Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

Three component one pot synthesis of some Mannich base from morpholine and primary amines

Fariq Salah Ahmed[1] Ayad S. Hameed[2], Khalid M. Mohammed[1]

[1]Department of chemistry / college of Education for Pure Science / University of Tikrit

fariqsalah@gmail.com

[2]Department of chemistry / college of Science / University of Tikrit

ayadhamed@yahoo.com

ABSTRACT

This study includes the preparation number of new Mannich bases derived from one mole p-hydroxybenzaldehyde with equivalent moles of morpholine and primary amines in the ethanol as a solvent. The prepared Mannich bases were characterized by the infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance for proton and carbon-13 (^{1}H NMR and ^{13}C-{1H} NMR). The completion of the reaction was checked by using TLC.

Keywords: *Mannich Bases, NMR, Morpholine.*

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

تحضير ثلاثي المكونات احادي الوعاء لعدد من قواعد مانخ الحاوية على المورفولين وامينات اولية مناسبة

فريق صالح احمد[١] ، اياد سعدي حميد[٢] ، خالد مطني محمد[١]

[١] قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة تكريت

fariqsalah@gmail.com

[٢] قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة تكريت

ayadhamed@yahoo.com

الملخص

تضمن هذا البحث تحضير عدد من قواعد مانخ الجديدة من تفاعل مول واحد من كل من بارا-هيدروكسي بنزالديهايد و المورفولين مع عدد من الامينات الاولية وباستخدام الإيثانول كمذيب. شخصت المركبات المحضرة باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء و مطيافية الرنين النووي المغناطيسي وتم التأكد من سير واكتمال التفاعلات باستخدام كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC.

الكلمات الدالة : قواعد مانخ، المورفولين ، الرنين النووي المغناطيسي.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

المقدمة (Introduction)

صنفت قواعد مانخ كمركبات مشهورة منذ وقت طويل ولا زال الاهتمام بهذه المركبات مستمر بسبب فعاليتها في الجوانب الدوائية وتطبيقاتها الصناعية كالبوليمرات المستخدمة في الطلاء والأكساء إضافة إلى تطبيقاتها في الحقول المختلفة. وان مصطلح قاعدة مانخ يشمل جميع المركبات العضوية التي تحتوي على المجموعة الفعالة (CH_2N). ويعد العالم Caril Mannich هو اول من درس قواعد مانخ لذلك ارتبطت تسمية هذه القواعد بأسمهُ ومنذ ذلك الحين أصبحت قواعد مانخ من الموضوعات المهمة التي تستحق الدراسة والبحث حيث درس كل من العالمين (Hellmann Optiz Reichert)، قواعد مانخ وتطبيقاتها في المجالات المختلفة ومن خلال هذه الدراسة توصلا إلى العديد من الطرق الكيميائية لتحضير هذه المركبات[١-١٢] .

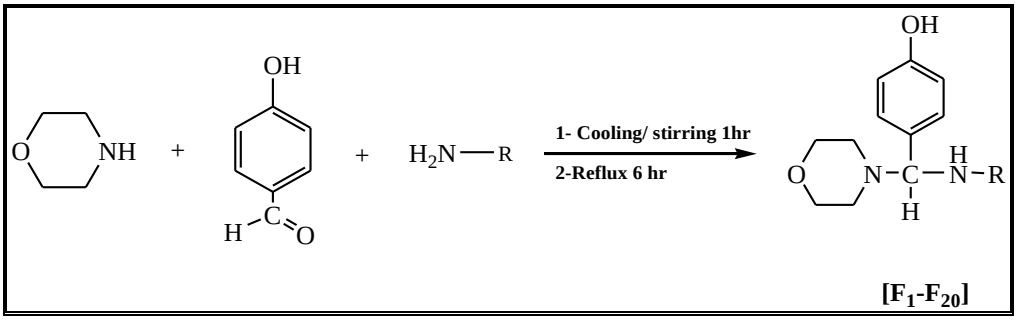
ان تفاعل مانخ هو تفاعل إضافة نيوكليوفيلية إلى مجموعة الكاربونيل ويتضمن الكلة الأمينات بواسطة مركب يحتوي على بروتون فعال ومجموعة كاربونيل بوجود امين أولي او ثانوي والامونيا أحياناً[٤]، والناتج هو β-amino carbonyl أو احد مشتقات Methyl amino وتدعى قواعد مانخ (Mannich bases) ويمكن أن يحدث تفاعل مانخ تحت التأثير القاعدي [٤-٦].

لقد درس الباحثان (ثرامو تثيت وانجلو ليوليتا) [١٣] تطبيقات قواعد مانخ في المجالات المختلفة وخلاصة هذه الدراسة بانها هيئت طرائق مختلفة لتحضير مركبات وسطية يمكن إستخدامها في تحضير العديد من المركبات العضوية المهمة، ففي المجال الصناعي وبسبب الانتقائية والحساسية العاليتين لمعقدات قواعد مانخ تجاه الايونات المعدنية، أثبتت قابليتها على إزالة المواد الصلبة السامة وخصوصاً تلك الملوثة للبيئة.

