

اصطناع و دراسة طيفية لأساس مانبخ مشتق من حمض الغاليك ومعقداته مع أيونات المعادن (Zr^{4+} , Cr^{3+} , Cu^{2+})

علاء البابا* د. عبد الهادي دله** د. ثناء شريتح***

ملخص البحث

تم تحضير مرتبطة جديدة (M) : 2-4- نتروفيل أمينو متيل-3,4,5- ثلاثي هيدروكسي حمض البنزوثيوك و معقداتها المعدنية مع أيونات المعادن : (Zr^{4+} , Cr^{3+} , Cu^{2+}) حيث اصطنعت المرتبطة على ثلاث مراحل وفق تفاعل مانبخ وذلك بتفاعل حمض الغاليك مع كل من الفورم ألدهيد و بارا نترو الأنيلين بنسبة مولية (1:1:1) ، ومن ثم تعقيد المرتبطة الناتجة مع أيونات المعادن (Zr^{4+} , Cr^{3+} , Cu^{2+}) بنسبة مولية (1:1) مما أدى لتشكل معقدات معدنية أحادية النوى (Mononuclear).
درست بعض الخصائص الفيزيائية والطيفية للمرتبطة والمعقدات المصنعة بوساطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (^1H-NMR , $^{13}C-NMR$) ، ومطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) ، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) ، وبينت نتائج هذه الدراسة أنها كانت متفقة مع الصيغ التركيبية المقترحة لهذه المعقدات.

كلمات مفتاحية: مرتبطة ، معقدات معدنية ، تفاعل مانبخ ، حمض الغاليك .

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

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

(*** أستاذ الكيمياء العضوية : قسم الكيمياء- كلية العلوم الثانية – جامعة البعث – حمص – سوريا.

Synthesis and Spectral Study of Mannich base derived from Gallic acid and its Complexes with [Zr⁴⁺, Cr³⁺, Cu²⁺] Metal ions A.Albaba*), Ab.Dallah**), Th.Shriteh***)

Abstract :

A new ligand (M) : 2-[4-nitrophenyl aminomethyl]- 3,4,5-trihydroxy benzoic acid and its metal complexes with metal ions: (Zr⁴⁺, Cr³⁺, Cu²⁺) were prepared. The ligand was synthesized in three stages according to a Mannich reaction by reacting gallic acid with formaldehyde and para-nitroaniline in a molar ratio (1:1:1) , and then reacting the resulting ligand with metal ions (Zr⁴⁺, Cr³⁺, Cu²⁺) in a molar ratio (1:1), which led to the formation of mononuclear metal complexes. Some physical and spectral properties of the synthesized complexes were studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹³C-NMR, ¹H-NMR), infrared spectroscopy (FT-IR), and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), and the results of this study were in agreement with the proposed structural formulas of these complexes.

Keywords : Ligand, metal complexes, Mannich condensation, gallic acid.

*) 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.

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

1- مقدمة :

تُعد أسس مانينخ مجموعة من أهم المركبات العضوية التي يتم تحضيرها وفق تفاعلات تشكيل الرابطة كربون- كربون على عدة مراحل بهدف الحصول على أمينات ثانوية وثالثية، واكتسبت أهمية كبيرة في مجال الكيمياء الطبية [1] والصيدلانية كمضادات بكتيريا [2] وفيروسات [3] وسرطان والتهاب وكمسكنات [4]، وأيضاً كمضادات اكتئاب [5] ، كما بينت الأبحاث أهمية هذه المركبات على الصعيد البيئي والصحي، حيث أبدت بعض أسس مانينخ المشتقة من حمض الفانيليك فعالية عالية كمضادات أكسدة [6]. لذا تم في هذا البحث اصطناع مرتبطة جديدة لأساس مانينخ انطلاقاً من حمض الغاليك وبارا نثرو الانيلين.

ويُعتبر حمض الغاليك (Gallic acid) أو 3,4,5 ثلاثي هيدروكسي حمض البنزويك من عديدات الفينول والأحماض الفينولية الأكثر وفرة في المملكة النباتية ويتواجد في الفواكه والخضار والأعشاب الطبية [7] ويكون على شكل بلورات عديمة اللون أو بيضاء مصفرة ويتميز بتطبيقات واسعة في مجال الصناعات الغذائية والدوائية [8]، حيث يتمتع بالعديد من الخصائص الحيوية المهمة، كمضادات للأكسدة و الالتهابات والسرطان و كمضاد بكتيري، كما تبين أن لهذا المركب ومشتقاته استخدامات صناعية عديدة كمدعمات ومكملات غذائية [9].

و تجدر الإشارة الى أهمية المعقدات المعدنية التي يشكلها هذا المركب، حيث أستخدمت معقداته مع أيونات ($Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$) كبدئات لاصطناع أكاسيد معدنية نانوية [10]، وبدراسة التفاعل بين حمض الغاليك وأيونات الذهب Au(III) تبين أن زمر الهيدروكسيل لهذا المركب تلعب دوراً في عملية امتزاز و إرجاع أيونات الذهب Au(III) إلى معدن الذهب الحر Au(0) [11].

وكذلك تم تحضير ودراسة معقدات مختلطة لبعض أسس مانينخ ومرتبطة ثنائية الأمين مع أيونات المعادن Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ، التي أبدت فعالية مضادة للبكتيريا [12]، كما صنعت بعض معقدات أسس مانينخ مع أيونات المعادن :

Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) , Hg(II) ، ودرست طيفياً وبنويماً وحُدّد
الشكل الهندسي والفراغي لها [13].

