تحضير وتوصيف معقدات معدنية انطلاقاً من مرتبطة من النوع N_2O_2

*ريم جنبلاط **علي السليمان ***خالد الزبر

ملخص البحث

تمّ تحضير المرتبطة (BNO) وفق أسس شيف انطلاقاً من 2-أمينو الفينول مع 2, 6-ثنائي كربوكسي بيريدينُ ثمّ حُضّرت المعقّدات المعدنية للمرتبطة (BNO) مع أيونات المعادن التالية.

(Co^{+2} ,Zn^{+2},Ni^{+2}) وبنسبة مولية(١:١) كما هو موضح في الصيغ الآتية:

[Co (BNO) Cl_2], [Ni (BNO) Cl_2], [Zn (BNO) Cl_2] دُرست بعض الخصائص الطيفية للمرتبطة والمعقّدات المحضّرة من خلال مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FT-IR) وطيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني-^{1}H) NMR,^{13}C-NMR) ومطيافية (UV-VIS). أظهرت نتائج الدراسة توافقا مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضّرة، قيست الناقلية للمركبات وتبين أنّ جميع هذه المركبات غير كهرليتية

كلمات مفتاحية :2-أمينو الفينول ، 2,6- ثنائي كربوكسي بيريدين ، أسس شيف، معقدات معدنية.

*طالبة ماجستير بالكيمياء اللاعضوية كلية العلوم- جامعة حمص -قسم الكيمياء

** دكتور مساعد كلية العلوم _قسم الكيمياء_ جامعة حمص

*** مدرس في جامعة الفرات

Preparation and characterization of metal complexes based on N_2O_2 ligands

Reem Janpolat * Ali Al- Soliman Kaled alzobar*****

Abstract

The ligand (BNO) was prepared according to the Schiff method from 2-aminophenol with 2,6-dicarboxypyridine. Metal complexes of the ligand (BNO) were then prepared with the following metal ions: (Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}) in a molar ratio of 1:1, as shown in the following formulas: [Co(BNO) Cl_2], [Ni (BNO) Cl_2], [Zn (BNO) Cl_2]. Some spectral properties of the ligand and the prepared complexes were studied using FT-IR spectroscopy, proton and carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR), and UV-VIS spectroscopy. The results of the study showed agreement with the proposed formulas for the prepared complexes. The conductivity of the compounds was measured, and it was found that all of these compounds were non-electrolytes.

Keywords 2-aminophenol ,2,6-dicarboxypyridine , Schiff bases, Metal Complexes**.**

inorganic Chemistry 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, Department of chemistry-Faculty of science- Al-Furat university -Syria

مقدمة:

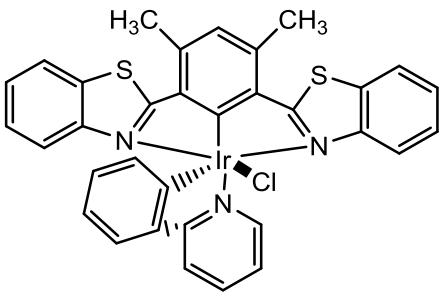
شكلت كيمياء المعقّدات في الماضي تحديًا بالنسبة للعلماء، حيثُ كانت مركبات غير عادية وصعبة التفسير وفقاً للنظريات المعروفة في ذلك الوقت. وبناءً على الاكتشافات العلمية والتقدم في مجال الكيمياء، أصبح لدينا الآن فهمًا أعمق لبعض هذه المركبات وتفاعلاتها [3-2-1]، من بين هذه المركبات المهمة، نجد الكلوروفيل والهيموغلوبين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

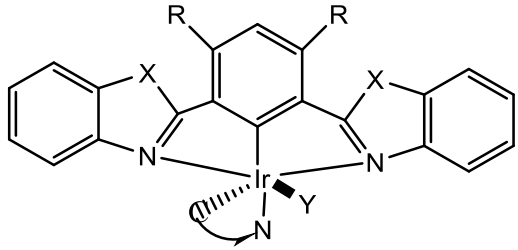
حيث تزايد الاهتمام بشكل كبير في اصطناع مركبات حاوية على ذرات غير متجانسة والتي تعطي مجالاً للباحثين في اصطناع ودراسة مركبات جديدة، لها القدرة على تقديم وظائف كثيرة في المجال البيولوجي مثل المركبات الحاوية على الذرات غير المتجانسة N,S,O[ ]7-6.

كان هناك اهتمام للمعقدات المعدنية التي تحتوي ذرات مانحةN,S حيث احتلت المركبات الحاوية على ذرات غير متجانسة من النوع N_2O_2 مجال واسع من الدراسات والأبحاث لقدرتها الكبيرة على التساند ودورها الهام في الكيمياء الفراغية، اما المعقدات المعدنية لهذا النوع من المركبات لها تطبيقات بيولوجية كثيرة.[10-8]

وتعرف المركبات غير المتجانسة بأنها: مركبات حلقية الهيكل تضم في بنيتها نوعين على الأقل من الذرات المختلفة والتي غالبا ما تكون ذرة أكسجين أو كبريت أو نتروجين بالإضافة لذرات الكربون [11]تدخل المركبات الحلقية غير المتجانسة في العديد من الأدوية ومعظم الفيتامينات والمنتجات الطبيعية، وتكون المركبات الحاوية على النتروجين أكثر انتشاراً بين هذه المركبات حيث تشكل الحجر الأساس في بنية العديد من المواد العلاجية [12]،

في هذه الدراسة، قام الباحثون بتحضير وتوصيف معقدات إيريديوم ((III) Ir) تحتوي على معقدات من نوع "بنزوتيازول" و"بنزوأوكسازول" ذات تصميم "بنسر .(pincer ligands) "تم التركيز على دراسة الخصائص الضوئية (اللمعان) لهذه المعقدات، حيث أظهرت بعض المعقدات خصائص انبعاث ضوئي قوية في الطيف المرئي، مما يجعلها واعدة في تطبيقات الأجهزة البصرية مثل الصمامات الثنائية العضوية الباعثة للضوء[13]





R=CH3,F,H
X=S,O
Y=Cl

١- هدف البحث:

يهدف البحث إلى:

١- اصطناع المرتبطة الجديدة (BNO) وذلك انطلاقاً من 2-أمينو الفينول مع 2-6 ثنائي كربوكسي بيريدين ومن ثم تحضير عدد من المعقدات المعدنية لهذه المرتبطة وذلك مع بعض أيونات المعادن الانتقالية Co^{+2},Zn^{+2} Ni^{+2},

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

٢- القسم التجريبي:

٣-١ التجهيزات والأدوات المستخدمة:

- جهاز الطنين النووي المغناطيسي بروتوني وكربوني نموذج٤٠٠MHz من شركةBruker.
- جهاز الأشعة تحت الأحمرIR نموذج (FT-IR-410) من شركة Jascoاليابانية- قسم الكيمياء – جامعة حمص – سوريا.
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية(Vis-UV) من شركة Jasco اليابانية(جامعة حمص) .

