

تحضير وتشخيص المتراكبات النانوية باستخدام قواعد شيف وصفائح الكرافين منخفضة التكلفة المعدة بالتقشير الميكانيكي الكروي للفحم المرطب

احمد خميس رمضان^أ ، غزوان حسن عبدالوهاب^ب ، صفاء محمد رشيد^ج
جامعة تكريت / كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الكيمياء^{أ،ب}
جامعة تكريت / كلية الهندسة - قسم الهندسة الكيميائية^ج
Email: ak230032pep@st.tu.edu.iq

مستخلص:

تضمنت هذه الدراسة تحضير قواعد شف المحتوية في تركيبها على حلقة الفيوران من تفاعل الالديهيد الاروماتي [5-(4-Chlorophenyl) furfural] مع معوضات الانيلين في الموقع بارا [-OCH₃, -CH₃, -Cl, -Br, -NO₂]. شخّصت المركبات العضوية المحضرة باستخدام درجة الانصهار، والأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، والرنين النووي المغناطيسي للبروتون (¹H.NMR)، وكذلك الرنين النووي المغناطيسي للكربون (¹³C.NMR)، تم تحضير أيضاً صفائح الكرافين النانوية منخفضة التكلفة عن طريق طحن كرات للفحم المرطب بقطرات من الماء منزوع الأيونات، واستُخدمت لتحضير خمس متراكبات نانوية بطريقة التصعيد الكيميائي مع قواعد شف المحضرة وبوجود مذيب الدايبوكسان، وُصفت المتراكبات النانوية المُحضرة بطرق طيفية مثل أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، وحيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر المسح الإلكتروني (FESEM)، ومجهر القوة الذرية (AFM)، والمساحة السطحية (BET).
الكلمات المفتاحية: الكرافين، قواعد شف، متراكبات نانوية .

Preparation and Characterization of Nanocomposites Using Schiff Bases and Low-Cost Graphene Sheets Prepared by Spherical Mechanical Exfoliation of Hydrated Coal

Ahmed Khamis Ramadan^A, Ghazwan Hassan Abdulwahab^B, Safaa Mohammed Rashid^C
Tikrit University / College of Education for Pure Sciences - Department of Chemistry A, B
Tikrit University / College of Engineering - Department of Chemical Engineering C
Email: ak230032pep@st.tu.edu.iq

Abstract

This study involved the preparation of Schiff bases containing a furan ring in their structure by the reaction of aromatic aldehyde [5-(4-Chlorophenyl)furfural] with aniline substituents in the para-position [-OCH₃, -CH₃, -Cl, -Br, -NO₂]. The prepared organic compounds were characterized using melting point, infrared (FT-IR), proton nuclear magnetic resonance (¹H.NMR), and carbon nuclear magnetic resonance (¹³C.NMR). Low-cost graphene nanosheets were also prepared by grinding coal balls moistened with droplets of deionized water. These were used to prepare five nanocomposites by chemical sublimation with prepared Schiff bases in the presence of dioxane solvent. The prepared nanocomposites were characterized by spectroscopic methods such as FT-IR spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM), and surface area analysis (BET).

Keywords: graphene, Schiff bases, nanocomposites .

واسع في الصناعات القائمة على النانو مركبات⁽⁶⁾.

المقدمة

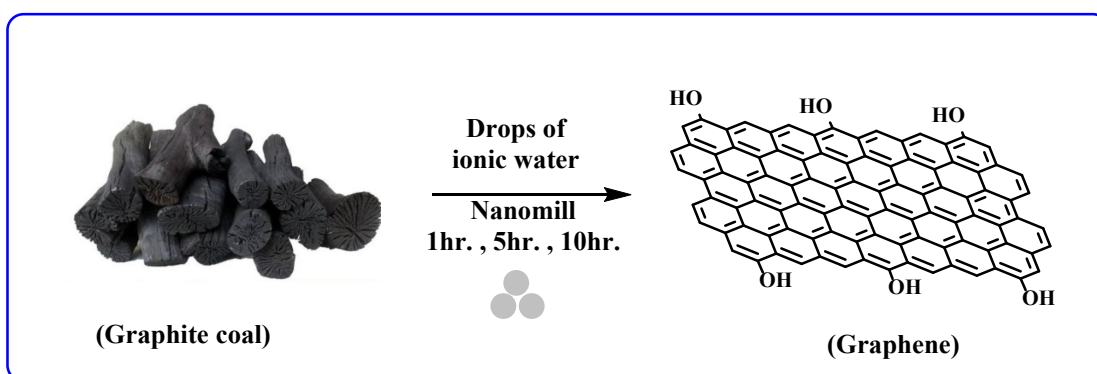
تعتبر قواعد شيف مركبات مهمة في الكيمياء العضوية تحتوي على مجموعة فريدة في تركيبها وهي المجموعة الايمينية لأنها يتم تحضيرها عن طريق عملية تكثيف المركبات المحتوية على الكاربونيل مع الأمينات الأولية⁽¹⁾. وكان هذا العالم (هوكو شيف) أول من قام بتحضير قواعد شيف والتي لها أهمية كبيرة في تحضير العديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة وذلك لأهميتها وتطبيقاتها في مجالات عديدة مثل الكيمياء غير العضوية والتحليلية⁽²⁾. فهي مهمة للغاية وتعتبر وسيطاً مهماً في العديد من التفاعلات مثل التفاعلات الأنزيمية. ويتم ذلك من خلال تفاعل الإنزيم مع المجموعة الايمينية الموجودة في قواعد شيف⁽³⁾.

الكرافين هو شكل جديد من الكربون تم اكتشافه حديثاً. وهي عبارة عن طبقة كربونية على شكل قرص العسل ثنائية الأبعاد وعالية الكثافة. حيث انها تمتلك خصائص فريدة تجعلها مادة مثيرة للاهتمام للعديد من التطبيقات الصناعية⁽⁴⁾. إن تهجين جميع صفائح الكرافين النانوية هو (SP^2) لأنه يحتوي على روابط مزدوجة في مواقع رابطة معينة. نظراً لأن النانوكرافين له فجوة طاقة صفرية، فهو موصل جيد⁽⁵⁾. وبسبب هذا، يتمتع الكرافين بموصلية أعلى من جميع المواد النانوية وغير النانوية الأخرى، وأفضل حتى من المعادن، ولأن الكربون الذي يتكون منه الكرافين هو أخف وأقوى مادة، فإنه يسمى (الكربون الفائق). بالإضافة إلى ذلك، يتمتع الكرافين بخصائص فيزيائية وكيميائية وبصرية وميكانيكية وحرارية. هذه الخصائص تجعلها مادة مستخدمة على نطاق

الجزء العملي

تحضير صفائح الكرافين النانوية من الفحم التجاري (G)

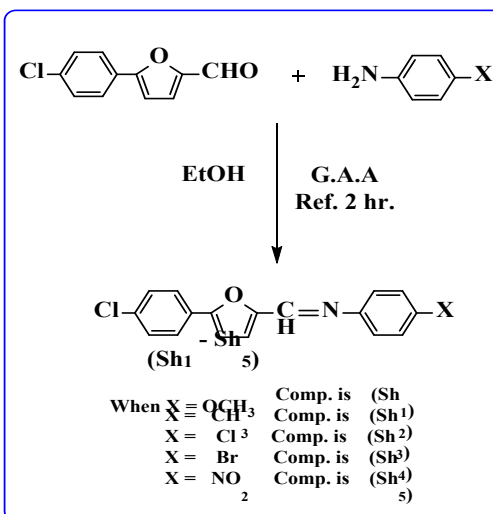
تم استخدام (50g) من الفحم التجاري وطحنه أولاً بواسطة هاون ومدق للحصول على مسحوق الفحم ومن ثم تم إعادة طحنه ثانياً باستخدام جهاز الطاحونة النانوية ذات التصميم الخاص مع الترطيب بواسطة (1ml) من الماء منزوع الأيونات لكل (10g) لمدة (ساعة واحدة)، تم إعادة عملية التحضير ولكن بأوقات زمنية مختلفة (خمس ساعات، عشر ساعات) وبعد اجراء قياس الاشعة السينية والمجهر الالكتروني الماسح تبين ان افضل عملية تقشير ميكانيكي حصلت في الكمية التي طحنت لمدة (عشر ساعات) لذلك تم اعتمادها واهمال الوقت (ساعة واحدة، خمس ساعات) فتم الحصول على صفائح الكرافين النانوية من الفحم التجاري المطحون لمدة عشر ساعات (G)⁽⁷⁾ وكما مبين في مخطط التفاعل التالي:-



المخطط (1): مراحل تحضير صفائح الكرافين (G) النانوية من التقشير الميكانيكي لكرافيت الفحم التجاري.

