اصطناع وتوصيف مرتبطة جديدة للحمض الأميني الفالين ومعقّداتها مع المعادن (Co^{II}،Cu^{II},Cd^{II})

طلال الحسن*، فائز حزواني، خالد الزبر*****

ملخص البحث

تمّ تحضير المرتبطة (VHMB) بطريقتين الأولى الطريقة التقليدية وذلك وفق تفاعل تكاثف الحمض الأميني Valin و 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd ليعطي أساس شيف من النمط NO_2، أما الطريقة الثانية فهي طريقة الطحن باستخدام هاون ومدقة بدون استخدام مذيب، ثُمّ حُضّرت المعقّدات المعدنية للمرتبطة (VHMB) مع أيونات المعادن التالية(Co^{II} ,Cu^{III},Cd^{II})وبنسبة مولية(1:1) كما هو موضح في الصيغ الآتية:

.[Co(VHMB)Cl],[Cu(VHMB)Cl],[Cd(VHMB)Cl]

دُرست بعض الخصائص الطيفية للمرتبطة والمعقّدات المحضّرة من خلال مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FT-IR) وطيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني (^{1}H-NMR,^{13}C-NMR)ومطيافية (UV-VIS). أظهرت نتائج الدراسة توافقا مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضّرة، قيست الناقلية للمركبات وتبين أنّ جميع هذه المركبات غير كهرليتية، كما أعطت طريقة الطحن مردوداً أعلى بالمقارنة بالطريقة التقليدية.

كلمات مفتاحية: أحماض امينية، الفالين، أسس شيف، معقدات معدنية.

*) **طالب ماجستير كيمياء لا عضوية في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة البعث– حمص– سوريا.**

) **دكتور في قسم الكيمياء – كلية العلوم– جامعة البعث– حمص– سوريا.

***) **دكتور في قسم الكيمياء – كلية العلوم– جامعة الفرات– حمص– سوريا.**

Synthesis and characterization of valine amino acid and its complexes with metals (Co^{II}, Cu^{II}, Cd^{II})

Talal Alhassan* , **Faez hzwany**** , **Kaled alzobar*****

Abstract

The ligand (VHMB) was prepared using two methods. The first method involved grinding valine amino acid (Valine) and 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde in an agate mortar without the use of a solvent. The second method was the traditional method, where the condensation reaction between Valine and 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde was carried out to form a Schiff base of the NO_2-type. The ligand (VHMB) was then complexed with divalent metal ions (Co^{II},Cu^{II}, Cd^{II}) in a 1:1 molar ratio, resulting in the formation of the following metal complexes: [Cd (VHMB)Cl], [Cu (VHMB)Cl], and [Co (VHMB)Cl].

The ligand and prepared complexes were characterized using various spectroscopic techniques such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), proton and carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy (1H-NMR, 13C-NMR), and UV-visible spectroscopy (UV-VIS)., revealing that all of these compounds were non-electrolytes. Additionally, the grinding method yielded higher yields compared to the traditional method.

Keywords: Amino Acids, Valin, Schiff bases, Metal Complexes.

***) inorganic Chemistry Master Student- Department of chemistry-Faculty of science-Albaath university Homs-Syria.**

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

*****) professor, Department of chemistry-Faculty of science- Al-Furat university - Syria**

1- مقدمة:

تُعتبر كيمياء المعقّدات في الماضي تحديًا بالنسبة للعلماء، حيثُ كانت مركبات غير عادية وصعبة التفسير وفقًاً للنظريات المعروفة في ذلك الوقت. وبناءً على الاكتشافات العلمية والتقدم في مجال الكيمياء، أصبح لدينا الآن فهمًاً أعمق لبعض هذه المركبات وتفاعلاتها [3-2-1]، من بين هذه المركبات المهمة، نجد الكلوروفيل والهيموغلوبين وسيسبلاتين، وهذا ما جذب اهتمام الباحثين لاكتشاف واصطناع مركبات أخرى [5-4].

إنّ أسس شيف المشتقة من الأحماض الأمينية هي إحدى هذه المركبات التي استُخدمت كمرتبطات لاصطناع معقدات معدنية إذ يتمُّ الحصول عليها من خلال تفاعل تكاثف بين مجموعة الأمين في الأحماض الأمينية ومجموعة الكربونيل في (الألدهيدات / الكيتونات) [8-7-6]، أبدت هذه المركبات ثباتيه عالية وذوبانية أكبر في المذيبات العضوية مقارنةً بأسس شيف التقليدية [10–9]، كما يلعب الأس الهيدروجيني دوراً هامّاً في تفاعل تكاثف الأحماض الأمينية مع الألدهيدات. وفي الغالب يتطلب تكوين أسس شيف المشتقة من الأحماض الأمينية وجود أساس وذلك بسبب تأثير أيون الزيترون (NH_3^+) [12–11].

مؤخراً زاد عدد الأوراق البحثية التي تتناول التطبيقات الاصطناعية أو التحليلية أو الطبية الحيوية للمرتبطات التي تحتوي على حمض أميني ومعقّداتها زيادةً كبيرةً في السنوات القليلة الماضية[13] ، وذلك لأن الأحماض الأمينية تتمتع بأهمية خاصة عند مقارنتها مع المركبات الكيميائية الأخرى، بمعنى أنها تعتبر حجر الأساس للكائنات الحية كونها تُشكل الوحدات الأساسية لبناء البروتينات[15-14]، وعلاوةً على ذلك تحتوي في هيكلها على مجموعات رئيسية وهي مجموعة الأمين ومجموعة الكربوكسيل ممّا يجعلها مركبات مخلبية جيدة وقادرة على تكوين معقدات مستقرة مع الأيونات المعدنية وأظهار أنشطة بيولوجية كبيرة[17-16].

تضمنت الطرق التقليدية لاصطناع قواعد شيف استخدام ظروف قاسية، مثل درجات الحرارة المرتفعة والمحفزات الحمضية أو القاعدية، والتي يمكن أن تولد منتجات ثانوية ضارة، ولهذا اكتسبت الطرق الاصطناعية الخضراء لتخليق قواعد شيف اهتمامًا كبيرًا في السنوات الأخيرة بسبب الحاجة إلى أساليب أكثر صديقة للبيئة واستدامة في إنتاج المواد الكيميائية، وإعطاء مردوداً أفضل، وزمن تفاعل أقل مقارنةً مع الطريقة التقليدية [18].

