دراسة طيفية لأساس شيف المشتق من الدابسون ومعقداته مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

الدكتورة: هيفاء الحسين
كلية العلوم – جامعة البعث

ملخص البحث

تم تحضير مرتبطة جديدة (DDST) صيغتها : ثنائي إيمين ثنائي فينيل سلفون ثيوفينيل والتي لها الاسم الكيميائي التالي :
N',N- بيس(ثيوفين-2-يل ميثيلين) سلفونيل بيس-4,1- فنيلين
والتي تمتلك مجموعتي آزوميثين من خلال تكاثف 4,4- ثنائي أمين ثنائي فينيل سلفون مع ثيوفين-2-كارباًدهيد ومن ثم تعقيدها مع أيونات النحاس والكوبالت بنسبة مولية (2:1) على التوالي ، أدى إلى تشكل معقدات معدنية ثنائية النوى تحمل الصيغة الجزيئية العامة
. M = Cu(II) , Co(II) ; $[M_2Cl_4.DDST]$
تشكيل مرتبطة أساس شيف رباعية السن من النمط (N_2S_2) وتساندها مع كل من أيونات النحاس والكوبالت من خلال ذرتي نتروجين زمرة الآزوميتين وذرتي الكبريت ، تم توصيف المرتبطة المصطنعة ومعقداتها بواسطة مطيافية الطنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (U.V-Visible) ، ودراسة الناقلية الكهربائية لهذه المعقدات .
تم اقتراح بنية المعقدات بالاعتماد على الدراسة الطيفية والفيزيائية فكانت رباعية التساند لمعقدات كل من أيوني النحاس والكوبالت .

كلمات مفتاحية :
معقدات معدنية ثنائية النوى (dinuclear) ، N',N- بيس(ثيوفين-2-يل ميثيلين) سلفونيل بيس-4,1- فنيلين (DDST) .

Spectral Study of Schiff base derived from Dapsone and their complexes with some transition metal ions

Abstract

In this study, novel Di imine di phenyl sulfone thiophenyl (DDST) N,N-bis(thiophen-2-ylmethylene)sulfonylbis-1,4-pheynlene .ligand; which have contained two azomythene groups and two sulfur, and their transition metal complexes of Cu(II) , Co(II).

The (DDST) ligand was synthesized by condensation of 4,4-diamine diphenyl sulfune with Thiophene-2-carbaldehyde and the reaction of (DDST) ligand with metal ions ratio of (1:2) respectively, were formed a dinuclear complexes with a Cupper(II) and Cobalt (II) ions of types $[M_2Cl_4. DDST]$; M = Cu(II) , Co(II)

The Schiff base behave as (N_2S_2) Tetrantate ligand and coordinate to transition metal ions from two azomethine nitrogen atoms and two sulfur atoms. The prepared ligand and their complexes were characterized by ^{1}H-NMR , FT-IR, UV-Vis, and electronic spectral studies.

The spectral and physical studies show the suggested geometries around the some metals is tetrahedral geometry for Co(II) , Cu(II) complexes .

Keywords : metal complexes, dinuclear complexes, N,N-bis(thiophen-2-ylmethylene)sulfonylbis-1,4-pheynlene (DDST) .

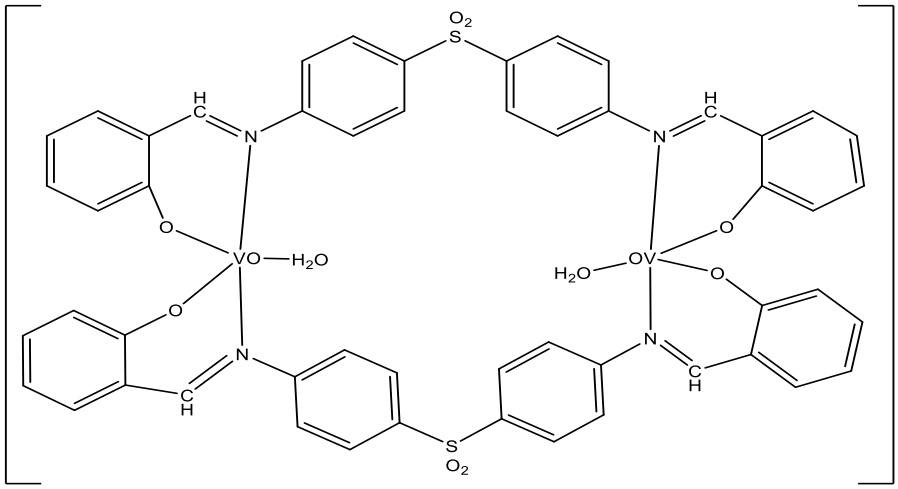
1- مقدمة:

أبدت معقدات العناصر الانتقالية لمرتبطات أسس شيف ثنائية الأمين فعالية بيولوجية هامة لثباتيتها الحرارية العالية فهي تستخدم كمضادات للبكتيريا والسرطانات والأورام والحساسية وخاصة التي تدعى بأسس شيف الجسرية وفي صناعة الأغذية، وصناعة الأصبغة والحفازات، كماتستخدم كمبيد للفطريات و الكيماويات الزراعية [7-1] .

ينتمي الدابسون لأدوية السلفا التي تستخدم على نطاق واسع لعلاج البكتيريا المختلفة والتهاب الجلد الهربسي الذي يتميز بظهور طفح جلدي مثير للحكة كما يستخدم أحياناً للوقاية التهاب الرئة الناتج عن المتكيسة الرئوية الشائعة لدى الأشخاص الذين يعانون من نقص المناعة كما يشكل دواء الدابسون بسهولة أسس شيف مع مركبات الكربونيل حيث تعرف المركبات التي تحتوي على مجموعة أزوميثين (-CH = N-) باسم المركبات الانتقالية ولها دور مهم في العديد من المجالات بما في ذلك الأدوية بسبب سهولة الوصول إليها لما لها أنشطة فطرية هيكلية ومضادة للسرطان [8,9] تم وصف طريقة طيفية بسيطة وحساسة وانتقائية لتقدير وفصل الدابسون عن النايترازيبام في الحالة النقية عن مستحضراتها الصيدلانية بواسطة كاشف الفانيلين حيث تعتمد الطريقة على التفاعل التكثيفي بين الدابسون مع الفانيلين بتفاعل أساس شيف والحصول على ناتج أصفر اللون.

إن أساس شيف الناتج يمتلك أقصى امتصاص عند طول موجي واحد لكلا الدوائين وأظهرت هذه الطريقة دقة وتوافق جيدين وأمكن تطبيقها في تقدير الدوائين أعلاه في مستحضراتهما الصيدلانية كأقراص، كما وجد أن الطريقة لا تعاني من تداخل مواد السواغ المضافة لتلك المستحضرات حيث قورنت الطريقة بنجاح مع الطريقة القياسية في دستور الأدوية البريطاني [10]

قام الباحث موريا بتحضير معقد أساس شيف المشتق من الدابسون المركب الدوائي الذي يعتبر أول علاج كيميائي فعال لعلاج العدوى البكتيرية في البشر ويطلق عليها اسم السلفوناميدات[11]



2- الهدف من البحث :

1. فصل المادة الفعالة دوائياً (DDS) من دواء الدابسون بالاستخلاص وتنقيته
2. اصطناع المرتبطة DDST من تفاعل4,4- ثنائي أمين ثنائي فينيل سلفون (DDS) مع ثيوفين-2-كارباأدهيد ودراسة خصائصها وتحديد بنيتها بالخصائص الفيزيائية لها والطرائق الطيفية المتاحة ($NMR-H^1$, Uv-Vis , IR) .
3. اصطناع معقدات ثنائية النوى بمفاعلة المرتبطات مع كلوريدات المعادن الانتقالية Co(II) , Cu(II)
4. إثبات بنية المرتبطات والمعقدات المحضرة لها بواسطة التقانات المتوفرة
5. دراسة الفعالية الحيوية للمرتبطة وأحد معقداتها المحضرين .

