اصطناع و دراسة طيفية لـ فورانيل ،4- نترو فينيل أليدين مالونو هيدرازيد FNMH ومعقداتها المعدنية مع أيوني المعدنين الإنتقاليين [Fe^{3+}, Cu^{2+}]

* اوفيليا قبق ، ** د.فائز حزواني ، *** ، د. ثناء شريتح

ملخص البحث

تم اصطناع مرتبطة جديدة فورانيل ،4- نترو فينيل أليدين مالونو هيدرازيد (FNMH) والتي تمتلك مجموعة اريل هيدرازون و مجموعة هيدرازيد ، ومعقداتها للمعادن الانتقالية لكل من [Fe^{III},Cu^{II}]

وقد صنعت المرتبطة (FNMH) على مرحلتين:

المرحلة الأولى: تكاثف استر متيل مالونات مع hydrazine hydrate (80%, d = 1.03 gm/ml)، والحصول على مالونو هيدرازيد.

المرحلة الثانية: تفاعل مالونو هيدرازيد مع, فورانيل، 4–نترو فنيل، البروبن–أون .

ومن ثم تفاعل المرتبطة (FNMH) مع كل من النحاس الثنائي بنسبة مولية (2:1) و الحديد الثلاثي بنسبة مولية (1:2)على التوالي، وهذا أدى إلى تشكل معقد ثنائي النوى يحمل الصيغة الجزيئية $[Cu_2(FNMH)Cl_4]$ و الى تشكيل معقد احادي النوى يحمل الصيغة الجزيئية $[Fe(FNMH)_2Cl_2]Cl$.

دُرست بعض الخصائص الفيزيائية والطيفية للمرتبطة والمعقدات المصطنعة بالتقانات الطيفية طيف الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) , ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي

(^{13}CNMR,^{1}HNMR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية(U.V-visible) ، وبينت نتائج هذه الدراسة أنها كانت متفقة مع الصيغ التركيبية المقترحة لهذه المعقدات.

كلمات مفتاحية: مرتبطة ، معقدات معدنية ، تكاثف شيف ، ثنائي هيدرازيد مالونات .

*) طالبة دكتوراه – قسم الكيمياء– كلية العلوم – جامعة البعث– حمص– سوريا
**) أستاذ مساعد في الكيمياء اللاعضوية في قسم الكيمياء – كلية العلوم–جامعة البعث– حمص– سوريا
***) أستاذ مساعد في الكيمياء العضوية في قسم الكيمياء– كلية العلوم2 – جامعة البعث– حمص– سوريا

Synthesis and Spectral Study of furanyl,4−nitrophenyl allylidene malonohydrazide and its Complexes with [Fe^{3}+, Cu^{2}+] Transition Metal ions

*ovilia kabak [1)], faez hazwani [2)], Thanaa shretih[3)]

Abstract

New linked synthesis (FNMH) (Furanyl- (4-nitrophenyl) allylidene) malonohydrazide,
which possesses an aryl-hydrazone group and a hydrazide group, and their complexes for some transition metals of [Fe^{III}, Cu^{II}].

Associated (FNMH) was manufactured in two stages:
First stage: condensation of methylmalone ester with hydrazine hydrate (80%, d = 1.03 gm / ml), to obtain maluno hydrazide.
The second stage: interaction of maluno-hydrazide with, furanyl, 4-nitrophenyl, and propene-on
And then the associated interaction (FNMH) with both copper (II) in molar ratio (2: 1) and iron (III) in molar ratio (1: 2) respectively, resulting in the formation of a diploid complex carrying the molecular formula $[Cu_2(FNMH)Cl_4]$ and into a mononuclear complex formation carrying the molecular formula $[Fe(FNMH)_2Cl_2\ ]Cl$.
Some of the physical and spectral properties of the linked and artificial complexes have been studied by means of spectroscopy technologies, infrared spectrum (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (13CNMR, 1HNMR) and UV-visible spectroscopy, and the results of this study showed that they were in agreement. With suggested synthetic formulas for these complexes.

Key words: Associated, metallic complexes, Schiff condensation, Dihydrazide malonate.

1) Ph.D. student at Albaath university, faculty of science, department of inorganic chemistry.
2) ph.D. at Albaath university, faculty of science, department of inorganic chemistry.
3) ph.D. at Albaath university, faculty of science, department of organic chemistry

1- مقدمة :

تتمتع مركبات دي فينيل ايليدين بأهمية بيولوجية هائلة كخافضات للحرارة و للضغط، ومضادات للخلايا السرطانية، ومثبطات اختلاج عصبي، ومانع لتخثر الدم، ومخدر، ومضاد لإدرار البول وللجراثيم والفيروسات والفطور[1].

كما أظهرت مركبات فينيل ايليدين فعالية دوائية كبيرة اتجاه العديد من الحالات المرضية مثل المركب

*3-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-(4-fluorophenyl)allylidene)-2-N'-(phenoxybenz*ohydrazid*e*

الذي أعطى فعالية ضد نوبات الصرع الكهربائية القصوى لدى ذكور الفئران مقارنة مع العقار القياسي*phenytoin* [2].

تنتمي الشالكونات لعائلة الفلافونيدات وتعتبر مركبات طبيعية، تم عزلها من أجزاء مختلفة من النبات (الجذور، البراعم، الاوراق، الزهور ،البذور)، و استخدمت في الطب التقليدي لعلاج الالتهابات المضادة للبكتريا، وأبدت العديد من الأنشطة البيولوجية المختلفة كتثبيط نمو الخلايا السرطانية [3].

في عام 2017 تم اصطناع المركب التالي من قبل الباحث Rasool **Khan** وفريقه: *N*-(2-{[(2*E*)-2-(2-hydroxybenzylidene)hydrazinyl]carbonyl}phenyl)benzamide (**HL**) و معقداته مع كل من أيونات المعادن Co(II), Fe(III), Cu(II) and Zn(II) ، وتم توصيفها باستخدام التقانات FT-IR, FT-Raman, ^{1}H-NMR, TGA ، وحددت البنية البلورية للمرتبطة (**HL**) باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية X-RAY؛ فتبين انها تتبلور وفق البنية أحادية الميل وتنتمي الى المجموعة الفراغية *C*2/c وقيمة Z=4، وأبدت ناقلية كهربائية واضحة لجميع المعقدات المحضرة بنسبة معدن –مرتبطة (2;1)، باستثناء معقد الكوبالت الذي أعطى ناقلية كهربائية واضحة عند النسبة المولية معدن – مرتبطة (1:1) [4].

كما حضر الباحث MORTEZA وزملاؤه مرتبطة جديدة ثنائية السن غير متناظرة سميت

N(E),N´ (E)−bis[(E)−2−methyl−3−phenylallylidene]− propane−1,2− diamine مع اربع معقدات لآيون الزنك ذات الصيغة المجملة $Zn(BMPAPD)X_2$. وبينت دراسة خصائصها انها غير الكتروليتية في دي ميتيل فورم اميد (DMF)، و بينت الدراسة الطيفية والناقلية الكهربائية المولية أن المعقدات لها بنية رباعي وجوه [5].