2- هدف البحث:

- تحضير مرتبطة جديدة مشتقة من حمض الغاليك بتفاعل مانيخ.
- تحضير معقدات معدنية للمرتبطة، وذلك بتفاعلها مع أيونات المعادن :
(Zr⁴⁺ Cr³⁺, Cu²⁺) ، وذلك لندرة الدراسات والبحوث على مثل هذا النوع من
المرتبطات ولأهميتها الكبيرة في مجالات الكيمياء الحيوية والصناعة وفي مجال
البيئة وتكون إضافة جديدة إلى علم الكيمياء التساندية.
- التأكد من هوية المرتبطة طيفياً من خلال مطيافيتي الرنين النووي المغناطيسي
الكروني والبروتوني ¹³C-NMR, ¹H-NMR ، والأشعة ما تحت الحمراء،
والمعدقات المصنعة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الأحمر (FT-IR) ومطيافية
الأشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV-Vis) ، مع التنويه أنه لم تصادف أثناء المسح
المرجعي تحضير مثل هذه المشتقات لحمض الغاليك ومعداتها.

3- مواد و طرائق البحث:

3-1 - الأجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة:

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

Jascow – Infrared Spectrophotometer Fourier Transform spectrum
FT/ IR – 4100 (KBr)

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

Jascow – (UV-Visible) Spectrophotomete

✓ جهاز الرنين المغناطيسي النووي (¹³C-NMR , ¹H-NMR) :

spectrum NMR proton and carbon device 400 MHz model

Bruker by Switzerland company .

✓ جهاز قياس درجة الانصهار : Electrothermal Melting Point Apparatus

✓ صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F₂₅₄

قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.

- ✓ جهاز الأمواج مافوق الصوتية Ultra sonic ، ميزان حساس .
 - ✓ سخان مزود بمحرك مغناطيسي ، ومجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة.
- 3-2-المواد الكيميائية المستخدمة:**

- حمض الغاليك اللامائي بنقاوة %98.
- بارا نترو الأنيلين بنقاوة %99.
- محلول الفورم ألدهيد بنقاوة %37.
- كلوريد الزركونيوم الرباعي اللامائي بنقاوة %98.
- كلوريد الكروم الثلاثي سداسي الماء %98
- كلوريد النحاس الثنائي اللامائي بنقاوة %99.
- ثلاثي إيثيل أمين.
- مذيبات عضوية مختلفة (ديوكسان ، ايتانول ، ميتانول ، ثنائي مثيل فورم أميد ، ثنائي ميتيل سلفوكسيد).

من إنتاج الشركات الآتية: Sigma- Aldrich , Fluka , Merck , BDH

وقد استخدمت مباشرة بدون إعادة بلورة أو تنقية لأنها ذات درجة نقاوة عالية.

3-3- اصطناع المرتبطة (M) :

تم اصطناع المرتبطة وفق ثلاث مراحل:

المرحلة الأولى: تفاعل بارا نترو الأنيلين مع الفورم ألدهيد وتشكيل أيون الإيمينوم:
يضاف إلى دورق كروي ثنائي الفتحة سعة 250 ml مزود بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (0,138 g , 1mmol) بارا نترو الأنيلين و 10ml ديوكسان مع التحريك في حمام زيتي بحيث تكون درجة الحرارة 60°C حتى الانحلال التام، ومن ثم تتم إضافة (0,25 ml , 1 mmol) فورم ألدهيد(37%) ويستمر التحريك مع التسخين لمدة نصف ساعة.

المرحلة الثانية: إضافة محلول حمض الغاليك :

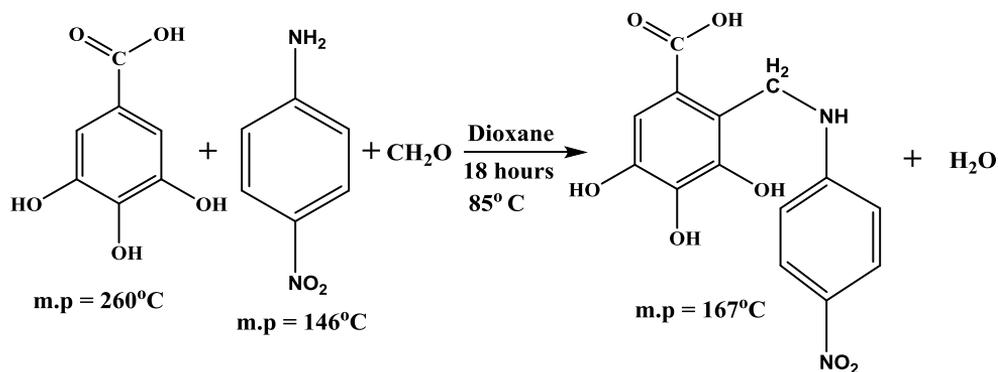
يتم تحضير محلول (0,170gr , 1mmol) من حمض الغاليك اللامائي بـ 10ml من الديوكسان ومن ثم يُضاف بالتنقيط ببطء قطرة قطرة عبر الفوهة الجانبية للحجولة ، ومن

اصطناع و دراسة طيفية لأساس مانيخ مشتق من حمض الغاليك ومعقداته مع أيونات المعادن
(Zr^{4+} , Cr^{3+} , Cu^{2+})

ثم يتابع التحريك و تُرفع درجة الحرارة تبعاً الى $85^{\circ}C$ و يجري غليان مرتد بشكل هادئ
(Reflux) لمدة 18 ساعة ، حيث تم تتبع سير التفاعل باستخدام صفائح كروماتوغرافيا
الطبقة الرقيقة TLC.

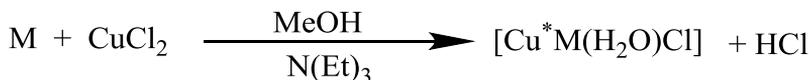
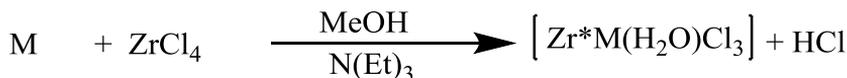
المرحلة الثالثة: تنقية ناتج التفاعل :

يترك ناتج التفاعل ليبرد في درجة حرارة الغرفة وبعدها يُفرغ محتوى الحوجلة الى زجاجة
ساعة بهدف التخلص من المحل المستخدم ، وبعد 24 ساعة نلاحظ ترسب بلورات
صفراء يتم غسلها بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الميثانول ، وتجفف ليتم إعادة بلورتها
بالإيثانول المطلق، فتم الحصول على ناتج بشكل بلورات نقية بلون برتقالي و بمرود
62.5% ودرجة انصهار $167^{\circ}C$ وهي تختلف عن درجات انصهار المواد الأولية مما
يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد.



