اصطناع وتوصيف معقدات جديدة لمعادن النيكل والنحاس والكوبالت انطلاقاً من مشتقات كومارينية

دلال شيخ السوق* د.علي السليمان** د. خالد الزبر***

الملخص

حُضرت المعقدات العضوية المعدنية لكل من معادن النيكل والنحاس والكوبالت انطلاقاً من مشتق الكينولون. حيث حضرت المعقدات بتفاعل كلوريدات المعادن اللامائية ($NiCl_2$، $CuCl_2$، $CoCl_2$) مع المرتبطة (E)−1−((furan−2−ylmethylene)amino)quinolin−2(1H)−one المحضرة انطلاقاً من الكومارين.

أُثبتت بنى جميع المركبات المحضرة من خلال المعطيات الطيفية لأجهزة التحليل التالية: ^{1}H-NMR , ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-VIS, بينت الدراسة البيولوجية أن المرتبطة والمعقدات المحضرة ذات نشاط بيولوجي.

الكلمات المفتاحية: كومارين، كينولون، أسس شيف.

---

*) طالبة الماجستير: قسم الكيمياء- كلية العلوم – جامعة حمص – حمص – سوريا.

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

***) أستاذ الكيمياء العضوية : قسم الكيمياء- كلية العلوم – جامعة الفرات – حمص – سوريا.

Synthesis and characterization of new complexes of nickel, copper and cobalt based on coumarin derivatives

D.Shaikh alsouk*), A.Soliman**), Kh.Alzobar***)

Abstract

Organometallic complexes for nickel, copper and cobalt were prepared based on the quinolone derivative. The complexes were prepared by reacting anhydrous metal chlorides

($NiCl_2$, $CuCl_2$, $CoCl_2$) with the ligand

(E)-1-((furan-2-ylmethylene)amino)quinolin-2(1H)-one

prepared from coumarin.

The structures of all prepared compounds were confirmed through spectroscopic data from the following analytical devices:

^{1}H-NMR , ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-VIS, the study showed that the ligand and the complexes have a biological effect**.**

Key words: Coumarin, quinolone, Schiff base.

***)** master student, Department of chemistry-Faculty of science-Homs university Homs-Syria.

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

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

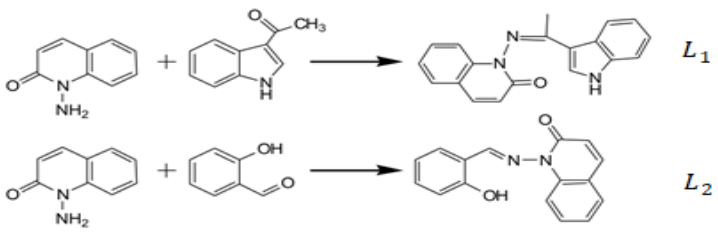
I. المقدمة:

تمتاز المعقدات العضوية المعدنية بأهمية كبيرة نتيجة لتطبيقاتها الكثيرة في مختلف المجالات، وبرزت أهميتها في الحياة العلمية والعملية في السنوات الأخيرة بسبب أهميتها الحيوية مثل المعقدات المعدنية للكومارين من جهة ومعقدات الكينولون من جهة أخرى.

إن مشتقات الكومارين من المركبات المهمة التي استخدمت مؤخراً في تحضير أدوية جديدة، وقد أثبتت الأبحاث أن معقدات أيونات المعادن مع هذه المشتقات كانت مهمة في تطوير أدوية أكثر فاعلية. هاتان الحقيقتان تشجعان على تحضير مشتقات كومارينية جديدة ومعقداتها مع بعض المعادن الانتقالية [1−5].

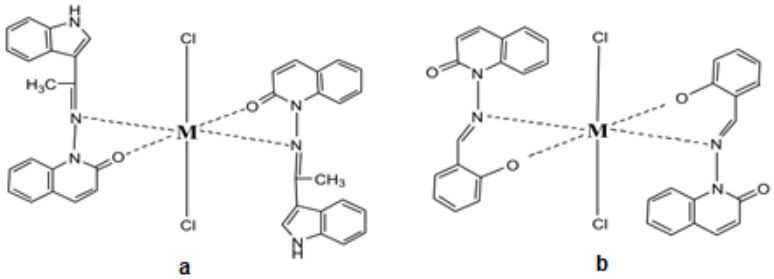
وتعد مشتقات ٢−كينولون مرتبطة بأنشطة بيولوجية مختلفة مثل مضادات الأورام، ومضادات الملاريا، ومضادات الصفيحات، ومضادات الاكتئاب، ومضادات القرحة، والفيروسات النباتية، ومضادات الأكسدة ومبيدات الأعشاب[6−14].

تتمتع مشتقات الكينولون بأهمية كبيرة في الأنظمة البيولوجية والكيميائية المختلفة حيث قام الباحث R.I.H. AL−Bayati وآخرون في عام 2011 باصطناع و توصيف لبعض المعقدات المعدنية المحضرة من المرتبطات (L_1 و L_2) المشتقة من تفاعل N−amino quinoline−2−one مع 2−هيدروكسي بنزألدهيد لـ(L_1) أو (H1−اندول−3 −يل) ايثانون لـ(L_2) مع كلوريدات المعادن المائية التالية: Co(II), Ni(II), Cu(II). ودراسة نشاطها المضاد للميكروبات حيث حضرت المرتبطين وفق التفاعل الآتي :[15].



الشكل -1- المرتبطين المحضرتين L_1L_2

وحُضرت المعقدات للمرتبطة السابقة وفق نسبة (2:1) (معدن: مرتبطة) أظهرت الدراسة أن المعقدات المعدنية أكثر نشاطاً من المرتبطات ضد البكتيريا المختبرة. كما أن النشاط المضاد للبكتيريا لمعقدات (CuII) أعلى من المعقدات الأخرى. يوضح الشكل (٢) الصيغة المقترحة للمعقدات المحضرة:

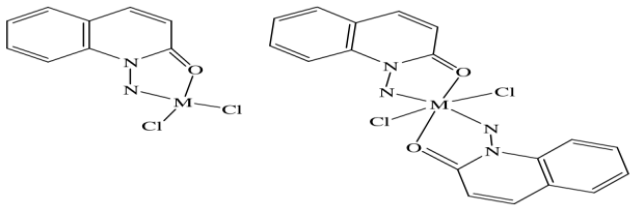


الشكل -2- معقدات المرتبطتين L_1L_2

a $[M(L_1)_2Cl_2]$, M = Co(II), Ni(II), Cu(II)

b $[M(L_2)_2Cl_2]$, M = Co(II), Ni(II), Cu(II)

كما قام الباحث Israa A. Hassan وآخرون في عام 2013 بتحضير العديد من المعقدات المعدنية الانتقالية Zn(II), Ni(II), Cu(II) و Hg(II) مع المرتبطة (N–aminoquinolino–2–one) وذلك وفق نسب عديدة: (١:١)، (١:٢) (مرتبطة: معدن) من خلال التفاعل المباشر بين المرتبطة والمعادن المذكورة لتأخذ المعقدات الصيغ التالية $[M(L_1)\ Cl_2]$, $[M(L_1)_2Cl_2]$, [16].

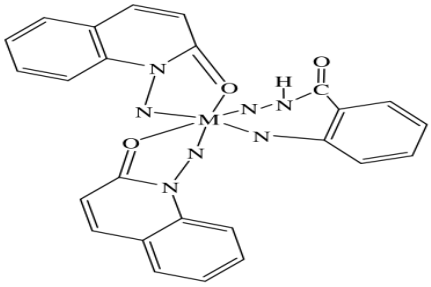


الشكل -3- معقدات المرتبطة L_1

$[M(L_1)\ Cl_2]$, M = Hg(II), Ni(II), Cu(II) , Zn(II)

$[M(L_1)_2Cl_2]$, M = Hg(II), Ni(II), Cu(II) , Zn(II)

كما قام الباحث بمفاعلة مول من حمض الأنثرانيليك L_2 لمولين من المرتبطة السابقة L_1 مع مول من معدن (١:٢:١) كانت المعقدات وفق الصيغة $[M(L_1)_2(L_2)Cl_2]$,



الشكل -4- معقدات المرتبطتين L_1L_2

$[M(L_1)_2(L_2)Cl_2]$, M = Hg(II), Ni(II), Cu(II) , Zn(II)

II. هدف البحث:

يهدف هذا البحث الى:

١- اصطناع المرتبطة (FAQ)
(E)-1-((furan-2-ylmethylene)amino)quinolin-2(1H)-one

٢- اصطناع المعقدات العضوية المعدنية للمرتبطة (FAQ) انطلاقاً من تفاعلها مع كلوريدات المعادن اللامائية Cu(II), Co(II), Ni(II).