وبعد التأكد من تسخين المحلولين تم مزجهما بالإضافة المباشرة لمحلول الأمين الاروماتي إلى محلول الألددهايد، استمر التصعيد الإرجاعي لمزيج التفاعل لمدة (2 ساعة)، وبعد انتهاء مدة التصعيد برد المحلول في حمام ثلجي، رشحت البلورات ثم أعيد بلورتها من الإيثانول المطلق فتم الحصول على قاعدة شف المحتوية على حلقة الفيوران (Sh₁)، وباستعمال الطريقة ذاتها حُضرت قواعد شف المحتوية حلقة الفيوران (Sh₂ - Sh₃) الأخرى⁽⁸⁾، وكما مبين في مخطط التفاعل التالي:

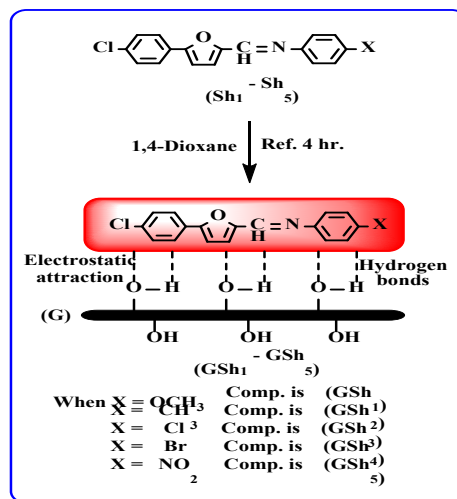
تحضير قواعد شف المحتوية حلقة الفيوران (Sh₁ - Sh₃) في دورق دائري سعته (100ml) ومزود بمحرك مغناطيسي ومكثف تصعيد تم اذابة المولات (0.002mol, 0.5g) من الألددهايد المحتوي على حلقة فيوران [5-(4-chlorophenyl) furfural] بالتسخين في (20ml) من الإيثانول المطلق مع إضافة قطرات من حامض الخليك الثلجي بوصفه عاملاً مساعداً، وفي نفس الوقت أُذيت المولات المكافئة (0.002mol, 0.297g) من الأمين الاروماتي [4-Methoxy aniline] من نفس المذيب في بيكر،



المخطط (2): تحضير قواعد شف المحتوية حلقة الفيوران (Sh₁ - Sh₃).

(C°)، وبعد انتهاء مدة التصعيد ترك المحلول ليبرد ثم أضيف ماء منزوع الأيونات فلو حظ تكون راسب سميك القوام ومن ثم رشح باستخدام جهاز الفلتر النانوي مع الغسل عدة مرات بالماء منزوع الأيونات، بعدها ترك للتجفيف عند درجة حرارة (50 C°) لحين ثبات الوزن فتم الحصول على متراكب كرافين قاعدة شَف المحتوية حلقة الفيوران (GSh₁)، وباستعمال الطريقة ذاتها حُضرت متراكبات كرافين قواعد شَف المحتوية حلقة الفيوران (GSh₂ - GSh₃) الأخرى⁽⁹⁾، وكما مبين في مخطط التفاعل التالي:

تحضير متراكبات كرافين قواعد شَف المحتوية حلقة الفيوران (GSh₁-GSh₃) في دورق دائري سعته (100ml) مزود بمكثف ومحرك مغناطيسي تم مزج كل من صفيحة الكرافين (G) وقاعدة شَف المحتوية حلقة فيوران (Sh₁) المحضرتين بنسب اوزان متساوية (1:1) كل منهما في (20ml) من مذيب الداويكسان ووضعها للتشيع في جهاز الموجات فوق الصوتية عند درجة حرارة (50 C°) وتردد (50Hz) لمدة (60 دقيقة) ولحين تحول المزيج العالق الى مزيج رائق، ثم صعد المزيج لمدة (4 ساعات) عند درجة حرارة (100



المخطط (3): تحضير متراكبات كرافين قواعد شَف المحتوية حلقة الفيوران (GSh₁ - GSh₃).

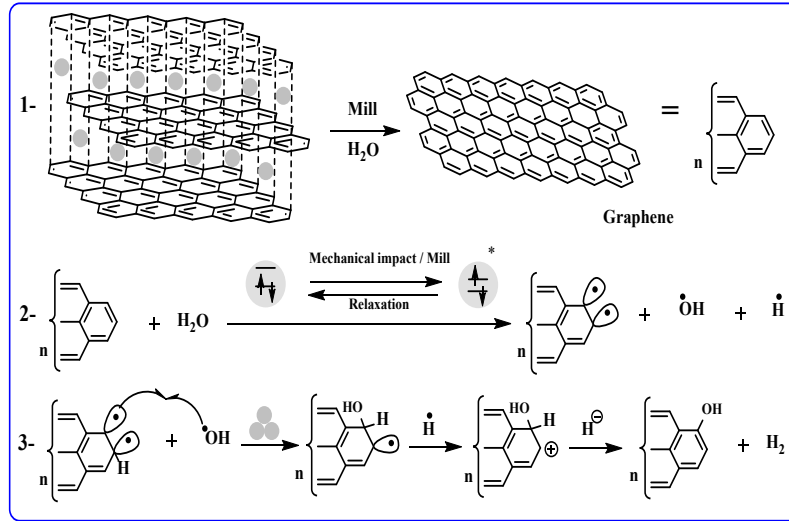
منفصلة⁽¹⁰⁾، في الخطوة الثانية ونتيجة لاستمرار تصادمات كرات الطحن الملتصق بها صفائح الجرافين المتكونة نتيجة الترتيب بواسطة قطرات الماء منزوع الأيونات فان ذلك يؤدي إلى انتقال إلكترونات الاواصر (π) لذرات الكربون في طبقات الجرافين والأصرة (δ) بين أيونات الماء منزوع الأيونات من الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة، ونتيجة لذلك تنكسر هذه الاواصر وتتكون جذور حرة مؤقتة على ذرات الكربون في طبقات الجرافين المنفصلة وكذلك على

النتائج والمناقشة

المركب: صفائح الكرافين (G)

ان ميكانيكية التقشير الميكانيكي لجرافيت الفحم التجاري تكون من نوع ميكانيكية الجذور الحرة، ففي الخطوة الاولى فان الاصطدامات القوية والسريعة عالية الضغط لكرات الطحن مع مادة جرافيت الفحم التجاري تؤدي الى التغلب على قوى فاندرفالز الضعيفة والتي تربط بين صفائح الجرافين المكونة للجرافيت فينتج عن ذلك صفائح جرافين

أيونات الماء منزوع الأيونات، وهذه الجذور الحرة الوقتية يحدث بينها تفاعل فتنتج بذلك صفائح الكرافين حاملة لمجاميع هيدروكسيل، وكما موضح في مخطط الميكانيكية المقترحة التالية⁽¹¹⁾:

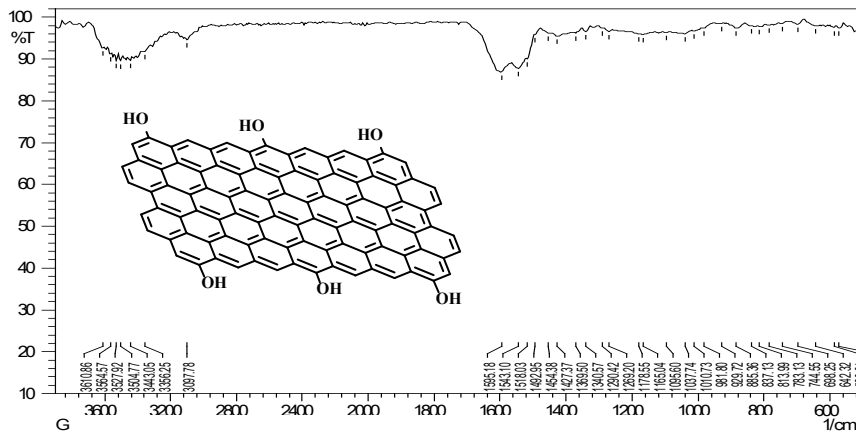


المخطط (4): ميكانيكية تحضير صفائح الكرافين (G) النانوية من التقشير الميكانيكي لكرافيت الفحم التجاري.

امتصاص مط الأصرة (C-H) في تركيب الحلقة الأروماتية عند العدد الموجي (3097cm⁻¹), كما ظهرت حزم امتصاص مط الأصرة (C=C) في تركيب الحلقات الأروماتية عند مدى العدد الموجي (1595-1427cm⁻¹)⁽¹²⁾, الشكل الآتي (1) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لصفائح الكرافين المحضرة من طحن الفحم عشر ساعات (G).

الاشعة تحت الحمراء FT-IR

اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR حزم إلامتصاص العائدة للمجاميع الفعالة الرئيسية في تركيب صفائح الكرافين المحضرة من طحن الفحم عشر ساعات (G)، اذ تم ظهور حزمة امتصاص مط الأصرة (O-H) الفينولية عند مدى العدد الموجي (3610-3356cm⁻¹)، وظهور حزمة



الشكل (1): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR لصفائح الكرافين (G) النانوية من التقشير الميكانيكي لكرافيت الفحم التجاري.

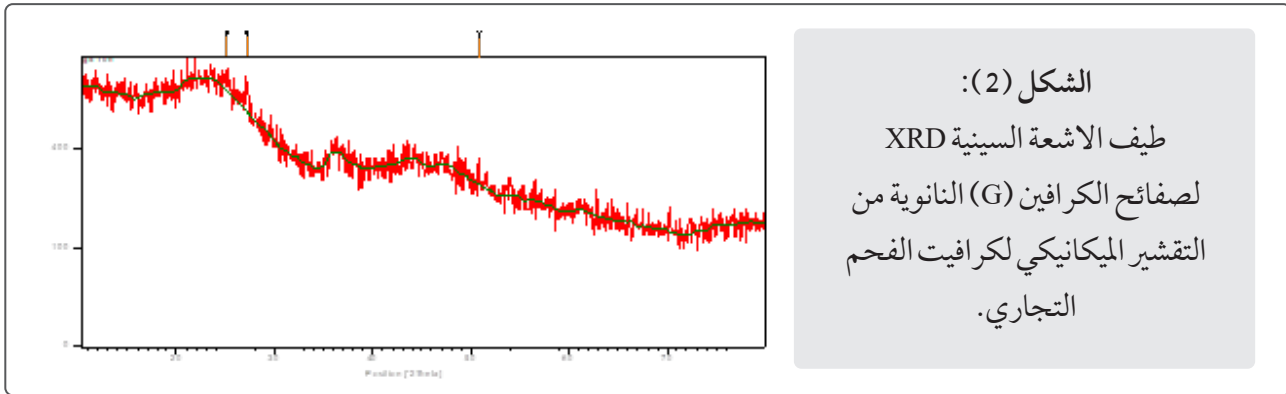
الاشعة السينية XRD

حجم حبيبات (D=28.27-93.18) وعدد طبقات (n=7.97-52.15) وبمسافات بينها (d=3.54567-1.79606)⁽¹³⁾، كما هو موضح في الشكل (2).

