

اصطناع معقدات جديدة للمرتبطة الحلقية نترا

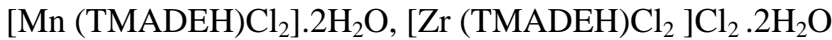
(ميتيل أزوميتين) - ثنائي إيتلين هيدرازيد

منال حاج حسن * أ.د. محمد مضر الخضر **

ملخص البحث :

تم اصطناع مرتبطة حلقية جديدة من النمط N_4 نترا (ميتيل أزوميتين) -ثنائي إيتلين هيدرازيد (TMADDEH) من خلال تكاثف 2,1-ثنائي أستيل الهيدرازين مع إيتلين ثنائي أمين، وبعد إثبات المرتبطة المحضرة باستخدام تقنيات (UV-VIS ، FT-IR) ،
 $^{13}C-NMR$ ، ^1H-NMR (تحليل العنصري) تم تحضير معقداتها المعدنية لكل من (Cd^{2+} ، Mn^{2+} ، Zr^{4+}) ودرست باستخدام مطيافيات (UV-VIS ، FT-IR) إضافة لدراستها باستخدام طريقة الناقلية الكهربائية وتحديد المحتوى المعدني من خلال الترميد .

مما أدى إلى تشكل المعقدات الآتية:



كلمات مفتاحية: مرتبطات حلقية ، 2,1-ثنائي أستيل الهيدرازين ، إيتلين ثنائي أمين

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

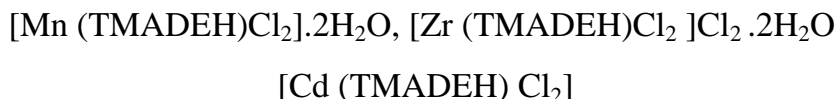
(** أستاذ الكيمياء اللاعضوية: قسم الكيمياء-كلية العلوم -جامعة البعث -حمص -سوريا.

Synthesis of New Complexes of the Macrocyclic Ligand Tetra (Methel Azometine)-Di Ethelen Hydrazide

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

ABSTRACT:

The synthesise of a new ligand N_4 Tetra (Methel Azometine)-Di ethelen hydrazide (TMADEH) was carried by condensation of 1,2-Diacetylhydrazine with Ethylenediamine, to getting ligand (TMADEH) .After proving the structure of the bond using(FT-IR, UV-VIS, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, Elemental analysis) techniques , its metal complexes for (Zr^{4+} , Mn^{2+} , Cd^{2+}) were prepared and studied using (FT-IR, UV-VIS) spectroscopy,electrical conductivity,metal ratio.



Keywords: Macrocycling ligand, 1,2-Diacetylhydrazine, Ethylenediamine

*) 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:

المرتبطة الحلقية الضخمة هي جزيئات تحتوي على ثلاث ذرات مانحة أو أكثر في حلقة مكونة من تسع ذرات على الأقل قد تكون متجانسة أو غير متجانسة [1,2,3].

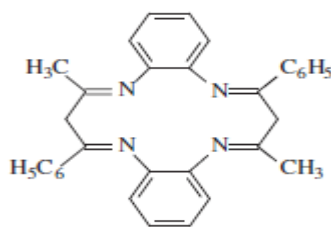
تعد المرتبطة الحلقية ومعقداتها المعدنية مجالاً متنامياً للبحث في الكيمياء اللاعضوية نظراً لوجودها في العديد من الأنظمة ذات الأهمية البيولوجية حيث يمكن استخدامها كنماذج لأنظمة حلقية أكثر تعقيداً مثل الميتالوبورفيرينات (الهيموغلوبين و الميوغلوبين والكلورفيل) وفيتامين B₁₂ وكمضادات حيوية [4].

تستخدم المرتبطة الحلقية كمضادات للميكروبات، ويسبب عدد الذرات المانحة فإنها تمتلك قدرة على استخلاص معدن معين بشكل انتقائي. [5].

ساهمت المركبات الحلقية الضخمة ومعقداتها بشكل كبير في تطوير الكيمياء الطبية والعلاج الإشعاعي وفي تشخيص أمراض السرطان وعلاج الأورام بالإضافة إلى ذلك فإن بعض المعقدات التي تحتوي على ذرات مانحة (أوكسجين، أزوت) تكون فعالة كمحفزات للأكسدة والارجاع والتحلل المائي [6].

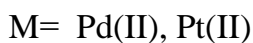
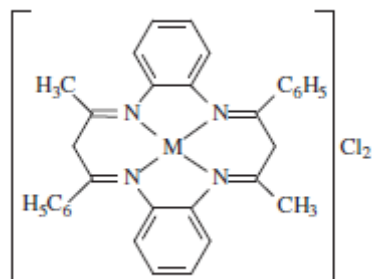
الدراسة المرجعية:

في عام 2011 تم تحضير المرتبطة L من النمط N₄ من قبل الباحث Chandra وزملاءه وذلك من خلال تفاعل بنزويل أسيتون مع أورثو فنيلين ثنائي أمين [7].



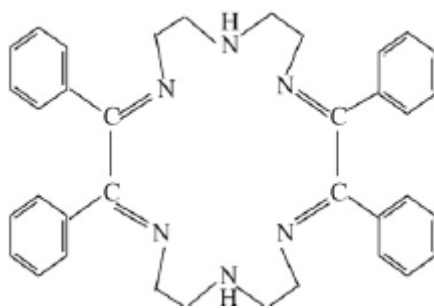
(L)

وحضرت معقدات لهذه المرتبطة مع كل من أيونات البالاديوم والبلاتين وأبدت المعقدات المحضرة فعالية بيولوجية مضادة للبكتريا والفطريات أكثر من المرتبطة.



في عام 2007 حضرت مرتبطة (bdta) من قبل الباحث Sadaf Khan وزملاءه من

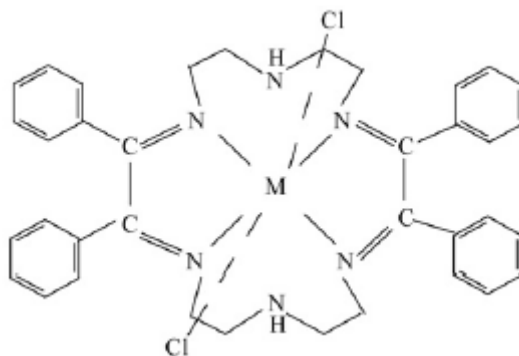
خلال تفاعل البنزيل مع ثنائي إيتلين ثلاثي أمين [8]



(bdta)

وحضرت معقدات لهذه المرتبطة مع مجموعة من أيونات المعادن الانتقالية وكان

للمعقدات المحضرة بنية ثمانية وجوه:



M=Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II).

الهدف من البحث :

- اصطناع مرتبطة حلقة جديدة تترا (ميتيل أزميتين)-ثنائي ايتلين هيدرازيد

(TMADEH) من النمط N_4 .

3,8,11,16-tetramethyl-1,2,4,7,9,10,12,15-octaazacyclohexadeca-3,7,11,15-tetraene
(TMADEH)

- تعقيد هذه المرتبطة مع أيونات معادن كل من الزركونيوم الرباعي والمنغنيز الثنائي والكاديوم 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
400 MHz
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) :
Jasco - (UV-Visible) Spectrophotomete

المواد الكيميائية المستخدمة :

- إيتلين ثنائي أمين 2,1- ثنائي أستيل الهيدرازين، كلوريد الزركونيوم الرباعي ، كلوريد المنغنيز الثنائي اللامائي، كلوريد الكاديوم الثنائي اللامائي،.
- مذيبات عضوية مختلفة (إيتانول ، ميتانول، ثنائي ميتيل فورم أميد ،ثنائي ميتيل سلفوكسيد).
- من إنتاج الشركات Sigma– Aldrich , Merck , BDH .

