

اصطناع مرتبطة حلقيه جديدة تترا آزا 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 (ميثيل أزوميتين)-ثنائي فنيولين هيدرازيد (TMADPH) من خلال تكاثف 2,1-ثنائي أستيل الهيدرازين مع 4,1 - فنيولين 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 (Co^{2+} ، Cu^{2+} ، Zn^{2+}) 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 حلقيه ،معقدات حلقيه ، 2,1- ثنائي أستيل الهيدرازين ، 4,1 - فنيولين 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 Tetra-aza Ligand And Their Complexes With Some Transitional Metal ions

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

Abstract:

The synthesise of a new ligand **N₄** Tetra (Methel Azometine)-Di Phenylen hydrazide (TMADPH) was carried by condensation of 1,2-Diacetylhydrazine with 1,4 -Phenylendiamin, to getting ligand (TMADPH) .After proving the structure of the bond using(FT-IR, UV-VIS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, Elemental analysis) techniques , its metal complexes for (Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) were prepared and studied using (FT-IR, UV-VIS) spectroscopy,electrical conductivity,metal ratio.



Keywords: Macrocyclic ligand, Macrocyclic complexes, 1,2-Diacetylhydrazine, 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:

دُرست المركبات التساندية الحاوية على مرتبطات حلقيّة منذ بداية القرن العشرين، حيث بحث العلماء في معقدات البورفيرينات والفتالوسيانينات بسبب علاقتها بمرتبطات حلقيّة طبيعيّة المنشأ كجزء الهيم أو الكلوروفيل من جهة وتطبيقاتها في الأصبغة من جهة أخرى [1].

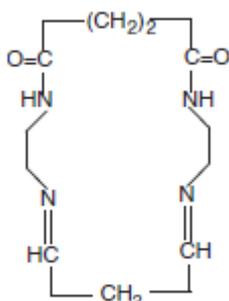
تُصنف المرتبطات الحلقيّة من بين المرتبطات التي تتشكل حلقة مغلقة حول المركز المعدني لتشكل معقدات قوية وثابتة نظراً لمرونة هذه الحلقات والتي تجعلها قادرة على التعقيد بسهولة مع معظم الأيونات المعدنية ولهذه المرتبطات أيضاً تأثير قوي يؤدي إلى الاستقرار الحراري والحركي [1]، حيث إن تشكيل المعقدات الحلقيّة يعتمد بشكل أساسي على أبعاد المرتبطة الحلقيّة وقوة المرتبطة وصلابتها وعلى طبيعة الذرات المانحة وعلى انتقائية الأيون المعدني وعلى خصائص التعقيد من خلال مشاركة الأيون المعدني في التساند [2].

تظهر المعقدات الحلقيّة فعالية بيولوجية كبيرة حيث أظهر المعقد الحلقي للمغنيزيوم والمعروف بالكلوروفيل الذي يدخل في الكيمياء الضوئية دوراً في النباتات من خلال مشاركته بالأصبغة الضوئية [3]، كما يدخل فيتامين B₁₂ والذي هو عبارة عن المعقد الحلقي لمعدن الكوبالت [4] من ضمن المعقدات الحلقيّة إضافة إلى أن المركبات الحلقيّة تلعب دوراً هاماً في مجالات الوساطة والتحفيز حيث وُجد أن المعدن يستطيع ممارسة تأثيره الحفزي بتقريب الركازة من الكاشف وبذلك تصبح المواد المتفاعلة مرتبطات في المعقد المتشكل [5].

الدراسات المرجعية:

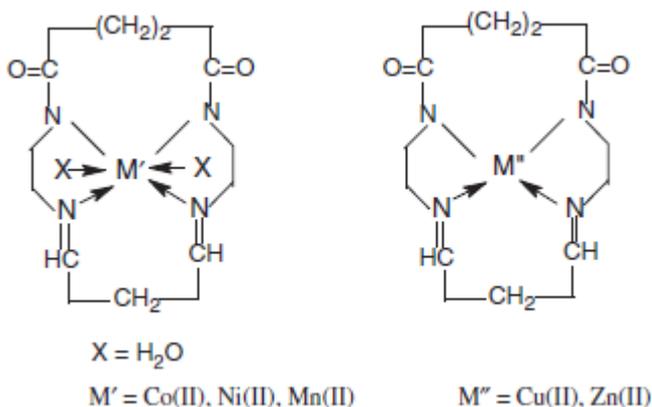
اصطناع مرتبطة حلقيّة جديدة تنترا أزا وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

في عام 2017 تم تحضير المرتبطة H_2L من النمط N_4 من قبل الباحث NAHID و زملاءه من NISHAT من خلال تفاعل الغلوتار ألدهيد مع ثنائي أمين [6].

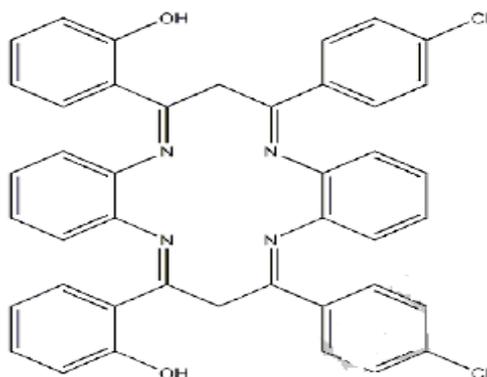


(H_2L)

وحضرت معقدات لهذه المرتبطة مع كل من أيونات المنغيز والكوبالت والنيكل والنحاس والزنك وكانت البنية الفراغية ثماني الوجوه لمعقدات المنغيز و الكوبالت والنيكل . في حين أن بنية معقدي النحاس والزنك كانت مربع مستوي. وأبدت جميع المعقدات المحضرة فعالية بيولوجية مضادة للبكتريا و الفطريات أكثر من المرتبطة.

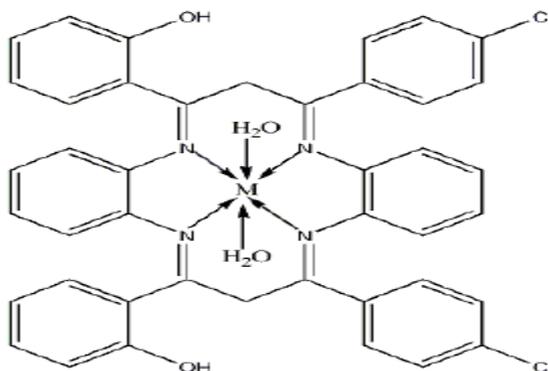


في عام 2015 حضرت مرتبطة (L) من قبل الباحث Sunil G. Shankarwar و زملاءه من خلال تفاعل أورثو فنيولين دي أمين مع β -Diketone [7].



(L)

وحضرت معقدات لهذه المرتبطة مع مجموعة من أيونات المعادن الانتقالية وكان للمعقدات المحضرة بنية ثماني وجوه وأبدت جميع المعقدات المحضرة فعالية بيولوجية مضادة للبكتريا الفطريات.



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

الهدف من البحث :

- اصطناع مرتبطة حلقيه جديدة تترا (ميتيل أزوميتين)-ثنائي فنيلاين هيدرازيد (TMADPH) من النمط N_4 .

اصطناع مرتبطة حلقة جديدة تنترا أزا وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

3,6,10,13-tetramethyl-2,4,5,7,9,11,12,14-octaaza-1,8(1,4)-dibenzencyclotetradecaphane-2,6,9,13-tetraene

(TMADPH)

- تعقيد هذه المرتبطة مع أيونات معادن كل من الكوبالت والنحاس والزنك 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
IR - 4100 (KBr)- FT
- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني وكربوني 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.
 - 2,1- ثنائي أستيل الهيدرازين %98.
 - كلوريد الكوبالت الثنائي اللامائي بنقاوة %98.
 - كلوريد النحاس الثنائي اللامائي بنقاوة %98.
 - كلوريد الزنك الثنائي اللامائي بنقاوة %98.
- مذيبات عضوية مختلفة (ميتانول، ثنائي متيل فورم أميد ،ثنائي ميتيل سلفوكسيد).
من انتاج الشركات Sigma– Aldrich , Merck , BDH .