3-4- اصطناع معقدات لأيونات (Zr^{4+} , Cr^{3+} , Cu^{2+}) مع المرتبطة [M] :

- ❖ يُذاب (0.160g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في أرلينة سعة (100ml) مزودة بمحرك مغناطيسي في (10ml) ميثانول.
 - ❖ يُذاب (0.116 g , 0.5mmol) من كلوريد الزركونيوم الرباعي اللامائي في (10ml) ميثانول ونضيفه إلى محلول المرتبطة بالتقريب وكان لون المحلول أصفر فاتح نقوم بإضافة عدة نقاط من ثلاثي إيثيل الأمين فنلاحظ بدء تشكل راسب بلون بني ونتوقف عن إضافة ثلاثي إيثيل الأمين عند الوصول لـ pH=7-8 ..
 - ❖ يستمر التحريك ولمدة (2) ساعة وعند درجة حرارة الغرفة، فيتشكل راسب بلون بني.
 - ❖ يُرشح الراسب الناتج و يُغسل بالميثانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيثيل الإيتر، ويُجفف وكان وزن الراسب (0.08 g) و المردود (59.88%).
 - ❖ تمّ التحقق من عدم وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الخارجية للمعقد ، وذلك باستخدام محلول نترات الفضة، حيث لم يلاحظ تشكل راسب أبيض من AgCl.
 - ❖ تبين وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الداخلية للمعقد ، حيث لوحظ تشكل راسب أبيض من AgCl وذلك بعد اضافة محلول نترات الفضة الى محلول المعقد المخرب بحمض الآزوت والتسخين ، و تم قياس الناقلية الكهربائية المولية لمحلول المعقد ذي التركيز $M \cdot 10^{-3}$ فكانت تساوي $10^{-1} \cdot \Omega^{-1} \cdot Cm^2 \cdot mol^{-1}$ بالتالي فهو غير كهربي.
- وبنفس الطريقة تم تحضير معقدات الكروم والنحاس ودراسة خصائصها.
- ويمكن التعبير عن تفاعلات تحضير المعقدات بالمعادلات الآتية:



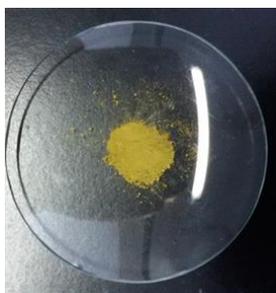
وبين الجدول (1) بعض الخواص الفيزيائية للمرتبطة المصنعة ومعقداتها.

اصطناع و دراسة طيفية لأساس مانيخ مشتق من حمض الغاليك ومعداته مع أيونات المعادن
(Zr⁴⁺, Cr³⁺, Cu²⁺)

الجدول (1): بعض الخصائص الفيزيائية والمردود للمرتبطة (M) ومعداتها المعدنية

Comp.	Formulas (MW) g.mol ⁻¹	Color	M.p (°C)	Conductivity Ω ⁻¹ .Cm ² .mol ⁻¹	Yield (%)
M	320.2	برتقالي	167	-	62.5
Zr ⁴⁺ M(H ₂ O)Cl ₃	534.84	بني	>>300	10	59.88
Cr ³⁺ M(H ₂ O) ₂ Cl ₂	478.18	أخضر عفني	>>300	22	63.65
Cu ²⁺ M(H ₂ O)Cl	436.26	بني	>>300	18	56.98

وفيما يلي صور توضح ألوان المعقدات المتشكلة :



معقد الكروم



معقد الزركونيوم



معقد النحاس

4-1- دراسة المرتبطة (M) :

حددت هوية المرتبطة (M) باستخدام المطيافيات الآتية:

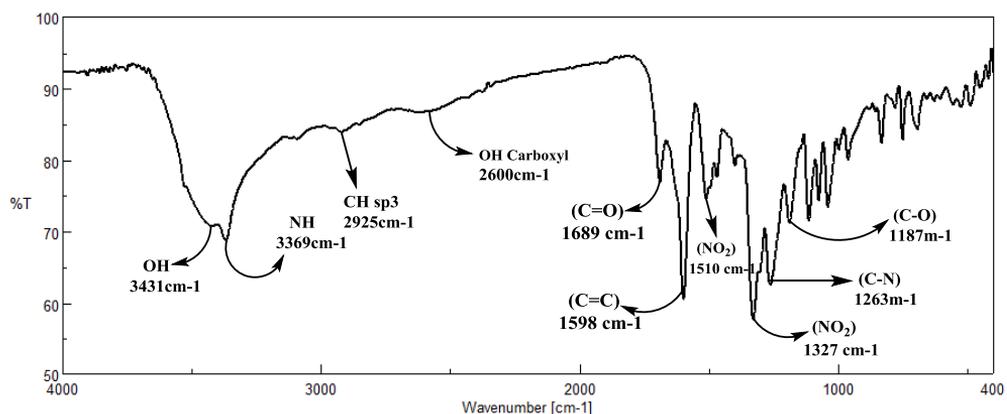
$^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ و (FT-IR) و (UV-Vis).