أظهر طيف الاشعة السينية XRD لصفائح الجرافين المحضرة (G) قيم زاوية (2θ) عند مدى الموقع (25.09517-50.7934) وبمدى

الشكل (2):

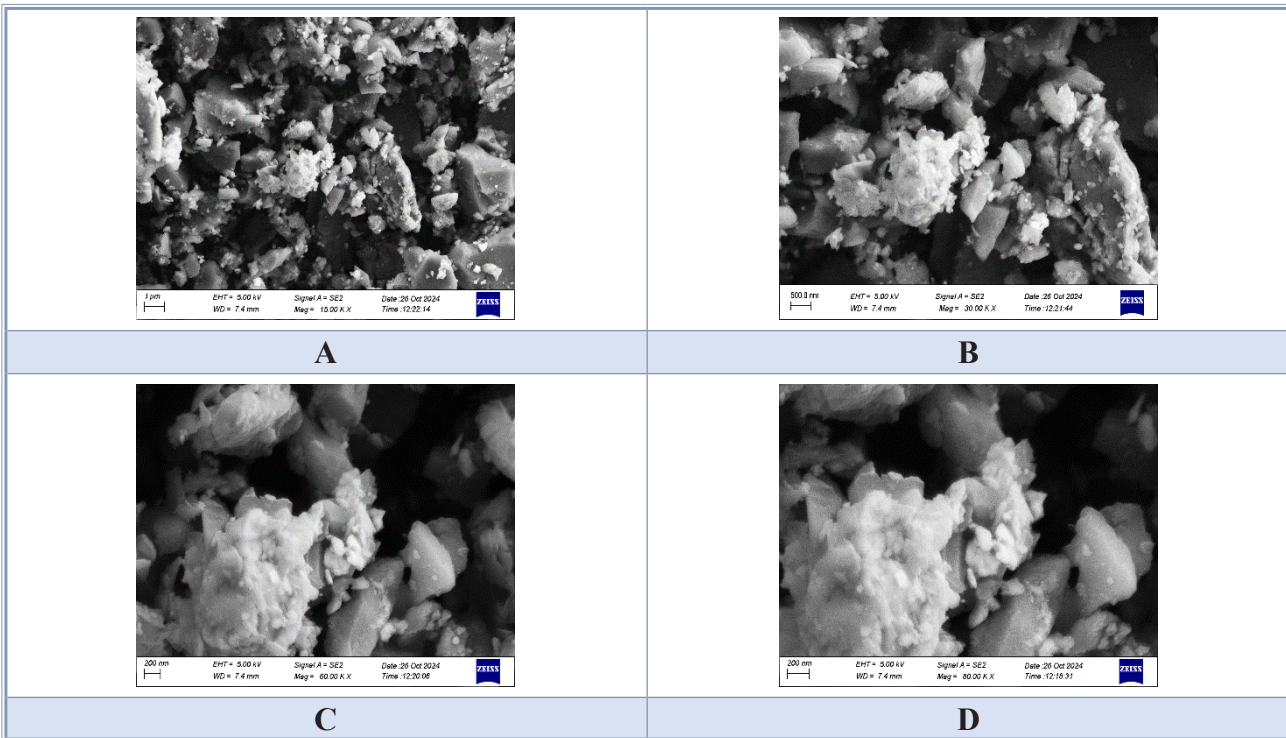
طيف الاشعة السينية XRD لصفائح الكرافين (G) النانوية من التقشير الميكانيكي لكرافيت الفحم التجاري.



الى عملية الطحن ذات الضغط العالي والسريع للكرات الصلدة مع كرافيت الفحم التجاري التي استخدمت اثناء عملية التحضير. 2. يبلغ الحجم النانوي للمركب المحضر (13.67-78.02 nm).

المجهر الالكتروني الماسح SEM

من ملاحظة الصور المورفولوجية SEM لصفائح الكرافين المحضرة من طحن الفحم عشر ساعات (G)⁽¹⁴⁾، الموضحة في الشكل (3) تبين الآتي: 1. ظهور تجمعات نانوية ومايكروية على سطح صفيحة الكرافين النانوية ويعزى سبب ذلك



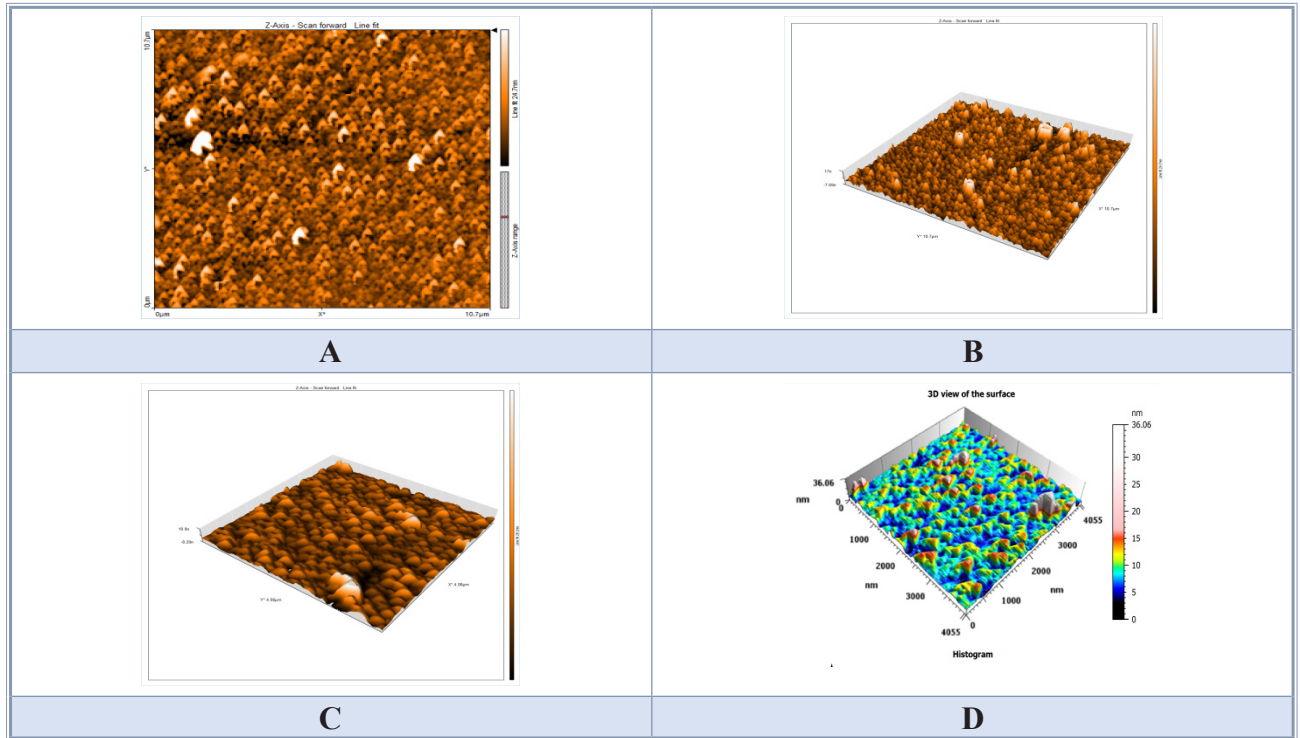
الشكل (3): طيف المجهر الالكتروني الماسح SEM لصفائح الكرافين (G) النانوية من التقشير الميكانيكي لكرافيت الفحم التجاري.

الصفحة وبارتفاع يصل الى (36nm) اما باقي الصفحة فتكون بشكل تضاريس موحدة الارتفاع. 4. ظهرت العديد من المعاملات السطحية والتي هي جذر مربع متوسط الارتفاع ($Rq=5.944\text{nm}$) ومتوسط الارتفاع الحسابي ($Ra\text{ nm}$) وأقصى ارتفاع ذروة ($Rp=59.62\text{ nm}$) وأقصى عمق للحفرة ($Rv=14.99\text{ nm}$) وأقصى ارتفاع ($Rz=74.61\text{nm}$) ودرجة انحراف الخشونة ($Rsk=1.359\text{ nm}$) وكذلك التقوس ($Rku=9.975\text{ nm}$).

مجهر القوة الذرية AFM

اظهرت صور مجهر القوة الذرية AFM لصفائح الكرافين المحضرة من طحن الفحم عشر ساعات (G)⁽¹⁵⁾، الموضحة في الشكل (4) الآتي:

1. ظهور قمم جبلية وبركانية منتشرة بشكل واسع على سطح صفيحة الكرافين B.
2. ظهور حواف متشخنة على أطراف صفيحة الكرافين C.
3. وجود قمم مرتفعة في وسط اطراف



الشكل (4): طيف مجهر القوة الذرية AFM لصفائح الكرافين (G) النانوية من التقشير الميكانيكي لكرافيت الفحم التجاري.