القسم العملي:

طرائق التحضير:

أولاً: اصطناع المرتبطة تترا (ميتيل أزوميتين) -ثنائي فنيلين هيدرازيد
(TMADPH):

١. نذيب (0.327 g , 2 mmol) من 1,2-Diacetylhydrazine في (60 ml) ميثانول مطلق في دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (250ml) مجهز بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس.
٢. نضيف قطرات عدة من حمض كلور الماء المركز ونترك المحلول يتحرك لمدة ساعة على درجة الحرارة 40°C .
٣. نضيف (0.220 g, 2 mmol) من 1,4-Phenylendiamin والمنحل في (60 ml) ميثانول مطلق تدريجياً بالتقطيط مع التحريك المستمر. وبعد الإنتهاء من الإضافة نجري غليان مرتد (Reflux) لمزيج التفاعل لمدة 48 ساعة عند الدرجة 65°C .
٤. نخترل حجم المحلول بعملية التبخير إلى (20ml) تقريباً ثم يبرد ويتكثف في جو بارد حتى ينتج بلورات إبرية بلون بني مسود.
٥. نجمع البلورات المتشكلة ونغسلها بالكلورفورم الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيثيل الإيتر ، نجفف فنحصل على بلورات ذات لون بني مسود كان وزنها (0.217 g) و بمردود (% 56.732).

قمنا بقياس درجة الانصهار للمرتبطة ولاحظ أنها 160°C وهي تختلف عن درجات انصهار المواد الأولية مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد.

نعبر عن الاصطناع السابق بالتفاعل الآتي:

٤. نرشح الراسب الناتج ونغسله بالميتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيثيل الإيتر ثم نجففه.

وكان وزن الراسب الناتج (0.0234 g) و بمرود (92.857%).

ثالثاً: اصطناع معقد النحاس Cu (II) مع المرتبطة (TMADPH) [Cu = (TMADPH)Cl₂]

١. نذيب (0.188 g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في حوجة ثنائية الفتحة سعة (250ml) مزودة بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس في (15 ml) ميتانول حتى الانحلال الكامل للمرتبطة.

٢. نذيب (0.068 g , 0.5mmol) من كلوريد النحاس الثنائي اللامائي في (10ml) ميتانول قمنا بقياس pH الوسط فكان pH=6. قمنا بإضافة عدة نقاط من KOH فأصبح pH=8 .

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

٤. نرشح الراسب الناتج ونغسله بالميتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيثيل الإيتر ثم نجففه وكان وزن الراسب الناتج (0.0166 g) و بمرود (65.098%).

رابعاً: اصطناع معقد الزنك Zn (II) مع المرتبطة (TMADPH) [Zn = (TMADPH)Cl₂]

١. نذيب (0.188 , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في حوجة ثنائية الفتحة سعة (250ml) مزودة بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس في (15 ml) ميتانول حتى الانحلال الكامل للمرتبطة.

٢. نذيب (0.069 g , 0.5mmol) من كلوريد الزنك الثنائي اللامائي في (10ml) ميتانول ونضيفه إلى محلول المرتبطة قمنا بقياس pH الوسط فكان pH=6. قمنا بإضافة عدة نقاط من KOH فأصبح pH=8 .

اصطناع مرتبطة حلقيه جديدة تنرا آزا وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

٣. نجري غلياناً مرتداً (Reflux) عند الدرجة 65°C مع التحريك ولمدة

(10) ساعات فيتشكل راسب ناعم بلون بني مسود.

٤. نرشح الراسب الناتج ونغسله بالميتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيثيل

الإيتر ثم نجففه وكان وزن الراسب الناتج (0.0146 g) و بمرودود

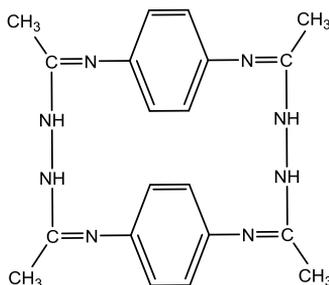
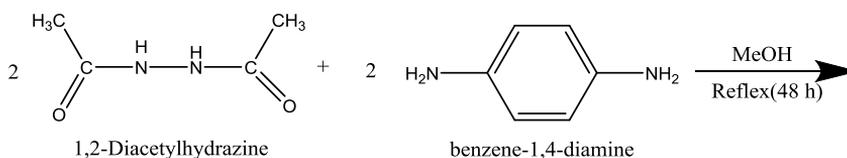
(57.031%).

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

المركبات	الكتلة المولية Mw (g/mol)	اللون	درجة الإنصهار °C	المردود %	الذوبانية		
					الإيتانول	الميتانول	DMF
TMADPH	376.457 2	بني مسود	160	56.732	تنحل	تنحل	تنحل
[Co (TMADPH)Cl ₂]	506.287 2	بني مسود	>300	92.857	لا ينحل	لا ينحل	ينحل على الساخن
[Cu (TMADPH)Cl ₂]	510.907 2	بني مسود	>300	65.098	لا ينحل	لا ينحل	ينحل على الساخن
[Zn (TMADPH)Cl ₂]	512.737 2	بني مسود	>300	57.031	لا ينحل	لا ينحل	ينحل على الساخن

النتائج والمناقشة:

تم اصطناع المرتبطة الحلقيه الجديدة (TMADPH) وفق التفاعل الاتي:



3,6,10,13-tetramethyl-2,4,5,7,9,11,12,14-octaaza-1,8(1,4)-dibenzenacyclotetradecaphane-2,6,9,13-tetraene
(TMADPH)

وللتأكد من هوية المرتبطة تم دراستها وفق المطيافيات الأتية (FT-IR) و (UV-VIS) و

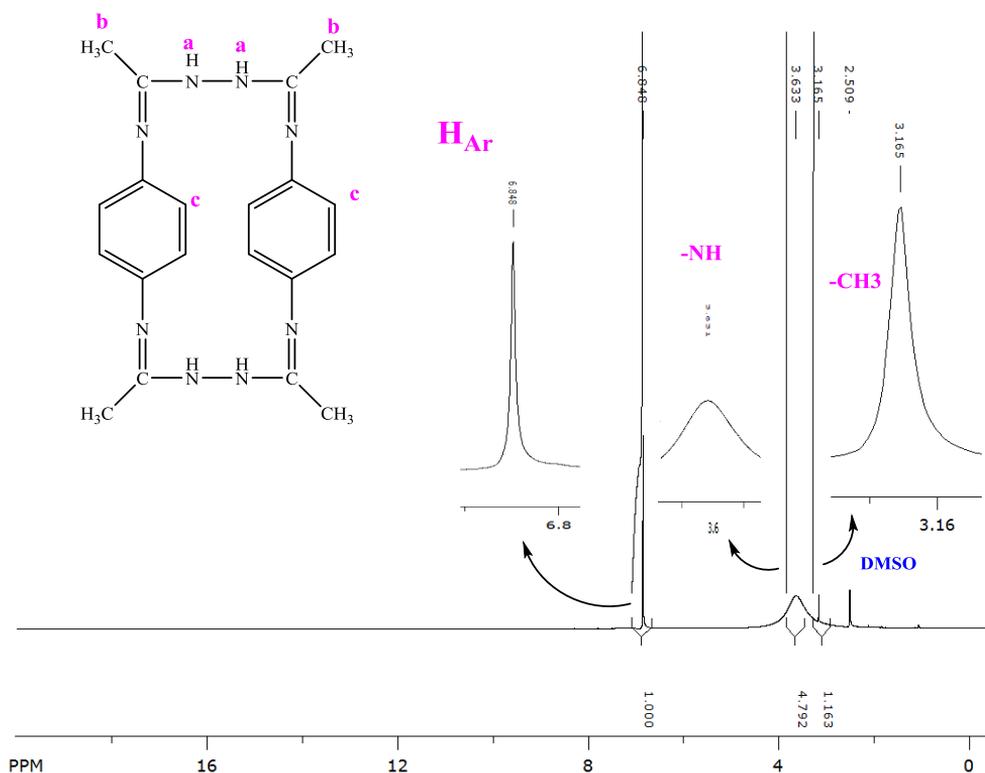
($^1\text{H-NMR}$) ، ($^{13}\text{C-NMR}$) وباستخدام تقنية التحليل العنصري.