٣- إثبات بنية المرتبطة (FAQ) وجميع المعقدات المحضرة من خلال المعطيات الطيفية لأجهزة التحليل المتاحة.

٤- دراسة النشاط البيولوجي للمرتبطة و للمعقدات المحضرة على جرثومة Staphylococus Aureus, وجرثومة سلبية الغرام Pseudomonas aeruginosa.

III.التجهيزات والأدوات المستخدمة:

- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني وكربوني نموذج 400 MHz.
- جهاز طيف ماتحت الأحمر IR نموذج(FT-IR-410) من شركة Jasco اليابانية (جامعة حمص) .
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (Vis-UV) من شركة Jasco اليابانية (جامعة حمص) .
- جهاز قياس الناقلية الكهربائية (جامعة حمص).
- ميزان تحليلي بدقة تصل إلى 0,0001gr .
- مجفف لتجفيف العينات من انتاج شركة (memmert).
- مرمدة لحرق العينات وهي من النوع (Carbolite) يصل مجالها حتى الدرجة 1100 ^{o}C
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي.

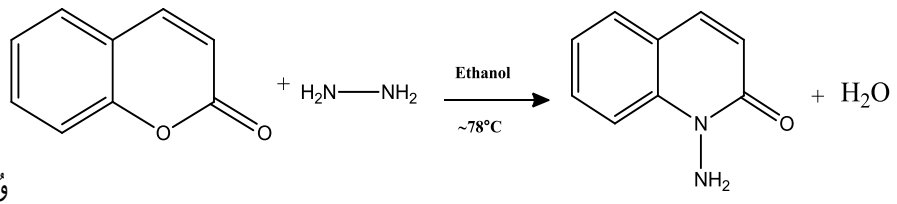
المواد المستخدمة:

١. كومارين ($C_9H_6O_2$) من انتاج شركة (Sigma Aldrich) نقاوة ٩٩%.
٢. الفورفورال ($C_4H_4O_2$) من انتاج شركة (Sigma Aldrich) نقاوة ٩٩%.
٣. هيدرازين هيدرات (N_2H_4) من انتاج شركة (Sigma Aldrich) نقاوة ٩٩%.
٤. كلوريد النيكل اللامائي($NiCl_2$) من انتاج شركة (Sigma Aldrich) نقاوة ٩٩%.
٥. كلوريد النحاس اللامائي ($CuCl_2$) من انتاج شركة (Sigma Aldrich) نقاوة ٩٩%.
٦. كلوريد الكوبالت اللامائي ($CoCl_2$) من انتاج شركة (Sigma Aldrich) نقاوة ٩٩%.
٧. مذيبات نقاوة مطلقة (ميثانول، DMSO، ايثانول، كلورفورم، ثنائي إيتيل إيتر) وجميعها من إنتاج شركتي Merck و BDH الالمانيتين.

IV.القسم العملي:

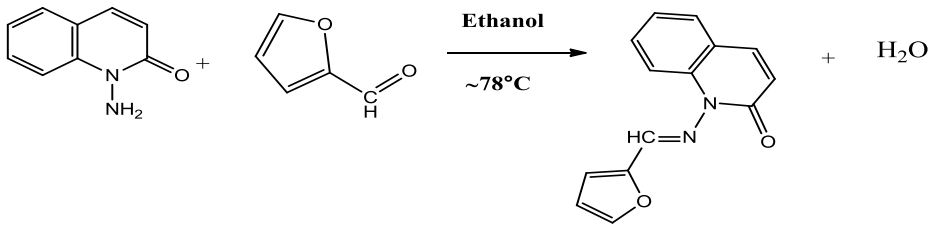
تم اصطناع المرتبطة (FAQ) على مرحلتين:

المرحلة الأولى: حُضر المركب 1-aminoquinolin-2(1H)-one(1) وفق المعادلة الآتية:



وُضع في حوجلة مصنفرة ثنائية الفتحة سعة (100 ml) مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (0.0146 gr, 0.1mmol) من الكومارين في (30 ml) ايتانول نقي وترك حتى الانحلال الكامل عند درجة حرارة حوالي(78□) ثم أضيف الهيدرازين هيدرات (0.0032 gr, 0.1mmol) بواسطة قمع تنقيط الى الحوجلة وبعد الانتهاء من الإضافة وباستمرار التحريك والتسخين لمدة 12 ساعة تقريباً ثم يُترك المزيج في درجة حرارة المخبر حتى تمام التبخر، بعد جفاف المذيب تمت اعادة البلورة للمنتج البرتقالي على الساخن بالكلوروفورم، أُخذ الراسب البرتقالي النقي وجُفف بثنائي إيتيل إيتر، وكان وزن الراسب المتشكل (0.01gr). تم الحصول على مركب ذو لون برتقالي وكان المردود 63%. وكانت درجة الانصهار m.p : 131-133□ .

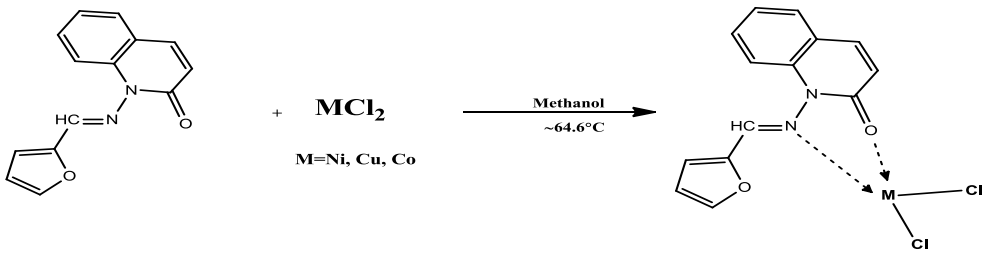
المرحلة الثانية : تم تحضير المرتبطة(FAQ) وفق التفاعل الآتي
(E)-1-((furan-2-ylmethylene)amino)quinolin-2(1H)-one



وُضع في حوجلة مصنفرة ثنائية الفتحة سعة (100 ml) مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (0.1mmol, 0.0160gr) من المركب السابق في 20 ml الايتانول النقي وترك حتى الانحلال الكامل عند درجة حرارة حوالي (78ºC) وبعدها أُضيف (0.1mmol, 0.0083ml) من الفورفورال بواسطة قمع تنقيط الى الحوجلة وبعد الانتهاء من الإضافة نستمر بالتحريك لمدة 10 ساعات تقريباً ثم يُترك المزيج في درجة حرارة المخبر لمدة 12 ساعة حتى تمام التبخر، بعد جفاف المذيب تمت معالجة المنتج بالكلوروفورم الساخن، ثم جُففت الرشاحة فحصلنا على منتج ذو لون بني فاتح جُفف بثنائي إيتيل إيتر، وكان وزن الراسب المتشكل (0.0149 gr) وبلغ المردود 62%، وكانت درجة الانصهار (85-88 m.p).

تحضير المعقدات المعدنية للمرتبطة:

حضرت المعقدات العضوية المعدنية للمرتبطة بنسبة مولية (1:1) مرتبطة:معدن وفق المعادلة العامة الآتية:



أ- **تحضير معقد النحاس:**

أُذيب في حوجلة مصنفرة ثنائية الفتحة سعة (50 ml) مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (0.0238gr, 0.1mmol) من المرتبطة في 20ml ميثانول نقي (باعتباره محل جيد للمواد الأولية وقطبي) عند درجة حرارة حوالي 64.6ºC حتى الانحلال الكامل للمرتبطة في الميثانول.

ثم أُضيف (0.0136gr, 0.1mmol) من كلوريد النحاس اللامائي $CuCl_2$ وترك مزيج التفاعل لمدة 24 ساعة كاملة غير متواصلة عند درجة الحرارة السابقة نفسها ثم

يترك مزيج التفاعل حتى يتبخر المذيب، ثم غُسل الراسب بالميثانول وجُفف بثنائي إيتيل إيتر. وكان وزن الراسب المتشكل (0.0189gr) ذو لون أخضر غامق، وبلغ مردود التفاعل 50%، وكانت درجة الانصهار 300ºC<.