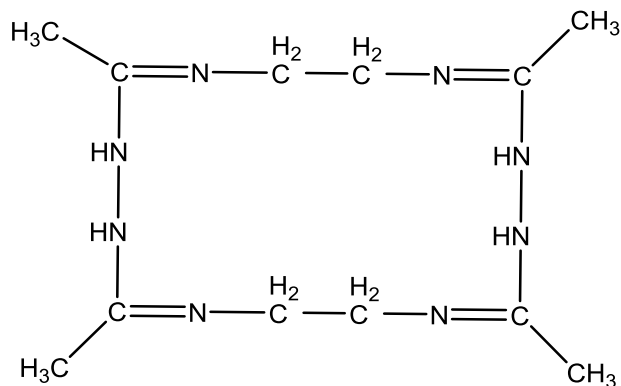
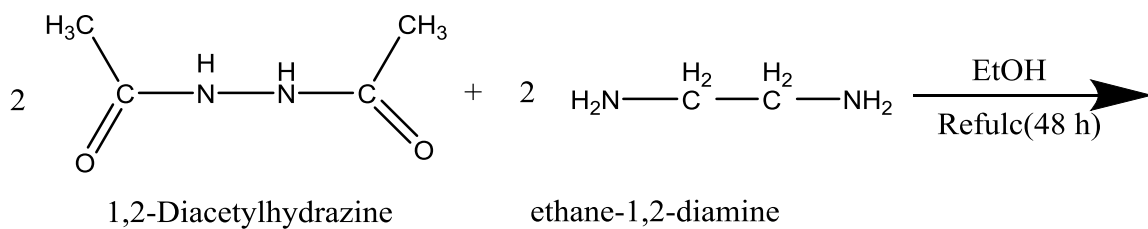
القسم العملي

طرائق التحضير:

أولاً: اصطناع المرتبطة (TMADEH):

- 1 - نذيب (0.118 g , 1 mmol) من 1,2-Diacetylhydrazine في (60 ml) إيتانول مطلق في دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (250ml) مجهز بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس.
 - 2- نضيف عدة قطرات من حمض كلور الماء المركز وترك المحلول يتحرك لمدة ساعة على درجة الحرارة 40°C .
 - 3- نضيف (0.067 ml , 1 mmol) من الإيتيلين ثنائي أمين ذي التركيز 98% والكثافة 0.898 g/cm^3 والمنحل في 30ml إيتانول مطلق تدريجياً بالتقطيع مع التحريك المستمر. وبعد الإنتهاء من الإضافة نجري غليان مرتد (Reflux) لمزيج التفاعل لمدة 48 ساعة عند الدرجة 78°C .
 - 4- نختزل حجم المحلول بعملية التبخير إلى (20ml) تقريباً ثم يبرد ويترك في جو بارد لمدة سبعة أيام حتى ينتج بلورات إبرية بيضاء اللون.
 - 5- نجمع البلورات المتشكلة ونغسلها بالإيتانول ثم بثنائي إيتيل الإيتر ، نجفف البلورات فكان وزنها (0.153 g) وحسبنا المرود للبلورات الناتجة وكان مساوياً (61.693 %).
- قمنا بقياس درجة الانصهار للمرتبطة ولوحظ أنها $300^{\circ}\text{C} >$ وهي تختلف عن درجات انصهار المواد الأولية مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد.

نعبر عن الاصطناع السابق بالتفاعل الآتي:



3,8,11,16-tetramethyl-1,2,4,7,9,10,12,15-octaazacyclohexadeca-3,7,11,15-tetraene
(TMADEH)

ثانياً: اصطناع معقد الزركونيوم (IV) Zr مع المرتبطة (TMADDEH) $2H_2O = [Zr (TMADDEH)Cl_2]Cl_2$:

1- نذيب (0.140g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (250ml) مزودة بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس في (15ml) ميتانول حتى الانحلال الكامل للمرتبطة.

2- نذيب (0.118 g , 0.5mmol) من كلوريد الزركونيوم الرباعي اللامائي في (10ml) ميتانول ونضيفه إلى محلول المرتبطة بالتنقيط لوحظ تشكل عكر بلون أبيض أثناء الإضافة قمنا بقياس pH الوسط فكان pH=6. نقوم بإضافة عدة نقاط من KOH أصبح pH=11 .

3- نجري غلياناً مرتداً (Reflux) عند الدرجة $65^{\circ}C$ مع التحريك ولمدة (12) ساعة. فيتشكل راسب بلون أبيض.

2- نرشح الراسب الناتج ونغسله بالميتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيثيل الإيتر ثم نجفقه وكان وزن الراسب الناتج (0.140 g) وحسبنا المردود وكان مساوياً (54.687%).

ثالثاً: اصطناع معقد المنغنيز (II) Mn مع المرتبطة (TMADDEH) $2H_2O = [Mn (TMADDEH)Cl_2]$:

1) نذيب (0.140 g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (250ml) مزودة بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس في (15 ml) ميتانول حتى الانحلال الكامل للمرتبطة.

(2) نذيب (0.5mmol , 0.064 g) من كلوريد المنغنيز الثنائي اللامائي في (10ml) ميثانول ونضيفه إلى محلول المرتبطة بالتقسيط لوحظ تشكل عكر بني أثناء الإضافة. قمنا بقياس pH الوسط فكان pH=7. قمنا بإضافة عدة نقاط من KOH فأصبح pH=8 .

(3) نجري غلياناً مرتداً (Reflux) عند الدرجة 65°C مع التحريك ولمدة (24) ساعة. فيتشكل راسب ناعم بلون بني.

(4) نرشح الراسب الناتج ونغسله بالميثانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيتيل الإيتر ثم نجفقه وكان وزن الراسب الناتج (0.092 g) وحسبنا المرود وكان مساوياً (45.544%).

رابعاً: اصطناع معقد الكادميوم (II) مع المرتبطة (TMADDEH) [Cd = (TMADDEH)Cl₂]

(1) نذيب (0.5 mmol , 0.140 g) من المرتبطة المصنعة في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (250ml) مزودة بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس في (15 ml) ميثانول حتى الانحلال الكامل للمرتبطة.

(2) نذيب (0.5mmol , 0.092 g) من كلوريد الكادميوم الثنائي اللامائي في (10ml) ميثانول ونضيفه إلى محلول المرتبطة بالتقسيط لوحظ تشكل راسب أبيض أثناء الإضافة. قمنا بقياس pH الوسط فكان pH=6.

(3) نجري غلياناً مرتداً (Reflux) عند الدرجة 65°C مع التحريك ولمدة (10) ساعات.

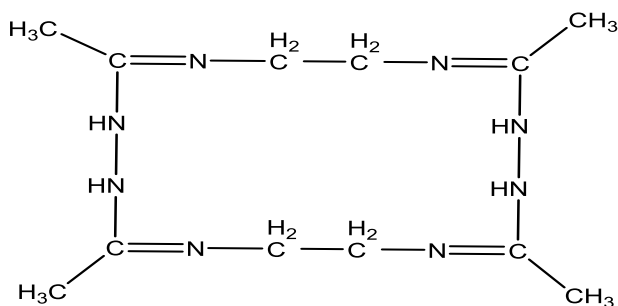
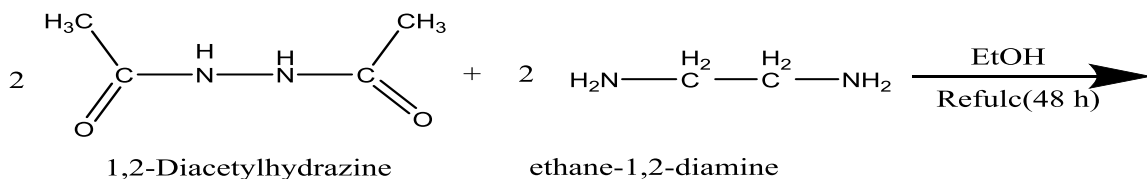
(4) نرشح الراسب الناتج ونغسله بالميثانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيتيل الإيتر ثم نجفقه وكان وزن الراسب الناتج (0.049 g) وحسبنا المرود وكان مساوياً (21.21%).

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

المركبات	الكتلة المولية Mw(g\mol)	اللون	درجة الإصهار °C	المردود %	الذوبانية		
					في الإيثانول	في الميتانول	في DMF
TMADEH	280.374	أبيض	>300	61.693	لا تتحلل	تتحل	تتحل
[Zr (TMADEH)Cl ₂] Cl ₂ .2H ₂ O	549.441	أبيض	270	54.687	لا ينحل	لا ينحل	ينحل على الساخن
[Mn (TMADEH)Cl ₂].2H ₂ O	442.218	بني فاتح	>300	45.544	لا ينحل	لا ينحل	ينحل على الساخن
[Cd (TMADEH)Cl ₂]	463.691	أبيض	285	21.21	لا ينحل	لا ينحل	ينحل على الساخن

النتائج والمناقشة:

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



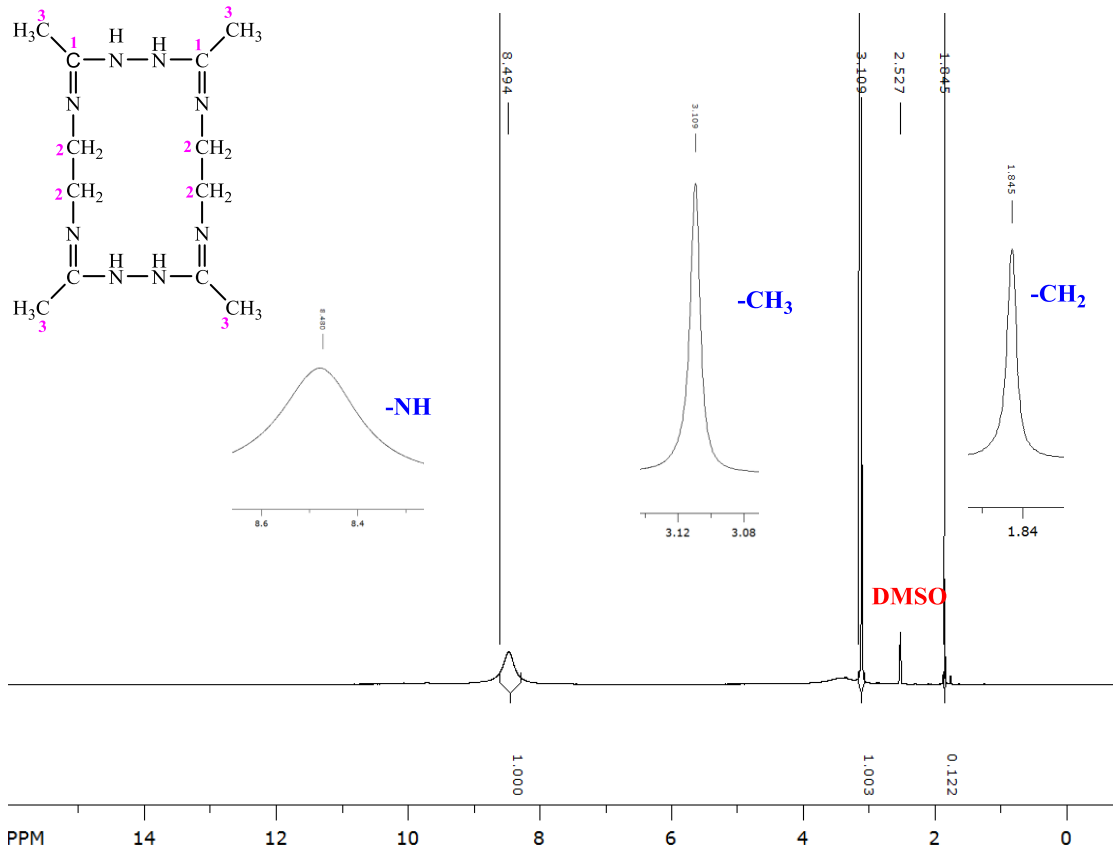
3,8,11,16-tetramethyl-1,2,4,7,9,10,12,15-octaazacyclohexadeca-3,7,11,15-tetraene
(TMADEH)

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

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

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

إشارة عند (2.52 ppm) تعود لبروتونات المذيب (DMSO) ، وإشارة أحادية عند (1.845ppm, S,8H) تعود لبروتونات مجموعة الميثيلين (2) (CH₂)، وإشارة أحادية عند (3.109 ppm,s,12H) تعود لبروتونات مجموعة الميثيل (3) (CH₃) ، وإشارة أحادية عند (8.49ppm,s,4H) تعود لبروتونات زمرة الأمين (NH) كما هو موضح في الجدول (2).



الشكل (1): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹H-NMR المرتبطة
.TMADEH

الجدول (2): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة

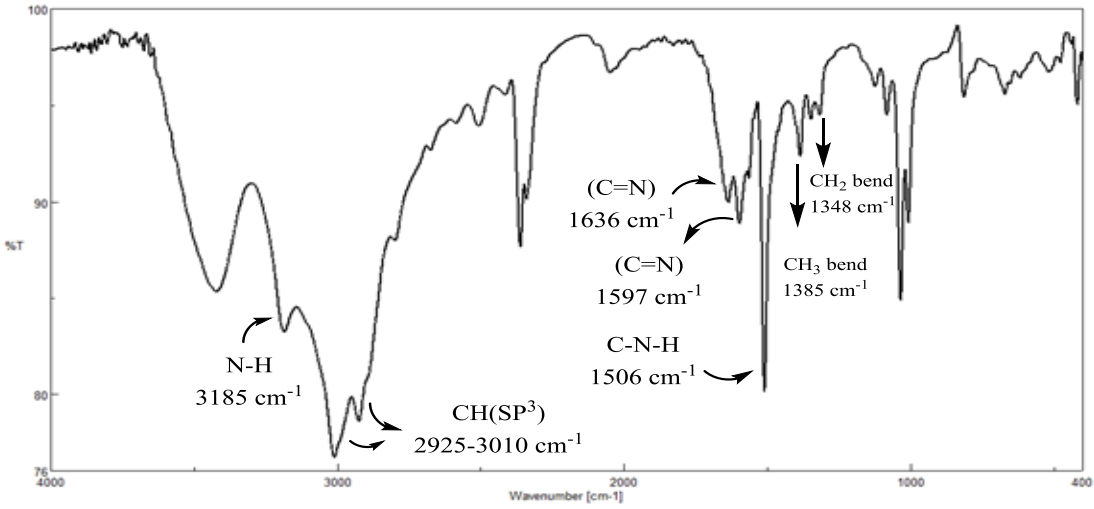
$^1\text{H-NMR}(\delta, \text{ppm})$	الرقم
1.845ppm (8H, s)	$\text{C}_2\text{-H}$
3.109 ppm (12H, s)	$\text{C}_3\text{-H}$
8.49(4H,S)	-NH

وبين الشكل (2) طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني باستخدام محل DMSO المديتر للمرتبطة، حيث لوحظ ظهور انزياح عند (168.60 ppm) عائد لكربون مجموعة الأزوميتين ($\text{C}_1=\text{N}$)، و انزياح عند (36.96 ppm) عائد للكربون (C_2)، بالإضافة لانزياح مجموعات الميتيل (C_3) عند (20.95 ppm) كما هو موضح بالجدول (3).

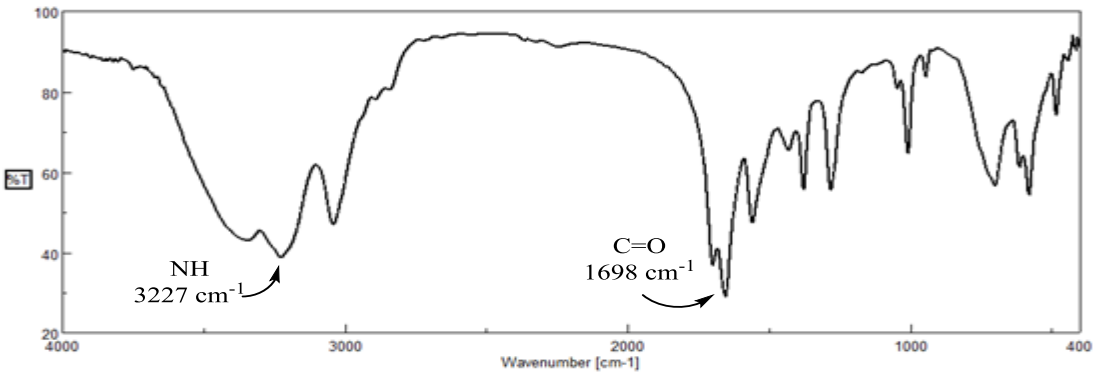
ثانياً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (TMADHE):

تبين من خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (TMADHE) الشكل (3-a) ومقارنته مع طيف المادة الأولية ل 1,2-Diacetylhydrazin الشكل (3-b) وطيف المادة الأولية

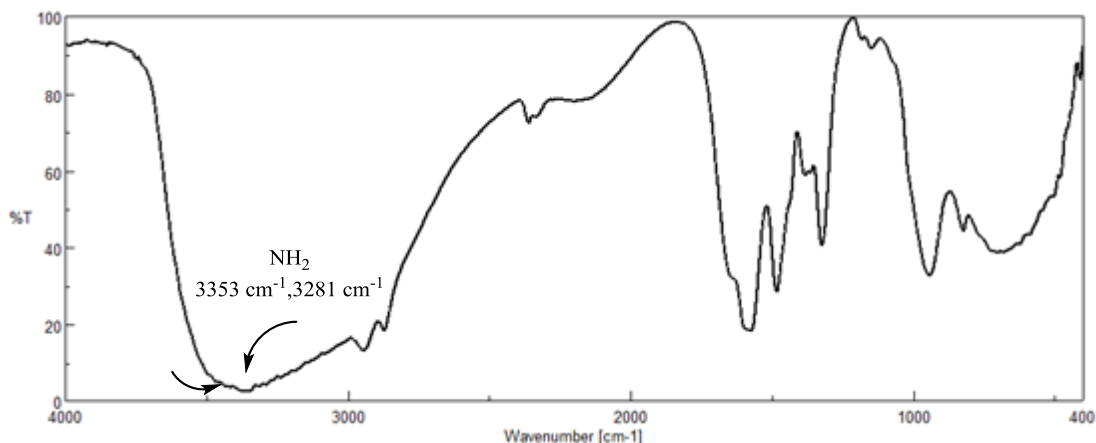
إيتلين ثنائي أمين الشكل (3-c) نلاحظ اختفاء عصابة الامتصاص العائدة لزمرة الكربونيل C=O والتي كانت موجودة عند امتصاص 1698 cm^{-1} واختفاء عصابتي الامتصاص العائدة لزمرة الأمين NH_2 والتي كانت موجودة عند امتصاص 3353 cm^{-1} و 3281 cm^{-1} و ظهور عصابتي امتصاص عند 1636 cm^{-1} و 1597 cm^{-1} عائدة لامتطاط زمرة C=N مما يدل على تشكل الحلقة ، وعصابة امتصاص عند 3185 cm^{-1} عائدة لامتطاط زمرة (NH)، وعصابة امتصاص عند 1506 cm^{-1} عائدة لامتطاط زمرة (C-N-H)، وعصابة امتصاص عند 1385 cm^{-1} عائدة لحني CH_3 ، وعصابة امتصاص عند 1348 cm^{-1} عائدة لحني CH_2 فضلاً عن ظهور عصابتي امتصاص منخفضة الشدة عند (3010 cm^{-1} , 2925 cm^{-1}) عائدة لامتطاط مجموعة $(\text{CH}_{\text{sp}^3})$.