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

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 (3.1ppm, S,12H) تعود لبروتونات مجموعة الميثيل (b) (CH_3)، وإشارة أحادية عند

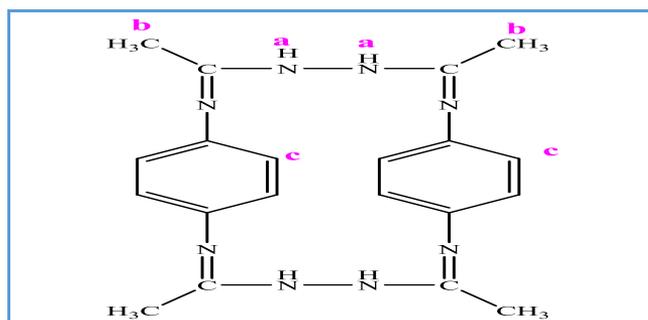
اصطناع مرتبطة حلقيه جديدة نترا آزا وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

(6.83 ppm,s,8H) تعود لبروتونات مجموعة الحلقة العطرية (c)، وإشارة أحادية عند (3.63ppm,s,4H) تعود لبروتونات زمرة الأمين (a) (NH) كما هو موضح في الجدول (2).



الشكل (1): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹H-NMR للمرتبطة
TMADPH

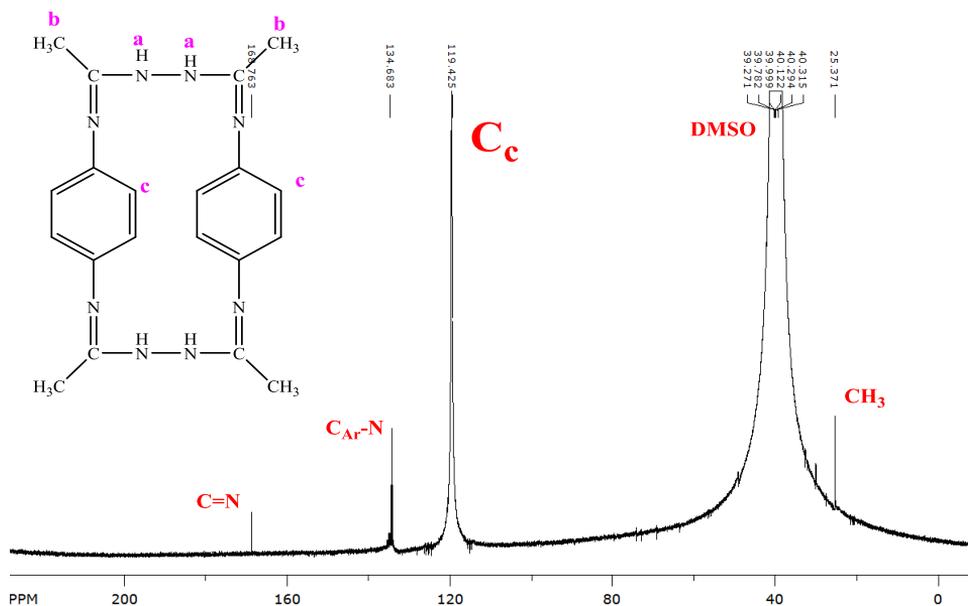
الجدول (2): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة



$^1\text{H-NMR}(\delta, \text{ppm})$	الرقم
6.83ppm (8H, s)	C-H (c)
3.109 ppm (12H, s)	C-H (b)
3.63(4H,S)	-NH (a)

ويبين الشكل (2) طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني باستخدام محل DMSO للمرتبطة، حيث لوحظ ظهور انزياح عند (168.76 ppm) عائد لكربون مجموعة الآزومتين (C=N)، و انزياح عند (134.39 ppm) عائد للكربون (C_{Ar}-N)، و انزياح عند (119.42 ppm) عائد للكربون (C_C)، بالإضافة لانزياح مجموعات الميثيل (CH₃) عند (25.37 ppm) كما هو موضح بالجدول (3).

اصطناع مرتبطة حلقة جديدة تنترأ آزا وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية



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

الجدول (3): قيم الانزياحات الكيميائية لذرات كربون المرتبطة

الانزياح الكيميائي ppm	No
168.76	C=N
134.39	CAr-N
119.42	Cc
25.36	CH ₃

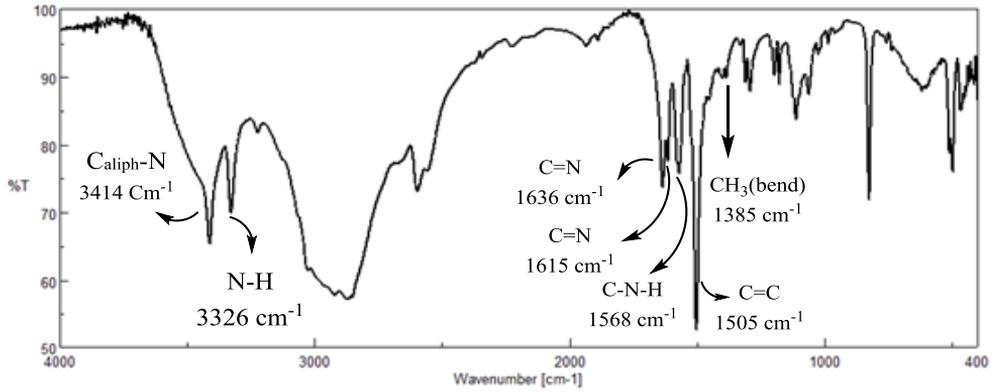
ثانياً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (TMADPH):

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

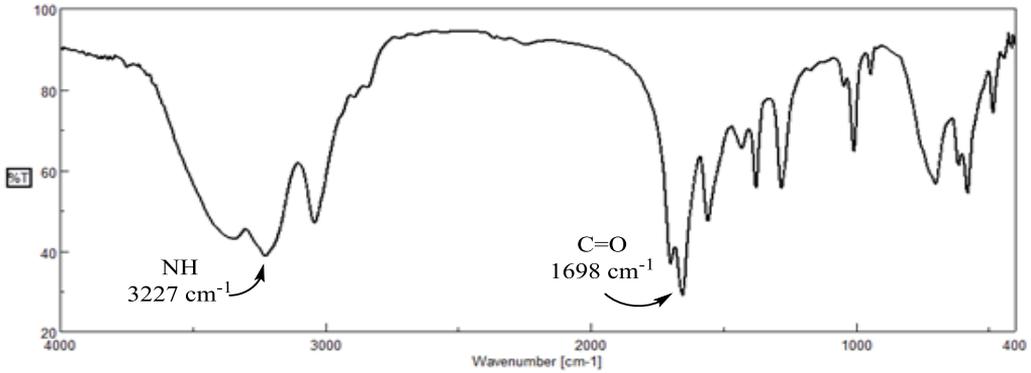
الشكل (3-c) 1,4-Phenylendiamin نلاحظ اختفاء عصابة الامتصاص العائدة لزمرة الكربونيل C=O والتي كانت موجودة عند امتصاص 1698 cm^{-1} واختفاء عصابتي الامتصاص العائدة لزمرة الأمين NH_2 والتي كانت موجودة عند امتصاص 3373 cm^{-1} و 3409 cm^{-1} ، 1636 cm^{-1} و 1615 cm^{-1} ظهور عصابتي امتصاص عند 3414 cm^{-1} عائدة لامتطاط زمرة C=N مما يدل على تشكل الحلقة ، وعصابة امتصاص عند 3326 cm^{-1} عائدة لامتطاط زمرة (NH)، وعصابة امتصاص عند 3414 cm^{-1} عائدة لامتطاط (C_{aliph}-N) وهذا يتوافق مع المرجع [8-9] وعصابة امتصاص عند

1568 cm^{-1} عائدة لامتطاط زمرة (C-N-H)، وعصابة امتصاص عند 1505 cm^{-1} عائدة لامتطاط زمرة (C=C) الحلقة العطرية ، وعصابة امتصاص عند 1385 cm^{-1} عائدة لحني CH_3 ، فضلاً عن ظهور عصابتي امتصاص منخفضة الشدة عند 2951 cm^{-1} و 2925 cm^{-1} عائدة لامتطاط مجموعة (CH_{sp^3})، وظهور عصابة امتصاص عند 3010 cm^{-1} عائدة لامتطاط مجموعة (CH_{sp^2}).

