

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

المركز الجامعي - العربي بن مهيدي - أم البواقي

معهد العلوم الدقيقة

- قسم الكيمياء -



مباحث 1 3 5

رقم التسلسلي:.....

رقم الترتيب:.....

عنوان البحث

تخليق معقدات من 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان
مع المعادن الإنتقالية لإستعمالها كمحفزات في عمليات
البلمرة والبلمرة الثلاثية

رسالة مقدمة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء

تخصص - كيمياء المواد -

من تقديم: لفرادة ليلي

لجنة المناقشة:

المركز الجامعي أم البواقي	أستاذ	رئيسا	ملك رسول ياسين الحلو
المركز الجامعي أم البواقي	أستاذ محاضر	مقررا	احسن بوشمة
المركز الجامعي أم البواقي	أستاذ محاضر	ممتحنا	مصطفى بوهنقل
جامعة قسنطينة	أستاذ محاضر	ممتحنا	عبد الحميد بلعطار

06/A51

المقدمة

تطرقنا في هذا البحث إلى التخليق العضوي لمركبات جديدة أزوتية حلقية مشبعة غير متجانسة من النوع 1, 3, 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان بمستبدلات متماثلة وغير متماثلة وذلك لإستعمالها في تحضير معقدات مع المعادن الإنتقالية حيث أن هذه المعقدات من بين المركبات الجديدة الهامة في الصناعة الكيميائية مثل المعقدات الكرومية التي يمكن إستعمالها كمحفزات في عمليات البلمرة والبلمرة الثلاثية.

* تنقسم هذه المذكرة إلى ثلاث أجزاء يظم الجزء الأول منها وهو الجزء النظري الدراسة النظرية للأمينات، مركبات ثلاثي أزا حلقي الهكسان، المعقدات والمحفزات بصفة عامة.

* أما الجزء الثاني فيحتوي على الجزء العملي الذي يبين التخليق العضوي لمركبات 1, 3, 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان بمستبدلات متماثلة وغير متماثلة ابتداءا من تفاعل تكاثف بين الأمين الأولي والفورم ألدهيد وتحضير بعض المعقدات بوجود ثنائي كلور النحاس (II) وثنائي كلور الكاديوم (II).

* أما الجزء الأخير فيضم النتائج ومناقشتها وذلك باستعمال مطيافية IR، $RMN-^1H$ ، $RMN-^{13}C$ ودراسة البنية بواسطة إنعراج الأشعة السينية RX لمختلف مركبات 1, 3, 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان أما بالنسبة للمعقدات فقمنا بتشخيصها بواسطة بعض الطرق الفيزيائية كالصورة الفوتوغرافية ودرجة الإنصهار.

الفصل الأول

الجزء النظري

1.1. الأمينات

1.1.1. تعريف الأمينات

الأمينات هي مركبات عضوية أزوئية تشمل على الكربون، الهيدروجين والنتروجين وهي تعتبر من مشتقات الأمونيا نتجت باستبدال ذرة أو أكثر من ذرات هيدروجين الأمونيا بمجموعة الكيل أو مجموعة أريل وصيغتها العامة هي R_3N , R_2NH , RNH_2 وتصنف الأمينات إلى ثلاث مجموعات حسب عدد المجموعات المتصلة بذرة النيتروجين:

1- أمينات أولية (Primary Amines) رمزها $R-NH_2$

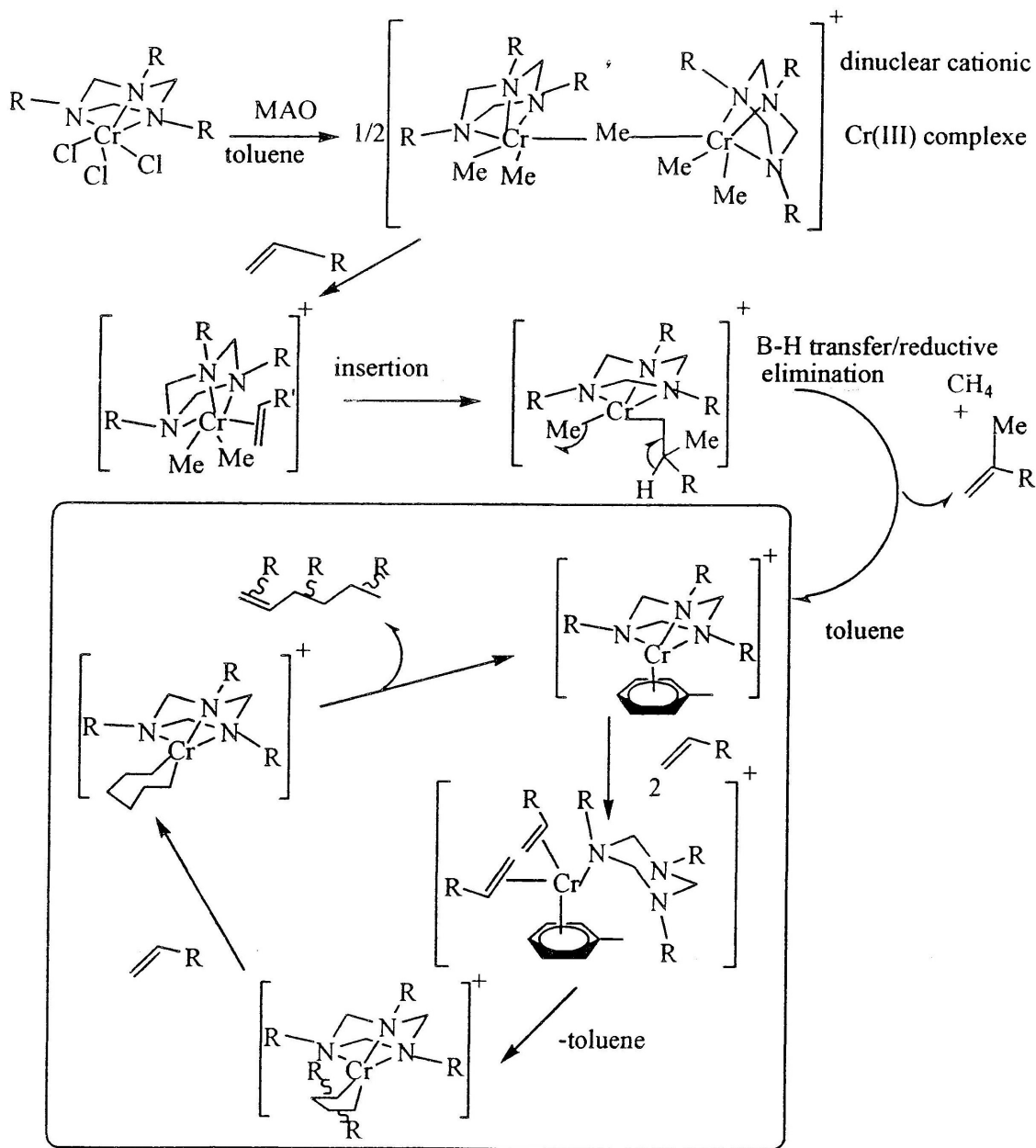
2- أمينات ثانوية (Secondary Amines) رمزها R_2-NH (R مجموعة الكيل أو أريل)

3- أمينات ثالثة (Tertiary Amines) رمزها R_3-N [1].

2.1.1. الخواص الفيزيائية للأمينات

- 1- المجموعات الأولى من عائلة الأمينات عبارة عن غازات أما المجموعات التي تحتوي جزيئاتها من 3-9 ذرات كربون (ما عدا ثلاثي مثيل أمين) فهي سائلة في درجة حرارة الغرفة.
- 2- الأمينات ذوات الكتل الجزيئية المنخفضة لها رائحة تشبه الأمونيا أما الأمينات الصلبة فلها رائحة خفيفة.
- 3- الأمينات الأروماتية بصفة عامة سامة جدا كما أنها تمتص بسهولة عن طريق الجلد و تؤدي إلى نتائج خطيرة.
- 4- كل الأمينات لها القدرة على الترابط الهيدروجيني مع الماء و منه فإن الأمينات ذوات الكتل الجزيئية الصغيرة تذوب بسهولة في الماء وتصل قابلية الذوبان إلى الحد الأدنى عندما تحتوي الصيغة الجزيئية على ستة ذرات كربون فأكثر.
- 5- تذوب الأمينات في المذيبات قليلة القطبية مثل الإيثر، الكحولات والبنزين.
- 6- يسهل أكسدة الأمينات الأروماتية في الهواء الجوي مع أن معظمها عديمة اللون عندما تكون نقية [2].

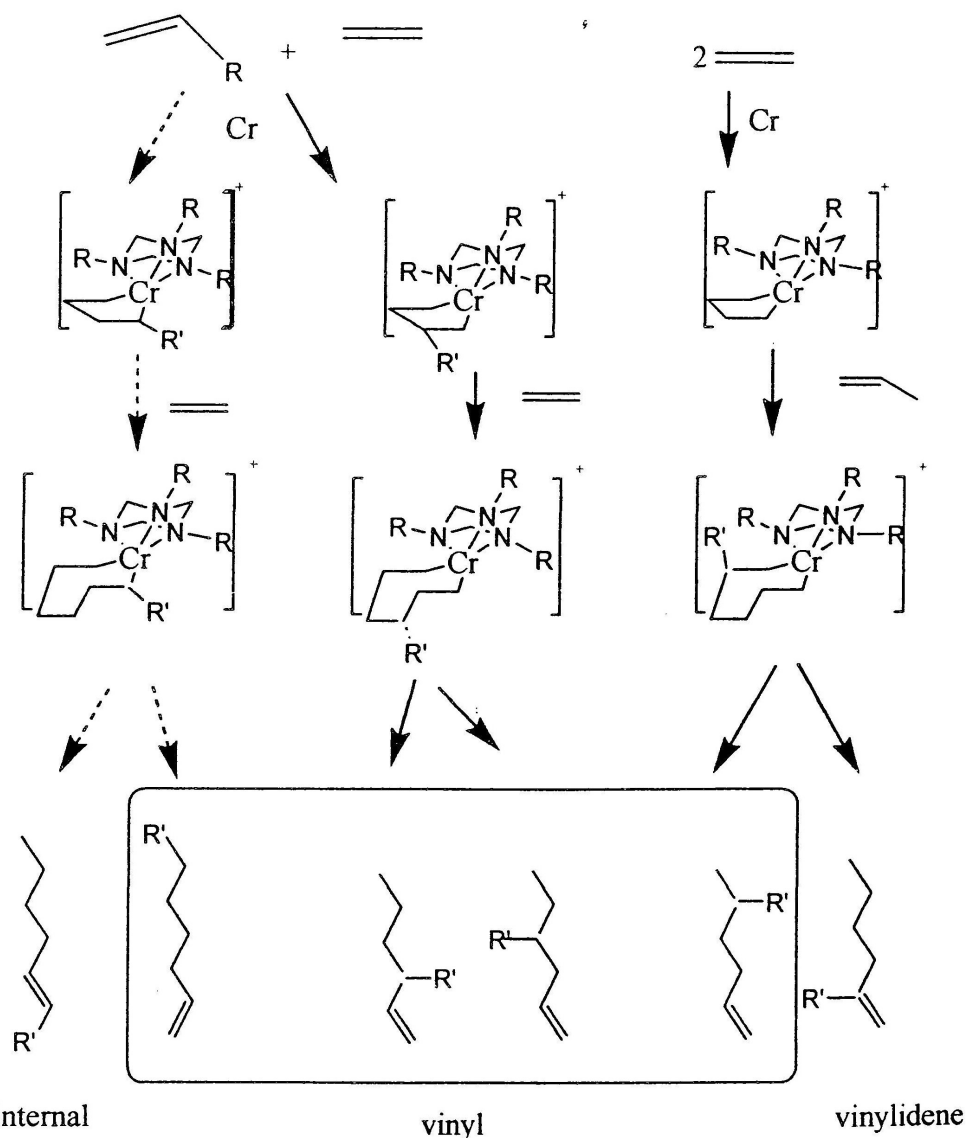
إن معقدات N-مستبدل-1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان مع الكروميوم تستطيع أن تفعل بمركب $\text{PhNMe}_2\text{H}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{AIR}_3$ أو مركب Methylaluminumoxane الذي يرمز له بالرمز MAO لتعطي محاليلًا تستعمل كمحفزات في عمليات البلمرة والبلورة الثلاثية لللايتان معتمدة في ذلك على نوعية المستبدلات R. إن الحصول على الإيزوميرات بالنسبة ل (Co-trimers) تستطيع أن تفسر بواسطة حلقي المعدن (metallocyclic) (مخطط-15) [33, 34].



مخطط- 15- الآلية المقترحة للبلمرة الثلاثية.

إن الدراسة الطيفية دلت على أن ثلاثي أزاقي الهكسان يبقى متساندا خلال التحفيز [35].
و إن التخليق الموافق لللايزوميرات للبلمرة الثلاثية (trimers) عند تحليله بواسطة مطيافية RMN يشبه التخليق الموافق للبلمرة [36,37].

أما بالنسبة لتخليق بولي إيثلن 1-هكسن (polyethylene-1-hexene) هو ناتج عن البلمرة الثلاثية للإيثلن (ethylene) و بعض منها ناتج عن (co-trimers) ل 1-هكسن و الإيثلن و الآلية المقترحة ل (Co-trimeriation) ل $R'-CH=CH$ و جزيئتان من الإيثلن تتم بواسطة الإدخال (Insertion) و الحذف (Elimination) كما في (المخطط -16) وأن نسبة بولي إيثلن 1-هكسن تعتمد بالدرجة الأولى على نوعية المستبدلات و درجة حرارة التفاعل [38].



مخطط -16- الآلية المقترحة ل (Co-trimeriation) ل $R'-CH=CH$ و جزيئتان من الإيثلن.

الفصل الثاني

الجزء العملي

1.II. التخليق العضوي للسندات (Les ligands)

1.I.II. التخليق العضوي ل 1، 3، 5 - ثلاثي أزا حلقي الهكسان ابتداء من

بروبيل أمين (المركب-1)

في دورق سعته 100 مل مزود بمكثف رادف ومغناطيس دوار نضع (35 ميلي مول، 1.964 غ) من هيدروكسيد البوتاسيوم المذابة في 15 مل من الماء، نضيف لها مع التحريك (30 ملي مول، 1.773 غ، 2.47 مل) من البروبيل أمين مع كمية زائدة من الفورم ألدهيد 10 مل بتركيز 36%. نترك التفاعل لمدة 14 ساعة في درجة حرارة الغرفة نقوم بعدها بإستخلاص الخليط 3×30 مل بثنائي كلور الميثان [39].

بعد عملية التجفيف بواسطة $MgSO_4$ نقوم بالترشيح ثم التبخير نحصل على محلول زيتي لونه شفاف، وزنه 5.009 غ، درجة غليانه ما بين $160-161^\circ$ م و المرود هو 78.05%. أعطى التحليل بواسطة C.C. M (CH_2Cl_2 ، Al_2O_3 ، 100%) بقعة واحدة

$$R_f = 0.77$$

أعطى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء \sqrt{IR} (سم⁻¹) الإمتصاصات التالية (شكل-5): 1685.48، 1030-1360، 1376.93، 1463.71، 2784.71، 2873.42، 2933.2، 2958.27.

5.4.I. تحضير المعقدات

1.5.4.I. تفاعلات الإستبدال المائية

وتعد تفاعلات إستبدال أيون سداسي مائيات الأكثر استخداما ويمكن أن يحدث إستبدال جزيئات الماء بسندات أخرى بشكل تدريجي لذا فقد يكون التفاعل تام أو غير تام حسب كمية السندات الموجودة في المحلول فمثلا بالنسبة لأملاح النحاس (II) فلا يحدث إستبدال تام لجزيئات الماء مع الأمونيا في المحلول المائي بل تحدث إزاحة تدريجية (مخطط-11).



مخطط-11- تفاعل إستبدال غير تام لمعقد النحاس.

لهذا فإن عدم مقدرة $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ على تكوين $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ في المحلول المائي يرجع الى ارتفاع تركيز الماء في المحلول والذي يتنافس مع الأمونيا حول المواقع التساندية [14].

2.5.4.I. حامضية برونستيد - لوري

يعتبر تفاعل الأيونات المائية في حامضية برونستيد- لوري من التفاعلات المهمة حيث أن هذه الأيونات تكون مانحة للبروتونات حسب التفاعل التالي (مخطط-12):



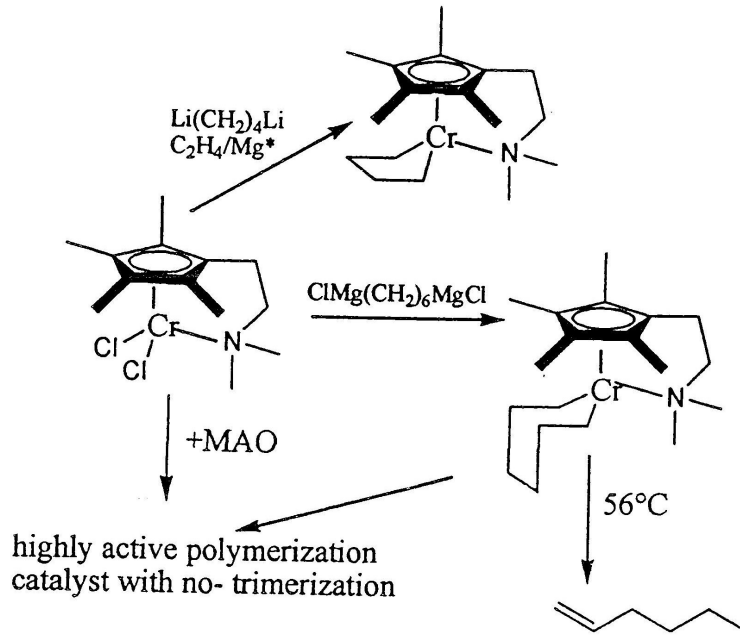
مخطط-12- الإنحلال المائي لأيون سداسي مائيات.

إن إضافة قاعدة إلى هذا التفاعل يؤدي إلى إزالة H_3O^+ مما يؤدي الى عملية التحليل المائي حيث كلما كانت شحنة الأيون المائي كبيرة كلما كانت حامضية هذا الايون كبيرة، لذا تعد أيونات المعادن الإنتقالية ذات شحنة (+2) فقط ذات حامضية ضعيفة أما الأيونات ذات الشحنة (+3) هي حوامض قوية، والأيونات من النوع $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+4}$ لا تتكون في المعادن الإنتقالية لأنها ذات حامضية قوية وبالتالي يحدث لها تحللا مائيا كاملا [15].

3.5.4.I. تحضير المعقدات بالتفاعل المباشر (حمض - قاعدة)

تعد هذه الطريقة من الوجة النظرية أبسط الطرق لتحضير المعقدات وتتمثل في التفاعل بين حامض لويس وقاعدة لويس حيث بالإمكان استخدام معظم التفاعلات مباشرة حامض - قاعدة بغياب الماء تماما، مثل كونها بحالة الطور الغازي أو في مذيب خامل مثل الهيدروكربون أو حتى بواسطة المزج المباشر لإحدى أو كلا المركبين عندما يكون كلاهما في الحالة السائلة [16].