و لأسس شيف دور مهم في الكيمياء اللاعضوية حيث تشكل بسهولة معقدات مستقرة مع أيونات المعادن الانتقالية التي تمتاز بأهمية صناعية كبيرة ومضادة للفطريات والبكتريا والسرطان ومبيدات للأعشاب.

وتوضح` ذلك في دراسة للباحث ,SABER RAJAEI التي تضمنت اصطناع معقدات لمشتقات هيدرازيد جديدة مثل(4-methyl-benzylidene) hydrazide و-naphthalen-1-ylmethylene) hydrazide) مع آيونات النحاس الثنائي بدءاً من نترات النحاس، وشابه سلوكها مثيلاتها ثنائية السن من خلا ل منح الالكترونات من ذرة الازوت في زمرة الازوميثين و وذرة الأكسجين من زمرة الكربونيل الى آيونات النحاس، وبين توصيف المعقدات باستخدام جهاز TGA إنها تمتلك استقرار حراري ممتاز [6].

2− هدف البحث:

بينت الدراسات التجريبية أن اصطناع المرتبطة:

Furanyl −(4−nitrophenyl)allylidene)malonohydrazide) ومعقداتها المعدنية مع بعض أملاح المعادن الانتقالية لم تدرس بعد، لذا في هذا العمل تمّ :

- تحضير مرتبطة فورانيل،4− نترو فينيل أليدين مالونو هيدرازيد من تكاثف مالونو هيدرازيد مع فورانيل، 4− نترو فنيل بروبن− أون، والتأكد من هوية الناتج الأساسي طيفياً (طيف IR ، طيف NMR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية−المرئية −U.V) visible) .
- دراسة تشكل معقداتها المعدنية مع ملحي المعادن الانتقاليين [Fe^{3+}, Cu^{2+}]، وذلك لعدم وجود دراسات على مثل هذا النوع من المرتبطات ولأهميتها الكبيرة في الكيمياء الحيوية والصناعة وفي مجال البيئة ولتكون إضافة جديدة إلى علم الكيمياء التساندية.

3− مواد و طرائق البحث:

3-1- الأجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة:

✓ جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) :

Jascow – Infrared Spectrophotometer Fourier Transform spectrum
FT/ IR – 4100 (KBr)

✓ جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) :

Jascow – (UV-Visible) Spectrophotomete

✓ جهاز الرنين المغناطيسي النووي (^{13}C–NMR , ^{1}H–NMR) :

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

✓ جهاز قياس درجة الانصهار: Electrothermal Melting Point Apparatus

✓ صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكاجل $60F_{254}$ قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.

✓ جهاز الأمواج مافوق الصوتية Ultra sonic، ميزان حساس .

✓ سخان مزود بمحرك مغناطيسي ، ومجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة.

3-2-المواد الكيميائية المستخدمة:

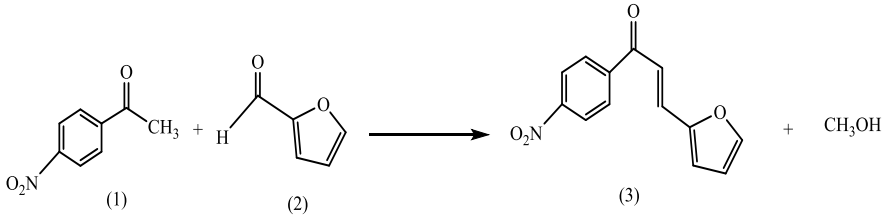
استر ميتيل مالونات، فورفورال، 4-نترو الأسيتوفينون، حمض الخل الثلجي، ميتانول مطلق، كلوريد الحديد(III) اللامائي 98% ، كلوريد النحاس(II)، دي ميتيل سلفوكسيد DMSO، ايتر ايتلي، ميتانول مطلق، دي كلورو الإيتان.

من إنتاج الشركات الآتية: Sigma– Aldrich , Fluka , Merck , BDH وقد استخدمت مباشرة بدون إعادة تنقية.

3-3-اصطناع فورانيل، 4- نترو فنيل بروبن-أون:

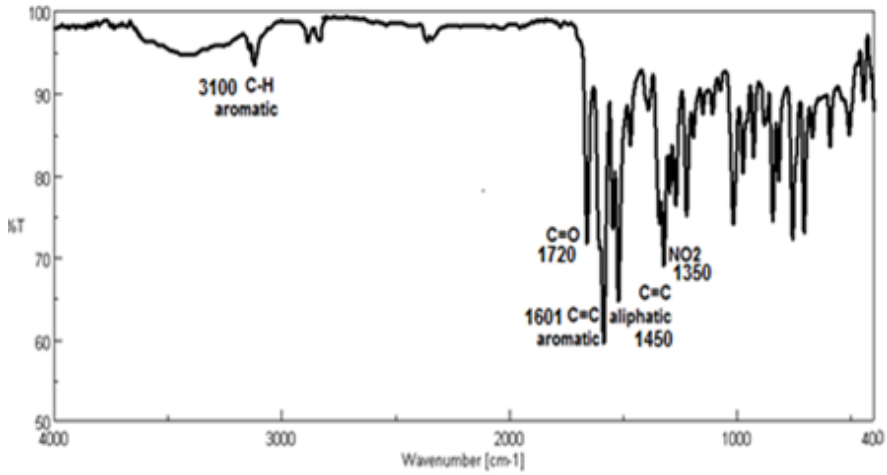
يوضع في دورق مخروطي في حمام مائي بدرجة حرارة الغرفة 20°C محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.08mol،3.2g) و25ml ماء مقطر ، و 8ml ايتانول

مع التحريك بمحرك مغناطيسي، ثم يضاف 4-نتروالأسيتوفينون (6g ،0.05mol)، و الفورفورال(5.3g ،0.05mol)، ومع التحريك لمدة ثلاث ساعات بنفس درجة الحرارة ثم يترك مزيج التفاعل لعدة أيام حيث يجمع الناتج (3) بالترشيح وينقى بإعادة البلورة بالإيتانول. درجة الانصهار 145 °C .



ومن ثم تم التحقق من تشكل بنيته باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء الشكل(1). حيث لوحظ عصابة امتصاص عند $1720cm^{-1}$التي تعود إلى الزمرة الكربونيلية C=O، وعصابات امتصاص أخرى عند$3100cm^{-1}$،$2885cm^{-1}$،$1601cm^{-1}$،$1450cm^{-1}$،($1519-1350cm^{-1}$)التي تعود إلى: C– C–H(Stretch aromatic)

H(sp^3Stretch), C=C(Aromatic)،C=C(aliphatic)، $C-NO_2$ على الترتيب .