حلقة فيوران تحدث وفق ميكانيكية الإضافة النيوكيلوفيلية التي تتضمن ستة خطوات أفقي الخطوة الأولى يتم برتنة مجموعة الكربونيل في الألد هاييد بواسطة بروتون الحامض المحفز (حامض الخليك الثلجي) والتي تعاني في الخطوة الثانية هجوماً من قبل المزدوج الألكتروني لذرة نروجين مجموعة

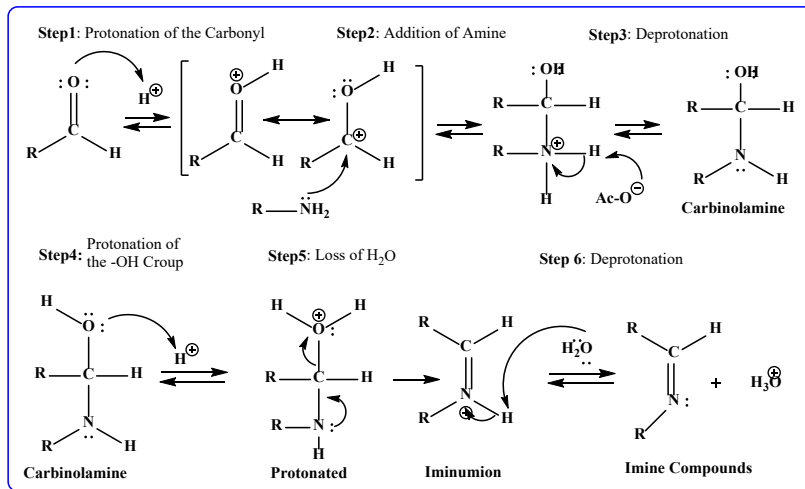
تم حساب المساحة السطحية لصفائح الكرافين (G) النانوية من التقشير الميكانيكي لكرافيت الفحم التجاري والتي تساوي ($178.5\text{ m}^2/\text{g}$).

المركبات: قواعد شف المحتوية حلقة فيوران ($\text{Sh}_1\text{-Sh}_3$)

ان ميكانيكية تفاعل تحضير قواعد شف المحتوية

الألكترون الحرة لذرة النتروجين بحذف جزيئة ماء من خلال تكوين الاصرة المزدوجة لتعطي أيون إلامينيوم (Iminium ion) والذي يسحب منه بروتون بواسطة جزيئة الماء المحذوفة لتتكون قواعد شف⁽¹⁶⁾، وكما مبين في الخطوات الست لمسار ميكانيكية تحضير قواعد شف المحتوية حلقة فيوران.

الأمين (NH_2) في الخطوة الثالثة يقوم الجزء المتبقي من الحامض بحذف البرتون من ذرة النتروجين المبرتنة لينشأ مركب وسطي متعادل يدعى (Carbinolamine) الذي يحتوي على مجموعة الهيدروكسيل والتي يتم تلتقط بروتون حامض الخليك الثلجي في الخطوة الرابعة، في الخطوة الخامسة يقوم المزدوج



المخطط (5): الميكانيكية العامة لتحضير قواعد شف.

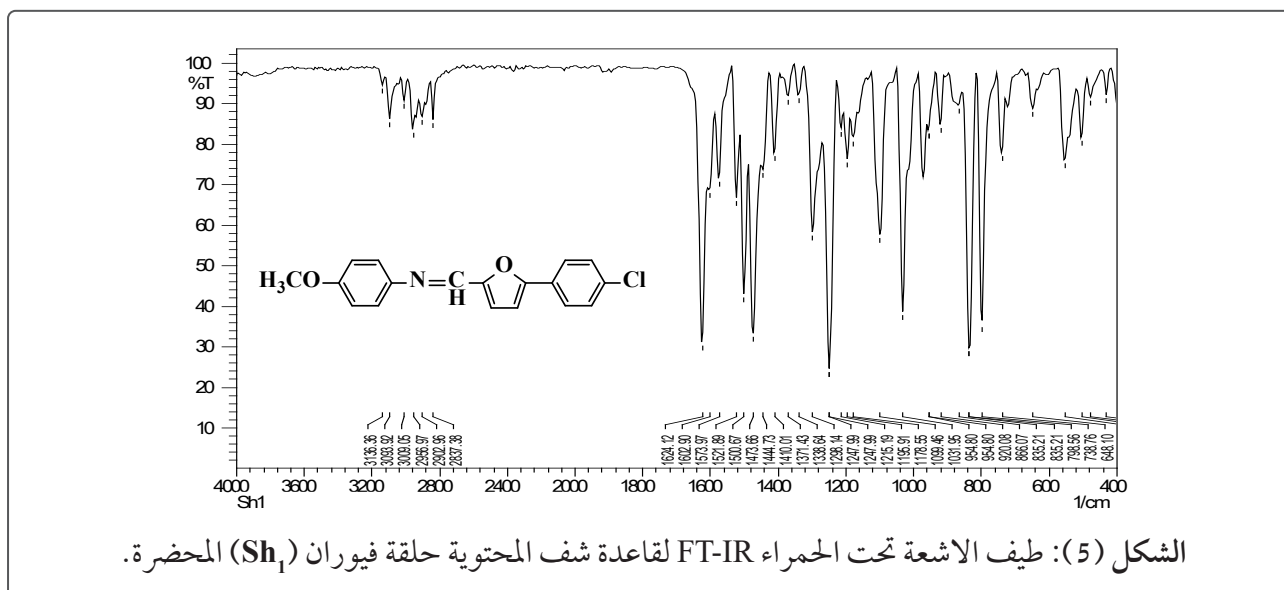
العدد الموجي ($1627-1620\text{cm}^{-1}$) مما يعطي ذلك دليلاً اولياً آخر على تكوّن مجموعة الايمين التابعة لقواعد شف المحتوية حلقة فيوران. ولوحظ في جميع أطيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لقواعد شف المحتوية حلقة فيوران المحضرة ظهور حزم امتصاص المجاميع الموجودة في طرفي مجموعة الإيمين عند مديات الاعداد الموجية التالية: ($3157-3136\text{cm}^{-1}$) عائدة إلى مط الأصرة (C-H) في تركيب الحلقة الأروماتية، و($3103-3091\text{cm}^{-1}$) عائدة إلى مط الأصرة (CH=) الأولفينية التابعة لمجموعة الايمين، و($3026-3009\text{cm}^{-1}$) عائدة إلى مط الأصرة (CH=) الأولفينية التابعة لحلقة الفيوران،

الاشعة تحت الحمراء FT-IR

شخصت قواعد شف المحتوية حلقة فيوران المحضرة بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء FT-IR عن طريق اختفاء حزمتي امتصاص الاهتزاز الإمتطاطي المتناظر وغير المتناظر العائد لمط الأصرة (N-H) في المجموعة الأمينية (NH_2) الذي يتراوح مداها عند العدد الموجي ($3500-3200\text{cm}^{-1}$) وحزم الإمتصاص الإمتطاطي عند العدد الموجي ($1710-1685\text{cm}^{-1}$) التي تعود لاهتزازات مجموعة الكاربونيل (C=O) في الألدهاييد الحاوي على حلقة الفيوران، وبنفس الوقت ظهور حزم امتصاص جديدة تعود للمجموعة الفعالة المميزة لقواعد شف المحضرة (C=N-) والتي تتراوح عند

(Sh₅) المحتوي في تركيبه على تعويض مجموعة النتروز (-NO₂) موقعين لحزم الإمتصاص إذ إن موقع الحزمة الأولى ظهر عند العدد الموجي (1506cm⁻¹) وموقع الحزمة الثانية ظهر عند العدد الموجي (1340cm⁻¹)⁽¹⁷⁾، الشكل الآتي (5) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لقاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (Sh₁) المحضرة.

و(2968-2837cm⁻¹) عائدة إلى مط الآصرة (C-H) للمجاميع الإليفاتية المتناظرة وغير المتناظرة في المركبين (Sh₁, Sh₂) فقط، و(1602-1408cm⁻¹) عائدة إلى مط الآصرة (C=C) الأوفينية وكذلك الموجودة في تركيب الحلقات الاروماتية، و(835-798cm⁻¹) عائدة إلى معوضات الهالوجين (C-Cl) و(C-Br) في المركب (Sh₄) فقط، وأعطى المركب



الشكل (5): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لقاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (Sh₁) المحضرة.

الجدول الآتي (1) يوضح قيم حزم الإمتصاص بطيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لقواعد شف المحتوية حلقة فيوران (Sh₁-Sh₃) المحضرة.

الجدول (1): قيم حزم الإمتصاص بطيف FT-IR لقواعد شف المحتوية حلقة فيوران (Sh₁-Sh₃) المحضرة.