5.1. المحفزات التي تعتمد على معدن الكروميوم المحفزات هي عبارة عن مواد تزيد من رتبة التفاعل من بين هذه المحفزات معقدات تعرف باسم محفزات فيليب و تستعمل في مجال البلمرة فتعطي وفرة من البوليميرات [18,17]. ويعتبر محفز فيليب من بين المحفزات الكرومية يكون فيه معدن الكروميوم مرتبط من اثنان إلى ثلاث ذرات أكسجين [19] وهو يعتمد على CrO_3/SiO_2 في بلمرة الإيثيلين (ethylene) [20]. كما يستطيع أن (Oligomerize) أو (Co-polymerize) للإيثيلين [21]. أما بالنسبة للبلمرة الثلاثية (Trimerization) فإن الأبحاث المتطورة التي أتت بعد الدراسة الأولية التي قام بها العالم (Briggs) سنة 1987 دلت على أن معقدات أنظمة الكروميوم التي حضرت تستطيع أن تقوم بالبلمرة الثلاثية للإيثيلين وأن أكثر من 90% منها يعطي 1- هكسن. غير أن الزيادة في الطلب على 1- هكسن المفيد في الصناعة الكيميائية تطلب وجود محفزات مناسبة أو خاصة تقوم بالبلمرة الثلاثية للإيثيلين [22]. ولقد وجد أن طيف RMN لمحفز فيليب يكون صعب الدراسة عند عملية التحفيز، إلا أنه يمكن إقتراح آلية بواسطة حلقي المعدن (Metallacycle) التي تعطي 1- هكسن تحت شروط خاصة حيث التفعيل يكون بواسطة (Mg) ليعطي في مرحلة الحذف 1- هكسن (مخطط-13) [23].



مخطط- 13- تشكل وانحلال حلقي المعدن.

إن اختلاف المستبدلات الألكيلية R لذرة الأزوت في معقدات ثلاثي أزا حلقي الهكسان يعطي معقدات بخواص مختلفة من الذوبانية، البنية الفراغية و قوة الروابط [28].

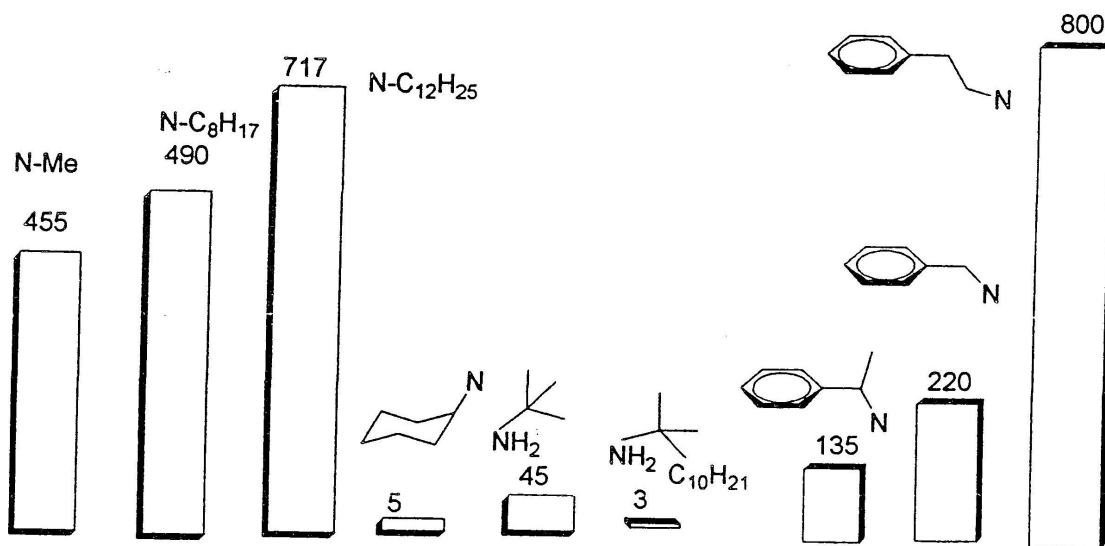
إن معقدات ثلاثي أزا حلقي الهكسان قليلة الذوبانية تقريبا في كل المذيبات وبالتالي تمنع تشكل بلورات جيدة وهي خاصة غير صالحة لأنها تمنع إعطاء البنية الحقيقية عند تحليلها بالأشعة السينية [29].

إن إختلاف المستبدلات كذلك يستطيع أن يعطي إختلاف في نسبة البلمرة والبلمرة الثلاثية [27].

أن عمليات البلمرة والبلمرة الثلاثية تعتمد كثيرا على نسبة التفرع عند N-مستبدل [30].

إن فعالية البلمرة و البلمرة الثلاثية تزيد بزيادة الذوبانية لذا فإن المعقدات ذات مستبدلات لها سلسلة ألكيلية كبيرة تكون أحسن من تلك التي لها مستبدلات بسلسلة صغيرة (الشكل-4) [31].

إن المحفزات التي تستعمل في البلمرة الثلاثية تم تشخيصها بواسطة مطيافية RMN [32].



شكل 4- نسبة فعالية المستبدلات N-R في ثلاثي أزا حلقي الهكسان كمحفزات في عملية البلمرة و البلمرة الثلاثية.

2.1.II. التخليق العضوي ل 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان إبتداءا من

إيزوبروبيل أمين (المركب-2)

في ورق سعة 100 مل مزود بمكثف راندف ومغناطيس دوار نضع (35ميلي مول، 1.964غ) من هيدروكسيد البوتاسيوم المذابة في 15 مل من الماء نضيف لها مع التحريك (30 ميلي مول، 1.773غ، 2.58 مل) من الإيزوبروبيل أمين مع كمية زائدة من الفورم ألدهيد 10 مل بتركيز 36%. نترك التفاعل لمدة 14 ساعة في درجة حرارة الغرفة نقوم بعدها بإستخلاص الخليط ب 30×3 مل بنثاني كلور الميثان [39].

بعد عملية التجفيف بواسطة $MgSO_4$ نقوم بالترشيح ثم التبخير نحصل على محلول زيتي لونه شفاف، وزنه 4.7736 غ، درجة غليانه هي 165-166°م و المودود هو 74.7%.

أعطى التحليل بواسطة C.C.M (CH_2Cl_2 ، Al_2O_3 ، 100 %) بقعة واحدة $R_f = 0.69$

أعطى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء \sqrt{IR} (سم⁻¹) الإمتصاصات التالية (شكل-6):

2958.2، 2933.2، 2873.42، 2786.63، 1463.78، 1376.93، 1360 - 1030، 1687.41.

II 3.1. التخليق العضوي ل 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان إبتداءا من

إيثيل أمين (المركب-3)

في دورق سعته 100 مل مزود بمكثف رادف ومغناطيس دوار نضع (35 ميلي مول، 1.964 غ) من هيدروكسيد البوتاسيوم المذابة في 15 مل من الماء نضيف لها مع التحريك (30 ميلي مول، 2.253 غ ، 2.38 مل) من الإيثيل أمين مع كمية زائدة من الفورم ألدهيد 10 مل بتركيز 36%. نترك التفاعل لمدة 14 ساعة في درجة حرارة الغرفة نقوم بعدها بإستخلاص الخليط ب 30×3 مل بثنائي كلور الميثان [39].

بعد عملية التجفيف بواسطة $Mg SO_4$ نقوم بالترشيح ثم التبخير فنتحصل على محلول زيتي لونه شفاف، وزنه 5.30 غ، درجة الغليانه ما بين 158-160 °م و المرود هو 68.8%.

أعطى التحليل بواسطة C.C .M (CH_2Cl_2 ، Al_2O_3 ، 100%) بقعة واحدة $R_f = 0.76$

أعطى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء IR \sqrt{IR} (سم⁻¹) الإمتصاصات التالية (شكل-7):

2969.71، 2935.13، 2871.49، 2796.28، 1471.42، 1455.99، 1376.93،

1683.55، 1030 -1360.

4.1.II. التخليق العضوي ل 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان ابتداء من

بروبيل أمين و 2- فليورونيلين (المركب-4)

في ورق سعته 100 مل مزود بمكثف رادف و مغناطيس دوار نضع (35 ميلي مول، 1.964 غ) هيدروكسيد البوتاسيوم المذابة في 15 مل من الماء نضيف لها مع التحريك خليط مكون من (20 ميلي مول، 1.182 غ، 1.64 مل) بروبييل أمين و (10 ميلي مول، 1.111 غ، 0.96 مل) 2- فليورو أنيلين، نضيف كمية زائدة من الفورم ألدهيد 10 مل بتركيز 36%. نترك التفاعل لمدة 14 ساعة في درجة حرارة الغرفة نقوم بعدها بإستخلاص الخليط ب 30×3 مل بثنائي كلور الميثان [40].

بعد عملية التجفيف بواسطة $MgSO_4$ نقوم بالترشيح ثم التبخير نحصل على محلول زيتي لونه شفاف، وزنه 4.02 غ، درجة غليانه ما بين 125-127°م.

أعطى التحليل بواسطة C.C. M ($C_8H_{10}Cl_2$, Al_2O_3 , 100%) بقعة واحدة $R_f = 0.91$ بعد حوالي 62 يوم تحصلنا على بلورات شفافة اللون على شكل إبر درجة إنصهارها 122°م. أعطى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء IR $\sqrt{}$ (سم⁻¹) الإمتصاصات التالية (شكل-8): 1577.49، 2066.26، 2813.63، 2871.49، 2933.2، 2960.2، 3035.41، 1610.27، 1454.06، 1502.28، 1030-1360، 1100-1250، 748.245، 1683.55.

5.1.II. التخليق العضوي ل 1، 3، 5 - ثلاثي أزا حلقي الهكسان ابتداء من

إيزوبروبيل و 2- فليورو أنيلين (المركب-5)

في دورق سعته 100 مل مزود بمكثف رادف و مغناطيس دوار نضع (35 ميلي مول، 1.964 غ) من هيدروكسيد البوتاسيوم المذابة في 15 مل من الماء نضيف لها مع التحريك خليط مكون من (20 ميلي مول، 1.182 غ، 1.72 مل) إيزوبريل أمين و (10 ميلي مول، 1.111 غ، 0.96 مل) 2- فليورو أنيلين، نضيف كمية زائدة من الفورم ألدهيد 10 مل بتركيز 36 % . نترك التفاعل لمدة 14 ساعة في درجة حرارة الغرفة بعدها نقوم بإستخلاص الخليط ب 30×3 مل بثنائي كلور الميثان [40].

بعد عملية التجفيف بواسطة $MgSO_4$ نقوم بالترشيح ثم التبخير فنحصل على محلول لونه شفاف، وزنه 4.33 غ ودرجة غليانه 120-121 °م.

أعطى التحليل بواسطة C.C.M (CH_2Cl_2 ، Al_2O_3 ، 100 %) بقعة واحدة $R_f = 0.75$ بعد يومين تحصلنا على بلورات شفافة على شكل مكعبات صغيرة درجة إنصهارها ما بين 116-117 °م.

أعطى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء \sqrt{IR} (سم⁻¹) الإمتصاصات التالية (شكل-11):
1577.49، 1610.27، 2813.63، 2871.49، 2933.2، 2960.2، 3035.41، 3066.26، 1502.28، 1455.99، 1360 - 1030، 1100 - 1250، 748.245، 1681.62.

6.1.II. التخليق العضوي ل 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان ابتداءً من

إيثيل أمين و 2 - فليورو أنيلين (المركب-6)

في دورق سعته 100 مل مزود بمكثف رادف و مغناطيس دوار نضع (35 ميلي مول، 1.964 غ) من هيدروكسيد البوتاسيوم المذابة في 15 مل من الماء نضيف لها مع التحريك خليط مكون من (20 ميلي مول، 1.003 غ، 1.590 مل) إيثيل أمين و (10 ميلي مول، 1.111 غ، 0.96 مل) 2- فليورو أنيلين، نضيف كمية زائدة من الفورم ألدهيد 10 مل بتركيز 36%. نترك التفاعل لمدة 14 ساعة في درجة حرارة الغرفة نقوم بعدها باستخلاص الخليط 30×3 مل بثنائي كلور الميثان [40].

بعد عملية التجفيف $MgSO_4$ نقوم بالترشيح ثم التبخير نحصل على محلول لونه أصفر فاتح، وزنه 3.95 غ، و درجة غليانه ما بين 110-111°م.

* أعطى التحليل بواسطة C.C.M (CH_2Cl_2 ، Al_2O_3 ، 100%) بقعة واحدة $R_f = 0.75$ بعد 10 أيام تحصلنا على بلورات شفافة على شكل صفائح درجة إنصهارها ما بين 81-82°م
* أعطى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء \sqrt{IR} (سم⁻¹) الإمتصاصات التالية (شكل-15):
1504.2، 1579.41، 1612.2، 2869.56، 2933.2، 2969.84، 3037.34، 3066.26
1681.62، 750.144، 1100 - 1250، 1030 - 1360، 1376.93، 1454.06

2.II. تخليق المعقدات (Les Complexes)

1.2.II. التعقيد مع النحاس

تحضير الإيثانول 99.5 %

في دورق كروي سعته 2 ل به قطع قليلة من الزجاج نضع 1 ل من الإيثانول بتركيز 98 % نضيف له 250 غ من أكسيد الكالسيوم (المسخن في فرن كهربائي) يغلى المزيج مدة ستة ساعات بجهاز تقطير مرتد، يستبدل بعد ذلك المبرد بعمود تقطير يتصل بمبرد مستقيم و يقطر الإيثانول في قابلة معزولة عن الرطوبة بواسطة أنبوبة كلور الكالسيوم نحصل على إيثانول 99.5 % [41].

1.1.2.II. تخليق معقد إبتداءا من 1، 3، 5-(ثلاثي إيثيل)-1، 3، 5- ثلاثي

أزا حلقي الهكسان و ثنائي كلور النحاس (II) (المركب-7)

نحضر محلول مشبع من ثنائي كلور النحاس (II) في الإيثانول و ذلك بإذابة 1.5 غ من ثنائي كلور النحاس ذو اللون الأزرق (صورة-1) في 3 مل من الإيثانول، نلاحظ ظهور اللون الأخضر الزيتي (صورة-2).

في أرنل سعته 25 مل مزود بمغناطيس دوار نضع 4 مل من 1، 3، 5-(ثلاثي إيثيل)-1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان، نضيف لها 1 مل من الكحول الإيثيلي المشبع بثنائي كلور النحاس (II) نترك التفاعل لمدة 2 سا نحصل على راسب ويتغير اللون من الأخضر الزيتي إلى الأخضر المصفر وهو دليل حدوث التفاعل بعد الترشيح تحت الضغط والغسل بحلقي الهكسان نحصل على راسب لونه أخضر مصفر (صورة-3) [4].

الكتلة هي 0.57 غ ودرجة الإنصهار هي 180°م.

2.1.2.II. تخليق معقد إبتداء من 1، 3- ثنائي (2 - فليوروفينيل) - 5 إيزوبروبيل

- 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان وثنائي كلور النحاس (المركب-8) (II)

في أرنل سعتة 25 مل مزود بمغناطيس دوار نضع 4 مل من 1، 3- ثنائي (2 - فليوروفينيل) - 5 إيزوبروبيل- 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان نضيف لها 1 مل من الكحول الإيثيلي المشبع بثنائي كلور النحاس (II) نترك التفاعل لمدة 2 سا نحصل على راسب و يتغير اللون من الأخضر الزيتي إلى الأخضر المزرق وهو دليل حدوث التفاعل بعد الترشيح تحت الضغط و الغسل بحلقي الهكسان نحصل على راسب لونه أخضر مزرق (صورة-4) [4].
الكتلة هي 1.81 غ ودرجة الإنصهار هي 182°م

2.2.II. التعقيد مع الكادنيوم

1.2.2.II. تخليق معقد إبتداء من 1، 3، 5- (ثلاثي إيزوبروبيل)-1، 3، 5-

ثلاثي أزا حلقي الهكسان و ثنائي كلور الكادنيوم (II) (المركب-9)

نحضر محلول مشبع من ثنائي كلور الكادنيوم (II) في الماء و ذلك بإذابة 3 غ من ثنائي كلور الكادنيوم ذو اللون الأبيض (صورة-5) في 3 مل من الماء نلاحظ ظهور اللون الشفاف.
في أرنل سعتة 25 مل مزود بمغناطيس دوار نضع 3 مل من 1، 3، 5- (ثلاثي إيزوبروبيل)-1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان نضيف لها 0.75 مل من المحلول المشبع بثنائي كلور الكادنيوم (II) نترك التفاعل لمدة 2 سا نحصل على راسب أبيض و تغير اللون من الشفاف إلى الأبيض بعد الترشيح تحت الضغط والغسل بحلقي الهكسان نحصل على راسب أبيض (صورة-5) [4].
الكتلة هي 0.68 غ ودرجة الإنصهار هي 226°م.

2.2.2.II. تخليق معقد إبتداء من 1، 3-ثنائي (2- فليوروفنيل)-5 بروبييل-

1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان وثنائي كلور الكادنيوم (II) (المركب-10)

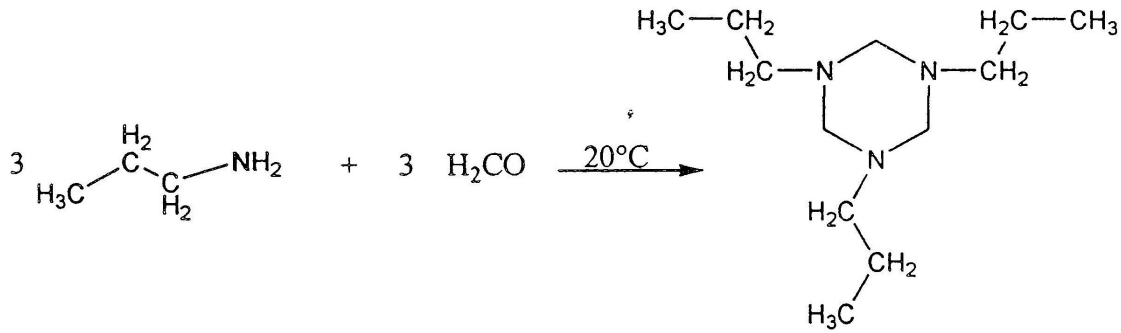
في أرن سعة 25 مل مزود بمغناطيس دوار نضع 3 مل من 1، 3-ثنائي (2-فليوروفنيل)-5 بروبييل- 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان) نضيف لها 0.75 مل من المحلول المشبع بثنائي كلور الكادنيوم (II) نترك التفاعل لمدة 2 سا نحصل على راسب أبيض وتغير اللون من الشفاف إلى الأبيض بعد الترشيح تحت الضغط و الغسل بحلقي الهكسان نحصل على راسب أبيض (صورة-5) [4].
الكتلة هي 2.01 غ ودرجة الإنصهار هي 225°م.

1.III التخليق العضوي للسندات (Les ligands)

1.1.III. التخليق العضوي ل 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان

إبتداءا من البروبيل أمين (المركب-1)

إن تحضير 1، 3، 5 - ثلاثي أزا حلقي الهكسان هو ناتج عن تفاعل تكاثف بين البروبيل أمين والفورم ألدهيد بتركيز 36% حسب التفاعل التالي (مخطط-17):

مخطط-17- تحضير R₃TAC إبتداءا من البروبيل أمين

نحصل على محلول زيتي شفاف اللون، وزنه 5.009 غ، مردود التفاعل 78.05 %
ودرجة غليانه ما بين 160-161 °م.

