

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

قسم الكيمياء

جامعة منتوري - قسنطينة

رسالة مقدمة للحصول على درجة دكتوراه دولة في

الكيمياء العضوية

عنوان البحث

دراسات إصطناعية لأنواع جديدة من مشتقات ثنائي فنيل

كبريتيد العضوية

والعضوية-معدنية و تحديد بنيتها بواسطة الأشعة السينية

تقديم :

هباشي الربيع

تحت إشراف :

الأستاذ/ ابن علي الشريف نور الدين

نوقشت يوم : 2006/02/06 أمام لجنة المناقشة المكونة من السادة :

- | | | |
|----------------------|--------|------------------------------------|
| جامعة منتوري قسنطينة | رئيسا | - الأستاذ موسار عبد الحميد |
| المركز الجامعي خنشلة | مشرفا | - الأستاذ ابن علي الشريف نور الدين |
| جامعة باتنة | ممتحنا | - الأستاذ العباسي محمد |
| جامعة منتوري قسنطينة | ممتحنا | - الأستاذ هوام عبد الكريم |
| جامعة منتوري قسنطينة | ممتحنا | - رواق جميل أ. محاضر |
| جامعة سوق اهراس | ممتحنا | - الأستاذ قايد عبد الحق |

السنة الجامعية : (2005م - 2006م)

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة :

حديثاً نسبياً ظهرت دراسات ملموسة و محسوسة لتحضّر أنواع جديدة من مشتقات ثنائي أريل السلفيدات و ثنائي أريل السلفونات المحتوية على بنى مختلفة⁽¹⁻³⁾ بهدف تقدير و اختبار التأثير الفسيولوجي و العلاجي و الدوائي لها.

الأبحاث العلمية التي تشتمل عليها هذه الرسالة هي امتداد لهذه الدراسات. اعتماداً على ما قمنا به مع الأستاذ أبو زيد عبادي⁽⁴⁻¹²⁾ و ما نقوم به مع الأستاذ ابن علي الشريف نور الدين.

اعتماداً على الحقائق العلمية التي مؤداها أن مشتقات ثنائي أريل السلفيدات و ثنائي أريل السلفونات لها إستخدامات علاجية مهمة لأمراض معروفة مثل السل و الجذام و الجرب.

لذلك فمن الأهداف الأساسية في دراسات هذه الرسالة هو اصطناع مركبات جديدة غير مسجلة في: (Chemical Abstract) من مركبات غير متجانسة الحلقة و بعض المعقدات (العضوية - المعدنية) المشتقة من ثنائي أريل السلفيدات أو ثنائي أريل السلفونات أو كلاهما معاً.

و تمتد أيضاً الدراسات العلمية في هذه الرسالة إلى دراسة العلاقة بين التركيب و التأثير البيولوجي للمركبات الاصطناعية الجديدة الناتجة عن اندماج جزيئات بعض المعادن في جزيئات ثنائي أريل السلفيدات أو ثنائي أريل السلفونات أو كلاهما معاً.

و من ضمن أهداف هذه الرسالة هو معرفة تأثير مجموعة (-S-) أو (S) أو كلاهما على سير التفاعلات التي تؤدي إلى اصطناع الجزيئات المرجوة.

كما أن دراسات هذه الرسالة تتضمن أساساً اصطناع عضوي لمشتقات جديدة من مركبات ثنائي أريل السلفيدات أو ثنائي أريل السلفونات التي تحتوي على بنى غير متجانسة إلى جانب المعقدات (العضوية - المعدنية).

كما تشتمل هذه الرسالة على الدراسة البنوية لبعض المركبات البلورية لذا يجب إجراء مسح مختصر للطرق الاصطناعية للسلفيدات و السلفونات.

الفصل الأول

I - القسم النظري : كيمياء السلفيدات و السلفونات

I-1 - الخواص العامة للسلفيدات :

السلفيدات التي لها وزن جزئي صغير (ثيو إثيرات) ذات رائحة⁽¹³⁾ غير مقبولة و لكن ليست بدرجة رائحة الكحولات الكبريتية.

كبريتيد ثنائي الأليل مكون مهم⁽¹⁴⁾ لزيت الثوم. و حمض أمينو الميثابونين الطبيعي عبارة عن كبريتيد عضوي.

السلفيدات العضوية أكثرها مواد غير متجمعة و لها درجة غليان متقاربة مع درجة غليان الهيدروكربونات و الإثيرات و الكحولات الكبريتية التي لها نفس الوزن الجزئي.

I-2 - الخواص العامة للسلفونات :

السلفونات الأحادية⁽¹⁵⁾ التي لا تحتوي على مجاميع مميزة أخرى عديمة اللون عديمة الرائحة، و هي مركبات متعادلة و عادة مواد صلبة في درجة حرارة الغرفة مثل (ثنائي ميثيل الكبريتيد) $H_3C-S-CH_3$ درجة انصهاره (109م°)، و أغلب السلفونات ثابتة لكل الكواشف الكيميائية و التسخين الحراري مثل : ثنائي-بار ميثيل سلفون، درجة انصهاره (158م°) و درجة غليانه (405م°) بدون تفكك. السلفونات ذات الوزن الجزيئي الصغير لها ذوبان معتدل في الماء. السلفونات العديدة لونها أبيض و أغلبها مساحيق غير متبلورة مع درجات انصهار مرتفعة، و لكن تتفكك عند درجة الحرارة العالية لينتج الأولوفين الأصلي أو مشتقاته و ثنائي أكسيد الكبريت⁽¹⁶⁾، يمكن تحضيرها بإضافة ثاني أكسيد الكبريت إلى أولوفين أو مشتقات الأولوفينات.

يمكن تكسير السلفونات العديدة بتأثير القلويات، و يكون ناتج التكسير ثنائي السلفونات الحلقية مع بعض المنتجات ذات الوزن الجزيئي المنخفض.

طيف الامتصاص قرب فوق بنفسجي للسلفيدات و السلفونات مع الانتقال الالكتروني

المقابل (17) :

أولا - السلفيدات :

أغلب و كثير من الأغراض التطبيقية للامتصاص فوق بنفسجي لمركبات الكبريت يمكن اعتبارها راجعة على وجه الخصوص إلى اتصالها برابطة الكبريت (-S-) وبالذات التأثير التآرجي أو الرنيني لذرة الكبريت في الحالتين الحالة المستقرة و الحالة المثارة.

فمثلا Ph_2S ، $Me S Ph$ ، لها نظام امتصاص فوق بنفسجي متشابه إلى حد كبير.

طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) :

طيف الأشعة تحت الحمراء للسلفيدات التي تحتوي على مجموعة أيزوبروبيل معزولة عن ذرة الكبريت بمجموعة (-CH₂-) لها تردد عند 1169 سم⁻¹، 1174 سم⁻¹ بينما نفس المجموعة عندما تكون متصلة بذرة الكبريت مباشرة لها تردد عند 1160 سم⁻¹ و 1149 سم⁻¹.

طيف الأشعة تحت الحمراء لمجموعة ثنائي فنيل كبريتيد⁽¹⁸⁾ يمكن تمييزها بمجموعتين، حيث كل مجموعة مكونة من ثلاث قمم، القمم القوية تظهر عند 1540 سم⁻¹، 1485 سم⁻¹، 1445 سم⁻¹ في منطقة الاهتزاز الهيكلي المستوي للرابطة (C - C)، (C - H). في حالة التكسير المستوي للحلقة العطرية تظهر ثلاث قمم عند 1095 سم⁻¹، 1075 سم⁻¹، 1095 سم⁻¹.

ثانيا - السلفونات :

ثنائي ألكيلات السلفونات لا تعطي امتصاص لأنها عديمة اللون (Transparent) و لكن ألكيل فنيل و ثنائي فنيل السلفونات تعطي طيف موجي.

طيف الأشعة تحت الحمراء للسلفونات :

دراسة الاهتزازات التكافئية لـ (SO₂) في سلفونات ثنائي الألكيل، سلفونات بنزين ألكيل، سلفونات ألكيل فنيل تبين أن التأثيرين: الأندوميري و الميزوميري تؤثر غالبا على الاهتزازات المتماثلة.

I-3- طرق تحضير السلفيدات :

I-3-أ- بواسطة المركباتات (الكحولات الكبريتية)



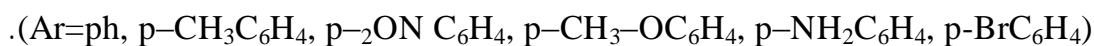
كل من السلفيدات البسيطة و المختلطة يمكن تحضيرها من الثيوكحولات الأليفاتية أو الثيوفينولات.

المركباتيد الصوديومي يتكون من تفاعل المركباتات مع المحاليل الكحولية أو المائية لهيدروكسيد الصوديوم. الألكلة يمكن أن تتم لمركباتيد الصوديوم بواسطة هاليدات الألكيل (12-13) وكبريتات الألكيل (17).

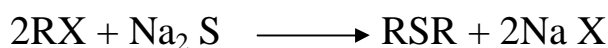
و حتى إسترات أمماض السلفونيك⁽²²⁾، و يمكن تكوين السلفيدات بمرود حوالي 70%.
المركبتان البيوتيلي الثلاثي تتم أكلته مباشرة بواسطة الكحول البيوتيلي الثلاثي في وجود حمض الكبريت المركز ليعطي كبريتيد ثلاثي البيوتيل بمرود 87%.
الكبريتيدات الأوليفينية يمكن الحصول عليها بتأثير الهاليدات الأليلية على المركباتات البنزلية (18-19).

I-3-ب- بواسطة أريلة مركباتات الفينيل :

أريلة مركباتات الفينيل بواسطة (ArBr) باستخدام عامل وسيط مثل (ثنائي فنيل فوسفينو) بروميد النيكل⁽²⁴⁾ أعطى (67 - 100%) من Ph S Ar.
حيث :



I-3-ج- بتأثير الهاليدات على السلفيدات المعدنية :

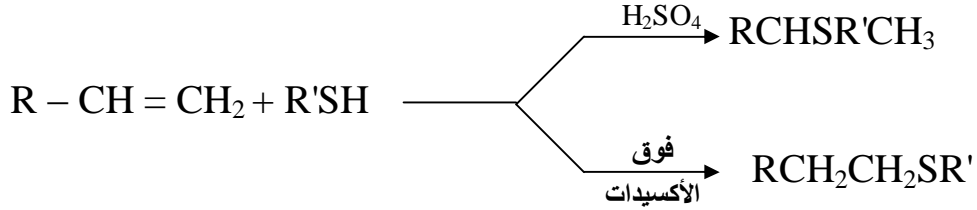


السلفيدات المتماثلة يمكن الحصول عليها بمرود (70-90%) بالغليان المرتد للمحاليل الكحولية لهاليدات الألكيل مع كبريتيد الصوديوم^(12،25)، هيدرات كبريتيد الصوديوم⁽²⁰⁾، عامل

مناسب و كافي لمثل هذا التفاعل.

رباعي و خماسي ميثيلين الهاليدات تعطي سلفيدات حلقيه بمرود جيد. يمكن اصطناع ثنائي فنيل سلفيد بتسخين أكسيد الكالسيوم و الكبريت و كلورو بنزين⁽²⁹⁾ عند (300 م°).

I-3-د - إضافة المركبات على المركبات الأوليفينية:

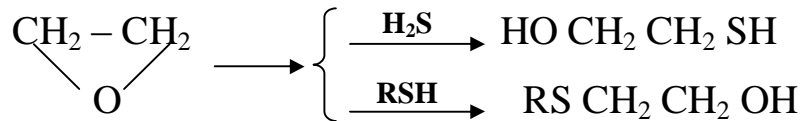


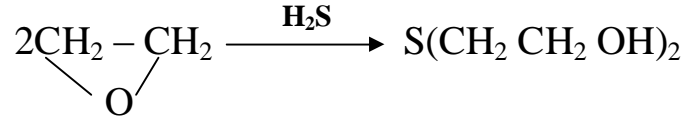
المركبات تضاف إلى الأوليفينات تبعا لقاعدة ماركونيكوف في وجود الكبريت⁽²¹⁾ أو حمض الكبريت⁽²²⁾، و يمكن أن تعكس هذه الإضافة باستخدام فوق أكسيدات⁽²³⁾ هذه الإضافة يمكن أن تعطي مردودا أعلى باستعمال قواعد كعوامل مساعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم، مثيلات الصوديوم، الأمينات الثلاثية البيردين، هيدروكسيدات الألمنيوم الرباعية.

I-3-هـ - باختزال المركبات العضوية التي تحتوي على المجموعة (S → O) :

باستخدام بروميدات الثيو فوسفوريل⁽³¹⁾. المركبات العضوية الأليفاتية و الأروماتية السلفوأكسيدية يمكن أن تختزل إلى المركبات السلفيدية المناظرة بمرود (66-99%) باستخدام بروميد ثيو فوسفوريل كعامل مساعد في وجود كلوريد الميثيلين CH_2Cl_2 عند درجة حرارة الغرفة (25 م°)، وعليه فإن ثنائي ميثيل السلفوأكسيد (Me_2SO) و ثنائي فنيل السلفوأكسيد يعطي (99%) من ثنائي ميثيل السلفيد، (98%) من ثنائي فنيل السلفيد خلال عشرة دقائق وأربع ساعات على الترتيب.

I-3-و - بتكسير أكسيد الإيثيلين و نظائره :

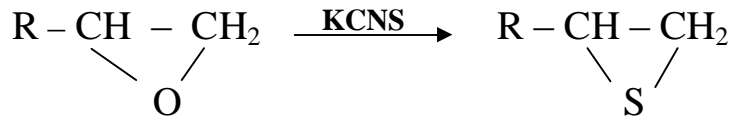




أكسيد الإيتيلين⁽²⁴⁾ يتفاعل مع كبريتيد الهيدروجين عند (45-60 م°) ليتكون هيدروكسي إيثيل السلفيد بمردود (90%).

تكسير حلقة أكسيد الإيتيلين بواسطة المركبتانات يعطي β-هيدروكسي إيثيل ألكيل السلفيد بمردود (70-90%).

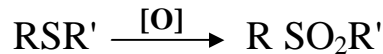
I-3-ي - بتحويل الأكسيدات إلى كبريتيدات حلقة:



الثيوريا أو ثيوسيانات البوتاسيوم، أو ثيوسيانات الأمونيوم تتفاعل مع أكسيدات الألكانات عند درجة حرارة الغرفة في وسط مائي لكي تعطي السلفيدات الحلقية بمردود (50-73%)⁽²⁵⁻²⁶⁾.

I-4- طرق تحضير السلفونات :

I-4-أ - بأكسدة السلفيدات :

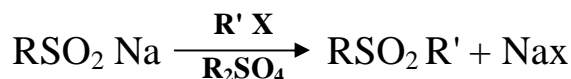


من أنسب الكواشف عامة لهذه الأكسدة هو فوق أكسيد الهيدروجين. و لكن أحادي أكسيد الكبريت العضوي يمكن الحصول عليه بمردود (60-90 %) عند أكسدة السلفيدات المقابلة و باستعمال كمية محدودة من هذا الكاشف (H₂O₂) في وجود الأسيتون أو محلول حمض الخل الثلجي عند حرارة الغرفة و باستعمال فوق الأكسيد بكمية كبيرة، و عند درجات حرارة عالية تتكون السلفونات بمردود عالي.

في محاليل حمض الخل العامل المؤكسد النشط هو فوق حمض الخل أو أكسي حمض الخل⁽²⁷⁾ و هذا العامل المؤكسد يمكن أن تحسن خواصه التأكسدية بإضافة حمض كربوكسيلي وفي

وجود حمض معدني أو حمض سلفونيك عضوي يرتفع مردود تكوين السلفونات⁽²⁸⁾ إلى (90-95%) و توجد عوامل مؤكسدة أخرى مثل أنهيدريد حمض الكروميك⁽²⁹⁻³⁰⁾ و فوق حمض بنزويك⁽³¹⁾ و فوق حمض الخل⁽³²⁾ و برمنجنات البوتاسيو⁽³³⁻³⁴⁻³⁵⁾.

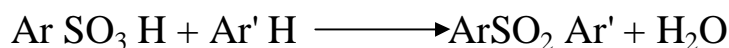
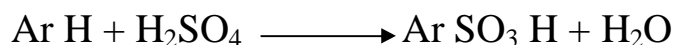
I-4-ب - بواسطة ألكلة السلفينات :



أملاح حمض السلفينيك⁽¹⁷⁾ يمكن أن تتحول إلى السلفونات⁽¹⁴⁾ بتأثير هاليدات البنزيل الأولية⁽³⁶⁾ أو الثانوية⁽³⁷⁾ و السلفونات الألكيلية و هاليدات الأريل التي تحتوي على مجموعة نترو في الوضع، أورتو أوبارا بالنسبة لذرة الهالوجين (حيث تكون في هذه الحالة نشطة).

المردود يعتمد على طبيعة المواد المتفاعلة، نتائج مرضية و عالية المردود يمكن أن تتحقق عندما تحتوي مشتقات حمض السلفونيك العطرية على مجموعات النترو و السيانو و الأسيتاميدو.

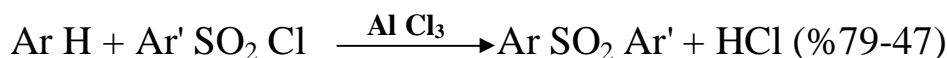
I-4-ج - سلفنة الهيدروكربونات العطرية :



السلفونات غالبا ما تتكون كنواتج جانبية في سلفنة الهيدروكربونات العطرية، الهيدروكربونات العطرية تتفاعل مع أحماض السلفونيك بأقل درجة من حمض الكبريت.

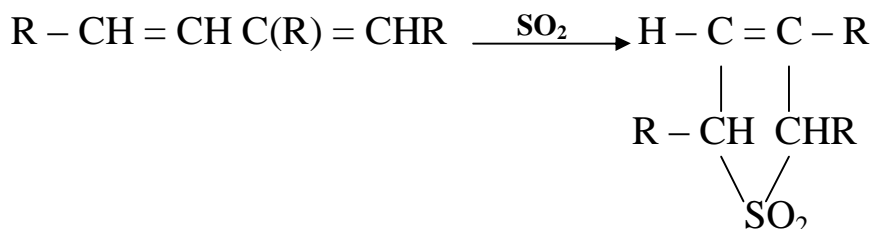
نجاح التفاعل يعتمد على إزاحة الماء المتكون كناتج جانبي و بهذه الطريقة يمكن تحضير ثنائي فنيل السلفون بمردود (80%)⁽³⁸⁾ و بغليان مرتد لمخلوط من البنزين و حمض الكبريت.

I-4-د - تحضير ثنائي آريل السلفونات باستخدام تفاعل فريدل - كرافت :



ثنائي أريل السلفونات يمكن الحصول عليها بتفاعل كلوريدات السلفونيل مع المركبات العطرية في وجود كلوريد الألمنيوم اللا مائي.

I-4-هـ - تحضير السلفونات الحلقية بإضافة ثاني أكسيد الكبريت إلى ثنائي الإينات :

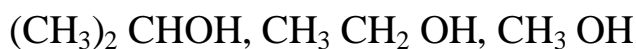


إضافة ثاني أكسيد الكبريت إلى الأوليفينات ذات الروابط المترافقة عبارة عن إضافة (1، 4) و تحدث مع تكوين السلفونات الأحادية.

I-5-التفاعلات الكيميائية للسلفيدات :

I-5-أ- إختزال السلفيدات إلكتروكيميايا :

درس إختزال بعض السلفيدات إلكتروكيميايا⁽³⁹⁾ باستخدام كحولات مثل:



ثنائي فنيل السلفيدات عند إختزاله بهذه الطريقة يتكون البنزين بصورة أساسية نتيجة لكسر جزئي ثنائي فنيل السلفيد.

I-5-ب- بالتفاعل مع مركبات جرينيارد :

معالجة ألكينيلات السلفيدات و أريل السلفيدات مع (Me Mg Br) و بروميدات أريل المغنزيوم في وجود $(Ph_3 P)_2 NiCl_2$ في البنزين كمذيب و بالغليان المرند لمدة ثلاث ساعات أعطى أولفينات و بنزين و ثنائي فنيل بمرود جيد.

I-5-ج- مع العوامل المؤكسدة : ذكر ذلك أثناء تحضير السلفونات. (أنظر I-4)

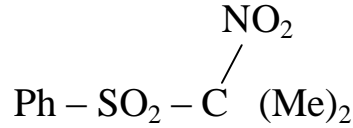
I-6-6 - التفاعلات الكيميائية للسلفونات :

I-6-6-أ - إختزال السلفونات :

ألكيل و أريل السلفونات تختزل إلى السلفيدات⁽⁴⁰⁾ المقابلة بمعقدات التيتانيوم ذات التكافؤ المنخفض (R_2SO_2) حيث ($R =$ هكسيل، ألكيل، فنيل).
يمكن إختزالها باستخدام زيادة من ($Ti Cl_4$) مع (LiH) و يكون الناتج R_2S بمردود (60-90)%.

I-6-6-ب - إزالة مجموعة السلفون بالإختزال :

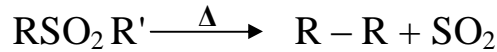
مجموعة السلفونيل المتواجدة في الوضع (α) بالنسبة لمجموعة النتر و يمكن أن تستبدل بواسطة هيدروجين بطريقة منتقاة، و ذلك باستخدام N -نتريل-1، 4 ثنائي هيدرونيكوتين أميد⁽⁴¹⁾.
مثال : نتر و أيزوبروبيل فنيل سلفون:

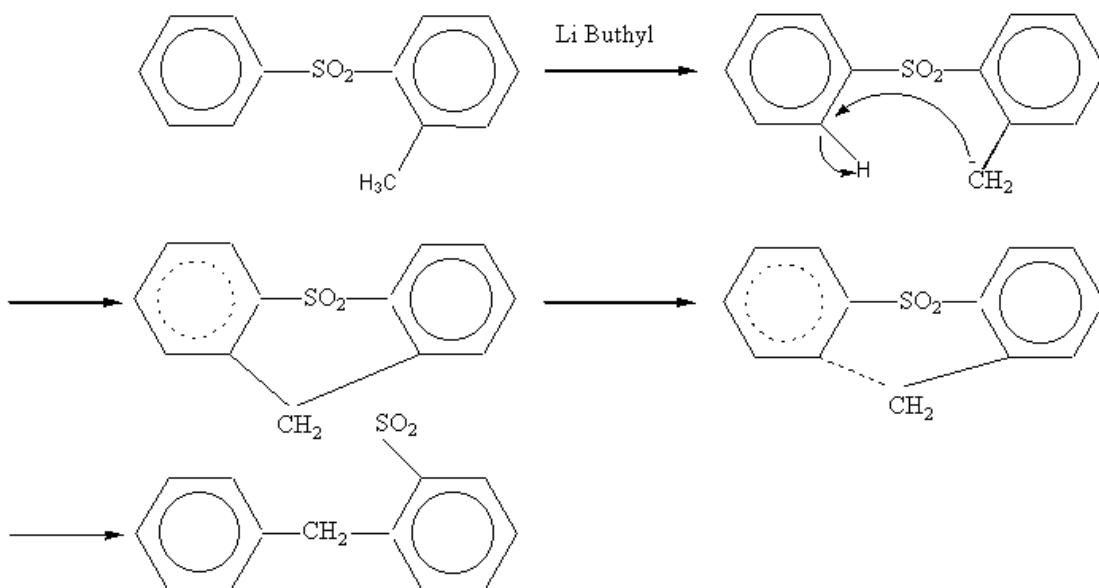


يختزل بواسطة 1، 4-ثنائي هيدروكسي نيكوتين أميد تحت جو من النتر وحين عند درجة حرارة الغرفة ليعطي 95% من نتر وروبان و لا يتم هذا التفاعل بطريقة الشق الطليق التسلسلي.

I-6-6-ج - التسخين الحراري (التكسير بالحرارة) :

تكوين السلفونات كما هو معروف⁽⁴²⁾ يمكن أن تفقد ثاني أكسيد الكبريت عن طريق التسخين الحراري مع استخدام رابطة جديدة ($C - C$) بين الذرات التي كانت في الأول ترتبط مع الكبريت.





I-7- الاستعمالات :

تطبيقات ثنائي فنيل السلفيدات و ثنائي فنيل السلفونات :

ثنائي فنيل السلفيدات و ثنائي فنيل السلفونات لها تطبيقات واسعة و مهمة في أغراض كثيرة

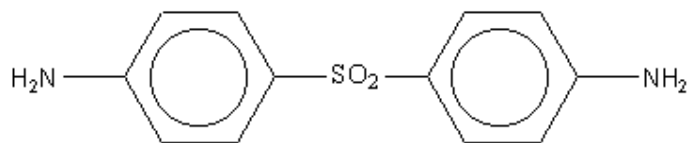
نذكر منها ما يلي:

I-7-أ- الاستعمالات البيولوجية :

4، 4'-ثنائي أمينو-ثنائي فنيل سلفون المسمى بالدابسون و مشتقاته لها نشاطية عالية ضد

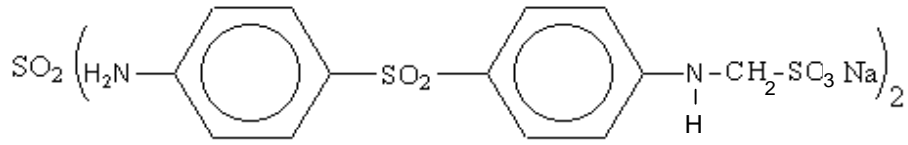
بكتيريا سميجماتيس⁽⁴⁶⁾ (Smegmatis) و كذلك صنف بعد دراسة على أنه مركب ضد مرض

السل، و لقد ثبت أيضا أنه يستعمل في علاج مرض الجذام.

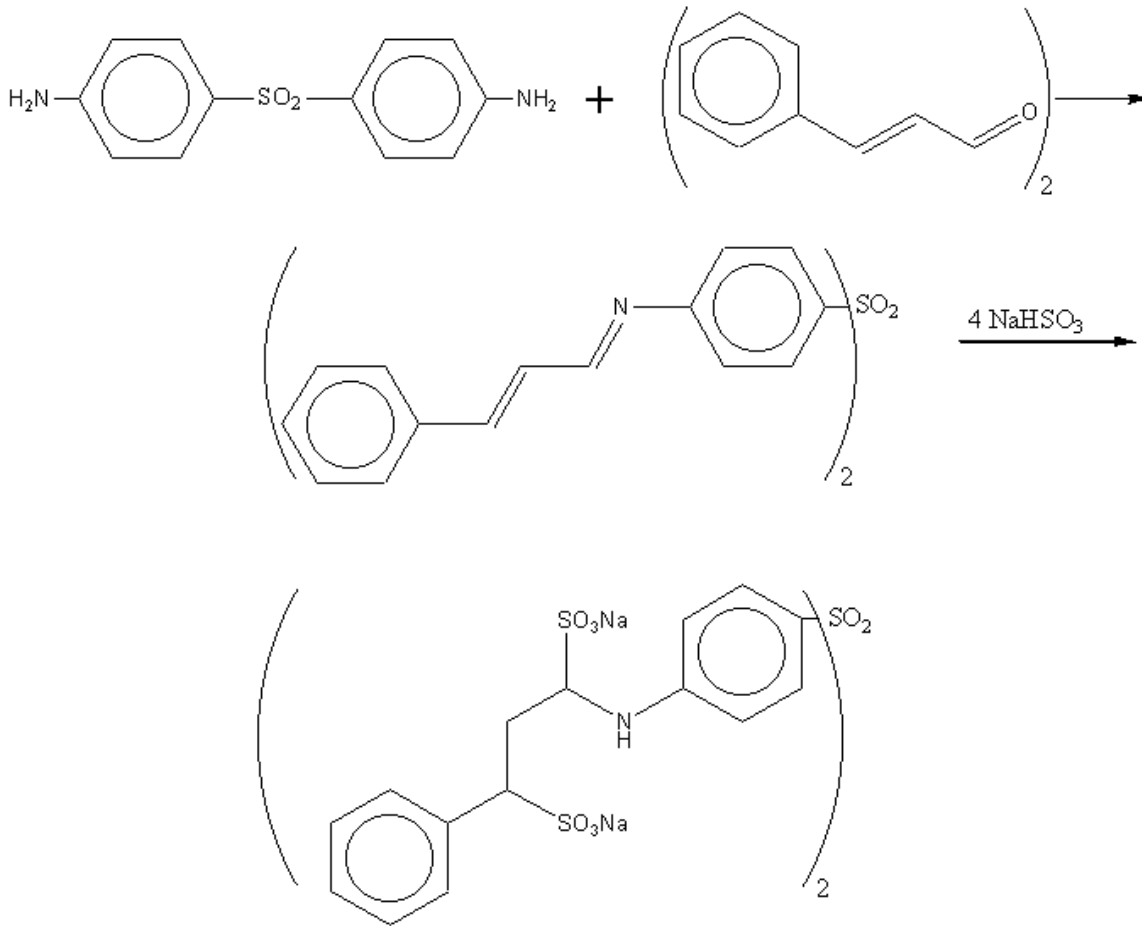


مشتقات كثيرة للدابسون (Dapsone) صنعت و درست لكي تعطي أقل تسمم و زيادة

في النشاطية، و منها العقار الآتي الذي يحتوي على مجموعتي حمض السلفينيك.

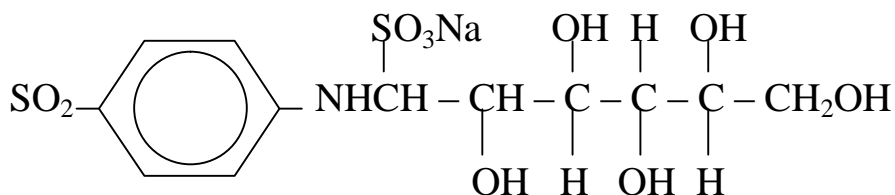


و لقد حضر مركب السولابسون (Solapson) من الدابسون و ذلك بتكثيف الدابسون مع جزئين من السينمالدهيد و تبع ذلك إضافة كبريتيد الصوديوم على مركب ثنائي قاعده شيف المتكون.



السولابسون يمتص بيولوجيا بصورة أقل من الدابسون، و لكنه أكثر نشاطية منه بالنسبة لبكتيريا السميجماتيس و لكن أيضا له دراسات واسعة و قوية لاستعمالها كعقار ضد أمراض السل. مشتق السولابسون المعروف باسم صوديوم جليكوسلفون هو مركب آخر قابل للذوبان في الأوساط البيولوجية و اسمه الكيميائي :

ثنائي صوديوم 4، 4-ثنائي أمينو-ثنائي فنيل سلفون-N، N ثنائي (نترو-سلفونات).



I-7-ب - الاستعمالات الصناعية :

الأهمية الصناعية لثنائي فليل السلفونات، تتمثل في أنها تستعمل كمثبطات للصدأ (ضد الصدأ)⁽⁴⁷⁾، و كذلك مسرعات لبلمره مركبات الفليل⁽⁴⁸⁾ و كعوازل كهربائية ضد وجود الماء. وتستعمل أيضا كعوامل ضد تكوين الرغوي في محاليل المنظفات الصناعية⁽⁴⁹⁾، كما أنها تستعمل كعوامل مساعدة للتبلييل و كعوامل مساعدة للانتشار في الأوساط الكيميائية⁽⁵⁰⁾.

و كأصباغ مثل أصباغ الأنثراكينون المحتوية على مجموعة السلفون لصباغة الألياف المصنوعة من عديد الأستر و كذلك الطباعة عليها.

بعض السلفيدات أيضا تستعمل في زيادة ثباتية وقود الطائرات النفاثة⁽⁵¹⁾ و كغطاء للحديد لمقاومته للصدأ⁽⁵²⁾ و تخلص مع زيوت التزييت لزيادة ثباتها⁽⁵³⁾.

I-8- طرق تحضير المركبات التي تحتوي على الرابطة (C=N) :

I-8-أ - تحضير آزومتين :

إن تكاثف الأمينات مع الألدهيدات و الكيتونات له تطبيقات عديدة، نذكر منها على سبيل المثال: استعمالها كمركبات ابتدائية أو بينية لتحضير المركبات غير متجانسة الحلقة، و كذلك تستعمل لتقدير و إثبات وجود الألدهيدات أو الكيتونات، تستعمل أيضا لتنقية المركبات الكربونيلية و المركبات الأمينية مثال:

التعرف على الأحماض الأمينية الناتجة عن تميؤ البروتينات و تقديرها⁽⁵⁴⁾.

تستعمل أيضا لحماية المجاميع الكربونيلية أو الأمينية لمنعها من تكوين المعقدات أو مركبات أخرى غير مرغوب فيها أثناء التفاعلات الحساسة مثل:

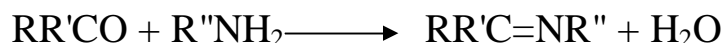
- اصطناع الأحماض الأمينية بواسطة الاصطناع البيتيدي⁽⁵⁵⁾.

و يمكن تلخيص تحضير المركبات الأزوميتينية كما يلي:

I-8-ب- تكاثف الألدهيدات و الكيتونات مع الأمينات الأولية :

تكاثف الأمينات الأولية مع المركبات الكربونيلية سجلت أولاً بواسطة شيف⁽⁵⁶⁾ و لذلك سميت نواتج هذا التكاثف باسم قواعد شيف و لقد درس هذا التفاعل بالتفصيل من طرف آخرين⁽⁵⁷⁻⁵⁸⁾.

الظروف التجريبية لهذا التفاعل تعتمد بصفة أساسية على طبيعة كل من الأمين و المركب الكربونيلي اللذين يحددان موضوع الإتزان في المعادلة الآتية:



من المستحسن عادة أن يزاح الماء المتكون من هذه المعادلة كلما تكون بواسطة التقطير أو بواسطة مذيب ماص للماء (مذيب أيزوتروبي)^(59، 60)، و هذا ضروري في حالة استخدام ثنائي أريل الكيل أو ثنائي أريل كيتون، و لكن في حالة الألدهيدات و ثنائي الكيل كيتون يمكن أن يتكاثفوا مع الأمينات بدون إزاحة الماء.

الألدهيدات العطرية تتفاعل بسهولة تحت ظروف وسطية و عند درجة حرارة منخفضة نسبياً في وجود أو عدم وجود مذيب.

في حالة تكاثف الأمينات العطرية مع الألدهيدات العطرية. المجاميع الساحبة للإلكترونات في الوضع (p) بالنسبة لمجموعة الأمين تقلل من معدل التفاعل بينما نفس المجموعة تزيد من معدل التفاعل عندما تكون في الألدهيدات⁽⁶¹⁾.