3 - القسم التجريبي:

3-1- الأجهزة المستخدمة:

- جهاز قياس مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

A) Jascow - Infrared Spectrophotometer Fourier Transform

FT/IR-spectrum-4100 (KBr).

B) Bruker-Optic8- Infrared Spectrophotometer Fourier Transform FT/IR-spectrum-ALPHA

- جهاز قياس مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible)

Jascow - (UV-Visible) Spectrophotometer (UV-Visible) / V-350

- جهاز الطنين النووي المغناطيسي الكربوني والبروتوني (^{1}H-NMR)

spectrum NMR proton and carbon device 400 MHz model Bruker by Switzerland company .

- جهاز درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus

- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكاجيل $60F_{254}$ قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية .

- ميزان حساس نوع artorius BL-210S

- سخان مزود بمحرك مغناطيسي Agimatic P-Selecta 243 ومجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة .

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة :

ثيوفين-2- كربا ألدهيد، إيثانول ، هيدروكسيد البوتاسيوم ، ماء مقطر ، كلوريد النحاس اللامائي ، كلوريد الكوبالت اللامائي ، 4,4- ثنائي أمين ثنائي فينيل سلفون ، حمض الخل الثلجي ، DMSO ، نترات الفضة ، نظامي الهكسان ، خلات الإيثيل .

المواد الكيمياوية المستخدمة كانت من إنتاج الشركات الآتية :

Sigma-Aldrich , Merck , BDH , Fluka

وقد استخدمت مباشرة بدون إعادة بلورة.

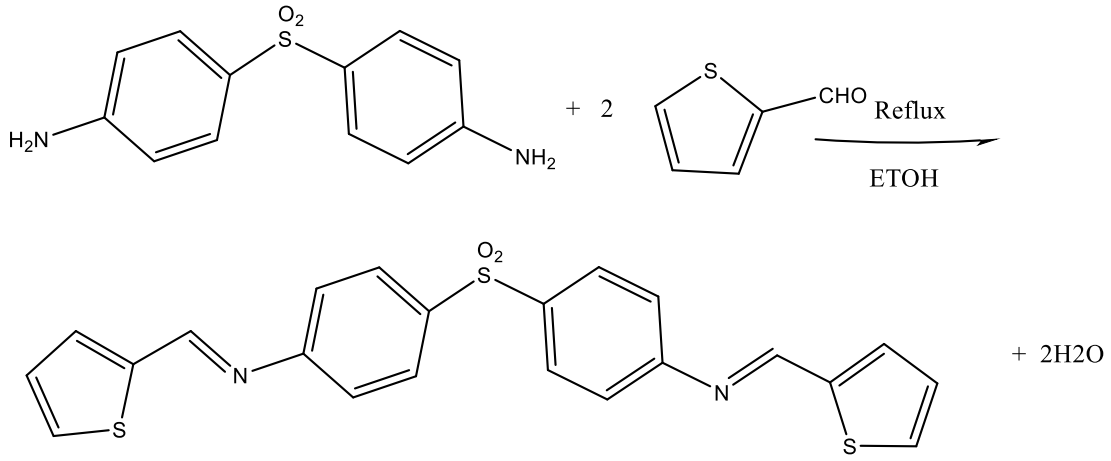
3-3- فصل المرتبطة (DDS) بالاستخلاص وتنقيتها:

تتم عملية الاستخلاص بمذيب قطبي مثل الماء المقطر أو الكحولات حيث يحل المادة الفعالة ويفصله عن السواغ البوليميري PVPK30 وتجرى لها عملية البلورة لتنقية المركب المستخلص

فقد كان وزن المضغوطة 160mg وسطياً للحبة الواحدة وزن السواغ فيها 60mgr بينما وزن المادة الفعالة 100mgr تم طحن مجموعة من المضغوطات حتى الحصول على مسحوق ناعم ، ثم نحلها ب100ml من الماء المقطر وبالتسخين إلى مادون درجة الغليان والتحريك لمدة نصف ساعة ، ثم نرشح المحلول لفصله عن السواغ البوليميري ونبخر الرشاحة للحصول على المرتبطة DDS وتغسل وتجفف وتجرى لها عملية إعادة البلورة بالإيتانول للحصول على بلورات بيضاء نقية بمردود عالي درجة انصهارها 190 درجة مئوية .

3-4- اصطناع المرتبطة (DDST)

يوضع في حوجلة كروية ثنائية الفتحة مزودة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس على حمام مائي وسخانة كهربائية (0.002mol, 0.186 ml) من ثيوفين-2-كاربألدهيد مذاب في 10ml ايثانول وثلاث نقاط من حمض الخل الثلجي كحفاز ، يتم التحريك مع التسخين لمدة ساعة ، ثم يضاف إليه (0.001mol, 0.248 gr) من 4,4-ثنائي أمين ثنائي فينيل سلفون مذاب في 10ml إيثانول على عدة دفعات عبر الفوهة الجانبية ، ثم يجري غليان مرتد (Reflux) لمزيج التفاعل في حمام مائي بنفس درجة غليان المذيب عند 76 درجة مئوية لمدة (6) ساعات متواصلة ، يختزل حجم المحلول حتى النصف الحجم بالتسخين ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة حيث تتشكل بلورات صفراء اللون تُعاد بلورتها بجملة مذيب مؤلفة من (90% ايتانول: 10% ماء مقطر) ، ترشح البلورات الناتجة ثم تغسل بالإيثانول عدة مرات ثم تجفف وتوزن فيتم الحصول على بلورات بلون أبيض مصفر درجة انصهارها 226 درجة مئوية ، صيغته ثنائي إيمين ثنائي فينيل سلفون ثيوفينيل ، كما هو موضح في المعادلة التالية :



تم التأكد من نقاوتها عن طريق صفائح الكروماتوغرافية الطبقة الرقيقة TLC بجملة جرف خلاتية مؤلفة من خلات الايثيل : نظامي الهكسان (40:60) V/V وكانت قيمة معامل الاحتباس = المسافة التي قطعها المركب / المسافة التي قطعها المحل

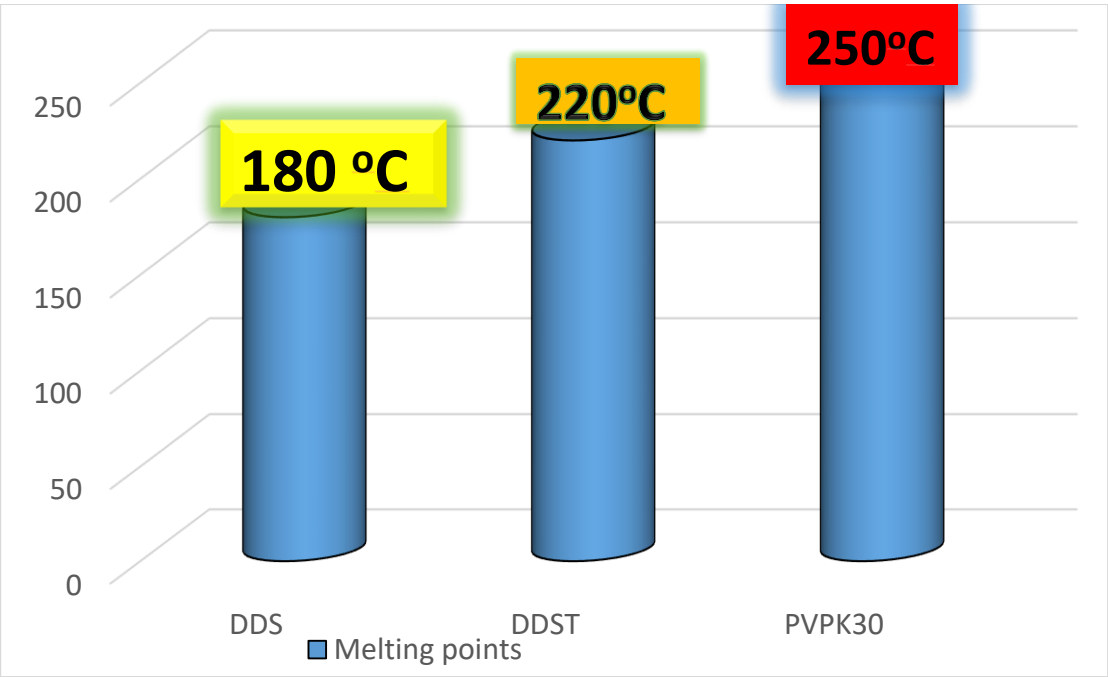
ويرمز له بالرمز R_f فكانت قيمة معامل الاحتباس للبوليمير PVPK30 والمرتبطة المحضرة DDST والمادة الأولية DDS كما يلي :