حيث أظهر طيف الأشعة ما تحت الحمراء الشكل (1) للمرتبطة وجود عصابات امتصاص رئيسية عند الأعداد الموجية (3431cm^{-1}) تعود لامتطاط مجموعة (O-H) الفينولية، و (3370cm^{-1}) تعود لإمتطاط NH، و (2925cm^{-1}) تعود لامتطاط مجموعة (C-H SP^3)، كما أظهر الطيف عصابة امتصاص عريضة عند المجال ($2500-2700\text{cm}^{-1}$) تعود لإمتطاط (O-H) كربوكسيلية، و عصابة امتصاص عند (1689cm^{-1}) تعود لإمتطاط C=O في مجموعة الكربوكسيل، بالإضافة لعصابات امتصاص أخرى موضحة بالجدول (2) التالي:

الجدول (2): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمرتبطة (M)

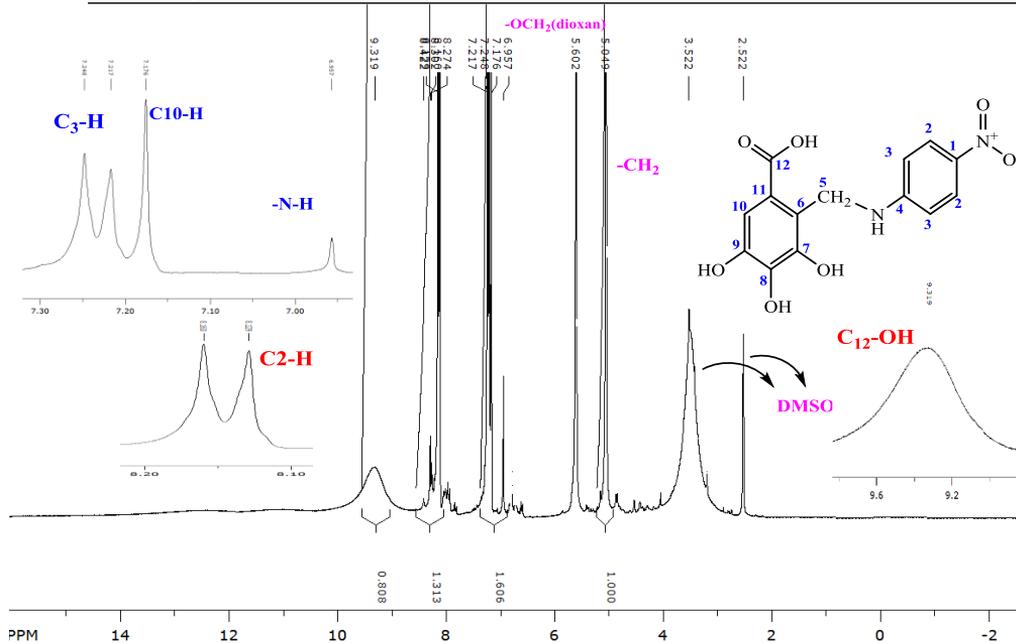
العدد الموجي $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	الزمرة الوظيفية
3431	O-H(phenol)
3370	NH
2925	امتطاط C-H SP^3
2500-2700	O-H(carboxyl)
1689	C=O
1598	C=C
1510(symmetrical) 1327(asymmetrical)	C- NO ₂
1400	حني (C-H SP^3)
1263	C-N
1187	C-O(Carboxyl)
1112-1075	C-O(phenol)

اصطناع و دراسة طيفية لأساس مانيخ مشتق من حمض الغاليك ومعداته مع أيونات المعادن
(Zr^{4+} , Cr^{3+} , Cu^{2+})

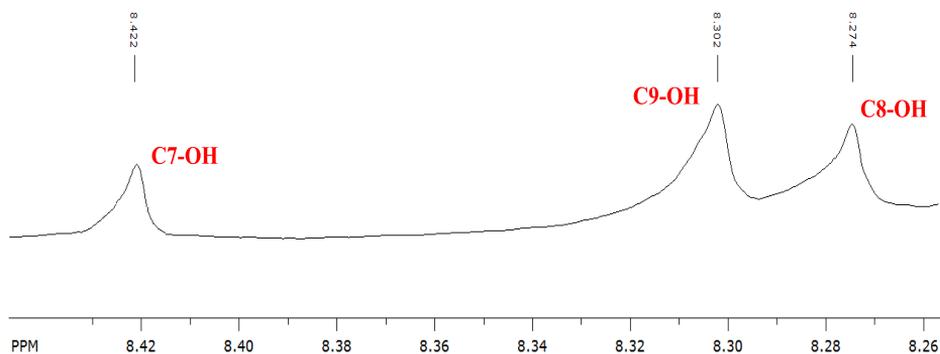


الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة (M) في (KBr)

كما سُجل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني الشكلان (2) و(3) للمرتبطة M في دي ميثيل سلفوكسيد المديتر (DMSO) الذي يظهر له إشارتين عند الانزياحين 2,52ppm و 3,52ppm، كما تظهر أحادية عند الانزياح 5,60ppm تعود لمذيب الديوكسان المستخدم في التفاعل، ويبين الطيف إنزياحات موضحة في الجدول (3).