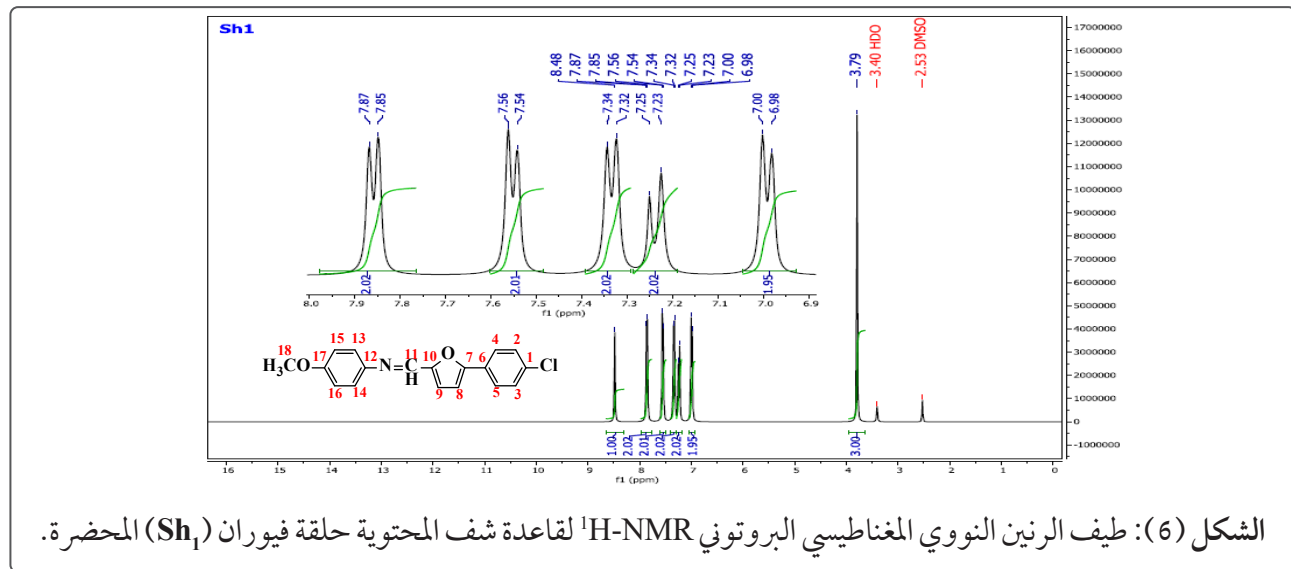
Co.	Group	=C-H Aro.	=C-H Imi.	=C-H Oli.	-C-H Alph.	C=N Imi.	C=C Aro.
Sh ₁	-OCH ₃	3136	3093	3009	2956-2837	1624	1602-1410
Sh ₂	-CH ₃	3138	3097	3022	2968-2858	1626	1595-1410
Sh ₃	-Cl	3136	3095	3026	---	1620	1600-1408
Sh ₄	-Br	3136	3091	3024	---	1622	1597-1408
Sh ₅	-NO ₂	3157	3103	3022	---	1627	1600-1413

فيوران (Sh₁, Sh₃)، إذ أظهر طيف قاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (Sh₁) إشارة أحادية واضحة

الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ¹H.NMR تم تحليل بعض من قواعد شف المحتوية حلقة

الإزاحة الكيميائية [δ=7.25-7.23ppm] تعزى إلى البروتونين في المجموعة [-CH=C] ضمن تركيب حلقة الفيوران الخماسية، كما أظهر الطيف إشارة أحادية واضحة عند الإزاحة الكيميائية [δ=3.79ppm] تعزى إلى بروتون مجموعة الميثوكسي [Ar-OCH₃]⁽¹⁸⁾، الشكل الآتي (6) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹H-NMR لقاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (Sh₁) المحضرة.

عند الإزاحة الكيميائية [δ=8.48ppm] تعزى إلى البروتون مجموعة اليمين [-CH=N-]، وأظهر الطيف أربعة إشارات ثنائية واضحة ومنفصلة عائدة إلى بروتونات الحلقتين الأروماتيتين [2Ar-H] الموجودتين على طرفي مجموعة اليمين عند الإزاحة الكيميائية [δ=7.87-6.98ppm]، ويتخلل الإشارات الثنائية الأربعة العائدة لبروتونات الحلقات الأروماتية إشارة ثنائية خامسة عند



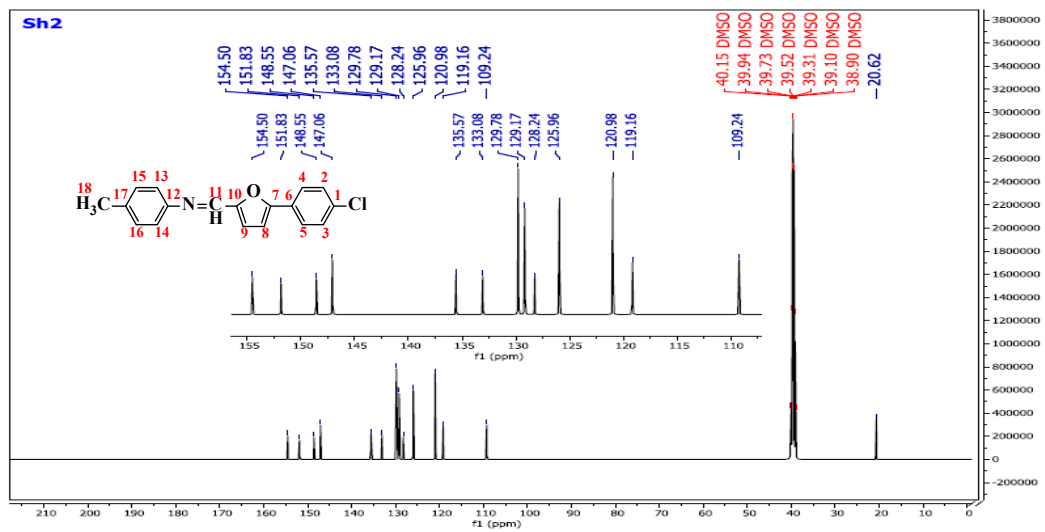
الجدول (2) يبين قيم الإزاحات الكيميائية بصورة مفصلة لقواعد شف المحتوية حلقة فيوران (Sh₁, Sh₃) المحضرة والمشخصة بطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹H-NMR.

الجدول (2): قيم الإزاحات الكيميائية بطيف ¹H-NMR لقواعد شف المحتوية حلقة فيوران (Sh₁, Sh₃) المحضرة.

Protons	Sh ₁			Sh ₃		
	Type of single	No. of Protons	Chemical Shift	Type of single	No. of Protons	Chemical Shift
H ^{2,3}	d	2	7.56-7.54	d	2	7.58-7.56
H ^{4,5}	d	2	7.87-7.85	d	2	7.88-7.86
H ^{8,9}	d	2	7.25-7.23	d	2	7.31-7.30
H ¹¹	s	1	8.48	s	1	8.47
H ^{13,14}	d	2	7.34-6.32	d	2	7.34-6.32
H ^{15,16}	d	2	7.00-6.98	d	2	7.48-7.46
H ¹⁸	s	3	3.79	---	---	---

تركيب حلقة الفيوران [C-O-C] عند مدى الإزاحة الكيميائية [δ=154.50-151.83ppm]، وإشارة تعود الى الكربون ضمن تركيب حلقة الفيوران والمتصله بمجموعة اليمين [N=CH-C-] عند الإزاحة الكيميائية [δ=151.83ppm]، وإشارتين الاولى عند الإزاحة الكيميائية [δ=119.16ppm] والثانية عند الإزاحة الكيميائية [δ=109.24ppm] لذرتي الكربون في المجموعة [=CH-CH=] ضمن تركيب حلقة الفيوران، وإشارة تعود الى كربون مجموعة الميثيل [Ar-CH₃] عند الإزاحة الكيميائية [δ=20.62ppm]⁽¹⁹⁾، الشكل الآتي (7) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ¹³C-NMR لقاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (Sh₂) المحضرة.

الرنين النووي المغناطيسي للكربون ¹³C-NMR تم التأكد من صحة الطريقة المتبعة في تحضير قاعدة شف المحتوية حلقة فيوران وتكون الناتج عن طريق تشخيص بعض منها (Sh₂, Sh₃) طيفياً بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون، إذ أظهر الطيف التابع لقاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (Sh₂) إشارة عند الإزاحة الكيميائية [δ=148.55ppm] تعزى إلى كربون مجموعة اليمين [-CH=N-]، وأظهر الطيف ثمان إشارات عائدة إلى كربونات الحلقتين الاروماتيتين عند مدى الإزاحة الكيميائية [δ=147.06-120.98 ppm]، ويتخلل الاشارات الثمانية العائدة لكربونات الحلقات الاروماتية اشارتين تعود الى ذرتي الكربون المتصلة بذرة الاوكسجين ضمن



الشكل (7): طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ¹³C-NMR لقاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (Sh₂) المحضرة.

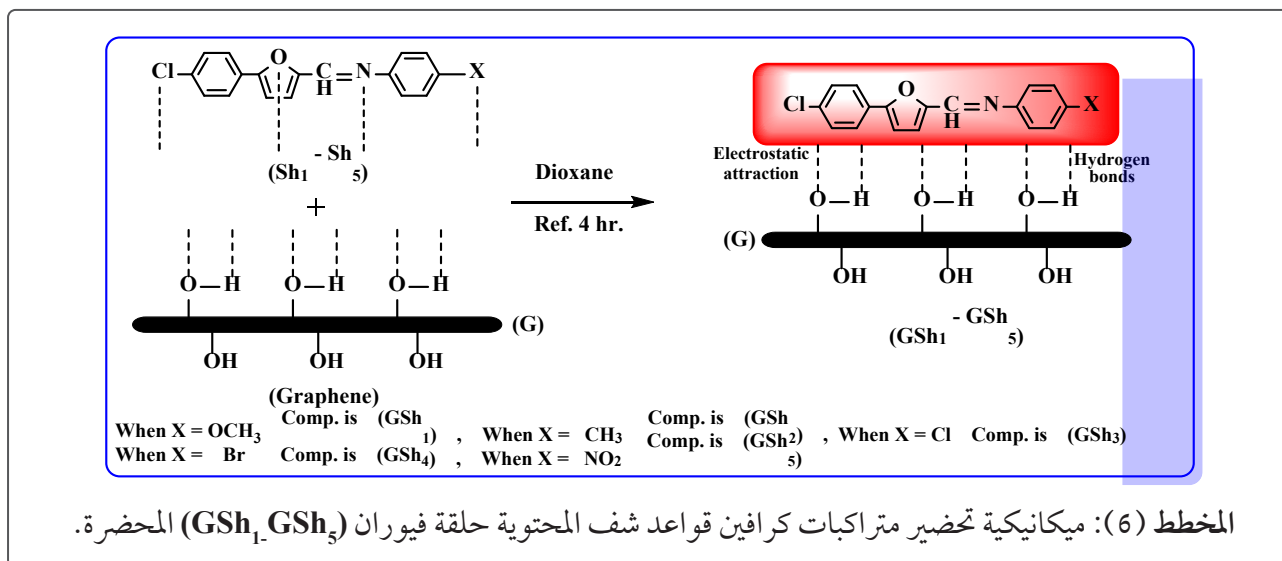
الجدول (3) يُبين قيم الإزاحات الكيميائية بصورة مفصلة لقواعد شيف المحتوية حلقة فيوران (Sh_2 , Sh_3) المحضرة والمشخصة بطيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C -NMR.