- جهاز قياس الناقلية الكهربائية (جامعة حمص).
- جهاز درجة الأنصهار (جامعة حمص).
- مجفف لتجفيف العينات من انتاج شركة(memmert).
- مرمدة من نوع (Carbolite) يصل مجالها حتى الدرجة ^{o}C 1100
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي.
- ميزان تحليلي حسّاس بدقة تصل إلى (0.0001gr).
- مجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة.

٢-٣ المواد المستخدمة:

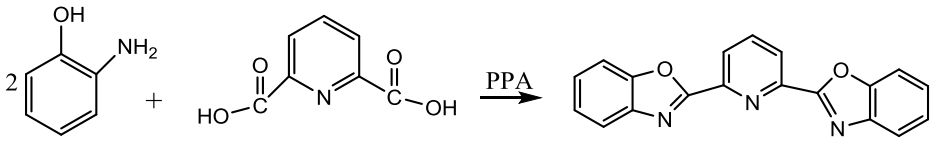
- ٢. أمينو الفينول انتاج شركة (MERCK) بنقاوة (98%).
- 2.6- ثنائي كربوكسي بيريدين انتاج شركة (BDH) بنقاوة (98%).
- P_2O_5انتاج شركة (BDH) بنقاوة (99 %).
- إيثانول، NaOH، حمض الفوسفور ،كلوروفورم، خلات الإيتيل ، دي مثيل السلفوكسيد، انتاج شركة (MERCK).
- كلوريد الكوبالت (II) اللامائي$CoCl_2$ (Anhydrous chloride Cobalt) من إنتاج شركة (Merck)بنقاوة٩٨%.
- كلوريد الزنك (II) اللامائي$ZnCl_2$ (Anhydrous chloride Zinc) من إنتاج شركة (Merck)بنقاوة٩٨%.
- كلوريد النيكل (II) اللامائي$NiCl_2$ (Anhydrous chloride Nicel) من إنتاج شركة(Merck) بنقاوة٩٨%

٣- القسم العملي:

٤-١- تحضير المرتبطة (BNO):

تم تحضير المرتبطة 2-6 bis(benzo[d]oxazol-2-yl)pyridine

وذلك وفق المخطط الآتي:



2-aminophenol pyridine-2,6-dicarboxylic acid 2,6-bis(benzo[*d*]oxazol-2-yl)pyridine

طريقة الإصطناع

تحضير الحفاز (PPA) H_3PO_4/P_2O_5:

حضر الحفاز المستخدم (H_3PO_4/P_2O_5) بإضافة 20gr من حمض الفوسفور 85% إلى حوجلة سعة 500ml مثبتة على سخانة كهربائية مزودة بمحرك مغناطيسي ، وضبطت درجة الحرارة عند الدرجة 100°Cمع التحريك لمدة ساعة لتجنب امتصاص الرطوبة من الوسط الخارجي،ثم أضيف 30gr من خماسي أكسيد الفوسفور رفعت حرارة المزيج حتى °C 300 واستمر التحريك عند هذه الدرجة مدة نصف ساعة حتى تجانس المزيج التام (ذوبان خماسي أكسد الفوسفور) ،تم إيقاف التسخين بعدها مع استمرار التحريك وتبريد المزيج حتى الدرجة °C 100 فتحول المزيج إلى سائل لزج القوام مائل للخضرة، حفظ في وعاء محكم الإغلاق لاستخدامه في تحضير المركب .

اصطناع المرتبطة BNO:

أضيف 5mmol من حمض 2,6-دي كربوكسيليك بيريدين و10mmol من 2-أمينو الفينول إلى 10ml من الحفاز المسخن حتى الدرجة°C 100 في حوجلة حجم 50ml

بواسطة حمام زيتي وسخانة كهربائية مزودة بمحرك مغناطيسي ،بعد ذلك ثبت مبرد عكوس ورفعت درجة حرارة التفاعل عند الدرجة°C 175 مع استمرار التحريك مدة 5ساعات أوقف التفاعل وسكب مزيج التفاعل في حمام ثلجي في الماء المقطر وترك لليوم التالي حيث رشح وعدل وسط مزيج التفاعل بمحلول مخفف من بيكربونات الصوديوم ثم غسل بالماء المقطر ثلاث مرات وجفف عند الدرجة 105وبحساب مردود التفاعل نجد أنه يساوي40%

نقي المركب بتحميل 200 ميلي غرام من مزيج التفاعل الجاف على عمود من السيليكا جيل أبعاده (250 mm ×10) وجرف المزيج بجملة كلوروفورم :خلات إيتيل 10:90حيث حصلنا بعد تبخير المذيب على مركب صلب وردي اللون درجة انصهاره °C271–270 وهي تختلف عن درجة انصهار المواد الأولية حيث أن درجة انصهار 2–أمينو الفينول °C 164 و 2,6– ثنائي كربوكسي بيريدين ليعطي °C248 مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد.

٤–٢ الطريقة العامة لتحضير معقدات المعادن (Zn^{II},Co^{II}, Ni^{II}) مع المرتبطة (BNO):

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

٢) يذاب (1mmol) من كلوريدات المعادن الثنائية اللامائيةMCl_2 في(10ml) الإيتانول (الإضافة بالتنقيط على مدى١٥دقيقة).

٣) ثم يعدل pH الوسط إلى PH=7

٤) يجري غليان مرتد (Reflux) لمدة (5) ساعات عند درجة (78°C) مع التحريك.

٥) يفصل الراسب بالترشيح ويغسل بالإيتانول الساخن ثم يجفف ويوزن ويحسب المردود

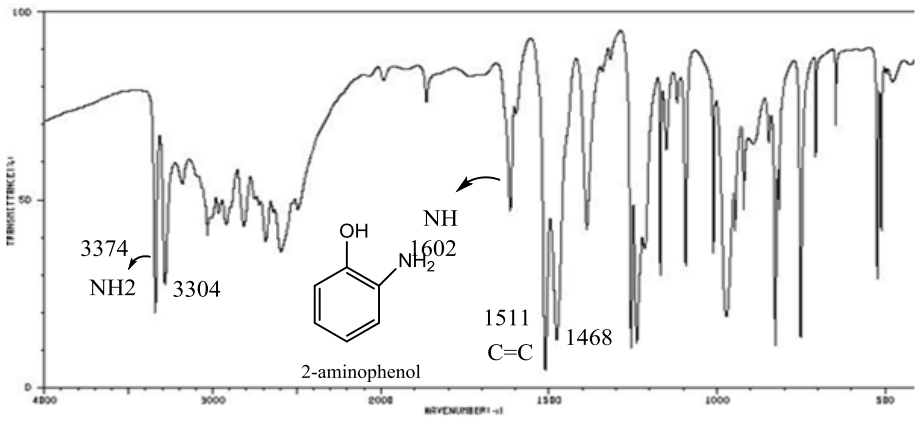
٤– النتائج والمناقشة:

٥-١- دراسة بنية المرتبطة:

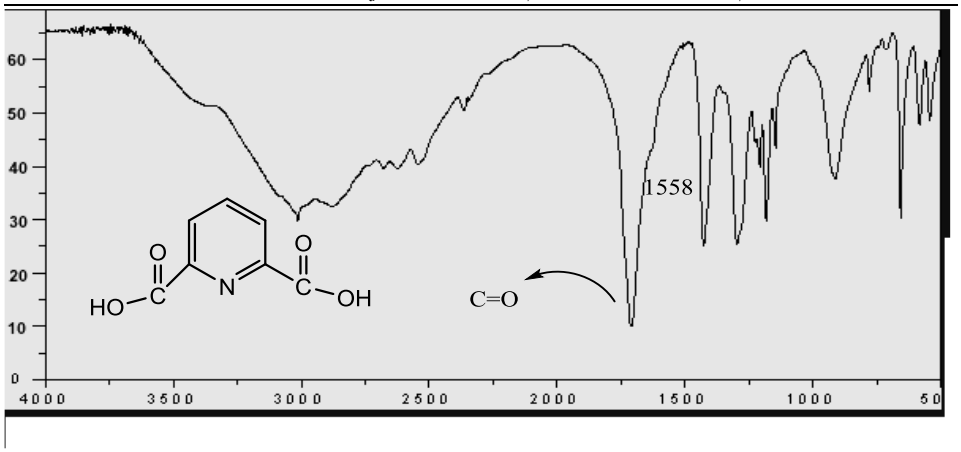
تم اصـــطناع المرتبطة (**BNO**) وللتأكد من هويتها تم دراســـتها وفق المطيافيات الاتية (FT-IR) و(VU-VIS) و(^{1}H-NMR) و(^{13}C-NMR).

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

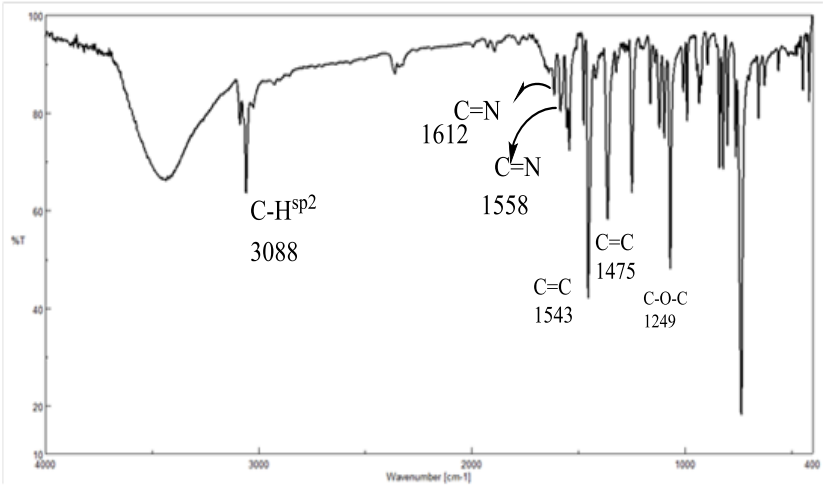
يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (BNO) عصابة امتصاص مميزة عند العـدد الموجي $1612.13\ cm^{-1}$ تعود لإمتطـاط الرابطـة الثنـائيـة -C=N- ، وتختفي منه عصـابة الإمتصـاص العائدة لإمتطاط زمرة الكربونيل التي ظهرت في طيف الحمض الكربوكسيلي عند الأعداد الموجية $1703\ cm^{-1}$ ،بالإضافة لإختفاء عصابتي امتصاص زمرة الأمين اللتان ظهرتا في طيف المركب -2 أمينو الفينول عند الأعداد الموجيـة ($3304-3374\ cm^{-1}$) ، كما تختفي من طيف المركب الناتج عصـابة الإمتصـاص العريضـة التي تعود لإمتطاط زمرة الهيدروكسـيل في طيف كل من -2 أمينو الفينول والحمض الكربوكسيلي كما هو موضح بالشكل (3)



الشكل١ طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب 2-أمينو الفينول



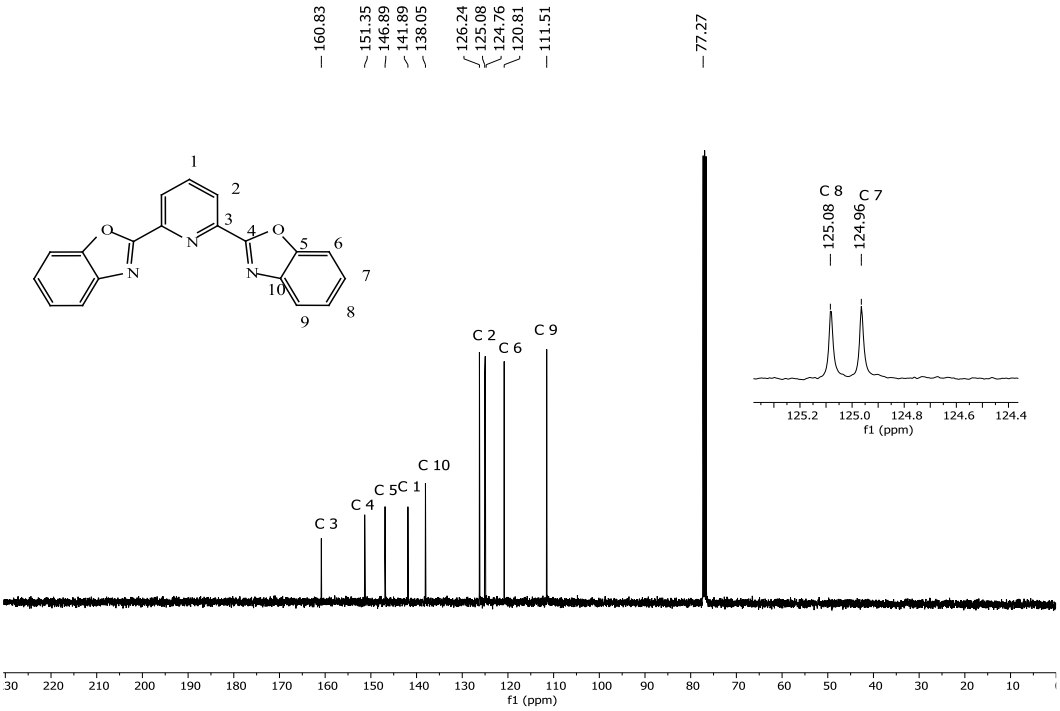
الشكل ٢طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب حمض 2,6–ثنائي كربوكسي بيريدين



الشكل٣ طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب BNO

ثانياً: مطيافية الطنين النووي المغناطيسي للمرتبطة (BNO):

تم تســـجيل الطيف البروتوني ^{1}H-NMR والكربوني ^{13}C-NMR للمرتبطة في مذيب الكلورفورم المديتر ، حيث يظهر في الطيف ^{13}C-NMR الشـكل (٢) وجود10 إشـارات عائدة الى 19 ذرة كربون، مع الاخذ بعين الاعتبار التناظر في المركب المدروس ويبين ذلك بالجدول (١).