ب- تحضير معقد النيكل:

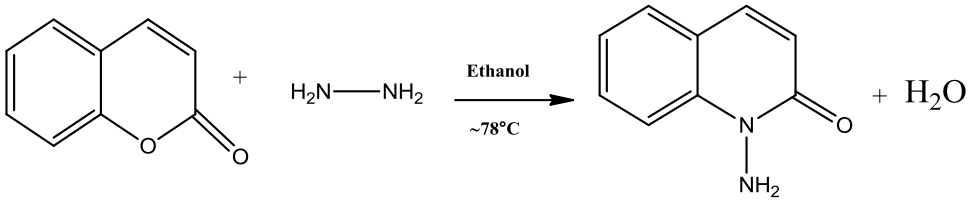
في حوجلة مصنفرة ثنائية الفتحة سعة (50 ml) مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس أذيب (0.0238gr, 0.1mmol) من المرتبطة في 20ml ميثانول نقي عند درجة حرارة حوالي 64.6ºC حتى الانحلال الكامل للمرتبطة في الميثانول ثم أُضيف (0.0132gr,0.1mmol) من كلوريد النيكل اللامائي $NiCl_2$ ويترك مزيج التفاعل لمدة 24 ساعة كاملة غير متواصلة عند درجة الحرارة السابقة نفسها ثم يترك مزيج التفاعل حتى يتبخر المذيب، ثم غُسل الراسب ذو لون بني غامق بالميثانول وجُفف بثنائي إيتيل إيتر. وكان وزن الراسب المتشكل (0.0162gr)، وبلغ مردود التفاعل 44.06%، وكانت درجة الانصهار 300ºC<.

ج- تحضير معقد الكوبالت:

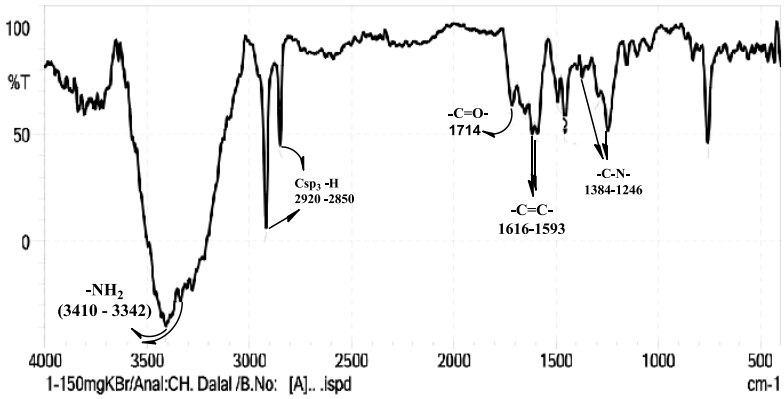
حُضر معقد الكوبالت في حوجلة مصنفرة ثنائية الفتحة سعة (50 ml) مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس حيث أُذيب (0.0238gr, 0.1mmol) من المرتبطة في 20ml ميثانول نقي عند درجة حرارة حوالي 64.6ºC حتى الانحلال الكامل للمرتبطة في الميثانول ثم أُضيف (0.01325gr, 0.1mmol) من كلوريد الكوبالت اللامائي $CoCl_2$ ويترك مزيج التفاعل لمدة 24 ساعة كاملة غير متواصلة عند درجة الحرارة السابقة نفسها ثم يترك مزيج التفاعل حتى يتبخر المذيب، ثم غُسل الراسب ذو لون بني بالميثانول وجُفف بثنائي إيتيل إيتر. وكان وزن الراسب المتشكل (0.0143gr)، وبلغ مردود التفاعل 39.02%، وكانت درجة الانصهار 300ºC<.

V. النتائج والمناقشة:

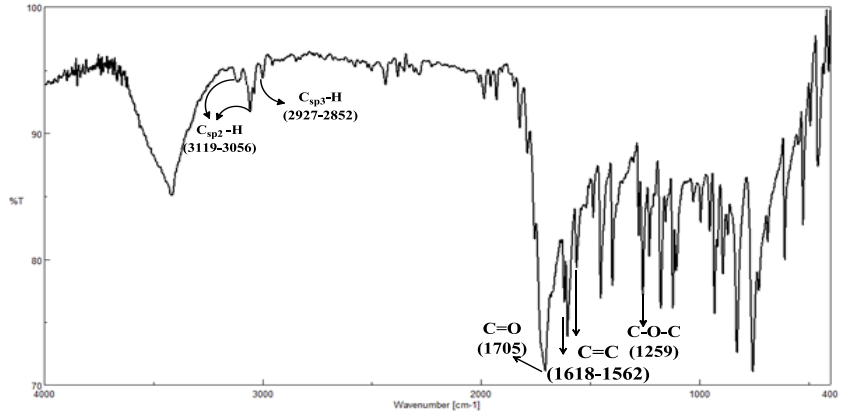
١) المرحلة الأولى تم تحضير المركب (1) 1-aminoquinolin-2(1H)-one وفق المعادلة الآتية:



وللتأكد من هوية المنتج تم سحب طيف IR أظهر طيف الأشعة ماتحت الحمراء للمركب السابق الشكل (6) انزياح عصابة الامتصاص العائدة لامتطاط الرابطة C=O من العدد الموجي ν=1705 cm^{-1} في الكومارين الى العدد الموجي ν=1714 cm^{-1} في المركب الناتج الشكل (5) وظهور عصابتي امتصاص عائدة لامتطاط الرابطة NH_2– عند (3410-3342) وهذا يدل على تشكيل المركب المطلوب كما في الشكل (5-6).



الشكل -5- طيف الأشعة ماتحت الحمراء IR لكينولون

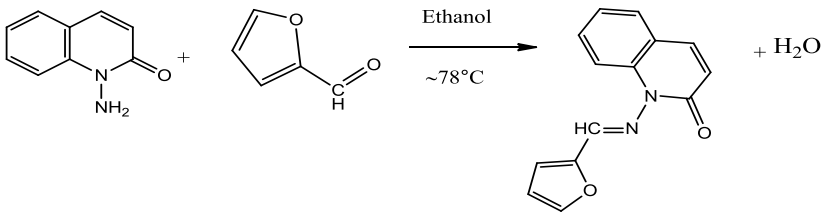


الشكل -6- طيف الأشعة ماتحت الحمراء IR لكومارين

٢) المرحلة الثانية: حُضرت المرتبطة

(E)-1-((furan-2-ylmethylene)amino)quinolin-2(1H)-one

بالتفاعل الموضح بالمعادلة الآتية:

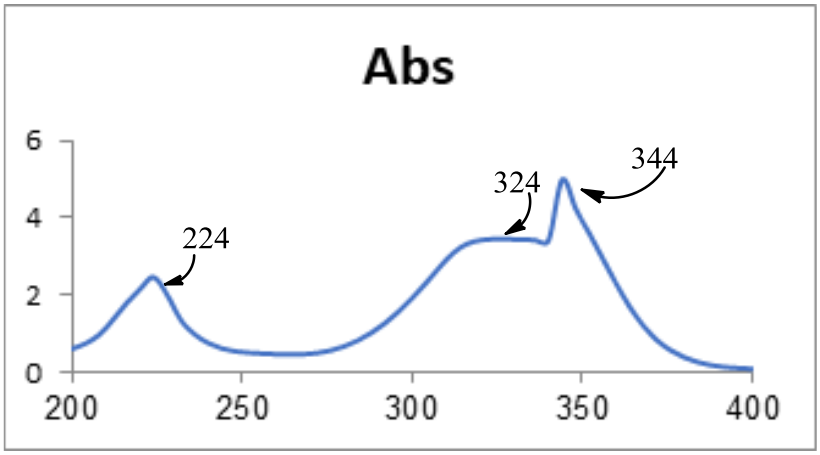


وللتأكد من هوية المرتبطة (FAQ) تم دراسة مطيافيات (IR, UV-VI, ^{13}C-NMR,^{1}H-NMR)

أ- طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis):

سُجل طيف UV-Vis للمرتبطة في محلول من الميتانول بتركيز (1×10^{-5} M) في خلية من الكوارتز عرضها (10 mm) بدرجة حرارة الغرفة. من الشكل (7) يلاحظ في طيف UV-Vis وجود قمتين الأولى والثانية ذاتا الشدة المنخفضة عند العدد الموجي (224 nm) و(324nm) وهي عائدة للانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة احتواء المرتبطة على الروابط -C=C- في الحلقات العطرية للمركب وروابط ثنائية في مجموعة الإيمين(C=N).

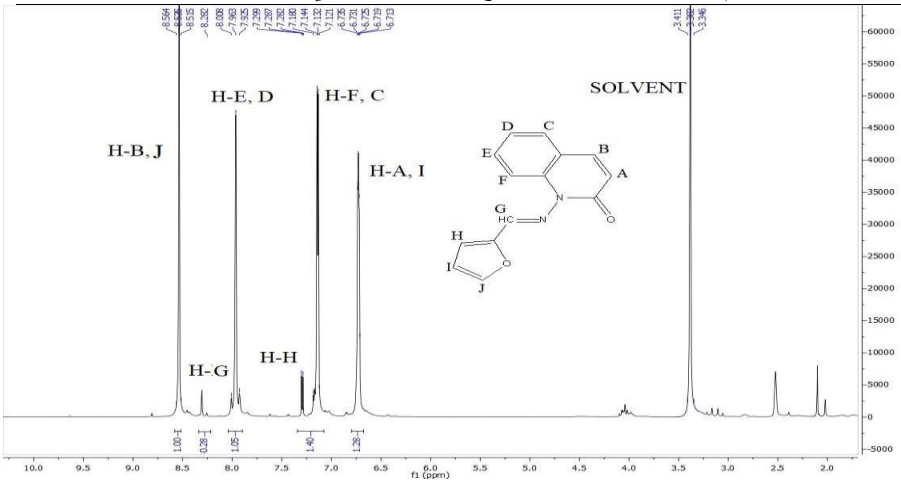
وكذلك القمة الثالثة ذات الشدة العالية عند λ_{max}=344nm فتمثل الانتقال الإلكتروني (n→π*) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة على أوكسجين حلقة الفورفورال ونتروجين مجموعة الأزوميتين في المرتبطة (FAQ).