* التحليل بواسطة C.C.M في مذيب له قطبية تختلف عن قطبيته لإعطاء فصل أحسن
نستعمل 100 % من ثنائي كلور الميثان كمذيب نحصل على بقعة واحدة
R_f=0.77

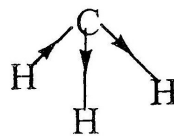
1.1.1.III. التحليل ب IR

أعطى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء IR √ (سم-1) الإمتصاصات التالية (شكل-5):

2784.71-2958.27 إهتزاز الإستطالة لروابط CH₂،CH₃ الأليفاتية حيث:

2958.27* إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة الغير متناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل

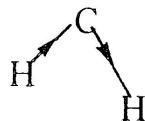
الذي يرمز له ب Ua(CH₃) ويمكن تمثيله كمايلي (رسم-1):



رسم-1- إهتزاز Ua(CH₃)

* 2933.2 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة الغير متناظر للروابط C-H لمجموعة الإيثيلن

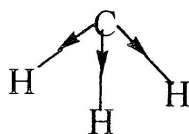
الذي يرمزله ب $\nu_a(\text{CH}_2)$ و الذي يمكن تمثيله كمايلي (رسم-2):



رسم-2-إهتزاز $\nu_a(\text{CH}_2)$

* 2873.42 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة المتناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل

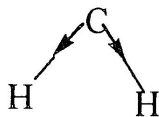
الذي يرمزله ب $\nu_s(\text{CH}_3)$ والذي يمكن تمثيله كمايلي (رسم-3):



رسم-3-إهتزاز $\nu_s(\text{CH}_3)$

* 1784.71 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة المتناظر للروابط C-H لمجموعة الإيثيلن

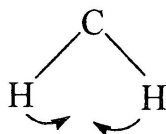
الذي يرمزله ب $\nu_s(\text{CH}_2)$ والذي يمكن تمثيله كمايلي (رسم-4):



رسم-4-إهتزاز $\nu_s(\text{CH}_2)$

* 1463.71 إمتصاص قوي لإهتزاز التشويه المتناظر للروابط C-H لمجموعة الإيثيلن

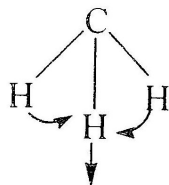
الذي يرمزله ب $\delta_s(\text{CH}_2)$ والذي يمكن تمثيله كمايلي (رسم-5):



رسم-5-إهتزاز $\delta_s(\text{CH}_2)$

* 1376.93 إمتصاص متوسط لإهتزاز التشويه المتناظر في المستوي للروابط C-H لمجموعة

الميثيل الذي يرمزله ب $\delta_s(\text{CH}_3)$ والذي يمكن تمثيله كمايلي (رسم-6):



رسم-6-إهتزاز $\delta_s(\text{CH}_3)$

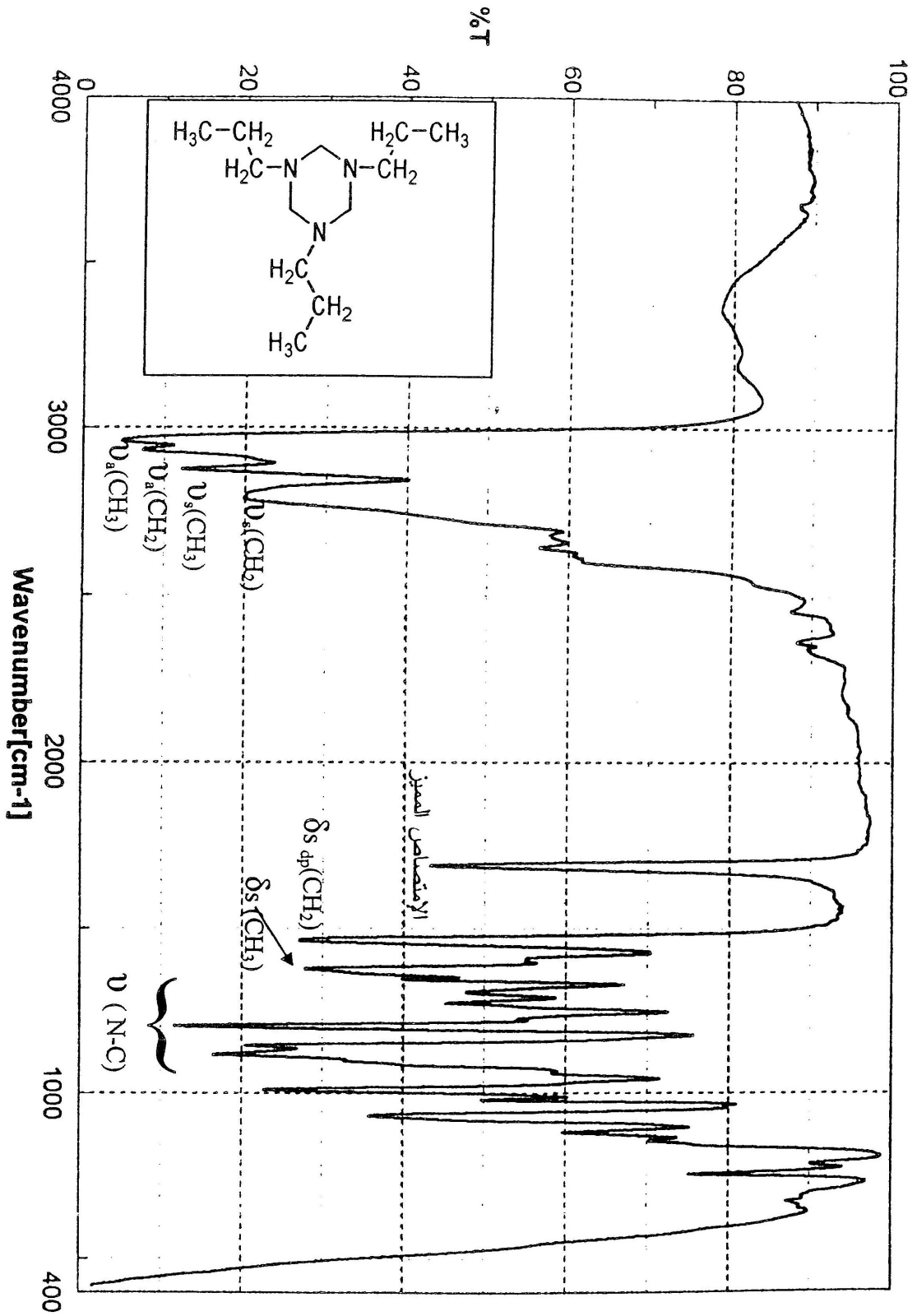
* 1030 - 1360 إمتصاصات من متوسطة إلى قوية لإهتزازات التكافؤ لروابط C-N و الذي

يرمز له ب $\nu (\text{C-N})$ [42].

* 1685.48 إمتصاص من متوسط إلى قوي يميز هذا النوع من المركبات.

ملاحظة:

غياب إمتصاص مجموعة الأمين التي تظهر ما بين 3200 - 3400



شكل-5- طيف IR للمركب-1-

III.2.1.1. آلية التفاعل

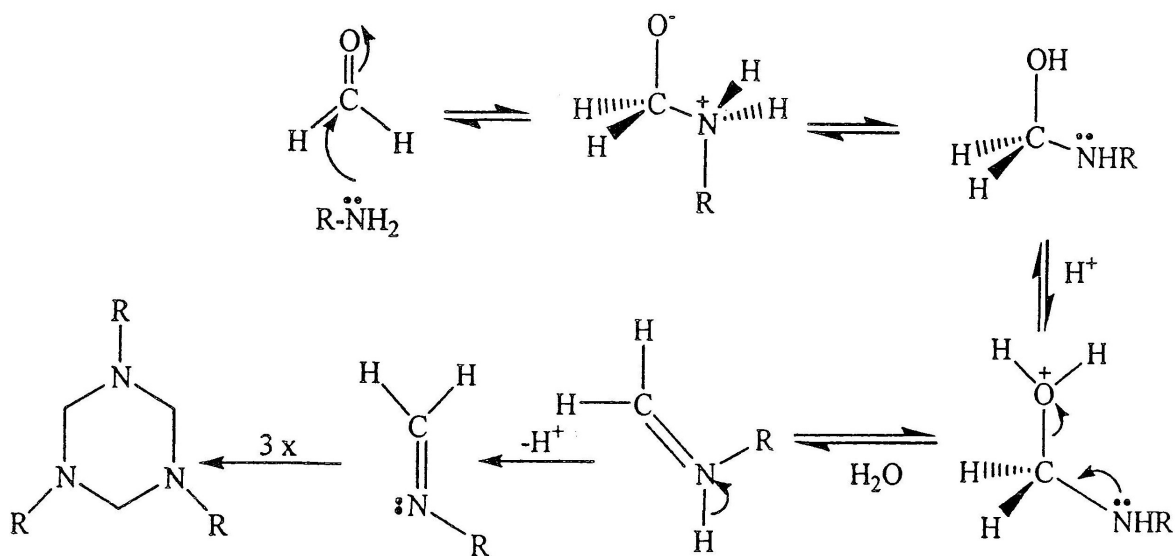
عموما فإن التخليق العضوي لـ 1، 3، 5- (ثلاثي مستبدل) - 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي

الهكسان يتم في ثلاث مراحل (مخطط -18):

* المرحلة الأولى: يتم فيها تفاعل ضم من النمط النيكليوفيلي حيث أن الأمينات الأولية هي عبارة عن نيكليوفيلات لأن بها ذرة أزوت لها زوج حر من الإلكترونات أي لها كثافة إلكترونية عالية فتهاجم هذه النيكليوفيلات الرابطة الثنائية للفورم ألدهيد وبالضبط ذرة الكربون لأنها عبارة عن منطقة فقيرة بالإلكترونات.

* المرحلة الثانية: يتم فيه المركب و يتم التفاعل في مرحلة سريعة ويكون عكوس ليلتقط بروتون ويحرر الماء ليعطي إيمينات.

* المرحلة الثالثة: تتبلر كل ثلاث جزيئات من الإيمينات بتحلقتها لتعطي مركب 1، 3، 5- (ثلاثي مستبدل) - 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان [43].

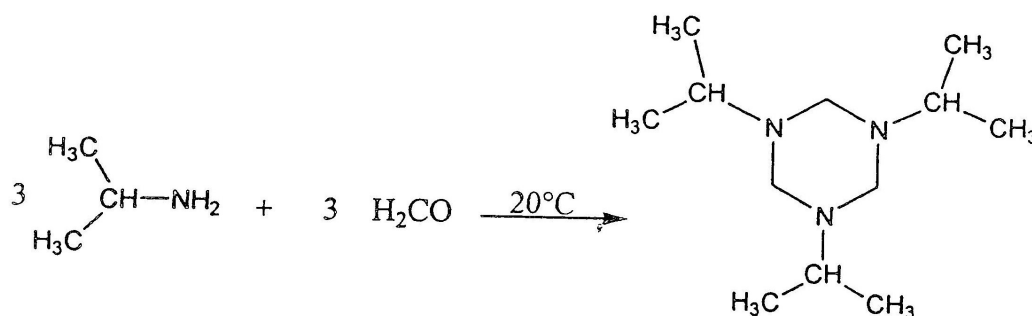


مخطط-18- يوضح آلية التفاعل

III.1.2. التخليق العضوي لـ 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان ابتداء

من إيزوبروبيل أمين (المركب-2)

ان تحضير 1، 3، 5- (ثلاثي إيزوبروبيل)- 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان هو ناتج عن تكاتف بين إيزوبروبيل أمين والفورم ألدهيد بتركيز 36% حسب التفاعل التالي (مخطط-19):



مخطط-19- تحضير R₃TAC ابتداء من إيزوبروبيل أمين

نحصل على مركب زيتي شفاف اللون، وزنه 4.7736 غ، مردود التفاعل هو 74.7% ودرجة غليانه ما بين 165-166 م.

* التحليل بواسطة C.C.M في مذيب له قطبية تختلف عن قطبيته لإعطاء فصل أحسن

نستعمل ثنائي كلور الميثان 100% نحصل على بقعة واحدة R_f = 0.69

III.1.2.1. التحليل ب IR

أعطى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء IR √ (سم⁻¹) الإمتصاصات التالية (شكل-6):

2786.63-2958.27 إهتزاز الإستطالة لروابط CH₂،CH₃ الأليفاتية حيث:

* 2958.27 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة الغير متناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل

الذي يرمز له ب Ua (CH₃) (رسم-1).

* 2933.2 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة الغير متناظر للروابط C-H لمجموعة الإيثيل

الذي يرمز له ب Ua (CH₂) (رسم-2).

* 2873.42 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة المتناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل

الذي يرمز له ب Us (CH₃) (رسم-3).

* 2786.63 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة المتناظر للروابط C-H لمجموعة الإيثين

الذي يرمز له ب $\nu_s(\text{CH}_2)$ (رسم-4).

* 1463.71 إمتصاص قوي لإهتزاز التسوية المتناظر في المستوي للروابط C-H لمجموعة الإيثين

الذي يرمز له ب $\delta_s(\text{CH}_2)$ (رسم-5).

* 1376.93 إمتصاص متوسط لإهتزاز التسوية المتناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل الذي

يرمز له ب $\delta_s(\text{CH}_3)$ (رسم-6).

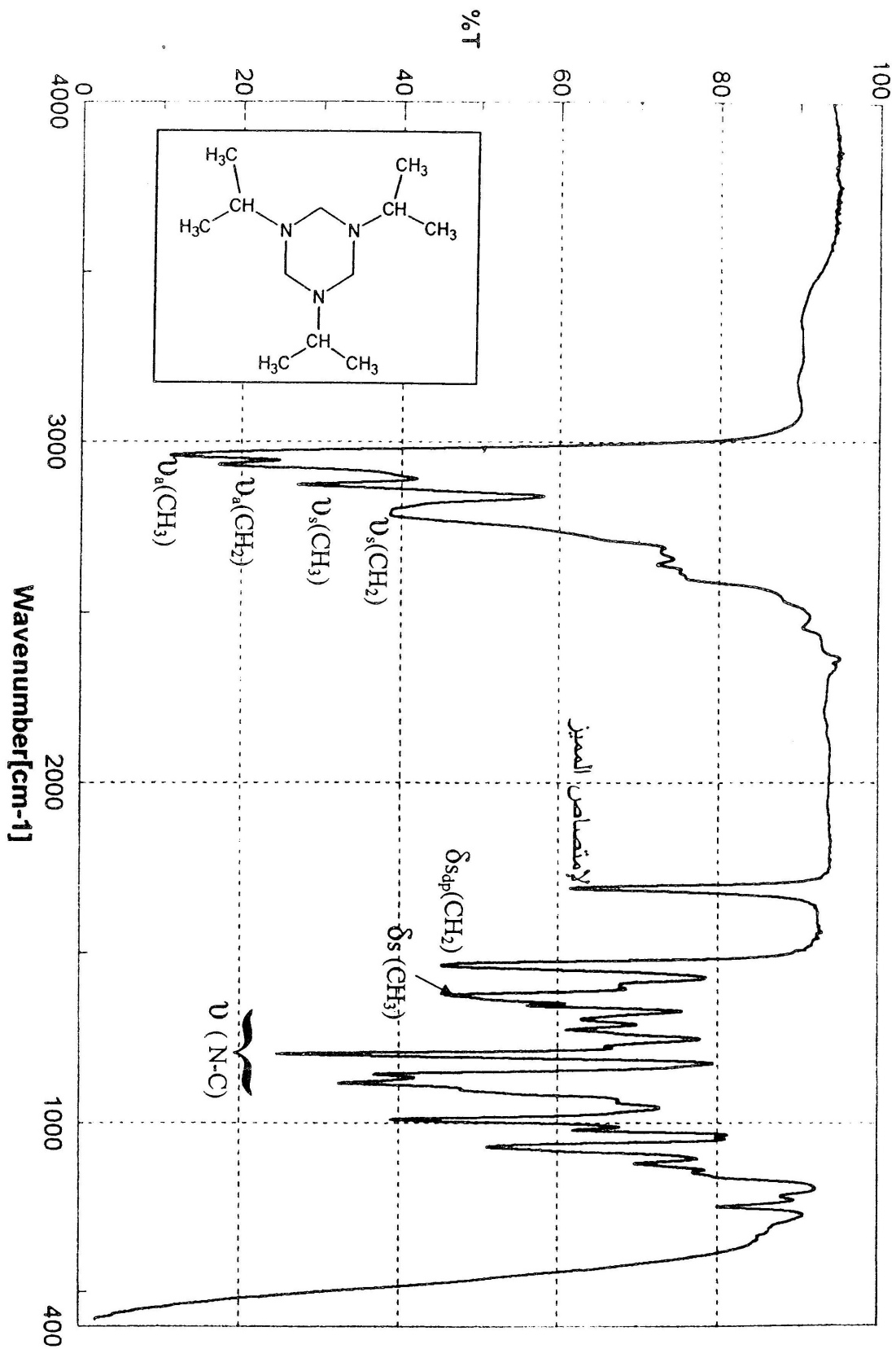
* 1030-1360 إمتصاصات من متوسطة إلى قوية لإهتزازات التكافؤ لروابط C-N و الذي يرمز

له ب $\nu(\text{C-N})$ [42].

* 1687.41 إمتصاص من متوسط إلى قوي يميز هذا النوع من المركبات.

ملاحظة:

غياب إمتصاص مجموعة الأمين التي تظهر ما بين 3200 - 3400.

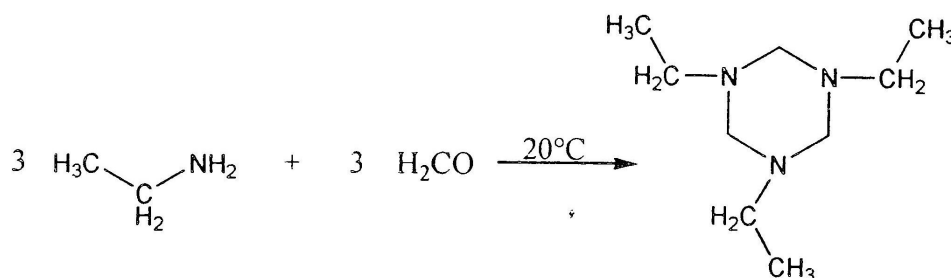


شكل-6- طيف IR للمركب-2-

3.1.III. التخليق العضوي لـ 1، 3، 5 - ثلاثي أزا حلقي الهكسان ابتداء

من إيثيل أمين (المركب-3)

إن تحضير 1، 3، 5- (ثلاثي إيثيل)- 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان هو ناتج عن تكاثف الإيثيل أمين و الفورم ألدهيد بتركيز 36 % حسب التفاعل التالي (مخطط-20):



مخطط- 20- تحضير R₃TAC ابتداء من إيثيل أمين

نحصل على مركب زيتي شفاف اللون، وزنه 5.30 غ، المرودود هو 68.8 % ودرجة غليانه ما بين 158 - 160°م.

* التحليل بواسطة C.C.M في مذيب له قطبية تختلف عن قطبيته لإعطاء فصل أحسن نستعمل ثنائي كلور الميثان 100 % يعطي بقعة واحدة R_f = 0.76

1.3.1.III. التحليل بـ IR

أعطى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء IR √ (سم -1) الإمتصاصات التالية (شكل-7):

2796.28-2969.84 إهتزاز الإستطالة لروابط CH₂،CH₃ الأليفاتية حيث:

* 2969.84 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة الغير متناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل

الذي يرمز له ب Ua (CH₃) (رسم-1).

* 2935.13 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة الغير متناظر للروابط C-H لمجموعة الإيثيل

الذي يرمز له ب Ua (CH₂) (رسم-2).

* 2871.49 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة المتناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل

الذي يرمز له ب Us (CH₃) (رسم-3).

* 2796.28 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة المتناظر للروابط C-H لمجموعة الإيثان

الذي يرمز له ب $\nu_s(\text{CH}_2)$ (رسم-4).

* 1471.42 إمتصاص قوي لإهتزاز التشويه المتناظر في المستوي للروابط C-H لمجموعة الإيثان

الذي يرمز له ب $\delta_s(\text{CH}_2)$ (رسم-5).

* 1376.93 إمتصاص متوسط لإهتزاز التشويه المتناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل الذي

يرمز له ب $\delta_s(\text{CH}_3)$ (رسم-6).