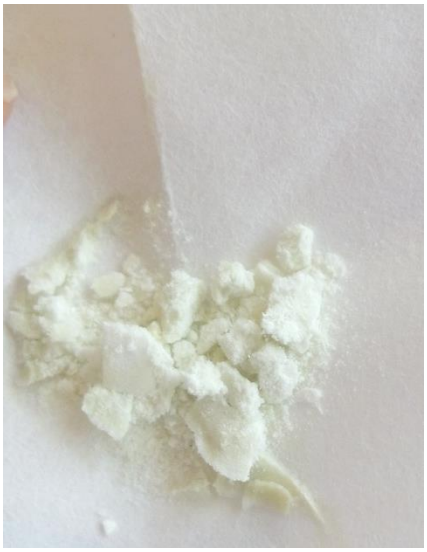
الشكل(1): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب فورانيل،4- نترو فنيل بروين- أون

3-4- اصطناع مالونو هيدرازيد:

يضاف إلى دورق كروي مزود بسخانة وحمام مائي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس(66g,0.5mole) أستر متيل مالونات و (50ml) ميثانول، ثم يضاف (60ml, 1mole) الهيدرازين المائي
(80%, d= 1.154 g/ml) المذاب في (25ml) ميثانول تدريجياً على شكل قطرات مع التحريك المستمر عند درجة حرارة الغرفة، ثم يجري غليان مرتد (Reflux) لمزيج التفاعل في حمام مائي ولمدة (3-2) ساعة.

يختزل حجم المزيج الناتج بالتبخير ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة حيث تتشكل بلورات بيضاء اللون الشكل (2).

ترشح البلورات الناتجة ثم تغسل بالبترول ايثر (40-60°C) مرات عدة ثم تجفف عند درجة حرارة الغرفة، فتم الحصول على بلورات بيضاء جافة درجة انصهارها 155-153 (°C).



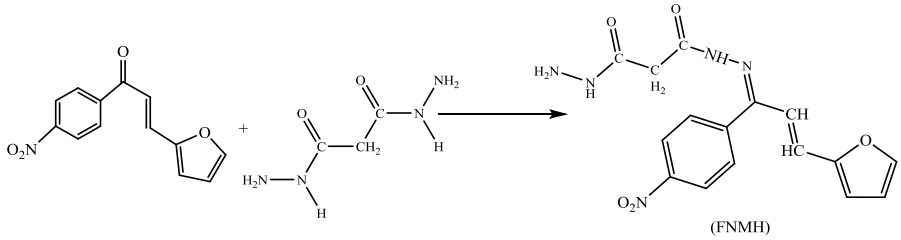
الشكل(2): مالونو هيدرازيد المحضر مخبرياً

3-5- اصطناع المرتبطة (FNMH):

يضاف إلى حوجلة كروية ثنائية الفتحة مزودة بسخانة وحمام مائي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (1mmol) من فورانيل، 4- نترو فنيل أليدين المحضر في (10 ml) ميتانول مع عدة نقاط من DMSO للحصول على مزيج متجانس، و ثلاث نقاط من

حمض الخل الثلجي كحفاز، يتم التحريك مع التسخين لمدة ساعة، ثم يضاف (1mmol) مالونو هيدرازيد في (10 ml) ميتانول مع عدة نقاط من DMSO ويسخن حتى الدرجة 65^oC حتى تمام الانحلال مع التحريك المستمر .

يضاف ببطء قطرة _قطرة عبر الفوهة الجانبية إلى مزيج التفاعل مع التحريك و يجري غليان مرتد (Reflux) لمدة 22 ساعة متواصلة عند درجة الحرارة نفسها، و تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC. فتشكل راسب تم فصله بالترشيح، ونقي بإعادة البلورة باستخدام الإيثانول، فتم الحصول على راسب بني محمر ودرجة انصهاره ($195\ ^oC$) .



3-6-اصطناع معقد الحديد(III) $[Fe(FNMH)_2Cl_2]Cl$:

- يضاف إلى دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (100ml) مزود بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس و قمع تنقيط (2mmole,0.714 g) من (FNMH) في 15ml من الميتانول وعدة نقاط من DMSO مع التسخين و التحريك المستمر والمنتظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق.
- يذاب (1mmole,0.162 g) من كلوريد الحديد (**III**) اللامائي 98 % في 5ml ميتانول ، ثم يضاف تدريجياً على شكل قطرات إلى مزيج التفاعل بالتناوب مع التنقيط

ببطء 2ml من KOH المنحل بنفس المذيب (80%) ، ثم يجرى غليان مرتد (Reflux) مع التحريك المستمر لمدة (12) ساعة عند الدرجة 65^{o} C.

- ❖ يبرد المزيج الناتج إلى درجة حرارة الغرفة، فيتشكل راسب (بني محمر) يفصل بالترشيح باستخدام مفرغ هوائي (Vacuum pump)، ثم يغسل بعدة قطرات من الايثانول ثم بثنائي اثيل اثير ثم يجفف، فتم الحصول على مردود 85% .
- ❖ يمكن التعبير عن التفاعل السابق بالمعادلة الآتية:

$$2(\text{FNMH}) + FeCl_3 \xrightarrow[KOH]{MeOH} Fe\,Cl_3.2FNMH$$

3-7-اصطناع معقد النحاس (II) $[Cu_2(FNMH)]Cl_4$:

- ❖ يضاف إلى دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (100ml) مزود بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس و قمع تنقيط (0.5mmole,0.178 g) من المرتبطة (FNMH) في 15ml من الميتانول وعدة نقاط من DMSO ويسخن مزيج التفاعل حتى الغليان (Reflux) مع التحريك المستمر والمنتظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق.
- يذاب (1mmole,0.134 g) من كلوريد النحاس (II) اللامائي 98 % في 7ml من الميتانول ، ثم يضاف تدريجياً على شكل قطرات إلى مزيج التفاعل بالتناوب مع التنقيط ببطء 2ml من KOH المنحل بنفس المذيب (80%) ، بعد الانتهاء من الإضافة يجرى غليان مرتد (Reflux) مع التحريك المستمر لمدة (12) ساعة عند الدرجة 80^{o} C.