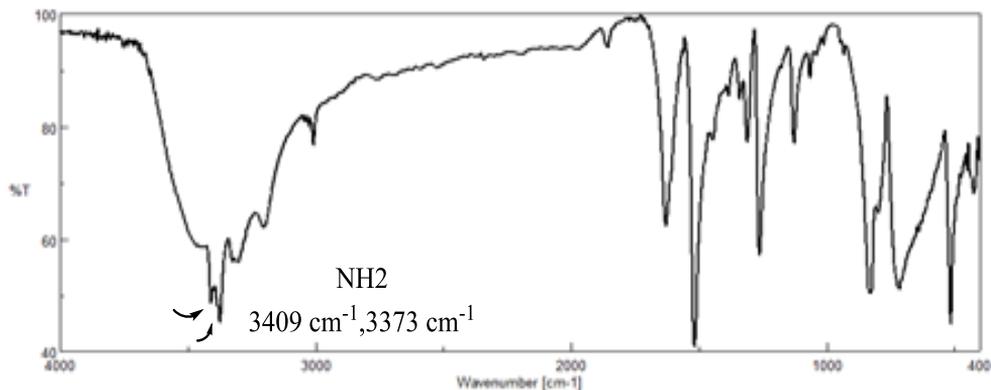
اصطناع مرتبطة حلقيه جديدة تنترا آزا وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية



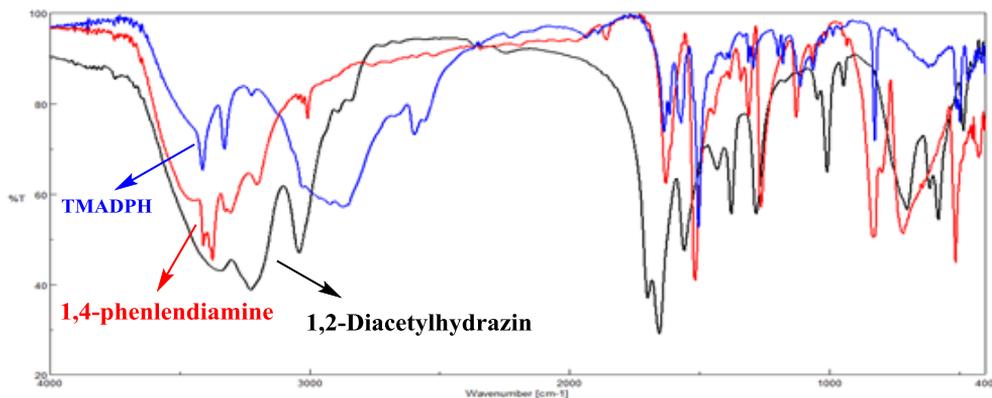
الشكل (3-أ) طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (TMADPH)



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



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



الشكل (3-d) مطابقة بين طيف المرتبطة (TMADPH) وطيف المادة الأولية

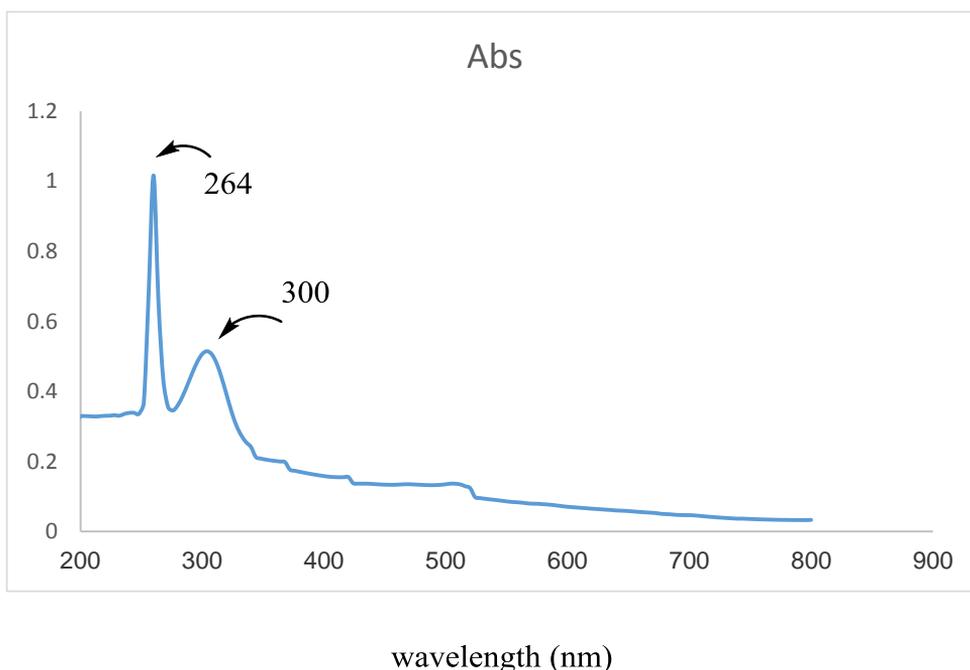
(1,4-phenlendiamine) وطيف المادة الأولية (1,2-Diacetylhydrazin)

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

اصطناع مرتبطة حلقيه جديدة تترا آزا وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

أظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمرتبطة (TMADPH) في مذيب دي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1Cm ، وبدرجة حرارة الغرفة. قمتين واضحتين في (264 nm,300 nm) كما يوضح الشكل (4) يمكن أن تعزى إلى الانتقالات الالكترونية للمرتبطة حيث تمثل القمة الأولى ذات الشدة الأعلى عند ($\lambda_{max} = 264\text{nm}$) الانتقال الالكتروني من النوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية في مجموعة الإيمين (C=N) وروابط ثنائية في الحلقة العطرية ، أما القمة الثانية ذات الشدة الأخفض عند

($\lambda_{max} = 300\text{ nm}$) تمثل الانتقال الالكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على أزواج الكترونية عائدة لمجموعة الإيمين (C=N) وأزواج الكترونية عائدة لـ (NH).



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

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

تم إجراء تحليل عنصري للمرتبطة TMADPH 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 TMADPH

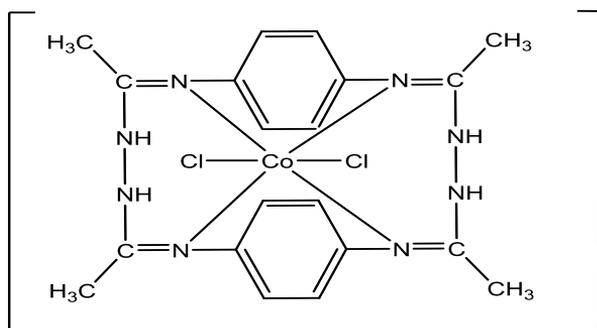
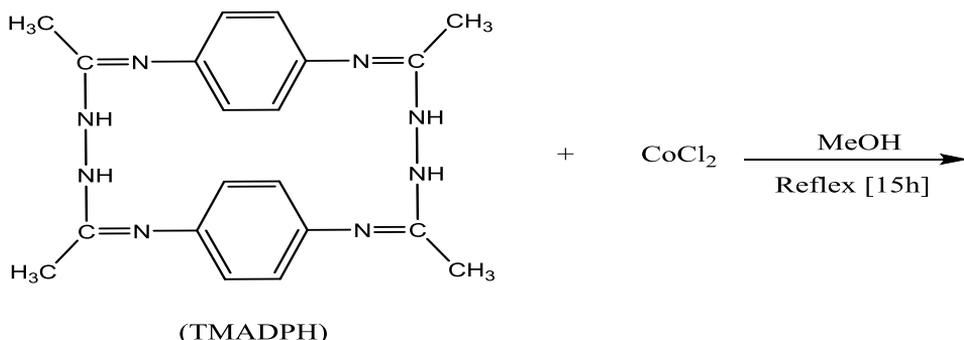
C ₂₀ H ₂₄ N ₈		العنصر
النسبة عملياً %	النسبة نظرياً %	
63.80	63.50	C
6.42	6.41	H
29.76	29.75	N

تحضير المعقدات المعدنية باستخدام المرتبطة المصنعة TMADPH :

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

أولاً: دراسة معقد الكوبالت:

اصطناع مرتبطة حلقة جديدة تنترا أزا وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية



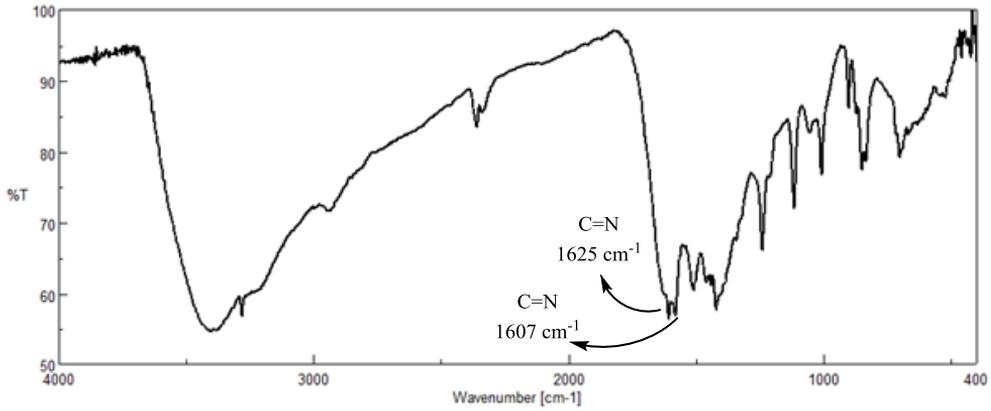
وتمت دراسة بنية المعقد المقترحة من خلال مطيافيات (UV-ViS , FT-IR) :

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

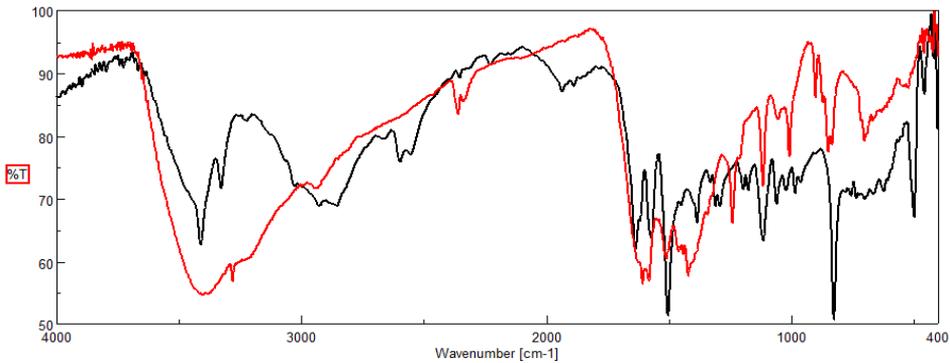
نورد في الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Co(TMADPH)Cl_2]$ فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة (TMADPH) الشكل (3-a) ، حيث يلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامنتاط الرابطة (C=N) من القيمة (1636 cm^{-1}) في المرتبطة ، إلى القيمة

(1625 cm^{-1}) في المعقد، وانزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامنتاط الرابطة (C=N) من القيمة (1615 cm^{-1}) في المرتبطة ، إلى القيمة (1607 cm^{-1}) في المعقد مما يدل على حدوث التساند في المواقع المذكورة .

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



الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Co(TMADPH)Cl_2]$



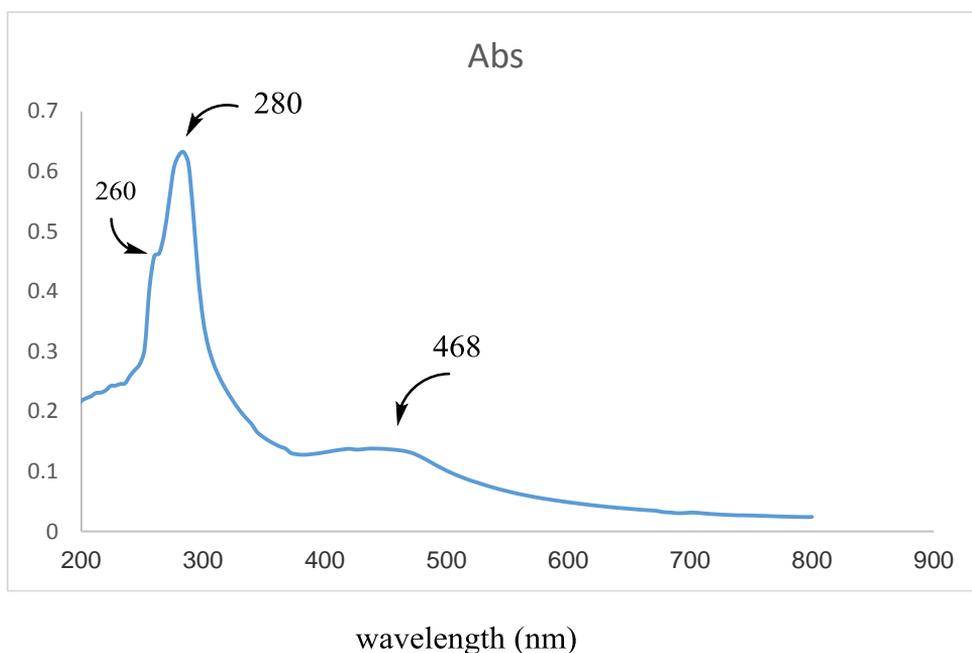
الشكل (6) مطابقة بين طيف المرتبطة ومعقد $[Co(TMADPH)Cl_2]$

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

اصطناع مرتبطة حلقيّة جديدة تنرا أزا وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعدن [Co (TMADPH)Cl₂] الشكل (7) وجود قمتين الأولى تقع عند ($\lambda_{max} = 260 \text{ nm}$) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المعدن على روابط ثنائية (C=C) في الحلقة العطرية، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند

($\lambda_{max} = 280 \text{ nm}$) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة موجودة على نتروجين مجموعة الأزوميتين والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل، ووجود قمة ثالثة منخفضة الشدة والتي تقع عند ($\lambda_{max} = 468 \text{ nm}$) تعود لانتقال d-d مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (TMADPH) الشكل (4) وذلك نتيجة التساند مع أيونات الشاردة المعدنية .



الشكل (7) طيف (UV-Visbil) لمعدن [Co (TMADPH)Cl₂]

ثالثاً: قياس الناقلية الكهربائية والكشف عن الكلور لمعدن [Co :(TMADPH)Cl₂]

❖ قمنا بقياس الناقلية الكهربائية للمعدن باستخدام مذيب دي ميثيل فورم اميد (DMF) حيث كانت ناقلية المعدن تساوي $41 \Omega^{-1}.Cm^2.mol^{-1}$ مع الاخذ بعين الاعتبار ناقلية المحل

($2 \Omega^{-1}.Cm^2.mol^{-1}$) وهذا يدل على أن المعدن غير 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 عدم تشكل راسب أبيض مما يدل على عدم وجود الكلور في الكرة الخارجية .

بتخريب المعدن بإضافة عدة قطرات من حمض الأزوت ونسخ قليلاً ثم نقوم بإضافة نترات الفضة فنلاحظ تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية. ماجعلنا نقترح الصيغة الكيميائية المنشورة للمعدن.

رابعاً: تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

لقد تمت دراسة نسبة المعدن في المعدن المعدني من خلال طريقة الترميد حيث يتم ترميد المعدن عند درجات عالية من الحرارة $800^{\circ}C$.

ووزن الأكسيد المتبقي وحساب نسبة المعدن كالتالي:

اصطناع مرتبطة حلقة جديدة تنترا آزا وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

تم أخذ 0.0124 g من معقد الكوبالت وأضيف إليه 1.5 ml من حمض الأزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة 800°C ولمدة ساعة ونصف فتشكل لدينا أكسيد الكوبالت CoO وكان وزنه 0.0018 g

حساب نسبة المعدن:

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

$$= 100 \times \frac{58.9331}{506.2872} = 11.64 \%$$

النسبة المئوية النظرية للكوبالت = 11.64 %

✓ النسبة المئوية العملية للكوبالت :

كل 74.5325 g من CoO تحوي 58.9331 g من Co

كل 0.0018 g من CoO تحوي X من Co

$$X = 0.0014 \text{ g}$$

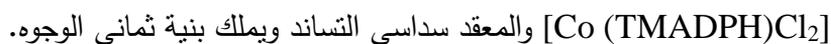
$$\text{وبالتالي نسبة الكوبالت العملية في المعقد} = \frac{0.0014}{0.0124} \times 100 = 11.50 \%$$

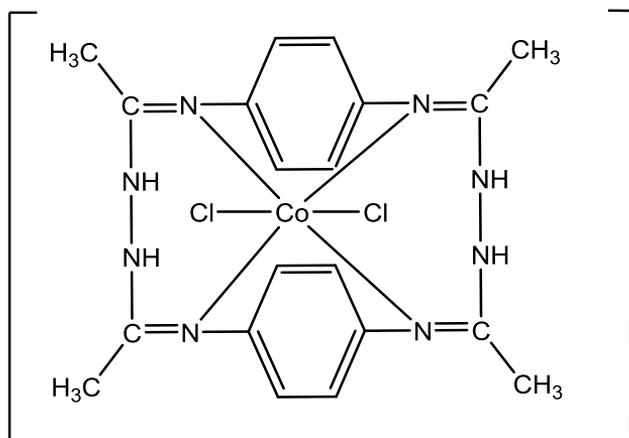
النسبة المئوية العملية للكوبالت = 11.50 %