* 1455.99 إمتصاص قوي لإهتزاز التشويه الغير المتناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل الذي

يرمز له ب $\delta_a(\text{CH}_3)$.

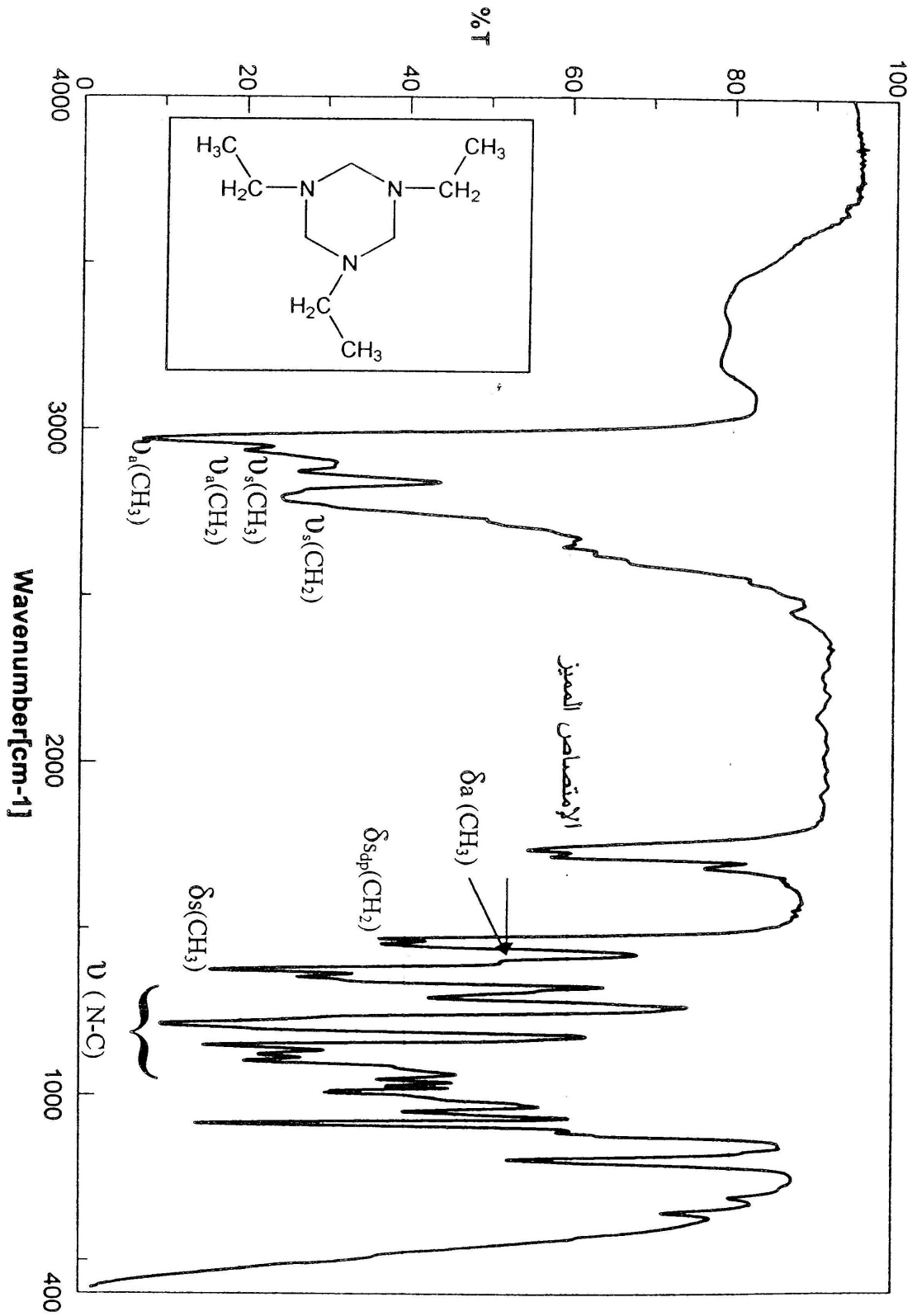
* 1030-1360 إمتصاصات من متوسطة إلى قوية لإهتزازات التكافؤ لروابط C-N و الذي يرمز

له ب $\nu(\text{C-N})$ [42].

* 1683.55 إمتصاص من متوسط إلى قوي يميز هذا النوع من المركبات.

ملاحظة:

غياب إمتصاص مجموعة الأمين التي تظهر ما بين 3200 - 3400.



شكل-7- طيف IR للمركب-3-

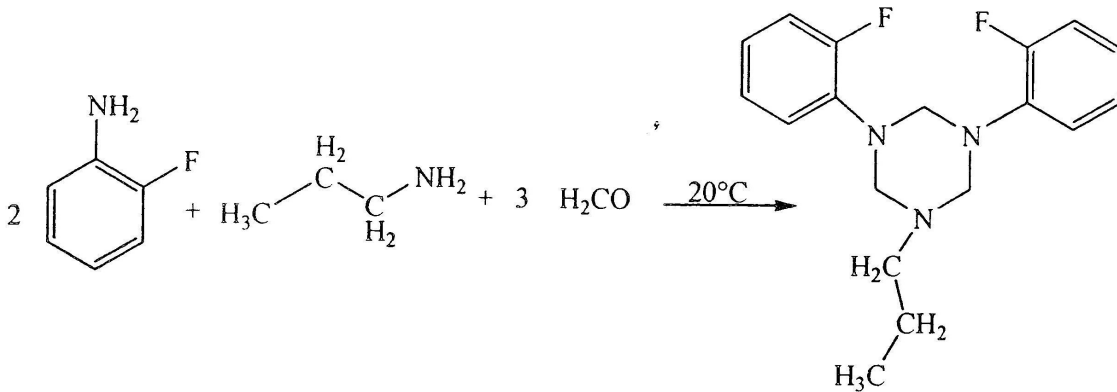
4.1.III. التخليق العضوي لـ 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان ابتداءا

من بروبييل أمين و 2- فليورو أنيلين (المركب-4)

إن تحضير 1، 2- ثنائي (2- فليورو فنييل) - 3 بروبييل - 1، 3، 5 - ثلاثي أزا حلقي الهكسان

هو ناتج عن تكاثف البروبييل أمين و 2- فليورو أنيلين مع الفورم ألدهيد بتركيز 36% حسب

التفاعل التالي (مخطط-21):



مخطط-21- تحضير R₃TAC ابتداءا من البروبييل أمين و 2- فليورو أنيلين

نحصل على محلول زيتي لونه شفاف وزنه 4.02 غ و درجة غليانه 125-127°م.

التحليل بواسطة C.C.M في مذيب له قطبية تختلف عن قطبيته لإعطاء فصل أحسن نستعمل ثنائي

كلور الميثان 100 % يعطي بقعة واحدة $R_f = 0.91$

بعد حوالي 62 يوم تحصلنا على بلورات شفافة اللون شكلها إبري و درجة إنصهارها 122°م.

1.4.1.III. التحليل بـ IR

أعطى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء \sqrt{IR} (سم 1) الإمتصاصات التالية (شكل-8):

* 3066.52، 3035.41 إمتصاص من متوسط إلى ضعيف لإهتزاز الإستطالة لروابط C-H

لحلقة الأريل.

2960.2 - 2813.63 إهتزاز الإستطالة لروابط CH_2, CH_3 الأليفاتية بحيث:

* 2960.2 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة الغير متناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل

الذي يرمز له ب $\nu_a(CH_3)$ (رسم-1).

* 2933.2 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة الغير متناظر للروابط C-H لمجموعة الإيثيل

الذي يرمز له ب $\nu_a(CH_2)$ (رسم-2).

* 2871.49 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة المتناظر للروابط لمجموعة الميثيل C-H الذي يرمز له ب $U_s(CH_3)$ (رسم-3).

* 2813.63 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة المتناظر للروابط C-H لمجموعة الإيثان الذي يرمز له ب $U_s(CH_2)$ (رسم-4).

* 1502.28، 1577.49، 1610.27 إمتصاصات من متوسطة إلى قوية لإهتزاز التكافؤ لروابط C=C العطرية.

* 1454.06 إمتصاص قوي لإهتزاز التشويه المتناظر للروابط C-H لمجموعة الإيثان الذي يرمز له ب $\delta_s(CH_2)$ (رسم-5).

* 1376.93 إمتصاص متوسط لإهتزاز التشويه المتناظر في المستوي للروابط C-H لمجموعة الميثيل الذي يرمز له ب $\delta_s(CH_3)$ (رسم-6).

* 1030 - 1360 إمتصاصات من متوسطة إلى قوية لإهتزازات التكافؤ لروابط C-N و الذي يرمز له ب $U(C-N)$

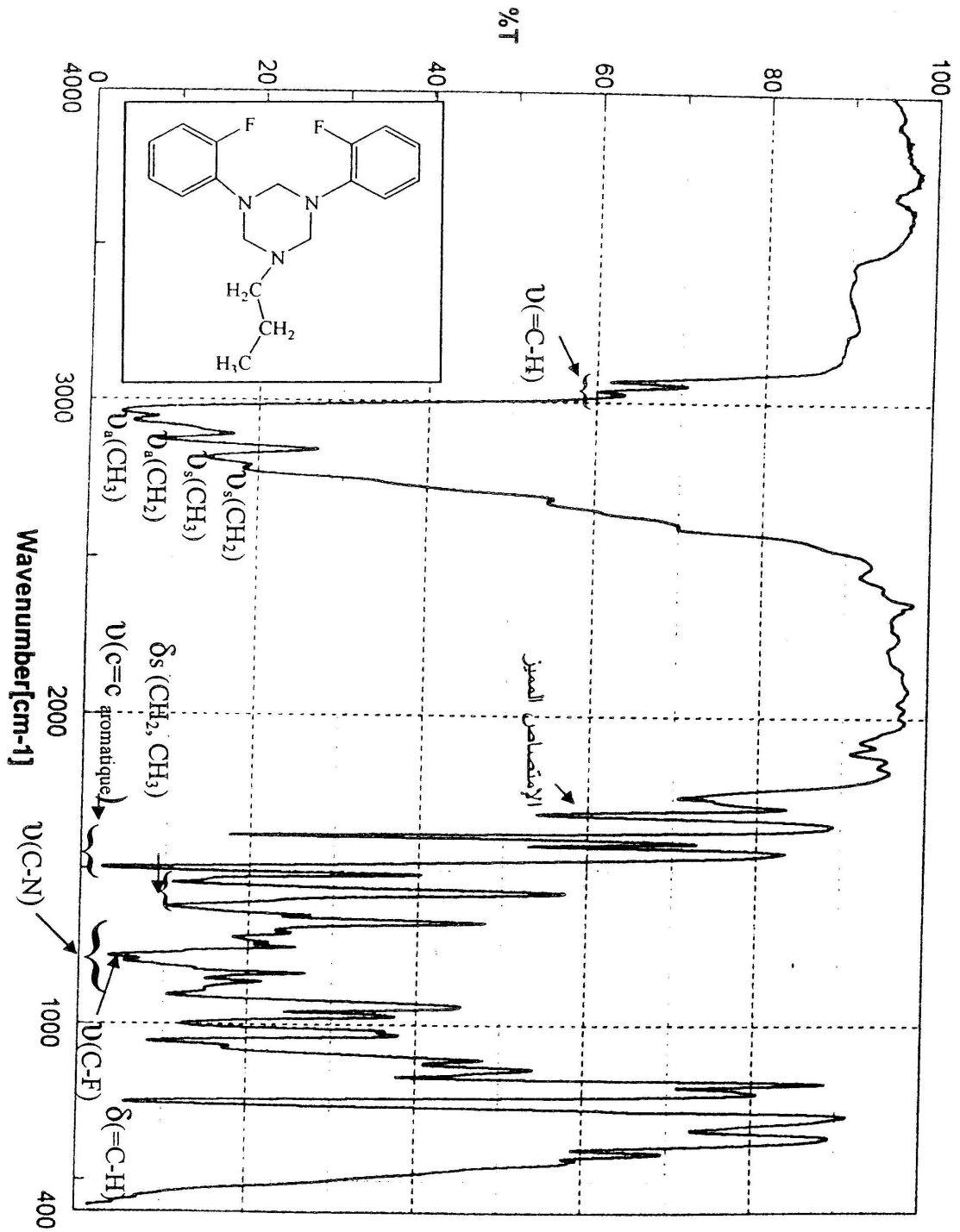
* 1100-1250 إمتصاص قوي لإهتزاز التكافؤ لروابط C-F.

* 748.245 إمتصاص قوي لإهتزاز التشويه خارج المستوي لروابط C-H للحلقة العطرية [42].

* 1683.55 إمتصاص من متوسط إلى قوي يميز هذا النوع من المركبات.

ملاحظة:

غياب إمتصاص مجموعة الأمين التي تظهر ما بين 3200 - 3400.



شكل-8- طيف IR للمركب-4-

2.4.1.III. التحليل بـ ^1H - RMN (شكل - 9)

التكامل هو 3، 2، 2، 6، 8.

* الهيدروجينات الثلاثة لـ CH_3 تظهر ما بين 0.6 - 0.8 ppm وهي تتزوج مع هيدروجينات CH_2 لتعطي شكلا بتعداد ثلاثي.

* هيدروجينات CH_2 تظهر ما بين 1.3 - 1.6 ppm وهي تتزوج مع هيدروجينات CH_3 و CH_2 فتعطي شكلا بتعداد سداسي.

* هيدروجينات CH_2 تظهر ما بين 2.6 - 2.05 ppm وهي تتزوج مع هيدروجينات CH_2 لتعطي شكلا بتعداد ثلاثي.

* الهيدروجينات الأربعة لحلقة ثلاثي أزا حلقي الهكسان $\text{C}_3\text{H}_7\text{N-CH}_2\text{-N-Ar}$ تظهر عند 4.2 ppm

* هيدروجينات CH_2 لحلقة ثلاثي أزا حلقي الهكسان $\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$ تظهر عند 4.7 ppm

* هيدروجينات حلقة الأريل تظهر ما بين 6.8 - 7.2 ppm.

3.4.1.III. التحليل بـ ^{13}C - RMN (شكل - 10):

* كربون CH_3 يظهر في 12.25 ppm

* كربون C-CH_2 يظهر في 21.31 ppm

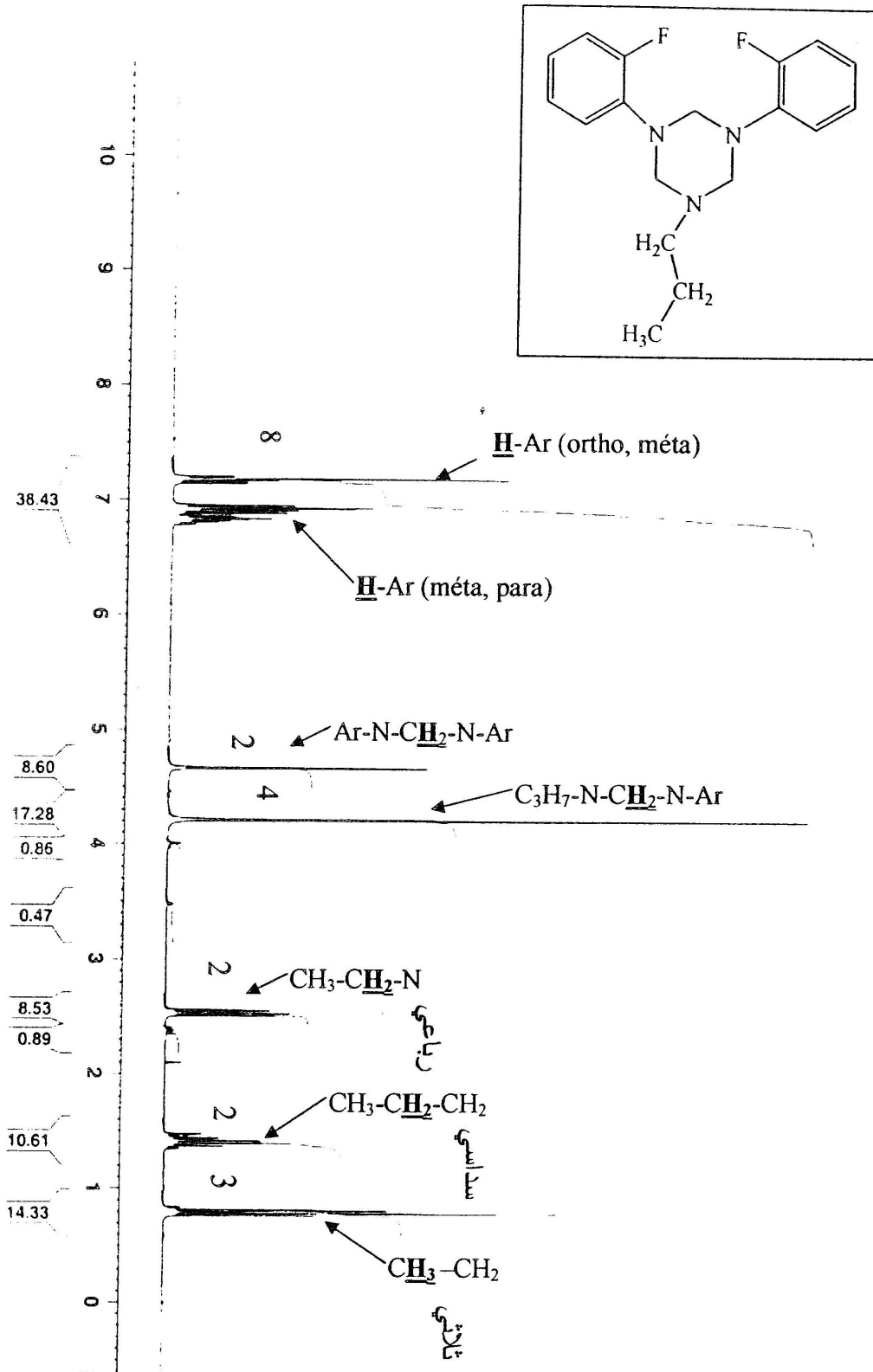
* كربون $\text{N-CH}_2\text{-C}$ يظهر في 54.47 ppm

* الكربونات الثلاثة لحلقة ثلاثي أزا حلقي الهكسان $\text{N-CH}_2\text{-N}$ تظهر في 69.75 و 71.62 و 71.67