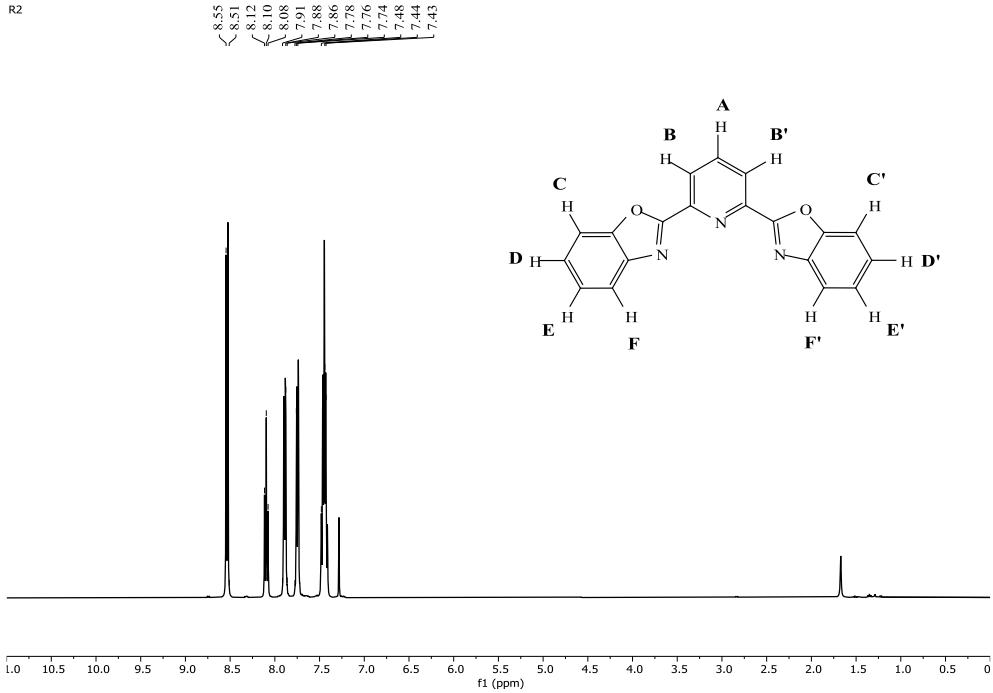


بالنظر إلى طيف الكربوني ^{13}C للمركب يتبين وجود تسـع إشـارات ، وبتوسـيع المجال المجاور للإنزياح 124 تظهر إشـــارة على شـــكل ثنائية للإنزياح الكيميائي 124.96 ppm &125.08 وبالتالي يظهر الطيف عشـــر إشـــارات تعود ل 19ذرة كربون في المركب الناتج نتيجة وجود محور تناظر يمر بين ذرتي الكربون 1 وذرة النتروجين في حلقة البيريدين، حيث ينتج عن هذا التناظر تسع إشارات في الطيف

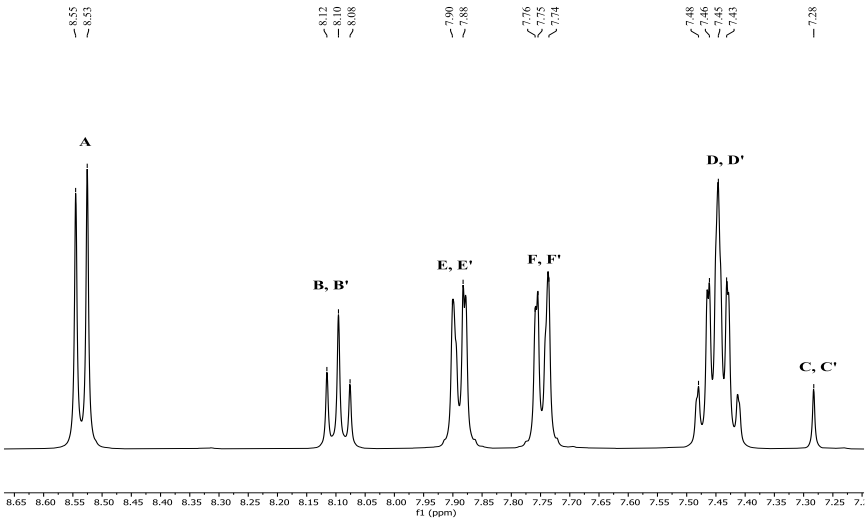
الجدول(١) يوضح الإنزياحات الكيميائية لذرات الكربون في المركب (BNO)

رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائي ppm
3	160.83
4	151.35
5	146.89
1	141.89
10	138.05
2	126.24
8	125.08
7	124.76
6	120.81
9	111.51

كما سجل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني في مذيب الكلورفورم المديتر كما يبين الشكل التالي



الشكل (٣) طيف الطنين النووي المغناطيسي االبروتوني ^{1}H-NMR للمرتبطة في مذيب الكلورفورم المديتر

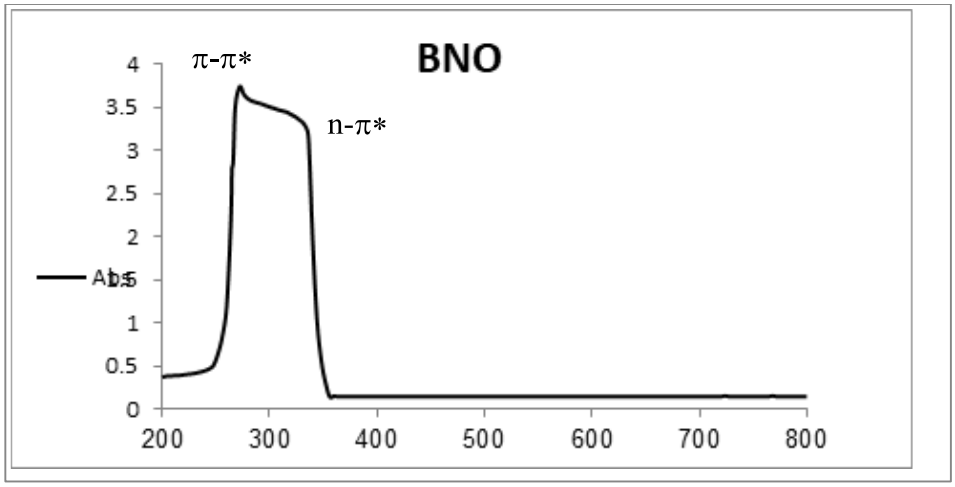


رقم البروتون	عدد البروتونات	الانزياح الكيميائي δ ppm
A	1H,d	8.53-8.55
B,B'	2H,t	8.08-8.12
E,E'	2H,m	7.88-7.90
F,F'	2H,m	7.74 -7.78
D,D'	2H,m	7.43 -7.48
C,C'	2H,S	7.28

الجدول (٢) قيم انزياحات الكيميائية في طيف ^{1}H-NMR للمرتبطة في مذيب الكلورفورم المديتر