في حالة الكيتونات و بالأخص العطرية يحتاج تكاثفها مع الأمينات (لتكوين إكيت إيمينات) إلى درجة حرارة عالية و وقت أطول و عامل مساعد و إزاحة الماء المتكون.

و في بعض الأحيان يسير هذا التكاثف باستخدام عامل مساعد حامضي، و لكن فقط تنطبق هذه الظروف على الألدهيدات و الكيتونات التي لا ينطبق عليها تفاعل آل دول (αH).

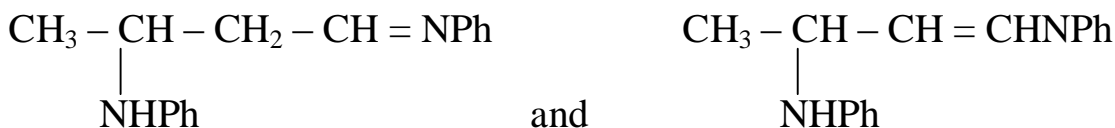
و كمثال على العوامل المساعدة الحامضية نذكر منها الأحماض القوية ⁽⁶²⁾، كلوريدات الزنك ⁽⁶³⁻⁶⁴⁾، و أكسي كلوريد الفوسفور.

و لقد سجل أن تعريض مخلوط التكاثف إلى الأشعة فوق البنفسجية يساعد على تكوين المركبات الأزوميتينية من الألهيدات ⁽⁶⁵⁾.

ولقد فسر هذا على أن الأشعة فوق البنفسجية تساعد على أكسدة جزئي من الألهيد (أكسدة جزئية إلى الحمض المقابل الذي بدوره - (الحمض) يسلك مسلك العامل المساعد الحمضي في هذا التكاثف).

الألهيدات العطرية و الأليفاتية أو الكيتونات العطرية تعطي أزوميتينات (Azomethines) ثابتة نسبيا و لكن الأزوميتينات المشتقة من الألهيدات العطرية و التي تحتوي على مجموعات $-CH_2-CH=N-$ تتعرض لتكثيف أدولي بسهولة كبيرة، و لهذا فإن تفاعل مثل هذه الألهيدات مع الأمينات تتبلر بسهولة ⁽⁶⁶⁾ عادة مثال:

يعطي الأسيتالدهيد مع الأنيلين مخلوط من مركبين متشككين كل منهم يحتوي على جزئين مكثفين (دايمر). و لهم اسم قواعد إكشتاين (Eckstein Bases) و يحتمل تركيبها كما يلي ⁽⁶⁷⁾:



و نفس المركبين قد تم الحصول عليهما بتكثيف الأنيلين مع مركب أدول.

الفصل الثاني

مقدمة :

منذ مدة تزايد اهتمام الباحثين الكيميائيين بالمركبات المحتوية على عنصر الكبريت نظرا لأهميتها البيولوجية و الدوائية.

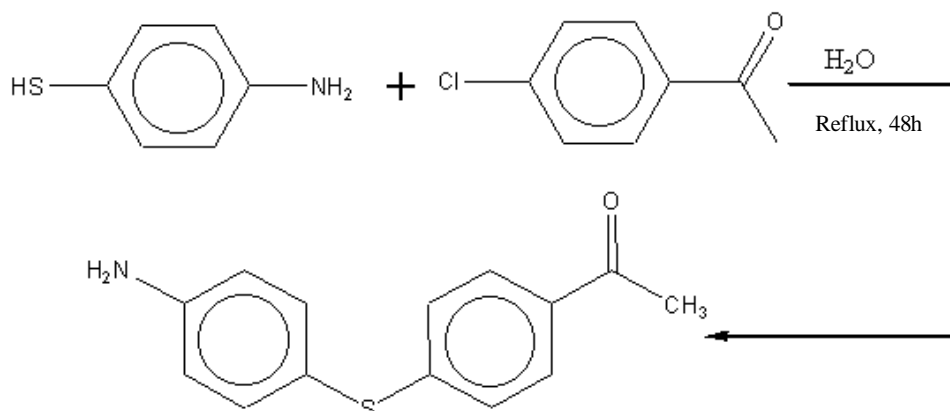
و لذلك سعينا في هذا البحث إلى اصطناع عدد من مشتقات ثنائي فنيل الكبريتيد المحتوية على مجموعة الأستيل ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$) ومجموعة الأمين الأولية (NH_2) في الوضع بارا (para) وذلك عن طريق تفاعل استبدال. بعد ذلك يتم تحويلها إلى مركبات غير متجانسة الحلقة و إلى معقدات (العضوية-المعدنية) (Organo-Métalliques) عبر سلسلة من التفاعلات الكيميائية.

لدراسة بعض التفاعلات الخاصة بالمجموعات الوظيفية و إيجاد علاقة بين تركيبها الكيميائي و خواصها الطيفية وكذلك اختبار الفعالية البيولوجية لهذه المركبات ضد أنواع معينة من البكتيريا و الفطريات.

لتحقيق ذلك قمنا باصطناع :

1-II 4- أمينو -4'- أسيتيل - ثنائي فنيل كبريتيد (69-68)

4-amino-4'-acetyl-diphenylsulfide



(1)

وذلك بتفاعل 4- أمينو ثيو فينول (جزئيا واحدا) مع 4- كلوروأسييتو فينون (جزئيا واحدا)

في الماء كوسط للتفاعل. المركب (1) عبارة عن بلورات قشرية عديمة اللون درجة إنصهارها (162-163 م°)، مردود التفاعل حوالي (40%).

مناقشة النتائج :

نتائج التحليل الطيفي للمركب (1) أكدت الصيغة البنائية له.

ففي طيف الأشعة تحت الحمراء وجد شريط امتصاص عند 3360 سم⁻¹، 3460 سم⁻¹ ناتج عن الاهتزازات المطية المتماثلة و غير المتماثلة في المستوى لمجموعة الأمين الأولية (NH₂). كما يوجد شريط امتصاص عند 1679 سم⁻¹ خاص بمجموعة الكربونيل (C=O). الشكل (1) أما بالنسبة لطيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (I) فقد أعطى ثلاث أنواع من الإشارات.

- إشارة أحادية مكافئة لبروتونات مجموعة المثل تقع عند ($\delta = 2,52$ ppm).

- إشارة أحادية عريضة نوعا ما تقع عند ($\delta = 3,80$ ppm) تخص مجموعة (NH₂).

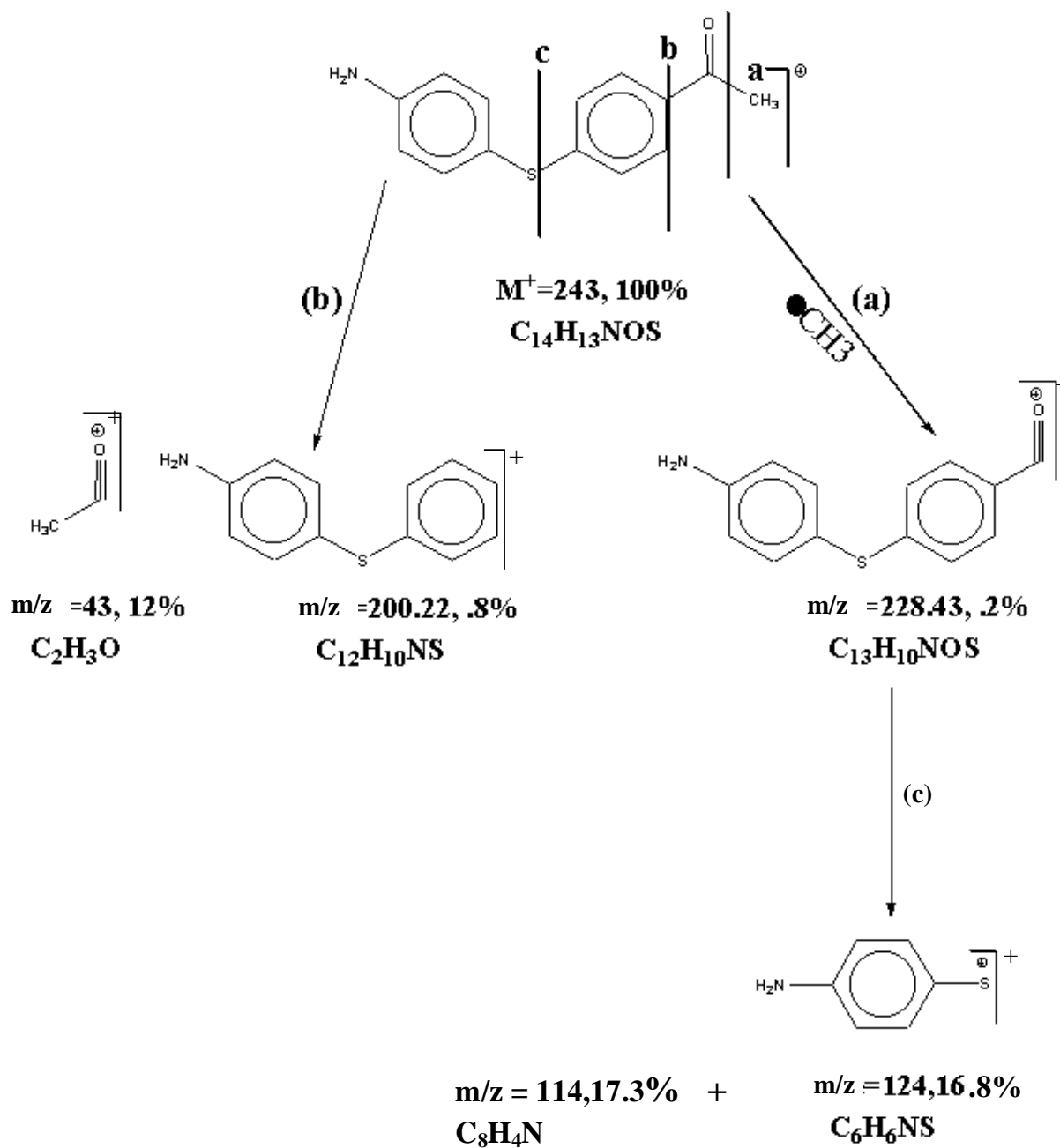
- إشارة متعددة تقع عند ($\delta = 7,82 - 6,68$ ppm) تكافئ البروتونات العطرية. شكل (2)

أما طيف الكتلة للمركب (I) فإن سلوكه التفتيتي يوضح وجود الشظية الأيونية الجزئية كقمة أساس عند ($M^+ = 243,100\%$) كما لوحظ أنه حدث كسر للرابطة الأحادية عند تكوين الشظية الأيونية ($m/z = 228,43\%$) مع خروج شق المثل الحر (CH₃) عن طريق (a). شكل (3) أما الشظيتين ($m/z = 200,22.8\%$)، ($m/z = 43,12\%$) فقد نتجتا عن طريق (b) أما الشظية الأيونية ($m/z = 124,16.8\%$) و الشظية ($m/z = 114,17.39\%$) فإنهما ناتجتين عن طريق (C) و (a) بناءا على النتائج المحصل عليها اقترح المخطط (1) لتفسير ذلك.

الجدول (1) قيم الشظايا المختلفة ونسبها لـ : 4- أمينو -4- أستيل - ثنائي فنييل كبريتيد

الشظية	M ⁺	M ⁺ -43	M ⁺ -15	M ⁺ -200	M ⁺ -119	M ⁺ -129
m/z و %	243,100	200,22.8	228,43.20	43,12	124,16.80	114,17.39

المخطط رقم (1)



الجدول رقم (2) : نتائج التحليل و القياس للمركب (1).

المردود %	IR (cm ⁻¹)	¹ H NMR δ (ppm)	درجة الإنصهار C°	C%	H%	N%
40	NH ₂ { 3460 3360	Me (2.52, S, 3H) NH ₂ (3.80, S, 2H)	162 - 163	69.00	5.4	5.6
	C = O (1679)	Ar-H (6.68-7.82, m, 8H)		69.10	5.3	5.8

II-2- اصطناع آريليدينات أمينو :

مقدمة :

إن الغرض من اصطناع آريليدينات أمينو هو استعمالها كمركبات ابتدائية أو بينية لاصطناع حلقة أزيثيديون (بيتا لكتام) بجانب حلقات أخرى.

كما أنها تستعمل لتقدير وإثبات وجود الألدهيدات أو الكيتونات.

تستعمل أيضا لتنقية المركبات الكاربونيلية والمركبات الأمينية، فهي تمكننا من التعرف على الأحماض الأمينية الناتجة عن تميؤ البروتينات وتقديرها.

يمكن استعمالها أيضا لحماية المجاميع الكاربونيلية أو الأمينية لمنعها من تكوين معقدات أو مركبات غير مرغوب فيها أثناء التفاعلات الحساسة مثل اصطناع الأحماض بواسطة الإصطناع البيبتيدي.

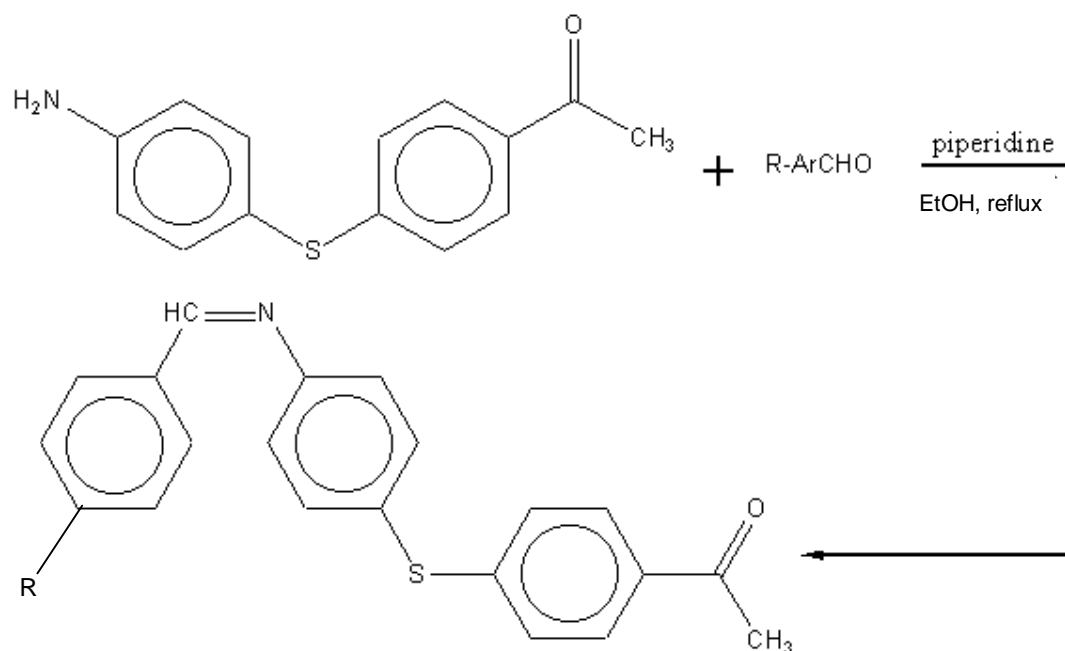
يمكن لآريليدينات أمينو أن تحتوي على مجموعة (OH) النشطة في الوضع أورثو (Ortho) مما يؤهل مثل هذه الأريليدينات من تكوين معقدات.

II-2-أ- اصطناع مشتقات : 4-آريليدينات أمينو-4'-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد

Synthesis Dérivatives of : 4-arylidine amino-4'-acetyl- diphenylsulfide

لقد تم اصطناع بعض الألديمينات الجديدة وذلك بتكاثف المركب (I) مع الألدهيدات العطرية في وجود البيردين كقاعدة محفزة والكحول الإيثيلي كوسط للتفاعل (70-71).

و قد أعطت تفاعلات التكاثف مردودا يصل إلى حوالي (78%). الجدول رقم (3)



2 a ; R= H

2 b ; R= (p)-OCH₃

2 c ; R = (p)- cH₃

2 d ; R = (p)- NO₂

2 e ; R = (p) -cl

تسمى مشتقات المركب (2a-e) حسب طبيعة الألهيد المتكاثف.

4-(p) - بنز اليددين أمينو -4'-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد.

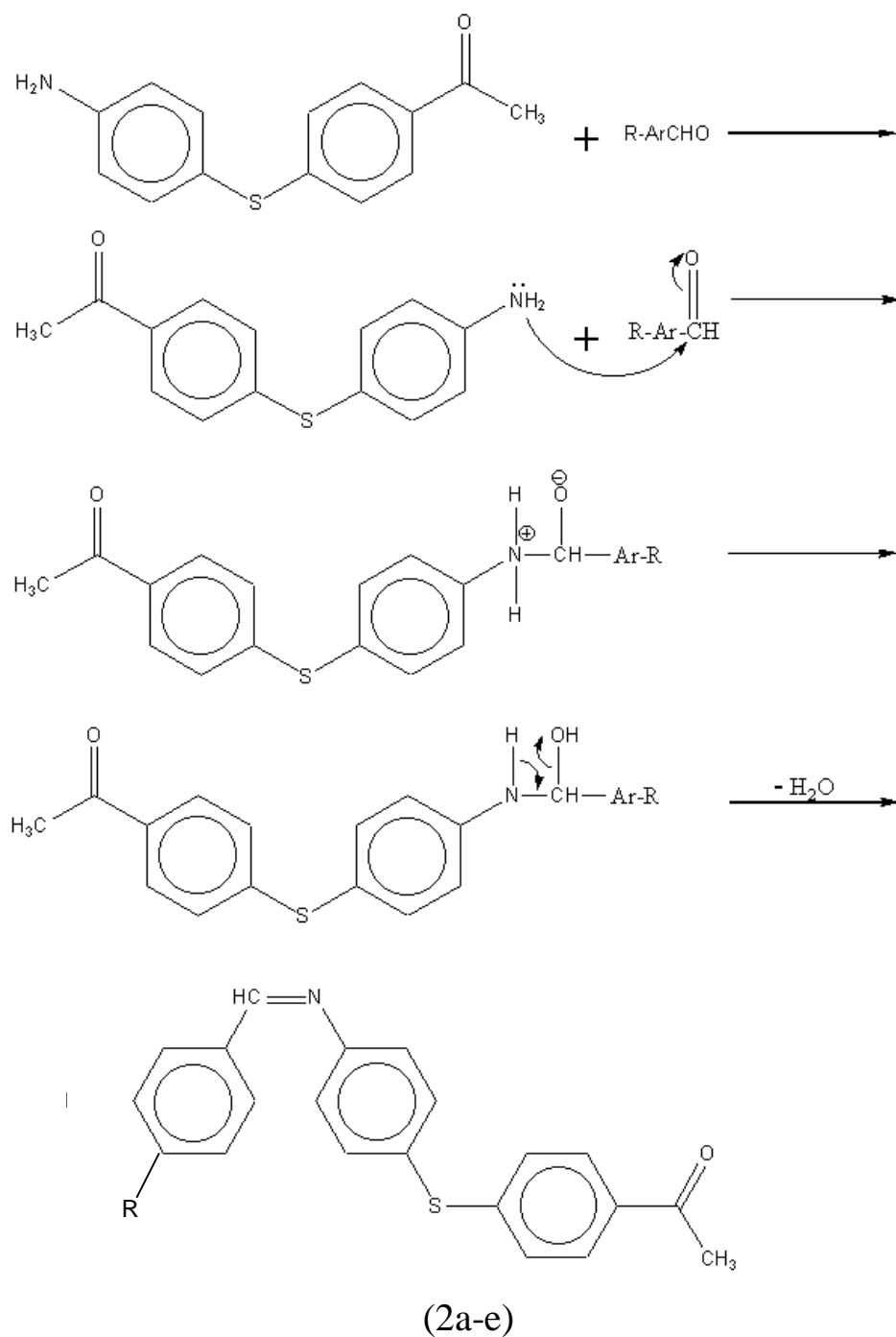
4-(p) - أنيز اليددين أمينو -4'-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد.

4-(p) - مثيل بنز اليددين أمينو -4'-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد

4-(p) - نثرو بنز اليددين أمينو -4'-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد

4-(p) - كلورو بنز اليددين أمينو -4'-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد

II-2-ب - الميكانيكية :



مناقشة النتائج :

إن نتائج التحليل الدقيق لمشتقات المركب (2a-e) كانت موافقة لصيغها البنائية أنظر الجدول (3). وكذلك التحليل الطيفي حيث أعطى طيف الأشعة تحت الحمراء شكل (4) شرائط امتصاص عند (1675-1655 سم⁻¹) يوافق الاهتزازات المطيية لمجموعة الكربونيل

وكذلك شرائط امتصاص عند (1585-1600 سم⁻¹) تخص الاهتزازات المطيية لمجموعة (νC=N) وهناك شرائط امتصاص عند :

(1170 سم⁻¹، 1510 سم⁻¹، 1345 سم⁻¹) تخص الاهتزازات المطيية لكل من (C-O-C)، (C-Cl)، (C-NO₂) على الترتيب في حالة مشتقات المركب (2a-e).

(d, e, b) شكل (7-8).

أما طيف الرنين النووي المغناطيسي لمشتقات المركب (2a-e) فيعطي ثلاثة أنواع من الإشارات.

المجموعة الأولى: عبارة عن إشارة متعددة وعريضة تكافئ البروتونات العطرية تقع عند

(δ = 7,85 – 7,15 ppm)

المجموعة الثانية: وحيدة وتكافئ ثلاثة بروتونات خاصة بمجموعة المثلث تقع عند

(δ = 2,51 ppm)

المجموعة الثالثة: عبارة عن إشارة أحادية أيضا تكافئ بروتونا واحدا يعود لمجموعة

(-CH=N) تقع عند إزاحة كيميائية (δ = 8.44 ppm) . شكل (5)

في حين نلاحظ إختفاء الإشارة الأحادية التي كانت تظهر في المركب (I) عند

(δ = 3.80 ppm)

أما طيف الرنين النووي المغناطيسي لمشتقات مركب (2a-e) (b, c) فيعطي أربعة أنواع من

الإشارات شكل (9-10).

المجموعة الأولى، عبارة عن إشارة متعددة مكافئة لإثنا عشر بروتونا عطريا تقع عند :

(δ = 6.85 - 7.85 ppm)

المجموعة الثانية أحادية وتكافئ ثلاثة بروتونات تعود لمجموعة المثلث المجاورة لمجموعة

الكاربونيل $\text{O} \parallel \text{C}-\text{CH}_3$ تقع عند (δ = 2.5 ppm)

المجموعة الثالثة، فهي أحادية أيضا وتكافئ ثلاثة بروتونات تعود لمجموعة المثلث الثانية تقع عند ($\delta = 2.4$ ppm)

وأخيرا المجموعة الرابعة أحادية أيضا وتكافئ ثلاثة بروتونات خاصة بمجموعة المثلث الميثوكسية (-O-CH₃) تقع عند ($\delta = 3.85$ ppm).

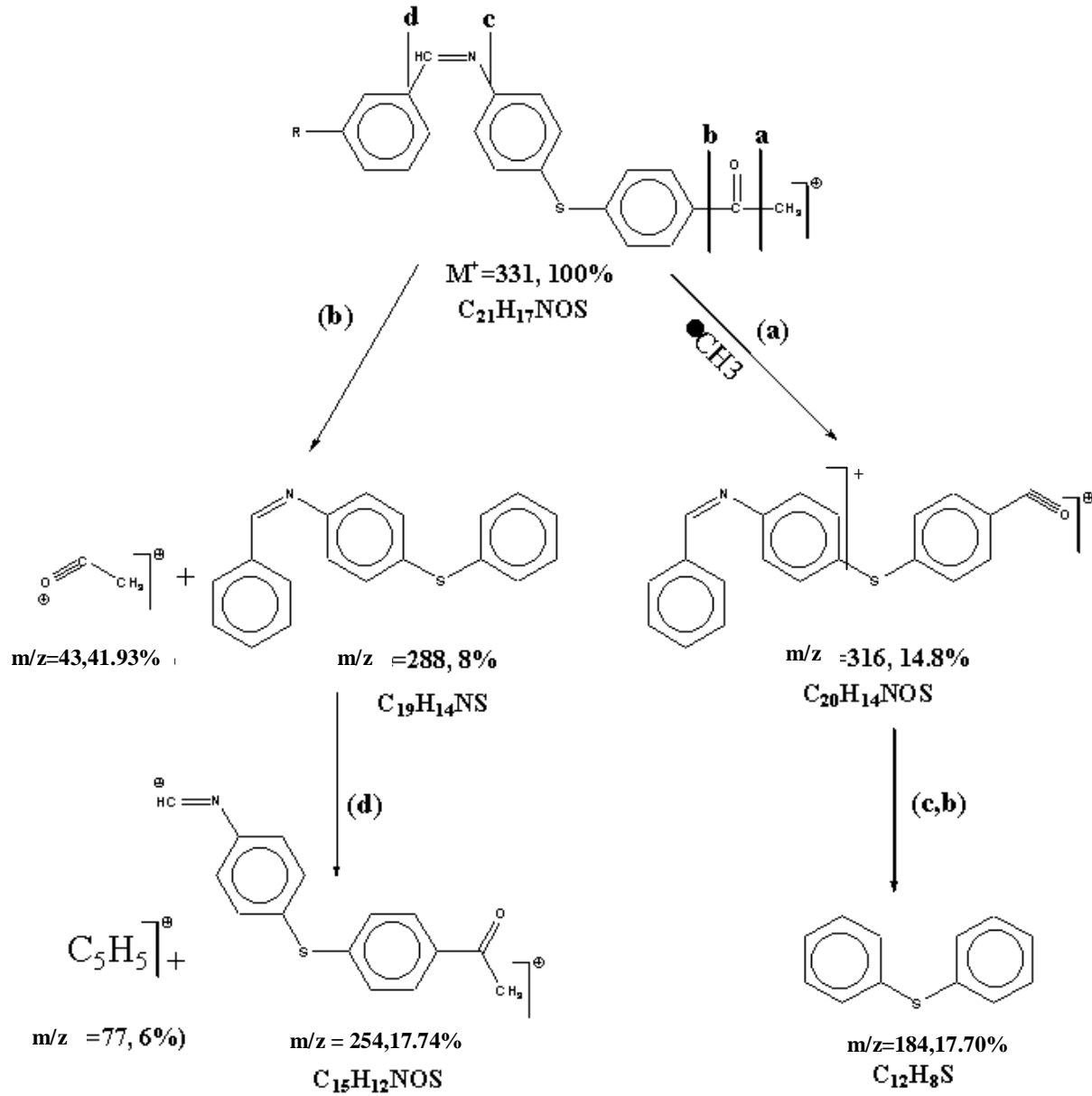
أما الطيف الكتلي للمركب (2a) فإنه يتميز هو الآخر بظهور الشظية الأيونية كقمة أساس عند ($M^+ = 331, 100\%$) شكل (6) مما يؤكد صحة الصيغة البنائية للمركب (2a) ومدى ثباته في حين تظهر الشظية الأيونية ($m/z = 316, 14.8\%$)، وهي ناتجة عن كسر الرابطة الأحادية طريق (a) مع خروج شق المثلث الحر (CH₃)، أما الشظيتين ($m/z = 288, 8.06\%$) ، ($m/z = 43, 41.93\%$) فإنهما ناتجتين عن طريق كسر الرابطة الأحادية أيضا طريق (b).

أما الشظية الأيونية ($m/z = 254, 17.74\%$)، ($m/z = 77, 6\%$) فإنهما ناتجتين عن طريق الكسر (b) وأخيرا تظهر الشظية الأيونية ($m/z = 184, 17.70\%$) و الشظية ($m/z = 212, 12.8\%$) وهما ناتجتان عن طريق الكسر (c,b) جدول (4).

بناءا على النتائج المحصل عليها، اقترح المخطط رقم (2) لتفسير تكوين هذه الشظايا.

المخطط رقم (2) :

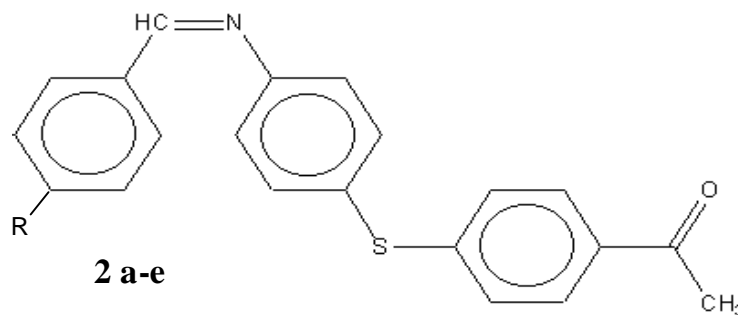
بعد دراسة كيفية تكوين الشظايا التي ظهرت في طيف الكتلة و التأكد من النتائج المحصل عليها، نقترح المخطط (2) لتفسير ذلك.



الجدول رقم (3) : قيم الشظايا المختلفة ونسب ظهورها للمركب : 4-بنزاليدين أمينو - 4 - أسيتيل - ثنائي فينيل كبريتيد

الشظية	M ⁺	M ⁺ -288	M ⁺ -147	M ⁺ -15	M ⁺ -77	M ⁺ -254	M ⁺ -119	M ⁺ -43
m/z, %	331,100	43,41.93	184,17.70	316,14.80	254,17.74	77,6	212,12.8	288,8.06

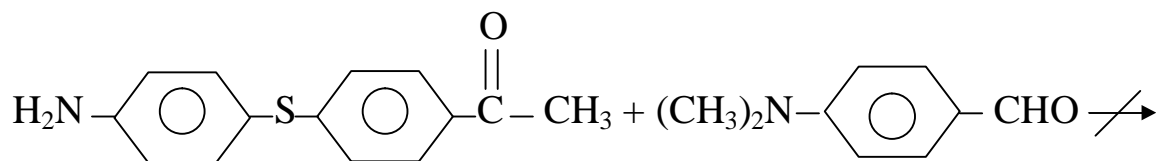
جدول (4) نتائج التحليل و القياسات لتكاثف المركب (I) مع الألددهيدات العطرية



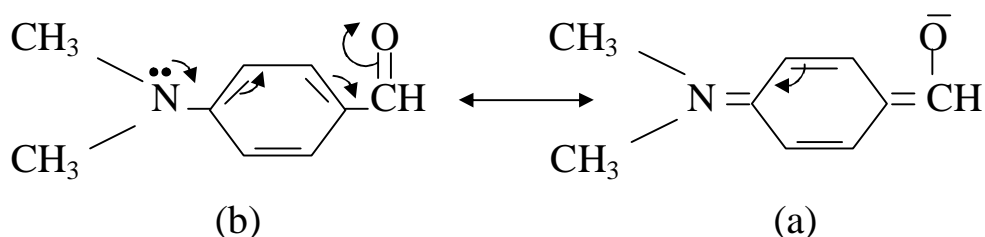
المركب رقمه	R	درجة الانصهار °م	المردود (%)	سم ¹ -	C% H% N%	¹ H NMR δ (ppm)
2 a	H	110-111	55	1675 v C=O 1580 v C=N	(76 . 13) (5 . 13) (4 . 23) (76 . 51) (5 . 11) (4 . 37)	(7.15-7.85), m,13H 2.51,S,3H ; 8.44,S,1H
2 b	(p) – OCH ₃	149-150	64.06	1675 v C=O 1600 v C=N	(73 . 13) (5 . 26) (3 . 37) (73 . 27) (5 . 31) (3 . 65)	(6.85-7.85), m,12H 2.5,S,3H ; 3.85,S,3H 8.43, 1H
2 c	(p) – CH ₃	134-135	72.84	1555 v C=O 1585 v C=N	(76 . 52) (5 . 51) (4 . 06) (76 . 65) (5 . 49) (4 . 26)	(6.85-7.85), m, 12H 2.5,S,3H ; 2.4,S,3H
2 d	(p) – NO ₂	138-139	68	1555 v C=O 1580 v C=N 1510 } v NO ₂ 1340 }	(66 . 66) (7 . 41) (4 . 23) (66 . 48) (7 . 59) (4 . 37)	(7.15-7.85), m, 12H 8.44,S, H 2.51,S,3H ;
2 e	(p) – CL	135-136	78.18	1675 v C=O	(68 . 94) (4 . 38) (3 . 83)	(7.15-7.85), m, 12H

				1585 v C=N	(68 . 80) (4 . 40) (3 . 93)	2.51,S,3H ; 8.44,S,H
--	--	--	--	------------	-----------------------------	----------------------

إن تكاتف 4 - أمينو - 4' - أستيل - ثنائي فنيل كبريتيد مع ثنائي مثيل أمين بنزالدهيد في نفس الظروف السابقة لم يعطي ناتجا .



و هذا السبب يرجع في اعتقادنا إلى الصورة الرنينية التي يكون عليها الألدheid نفسه .



مما يؤدي إلى تعديل الشحنة الجزيئية الموجبة على ذرة الكربون. و هذا يؤدي إلى أن نسبة الصورة (a) أكبر من نسبة الصورة (b). و مما يؤكد هذا الاعتقاد الحصول على المادة البدائية واثبات تركيبها مرة ثانية بواسطة (IR) درجة الانصهار .

II-3- اصطناع : الشالكونات :

مقدمة :

تعتبر الشالكونات ومشتقاتها بصفة عامة ذات أهمية طبية وبيولوجية.

لقد ثبتت فعالية البعض منها ضد مرض السرطان⁽⁷⁴⁻⁷²⁾ و البعض الآخر تأكدت فعاليته في علاج الروماتيزم⁽⁷⁶⁻⁷⁵⁾ و مرض السكري⁽⁷⁷⁾.

تتميز مشتقات الشالكونات الفعالة بيولوجيا باحتوائها على مجموعات مستبدلة منشطة.

اعتمادا على الحقائق العلمية التي مؤداها أن مشتقات أريليدينات شالكونات - ثنائي فنيل كبريتيد المحتوية على المجموعات المستبدلة النشطة مثل (OH و OCH₃ ، Cl ، NO₂) لها استخدامات علاجية مهمة هي الأخرى لأمراض معروفة مثل السل و الجرب، و الجذام⁽⁷⁴⁻⁷²⁾.