الشكل (2): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطه M

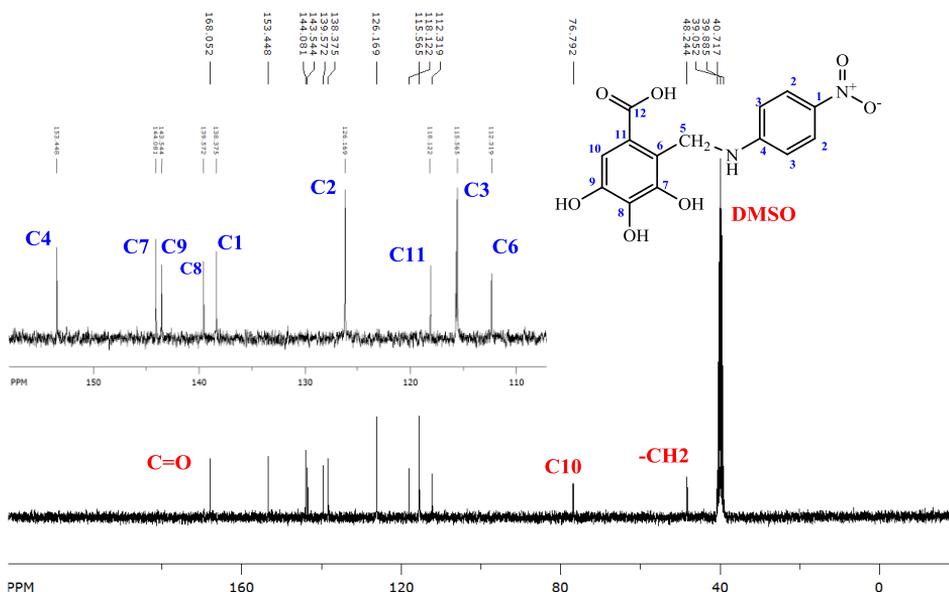


الشكل (3): توسيع طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطه M

الجدول (3): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹H:NMR
للمرتبطة M

الانزياح الكيميائي ppm	No
8.16(d, 2H, j=12Hz)	C2-H
7.25(d, 2H, j=12Hz)	C3-H
5.05(s,2H)	- CH ₂
8.42(s,1H)	C7-OH
8.28(s,1H)	C8-OH
8.30(s,1H)	C9-OH
7.18(s,1H)	C10-H
9.32(s,1H)	C12-OH
6.96(s,1H)	-N-H

كما سُجل الرنين النووي المغناطيسي الكربوني الشكل (4) للمرتبطة M في ثنائي ميثيل سيلفوكسيد المديتر (DMSO)، وبيين طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني ¹³C-NMR باستخدام d6-DMSO للمركب الناتج عدة انزياحات موضحة بالجدول (4)
التالي:



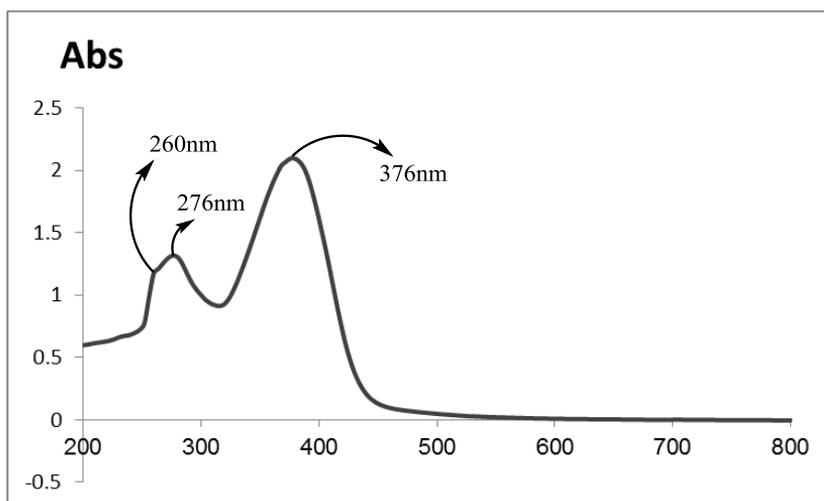
الشكل (4): طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ¹³C-NMR للمرتبطه M

الجدول (4): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ¹³C-NMR للمرتبطه M

الانزياح الكيميائي ppm	No
168.05	C=O
138.38	C1
126.17	C2
115.57	C3
153.45	C4
48.24	C5
112.32	C6
144.08	C7
139.57	C8
143.54	C9
76.79	C10
118.12	C11

اصطناع و دراسة طيفية لأساس مانيخ مشتق من حمض الغاليك ومعقداته مع أيونات المعادن
(Zr⁴⁺, Cr³⁺, Cu²⁺)

وأظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمرتبطة (M) في مذيب دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1cm ، وبدرجة حرارة الغرفة. قمتين واضحتين عند (276nm , 376nm) كما يوضح الشكل (5) يمكن أن تُعزى إلى الانتقالات الالكترونية للمرتبطة حيث تمثل القمة الأولى عند (276nm) وجوارها عند (260nm) الانتقال الالكتروني من النوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية في الحلقات العطرية والروابط الثنائية في مجموعة (C=O) الكربوكسيلية، أما القمة الثانية الاعلى امتصاصية عند (376nm) تمثل الانتقال الالكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على أزواج الكترونية كثيفة عائدة لمجموعات (C=O , C-OH , NH , NO₂)

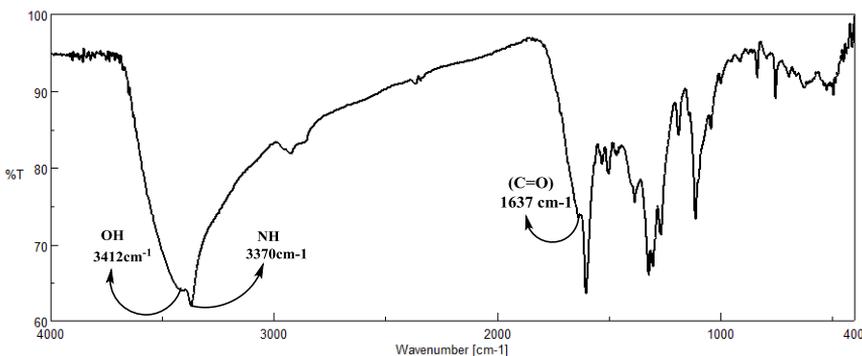


الشكل (5) : طيف (UV-Vis) للمرتبطة (M)

4-2- دراسة بنية المعقدات المعدنية المحضرة باستخدام المرتبطة (M):