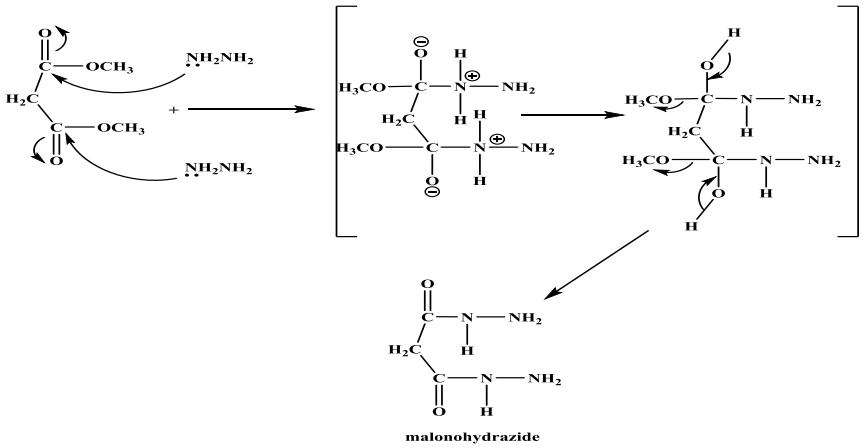
- ❖ يبرد المزيج الناتج إلى درجة حرارة الغرفة، فتم الحصول على راسب (بني غامق) الناتج، يفصل بالترشيح وذلك باستخدام مفرغ هوائي (Vacuum pump) ثم يغسل بعدة قطرات من الايثانول ثم بثنائي اثيل اثير ثم يجفف.
- ❖ يمكن التعبير عن التفاعل السابق بالمعادلة الآتية:

$$(\text{FNMH}) + 2\,CuCl_2 \xrightarrow[KOH]{MeOH} 2CuCl_2.\text{FNMH}$$

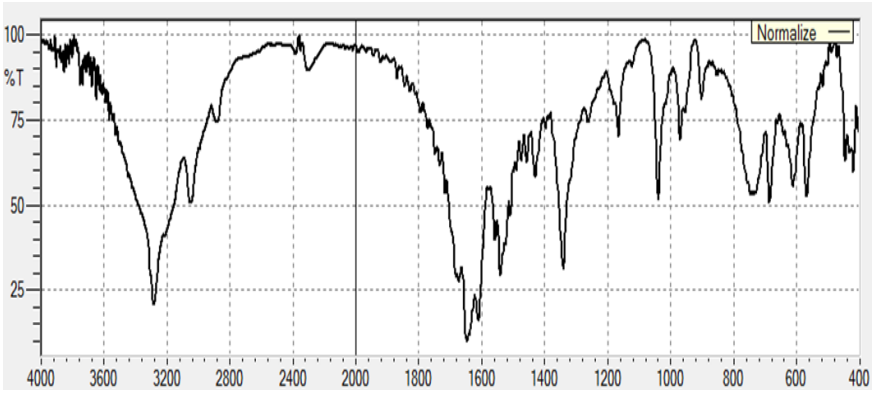
4- النتائج والمناقشة:

4-1- دراسة بنية مالونو هيدرازيد Malonohydrazide:

يعد تفاعل الهيدرازين مع الاستر من تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي على ذرة الكربون مجموعة الكربونيل، إذ يتم التفاعل وفق آلية رباعي السطوح (Tetrahedral Mechanism) وعلى مرحلتين، الأولى تتضمن هجوم نيوكليوفيلي لذرة نيتروجين الهيدرازين على مجموعة الكربونيل وفيها يتحول تهجين ذرة الكربون في مجموعة الكاربونيل إلى (SP^3) ويتكون مركب وسطي غير مستقر، أما الخطوة الثانية فتتم فيها مغادرة مجموعة الميتوكسي من المركب الوسطي معطياً الهيدرازيد وفق الآلية التالية**[7]**:



تم التأكد من البنية الجزيئية لـ مالونو هيدرازيد المحضر باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) الشكل(3) والجدول (1).



الشكل (3): طيف الأشعة ما تحت الحمراء لـ مالونو هيدرازيد

الجدول (1): قيم أهم عصابات امتصاص الزمر الوظيفية مالونو هيدرازيد

الزمرة الوظيفية	العدد الموجي ῡ (Cm^{-1})
امتطاط NH_2	3400
امتطاط C-H sp^3	3053– 2883
(C=O)-N-H	1645
N-H (bend)	1558
C-H sp^3 (bend)	1541
C-N	1340
N-N	1039

4-2 دراسة بنية المرتبطة FNMH

(furanyl)(4-nitrophenyl)allylidene)malonohydrazide) :

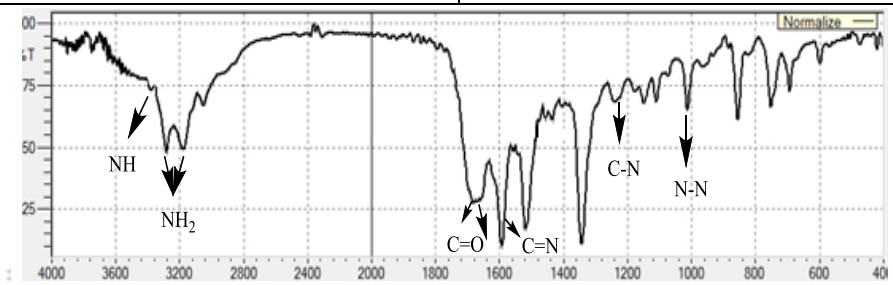
تم اصطناع المرتبطةFNMH وفق مرحلتين، فتم الحصول عليها بشكل راسب بني محمر ودرجة انصهار (194-195 ^oC) ، وحددت بنيتها باستخدام أطياف الأشعة تحت الحمراء والطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني.

يبين الشكل (4) طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمرتبطة، و الجدول (2) قيم عصابات امتصاص العائدة للزمر الوظيفة الموجودة في المرتبطة.

الجدول (2): قيم أهم عصابات امتصاص الزمر الوظيفية للمرتبطة FNMH

الزمرة الوظيفية	العدد الموجي ῡ (Cm^{-1})
امتطاط (NH_2)	3176-3282
امتطاط (C-H)sp^2	3051
امتطاط (C-H)sp^3	2859

امتطاط (C=O) –NH-NH_2	1683
(C=O) NH-C=N	1655
امتطاط الرابطة الإيمينية($C=N_{mine}$)	1593
C=C(Alkene)	(1560-1540)
C=C(Aromatic)	(1435-1455
(Symmetric) C-NO_2	1517
(UnSymmetric) C-NO_2	1343
c-o-c	1109
(C-N)	1240
N-N	1013



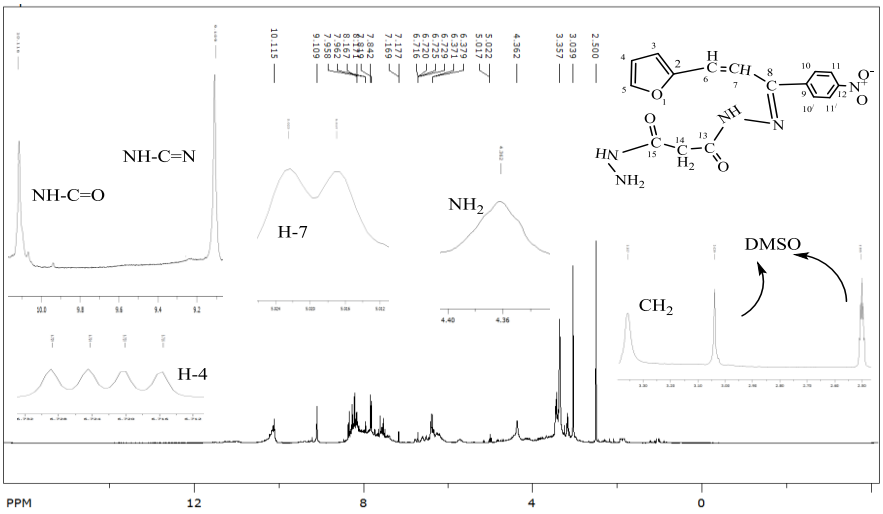
الشكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة (FNMH) في (KBr)