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

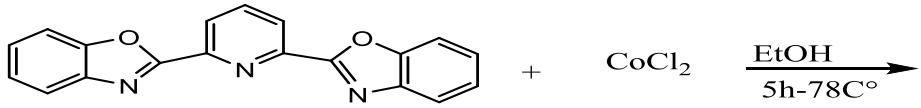
أظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV–VIS) للمرتبطة (BNO) في مذيب دي مثيل السلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1cm وبدرجة حرارة الغرفة قمتان واضحة عند (272nm,332nm,) كما يوضح الشكل (4) يمكن أن تعزى الى الانتقالات الالكترونية للمرتبطة حيث تمثل القمة الأولى ذات الشدة العالية عند(272nm,) الانتقال الإلكتروني من النوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على الروابط (C=C) في الحلقة العطرية ، أما القمة الثانية ذات الشدة المنخفضة عند(332nm) فتمثل الانتقال الالكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi^*$)

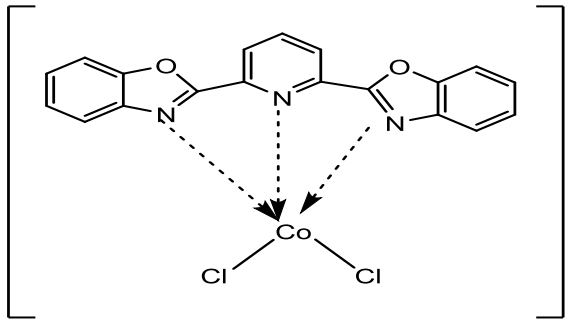


الشكل (٥) طيف (UV–VIS) للمرتبطة (BNO)

٥–٢– دراسة بنية المعقدات المعدنية المحضرة:

تم اصطناع معقد الكوبالت [Co (BNO) Cl_2] وفق التفاعل الأتي

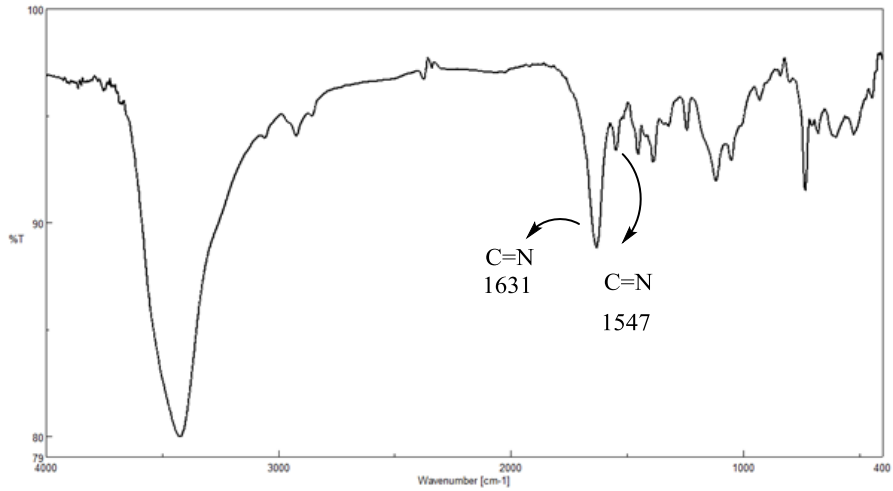




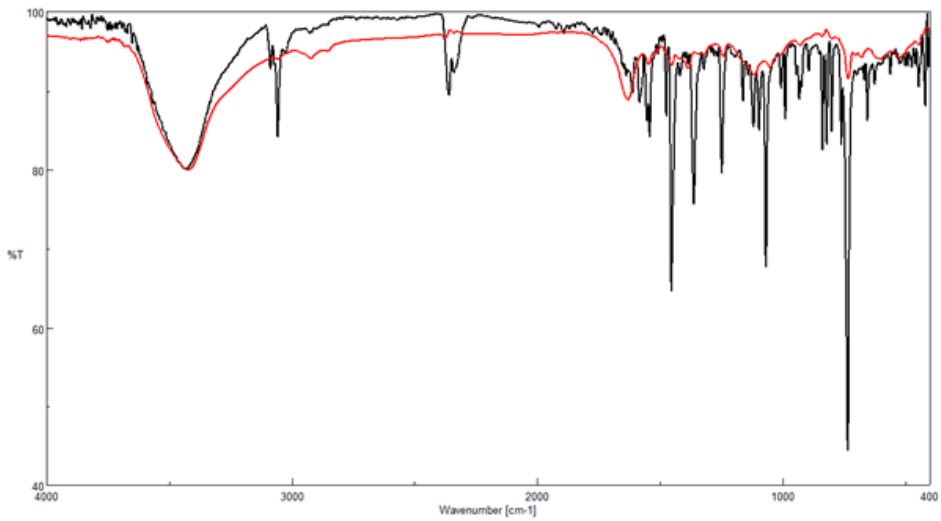
أولاً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Co (BNO) Cl_2] :

نلاحظ من طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبالت الشكل (٦) بمقارنته مع طيف المرتبطة (**BNO**) انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط مجموعة (C=N) شيف من 1612 cm^{-1} إلى 1631 cm^{-1} وانزياح في عصابة (C=N) بيريدين من 1583

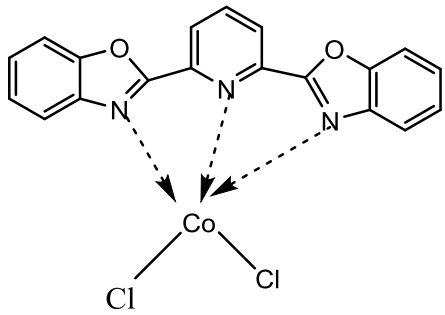
cm^{-1} إلى cm^{-1} 1547 وهذا يدل على منح الزوج الإلكتروني في ذرة الأزوت في البيريدين وتساند تم من (C=N) بيريدين و مجموعة (C=N) شيف



الشكل (٦) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبالت

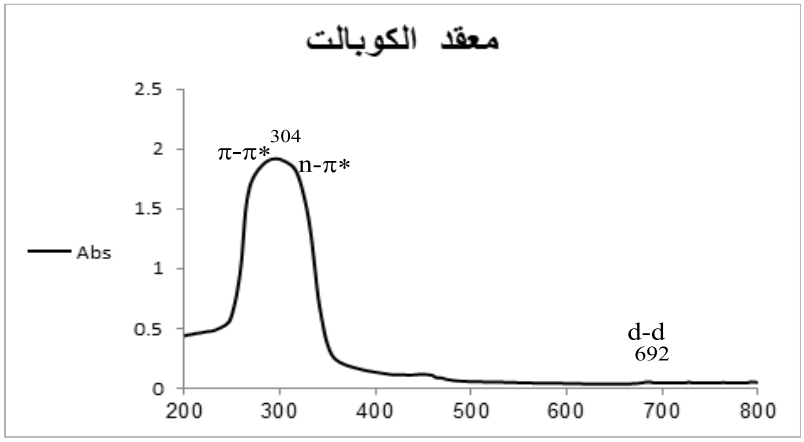


الشكل (٧) طيف تراكب الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبالت $[Co\ (BNO)\ Cl_2]$ مع المرتبطة



ثانياً: مطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد[Co (BNO) Cl_2] :

نلاحظ في طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد الكوبالت الشكل (١٢) وجود قمة عريضة واحدة عند (304nm) وهي عائدة نتيجة تداخل قمتان العائدتان للانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) للانتقال الالكتروني $n \rightarrow \pi^*$ ومقارنة مع طيف المرتبطة ظهور قمة جديدة عند (692nm) عائدة للانتقالات الالكترونية (d–d) وذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية.

