

اصطناع مرتبطة حلقيه من النمط N_4 وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

منال حاج حسن * أ.د. محمد مضر الخضر **

ملخص البحث :

تم اصطناع مرتبطة حلقيه جديدة من النمط N_4 تترا (ميتيل أزوميتين فينيل)

(TMAP) من خلال تكاثف 4,1-ثنائي أستيل البنزن مع 4,1 - فينيلين ثنائي أمين. ثم تم تعقيد المرتبطة (TMAP) مع أيونات Co^{2+} ، Mn^{2+} ، Zr^{4+} باستخدام ملح كلوريد المعدن اللامائي بنسبة مولية (1:1) مما أدى إلى تشكل المعقدات الأتية:



درست المرتبطة المحضرة ومعقداتها من خلال مطيافية الأشعة تحت الحمراء

(FT-IR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-VIS) حيث أظهرت نتائج الدراسة توافقها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة.

كلمات مفتاحية: مرتبطات حلقيه ضخمة ، 4,1-ثنائي أستيل البنزن ، 4,1 - فينيلين ثنائي أمين.

(* طالبة دكتوراه : قسم الكيمياء-كلية العلوم -جامعة البعث -حمص -سوريا.

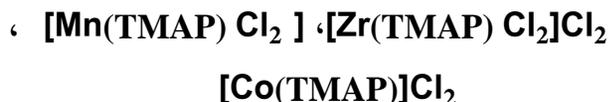
(**) أستاذ الكيمياء اللاعضوية: قسم الكيمياء-كلية العلوم -جامعة البعث -حمص -سوريا.

Synthesis Of Macrocyclic N₄ Ligand And Their Complexes With Some Transitional Metals

(M.H.Hasan* , M.M.AL-Khuder**)

Abstract:

The synthesise of a new ligand N₄ Tetra Methel Azometine Phenyl (TMAP) was carried by condensation of 1,4-Diacetylbenzene with 1,4 -Phenylendiamin, to getting ligand (TMAP) . Then the reaction of this ligand with Zirconium (IV) , Manganese(II) and Cobalt (II) ions were carried out using metal Chloride salt by the (1:1) molar ration respectively conduced .



The ligand and complexes were characterized and studied on the basis of (FT-IR) and (UV-VIS) and the results were

Keywords: Macrocycling ligand, 1,4- Diacetylbenzene, 1,4 – Phenylendiamin.

*) PhD student, Department of chemistry-Faculty of science-Al-baath university Homs-Syria.

***) professor of inorganic chemistry, Department of chemistry-Faculty of science-Al-baath university Homs-Syria.

مقدمة:

الحلقة الضخمة : هي عبارة عن جزيء حلقي يحتوي على ثلاث ذرات مانحة أو أكثر في حلقة مكونة من تسع ذرات على الأقل [1] .

المرتبطات الحلقية: هي جزيئات ضخمة حلقية تحتوي على عدد من الذرات المانحة و ترتبط مع بعض المعادن لتشكيل ما يسمى بالمعقدات الحلقية Macrocylic Complexes [1].

تحظى المركبات الحلقية الضخمة الحاوية على تجويف باهتمام كبير لكونها تعد مستقبلات للأيونات اللاعضوية ، فوجود الذرات المانحة للالكترونات (أوكسجين وآزوت) في بنية أسس شيف ومرونة هذه الحلقات تجعلها قادرة على تشكيل معقدات مع أيون أو أكثر من الأيونات المعدنية [2] .

تطورت كيمياء الحلقات المتغايرة ومعقداتها على مدى العقدين الماضيين بشكل سريع ولا تزال توصف لحد الآن [3] ، كما تطورت الطرائق المستخدمة لتحضير المرتبطات الحلقية منها تفاعلات أسس شيف [4] التي تعتمد على تكاثف ما بين الألدهيدات أو الكيتونات مع الأمينات وتفاعلات الاستبدال[5] وتفاعلات تشكل الأמיד [6] وغيرها.

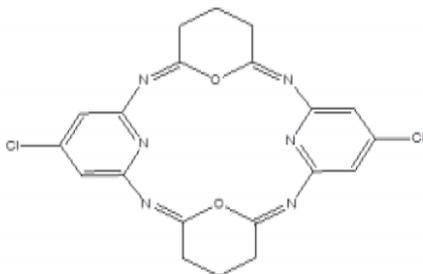
أهمية المركبات الحلقية:

تعود أهمية هذه المركبات إلى إمكانية استخدامها في المجالات التطبيقية ، حيث تستخدم في استخلاص العناصر في الكيمياء التحليلية وفي التعيين الكمي والكيفي لها ، وفي عمليات النقل الفعال للأيونات عبر الأغشية السائلة، وفي صناعة المنظفات وأنصاف النواقل ومضادات التآكل وتطبيقات أخرى[2] .

كما أن لها أهمية كبيرة في المجال البيولوجي والحيوي كمضادات للفطريات والبكتريا [7] والفيروسات وتستخدم في مكافحة السرطانات [8].

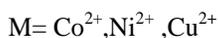
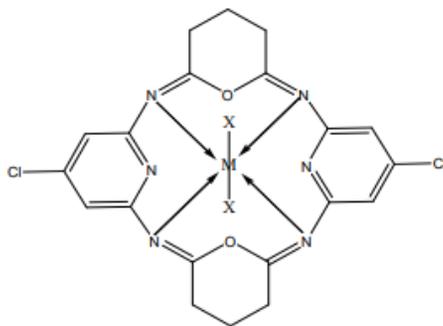
الدراسة المرجعية:

في عام 2017 تم تحضير المرتبطة L من النمط N_4 رباعية السن من قبل العالم Rajput وزملاءه وذلك من خلال تفاعل ثنائي أمين مع ثنائي كيتون .

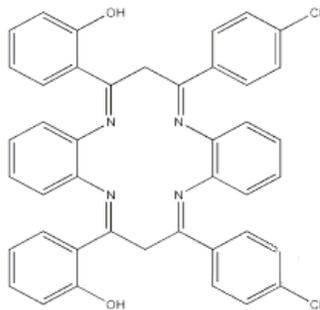


(L)

وحضرت معقدات لهذه المرتبطة مع كل من أيونات الكوبالت والنيكل والنحاس وكان لمعقدي الكوبالت والنيكل بنية ثمانية وجوه في حين أن معقد النحاس كان يملك بنية رباعي وجوه [8].

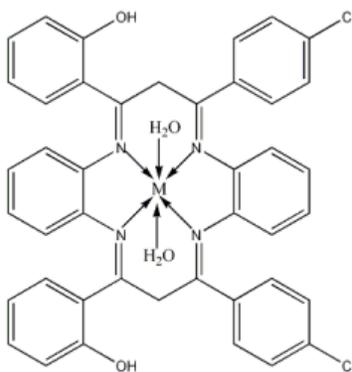


في عام 2015 حضرت مرتبطة (L) من قبل الباحث Sunil G. Shankarwar وزملاءه من خلال تفاعل اورتو فينيل دي أمين مع β دي كيتون لتكوين مرتبطة حلقيه مكونة من 14 عنصر [9]



(L)

وحضرت معقدات لهذه المرتبطة مع مجموعة من أيونات المعادن الانتقالية حيث أبدت هذه المعقدات نشاطاً مضاداً للبكتريا والفطريات أكثر من المرتبطة:



M = Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II)

الهدف من البحث :

❖ اصطناع مرتبطة حلقيه جديدة تترا (ميتيل أزوميتين فينيل) (TMAP) من النمط N₄.

3,5,9,11-tetramethyl-2,6,8,12-tetraaza-1,4,7,10(1,4)-tetrabenzenacyclododecaphane-2,5,8,11-tetraene

(TMAP)

❖ تعقيد هذه المرتبطة مع أيونات معادن كل من الزركونيوم الرباعي والمنغنيز الثنائي والكوبالت الثنائي.

❖ دراسة بنية المرتبطة والمعقدات المحضرة باستخدام الأجهزة الطيفية المتاحة والتقانات المختلفة.

القسم التجريبي:

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

The Apparatus and Instruments Used:

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

Jasco – Infrared Spectrophotometer Fourier Transform spectrum

FT- IR - 4100 (KBr)

• جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني و كربوني نموذج

500 MHz

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

Jasco - (UV-Visible) Spectrophotomete

المواد الكيميائية المستخدمة :

- 4,1- فينيلين ثنائي أمين بنقاوة %98.
- 4,1- ثنائي أستيل البنزن بنقاوة %98.
- كلوريد الزركونيوم الرباعي بنقاوة %98.
- كلوريد المنغنيز الثنائي اللامائي بنقاوة %98.
- كلوريد الكوبالت الثنائي اللامائي بنقاوة %98.
- مذيبات عضوية مختلفة (ميثانول، ثنائي ميثيل فورم أميد، ثنائي ميثيل سلفوكسيد).