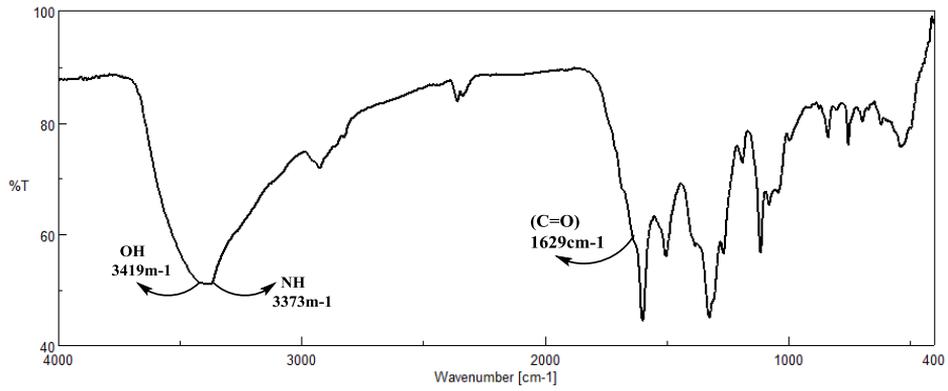
دُرست بنية المعقدات المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) الأشكال (6,7,8) والجدول (5)، حيث تبين الأطياف المسجلة للمعقدات ومن خلال

مقارنتها مع طيف المرتبطة (M)، انزياح عصابات الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=O) في المرتبطة نحو الأعداد الموجية الأدنى من 1689cm^{-1} في المرتبطة إلى ($1637-1629-1637\text{cm}^{-1}$) في المعقدات، وأيضاً اختفاء القمة العائدة لامتطاط الرابطة OH كربوكسيلية مما يدل على ارتباط المعدن مع زمرة الكربوكسيلات وتشكيل رابطة مشتركة قطبية أقوى، إضافة إلى انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة OH (فينولية) نحو الأعداد الموجية الأدنى من (3431cm^{-1}) في المرتبطة، إلى القيمة ($3419-3421\text{cm}^{-1}$) في معقدي الزركونيوم والكروم، بينما نحو الأعداد الموجية الأعلى (3442cm^{-1}) في معقد النحاس بسبب ظاهرة المنح العكسي مما يدل على حدوث التساند في هذا الموقع، فيما تم التأكد من عدم مشاركة مجموعة NH في تشكيل المعقد من خلال عدم انزياح عصابة امتطاط مجموعة NH في أطراف المعقدات. مما سبق يمكن القول بأن ارتباط الأيون المعدني مع المرتبطة (M) يمكن أن يتم من خلال ذرات اكسجين مجموعات الكربوكسيلات COO^- و OH الفينولية، بالإضافة لإنزياحات أخرى موضحة في الجدول (5).

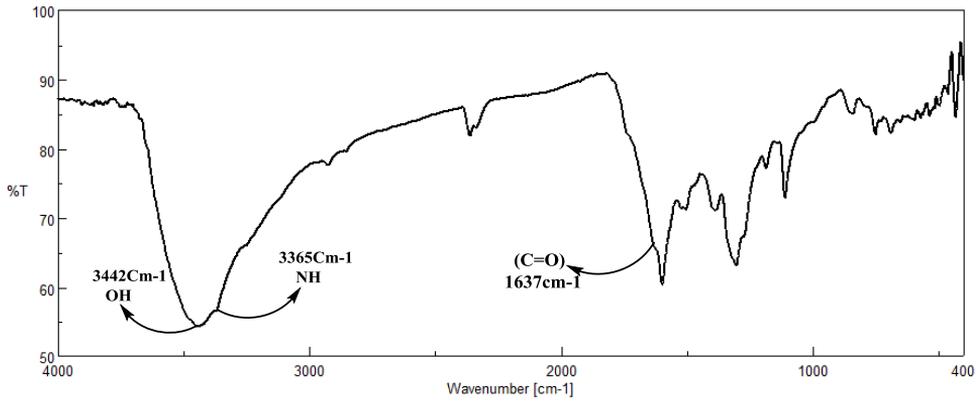


الشكل (6): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[\text{Zr}^*\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$

اصطناع و دراسة طيفية لأساس مانيخ مشتق من حمض الغاليك ومعداته مع أيونات المعادن
(Zr^{4+} , Cr^{3+} , Cu^{2+})



الشكل (7): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Cr^*M(H_2O)_2Cl_2]$



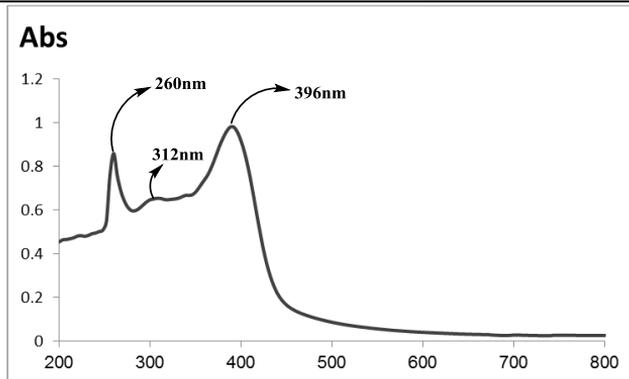
الشكل (8): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Cu^*M(H_2O) Cl]$

الجدول(5): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمرتبطة (M) ومعقداتها

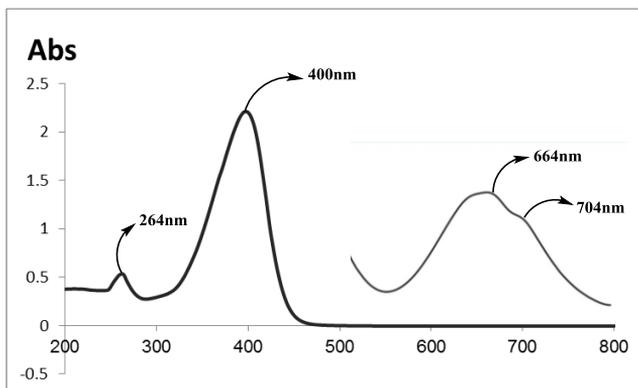
العدد الموجي $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$				الزمرة الوظيفية
[Cu*M(H ₂ O) Cl]]	[Cr*M(H ₂ O) ₂ Cl ₂]	[Zr*M(H ₂ O)Cl ₃]	(M)	
3442 br	3419 br	3412 br	3431 br	O-H(phenol)
3365 s	3374 s	3370 s	3369 s	NH
2920 w	2925 w	2923 w	2925 w	C-H SP³ امتطاط
-	-	-	2500-2700 br	O-H(carboxyl)
1637 w	1629 w	1637 m	1689 s	C=O
1598 s	1599 s	1602 s	1598 s	C=C
1504(symmetrical) 1304(asymmetrical)	1504(symmetrical) 1324(asymmetrical)	1500(symmetrical) 1321(asymmetrical)	1510(symmetrical) 1327(asymmetrical)	C- NO₂
1266	1267	1267	1263	C-N
1186	1188	1187	1187	C-O(Carboxyl)
1110	1114-1079	1111-1043	1112-1075	C-O(phenol)