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



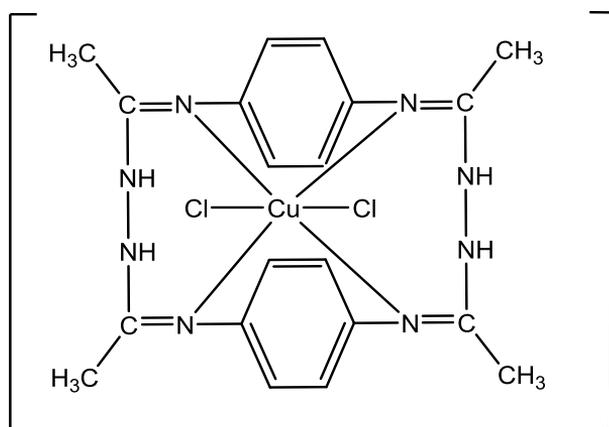
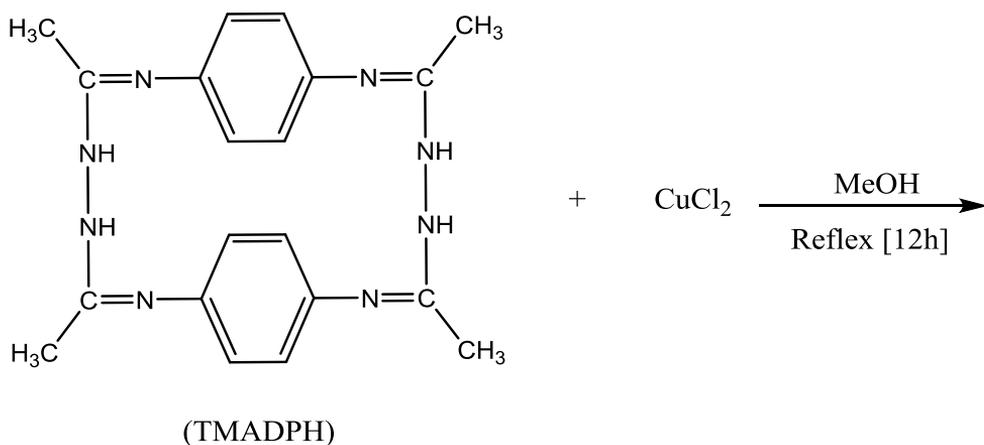
واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقد المحضر نقترح له الصيغة:





ثانياً: دراسة معقد النحاس:

اصطناع مرتبطة حلقيه جديدة تنترا آزا وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية



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

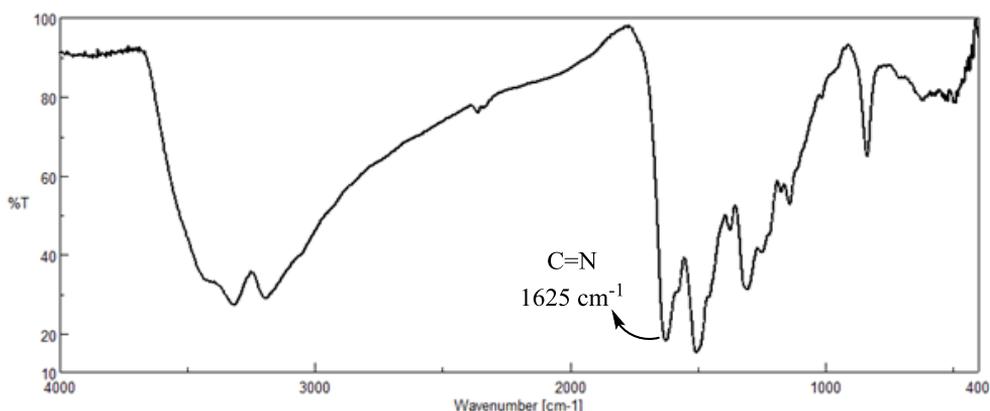
أولاً : مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu (TMADPH)Cl_2]$:

نورد في الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu (TMADPH)Cl_2]$. فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة (TMADPH) الشكل (3-a) ، حيث يلاحظ

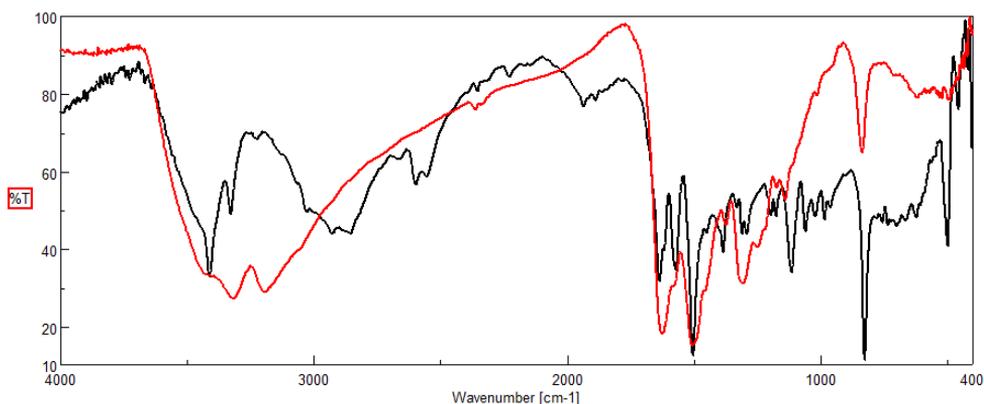
انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) من القيمة (1636 cm^{-1}) في المرتبطة ، إلى القيمة

(1625 cm^{-1}) في المعقد، مما يدل على حدوث التساند في المواقع المذكورة .

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



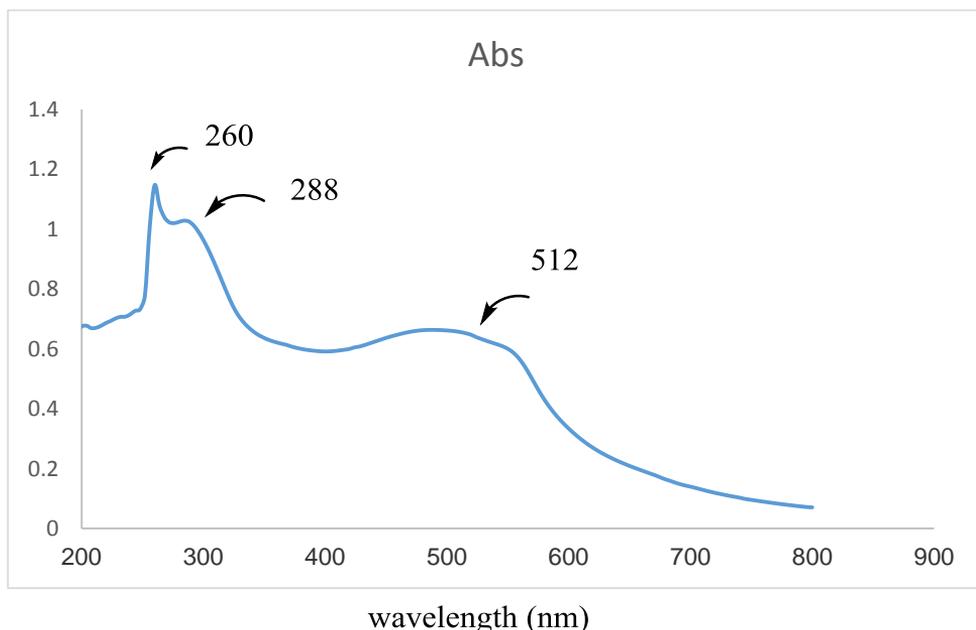
الشكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Cu (TMADPH)Cl₂]



الشكل (9) مطابقة بين طيف المرتبطة ومعقد [Cu (TMADPH)Cl₂]

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعدن [Cu (TMADPH)Cl₂]:

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعدن [Cu (TMADPH)Cl₂] 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 (C=C) في الحلقة العطرية، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند ($\lambda_{max} = 288 \text{ nm}$) 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، ووجود قمة تقع عند (512 nm) عائدة للانتقال (d-d) مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (TMADPH) الشكل (4) وذلك نتيجة التساند مع أيونات الشاردة المعدنية .