PVPK30 DDS DDST

نجد أنَّ المسافة التي قطعها المركبين DDS , DDST في نفس المذيب مختلفتين عن بعضهما ، بينما لانجد مسافة قطعها المركب البوليميري PVPK30 لعدم انحلاله في نفس المذيب الذي حلت فيه هذه المركبات ، فكانت قيمة معامل الاحتباس على الشكل التالي :

$R_{f(PVPK30)} = 0/5 = 0$ $R_{f(DDS)} = 0.7/5 = 0.14$ $R_{f(DDST)} = 4.5/5 = 0.9$

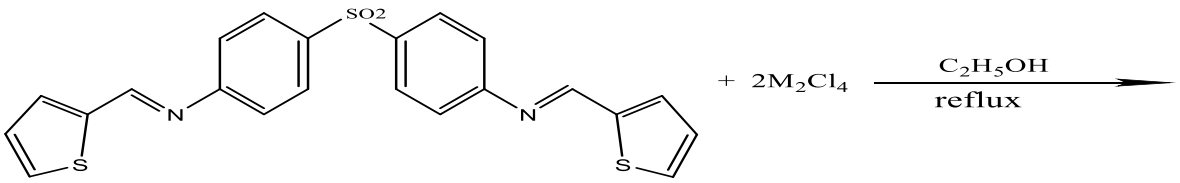
كما تم التأكد من نقاوتها عن طريق التفاوت في درجات انصهار كل من المركبات الأولية الداخلة في تركيب الدواء : DDS , PVPK30 , DDST

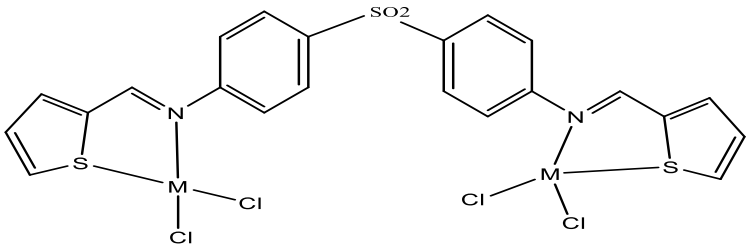


3-5- الطريقة العامة لتحضير المعقدات المعدنية انطلاقاً من المرتبطة المحضرة:

1) يوضع في حوجلة كروية ثنائية الفتحة مزودة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس على حمام مائي وسخانة كهربائية وقمع تنقيط (0.001mol , 0.436 gr) من المرتبطة المصطنعة مع (10ml) إيثانول.
2) يذاب كل من كلوريد الكوبالت (0.002mol , 0.238gr) و كلوريد النحاس , (0.002mol 0.268gr) في 10 ml إيثانول .
3) يسخن مزيج التفاعل حتى الغليان (Reflux) بدرجة غليان المذيب مع التحريك المستمر والمنتظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق .
4) تضاف تدريجياً كل من هذه الأملاح المذابة على شكل قطرات إلى مزيج التفاعل (الإضافة خلال 15 دقيقة) ، يبدأ تشكيل راسب عند إضافة بضع نقاط من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المنحل بنفس المذيب حتى يتعكر محلول التفاعل الرائق وبعد الانتهاء من الإضافة يجري غليان مرتد مع التحريك المستمر لمدة 5 ساعات .
5) يبرد الناتج إلى درجة حرارة الغرفة ، فيتشكل راسب يفصل بالترشيح باستخدام مفرغ هوائي ويغسل الراسب بقطرات من الإيثانول ثم بثنائي اثيل اثير و يجفف ، ثم يحسب المردود .
6) تم قياس درجة الانصهار للمعقدات الناتجة فلوحظت أنَّها مختلفة عن درجات انصهار المواد الأولية وهذا مؤشر جيد على تشكيل المعقدات المحضرة .

المعادلة العامة لتحضير المعقدات:





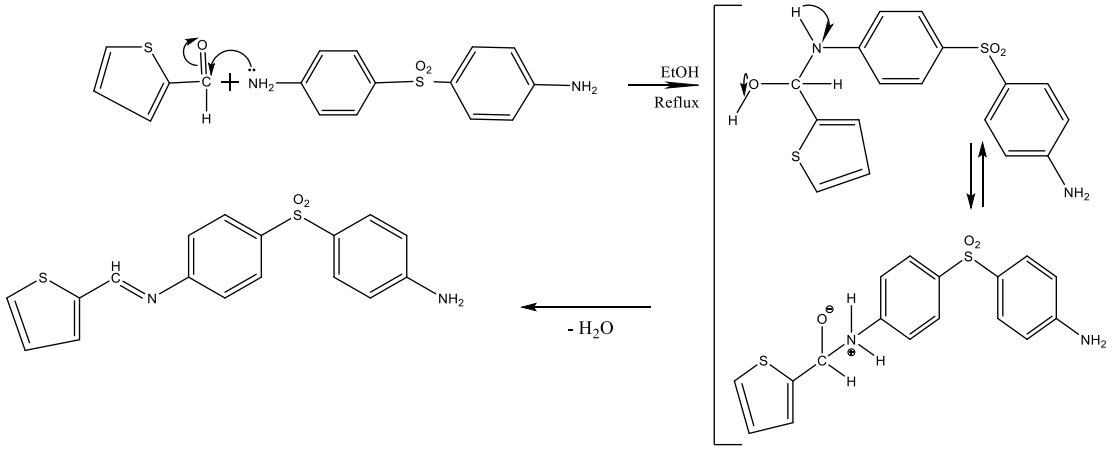
4- النتائج والمناقشة :

4-1- دراسة المرتبطة (DDST)