الجدول (3): قيم الإزاحات الكيميائية بطيف ^{13}C -NMR لقواعد شيف المحتوية حلقة فيوران (Sh_2 , Sh_3) المحضرة.

Carbons	Sh_2			Sh_3		
	Type of single	No. of Carbon	Chemical Shift	Type of single	No. of Carbon	Chemical Shift
C ¹	s	1	135.57	s	1	134.72
C ^{2,3}	s	2	129.17	s	2	112.83
C ^{4,5}	s	2	129.78	s	2	126.88
C ⁶	s	1	147.06	s	1	136.05
C ⁷	s	1	154.50	s	1	152.30
C ⁸	s	1	119.16	s	1	122.47
C ⁹	s	1	109.24	s	1	109.87
C ¹⁰	s	1	151.83	s	1	157.43
C ¹¹	s	1	148.55	s	1	156.18
C ¹²	s	1	133.08	s	1	145.33
C ^{13,14}	s	2	125.96	s	2	127.18
C ^{15,16}	s	2	120.98	s	2	129.77
C ¹⁷	s	1	128.24	s	1	151.62
C ¹⁸	s	1	20.62	---	---	---

تكوينها لآواصر هيدروجينية في صفيحة الكرافين هي [ذرات الهيدروجين والاكسجين لمجاميع الهيدروكسيل في حافات الصفيحة]، في حين ان المواقع المحتمل تكوينها لآواصر هيدروجينية في المركب العضوي المضاف هي [ذرة اوكسجين حلقة الفيوران، ذرة نتروجين مجموعة الايمين، ذرة الكلور والمجموعة X المعوضتين على الحلقات الاروماتية ما عدا المتراكب (GSh_2)⁽²⁰⁾، وكما موضح في مخطط الميكانيكية المقترحة التالية:

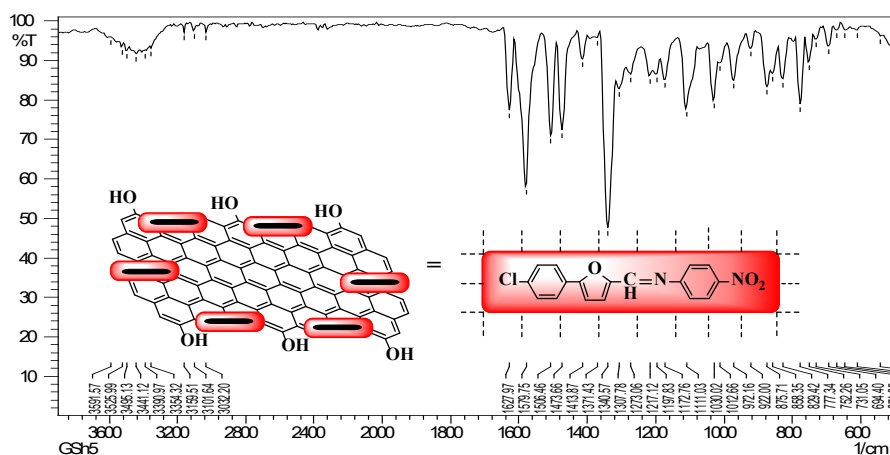
المركبات: متراكبات كرافين قواعد شيف المحتوية حلقة فيوران (GSh_1 - GSh_3) ان ميكانيكية تحضير هذه المتراكبات تشترط امتلاك صفيحة الكرافين او المركب العضوي المضاف لذرات هيدروجين واقعة بين ذرتين ذات كهروسالبية عالية ومحتوية على ازواج الكترونية غير متآصرة فيؤدي ذلك الى تكوين آواصر هيدروجينية بواسطة التجاذب الكهروستاتيكي المستقطب بين صفيحة الكرافين والمركب العضوي المضاف وتكوين المتراكب النانوي، وان المواقع المحتمل



عائدة إلى مط الأصرة (=CH) الأولفينية التابعة حلقة الفيوران عند مدى العدد الموجي (-3101 3032cm⁻¹)، وظهرت حزمة امتصاص مجموعة الايمين (-C=N) التابعة لقواعد شف عند العدد الموجي (1627cm⁻¹)، كما وظهرت حزم امتصاص مط الأصرة (C=C) الأولفينية وكذلك الموجودة في تركيب الحلقات الاروماتية عند مدى العدد الموجي (1579-1413cm⁻¹)⁽²¹⁾، الشكل الآتي (8) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لمترابك كرافين قاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (GSh₅) المحضر.

الاشعة تحت الحمراء FT-IR

اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR حزم إلى امتصاص العائدة للمجاميع الفعالة الرئيسية في تركيب مترابك كرافين قاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (GSh₅)، اذ تم ظهور حزمة امتصاص مط الأصرة (O-H) الفينولية عند مدى العدد الموجي (3591-3354cm⁻¹)، وظهرت حزمة امتصاص مط الأصرة (C-H) في تركيب الحلقة الأروماتية عند العدد الموجي (3159cm⁻¹)، في حين ظهرت حزم امتصاص الاولى عائدة إلى مط الأصرة (=CH) الأولفينية التابعة لمجموعة الايمين والثانية



الشكل (8): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR لمترابك كرافين قاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (GSh₅) المحضر.

الجدول الآتي (4) يوضح قيم حزم الإمتصاص بطيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لمترابكات قواعد شف المحتوية حلقة فيوران (GSh₁-GSh₅) المحضرة.

الجدول (4): قيم حزم الإمتصاص بطيف FT-IR لقواعد شف المحتوية حلقة فيوران (Sh₁-Sh₅) المحضرة.

Co.	Group	-O-H Phen.	=C-H Aro.	=C-H Imi.	=C-H Oli.	-C-H Alph.	C=N Imi.	C=C Aro.
GSh ₁	-OCH ₃	3605-3375	3144	3090	3007	2960-2837	1624	1602-1411
GSh ₂	-CH ₃	3589-3421	3134	3097	3028	2958-2850	1627	1593-1411
GSh ₃	-Cl	3597-3358	3144	3097	3047	---	1624	1600-1413
GSh ₄	-Br	3608-3360	3136	3097	3037	---	1620	1600-1408
Sh ₅ G	-NO ₂	3591-3354	3159	3101	3032	---	1627	1579-1413

قيمة زاوية (2θ) عند 31.6511 وبحجم حبيبي

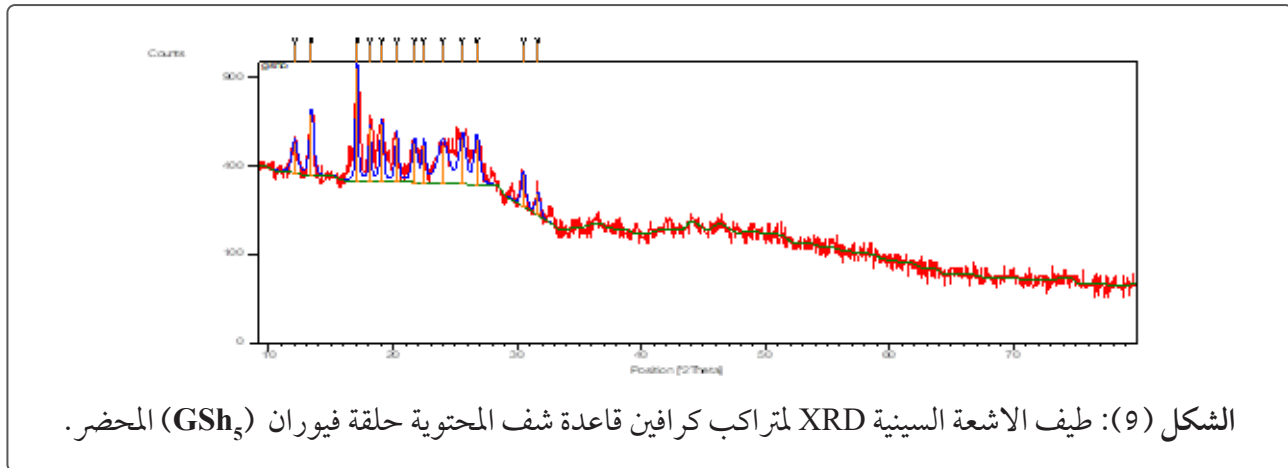
الاشعة السينية XRD

D=43 وعدد طبقات n=15.2 وبمسافات بينها

أظهر طيف الاشعة السينية XRD لمترابك

d=2.82461⁽²²⁾، كما هو موضح في الشكل (9).