تم تسجيل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H-NMR (الشكل(5) والجدول (4)) في ثنائي متيل سلفوكسيد المديتر، حيث يُظهر إشارات أحادية عند الانزياحات: (10.12 ppm,S,1H) عائد لـ NH المرتبطة بالكربون C15 ، 9.11) ppm,S,1H) لـ NH المرتبطة بزمرة الأزو مثين،

(4.36 ppm,S,2H) يرجع لمجموعة الأمين NH_2 ، وعند (3.36 ppm,S,2H) يعود لبروتونات مجموعة المتيلن CH_2، و اشارات ثنائية عند الانزياحات: 8.17 (ppm,d,2H, j=2Hz) يعود للبروتونات المرتبطة بالكربون $C_{10,10/}$، 7.96 (ppm,d,2H, j=1.6Hz) يعود للبروتونات المرتبطة بالكربون $C_{11,11/}$، 7.17 (ppm,d,1H, j=3.6Hz) يعود للبروتون المرتبط بالكربون C_3،

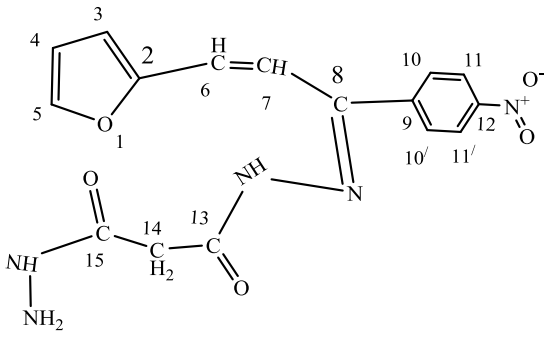
(7.84 ppm,d,1H, j=8Hz) يعود للبروتون المرتبط بالكربون C_5، 6.38 (ppm,d,1H, j=4Hz) يعود للبروتون المرتبط بالكربون C_6، 5.02 ppm,d,1H, (j=2Hz) يعود للبروتون المرتبط بالكربون C_7، كما يظهر اشارة ثنائية مضاعفة عند

الانزياح (7.16–7.29 ppm,dd,1H, j_1=1.6Hz, , j_1=2Hz) يعود للبروتون المرتبط بالكربون C_4.



الشكل(5): طيف الـ ^{1}H-NMR للمرتبطة (FNMH) في d_6-DMSO

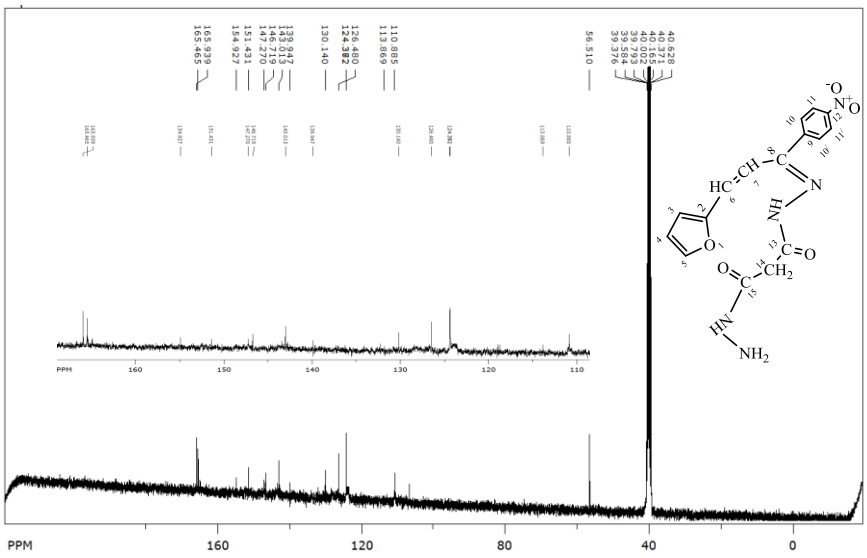
الجدول (4) قيم الانزياحات وثوابت التزاوج للمركب الناتج



H-NMR(δ,ppm)	NO
-	1
-	2
7.17 (d,1H, j=3.6Hz)	3
7.16-7.29 (dd,1H, j_1=1.6Hz, , j_1=2Hz)	4

7.84 (d,1H, j=8Hz)	5
6.38 (d,1H, j=4Hz)	6
5.02 (d,1H, j=2Hz)	7
-	8
-	9
8.17 (d,2H, j=2Hz)	10,10/
7.96 (d,2H, j=1.6Hz)	11,11/
-	12
-	13
3.36 (S,2H)	14
-	15
4.36 (S,2H)	NH_2
10.12 (S,1H)	NH-C=O
9.11 (S,1H)	NH-C=N

و يبين الشكل (6) طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني للمرتبطة المحضرة، حيث يبين الطيف وجود (14) اشارة، إذ يظهر امتصاصاً عند 51 .56 ppm يعود إلى كربون مجموعة الميتلن ، وانزياحين عند (165.94 ppm , 165.47) للكربونين C15) (C13 , ، وانزياح عند (154.92 ppm) لكربون زمرة الأزو مثين (C8) ، و انزياحات أخرى موضحة بالجدول (5) .



الشكل (6): طيف الـ $^{13}C-NMR$ للمرتبطة (FNMH) في d_6-DMSO

الجدول (5) : قيم الانزياحات الكيميائية في طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني

ذرة الكربون	الانزياح δ_C Ppm	ذرة الكربون	الانزياح δ_C Ppm
1	-	9	143.01
2	151.43	10,10/	139.35
3	113.87	11,11/	130.14
4	110.89	12	147.27
5	146.72	13	165.94
6	126.48	14	56.51
7	124.36	15	165.47
8	154.92		

4-2- دراسة بنية المعقدات المعدنية المحضرة عند استخدام المرتبطة (FNMH):

تـــــــــم اصـــــــــطناع معقـــــــــدين للمرتبطـــــــــة (FNMH): $[Cu_2(\mathrm{FNMH})Cl_4]$, $[\mathrm{Fe}(FNMH)_2Cl_2]Cl$, وحـــددت بعـــض الخصـــائص الفيزيائية لكل من المرتبطة ومعقداتها المعدنية وفق الجدول (6).