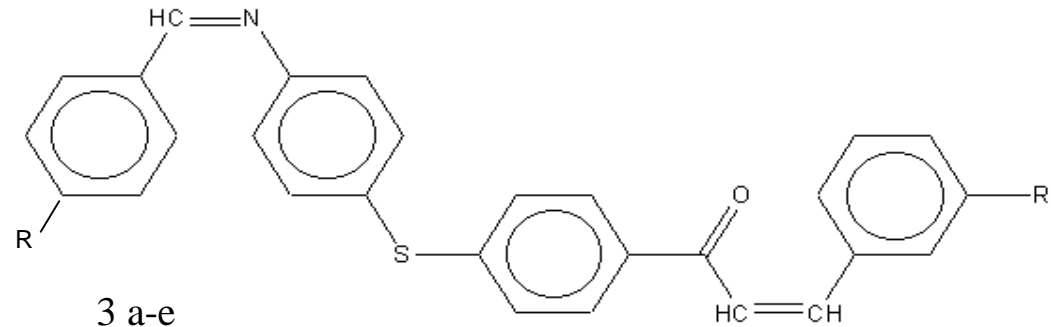
بناء على كل هذه المعطيات، قمنا باصطناع :

II-3-أ- اصطناع مشتقات : 4-أريليدينات أمينو-4'-شالكونات-ثنائي فنيل كبريتيد

Synthesis Derivatives : 4-arylidine amino-4'-chalcones-diphenyl sulfiide

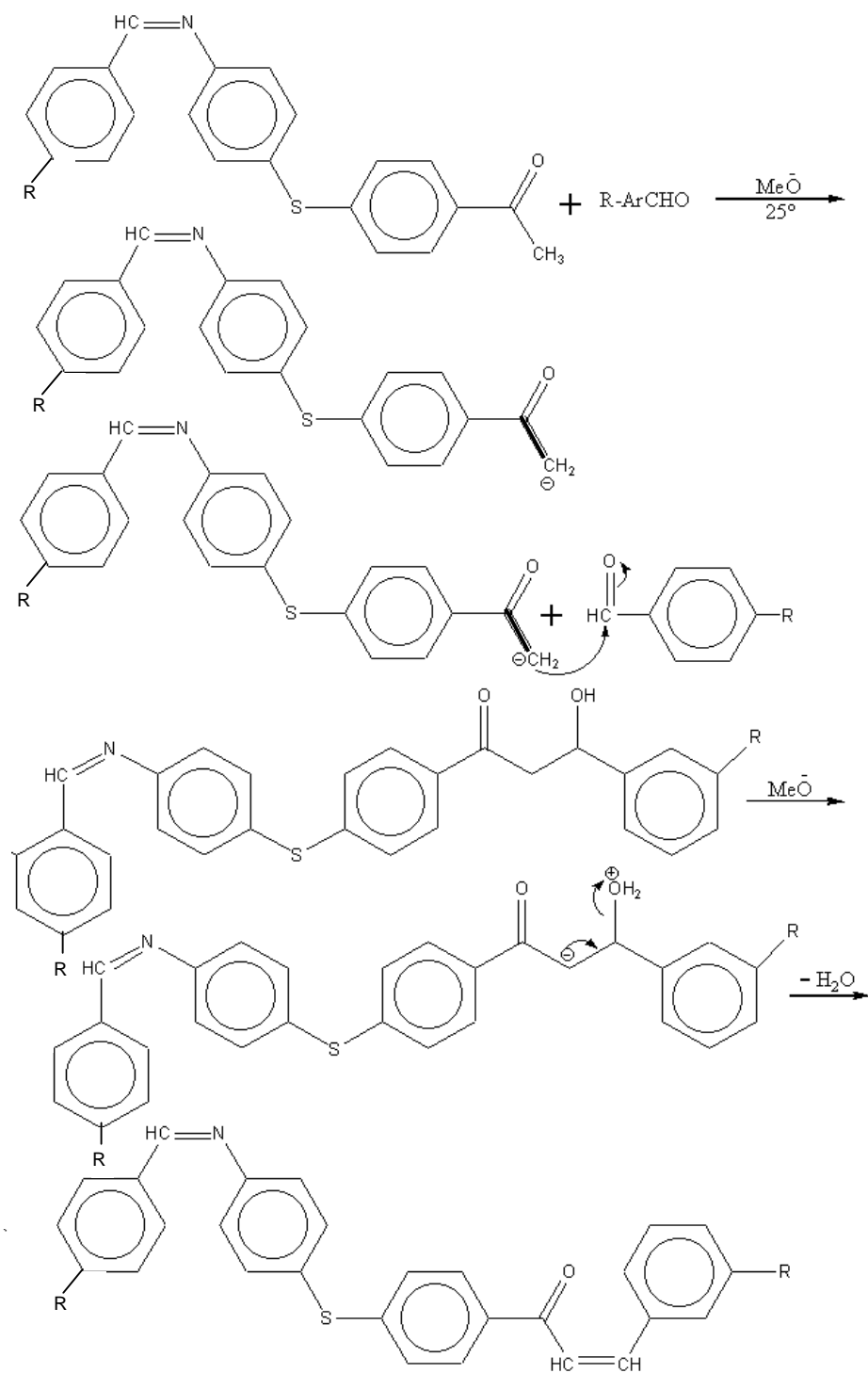
لقد تمكنا من اصطناع بعض الشالكونات الجديدة بتكاتف 4-أريليدين أمينو-4'- أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد مع الألهيدات العطرية⁽⁷⁹⁻⁷⁸⁾ في وجود هيدروكسيد الصوديوم كقاعدة محفزة و الكحول الميثيلي كوسط للتفاعل لتعطي بلورات صفراء من مشتقات المركب (3a-e) المدونة في الجدول رقم (5).

جدول (5) : ناتج التحليل و القياس لتكاتف 4-أريليدين أمينو -4'- أستيل -ثنائي فنيل كبريتيد مع الألهيدات العطرية



المركب رقمه	R	درجة الانصهار م°	المردود (%)	سم ¹	C% H% N%	الصيغة الجزيئية	المذيب
3 a	H	125-126	53	1675 v C=O 1610 v C=C 1585 v C=N	(80 . 19) (5 . 01) (3 . 34) (80 . 54) (5 . 09) (3 . 13)	C ₂₈ H ₂₁ NOS (419)	ايتانول
3 b	(p) - OCH ₃	141-143	53		(75 . 15) (5 . 21) (2 . 32) (75 . 01) (5 . 15) (2 . 68)	C ₃₀ H ₂₅ NO ₃ S (479)	ايتانول طولوين
3 c	(p) -CH ₃	122-124	72.8	1690 v C=O 1640 v C=C 1520 v C=N	(80 . 54) (5 . 59) (3 . 13) (80 . 21) (5 . 49) (3 . 01)	C ₃₀ H ₂₅ NOS (447)	//
3 d	(p) - NO ₂	197-199	77	1655 v C=O 1757 v C=C 1510 } v NO ₂ 1535 }	(66 . 01) (3 . 73) (8 . 25) (65 . 96) (3 . 69) (8 . 17)	C ₂₈ H ₁₉ N ₃ O ₅ S (509)	//
3 e	(p) - Cl	124-126	75	1575 v C=O 1610 v C=C 1580 v C=N	(68 . 35) (3 . 39) (2 . 36) (68 . 63) (3 . 77) (2 . 28)	C ₂₈ H ₁₉ NOS Cl ₂ (488)	//

II-3-ب - الميكانيكية :



(3a-e)

- | | | | |
|-----|---------------------------|-----|----------------------------|
| 3 a | R = H | 3 b | R = (p) - OCH ₃ |
| 3 c | R = (p) - CH ₃ | 3 d | R = (p) - NO ₂ |
| 3 e | R = (p) - Cl | | |

II-4-أ- اصطناع : مشتقات البيرازولين :

ناتج تكاثف : 4-أريليدينات أمينو-4'-شالكونات-ثنائي فنيل كبريتد مع الفنيل هيدرازين (81-80)

Condensation of : 4-arylidine amino-4'-chalcones-diphenyl sulfide.

With phenyl hydrazine.

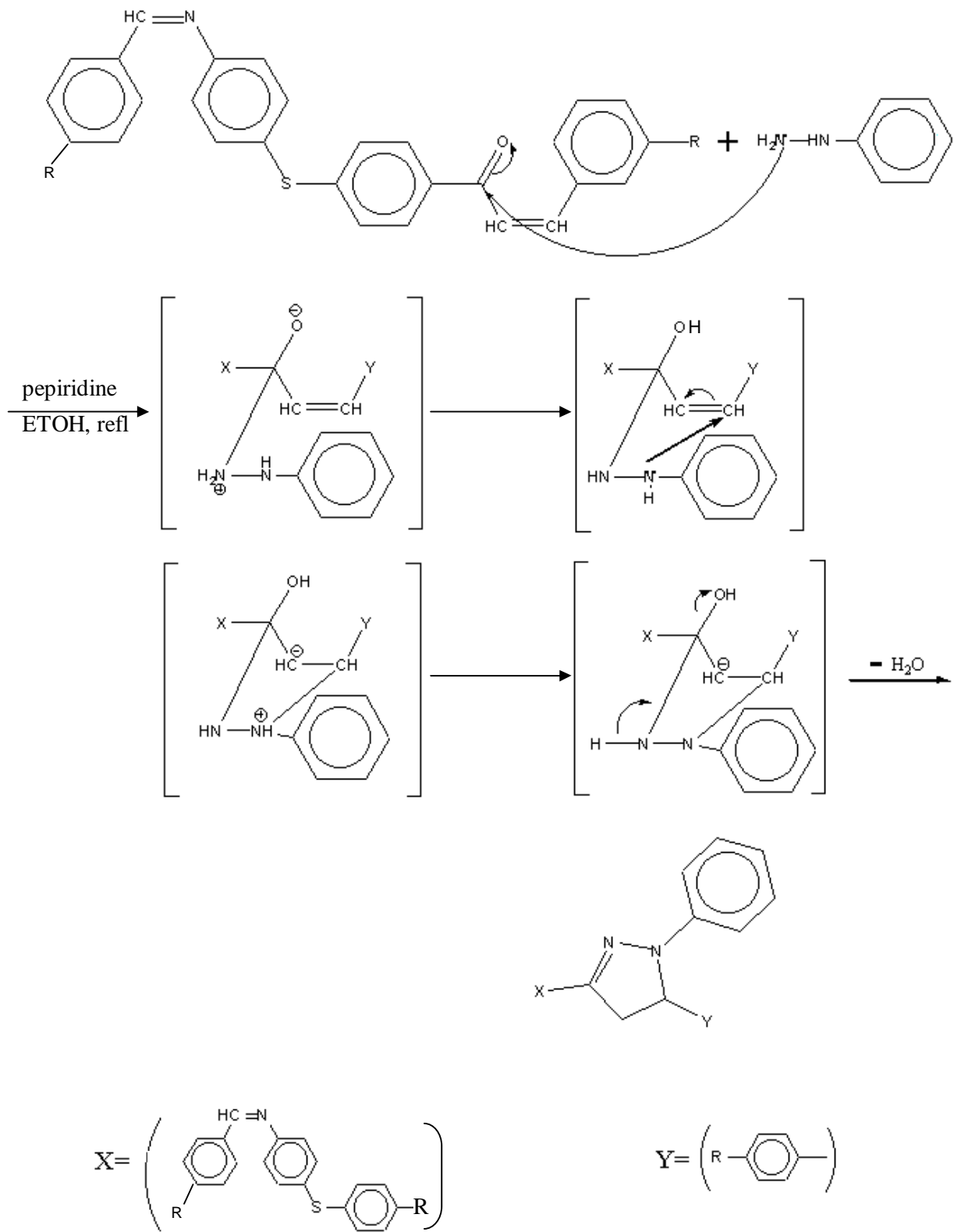
لقد تمكنا من اصطناع مشتقات :

4-(1-فنيل-5-أريل- Δ^2 -بيرازولين-3-يل)، 4'-أريليدين أمينو-ثنائي فنيل كبريتد.

4-(1-phenyl-5-aryl- Δ^2 -pyrazolin-3-yl),4'-arylidine amino-diphenyl sulfide

الجديدة بتكاثف المركب (3a-e) مع الفنيل هيدرازين في وجود البيريدين كقاعدة محفزة والإيثانول كوسط للتفاعل ليعطي بلورات أغلبها صفراء اللون من مشتقات البيرازولين المدونة في الجدول رقم (6).

II-4-ب - الميكانيكية :



4a : R=H, 4b : R=(p)-OCH₃, 4c : R=(p) - CH₃, 4d : R=(p) - NO₂, حيث
4e : R=(p) - Cl.

مناقشة النتائج :

إن التحاليل الدقيقة (أنظر الجدول6) و الطيفية لتكاثف الفينيل هيدرازين مع المركب (3a-e) قد أكدت صحة صيغتها البنائية، ففي طيف الأشعة تحت الحمراء تظهر شرائط إمتصاص عند (1610سم⁻¹ - 1620 سم⁻¹) تخص الإهتزازات المطية لمجموعة (- CH = N -) خارج حلقة البيرازولين، في حين تظهر شرائط إمتصاص في جوار (1590سم⁻¹) تخص الإهتزازات المطية لمجموعة (- CH = N -) داخل حلقة البيرازولين شكل (4).

أما طيف الرنين النووي المغناطيسي لمشتقات البيرازولين فيتميز بوجود خمس مجموعات من الإشارات في حالة 4 (a, e).

المجموعة الأولى : عبارة عن إشارة واحدة تخص بروتونا واحدا لمجموعة (- CH = N -) تقع عند ($\delta = 8,30 \text{ ppm}$) و هي ثابتة في الإزاحة بالنسبة لكل المشتقات.

المجموعة الثانية : عبارة عن إشارة متعددة معقدة تخص البروتونات العطرية تقع عند إزاحة كيميائية ($\delta = 7,8 - 6,7 \text{ ppm}$).

المجموعة الثالثة : تتكون من ثلاث إشارات رباعية تكافئ البروتينات الثلاث التابعة لحلقة البيرازولين و هي متقاربة جدا من بعضها البعض.

ففي المشتق (4a) نجد ($\delta = 5,20 - 5,00 \text{ ppm}$)، ($\delta = 3,50 - 3,85 \text{ ppm}$)، ($\delta = 3,21 - 2,85$) ppm على التوالي شكل (11).

أما في حالة المشتق (4b) فإنه يتميز هو الآخر بستة أنواع من الإشارات.

المجموعة الأولى : عبارة عن إشارة تخص بروتون (-CH=N) تقع عند إزاحة ثابتة ($\delta = 8,30 \text{ ppm}$).

المجموعة الثانية : تقع هي الأخرى عند ($\delta = 6,7-7,6 \text{ ppm}$) تخص البروتونات العطرية.

المجموعة الثالثة : تتكون هي الأخرى من ثلاثة إشارات رباعية تكافئ البروتونات الثلاثة التابعة لحلقة البيرازولين و هي متقاربة من بعضها إذ تقع عند ($\delta = 5,10-5,30 \text{ ppm}$) تخص

بروتون (H_a) و ($\delta = 3.51-3.90$ ppm) تخص البروتون (H_b) و ($\delta = 2.90-3.15$ ppm) تخص بروتون (H_b) على التوالي و تخص بروتونات حلقة البيرازولين.

و أخيرا هناك إشارة أحادية تكافئ ستة بروتونات لمجموعة الميثوكسي تقع عند ($\delta = 3.7$ ppm). شكل (12).

أما في حالة المشتق (4c) فإنه يتميز بوجود ستة أنواع من الإشارات.

المجموعة الأولى : عبارة عن إشارة وحيدة تخص البروتون ($-CH=N-$) تقع عند ($\delta=8,30$ ppm) و هي ثابتة أيضا لأنها بعيدة عن التأثير الإزاحي.

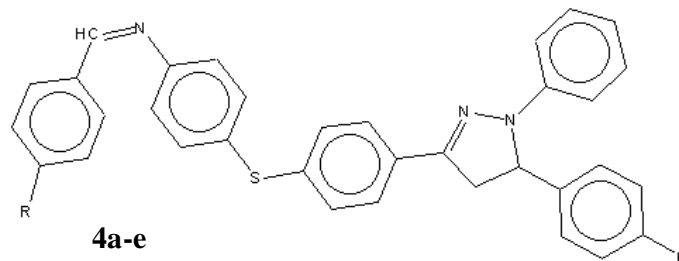
المجموعة الثانية : عبارة عن إشارة متعددة معقدة تكافئ البروتونات العطرية تقع عند ($\delta=7,75-6,70$ ppm).

المجموعة الثالثة : تتكون من ثلاث إشارات رباعية تكافئ البروتونات الثلاث التابعة لحلقة البيرازولين و هي متقاربة جدا من بعضها البعض في قيمتها الإزاحية إذ تقع عند ($\delta = 5,30 - 5,10$ ppm)، ($\delta = 3,51 - 3,90$ ppm)، ($\delta = 3,15 - 2,90$ ppm) على التوالي و أخيرا هناك إشارة وحيدة تكافئ ستة بروتونات لمجموعة الميثيل تقع عند ($\delta = 2,40$ ppm). شكل (13)

أما في حالة المشتق (4e) نجد ($\delta = 5,20 - 5,00$ ppm)، و ($\delta = 3,81 - 3,50$ ppm)،

($\delta = 3,10 - 2,80$ ppm) على التوالي شكل (14).

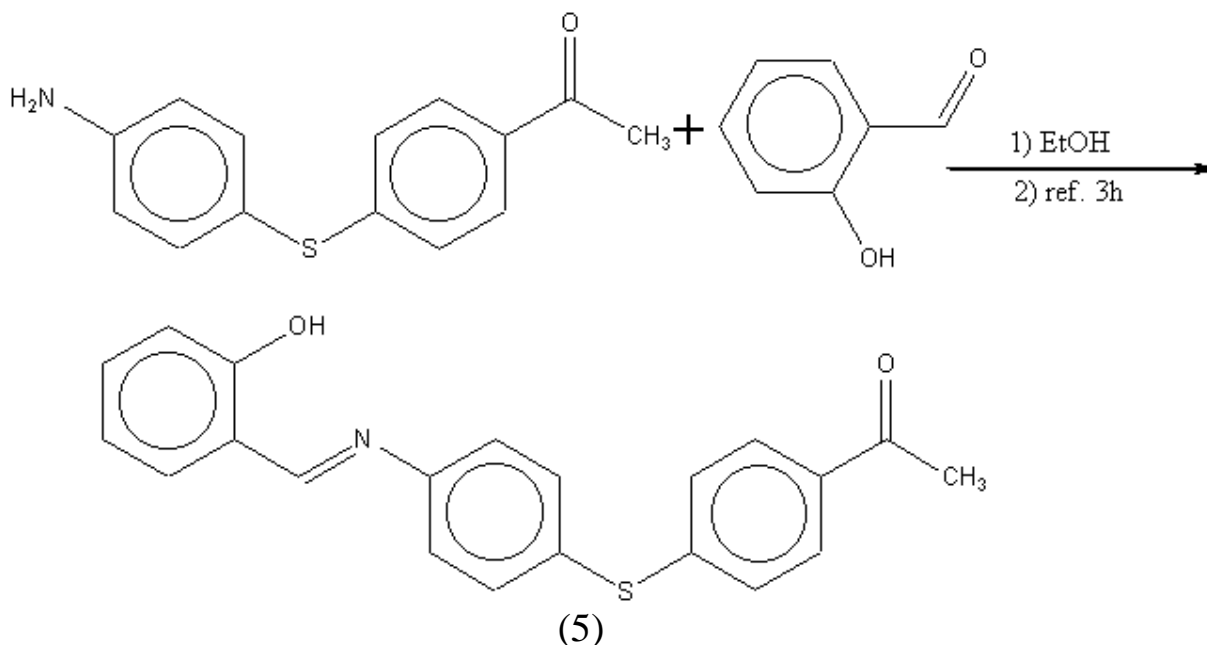
جدول (6) : نتائج التحليل و القياس لتكاثف 4-أريليدينات أمينو - 4- شالكونات ثنائي فنييل كبريتيد مع الفنييل هيدرازين



المركب رقمه	R	درجة الانصهار م°	المردود (%)	C% H% N%	¹ HNMR (δ ppm)
4a	H	173-175	47	(80 . 15) (5 . 30) (8 . 25) (80 . 40) (5 . 21) (8 . 52)	(8.30,S,1H); (5.20-5.40,dd,1H _a); (6.7-7.8,m,23H); (3.60-3.82,dd,1H _b); (2.9-3.15,dd,1H _b).
4b	(P) – OCH ₃	154-156	56	(75 . 32) (5 . 44) (7 . 38) (75 . 41) (5 . 66) (7 . 42)	(6.7-7.6,m,21H); (5.1-5.3,dd,1H _a); (3.6-3.9,dd,1H _b); (3.7,S,6H); (8.31,S,1H); (2.9-3.6,dd,1H _b).
4c	(P) – CH ₃	165-166	54	(80 . 44) (5 . 77) (7 . 32) (80 . 85) (5 . 66) (7 . 42)	(8.30,S,21H); (6.7-7.75,m,21H); (5.10-5.30,dd,1H _a); (3.51-3.9,dd,1H _b); (2.90-3.20,dd,1H _b); (2.3,S,6H).
4d	(P) – NO ₂	202-204	45	(68 . 11) (4 . 17) (11 . 68) (68 . 30) (4 . 33) (11 . 81)	(6.7-7.6,m,21H); (8.31,S,1H); (4.95-5.16,dd,1H _a); (3.5-3.8,dd,1H _b); (2.79-3.11,dd,1H _b).
4e	(P) – CL	210-212	37	(70 . 71) (4 . 33) (7 . 27) (70 . 93) (4 . 45) (7 . 49)	(8.31,S,21H); (5.0-5.2,dd,1H _a); (3.5-3.81,dd,1H _b); (3.8-3.1,dd,1H _b); (6.7-7.81,m,21H).

II-5 - اصطناع : 4-(o)-hydroxy benzalidine amino-'4-acetyl-diphenyl sulphide

Synthesis : 4-(o)-hydroxy benzalidine amino-'4-acetyl-diphenyl sulphide



و ذلك بتفاعل : 4-أمينو -4'-أستيل - ثنائي فنيل كبريتيد (جزئيا واحدا) مع 2- هيدروكسي بنزالدهيد (جزئيا واحدا) في الإيثانول كوسط للتفاعل⁽⁷¹⁻⁷⁰⁾.

ليعطي بلورات خفيفة صفراء اللون من المركب (5) (2,65غ) المرودود (72,6%).

درجة انصهاره : (130°م)

مناقشة النتائج :

إن نتائج التحليل الطيفي كانت موافقة للصيغة البنائية حيث أعطى طيف الكتلة الشظية الأيونية الجزئية كقمة أساس عند :

$$[M+H]^+, \text{ à } m/z : 348, \quad 100\%$$

$$[M+Na]^+, \text{ à } m/z : 370, \quad 14.28 \%, \quad \text{و قمة عند :}$$

شكل (18)

يعزى ظهور عنصر الصوديوم (Na) في المركب إلى احتمال تأثير المركب (1) بزجاج التخزين أو تأثير المذيب المستعمل في التحضير هو الآخر بزجاج التخزين.

أما بالنسبة لطيف الأشعة تحت الحمراء فقد وجد شريط امتصاص عند (3413 سم⁻¹) يرجع إلى مجموعة الهيدروكسيل (OH) كما يوجد شريط امتصاص عند (1679 سم⁻¹) يخص مجموعة الكربونيل (C=O) و كذلك يوجد شريط امتصاص عند (1616 سم⁻¹) يخص مجموعة (C=N-).

شكل (15)

أما طيف الرنين النووي المغناطيسي فيعطي أربعة أنواع من الإشارات :

المجموعة الأولى : عبارة عن إشارة متعددة وعريضة تكافئ البروتونات العطرية تقع عند (δ=6,75 – 7,15 ppm).

المجموعة الثانية : عبارة عن إشارة وحيدة تكافئ ثلاث بروتونات خاصة بمجموعة المثل، تقع عند (δ = 2,57ppm).

المجموعة الثالثة : تقع عند إزاحة كيميائية قدرها (δ = 8,67ppm) تخص بروتون

(CH = N)

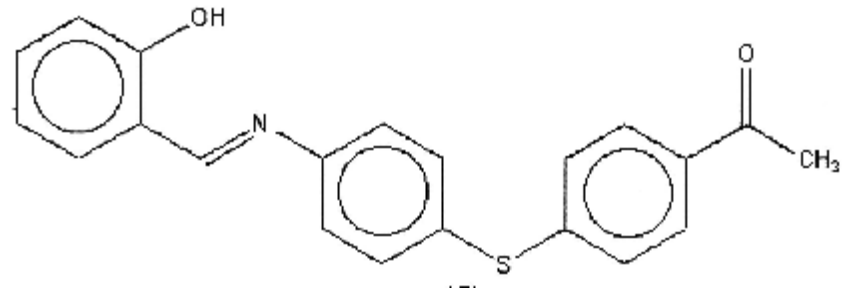
المجموعة الرابعة : تقع عند إزاحة كيميائية قدرها (δ = 13ppm). تخص البروتون الذي يعود إلى مجموعة الـ OH.

كذلك بين طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون (¹³C NMR).

إن ذرات الكربون المشبعة الأولية ذات التهجين (Sp³) تتزاح نحو حقل مغناطيسي قوي ppm[26.41-26.57]، بينما تتزاح ذرات الكربون ذات التهجين (Sp, Sp²) الثالثة والرابعة نحو حقل مغناطيسي متوسط ppm[117.34-148.93]، أما بالنسبة للكربونيل فتتزاح نحو الحقل المغناطيسي المنخفض ppm[197.14]. كذلك تتزاح ذرة الكربون الأمينية نحو حقل مغناطيسي ضعيف هو الآخر قيمته ppm[161.2-164.4].

شكل (16،17).

جدول رقم (7) : نتائج التحليل و القياس للمركب (5)

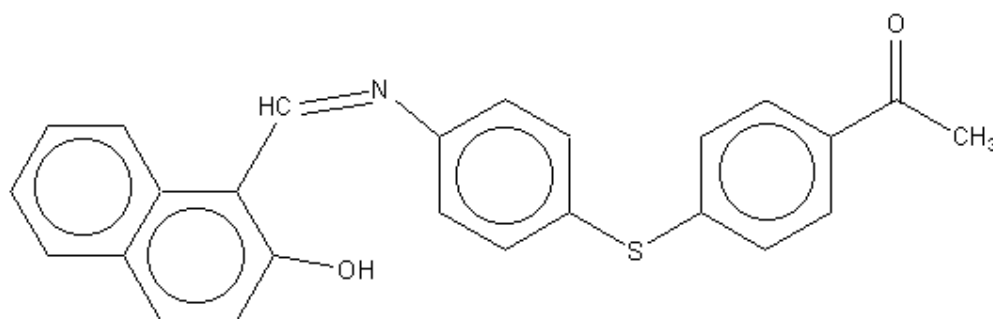
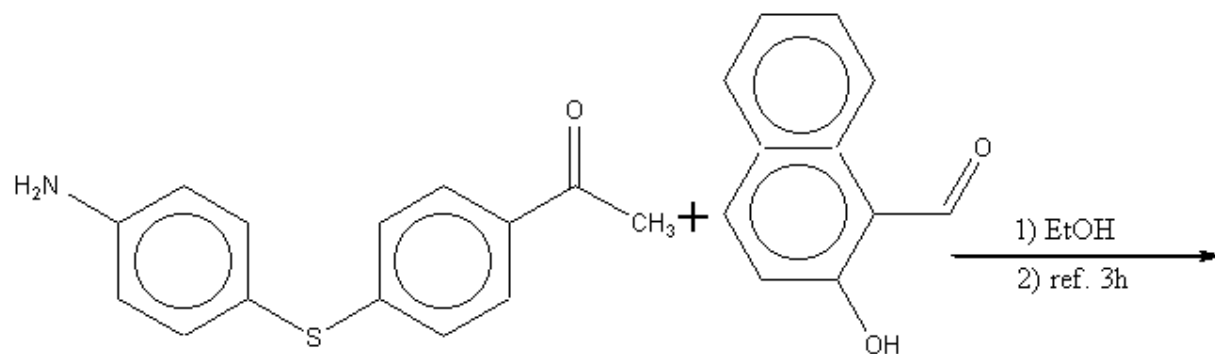


(5)

المردود %	درجة الإنصهار °م	IR (سم ⁻¹)	¹ HNMR (dppm)	NMR ¹³ C (dppm)	MS
72.6 %	130	3413.8 Π (OH) 1679 Π (C=O) 1585 Π (C=N)	6.75-7.15,m,12H 2.57,S,3H 8.67,S,1H 13,S,1H	C-H [26.417-26.57] C. aromatique [117.34-148.93] C=N [161.2-164.4] C=O [197.14]	[M+H] ⁺ , m/z = 348, 100% [M+Na] ⁺ , m/z = 370, 14.28%

II-6- اصطناع : 4-(o)-hydroxy naphthalidine amino-'4-acetyl-diphenyl sulphide

Synthesise : 4-(o)-hydroxy naphthalidine amino-'4-acetyl-diphenyl sulphide



(6)

و ذلك بتفاعل : 4-أمينو-4'-أستيل-ثنائي فيل كبريتيد (جزئيا واحدا) مع 2- هيدروكسي نفتالدهيد (جزئيا واحدا) في الإيثانول كوسط للتفاعل⁽⁷¹⁻⁷⁰⁾.

ليعطي بلورات خفيفة ذات لون أحمر أجوري من المركب (6).

(3,69 غ) المرود (61%). درجة الإنصهار : (178°م)

مناقشة النتائج :

لقد أمكن تحديد الصيغة البنائية للمركب (6) بواسطة وسائل التحليل : ففي طيف الأشعة تحت الحمراء أمكن تحديد شرائط امتصاص عند (3413 سم⁻¹) تخص مجموعة الهيدروكسيل (νOH).

كما يوجد شريط امتصاص عند (1668 سم⁻¹) يخص مجموعة الكربونيل (νC=O).

و كذلك شريط امتصاص عند (1624 سم⁻¹) يخص مجموعة (vC=N).

شكل (19).

أما طيف الرنين النووي المغناطيسي فيعطي أربعة أنواع من الإشارات :

المجموعة الأولى : عبارة عن إشارة متعددة وعريضة تخص البروتونات العطرية تقع

عند الإزاحة ($\delta=6,875 - 8,375$ ppm).

المجموعة الثانية : عبارة عن إشارة وحيدة تكافئ ثلاث بروتونات خاصة بمجموعة

المنيل، تقع عند ($\delta = 2,58$ ppm).

المجموعة الثالثة : تقع عند إزاحة قدرها ($\delta = 9,37$ ppm) تخص البروتون الذي يعود

إلى مجموعة (v N = CH).

المجموعة الرابعة : تقع عند إزاحة كميائية قدرها ($\delta = 15,37$ ppm) تخص البرتون

الذي يعود إلى مجموعة (OH).

كذلك بين طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون (¹³C NMR (13).

إن ذرات الكربون المشبعة الأولية ذات التهجيل (Sp^3) تتزاح نحو حقل مغناطيسي قوي

[26.57]ppm، بينما تتزاح ذرات الكربون ذات التهجيل (Sp^2 , Sp) الثالثة والرابعة نحو

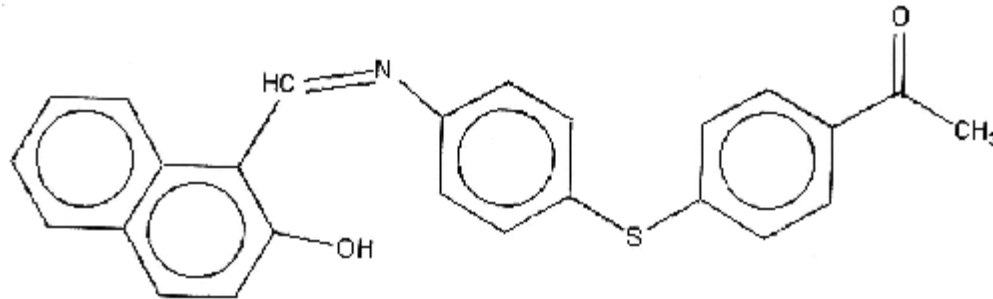
حقل مغناطيسي متوسط [109-155.55]ppm، أما بالنسبة للكربونيل فإن ذرة الكربون تتزاح

نحو الحقل المغناطيسي المنخفض [197.16]ppm. كذلك تتزاح ذرة الكربون الأمينية نحو حقل

مغناطيسي ضعيف هو الآخر قيمته [169.44]ppm.

شكل (20 و 21).

جدول رقم (8) : نتائج التحليل و القياس للمركب (6)



(6)

المردود %	درجة الإنصهار °م	IR (سم ⁻¹)	¹ HNMR (dppm)	NMR ¹³ C (dppm)	MS
61	178	3413.8 $\bar{\nu}$ (OH) 1668 $\bar{\nu}$ (C=O) 1624 $\bar{\nu}$ (C=N)	6.875-8.375,m,14H 2.58,S,3H 9.37,S,1H 15.37,S,1H	C-H [26.57] C. aromatique [109-155.55] C=N [169.44] C=O [197.16]	/

اصطناع المعقدات العضوية المعدنية (82-85)

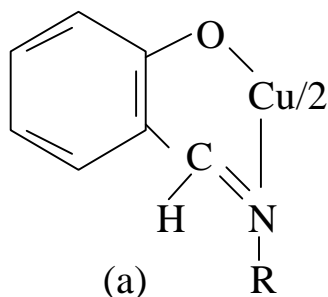
مقدمة :

إن الفضل في الوصول إلى اصطناع معقدات عضوية معدنية يرجع أساسا إلى العالم الكيميائي شيف (1864) الذي يعد الأول من بدأ في اصطناع الأزوميتينات المحتوية على المجموعات الفعالة (الفينولية و الكربونيلية) التي حولت عن طريق تفاعلات كيميائية إلى معقدات، هذا هو السبب في تسميتها بقواعد شيف نسبة إلى مكتشفها.

تمتاز مثل هذه القواعد بأن لها أعداد مميزة من المتمخلبات مما يؤهلها أن ترتبط مع المعادن التي لها صفات مميزة هي الأخرى من ناحية التركيب الإلكتروني و بذلك أمكن الحصول على المعقدات (العضوية-معدنية) وهذا ما حدث بعد هذا التاريخ.

ففي سنة 1899 تمكن العالم ديلي بين (delé pine) من تحضير معقدات من نوع (a)

حيث (R = methyl or benzyl) :



وذلك بتفاعل خليط من خلاص النحاس الثنائية مع 2-هيدروكسي بنزالدهيد و الأمين الأولي في الكحول كوسط للتفاعل. أظهر ناتج التفاعل أن نسبة المعدن إلى المتمخلب هي (1 : 2).