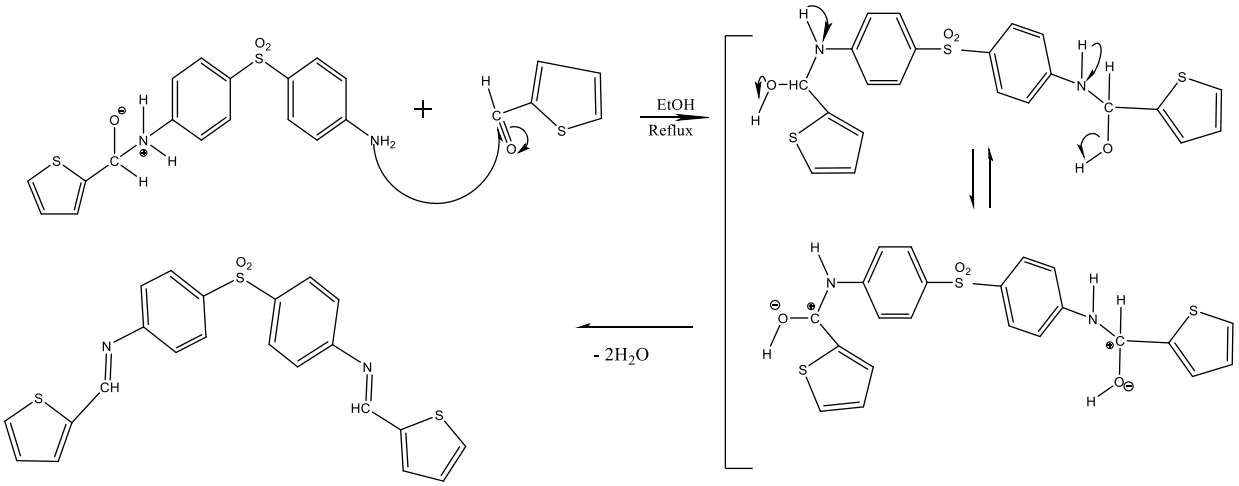
N,N-bis(thiophen-2-ylmethylene)sulfonylbis-1,4-pheynlene ,

يعد تفاعل تحضير المرتبطة DDST أحد طرائق تحضير أسس شيف ويحدث التفاعل عن طريق تفاعل إضافة حذف (addition-elimination) بين ثيوفين-2- كاربا ألدهيد و N,N- ثنائي تيوفين-2-يل ميتيلين سلفونيل بيس-1,4 فنيلين وذلك على مرحلتين :

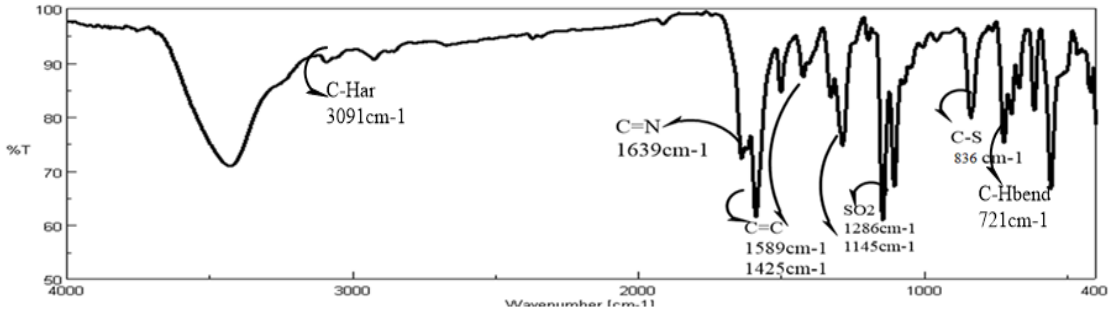
المرحلة الأولى : تفاعل إضافة نكليوفيلية للزوج الكتروني الحر الموجود في ذرة النيتروجين العائدة للمركب 4,4- ثنائي أمين ثنائي فينيل سلفون الى كربون زمرة الكربونيل ، ليعطي مركب وسطي غير مستقر (كربونيول أمين)



المرحلة الثانية : تفاعل حذف جزيئة ماء وتشكيل الرابطة الإيمينية (C=N)، وذلك وفق الآلية المقترحة الآتية :



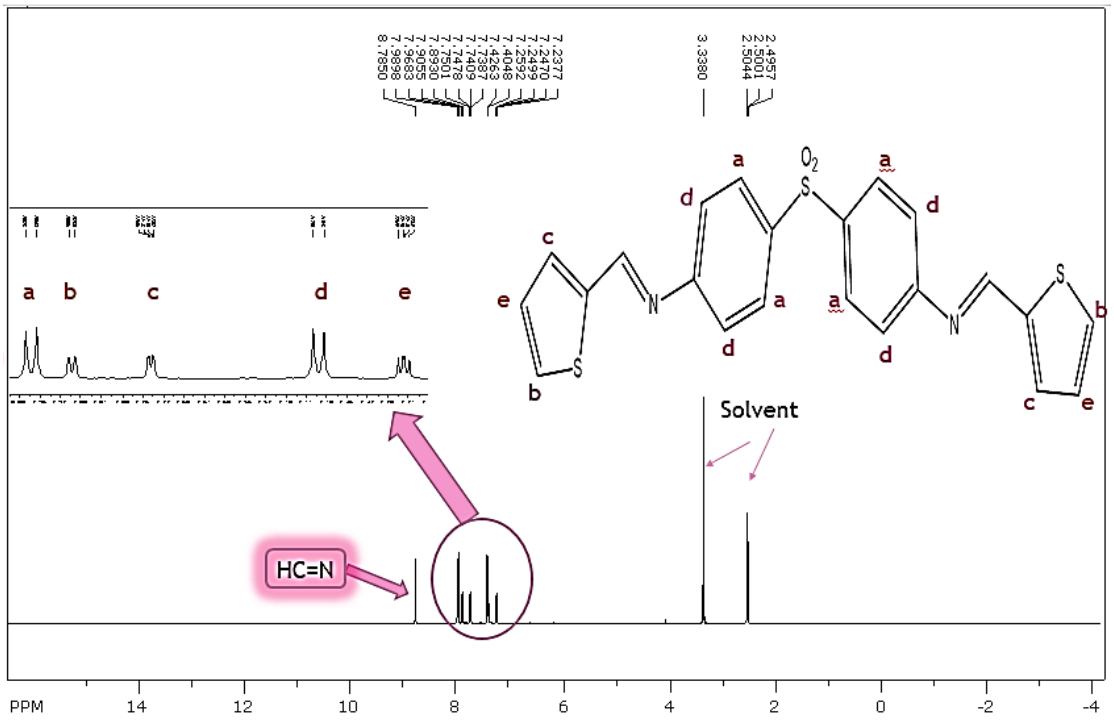
تم التأكد من بنية المرتبطة DDST من خلال تسجيل أطياف (^{1}H-NMR , Uv-Vis , IR) تبين من خلال دراسة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT –IR) الشكل (1) ظهور عصابات امتصاص متوسطة الشدة أهمها عند $1639cm^{-1}$ عائدة إلى الرابطة الإيمينية ($C=N_{imine}$) وعند $836cm^{-1}$ عائدة إلى الرابطة C-S في حلقة الثيوفين العطرية ، كما أظهر الطيف عصابات امتصاص مختلفة الشدة عند ($1425\ cm^{-1}$, $1589\ cm^{-1}$) تعود لامتطاط الرابطة (C=C) في الحلقات العطرية , وعند ($1145cm^{-1}$, $1286cm^{-1}$) تعود لامتصاص الرابطة SO_2 المتناظرة وغير المتناظرة ، وعند ($721\ cm^{-1}$) تعود لحني الرابطة (C-H) ، فضلاً عن ذلك ظهور عصابات امتصاص متوسطة الشدة عند ($2990\ cm^{-1}$) و($3091\ cm^{-1}$) تعود لامتطاط المجموعة (C-H) لحلقة البنزن والثيوفين العطرية على التوالي ، إضافة لما تقدم فقد تميز الطيف باختفاء كل من عصابة امتصاص مجموعة (NH_2) في مرتبطة 4,4- ثنائي أمين ثنائي فينيل سلفون وعصابة امتصاص مجموعة الكربونيل في 2- ثيوفين كاربا ألدهيد وهذا ما يتفق مع ما نشر من دراسات وبحوث في هذا المجال[10].



الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة (DDST) في (KBr)

تمّ تسجيل أطياف الرنين المغناطيسي النووي ^{1}H- NMR للمرتبطة المحضرة ، حيث يظهر لها إشارات مختلفة للبروتونات .