من إنتاج الشركات Sigma- Aldrich , Merck , BDH .

القسم العملي:

طرائق التحضير:

أولاً: اصطناع المرتبطة (TMAP):

1. نذيب (0.327 g , 2 mmol) من 1,4- Diacetylbenzene في (60 ml) ميثانول مطلق في دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (250ml) مجهز بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس.

2. نضيف عدة قطرات من حمض كلور الماء المركز ونترك المحلول يتحرك لمدة ساعة على درجة الحرارة $40\text{ }^\circ\text{C}$.
 3. نضيف (0.220 g, 2 mmol) من 1,4-Phenylendiamin والمنحل في 60ml ميثانول مطلق تدريجياً بالتفتيط مع التحريك المستمر. وبعد الإنتهاء من الإضافة نجري غليان مرتد (Reflux) لمزيج التفاعل لمدة 48 ساعة عند الدرجة $65\text{ }^\circ\text{C}$.
 4. نخترل حجم المحلول بعملية التبخير إلى (20ml) تقريباً ثم يبرد ويترك في جو بارد حتى ينتج بلورات إبرية بنية اللون.
 5. نجمع البلورات المتشكلة ونغسلها بالميثانول الساخن عدة مرات ثم بنثائي ايتيل الإيتر ، نجفف فنحصل على بلورات ذات لون بني لامع كان وزنها (0.682 g) وحسبنا المردود للبلورات الناتجة وكان مساوياً (72.245 %).
- قمنا بقياس درجة الانصهار للمرتبطة ولوخط أنها $240\text{ }^\circ\text{C}$ وهي تختلف عن درجات انصهار المواد الأولية مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد.

اصطناع معقد الزركونيوم (IV) Zr مع المرتبطة (TMAP) [Zr = (TMAP)Cl₂]Cl₂

1. نذيب (0.234g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (250ml) مزودة بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس في (20ml) ميثانول حتى الانحلال الكامل للمرتبطة.

2. نذيب (0.116 g , 0.5mmol) من كلوريد الزركونيوم الرباعي اللامائي في (10ml) ميثانول ونضيفه إلى محلول المرتبطة بالتقطيع . قمنا بقياس pH الوسط فكان $pH=3$. كان لون المحلول بني فاتح نقوم بإضافة عدة نقاط من KOH فأصبح $pH=11$ فنلاحظ بدء تشكل عكر بني عندها نتوقف عن إضافة KOH .

3. نجري غلياناً مرتداً (Reflux) عند الدرجة $65^{\circ}C$ مع التحريك ولمدة (17) ساعة. فيتشكل راسب بلون بني.

4. نرشح الراسب الناتج ونغسله بالميثانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيثيل الإيتر ثم نجفقه وكان وزن الراسب الناتج (0.013 g) وحسبنا المردود وكان مساوياً (56.521%).

اصطناع معقد المنغنيز (II) Mn مع المرتبطة (TMAP) [Mn = (TMAP)Cl₂]

1. نذيب (0.234g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (250ml) مزودة بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس في (20ml) ميثانول حتى الانحلال الكامل للمرتبطة.

2. نذيب (0.064 g , 0.5mmol) من كلوريد المنغنيز الثنائي اللامائي في (10ml) ميثانول ونضيفه إلى محلول المرتبطة بالتقطيع . قمنا بقياس pH الوسط فكان $pH= 4$. كان لون المحلول بني فاتح نقوم بإضافة عدة نقاط

من KOH فأصبح pH=9 فنلاحظ تغير لون المحلول من البني الفاتح إلى اللون البني المحمر عندها نتوقف عن إضافة KOH .

3. نجري غلياناً مرتداً (Reflux) عند الدرجة $65^{\circ}C$ مع التحريك ولمدة (14)ساعة. فيتشكل راسب ناعم بلون بني.

4. نرشح الراسب الناتج ونغسله بالميتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيثيل الإيتر ثم نجفقه وكان وزن الراسب الناتج (0.0129 g) وحسبنا المردود وكان مساوياً (67.89%).

اصطناع معقد الكوبالت (Co (II) مع المرتبطة (TMAP) = [Co (TMAP)] Cl_2 :

1. نذيب (0.234g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في حوالة ثنائية الفتحة سعة (250ml) مزودة بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس في (20ml) ميتانول حتى الانحلال الكامل للمرتبطة.

2. نذيب (0.065 g , 0.5mmol) من كلوريد الكوبالت الثنائي اللامائي في (10ml) ميتانول ونضيفه إلى محلول المرتبطة بالتقطيع . قمنا بقياس pHالوسط فكان pH=4.بداية كان لون المحلول زهري نقوم بإضافة عدة نقاط من KOH فأصبح pH=9 فنلاحظ تغير لون المحلول من الزهري إلى اللون البني عندها نتوقف عن إضافة KOH.

3. نجري غلياناً مرتداً (Reflux) عند الدرجة $65^{\circ}C$ مع التحريك ولمدة (14)ساعة. فيتشكل راسب ناعم بلون بني.

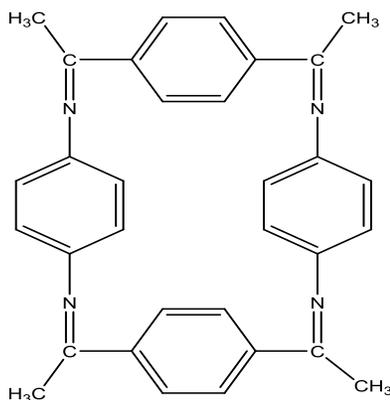
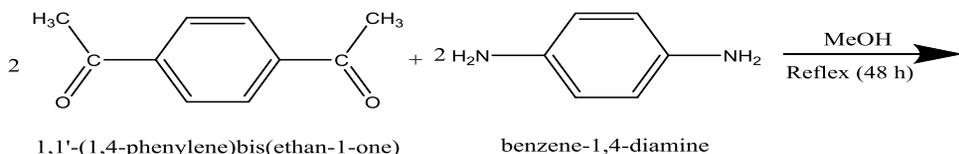
4. نرشح الراسب الناتج ونغسله بالميتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيثيل الإيتر ثم نجففه وكان وزن الراسب الناتج (0.0161 g) وحسبنا المردود وكان مساوياً (87.42%).

الجدول (1) : الخصائص الفيزيائية والمردود للمرتبطة (TMAP) ومعقداتها

المركبات	الكتلة المولية Mw (g\mol)	اللون	درجة الإنصهار °C	المردود %	الذوبانية		
					في الإيتانول	في الميتانول	في DMF
TMAP	468.60	بني لامع	240	72.24	لا تنحل	تنحل	تنحل
[Zr (TMAP)Cl ₂] Cl ₂	701.63	بني	>300	56.52	لا ينحل	لا ينحل	ينحل
[Mn (TMAP) Cl ₂]	594.44	بني	>300	67.89	لا ينحل	لا ينحل	ينحل على الساخن
[Co (TMAP)]Cl ₂	598.44	بني	>300	87.42	لا ينحل	لا ينحل	ينحل

النتائج والمناقشة:

تم اصطناع المرتبطة الحلقية الجديدة (TMAP) وفق التفاعل الآتي:



3,5,9,11-tetramethyl-2,6,8,12-tetraaza-1,4,7,10(1,4)-tetrabenzenacyclododecaphane-2,5,8,11-tetraene