الشكل (3-a) طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (TMADEH)



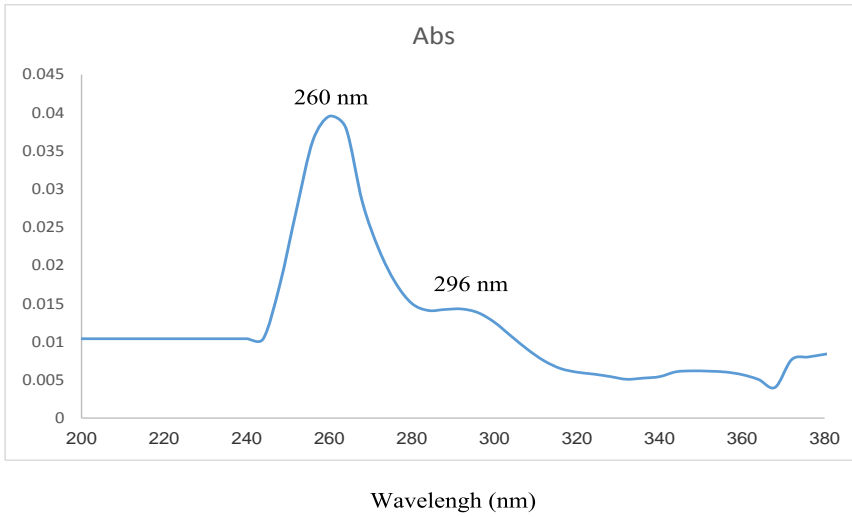
الشكل (3-b) طيف المادة الأولية (1,2-Diacetylhydrazin)



الشكل (3-3) طيف المادة الأولية (إيتلين ثنائي أمين)

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

أظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمرتبطة (TMADDEH) في مذيب دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1cm ، وبدرجة حرارة الغرفة. فمتين واضحتين في 260 (nm, 296nm) كما يوضح الشكل (4) يمكن أن تعزى إلى الانتقالات الالكترونية للمرتبطة حيث تمثل القمة الأولى ذات الشدة الأعلى عند ($\lambda_{max} = 260\text{nm}$) الانتقال الالكتروني من النوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية في مجموعة الإيمين (C=N) ، أما القمة الثانية ذات الشدة الأخفض عند ($\lambda_{max} = 296\text{ nm}$) تمثل الانتقال الالكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على أزواج الكترونية عائدة لمجموعة الإيمين (C=N) وأزواج الكترونية عائدة للأمين (NH).



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

رابعاً: تحديد هوية المرتبطة (TMADEH) باستخدام تقنية التحليل العنصري:

تم اجراء تحليل عنصري للمرتبطة TMADEH ويوضح الجدول (4) تقارب النسب الذرية التي تم الحصول عليها عملياً مع النسب المحسوبة نظرياً

الجدول (4) جدول التحليل العنصري للذرات الداخلة في بنية المرتبطة

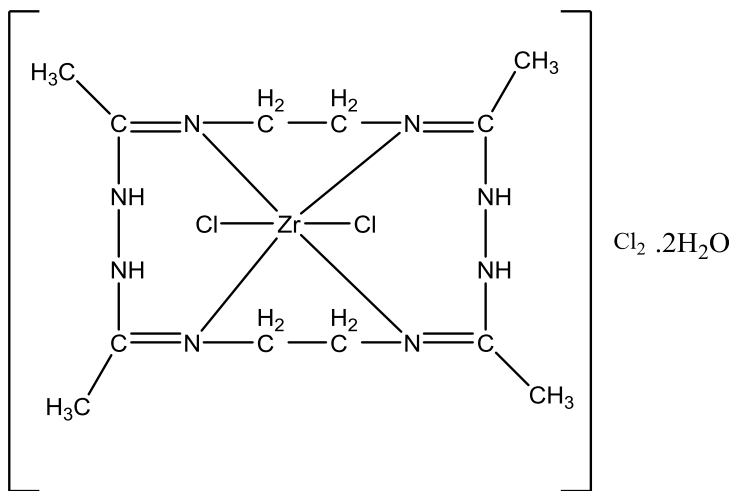
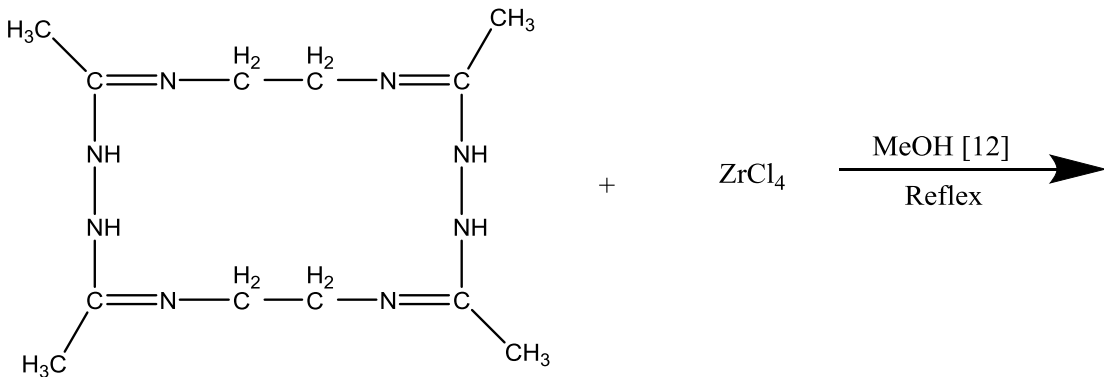
.TMADEH

C ₁₂ H ₂₄ N ₈		العنصر
النسبة عملياً %	النسبة نظرياً %	
49.32	51.40	الكربون C
8.11	8.62	الهيدروجين H
38.01	39.9	الأزوت N

تحضير المعقدات المعدنية باستخدام المرتبطة المصنعة TMADEH :

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

أولاً: دراسة معقد الزركونيوم:



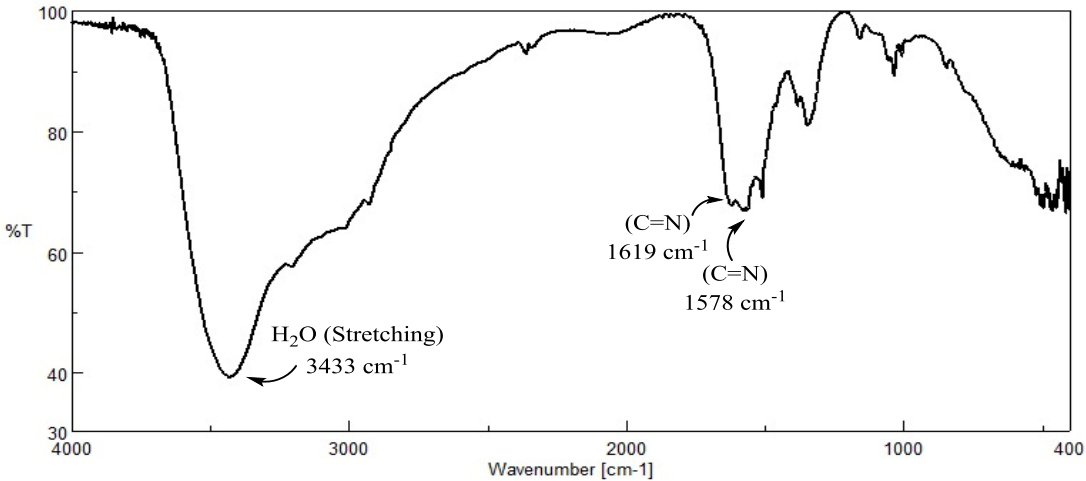
وتمت دراسة بنية المعقد المقترحة من خلال مطيافيات (UV-ViS , FT-IR) :