الشكل–7– مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية للمرتبطة (FAQ)

ب– مطيافية الطنين النووي المغناطيسي:

سجل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني الشكل (8) للمرتبطة في الكلورفورم المديتر. حيث يبين الطيف ظهور إشارة عند (3.382ppm) عائدة لبروتونات المذيب الكلوروفورم، إشارة أحادية عند (8.282ppm.s.1H) تعود لبروتون الأزوميثين G، واشارة متعددة عند (6.713-6.735ppm.m.2H) عائدة للبروتونين (A,I)، واشارة متعددة عند (7.121-7.299ppm.m.3H) عائدة للبروتونات (F,C,H)، واشارة ثلاثية عند (7.925-8.008ppm.t.2H) عائدة لبروتونين(E,D)، واشارة ثلاثية عند (8.515-8.564ppm.t.2H) عائدة لبروتونين(B,J) كما هو موضح في الجدول (1).

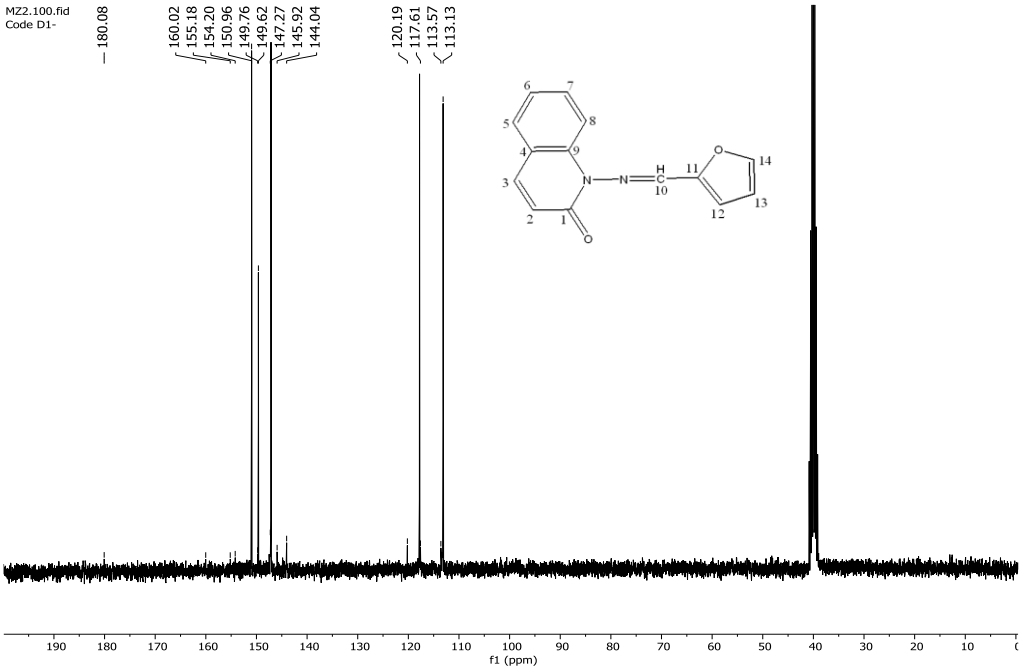


الشكل–8– طيف ^{1}H-NMR للمركب (FAQ) في محل الكلوروفورم المديتر

جدول –1– قيم الانزياحات الكيميائية للمرتبطة في طيف ^{1}H-NMR

الانزياح الكيميائي ppm	نمط الإشارة والتكامل	الإشارة البروتونية
3.382	Chloroform	٠
6.713-6.735	2H,m	H-A,I
7.121-7.299	3H,m	H-F,C,H
7.925-8.008	2H,t	H-E,D
8.282	1H,s	H-G
8.515-8.564	2H,t	H-B,J

يلاحظ من طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني في الشكل (9) وجود 14 اشارة وهذا يتوافق مع صيغة المركب المقترحة.



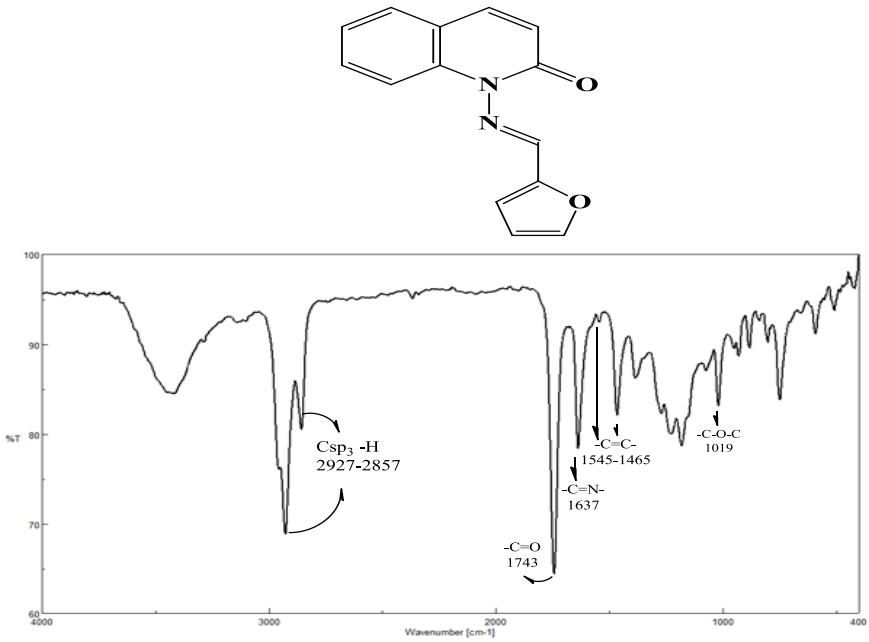
الشكل–9– طيف ^{13}C-NMR للمركب (FAQ) في محل الكلوروفورم المديتر

جدول -2- قيم الانزياحات الكيميائية للمرتبطة FAQ في طيف (^{13}C-NMR)

الإشارة الكربونية	الانزياح الكيميائي ppm	الإشارة الكربونية	الانزياح الكيميائي ppm
١	180.08	٨	117.61
٢	120.19	٩	149.75
٣	154.20	١٠	150.96
٤	147.27	١١	160.02
٥	145.92	١٢	113.57
٦	144.04	١٣	113.13
٧	149.62	١٤	155.18

ت- طيف الأشعة ما تحت الحمراء FT-IR:

أشارت معطيات IR الطيفية إلى تشكل المركب المطلوب من خلال انزياح عصابة امتصاص العائدة لامتطاط الرابطة C=O من العدد الموجي ν=1714 cm^{-1} في الكينولون الشكل (5) الى العدد الموجي ν=1743 cm^{-1} في المرتبطة الشكل (10) وظهور عصابة امتصاص عند ν=1637 cm^{-1} عائدة لامتطاط الرابطة -C=N- وهذا يدل على تشكيل المركب المطلوب كما في الشكل (10).