في سنة 1931 أمكن الحصول على معقدات النحاس (Cu (II) و النيكل (Ni (II) نتيجة

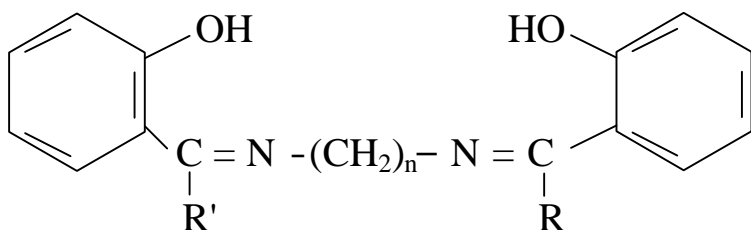
تفاعلها مع قاعدة شيف رباعية التملب :

N، N' - اتيلان ثنائي - (هيدروكسي بنزالدين)

N, N' - ethylene bis - (salicylidene imine)

تم الوصول إلى هذه النتيجة بعد سنوات من البحث النشط الفعال في المجال التجريبي

الذي تعاطى مع مشتقات قواعد شيف على شاكلة (2- هيدروكسي بنزالدهيد) (Salicylaldehyde) التي لها البنية التركيبية العامة.



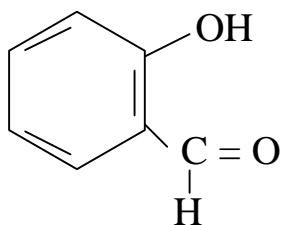
هذه المتمخلبات (ligonds) معروفة بثبات كلابياتها (chelates) مع معظم المعادن الغير انتقالية مثل Sn(IV) و Al(III) و Ca(II)،

بعد هذا التاريخ ساد نوع من عدم الفعالية و النشاط لمدة نسبية في هذا الميدان.

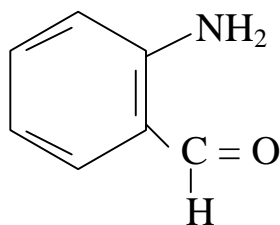
لكن فكرة الإصطناع و الدراسة لقواعد شيف المعقدة بدأ من جديد من طرف العالم (P. Fieffer) و مساعده، الذين تمكنوا من نشر نتائج أعمالهم على شكل سلاسل تقليدية من المقالات في المجالات العلمية وذلك سنة (1940).

أثناء إجراء أبحاثهم و دراساتهم تعرضوا إلى مشاكل كثيرة و متنوعة نذكر منها:
الإصطناع الكيميائي - المعدن البديل - المتمخلب المعوض - معرفة الكيمياء الفراغية.
معظم أبحاثهم إنتهت بإنجاز و تصنيع معقدات مكونة أساسا من مشتقات قواعد شيف أو المستبدلة مثل :

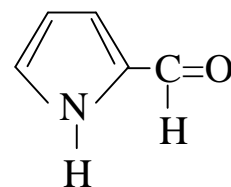
Salicylaldehyde



O- aminobenzaldehyde



Pyrrrole-2-aldehyde



اعتمادا على كل هذه المراجع قمنا بتحضير معقدات (عضوية-معدنية) جديدة غير مسجلة في تاريخ الكيمياء.

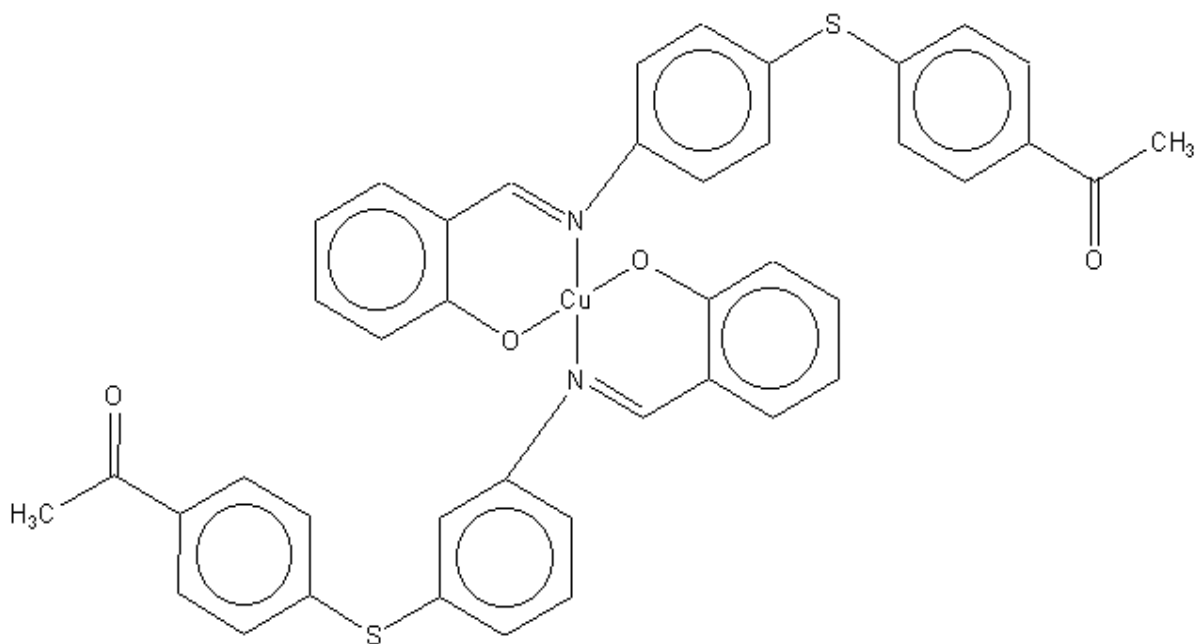
II-7- اصطناع : ثنائي-(4h²-أكسو بنزاليدين أمينو-4'-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد)

معقد النحاس(II)

Synthesis : bis(h² 4-oxobenzaylidine amino-'4-acetyl-diphenyl sulfide)
coupper (II) complexe.

لقد تمكنا من اصطناع هذا المركب الجديد نتيجة تكاثف

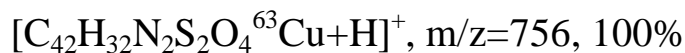
4-(o)-هيدروكسي بنزاليدين أمينو-4'-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد مع خلاص النحاس الثنائي (II) (CH₃COO)₂Cu في وجود الإيثانول كوسط للتفاعل ليعطي بلورات ذات لون داكن من المركب (7). لها شكل مربع مستوي درجة تفككها (232-233°م).



(7)

مناقشة النتائج :

لقد أمكن تحديد بنيته التركيبية بواسطة طيف الكتلة (شكل 23) حيث أعطى الشظية



و الشظية [C₄₂H₃₂N₂S₂O₄⁶⁵Cu+H]⁺, m/z=758, 20%

أما طيف الأشعة تحت الحمراء (شكل 22). فقد أعطى شرائط امتصاص عند (1674 سم⁻¹) تخص مجموعة الاهتزازات المطيية لمجموعة (ν C=O) وكذلك شرائط امتصاص عند (1610 سم⁻¹) تخص مجموعة (ν C = N).
كما أمكن معرفة البنية التركيبية له بواسطة الأشعة السينية.

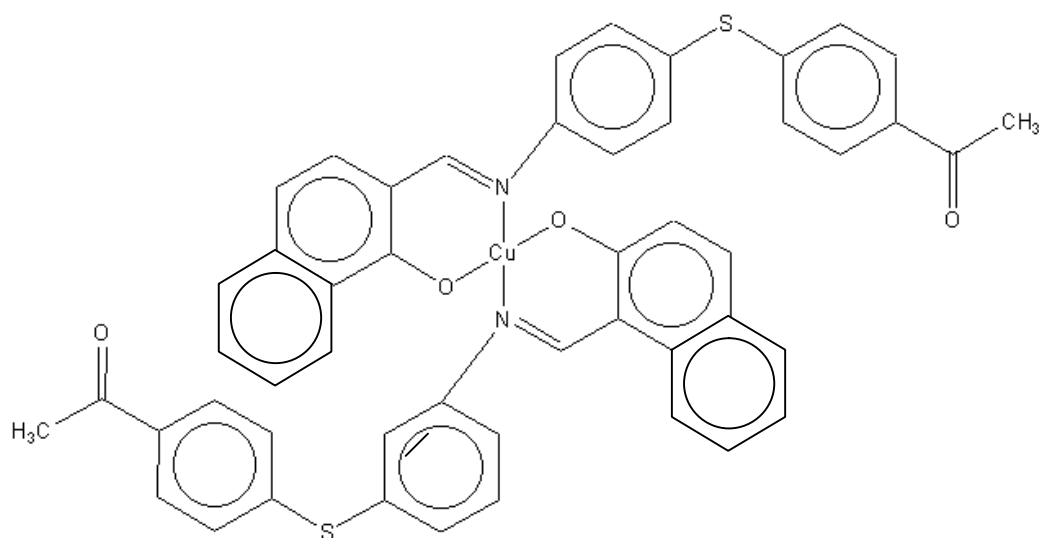
II-8- اصطناع : ثنائي-(4h²-أكسونفتاليدين أمينو-4'-أستيل-ثنائي-فنييل كبريتيد)

معقد النحاس (II)

Synthesis : bis(h²4-oxo naphthalidine amino-'4-acetyl-diphenyl sulfide) copper(II) complexe.

لقد تمكنا من إصطناع هذا المركب الجديد بتكاتف

4-(o)-هيدروكسي نفتاليدين أمينو-4'-أستيل-ثنائي-فنييل كبريتيد مع خلات النحاس الثنائي (II) Cu (CH₃COO)₂ في وجود الإيثانول كوسط للتفاعل ليعطي بلورات ذات أشكال تشبه قلم الرصاص لونا و شكلا من المركب (8). درجة تفككها : (258-259°م).



(8)

مناقشة النتائج :

لقد أمكن التعرف على المركب (8) بواسطة الأشعة تحت الحمراء (شكل 24). حيث أمكن تحديد شرائط امتصاص عند (1679 سم⁻¹) تخص الاهتزازات المطيية لمجموعة (ν C=O) وكذلك شرائط امتصاص عند (1616 سم⁻¹) تخص الاهتزازات المطيية لمجموعة (νC = N).

الفصل الثالث

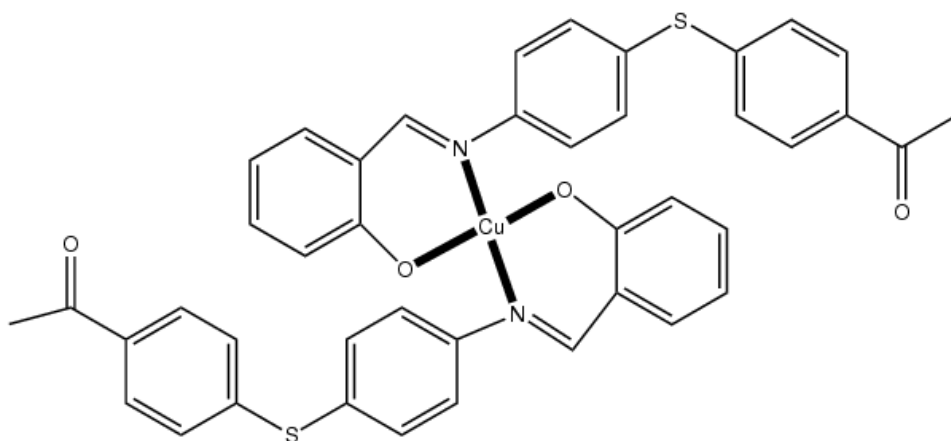
1-III- الدراسة البلورية بواسطة الأشعة السينية للمركب (7)

1-III-أ- المقدمة :

تعطى أهمية كبرى للمعقدات العضوية – معدنية ذات المخالب المحتوية على ذرات (N) المانحة وذلك لتعدد خصائصها في ميدان التحفيز الكيميائي (86-88) .
قواعد شيف استعملت منذ الثلاثينيات من القرن الماضي في كيمياء المعقدات (89) . إن أول المركبات العضوية – معدنية التي درست بنيتها بواسطة الأشعة السينية هي التي صنعت تكاثف قواعد شيف مع النحاس (II) ، Cu ، والكوبالت (II) ، Co في سنة 1958 (90) . إن البحث في المعقدات الناتجة من تكاثف قواعد شيف والنحاس ما زالت متواصلة (91-92) .

1-III-ب- الدراسة البلورية لـ (7) :

موضوع هذه الدراسة يعتبر استمرارا لبحوثنا في تصنيع ودراسة بنية معقدات معدنية – عضوية متعددة المخالب المحتوية على ذرات (N) و (O) المانحة .
قاعدة شيف (5) فقدت ذرة هيدروجين من مجموعة (OH) متحولة إلى متمخلب ثنائي يتعقد مع النحاس (II) من خلال ذرة الأكسجين (O) الفيولانتية وذرة الازوت (N) الایمینیة لتعطي معقد مربع مستو (شكل 25) .



شكل (25) الصورة المفصلة للمعقد (7)

لقد حددت البنية البلورية للمركب $\text{Cu}_4\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ بواسطة الأشعة السينية باستعمال جهاز (MACH3 KAPPA CCD) بجامعة مرسيليا (فرنسا) في مجال زاوي ($\theta = 3 - 32^\circ$) مع نهايات الدلائل.

$$h = 0,11$$

$$k = -13,13$$

$$L = -11,13$$

وتم قياس (3196) نقطة حيود مستقلة. تبلور المعقد (7) في المجموعة الفضائية P-1 للنظام

الكيفي (triclinic) له $Z = 2$

ثابت الشبكة البلورية هي :

$$a = 9.1720 (3) \text{ \AA} ; b = 11.032 (2) \text{ \AA} ; c = 11.106 (2) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 60.83 (3)^\circ ; \beta = 67.220 (3)^\circ ; \gamma = 89.14 (2)^\circ$$

$$V = 883.4 (2) \text{ \AA}^3$$

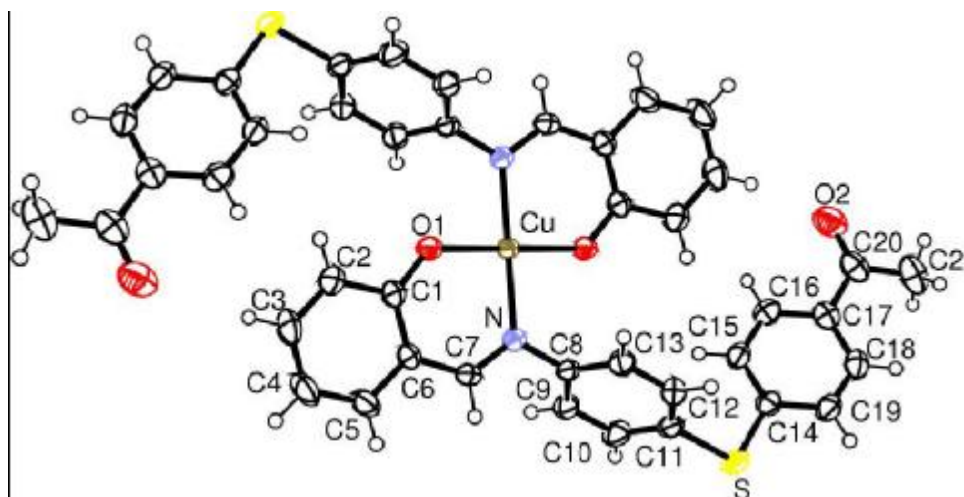
بنية المعقد الثلاثية الأبعاد، حددت بواسطة البرنامج $\text{Sir 92}^{(98)}$ باستعمال 2921 نقطة حيود

$[I > 2\sigma(I)]$ شكل (26).

تأكدنا من صحة بنية المركب (7) بقياس العاملين

$$R = 3.14 \%$$

$$R_w = 11.9 \%$$



شكل (26) رسم ORTEP للمركب (7)

III-1-ج- شرح البنية :

تتموقع ذرة النحاس في مركز الانعكاس (0 ، 0 ، 1/2) ونتج عن هذا: وضع المفروق

(trans) لكلا المتمخليين المتكافئين (Cu – O) ، (Cu – N) .

طول الروابط، الزوايا، زوايا اللي حول ذرة النحاس تبين هندسة مربعة مستوية لمحيط المعدن

مشابهة لقواعد شيف المنشورة (102-101-100-99).

جدول (1) انتقائية الزوايا والروابط حول Cu

C1—O1	1.302 (3)	O1—Cu	1.8817 (18)
C8—N	1.436 (3)	N—Cu	2.019 (2)
N—C7	1.297 (3)		
O1—Cu—O1(i)	180	O1—Cu—N	91.38 (8)
O1i—Cu—N	88.62 (8)	N—Cu—N(i)	180
C1—O1—Cu—N(i)	169.7 (2)	C1—C6—C7—N _	0.4 (4)
C8—N—Cu—O1	-177.48 (17)	C5—C6—C7—N	179.2 (2)
C7—N—Cu—O1(i)	-168.9 (2)	C8—N—C7—C6	-179.9 (2)
C8—N—Cu—O1(i)	2.52 (17)		

Symmetry code: (i) -x; 1 - y;-z.

يحدد في بنية المركب (7) المستويات التالية :

P₁ : Cu –O₁-C₁- C₆- C₇- N

P₂ : C₁- C₂- C₃- C₄- C₅- C₆

P₃ : C₈- C₉- C₁₀- C₁₁- C₁₂- C₁₃

P₄ : C₁₄- C₁₅- C₁₆- C₁₇- C₁₈- C₁₉

تتموضع ذرة النحاس في مركز المستوي (P₁) .

المستويات (p₂) لحلقات البنزين لأجزاء (imino methyl phenolate) تتموقع في نفس

مستوى محيط ذرة النحاس ($\widehat{p_1-p_2} = 6.21^\circ$) مما يسهل انتقال الإلكترونات في هذا الجزء من

المعقد.

حلقات البنزين لـ (p₃) ، (p₄) المرتبطتين بذرة الكبريت متعامدتين. ($\widehat{p_3-p_4} = 84.12^\circ$)

جدول (2) الزوايا الثنائية بين المستويات الأربعة لـ (7).

Planes	p1	p2	p3	p4
p1	0			
p2	6.21(7)	0		
p3	65.10(6)	58.91 (8)	0	
p4	30.13 (7)	33.78 (9)	84.12 (8)	0

ثبتت بنية (7) بواسطة روابط هيدروجينية غير كلاسيكية (C-H...O) (104-103) مكونة سلاسل
منشارية الشكل في اتجاه المحور (c).

جدول (3) هندسة الروابط الهيدروجينية لـ (7).

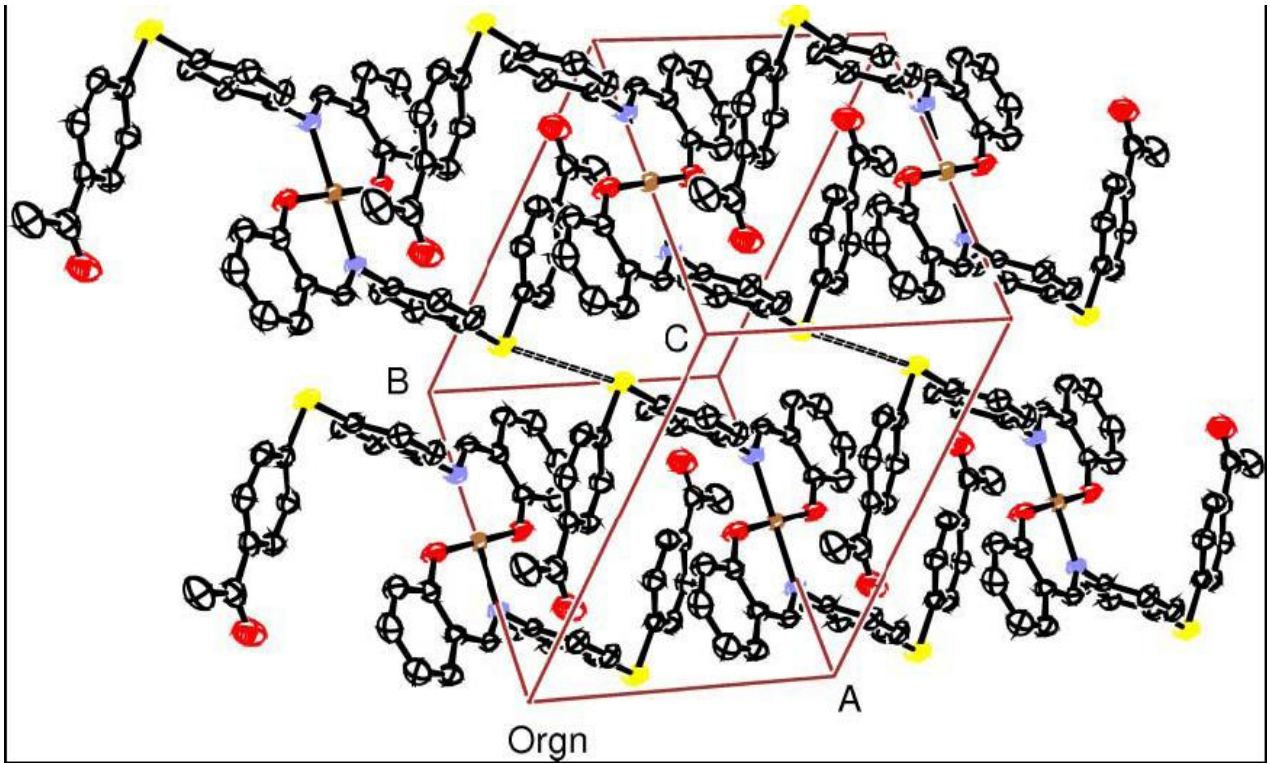
D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C5—H5...O2(ii)	0.93	2.60	3.462 (5)	154
C9—H9...O2(iii)	0.93	2.73	3.550 (3)	147

Symmetry codes: (ii) 1 + x; 1 + y; z; (iii) -1 - x; 1 - y; -z.

لاحظنا في بنية (7) تجاذب من نوع فانديرفالس (VAN DER WAALS) بين ذرات (S) الموجودة في السلاسل المتجاورة (S..... S= 3.439 Å).

وقد لوحظ هذا النوع من البنية البلورية الشريطية المنشارية في معقدات نحاسية نتيجة تكاتفها مع قواعد شيف⁽¹⁰⁵⁾.

(شكل 27)



شكل (27) رسم ORTEP مبينا تجاذب (S...S) بين السلاسل في الشبكة البلورية

III-2- الدراسة البلورية بواسطة الاشعة السينية لـ (8)

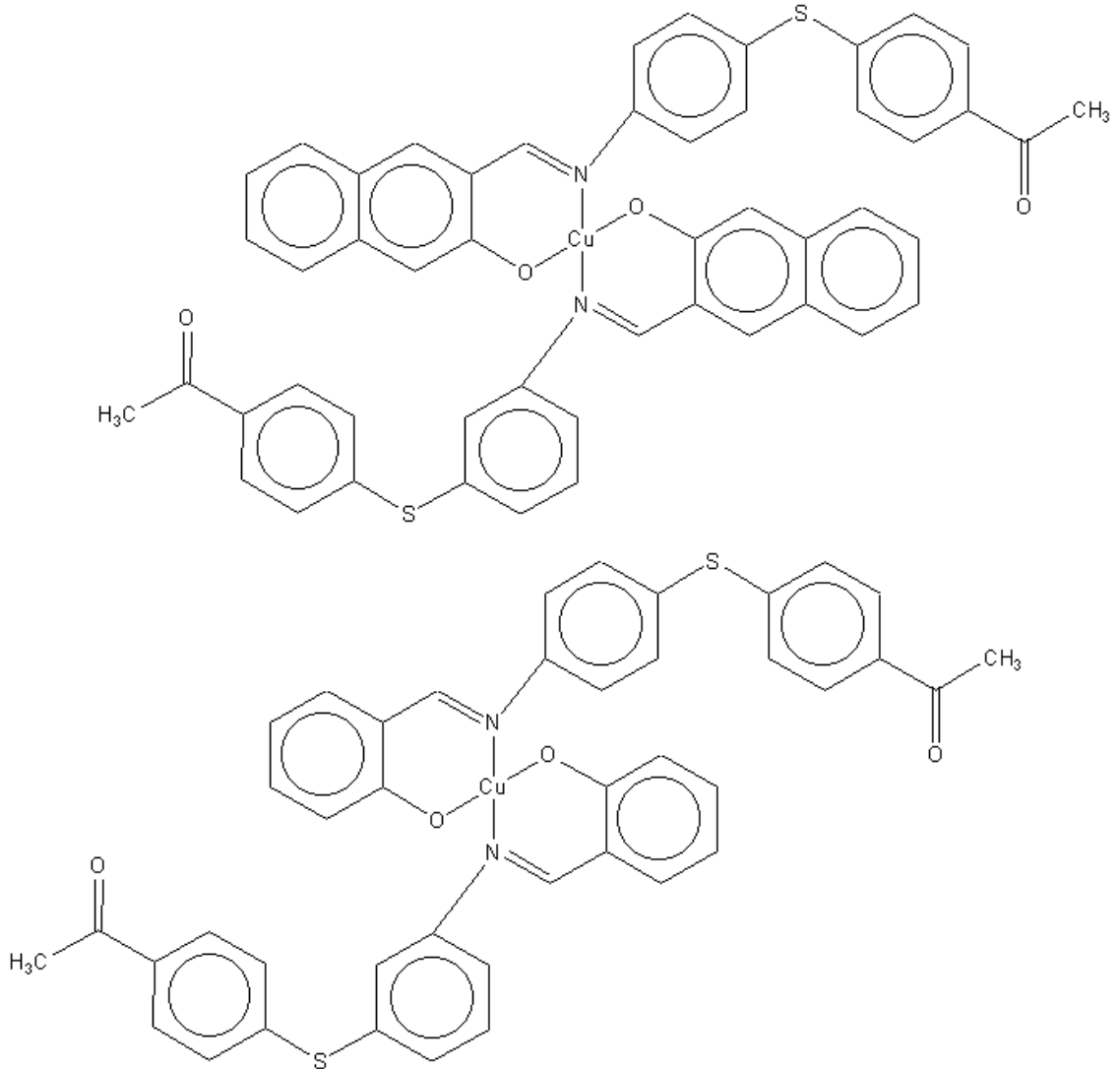
III-2-أ- مقدمة :

لقد قمنا بتصنيع المركب ($Cu C_{50} H_{36} N_2 O_4 S_2$) بغية تحديد بنيته ومعرفة مدى تأثير مجموعة النفثالين على البنية الهندسية للمعدن العضوي - معدني.

إن الفرق بين المركبين (7)⁽¹⁰⁶⁾ و (8) يرجع أساسا إلى استبدال البنزاليدين بالنفتاليدين.

إن المقارنة بين المركبين أظهرت تباينا واختلافا في بنيتهما الهندسية.

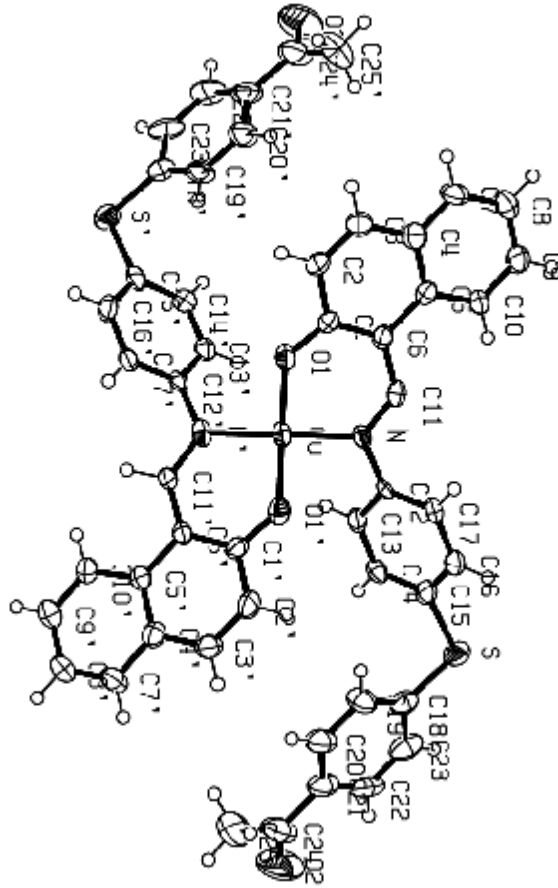
(شكل 28)



شكل (28) المعقد (7) و (8)

III-2-ب- الدراسة البنوية :

قاعدة شيف (6) فقدت ذرة هيدروجين من مجموعة (OH) هي الأخرى متحولة إلي متمخبل ثنائي يتعقد مع النحاس (II) من خلال ذرة الاكسجين (O) النفتاليدية وذرة الأزوت (N) الايمينية لتعطي معقد مربع مستوي مشوه (شكل 29).



شكل (30) رسم ORTEP للمركب (8)

إن بلورة المركب (8) استغرقت شهورا عديدة، قمنا خلالها بمحاولات عديدة ومتنوعة وذلك باستعمال الطرق الكيميائية (مذيبات مختلفة) والفيزيائية (الحرارة والضغط). رغم ما قمنا به لم نحصل إلا على بلورات أحادية تحتوي على عيوب ، وهذا ما اجبرنا على استعمال تقنيات عالية الدقة وإجراء حسابات غير تقليدية لمعرفة بنية المركب (8).

لقد تم تسجيل معطيات حيود الأشعة السينية للمركب (8) بواسطة جهاز (OXFORD,XCALIBUR) بجامعة تلوز فرنسا على بلورة ذات أبعاد 0.2 x 0.1 x 0.1م

وتحتوي على مجالين (عيب بلوري).

سجل كل مجال على حدة ثم جمعنا معطيات المجالين (عامل إدماج = 13 %) لتحديد بنية المركب (8). المجال الزاوي المقاس ($\theta = 2.9 - 32.2^\circ$) مع نهايات ذات الدلائل :

$$h = - 12.12$$

$$k = - 18.14$$

$$L = - 28.28$$

وتم قياس 21654 نقطة حيود، منها 12943 مستقلة. تبلور المعقد (8) في المجموعة الفضائية

P-1 للنظام الكيفي (triclinic) الذي له $Z = 2$

ثوابت الشبكة البلورية:

$$a = 8.6020(3) \text{ \AA}$$

$$b = 12.4460(2) \text{ \AA}$$

$$c = 19.6220(2) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 99.60(3)^\circ, \beta = 100.380(3)^\circ, \gamma = (92.490(2)^\circ$$

$$V = 2031.2(2) \text{ \AA}^3$$

بنية المعقد ثلاثية الأبعاد حددت بواسطة البرنامج Sir 2002⁽¹⁰⁷⁾ باستعمال 4552 نقطة حيود
[$I > 2 \sigma(I)$]

تأكدنا من صحة بنية المركب (8) بقياس العاملين
 $R = 10.2 \%$
 $R_w = 21.5 \%$

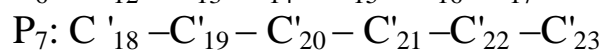
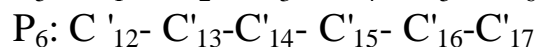
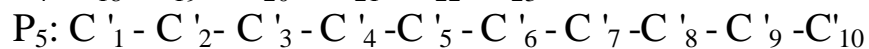
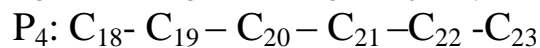
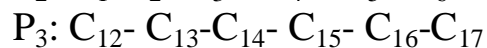
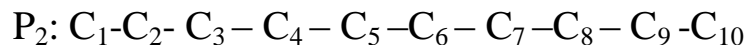
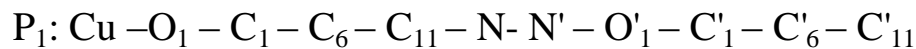
III-2-ج- شرح البنية :

تتموقع ذرة النحاس في وضعية عامة، ورغم هذا حافظ على الوضع المفروق (Trans) لكلا المتمخبلين المتكافئ الروابط (Cu - N) و (Cu-O) . طول الروابط، الزوايا، وزاوية اللي حول ذرة النحاس تبين هندسة مربع مستوي مشوه ($O'_1: 0.599 \text{ \AA}$) لمحيط المعدن تختلف قليلا عن المركب (7).