إن إحتواء هذه المركبات على مجموعة الـ (amine) والتي لها القدرة الكبيرة على تكوين المعقدات مع الايونات المعدنية وذلك من خلال الذرات الغير المتجانسة منها الاوكسجين والنيتروجين وغيرها التي تستطيع ان ترتبط مع الايونات الفلزية لتكوين معقدات مع قواعد مانخ. ومن التطبيقات الصناعية الاخرى هي البوليمرات المستخدمة في الطلاء والاكساء، ويمكن استخدامها ايضا في معالجة الفضلات الصناعية وبشكل خاص إزالة العناصر الثقيلة لما لها من تأثيرات سمية على الكائنات الحية الحيوانية والنباتية ومن هذه العناصر السامة (الزئبق، الرصاص، النحاس، الكادميوم، الزنك)[١٤].

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

وكان الهدف من هذا البحث تحضير عدد من قواعد مانخ من تفاعل بارا-هيدروكسي بنزالديهايد و من المورفولين وامين اولي مناسب وحسب المخطط ادناه. شخصت المركبات المحضرة باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء وتم التأكد من سير واكتمال التفاعلات باستخدام الـ TLC.



المخطط (١) : تحضير قواعد مانخ [F_1-F_{20}]

٢.المواد وطرائق العمل (Experimental)

٢,١. الاجهزة والمواد المستخدمة

تم قياس درجة الانصهار باستخدام من النوع Electro thermal 9300 و الدالة الحامضية الـ pH باستخدام جهاز من نوع (Hanna) قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة– جامعة كركوك، اما اطياف الاشعة تحت الحمراء فقد تم تسجيلها باستخدام جهاز من Shimadzu FT-IR 8400S باستخدام اقراص KBr وبمـــدى (٤٠٠- ٤٠٠٠) سم$^{-1}$، في مختبر الاجهزة– قسم الكيمياء- كلية التربية- جامعة صلاح الدين- اربيل. واستعملت كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة (Fluka) TLC (صفائح سليكا جيل- G فلوروسينت المنشطة بسمك ٠,٢ ملم) لتتبع سير التفاعلات وتدقيق نقاوة النواتج وكان التطهير باليود . واما المواد الكيميائية المستخدمة في هذا البحث فقد استعملت مباشرةً بدون اعادة البلورة، والمجهزة من الشركات (Fluka ، BDH ، Merck ، Aldrich).

٢-٢ تحضير المركبات

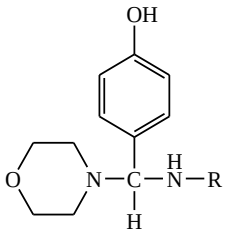
٢-٢-١ طريقة تحضير عامة[١٥]

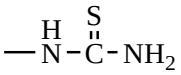
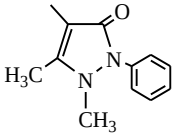
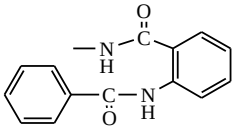
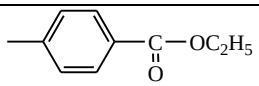
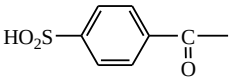
اذيب (٠,٠١ مول) من المورفولين في اقل كمية من الايثانول ثم اضيف اليه (٠,٠١ مول) من باراهيدروكسي بنزالديهايد ووضع المزيج في حمام ثلجي مع التحريك المستمر لساعة واحدة. ثم

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

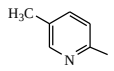
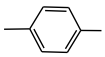
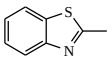
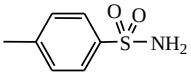
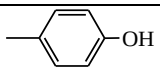
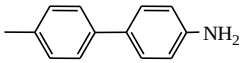
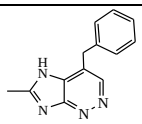
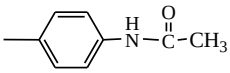
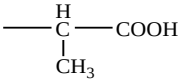
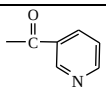
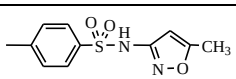
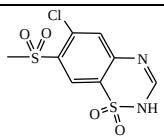
اضيف وبشكل قطرات الى المزيج المتفاعل (٠,٠١ مول) من محلول بارد من احد الامينات الاولية المذابة في الايثانول ثم صعد مزيج التفاعل الناتج (٦) ساعات بعدها بخر المذيب مخلفاً الراسب، غسل الراسب بكمية قليلة من الايثانول البارد واعيدت بلورته من مذيب مناسب. الثوابت الفيزيائية مثبتة في الجدول ١.