حيث ظهرت إشارتان عند (2.50 ppm – 3.33) تدل على بروتونات مجموعة الميثيل التابعة للمذيب وبروتونات الهيدروكسيل التابعة للماء الموجود في مذيب DMSO ، و اشارة ثلاثية مميزة عند (7.23 ppm , 7.25) تدل على البروتونات e التابعة لحلقة التيوفين العطرية و اشارة ثنائية عند (7.40 ppm , 7.42) تعود للبروتونات d التابعة لحلقتي البنزن العطرية ، وتظهر اشارة ثنائية عند(7.73 ppm , 7.75) تعود للبروتونات c التابعة لحلقة التبوفين العطرية ، واشارتان ثنائيتان عند كل من (7.89 ppm , 7.90) وعند (7.90 ppm , 7.98) تعود للبروتونات التابعة لحلقات التيوفين والبنزن العطرية a , b وإشارة أحادية عند 8.78 ppm تميز كل من بروتون المرتبط بذرة كربون مجموعة الايمين .



الشكل (2): طيف ^{1}H-NMR للمرتبطة DDST

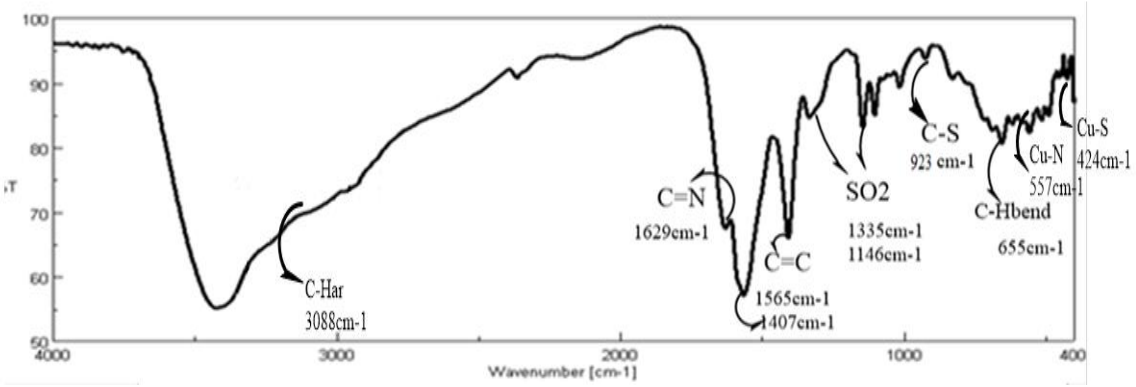
وهذه المعطيات الطيفية تثبت تشكل المرتبطة ، والجدول التالي يظهر قيم الانزياح الكيميائي لطيف البروتوني للمرتبطة DDST على الترتيب ، وتم استخدام DMSO كمحل للمرتبطة الجدول (1) :

Signal number	^{1}H-NMR (δ ppm)
a	CH- benz 7.98 - 7.90 (t,2H)
b	CH-thio 7.90 - 7.89 (dd,3H)
c	CH-thio 7.75 - 7.73 (dd,3H)
d	CH-benz 7.42 - 7.40 (d,2H)
e	CH-thio 7.25 - 7.23 (d,2H)
H-CN	8.78 signal

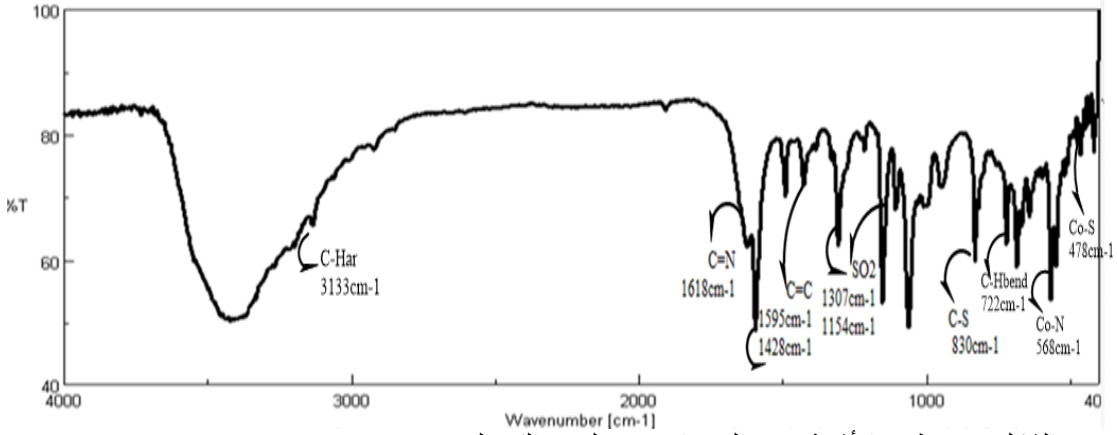
الجدول (1): قيم الانزياح الكيميائي في طيف ^{1}H-NMR للمرتبطة DDST

2-4- دراسة بنية المعقدات المصطنعة :

تمت دراسة طيف (FT-IR) لمعقد النحاس الشكل (3) ومقارنتها مع طيف المرتبطة (DDST) الشكل (2) حيث لوحظ إنزياح كل من عصابة الإمتصاص لزمرة الإيمين ($C=N_{imine}$) من 1639 cm^{-1} نحو الأعداد الموجية الأدنى أي عند $1629cm^{-1}$ وانزياح عصابة امتصاص الرابطة C-S من 836 cm^{-1} في حلقة الثيوفين العطرية في المرتبطة الحرة نحو الأعداد الموجية الأعلى أي عند $923cm^{-1}$ ، كما لوحظ في طيف (FT-IR) لمعقد الكوبالت الشكل (4) انزياح عصابة الامتصاص لزمرة الإيمين ($C=N_{imine}$) نحو الأعداد الموجية الأدنى أي عند (1618) cm^{-1} وانزياح عصابة امتصاص الرابطة C-S من 836 cm^{-1} في حلقة الثيوفين العطرية في المرتبطة الحرة نحو الأعداد الموجية الأدنى أي عند $830cm^{-1}$ دليل على حدوث تعقيد من خلال نتروجين زمرة الآزوميثين ومن خلال كبريت حلقة الثيوفين العطرية في المرتبطة الحرة دليل على حدوث تعقيد من خلال ذرة النتروجين في زمرة الآزوميثين ومن خلال ذرة الكبريت في زمرة حلقة التيوفين العطرية .



الشكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لمعقد النحاس ($CuCl_2$.THSB) في (KBr)



الشكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لمعقد الكوبالت ($CoCl_2$.THSB) في (KBr)

ويظهر الجدول (2) مقدار انزياح عصابة الإمتصاص لبعض الزمر المميزة في المرتبطة ومعقداتها :

الجدول (2): الخصائص الطيفية للمرتبطة (DDST) ومعقداتها المعدنية باستخدام الأشعة تحت الحمراء

Compounds	ν(C-H)$_{benz}$	ν(C=C)$_{benz}$ ν(C=C)$_{thiophen}$	ν(C=N$_{imine}$)	ν(SO_2)	ν(C-S)	ν(C-H)$_{bend}$	M-N	M-S
DDST	3091w	1589m 1500m	1639m	1286m 1144m	836m	721m		
Co_2Cl_4.DDST	3133w	1595m 1491m	1618m	1307m 1154m	831m	750m	568	478
Cu_2Cl_4.DDST	3088w	1565m 1407m	1629m	1335m 1146m	923m	655m	557	424

4-3- دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة المصطنعة ومعقدتها المعدنية:

تم إثبات هوية المعقدات المحضرة من خلال قياس بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة ومعقداتها المعدنية وفقاً للجدول (3) :

الجدول (3): بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة ومعقدتها المعدنية