2- هدف البحث:

يهدف البحث إلى:

1- اصطناع المرتبطة الجديدة (VHMB) وذلك انطلاقاً من الحمض الأميني الفالين و2-هيدوكسي3-ميتوكسي البنزالدهيد بطريقتين التقليدية والطحن.

2- تحضير عدد من المعقدات المعدنية لهذه المرتبطة وذلك مع بعض أيونات المعادن الانتقالية Co^{II},Cu^{II},Cd^{II}.

3- إثبات بنية المرتبطة والمعقدات المحضرة بالطرائق الطيفية والتقانات المتاحة.

3- القسم التجريبي:

3-1 التجهيزات والأدوات المستخدمة:

- جهاز الطنين النووي المغناطيسي بروتوني وكربوني نموذج400MHz من شركةBruker.
- جهاز الأشعة تحت الأحمر IR نموذج (FT-IR-410) من شركة Jasco اليابانية– قسم الكيمياء – جامعة البعث – سوريا.

- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية(Vis-UV) من شركة Jasco اليابانية(جامعة البعث) .
- جهاز قياس الناقلية الكهربائية (جامعة البعث).
- جهاز درجة الأنصهار (جامعة البعث).
- مجفف لتجفيف العينات من انتاج شركة(memmert).
- مرمدة من نوع (Carbolite) يصل مجالها حتى الدرجة $1100\ ^oC$
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي.
- ميزان تحليلي حسّاس بدقة تصل إلى (0.0001gr).
- مجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة.

3-2 المواد المستخدمة:

- الفالين ($C_5H_{11}NO_2$) انتاج شركة (MERCK) بنقاوة (98%).
- 2-هيدروكسي-3-ميتوكسي البنزالدهيد($C_8H_8O_3$) انتاج شركة (BDH) بنقاوة (98%).
- هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)انتاج شركة (BDH) بنقاوة (% 99).
- إيثانول، ميتانول، كلوروفورم، هكسان، دي مثيل السلفوكسيد، انتاج شركة (BDH).

- كلوريد الكوبالت (II) اللامائي $CoCl_2$ (Anhydrous chloride Cobalt) من إنتاج شركة (Merck)بنقاوة98%.

- كلوريد النحاس(II) اللامائي $CuCl_2$ (Anhydrous chloride Copper) من إنتاج شركة(Merck) بنقاوة98%.

- كلوريد الكادميوم(II) اللامائي $CdCl_2$ (Anhydrous chloride Copper) من إنتاج شركة(Merck) بنقاوة98%.

-

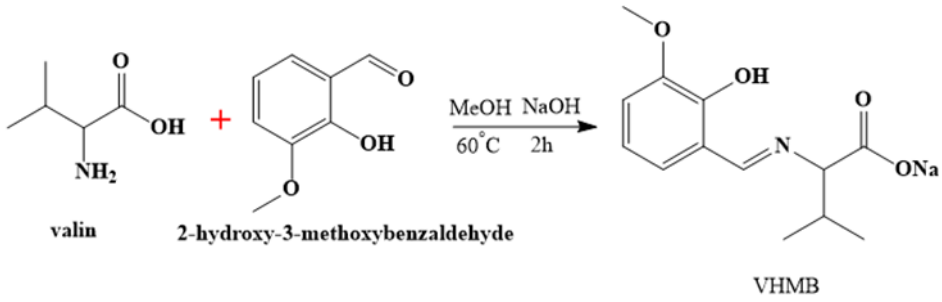
4- القسم العملي:

4-1- تحضير المرتبطة (VHMB):

تم تحضير المرتبطة

sodium (S, E)-2-((2-hydroxy-3-methoxybenzylidene) amino)-3-methylbutanoate (VHMB)

وذلك وفق المخطط الآتي:



الطريقة الأولى: الطريقة التقليدية

نضع في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (100ml) مزودة بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس(0.117gr,1mmol) من الفالين المذاب في(15ml) ميتانول نقي حاوي على(,0.04gr-1mmol)هيدروكسيد الصوديوم ، وأجري التسخين مع التحريك حتى تمام الانحلال للمادة وذلك عند الدرجة ($50C^o$) ، بعد ذلك اضيف (0.152gr-1mmol) 2–هيدوكسي3–ميتوكسي البنزالدهيد المذاب في (10ml) ميتانول بالتنقيط مع استمرار تحريك مزيج التفاعل عند درجة الحرارة 60^oC ولمدة (2) ساعة، ومراقبة سير التفاعل عن طريق كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة حتى النهاية .بعد ذلك اختزل المحلول السابق الى النصف وترك في درجة حرارة المخبر لمدة 24 ساعة. حصلنا على راسب اصفرلماع تم تنقيته عن طريق غسله بالهكسان الساخن ثم إعادة بلورته بالإيثانول الساخن، كان وزنه بعد التجفيف (0.1933g) وبلغ مردود التفاعل (70.80%).

قمنا بقياس درجة الانصهار للمرتبطة ولوحظ أنها تبلغ $140\text{-}142^oC$ وهي تختلف عن درجة انصهار المواد الأولية حيث أن درجة انصهار الحمض الاميني الفالين 298°C والألدهيد المستخدم40°C مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد.

الطريقة الثانية: طريقة الطحن

تعد هذه الطريقة من طرائق الاصطناع الصديقة للبيئة حيث تم اصطناع المرتبطة (VHMB) وفق الخطوات الاتية:

تم وزن الفالين (0.117gr,1mmol) وهيدروكسيد الصوديوم (0.04gr,1mmol) ووضعهما في هاون وتم طحنهما باستمرار حتى أصبحت الخليط لزجًا، ثم تم إضافة-2هيدروكسي-3-ميتوكسي البنزالدهيد (0.152gr,1mmol) وطحنه بشكل مستمر حتى

تحول لون المواد المتفاعلة إلى الأصفر، وتم الحصول على مسحوق صلب بعد حوالي 30 دقيقة. تمت عملية التفاعل في درجة حرارة الغرفة، بعد ذلك غسل المنتج بالهكسان الساخن، ثم إعادة بلورته بالإيثانول الساخن، كان وزنه بعد التجفيف (0.2084gr) وبلغ مردود التفاعل (76.33%) [19].