الجدول (١) الثوابت الفيزيائية لقواعد مانخ المحضرة (F_1 - F_{20})



Comp. No.	R	Molecular formula	m.p. °C	Yield %	Color	Recryst. Solvent
F_1		$C_{12}H_{18}N_4O_2S$	195-196	68	Brown	Ethanol Water
F_2		$C_{22}H_{26}N_4O_3$	220-224	50	Dark Yellow	Dioxane
F_3		$C_{16}H_{19}N_3O_2$	190-192	94	Colorless	Ethanol
F_4		$C_{25}H_{25}N_5O_3$	238-240	61	Yellow	Dioxane
F_5		$C_{20}H_{24}N_2O_4$	140-144	45	Dark Yellow	Ethanol
F_6		$C_{17}H_{20}N_2O_5S$	156-158	50	Dark Green	Ethanol Water

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

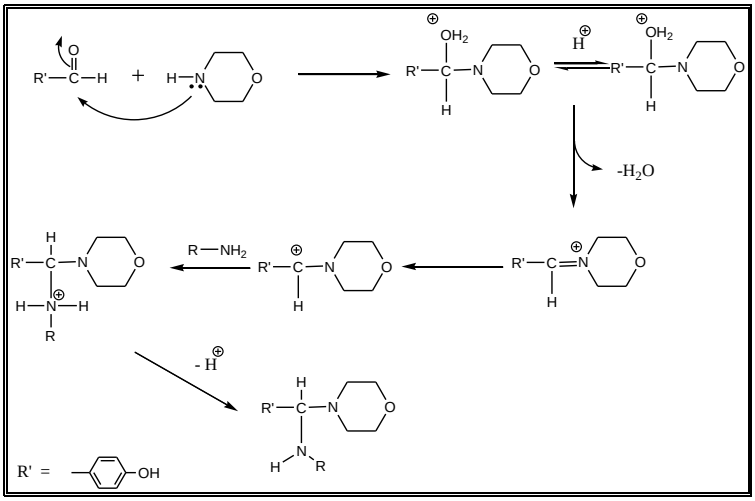
F_7		$C_{20}H_{21}N_2O_4$	185-186	75	Dark Brown	Ethanol
F_8		$C_{28}H_{24}N_4O_4$	214-216	50	Dark Brown	Dioxane
F_9		$C_{18}H_{19}N_3O_2S$	136-138	52	Dark Yellow	Ethanol
F_{10}		$C_{17}H_{21}N_3O_4S$	150-152	66	Brown	Ethanol
F_{11}		$C_{17}H_{20}N_2O_3$	185-187	65	Red	Ethanol
F_{12}		$C_{23}H_{25}N_3O_2$	125-128	30	Dark Brown	Ethanol
F_{13}		$C_{14}H_{17}N_3O_2S$	206-208	62	Orange	Dioxane
F_{14}		$C_{23}H_{26}N_6O_2$	225-227	70	Dark yellow	Dioxane
F_{15}		$C_{19}H_{18}N_4O_5$	203-206	65	Colorless	Dioxane
F_{16}		$C_{16}H_{20}N_2O_4$	236-238	30	Red	Ethanol Acetone
F_{17}		$C_{17}H_{19}N_3O_2$	280-282	30	Pink	Dioxane
F_{18}		$C_{15}H_{19}N_3O_2$	90-92	89	Brown	Ethanol
F_{19}		$C_{21}H_{24}N_4O_5S$	218-220	60	Dark Brown	Dioxane
F_{20}		$C_{20}H_{19}N_4O_6S_2$	210-212	70	Yellow	Dioxane

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

٣. النتائج والمناقشة (Results & Discussion)

١,٣ تحضير وتشخيص المركبات $[F_1-F_{20}]$

تم تحضير المركب بطريقة العمل المذكورة في الفقرة السابقة من هذا الجزء وحسب الميكانيكية المفترضة في ادناه وذلك بتكاثف المورفولين مع ٤-هيدروكسي بنزالديهايد وأمين اولي مناسب وباستخدام الايثانول المطلق كمذيب وادناه معادلة التفاعل المركبات.



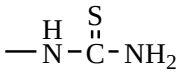
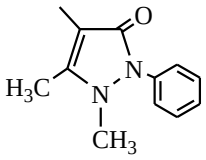
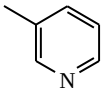
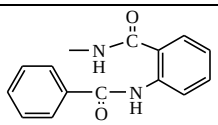
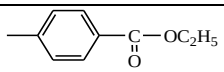
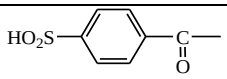
المخطط (٢) الميكانيكية المقترحة لتفاعل تحضير قواعد مانخ

وقد تم التأكد من حصول التفاعل بمتابعة تغير الخصائص الفيزيائية من درجة الانصهار واللون فضلا عن مطيافية الاشعة تحت الحمراء (IR)، اذ اظهر الطيف حزمة مط مجموعة الـ (N-H) ضمن المدى (٣١٥٠-٣٣٩٦) سم$^{-1}$ وحزمة امتصاص مط الأصرة (C-H) الاليفاتية ضمن المدى (٢٧٩٦-٢٩٦٨) سم$^{-1}$ ، فضلا عن ظهور حزمة مط الأصرة (=C-H) الأروماتية ضمن المدى (٣٠٠٥-٣١٠٠) سم$^{-1}$، كما أظهرت حزمة ضمن المدى (٩٢٣-١٠٩٣) سم$^{-1}$ تعزى لتردد مط آصرة (C-O-C)، وظهرت حزمة (C=C) الأروماتية ضمن المدى (١٤٢٦-١٦٠٢) سم$^{-1}$ و (١٤٩٥-١٥١٤) سم$^{-1}$، كما أظهر الطيف اختفاء حزمة مط مجموعة الامين ضمن مداها الطبيعي، فضلا عن ظهور حزم أخرى تعود إلى معوضات الحلقة الأروماتية وقد كانت القيم المذكورة متفقة مع