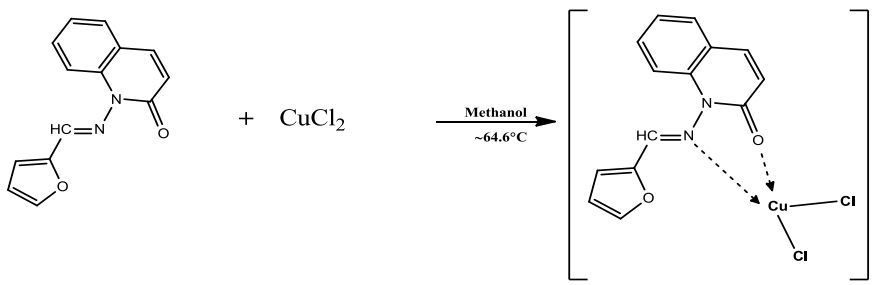
الشكل -10- طيف الأشعة ما تحت الحمراء IR للمرتبطة (FAQ)

جدول –3– قيم أهم عصابات امتصاص الزمر الوظيفية للمرتبطة والكينولون

المرتبطة		الكينولون	
الزمرة الوظيفية	**حزمة الامتصاص cm^{-1}**	**الزمرة الوظيفية**	**حزمة الامتصاص cm^{-1}**
_	_	$-NH_2$	3410-3342
CH_{SP^3}	2927-2857	CH_{SP^3}	2920-2850
-C=O-	1743	-C=O-	1714
-C=N-	1637	_	_
-C=C-	1554-1465	-C=C-	1593-1452
C-N--	1384-1246	C-N--	1384-1246
-C-O-C-	1019	_	_

المعقدات المعدنية للمرتبطة (FAQ):

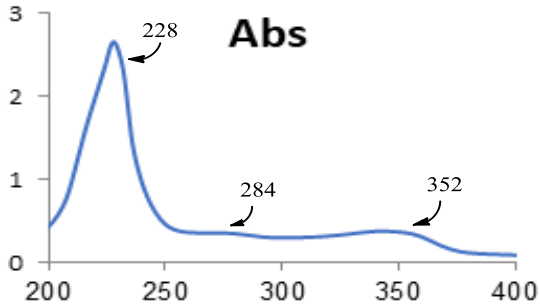
١ – معقد النحاس:



أ- طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis):

سُجل طيف UV-Vis للمعقد في محلول من الميتانول بتركيز (1×10^{-5} M) في خلية من الكوارتز عرضها (10 mm). من الشكل (11) يلاحظ وجود القمتين (228-284nm) الناتجة عن الانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) لوجود روابط ثنائية (C=C) في الحلقة العطرية في المعقد وكذلك القمة الثالثة λ_{max}=352nm عائدة لانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) لوجود أزواج الكترونية حرة على أوكسجين حلقة الفورفورال ونتروجين مجموعة الأزوميتين التي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأعلى.

وعند مقارنة طيفي المرتبطة والمعقد نلاحظ ظهور قمة جديدة في المجال المرئي (850nm) تعود للانتقالات الإلكترونية d-d في المعدن، مما يشير الى تشكل المعقد.

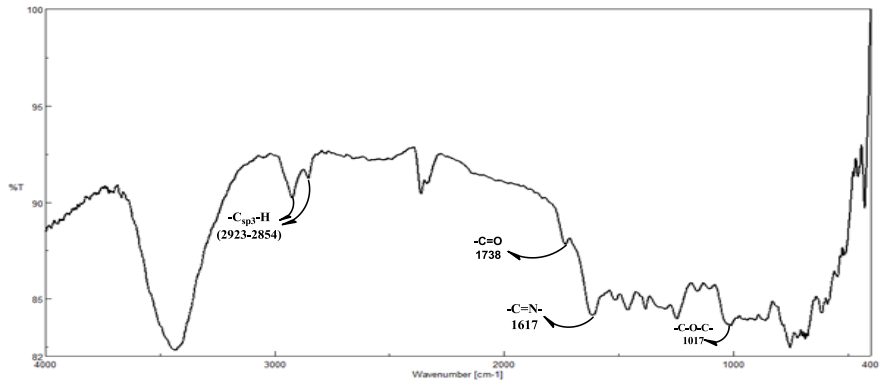


طيف (Visbil)

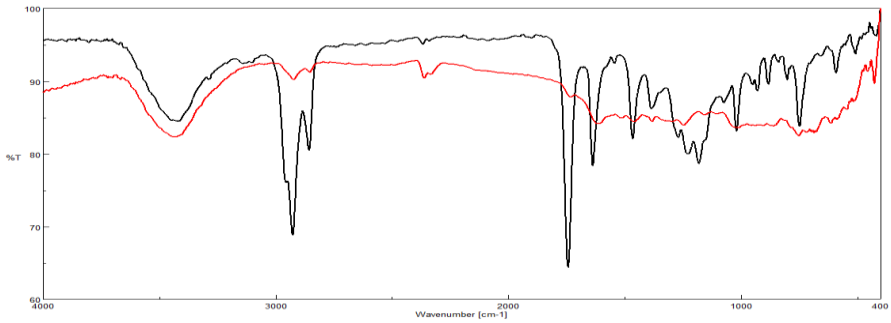
الشكل -11- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد $[Cu(FAQ)Cl_2]$

ب- طيف الأشعة ما تحت الحمراء FT-IR:

عند مقارنة طيف تحت الأحمر FT-IR للمعقد $[Cu(FAQ)Cl_2]$ مع طيف FT-IR للمرتبطة (FAQ). في الشكل (12-13) حيث نشاهد انزياح في عصابة الامتطاط للزمرة الكربونيلية (من $1743\ cm^{-1}$ في المرتبطة إلى $1738\ cm^{-1}$ في المعقد) ونشاهد انزياح في عصابة الامتطاط للزمرة الأزوميثين (من $1637\ cm^{-1}$ في المرتبطة إلى $1617\ cm^{-1}$ في المعقد) وهذا يدل على منح الزوج الالكتروني الحر على ذرة الآزوت والأكسجين إلى المعدن أثناء تشكل المعقد ولم نلاحظ انزياح واضح لعصابة -C-O-C- في طيف المعقد وهذا مؤشر على عدم تساند ذرة الأكسجين في حلقة الفورفوال.

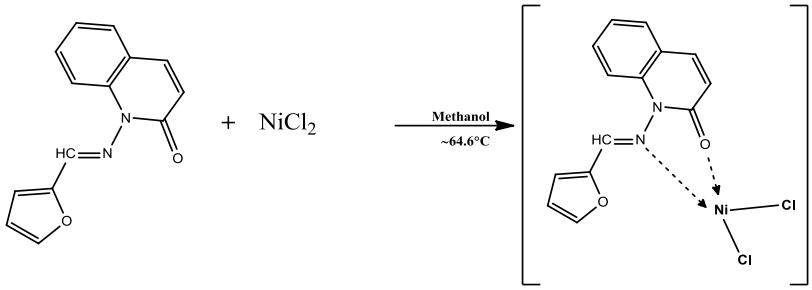


الشكل-12- طيف الأشعة ما تحت الحمراء IR لمعقد النحاس $[Cu(FAQ)Cl_2]$



الشكل -13- مطابقة الأطياف ماتحت الحمراء FT-IR للمرتبطة مع معقد $[Cu(FAQ)Cl_2]$

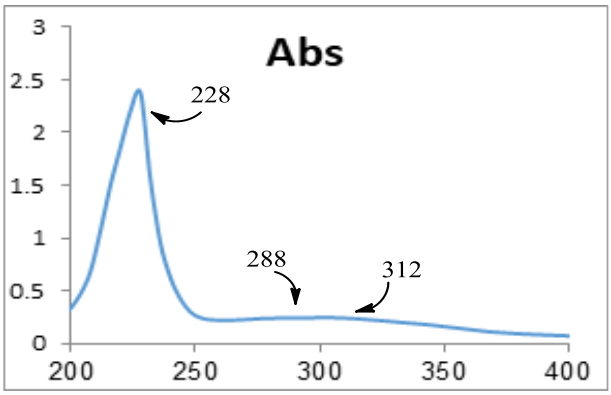
٢- معقد النيكل:

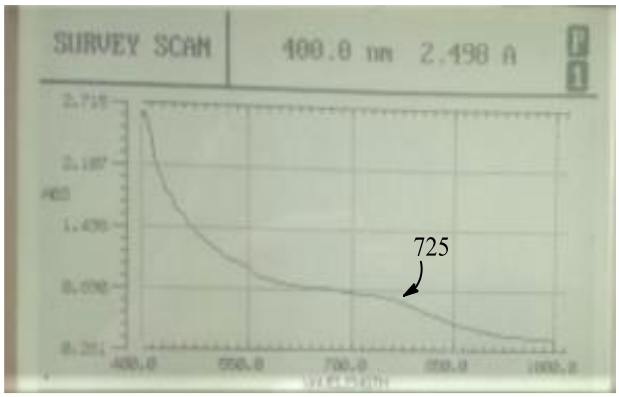


أ- طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis):

سُجل طيف UV-Vis للمعقد في محلول من الميتانول بتركيز(1×10^{-5} M) في خلية من الكوارتز عرضها (10 mm). من الشكل (14) يلاحظ وجود القمتين (228-288nm) الناتجة عن الانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) لوجود روابط ثنائية (C=C) في الحلقة العطرية في المعقد وكذلك القمة الثالثة λ_{max}=312nm عائدة لانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) لوجود أزواج الكترونية حرة على أوكسجين حلقة الفورفورال ونتروجين مجموعة الأزوميتين التي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأدنى.

وعند مقارنة طيفي المرتبطة والمعقد نلاحظ ظهور قمة جديدة في المجال المرئي (725nm) تعود للانتقالات الإلكترونية d-d في المعدن، مما يشير الى تشكل المعقد.