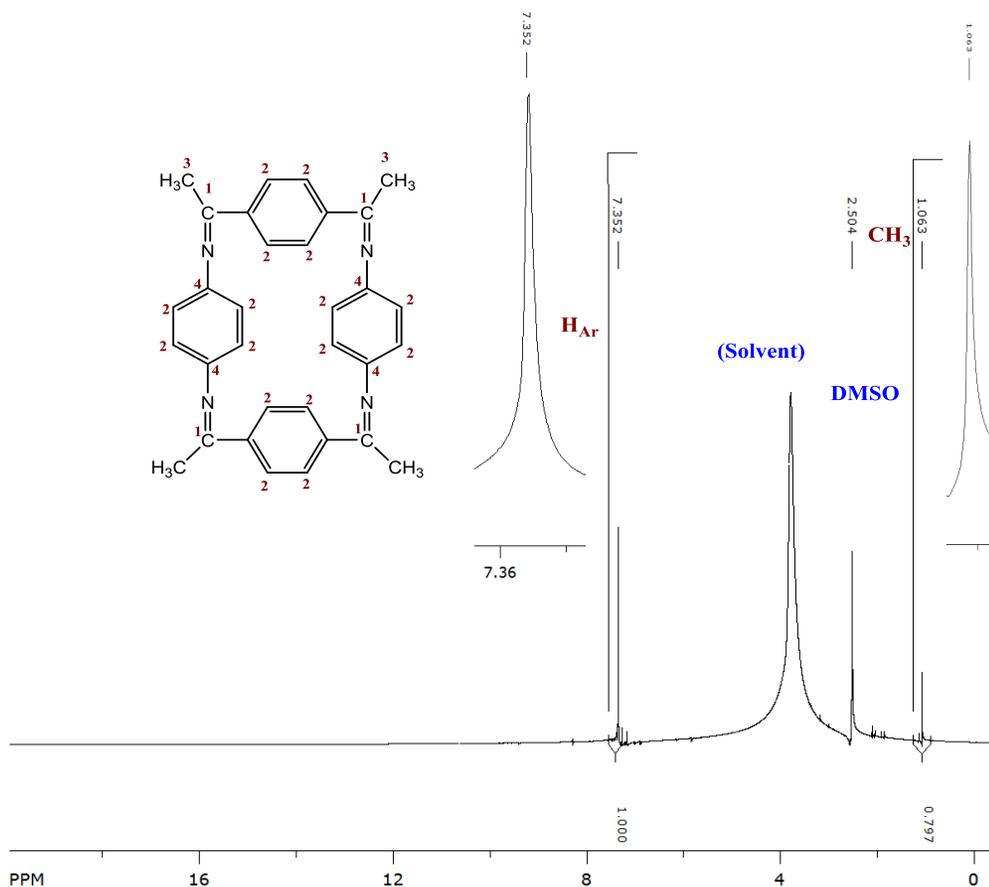
TMAP

وللتأكد من هوية المرتبطة تم دراستها وفق المطيافيات الأتية (FT-IR) و (UV-VIS) و ($^1\text{H-NMR}$) ، ($^{13}\text{C-NMR}$)

أولاً: مطيافية الطنين النووي البروتوني ($^1\text{H-NMR}$) والكربوني ($^{13}\text{C-NMR}$) للمرتبطة (TMAP):

يوضح الشكل (1) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمرتبطة باستخدام مذيب ثنائي ميثيل سيلفوكسيد المديتر (DMSO)، إذ يظهر إشارتين أحاديتين مع الأخذ بعين الاعتبار التناظر الموجود في بنية المرتبطة:

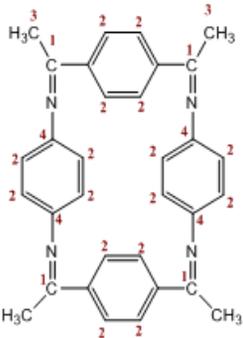
اشارتين عند (2.52 ppm)،(3.78ppm) تعود لبروتونات المذيب (DMSO) ،
 واشارة احادية عند (1.06ppm, S,12H) تعود لبروتونات مجموعة الميثيل (3)،
 واشارة أحادية عند (7.35ppm,s,16H) تعود لبروتونات الحلقات العطرية (2)، كما
 هو موضح في الجدول (2).



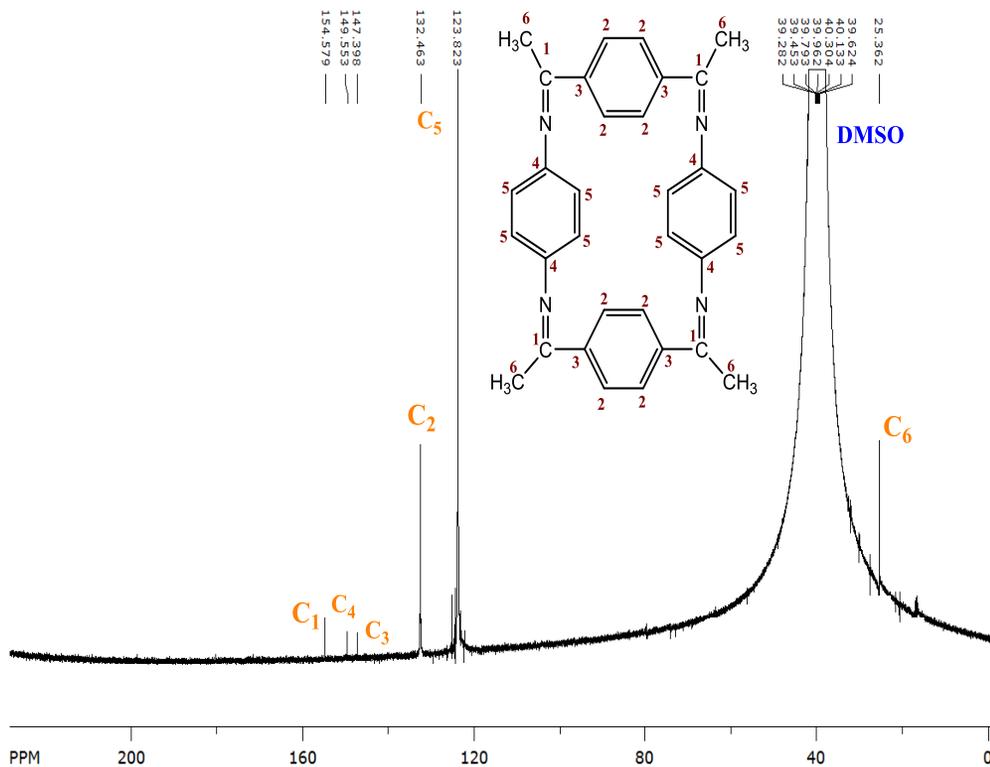
الشكل (1): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة

TMAP

الجدول(2): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1H:NMR$ المرتبطة

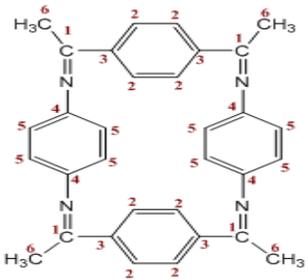
	
$^1H-NMR(\delta, ppm)$	الرقم
1.06ppm, S, 12H	C_3-H
7.35ppm, S, 16H	C_2-H

وبين الشكل (2) طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني باستخدام محل DMSO المرتبطة، حيث لوحظ ظهور انزياح عند (154.57 ppm) عائد للكربون مجموعة الأزومتين ($C_1=N$)، و انزياح عند (149.55 ppm) عائد للكربون (C_4)، و انزياح عند (147.39 ppm) عائد للكربون (C_3)، و انزياح عند (132.46ppm) عائد للكربون (C_2)، و انزياح عند (123.82 ppm) عائد للكربون (C_5)، بالإضافة لانزياح مجموعات المثيل (C_6) عند (25.36 ppm) كما هو موضح بالجدول (3).



الشكل (2): طيف الـ ^{13}C -NMR للمرتبطة باستخدام المذيب DMSO

الجدول (3): قيم الانزياحات الكيميائية لذرات كربون المرتبطة



الانزياح الكيميائي ppm	No
154.57	C1=N
132.46	C2
147.39	C3
149.55	C4
123.82	C5
25.36	C6

ثانياً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (TMAP):

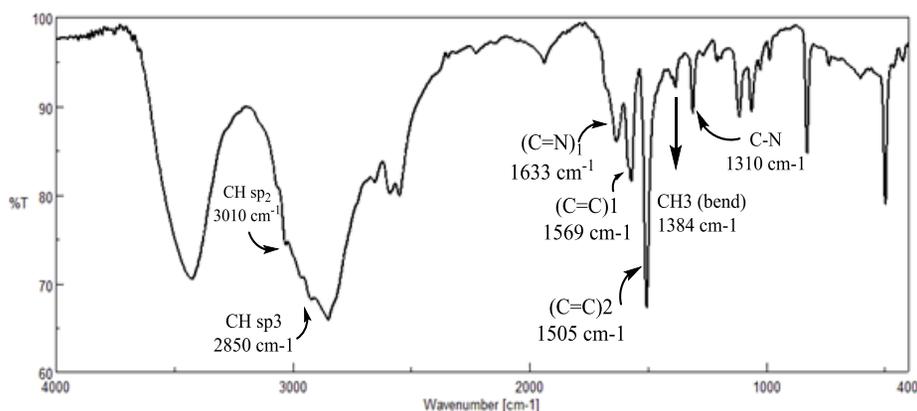
تبين من خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (TMAP) الشكل (3-a) ومقارنته مع طيف المادة الأولية لـ 1,4-Diacetylbenzen الشكل (3-b) وطيف المادة الأولية