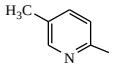
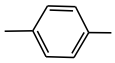
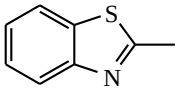
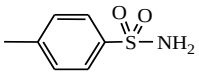
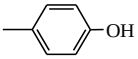
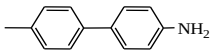
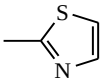
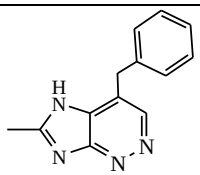
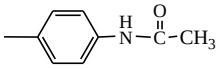
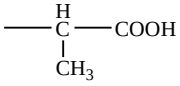
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

ما نشر في الأدبيات[١٦-١٧]، الجدول (٢) يبين بعض حزم الأشعة تحت الحمراء(IR) للمركبات المحضرة [F_1-F_{20}] (انظر الاشكال ١ و٢).

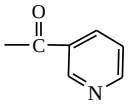
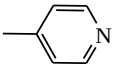
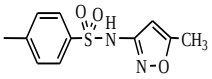
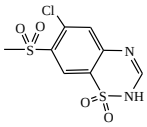
الجدول (2) حزم الاشعة تحت الحمراء بـ (سم$^{-1}$) لقواعد مانخ ($F_{١}$-$F_{٢٠}$)

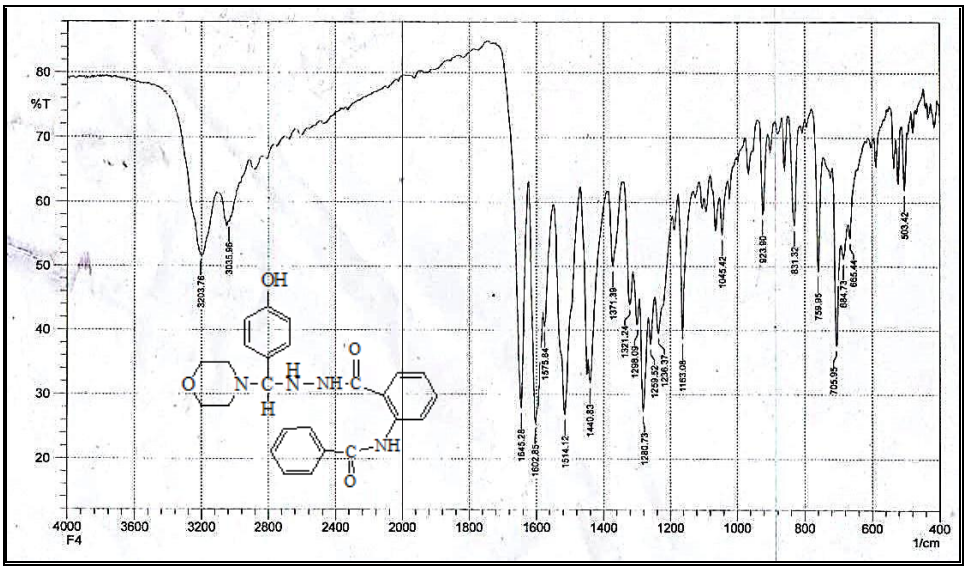
Comp. No.	R	ν (cm^{-1}) (KBr)						
		N-H	C-H_{Al}	C-N	C-O-C Cy acy	C-H_{Ar}	C=C Cy acy	Others
$F_{١}$		3360	2950	1228	1660 1665	3020	1444 1608	NH_2 3469 C=S 1605-1095
F_{2}		3300	2796	1232	1024 1159	3084	1487 1610	C=O 1654 C=N 1610
$F_{٣}$		3150	2883	1286	1045 1159	3012	1471 1602	C=N 1624
$F_{٤}$		3203	2910	1280	1045 1163	3035	1440 1602	C=O 1645
$F_{٥}$		3344	2985	1282	1022 1163	3005	1440 1573	C=O 1716
$F_{٦}$		3325	٢900	1271	1020 1093	3050	1440 1598	C=O 1625

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

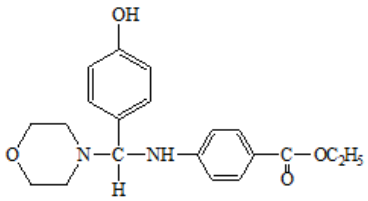
F٧		3300	2891	1240	1037 1163	3030	1562 1581	C=N 1624
F٨		3200	2970	1284	1037 1161	3100	1448 1598	
F٩		3350	2927	1240	1010 1166	3059	1438 1575	C=N 1629
F١٠		3244	2950	1271	1020 1151	3020	1442 1579	NH_2 3248-3356 C=S 1111
F١١		3292	2868	1290	1039 1163	3100	1442 1606	
F١٢		3292	2968	1253	1043 1172	3050	1456 1597	NH_2 3340-3400
F١٣		3300	2950	1292	1058 1172	3030	1427 1579	C=N 1660
F١٤		3300	2950	1338	1002 1157	3020	1400 1595	C=N 1654
F١٥		3296	2900	1284	1030 1165	3068	1411 1600	C=O 1666
F١٦		3300	2920	1305	1014 1112	3074	1409 1593	C=O 1627