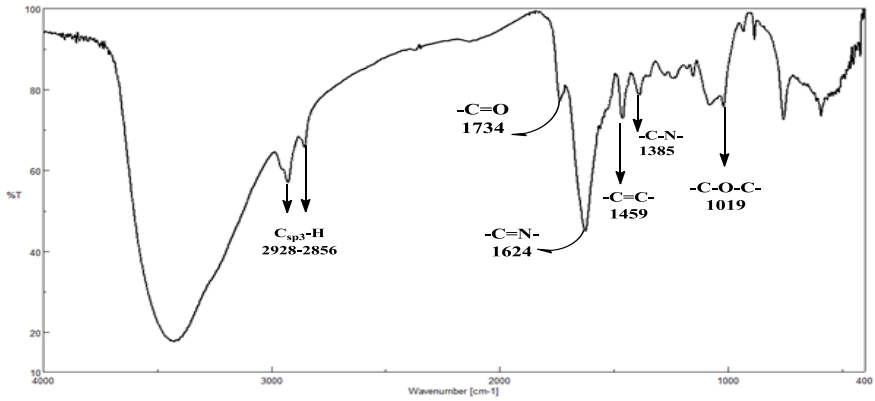
طيف (Visbil)

الشكل –14 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد[$Ni(FAQ)Cl_2$]

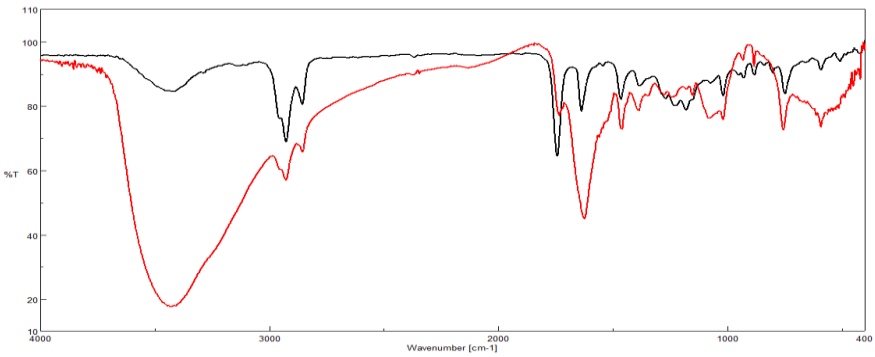
ب–طيف الأشعة ما تحت الحمراء FT-IR

عند مقارنة طيف تحت الأحمر FT-IR للمعقد [$Ni(FAQ)Cl_2$] مع طيف FT-IR للمرتبطة FAQ. في الشكل (15-16) حيث نشاهد انزياح في عصابة الامتطاط للزمرة الكربونيلية (من 1743 cm^{-1} في المرتبطة إلى 1734 cm^{-1} في المعقد) ونشاهد انزياح في عصابة الامتطاط للزمرة الأزوميثين (من 1637 cm^{-1} في المرتبطةإلى 1624 cm^{-1} في المعقد) وهذا يدل على منح الزوج الالكتروني الحرّ على ذرة الآزوت والأكسجين إلى

المعدن أثناء تشكل المعقد ولم نلاحظ انزياح واضح لعصابة -C-O-C- في طيف المعقد وهذا مؤشر على عدم تساند ذرة الأكسجين في حلقة الفورفوال.

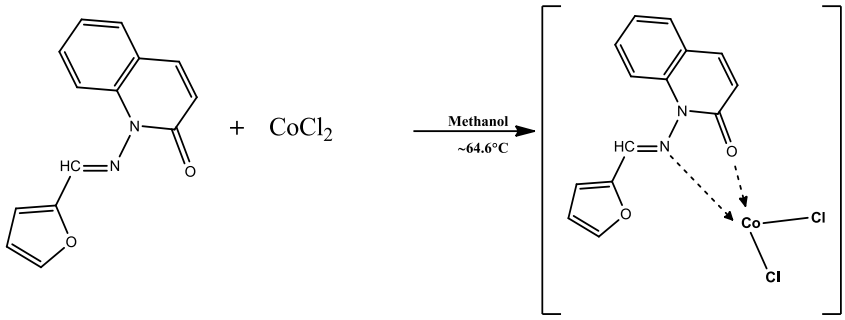


الشكل– 15 – طيف الأشعة ماتحت الحمراء FT-IR للمعقد $[Ni(FAQ)Cl_2]$



الشكل – 16 – مطابقة الأطياف ماتحت الحمراء FT-IR للمرتبطة مع معقد $[Ni(FAQ)Cl_2]$

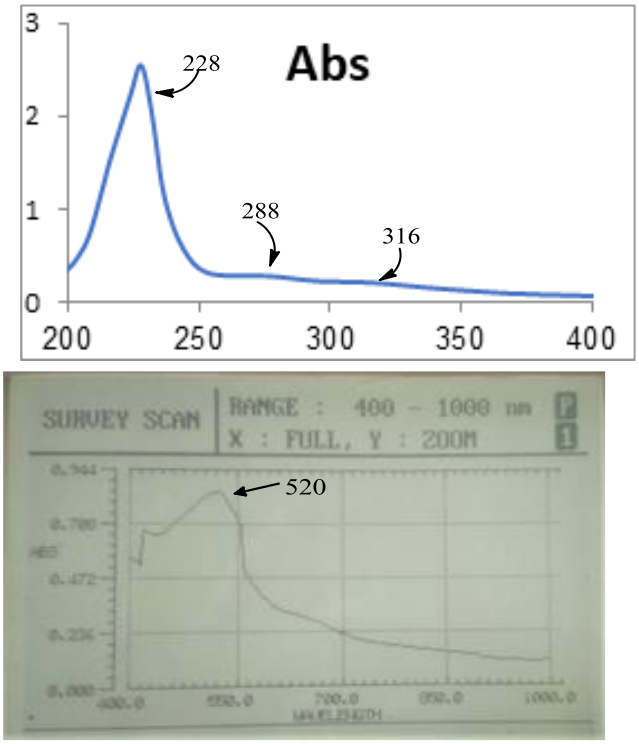
٣- معقدالكوبالت:



أ- طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis):

سُجل طيف UV-Vis للمعقد في محلول من الميتانول بتركيز (1×10^{-5} M) في خلية من الكوارتز عرضها (10 mm). من الشكل (17) يلاحظ وجود القمتين (228-288nm) الناتجة عن الانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) لوجود روابط ثنائية (C=C) في الحلقة العطرية في المعقد وكذلك القمة الثالثة λ_{max}=316nm عائدة لانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) لوجود أزواج الكترونية حرة على أوكسجين حلقة الفورفورال ونتروجين مجموعة الأزوميتين التي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأعلى.

وعند مقارنة طيفي المرتبطة والمعقد نلاحظ ظهور قمة جديدة في المجال المرئي (520nm) تعود للانتقالات الإلكترونية d-d في المعدن، مما يشير الى تشكل المعقد.



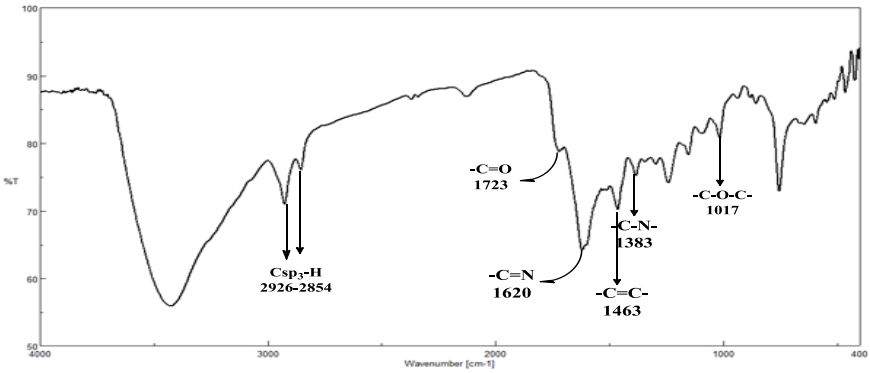
طيف (Visbil)

الشكل –17– مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد[$Co(FAQ)Cl_2$]

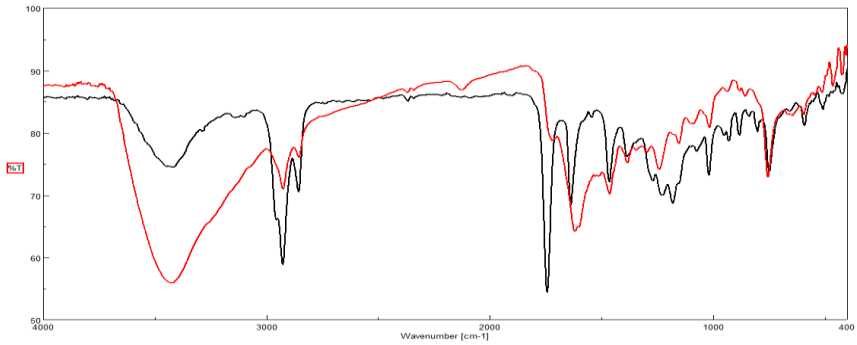
ب– طيف ماتحت الأحمر FT-IR:

عند مقارنة طيف ماتحت الأحمر FT-IR للمعقد [$Co(FAQ)Cl_2$] مع طيف FT-IR للمرتبطة FAQ. في الشكل (18-19) حيث نشاهد انزياح في عصابة الامتطاط للزمرة الكربونيلية (من 1743 cm^{-1} في المرتبطة إلى 1723 cm^{-1} في المعقد) ونشاهد انزياح في عصابة الامتطاط للزمرة الأزوميثين (من 1637 cm^{-1} في المرتبطة إلى 1620 cm^{-1} في المعقد) وهذا يدل على منح الزوج الالكتروني الحر على ذرة الآزوت والأكسجين إلى

المعدن أثناء تشكل المعقد ولم نلاحظ انزياح واضح لعصابة -C-O-C- في طيف المعقد وهذا مؤشر على عدم تساند ذرة الأكسجين في حلقة الفورفوال.