الجدول رقم (4) انتقائية الروابط والزوايا حول Cu

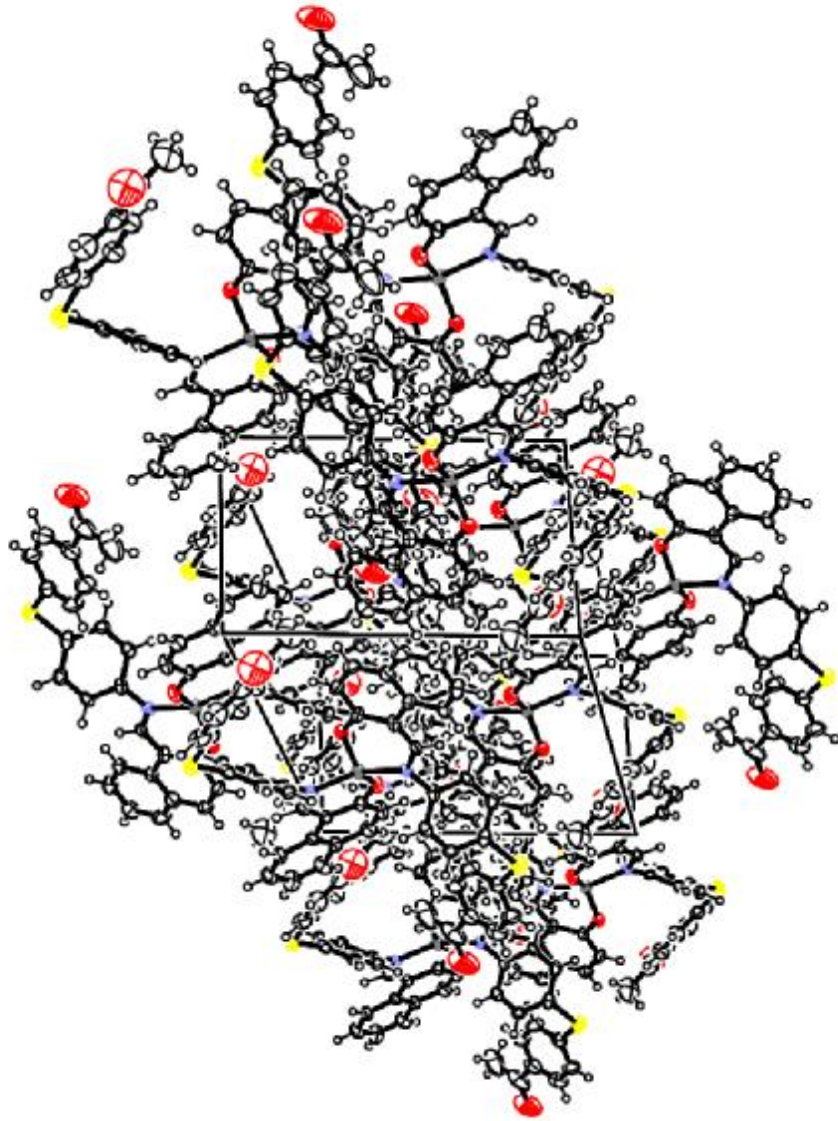
Cu - O1'	1.896(5)	Cu - N'	1.951(4)
Cu - O1	1.893(4)	Cu - N	1.947(4)
O1' - Cu - N'	92.8(2)	O1' - Cu - O1	143.4(2)
O1' - Cu - N	94.3(2)	N(') - Cu - O1	95.5(2)
N' - CU-N	155.2(2)	O(1) - CU-N	92.9(2)
O1 - Cu - O1' - C1'	111.2(5)	N' - Cu - O1' - C1'	8.3(4)
N - Cu - O1' - C1'	-148.2(4)	O1 - Cu - N' - C11'	-148.1(4)
O1' - Cu - N' - C11'	-3.8(4)	N - Cu - N' - C11'	103.2(5)
O1 - Cu - N' - C12'	-27.4(3)	O1' - Cu - N' - C12'	-171.6(3)

نحدد في بنية المركب (8) مستويات التالية :



جدول (5) : الزوايا الثنائية بين المستويات السبعة.

	p ₁	p ₂	p ₃	p ₄	p ₅	p ₆	p ₇
p ₁	0						
p ₂	23.63°	0					
p ₃	45.08°	55.06	0				
p ₄	43.58°	19.96	66.63	0			
p ₅	23.92°	47.55	43.53	67.48	0		
p ₆	45.95°	45.31	88.98	52.79	55.68	0	
p ₇	50.77°	74.27	58.13	85.78	27.19	67.98	0



تسلسل المعقد (8) في الأبعاد البلورية الثلاثة

III-3- المقارنة بين (7) و(8) :

إن الفرق بين المعقدين يرجع أساسا إلى الاختلاف الجزيئي لقاعدتي شيف المتكاثفتين مع Cu في الأول يحتوي على البنزاليدين والثاني يحتوي على النفثاليدين مما أدى إلى ظهور انعكسات متعددة في بنيتهما الثلاثية الأبعاد

III-3-أ- الشبكة

كلا المركبين تبلورا في المجموعة الفضائية P-1 للنظام الكيفي (Triclinic) بعوامل شبكية مختلفة.

جدول (6) أبعاد الشبكة للمعقدين

	المعقد 7	المعقد 8
النظام	Triclinique	Triclinique
المجموعات الفضائية	P-1	P-1
a	9.172(3)	8.602(3)
b	11.023(2)	12.446(2)
c	11.106(2)	19.622(2)
a	60.825(2)	99.660(3)
b	67.219(2)	100.380(3)
g	89.136(3)	92.490(3)
v	883.4(4)	2031.2(2)

ذرة النحاس لها وضع خاص في المركب (7) بينما في المركب (8) نجدها في وضع عام.

نتج عنه شبكة كبيرة (تقريبا الضعف) وهذا يعود إلى امتداد المحور c في المركب (8).

III-3-ب- محيط ذرة النحاس :

محيط ذرة النحاس متشابه في كلا المعقدين (ذرتي أكسيجين وذرتي أزوت). أطوال الروابط (Cu-O) متشابهة في حين نجد أطوال الروابط (Cu-N) أكثر قصرا في حالة المركب (8).

نلاحظ في المركب (7) مستوي مربع ذو هندسة جيدة ناتج عن مركز التناظر لذرة النحاس.

في المركب (8) التناظر أقل جودة ، الروابط ليست متكافئة.

الفرق الكبير بين المعقدين يكمن أساسا في هندسة القلب . فالمعقد (7) مستوي مربع بينما المعقد (8) مربع مستوي مشوه.

(مثلا : $\widehat{N-Cu-N'}$ هي 180° في المركب (7). بينما $\widehat{N-Cu-N'}$ هي 155° في المركب (8))

جدول (7) الأبعاد والزوايا حول Cu لـ 7 و 8 .

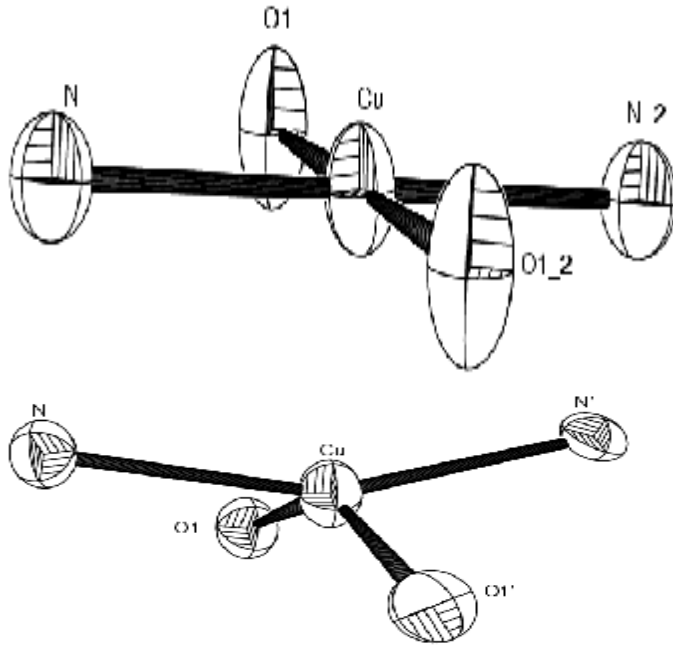
الأبعاد والزوايا	المعقد 7	المعقد 8
Cu-O1	1.8820(18)	1.892(4)
Cu-O1'	1.8820(18)	1.896(4)
Cu- N	2.020(2)	1.949(4)
Cu- N'	2.020(2)	1.949(4)
O1-Cu-O1'	180.00(16)	143.35(17)
N-Cu-N'	180.00(16)	155.38(18)
O1-Cu-N	88.61(8)	92.79(15)
O1'-Cu-N	88.61(8)	94.38(16)
O1-Cu-N'	91.39(8)	95.35(16)
O1'-Cu-N'	91.39(8)	92.86(17)

III-3-ج- هندسة القلب :

في المركب (7) تحتل ذرة النحاس موقع خاص (0,0,1/2) في مستوي مربع لقلب مركب(7).

الأبعاد والزوايا المحيطة تعكس هذه الهندسة. في المركب (8) ذرة النحاس تتموضع في موقع عام.

وهندسة القلب ليست مستوية تماما (مستوي مربع مشوه) شكل 31.



شكل(31) رسم (ORTEP) للقلوب المعدنية

مستوي مربع : 7

شكل فراشة : 8

معادلات مستويات محيط ذرة النحاس في كلا المعقدين تعكس الهندسة الدقيقة للقلوب المعدنية.

في (7) نلاحظ فروقات بين المستوي المربع المتوسط والذرات المكونة له، القيمة الكبرى تبلغ

0.09 \AA° بالنسبة لذرة N.

Equation of the plane: $m_1 * X + m_2 * Y + m_3 * Z = d$

Plane 1

$$m_1 = -0.48394(0.00075)$$

$$m_2 = 0.32113(0.00054)$$

$$m_3 = -0.81405(0.00055)$$

$$D = 1.73088(0.00297)$$

Atom	d	s	d/s	(d/s)**2
Cu *	0.0000	0.0001	0.291	0.084
O1 *	-0.0880	0.0022	-40.012	1600.951
C1 *	0.0038	0.0028	1.371	1.880
C6 *	0.0881	0.0027	32.209	1037.417
C7 *	0.0309	0.0028	11.208	125.623
N *	-0.0925	0.0022	-42.434	1800.634

المعقد (8) يظهر هندسة مشوهة مسماة " فراشة " .

الفروقات بين المستوي المتوسط والذرات المكونة له أكبر بكثير من التي لوحظت في

المركب (7)

(0.628 Å لذرة O₁).

Equation of the plane: $m_1 * X + m_2 * Y + m_3 * Z = d$

Plane 1

$$m_1 = 0.99736(0.00013)$$

$$m_2 = 0.02681(0.00176)$$

$$m_3 = -0.06744(0.00183)$$

$$D = 4.63989(0.01821)$$

Atom	d	s	d/s	(d/s)**2
Cu *	-0.0151	0.0007	-21.755	473.301
O1 *	0.5306	0.0037	144.325	20829.678
N *	-0.4735	0.0044	-108.279	11724.315
O1' *	0.6283	0.0039	159.321	25383.219
N' *	-0.3867	0.0040	-95.617	9142.644

الجزء العملي

الجزء العملي :

1- قيست درجات الإنصهار بواسطة :

KOFFLER S'BANC, MEL-TEMP II LABORATORY U.S.A.

2- في قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي استعمل جهاز :

VARIAN EM 390 90 MHZ, BRUKER 80, 250 MHZ

3- في قياس طيف الكتلة استخدم جهاز :

NERMAG (M = 1000g)

4- حددت البنية البلورية للمركبين (7 و 8) بواسطة الأشعة السينية، باستعمال جهازي :

(OXFORD, X CALIBUR) و (MACH3 KAPPA CCD)

اصطناع : 4-أمينو-4'-أستيل-ثنائي-فينيل كبريتيد

Synthesis : 4-amino-4'-acetyl-diphenyl sulfide

في دورق سعته 500مل مزود بقضيب مغناطيسي يضاف كلور أسيتو فينون (15,5 غ، 1,1مول) إلى 4-أمينوثيوفينول (12,5 غ، 1,1 مول) في الماء المقطر (200مل) يغلى خليط التفاعل غليانا مرتدا لمدة ثمانية و أربعون ساعة.

خليط التفاعل يترك للتبريد ثم يفصل الراسب المتكون بالترشيح يغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم يجفف، بعدها ينقى بإعادة البلورة من الإيثانول ليعطي بلورات عديمة اللون ذات بريق لامع من المركب (1)، (9,532 غ)، المرذود (39,226 %) درجة إنصهارها (163 – 162 م°) صيغتها البنائية $C_{14}H_{13}NOS$.

طبف الرنين النووي المغناطيسي :

1H NMR, δ (ppm), ($CDCl_3$, 80MHZ)

3.80(S, 2H, NH_2); 6.68-7.82 (m, 8H, Ar-H); 2.52(S, 3H, OCH_3)

MS : m/z : 243(M^+ , 100%); 228(M^+-CH_3 , 43.2%); 200($M^+-C_2H_3O$, 22.8%);
124($M^+-C_8H_7O$, 16.8%)

التحليل العنصري :

C, 69, 0; H, 5.4; N, 5.6

C, 69, 1; H, 5.3; N, 5.8

اصطناع : 4-بنزاليدين أمينو-4'-أستيل-ثنائي-فينيل كبريتيد

Synthesis : 4-benzalidine amino-4'-acetyl-diphenyl sulfide

في دورق اختبار حجمه 50 مل مزود بقضيب مغناطيسي، يضاف (1,02 مل، 0,01 مول) من البنزالدهيد إلى 4-أمينو-4'-أستيل-ثنائي-فينيل كبريتيد (2,43 غ، 0,01 مول) في 30 مل إيثانول مطلق، تضاف قطرات من البيريدين، يغلى خليط التفاعل غليانا مرتدا لمدة ثلاث ساعات، يترك محتوى الدورق للتبريد حتى يترسب ثم يترشح و يبلور الراسب في الإيثانول فنحصل على بلورات خفيفة الإصفرار من المركب (2a) (1,823 غ).

المردود (55,07%)

درجة الانصهار (110 – 111 م°)

طيف الرنين النووي المغناطيسي :

$^1\text{H NMR}$, $\delta(\text{ppm})$, (CDCl_3 , 80MHZ)

2.51(S, 3H-COCH₃); 7.15-7.85 (m, 13H, Ar-H); 8.44(S, 1H, CH=N)

MS : m/z : 331(M⁺, 100%); 316(M⁺-CH₃, 14.8%);

43.0(M⁺-C₁₉H₁₄NS, 21.68%); 184(M⁺-C₄H₆O₂, 32%)

التحليل العنصري :

C%	H%	N%
76.51	5.11	4.37
76.13	5.11	4.23

اصطناع : 4-أنيزاليدين أمينو-4'- أستيل - ثنائي فنيل كبريتيد

Synthesis : 4-anisalidine amino-4'- acetyl-diphenyl sulfide

في دورق اختبار حجمه 50 مل مزود بقضيب مغناطيسي، يضاف (1,41 مل، 0,01 مول) من الأنيزالدهيد إلى (2,43 غ، 0,01 مول) من 4-أmino-4'-أستيل - ثنائي فنيل كبريتيد في 30 مل من الإيثانول المطلق، تضاف قطرات من البيبردين، يغلي خليط التفاعل غليانا مرتدا لمدة ثلاث ساعات، يترك محتوى الدورق للتبريد حتى يظهر الراسب ثم يرشح و يبلور في الإيثانول فنحصل على بلورات صفراء لامعة من المركب (2b) (2.3127 غ)

المردود (64,06 %)

درجة الإنصهار (150 – 149 م°)

طيف الرنين النووي المغناطيسي :

$^1\text{H NMR}$, $\delta(\text{ppm})$, (CDCl_3 , 80MHZ)

2.5(S, 3H-COCH₃); 6.85-7.85 (m, 12H, Ar-H); 3.85(S, 3H, -OCH₃);

8.44(S, 1H, -CH=N-)

التحليل العنصري :

C%	H%	N%
73.27	5.31	3.65
73.13	5.26	3.37

الطريقة العامة لاصطناع : 4-أريليدينات أمينو-4'-أستيل-ثنائي-فينيل كبريتيد

Generale Procedure of synthesis : 4-arylidine amino-4'-acetyl difenyl sulfide

في دورق اختبار حجمه 50 مل مزود بقضيب مغناكيسي، يضاف (0,01 مول) من الأدهيد العطري إلى 4-أمينو-4'-أستيل-ثنائي-فينيل كبريتيد (2,43 غ، 0,01 مول) في 30 مل إيثانول مطلق، تضاف قطرات من البيبردين، يغلى خليط التفاعل غليانا مرتدا لمدة ثلاث ساعات يترك محتوى الدورق للتبريد حتى يتكون الراسب ثم يرشح و يبلور في المذيب المناسب فنحصل على مشتقات المركب (2a-e) المدونة في الجدول رقم (4).

اصطناع : 4-بنزاليدين أمينو-4-بنزال أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد

Synthesis : 4-Benzalidine amino-4-benzal acetyl-diphenyl sulfide

في ورق اختبار حجمه 100 مل مزود بقضيب مغناطيسي، يضاف (0,51 مل، 0,005مول) من البنزالدهيد إلى (1,65 غ، 0,005 مول) من 4-بنزاليدين أمينو-4-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد في 50 مل (2% هيدروكسيد الصوديوم الكحولي).

يترك خليط التفاعل للتحرريك في درجة حرارة الغرفة لمدة ستة ساعات بعدها يترك مدة حوالي ساعتين، يرشح و يغسل الراسب بالماء المقطر ثم يجفف و يبلور في الإيثانول ليعطي بلورات صفراء من المركب (3a-e) (1,112 غ).

المردود (53,25%)

درجة الإنصهار (126 - 125 م°)

التحليل العنصري :

C%	H%	N%
80.54	5.09	3.13
80.19	5.01	3.34

اصطناع : 4-أنيزاليدين أمينو-4'-أنيزال أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد.

Sythesis : 4-Anisalidine amino-4'-anisal acetyl-diphenyl sulphide

في دورق إختبار حجمه 100 مل مزودّ بقضيب مغناطيسي، يضاف (0,606 مل، 0,005مول) من الأنيزالدهيد إلى (1,805 غ، 0,005 مول) من 4-أنيزاليدين أمينو-4'-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد في 50 مل (2% هيدروكسيد الصوديوم الكحولي).

يترك خليط التفاعل للتحرّيك في درجة حرارة الغرفة لمدة ستة ساعات بعدها يترك مدة حوالي ساعتين، يرشح و يغسل الراسب بالماء المقطر ثم يجفف و يبلور في الإيثانول - طولوين ليعطي بلورات صفراء ذات بريق من المركب (3b) (1,5454 غ).

المردود (64,52%)

درجة الإنصهار (142 - 141 م°)

التحليل العنصري :

C%	H%	N%
75.01	5.15	2.68
75.15	1.12	2.32

الطريقة العامة لاصطناع : 4-أريليدينات أمينو-4'-شالكونات-ثنائي فنيل كبريتيد

Generale procedure of synthesis : 4-arylidines amino-'4-chalcones-diphenyl sulfide

في ورق سعته 100 مل مزود بقضيب مغناطيسي، يضاف (0,005 مول) من الألهيد العطري إلى (0,005 مول) من 4-أريليدينات أمينو-4'-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد في 50 مل (2% هيدروكسيد الصوديوم الكحولي).

يترك خليط التفاعل للتحرّيك في درجة حرارة الغرفة لمدة 6 ساعات.

بعدها يترك مدة حوالي ساعتين، يرشح و يغسل الراسب بالماء المقطر ثم يجفف و يبلور في المذيب المناسب ليعطي بلورات متفاوتة الإصفرار من مشتقات المركب (3a-e) المدونة في الجدول (5).

نتاج تفاعل : 4-أريليدينات أمينو-4'-شالكونات-ثنائي فنيل كبريتيد مع الفنيل هيدرازين

Condensation of : 4-arylidines amino-4'-chalcones-diphenyl sulfide with phenyl hydrazine.

في دورق سعته 50 مل، مزود بقضيب مغناطيسي، يضاف (0,46 مل، 0,005 مول) من فنيل هيدرازين إلى (0,003 مول) من أريليدينات أمينو-4'-شالكونات - ثنائي فنيل كبريتيد. في 30 مل من الإيثانول المطلق، يغلي خليط التفاعل غليانا مرتدا لمدة خمس ساعات. الراسب المتكون يرشح و يجفف، ثم يبلور في الإيثانول فنحصل على مشتقات البيرازولين (4a-e) المدونة في الجدول رقم (6).

التحليل العنصري :

4a : C, 8.15; H, 5.30; N, 8.52	4b : C, 75.32; H, 5.44; N, 7.38
C, 80.40; H, 5.21; N, 8.52	C, 75.41; H, 5.66; N, 7.42
4c : C, 80.44; H, 5.77; N, 7.32	4d : C, 68.11; H, 4.17; N, 11.68
C, 80.85; H, 5.66; N, 7.42	C, 68.30; H, 4.33; N, 11.81
4e : C, 70.71; H, 4.33; N, 7.27	C, 70.93; H, 4.45; N, 7.49

اصطناع : 4-(0) - هيدروكسي بنزاليدين أمينو-4- أسيتيل - ثنائي فنيل كبريتيد

Synthesis : 4-(0) hydrony benz alidine amino-4- acetyl dihphenyl sulfide.

في دورق إختبار حجمه 50 مل مزود بقضيب مغناطيسي، يضاف (1,2212 غ، 0,01 مول) من (2-هيدروكسي-1-بنزالدهيد) إلى (2.43 غ، 0,01 مول) من (4-أمينو-4-أسيتيل - ثنائي فنيل كبريتيد) في 30 مل من الإثانول المطلق ، يغلي خليط التفاعل غليانا مرتدا لمدة ثلاث ساعات، يترك محتوى الدورق للتبريد حتى يظهر الراسب ثم يرشح ويبلور في الإثانول فنحصل على بلورات من المركب (5) (2,94 غ) المرودود (80,5 %) درجة الانصهار (130°م).

طيف الرنين النووي المغناطيسي :

$^1\text{HNMR}$, $\delta(\text{ppm})$, (CDCl_3 , 250MHZ) : (6.75-7.15, m, 12H); (2.57, S, 3H);
(8.67, S, 1H); (13, S, 1H)

NMR^{13}C (CDCl_3 , 62.89MHZ), $\delta(\text{ppm})$

197.14(C=O); 161-164.4 (C=N); 117.34-148.932 (C. aromatique);

26.417-26.572(C-H)

اصطناع : 4-(o)-هيدروكسي نفتاليدين أمينو-'4-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد .

Preparation of : 4-(o)-hydroxy naphthalidihine amino-'4-acetyl-diphenyl sulphide

في دورق إختبار حجمه 50 مل مزود بقضيب مغناطيسي، يضاف (1,72 غ، 0,01مول) من 2-هيدروكسي-1-نفتالدهيد إلى (2,43 غ، 0,01 مول) من 4-أمينو-'4-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد في حوالي 30 مل من الإيثانول المطلق، يغلي خليط التفاعل غليانا مرتدا لمدة ثلاث ساعات،

يترك محتوى الدورق حتى يظهر الراسب ثم يرشح و يبلمور في الإيثانول فنحصل على بلورات صفراء من المركب (6) (3,96 غ) المرذود (61%). درجة الإنصهار (178°م).

طيف الرنين النووي المغناطيسي :

$^1\text{H NMR}$, $\delta(\text{ppm})$, (CDCl_3 , 250MHZ) : (6.87-8.375, m, 14H); (2.58, S, 3H); (9.37, S, 1H); (15.37, S, 1H)

NMR^{13}C (CDCl_3 , 62.89MHZ), $\delta(\text{ppm})$: 197.164(C=O);

169.440 (C=N); 109-155.558 (C. aromatique); 26.577(C-H)

اصطناع : ثنائي -[4h²- أكسوبنزاليدين أمينو-4-أسيتيل -ثنائي فنيل كبريتيد] معقد النحاس (II)

Synthesis : bis[h²4- oxabenzalidine amino -4-acetyl –diphenyl sulfide] copper (II) complexe

في دورق إختبار سعته 100 مل مزود بقضيب مغناطيسي يضاف (0,694 غ ، 0,002 مول) من 4- (0) -هيدروكسي بنزاليدين أمينو-4-أسيتيل-ثنائي فنيل كبريتيد) إلى (1,9965 غ، 0,001 مول) من خلات النحاس الثنائي (CH₃COO)₂ Cu في 40 مل من الإيثانول المطلق، يغلى خليط التفاعل غليانا مرتدا لمدة ثلاث ساعات، يترك محتوى الدورق للتبريد ثم يرشح الراسب المتكون. يغسل الراسب المحصل عليه بخليط من الماء والميثانول بنسبة (1:1) ثم يرشح الراسب ويجفف ثم يبلور فنحصل على بلورات صفراء ذات أشكال هندسية مميزة (مربع مستوي) المركب (7) درجة تفككها (232-233°).

MS : [C₄₂H₃₂N₂S₂O₄⁶³Cu+H]⁺, m/z = 756, 100%

[C₄₂H₃₂N₂S₂O₄⁶⁵Cu+H]⁺, m/z = 158, 20%

اصطناع: ثنائي -[4h²-أكسونفتاليدين أمينو-4- أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد] معقد النحاس (II)

Synthesis of : bis[h²4- oxabenzalidine amino -4-acetyl –diphenyl sulfide] copper (II) complexe

في دورق إختبار سعته 100 مل مزود بقضيب مغناطيسي يضاف (0,794 غ ، 0,002 مول) من 4-(o)-هيدروكسي نفتاليدين أمينو-4-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد) إلى (1,9965 غ، 0,001 مول) من خلات النحاس الثنائي (CH₃COO)₂cu، في 40 مل من الإيثانول المطلق، يغلى خليط التفاعل غليانا مرتدا لمدة ثلاث ساعات، يترك محتوى الدورق للتبريد ثم يرشح الراسب المتكون. يغسل الراسب المحصل عليه بخليط من الماء والميثانول بنسبة (1:1) ثم يرشح الراسب وبخفف ثم يبلور فنحصل على بلورات داكنة اللون ذات أشكال اسطوانية رصاصية اللون درجة تفككها (258-259°) المركب (8).

ملحق خاص بالأطراف

المخلص :

يعتبر هذا البحث جزء من برنامج متصل يهدف إلى إصطناع مجموعة من المركبات العضوية الجديدة الغير متجانسة الحلقة المحتوية على ثنائي فنيل كبريتيد و التي تضم عدة مستبدلات منقاة بهدف إيجاد علاقة بين هذه المستبدلات و الفعالية البيولوجية لها.

كما أمكن دراسة الارتباط الموجود بين صيغتها التركيبية وخواصها الطيفية. و لهذا صنعت مركبات كبريتية لدراسة فعاليتها الكيميائية إتجاه تفاعلات التكاثف و مدى تباين نشاط مجموعة الأمين الأولية و مجموعة الكربونيل إتجاه الألدهيدات العطرية.

كما درست أطياف جميع المركبات المصنعة بالتفصيل مما أمكن إيجاد علاقة بين صيغها التركيبية وخواصها الطيفية.

و من جهة أخرى أمكن إقتراح السلوك التفنيتي لأطياف الكتلة لبعض المركبات. كما وضعت مخططات توضح آلية تكون الشظايا الأيونية المختلفة الناتجة عن القذف الإلكتروني. كما أمكن التعرف عليها و التأكد من صحة الصيغ المقترحة بواسطة : التحليل الدقيق، طيف الرنين النووي المغناطيسي، طيف الأشعة تحت الحمراء و طيف الكتلة.

كما أمكن تصنيع معقدات جديدة غير معروفة في تاريخ الكيمياء، تحتوي على ثنائي فنيل كبريتيد وذلك بتكاثف أزوميتينات المحتوية على مجموعة الهيدروكسيل في الوضع أورثو (متمخبات) مع خلات النحاس الثنائي.

وقد أمكن تحديد بنيتها بواسطة الأشعة السينية المركبين (7، 8) وهما الآن تحت الدراسة لمعرفة مدى استعمالهما كمحفزات كيميائية.

الكلمات المفتاحية :

- ثنائي فنيل الكبريتيد.
- أريليدينات أمينو.
- شالكونات.
- قواعد شيف.
- خلات النحاس الثنائية.

Résumé

La première partie du présent travail est dédiée à la synthèse de nouveaux composés organiques hétérocycliques contenant le diphenyle sulfure, avec des substituants sélectionnés, afin d'établir une relation entre ces derniers et l'activité chimique et biologique du composé synthétisé.

La relation structure-spectre a permis de préparer différents composés organo-sulfuriques, utilisés dans l'étude de la condensation et de la réactivité des groupements amine primaire et carbonyle avec les aldéhydes aromatiques.

Une étude spectroscopique approfondie des tous les composé est réalisée à toutes les étapes de la synthèse, ce qui a permis un suivi rigoureux des réactions et l'élucidation des structures des composés.

Les résultats de la spectroscopie de masse nous ont permis de proposer des digrammes de fragmentation des composés organiques et organométalliques, et ont guidé et confirmé les formulations des différents composés et complexes synthétisés. Ces résultats sont confirmés et renforcés par des analyses spectroscopiques complémentaires, à savoir la RMN du ^{13}C , du proton et l'infra rouge.

La connaissance des structures des composés organiques nous ont permis de choisir des ligands capables de complexer le Cu(II). Nous avons synthétisé deux complexes organométalliques de Cu(II) avec des composés organiques ligandant le cuivre par l'azomethine via l'atome N (imine) et l'atome d'O (hydroxyle).

Une étude par diffraction des Rx sur des monocristaux de deux complexes de Cu(II) à base de nos ligands organo-sulfuriques est réalisée sur un diffractomètre kappaCCD, et malgré le maillage d'un des deux cristaux, nous avons pu élucider leur structures tridimensionnelles

REFERENCES

المراجع

- 1) Martindale, The Extra Pharmacopocia , Vol XXVI (1972), 1970.
- 2) La Vie, E. D., J .Am.Soc , 74 (1952) , 4948.
- 3) Pasa, U.P , Chem . Abstr. ; 48 (1954) .10332.
- 4) Abbady, M.A., Hassen , Kh .M., El-Maghraby , M.A., Indian J.Chem .(1978).16b, 499.
- 5) Abbady, M.A., R.Hebbachi, Indian J. Chem .(1993).32b, 1119-1124.
- 6) Abbady, M.A ., Kandeel, M. M., Z. Naturfresh (1979) .34b,1149
- 7) Osman, .A.M., Abbady, M.A., J.chem . Tech.Biotechnol.(1981),31,111.
- 8) Abbady M.A , Ali ,M.M.; Kandeel, M.M.J.Chem.Techn.Biotechno.(1981),31,111.
- 9) Abbady, M.A., J. Craig, D, Ternay .A.L.; Martin ,G.E, Callay, J, Waston, W.H., J. Org. Chem. (1981) ,46,1993.
- 10) Ternay, A.L., Abbady, M.A., Gary, E.M., William, H.W., J.Chem .Soc.Chem .Commun. (1980), 846.
- 11) Osman, A.; Abbady, M. Indian J.chem .1981,20b,524.
- 12) Abbady, M.A.; Ali ,M.M., Kandeel M.M., Indian J. chem .(1981), 20b,53.
- 13) Fehnel, E.A.and Carmack, M., J. Am. Chem .Soc. (1949) , 71, 92.
- 14) Vogel, A.I., J. Chem .Soc. (1922), 1948.
- 15) H.Gilman, Organic Chemistry Am. advanced treatise, Vol.I.; Jhon Wiely sons; New York.
- 16) Standinge, H. and Ritzenthaler, B., Ber (1935) , 68 B , 544
- 17) Mangini, A., Gass. Chem. Ital (1958). , 88, 1063-80.
- 18) Bast, R.W and Camn , M.W., Org. Synthesis , Vol .11, (1943), Jhon Wiely sons, New York., p 547.
- 19) Overberger, G.G, Lighthelm, S. P. and.Suire, E.A, J Am. Chem. Soc. (1950), 72, 2858..
- 20) Tarbell, T.S ., Weaver, C., J. Am. Chem. Soc. (1941), 63, 2940.
- 21).Jones, S.O and Reid, E.E., J. Am. Chem. Soc. (1938), 60, 2452.
- 22) Inpatieff, V.N. and Friedman, B.S, I. Bid (1939) , 61,71.
- 23) Fuson, R. C. and Ziefler, J.B., J.Org .Chem (1946) , 11,510.
- 24) Woodward, F.N., J. Chem .Soc . (1948), 1982.
- 25) Culvenor, C.C.J., Davies, W . and Pausacker, K.H., J. Chem.Soc. (1946), 1050
- 26) Snyder, H.R., Stewart, J.M and Ziegler, J.B., J.Am.Chem.Soc.(1947), 69,267.
- 27) Swern, D., Chem.Revs. (1949); 45,33-35.
- 28) Union Carbide Corp .FR.demande 2,420,526 (1979) .Appl .78/8.699,20PP (1978) ; C.A.92,128409 (1980) .
- 29) Shriner, R.L., Struckand, H.C., Jorison, W.T., J.Am.Chem.Soc. (1930); 52, 2060.
- 30) Rheinboldt, H. and Giesbrecht , J.Am.Chem.Soc. (1946), 68,973.
- 31) Buckley, G.D., Charlish, J.L. and.Rose; J.D., J.Chem.Soc. (1947); 1515.
- 32) Pummeker, R., BET (1910) , 43,1407.
- 33) Rheinboldt, H. and Giesbrecht , J.Am.Chem.Soc. (1946); 68,973.

- 34) Bornett, J; J.Chem.Soc (1944); 5.
- 35).Menget, F.M and Lee, C. ; Tetrahedron Lett (1981), 22 (18), 1655.
- 36) Fuller, A.J., Tonkin, I.M. and Walker; J., J.Chem.Soc. (1945); 636.
- 37) Baldruin, A.W. and Robinsin; Soc.Chim.Fr.(1923), 4 (33), 180.
- 38) Fauque, G. and J.Carcrosu; Bull.Soc.Chim.Fr. (1923) 4(33),180.
- 39) Mikio, M., Yoshiro, N., Masaktsn, N., Khawaga, Shoichi, K., Bull .Chem.Soc; Jpn. (1979); 62 (2) , 559-63.
- 40) Zhemilev, V.M.D, Gubuidulin; L.YN, .Tolstikov, G.A. and .Zelanova ; L.M , Izn. Akad. Nauk., Sssk. Ser. Khim. (1980), 3,734.
- 41) Daniel, L.R.and Sunok, M.; Tetrahedron .lett. (1980) , 21 (35), 3339-42.
- 42) Kice, J.L, Kanavash, K.D.N. and Meyers, C. Y.; vol 111, Pergamon press (1966) , New York, P .15.
- 43) Bardwell; F.G . Organic Sulphur Chemistry, Ed. Janssen (1908) , Wieley, New York.
- 44) Kohler, E. P. and Potter, H;A. , J.Am.Chem.Soc. (1936)58,2166.
- 45) a- Kohler, E. P. and Tishler, M., J.Am.Chem.Soc. (1935); 57,218.
b- Kohler, E. P. and H.A.Potter ; IBID (1935), 57,1316.
c- Kohler, E. P. and Carsen; R.G., IBID (1935), 57,1448.
- 46) Dawden, D. and Stute, M., Eur.J.Med.Chem. (1981)16 (4)299-300.
- 47) Pjoji, S., Hidco, I. and Shizno, M., Jpn.Kokai Tokyo Koho (1979), 78,146 , 924.
- 48) Bredereck, H. and Buder, E., U.S. 2,750 ,357;C.A.(1956) 52,15128.
- 49) Ziedler, U., Sehmadel, E., Tesmann, H. and Greunert, M.; Ger Offen (1980);2 851 , 832.
- 50) Etablissements, P. B. cie (Emile Baner , inventeur) Fr .897,114 (1945) .
- 51) Heneman, FC., U.S.81 (26) , 5656 (1981) ; C.A.96.145658 (1982) .
- 52) Davey and Edwards, E. D. , Regent Street Polytech.Wear 1,291-304 (1957-1958) ; C.A .52, 15040 (1958).
- 53) Bonter, J. E., U.S.2.644,774 , (1953) ; C.A.47,9246 (1953) .
- 54) Brand, E. and Sandberg, M., Org.Synth.Coll.(1943), vol.2,29.
- 55) Dave, E., Drees, E. F., Konrad, P. and Drockner, T.,Angrew. Chem. (1962), 74,873.
- 56) Shiff, H., Am.Chem. (1864):131.118.
- 57) Sprung, M. M., Chem..Rev. (1940), 26,297.
- 58) Layer, R.W., Chem.Rev (1963), 489.
- 59).Mofett, R.B and Hochn, W.M., J.Am.Chem.Soc. (1947); 69 1792.
- 60) Grewe, R., Hamann, R., Jacobsen, G., Nolte, E. and Reicke, K., Am.Chem.(1935), 581,85.
- 61) Pratt, E. F. and Kamlet, M. J., J. Org. Chem. (1961), 26,4029.
- 62) Billman, J.H. and Tai, K.M.,J.Org.Chem.(1958);23,535.
- 63) Reddelein, G.,Ber. (1910),43,2476.
- 64) Reeves, R.L., in chemistry of the carbonyl group, (Ed.S.Patai). Interscience, (1966),567.
- 65) Kalas, J., Anch.Chem. (1954), 287,62.
- 66) Wagner, E. C., J.org.Chem.(1954)19,1862.

