اصطناع معقدات إيمينية جديدة لبعض المعادن القلوية الترابية من النمط (N_2O_2)

براء ادريس * ، أ. د محمد مضر الخضر ، د. نهلة دياب *****

ملخص البحث:

في هذه الدراسة تم تحضير المرتبطة N,N'-bis(salicylidene)-1,4-phenylendiamine (L) بطريقتين الأولى بتكاثف 2-Hydroxybenzaldehyde مع 1,4-phenylendiamine ليعطي أساس شيف من النمط N_2O_2 . والثانية بطريقة "الطحن الميكانيكي " وهي إحدى طرائق "الكيمياء الخضراء" وقد أعطت هذه الطريقة مردوداً أعلى من الطريقة التقليدية.

تم تحضير معقداتها بتفاعل المعادن (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) مع المرتبطة بنسبة معدن إلى مرتبطة (1:1) على التوالي مما أدى إلى تشكيل المعقدات التالية $[Mg_2L_2 .4H_2O]$ ، $[Ca_2L_2 .4H_2O]$ ، $[Sr_2L_2 .4H_2O]$

درست بعض الخصائص الفيزيائية والطيفية للمرتبطة والمعقدات المصنعة بوساطة مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الأشعة المرئية وما فوق البنفسجية (UV-Vis) ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي (NMR) إضافة إلى الترميد وأظهرت نتائج الدراسة توافقها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة و تبين أن كل المعقدات غير كهرليتية.

كلمات مفتاحية: معقدات ، معادن قلوية ترابية ، أسس شيف ، كيمياء خضراء .

*** طالب ماجستير: قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة البعث – حمص – سوريا**
**** أستاذ في الكيمياء اللاعضوية: قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة البعث – حمص – سوريا**
***** مدرس مساعد في الكيمياء اللاعضوية: قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة البعث – حمص – سوريا**

Synthesis of new imine complexes for some Alkaline earth metal of the type (N_2O_2)

B. S. Edris * , M. M. Al- khuder ** , N. Diab

ABSTRACT:

In this study, A ligand N,N'-bis(salicylidene)-1,4-phenylenediamine (L) was synthesized in two method, the first by condensation 2-Hydroxybenzaldehyde with 1,4-phenylendiamine to give a Schiff Base of the N_2O_2 type. The second is the "mechanical grinding" method, which is one of the "green chemistry" methods. This method has given a higher yield than the traditional method.

Its complexes were synthesized by reacting the metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) with the ligand [with a metal to ligand ratio of (1:1) respectively] and this led to forming the following complexes $[Mg_2L_2 .4H_2O]$, $[Ca_2L_2 .4H_2O]$ ، $[Sr_2L_2 .4H_2O]$

Some physical and spectral properties of ligand and complexes were studied using infrared spectroscopy (FT-IR) , UV-Visible spectroscopy (UV-VIS) and magnetic resonance spectroscopy (NMR) techniques beside incineration , the results of the study were found to be compatible with the suggested formulas for these complexes. We found that all complexes are non-electrolytic.

Keywords: Complexes, Alkaline earth metal , Schiff Base , green chemistry.

* **master student: Department of chemistry-Faculty of science-Albaath university Homs-Syria**

** **professor. for Inorganic Chemistry: Department of chemistry-Faculty of science-AlBaath university Homs-Syria.**

*** **Dr. for Inorganic Chemistry: Department of chemistry-Faculty of science-AlBaath university Homs-Syria**.

1- مقدمة:

أسس شيف هي نواتج تكاثف للأمينات الأولية مع مركبات الكربونيل وقد تم اصطناعها لأول مرة من قِبل العالم هوغو شيف في عام 1864. السمة الهيكلية المشتركة لهذه المركبات هي مجموعة الآزوميثين والتي تسمى أيضاً مجموعة الإيمين ولها الصيغة العامة التالية: $RR_1C = N-R_2$ ، حيث R و R_1 و R_2 هي مجموعات ألكيل أو أريل أو ألكيل حلقي أو مجموعات حلقية غير متجانسة والتي يمكن استبدالها بشكل مختلف. تُعرف هذه المركبات أيضًا باسم الإيمينات أو الآزوميثينات وتشكل معقدات معدنية أحادية أو متعددة النوى. [1-3]

تم إيلاء اهتمام كبير لأسس شيف ومعقداتها التي تحتوي على النيتروجين والذرات المانحة الأخرى بسبب استقرارها وتطبيقاتها في العديد من المجالات مثل التحفيز والكيمياء الكهربائية وتصميم المغناطيسات الحديدية الجزيئية والنشاط البيولوجي وغيرها. [4,5] ففي المجال البيولوجي استخدمت كمثبطات ضد أنواع عديدة من البكتريا ومثبطات لنمو الفطريات والتي يمكن زيادة نشاطها بالتساند مع أيونات المعادن [6-8] وفي المجال الطبي استخدمت كمضادات للجراثيم والأورام [9] كما لها أيضاً أنشطة مضادة للملاريا [8] وفي المجال الزراعي استخدمت مبيدات للأعشاب [1,9] أما في المجال الصناعي استخدمت كمثبط فعال للتآكل. [1]

إن تطوير "الكيمياء الخضراء" التي تتضمن مبادئ العمليات الكيميائية الصديقة للبيئة هي مهمة صعبة للكيميائيين. أهم المبادئ المتبعة في هذا المجال هي تقليل استخدام المذيبات وخاصة المذيبات العضوية السامة. حيث يمكن وصف "الكيمياء الميكانيكية" بأنها منهجية اصطناع ناتجة عن مساهمة الطاقة الميكانيكية، وبشكل مبسط، تشير "الكيمياء الميكانيكية" إلى التفاعل الكيميائي الذي يتم تحقيقه عند طحن مواد كيميائية

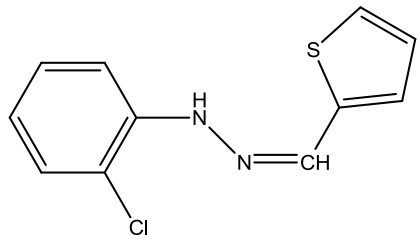
صلبة يدويًا باستخدام مدقة وهاون. ولا تشمل "الكيمياء الميكانيكية" الطحن المباشر فقط بدون إضافة مذيب بل تشمل أيضًا الطحن بمساعدة سائل والذي يتم فيه استخدام كميات قليلة من مذيب مساعد لتسريع التفاعل. [10]

للساليسيل ألدهيد تطبيقات عديدة حيث يُستخدم في صناعة العطور، والأصباغ، والمستحضرات الصيدلانية وغيرها، ومن خواصه أيضاً أنه مضاد للجراثيم، كما له أهمية في صناعة مبيدات الأعشاب والمبيدات الحشرية. [11] كما تبين أن أسس شيف التي تحتوي على الساليسيل ألدهيد لها العديد من الخصائص كمنظم لنمو النبات ومضاد للميكروبات والفطريات. [1]