1,4-Phenyldiamin الشكل (3-c) نلاحظ اختفاء عصابة الامتصاص العائدة لزمرة الكربونيل C=O والتي كانت موجودة عند امتصاص 1674 cm^{-1} واختفاء عصابتي الامتصاص العائدة لزمرة الأمين NH_2 والتي كانت موجودة عند امتصاص و

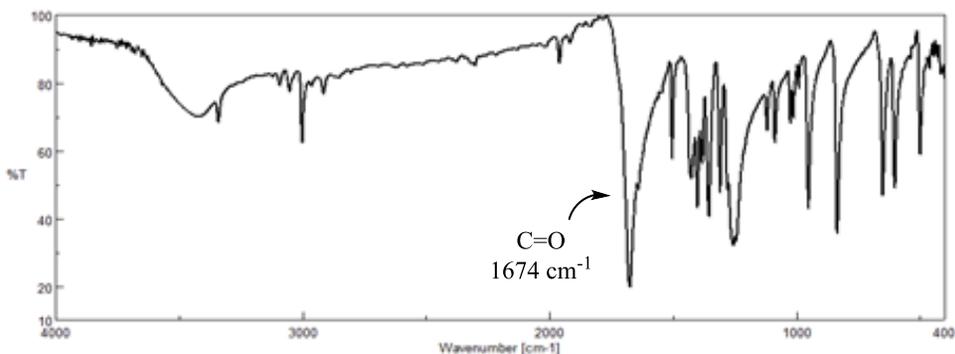
3373 cm^{-1} , 3409 cm^{-1} و ظهور عصابة امتصاص عند 1633 cm^{-1} عائدة لامتطاط زمرة $\text{C}=\text{N}$ مما يدل على تشكل الحلقة ، وعصابة امتصاص عند 1569 cm^{-1} عائدة لامتطاط زمرة $(\text{C}=\text{C})_1$ لحلقة الفينيلين العطرية، وعصابة امتصاص عند 1505 cm^{-1} عائدة لامتطاط زمرة $(\text{C}=\text{C})_2$ لحلقة أستيل البنزن العطرية، وعصابة امتصاص عند

1310 cm^{-1} عائدة لامتطاط $\text{C}-\text{N}$ ، وعصابة امتصاص عند 1384 cm^{-1} عائدة لحني CH_3 ، فضلاً عن ظهور عصابة امتصاص عند 2850 cm^{-1} عائدة لامتطاط مجموعة $(\text{CH}_{\text{sp}^3})$

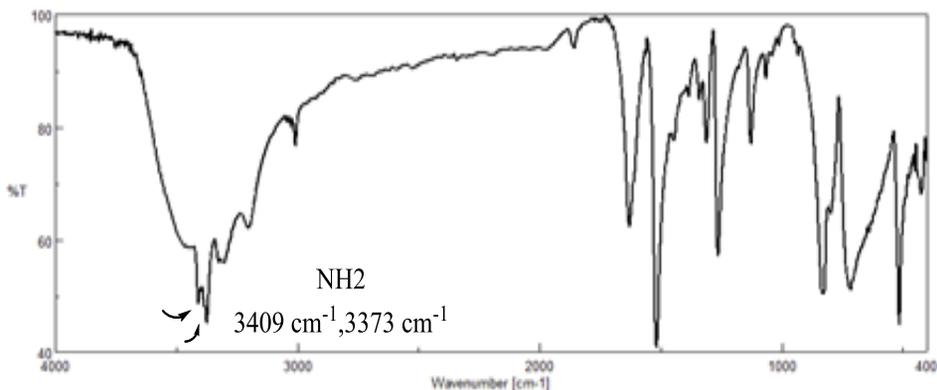
وظهور عصابة امتصاص عند 3010 cm^{-1} عائدة لامتطاط مجموعة $(\text{CH}_{\text{sp}^2})$.



الشكل (3-a) طيف الأشعة تحت الحمراء للمربطة (TMAP)



الشكل (3-b) طيف المادة الأولية (1,4-Diacetylbenzene)



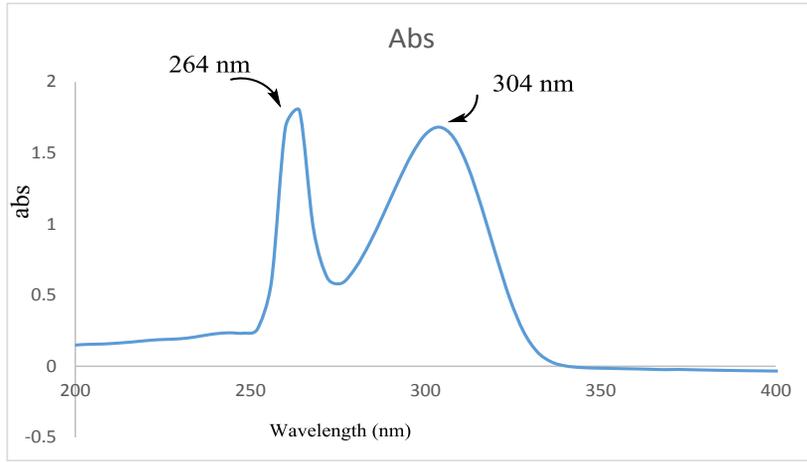
الشكل (3-c) طيف المادة الأولية (1,4-phenylenediamine)

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

أظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمرتبطة (TMAP) في مذيب دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1 cm ، وبدرجة حرارة الغرفة. قمتين واضحتين في $(264\text{ nm}, 304\text{ nm})$ كما يوضح الشكل (4) يمكن أن تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية للمرتبطة حيث تمثل القمة الأولى ذات الشدة الأعلى عند $(\lambda_{max} = 264\text{ nm})$ الانتقال الإلكتروني من

النوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية في الحلقات العطرية والروابط الثنائية في مجموعة الإيمين ($C=N$) ، أما القمة الثانية ذات الشدة الأخفض عند

($\lambda_{max} = 304 \text{ nm}$) تمثل الانتقال الالكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على أزواج الكترونية عائدة لمجموعة الإيمين ($C=N$).

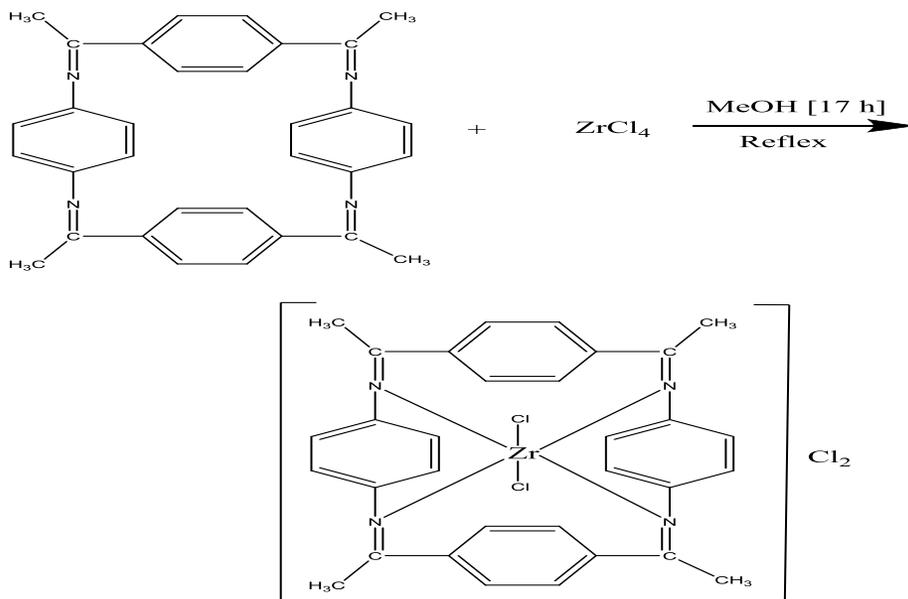


الشكل (4) طيف (UV-Visbil) للمرتبطة (TMAP)

تحضير المعقدات المعدنية باستخدام المرتبطة المصنعة TMAP :

بعد التأكد من هوية المرتبطة المصنعة (TMAP) تم مفاعلتها مع كلوريدات المعادن اللامائية وذلك لتشكيل المعقدات المعدنية.