- 67) Werner, A. and Bus, H., Ber ;27,1280(1894) ;
- 68) Baner, K. Ber. 29 (1896), 2363.
- 69) Weston, D.T.T. Lancet. 76 (1956), 7.
- 70) Youcef. M.S.M. and Hassen K H; Iidian J. Chem. 19B (1980), 361.
- 71) Burger, A; Medicinal Chemistry (interscience, New York), (1960), 344.359.
- 72) S.Ducki, J.A. Hadfied, N.J. Lawrence et x. Zhang; planta Midica; 1995, 61, 586.
- 73) S.Ducki, J.A. Hadfied, N.J. Lawrence et x. Zhang; planta Midica; 1996, 62, 186.
- 74) K. Yuen, Z. Cheng and C.C. cheng; chem.. pharm. BULL; 1973, 86.
- 75) Y. Takahanshi, K. Saito, M. yanagiya and M. IKURA; tetrahedron Lett.; 1984, 25, 2471.
- 76) D.E. Levy; "the chemistry of C-Glycosides", tetrahedron. organic. Chemistry, serie., Ed. Pergamon, 1995, 13, 8.
- 77) N.J. Lawrence and A.T.MC Grown; planta Midica; 1995, 62, 94.
- 78) Fisser ,L.F. et Fie, S.S.E,M., Advenced Organic Chemistry (Van Nostrand) Reinhold, New York),(1962), 468.
- 79) Bellamy, L. J, The Infrared Spectra of Complex.(88-89) Molecules (Methen London),1958.
- 80) Valyaskko, N. N and Dedepeshik, I.T, J. Gen U.S.S.R.23,335-1;(1953); chem..abs.
- 81) Dubsky, J.V.; Soko, A.; Collection of Czech. Chem.. commun. (1983), Vol. 3 , pp.733.
- 82) Bullock, J.; Tjmir-Riahi, H.; Ladd, M.; Posky, D.; "Schiffe base complexes of calcium", Acta. Cryst., Vol. B35, (1979), pp. 2013.
- 83) Marnel, C.; Aspey, S.; Dudley,E, J. Am.Chem. Soc, Vol. 78, (1956), pp.4905.
- 84) R.; Tandon, J., .Inong.Nucl.chem, Vol.36, (1974), pp. 1473.
- 85) Wilhem, I., Schmeiz, G., Woschs, M. E. D., Chem. Abstr. (1951). 45, 4823h.
- 86)- Togni, A. & Venanzi, M. (1994). Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33, 497–526.
- 87) Fache, F., Schulz, E., Tommasino, M. L. & Lemaire,M. (2000). Chem. Rev. 100, 2159–2232.
- 88) Kalyanasundaram, K. (1982). Coord. Chem. Rev. 46, 159–244.
- 89) Pfeiffer, P., Breith, E., Lulbbe, E. & Tsumaki, T. (1933). Anal. Chem. 503, 84–129.
- 90) Martell, A. E. & Calvin, M. (1958). Die Chemic der Metall-chelat- Verbindungen, translated by H. Specker, pp. 247–253. Weinheim: VerlagChemie GmbH.
- 91) Losada, J., Del Peso, I. & Beyer, L. (2001). Inorg. Chim. Acta. 321, 107–115.
- 92)- Santos, M. L. P., Bagatin, I. A., Pereina, E. M. & Ferreira, A. M. C. (2001). J. Chem. Soc. Dalton Trans. pp. 838–844.
- 93) Benali-Cherif, N., Baudrion, C., Pierrot, M. & Aune, J. P. (1995). Acta Cryst. C51, 72–75.
- 94) Champloy, F., Benali-Cherif, N., Bruno, P., Blain, I., Pierrot, M. & Réglie, M. (1998). Inorg. Chem. 37, 3910–3918.
- 95) Laifa, E. A. & Benali-Cherif, N. (2003). Acta Cryst. E59, m283-m285.
- 96) Laifa, E. A., Benali-Cherif, N. & Berrah, F. (2003). Acta Cryst. E59, m80-m82.
- 97) Harek, Y., Larabi, L., Boukli, L., Kadri, F., Benali-Cherif, N. & Mostafa., M. M. (2005).

- Transition Met. Chem. 30, 12–127.
- 98)**- SIR92 - A program for crystal structure solution. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* 1993, 26, 343-350.
- 99)**- Kulcu, N., Florke, U. & Arslan, H. (2005). *Turkish J. Chem.* 29, 1–6.
- 100)** Xu, L. Z., Wang, Z. W., Yang, B. & Zhang, S. S. (2001). *Pol. J. Chem.* 75, 751–754.
- 101)** Baker, E. N., Clark, G. R., Hall, D. & Waters, T. N. (1967). *J. Chem. Soc. A.*, 251–257.
- 102)** Bombieri, G., Panattoni, C., Forsellini, E. & Graziani, R. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1208–1211.
- 103)** Steiner, T. (1996). *Crystallogr. Rev.* 6, 1–57.
- 104)** Nardelli, M. (1995). *J. Appl. Cryst.* 28, 659.
- 105)** Marinovich, A. F., Mahony, R. S. O., Waters, J. M. & Waters, T. N. M. (1999). *Croatia Chem. Acta*, 72, 685–703.
- 106)** Hebbachi, R & Benali-Cherif, N, *Acta Cryst.* (2005). E61, m1188–m1190
- 107)** SIR2002 - A program for crystal structure solution Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 1103.

الفهرس

الصفحة

01

المقدمة

الفصل الأول

القسم النظري

03

I - كيمياء السلفيدات و السلفونات

03

I-1 - الخواص العامة للسلفيدات

03

I-2 - الخواص العامة للسلفونات

05

I-3 - طرق تصنيع السلفيدات

07

I-4 - طرق تصنيع السلفونات

09

I-5 - التفاعلات الكيميائية للسلفيدات

10

I-6 - التفاعلات الكيميائية للسلفونات

12

I-7 - الاستعمالات

14

I-8 - طرق تصنيع مركبات ذات الرابطة (C=N)

الفصل الثاني

18

مقدمة

18

II-1 - إصطناع : 4-أمينو-4'-أستيل - ثنائي فنيل كبريتيد

22

II-2 - إصطناع : أريليدينات أمينو

22

II-2-أ - إصطناع : 4-أريليدينات أمينو-4'-أستيل ثنائي فنيل كبريتيد

24

II-2-ب - الميكانيكية

31

II-3 - إصطناع الشالكونات

31

مقدمة

31

II-3-أ - إصطناع : 4-أريليدينات أمينو-4'-شالكونات-ثنائي فنيل كبريتيد

33

II-3-ب - الميكانيكية

34	II-4-أ- اصطناع مشتقات البيرازولين
35	II-4-ب- الميكانيكية
39	II-5- اصطناع : 4(o)-هيدروكسي بنزالدين أمينو-4'-أستيل- ثنائي فنيل كبريتيد
42	II-6- اصطناع : 4(o)-هيدروكسي نفتاليدين أمينو-4'-أستيل- ثنائي فنيل كبريتيد
47	II-7- اصطناع ثنائي-($4\eta^2$ -أكسو بنزاليدين أمينو-4'-أستيل- ثنائي فنيل الكبريتيد) معقد النحاس (II)
49	II-8- اصطناع ثنائي-($4\eta^2$ -أكسو نفتاليدين أمينو-4'-أستيل- ثنائي فنيل الكبريتيد) معقد النحاس (II)
	الفصل الثالث
51	III-1- الدراسة البلورية بواسطة الأشعة السينية للمركب 7
56	III-2- الدراسة البلورية بواسطة الأشعة السينية للمركب 8
61	III-3- المقارنة بين المركبين 7 و 8
65	الجزء العملي
79	ملحق خاص بالأطياف
104	الخلاصة العامة
105	المراجع
109	الملخص باللغة الفرنسية

الإهداء

إلى روح أمي و أبي الطاهرة

إلى روح أخي الشهيد

إلى عائلتي

إلى زوجتي

إلى أولادي : عبد الحميد، عبد المطلب، عبد الجليل و يونس

تشكرات

لقد أنجز هذا البحث في قسم الكيمياء جامعة منتوري - قسنطينة تحت إشراف الأستاذ: ابن علي الشريف نور الدين أستاذ بالمركز الجامعي خنشلة فله مني جزيل الشكر والتقدير على المجهود الكبير الذي بذله خلال مراحل إنجاز هذا البحث.

أشكر الأستاذ : موسار عبد الحميد، جامعة منتوري قسنطينة، على تفضله بقبول رئاسة لجنة المناقشة. أشكره أيضا على الدعم الذي قدمه لي خلال مراحل إنجاز هذه الرسالة.
كما أتقدم بخالص تشكراتي و احتراماتي للأستاذ : العباسي محمد، جامعة باتنة، على قبوله مناقشة هذه الرسالة.

أتوجه بخالص الشكر و الإحترام إلى الأستاذ : هوام عبد الكريم، جامعة منتوري قسنطينة، على قبوله مناقشة هذه الرسالة. أشكره أيضا على ملاحظاته القيمة.

كما أتقدم بتشكراتي الحارة إلى الدكتور رواق جمال، جامعة منتوري قسنطينة، على قبوله مناقشة هذه الرسالة. أشكره كذلك على ما قدمه لي من نصائح أثناء إنجاز هذه الرسالة.

أشكر الأستاذ قايد عبد الحق، أستاذ من المركز الجامعي سوق أهراس، على قبوله مناقشة هذه الرسالة، فله مني فائق الشكر و الاحترام.

أشكر الأستاذ وهاب لحسن، جامعة ران فرنسا (Université de Rannes France)، على ما قدمه لي من كيمواويات.

أشكر الأستاذ :

J.P Aune (E.N.S.P.I.C.A.M) Directeur de recherche au CNRS

Faculté des Sciences de Saint.Jérôme Marseille France

أشكر الدكتور :

Dr. Marius Réglie: Directeur de recherche au CNRS Faculté des Sciences de Saint.Jérôme Marseille France.

أشكر الدكتور :

Dr. Andreas Heumann Directeur de recherche au CNRS Faculté des Sciences de Saint.Jérôme Marseille France.

على إستقبالهم لي جميعا و على المساعدات التي قدموها لي أثناء فترات التربص.
أشكر كل أسرة قسم الكيمياء من أساتذة و تقنيين و عمال و إداريين على التسهيلات و المساعدات التي تلقيتها من طرف الجميع.

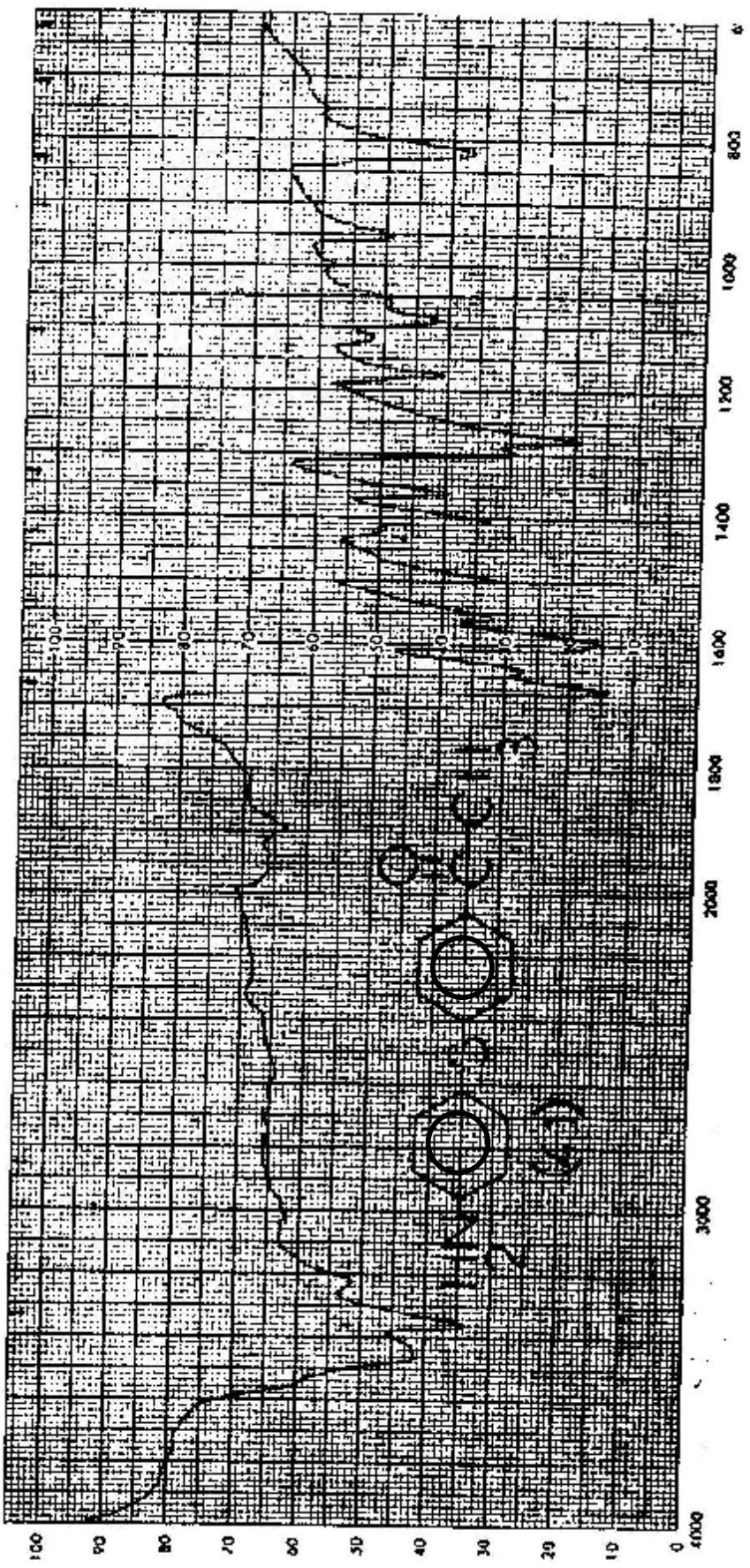
بسم الله الرحمن الرحيم

قل هل يستوي الذين يعلمون والذين
لا يعلمون.

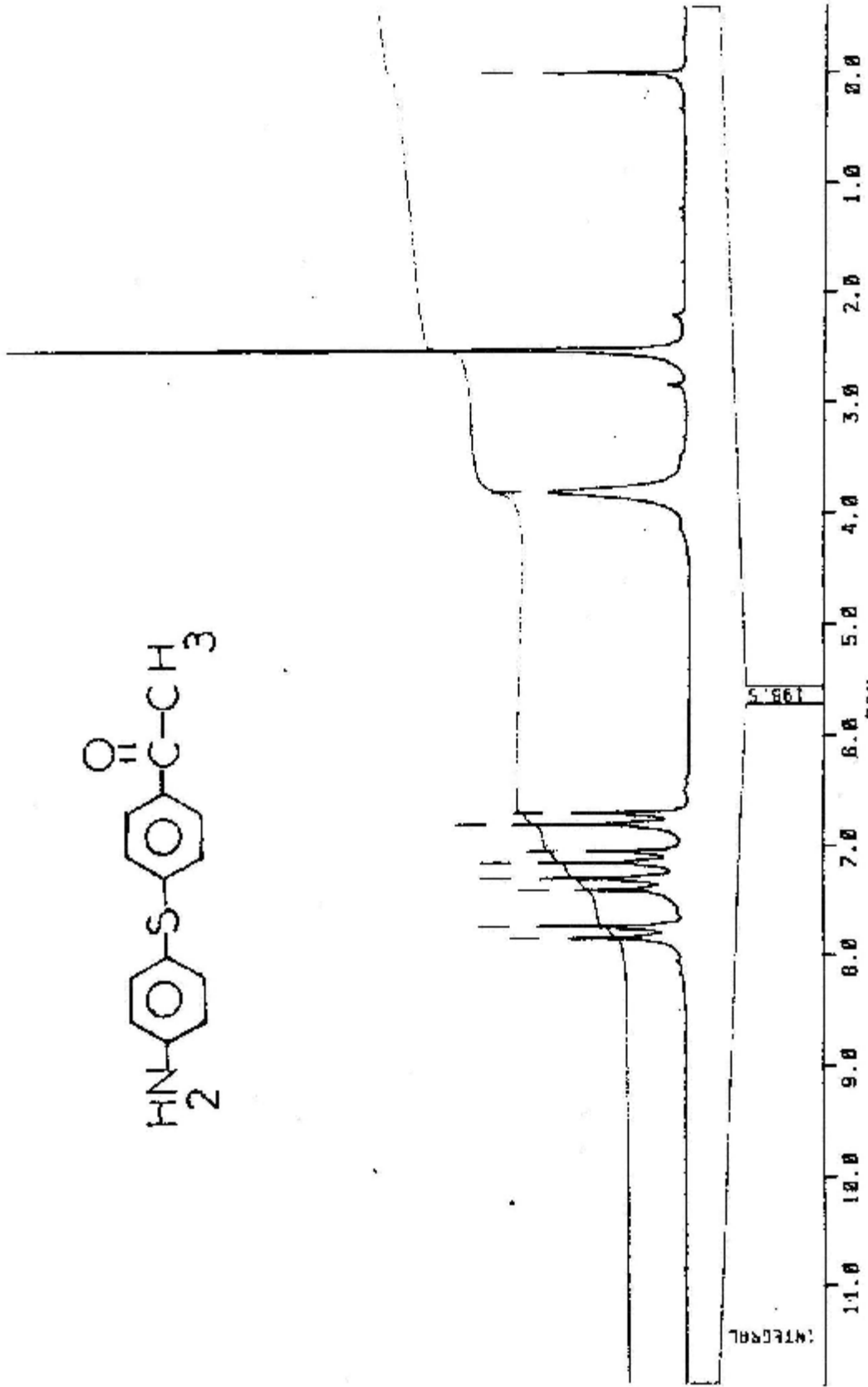
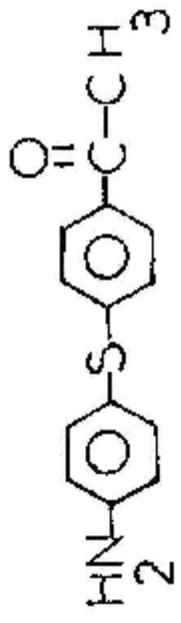
يرفع الله الذين آمنوا منكم والذين
أوتوا العلم درجات.

واتقوا الله ويعلمكم الله وكل
شيء عليم.

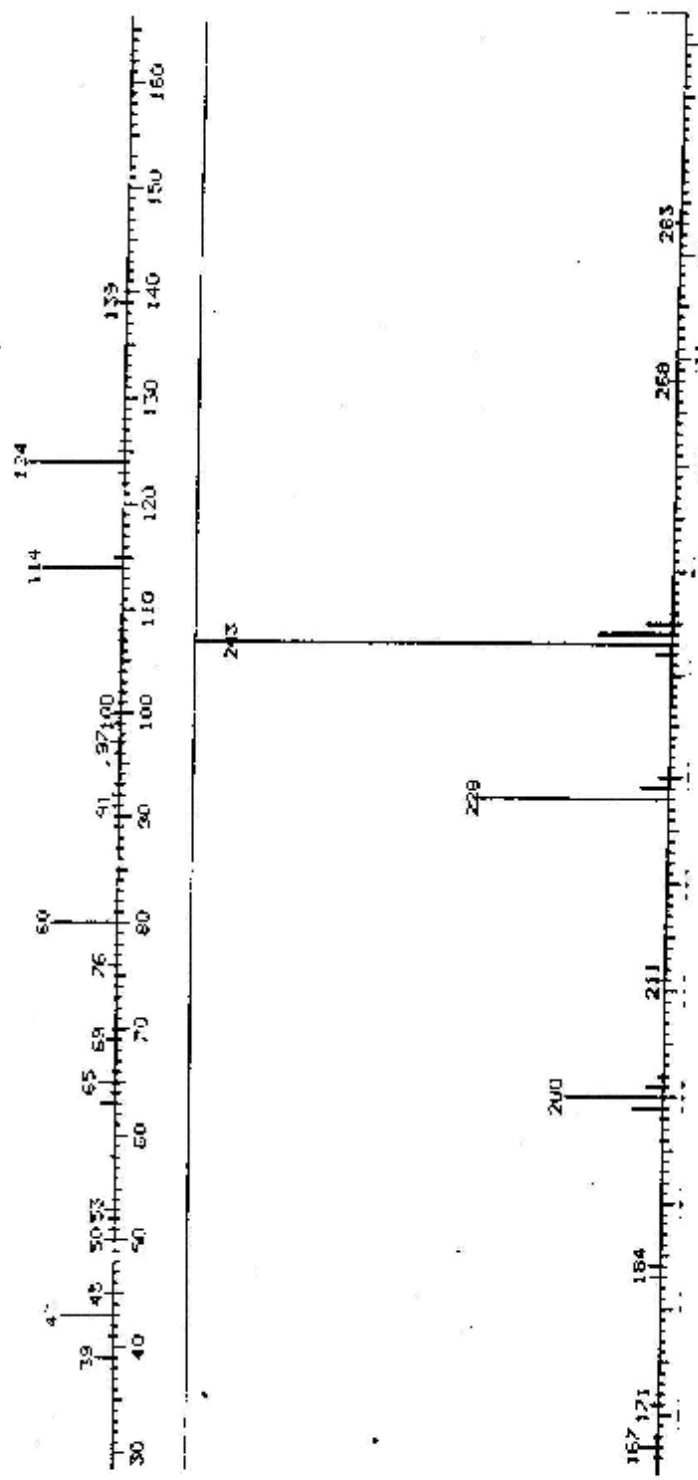
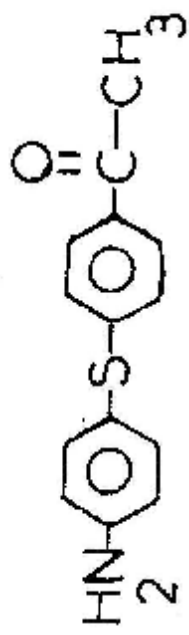
الله
صدق
العظيم



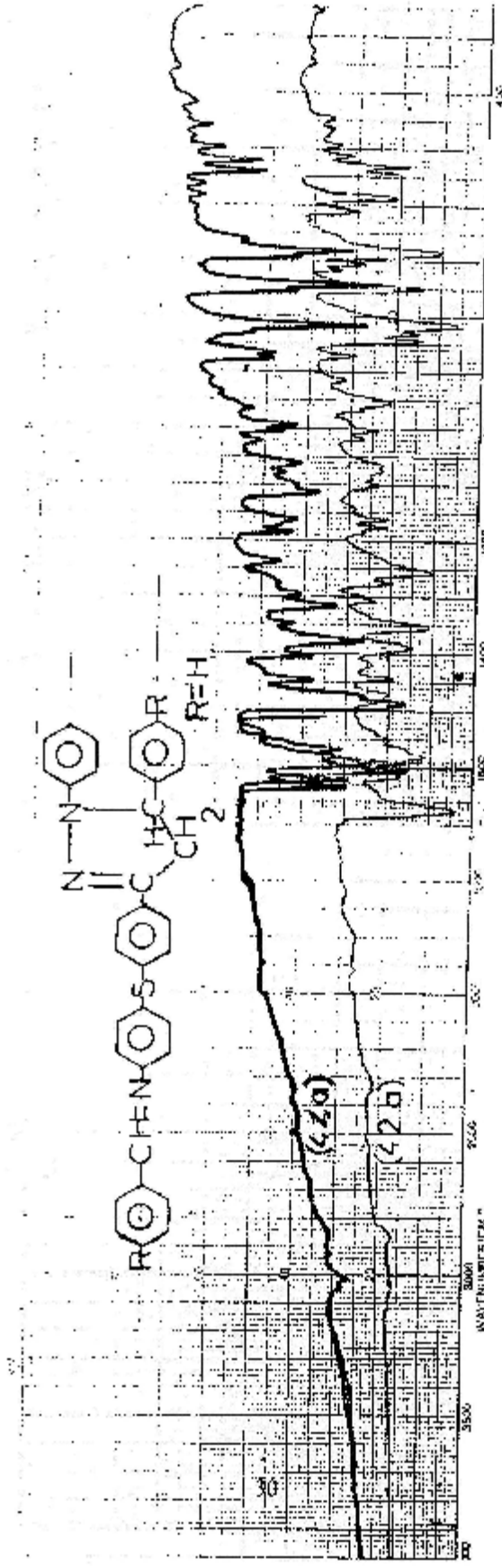
شكل (1) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (1)



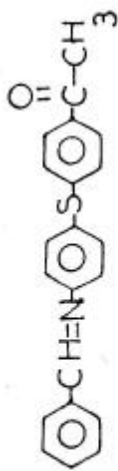
شكل (2) : طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (1)



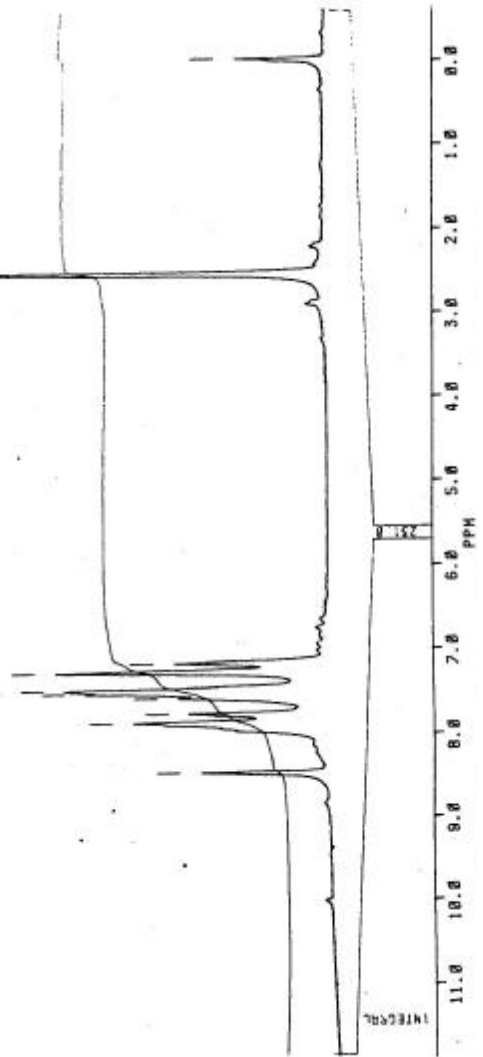
شكل (3) : طيف الكتلة للمركب (1)



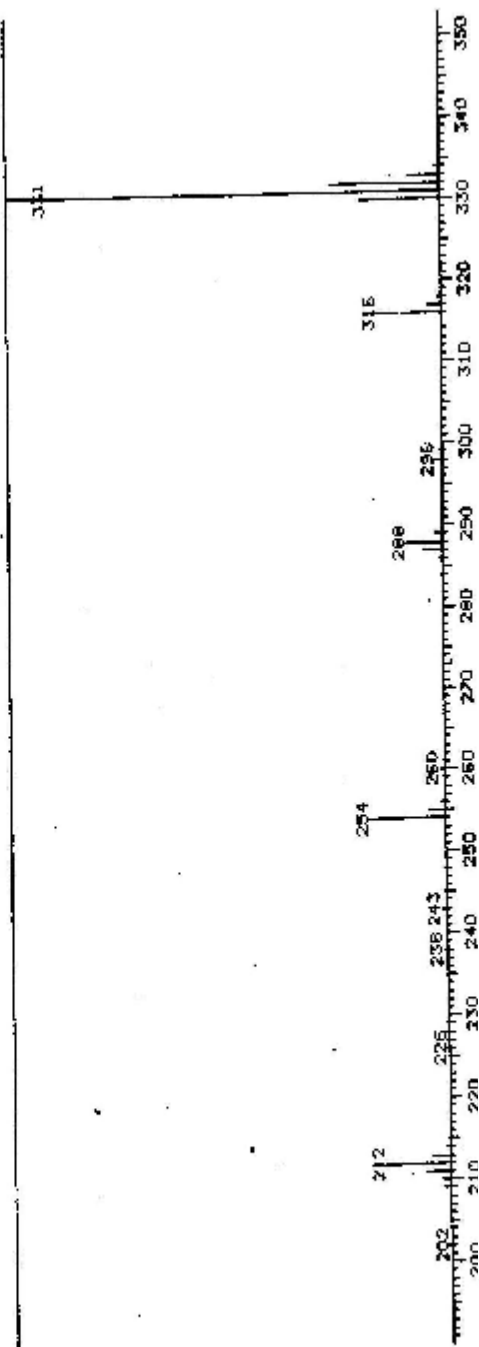
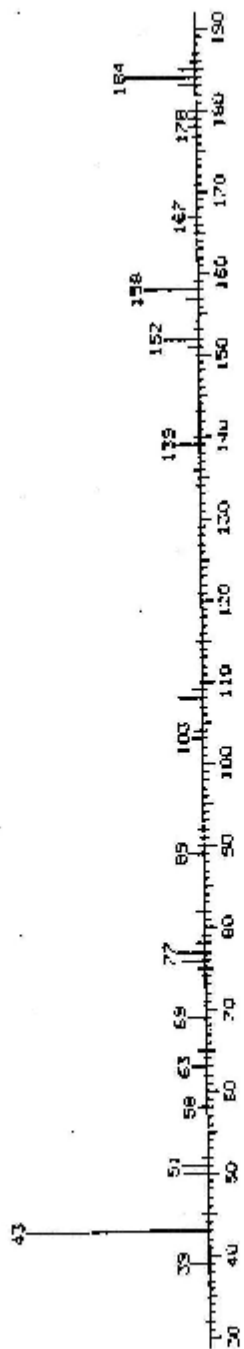
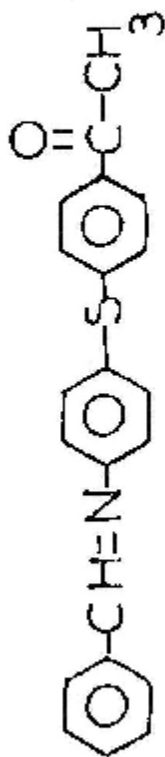
شكل (4) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبين (4a-2a)



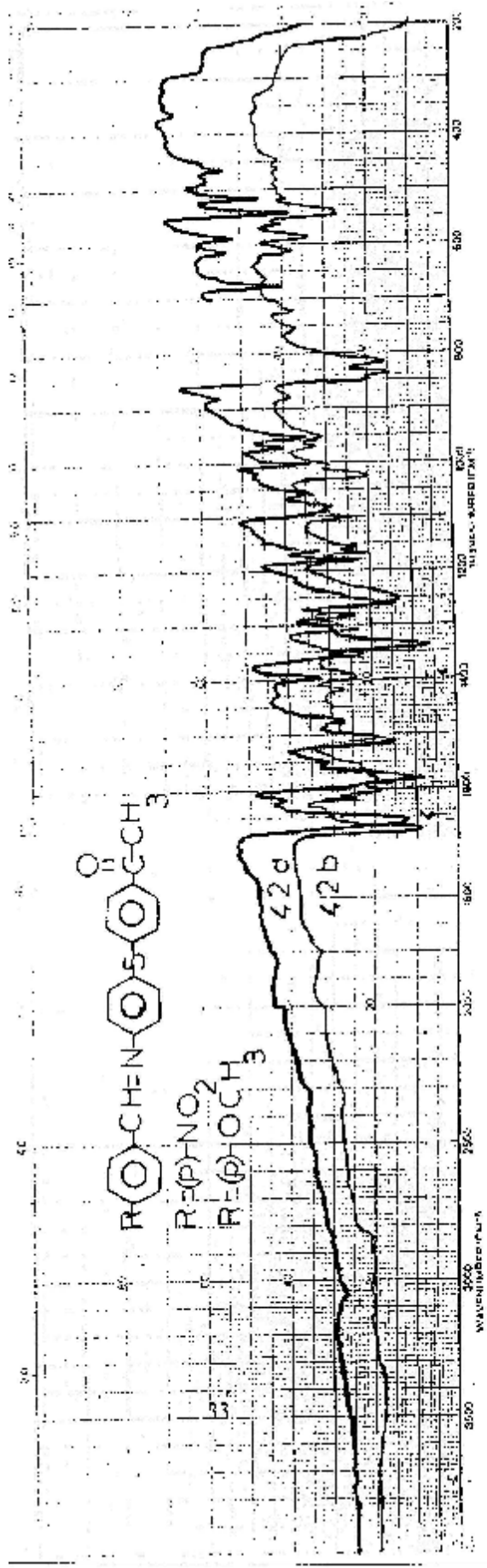
~~XXXX~~
 RU SPEC.R
 DATE 28-6-07
 SF 601.151
 SY 601.150
 DI 1560.000
 SI 61.92
 TD 4096
 SV 10000.000