الجدول (6): بعض الخصائص الفيزيائية للمرتبطة ومعقداتها المعدنية

Compounds	MW g/mol	Color	M.P ^oC	Yield (%)
FNMH	357.33	Brown	195	40.30
$[\mathbf{Fe}(FNMH)_2Cl_2]Cl$	876.881	Reddish brown	295	45.63
$[Cu_2(\mathbf{FNMH})Cl_4]$	626.42	Dark brown	>330	41.18

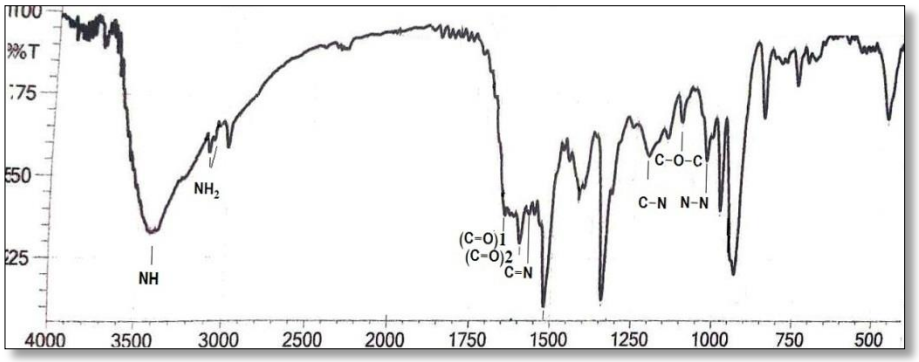
كما حددت بنية المعقدات المحضرة باستخدام أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT–IR) وأطياف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–Visible) وللمرتبطة (FNMH) أيضاً .

لوحظ في أطياف (FT–IR)(الشكل7و8) والجدول(7) للمعقدات انزياح عصابتي الامتصاص (C=N) و(C=O) في المرتبطة الحرة (FNMH) نحو الأعداد الموجية الاقل في المعقدات، انزياح (C=N) من ($1593cm^{-1}$) في المرتبطة إلى 1575– ($1579cm^{-1}$) في المعقدات المحضرة، و انزياح عصابة الامتصاص العائدة لـ(C=O) من ($1655–1683\ cm^{-1}$) في المرتبطة إلى ($1600–1650\ cm^{-1}$) في المعقدات المحضرة، مما يدل على تساند المرتبطة (FNMH) مع المعدن عن طريق ذرة النيتروجين العائدة لمجموعة الآزوميثين (C=N) والاوكسجين العائد لمجموعة الكربونيل لتشكيل الروابط ,(M–N)(M–O) عندما [M= Cu^{II}, Fe^{III}]، وهي بذلك تسلك سلوك مرتبطة ثنائية السن (Bidentate).

الجدول (7): مقارنة نتائج الزمر الوظيفية لكل من المرتبطة ومعقداتها

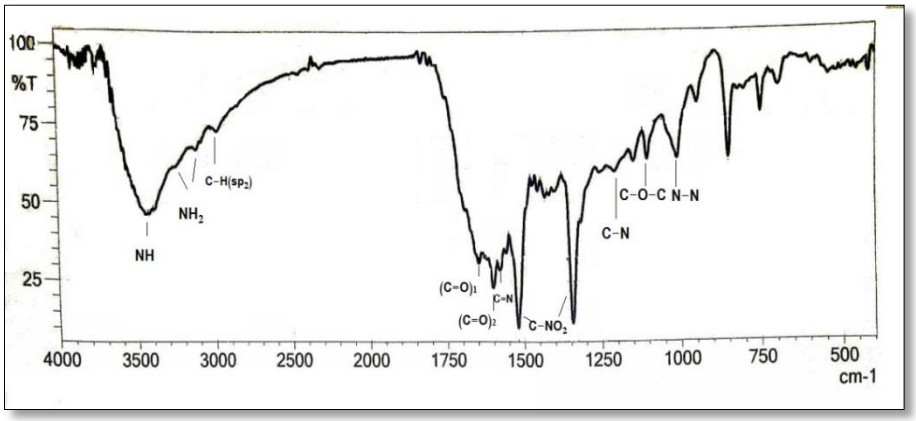
$[Cu_2(\mathbf{FNMH})Cl_4]$ $\bar{\upsilon}$ (Cm^{-1})	Cl $[Fe(FNMH)_2Cl_2]$ $\bar{\upsilon}$ (Cm^{-1})	المرتبطة FNMH $\bar{\upsilon}$ (Cm^{-1})	الزمر الوظيفية
3423	3415	3450	NH
3120-3260	3120-3082	3176-	NH_2

		3282	
3040	3009	3051	C-H sp_2
1600	1601	1655	$C=O)_2$-NH-(CN
1650	1650	1683	$C=O)_1$-NH-(NH
1579	1575	1593	C=N
1575-1560	1560-1540	1560-1540	(C=C)Alkyle
1470-1435	1480-1460	1455-1435	(C=C)Ar
1522	1519	1517	C-NO_2 Symmetric
1344	1344	1343	C-NO_2 unsymmetric
1109	1109	1109	C-O-C
1213	1209	1240	C-N
1014	1029	1013	N-N



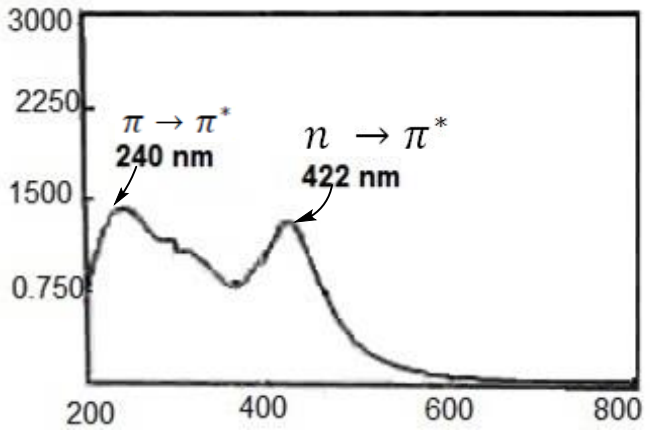
الشكل (7): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد

$[\mathbf{Fe}(\boldsymbol{FNMH})_2\boldsymbol{Cl}_2\,]\boldsymbol{Cl}$



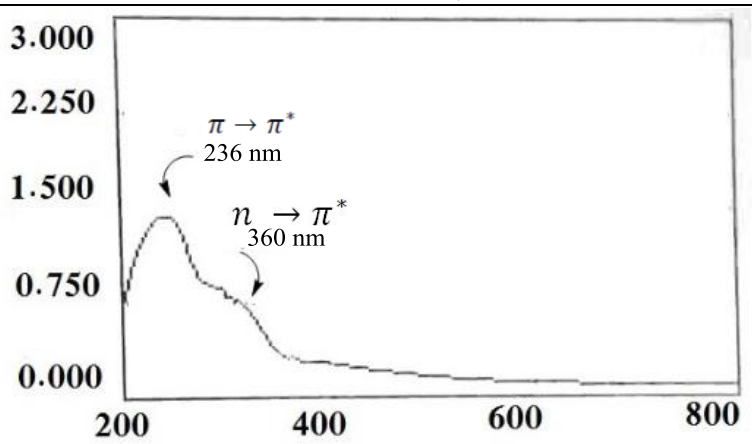
الشكل (8): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $Cu_2(\mathrm{FNMH})Cl_4$