أولاً: دراسة معقد الزركونيوم:

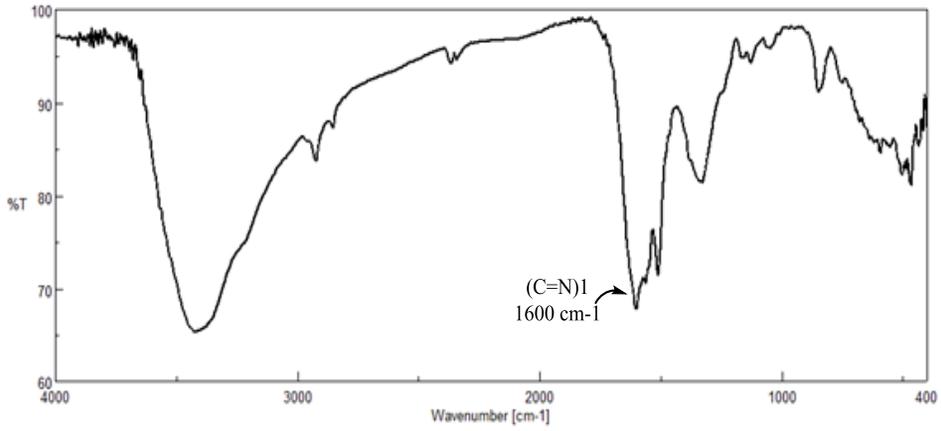


وتمت دراسة بنية المعقد المقترحة من خلال مطيافيات (UV-ViS , FT-IR) :

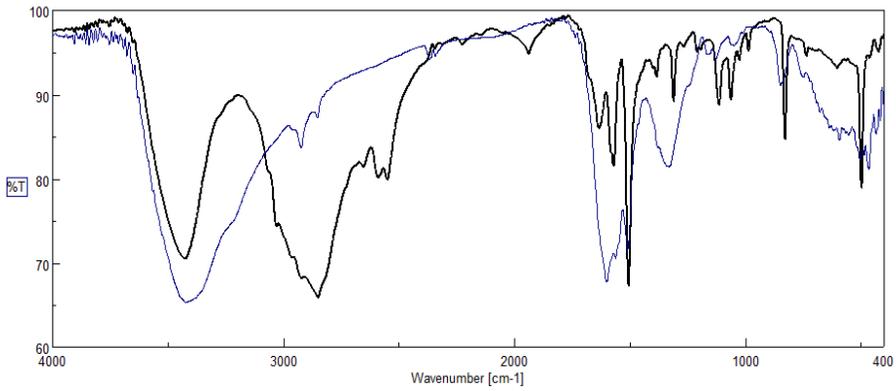
أولاً : مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Zr (TMAP)Cl_2] Cl_2$:

نورد في الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Zr (TMAP)Cl_2] Cl_2$ فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة (TMAP) الشكل (3-a) ، حيث يلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة $C=N$ من القيمة (1633 cm^{-1}) في المرتبطة ، إلى القيمة (1600cm^{-1}) في المعقد، مما يدل على حدوث التساند في المواقع المذكورة .

مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون المعدني Zr^{4+} مع المرتبطة (TMAP) يمكن أن يتم من خلال ذرات نتروجين مجموعة الأزوميثين ($C=N$) .



الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Zr (TMAP)Cl_2] Cl_2$

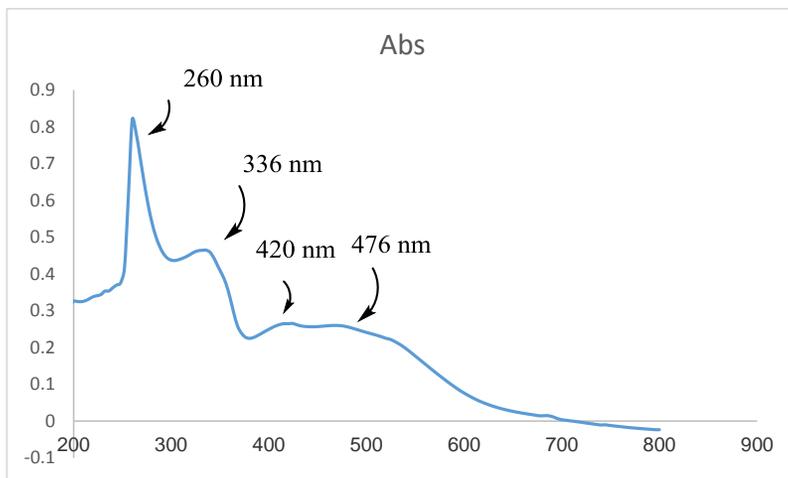


الشكل (6) مطابقة بين طيف المرتبطة ومعقد $[Zr (TMAP)Cl_2] Cl_2$

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[Zr (TMAP)Cl_2]$
: Cl_2

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[Zr (TMAP)Cl_2]$ Cl_2 الشكل (7) وجود قمتين الأولى تقع عند $(\lambda_{max} = 260 \text{ nm})$ وهي عائدة للانتقال الإلكتروني $(\pi \rightarrow \pi^*)$ نتيجة لاحتواء المعقد على روابط ثنائية في الحلقات العطرية $(C=C)$ ، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند

$(\lambda_{max} = 336 \text{ nm})$ وهي عائدة للانتقال الإلكتروني $(\pi \rightarrow \pi^*)$ نتيجة لتشارك الأزواج الإلكترونية الحرة الموجودة على نترودجين مجموعة الأزوميتين مع المعدن والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأكبر مما أدى إلى إختفاء القمة العائدة للانتقال $(n \rightarrow \pi^*)$ ، ووجود قمتين تقع عند $(\lambda_{max} = 420 \text{ nm})$ و $(\lambda_{max} = 476 \text{ nm})$ عائدة لانتقال الشحنة من $L \rightarrow M$ مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (TMAP) الشكل (4) وذلك نتيجة التساند مع أيونات الشاردة المعدنية .



الشكل (7) طيف (UV-Visibil) لمعقد $[Zr (TMAP)Cl_2]$ Cl_2

ثالثاً: قياس الناقلية الكهربائية والكشف عن الكلور للمعقد $[Zr (TMAP)Cl_2]$ Cl_2 :

❖ قمنا بقياس الناقلية الكهربائية للمعقد باستخدام مذيب دي ميتيل فورم اميد (DMF) حيث كانت ناقلية المعقد تساوي $179 \mu.s$ مع الاخذ بعين الاعتبار ناقلية المحل $2 \mu.s$ وهذا يدل على أن المعقد كهربي.

❖ تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقد المحضر وفق الطريقة الآتية:

يحل (g 0.01) من المعقد المعدني المحضر مع كمية مناسبة من دي ميتيل فورم اميد (DMF) بعد ذلك يضاف (0.05g) من نترات الفضة $AgNO_3$ الممددة بالماء المقطر والمضاف إليها عدة نقاط من حمض الأزوت مع التحريك ، نلاحظ تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في الكرة الخارجية .

نرشح ونأخذ الرشاحة الحاوية على الكرة الداخلية للمعقد و نقوم بتخريب المعقد بإضافة عدة قطرات من حمض الأزوت ونسخن قليلاً ثم نقوم بإضافة نترات الفضة فنلاحظ تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية. ما جعلنا نقترح الصيغة الكيميائية المنشورة للمعقد .

رابعاً: تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

لقد تمت دراسة نسبة المعدن في المعقد المعدني من خلال طريقة الترميد حيث يتم ترميد المعقد عند درجات عالية من الحرارة 800°C .

ووزن الأكسيد المتبقي وحساب نسبة المعدن كالتالي:

تم أخذ 0.0066 g من معقد الزركونيوم وأضيف إليه 1.5 ml من حمض الأزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة 800°C ولمدة ساعة ونصف فتشكل لدينا أكسيد الزركونيوم ZrO₂ وكان وزنه 0.0013 g

حساب نسبة المعدن:

$$\checkmark \text{ النسبة المئوية النظرية} = \frac{\text{كتلة الزركونيوم}}{\text{وزن المعقد}} \times 100$$

$$13 \% = 100 \times \frac{91.244}{701.626} =$$

النسبة المئوية النظرية للزركونيوم = 13 %

✓ النسبة المئوية العملية للزركونيوم :

كل 123.2228 g من ZrO₂ تحوي 91.224 g من Zr

كل 0.0013 g من ZrO₂ تحوي X من Zr

$$X = 0.0009 \text{ g}$$

$$\text{وبالتالي نسبة النيكل العملية في المعقد} = \frac{0.0009}{0.0066} \times 100 = 13.63 \%$$