أولاً : مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Zr (TMADEH)Cl_2] Cl_2 .2H_2O$:

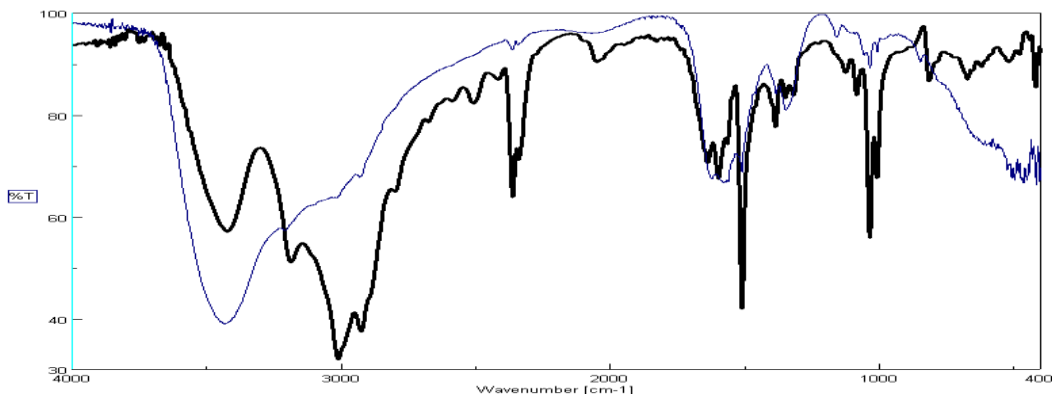
نورد في الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Zr (TMADEH)Cl_2] . Cl_2 .2H_2O$ فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة (TMADEH) الشكل (3-3) (a) ، حيث يلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) من القيمة ($1636 cm^{-1}$) في المرتبطة ، إلى القيمة

($1619 cm^{-1}$) في المعقد، وانزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) من القيمة ($1597 cm^{-1}$) في المرتبطة ، إلى القيمة ($1578 cm^{-1}$) في المعقد مما يدل على حدوث التساند في المواقع المذكورة .

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



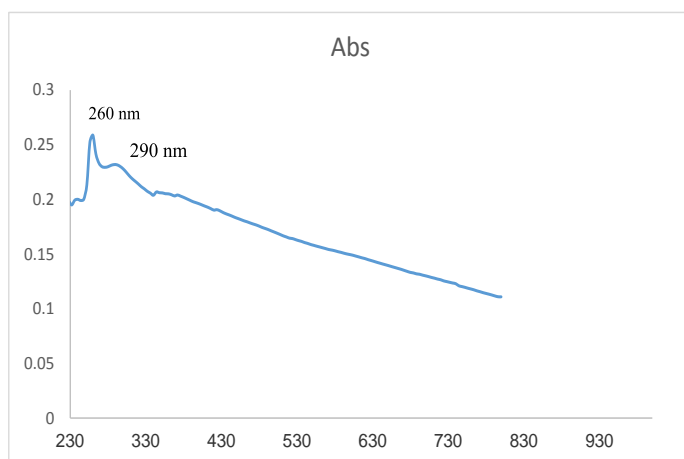
الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Zr (TMADEH)Cl_2] Cl_2 .2H_2O$



الشكل (6) مطابقة بين طيف المرتبطة ومعقد $[Zr (TMADEH)Cl_2] Cl_2 \cdot 2H_2O$

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[Zr (TMADEH)Cl_2] Cl_2 \cdot 2H_2O$

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[Zr (TMADEH)Cl_2] Cl_2 \cdot 2H_2O$ وجود قمتين الأولى تقع عند $(\lambda_{max} = 260 \text{ nm})$ وهي عائدة للانتقال الإلكتروني $(\pi \rightarrow \pi^*)$ نتيجة لاحتواء المعقد على روابط ثنائية في $(C=N)$ ، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند $(\lambda_{max} = 290 \text{ nm})$ وهي عائدة للانتقال الإلكتروني $(n \rightarrow \pi^*)$ نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة موجودة على نتروجين مجموعة الأزوميتين مع المعدن والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل، مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (TMADEH) الشكل (4) وذلك نتيجة التساند مع أيونات الشاردة المعدنية .



الشكل (7) طيف (UV-Visbil) للمعدن $[Zr (TMADDEH)Cl_2] Cl_2 .2H_2O$

ثالثاً: قياس الناقلية الكهربائية والكشف عن الكلور للمعدن $[Zr$

$:(TMADDEH)Cl_2] Cl_2 .2H_2O$

❖ قمنا بقياس الناقلية الكهربائية للمعدن باستخدام مذيب دي ميثيل فورم اميد

(DMF) حيث كانت ناقلية المعدن تساوي $190 \mu.s$ مع الاخذ بعين الاعتبار

ناقلية المحل $2 \mu.s$ وهذا يدل على أن المعدن كهربي.

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

يحل (0.01 g) من المعدن المعدني المحضر مع كمية مناسبة من دي ميثيل 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

تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في الكرة الخارجية .

نرشح ونأخذ الرشاحة الحاوية على الكرة الداخلية للمعدن و نقوم بتخريب المعدن

بإضافة عدة قطرات من حمض الأزوت ونسخن قليلاً ثم نقوم بإضافة نترات الفضة

فملاحظ تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية. ماجعلنا 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 0.0159 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 ZrO_2 وكان وزنه 0.0033 g

حساب نسبة المعدن:

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

$$16.60\% = 100 \times \frac{91.244}{549.441} =$$

النسبة المئوية النظرية للزركونيوم = 16.60%

✓ النسبة المئوية العملية للزركونيوم:

كل 123.2228 g من ZrO_2 تحوي 91.224 g من Zr

كل 0.0033 g من ZrO_2 تحوي X من Zr

$$X = 0.0024\text{ g}$$

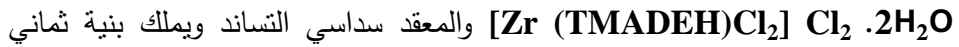
وبالتالي نسبة النيكل العملية في المعقد = $100 \times \frac{0.0024}{0.0159} = 15.09\%$

النسبة المئوية العملية للزركونيوم = 15.09%

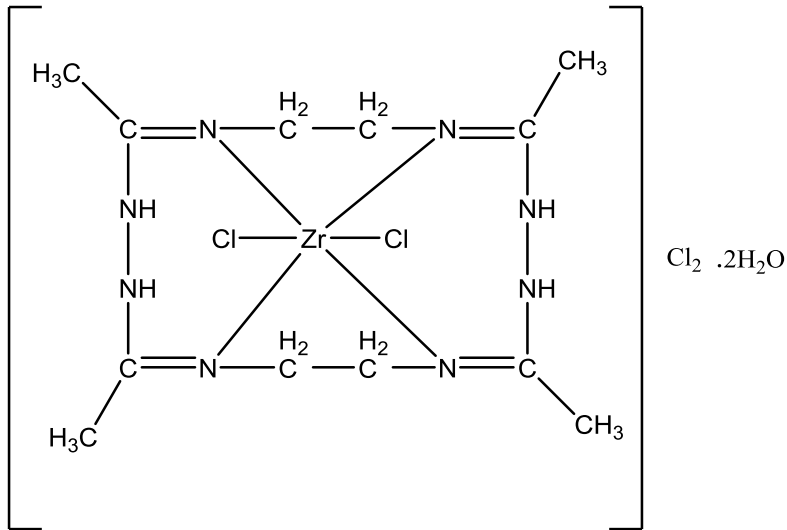
وهذا يؤكد أن معقد الزركونيوم هو معقد أحادي النوى ويملك الصيغة:



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

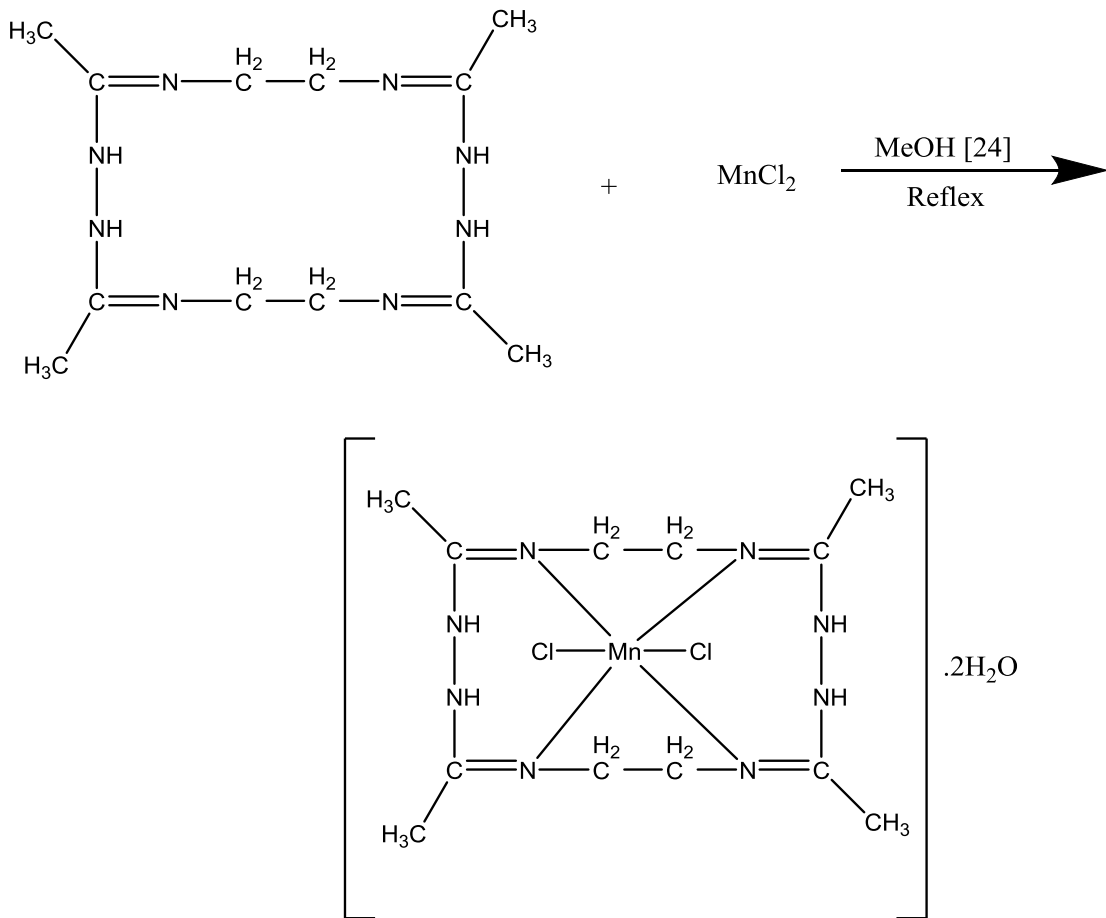


وجوه



ثانياً: دراسة معقد المنغنيز:

تم اصطناع معقد المنغنيز $[Mn(TMADEH)Cl_2] \cdot 2H_2O$ وفق التفاعل الآتي :

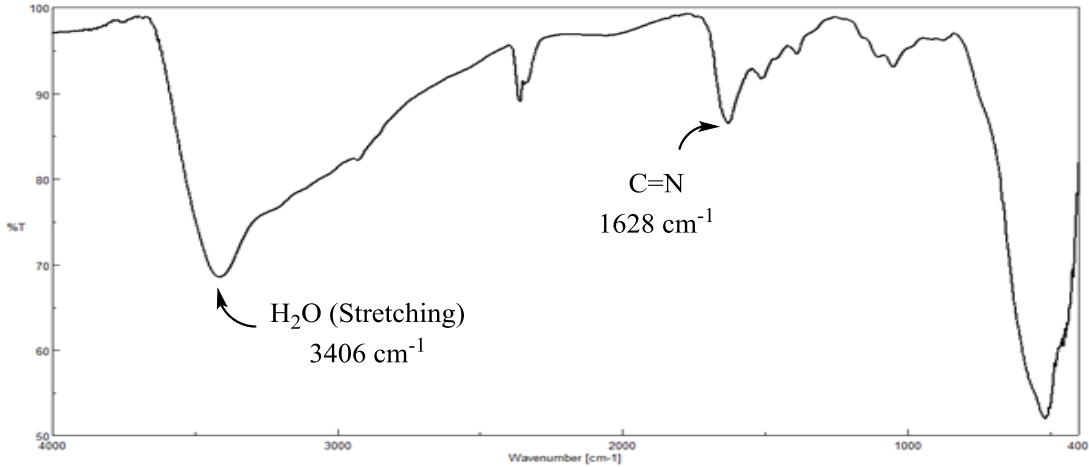


وتمت دراسة بنية المعقد المقترحة من خلال مطيافيات (UV-Vis , FT-IR) :

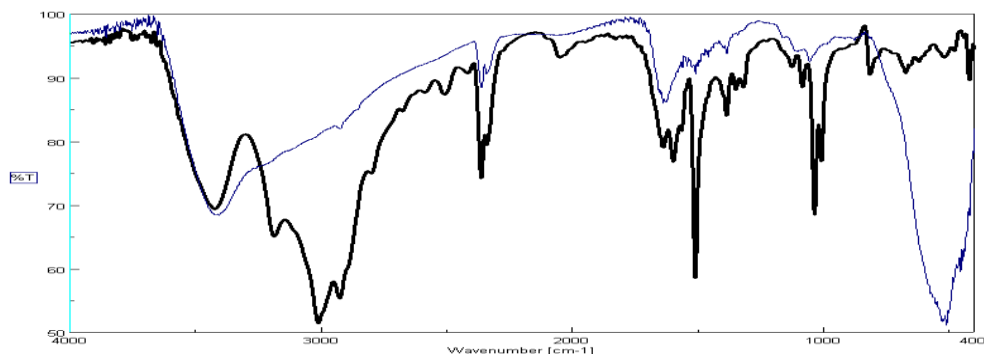
أولاً : مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Mn (TMADEH)Cl_2].2H_2O$:

نورد في الشكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Mn (TMADEH)Cl_2].2H_2O$ من خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة (TMADEH) الشكل (3-a) ، حيث يلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) من القيمة (1636 cm^{-1}) في المرتبطة ، إلى القيمة (1628 cm^{-1}) في المعقد، مما يدل على حدوث التساند في المواقع المذكورة .

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



الشكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Mn (TMADEH)Cl_2].2H_2O$

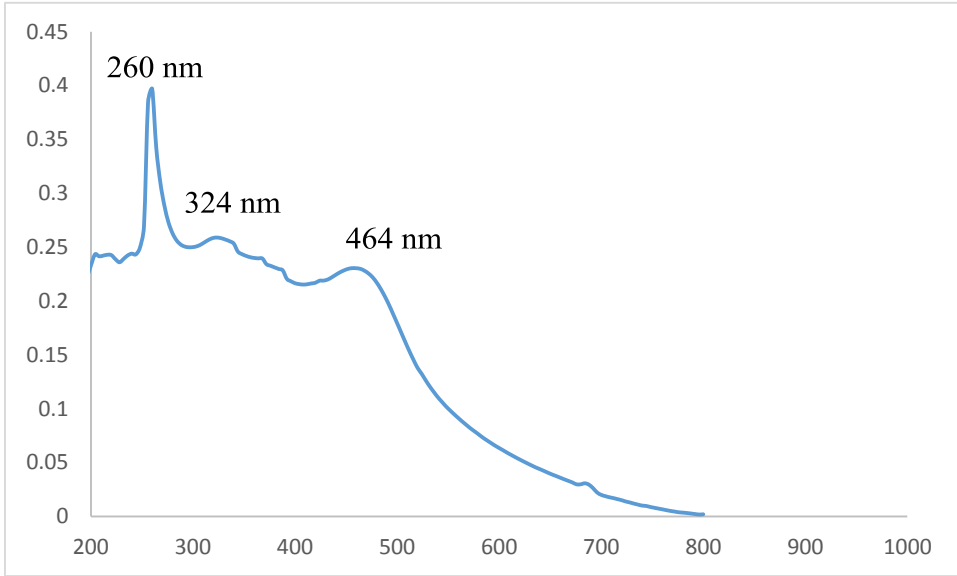


الشكل (9) مطابقة بين طيف المرتبطة ومعقد $[Mn (TMADEH)Cl_2].2H_2O$

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[Mn (TMADEH)Cl_2].2H_2O$:

نلاحظ في طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعقد $[Mn (TMADEH)Cl_2].2H_2O$ الشكل (10) وجود قمتين الأولى تقع عند $(\lambda_{max} = 260 \text{ nm})$ وهي عائدة للانتقال الإلكتروني $(\pi \rightarrow \pi^*)$ نتيجة لاحتواء المعقد على روابط ثنائية في $(C=N)$ ، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند $(\lambda_{max} = 324 \text{ nm})$ وهي عائدة للانتقال الإلكتروني $(n \rightarrow \pi^*)$ نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة موجودة على نيتروجين مجموعة الأروميتين مع المعدن والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأكبر، ووجود قمة عند

$(\lambda_{max} = 464 \text{ nm})$ عائدة لانتقال d-d ، مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (TMADEH) الشكل (4) وذلك نتيجة التساند مع أيونات الشاردة المعدنية .