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

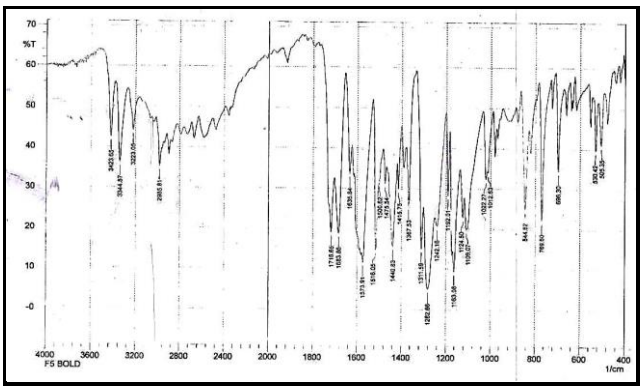
F١٧		3310	2908	1201	1043 1201	3074	1406 1560	C=O 1680 C=N 1627
F١٨		3250	2910	1307	991 1147	3-72	1436 1600	C=N 1649
F١٩		3300	2868	1226	1041 1226	3050	1411 1570	C=N 1627
F٢٠		3363	2860	1336	1024 1151	3005	1440 1519	C=N 1602 S=O 1060 C-Cl 777



الشكل (١): طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب F_4



Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849



الشكل (٢): طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب F_5

٢,٣ تشخيص قواعد مانخ بواسطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

قيست أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}H-NMR) لبعض المركبات المحضرة لدعم صحة التراكيب البنائية المتوقعة للمركبات المحضرة باستخـــدام مذيب (DMSO-d^6)، وقد تم القياس الازاحات الكيميائية سكما (δ) القياسية ويعبر عنها بوحدة (ppm). وقد كانت النتائج كما هو مبين أدناه

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^{1}H NMR للمركب **F_1** والمقاس في الـ DMSO-d^6 **(الشكل ٣)** بروتونات مجموعتي (NH) عند الموقع δ(2.04ppm) كإشارة ثلاثية. فيما ظهرت بروتونات مجموعة (NH_2) عند الموقع δ(6.75ppm) كإشارة احادية. واما بروتونات حلقات الفنيل فقد ظـــــــــــــــــهرت كإشارة متعددة ضمن المـــــــــــــــــدى δ(7.38-8.04)ppm . وكذلك بروتون مجموعة الهيدروكسيل الفنيولية فقد ظهر عند الموقع δ(11.22ppm) كإشارة احادية. بينما بروتونات حلقة المورفولين فقد ظهرت عند الموقعين δ(6.43ppm) وδ(3.42ppm) ($N-CH_2$) و ($O-CH_2$) على التوالي كإشارة ثلاثية اما بروتون (C-H) فقد ظهرة عند الموقعδ(5.3ppm) كأشارة احادية.

اظهر طيف الـــ ^{1}H NMR للمركب **F_2** بروتونات مجموعتي المثيل عند الموقعين δ(1.98ppm) و δ(2.66ppm). بروتونات مجـــــــموعتي ($O-CH_2$) و ($N-CH_2$) ضمن المـــدى ppm δ(3.37-3.55) . واما بروتون مجموعة (NH) فقد ظهرت عند الموقع δ(3.55ppm) وبروتون مجموعة (CH) ظهر عند الموقع δ(5.11ppm) . وبروتونات حلقات الفنيل

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

ظهرت عند المدى δ(6.93-7.76)ppm و بروتونات مجموعة الهيدروكسيل الفينولية فقد ظهرت عند الموقع δ(9.99ppm) .

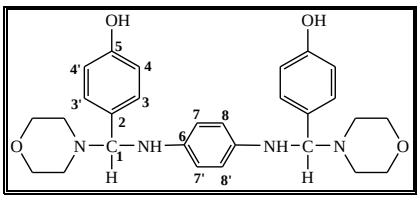
واما المركب F_8 فقد اظهر الاشارات التالية في طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (الشكل ٤) إشارة ضمن المدى δ(3.53-3.63)ppm اعزيت إلى بروتونات ($N-CH_2$) و ($O-CH_2$) في حلقة المورفولين كإشارة احادية . واخرى عند الموقع δ(4.4ppm) اعزيت لبروتونات مجموعة (NH) واما بروتونات مجموعة (CH) فقد ظهرت كإشارة احادية عند الموقع δ(5.3ppm) . وإشارة متعددة بـــــــــــــروتونات مجموعة الحلقـــــــــــــات الفنيل ظـــهرت ضـــــمن المدى δ(6.70-8.38) ppm