Compounds	Formulas	Color	المردود %	m.p°C	الناقلية الكهربائية µs	Solubility		
						C_2H_4OH	CH_2Cl_2	DMSO
DDST	$C_{22}H_{18}N_4O_4$	أصفر	85	226	--	على الساخن	-	+
$[Cu_2Cl_4.DDST]$	$Cu_2C_{22}H_{18}N_4O_4Cl_4$	أخضر	78	>300	40	على الساخن	-	+
$[Co_2Cl_4.DDST]$	$Co_2C_{22}H_{18}N_4O_4Cl_4$	أخضر مزرق	70	370	65	على الساخن	-	+

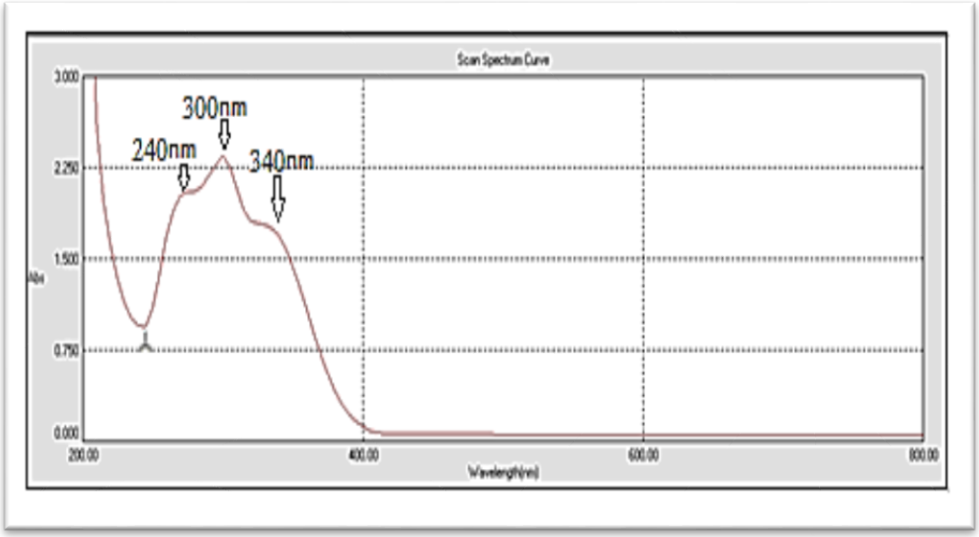
أظهرت دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) للمرتبطة (DDST) في مذيب دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية كوارتز ذات عرض (1cm)، وعند درجة حرارة الغرفة، ظهور ثلاثة حزم امتصاص ، الاولى عند طول الموجة (340 nm) و يمكن أن تُعزى إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على ذرتي كبريت (ذرة في كل حلقة خماسية متغايرة) ، و حزمة الامتصاص الثانية عند طول الموجة (300 nm)، و تُعزى إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على ذرتي نتروجين، والحزمة الثالثة عند طول الموجة (240 nm) و تُعزى إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) ويعود للروابط المضاعفة (C=N ,C=C) في حلقتي البنزن والثيوفين العطرية في المرتبطة الشكل (5) حيث لوحظ انزياح في حزم هذه الامتصاصات الثلاثة عما كانت عليها في المرتبطة الحرة الشكل (6,7) [11] .,

ويظهر الجدول (4) مقدار انزياح قمم الإمتصاص والانتقالات الكترونية المحتملة :

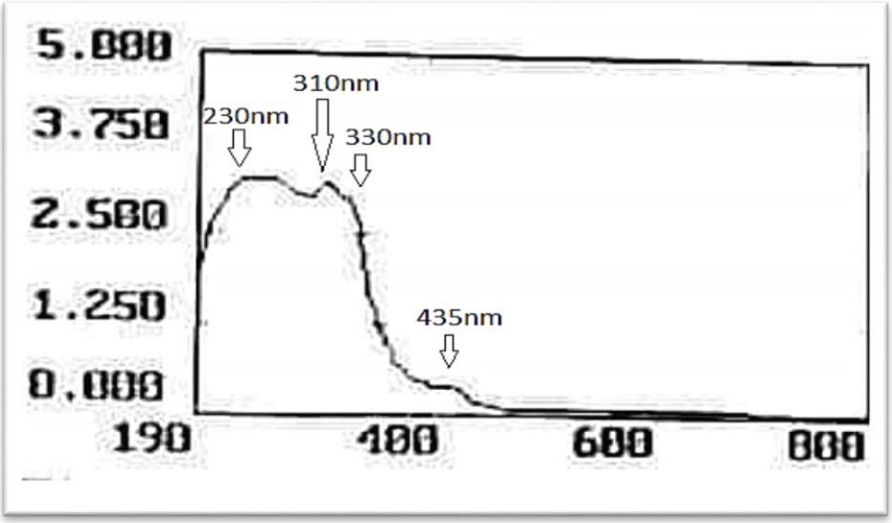
الجدول (4): الانتقالات الكترونية المحتملة

Compound	π →π* (nm)	n→π* (nm)	n→π* (nm)	d-d (nm)
DDST	240	300	340	---
$Co_2Cl_4.DDST$	268	296	326	610-680

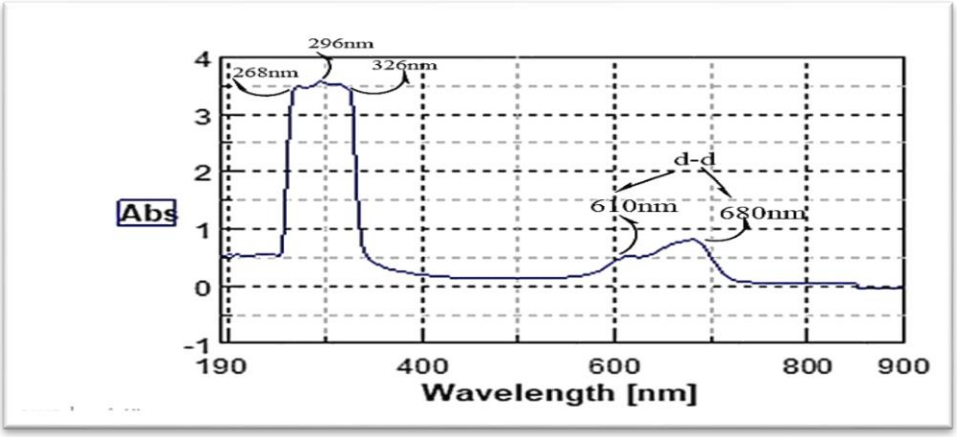
Cu_2Cl_4.DDST	230	310	330	435



الشكل (5): طيف الأشعة UV-Vis للمرتبطة DDST في مذيب DMSO



الشكل (6): طيف الأشعة UV-Vis لمعقد النحاس في مذيب DMSO



الشكل (7): طيف الأشعة (UV-visible) لمعقد الكوبالت في مذيب DMSO

ومن قمم الإنتقالات واختلاف في مواقع حزم هذه الإنتقالات وظهور قمة جديدة في المجال المرئي اعتُقد الشكل الهندسي للمعقد آخذاً بعين الإعتبار طبيعة المعدن المرتبط ، ومن خلال الدراسات الطيفية والمرجعية تبين أن نسبة الإرتباط بين المعدن والمرتبطة (1:1) [11] .

4-4- الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية :

تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية المحضرة وفق الطريقة التالية :

يذاب 0.01 g من المعقد المحضر مع DMSO 5 ml ويضاف 0.05 g من نترات الفضة المذابة بالماء المقطر فلم نلاحظ تشكل أي راسب من أجل كل من المعقدينCo_2Cl_4.DDST وCu_2Cl_4.DDST, ، يخرب كل من المعقدين فنلاحظ تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية ، يدل ذلك على وجود الكلور فقط في الكرة الداخلية .