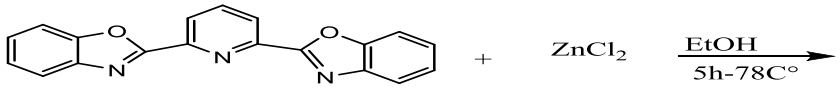


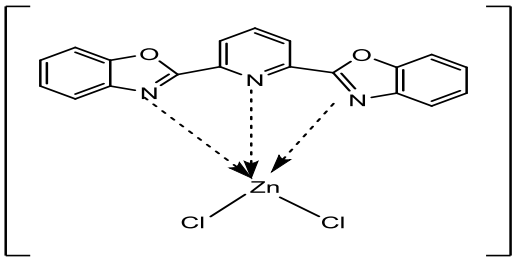
الشكل (٨) طيف (UV–VIS) لمعقد[Co (BNO) Cl_2] :

قيســـت درجة الانصـــهار للمعقد ولوحظ أنها تبلغ (300°C<)، أيضـــا قيســـت الناقلية الكهربائية للمعقد حيث كانت تساوي 20.213µs

دراسة بنية معقد [Zn(BNO) Cl_2] مع المرتبطة (BNO):

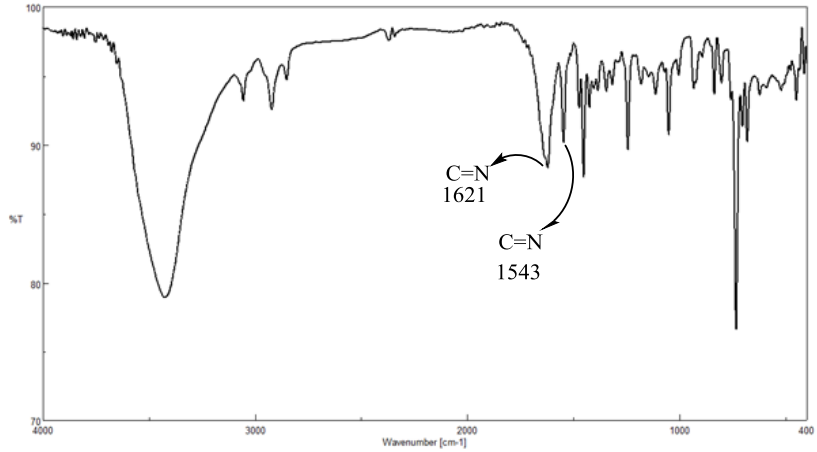
تم اصطناع معقد الزنك [Zn(BNO) Cl_2] وفق التفاعل الاتي



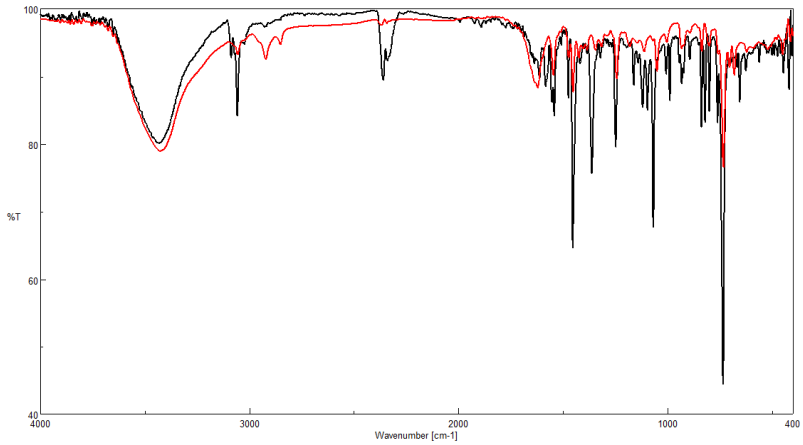


أولاً: مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمعقد[Zn(BNO) Cl_2] :

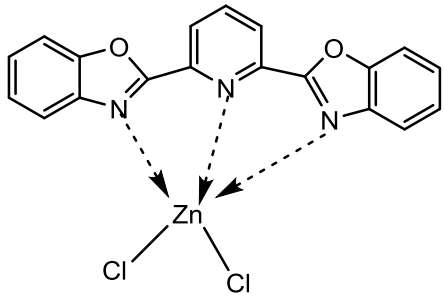
يتبين من طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الزنك الشكل(١٣) لدى مقارنته مع طيف المرتبطة (BNO) انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) شيف نحو الاعداد الموجية الأعلى من $1612cm^{-1}$ في المرتبطة الى $1621cm^{-1}$في المعقد. كما لوحظ انزياح عصابة الامتصاص التابعة (C=N) بيريدين نحو الاعداد الموجية الأدنى من $1583cm^{-1}$ في المرتبطة الى $1543cm^{-}$ [1] في المعقد وهذا يدل على منح الزوج الإلكتروني في ذرة الأزوت في البيريدين وتساند تم من (C=N) بيريدين و مجموعة (C=N) البنزوكسازول



الشكل (٩) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد [Zn(BNO) Cl_2]

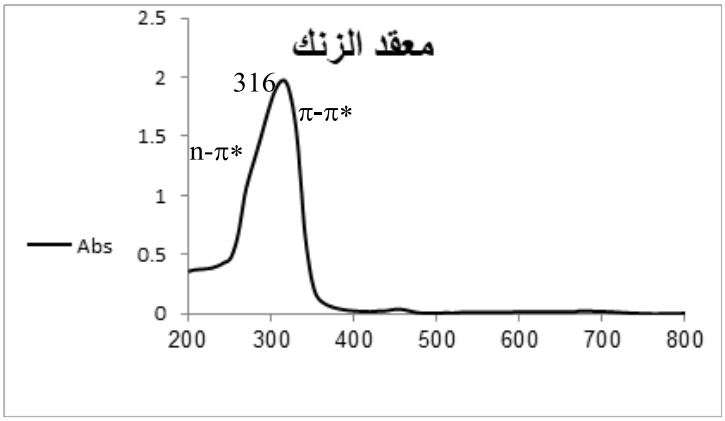


الشكل ١٠ تراكب الاشعة تحت الحمراء لمعقد الزنك [Zn(BNO) Cl_2]مع المرتبطة



ثانيا: مطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد[Zn(BNO) Cl_2] :

نلاحظ في طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد الكوبالت الشكل (١٥) وجود قمة عريضة واحدة عند (316nm) وهي عائدة نتيجة تداخل قمتان العائدتان للانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) للانتقال الالكتروني($n \rightarrow \pi^*$ ولم تظهر قمم عائدة للانتقالات الالكترونية (d–d).