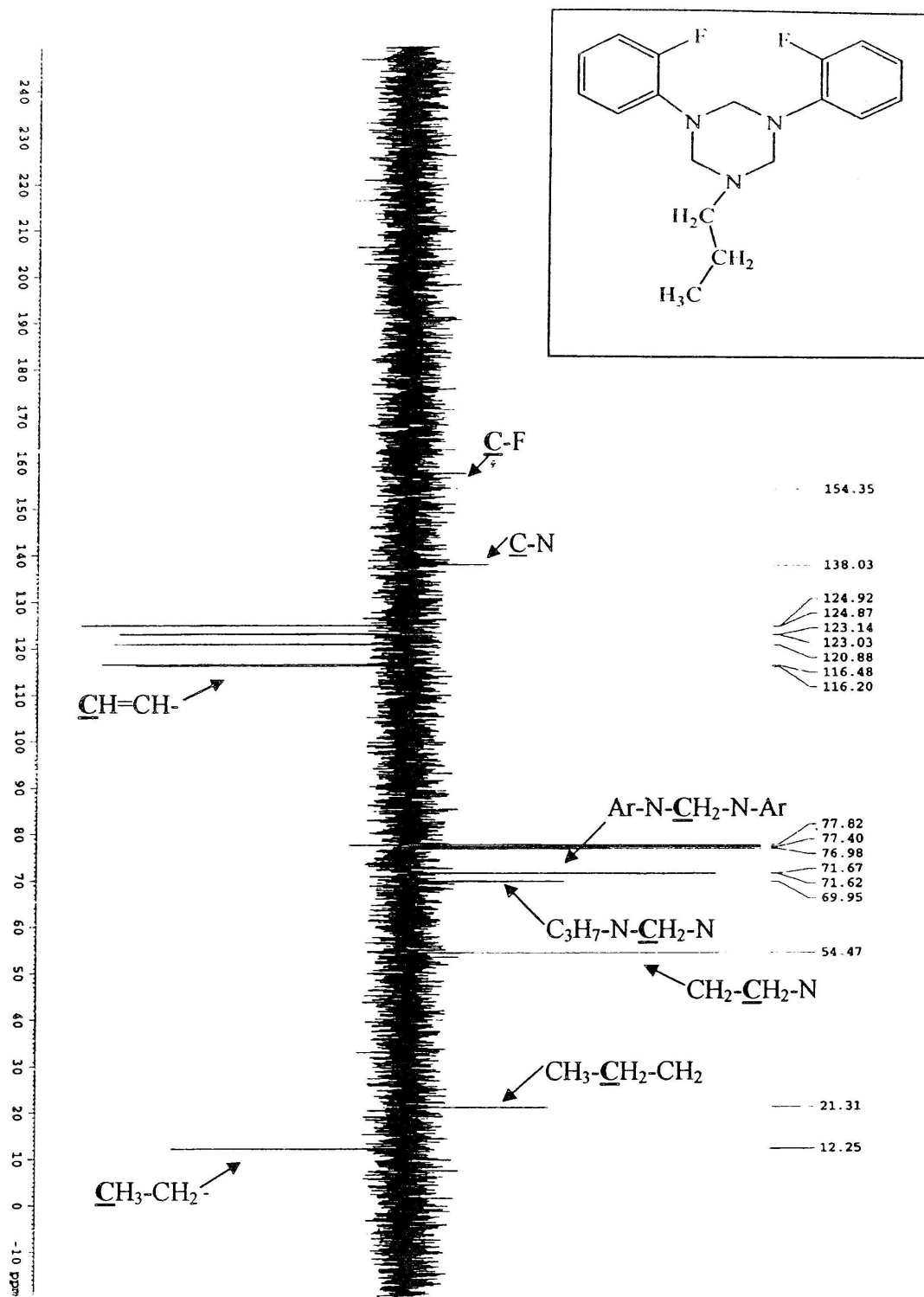
* كربون حلقة الأريل C-H تظهر ما بين 116.20، 124.92 ppm

* كربون حلقة الأريل C-N يظهر في 138.03 ppm

* كربون حلقة الأريل C-F يظهر في 154.35 ppm



شكل-9- طيف $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب-4-



شكل-10- طيف ¹³RMN للمركب-4-

III.1.4.4. الدراسة البنية بنعراج الأشعة السينية RX

جدول-4- معطيات الهندسة البلورية:

Empirical formula	C ₁₈ H ₂₁ F ₂ N ₃
Formula weight	317.38
Temperature	150 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P 1
Unit cell dimension	a = 6.8130 (6) Å alpha = 114.089 (4) deg b = 10.4780 (8) Å beta = 94.033 (4) deg c = 12.3220 (10) Å gamma = 91.320 (5) deg
Volume	799.74 (11) Å ³
Z, calculated density	2, 1.318 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.096 mm ⁻¹
F(000)	336
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.18 mm
Theta range for data collection	3.32 to 25.00 deg
Limiting indices	-8<=h<=8, -12<=k<=12, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	9398 / 2713 [R(int) = 0.0836]
Completeness to theta = 25.00	96.4%
Max. And min. Transmission	0.9830 and 0.9673
Refinement method	full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2713 / 0 / 208
Goodness-of-fit on F ²	1.092
Final R indices [I>2sigma (I)]	R1 = 0.0577, wR = 0.1375
R indices (all data)	R1 = 0.0734; wR2 = 0.1474
Largest diff. Peak and hole	0.288 and -0.284 e.Å ⁻³

جدول-5- الإحداثيات الهندسة البلورية لذرات $\times 10^{-4}$

	X	Y	Z	U (eq)
C (1)	362 (3)	10844 (2)	8665 (2)	41 (1)
N (1)	499 (2)	9353 (2)	8218 (1)	38 (1)
C (11)	-1150 (3)	8540 (2)	8285 (2)	36 (1)
C (12)	-964 (3)	7151 (2)	8091 (2)	39 (1)
C (13)	-2461 (3)	6301(3)	8159 (2)	44 (1)
C (14)	-4273 (3)	6855 (3)	8459 (2)	45 (1)
C (15)	-4519 (3)	8241(3)	8699 (2)	44 (1)
C (16)	-2981 (3)	9075 (2)	8601 (2)	40 (1)
F (1)	840 (2)	6594 (1)	7852 (1)	50 (1)
C (2)	1401 (3)	8836 (3)	7073 (2)	40 (1)
N (2)	308 (2)	9227 (2)	6192 (1)	37 (1)
C (21)	-1448 (3)	8387 (2)	5617 (2)	36 (1)
C (22)	-1333 (3)	6966 (3)	4930 (2)	41 (1)
C (23)	-2935 (4)	6067 (3)	4364 (2)	48 (1)
C (24)	-4786 (3)	6604 (3)	4444 (2)	47 (1)
C (25)	-4965 (3)	8017 (3)	5065 (2)	43 (1)
C (26)	-3314 (3)	8899 (2)	5655 (2)	39 (1)
F (2)	493 (2)	6425 (2)	4799 (1)	55 (1)
C (3)	185 (3)	10725 (2)	6679 (2)	39 (1)
N (3)	-756 (3)	11276 (2)	7814 (1)	38 (1)
C (31)	-794 (3)	12801(2)	8279 (2)	45 (1)
C (32)	-2321(4)	13386(3)	9180 (2)	47 (1)
C (33)	-4428(4)	12968(3)	8614 (2)	53 (1)

جدول-6- إحدائيات ذرات الهيدروجين $\times 10^{-4}$

	X	Y	Z	U (eq)
H (1A)	1707	11297	8846	49
H (1B)	-286	11175	9419	49
H (13)	-2263	5350	8004	52
H (14)	-5340	6281	8499	54
H (15)	-5746	8631	8932	53
H (16)	-3183	10025	8753	48
H (2A)	2777	9228	7210	48
H (2B)	1431	7803	6752	48
H (23)	-2782	5096	3926	58
H (24)	-5923	5999	4072	56
H (25)	-6224	8394	5091	52
H (26)	-3467	9871	6092	47
H (3A)	-580	10981	6091	47
H (3B)	1529	11171	6814	47
H (31A)	-1088	13073	7607	53
H (31B)	526	13223	8666	53
H (32A)	-2098	13045	9816	56
H (32B)	-2142	14421	9555	56
H (33A)	-5348	13361	9229	80
H (33B)	-4620	11945	8249	80
H (33C)	-4671	13328	8000	80

جدول-7- المسافة بين الذرات (A)

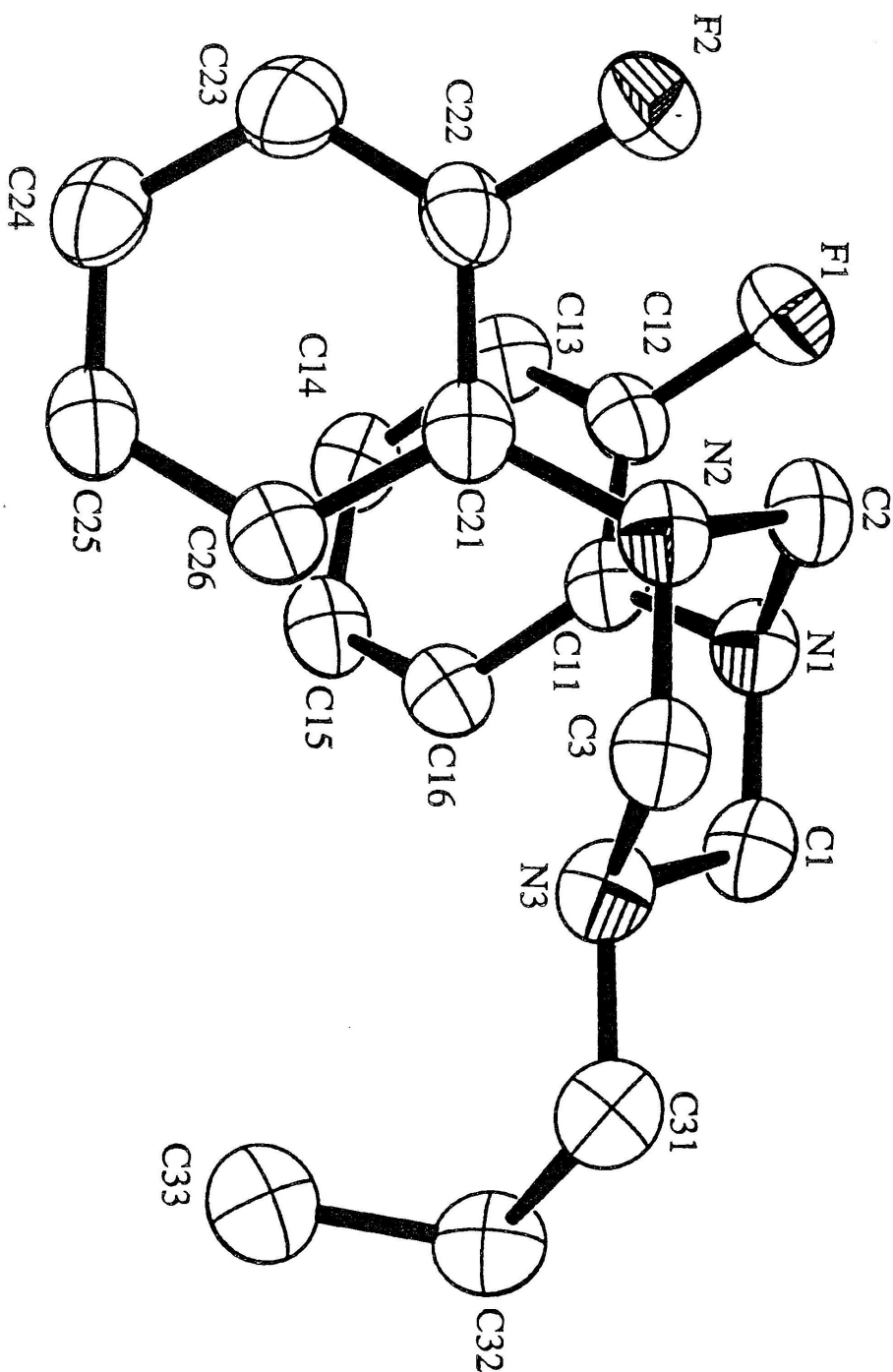
C (1)-N (1)	1.437(3)
C (1)-N (1)	1.475(3)
N (1)- C (11)	1.422(3)
N (1)- C (2)	1.474(2)
C (11)-C (12)	1.386(3)
C (11)-C (16)	1.395(3)
C (12)-C (13)	1.368(3)
C (12)-F (1)	1.372(2)
C (13)-C (14)	1.385(3)
C (14)-C (15)	1.375(3)
C (15)-C (16)	1.392(3)
N (2)- C (21)	1.471(3)
N (2)- C (3)	1.425(3)
C (2)-N (2)	1.441(3)
C (21)-C (22)	1.387(3)
C (21)-C (26)	1.388(3)
C (22)-C (23)	1.369(3)
C (22)-F (2)	1.371(3)
C (23)-C (24)	1.386(3)
C (24)-C (25)	1.375(3)
C (25)-C (26)	1.392(3)
C (3)-N (3)	1.478(3)
N (3)- C (31)	1.463(3)
C (31)-C (32)	1.525(3)
C (32)-C (33)	1.523(3)

جدول-8- قيس الزوايا الروابط ب(°)

(1)-C (1)-N (3)	112.71 (16)
C (11)-N (1)-C (1)	117.97 (17)
C (11)-N (1)-C (2)	116.50 (16)
C (1)-N (1)-C (2)	109.75 (16)
C (12)-C (11)-C (16)	116.08 (19)
C (12)-C (11)-N (1)	120.09 (19)
C (16)-C (11)-N (1)	123.7 (2)
C (13)-C (12)-F (1)	117.4 (2)
C (13)-C (12)-C (11)	124.0 (2)
F (1)-C (12)-C (11)	118.60 (19)
C (12)-C (13)-C (14)	118.7 (2)
C (15)-C (14)-C (13)	119.7 (2)
C (14)-C (15)-C (16)	120.4 (2)
C (15)-C (16)-C (11)	121.1 (2)
N (2)-C (2)-N (1)	111.80 (18)
C (21)-N (2)-C (3)	117.54 (17)
C (21)-N (2)-C (2)	115.30 (17)
C (3)-N (2)-C (2)	109.37 (16)
C (22)-C (21)-C (26)	116.05 (19)
C (22)-C (21)-N (2)	119.55 (19)
C (26)-C (21)-N (2)	124.4 (2)
C (23)-C (22)-F (2)	127.7 (2)
C (23)-C (22)-C (21)	123.9 (2)
F (2)-C (22)-C (21)	118.31 (19)
C (22)-C (23)-C (24)	118.6 (2)
C (25)-C (24)-C (23)	119.6 (2)
C (24)-C (25)-C (26)	120.4 (2)
C (21)-C (26)-C (25)	121.3 (2)
N (2)-C (3)-N (3)	112.68 (16)
C (31)-N (3)-C (1)	111.10 (16)
C (31)-N (3)-C (3)	110.19 (16)
C (1)-N (3)-C (3)	108.31 (17)
N (3)-C (31)-C (32)	112.63 (18)
C (33)-C (32)-N (31)	112.67 (18)

جدول-9- الجهد الإلكتروني المتباين الخواص لذرات (Anisotropic displacement atomiques)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (1)	41 (1)	54 (1)	28 (1)	17 (1)	3 (1)	-2 (1)
N (1)	36 (1)	50 (1)	28 (1)	17 (1)	6 (1)	1 (1)
C (11)	36 (1)	50 (1)	23 (1)	16 (1)	4 (1)	3 (1)
C (12)	37 (1)	53 (1)	29 (1)	17 (1)	8 (1)	10 (1)
C (13)	51 (1)	47 (1)	35 (1)	19 (1)	7 (1)	2 (1)
C (14)	44 (1)	59 (2)	36 (1)	23 (1)	6 (1)	-4 (1)
C (15)	39 (1)	64 (2)	34 (1)	24 (1)	10 (1)	7 (1)
C (16)	44 (1)	50 (1)	30 (1)	19 (1)	9 (1)	8 (1)
F (1)	45 (1)	59 (1)	52 (1)	26 (1)	13 (1)	14 (1)
C (2)	33 (1)	58 (1)	32 (1)	21 (1)	6 (1)	4 (1)
N (2)	35 (1)	51 (1)	29 (1)	19 (1)	7 (1)	3 (1)
C (21)	35 (1)	51 (1)	25 (1)	18 (1)	7 (1)	2 (1)
C (22)	34 (1)	56 (2)	35 (1)	18 (1)	9 (1)	8 (1)
C (23)	49 (1)	52 (2)	39 (1)	14 (1)	8 (1)	1 (1)
C (24)	41 (1)	61 (2)	34 (1)	15 (1)	4 (1)	-4 (1)
C (25)	34 (1)	65 (2)	31 (1)	20 (1)	6 (1)	7 (1)
C (26)	42 (1)	50 (1)	28 (1)	17 (1)	7 (1)	7 (1)
F (2)	41 (1)	61 (1)	55 (1)	14 (1)	10 (1)	12 (1)
C (3)	38 (1)	53 (1)	31 (1)	21 (1)	7 (1)	0 (1)
N (3)	42 (1)	48 (1)	27 (1)	18 (1)	6 (1)	-1 (1)
C (31)	49 (1)	49 (1)	38 (1)	20 (1)	7 (1)	-1 (1)
C (32)	59 (1)	49 (1)	34 (1)	17 (1)	8 (1)	5 (1)
C (33)	53 (1)	64 (2)	47 (1)	26 (1)	13 (1)	7 (1)

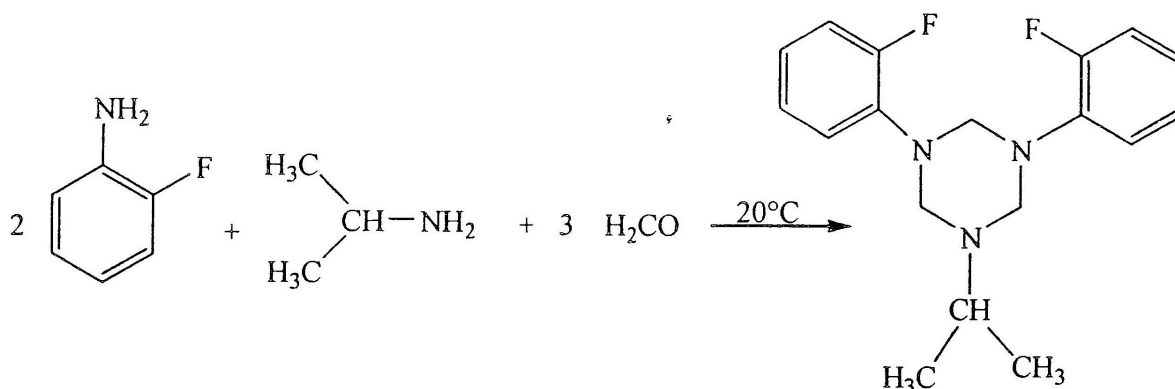


شكل 11- بنية 1، 3-ثنائي (2-فليورو فينيل) -5 بروبييل -1، 3، 5- ثلاثي آزا حلقي الهكسان.

5.1.III.التخليق العضوي لـ 1، 3، 5 - ثلاثي أزا حلقي الهكسان ابتداء من

إيزوبروبيل أمين و 2- فليوروأنيلين (المركب-5)

إن تخضير 1، 2- ثنائي (2- فليوروفينيل)-3- إيزوبروبيل-1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان هو ناتج عن تكاثف إيزوبروبيل أمين و 2- فليوروأنيلين مع الفورم ألدهيد بتركيز 36 % حسب التفاعل التالي (مخطط-22):



مخطط-22- تخضير R₃TAC ابتداء من إيزوبروبيل أمين و 2- فليوروأنيلين

نحصل على محلول لونه شفاف، وزنه 4.33 غ، درجة غليانه ما بين 120 - 121 °م.

التحليل بواسطة C.C.M في مذيب له قطبية تختلف عن قطبيته لإعطاء فصل أحسن نستعمل ثنائي

كلور الميثان 100 % نحصل على بقعة واحدة R_f=0.75

بعد يومين تحصلنا على بلورات شفافة على شكل مكعبات صغيرة درجة إنصهارها 116 - 117 °م.

1.5.1.III. التحليل بـ IR

أعطى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء IR √ (سم -1) الإمتصاصات التالية (شكل-12):

* 3066.26، 3035.41 إمتصاص من متوسط إلى ضعيف إهتزاز الإستطالة لروابط C-H لحلقة الأريل.

2960.2 - 2813.63 إهتزاز الإستطالة لروابط CH₂، CH₃ الأليفاتية بحيث:

* 2960.2 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة الغير متناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل

الذي يرمز له بـ Ua (CH₃) (رسم-1).

* 2933.2 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة الغير متناظر للروابط C-H لمجموعة الإيثيل

الذي يرمز له ب $\nu_a (CH_2)$ (رسم-2).

* 2871.49 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة المتناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل

الذي يرمز له ب $\nu_s (CH_3)$ (رسم-3).