الشكل (10) طيف (UV-Visbil) لمعقد [Cu (TMADPH)Cl₂]

ثالثاً: قياس الناقلية الكهربائية والكشف عن الكلور لمعقد [Cu (TMADPH)Cl₂]:

- ❖ قمنا بقياس الناقلية الكهربائية حيث كانت تساوي $39 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ وهذا يدل على أن المعقد غير كهربي.
- ❖ ومن خلال الكشف عن الكلور لم يتشكل راسب أبيض في الكرة الخارجية وبتحريب 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:

اصطناع مرتبطة حلقيّة جديدة تنترا أزا وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

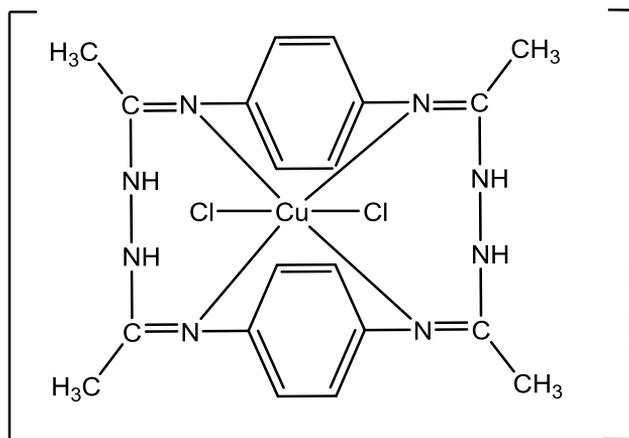
بنفس الطريقة السابقة تم حساب النسبة المئوية النظرية وكانت تساوي: %12.43.

والنسبة المئوية العملية وكانت تساوي: %12.15.

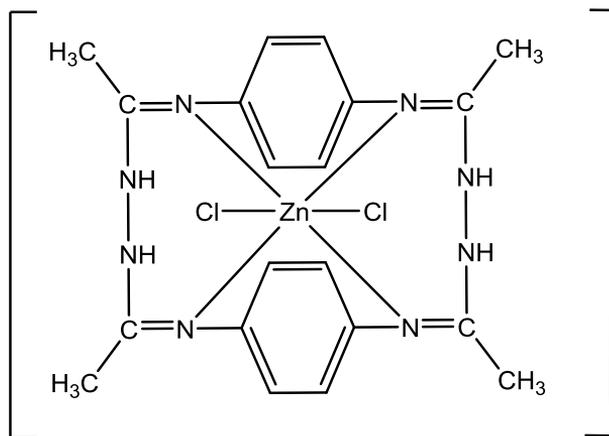
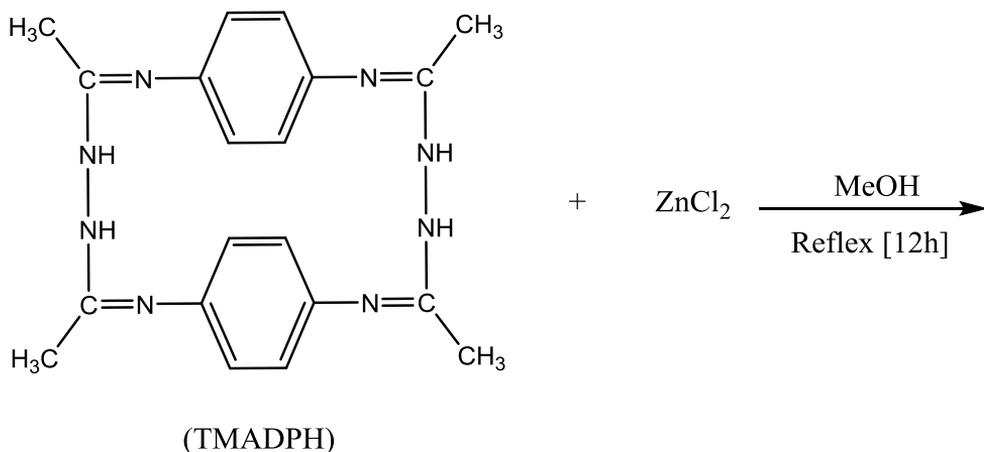
وهذا يؤكد أن معقد النحاس هو معقد أحادي النوى ويمك الصيغة [Cu (TMADPH)Cl₂]

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

[Cu (TMADPH)Cl₂] والمعقد سداسي التساند و يملك بنية ثماني الوجوه.



ثالثاً: دراسة معقد الزنك:



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

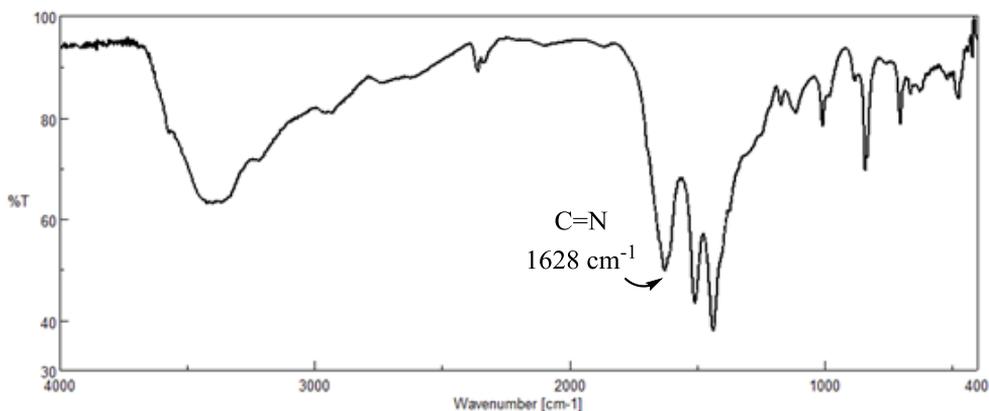
أولاً : مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Zn (TMADPH)Cl₂] :

نورد في الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Zn (TMADPH)Cl₂]. فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة (TMADPH) الشكل (3-a) ، حيث يلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) من القيمة (1636 cm⁻¹) في المرتبطة ، إلى القيمة

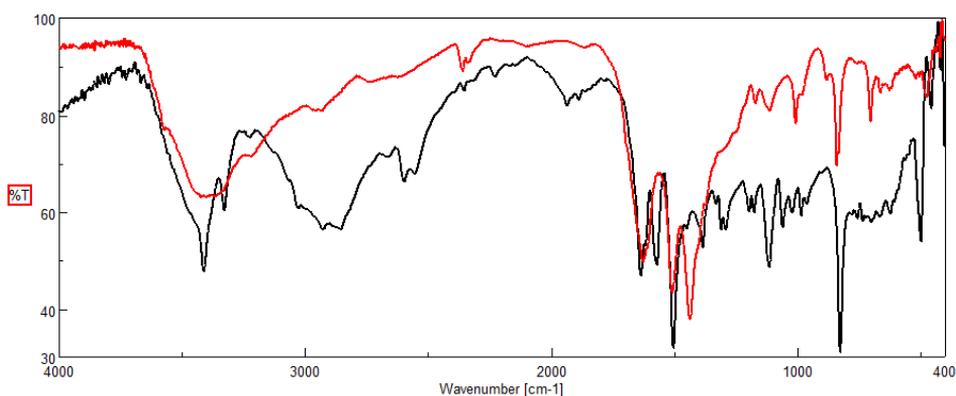
(1628 cm⁻¹) في المعقد، مما يدل على حدوث التساند في المواقع المذكورة .