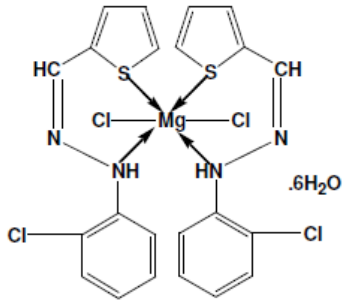
هناك اهتمام متزايد بالمعادن القلوية والقلوية الترابية حيث تُفضل المركبات المتساندة مع المعادن القلوية والقلوية الترابية على المعادن الانتقالية أو اللانثانيدية نظرًا لكونها رخيصة الثمن وقابلة للذوبان في الماء وغير سامة. [13,12] حيث حظي المغنيزيوم باهتمام كبير في الطب السريري وتبين أن نقص المغنيزيوم له دور في اضطراب نظم القلب وأمراض القلب التاجية واحتشاء عضلة القلب وارتفاع ضغط الدم ومتلازمة ما قبل الحيض [14] ويعد الكالسيوم ضروري لنقل الإشارات وتقلص العضلات، بما في ذلك عضلة القلب وفي تقلص الأوعية الدموية وتوسعها وأيضاً أنشطة الانزيمات وتخثر الدم الطبيعي والإفراز الغدي. [16,15] ويستخدم السترانسيوم في علاج آفات العظام وهشاشة العظام. كما يقلل من ارتشاف العظم ويعزز تكوين العظام [17] كما تستخدم أملاح السترانسيوم في علاج الحكة الموضعية [18] وتستخدم مركبات السترانسيوم في علاج الجروح حيث تساعد في التئامها ولها فعالية ضد بعض أنواع الجراثيم [19]

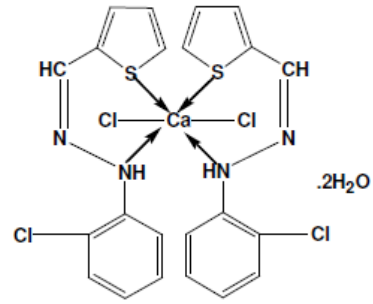
في عام 2013 تم اصطناع المرتبطة التالية: N-(2-chloro-phenyl)-N'-thiophen-2-ylmethylene-hydrazine من قبل الباحث Omar B. Ibrahim و

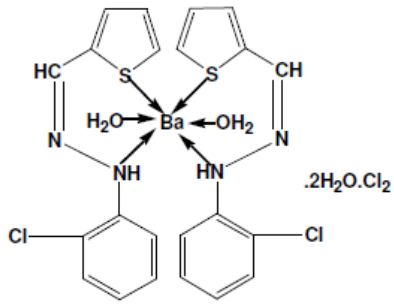
زملاؤه انطلاقاً من 2-thiophenecarboxaldehyde و 2-chlorophenyl hydrazine



و تم اصطناع معقداتها مع المعادن القلوية الترابية التالية (Mg , Ca , Ba) وأبدت المرتبطة ومعقداتها المحضرة أنشطة مضادة للجراثيم مثل المكورات العنقودية الذهبية، والمكورات العقدية الرئوية، والإشريكية القولونية [21]







2- الهدف من البحث:

- تحضير المرتبطة L -N,N'-bis(salicylidene)-1,4 L=(phenylenediamine)
- اصطناع معقداتها انطلاقاً من تفاعلها مع أيونات المغنيزيوم والكالسيوم والسترانسيوم.
- إثبات بنية المرتبطة والمعقدات بالمطيافيات التالية: IR ، (UV – Vis) ، ^{1}H-NMR ، ^{13}C-NMR
- اصطناع المرتبطة السابقة بطريقة الطحن الميكانيكي وهي طريقة صديقة للبيئة.

3- القسم التجريبي:

3-1-الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- ❖ جهاز طيف ما تحت الأحمر IR نموذج (410 – FT – IR) من شركة Jasco اليابانية – قسم الكيمياء – جامعة البعث – سوريا.
- ❖ جهاز مطيافية الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية (UV – Vis)
- ❖ جهاز قياس درجة الانصهار: Electrothermal Melting Point Apparatus
- ❖ صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسيليكاجل $60F_{254}$ قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- ❖ سخانة مزودة بمحرك مغناطيسي، و مجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

- 1، 4- فنيليلن ثنائي الأمين
- ساليسيل ألدهيد
- هيدروكسيد البوتاسيوم 85%
- كلوريد المغنيزيوم (II)
- كلوريد الكالسيوم (II)
- نترات السترانسيوم (II)
- ايثانول مطلق ، كلوروفورم ، ثنائي إيثيل إيتر

و كانت من انتاج الشركتين Merck , Sigma- Aldrich

4- القسم العملي:

4-1- تحضير المرتبطة (L) N,N'-bis(salicylidene)-1,4-phenylenediamine) L=([20]

نضع في حوجلة مصنفرة ثنائية الفتحة سعة (100 ml) مزودة بقضيب مغناطيسي للتحريك و مبرد عكوس (8 mmol ، 0.976 g) ساليسيل ألدهيد مذاب في (20 ml) إيثانول ثم نضيف بضعة قطرات من حمض الخل الثلجي كحفاز ثم يضاف (4 mmol ، 0.432 g) بارا فينيلين ثنائي الأمين مذاب في (20 ml) إيثانول تدريجياً على شكل قطرات نجري غليان مرتد لمزيج التفاعل مع الاستمرار بالتحريك لمدة ساعة

عند الدرجة ($78\ ^oC$) يتشكل خلال التفاعل راسب بلون برتقالي نرشح الراسب المتشكل و نغسله بالإيثانول و كان وزنه بعد التجفيف (1.116 g) و المردود % 88.31

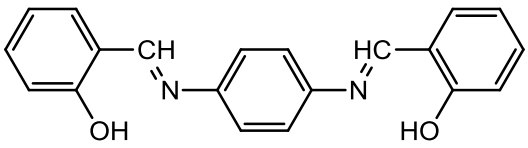
قمنا بقياس درجة الانصهار للمرتبطة ولوحظ أنها تبلغ ℃ 210 وهي تختلف عن درجة انصهار المواد الأولية مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد.

وتم أيضاً تحضير المرتبطة السابقة باستخدام طريقة الطحن الميكانيكي والتي تعد من طرائق الاصطناع الصديقة للبيئة حيث يتم في هذه الطريقة وضع المواد المتفاعلة في الهاون ويتم طحنها باستخدام المدقة حتى يتشكل المركب المطلوب [**10**]

حيث قمنا بأخذ (1 mmol ، 0.108 g) بارا فينيلين ثنائي الأمين و إضافة (2 mmol، 0.244 g) ساليسيل ألدهيد و قمنا بعملية الطحن لمدة نصف ساعة حيث تشكل في النهاية مركب بلون برتقالي تم غسله بالإيثانول و كان وزنه بعد التجفيف (0.292 g) و المردود % 92.43

4-2- اصطناع المعقدات:

تم اصطناع المعقدات بتفاعل المعادن (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) مع المرتبطة بنسبة معدن إلى مرتبطة (1:1) على التوالي وفق المعادلة العامة التالية:



$$+ \mathbf{MX_2.n\ H_2O} \xrightarrow[78^oC]{\text{Ethanol}} \mathbf{[\ M_2L_2\ .4H_2O]}$$

اصطناع معقد المغنيزيوم Mg(II) مع المرتبطة (L)

1- نذيب (0.4 mmol ، 0.126 g) من المرتبطة المصنعة في (10 ml) ايثانول ونضعها في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (100 ml) مزودة بقضيب مغناطيسي للتحريك و مبرد عكوس.