* 2813.63 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة المتناظر للروابط C-H لمجموعة الإيثيل

الذي يرمز له ب $\nu_s (CH_2)$ (رسم-4).

* 1610.27، 1577.49، 1502.28 إمتصاصات من متوسطة إلى قوية لإهتزاز التكافؤ لروابط

C=C العطرية.

* 1455.99 إمتصاص قوي لإهتزاز التشويه المتناظر في المستوي للروابط C-H لمجموعة الإيثيل

الذي يرمز له ب $\delta_s (CH_2)$ (رسم-5).

* 1376.93 إمتصاص متوسط لإهتزاز التشويه المتناظر في المستوي للروابط C-H لمجموعة الميثيل

الذي يرمز له ب $\delta_s (CH_3)$ (رسم-6).

* 1360 - 1030 إمتصاصات من متوسطة إلى قوية لإهتزازات التكافؤ لروابط C-N و الذي يرمز

له ب $\nu (C-N)$

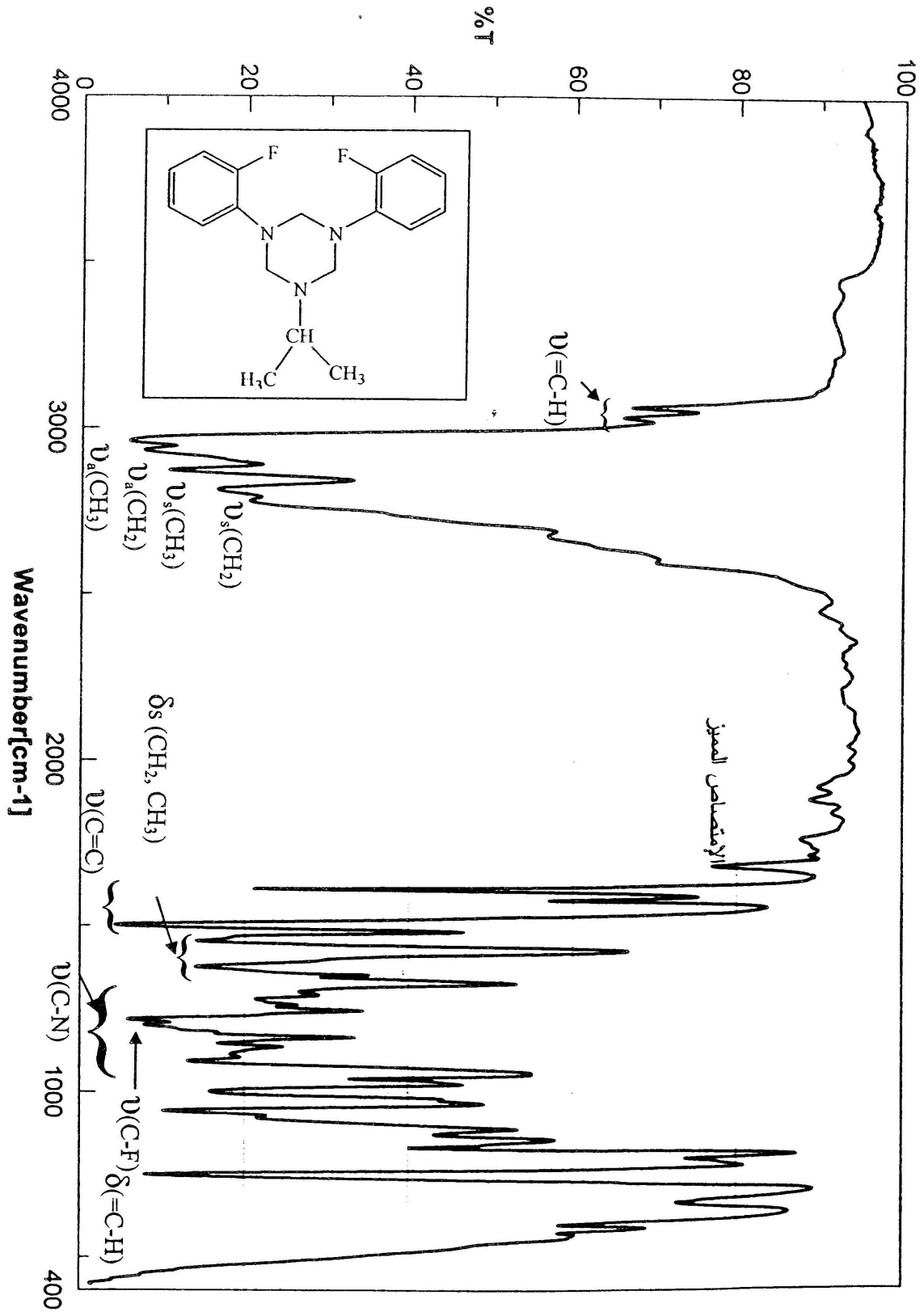
* 1100-1250 إمتصاص قوي لإهتزاز التكافؤ لروابط C-F.

* 748.245 إمتصاص قوي لإهتزاز التشويه خارج المستوي لروابط C-H للحلقة العطرية [42].

* 1681.62 إمتصاص من متوسط إلى قوي يميز هذا النوع من المركبات.

ملاحظة:

غياب إمتصاص مجموعة الأمين التي تظهر ما بين 3200 - 3400.



شكل-12- طيف IR للمركب-5-

2.5.1.III. التحليل ب RMNH (شكل-13)

التكامل هو 6، 1، 6، 8.

* الهيدروجينات CH_3 تظهر ما بين 1-1.1 ppm و هي تتزوج مع هيدروجين C-H لتعطي شكل بتعداد ثنائي.

* هيدروجين C-H يظهر ما بين 3-3.2 ppm و هي تتزوج مع هيدروجينات ل CH_3 لتعطي شكل بتعداد سباعي.

* الهيدروجينات الأربعة لحلقة ثلاثي أزا حلقى الهكسان $\text{C}_3\text{H}_7\text{-N-CH}_2\text{-N-Ar}$ تظهر عند 4.4 ppm

* الهيدروجينات CH_2 لحلقة ثلاثي أزا حلقى الهكسان $\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$ تظهر عند 4.7 ppm

* هيدروجين حلقة الأريل C-H تظهر ما بين 6.8 - 7.4 ppm.

3.5.1.III. التحليل ب $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ (شكل-14)

* كربون CH_2 تظهر عند 20.83 ppm

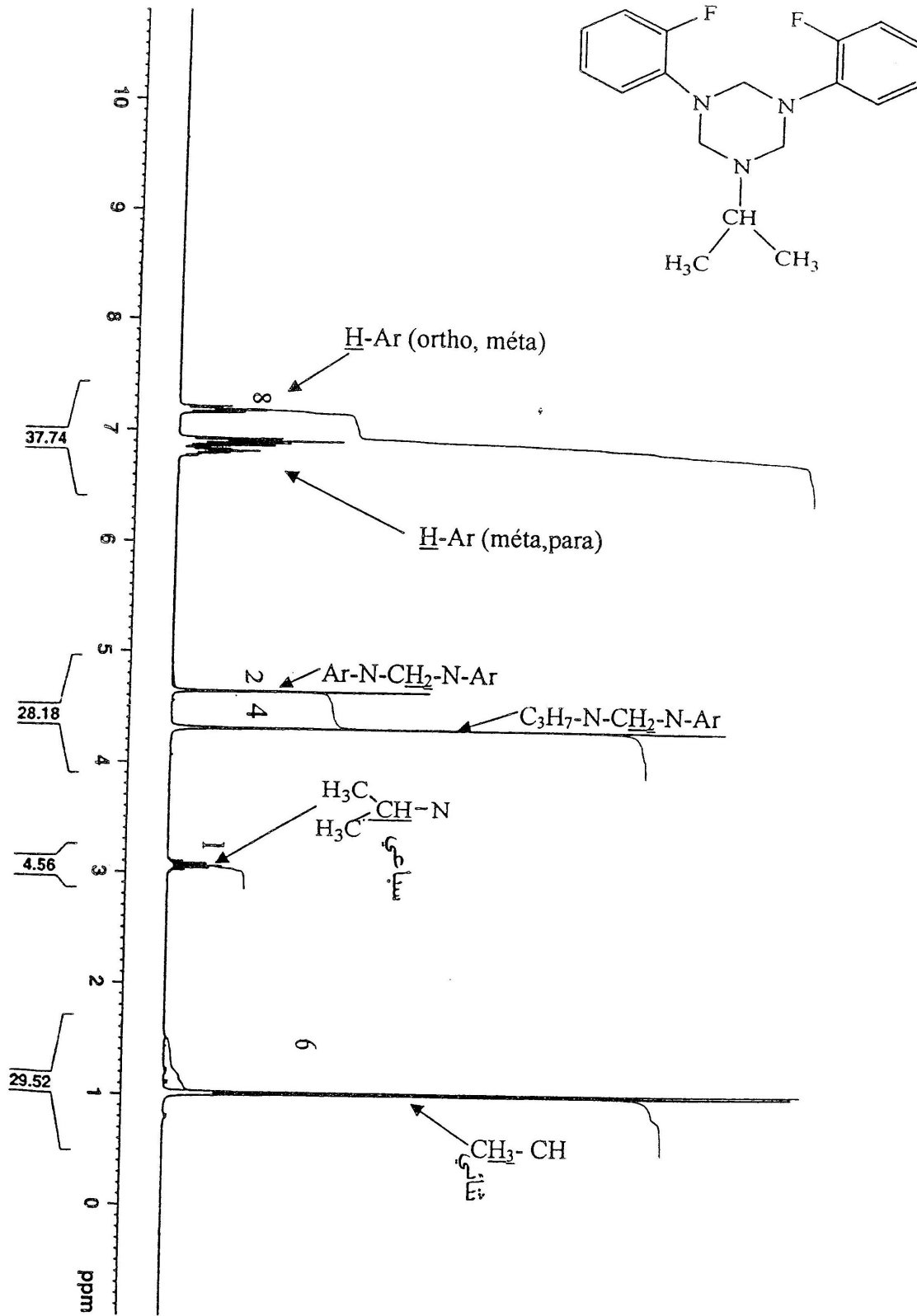
* كربون N- C-H يظهر عند 49.64 ppm

* كربونات الثلاثة لحلقة ثلاثي أزا حلقى الهكسان N- $\text{CH}_2\text{-N}$ تظهر في 68.79 ، 70.35 ، 68.83

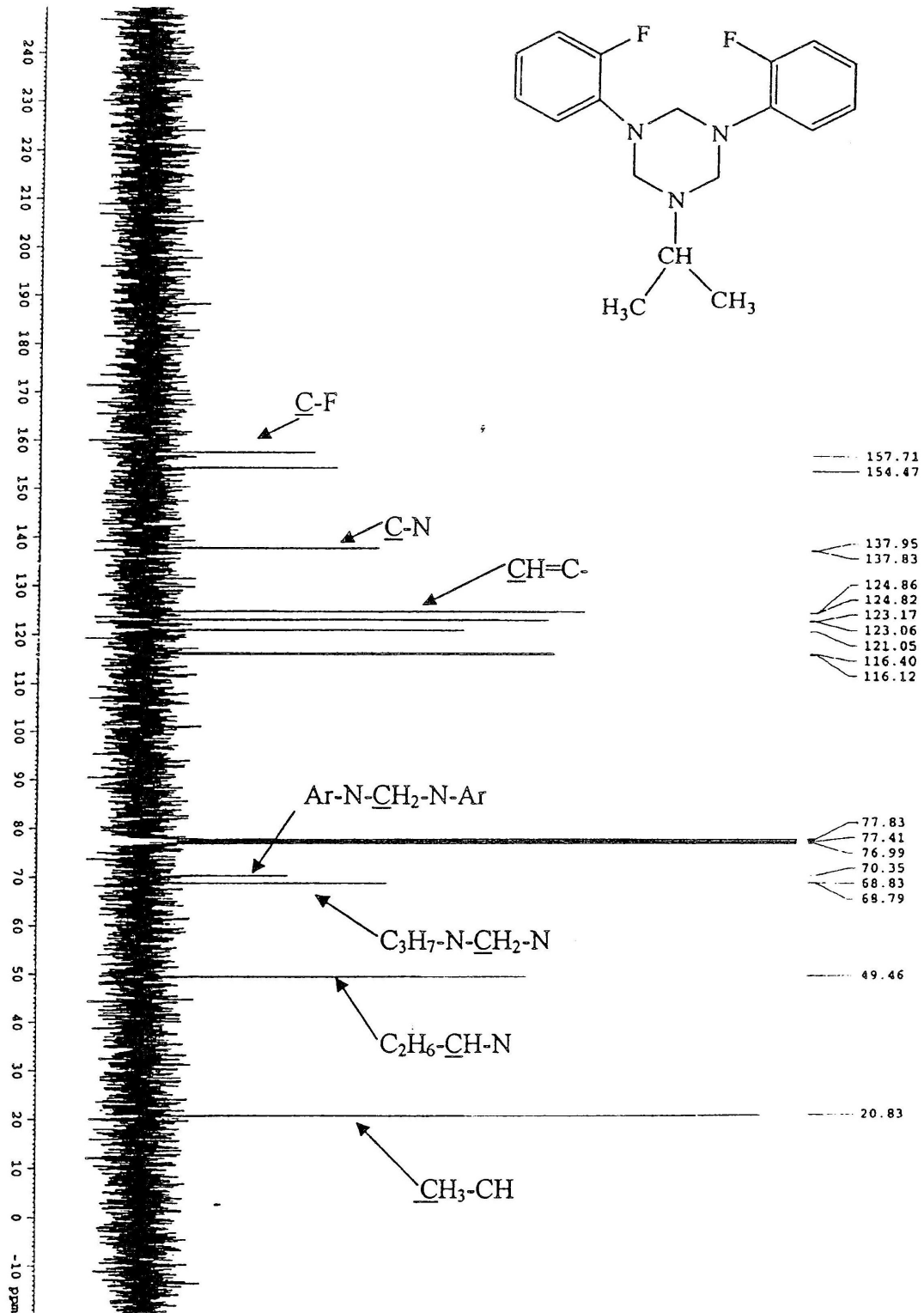
* كربونات حلقة الأريل C-H تظهر ما بين 116.12 - 124.86 ppm

* كربونات حلقة الأريل C-N تظهر عند 137.95 ppm و 137.83 ppm

* كربونات حلقة الأريل C-F تظهر عند 154.47 ppm و 157.71 ppm



شكل-13- طيف ^1H -RMN للمركب-5-



شكل -14- طيف ^{13}C RMN للمركب -5-

III.4.5.1 دراسة البنية بنعراج الأشعة السينية RX

جدول - 10: معطيات الهندسة البلورية

Empirical formula	C18 H21 F2 N3
Formula weight	317.38
Temperature	200 (2) K
wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	P n m a (no.62)
Unit cell dimension	a = 13.28000 (10) Å alpha = 90 deg b = 13.02000 (10) Å beta = 90 deg c = 9.4440 (2) Å gamma = 90 deg
Volume	1632.92 (4) Å ³
Z, calculated density	4, 1.291 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.094 mm ⁻¹
F(000)	672
Crystal size	0.6 x 0.33 x 0.15 mm
Theta range for data collection	3.07 to 27.57 deg
Limiting indices	-17<=h<=15, -10<=k<=16, -9<=l<=12
Reflections collected / unique	7973 / 1929 [R(int) = 0.0341]
Completeness to theta = 27.57	98.0%
Refinement method	full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1929 / 0 / 116
Goodness-of-fit on F ²	1.250
Final R indices [I>2sigma (I)]	R1 = 0.0912, wR = 0.2013
R indices (all data)	R1 = 0.0980; wR2 = 0.2042
Extinction coefficient	0.117 (15)
Largest diff. Peak and hole	0.399 and -0.340 e.Å ⁻³

جدول - 11 - الإحداثيات الهندسة البلورية $\times 10^{-4}$

	x	y	Z	U(eq)
C (1)	3895 (3)	7500	3456 (5)	29 (1)
N (1)	4319 (2)	6563 (2)	4074 (3)	30 (1)
C (11)	5266 (2)	6255 (2)	3545 (3)	29 (1)
C (12)	5351 (2)	5950 (3)	2144 (4)	37 (1)
F	4511 (2)	5956 (2)	1335 (2)	59 (1)
C (13)	6234 (3)	5616 (3)	1545 (4)	44 (1)
C (14)	7091 (3)	5568 (3)	2361 (4)	41 (1)
C (15)	7035 (3)	5834 (3)	3764 (4)	42 (1)
C (16)	6141 (2)	6177 (2)	4352 (3)	36 (1)
C (2)	4195 (3)	6591 (2)	5599 (3)	36 (1)
N (2)	4650 (3)	7500	6220 (4)	38 (1)
C (21)	4630 (5)	7500	7785 (5)	64 (2)
C (22)	3616 (5)	7500	8451 (6)	56 (2)
C (23)	5451 (6)	7034 (6)	8404 (8)	54 (2)

جدول - 12 - المسافة بين الذرات (A)

C (1) -N (1)	1.465 (3)
C (1) -N (1)	1.465 (3)
N (1) -C (11)	1.412 (4)
N (1) -C (2)	1.450 (4)
C (11) -C (12)	1.386 (4)
C (11) -C (16)	1.393 (4)
C (12) -F	1.352 (4)
C (12) -C (13)	1.373 (4)
C (13) -C (14)	1.376 (5)
C (14) -C (15)	1.371 (5)
C (15) -C (16)	1.385 (4)
C (2) -N (2)	1.453 (4)
N (2) -C (2) #1	1.453 (4)
N (2) -C (21)	1.478 (6)
C (21) -C (23)	1.378 (9)
C (21) -C (22)	1.487 (8)

جدول-13- الجهد الإلكتروني المتباين الخواص لذرات (Anisotropic displacement atomiques)