4-2 الطريقة العامة لتحضير معقدات المعادن (Cu^{II},Co^{II},Cd^{II}) مع المرتبطة (VHMB):

1) يوضع في حوجلة كروية ثنائية الفتحة سعة (100ml) مزودة بقضيب مغناطيسي(للتحريك) ومبرد عكوس(0.338gr-1mmol) من المرتبطة المصنعة مذابة في (15ml) من الميتانول.

2) يذاب (1mmol) من كلوريدات المعادن الثنائية اللامائية MCl_2 في(10ml) ميتانول (الإضافة بالتنقيط على مدى15دقيقة).

3) يجري غليان مرتد (Reflux) لمدة (5) ساعات عند درجة (68ºC) مع التحريك.

4) بعد ذلك يختزل الحجم تقريبا الى (5ml).

5) يبرد الناتج في درجة حرارة الغرفة ويترك الى اليوم الثاني ويفصل الراسب ويغسل بالكلوروفورم ومن ثم ببضع قطرات من الماء وأخيرا بثاني اتيل الايثر، ثم جفف ووزن وحسب المردود.

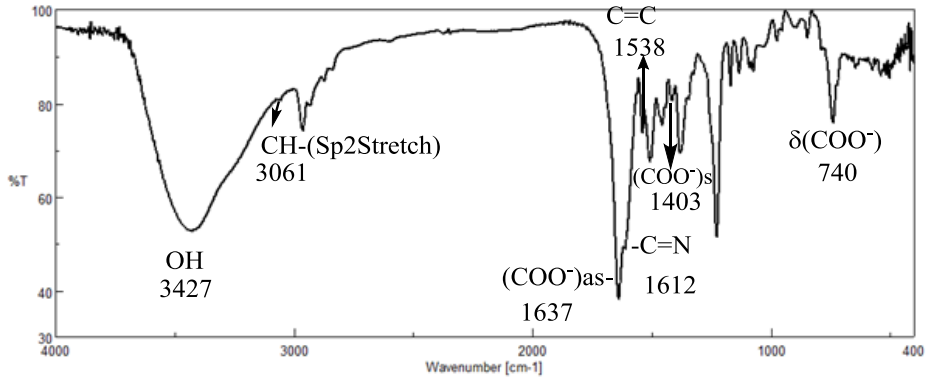
5- النتائج والمناقشة:

5-1- دراسة بنية المرتبطة:

تم اصطناع المرتبطة (VHMB) وللتأكد من هويتها تم دراستها وفق المطيافيات الاتية (FT-IR) و(VU-VIS) و(^{1}H-NMR) و(^{13}C-NMR).

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

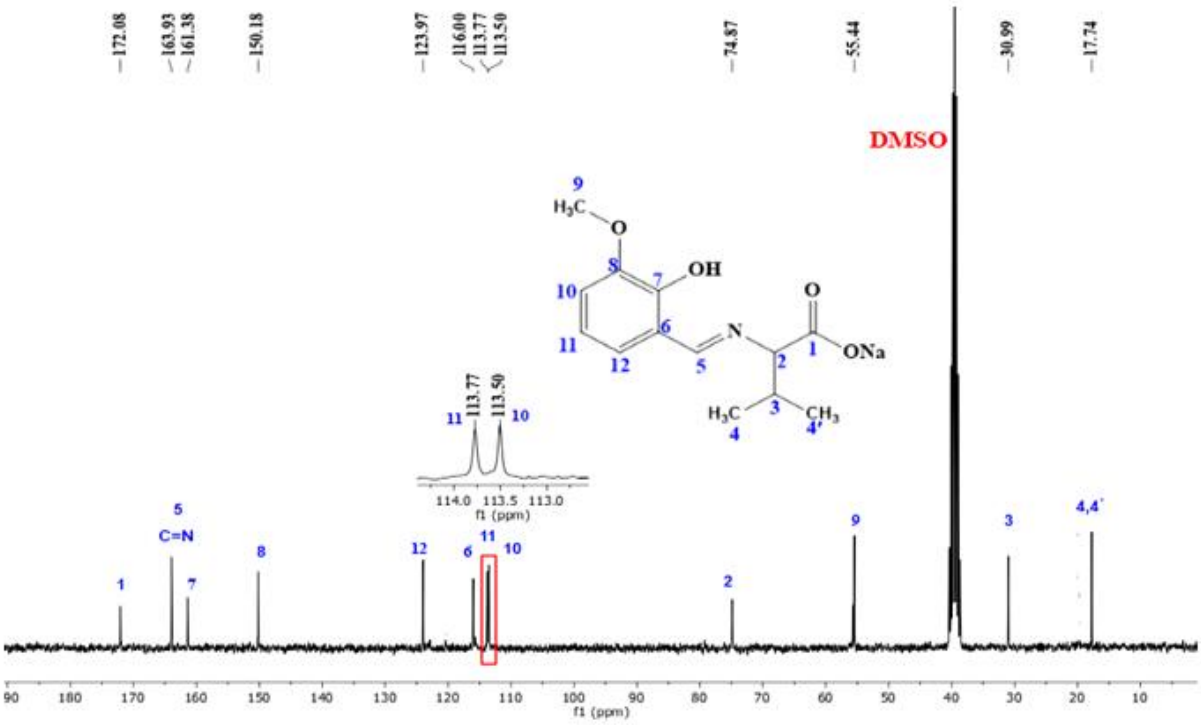
يلاحظ في طيف FT-IR للمرتبطة وجود عصابة امتصاص عند($1612cm^{-1}$) عائدة لامتطاط الرابطة(C=N) واختفاء عصابات الامتصاص عائدة للزمر (NH_2) حني في الأمين و(C=O) في الألدهيد كما تظهر عصابة امتصاص عند ($3427cm^{-1}$) عائدة للرابطة(O-H) وعصابتي امتصاص عند($1637cm^{-1}$) و($1403cm^{-1}$) على التوالي عائدة لاهتزاز الرابطة $(COO^-)_{as}$ و$(COO^-)_s$ على التوالي بالإضافة لعصابة امتصاص عند ($1538cm^{-1}$) العائدة لامتطاط الرابطة (C=C) كما هو موضح بالشكل (1)



الشكل (1) طيف الاشعة تحت الحمراء للمرتبطة (VHMB)

ثانياً: مطيافية الطنين النووي المغناطيسي للمرتبطة (VHMB):

تم تسجيل الطيف البروتوني ^{1}H-NMR والكربوني ^{13}C-NMR للمرتبطة في مذيب DMSO المديتر، حيث يظهر في الطيف ^{13}C-NMR الشكل (2) وجود12 إشارة عائدة الى 13 ذرة كربون، مع الاخذ بعين الاعتبار التناظر في المركب المدروس، اذ يظهر انزياح عند 163.93ppmيعود لزمرة الايمين، وانزياحات أخرى موضحة بالجدول (1).