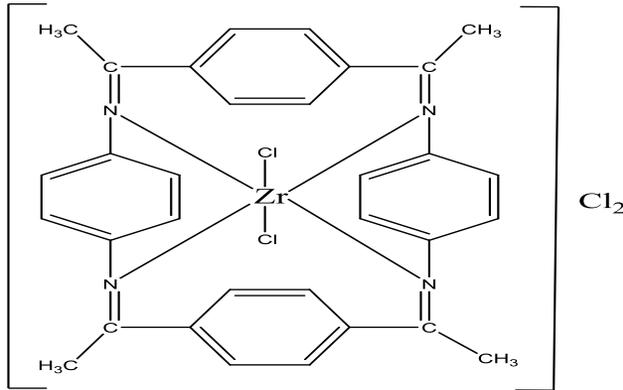
النسبة المئوية العملية للزركونيوم = 13.63 %

وهذا يؤكد أن معقد الزركونيوم هو معقد أحادي النوى ويملك الصيغة [Zr (TMAP)Cl₂] Cl₂

واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقد المحضر نقترح له

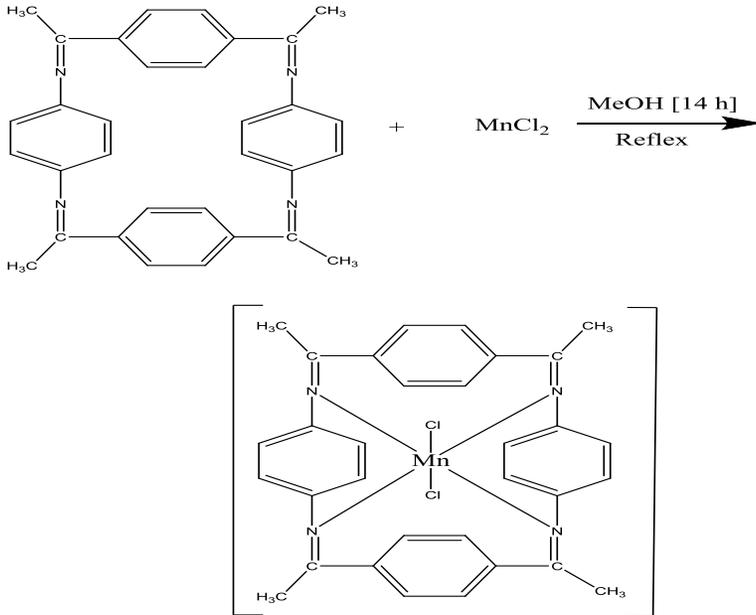
الصيغة:

$[\text{Zr}(\text{TMAP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ والمعقد سداسي التساند ويملك بنية ثماني وجوه.



ثانياً: دراسة معقد المنغنيز:

تم اصطناع معقد المنغنيز $[\text{Mn}(\text{TMAP})\text{Cl}_2]$ وفق التفاعل الآتي :

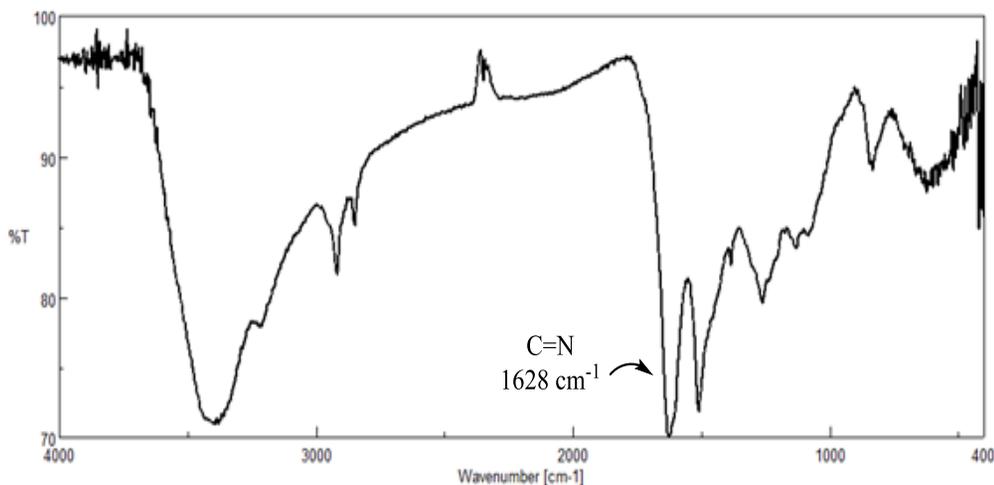


وتتم دراسة بنية المعقد المقترحة من خلال مطيافيات (UV-ViS , FT-IR) :

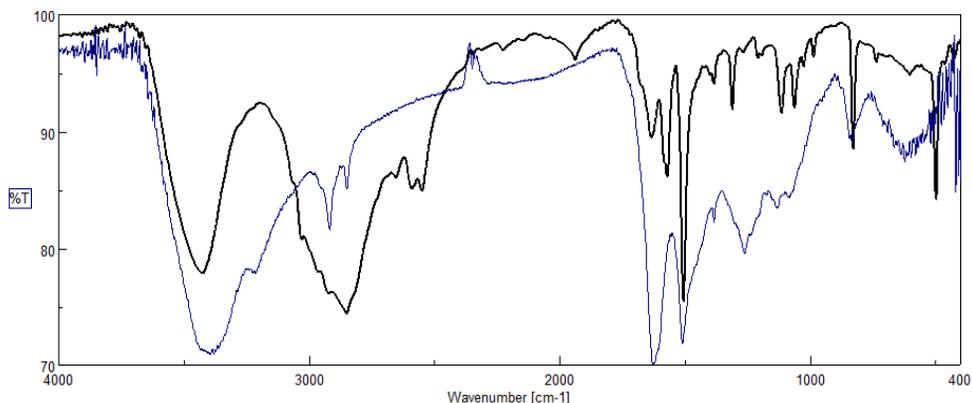
أولاً : مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Mn (TMAP)Cl_2]$:

نورد في الشكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Mn (TMAP)Cl_2]$ فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة (TMAP) الشكل (3-a) ، حيث يلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) من القيمة (1633 cm^{-1}) في المرتبطة ، إلى القيمة (1628cm^{-1}) في المعقد مما يدل على حدوث التساند في المواقع المذكورة .

مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون Mn^{2+} مع المرتبطة (TMAP) يمكن أن يتم من خلال ذرات نتروجين مجموعة الأزوميثين (C=N) .



الشكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Mn (TMAP)Cl_2]$

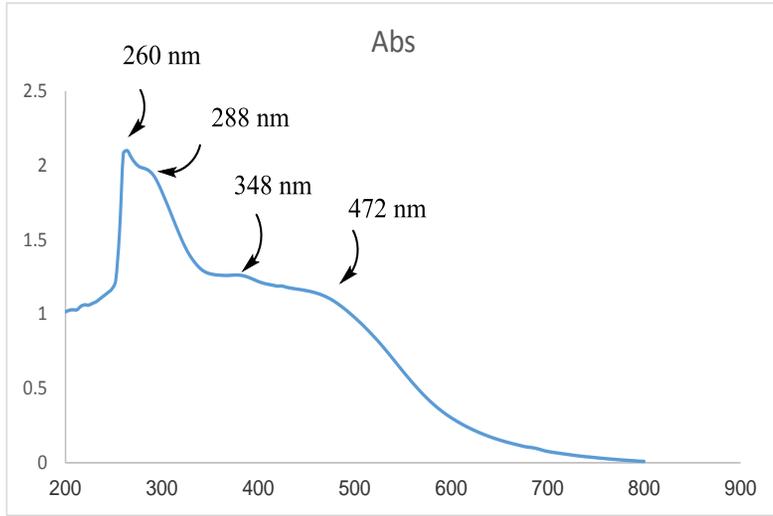


الشكل (9) مطابقة بين طيف المرتبطة ومعدن $[Mn(TMAP)Cl_2]$

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعدن $[Mn(TMAP)Cl_2]$:

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعدن $[Mn(TMAP)Cl_2]$ الشكل (10) وجود قمتين الأولى تقع عند $(\lambda_{max} = 260 \text{ nm})$ وهي عائدة للانتقال الإلكتروني $(\pi \rightarrow \pi^*)$ نتيجة لاحتواء المعدن على روابط ثنائية في الحلقات العطرية $(C=C)$ ، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند

$(\lambda_{max} = 288 \text{ nm})$ وهي عائدة للانتقال الإلكتروني $(\pi \rightarrow \pi^*)$ نتيجة لتشارك الأزواج الإلكترونية الحرة الموجودة على نتروجين مجموعة الأزوميتين مع المعدن والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل مما أدى إلى إختفاء القمة العائدة للانتقال $(n \rightarrow \pi^*)$ ، ووجود قمتين تقع عند $(\lambda_{max} = 348 \text{ nm})$ و $(\lambda_{max} = 472 \text{ nm})$ عائدة لانتقال d-d مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (TMAP) الشكل (4) وذلك نتيجة التساند مع أيونات الشاردة المعدنية.