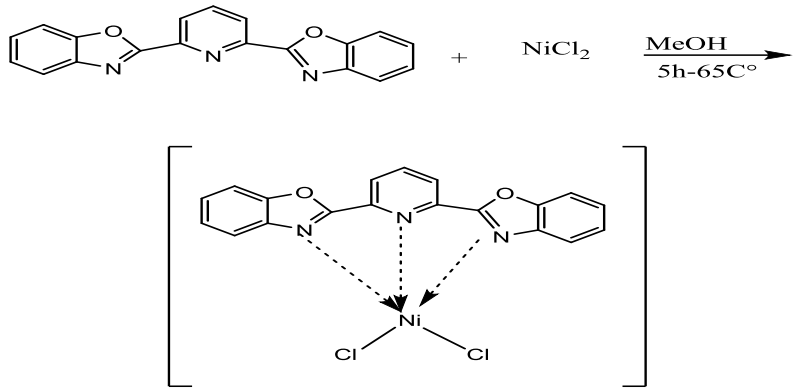


الشكل (١١) طيف (UV-VIS) لمعقد[$Zn(BNO)\ Cl_2$]

قيست درجة الانصهار للمعقد ولوحظ أنها تبلغ (300°C<)، أيضا قيست الناقلية الكهربائية للمعقد حيث كانت تساوي 17.63µs.

دراسة بنية معقد النيكل (II) Ni مع المرتبطة (BNO):

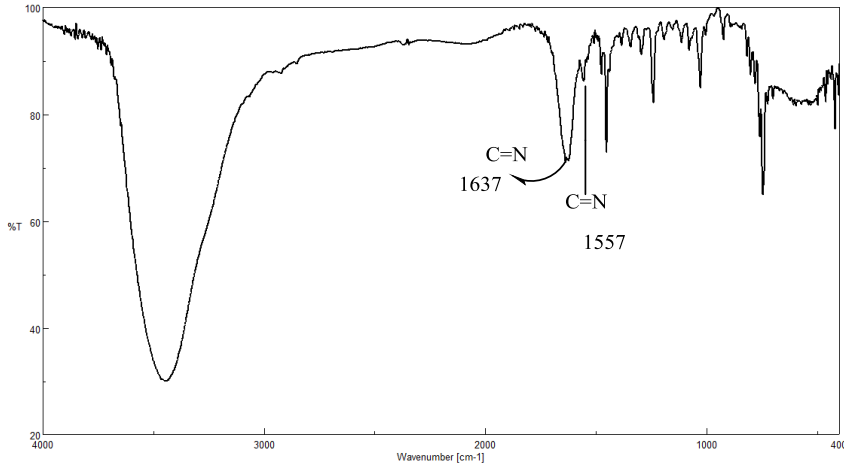
تم اصطناع معقد النيكل [$Ni\ (BNO)\ Cl_2$] وفق التفاعل الاتي



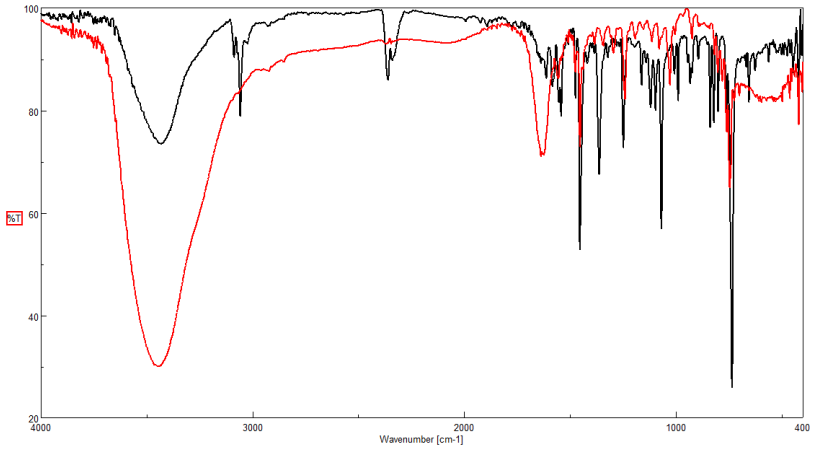
أولاً: مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمعقد[Ni(BNO) Cl_2]:

بالنسبة لمعقد النيكل يتبين من طيف الاشعة تحت الحمراء الشكل (١٢) لدى مقارنته مع طيف المرتبطة (**BNO**) انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) شيف نحو الاعداد الموجية الأعلى من $1612cm^{-1}$ في المرتبطة الى $1637cm^{-1}$في المعقد.

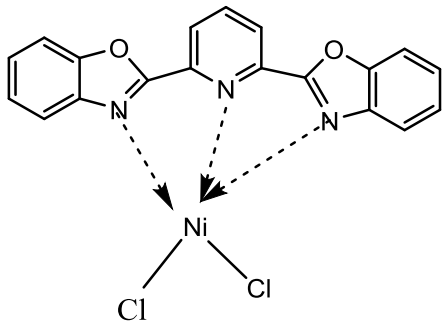
كما لوحظ انزياح عصابة الامتصاص التابعة (C=N) بيريدين نحو الاعداد الموجية الأدنى من $1583cm^{-1}$ في المرتبطة الى $1557cm^{-1}$ في المعقد وهذا يدل على منح الزوج الإلكتروني في ذرة الأزوت في البيريدين وتساند تم من (C=N) بيريدين و مجموعة (C=N) شيف



الشكل (١٢) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد [$Ni(BNO)\ Cl_2$]

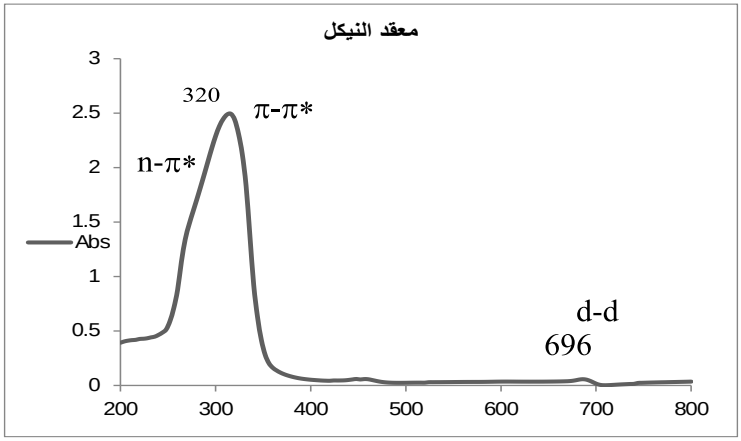


الشكل (١٣) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد [$Ni(BNO)\ Cl_2$]مع المرتبطة



ثانيا: مطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد[Ni(BNO) Cl_2]:

نلاحظ في طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد الكوبالت الشكل (١٨) وجود قمة عريضة واحدة عند (320nm) وهي عائدة نتيجة تداخل قمتان العائدتان للانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) للانتقال الالكتروني $n \rightarrow \pi^*$ ومقارنة مع طيف المرتبطة ظهور قمة جديدة عند (696nm) عائدة للانتقالات الالكترونية (d–d) وذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية



الشكل (١٤) طيف (UV-VIS) لمعقد[Ni(BNO) Cl_2]

قيست درجة الانصهار للمعقد ولوحظ أنها تبلغ (>300°C)، أيضا قيست الناقلية الكهربائية للمعقد حيث كانت تساوي 18.54µs.