4-5- حساب نسبة المعادن في المعقدات المعدنية بطريقة الترميد :

لقد تمت الدراسة من خلال ترميد المعقد عند درجات حرارة عالية (800^0C) كما يلي :

تم وضع 0.02 g من معقد النحاس في جفنة حرارية وأضيفت اليه 1.5ml من حمض الآزوت المركز والترميد حتى الدرجة 800 درجة مئوية لمدة ساعة ونصف فتشكل أكسيد النحاس CuO بوزن 0.005 g

$$Cu_2Cl_4.\ DDST \xrightarrow{800^0C} 2CuO$$

0.021 g 0.0047 g

كل 79.545 g من CuO يحوي 63.545 g من Cu

كل 0.005 g من CuO يحوي X من Cu

X= 0.00399 g

النسبة العملية لأيون النحاس في المعقد = وزن النحاس ÷ وزن العينة × 100

X ÷ 0.02×100 = 19.97%

وأيضاً من أجل حساب النسبة النظرية :

$$Cu_2Cl_4.\ DDST \xrightarrow{\triangle} 2Cu$$

705.09g 127.09g

100 X

X =18.02%

كما تم وضع 0.02 g من معقد الكوبالت في جفنة حرارية وأضيفت اليه 1.5ml من حمض الآزوت المركز والترميد حتى الدرجة 800 درجة مئوية لمدة ساعة ونصف فتشكل أكسيد الكوبالت CoO بوزن 0.0037 g

$$Co_2Cl_4.\ DDST \xrightarrow{800^0C} 2CoO$$

0.03 g 0.0056 g

كل 74.933 g من CoO يحوي 58.933 g من Co
كل 0.0037 g من CoO يحوي X g من Co

X= 0.0029 g

النسبة العملية لأيون الكوبالت في المعقد = وزن الكوبالت ÷ وزن العينة × 100

X ÷ 0.02 ×100 = 14.54 %

وأيضاً من أجل حساب النسبة النظرية :

$$Co_2Cl_4.\ DDST \xrightarrow{\Delta} 2Co$$

695.986 g 115.866 g
100 X

X = 16.69 %

ويوضح الجدول التالي النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في المعقدات

الجدول (5): يوضح النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في المعقدات.

المعقد	النسبة العملية (%)	النسبة النظرية (%)
$[Cu_2(DDST)Cl_4]$	19.97	18.02
$[Co_2(DDST)Cl_4]$	14.54	16.69

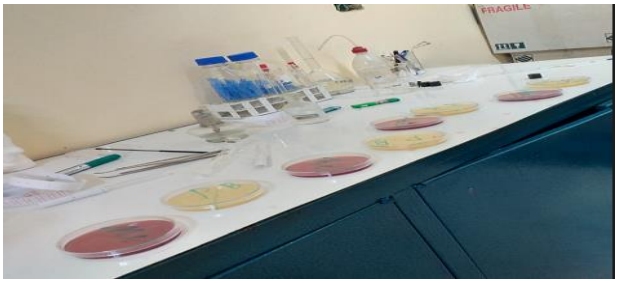
5- دراســـة الفعـــالية الحيـــوية للمـــرتبطة المحضرة وأحد معقداتها :

1- درست الفعالية البيولوجية للمرتبطة ومعقدها تجاه جرثومة المكورات العنقودية الذهبية وهي جراثيم مكورة موجبة الغرام تبدو من خلال المجهر على شكل تجمعات تشبه عناقيد العنب وجرثومة الاشريكية القولونية وهي سالبة الغرام، كما درست تجاه فطر العفن الأسود الأسبرجلس وهو فطر ينمو على النباتات

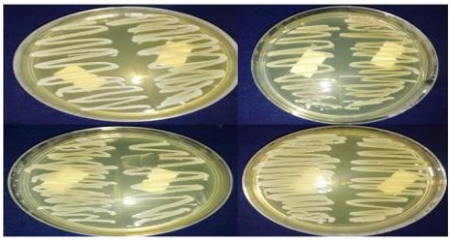
2- تم اختبار الجرثومتين وتنشيطها كونها تعيشان في مواقع مختلفة في جسم الانسان والحيوان حيث تتواجد بشكل متعايش في البلعوم وعلى جلد الانسان والحيوانات ذات الدم الحار وحوالي 30-50% من البشر يحملون

العنقودية بشكل متعايش تم الحصول على الجرثومتين وأوساطهما نترنت اغار وماكونكي المغذي من مخبر الجراثيم في كلية العلوم التطبيقية بجامعة القلمون الخاصة وعلى الفطر من كلية البيطرى في جامعة حماه ، ودرست الفعالية البيولوجية في مخبر الاحياء الدقيقة - كلية الهندسة الغذائية في جامعة البعث

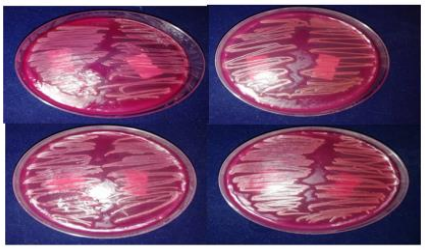
3- قسم كل طبق من اطباق بتري المغذية بالأوساط لقسمين متساويين وزرعت بالقسمين الجرثومتين والفطر المذكورين احد القسمين كشاهد والأخر زرع فيه المادة المدروسة بطريقة الفرش الكثيف بواسطة ماسحة قطنية وتركت الاطباق لتجف مدة ربع ساعة وبعدها زرع 1ml من كل من المرتبطة المحضرة DDST بتركيزين 25-12mg/ml ومعقدها [$Cu_2DDSTCl_4$]بنفس التركيزين بأخذ مسحات منهما في الأطباق وذلك بواسطة ملقط معقم وحضنت الاطباق على الدرجة 37 درجة مئوية لمدة 48 ساعة بالنسبة للجراثيم ومدة خمس أيام بالنسبة لفطر الأسبرجلس



5-1- الفعالية الحيوية على الجراثيم :