2- نذيب (0.4 mmol ، 0.082 g) من كلوريد المغنيزيوم المائي في (10 ml) ايثانول ونضيفه إلى محلول المرتبطة بالتنقيط.

3- نجري غلياناً مرتداً عند الدرجة (78 ^{o}C) مع التحريك قمنا بقياس وسط التفاعل وكان pH = 6 لذلك قمنا بإضافة محلول (KOH+ EtOH) بالتنقيط إلى أن وصلنا إلى pH =8 فلاحظنا تشكل عكر بعد أربع ساعات استمر التفاعل لمدة 8 ساعات.

4- نقوم باختزال حجم المحلول إلى النصف ونتركه ليبرد فيتشكل راسب نرشحه ثم نغسله بالكلوروفورم والماء والايثانول ثم ثنائي إتيل إيتر ثم نجففه وكان وزن المعقد الناتج (0.096 g) وحسبنا المردود وكان مساوياً (64.33%).

اصطناع معقد الكالسيوم Ca(II) مع المرتبطة (L)

1- نذيب (0.4 mmol ، 0.126 g) من المرتبطة المصنعة في (10 ml) ايثانول ونضعها في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (100 ml) مزودة بقضيب مغناطيسي للتحريك و مبرد عكوس.

2- نذيب (0.4 mmol ، 0.104 g) من كلوريد الكالسيوم المائي في (10 ml) ايثانول ونضيفه إلى محلول المرتبطة بالتنقيط.

3- نجري غلياناً مرتداً عند الدرجة ($78\ ^oC$) مع التحريك قمنا بقياس وسط التفاعل وكان pH = 6 لذلك قمنا بإضافة محلول (KOH +EtOH) بالتنقيط إلى أن وصلنا إلى pH =8 فلاحظنا تشكل عكر بعد ساعة استمر التفاعل لمدة 8 ساعات.

4- نرشح الراسب الناتج ونغسله بالكلوروفورم والماء والايثانول ثم ثنائي إتيل إيتر ثم نجففه وكان وزن المعقد الناتج (0.122 g) وحسبنا المردود وكان مساوياً (78.45%).

اصطناع معقد السترانسيوم Sr(II) مع المرتبطة (L)

1- نذيب (0.4 mmol ، 0.126 g) من المرتبطة المصنعة في (10 ml) ايثانول ونضعها في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (100 ml) مزودة بقضيب مغناطيسي للتحريك و مبرد عكوس.

2- نذيب (0.4 mmol ، 0.085 g) من نترات السترانسيوم في (5 ml) ماء ثنائي التقطير ونضيفه إلى محلول المرتبطة بالتنقيط.

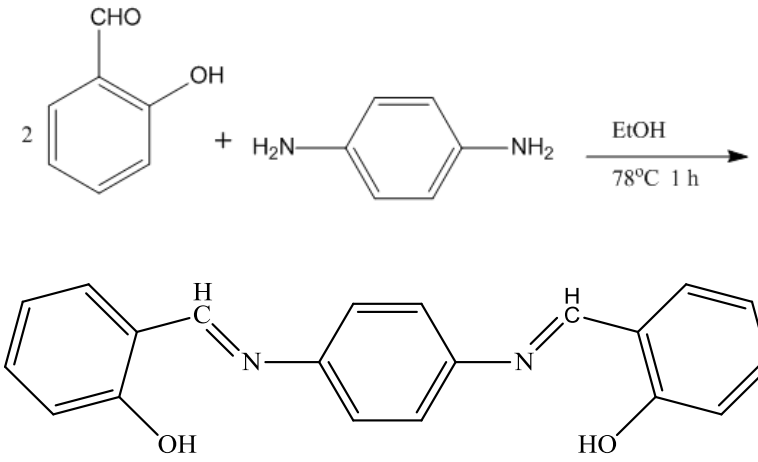
3- نجري غلياناً مرتداً عند الدرجة (78^oC) مع التحريك قمنا بقياس وسط التفاعل وكان pH = 8 وتشكل راسب بعد ساعة استمر التفاعل لمدة 8 ساعات.

4- نرشح الراسب الناتج ونغسله بالكلوروفورم والماء ثنائي التقطير والايثانول ثم ثنائي إتيل إيتر ثم نجففه وكان وزن المعقد الناتج (0.114 g) وحسبنا المردود وكان مساوياً (% 65.34).

5 – النتائج والمناقشة:

5-1- دراسة بنية المرتبطة(L)

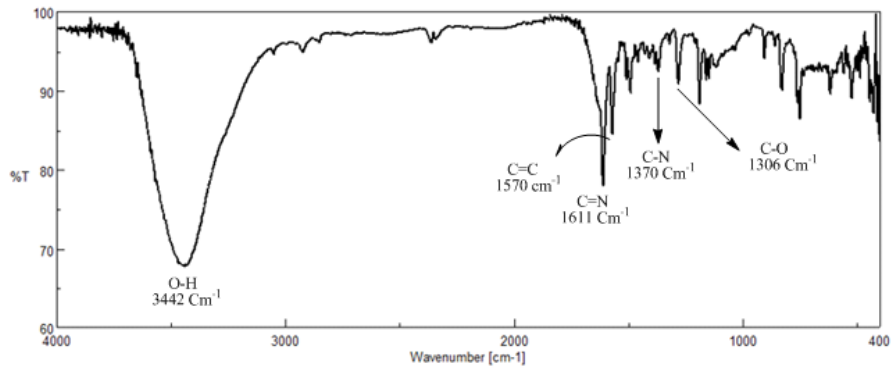
تم اصطناع المرتبطة(L) وفق التفاعل التالي:



وللتأكد من هوية المرتبطة تم دراستها وفق المطيافيات التالية (FT-IR) و (UV-VIS) و (^{1}H-NMR) و (^{13}C-NMR).