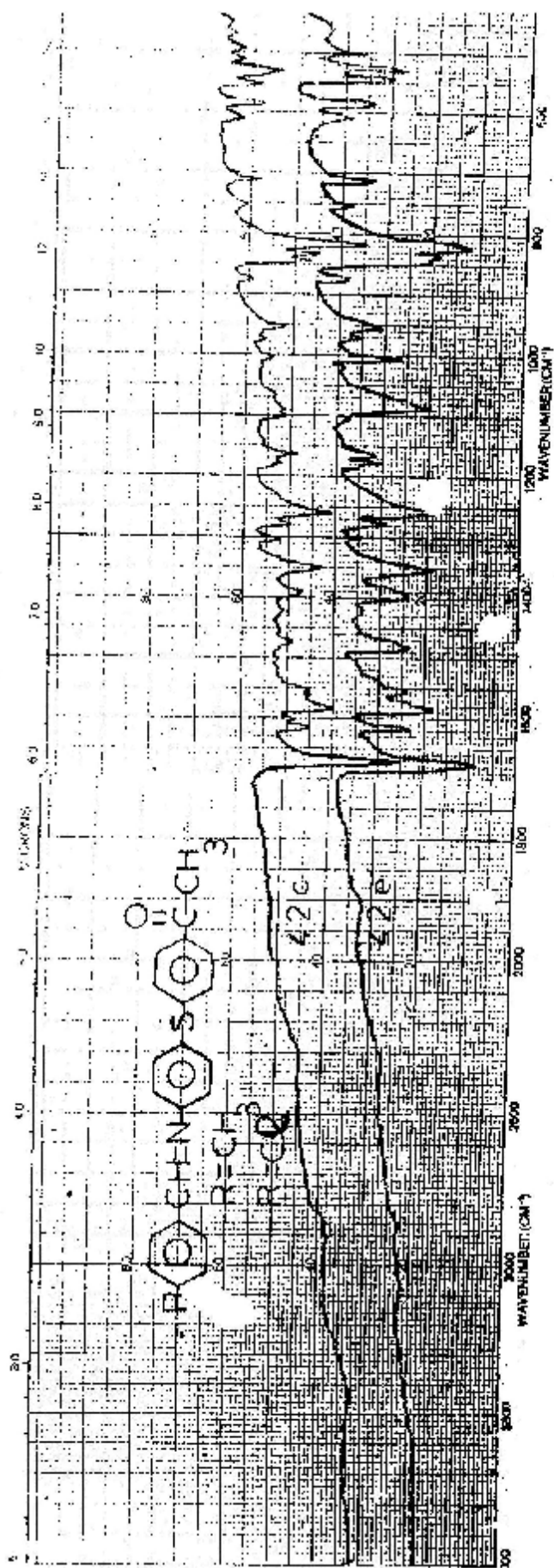
شكل (5) : طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (2a)



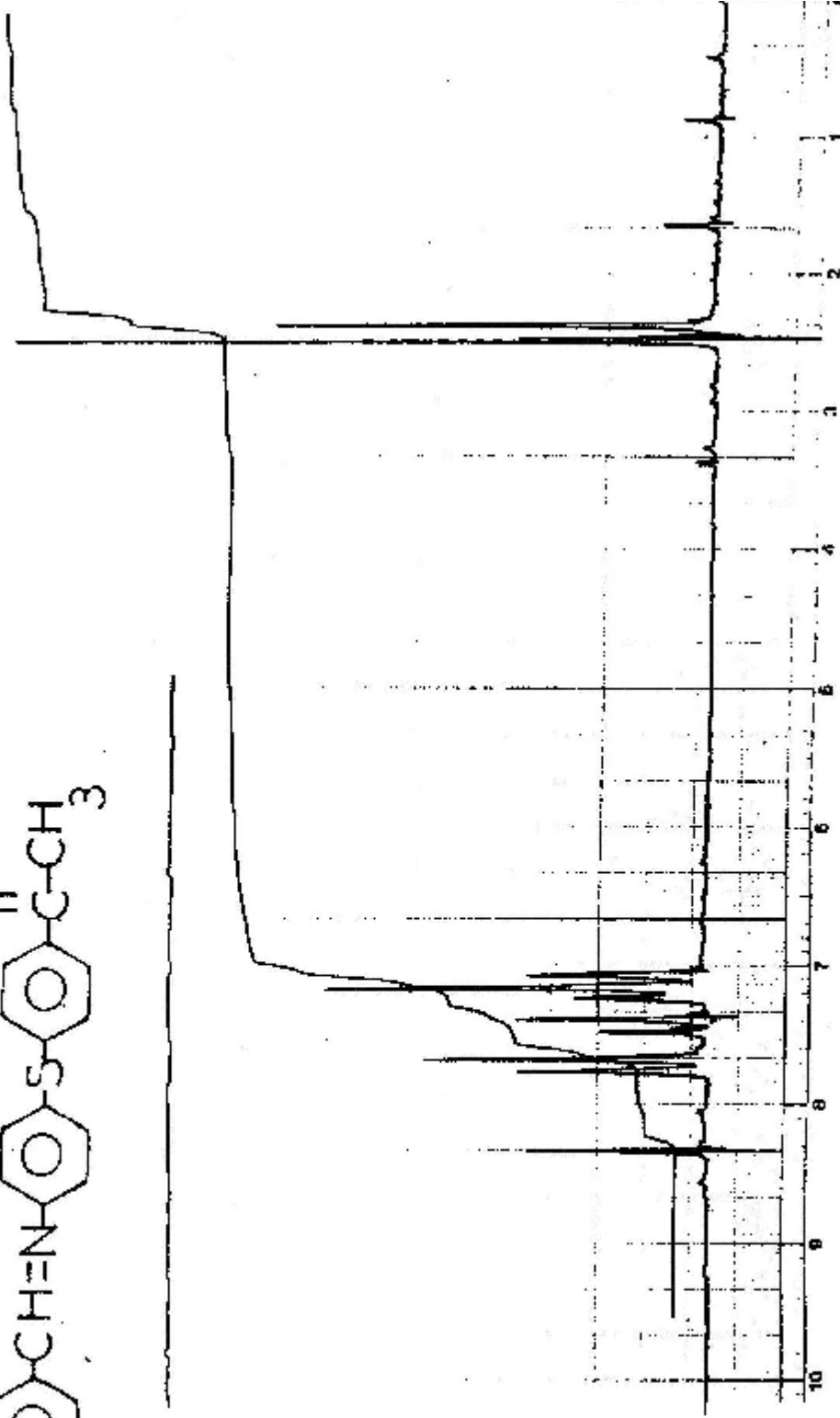
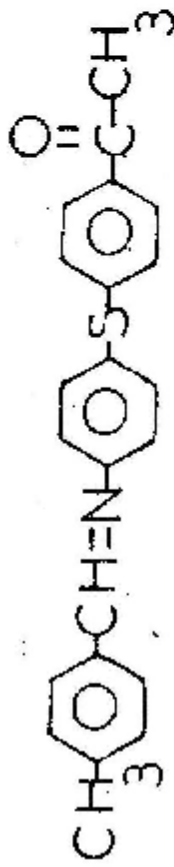
شكل (6) : طيف الكتلة للمركب (2a)



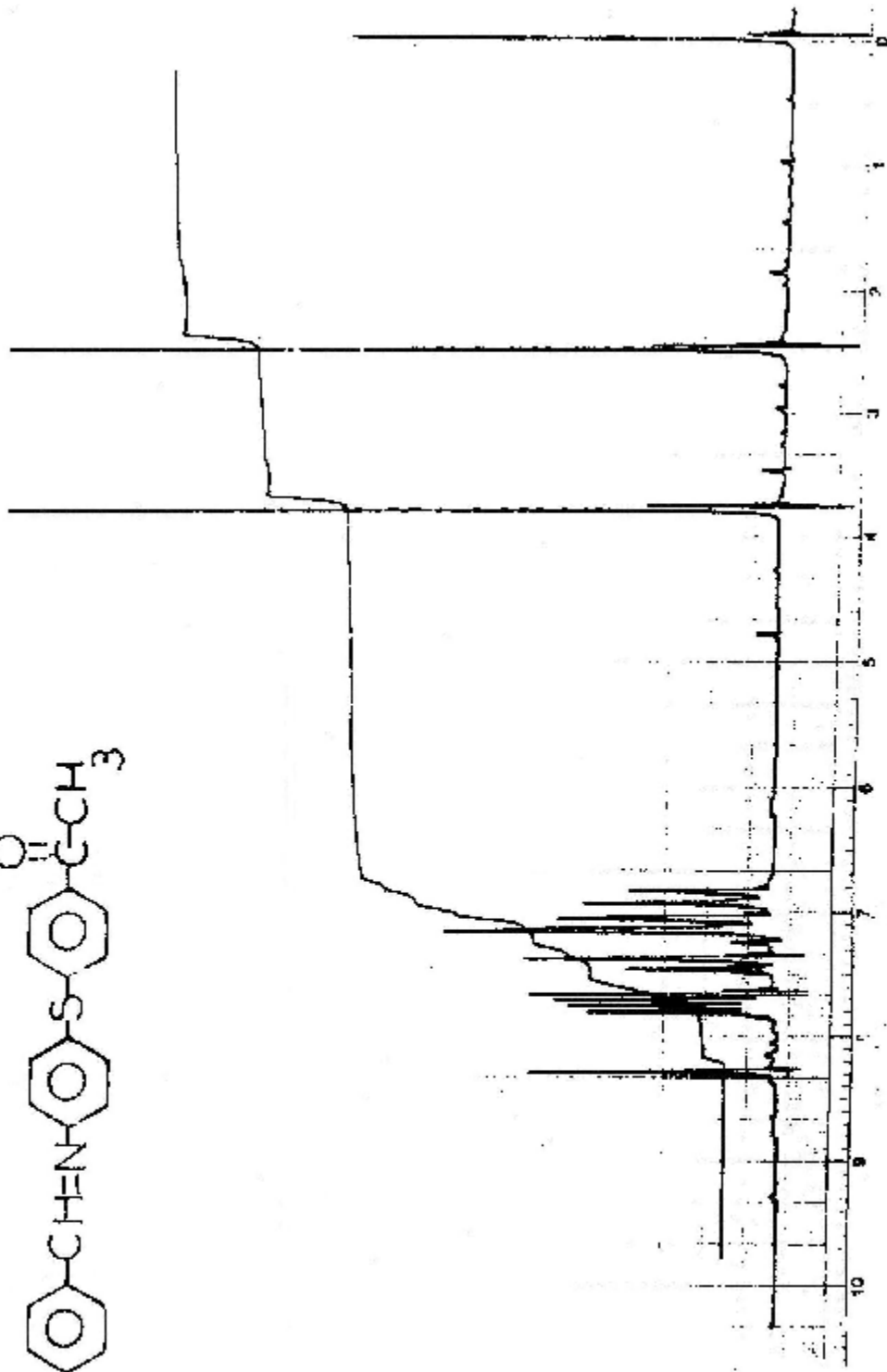
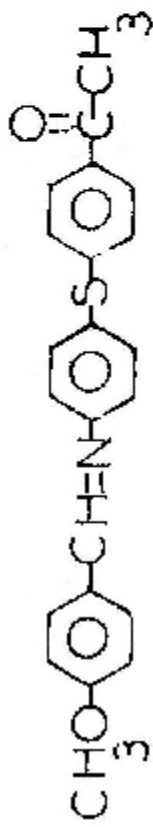
شكل (7) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبين (2d-2b)



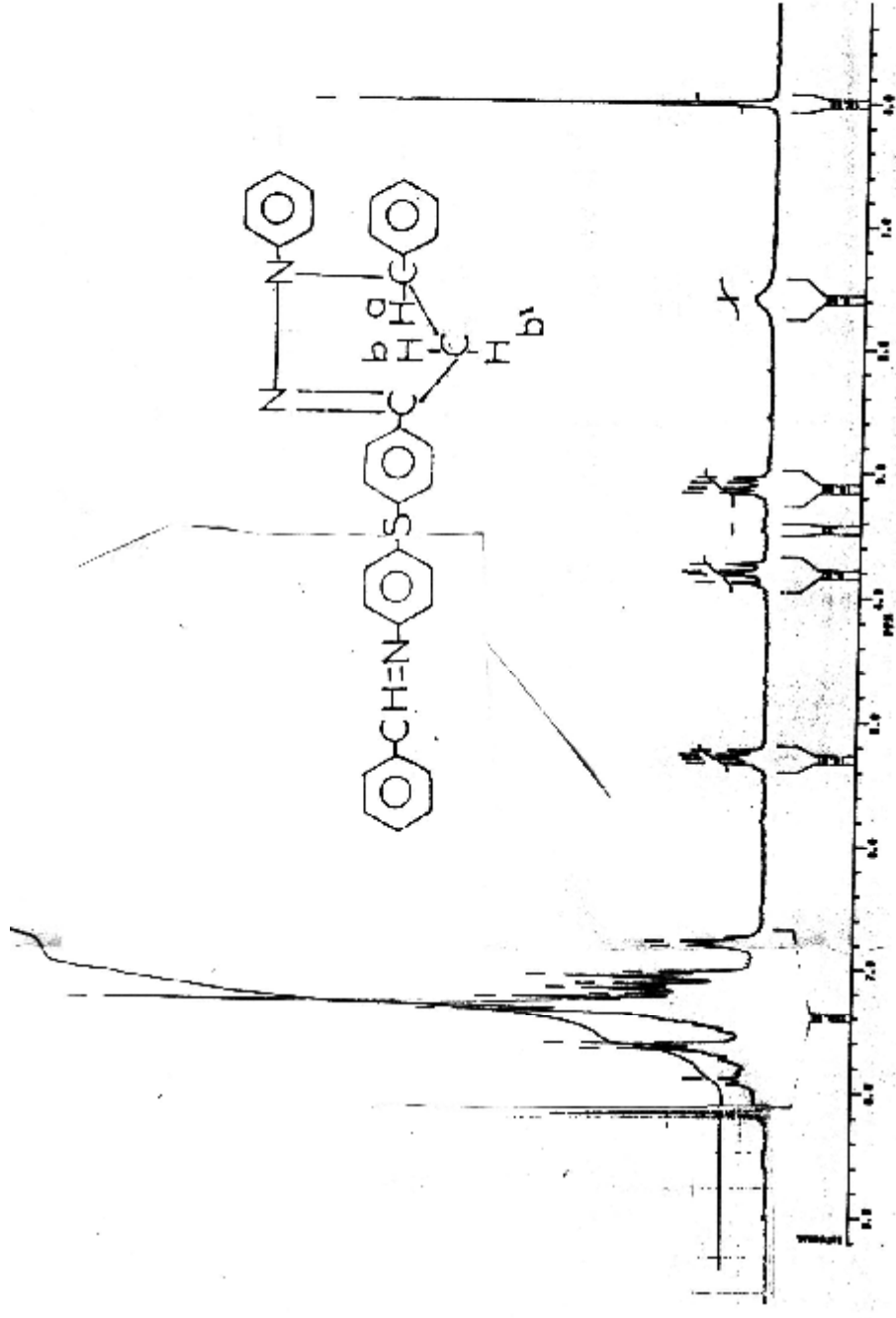
شكل (8) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبين (2c-2e)



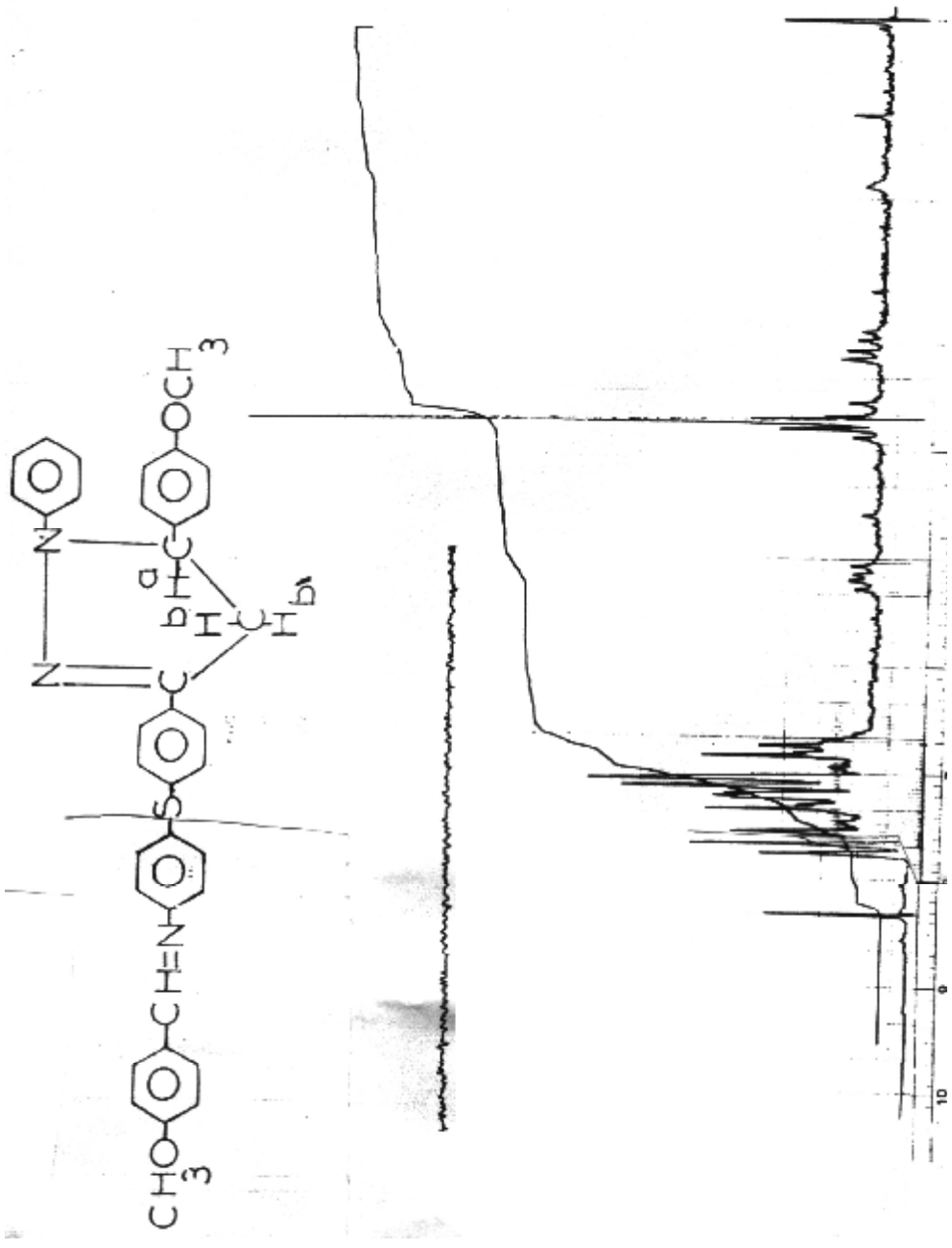
شكل (9) : طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (2c)



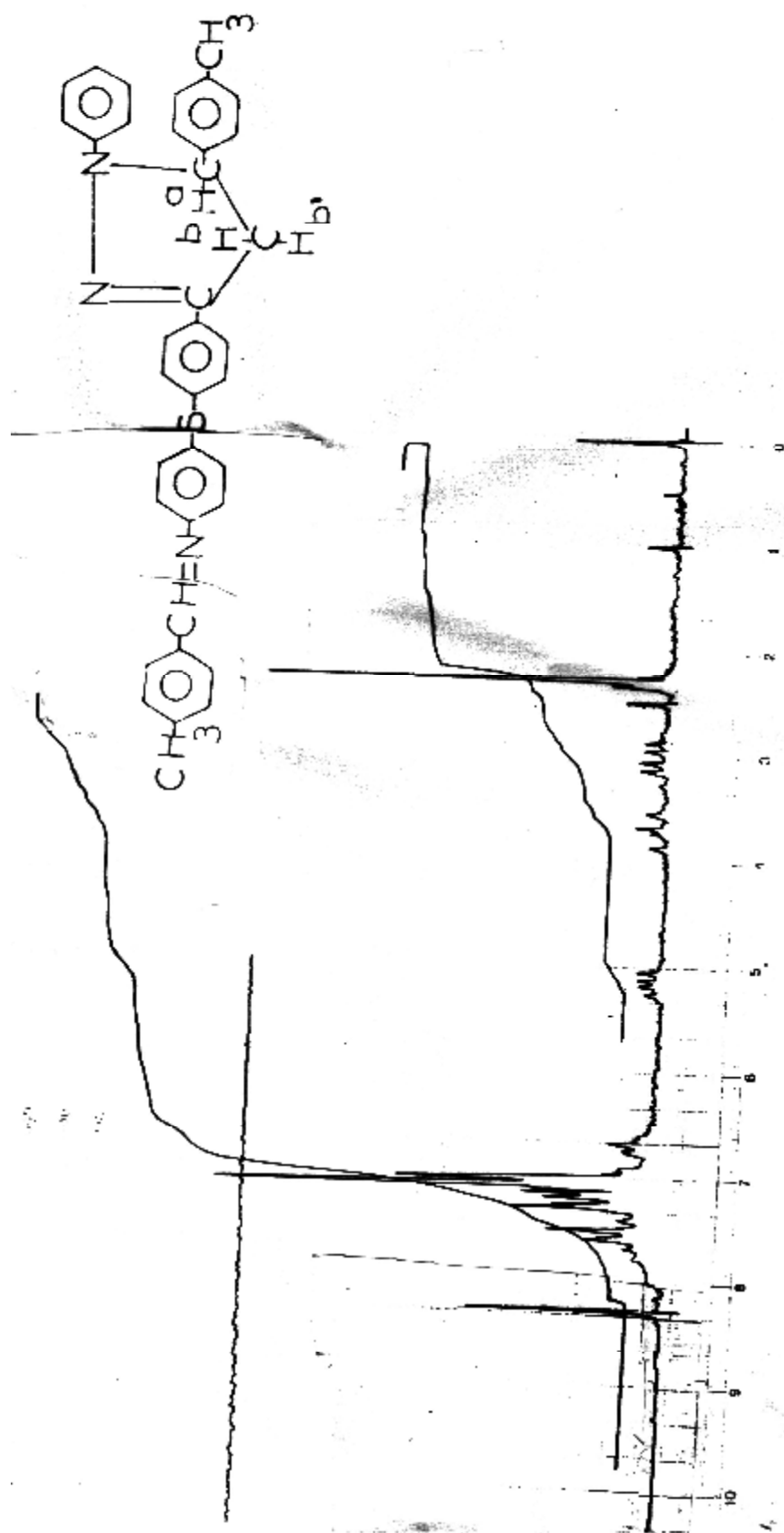
شكل (10) : طيف الرنين النووي المقطيسي للمركب (2b)



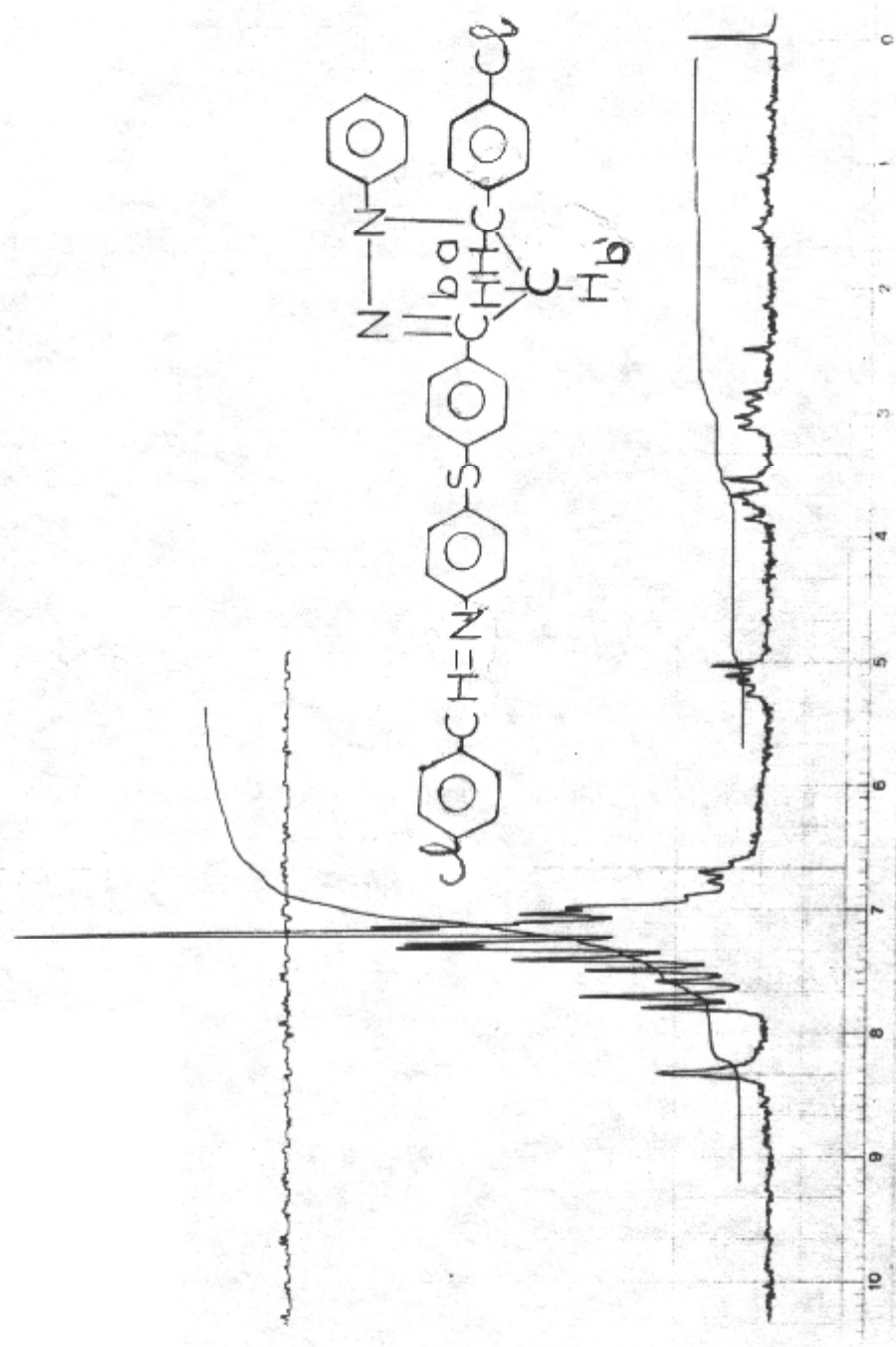
شكل (11) : طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (4a)



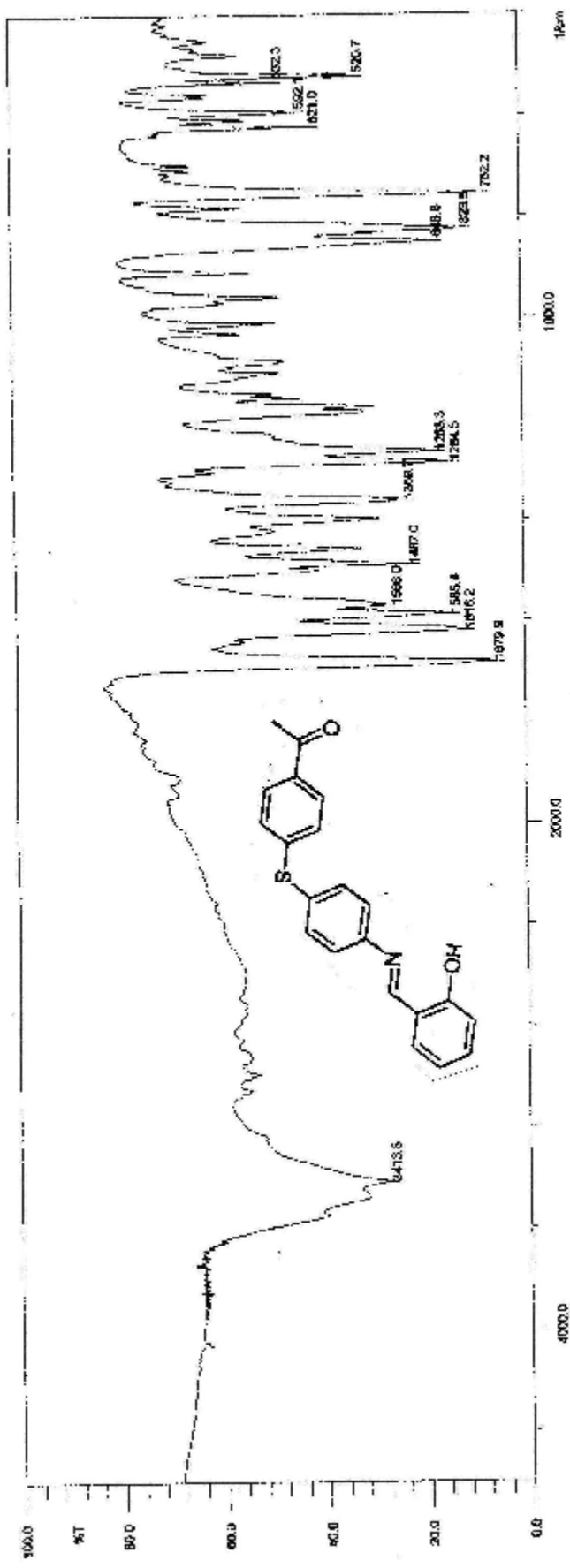
شكل (12) : طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (4b)



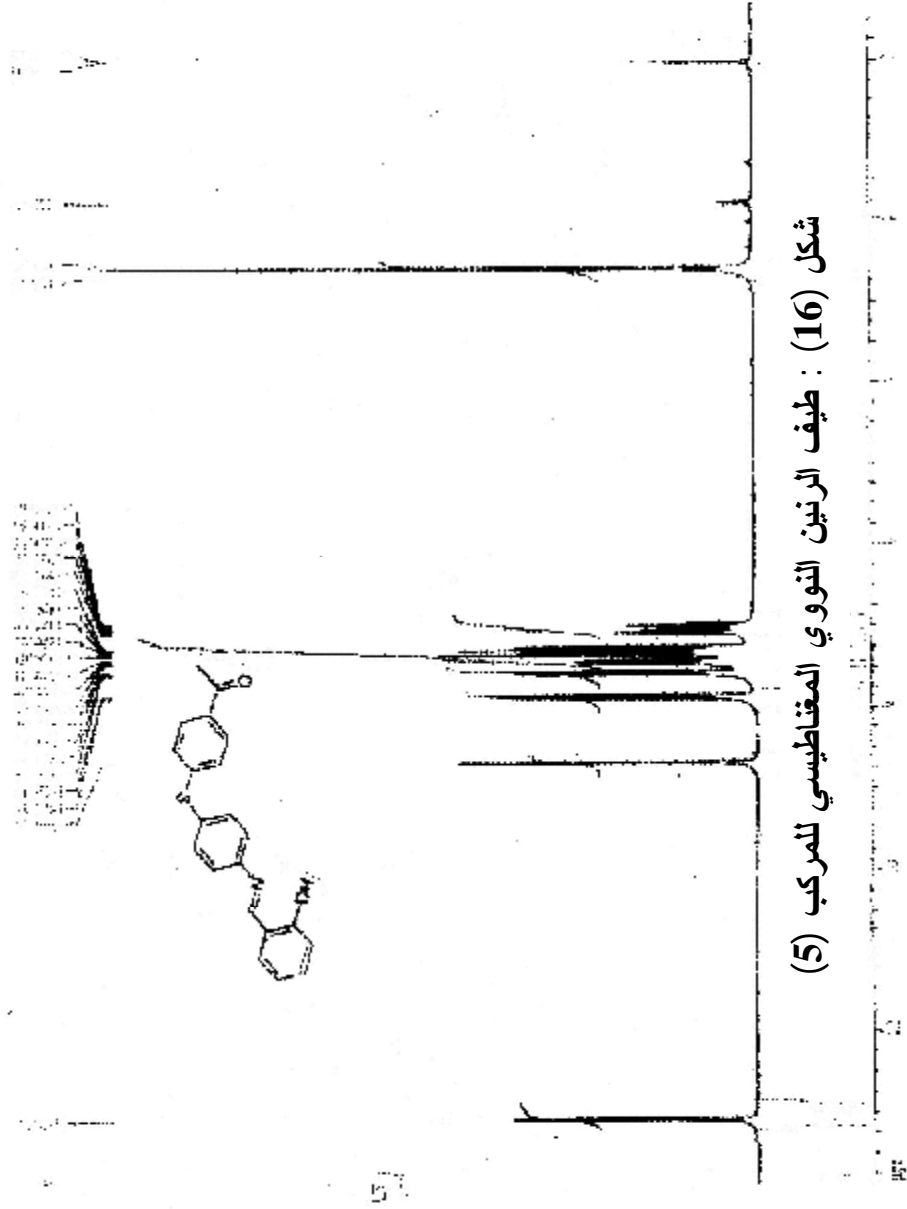
شكل (13) : طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (4c)



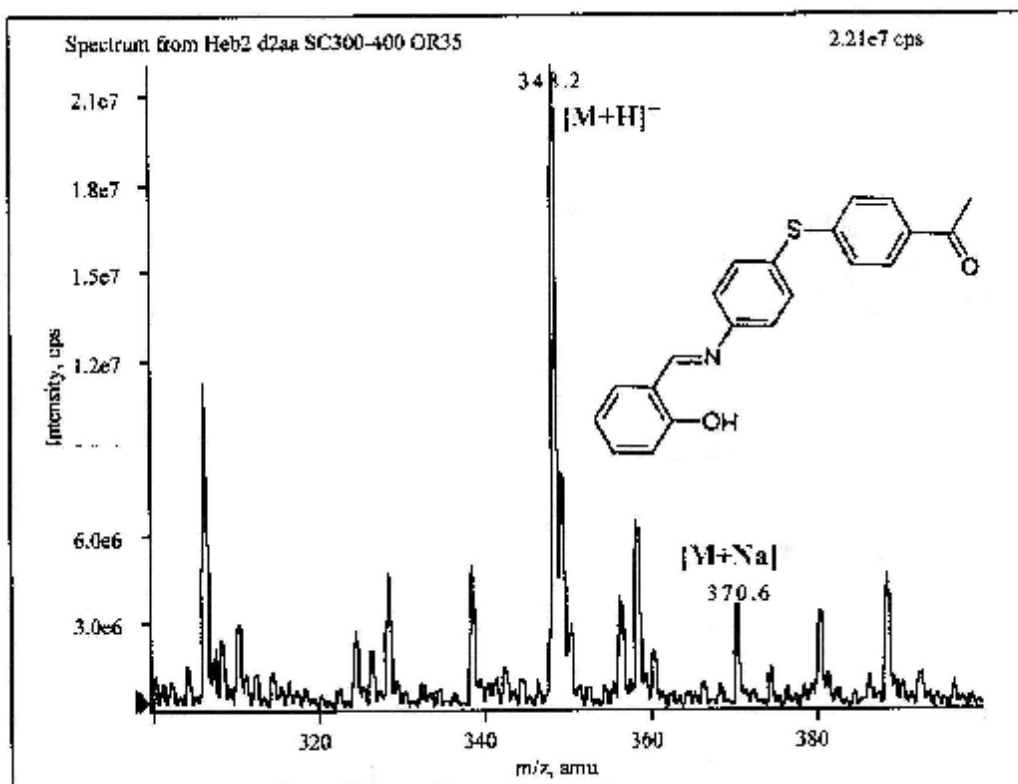
شكل (14) : طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (4e)