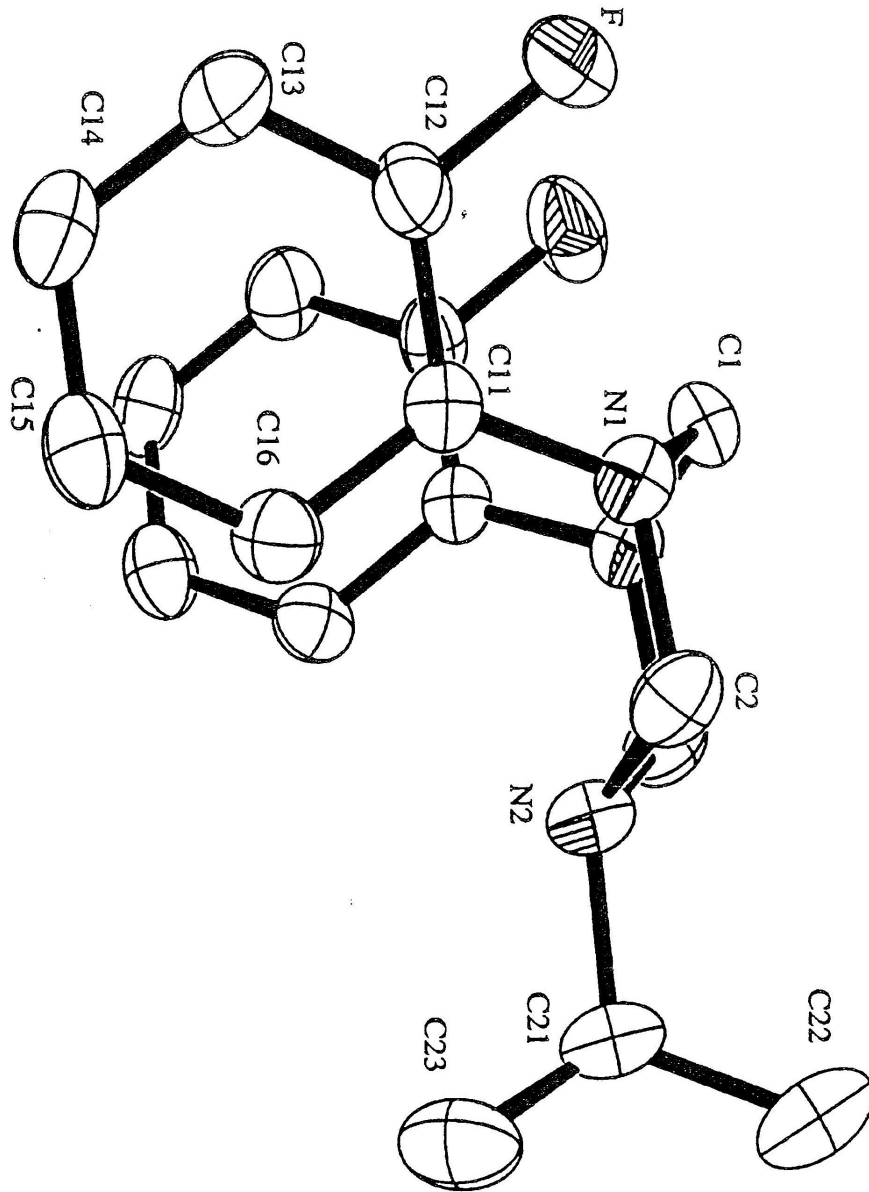
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (1)	25 (2)	26 (2)	37 (2)	0	-6 (2)	0
N (1)	31 (1)	24 (1)	35 (1)	0 (1)	3 (1)	-1 (1)
C (11)	30 (1)	22 (1)	35 (2)	1 (1)	0 (1)	-1 (1)
C (12)	30 (2)	38 (2)	45 (2)	-10 (1)	-3 (1)	0 (1)
F	29 (2)	89 (2)	50 (1)	-31 (1)	-12 (1)	8 (1)
C (13)	39 (1)	50 (2)	43 (2)	-16 (2)	5 (1)	4 (2)
C (14)	32 (2)	33 (2)	58 (2)	-4 (2)	10 (2)	2 (1)
C (15)	33 (2)	38 (2)	54 (2)	2 (1)	-5 (1)	5 (1)
C (16)	38 (2)	32 (2)	36 (2)	0 (1)	-3 (1)	6 (1)
C (2)	41 (2)	31 (2)	37 (2)	8 (1)	9 (1)	1 (1)
N (2)	42 (2)	46 (2)	25 (2)	0	3 (2)	0
C (21)	56 (3)	110 (6)	25 (3)	0	5 (2)	0
C (22)	74 (4)	55 (3)	39 (3)	0	23 (3)	0
C (23)	75 (5)	54 (4)	34 (4)	9 (3)	-7 (4)	7 (4)

جدول-14- إحداثيات ذرات الهيدروجين $\times 10^{-4}$

x	y	z	U(eq)
7500	2423	35	4024
7500	3599	35	3157
5419	577	53	6253
5355	1958	49	7712
5781	4341	50	7618
6363	5325	43	6124
5971	6018	43	4507
6579	5830	43	3468
8234	7955	76	4817
7872	7842	84	3143
7837	9377	84	3652
6791	8572	84	3385
7124	7797	81	6043
6299	8525	81	5315
7346	9331	81	5579

جدول -15- قياس زوايا الروابط (°)

N (1) -C (1)-N (1)	112.8
C (11)-N (1)-C (2)	117.4
C (11)-N (1)-C (1)	116.0
C (2)-N (1)-C (1)	109.4
C (2)-C (11)-C (16)	115.7
C (12)-C (11)-N (1)	119.4
C (16)-C (11)-N (1)	124.7
F-C (12)-C (13)	118.3
F-C (12)-C (11)	118.1
C (13)-C (12)-C (11)	123.6
C (12)-C (13)-C (14)	119.4
C (15)-C (14)-C (13)	119.0
C (14)-C (15)-C (16)	121.0
C (15)-C (16)-C (11)	121.2
N (1)-C (2)-N (2)	111.9
C (2)-N (2)-C (2)	109.2
C (2)-N (2)-C (21)	113.4
C (2) -N (2)-C (21)	113.4
C (23)-C (21)-N (2)	114.3
C (23)-C (21)-C (22)	122.5
N (2)-C (21)-C (22)	116.0

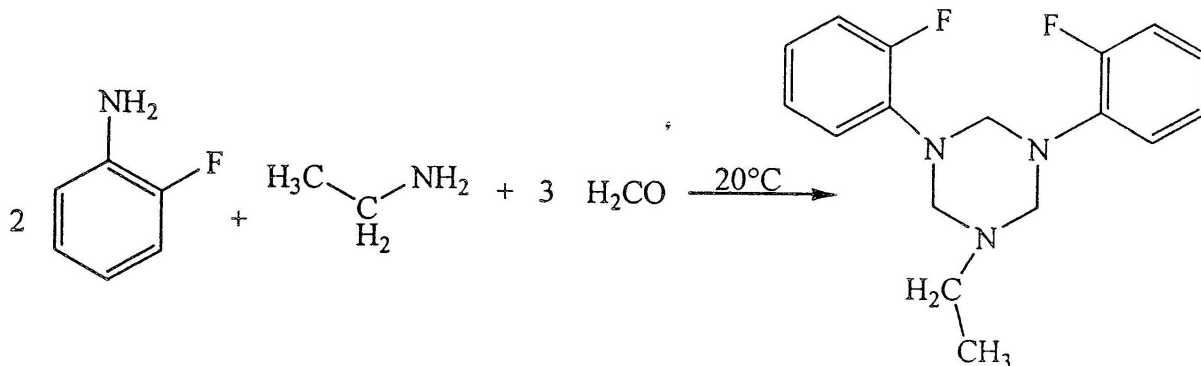


شكل - 15، 1-2، ثنائي (2- فليورو فينيل) - 3 ايزوبروبيل-1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان.

6.1.III. التخليق العضوي ل 1، 3، 5-ثلاثي أزا حلقي الهكسان ابتداء من

إيثيل أمين و 2- فليوروأنيلين (المركب-6)

إن تحضير 1، 3 - ثنائي (2- فليورو فينيل)-5- إيثيل 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان هو ناتج عن تكاثف بين إيثيل أمين و 2- فليوروأنيلين مع الفورم ألدهيد بتركيز 36 % حسب التفاعل التالي (مخطط-23):



مخطط-23- تحضير R₃TAC ابتداء من إيثيل أمين و 2- فليور أنيلين

نحصل على محلول لونه أصفر فاتح، وزنه 3.95 غ، درجة غليانه 110 - 111 °م.
التحليل بواسطة C.C.M في مذيب له قطبية تختلف عن قطبته لإعطاء فصل أحسن نستعمل ثنائي الكلور الميثان 100 % تعطي بقعة واحدة R_f = 0.75
بعد 10 أيام تحصلنا على بلورات شفافة على شكل صفائح درجة إنصهارها 81 - 82 °م.

1.6.1.III التحليل ب IR

أعطى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء IR √ (سم-1) الإمتصاصات التالية (شكل-16):
* 3066.26، 3037.34 إمتصاص من متوسط إلى ضعيف لإهتزاز الإستطالة لروابط C-H
لحلقة الأريل.

2969.84 - 2817.49 إهتزاز الإستطالة لروابط CH₂، CH₃ الأليفاتية بحيث:

* 2969.84 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة الغير متناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل

الذي يرمزله ب Ua (CH₃) (رسم-1).

* 2933.2 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة الغير متناظر للروابط C-H لمجموعة الإيثيل

الذي يرمز له ب $U_a(\dot{C}H_2)$ (رسم-2).

* 2869.56 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة المتناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل

الذي يرمز له ب $U_s(CH_3)$ (رسم-3).

* 2817.49 إمتصاص قوي لإهتزاز الإستطالة المتناظر للروابط C-H لمجموعة الإيثيل

الذي يرمز له ب $U_s(CH_2)$ (رسم-4).

* 1504.2، 1579.41، 1612.2 إمتصاصات من متوسطة إلى قوية لإهتزاز التكافؤ لروابط

C=C العطرية.

* 1454.06 إمتصاص قوي لإهتزاز التشويه المتناظر في المستوي للروابط C-H لمجموعة الإيثيل

الذي يرمز له ب $\delta_s(CH_2)$ (رسم-5).

* 1376.93 إمتصاص متوسط لإهتزاز التشويه المتناظر للروابط C-H لمجموعة الميثيل الذي يرمز

له ب $\delta_s(CH_3)$ (رسم-6).

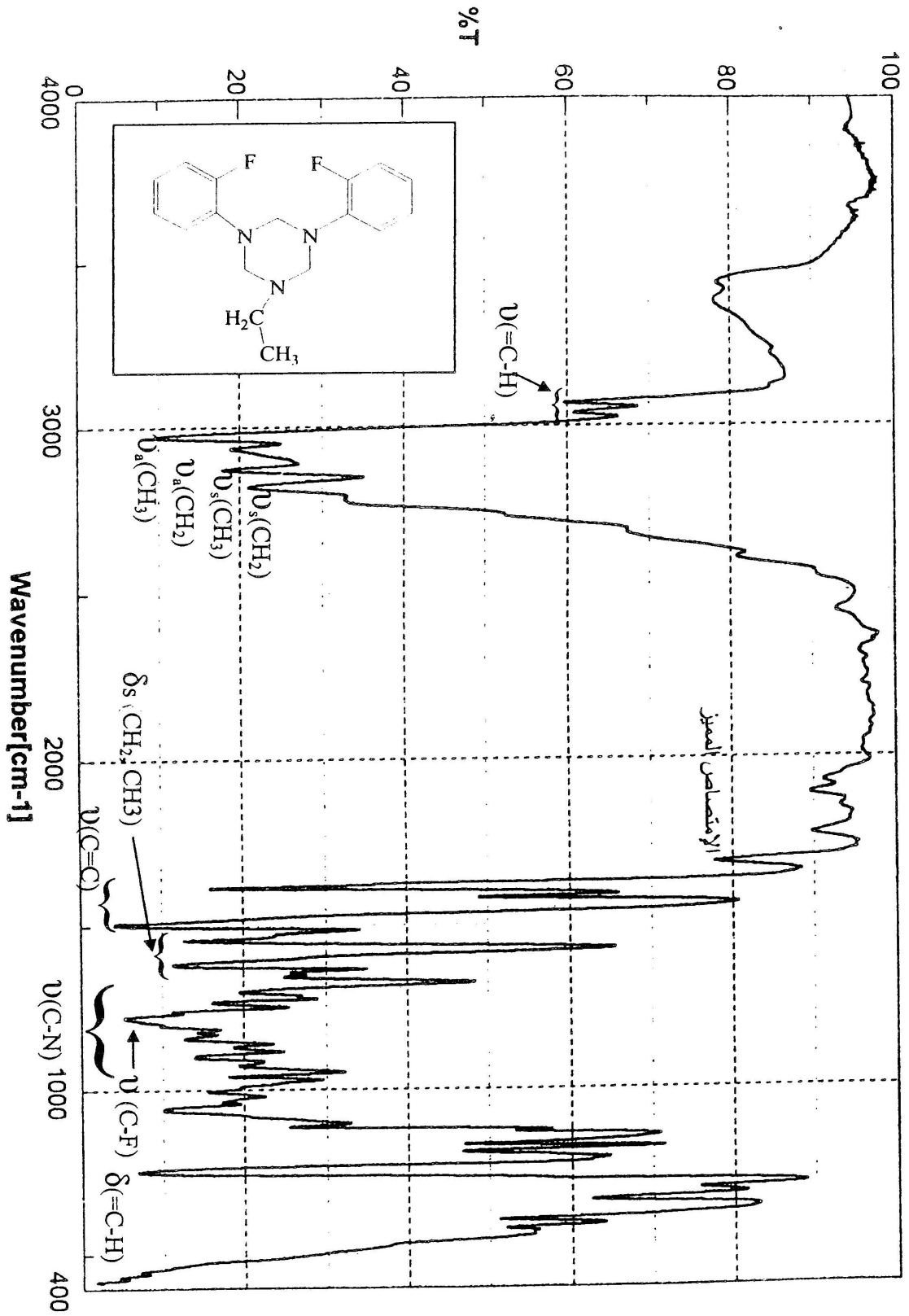
* 1100-1250 إمتصاص قوي لإهتزاز التكافؤ لروابط C-F.

* 750.144 إمتصاص قوي لإهتزاز التشويه خارج المستوي للروابط C-H للحلقة العطرية [42].

* 1681.62 إمتصاص من متوسط إلى قوي يميز هذا النوع من المركبات.

ملاحظة:

غياب إمتصاص مجموعة الأمين التي تظهر ما بين 3200 - 3400.



شكل-16- طيف IR للمركب-6-

2.6.1.III. التحليل بـ $^1\text{H-NMR}$ (الشكل-17)

التكامل هو 3، 2، 6، 8.

* الهيدروجينات CH_3 تظهر ما بين 1.1-1 ppm و هي تتزاوج مع هيدروجينات CH_2 لتعطي شكلا بتعداد ثلاثي.

* هيدروجينات CH_2 تظهر ما بين 2.6-2.8 ppm و هي تتزاوج مع هيدروجينات CH_3 لتعطي شكلا بتعداد رباعي.

* الهيدروجينات الأربعة لحلقة ثلاثي أزا حلقي الهكسان $\text{C}_3\text{H}_7\text{-N-CH}_2\text{-N-Ar}$ تظهر عند 4.4 ppm

* الهيدروجينات CH_2 لحلقة ثلاثي أزا حلقي الهكسان $\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$ تظهر عند 4.7 ppm

* هيدروجين حلقة الأريل C-H تظهر ما بين 6.8 - 7.4 ppm.

2.6.1.III. التحليل بـ $^{13}\text{C-NMR}$ (شكل18-19)

* كربون -CH_3 يظهر عند 13.41 ppm

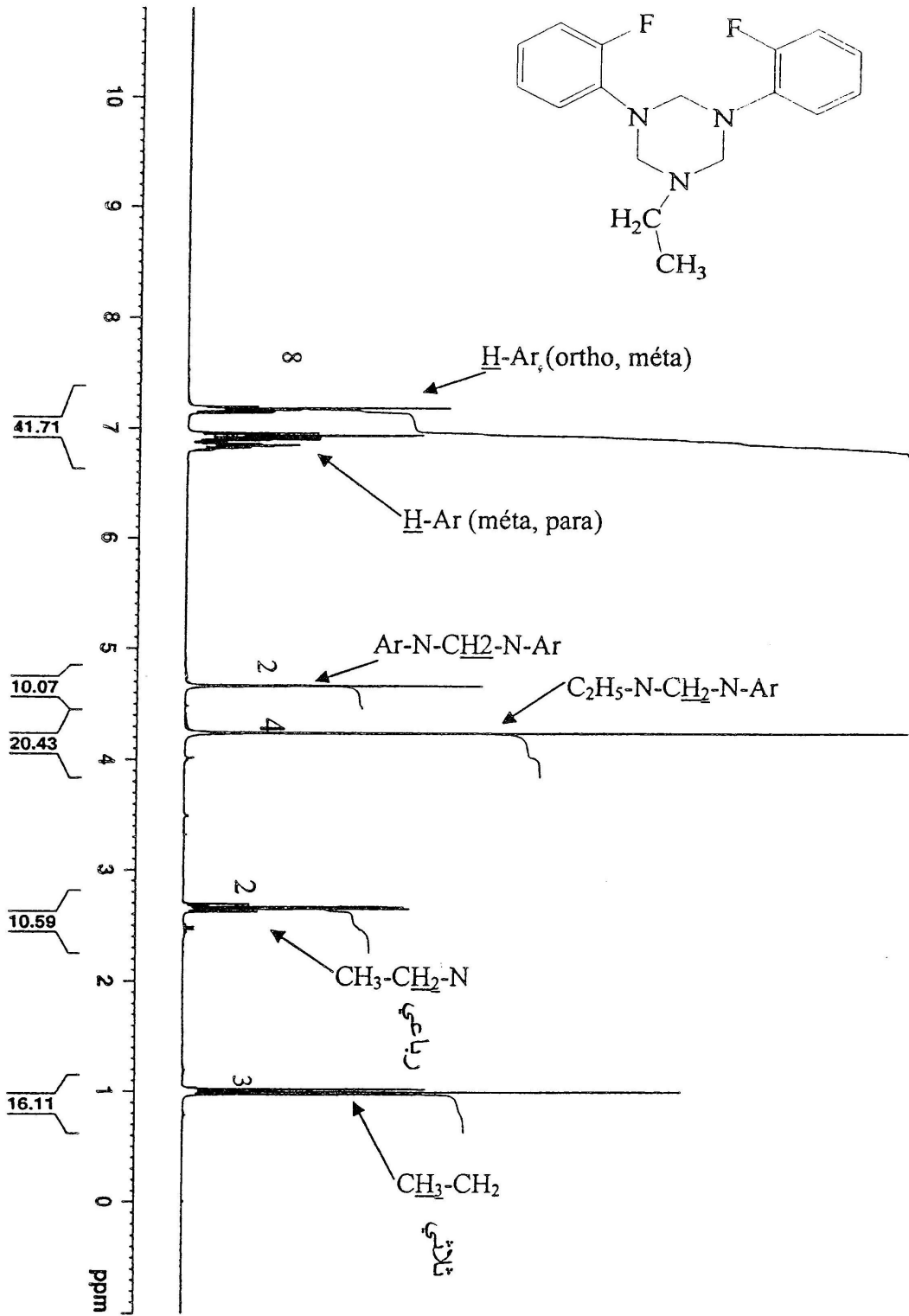
* كربون C-H N- يظهر عند 49.53 ppm

* كربونات الثلاثة لحلقة ثلاثي أزا حلقي الهكسان N- $\text{CH}_2\text{-N}$ تظهر عند 71.13،
71.18 ppm