المكورات العنقودية الذهبية

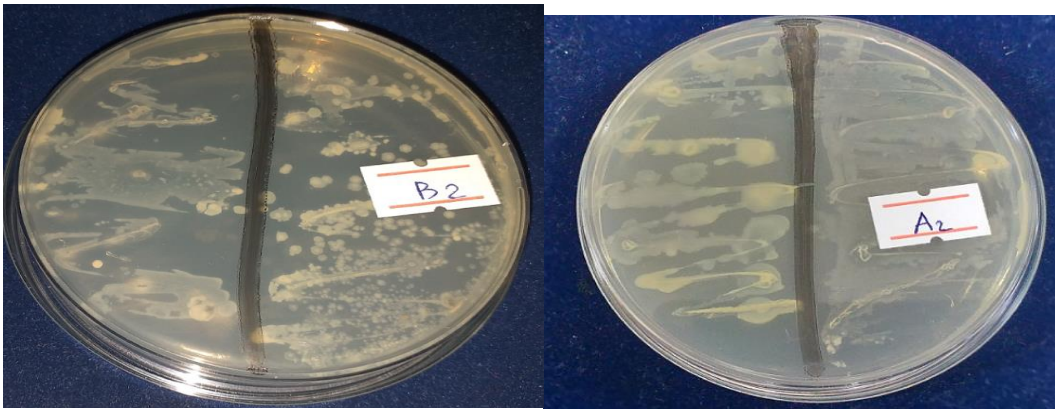


الإشريكية القولونية

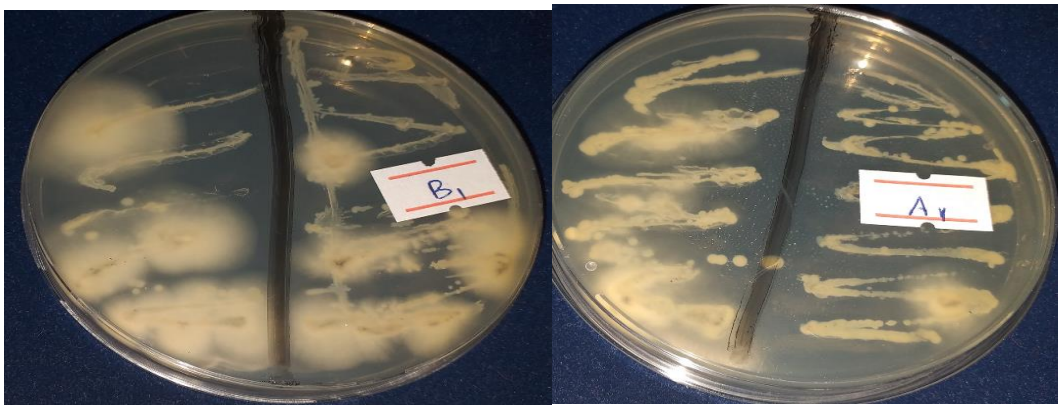
$Cu_2DDSTCl_4$ بالتركيز 12-25mg/ml

DDST بالتركيز 12-25mg/ml

5-2- الفعالية الحيوية على فطر العفن الأسود :



A2=DDST بالتركيز 25mg/ml
B2=DDST بالتركيز 12mg/ml



A1= $Cu_2DDSTCl_4$ بالتركيز 25mg/ml

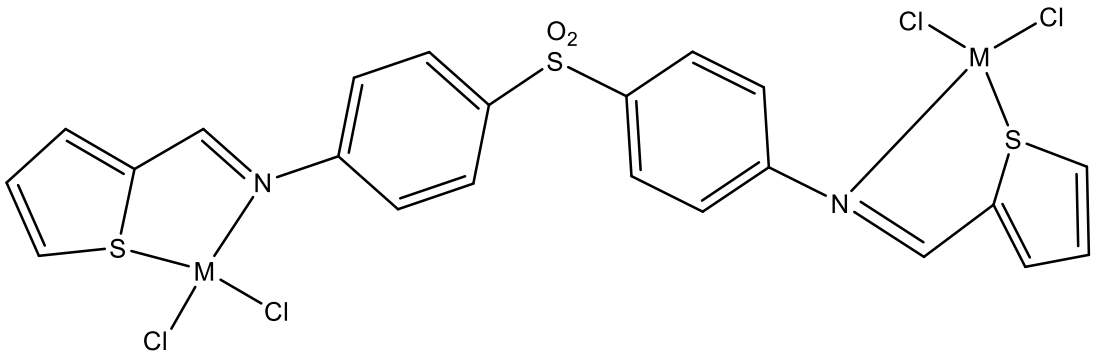
B1= $Cu_2DDSTCl_4$ بالتركيز 12mg/ml

ومن الدراسة تم الحصول على النتائج المدونة في الجدول التالي :

الجراثيم	DDST بالتركيزين	[$Cu_2DDSTCl_4$] بالتركيزين	ملاحظات
المكورات العنقودية الذهبية	نمو كامل الطبق	نمو كامل الطبق	لاتوجد فعالية
الإشريكية القولونية	نمو كامل الطبق	نمو كامل الطبق	لايوجد فعالية

الفطريات	DDST بالتركيزين	[$Cu_2DDSTCl_4$ بالتركيزين	ملاحظات
الاسبرجلس	عدم نمو الفطر في الطبق	نمو كامل الطبق	توجد فعالية للمرتبطة

نتيجة لما تقدم أعلاه ، واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة ، نقترح لها البنية الفراغية فهي رباعي وجوه (tatrahedral) وفقاً للشكل التالي [9] :



; M = Co(II) , Cu(II)

البنية المقترحة للمعقد $[M_2Cl_4.DDST]$

6- الاستنتاجات والمقترحات:

- تم تحضير مرتبطة جديدة DDST والتي تمتلك مجموعتي آزوميثين .
- أطياف الـــــ ^1H- NMR و الـ IR والـ UV والخصائص الفيزيائية للمرتبطة متفقة تماماً مع البنية الجزيئية المقترحة .
- تم مفاعلة المرتبطة (DDST) مع كل من أيوني المعدنين [Cu(II) , Co(II)] لتشكيل معقدات معدنية ثنائية النوى بمردود عالي ، إذ وجد من خلال الدراسة أنَّ نسبة اتحاد المرتبطة مع المعدن لتشكيل المعقدات المعدنية هي بنسبة (2:1) وبذلك تسلك المرتبطة (DDST) سلوك مرتبطة رباعية السن (tetradentate) من الشكل N_2S_2 .
- تمت دراسة الفعالية الحيوية على الجراثيم والفطريات فنجد فعالية للمرتبطة فقط تجاه فطر الإسبرجلس ولانجدها عند الجراثيم .
- تم اقتراح الصيغ الجزيئية للمعقدات المحضرة فهي رباعية التساند .

7- المراجع:
References

1- Arun V. ,**Synthesis and characterization of new transition metal complexes of Schiff bases derived from 3-hydroxy quinoxaline-2-carboxaldehyde and application of some of these complexes As hydrogenation and oxidation catalysts** , June , (2009).

2- Vančo J. , Trávníček Z. , Kozák O. , Boča R. , **Structural, Magnetic and Luminescent Properties of nthanide Complexes with N-Salicylideneglycine ,** Int. J. Mol. Sci. 16, (2015), 9520-9539.

3- Qin W. , Long Sh. , Panunzio M. , Biondi S. , **Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool.** Molecules, 18, (2013), 12264-12289.

4- Neuman R. C. , **Organic Chemistry**, Neuman, Jr. ,2013 .

5- DIVYA* K., GEETHA M. PINTO, PINTO A. F., **Application Of metal complexes of schiff bases as an antimicrobial drug**: A REVIEW OF RECENT WORKS, Int J Curr Pharm Res, Vol 9, Issue 3, (2017) , 27-30,.

6- Nasir Uddin[1] M., Alam Chowdhury[1] D., Moniruzzman Rony[1] Md., Ershad Halim[2] Md. **, Metal complexes of Schiff bases derived from 2-thiophenecarboxaldehyde and mono/diamine as the antibacterial agents,** Modern Chemistry (2014) ; 2(2): 6-14

7- Javed[1] M., Khan I. U., Mobeen S., Dar U.K., Hyder S. W., **Synthesis, characterization and biodistribution of novel amine thiophene 99mTc labeled complex,** Pak. J. Pharm. Sci., Vol.25, No.2, April (2012), pp.381-387.

8- March J.**, Advanced Organic Chemistry, Mechanism and Methods** of Determining Them, Wiley India Pvt, Ltd (1992) .

9- Alzober Kh., **Synthesis and Spectroscopic Studies of Copper(II) and Cobalt(II) Complexes with Tetradentate Ligand Derived from Thiophene 2-carbaldehyde**, Chemistry and Materials Research , (2016) ,Vol.8, No.1.

10- Maha T. Al-Obaidi Theia'a N. Al-Sabha ,Thabit S. Al-Ghabsha, **Spectrophotometric Determination Of Nitrazepam And Dapson Using Vanillin Reagent in Pharmaceutical Preparations**, J. Edu. & Sci., (2014),Vol. (27), No. (1).

11- Maurya* R.C., Chourasia J., Rajak D., Malik B.A., Mir J.M., Jain N., S. Batalia **, Oxovanadium(IV) complexes of bioinorganic and medicinal relevance: Synthesis, characterization and 3D molecular modeling of some oxovanadium(IV) complexes involving O, N-donor environment of salicylaldehyde-based sulfa drug Schiff bases**, Arabian Journal of Chemistry, (2016) 9, S1084–S1100.