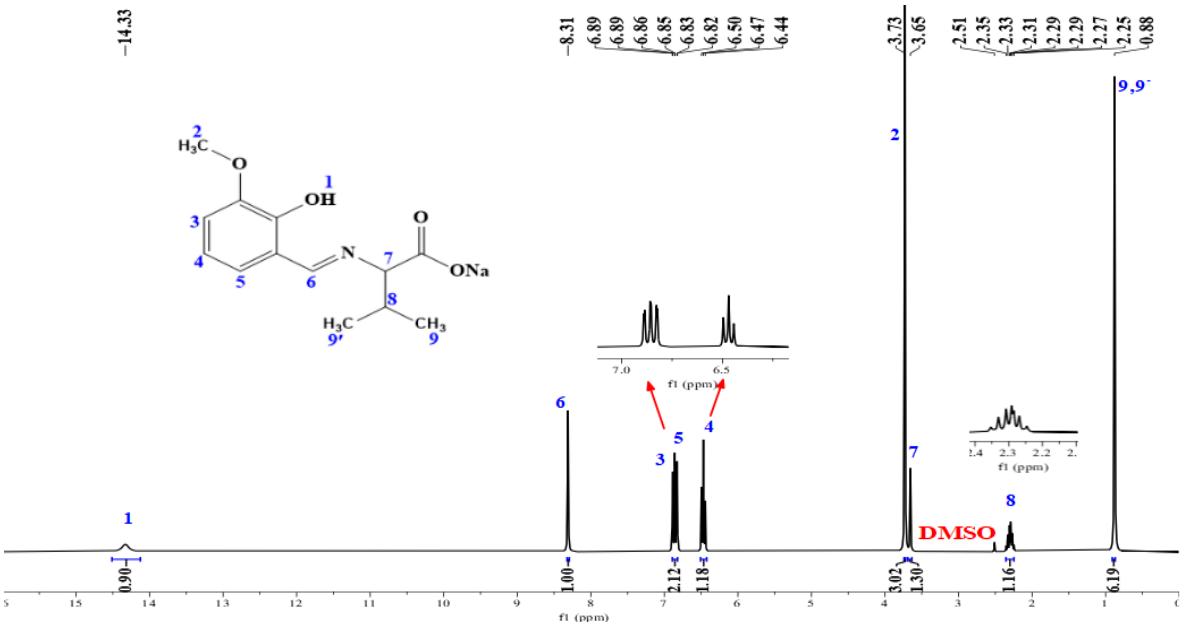


الشكل (2) طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR للمرتبطة في مذيب DMSO

رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائيppm δ	رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائيppm δ
1	172.08	7	161.38
2	74.87	8	150.18
3	30.99	9	55.44
4,4`	17.74	10	113.50
5	163.93	11	113.77
6	116	12	123.97

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

كما يظهر في طيف ^{1}H-NMR الشكل (3) وجود إشارة أحادية عند الانزياح (14.33ppm) تعود لزمرة الهيدروكسيل واشارة أحادية عند الانزياح (8.31ppm) تعود لبروتون زمرة الايمين وانزياحات أخرى موضحة بالجدول (2).



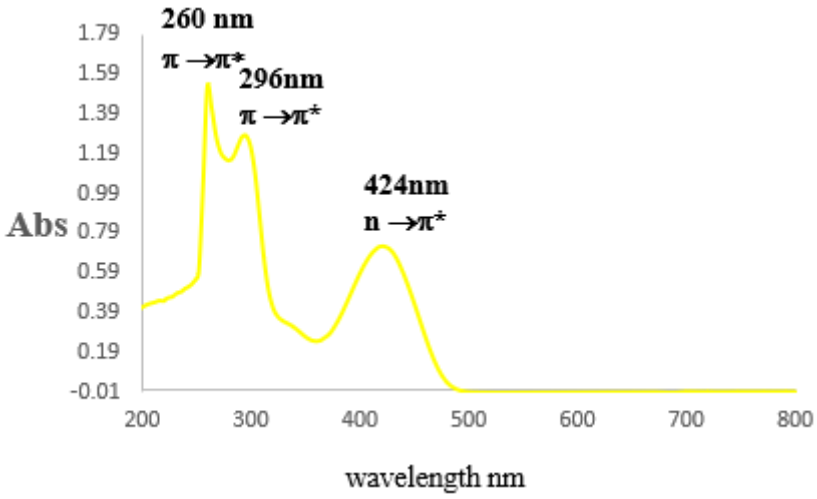
الشكل (3) طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H-NMR للمرتبطة في مذيب DMSO

الإشارة البروتونية	عدد البروتونات ونوع الإشارة	الانزياح الكيميائي δ ppm
OH	1H, S	14.33
6	1H, S	8.31
3,5	2H, m	6.86
4	1H, S	6.47
2	3H, S	3.37
7	1H, S	3.65
8	1H, m	2.29
9,9'	6H, S	0.88

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

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

أظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) للمرتبطة (VHMB) في مذيب دي مثيل السلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1cm وبدرجة حرارة الغرفة ثلاث قمم واضحة عند (260nm,296nm,424nm) كما يوضح الشكل (4) يمكن أن تعزى الى الانتقالات الالكترونية للمرتبطة حيث تمثل القمة الأولى والثانية ذات الشدة العالية عند(260nm,296nm) الانتقال الإلكتروني من النوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على مجموعة الايمين (C=N) ،ومجموعة الكربوكسيل(COO^-)، والروابط (C=C) في الحلقة العطرية ، أما القمة الثالثة ذات الشدة المنخفضة عند(424nm) فتمثل الانتقال الالكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج إلكترونية حرة على ذرة الاكسجين الكربوكسيلية والفينولية، ونيتروجين الأزوميثين في المركب.