أولاً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FT-IR) للمرتبطة (L):

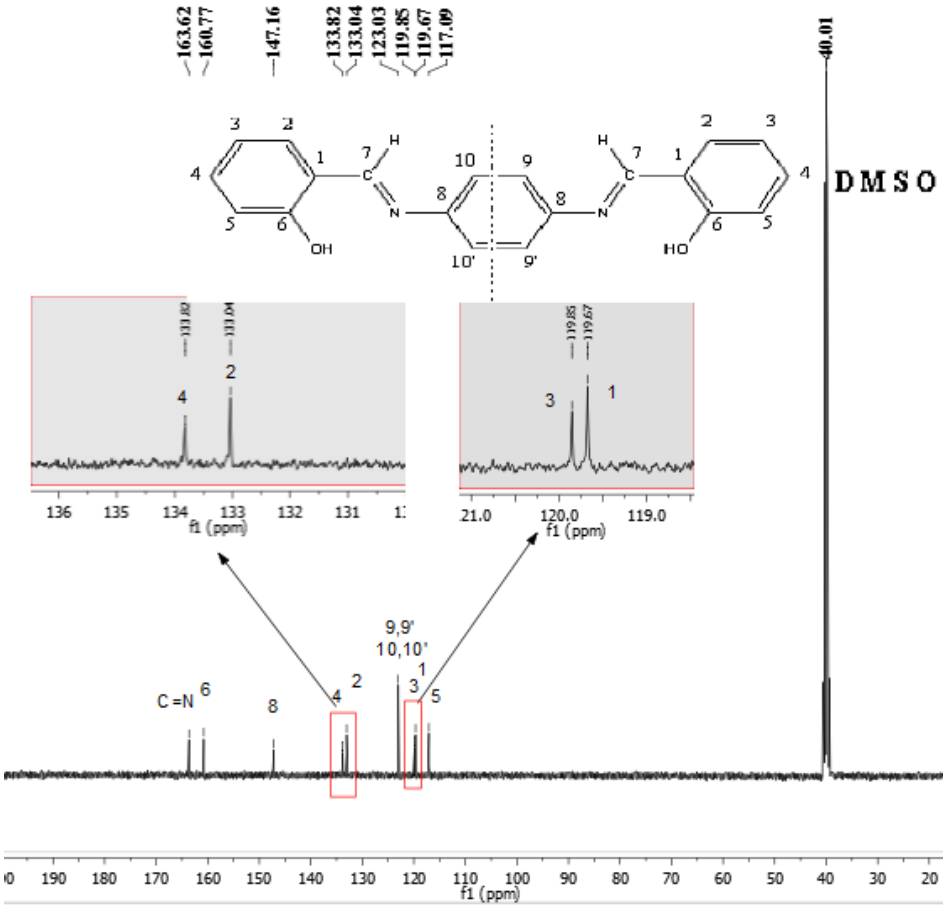
يلاحظ في طيف FT-IR للمرتبطة وجود عصابة امتصاص عند ($1611\ Cm^{-1}$) عائدة لامتطاط الرابطة (C=N) و اختفاء عصابات الامتصاص عائدة للزمر (NH_2) في الأمين و (C=O) في الألدهيد المستخدمين في التفاعل كما تظهر عصابة امتصاص عند ($1370\ Cm^{-1}$) عائدة للرابطة (C-N) وعصابة امتصاص عند ($1306Cm^{-1}$) عائدة لامتطاط الرابطة (C-O) وعصابة امتصاص عند ($3442\ Cm^{-1}$) عائدة لامتطاط الرابطة (O-H) بالإضافة لعصابة امتصاص عند ($1570\ Cm^{-1}$) عائدة لامتطاط الرابطة (C=C) كما هو موضح بالشكل (1)



الشكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (L)

ثانياً: مطيافية الطنين النووي المغناطيسي للمرتبطة (L):

تم تسجيل الطيف البروتوني ^{1}H-NMR والكربوني ^{13}C-NMR للمرتبطة في مذيب DMSO المديتر، حيث يظهر في طيف ^{13}C-NMR الشكل (2) وبعد التوسعات وجود 9 إشارات عائدة إلى 20 ذرة كربون مع الأخذ بعين الاعتبار التناظر في المركب المدروس إذ يظهر انزياح عند 163.62 ppm يعود لزمرة الإيمين وانزياحات أخرى موضحة بالجدول (1).

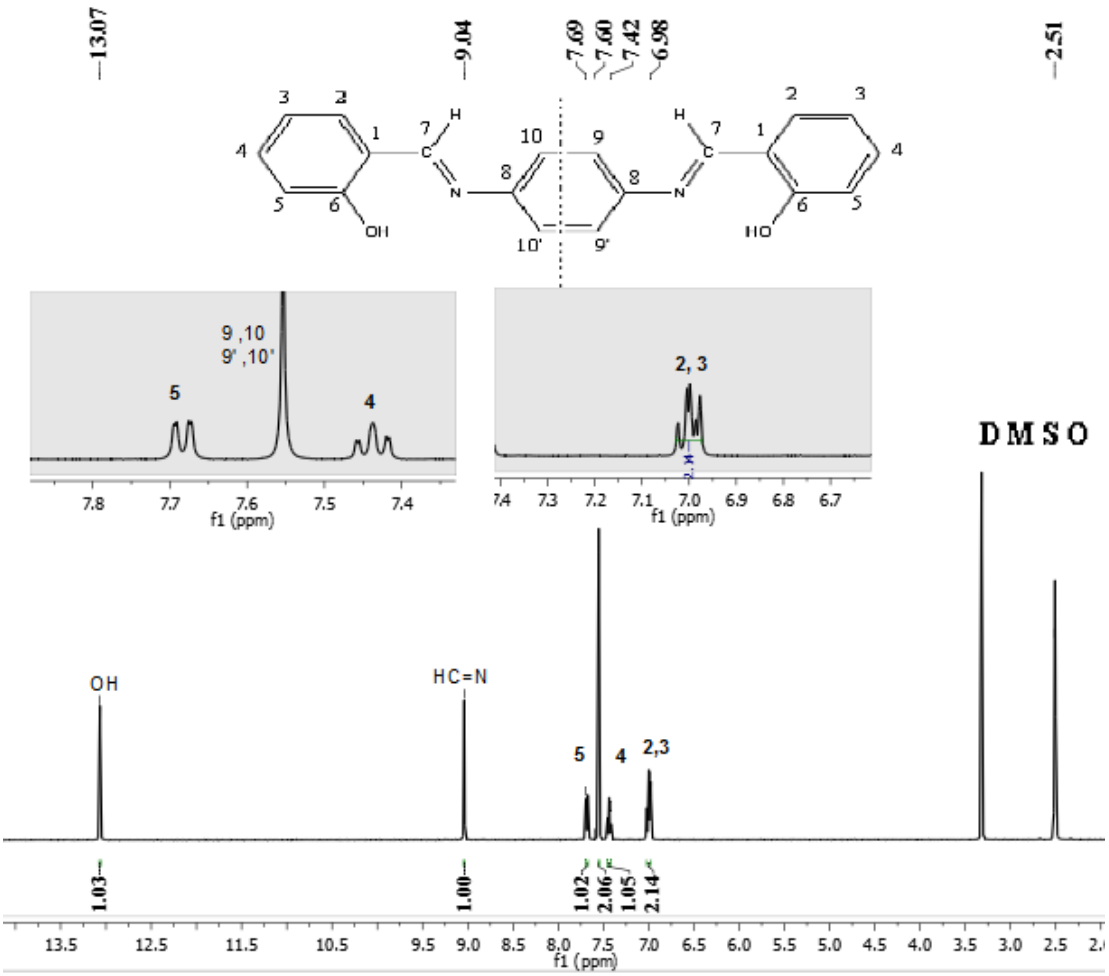


الشكل (2) طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR للمرتبطة L في مذيب DMSO

الجدول (1) قيم الانزياحات الكيميائية في طيف ^{13}C-NMR للمرتبطة L في مذيب DMSO

رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائي δ ppm	رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائي δ ppm
2	133.04	5	117.09
4	133.82	1	119.67
8	147.16	3	119.85
6	160.77	9,9'	123.03
7	163.62	10,10'	

كما يظهر في طيف ^{1}H-NMR الشكل (3) وجود إشارة أحادية عند الانزياح (13.07 ppm) تعود لزمرة الهيدروكسيل وإشارة أحادية عند الانزياح (9.04 ppm) تعود لبروتون زمرة الإيمين وانزياحات أخرى موضحة بالجدول (2).