اصطناع مرتبطة حلقيّة جديدة تنترا أزا وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

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



الشكل (11) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Zn (TMADPH)Cl₂]



الشكل (12) مطابقة بين طيف المرتبطة ومعقد [Zn (TMADPH)Cl₂]

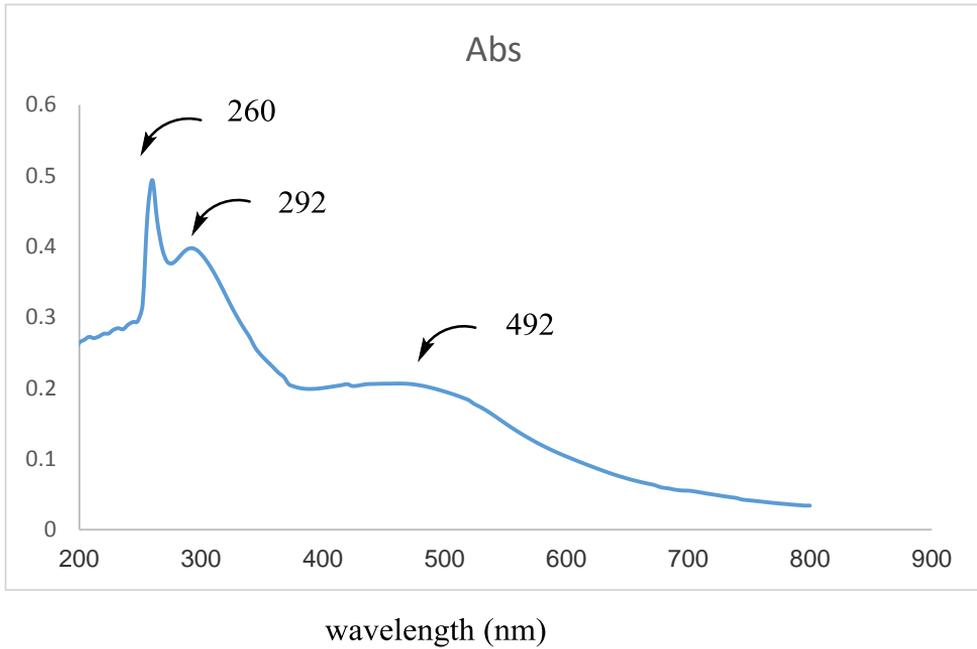
ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد [Zn (TMADPH)Cl₂]:

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد [Zn

(TMADPH)Cl₂] 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 ($\lambda_{max} = 292 \text{ nm}$) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة موجودة على نيتروجين مجموعة الأزوميتين مع المعدن والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل، ووجود قمة عند ($\lambda_{max} = 260 \text{ nm}$) وهي عائدة للانتقال من النوع M→L مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (TMADPH) الشكل (4) وذلك نتيجة التساند مع أيونات الشاردة المعدنية



الشكل (13) طيف (UV-Visbil) لمعقد $[\text{Zn}(\text{TMADPH})\text{Cl}_2]$:

ثالثاً: قياس الناقلية الكهربائية والكشف عن الكلور لمعقد $[\text{Zn}(\text{TMADPH})\text{Cl}_2]$

❖ قمنا بقياس الناقلية الكهربائية حيث كانت تساوي $45.7 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ وهذا يدل على أن المعقد غير كهربي.

اصطناع مرتبطة حلقيه جديدة نترا آزا وتعقيدها مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

❖ 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.

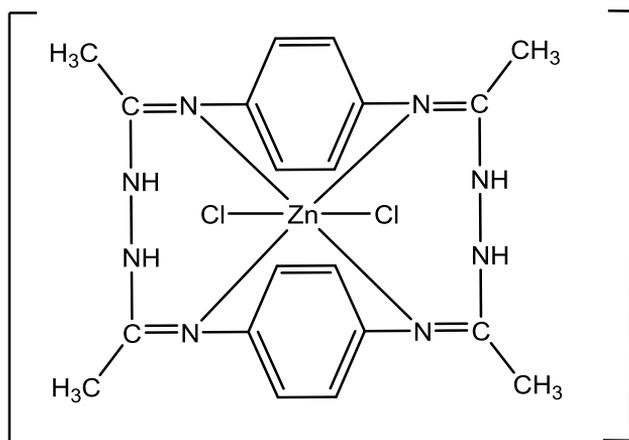
رابعاً: تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

بنفس الطريقة السابقة تم حساب النسبة المئوية النظرية وكانت تساوي: 12.75%.

والنسبة المئوية العملية وكانت تساوي: 13.39 %.

وهذا يؤكد أن معقد الزنك هو معقد أحادي النوى ويملك الصيغة $[Zn (TMADPH)Cl_2]$ واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقد المحضر نقترح له الصيغة:

$[Zn (TMADPH)Cl_2]$ والمعقد سداسي التساند و يملك بنية ثماني وجوه.



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

Comp.	Caliph-N Cm ⁻¹ ν̄()	N-H Cm ⁻¹) ν̄()	(C=N) Cm ⁻¹) ν̄()	(C=C) Cm ⁻¹) ν̄()	C-N- H Cm ⁻¹ ν̄()	CH ₃ bend Cm ⁻¹ ν̄()
TMADPH	3414	3326	1636 1615	1505	1586	1385
[Co (TMADPH)Cl ₂]	3405	3281	1625 1607	1509	1581	1384
[Cu (TMADPH)Cl ₂]	3316	3194	1625	1508	1580	1374
[Zn (TMADPH)Cl ₂]	3423	----	1628	1509	-	1348

الجدول (6) الامتصاصات فوق البنفسجية والمرئية للمركبات المحضرة:

<i>Comp.</i>	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	<i>d-d</i>	<i>M-L</i>
TMADPH	264 nm	300 nm 576 nm	-----	-----
[Co (TMADPH)Cl ₂]	260 nm	280 nm	468 nm	-----
[Cu (TMADPH)Cl ₂]	260 nm	324 nm	512 nm	-----
[Zn (TMADPH)Cl ₂]	260 nm	292 nm	-----	492 nm

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

Comp.	Metal ratio	
	Calculated %	(Found) %
[Co (TMADPH)Cl ₂]	11.64	11.50
[Cu (TMADPH)Cl ₂]	12.43	12.15
[Zn (TMADPH)Cl ₂]	12.75	13.39

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

Comp.	الناقلية الكهربائية المولية ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
[Co (TMADPH)Cl ₂]	41

[Cu (TMADPH)Cl ₂]	39
[Zn (TMADPH)Cl ₂]	45.7

5 النتائج:

- (١) تم اصطناع مرتبطة حلقيه جديدة تترا (ميتيل آزوميتين) -ثنائي فنيلين هيدرازيد (TMADPH) من النمط N₄.
- (٢) تم اصطناع ثلاث معقدات جديدة لأيونات الكوبالت والنحاس والزنك.
- (٣) أظهرت دراسة الناقلية الكهربائية أن جميع المعقدات المحضرة غير كهربائية .
- (٤) 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. Izatt RM, Pawlak K, Bradshaw JS, Bruening RL. Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interaction with cations, anions, and neutral molecules. Chemical Reviews. 1995 Nov 1;95(7):2529-86.
2. Tyagi M, Chandra S, Akhtar J, Chand D. Modern spectroscopic technique in the characterization of biosensitive macrocyclic Schiff base ligand and its complexes: Inhibitory activity against plantpathogenic fungi. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014 Jan 24;118:1056-61.
3. Singh DP, Kumar R, Malik V, Kumar K. One pot template synthesis and characterization of trivalent transition metal ion complexes derived from diaminopyridine and glyoxal. Rasayan Journal of Chemistry. 2008;1(2):349-54.
4. Shimakoshi H, Nakazato A, Hayashi T, Tachi Y, Naruta Y, Hisaeda Y. Electroorganic syntheses of macrocyclic lactones mediated by vitamin B12 model complexes: Part 17. Hydrophobic vitamin B12. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2001 Jul 13;507(1-2):170-6.

5. Mruthyunjayaswamy BH, Ijare OB, Jadegoud Y. Synthesis, characterization and biological activity of symmetric dinuclear complexes derived from a novel macrocyclic compartmental ligand. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2005;16:783-9.
6. Nishat N, Asma, Dhyani S. Synthesis, spectral and antimicrobial studies of transition metal complexes with novel macrocyclic ligand containing C= N and CO–NH group. *Journal of Coordination Chemistry*. 2009 Sep 20;62(18):3003-11.
7. 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;145:188-93.
8. Iqbal MA, Haque RA, Ahamed MB, Majid AA, Al-Rawi SS. Synthesis and anticancer activity of para-xylyl linked bis-benzimidazolium salts and respective Ag (I) N-heterocyclic carbene complexes. *Medicinal Chemistry Research*. 2013 May 1;22(5):pp2455-2466.
9. Iqbal MA, Haque RA, Nasri SF, Majid AA, Ahamed MB, Farsi E, Fatima T. Potential of silver against human colon cancer:(synthesis, characterization and crystal structures of xylyl (Ortho, meta, & Para) linked bis-benzimidazolium salts and Ag (I)-NHC complexes: In vitro anticancer studies). *Chemistry Central Journal*. 2013 Dec;7(1):27.