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب F_{10} والمقاس في مذيب $DMSO-d^6$ الشكل (٥) ظهرت بروتونات (OH) الفينولية عند الموقع δ(8.72ppm) كإشارة احادية . وظهرت حلقات الفنيل كإشارات متعددة ضمن المدى δ(6.63-7.85)ppm. و اما بروتونات حلقة المورفولين ($N-CH_2$) و ($O-CH_2$) وكذلك (NH) فقد ظهرت كإشارة متعددة عند الموقع δ(3.42-3.65) ppm. وقيست أطياف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون ١٣ لقسم من المركبات المحضرة، كما موضحة في أشكال الاطياف. أن ذرات كاربون المركبات العضوية في طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون ($^{13}C-NMR$) تظهر إمتصاصاً في المدى بين δ(0-200ppm)

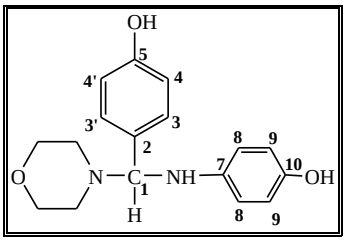
فقد اظهر طيف الكاربون -١٣ للمركب F_2 (الشكل ٦) ذرة كاربون مجموعة CH_3 عند الموقع δ(9.31ppm) . واما ذرة كاربون $N-CH_3$ فقد ظهرت عند الموقع δ(35.23ppm) . وظهرت ذرة كاربون $N-CH_2$ عند الموقع δ(52.31ppm). فيما ظهرت ذرة كاربون $O-CH_2$ عند الموقع δ(62.87ppm). وظهرت ذرة كاربون (٨)عند الموقع δ(81.47ppm). واما ذرات الكاربون (١) و (٢) فقد ظهرت عند الموقعين δ(115.14ppm) و δ(128.39ppm) على التوالي وظهرت ذرة كاربون (٣\ و ٣) عند الموقع δ(123.76ppm) وذرة كاربون (٤) عند الموقع δ(126.14ppm). وظهرت ذرة كاربون على الموقع (٧) و (٩) عند الموقع δ(134.28ppm) و δ(151.22ppm) على التوالي. وظهرت ذرتي كاربون (C-OH) و (C=O) عند الموقعين δ(154.42ppm) و δ(159.48ppm) على التوالي. **واما المركب F_8** (الشكل ٧) فقد اظهر طيف الكاربون-١٣ له ذرات الكاربون التي تحمل الرقم (٧ و ٧\) عند الموقع δ(120.09ppm) . في حين ظهرت ذرات الكاربون (٤\ و ٤) عند الموقع δ(126.59ppm) . فيما ظهرت ذرات الكاربون (٣\ و ٣) عند الموقع δ(135.15ppm) .ذرات الكاربون (٢) و (٦) و(٥) ظهرت عند الموقع δ(118.81ppm) و

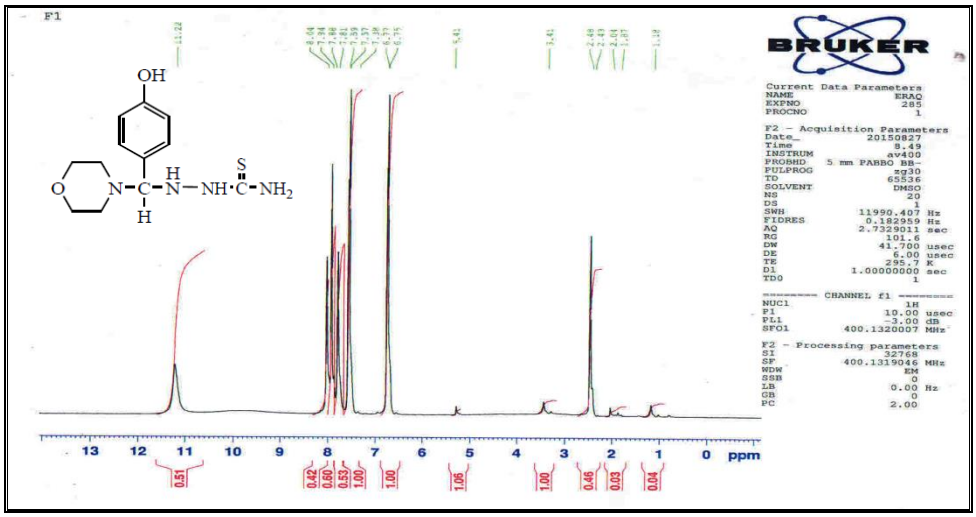
δ(132.20ppm) و δ(153.84ppm) على التوالي. اما ذرات كاربون جزئية المورفولين فقد ظهرت عند الموقعين δ(22.00ppm) و δ(60.62ppm) لذرات كاربون ($O-CH_2$) و ($N-CH_2$) على التوالي.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849