الشكل (10) طيف (UV-Visbil) لمعقد $[Mn(TMAP)Cl_2]$

ثالثاً: قياس الناقلية الكهربائية والكشف عن الكلور للمعقد $[Mn(TMAP)Cl_2]$

❖ قمنا بقياس الناقلية الكهربائية حيث كانت تساوي $13.2 \mu.s$ وهذا يدل على أن المعقد غير كهربي.

❖ ومن خلال الكشف عن الكلور لم يتشكل راسب أبيض في الكرة الخارجية وبتخريب المعقد بإضافة حمض الأزوت ثم إضافة نترات الفضة ظهر راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية.

رابعاً: تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

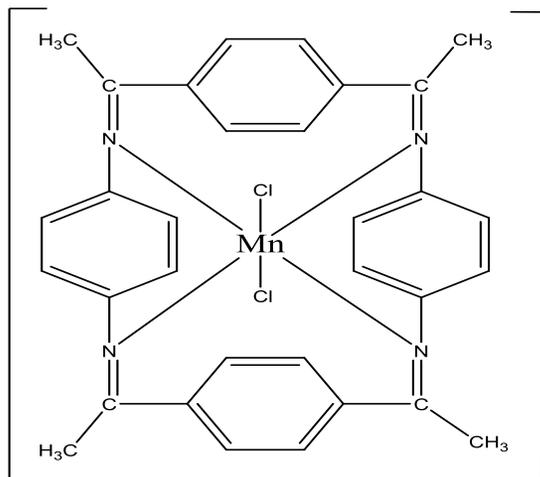
بنفس الطريقة السابقة تم حساب النسبة المئوية النظرية وكانت تساوي: 8.52%

والنسبة المئوية العملية وكانت تساوي: 7.75%

وهذا يؤكد أن معقد المنغنيز هو معقد أحادي النوى ويملك الصيغة [Mn (TMAP)Cl₂]

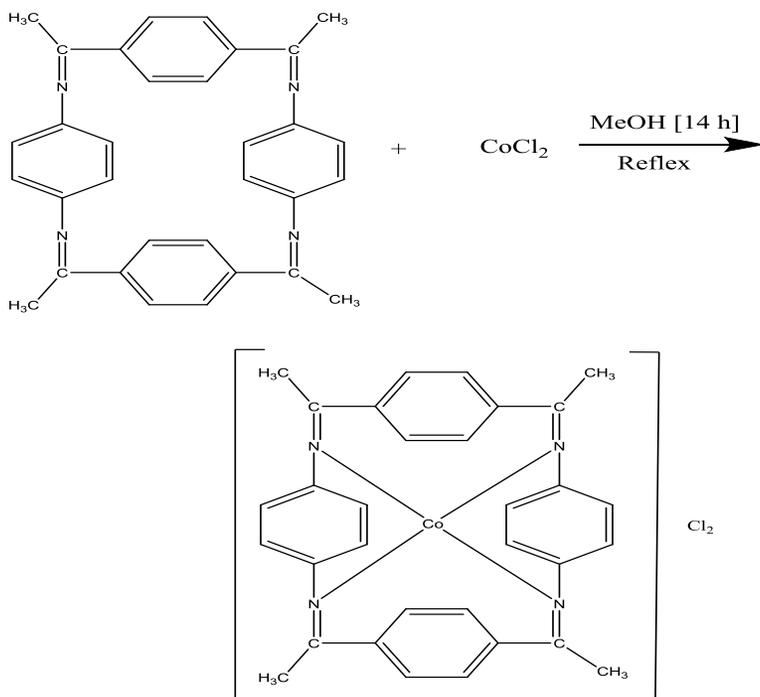
واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقد المحضر نقترح له الصيغة:

[Mn (TMAP)Cl₂] والمعقد سداسي التساند و يملك بنية ثماني وجوه.



ثالثاً: دراسة معقد الكوبالت:

تم اصطناع معقد الكوبالت $[Co (TMAP)] Cl_2$ وفق التفاعل الآتي :

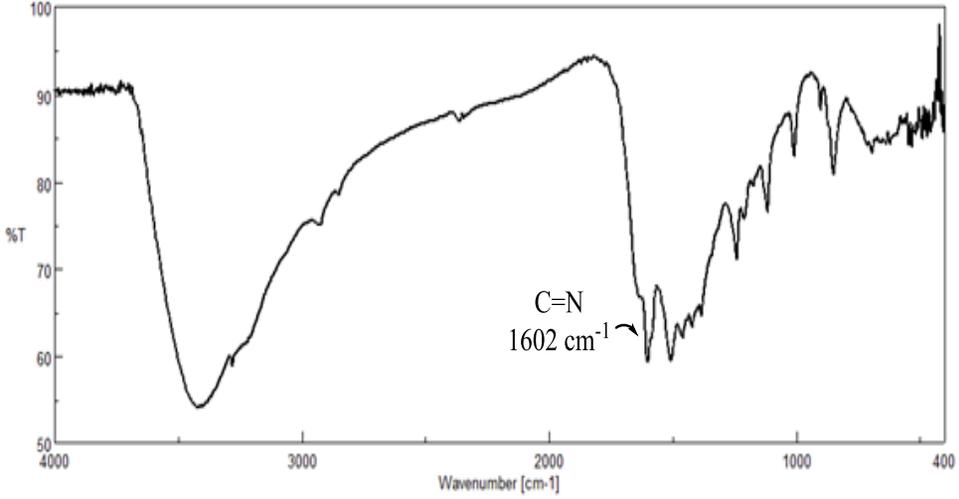


وتمت دراسة بنية المعقد المقترحة من خلال مطيافيات (UV-ViS , FT-IR) :

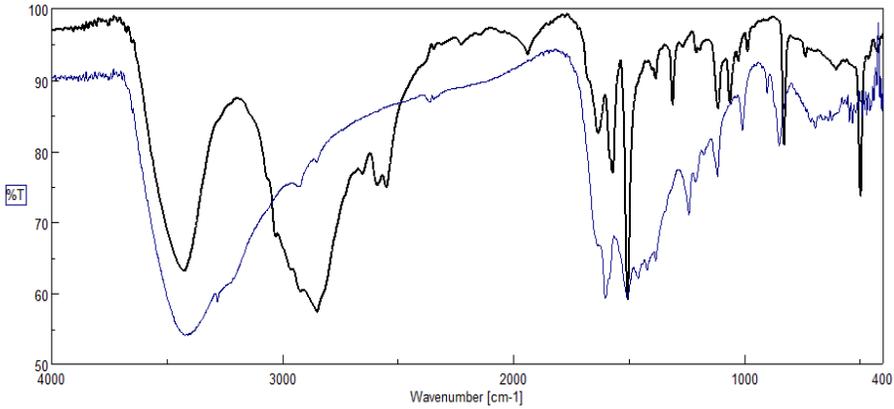
أولاً : مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Co (TMAP)] Cl_2$:

نورد في الشكل (11) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Co (TMAP)] Cl_2$ فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة (TMAP) الشكل (3-a) ، حيث يلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) من القيمة (1633 cm^{-1}) في المرتبطة ، إلى القيمة (1602 cm^{-1}) في المعقد مما يدل على حدوث التساند في المواقع المذكورة .

مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون Co^{2+} مع المرتبطة (TMAP) يمكن أن يتم من خلال ذرات نتروجين مجموعة الأزوميثين (C=N) .