وسجل طيف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–Visible) الشكل (9) للمرتبطة (FNMH) في مذيب مزيج ميتانول مع نقاط من DMSO وباستخدام خلية ذات عرض (1cm) وعند درجة حرارة الغرفة، حيث ظهرت حزمتين واضحتين لأعلى امتصاص (λ max)عند الأطوال الموجية (240nm) و و (422nm) ، ويمكن أن يعزى امتصاص الحزمة الأولى ذو الشدة المرتفعة و الطول الموجي القصير إلى الانتقالات الإلكترونية من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية مثل ($C=N_{Imine}$) و (C=C) العائدة للحلقات العطرية، أما حزمة الامتصاص الثانية عند الموقع (422nm) فتعود إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة على ذرات النيتروجين لمجموعات الإيمين C=N و NH و NH_2وعلى اوكسجين زمرة الكربونيل.

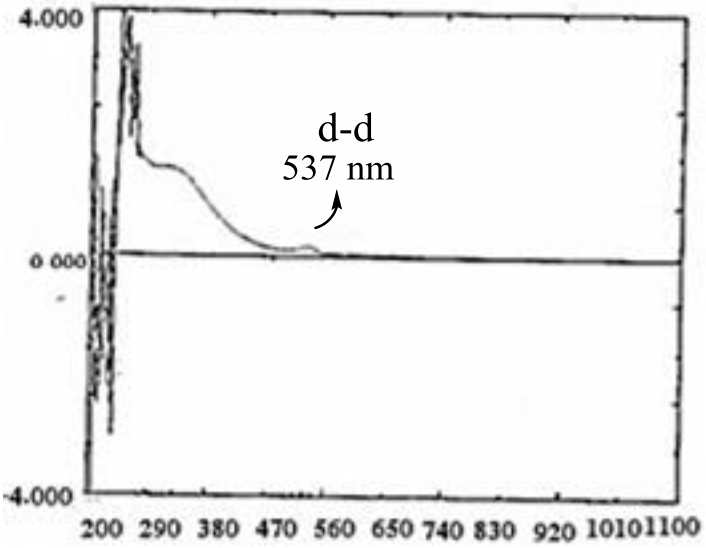


الشكل(9): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمرتبطة (FNMH)

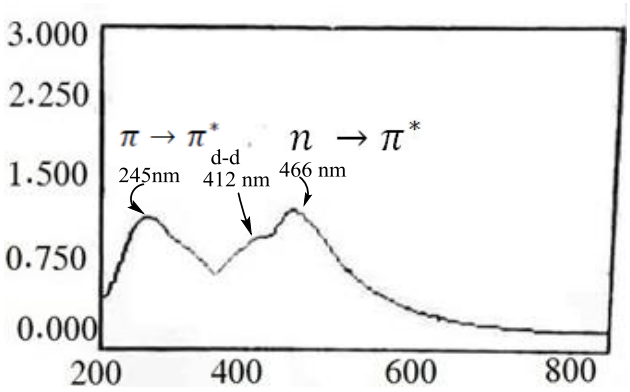
وعند قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–Visible) (الشكل 10 و 11 و 12) للمعقدات المحضرة لوحظ وجود عصابتين، عند (236–245nm) و هي عائدة للانتقال الالكتروني($\pi \rightarrow \pi^*$) و عند (360–466 nm) يمكن أن تعود للانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) و التي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل مقارنةً عما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة وقد يعود ذلك الى قطبية المحل المستخدم وهو مزيج من الميتانول مع ثنائي ميتيل سلفوكسيد (DMSO)، وايضاً يمكن أن يعزى هذا الانزياح الى ظاهرة المنح العكسي من المعدن الى المرتبطة التي تسبب روابط أكثر متانة، ولوحظ أيضاً ظهور قمة لم تظهر في طيف المرتبطة عند(412–537 nm) تعود الى الانتقال $(d - d)$.



الشكل(10): طيف الاشعة فوق البنفسجية للمعقد $[Fe(FNMH)_2Cl_2]Cl$



الشكل(11): طيف الاشعة المرئية للمعقد $[Fe(FNMH)_2Cl_2]Cl$



الشكل(12): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد $Cu_2(\mathrm{FNMH})Cl_4$

نلاحظ من معطيات الجدول (6) و نتائج التحاليل الطيفية للمرتبطة (FNMH) ومعقداتها المعدنية أنها متفقة مع الصيغ الجزيئية المقترحة.

4-3- الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية :

تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية المحضرة وفق الطريقة التالية : يحل (0.01 g) من المعقد المعدني المحضر مع (5 ml) DMSO، و يضاف (0.05g) من نترات الفضة $AgNO_3$ المذابة بالماء المقطر مع عدة نقاط من حمض الآزوت مع التحريك فلوحظ من أجل معقد $Cu_2(\mathrm{FNMH})Cl_4$ عدم تشكل أي راسب مما يدل على عدم وجود الكلور في كرة التساند الخارجية، فتم تخريب المعقد بإضافة عدة قطرات من حمض الآزوت المركز مع التسخين البسيط وتضاف نترات الفضة، فلوحظ تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية .

بينما في معقد $[\mathrm{Fe}(FNMH)_2Cl_2]Cl$ تشكل راسب مما يدل على وجود الكلور في كرة التساند الخارجية، ويرشح الراسب ويخرب المعقد بتكرار الطريقة السابقة فيتشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور أيضا في كرة التساند الداخلية .