الشكل (3) طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H-NMR للمرتبطة L في مذيب DMSO

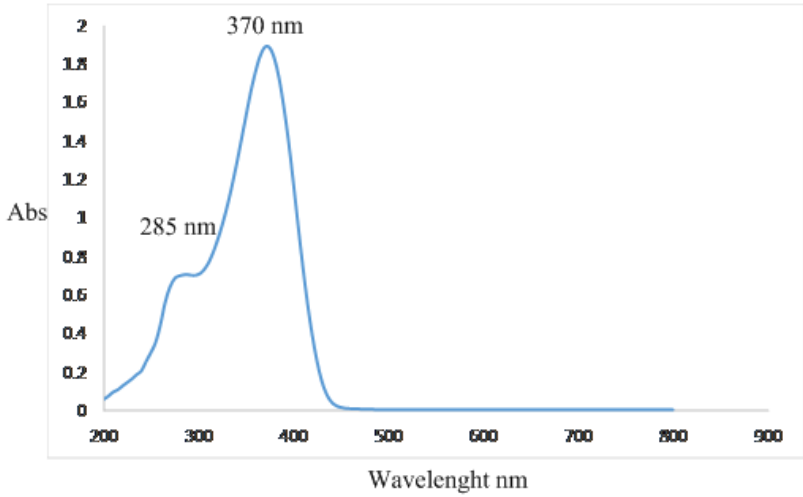
الجدول (2) قيم الانزياحات الكيميائية في طيف ^{1}H-NMR للمرتبطة L في مذيب DMSO

الإشارة البروتونية	عدد البروتونات ونوع الإشارة	الانزياح الكيميائي ppm δ
OH	2H , S	13.07
7	2H , S	9.04
5	2H , d	7.69
9,9' ,10,10'	4H , S	7.60
4	2H , t	7.42
2,3	4H , m	6.98

ثالثاً: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمرتبطة (L):

أظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) للمرتبطة(L) في مذيب دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) و باستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1 Cm و بدرجة حرارة الغرفة قمتان واضحتان عند (370 nm ,285 nm) كما يوضح الشكل (4) يمكن أن تعزى إلى الانتقالات الالكترونية للمرتبطة حيث تمثل القمة الأولى ذات الشدة المنخفضة عند (λ_{max} =285 nm) الانتقال الالكتروني من النوع ($\pi \rightarrow \pi *$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على مجموعة الإيمين (C=N) والروابط (C=C) في الحلقة العطرية، أما القمة الثانية ذات الشدة العالية عند (λ_{max} =370 nm) فتمثل الانتقال

الالكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة على الأوكسجين الفينولي ونتروجين مجموعة الأزوميثين.



الشكل (4) طيف (UV-Vis) للمرتبطة (L)

5-2-دراسة بنية المعقدات المعدنية المحضرة:

تم الحصول على ثلاث معقدات من خلال تفاعل المرتبطة مع أملاح المعادن التالية:

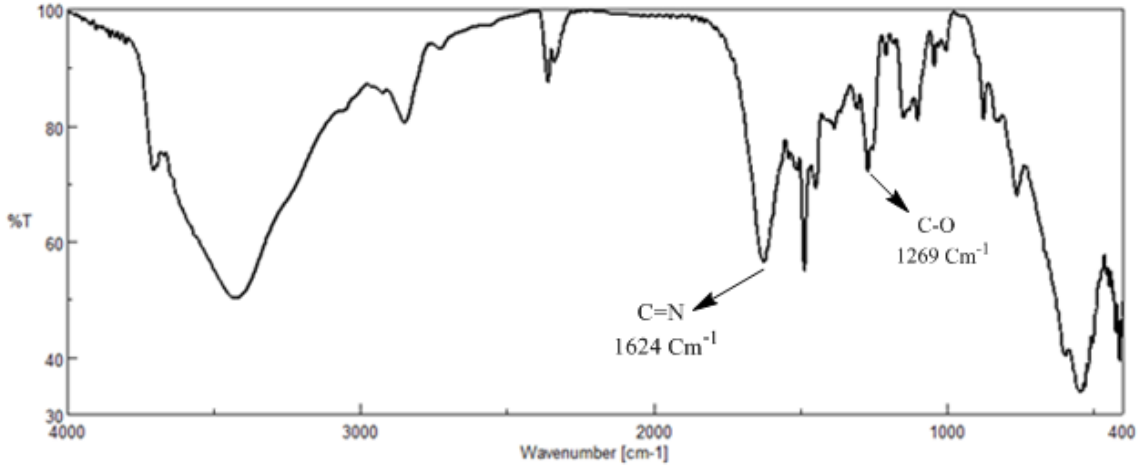
$MgCl_2.6H_2O$, $CaCl_2.6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$

دراسة بنية معقد المغنيزيوم Mg(II) مع المرتبطة L : $[Mg_2L_2 .4H_2O]$

أولاً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد:

نلاحظ من طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد المغنيزيوم الشكل (5) ظهور عصابة امتصاص عائدة لامتطاط مجموعة (C=N) عند 1624 Cm^{-1}.

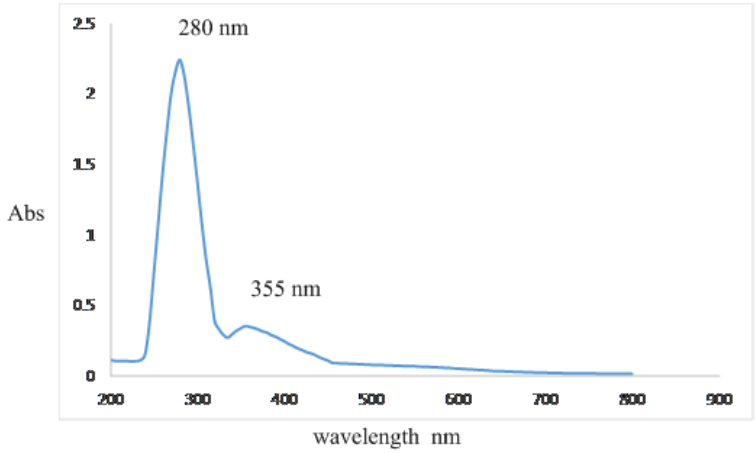
كما لوحظ أيضاً عصابة امتصاص عائدة لامتطاط مجموعة (C-O) عند 1269 Cm^{-1} مما يدل على أن تساند الأيون المعدني Mg^{+2} تم من خلال ذرة نتروجين مجموعة الإيمين (C=N) و ذرة الأكسجين الفينولية.



الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد المغنزيوم

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد

نلاحظ في طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية لمعقد المغنيزيوم الشكل (6) وجود قمتين الأولى تقع عند (λ_{max} =280 nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المعقد على مجموعة الإيمين (C=N) والروابط (C=C) في الحلقة العطرية ، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند (λ_{max} =355 nm) وهي عائدة للانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة على الأوكسجين الفينولي ونتروجين مجموعة الإيمين والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة وذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية .