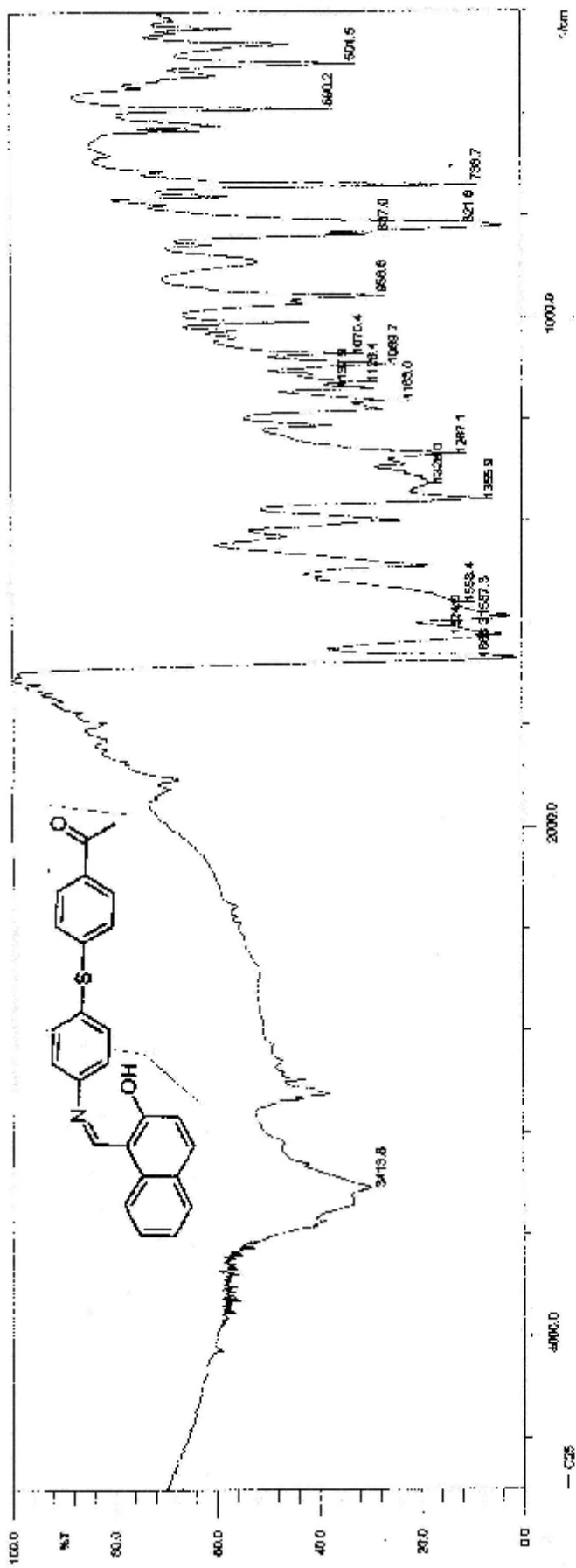
شكل (15) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (5)



شكل (16) : طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (5)



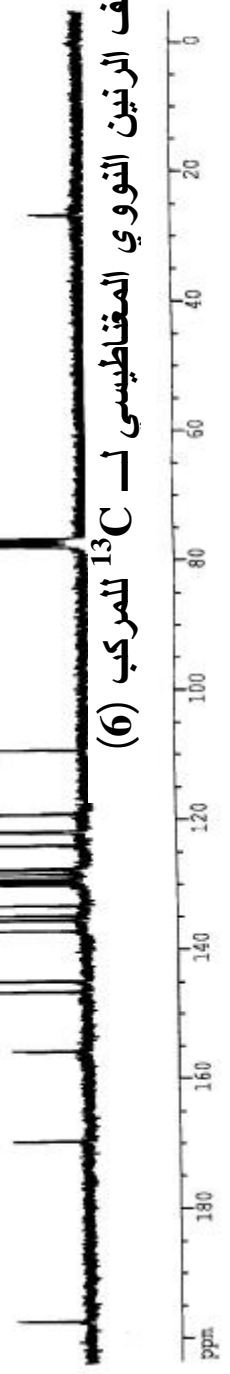
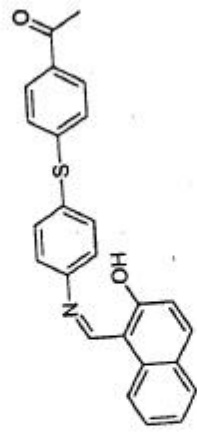
شكل (18) : طيف الكتلة للمركب (5)



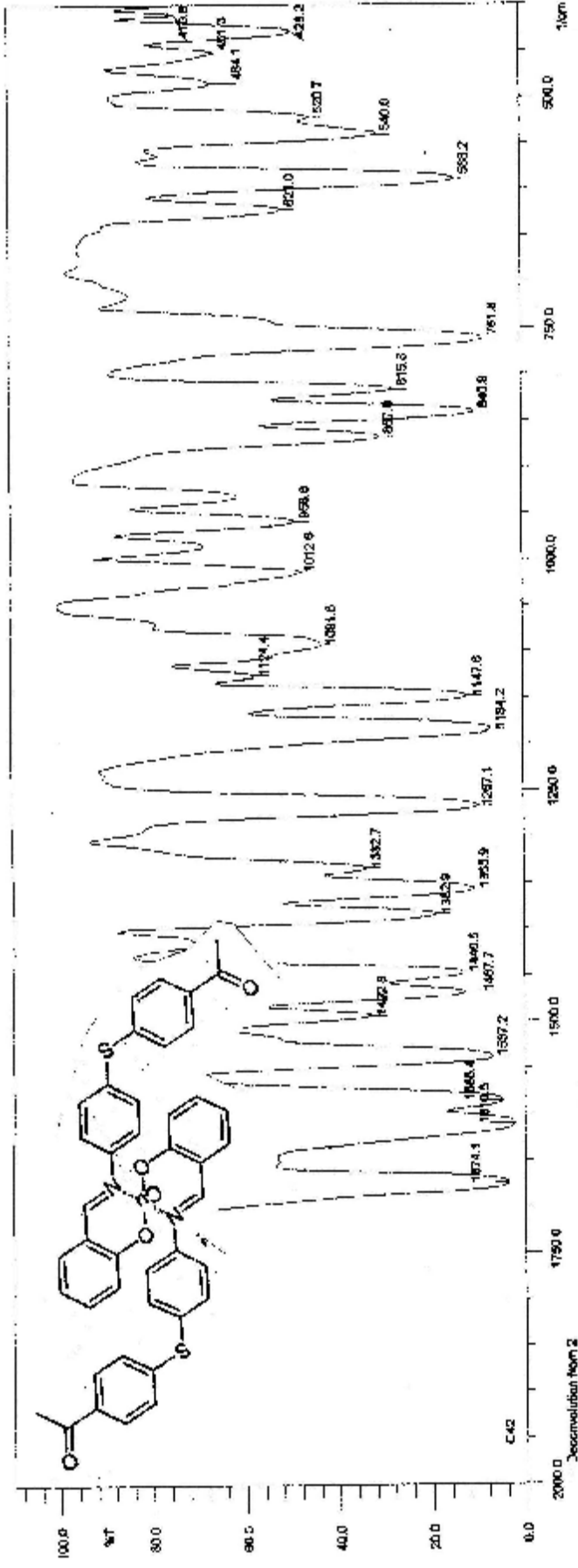
شكل (19) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (6)

Spectre Carbone: 13ECH:BSBNER_C25

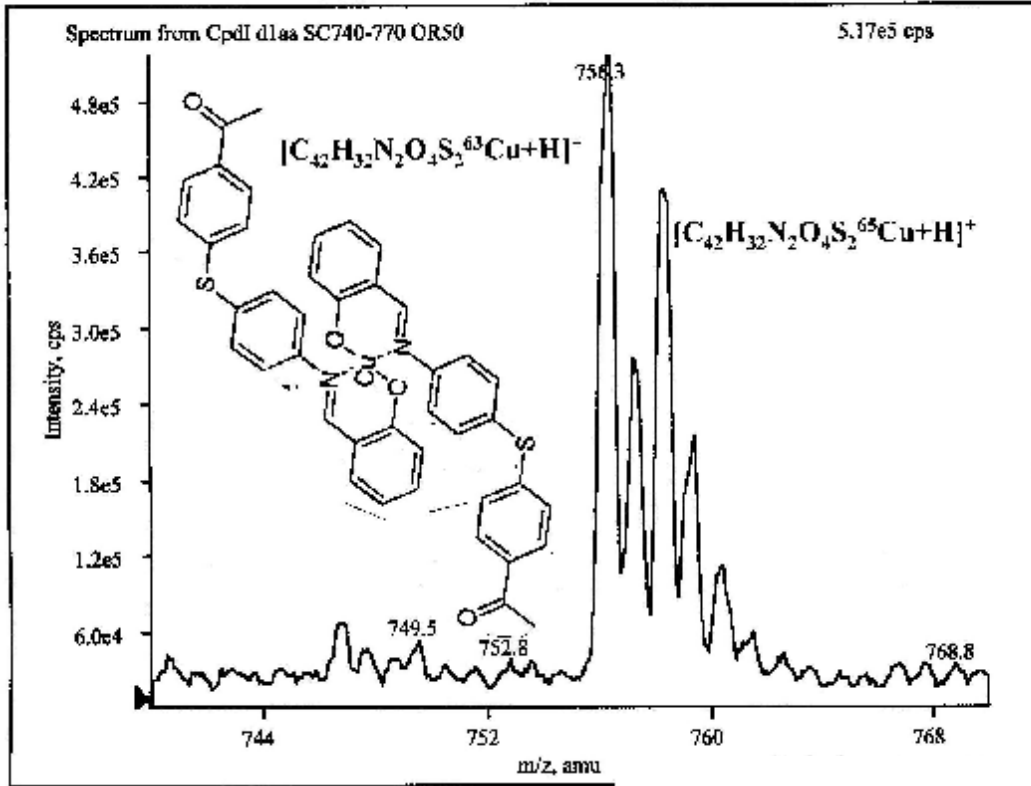
Dept. De Chimie
Labo De RMN Constantine



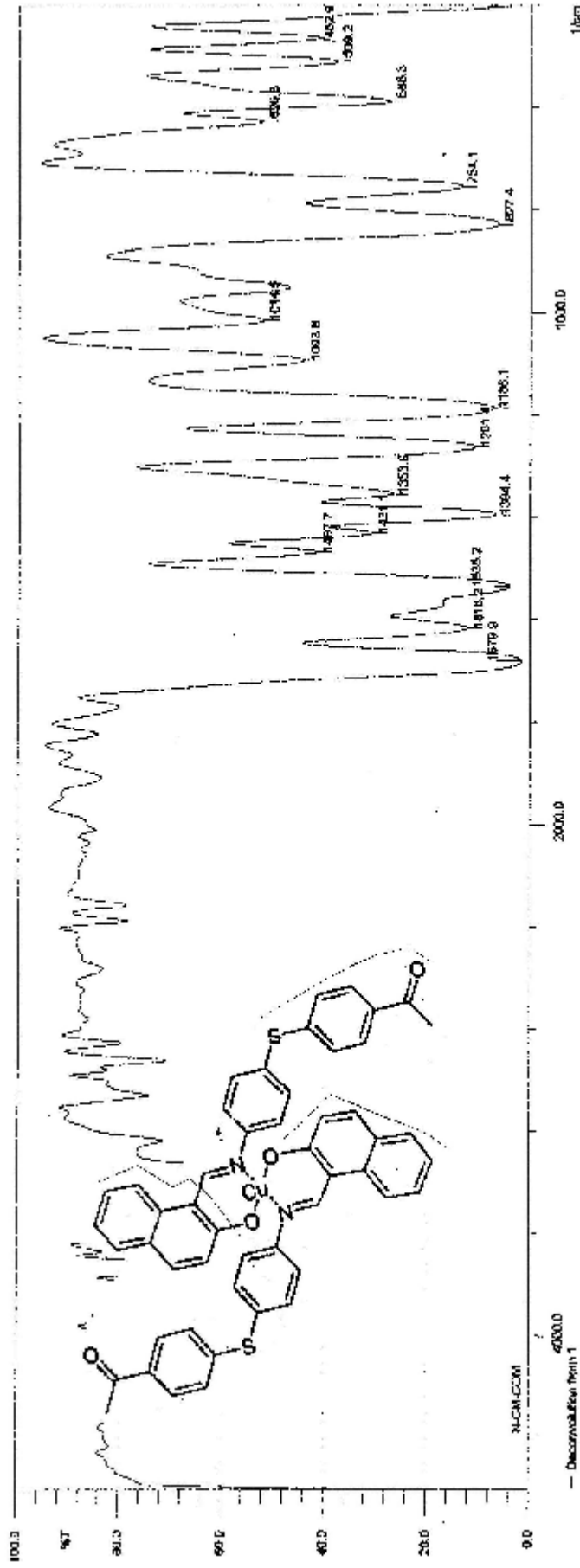
شكل (21) : طيف الرنين النووي المغناطيسي لـ ¹³C للمركب (6)



شكل (22) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (7)



شكل (23) : طيف الكتلة للمركب (7)



شكل (24) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (7)

Decomposition with 1
 Realtable of DECONV.IR3. 30 Peaks
 Threshhold 30. Noise: 6 No Range Selection
 NR Position Inten. (%T)

الخلاصة العامة :

في هذا القسم تطرقنا بصفة مختصرة لمختلف استعمالات المواد المحضرة في الميدان الطبي و الصيدلاني والدوائي.

إن الاستراتيجية المتبعة في عملنا هذا، تركز أساسا على تحديد التفاعل الأول والأخير لذا ترى أننا اتبعنا منهجية خاصة في اختيار المجموعات الوظيفية النشطة.

هذه المجموعات بأوضاعها المعينة مسبقا هي التي مكنتنا من بلوغ الهدف المرجو وهو النجاح في الوصول إلى اصطناع مركبات غير متجانسة الحلقة، هذا أولا أما ثانيا فهو تمكننا من تصنيع المعقدات (العضوية - المعدنية) الجديدة الغير مسجلة في تاريخ الكيمياء.

تحقيقا لما هو مخطط إنجازه قمنا باصطناع :

4-أمينو-4'-أستيل - ثنائي فنيل كبريتيد (1)، ثم بعد ذلك قمنا بإجراء تفاعل تكاثف

المركب (1) مع مجموعة من الألهيدات العطرية المختارة فحصلنا على مشتقات :

4-أريليدينات أمينو-4'-أستيل ثنائي فنيل كبريتيد(2a-e).

بعد هذه الخطوة قمنا بإجراء تفاعل الأدلة مع استعمال نفس مجموعة ألهيدات الخطوة

(2) مع استعمال ميثيلات الصوديوم كعامل محفز، أجري التفاعل في الشروط النظامية(الضغط

العادي، حرارة الغرفة) عكس التفاعلين السابقين، في النهاية حصلنا على مشتقات :

4-أريليدينات أمينو - شالكونات ثنائي فنيل كبريتيد(3a-e).

إن الرابطة المضاعفة كاربون- كاربون إلى جوار مجموعة الكاربونيل (...C-CH=CH...)

مكنتنا من إجراء تفاعل إضافة نيوكليوفيلي (الفنيل هيدرازين) فكان ناتج التفاعل الحصول على

مشتقات البيرازولين (4a-e).

إعتادا على الأريليدينات أمينو المحتوية على مجموعة (OH) في الوضع أورثو (o)

المركبين (5) ، (6) تمكننا من اصطناع معقدات جديدة غير مسجلة في تاريخ الكيمياء المعقدتين

(7) و (8) وذلك بإضافة خلات النحاس الثنائي $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ إلى قاعدتي شيف الثنائي

التمخبل السابقتين. تم التعرف على هذه المركبات بواسطة طرق التحليل المعروفة و هي :

طيف الأشعة تحت الحمراء- الرنين النووي المغناطيسي - طيف الكتلة- الأشعة السينية :

(IR, $^1\text{HNMR}$, NMR^{13}C , MS, RX)

REFERENCES

المراجع

- 1) Martindale, The Extra Pharmacopocia , Vol XXVI (1972), 1970.
- 2) La Vie, E. D., J .Am.Soc , 74 (1952) , 4948.
- 3) Pasa, U.P , Chem . Abstr. ; 48 (1954) .10332.
- 4) Abbady, M.A., Hassen , Kh .M., El-Maghraby , M.A., Indian J.Chem .(1978).16b, 499.
- 5) Abbady, M.A., R.Hebbachi, Indian J. Chem .(1993).32b, 1119-1124.
- 6) Abbady, M.A ., Kandeel, M. M., Z. Naturfresh (1979) .34b,1149
- 7) Osman, .A.M., Abbady, M.A., J.chem . Tech.Biotechnol.(1981),31,111.
- 8) Abbady M.A , Ali ,M.M.; Kandeel, M.M.J.Chem.Techn.Biotechno.(1981),31,111.
- 9) Abbady, M.A., J. Craig, D, Ternay .A.L.; Martin ,G.E, Callay, J, Waston, W.H., J. Org. Chem. (1981) ,46,1993.
- 10) Ternay, A.L., Abbady, M.A., Gary, E.M., William, H.W., J.Chem .Soc.Chem .Commun. (1980), 846.
- 11) Osman, A.; Abbady, M. Indian J.chem .1981,20b,524.
- 12) Abbady, M.A.; Ali ,M.M., Kandeel M.M., Indian J. chem .(1981), 20b,53.
- 13) Fehnel, E.A.and Carmack, M., J. Am. Chem .Soc. (1949) , 71, 92.
- 14) Vogel, A.I., J. Chem .Soc. (1922), 1948.
- 15) H.Gilman, Organic Chemistry Am. advanced treatise, Vol.I.; Jhon Wiely sons; New York.
- 16) Standinge, H. and Ritzenthaler, B., Ber (1935) , 68 B , 544
- 17) Mangini, A., Gass. Chem. Ital (1958). , 88, 1063-80.
- 18) Bast, R.W and Camn , M.W., Org. Synthesis , Vol .11, (1943), Jhon Wiely sons, New York., p 547.
- 19) Overberger, G.G, Lighthelm, S. P. and.Suire, E.A, J Am. Chem. Soc. (1950), 72, 2858..
- 20) Tarbell, T.S ., Weaver, C., J. Am. Chem. Soc. (1941), 63, 2940.
- 21).Jones, S.O and Reid, E.E., J. Am. Chem. Soc. (1938), 60, 2452.
- 22) Inpatieff, V.N. and Friedman, B.S, I. Bid (1939) , 61,71.
- 23) Fuson, R. C. and Ziefler, J.B., J.Org .Chem (1946) , 11,510.
- 24) Woodward, F.N., J. Chem .Soc . (1948), 1982.
- 25) Culvenor, C.C.J., Davies, W . and Pausacker, K.H., J. Chem.Soc. (1946), 1050
- 26) Snyder, H.R., Stewart, J.M and Ziegler, J.B., J.Am.Chem.Soc.(1947), 69,267.
- 27) Swern, D., Chem.Revs. (1949); 45,33-35.
- 28) Union Carbide Corp .FR.demande 2,420,526 (1979) .Appl .78/8.699,20PP (1978) ; C.A.92,128409 (1980) .
- 29) Shriner, R.L., Struckand, H.C., Jorison, W.T., J.Am.Chem.Soc. (1930); 52, 2060.
- 30) Rheinboldt, H. and Giesbrecht , J.Am.Chem.Soc. (1946), 68,973.
- 31) Buckley, G.D., Charlish, J.L. and.Rose; J.D., J.Chem.Soc. (1947); 1515.
- 32) Pummeker, R., BET (1910) , 43,1407.
- 33) Rheinboldt, H. and Giesbrecht , J.Am.Chem.Soc. (1946); 68,973.

- 34) Bornett, J; J.Chem.Soc (1944); 5.
- 35).Menget, F.M and Lee, C. ; Tetrahedron Lett (1981), 22 (18), 1655.
- 36) Fuller, A.J., Tonkin, I.M. and Walker; J., J.Chem.Soc. (1945); 636.
- 37) Baldruin, A.W. and Robinsin; Soc.Chim.Fr.(1923), 4 (33), 180.
- 38) Fauque, G. and J.Carcrosu; Bull.Soc.Chim.Fr. (1923) 4(33),180.
- 39) Mikio, M., Yoshiro, N., Masaktsn, N., Khawaga, Shoichi, K., Bull .Chem.Soc; Jpn. (1979); 62 (2) , 559-63.
- 40) Zhemilev, V.M.D, Gubuidulin; L.YN, .Tolstikov, G.A. and .Zelanova ; L.M , Izn. Akad. Nauk., Sssk. Ser. Khim. (1980), 3,734.
- 41) Daniel, L.R.and Sunok, M.; Tetrahedron .lett. (1980) , 21 (35), 3339-42.
- 42) Kice, J.L, Kanavash, K.D.N. and Meyers, C. Y.; vol 111, Pergamon press (1966) , New York, P .15.
- 43) Bardwell; F.G . Organic Sulphur Chemistry, Ed. Janssen (1908) , Wieley, New York.
- 44) Kohler, E. P. and Potter, H;A. , J.Am.Chem.Soc. (1936)58,2166.
- 45) a- Kohler, E. P. and Tishler, M., J.Am.Chem.Soc. (1935); 57,218.
b- Kohler, E. P. and H.A.Potter ; IBID (1935), 57,1316.
c- Kohler, E. P. and Carsen; R.G., IBID (1935), 57,1448.
- 46) Dawden, D. and Stute, M., Eur.J.Med.Chem. (1981)16 (4)299-300.
- 47) Pjoji, S., Hidco, I. and Shizno, M., Jpn.Kokai Tokyo Koho (1979), 78,146 , 924.
- 48) Bredereck, H. and Buder, E., U.S. 2,750 ,357;C.A.(1956) 52,15128.
- 49) Ziedler, U., Sehmadel, E., Tesmann, H. and Greunert, M.; Ger Offen (1980);2 851 , 832.
- 50) Etablissements, P. B. cie (Emile Baner , inventeur) Fr .897,114 (1945) .
- 51) Heneman, FC., U.S.81 (26) , 5656 (1981) ; C.A.96.145658 (1982) .
- 52) Davey and Edwards, E. D. , Regent Street Polytech.Wear 1,291-304 (1957-1958) ; C.A .52, 15040 (1958).
- 53) Bonter, J. E., U.S.2.644,774 , (1953) ; C.A.47,9246 (1953) .
- 54) Brand, E. and Sandberg, M., Org.Synth.Coll.(1943), vol.2,29.
- 55) Dave, E., Drees, E. F., Konrad, P. and Drockner, T.,Angrew. Chem. (1962), 74,873.
- 56) Shiff, H., Am.Chem. (1864):131.118.
- 57) Sprung, M. M., Chem..Rev. (1940), 26,297.
- 58) Layer, R.W., Chem.Rev (1963), 489.
- 59).Mofett, R.B and Hochn, W.M., J.Am.Chem.Soc. (1947); 69 1792.
- 60) Grewe, R., Hamann, R., Jacobsen, G., Nolte, E. and Reicke, K., Am.Chem.(1935), 581,85.
- 61) Pratt, E. F. and Kamlet, M. J., J. Org. Chem. (1961), 26,4029.
- 62) Billman, J.H. and Tai, K.M.,J.Org.Chem.(1958);23,535.
- 63) Reddelein, G.,Ber. (1910),43,2476.
- 64) Reeves, R.L., in chemistry of the carbonyl group, (Ed.S.Patai). Interscience, (1966),567.
- 65) Kalas, J., Anch.Chem. (1954), 287,62.
- 66) Wagner, E. C., J.org.Chem.(1954)19,1862.

- 67) Werner, A. and Bus, H., Ber ;27,1280(1894) ;
- 68) Baner, K. Ber. 29 (1896), 2363.
- 69) Weston, D.T.T. Lancet. 76 (1956), 7.
- 70) Youcef. M.S.M. and Hassen K H; Iidian J. Chem. 19B (1980), 361.
- 71) Burger, A; Medicinal Chemistry (interscience, New York), (1960), 344.359.
- 72) S.Ducki, J.A. Hadfied, N.J. Lawrence et x. Zhang; planta Midica; 1995, 61, 586.
- 73) S.Ducki, J.A. Hadfied, N.J. Lawrence et x. Zhang; planta Midica; 1996, 62, 186.
- 74) K. Yuen, Z. Cheng and C.C. cheng; chem.. pharm. BULL; 1973, 86.
- 75) Y. Takahanshi, K. Saito, M. yanagiya and M. IKURA; tetrahedron Lett.; 1984, 25, 2471.
- 76) D.E. Levy; "the chemistry of C-Glycosides", tetrahedron. organic. Chemistry, serie., Ed. Pergamon, 1995, 13, 8.
- 77) N.J. Lawrence and A.T.MC Grown; planta Midica; 1995, 62, 94.
- 78) Fisser ,L.F. et Fie, S.S.E,M., Advenced Organic Chemistry (Van Nostrand) Reinhold, New York),(1962), 468.
- 79) Bellamy, L. J, The Infrared Spectra of Complex.(88-89) Molecules (Methen London),1958.
- 80) Valyaskko, N. N and Dedepeshik, I.T, J. Gen U.S.S.R.23,335-1;(1953); chem..abs.
- 81) Dubsky, J.V.; Soko, A.; Collection of Czech. Chem.. commun. (1983), Vol. 3 , pp.733.
- 82) Bullock, J.; Tjmir-Riahi, H.; Ladd, M.; Posky, D.; "Schiffe base complexes of calcium", Acta. Cryst., Vol. B35, (1979), pp. 2013.
- 83) Marnel, C.; Aspey, S.; Dudley,E, J. Am.Chem. Soc, Vol. 78, (1956), pp.4905.
- 84) R.; Tandon, J., .Inong.Nucl.chem, Vol.36, (1974), pp. 1473.
- 85) Wilhem, I., Schmeiz, G., Woschs, M. E. D., Chem. Abstr. (1951). 45, 4823h.
- 86)- Togni, A. & Venanzi, M. (1994). Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33, 497–526.
- 87) Fache, F., Schulz, E., Tommasino, M. L. & Lemaire,M. (2000). Chem. Rev. 100, 2159–2232.
- 88) Kalyanasundaram, K. (1982). Coord. Chem. Rev. 46, 159–244.
- 89) Pfeiffer, P., Breith, E., Lulbbe, E. & Tsumaki, T. (1933). Anal. Chem. 503, 84–129.
- 90) Martell, A. E. & Calvin, M. (1958). Die Chemic der Metall-chelat- Verbindungen, translated by H. Specker, pp. 247–253. Weinheim: VerlagChemie GmbH.
- 91) Losada, J., Del Peso, I. & Beyer, L. (2001). Inorg. Chim. Acta. 321, 107–115.
- 92)- Santos, M. L. P., Bagatin, I. A., Pereina, E. M. & Ferreira, A. M. C. (2001). J. Chem. Soc. Dalton Trans. pp. 838–844.
- 93) Benali-Cherif, N., Baudrion, C., Pierrot, M. & Aune, J. P. (1995). Acta Cryst. C51, 72–75.
- 94) Champloy, F., Benali-Cherif, N., Bruno, P., Blain, I., Pierrot, M. & Réglie, M. (1998). Inorg. Chem. 37, 3910–3918.
- 95) Laifa, E. A. & Benali-Cherif, N. (2003). Acta Cryst. E59, m283-m285.
- 96) Laifa, E. A., Benali-Cherif, N. & Berrah, F. (2003). Acta Cryst. E59, m80-m82.
- 97) Harek, Y., Larabi, L., Boukli, L., Kadri, F., Benali-Cherif, N. & Mostafa., M. M. (2005).

- Transition Met. Chem. 30, 12–127.
- 98)**- SIR92 - A program for crystal structure solution. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* 1993, 26, 343-350.
- 99)**- Kulcu, N., Florke, U. & Arslan, H. (2005). *Turkish J. Chem.* 29, 1–6.
- 100)** Xu, L. Z., Wang, Z. W., Yang, B. & Zhang, S. S. (2001). *Pol. J. Chem.* 75, 751–754.
- 101)** Baker, E. N., Clark, G. R., Hall, D. & Waters, T. N. (1967). *J. Chem. Soc. A.*, 251–257.
- 102)** Bombieri, G., Panattoni, C., Forsellini, E. & Graziani, R. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1208–1211.
- 103)** Steiner, T. (1996). *Crystallogr. Rev.* 6, 1–57.
- 104)** Nardelli, M. (1995). *J. Appl. Cryst.* 28, 659.
- 105)** Marinovich, A. F., Mahony, R. S. O., Waters, J. M. & Waters, T. N. M. (1999). *Croatica Chem. Acta*, 72, 685–703.
- 106)** Hebbachi, R & Benali-Cherif, N, *Acta Cryst.* (2005). E61, m1188–m1190
- 107)** SIR2002 - A program for crystal structure solution Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 1103.

Résumé

La première partie du présent travail est dédiée à la synthèse de nouveaux composés organiques hétérocycliques contenant le diphenyle sulfure, avec des substituants sélectionnés, afin d'établir une relation entre ces derniers et l'activité chimique et biologique du composé synthétisé.

La relation structure-spectre a permis de préparer différents composés organo-sulfuriques, utilisés dans l'étude de la condensation et de la réactivité des groupements amine primaire et carbonyle avec les aldéhydes aromatiques.

Une étude spectroscopique approfondie des tous les composé est réalisée à toutes les étapes de la synthèse, ce qui a permis un suivi rigoureux des réactions et l'élucidation des structures des composés.

Les résultats de la spectroscopie de masse nous ont permis de proposer des digrammes de fragmentation des composés organiques et organométalliques, et ont guidé et confirmé les formulations des différents composés et complexes synthétisés. Ces résultats sont confirmés et renforcés par des analyses spectroscopiques complémentaires, à savoir la RMN du ^{13}C , du proton et l'infra rouge.

La connaissance des structures des composés organiques nous ont permis de choisir des ligands capables de complexer le Cu(II). Nous avons synthétisé deux complexes organo-métalliques de Cu(II) avec des composés organiques ligandant le cuivre par l'azomethine via l'atome N (imine) et l'atome d'O (hydroxyle).

Une étude par diffraction des Rx sur des monocristaux de deux complexes de Cu(II) à base de nos ligands organo-sulfuriques est réalisée sur un diffractomètre kappaCCD, et malgré le maillage d'un des deux cristaux, nous avons pu élucider leur structures tridimensionnelles

المخلص

يعتبر هذا البحث جزء من برنامج متصل يهدف إلى إصطناع مجموعة من المركبات العضوية الجديدة الغير متجانسة الحلقة المحتوية على ثنائي فنيل كبريتيد و التي تضم عدة مستبدلات منتقاة بهدف إيجاد علاقة بين هذه المستبدلات و الفعالية البيولوجية لها.

كما أمكن دراسة الإرتباط الموجود بين صيغتها التركيبية وخواصها الطيفية. ولهذا صنعت مركبات كبريتية لدراسة فعاليتها الكيميائية إتجاه تفاعلات النكاثف و مدى تباين نشاط مجموعة الأمين الأولية و مجموعة الكربونيل إتجاه الألدهيدات العطرية.

كما درست أطيف جميع المركبات المصنعة بالتفصيل مما أمكن إيجاد علاقة بين صيغها التركيبية وخواصها الطيفية.

و من جهة أخرى أمكن إقتراح السلوك التفنيتي لأطيف الكتلة لبعض المركبات. كما وضعت مخططات توضح آلية تكون الشطايا الأيونية المختلفة الناتجة عن القذف الإلكتروني. كما أمكن التعرف عليها و التأكد من صحة الصيغ المقترحة بواسطة : التحليل الدقيق، طيف الرنين النووي المغناطيسي، طيف الأشعة تحت الحمراء و طيف الكتلة.

كما أمكن تصنيع معقدات جديدة غير معروفة في تاريخ الكيمياء، تحتوي على ثنائي فنيل كبريتيد وذلك بتكاثف أزوميتينات المحتوية على مجموعة الهيدروكسيل في الوضع أورثو (متمخبات) مع خلات النحاس الثنائي.

وقد أمكن تحديد بنيتها بواسطة الأشعة السينية المركبين (7، 8) وهما الآن تحت الدراسة لمعرفة مدى استعمالهما كمحفزات كيميائية.

الكلمات المفتاحية :

- ثنائي فنيل الكبريتيد.
- أريليدينات أمينو.
- شالكونات.
- قواعد شيف.
- خلات النحاس الثنائية.

الفهرس

الصفحة

01

المقدمة

الفصل الأول

القسم النظري

03

I - كيمياء السلفيدات و السلفونات

03

I-1 - الخواص العامة للسلفيدات

03

I-2 - الخواص العامة للسلفونات

05

I-3 - طرق تصنيع السلفيدات

07

I-4 - طرق تصنيع السلفونات

09

I-5 - التفاعلات الكيميائية للسلفيدات

10

I-6 - التفاعلات الكيميائية للسلفونات

12

I-7 - الاستعمالات

14

I-8 - طرق تصنيع مركبات ذات الرابطة (C=N)

الفصل الثاني

18

مقدمة

18

II-1 - إصطناع : 4-أمينو-4'-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد

22

II-2 - إصطناع : أريليدينات أمينو

22

II-2-أ - إصطناع : 4-أريليدينات أمينو-4'-أستيل ثنائي فنيل كبريتيد

24	II-2-ب- الميكانيكية
31	II-3- اصطناع الشالكونات
31	مقدمة
31	II-3-أ- اصطناع : 4-أريليدينات أمينو-4'-شالكونات-ثنائي فنيل كبريتيد
33	II-3-ب- الميكانيكية
34	II-4-أ- اصطناع مشتقات البيرازولين
35	II-4-ب- الميكانيكية
39	II-5- اصطناع : 4(و)-هيدروكسي بنزالدين أمينو-4'-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد
42	II-6- اصطناع : 4(و)-هيدروكسي نفتاليدين أمينو-4'-أستيل-ثنائي فنيل كبريتيد
47	II-7- اصطناع ثنائي- $(4\eta^2)$ -أكسو بنزالدين أمينو-4'-أستيل-ثنائي فنيل الكبريتيد) معقد النحاس (II)
48	II-8- اصطناع ثنائي- $(4\eta^2)$ -أكسو نفتاليدين أمينو-4'-أستيل-ثنائي فنيل الكبريتيد) معقد النحاس (II)
49	الخلاصة
	الفصل الثالث
51	III-1- الدراسة بواسطة الأشعة السينية للمركب 7
56	III-2- الدراسة البلورية بواسطة الأشعة السينية للمركب 8
61	III-3- المقارنة بين المركبين 7 و 8
65	الجزء العملي
79	ملحق خاص بالأطياف
104	الملخص باللغة العربية
105	الملخص باللغة الفرنسية
106	المراجع