4-4-دراسة نسبة المعادن في المعقدات المعدنية بطريقتي الترميد والامتصاص الذري:

❖ دراسة معقد النحاس بطريقة الترميد:

لقد تمت الدراسة من خلال ترميد المعقد عند درجات عالية (800^{o} C) كما يلي:

تم وضع 0.06004 g من معقد النحاس في جفنة حرارية وأضيف إليه 1.5ml من حمض الآزوت المركز، و الترميد حتى الدرجة 800^{o} C لمدة ساعة ونصف، فتشكل أكسيد النحاس CuO بوزن 0.0079 g.

$$Cu_2(FNMH)Cl_4 \xrightarrow{800\ ^{o}C} CuO$$

0.06004 g 0.0079g

كل 79.545 g من CuO يحوي 63.545 g من Cu

كل 0.0079 g من CuO يحوي X g من Cu

X= 0.00663

$$18.455\% = 100 \times \frac{0.00631}{0.0342}$$

وايضاً من أجل حساب النسبة النظرية :

$$Cu_2(FNMH)Cl_4 \longrightarrow 2Cu$$

626.42 127.09

100 x'

x' =20.28%

❖ <u>دراسة معقد النحاس بطريقة الامتصاص الذري:</u>

تحسب نسبة النحاس في المعقد عملياً بأخذ وزنة 0.0155 gr من معقد النحاس وتهضيمها بإضافة 8 ml من الماء الملكي لمدة ثلاثة ايام، ثم ادخالها على جهاز الامتصاص

الذري فكان تركيز المعدن مقدر بـ ppm كالتالي:

0.0155 ⟶ 0.003272

100 x

$$21.109\% = 100 \times \frac{0.003272}{0.0155}$$

وتحسب النسبة نظرياً كالتالي :

$$M(2:1) \longrightarrow 2Cu$$

626.2 127.09

100 X

$$20.288\% = 100 \times \frac{127.09}{626.42}$$

وهذا يؤكد أن معقد النحاس ثنائي النوى ويملك الصيغة $[Cu_2(\mathrm{FNMH})Cl_4]$، وبنفس الطريقة تم حساب نسبة معدن الحديد في المعقد $[\mathrm{Fe}(FNMH)_2Cl_2\,]Cl$ حيث أخذ وزنة 0.0530 gr وتهضيمها لمدة ثلاثة أيام بعد اضافة 8 ml من الماء الملكي ويبين الجدول الآتي النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات.

الجدول (8) : النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات حسب طريقة الامتصاص الذري.

المعقد	النسبة النظرية للمعدن	النسبة التجريبية للمعدن
$[\mathrm{Fe}(FNMH)_2Cl_2\,]Cl$	6.36%	5.256%
$[Cu_2(\mathrm{FNMH})Cl_4]$	20.288%	21.1%

الجدول (9) : يوضح ناقلية المعقدات المحضرة :

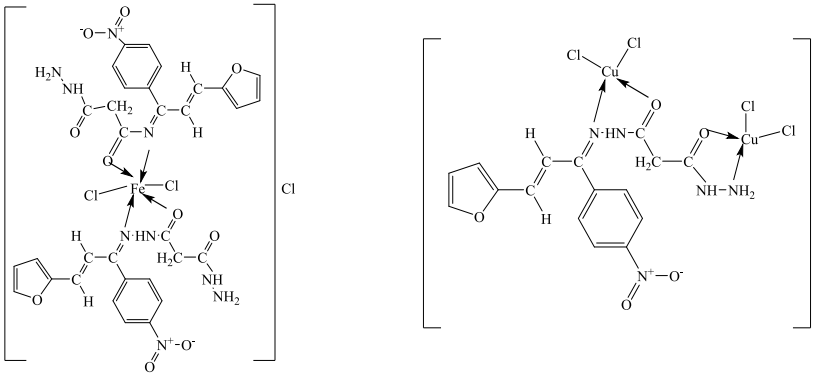
المعقد	الناقلية الكهربائية المولية للمعقدات مذابة في DMSO بتركيز 10^{-3} mol/Lit $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$
$[\mathrm{Fe}(FNMH)_2Cl_2\,]Cl$	60
$[Cu_2(\mathrm{FNMH})Cl_4]$	21

الجدول (10): انحلالية المرتبطة والمعقدات في بعض المذيبات العضوية

Composite	Solubility		
	Ethanol	Methanol	DMSO
FNMH	Not dissolve	Not dissolve	Dissolves
$[\mathrm{Fe}(FNMH)_2Cl_2\,]Cl$	Dissolves on hot	Dissolves on hot	Dissolves

$[Cu_2(\mathbf{FNMH})Cl_4]$	Dissolves on hot	Dissolves on hot	Dissolves

نتيجة لما تقدم أعلاه، واعتماداً على الدراسة الطيفية والتجريبية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة ، نقترح الصيغ التركيبية التالية للمعقدات المحضرة :



الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات المحضرة

5- الاستنتاجات والمقترحات:

- تم اصطناع ولأول مرة مرتبطة جديدة فورانيل ،4- نترو فينيل أليدين مالونو هيدرازيد.
- تم مفاعلة المرتبطة (FNMH) مع أيونات المعادن [Fe^{III},Cu^{II}] لتشكيل معقدات معدنية بمردود جيد.
- أطياف الـ NMR (^{13}C-NMR,^{1}H-NMR) و الـIR و UV.Vis للمرتبطة والمعقدات متفقة تماماً مع البنية الجزيئية المقترحة.
- بينت الدراسة الطيفية والامتصاص الذري أن نسبة اتحاد المرتبطة (FNMH) مع أيونات [Fe^{III}] هي (1:2) أحادي النوى ثمان وجوه ونمط التساند $FeO_2N_2Cl_2$ ونسبة اتحاد المرتبطة(FNMH) مع أيونات Cu^{II} هي بنسبة (2:1) ثنائي النوى ونمط التساند Cu_2NOCl_2.
- نقترح تعقيد المرتبطة مع أيونات معادن انتقالية أخرى.

- نقترح دراسة الفعالية البيولوجية للمعقدات الناتجة نظراً لكونها تحتوي على زمر حاوية على الأوكسجين و النيتروجين كمضادات للجراثيم والفطور.

6- المراجع :

References

[1] Jadhav, J. S., Bodawar, K. R., & Panchal, G. V. Synthesis and characterization of 1, 3-diphenylallylidenebenzothiazol-2-amine derivatives.

[2] Kumar, N., & Chauhan, L. S. (2015). Synthesis and anticonvulsant activity of some flavones incorporated hydrazide derivatives. *Int J Pharm Clin Res*, *7*(4), 317-322.

[3] Ducki, S. (2007). The development of chalcones as promising anticancer agents. I Drugs, 10(1), 42.

[4] Khan, R., Tavman, A., Gürbüz, D., Arfan, M., & Çinarli, A. (2018). Synthesis and structural characterization of N-(2-{[(2E)-2-(2-hydroxybenzylidene)-hydrazinyl] carbonyl}-phenyl) benzamide (HL) and its Co (II), Fe (III), Cu (II) and Zn (II) complexes. X-ray crystal structure of HL. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, *32*(1), 111-124.

[5] Montazerozohori, M., Joohari, S., & Musavi, S. A. (2009). Synthesis and spectroscopic studies of a new unsymmetrical ligand, N (E), N′(E)-bis [(E)-2-methyl-3-phenylallylidene] propane-1, 2-diamine, and its zinc complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, *62*(8), 1285-1292.

[6] Rajaei, S., Ghammamy, S., Mehrani, K., & Sahebalzamani, H. (2010). Synthesis, characterization and thermal analysis of new Cu (II) complexes with hydrazide ligands. E-Journal of Chemistry, 7(S1), S278-S282.

[7] MARCH, J., 1977, "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure", 2nd. Edn., McGraw-Hill, Co., Japan, 307