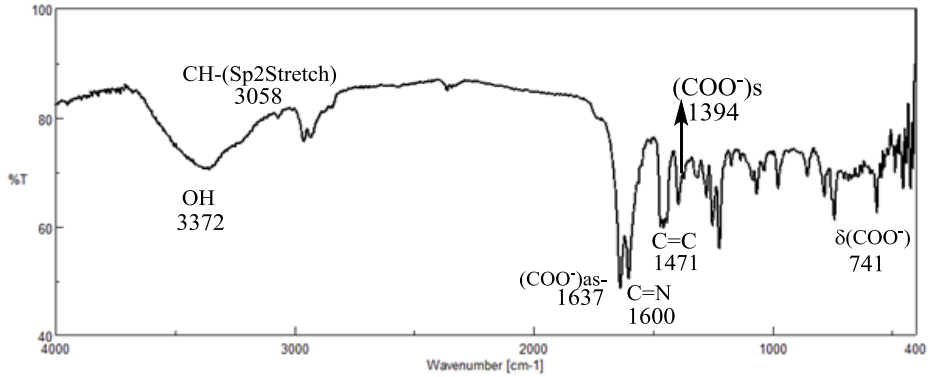
الشكل (4) طيف (UV–VIS) للمرتبطة (VHMB)

5-2- دراسة بنية المعقدات المعدنية المحضرة:

أولاً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Cu (VHMB) Cl] :

نلاحظ من طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس الشكل (5) بمقارنته مع طيف المرتبطة (VHMB) انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط مجموعة (C=N) نحو الاعداد الموجية الأدنى من $1612cm^{-1}$ في المرتبطة الى $1600cm^{-1}$في المعقد.

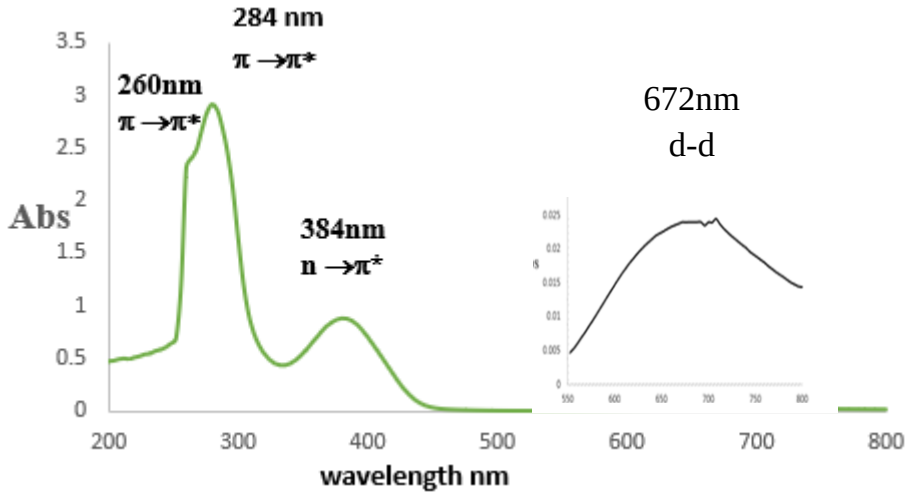
كما لوحظ انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط مجموعة (O-H) نحو الاعداد الموجية الأدنى من $3427cm^{-1}$ في المرتبطة الى $3372cm^{-1}$ في المعقد بالإضافة الى ذلك وجد أن الفرق بين الاهتزاز المتناظر وغير المتناظر لمجموعة الكربوكسيلات هو $241 \quad cm^{-1}$ مما يدل على تساند الأيون المعدني Cu^{II} تم من خلال ذرة لأكسجين في مجموعة الكربوكسيلات (COO^-)وذرة لآزوت في مجموعة الايمين(C=N) وذرة اكسجين(O-H) [22-20].



الشكل (5) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس

ثانياً: مطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد[Cu (VHMB) Cl] :

نلاحظ في طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد النحاس الشكل (6) وجود ثلاث قمم الأولى تقع عند (260nm) والثانية عند(284nm) وهي عائدة للانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المعقد على مجموعة الايمين (C=N) ، ومجموعة الكربوكسيل(COO^-)، والروابط (C=C) في الحلقة العطرية، في حين أن القمة الثالثة والتي تقع عند (384nm) عائدة للانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة على ذرة الاكسجين الكربوكسيلية ، في المعقد والتي انزاحت نحو الاطوال الموجية الادنى مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة وذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية، أيضاً نلاحظ ظهور قمة جديدة عند (672nm) عائدة للانتقالات الالكترونية (d-d).



الشكل (6) طيف (UV-VIS) لمعقد[Cu (VHMB) Cl]

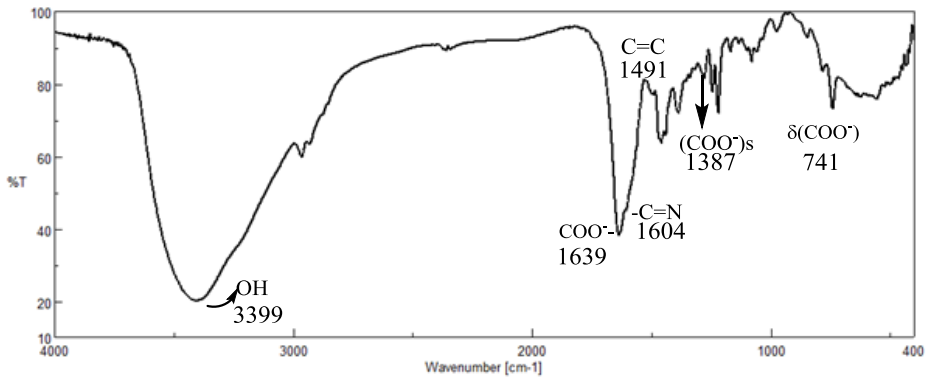
قيست درجة الانصهار للمعقد ولوحظ أنها تبلغ (>300℃)، أيضا قيست الناقلية الكهربائية للمعقد حيث كانت تساوي 17.33µs

دراسة بنية معقد [Co (VHMB) Cl] مع المرتبطة (VHMB):

أولاً: مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمعقد[Co(VHMB) Cl] :

يتبين من طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبالت الشكل (7) لدى مقارنته مع طيف المرتبطة (VHMB) انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) نحو الاعداد الموجية الأدنى من $1612cm^{-1}$ في المرتبطة الى $1604cm^{-1}$في المعقد.

