenediamine, transition elements, ultraviolet-visual, infrared, bacterial strain.