الشكل (6) طيف (UV-Vis) لمعقد المغنزيوم

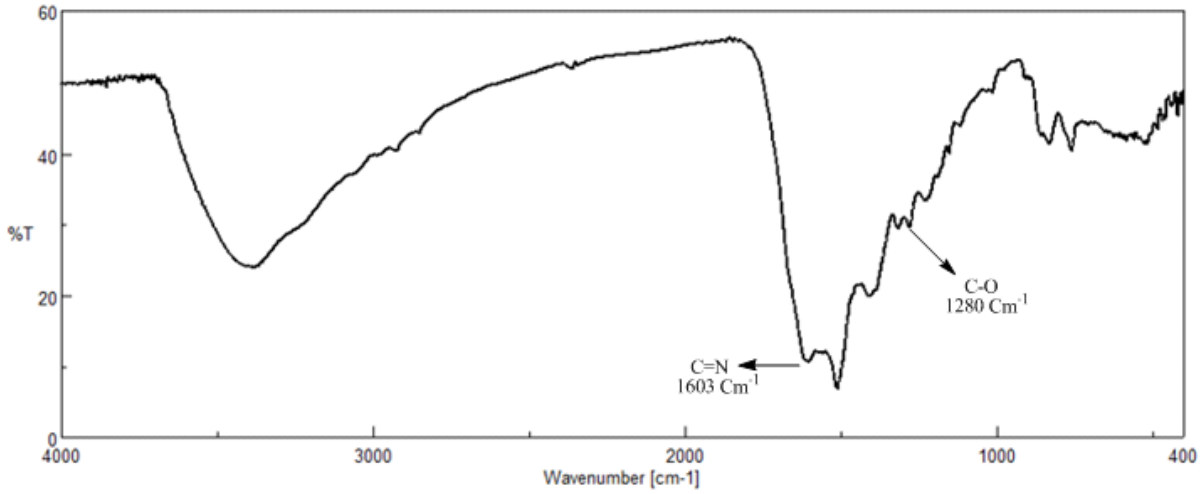
قمنا بقياس درجة الانصهار للمعقد ولوحظ أنها تبلغ ($>300\ ^oC$).

قمنا بقياس الناقلية الكهربائية حيث كانت تساوي 22.7 µs

دراسة بنية معقد الكالسيوم Ca (II) مع المرتبطة L : $[Ca_2L_2 .4H_2O]$

نلاحظ من طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكالسيوم الشكل (7) ظهور عصابة امتصاص عائدة لامتطاط مجموعة (C=N) عند $1603\ Cm^{-1}$.

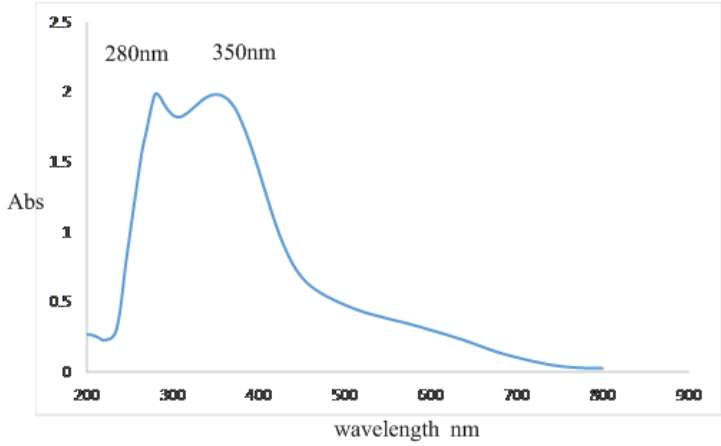
كما لوحظ أيضاً عصابة امتصاص عائدة لامتطاط مجموعة (C-O) عند $1280\ Cm^{-}$ [1] مما يدل على أن تساند الأيون المعدني Ca^{2+} تم من خلال ذرة نتروجين مجموعة الإيمين (C=N) و ذرة الأكسجين الفينولية.



الشكل (7) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكالسيوم

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد

نلاحظ في طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية لمعقد الكالسيوم الشكل (8) وجود قمتين الأولى تقع عند (λ_{max} =280 nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi *$) نتيجة لاحتواء المعقد على مجموعة الإيمين (C=N) والروابط (C=C) في الحلقة العطرية ، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند (λ_{max} =350 nm) وهي عائدة للانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi *$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة على الأوكسجين الفينولي ونتروجين مجموعة الإيمين والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة وذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية .



الشكل (8) طيف (UV-Vis) لمعقد الكالسيوم

قمنا بقياس درجة الانصهار للمعقد ولوحظ أنها تبلغ ($>300\ ^oC$).

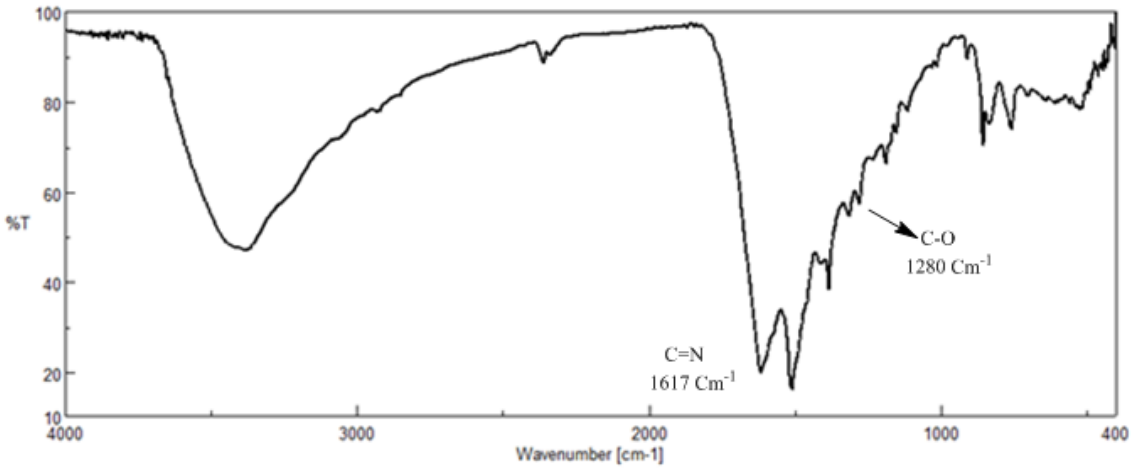
قمنا بقياس الناقلية الكهربائية حيث كانت تساوي 21.6 µs

دراسة بنية معقد السترانسيوم (II)Sr مع المرتبطة L : $[Sr_2L_2 .4H_2O]$

أولاً : مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد

بالنسبة لمعقد السترانسيوم نلاحظ في طيف الأشعة تحت الحمراء الشكل (9) ظهور عصابة امتصاص عائدة لامتطاط مجموعة (C=N) عند $1617\ Cm^{-1}$.