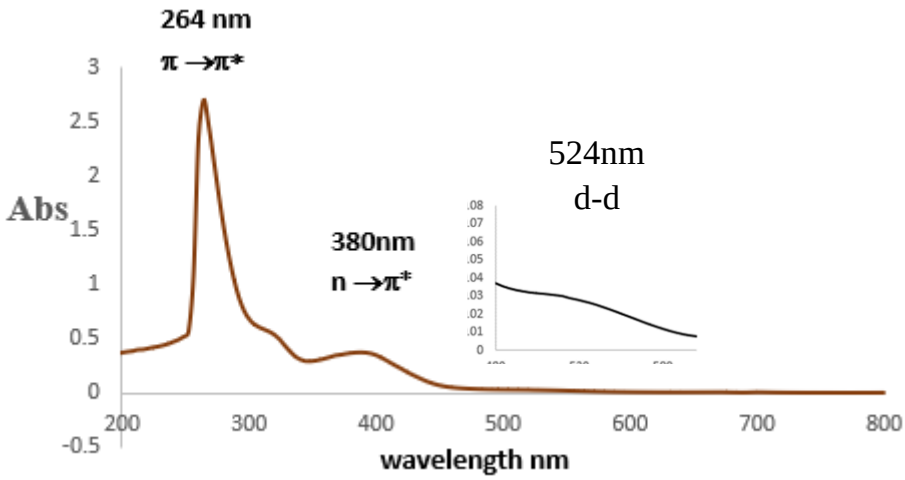
كما لوحظ انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (O-H) نحو الاعداد الموجية الأدنى من $3427cm^{-1}$ في المرتبطة الى $3399cm^{-1}$في المعقد، بالإضافة الى ذلك وجد أن الفرق بين الاهتزاز المتناظر وغير المتناظر لمجموعة الكربوكسيلات هو $252\ cm^{-1}$ مما يدل على تساند الايون المعدني Co^{II} تم من خلال ذرة لأكسجين في مجموعة الكربوكسيلات(COO^-)و ذرة لازوت في مجموعة الايمين(C=N) وذرة اكسجين(O-H).



الشكل (7) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد [Co(VHMB) Cl]

ثانيا: مطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد[Co(VHMB) Cl]:

نلاحظ في طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد الكوبالت الشكل (8) وجود قمتين الأولى تقع عند(264nm) وهي عائدة للانتقال الالكتروني (π →π*) نتيجة لاحتواء المعقد على مجموعة الايمين (C=N) ، ومجموعة الكربوكسيل(COO^-)، والروابط (C=C) في الحلقة العطرية ، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند (380nm) عائدة للانتقال الالكتروني (n →π*) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة على ذرة الاكسجين الكربوكسيلية ، في المعقد والتي انزاحت نحو الاطوال الموجية الأدنى مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة وذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية، أيضا نلاحظ ظهور قمة جديدة عند (524nm) عائدة للانتقال الالكتروني (d–d).



الشكل (8) طيف (UV-VIS) لمعقد [Co(VHMB) Cl]

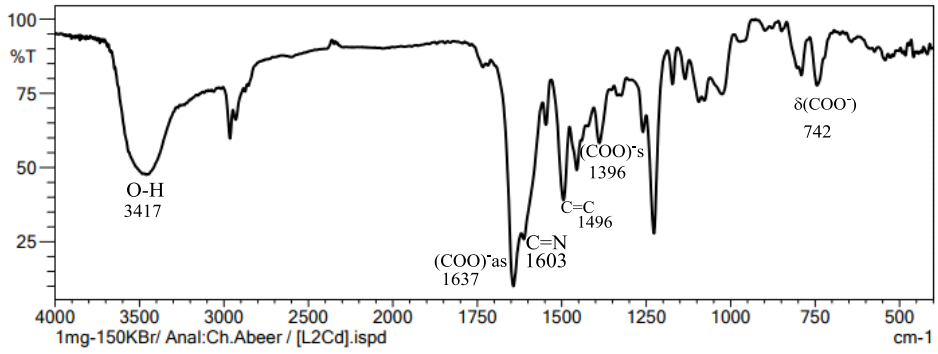
قيست درجة الانصهار للمعقد ولوحظ أنها تبلغ (300°C<)، أيضا قيست الناقلية الكهربائية للمعقد حيث كانت تساوي 16.97µs.

دراسة بنية معقد الكادميوم (Cd(II مع المرتبطة (VHMB):

أولاً: مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمعقد[Cd(VHMB) Cl]:

بالنسبة لمعقد الكادميوم يتبين من طيف الاشعة تحت الحمراء الشكل (9) لدى مقارنته مع طيف المرتبطة (VHMB) انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) نحو الاعداد الموجية الأدنى من $1612cm^{-1}$ في المرتبطة الى $1603cm^{-1}$ في المعقد.

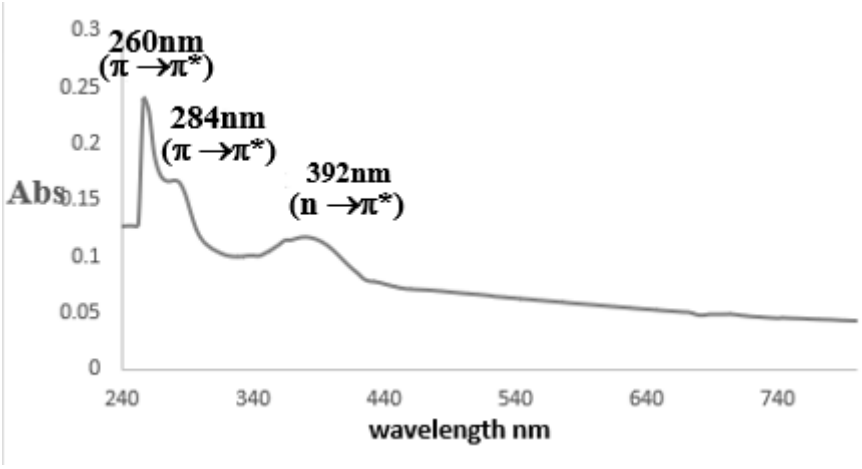
كما لوحظ انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (O-H) نحو الاعداد الموجية الأدنى من $3427cm^{-1}$ في المرتبطة الى $3417cm^{-1}$ في المعقد بالإضافة الى ذلك وجد أن الفرق بين الاهتزاز المتناظر وغير المتناظر لمجموعة الكربوكسيلات هو $241\ cm^{-1}$ مما يدل على تساند الايون المعدني Cd^{II} تم من خلال ذرة لأكسجين في مجموعة الكربوكسيلات(COO^-)و ذرة لازوت في مجموعة الايمين(C=N) وذرة الاكسجين (O-H).