كرافين قاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (GSh₅)



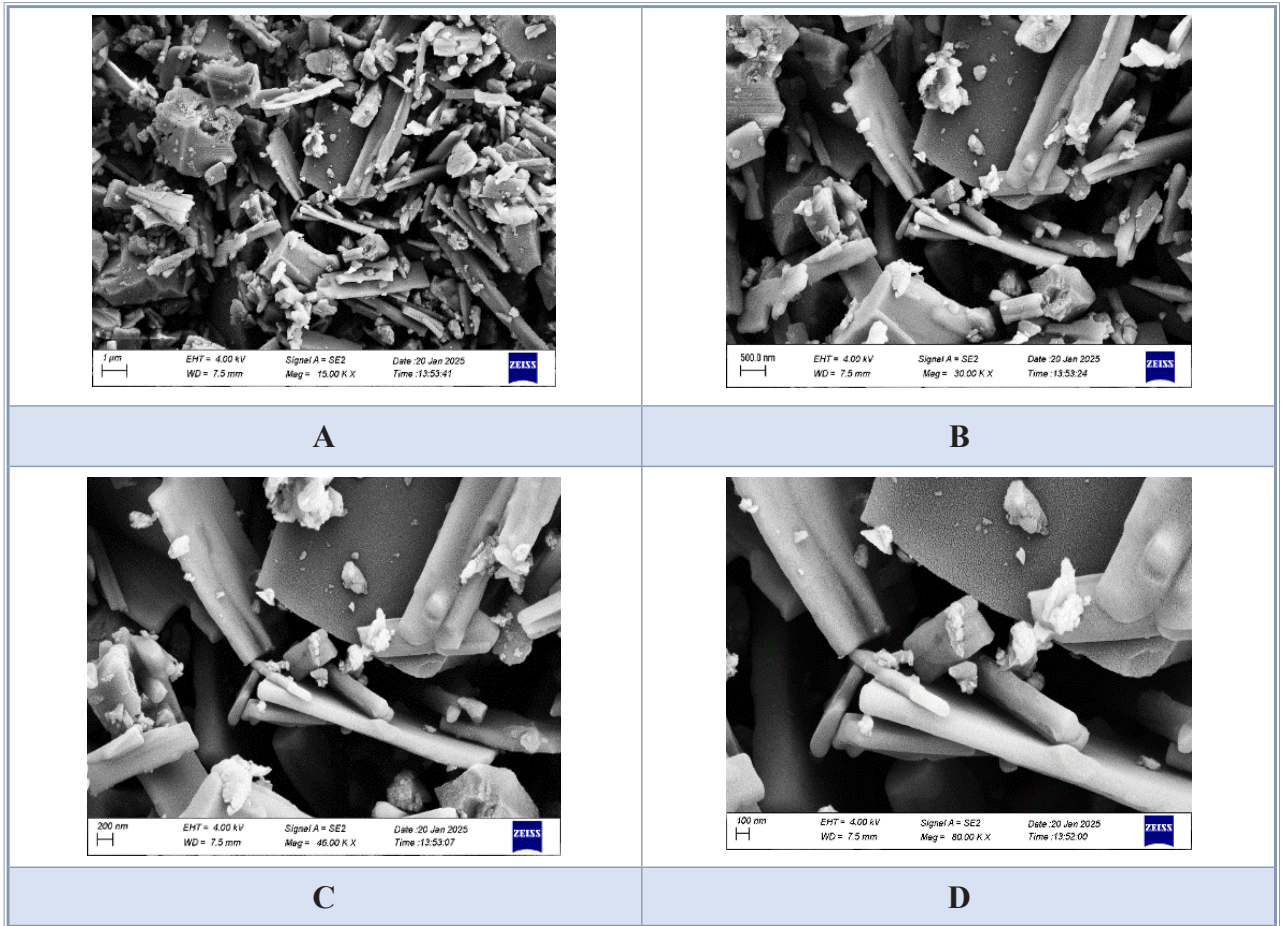
الجدول الآتي (5) يوضح قيم نتائج بيانات قياس الأشعة السينية XRD لمترابكات كرافين قواعد شف المحتوية حلقة فيوران (GSh₁-GSh₅) المحضرة.

الجدول (5): قيم نتائج بيانات قياس الأشعة السينية XRD لمترابكات كرافين قواعد شف المحتوية حلقة فيوران (GSh₁-GSh₅) المحضرة.

Comp.	Group	الزاوية 2θ	الحجم الحبيبي D	عدد الطبقات n	المسافة بين الطبقات d
GSh ₁	-OCH ₃	72.6830	46.59	35.84	1.29987
GSh ₂	-CH ₃	74.7230	23.59	18.58	1.26936
GSh ₃	-Cl	49.7204	46.59	25.42	1.83228
GSh ₄	-Br	65.5418	23.60	16.58	1.42310
GSh ₅	-NO ₂	31.6511	43.00	15.20	2.82461

فيوران (GSh_3) على صفيحة الكرافين النانوية.
2. يتراوح الحجم النانوي للمزيج المحضر ما بين (62-49) نم.
3. وجود حواف نانوية ومايكروية منشرة بشكل منظم على طول الصفيحة الكرافينية.

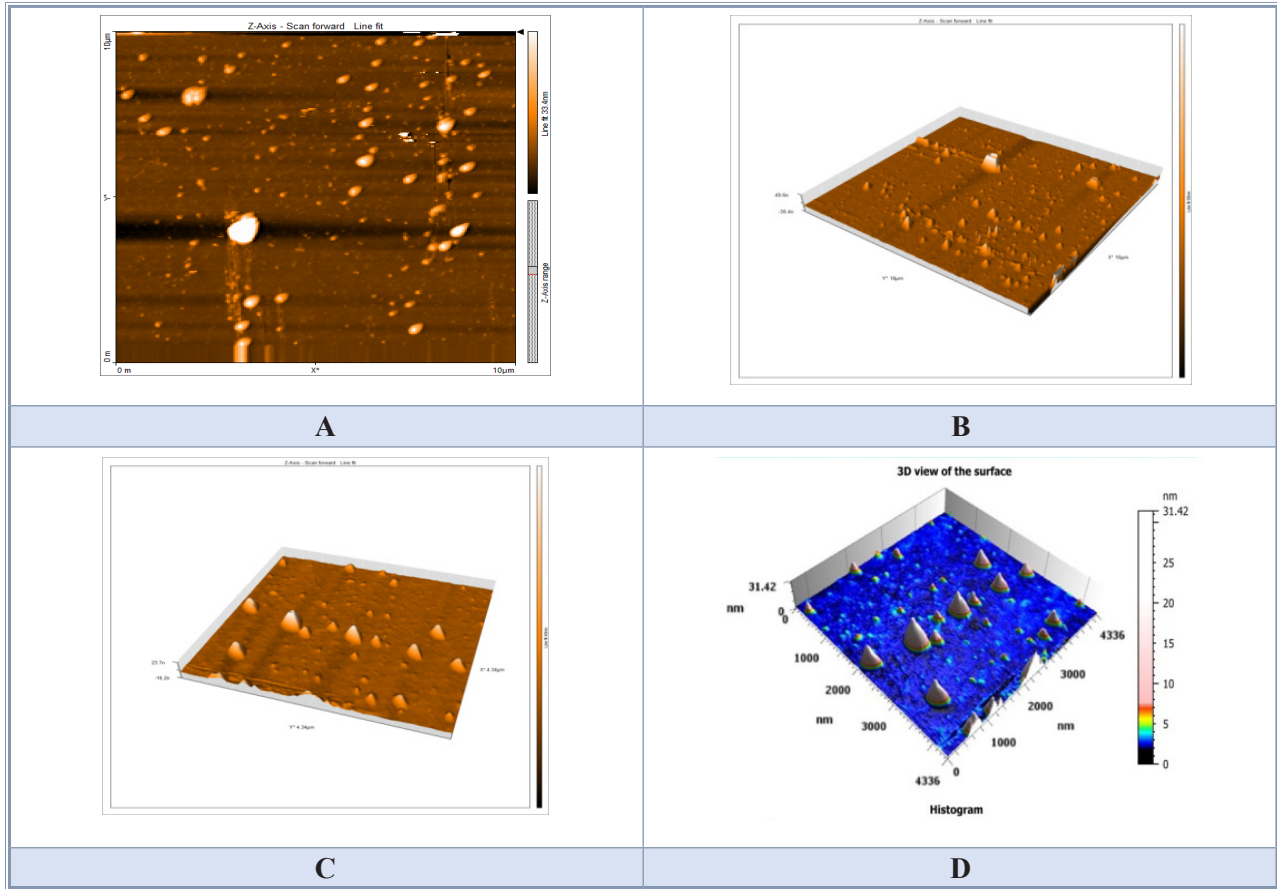
المجهر الالكتروني الماسح SEM
من ملاحظة الصور المورفولوجية SEM لمتراكب كرافين قاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (GSh_3)^(2,3)، الموضحة في الشكل (10) تبين أن:
1. انتشار واسع لقاعدة شف المحتوية حلقة



الشكل (10): طيف المجهر الالكتروني الماسح SEM لمتراكب كرافين قاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (GSh_3) المحضر.

الحواف B.
2. انتشار منتظم القمم في وسط الصفيحة C.
3. وجود قمم مرتفعة قليلة التسخن وبارتفاع يصل الى (31) نم D.