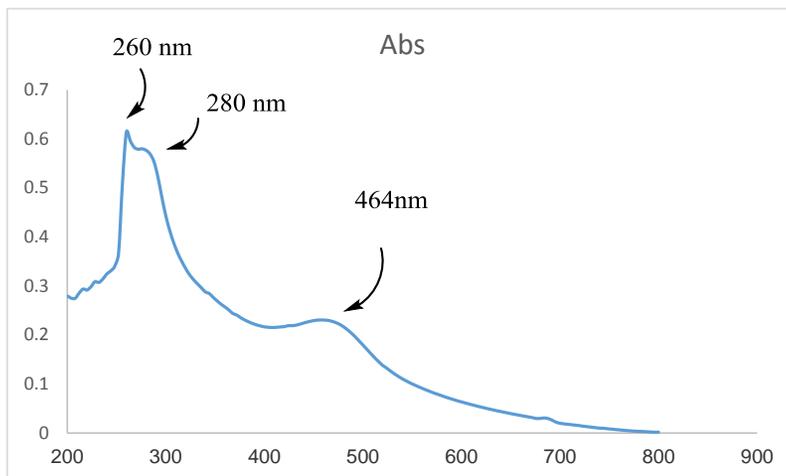
الشكل (11) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Co(TMAP)]Cl_2$



الشكل (12) مطابقة بين طيف المرتبطة ومعقد $[Co(TMAP)]Cl_2$

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[Co (TMAP)] Cl_2$:

نلاحظ في طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعقد $[Co (TMAP)] Cl_2$ الشكل (13) وجود قمتين الأولى تقع عند $(\lambda_{max} = 260 \text{ nm})$ وهي عائدة للانتقال الإلكتروني $(\pi \rightarrow \pi^*)$ نتيجة لاحتواء المعقد على روابط ثنائية في الحلقات العطرية (C=C) ، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند $(\lambda_{max} = 280 \text{ nm})$ وهي عائدة للانتقال الإلكتروني $(\pi \rightarrow \pi^*)$ نتيجة لتشارك الأزواج الإلكترونية الحرة الموجودة على نتروجين مجموعة الأزوميتين مع المعدن والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل مما أدى إلى إختفاء القمة العائدة للانتقال $(n \rightarrow \pi^*)$ ، ووجود قمة تقع عند $(\lambda_{max} = 464 \text{ nm})$ عائدة لانتقال d-d مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (TMAP) الشكل (4) وذلك نتيجة التساند مع أيونات الشاردة المعدنية .



الشكل (13) طيف (UV-Visibil) لمعقد $[Co (TMAP)] Cl_2$

ثالثاً: قياس الناقلية الكهربائية والكشف عن الكلور للمعقد [Co (TMAP)]

:Cl₂

- ❖ قمنا بقياس الناقلية الكهربائية حيث كانت تساوي $160 \mu.s$ وهذا يدل على أن المعقد كهربي. ومن خلال الكشف عن الكلور تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في الكرة الخارجية
- ❖ وبأخذ الرشاحة وتخريبها بإضافة حمض الأزوت ثم إضافة نترات الفضة لم يتشكل راسب أبيض مما يدل على عدم وجود كلور في كرة التساند الداخلية.

رابعاً: تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

وينفس الطريقة السابقة تم حساب النسبة المئوية النظرية وكانت تساوي: 9.72%

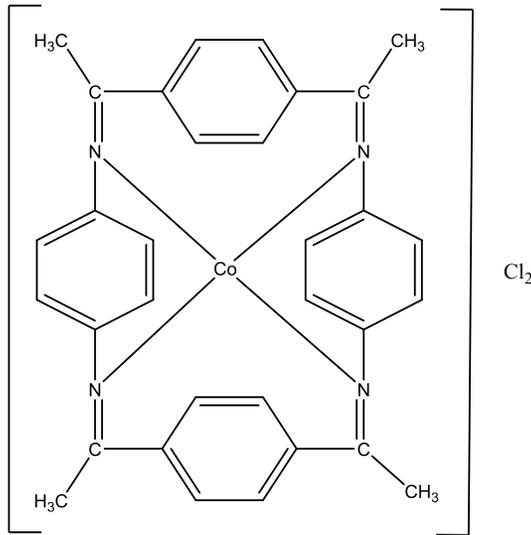
والنسبة المئوية العملية وكانت تساوي: 8.33 %

وهذا يؤكد أن معقد الكوبالت هو معقد أحادي النوى ويملك الصيغة [Co (TMAP)]

Cl₂

واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة نقترح لها الصيغ:

[Co (TMAP)] Cl₂ و المعقد رباعي التساند.



الجدول (4): التواترات الأساسية في أطياف (FT-IR) للمركبات المحضرة

Comp.	C=N $\bar{\nu}$ (Cm^{-1})	(C=C) ₁ $\bar{\nu}$ (Cm^{-1})	(C=C) ₂ $\bar{\nu}$ (Cm^{-1})	CH3 bend $\bar{\nu}$ (Cm^{-1})	C-N $\bar{\nu}$ (Cm^{-1})
TMAP	1633	1569	1505	1384	1310
[Zr (TMAP)Cl ₂] Cl ₂	1600	1563	1510	1381	1329
[Mn (TMAP)Cl ₂]	1628	-	1509	1380	1312
[Co (TMAP)] Cl ₂	1602	-	1509	1380	1316

الجدول (5) الامتصاصات فوق البنفسجية والمرئية للمركبات المحضرة:

<i>Comp.</i>	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	<i>d-d</i>	انتقال شحنة
TMAP	264 nm	304 nm	-----	-----
<i>Comp.</i>	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	<i>d-d</i>	انتقال شحنة
[Zr (TMAP)Cl ₂] Cl ₂	260 nm	336 nm	-----	420 476
[Mn (TMAP)Cl ₂]	260 nm	288 nm	348 472	-----
[Co (TMAP)] Cl ₂	260 nm	280 nm	464 nm	-----

الجدول (6) : نتائج تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

Comp.	Metal ratio	
	Calculated %	(Found) %
[Zr (TMAP)Cl ₂] Cl ₂	13	13.63
[Mn(TMAP)Cl ₂]	8.52	7.75
[Co(TMAP)]Cl ₂	9.72	8.33

الجدول (7) نتائج قياس الناقلية الكهربائية المولية للمعقدات المحضرة :

Comp.	الناقلية الكهربائية المولية ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
[Zr (TMAP)Cl ₂] Cl ₂	179
[Mn(TMAB)Cl ₂]	13.2
[Co(TMAB)]Cl ₂	160

5- النتائج:

(1) تم اصطناع مرتبطة حلقيه جديدة تترا (ميتيل أزوميتين فينيل) (TMAP) من النمط N₄.

(2) تم اصطناع ثلاثة معقدات جديدة لأيونات الزركونيوم والمنغنيز والكوبالت

(3) أظهرت دراسة الناقلية الكهربائية لمعقدات الزركونيوم والكوبالت أنها تنتمي إلى الكهليليات ثلاثية الأيونات، في حين أن معقد المنغنيز غير كهليلي.

(4) أظهرت دراسة كل من المرتبطة والمعقدات المحضرة من خلال مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية (U V-Vis) توافقه مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة .

المراجع:

1. أدوين س. كونستابل، **الكيمياء التناسقية للمركبات الحلقية الكبيرة**، منشورات أكسفورد العلمية، 2011.
2. قدي سعاد، قنديل فاروق، المهنا نديم، **تحضير أسس شيف حلقية مغلقة جديدة أساسها α ، α - ثنائي كلورو - m - أكسيلين و $2,1$ - ثنائي كلورو اتيل ايتير وتحديد هوياتها بالطرائق الطيفية المتاحة**، جامعة دمشق، 2010.
3. Melaimi M, Soleilhavoup M, Bertrand G. ***Stable cyclic carbenes and related species beyond diaminocarbenes.*** Angewandte Chemie International Edition. 2010 Nov 15;49(47):pp 8810-49.
4. Low ML, Maigre L, Tahir MI, Tiekink ER, Dorlet P, Guillot R, Ravoof TB, Rosli R, Pagès JM, Policar C, Delsuc N. ***New insight into the structural, electrochemical and biological aspects of macrocyclic Cu (II) complexes derived from S-substituted dithiocarbazate schiff bases.*** European Journal of Medicinal Chemistry. 2016 Sep 14;120:pp1-12.
5. Liu Y, Yue X, Li K, Qiao J, Wilkinson DP, Zhang J. ***PEM fuel cell electrocatalysts based on transition metal macrocyclic compounds. Coordination Chemistry Reviews.*** 2016 May 15;315:pp153-177.

6. Singh P, Verma RK, Singh MS. ***Efficient synthesis of naphthodiazacrown ethers. Tetrahedron letters.*** 2011 Jul 20;52(29):pp3818–3820.
7. Chandra S, Verma S. ***Spectroscopic studies of transition metal complexes with a N-donor tetradentate (N₄) 12-membered macrocyclic ligand.*** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2008 Nov 15;71(2):pp458–464.
8. Rajput A, Gautam S, Chandra S, Sati P, DESIGNING, ***SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF Co(II), Ni(II) AND Cu(II) TRANSITION METAL COMPLEXES WITH [N₄] DONOR MACROCYCLIC SCHIFF'S BASE LIGAND DERIVED FROM 2,6-DIAMINO-4-CHLOROPYRIMIDINE,*** ejpmr, 2017,4(8), PP349–356
9. Shankarwar SG, Nagolkar BB, Shelke VA, Chondhekar TK. ***Synthesis, spectral, thermal and antimicrobial studies of transition metal complexes of 14-membered tetraaza [N₄] macrocyclic ligand.*** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015 Jun 15;145:pp188–193.