الشكل (9) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد [Cd(VHMB) Cl]

ثانيا: مطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد[Cd(VHMB) Cl]:

نلاحظ في طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد الكادميوم الشكل (10) وجود ثلاث قمم الأولى والثانية تقع عند(260nm,280nm) على التوالي وهي عائدة للانتقالات الالكترونية($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المعقد على مجموعة الايمين (C=N) ومجموعة الكربوكسيل(COO^-)، والروابط (C=C) في الحلقة العطرية ، في حين أن القمة الثالثة والتي تقع عند (392nm) عائدة للانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة على ذرة الاكسجين الكربوكسيلية والفينولية في المعقد والتي انزاحت نحو الاطوال الموجية الأقل مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة، وذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية.



الشكل (10) طيف (UV-VIS) لمعقد [Cd(VHMB) Cl]

قيست درجة الانصهار للمعقد ولوحظ أنها تبلغ (300°C<)، أيضا قيست الناقلية الكهربائية للمعقد حيث كانت تساوي 17.23µs.

الجدول (3) يوضح قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمرتبطة ومعقداتها المعدنية.

Compounds	ν(OH) Cm^{-1}	ν(CH-(Sp^2Stretch) Cm^{-1}	$\nu(COO^-)_{as}$ Cm^{-1}	$\nu(COO^-)_s$ Cm^{-1}	ν(C=N) Cm^{-1}	ν(C=C) Cm^{-1}
VHMB	3427	3060	1638	1403	1612	1538
[Cu(VHMB) Cl]	3372	3058	1637	1394	1600	1471
[Co(VHMB) Cl]	3399	3058	1639	1387	1604	1491
[Cd(VHMB) Cl]	3417	3057	1637	1396	1603	1481

5-3 الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية:

أذبنا(0.01 g) من المعقد المعدني المحضر مع كمية مناسبة من ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) ثم أضفنا محلول نترات الفضة $AgNO_3$ الممددة، فلاحظنا عدم تشكل أي راسب في المعقد المحضر مما يدل على عدم وجود شوارد الكلور في الكرة الخارجية لمعقد. قمنا بتخريب المعقد المحضر بإضافة عدة قطرات من حمض الأزوت المركز ونسخن قليلاً، ثم قمنا بإضافة محلول نترات الفضة الممددة فلاحظنا تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود شوارد الكلور في كرة التساند الداخلية.

5-4 تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

تحديد المحتوى المعدني لمعقد النحاس:

لقد تمت دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية من خلال طريقة الترميد حيث يتم ترميد المعقد عند درجات عالية من الحرارة(800^oC) ، ووزن الأكسيد المتبقي وحساب نسبة المعدن.

أخذنا 0.051g من معقد النحاس وأضفنا إليه 1.5 ml من حمض الأزوت المركز ثم تم الترميد عند الدرجة 800°C ولمدة ساعة فتشكل لدينا أكسيد النحاس CuO وكان وزنه. 0.0112g

يتم حساب نسبة النحاس العملية كما يلي:

كل 79.55 g من CuO تحوي 63.55 g من Cu

كل 0.0112 g من CuO تحوي X g من Cu

X =0.00902g

نسبة النحاس العملية في المعقد = $\frac{0.00902}{0.051}$ X 100 = 17.6862 %

يتم حساب نسبة النحاس النظرية كما يلي:

$$[\ Cu(VHMB)Cl\ ] \xrightarrow{800℃} Cu$$

349.7gr 63.55 gr

0.051gr Xgr

X= 0.00926gr

نسبة النحاس النظرية في المعقد = $\frac{0.00926}{0.051}$ X 100 = 18.1568 %

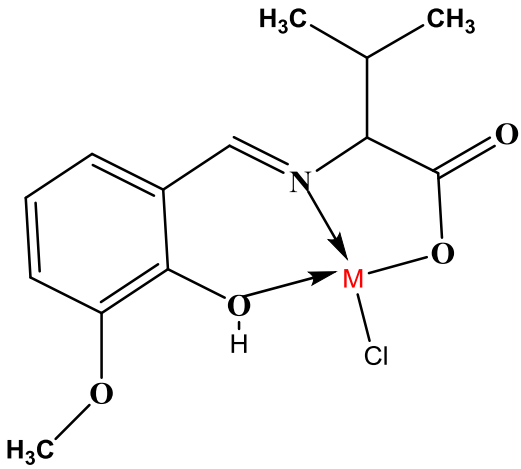
المعقد	النسبة العملية	النسبة النظرية
[Cu (VHMB) Cl]	17.6872	18.1568
[Co (VHMB) Cl]	16.2367	17.100
[Cd (VHMB) Cl]	27.8374	28.2337

الجدول (4) يوضح النسبة النظرية والعملية للمعادن في المعقدات

نورد في الجدول (5) قيم الناقلية للمعقدات المحضرة

المعقد	الناقلية المولية (µs)	نوع المعقد
[Cu (VHMB) Cl]	17.33	غير كهرليتي
[Co (VHMB) Cl]	16.97	غير كهرليتي
[Cd (VHMB) Cl]	17.23	غير كهرليتي

وبناءً على نتائج التحاليل الطيفية السابقة ومن دراسة المحتوى المعدني والناقلية للمعقدات السابقة نقترح لها الصيغة الجزيئية العامة [M(VHMB)Cl] حيث M=Cu(II),Co(II),Cd(II) وعددها التساندي(4) وبنيتها الفراغية كما في الشكل التالي:



جدول –6 – يوضح بعض الخصائص الفيزيائية للمرتبطة ولمعقدات المحضرة

رموز المركبات	MOL. W G\MOL	اللون COLOR	المردود YIELD %	MP ºC	الذوبانية		
					الكلوروفورم	ايتانول	DMSO
VHMB	273.26	أصفر لماع	70.80% (76.33%)	140-142℃	+	+HOT	+
[Cu (VHMB)Cl]	407.71	أخضر	94.34%	>300℃	-	~	+
[Co (VHMB)Cl]	403.10	بني غامق	82.83%	>300℃	-	~	+
[Cd (VHMB)Cl]	456.57	أبيض مصفر	85.69%	>300℃	-	~	+

+: ينحل ~: ينحل جزئيا –: لا ينحل

النتائج:

1- تم تحضير المرتبطة لجديدة (VHMB) بالطريقة التقليدية وطريقة الطحن.