ومن خلال دراسة أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمعقدات المحضرة في الأشكال (9,10,11) ومقارنتها مع طيف المرتبطة وفق الجدول (6)، نلاحظ ظهور القمم العائدة للانتقال الإلكتروني من النوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود روابط ثنائية في الحلقات العطرية (C=C)، في حين انزاحت القمم العائدة للانتقال الإلكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi^*$) نحو الأطوال الموجية الأكبر، نتيجة لتشارك الأزواج الإلكترونية الحرة الموجودة على ذرات الأكسجين مع المعدن، كما ظهرت بعض القمم منخفضة الشدة عائدة للانتقالات الإلكترونية d-d في أطياف معقدي النحاس والكروم، وظهرت قمة عائدة للانتقال الشحنة من النوع L→M في طيف معقد الزركونيوم.

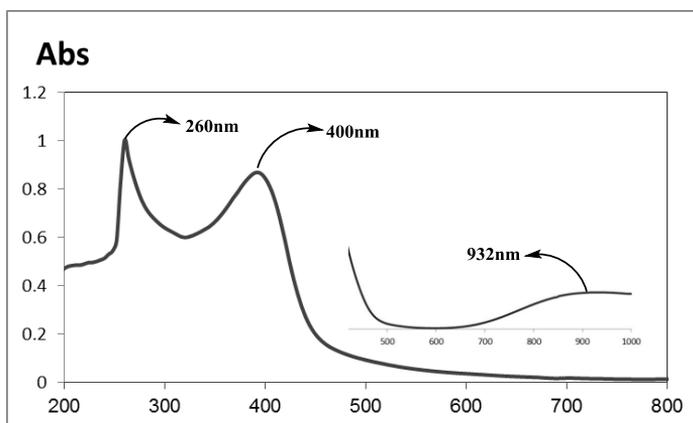
اصطناع و دراسة طيفية لأساس مانيخ مشتق من حمض الغاليك ومعداته مع أيونات المعادن
(Zr^{4+} , Cr^{3+} , Cu^{2+})



الشكل(9): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد $[Zr^*M(H_2O)Cl_3]$



الشكل(10): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد $[Cr^*M(H_2O)_2Cl_2]$



الشكل(11): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد $[Cu^*M(H_2O)Cl]$

Comp	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	d-d	انتقال شحنة
M	260-276nm	376nm	----	----
[Zr*M(H ₂ O)Cl ₃]	260nm	396nm	----	312nm
[Cr*M(H ₂ O) ₂ Cl ₂]	264nm	400nm	664-704nm	----
[Cu*M(H ₂ O)Cl]	260nm	400nm	932nm	----

4-3- دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية :

لقد تمت الدراسة من خلال طريقة الترميد حيث تم ترميد المعقد عند درجات عالية من الحرارة 800° C كما يلي :

تم وضع 0.0340 g من معقد الزركونيوم في جفنة حرارية وأضيف إليه 1.5ml من حمض الآزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة 800° C لمدة ساعة ونصف ، فيتشكل لدينا أكسيد الزركونيوم ZrO₂ وكان وزنه 0.0084 g
حساب نسبة المعدن :

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

$$17.063 \% = 100 \times \frac{91.244}{534.744}$$

النسبة المئوية النظرية للزركونيوم = 17.063 %

✓ النسبة المئوية العملية للزركونيوم :

كل 123.2228 g من ZrO₂ تحوي 91.224 g من Zr

كل 0.0084 g من ZrO₂ تحوي Xg من Zr

$$X = 0.00621 \text{ g}$$

وبالتالي نسبة الزركونيوم العملية في المعقد :

$$18.289 \% = 100 \times \frac{0.00621}{0.0340}$$

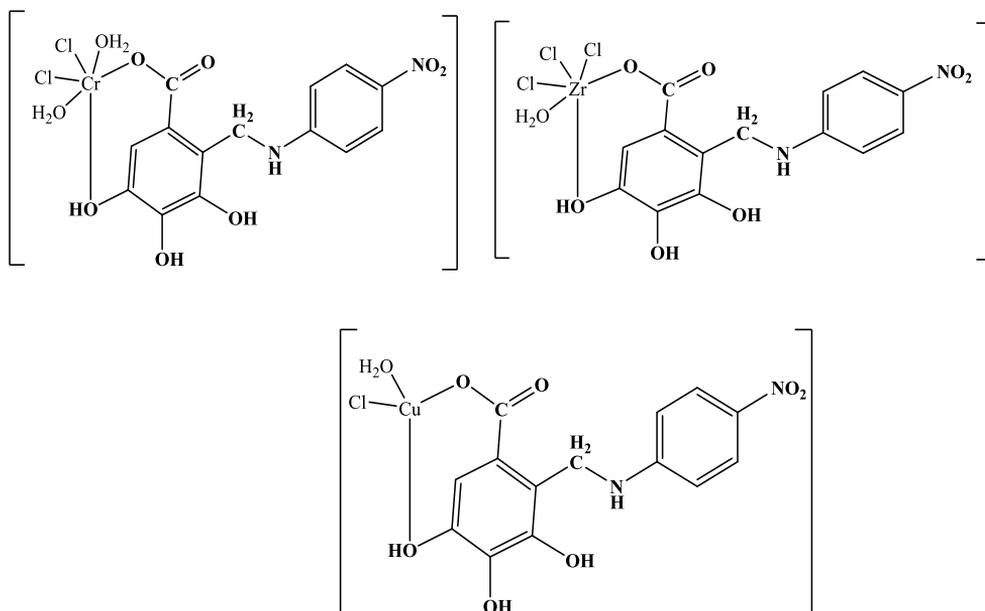
النسبة المئوية العملية للزركونيوم = 18.289 %