الجدول (٣) يوضح قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمرتبطة ومعقداتها المعدنية.

Compounds	ν(C=N) شيف	ν(C=N)بيريدين Cm^{-1}
BNO	1612	1583
[Ni(BNO) Cl_2]	1637	1557
[Co(BNO) Cl_2]	1631	1547
[[Zn(BNO) Cl_2	1621	1543

الجدول (٣) يوضح قيم عصابات الامتصاص في طيف (UV) للمرتبطة ومعقداتها المعدنية

Compounds	(π →π*)	(n →π*)	(d-d)
BNO	272	332	-
[Ni(BNO) Cl_2]	320	320	696
[Co(BNO) Cl_2]	304	304	692
[[Zn(BNO) Cl_2	316	316	-

٥-٣ الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية:

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

محلول نترات الفضة الممددة فلاحظنا تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود شوارد الكلور في كرة التساند الداخلية.

٥-٤ تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

تحديد المحتوى المعدني لمعقد الكوبالت :

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

أخذنا 0.033g من معقد الكوبالت وأضفنا إليه 1.5 ml من حمض الأزوت المركز ثم تم الترميد عند الدرجة 800^oC ولمدة ساعة فتشكل لدينا أكسيد الكوبالت CoO وكان وزنه.0.0052g

يتم حساب نسبة الكوبالت العملية كما يلي:

كل 74.9271g من CoO تحوي 58.933g من Co

كل . 0.0052g من CoO تحوي X g من Co

X= 0.00409g

نسبة الكوبالت العملية في المعقد = $\frac{0.004090}{0.033}$ X 100 = 12.393%

يتم حساب نسبة الكوبالت النظرية كما يلي:

$$[Co(\mathbf{BNO})\,Cl_2]\,] \xrightarrow{800^oC} Co$$

442.96gr 58.9331gr

0.033gr Xgr

X= 0.00678gr

نسبة الكوبالت النظرية في المعقد = $\frac{0.00678}{0.033}$ X 100 = 13.294 %

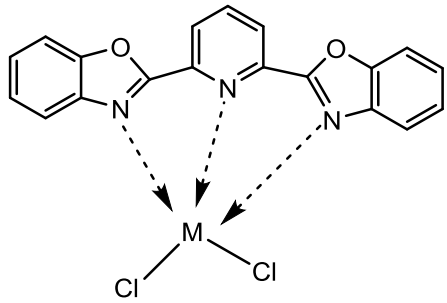
الجدول (٥) يوضح النسبة النظرية والعملية للمعادن في المعقدات

المعقد	النسبة العملية	النسبة النظرية
$[Co(BNO)\ Cl_2]$	13.294	12.393
$[Ni(BNO)\ Cl_2]$	11.11	13.250
$[Zn\ (\ BNO)\ Cl_2]$	12.416	14.51

نورد في الجدول (٦) قيم الناقلية للمعقدات المحضرة

المعقد	الناقلية المولية (µs)	نوع المعقد
$[Co(BNO)\ Cl_2]$	20.23	غير كهرليتي
$[Ni(BNO)\ Cl_2]$	18.54	غير كهرليتي
$[Zn\ (\ BNO)\ Cl_2]$	17.64	غير كهرليتي

وبناءً على نتائج التحاليل الطيفية السابقة ومن دراسة المحتوى المعدني والناقلية للمعقدات السابقة نقترح لها الصيغة الجزيئية العامة$[M\ (\ BNO)\ Cl_2]$ حيث M= Zn (Ⅱ),Co(Ⅱ),Ni (Ⅱ)وبنيتها الفراغية كما في الشكل التالي:



جدول – ٧ – يوضح بعض الخصائص الفيزيائية للمرتبطة ولمعقدات المحضرة

رموز المركبات	Mol.W g\mol	اللون Color	المردود Yield %	MP ºC	الذوبانية		
					DMSO	ايتانول	الكلوروفورم
BNO	313.32	وردي	40%	270-271℃	+	+HOT	+
$[Co(BNO)\ Cl_2]$	442.96	زيتي	37.9%	>300℃	+ساخن	-	-
$[Ni(BNO)\ Cl_2]$	442.92	بني مخضر	34%	>300℃	+ساخن	-	-
$[Zn\ (\ BNO)\ Cl_2]$	449.6	بني مخضر	48.2%	>300℃	+ساخن	-	-

+: ينحل -: لا ينحل

النتائج:

١- تم تحضير المرتبطة لجديدة (BNO) .

٢- تم اصطناع المعقدات لهذه المرتبطة مع أيونات الكوبالت والنيكل والزنك.

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

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

٥- المراجع:

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

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

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

[4] J. a. Joule and K. Mills, ***Heterocyclic Chemistry***, vol. 66, no. 4. 2010

[5] Saini RP, Kumar V, Gupta AK, Gupta GK. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of a novel heterocyclic Schiff's base and its metal complexes of first transition series. Medicinal Chemistry Research. 2014

Feb;23:690-8.

[6] Lai CL, Guo WH, Lee MT, Hu CH. Ligand properties of N-heterocyclic and Bertrand carbenes: A density functional study. Journal of organometallic chemistry. 2005 Dec 1;690(24-25):5867-75.

[7] Farhan MS, Kawkab YS. *Synthesis of some heterocyclic compounds linked to amino acid esters with expected biological activities* (Doctoral dissertation, Ph. D Research Thesis, Department of pharmaceutical chemistry, University of Baghdad, college of pharmacy. Iraq).

[8] Youm KT, Kim YS, Kim SJ, Ko J, Jun MJ. Cu (II) coordination polymer containing N2S2 type tetradentate ligand, N, N′-bis (β-methylmercaptoethyl) piperazine (mmepa). Journal of molecular structure. 2007 Jun 30;837(1-3):1-4.

[9] Zeba S K, et al, 2014 Benzothiazole The Molecule Of Diverse Biological Activities. Pharma Science Monitor, Vol. 5(1):207–225

[10] Zheng LW, Shao JH, Zhao BX, Miao JY. Synthesis of novel pyrazolo [1, 5-a] pyrazin-4 (5H)-one derivatives and their inhibition against growth of A549 and H322 lung cancer cells. Bioorganic & medicinal chemistry letters. 2011 Jul 1;21(13):3909-13.

[11] Kuwabara J, Namekawa T, Sakabe E, Haga MA, Kanbara T. Luminescent Ir (III) complexes bearing benzothiazole or benzoxazole-based pincer ligand. Journal of organometallic chemistry. 2017 Sep 15;845:189-95