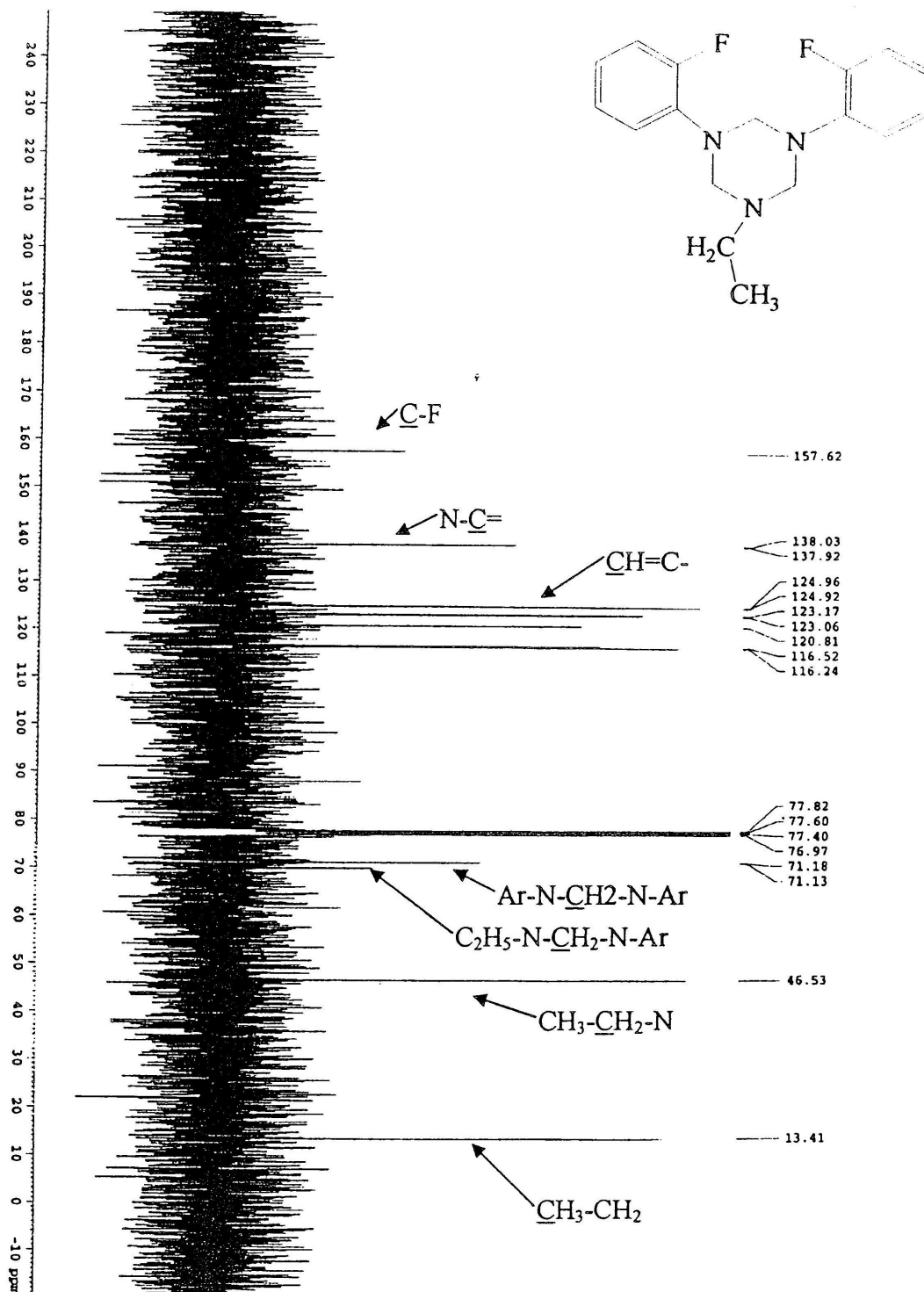
* كربونات حلقة الأريل C-H تظهر ما بين 116.24- 124.86 ppm

* كربونات حلقة الأريل C-N تظهر عند 137.92 ppm و 138.03 ppm

* كربونات حلقة الأريل C-F تظهر عند 154.381-157.625 ppm



شكل-17- طيف $^1\text{H-NMR}$ للمركب-6-



شكل-18- طيف ^{13}C -RMN للمركب-6-

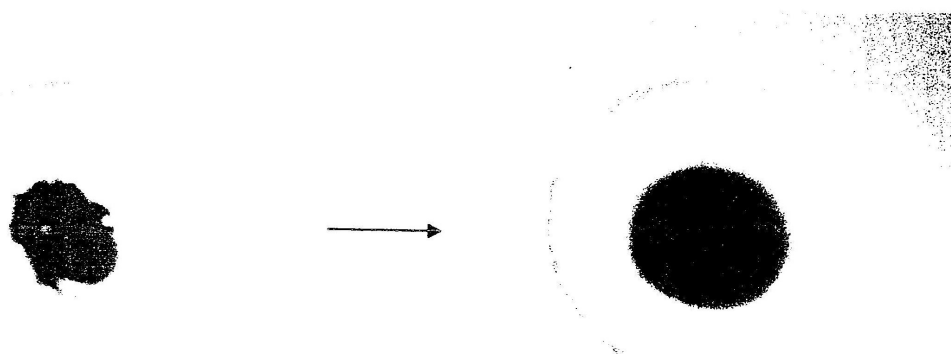
2.III. تخليق المعقدات (Les complexes)

1.2.III. التعقيد مع النحاس

III. 1.1.2. تخليق معقد ابتداءا من 1، 3، 5- (ثلاثي إيثيل)-1، 3، 5- ثلاثي

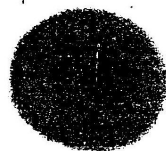
أزا حلقي الهكسان و ثنائي كلور النحاس (II) (مركب-7)

إن تخليق معقد ثنائي كلور [1، 3، 5- (ثلاثي إيثيل)-1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان] النحاس (II) هو ناتج عن تفاعل إستبدال سند الإيثانول بسند 1، 3، 5- (ثلاثي إيثيل)-1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان حيث عند إذابة ثنائي كلور النحاس (II) ذو اللون الأزرق (صورة 1-1) في الإيثانول نحصل على محلول لونه أخضر الزيتي (صورة 2-2) هذا التغير في اللون دليل على تكوين معقد بالإيثانول و ثنائي كلور النحاس (II) فعند إضافة 1 مل من هذا المحلول إلى 4 مل من 1، 3، 5- (ثلاثي إيثيل)-1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان مع التحريك لمدة 2 ساعة نحصل على راسب وتغير اللون من الأخضر الزيتي إلى الأخضر المصفر (صورة 3-3) و هو دليل حدوث تفاعل الإستبدال و تكوين معقد ثنائي كلور [1، 3، 5- (ثلاثي إيثيل)-1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان] النحاس (II).
الكتلة هي 0.57 غ و درجة الإنصهار هي 180° م.

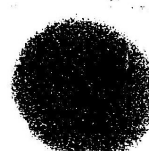


صورة 1-1

صورة 2-2



صورة -2-



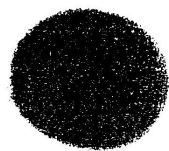
صورة -3-

III.2.1.2. تخليق معقد ابتداءً من 1، 3 - ثنائي (2- فليوروفينيل) - 5 ايزوبروبيل

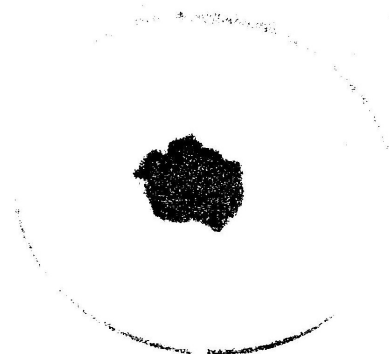
1، 3، 5 - ثلاثي أزا حلقي الهكسان و ثنائي كلور النحاس (II) (مركب-8)

إن تخليق معقد ثنائي كلور [1، 3- ثنائي (2 - فليوروفينيل) - 5 ايزوبروبيل - 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان] النحاس (II) هو ناتج عن تفاعل إستبدال سندات الإيثانول بسند 1، 3- ثنائي (2- فليوروفينيل) - 5 ايزوبروبيل - 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان حيث عند إذابة ثنائي كلور النحاس (II) في اللون الأزرق (صورة 1-1) في الإيثانول نحصل على محلول لونه أخضر زيتي (صورة 2-2) هذا التغير في اللون دليل على تكوين معقد بالإيثانول وثنائي كلور النحاس (II) وعند إضافة 1 مل من هذا المحلول إلى 4 مل من 1، 3- ثنائي (2 - فليوروفينيل) - 5 ايزوبروبيل - 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان مع التحريك لمدة 2 ساعة نحصل على راسب وتغير اللون من الأخضر الزيتي إلى الأخضر المصفر (صورة 3-3) وهو دليل حدوث تفاعل الإستبدال وتكوين معقد ثنائي كلور [1، 3- ثنائي (2- فليوروفينيل) - 5 ايزوبروبيل - 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان] النحاس (II).

الكتلة هي 1.81 غ و درجة الإنصهار هي 182°م.



صورة -2-



صورة -4-

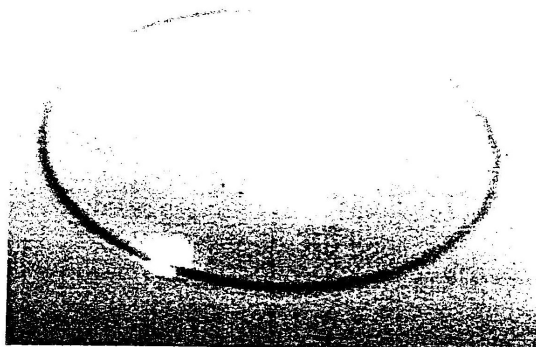
III.2.2. التعقيد مع الكاديوم

III.2.2.1. تخليق معقد ابتداء من 1، 3، 5- (ثلاثي إيزوبروبيل) -1، 3، 5-

ثلاثي أزا حلقي الهكسان و ثنائي كلور الكاديوم (II) (مركب-9)

إن تخليق معقد ثنائي كلور [1، 3، 5- (ثلاثي إيزوبروبيل) 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان] الكاديوم (II) هو ناتج عن تفاعل إستبدال مائي حيث أستبدلت جزيئات الماء بـ 1، 3، 5- (ثلاثي إيزوبروبيل) -1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان فعند إذابة ثنائي كلور الكاديوم (II) الذي لونه أبيض (صورة-5) في الماء يتحول اللون إلى الشفاف هذا التغير في اللون هو دليل على تكون معقد سداسي مائيات الكاديوم و عند إضافة 0.75 مل من هذا المحلول إلى 3 مل 1، 3، 5- (ثلاثي إيزوبروبيل) -1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان يتغير اللون من الشفاف إلى الأبيض وهو دليل حدوث التفاعل الإستبدال المائي و تكون معقد ثنائي كلور [1، 3، 5- (ثلاثي إيزوبروبيل) 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان] الكاديوم (II).

الكتلة هي 0.68 غ و درجة الإنصهار هي 226°م.



صورة -5-

III.2.2.1. تخليق معقد ابتداءا من 1، 3- ثنائي (2- فليوروفنيل) -5 بروبييل

- 1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقى الهكسان وثنائي كلور الكادنيوم (II) (مركب-10)
 إن تخليق معقد ثنائي كلور [1، 3- ثنائي (2- فليوروفنيل) -5 بروبييل-1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقى الهكسان] الكادنيوم (II) هو ناتج عن تفاعل إستبدال مائي حيث أستبدلت جزيئات الماء بـ 1، 3- ثنائي (2- فليوروفنيل) -5 بروبييل-1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقى الهكسان فعند إذابة ثنائي كلور الكادنيوم (II) الذي لونه أبيض (صورة -5) في الماء يتحول اللون إلى الشفاف هذا التغير في اللون هو دليل على تكون معقد سداسي مائيات الكادنيوم و عند إضافة 0.75 مل من هذا المحلول إلى 3 مل من 1، 3- ثنائي (2- فليوروفنيل) -5 بروبييل-1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقى الهكسان يتغير اللون من الشفاف إلى الأبيض وهو دليل حدوث التفاعل الإستبدال المائي وتكون معقد ثنائي كلور [1، 3- ثنائي (2- فليوروفنيل) -5 بروبييل-1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقى الهكسان] الكادنيوم (II).
 الكتلة هي 2.01 غ ودرجة الإنصهار هي 225°م.

جدول المصطلحات والمختصرات

Les imines	الإيمينات
Trimérisation	البلمرة الثلاثية
Polymérisation	البلمرة
R ₃ TACs	1، 3، 5- ثلاثي ألكيل -1، 3، 5- ثلاثي أزالقني الهكسان
La formaline	الفورم الدهيد المائي
Mono dental	أحادي السن
Di dental	ثنائي السن
Tri dental	ثلاثي السن
Poly dental	متعددة السن
Les ligands	السندات
Coordination theory	نظرية التساند
Nombre de coordination	عدد التساند
Donner- accepter	منح-إكتساب
2,2'-bipyridyl	2، 2- بيبيريديل
1,10-phenanthroline	1، 10- فينانثرولين
L	معن
M	سند
Hard- Soft	صلد- لين
Hexaquo-ion	أيون سداسي المائيات
Oligomerization	البلمرة المحدودة
Metallacycle	حلقي المعدن
polyethylene-1-hexene	بولي إيثن-1- هكسان
Insertion	الإدخال
Elimination	الحذف

الغائبة

الخاتمة

لقد تمكنا من خلال هذا العمل من التخليق العضوي لبعض المركبات الجديدة الحلقية المشبعة الأزوتية الغير متجانسة ابتداءً من تفاعل تكاثف الأمين الأولي مع الفورم الدهيد بشروط محددة ولقد إستعملنا مطيافية تحت الحمراء IR، مطيافية الرنين المغناطيسي النووي للبروتون $RMN-^1H$ ومطيافية الرنين المغناطيسي للكربون $RMN-^{13}C$ ودراسة البنية بواسطة إنعراج الأشعة السينية RX وبعض الخواص الفيزيائية كدرجة الإنصهار و درجة الغليان لتشخيص المركبات التالية:

- (1) 1، 3، 5- ثلاثي بروبييل -1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان.
- (2) 1، 3، 5- ثلاثي إيثيل -1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان.
- (3) 1، 3، 5- ثلاثي إيزوبروبيل -1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان.
- (4) 1، 3، 5- ثنائي (2- فليورو فنييل) -5 بروبييل -1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان.
- (5) 1، 3، 5- ثنائي (2 - فليوروفنييل) -5 إيزوبروبيل -1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان.
- (6) 1، 3، 5- ثنائي (2- فليوروفنييل) -5 إيثيل -1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان.

و لقد إستعملنا هذه المركبات كسندات لتحضير بعض المعقدات الجديدة مع ثنائي كلور النحاس (II) و ثنائي كلور الكاديوم (II) ولقد تبين من خلال بعض الخواص الفيزيائية كدرجة الإنصهار و الصورة المرئية أنها تعطي مركبات مستقرة نسبياً و المركبات هي:

- (1) ثنائي كلور [1، 3، 5- (ثلاثي إيثيل) -1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان] النحاس (II).
- (2) ثنائي كلور [1، 3، 5- ثنائي (2 - فليوروفنييل) -5 إيزوبروبيل -1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان] النحاس (II).
- (3) ثنائي كلور [1، 3، 5- (ثلاثي إيزوبروبيل) -1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان] الكاديوم (II).
- (4) ثنائي كلور [1، 3، 5- ثنائي (2 فليوروفنييل) -5 بروبييل -1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان] الكاديوم (II).

ولقد بين التحليل بواسطة الأشعة السينية RX ل 1، 3، 5- ثنائي (2- فليورو فنييل) -5 بروبييل -1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان و 1، 3، 5- ثنائي (2 - فليوروفنييل) -5 إيزوبروبيل -1، 3، 5- ثلاثي أزا حلقي الهكسان أن مجموعتي الفليوروفينيل تأخذ شكل باتجاه محوري (axial) أما مجموعة البروبييل أو الإيزوبروبييل فتأخذ شكل باتجاه إستوائي (aquatorial)

المراجع

- [1] Stanley, H.Pine, Organic chemistry, 4^{ème} edition. 511. 1983.
- [2] الكيمياء العضوية محمد الشريدة، عرسان المنسي. 473. ص 3. 2001.
- [3] A. Ferhati, Mémoire de magister. 2004. Oum El Bouaghi.
- [4] Synthesis and Coordination Chemistry of Triazacyclohexane and Orthoamides. p 11. 1999. Berlin.
- [5] F.G.Ridell, Conformational Analysis of heterocyclic compound, Academic press. 1980.
- [6] New Sandwich complexes of praseodymium containing triazacyclohexane ligands. R. D. Kohn, Z. Pan, G. Kociok-Kohn, M. F. Mahon, J. Chem. Soc, Dalton Trans. 2002.
- [7] Triazacyclohexane complexes of chromium as highly active homogeneous model systems for catalyst, R. D. Kohn, S. Mihan, D. Lilge, Chem. Commun. 2000.
- [8] Selective Trimerization of α -Olefines with Triazacyclohexane Complexes of Chromium as Catalysts, R. D. Kohn, M. Haufe, Angew. Chem. 2000.
- [9] الكيمياء العضوية احمد الحاج السعيد، محمد علي المنجد. 385. 1991.
- [10] الكيمياء العامة و اللاعضوية، موفق شخاشيرو، يحيى قدسي. 505. 1991.
- [11] F. Basolo and R. Johnson, Coordination Chemistry, Benjamin. 1964. New York.
- [12] R. G. Pearson, Chem. Edic. 581. 7 and 643. 8. 1968.
- [13] المعقدات و عناصر الدورة الإنتقالية الأولى دافيدنيكس ترجمة وسام إبراهيم عزيز 1991 جامعة الموصل. العراق.
- [14] S. Ahrland, J. Chatt and N. R. Davies, Q.Rev Chem Soc. 265-276.
- [15] Stab, Lity Constants and Stability Constants Supplement N. 1. Special Publication Nos 17 and 25 of the Chemical Society. 1971. London.
- [16] J. P Hunt. Metal Ions in Aqueous Solution, Benjamin. 1963. New York.
- [17] R. J. Gillespie. Molecular Geometry, Van Nostrand. 1972.
- [18] F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience. London.
- [19] S. F. A Kettle, Coordination Compounds. Nelson, 1969. London.
- [20] E. Cartmell and G. W. A Fowles, Valency and Molecular Structure, Butterworths, 1966. London.
- [21] R. D. Kohn, Z. Pan, G. Kociok-Kohn, M. F. Mahon, Chem. Soc. Dalton Trans 2001.

- [22] M. Haufe, R. D. Kohn, R. Weimann, G. Seifert, D. J. Zeigan, *Organometal Chem.* 520. p 121. 1996.
- [23] V. Murray, C. Maria, W. Skelton, *J. Chem.* 1999.
- [24] R. D. Kohn, M. Haufe, , S. Mihan, D. Lilge, *Chem. Sos, Chem Commun.* 2000.
- [25] R. D. Kohn, G. Kociok-Kohn, *Angew. Chem*, 1994.
- [26] C. V. Gbison, C. Newton, C. Redshaw, A. G. solan, A.J. P. White, J. J. D. Williams, *Chem, Soc, Daltons.* 827. 1999
- [27] R. D. Kohn, G. Kociok-Kohn, M. Haufe, *Organomt, Chem.* 1995.
- [28] M. Haufe, R. D. Kohn, G. Kociok-Kohn, A. C. Flippou, *Inorg. Cham. Commun.* 263. p 1. 1998.
- [29] C. Pellecchia, D. Pappalardo, L. Oliva, M. Mazzeo, G. Guruter, *Macromolcules.* 280. p 99. 2000.
- [30] P. J. w. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Angew. Chem.* P 40. 2001.
- [31] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* 1999.
- [32] G. P Stahly, R. F. Fronczek, F. S. Watkins, *Acta. Crystallogr.* P 18. 1995.
- [33] R. Emrich, O. heinemunn, P. w. Jolly, C. Kroger, G. P. Verhovnik, *Organometallics.* P 71. 1997.
- [34] R. D. Kohn, Z. Pan, G. Kociok-Kohn, S. Grimm, P. Wasserscheid, W. *Angew, Chem.* 112. 39. 2000.
- [35] P. A. White, J. Calabrese, H. K. Theopold, *Organometallics.* 1996.
- [36] M. Enders, P. Fernadez, G. Ludwig, H. Pritzkow, *Organometallics.* P 20. 2001.
- [37] J. Paul, C. Cooke, B. Pilip, M. Schroder, *New. Chem.* 271. 1999.
- [38] A. Dohring, J. Gohre, P. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G. Verhovnik, *Organometallics.* 388. p 19. 2000.
- [39] A. Boukraa, *Mémoire de Magister.* 2003. Oum El Bouaghi.
- [40] S. Latrche *Mémoire de magister.* 2003. Oum. El Bouaghi.
- [41] الكيمياء العضوية، القسم العملي، هيفاء العظمة، أحمد مالو، مروان البحرة. ص 122. 1991. العراق.
- [42] H. Dudley, Williams, Lan Fleming, *Spectroscopic methods in organic chemistry.* Thid Editio. p 51-52. 1980. London.
- [43] A. Bouchemma, Peter HMc Cabe and Geoge A. Sim, *Acta. Gryst. C* 46. 410-414. 1990.