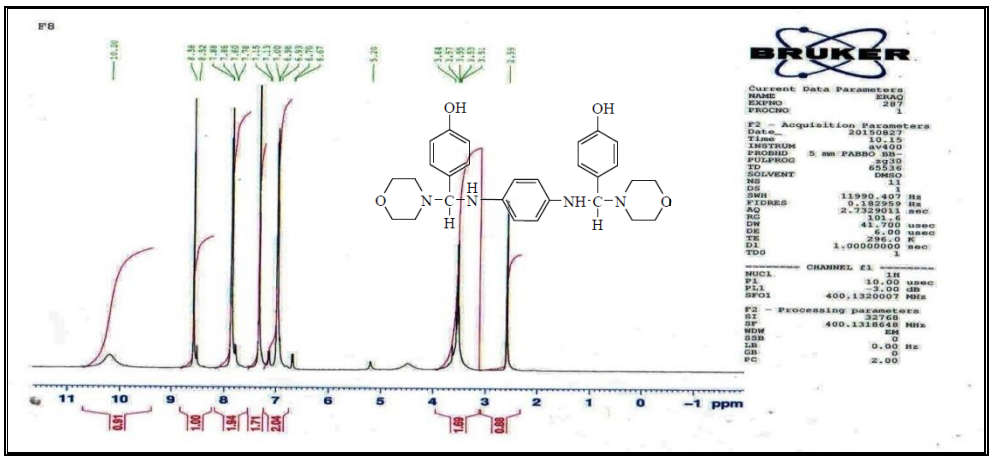
اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون -١٣ للمركب **F_{11}** ذرات الكاربون جزيئة المورفولين عند الموقع δ(60.74ppm) وδ(45.43ppm) والتي اعزيت لـ $O-CH_2$ و $N-CH_2$ على التوالي. وذرات الكاربون (٤) و (٨) عند الموقع δ(115.01ppm) . وكذلك ظهرت إشارة ذرات الكاربون (3) عند الموقع δ(121.55ppm). فيما ظهرت إشارة ذرات الكاربون (٩) عند الموقع δ(127.59ppm) . واما ذرات الكاربون (١٠) و (٥) فقد ظهرت عند الموقعين δ(156.30ppm) و δ(159.39ppm) على التوالي . وذرة كاربون رقم (٢) ظهرت عند الموقع δ(127.34ppm) و ذرة كاربون رقم (٧) عند الموقع δ(142.67ppm). وظهرت إشارة ذرة كاربون رقم (١) عند الموقع δ(94.46ppm) .