الشكل – 18 – طيف الأشعة ماتحت الحمراء FT–IR للمعقد $[Co(FAQ)Cl_2]$



الشكل–19– مطابقة الأطياف ماتحت الحمراء FT–IR للمرتبطة مع معقد $[Co(FAQ)Cl_2]$

الجدول -٤- أهم القمم المميزة في مطيافية **UV-VIS** للمرتبطة المحضرة ومعقداتها المعدنية

Compounds	**π→π***	**n→π ***	**d-d**
L	224-324	344	-
[Cu(FAQ) Cl_2]	228-284	352	850
[Ni(FAQ) Cl_2]	228-288	312	725
[Co(FAQ) Cl_2]	228-28٨	316	520

الجدول -٥- أهم عصابات الامتصاص في مطيافية الأشعة ماتحت الحمراء للمرتبطة ومعقداتها المعدنية

Compounds	ν(C=O)	ν(C=N)	ν(C=C)	ν(C-N)	ν(COC)
L	1743	1637	1545-1465	1385	1019
[Cu(FAQ) Cl_2]	1738	1617	1520-1452	1384	1017
[Ni(FAQ) Cl_2]	1734	1624	1459	1385	1019
[Co(FAQ) Cl_2]	1723	1620	1463	1383	1017

الجدول –٦– الخصائص الفيزيائية للمرتبطة ومعقداتها المعدنية

المركب	الكتلة المولية $g.mol^{-1}$	اللون	درجة الانصهار/ التفكك (°C)	الناقلية الكهربائية المولية $\Omega^{-1}.Cm^{-1}.mol^{-1}$	(%) المردود
A	$C_9H_8N_2O$ (160.174)	برتقالي	131-133	-	63
L	$C_{14}H_{10}N_2O_2$ (238.264)	بني	85-88	-	62
[Cu (L) Cl_2]	$C_{14}H_{10}N_2O_2$ Cl_2 Cu (372.714)	أخضر داكن	>300-dec	49	50
[Ni (L) Cl_2]	$C_{14}H_{10}N_2O_2$ Cl_2 Ni (367.862)	بني داكن	>300-dec	54.6	44.06
[Co (L) Cl_2]	$C_{14}H_{10}N_2O_2$ Cl_2 Co (368.103)	بني داكن	>300-dec	66	39.02

تحديد المحتوى المعدني لمعقدات المرتبطة:

نظرا لعدم وجود تجهيزات التحليل العنصري الكمي لجأنا الى طريقة الترميد في تعيين المحتوى المعدني للمعقدات وذلك في درجة حرارة 800 نورد فيما يلي نتائج التحليل:

أخذ 0.0337gr من معقد لكوبالت وأضيف إليه 1.5ml من حمض الأزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة 800 و لمدة ساعة ونصف فتشكل لدينا أكسيد الكوبالت CoO وكان وزنه 0.0062gr.

كل 74.9271g من CoO تحتوي على 58.9331g من Co

كل 0.0062g من CoO تحتوي على X من Co

X=0.0048 g

النسبة العملية للكوبالت في المعقد:

$$Co\% = \frac{0.0048}{0.0337} x100 = 14.47\%$$

$Co(L)Cl_2$	→	Co
368.104		58.9331
0.0337		Y

Y=0.00539

النسبة النظرية للكوبالت في المعقد

$$Co\% = \frac{0.00539}{0.0337} x100 = 15.935\%$$

جدول –٧– مقارنة بين النسبة العملية والنسبة النظرية للمعقدات المحضرة.

المعقد	النسبة النظرية %	النسبة العملية %
$[Cu (FAQ)Cl_2]$	15.51	13.639
$[Co(FAQ)Cl_2]$	15.935	14.47
$[Ni(FAQ)Cl_2]$	15.95	14.12

نلاحظ من المعطيات أن نسبة المعدن العملية المحسوبة في الترميد متفقة مع نسبة المعدن النظرية أي أن نسبة الارتباط (1:1) وبالتالي المعقدات المحضرة هي معقدات أحادية النوى.

الكشف عن أيونات الكلور خارج كرة التساند:

حُضر محلول من نترات الفضة بتركيز 0.001M في الإيثانول، كما حُضرت محاليل للمعقدات السابقة بنفس التركيز وعند إضافة عدة قطرات من محلول نترات الفضة الى محلول المعقدات لم نلاحظ تشكل عكر او راسب وهذا دليل ان المقعد لايحوي على ايونات كلور خارج كرة التساند.

الكشف عن ايونات الكلور داخل كرة التساند:

أُخذ 0.01g من كل من المعقدات المحضرة وتم التهضيم بواسطة حمض الازوت المركز وبعد إضافة عدة قطرات من محلول نترات الفضة السابق لاحظنا تشكل عكر ابيض وهذا دليل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية.

قياس ناقلية المعقدات المحضرة:

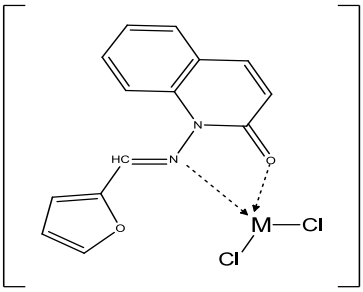
يوضح الجدول الآتي قيم الناقلية للمعقدات في 10ml من مذيب DMSO بتركيز 0.001M.

جدول –٨– قيم الناقلية الكهربائية المولية لمعقدات المرتبطة

المعقد	الناقلية الكهربائية المولية $\Omega^{-1}.Cm^{-1}.mol^{-1}$
$[Cu(FAQ)Cl_2]$	49
$[Ni(FAQ)Cl_2]$	54.6
$[Co(FAQ)Cl_2]$	66

تدل قيم الناقلية في الجدول السابق على ان المعقدات غير كهرليتية.

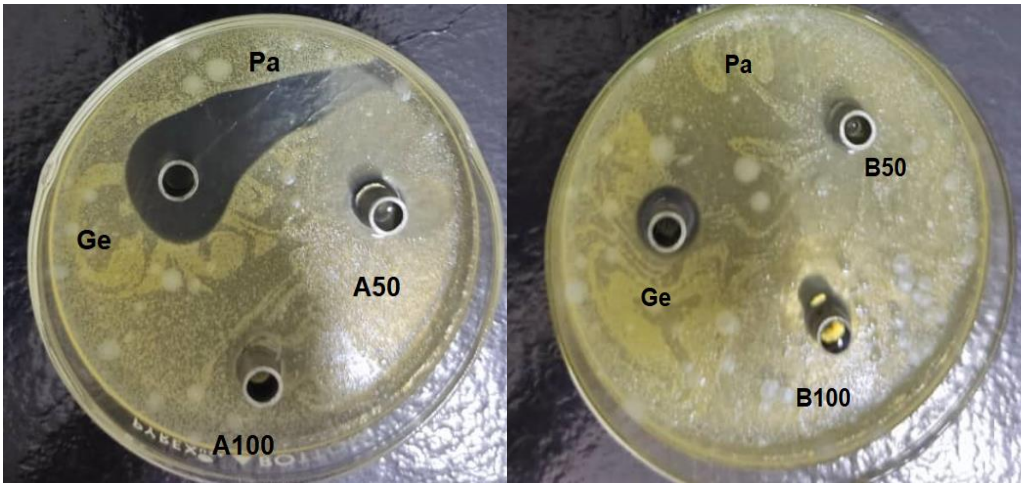
مما سبق يمكن ان نستنتج أن المعقدات رباعية لتساند أحادية النوى.