مجهر القوة الذرية AFM
اظهرت صور مجهر القوة الذرية AFM لمتراكب كرافين قاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (GSh_3)^(2,3)، الموضحة في الشكل (11) الآتي:-
1. ظهور قمم جبلية في وسط الصفيحة وعلى



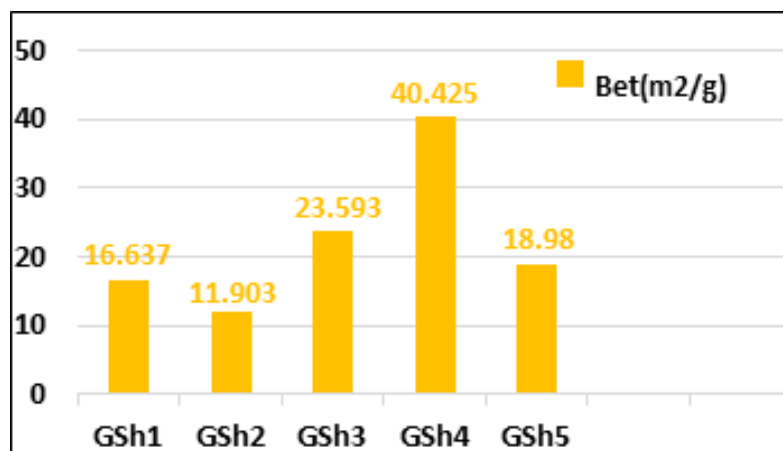
الشكل (11): طيف مجهر القوة الذرية AFM لمترابك كرافين قاعدة شف المحتوية حلقة فيوران (GSh_3) المحضر.

الجدول الآتي (6) يوضح قيم معاملات السطح لمترابكات كرافين قواعد شف المحتوية حلقة فيوران (GSh_1-GSh_5) المحضرة.

الجدول (6): معاملات السطح لمترابكات كرافين قواعد شف المحتوية حلقة فيوران (GSh_1-GSh_5) المحضرة.

Comp.	Group	(Ra)	(Rz)	(Rv)	(Rp)	(Rku)	(Rsk)	(Rq)
GCh_1	-OCH ₃	4.912	48.48	13.52	34.96	3.493	0.6723	6.257
GCh_2	-CH ₃	2.933	114.2	11.02	103.2	95.88	7.960	6.420
GCh_3	-Cl	6.881	183.3	21.29	162.0	47.60	5.962	15.17
GCh_4	-Br	3.402	35.33	14.77	20.56	3.607	-0.5021	4.415
GCh_5	-NO ₂	3.966	297.8	9.377	288.4	399.6	13.69	7.178

تم حساب المساحة السطحية لمترابكات كرافين قواعد شف المحتوية حلقة فيوران (GSh_1-GSh_5) والتي يمكن توضيحها قيمها في الشكل (12) التالي:



الشكل (12): منحنى المساحة السطحية (Bet) لمتراكبات كرافين قواعد شف المحتوية حلقة فيوران (GSh₁-GSh₅) المحضرة.

References

1. Dalia, S. A., Afsan, F., Hossain, M. S., Khan, M. N., Zakaria, C., Zahan, M. E., & Ali, M. (2018). A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application. *Int. J. Chem. Stud*, 6(3), 2859-2867.
2. Liu, X., & Hamon, J. R. (2019). Recent developments in penta-, hexa-and heptadentate Schiff base ligands and their metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 389, 94-118.
3. Anand, P., Patil, V. M., Sharma, V. K., Khosa, R. L., & Masand, N. (2012). Schiff bases: A review on biological insights. *Int. J. Drug Des. Discov*, 3, 851-868.
4. Rasheed, M., Shihab, S., & Sabah, O. W. (2021). An investigation of the structural, electrical and optical properties of graphene-oxide thin films using dif-

الاستنتاجات

تم الحصول على إنجاز ناجح لتفاعل تحضير قواعد شف المحتوية على حلقة فيوران (Sh₁-Sh₅)، تم اقتراح ميكانيكة التفاعلات المتوقعة وفقاً للبيانات الطيفية لكل من FT-IR و ¹HNMR و ¹³CNMR. تم التحقق من صحة ودقة المتراكبات النانوية (GSh₁-GSh₅) المحضرة باستخدام القياسات الطيفية باستخدام أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، وحيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر المسح الإلكتروني (FESEM)، ومجهر القوة الذرية (AFM) والمساحة السطحية (BET)، أثبتت النتائج أولاً ان عملية الطحن الكروي للفحم المرطب لتحضير صفائح الجرافين وكذلك الطريقة الكيميائية لتحضير متراكبات صفائح الجرافين كانت مجدية نظراً لانخفاض تكلفتها وعدم استخدام للمواد الكيميائية والمذيبات الضارة بالبيئة، وثانياً تكوين هياكل نانوية تشبه الصفائح ناتجة من التفاعل الفيزيائي للأنظمة العطرية في قواعد شف مع صفائح الجرافين النانوية ومكونة رابطة روابط هيدروجينية بينهما.

- cation in lithium-ion batteries. *Journal of materials science*, 51, 3675-3683.
11. Kubota, K., Pang, Y., Miura, A., & Ito, H. (2019). Redox reactions of small organic molecules using ball milling and piezoelectric materials. *Science*, 366(6472), 1500-1504.
 12. Aziz, M., Halim, F. S. A., & Jaafar, J. (2014). Preparation and characterization of graphene membrane electrode assembly. *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*, 69(9).
 13. Hazzaa, A. H., Al-Somaidaie, G. H., & Salih, N. A. (2022). Electrochemical synthesis and characterization of aromatic decorated graphene nanosheet and reduced graphene nanosheet. *Materials Today: Proceedings*, 57, 505-514.
 14. Arifin, N. F. T., Yusof, N., Nordin, N. A. H. M., Jaafar, J., Ismail, A. F., Aziz, F., & Salleh, W. N. W. (2021). Rice husk derived graphene-like material: activation with phosphoric acid in the absence of inert gas for hydrogen gas storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(60), 31084-31095.
 15. Raoof, M. O., Abdul-Wahhab, G. H., & Abdulrahman, M. B. (2024). Preparation and characterization of bio nano graphite from carbonation of root hairs of Eichhornia. *Journal of Education and Scientific Studies*, 5(23).
 16. Ahmed, A. H., Muslim, R. F., Abdullah, I. Q., & Abdulrazzaq, Z. K. (2023, December). Characterization, antioxidant different solvents. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1290, No. 1, p. 012052). IOP Publishing.
 5. Dhiman, L., & Dhamija, A. (2014). Multifaceted graphene: novelty in electronics. *International Journal of Advanced Research in Electrical, Electronics and Instrumentation Engineering*, 3, 11807-11811.
 6. De Silva, K. K. H., Huang, H. H., Joshi, R. K., & Yoshimura, M. (2017). Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon*, 119, 190-199.
 7. Buzaglo, M., Bar, I. P., Varenik, M., Shunak, L., Pevzner, S., & Regev, O. (2017). Graphite-to-graphene: total conversion. *Adv. Mater*, 29(8), 1603528.
 8. Mukhlif, M. G., Al-Asafi, O. J. M., & Alywee, A. K. (2023, February). Formation of new substituted (1, 3) oxazepine 1, 5-diones via reaction of Exo-3, 6-epoxy-1, 2, 3, 6-tetrahydrophthalic Anhydride with Schiff's bases. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2457, No. 1).
 9. Marwa Ismail Mubarak, (2017). Synthesis and characterization of some graphene nano derivatives and their composites with polystyrene and study of some of their physical properties, *ph. D. Thesis*, College of Education for pure sciences - University of Tikrit.
 10. Zhu, H., Cao, Y., Zhang, J., Zhang, W., Xu, Y., Guo, J., ... & Liu, J. (2016). One-step preparation of graphene nanosheets via ball milling of graphite and the appli-

- street dust characterisation. *International journal of environmental analytical chemistry*, 101(7), 988-1006.
22. Schwartz, J. J., Jakob, D. S., & Centrone, A. (2022). A guide to nanoscale IR spectroscopy: resonance enhanced transduction in contact and tapping mode AFM-IR. *Chemical Society Reviews*, 51(13), 5248-5267.
23. Najm, R. S., & Al-Somaidaie, G. H. (2022). Synthesis and decoration of a cellulosic reduced graphene oxide plate with sulfamethazol and trimethoprim. *Synthesis*, 140(04).
- and biological activity of triphenyl- λ 5-phosphaneylidene-1, 3-oxazepine-4, 7-dione compound synthesized from di-azomethine compounds. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. ٢٨٣٤, No. ١).
17. Mukhlif, M. G., Al-Asafi, O. J. M., & Alywee, A. K. (2023, February). Formation of new substituted (1, 3) oxazepine 1, 5-diones via reaction of Exo-3, 6-epoxy-1, 2, 3, 6-tetrahydrophthalic Anhydride with Schiff's bases. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. ٢٤٥٧, No. ١).
18. Mukhlif, M. G., Mahdi, O. J., & Bichan, M. J. (2025). Synthesis, Characterization, Molecular Docking, and Computational Study of novel Spirothiazolidinone Compounds. *Journal of Molecular Structure*, 141517.
١٩. Mohammed, M. F., & Alasadi, Y. K. (2024). Preparation and Characterization of several Hydrazone derivatives derived from Methyl Quinoline-6-carboxylate and Evaluation of Their Biological Activity. *European Journal of Modern-medicine and Practice*, (Vol. 4 No. 5).
20. Mardeen Omar Raooof, (2024). Preparation of some new nano-derivatives of root hairs of Eichhornia crassipes and study of their applications to improve the mechanical properties of cement mortar, *M.Sc. Thesis*, College of Education for pure sciences - University of Tikrit.
21. El-Zahhar, A. A., Idris, A. M., Fawy, K. F., & Arshad, M. (2021). SEM, SEM-EDX, μ -ATR-FTIR and XRD for urban