2- تم اصطناع المعقدات لهذه المرتبطة مع أيونات النحاس والكوبالت والكادميوم.

3- درست كل من المرتبطة والمعقدات المحضرة من خلال مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الطنين النووي المغناطيسي ومطيافية الاشعة فوق البنفسجية (UV-VIS) وأظهرت نتائج الدراسة توافقها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة.

4- درست الناقلية الكهربائية المولية للمعقدات السابقة وتبين انها غير كهرليتية.

6- المراجع:

[1] Slone CS, Weinberger DA, Mirkin CA. The transition metal coordination chemistry of hemilabile ligands. Progress in Inorganic Chemistry. 1999 Jan 1;48:233-350.

[2] Mohamed GG. Structural chemistry of some new azo complexes. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2001 Mar 1;57(3):411-7.

[3] Aydin A, Korkmaz ŞA. Six coordination compounds: mode of cytotoxic action and biological evaluation. Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry. 2016;3(3):313-28.

[4] الخضر محمد مضر، دله عبد الهادي. الكيمياء اللاعضوية .3منشورات جامعة البعث. سوريا. 2554.الفصل الثامن الصفحة 32

[5] Wang MZ, Meng ZX, Liu BL, Cai GL, Zhang CL, Wang XY. Novel tumor chemotherapeutic agents and tumor radio-imaging agents: potential tumor pharmaceuticals of ternary copper (II) complexes. Inorganic Chemistry Communications. 2005 Apr 1;8(4):368-71.

[6] A Mohammed A, H Taher N. Synthesis and characterization of some cinnamaldehyde Schiff base complexes. Rafidain Journal of Science. 2008 Feb 28;19(1):45-51.

[7] Mohamed GG, El-Gamel NE. Synthesis, investigation and spectroscopic characterization of piroxicam ternary complexes of Fe (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) with glycine and dl-phenylalanine. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2004 Nov 1;60(13):3141-54.

[8] Aghav BD, Patil SK, Lokhande RS. Synthesis, characterization and antibacterial properties of the ternary complexes of cerium with Schiff base derived from 4-aminoantipyrine and some amino acids. Advances in Applied Science Research. 2015;6(12):37-43.

[9] Alafeefy AM, Bakht MA, Ganaie MA, Ansarie MN, El-Sayed NN, Awaad AS. Synthesis, analgesic, anti-inflammatory and anti-ulcerogenic activities of certain novel Schiff's bases as fenamate isosteres. Bioorganic & medicinal chemistry letters. 2015 Jan 15;25(2):179-83.

[10] Kawashima A, Shu S, Takeda R, Kawamura A, Sato T, Moriwaki H, Wang J, Izawa K, Aceña JL, Soloshonok VA, Liu H. Advanced asymmetric synthesis of (1 R, 2 S)-1-amino-2-vinylcyclopropanecarboxylic acid by alkylation/cyclization of newly designed axially chiral Ni (II) complex of glycine Schiff base. Amino Acids. 2016 Apr;48:973-86.

[11] Hosny NM. Synthesis, characterization, theoretical calculations and catalase-like activity of mixed ligand complexes derived from alanine and 2-acetylpyridine. Transition Metal Chemistry. 2007 Feb;32(1):117-24.

[12] Raman N, Kulandaisamy A, Shunmugasundaram A, Jeyasubramanian K. Synthesis, spectral, redox and antimicrobial activities of Schiff base complexes derived from 1-phenyl-2, 3-dimethyl-4-aminopyrazol-5-one and acetoacetanilide. Transition Metal Chemistry. 2001 Feb;26:131-5.

[13] Wang H, Yuan H, Li S, Li Z, Jiang M. Synthesis, antimicrobial activity of Schiff base compounds of cinnamaldehyde and amino acids. Bioorganic & medicinal chemistry letters. 2016 Feb 1;26(3):809-13.

[14] Al-Garawi ZS, Tomi IH, Al-Daraji AH. Synthesis and characterization of new amino acid-schiff bases and studies their effects on the activity of ACP, PAP and NPA enzymes (In Vitro). Journal of Chemistry. 2012 Jan 1;9:962-9.

[15] Tobriya SK. Biological applications of Schiff Base and its metal complexes-A Review. Int J Sci Res. 2014;3(9):1254-6.

[16] Shahid N, Sami N, Shakir M, Aatif M. Synthesis, physico-chemical and DNA interactive studies of l-tryptophan based mononuclear Schiff base complexes of first transition metal series. Journal of Saudi Chemical Society. 2019 Mar 1;23(3):315-24.

[17] Abdel-Rahman, L.H., El-Khatib, R.M., Nassr, L.A., Abu-Dief, A.M., Ismael, M. and Seleem, A.A., 2014. Metal based pharmacologically active agents: Synthesis, structural characterization, molecular modeling, CT-DNA binding studies and in vitro antimicrobial screening of iron (II) bromosalicylidene amino acid chelates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *117*, pp.366-378.

[18] Mahmood AA. Green synthesis of Schiff bases: a review study. Iraqi Journal of Pharmacy. 2022 Jan 10;18(2):180-93.

[19] Sulaiman Z, Na'aliya J, Umar AA. Solid state synthesis, characterization and antimicrobial studies of co (ii) and ni (ii) metal complexes with Schiff base derived from L-valine and vanillin. Bayero Journal of Pure and Applied Sciences. 2019;12(1):638-50.

[20] Zhong GQ, Zhong Q. Solid–solid synthesis, characterization, thermal decomposition and antibacterial activities of zinc (II)

and nickel (II) complexes of glycine–vanillin Schiff base ligand. Green Chemistry Letters and Reviews. 2014 Jul 3;7(3):236-42.

[21] Arish D, Nair MS. Synthesis, characterization and biological studies of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) complexes with pyrral-l-histidinate. Arabian Journal of Chemistry. 2012 Apr 1;5(2):179-86.

[22] Nakamoto K, Morimoto Y, Martell AE. Infrared spectra of metal chelate compounds. IV. Infrared spectra of addition compounds of metallic acetylacetonates1a. Journal of the American Chemical Society. 1961 Nov;83(22):4533-6.