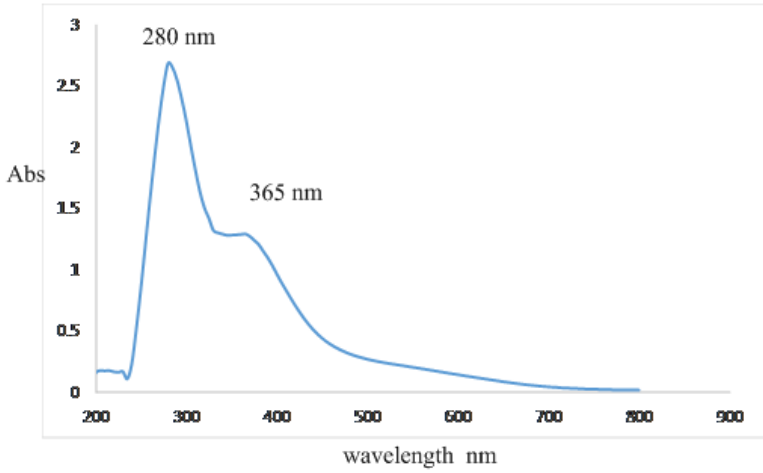
كما لوحظ أيضاً عصابة امتصاص عائدة لامتطاط مجموعة (C-O) عند $1280\ Cm^{-}$ [1] مما يدل على أن تساند الأيون المعدني Sr^{2+} تم من خلال ذرة نتروجين مجموعة الإيمين (C=N) وذرة الأكسجين الفينولية.



الشكل (9) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الستارنسيوم

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد

نلاحظ في طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية لمعقد الستارنسيوم الشكل (10) وجود قمتين الأولى تقع عند (λ_{max} =280 nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi *$) نتيجة لاحتواء المعقد على مجموعة الإيمين (C=N) والروابط (C=C) في الحلقة العطرية ، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند (λ_{max} =365 nm) وهي عائدة للانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi *$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة على الأوكسجين الفينولي ونتروجين مجموعة الإيمين والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة وذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية .



الشكل (10) طيف (UV-Vis) لمعقد السترانسيوم

قمنا بقياس درجة الانصهار للمعقد ولوحظ أنها تبلغ ($>300\ ^oC$).

قمنا بقياس الناقلية الكهربائية حيث كانت تساوي 20.2 µs

الجدول (3) يبين الخصائص الطيفية للمرتبطة (L) ومعقداتها المعدنية باستخدام الأشعة تحت الحمراء

Comp.	$\bar{\upsilon}$ (C=N) Cm^{-1}	$\bar{\upsilon}$ (C-O) Cm^{-1}
L	1611	1306
$[Mg_2L_2 .4H_2O]$	1624	1269
$[Ca_2L_2 .4H_2O]$	1603	1280
$[Sr_2L_2 .4H_2O]$	1617	1280

❖ الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية:

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

يحل (0.01 g) من المعقد المعدني المحضر مع كمية مناسبة من دي ميتيل فورم أميد (DMF) بعد ذلك يضاف (0.05g) من نترات الفضة $AgNO_3$ الممددة بالماء المقطر والمضاف إليها عدة نقاط من حمض الأزوت مع التحريك نلاحظ عدم تشكل راسب في المعقدات المحضرة مما يدل على عدم وجود كلور في الكرة الخارجية للمعقدات و أن المعقدات غير كهرليتية.

نقوم بتخريب المعقدات المنحلة في الخطوة السابقة بإضافة عدة قطرات من حمض الأزوت ونسخن قليلاً ثم نقوم بإضافة نترات الفضة فنلاحظ أيضاً عدم تشكل راسب مما يدل على عدم وجود كلور في كرة التساند الداخلية.

❖ تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

لقد تمت دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية من خلال طريقة الترميد حيث يتم ترميد المعقد بجفنة من البورسلان عند درجة الحرارة 800°C كما يلي.

يتم أخذ وزنة معينة من المعقد توضع في جفنة موزونة مسبقاً يضاف 1.5 ml من حمض الأزوت المركز ثم يتم الترميد عند الدرجة 800°C ولمدة ساعة ونصف فيتشكل لدينا أكسيد المعدن حيث توزن الجفنة بعد عملية الترميد و نطرح منها وزن الجفنة وهي فارغة و بالتالي نحصل على وزن أكسيد المعدن.

تم أخذ 0.0504 g من معقد الكالسيوم و أضيف إليه 1.5 ml من حمض الأزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة 800℃ ولمدة ساعة ونصف فتشكل لدينا أكسيد الكالسيوم CaO و كان وزنه 0.0069 g

يتم حساب نسبة الكالسيوم العملية كما يلي:

كل 56.0774 g من CaO تحوي 40.078 g من Ca

كل 0.0069 g من CaO تحوي X من Ca

$$X = 0.00493$$

$$\text{نسبة الكالسيوم العملية في المعقد} = \frac{0.00493}{0.0504} \text{ X } 100 = 9.78\ \%$$

يتم حساب نسبة الكالسيوم النظرية كما يلي:

$$[\ Ca_2L_2\ .4H_2O\ ] \longrightarrow 2\ Ca$$

780.917 80.156

0.0504 X

$$X = 0.0051732$$

$$\text{نسبة الكالسيوم النظرية في المعقد} = \frac{0.0051732}{0.0504} \text{ X } 100 = 10.26\ \%$$

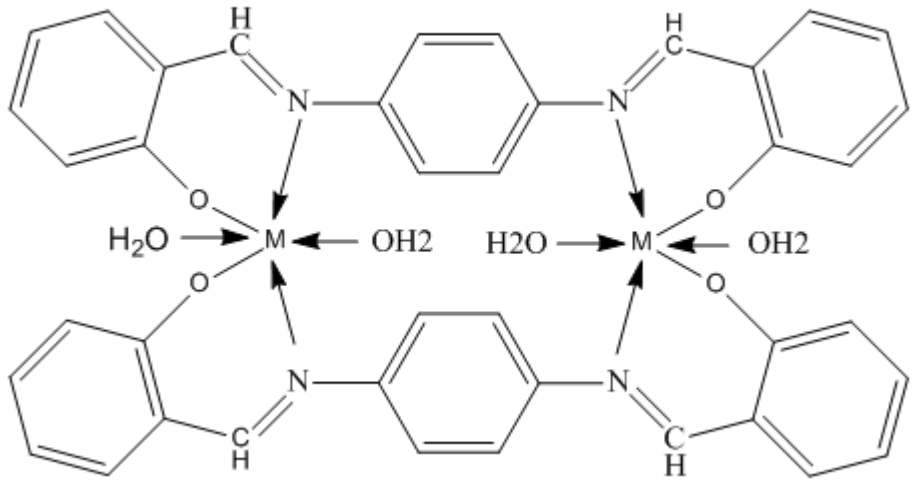
الجدول (4) يوضح النسبة النظرية والعملية للمعادن في المعقدات

المعقد	النسبة العملية	النسبة النظرية
$[Mg_2L_2\ .4H_2O]$	6.22 %	6.48 %
$[Ca_2L_2\ .4H_2O]$	9.78 %	10.26 %
$[Sr_2L_2\ .4H_2O]$	19.59 %	20 %