الشكل (10) طيف (UV-Visbil) لمعقد $[Mn(TMADEH)Cl_2].2H_2O$

ثالثاً: قياس الناقلية الكهربائية والكشف عن الكلور للمعقد $[Mn(TMADEH)Cl_2].2H_2O$

- ❖ قمنا بقياس الناقلية الكهربائية حيث كانت تساوي $4.5 \mu.s$ 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: 12.5%

والنسبة المئوية العملية وكانت تساوي: 11.45%

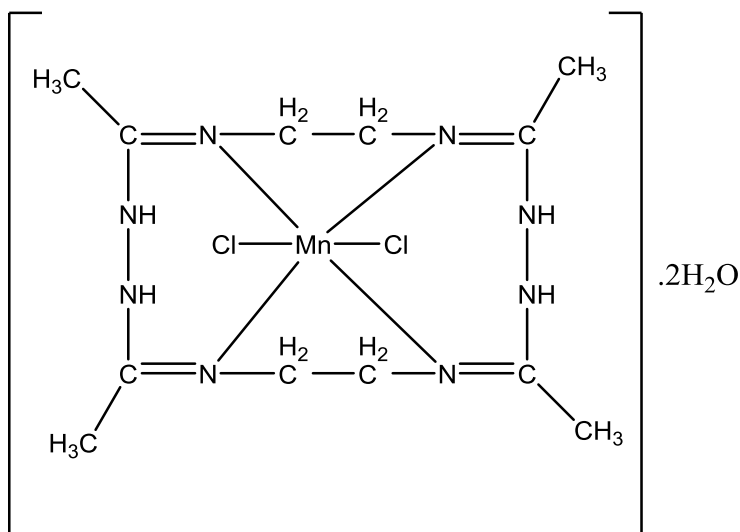
وهذا يؤكد أن معقد المنغنيز هو معقد أحادي النوى ويملك الصيغة [Mn



واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقد المحضر نقترح له

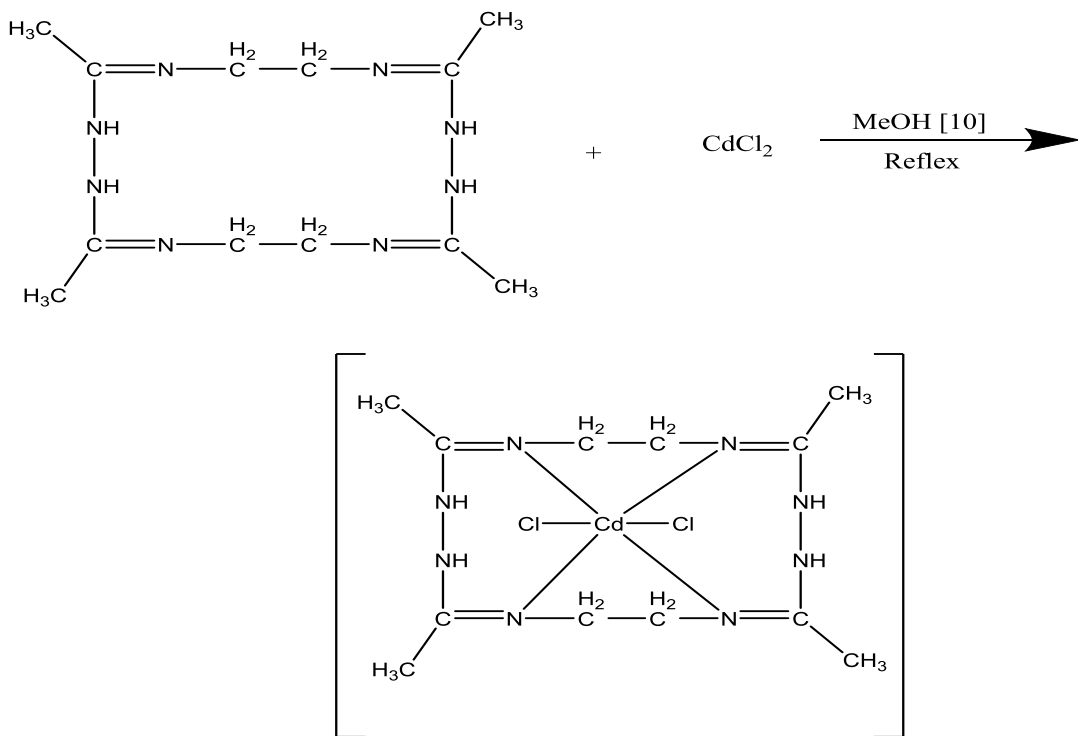
الصيغة:

[Mn (TMADEH)Cl₂].2H₂O والمعقد سداسي التساند و يملك بنية ثماني وجوه.



ثالثاً: دراسة معقد الكاديوم:

تم اصطناع معقد الكاديوم $[Cd (TMAD\dot{E}H) Cl_2]$ وفق التفاعل الآتي :



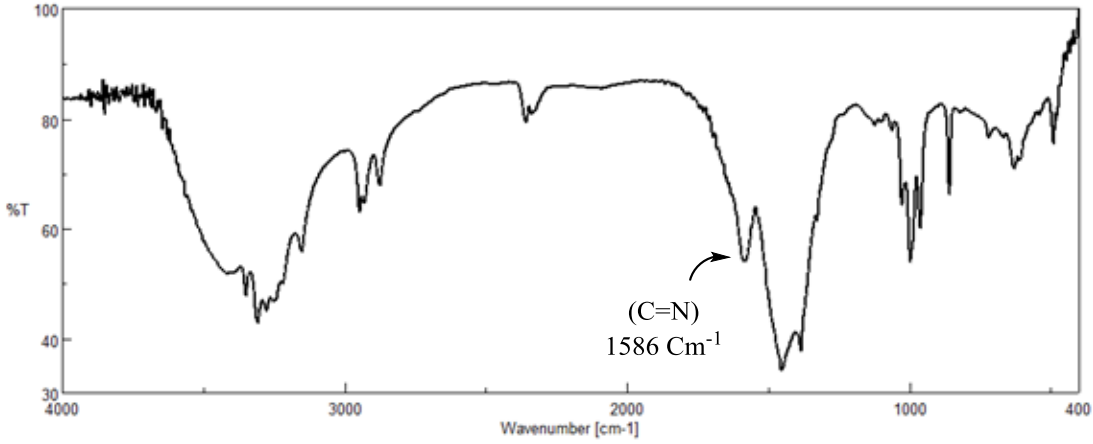
وتمت دراسة بنية المعقد المقترحة من خلال مطيافيات (UV-ViS , FT-IR) :

أولاً : مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cd (TMAD\dot{E}H) Cl_2]$:

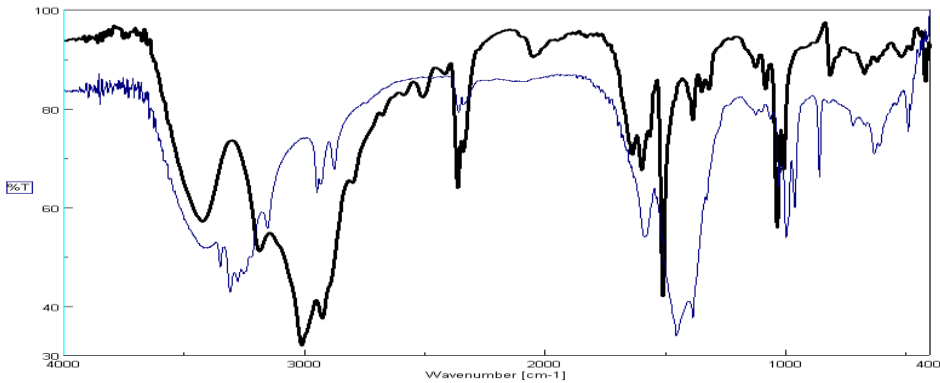
نورد في الشكل (11) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cd (TMAD\dot{E}H) Cl_2]$ فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة (TMADDEH) الشكل (3-a) ، حيث يلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) من القيمة (1636

cm^{-1} في المرتبطة ، إلى القيمة إلى القيمة (1586 cm^{-1}) في المعقد مما يدل على حدوث التساند في المواقع المذكورة .

مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون المعدني Cd^{2+} مع المرتبطة (TMADEH) يمكن أن يتم من خلال ذرات نتروجين مجموعة الأزوميتين (C=N) .