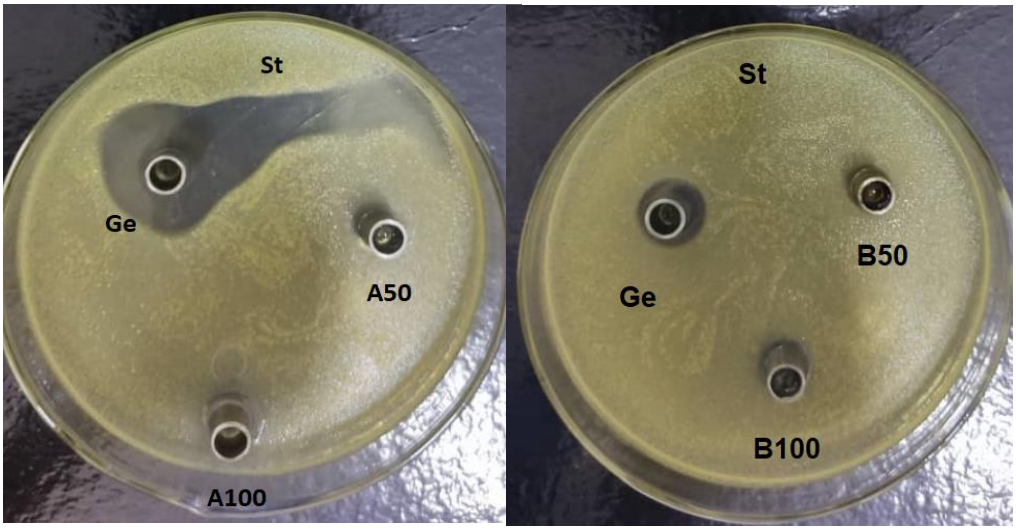


الشكل – 20– البنية الفراغية المقترحة لمعقدات المرتبطة (FAQ) مع النحاس والنيكل والكوبالت

دراسة النشاط البيولوجي للمعقدات المحضرة:

وفيما يلي الخطوات العملية للدراسة البيولوجية:





الشكل –21 – يوضح النشاط البيولوجي للمرتبطة (FAQ) والمعقدات المحضرة

دراسة الفعالية البيولوجية للمرتبطة ومعقدها مع الكوبالت:

تمت دراسة النشاط البيولوجي للمرتبطة ومعقدها $[Co(FAQ)Cl_2]$ في مخبر الجراثيم في مختبرات مديكو على نوعين من الجراثيم الممرضة: جرثومة إيجابية الغرام (Staphylococcus Aureus S.T)، وجرثومة سلبية الغرام (Pseudomonas aeruginosa) مزروعتان داخل طبقين من أطباق بتري (Petri) حاويتان على وسط مغذي نوع (agar medium 11).

وحُضرت عينات من المركبين السابقين بتركيزين (50,100µgr/ml) باستخدام مذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، وعينة من المادة المرجعية (جنتاميسين) (GE) أيضاً بتركيز (100µgr/ml) باستخدام المذيب نفسه، ووضعت العينات في كل طبقPetri التي تم إعدادها مسبقاً باستخدام أسطوانات من الفولاذ المقاوم للصدأ (stainless steel)، ثم وضعت الأطباق داخل حاضنة مدة (36) ساعة بدرجة حرارة الوسط الخلوي ^{o}C(36.5-37).

	Pa	St
قطر التثبيط للعينة المرجعية mm	1.5	1.5
قطر التثبيط للمعقد بتركيز 100µg/ml	1.2	1.2
قطر التثبيط للمعقد بتركيز 50µg/ml	1.4	1.4

	St	Pa
قطر التثبيط للعينة المرجعية	2.7	2.3
قطر التثبيط للمرتبطة بتركيز 100µg/ml	1.4	1.1
قطر التثبيط للمرتبطة بتركيز 50µg/ml	1.3	1.4

تبين الاشكال السابقة والقيم ان المرتبطة والمعقد ذات نشاط بيولوجي ولكن عند قياس اقطار التثبيط نلاحظ ان المعقد ذو نشاط اكثر من المرتبطة(FAQ).

VI. النتائج :

١- تم تحضير المعقدات العضوية المعدنية للمرتبطة مع المعادن النحاس والنيكل والكوبالت.

٢- أُثبتت بنى المعقدات المحضرة بالاعتماد على الطرائق المطيافية المتاحة.

٣- نقترح أن المعقدات المحضرة رباعية التساند أحادية النوى.

٤- للمعقدات المحضرة نشاط بيولوجي أكثر من المرتبطة.

VII. المراجع:

1] Abid KK, Abbas BF. Synthesis and characterization of some transition metal complexes with a coumarin derivative. Research on Chemical Intermediates. 2013 Nov;39:3991-9

2] Tsay SC, Lin SY, Huang WC, Hsu MH, Hwang KC, Lin CC, Horng JC, Chen IC, Hwu JR, Shieh FK, Leyssen P. Synthesis and structure-activity relationships of imidazole-coumarin conjugates against hepatitis C virus. Molecules. 2016 Feb 18;21(2):228.

3] Tian Y, Liang Z, Xu H, Mou Y, Guo C. Design, synthesis and cytotoxicity of novel dihydroartemisinin-coumarin hybrids via click chemistry. Molecules. 2016 Jun 10;21(6):758

4] Medina FG, Marrero JG, Macías-Alonso M, González MC, Córdova-Guerrero I, García AG, Osegueda-Robles S. Coumarin heterocyclic derivatives: chemical synthesis and biological activity. Natural product reports. 2015;32(10):1472-507.

5] Emami S, Dadashpour S. Current developments of coumarin-based anti-cancer agents in medicinal chemistry. European Journal of Medicinal Chemistry. 2015 Sep 18;102:611-30.

6] Joseph B, Darro F, Béhard A, Lesur B, Collignon F, Decaestecker C, Frydman A, Guillaumet G, Kiss R. 3-Aryl-2-quinolone derivatives: synthesis and characterization of in vitro and in vivo antitumor effects with emphasis on a new therapeutical target connected with cell migration. Journal of medicinal chemistry. 2002 Jun 6;45(12):2543-55.

7] Xiao Z, Waters NC, Woodard CL, Li Z, Li PK. Design and synthesis of Pfmrk inhibitors as potential antimalarial agents. Bioorganic & medicinal chemistry letters. 2001 Nov 5;11(21):2875-8.

8] Nishi T, Kimura Y, Nakagawa K. Research and development of cilostazol: an antiplatelet agent. Yakugaku Zasshi: Journal of the Pharmaceutical Society of Japan. 2000 Dec 1;120(12):1247-60.

9] Oshiro Y, Sakurai Y, Sato S, Kurahashi N, Tanaka T, Kikuchi T, Tottori K, Uwahodo Y, Miwa T, Nishi T. 3, 4-Dihydro-2 (1 H)-quinolinone as a novel antidepressant drug: synthesis and pharmacology of 1-[3-[4-(3-chlorophenyl)-1-piperazinyl] propyl]-3, 4-dihydro-5-methoxy-2 (1 H)-quinolinone and its derivatives. Journal of medicinal chemistry. 2000 Jan 27;43(2):177-89.

10] BANNO K, FUJIOKA T, KIKUCHI T, OSHIRO Y, HIYAMA T, NAKAGAWA K. Studies on 2 (1H)-quinolinone derivatives as neuroleptic agents. I. Synthesis and biological activities of (4-Pheny1-1-piperaziny1)-propoxy-2 (1H)-quinolinone derivatives. Chemical and pharmaceutical bulletin. 1988 Nov 25;36(11):4377-88.

11] Huang RQ, Li HY, Ma JA, Qiu DW. Synthesis of o-(4-quinazolinyl) oxime ethers and their antiviral activity. CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES-CHINESE EDITION-. 1996;17:571-4.

12] Dandia A, Singh R, Sarawgi P. Green chemical multi-component one-pot synthesis of fluorinated 2, 3-disubstituted quinazolin-4 (3H)-ones under solvent-free conditions and their anti-fungal activity. Journal of fluorine chemistry. 2004 Dec 1;125(12):1835-40.

13] El Nagady S. Synthesis of some new 4 [3H]-quinazolinone derivatives. Egyptian Journal of Chemistry. 2006;49(6):721-30.

14] Khan IA, Hassan G, Khan MA. Efficacy of post-emergence herbicides for controlling weeds in canola. Asian Journal of Plant Sciences (Pakistan). 2003;2(3).

15] Al-Bayati RI, Mahdi FR, Al-Amiery AA. Synthesis, spectroscopic and antimicrobial studies of transition metal complexes of N-amino quinolone derivatives. British Journal of Pharmacology and Toxicology. 2011 Feb 10;2(1):5-11.

16] Hassan IA. Transition Metal Complexes of Bidentate Ligand N-aminoquinolino-2-one and Anthranilic Hydrazide. Research Journal of Chemical Sciences.