ونورد في الجدول (5) قيم الناقلية للمعقدات المحضرة

المعقد	الناقلية الكهربائية المولية $\Omega^{-1}.Cm^2.mol^{-1}$	نوع المعقد
$[Mg_2L_2 .4H_2O]$	22.7	غير كهرليتي
$[Ca_2L_2 .4H_2O]$	21.6	غير كهرليتي
$[Sr_2L_2 .4H_2O]$	20.2	غير كهرليتي

وبناءً على نتائج التحاليل الطيفية السابقة والخصائص الفيزيائية ومن دراسة المحتوى المعدني والناقلية للمعقدات السابقة نقترح لها الصيغة الجزيئية العامة $[M_2L_2 .4H_2O]$ حيث M= Mg(II) , Ca(II), Sr(II) و عددها التساندي (6) و بنيتها الفراغية كما في الشكل التالي



$M = Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}$

ونورد في الجدول (6) بعض الخصائص الفيزيائية والمردود التي تمت دراستها للمركبات المحضرة:

Comp.	Color	M.P ^{o}C	Yield (%)	الذوبانية			
				الكلوروفورم	الإيثانول	DMF	DMSO
L	Orange	210	88.31 % (92.43 %)	+	∞	+	+
$[Mg_2L_2 .4H_2O]$	brown	> 300	64.33%	−	−	Hot +	Hot +
$[Ca_2L_2 .4H_2O]$	brown	> 300	78.45%	−	−	Hot +	Hot +
$[Sr_2L_2 .4H_2O]$	brown	> 300	65.34 %	−	−	Hot +	Hot +

+ تنحل − لا تنحل ∞ انحلال جزئي

النتائج:

1) تم تحضير المرتبطة N,N'-bis(salicylidene)-1,4-phenylenediamine) =L(

2) تم اصطناع معقدات لهذه المرتبطة مع أيونات المغنيزيوم و الكالسيوم و السترانسيوم

3) درست كل من المرتبطة و المعقدات المحضرة من خلال مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) و مطيافية الطنين النووي المغناطيسي و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) و أظهرت نتائج الدراسة توافقها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة.

4) درست الناقلية الكهربائية المولية للمعقدات السابقة وتبين أنها غير كهرليتية.

المراجع:

[1] Ashraf MA, Mahmood K, Wajid A, Maah MJ, Yusoff I. Synthesis, characterization and biological activity of Schiff bases. IPCBEE. 2011 May;10(1):185.

[2] Khalaji AD, Das D. Studies on Co (II) and Cu (II) complexes of a ligand derived from 1, 3-phenylenediamine and 5-bromosalicylaldehyde synthesis, characterisation, thermal properties and use as new precursors for preparation cobalt and copper oxide nano-particles. Journal of thermal analysis and calorimetry. 2013 Nov;114:671-5.

[3] Akhter S, Zaman HU, Mir S, Dar AM, Shrivastava S. Synthesis of Schiff base metal complexes: A concise review. European Chemical Bulletin. 2017 Dec 19;6(10):475-83.

[4] Ibrahim OB, Mohamed MA, Refat MS. Spectroscopic and Characterization of Medical and Physical Applications of Metal Complexes of Schiff bases in nano-sized Shape: Mg (II), Ca (II) and Ba (II) Schiff base Complexes. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. 2013 Nov ; 2 (11) : 6355-6370.

[5] Şenol C, Hayvali Z, Dal H, Hökelek T. Syntheses, characterizations and structures of NO donor Schiff base ligands and nickel (II) and copper (II) complexes. Journal of Molecular structure. 2011 Jun 28;997(1-3):53-9.

[6] Kaczmarek MT, Kubicki M. The trimorphic structure of N, N′-bis (5-methylsalicylidene)-4-methyl-1, 3-phenylenediamine. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2014 Oct 1;70(5):792-800.

[7] Abdallah SM, Mohamed GG, Zayed MA, Abou El-Ela MS. Spectroscopic study of molecular structures of novel Schiff base derived from o-phthaldehyde and 2-aminophenol and its coordination compounds together with their biological activity. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2009 Sep 1;73(5):833-40.

[8] Selvakumar P, Kumar PS. Investigation of the Spectral and Thermal Properties of Calcium and Strontium Metal Halides Complexes of Schiff base ligand. GORTERIA JOURNAL. 2021 ; 34 (8): 152-155.

[9] Pravin N, Raman N. DNA interaction and antimicrobial activity of novel tetradentate imino-oxalato mixed ligand metal complexes. Inorganic Chemistry Communications. 2013 Oct 1;36:45-50.

[10] Sani S, Kurawa MA, Siraj IT. Solid state synthesis, spectroscopic and x-ray studies of cu (ii) schiff base complex derived from 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde and 1, 3-phenylenediamine. ChemSearch Journal. 2018;9(1):76-82.

[11] Crisan R, Modra D. The synthesis of salicylaldehyde varying different parameters. New Frontiers in Chemistry. 2013 Apr 1;22(2):57.

[12] Karaer E, Köse DA. Novel mixed ligand complexes of alkaline earth metals with coumarilic acid and nicotinamide. Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry. 2021 May 5;8(2):659-76.

[13] Srinivasan BR, Shetgaonkar SY, Näther C, Bensch W. Solid state synthesis and characterization of a triple chain calcium (II) coordination polymer showing two different bridging 4-nitrobenzoate coordination modes. Polyhedron. 2009 Feb 24;28(3):534-40.

[14] Elin RJ. Assessment of magnesium status. Clinical chemistry. 1987 Nov 1;33(11):1965-70.

[15] Lanham-New SA. Importance of calcium, vitamin D and vitamin K for osteoporosis prevention and treatment: symposium on 'diet and bone health'. Proceedings of the Nutrition Society. 2008 May;67(2):163-76.

[16] Cashman K. Calcium intake, calcium bioavailability and bone health. British journal of Nutrition. 2002 May;87(S2):S169-77.

[17] Boanini E, Torricelli P, Fini M, Bigi A. Osteopenic bone cell response to strontium-substituted hydroxyapatite. Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2011 Sep;22:2079-88.

[18] Papoiu AD, Valdes-Rodriguez R, NATTkEMPER LA, Chan YH, Hahn GS, Yosipovitch G. A novel topical formulation containing strontium chloride significantly reduces the intensity and duration of cowhage-induced itch. Acta dermato-venereologica. 2013 Mar 5;93(5):520-6.

[19] Mao Y, Pan M, Yang H, Lin X, Yang L. Injectable hydrogel wound dressing based on strontium ion cross-linked starch. Frontiers of Materials Science. 2020 Jun;14:232-41.

[20] YOUSEF E, RADWAN L, OThMAN MA, Homs S. Synthesis and Characterization of Some Cobalt (II) and Copper (II) Complexes with N2O2 Ligands Derived from 2-Hydroxybenzaldehyde. Synthesis. 2016;8(6).

[21] Ibrahim OB, Mohamed MA, Refat MS. Spectroscopic and Characterization of Medical and Physical Applications of Metal Complexes of Schiff bases in nano-sized Shape: Mg (II), Ca (II) and Ba (II) Schiff base Complexes.