الشكل (11) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Cd} (\text{TMADEH}) \text{Cl}_2]$

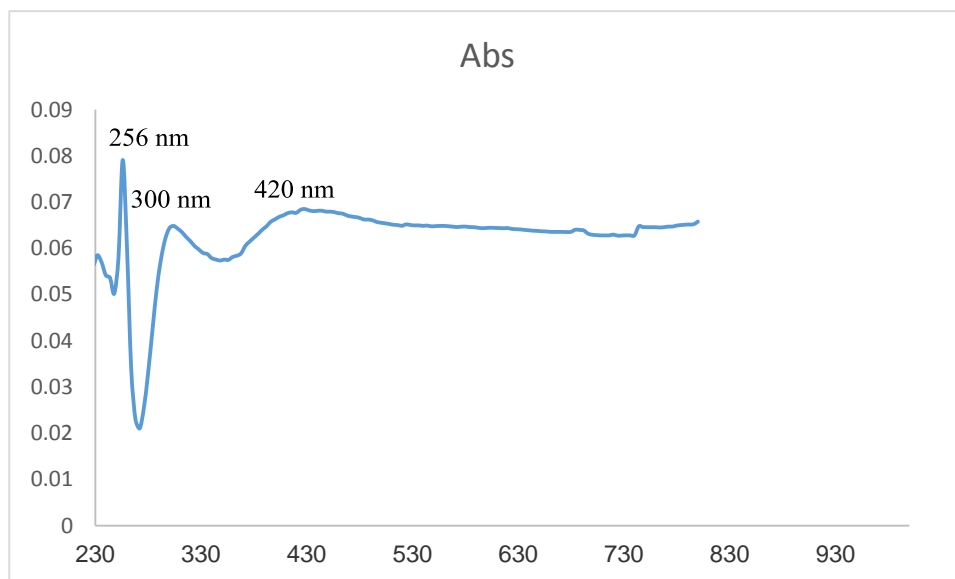


الشكل (12) مطابقة بين طيف المرتبطة ومعقد $[\text{Cd} (\text{TMADEH}) \text{Cl}_2]$

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد [Cd (TMADDEH) Cl₂]:

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد [Cd (TMADDEH) Cl₂] الشكل (13) وجود قمتين الأولى تقع عند ($\lambda_{max} = 256 \text{ nm}$) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المعقد على روابط ثنائية في (C=N)، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند

($\lambda_{max} = 300 \text{ nm}$) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج الكرونية حرة موجودة على نتروجين مجموعة الأزوميتين مع المعدن والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأعلى، ووجود قمة عند ($\lambda_{max} = 420 \text{ nm}$) عائدة للانتقال d-d مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (TMADDEH) الشكل (4) وذلك نتيجة التساند مع أيونات الشاردة المعدنية .



الشكل (13) طيف (UV-Visbil) لمعقد [Cd (TMADDEH) Cl₂]

ثالثاً: قياس الناقلية الكهربائية والكشف عن الكلور للمعقد [Cd (TMADEH) Cl₂]:

❖ قمنا بقياس الناقلية الكهربائية حيث كانت تساوي $75 \mu.s$ 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:

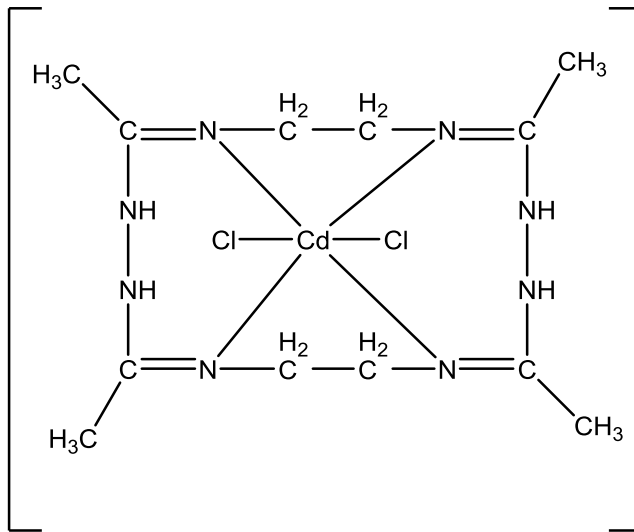
وبنفس الطريقة السابقة تم حساب النسبة المئوية النظرية وكانت تساوي: % 24.24

والنسبة المئوية العملية وكانت تساوي: % 24.26

وهذا يؤكد أن معقد الكوبالت هو معقد أحادي النوى ويملك الصيغة [Cd (TMADEH) Cl₂]

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

[Cd (TMADEH) Cl₂] و المعقد سداسي التساند ويملك بنية ثماني وجوه.



الجدول (5): التواترات الأساسية في أطياف (FT-IR) للمركبات المحضرة

Comp.	N-H $\bar{\nu}$ (Cm^{-1})	(C=N) $\bar{\nu}$ (Cm^{-1})	C-N-H $\bar{\nu}$ (Cm^{-1})	CH ₃ bend $\bar{\nu}$ (Cm^{-1})	CH ₂ bend $\bar{\nu}$ (Cm^{-1})
TMADEH	3185	1636 1575	1506	1385	1348
[Zr (TMADEH)Cl₂] Cl₂.2H₂O	3208	1619 1578	1509	1384	1348
[Mn (TMADEH)Cl₂].2H₂O	-	1628	1509	1384	1339
[Cd (TMADEH) Cl₂]	3151	1586	-	1348	1340

الجدول (6) الامتصاصات فوق البنفسجية والمرئية للمركبات المحضرة:

<i>Comp.</i>	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	<i>d-d</i>
TMADEH	264 nm	296 nm	-----
[Zr (TMADEH)Cl ₂] Cl ₂ .2H ₂ O	260 nm	290 nm	-----
[Mn (TMADEH)Cl ₂].2H ₂ O	260 nm	324 nm	464
[Cd (TMADEH) Cl ₂]	256 nm	300 nm	420

الجدول (7) : نتائج تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

<i>Comp.</i>	Metal ratio	
	Calculated %	(Found) %
Zr (TMADEH)Cl ₂] Cl ₂ . .2H ₂ O	17.76	16.60
[Mn (TMADEH)Cl ₂].2H ₂ O	12.5	11.45
[Cd (TMADEH) Cl ₂]	24.24	24.26

الجدول (8) نتائج قياس الناقلية الكهربائية المولية للمعقدات المحضرة :

<i>Comp.</i>	الناقلية الكهربائية المولية ($\Omega^{-1} \cdot \text{Cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Zr (TMADEH)Cl ₂] Cl ₂ . .2H ₂ O	190
[Mn (TMADEH)Cl ₂].2H ₂ O	4.5
[Cd (TMADEH) Cl ₂]	75

5 النتائج:

- 1) تم اصطناع مرتبطة حلقيه جديدة تترا (ميتيل آزوميتين) -ثنائي ايتلين هيدرازيد (TMADEH) من النمط N_4 .
- 2) تم اصطناع ثلاث معقدات جديدة لأيونات الزركونيوم والمنغنيز والكاديوم.
- 3) أظهرت دراسة الناقلية الكهربائية لمعقد الزركونيوم أنه ينتمي إلى الكهرليتات ثلاثية الأيونات، في حين أن معقدي المنغنيز والكاديوم غير كهرلتيّة.
- 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. Vigato PA, Tamburini S, Bertolo L. The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*. 2007 Jun 1;251(11-12):1311-492.
2. Mewis RE, Archibald SJ. Biomedical applications of macrocyclic ligand complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2010 Aug 1;254(15-16):1686-712.
3. Korybut-Daszkiewicz B, Bilewicz R, Woźniak K. Tetraimine macrocyclic transition metal complexes as building blocks for molecular devices. *Coordination Chemistry Reviews*. 2010 Aug 1;254(15-16):1637-60.
4. Kamboj M. *Macrocyclic Metal Complexes: Synthesis and Characterization*.
5. Aiyelabola T, Jordaan J, Otto D, Akinkunmi E. Syntheses, Characterization, Antimicrobial Activity and Extraction Studies of Tetraaza Macrocyclic/Linear Schiff Bases Derived from Benzene-1, 4-Dicarboxaldehyde and Their Coordination Compounds. *Advances in Biological Chemistry*. 2021 May 11;11(3):79-105.
6. Shanker K, Rohini R, Ravinder V, Reddy PM, Ho YP. Ru (II) complexes of N₄ and N₂O₂ macrocyclic Schiff base ligands: Their antibacterial and antifungal studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009 Jul 1;73(1):205-11.
7. Chandra S, Tyagi M, Agrawal S. Spectral and antimicrobial studies on tetraaza macrocyclic complexes of PdII, PtII, RhIII and IrIII metal ions. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2011 Jan 1;15(1):49-54.
8. Khan S, Nami SA, Siddiqi KS. Synthesis, spectroscopic and thermal studies of transition metal complexes derived from benzil and diethylenetriamine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2007 Oct 1;68(2):269-74.