وينفس الطريقة تم حساب نسبة معدن الكروم في المعقد $[Cr^*M(H_2O)_2Cl_2]$ ، ومعدن النحاس في المعقد $[Cu^*M(H_2O)Cl]$ ، حيث يبين الجدول (7) الآتي النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات:

الجدول (7) : النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات

Comp.	Metal ratio	
	Calculated %	(Found) %
$[Zr^*M(H_2O)Cl_3]$	17.06	18.28
$[Cr^*M(H_2O)_2Cl_2]$	10.87	12.91
$[Cu^*M(H_2O)Cl]$	14.57	15.72

نتيجة لما تقدم أعلاه، واعتماداً على الدراسة الطيفية والتجريبية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعدن المحضرة نقتراح لها الصيغ التالية:



5- الاستنتاجات والمقترحات:

- تم تحضير مرتبطة جديدة (M) لأساس ماناخ 3,4,5 - ثلاثي هيدروكسي-2- [4- نتروفنيل أمينومثيل] حمض البنزويك مشتقة من حمض الغاليك.

- أطياف الـ NMR ($^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$) و الـ IR للمرتبطة متفقة تماماً مع البنية الجزيئية المقترحة.
- تم مفاعلة المرتبطة (M) مع أيونات المعادن (Zr^{4+} , Cr^{3+} , Cu^{2+}) لتشكيل معقدات معدنية بمراديد جيدة، إذ وجد أن نسبة اتحاد المرتبطة مع المعدن لتشكيل المعقدات المعدنية (1:1) وبذلك تسلك المرتبطة (M) سلوك مرتبطة ثنائية السن (Bidentate).
- نقترح تعقيد المرتبطة مع أيونات معادن انتقالية أخرى.
- نقترح دراسة الفعالية البيولوجية للمرتبطة والمعقدات المحضرة.

6- المراجع :

- [1]. Kapkoti D.S, Singh S., Alam S., Khan F., Luqman S., Bhakuni R.S., In vitro antiproliferative activity of glabridin derivatives and their in silico target identification, Nat. Prod. Res. 22 (2018) 1–8Fernandes F and Salgado H., Gallic acid: review of the methods of determination and quantification., Crit Rev Anal Chem , 2016 ; 46 pp :257-265.
- [2]. Holla B.S., Shivananda M.K., Shenoy M.S., Farmac.,1998, 53, 531-535.Absalan Y, Complex compounds of transition metals with hydroxyaromatic carboxylic acids as precursors for the synthesis of nanosized metal Oxides, Russian Chemical Bulletin ,January 2020; (5) pp: 934-940.
- [3]. Holla B.S., Veerendra B., Shivananda M.K., Poojary B., Eur. J. Med.Chem, 2003, 38, 759-767.
- [4]. Gokce E., Bakir G., Sahin M.F, Kupeli E., Yesilada E., Arzneim. Forsch. 2005, 55, 318- 325
- [5]. Knabe J., Buch H.P., Schmitt W., Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 1983, 316, 1051-1053.
- [6]. Hayun H, Gavrila I, Silviana S, Siahaan AE, Vonna RF, Latifah MI. Synthesis and antioxidant activity study of new mannich bases derived from vanillic acid. Rasayan J. Chem. 2020 Jan 1;13(1):131-8.

- [7]. kahkeshani N, Farzaei F, Fotouhi M, Alavi SS, Bahramsoltani R, Naseri R, Momtaz S, Abbasabadi Z, Rahimi R, Farzaei MH, Bishayee A. Pharmacological effects of gallic acid in health and diseases: A mechanistic review. Iranian journal of basic medical sciences, 2015 Mar; 22(3):225.
- [8]. Fernandes F and Salgado H., Gallic acid: review of the methods of determination and quantification., Crit Rev Anal Chem , 2016 ; 46 pp :257-265.
- [9]. Yang K, Zhang L, Liao P, Xiao Z, Zhang F, Sindaye D, Xin Z, Tan C, Deng J, Yin Y, Deng B. Impact of gallic acid on gut health: focus on the gut microbiome, immune response, and mechanisms of action. Frontiers in immunology. 2020 Sep 16; 11:580208.
- [10]. Absalan Y, Complex compounds of transition metals with hydroxyaromatic carboxylic acids as precursors for the synthesis of nanosized metal Oxides, Russian Chemical Bulletin , January 2020; (5) pp: 934-940.
- [11]. Yanti I, Santosa SJ, Kartini I. Interaction study between 3, 4, 5-trihydroxy benzoic acid-modified Mg/Al-hydrotalcite with Au ions on the adsorption process of $AuCl_4^-$. In AIP Conference Proceedings 2018 Oct 29 (Vol. 2026, No. 1).
- [12]. Al-Dobony BS, Al-Assafe AY. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of some metal complexes with mixed ligands derived from Mannich bases and diamine ligands. In Journal of Physics: Conference Series 2019 Sep 1 (Vol. 1294, No5, p. 052068).
- [13]. Al-Jeboori MJ, Abdul-Ghani AJ, Al-Karawi AJ. Synthesis and structural studies of new Mannich base ligands and their metal complexes. Transition metal chemistry. 2008 Oct; 33:925-30.