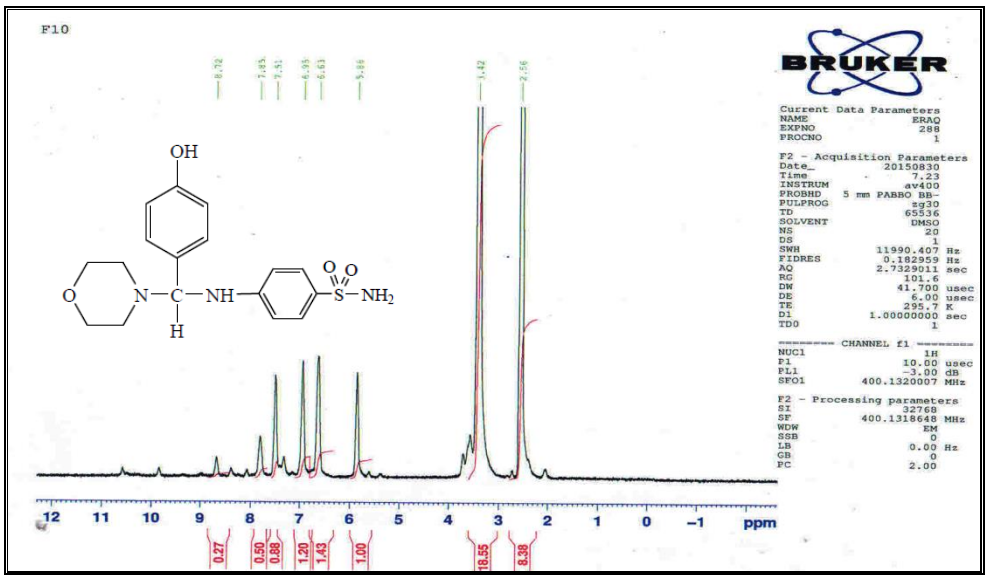


الشكل (٣) : طيف البروتون ^1H NMR للمركب F_1

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

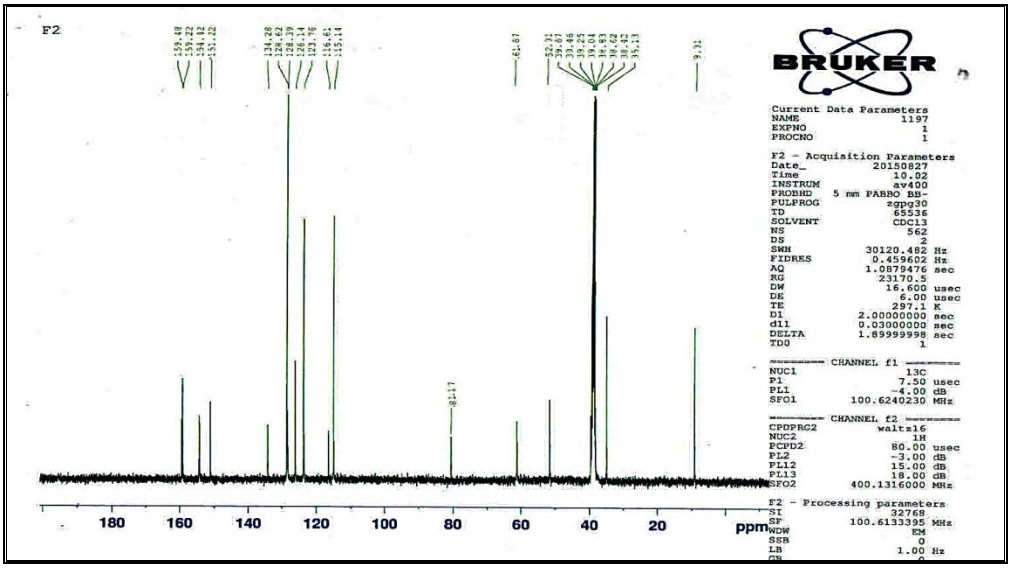


الشكل (٤) : طيف البروتون ^{1}H NMR للمركب F_8

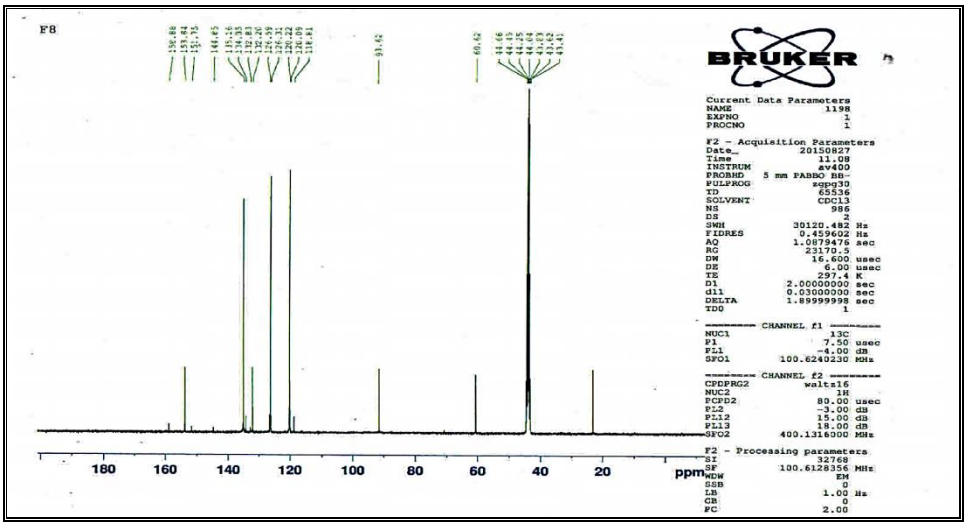


الشكل (٥) : طيف البروتون ^{1}H NMR للمركب F_{10}

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849



الشكل (٦): طيف الكاربون ^{13}C NMR للمركب F_2



الشكل (٧): طيف الكاربون ^{13}C NMR للمركب F_8

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

(References) المصادر

[1] M. Nagham, J. Al-Jamali, ***Kerbala , Un. J.*** (2013),Vol. 11, No. 2.

[2] B. Richart, Der Mannich Peakion , (1959) ***Springer, verlage Bwelin.***

[3] H. Hellmann (1960).***Optiz, Chem.*** weinheim , Germang.

[4] R. O. C. Norman, (1986)"***Principles of Organic synthesis***", Methuen and Co. TD. London, P. 272,.

[5] Jerry March, (2004) "***Addition to Carbon, hetero-Multiple bonds***", Published by Blackle Academic and Professional, 1st ed., pp 1294.

[6] G. Wenzel and P. Laionde (2003),***Syn, Lett.***, 12, PP.1919-1922,.

[7] R. Morrison, and F. Boyd, ***Organic Chem.,*** Part. Chap 19, Page. 628, 629, 632.

[8] H. Khuthier, and M. A. sheat, (1989), ***J. F. Prakt, chemie,*** 2, 187,.

[9] N. K. Vishnoi, (1982)."***Advanced Practical Organic Chemistry***" Vikas Publishing House PVILTD, 364,

[10] P. Mitra, and A. S. Mittra, ***J. Indian, Chem. Soc.,*** (1981); 58(7):695 ***Chem. Abs.,*** 95: 132743, (1982).

[11] F. Collino, and S. Volpe, (1982).***Boll. Chim. Farm,*** 121(4): 167, (1982); ***Chem. Abs.*** 97: 162889,

[12] M.Kumar, A.Verma, K. Saxena, and A. K. Shan, and K. Shanleer, (1989) ***J. Indain, Chem. Sect. B.*** 278(1988); 3(301): ***Chem. Abs.*** 111,.

[13] M. Tramontini and L. Anglio Lini (1994***)"Mannich bases Chem. and uses"***, CRC Press, Boca Raton PP. 17-20,.

[14] B. J. Alloway, and D. C. Agres, (1997)"***Chemical Principles of Environmental Pollution"*** Published by Blackle Academic and Professional, 2nd ed.

[15] F. D. Khalid, (2007), ***Ph. D. Thesis***, University of Tikrit,.

[16] R. M. Silversten, (1988) ***''Spectrometric Identification of Organics Compounds''*** Fracis X. Webster, David J. Kiemle. Un. Of New York.

[17] J. W. Dhore, G. B. Dette, S. P. Waghl, G. D. Thorat, (2011), ***Archires of Applied Science Research,*** 3(1): 407-414,.