اصطناع و دراسة طيفية لصباغ آزو مشتق من 4- هيدروكسي حمض البنزوئيك ومعقداته مع أيونات المعادن (Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+})

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

ملخص البحث

تم تحضير مرتبطة جديدة (Az) تنتمي لأصبغة الآزو:
4-هيدروكسي-3-[4- نتروفنيل ديازينيل] حمض البنزوئيك ومعقداتها المعدنية مع أيونات المعادن :(Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+})
حيث اصُطنعت المرتبطة على مرحلتين وفق تفاعل الديآزة وذلك بتزاوج 4- هيدروكسي حمض البنزوئيك مع بارا نترو الأنيلين بنسبة مولية (1:1) ، ومن ثم تفاعل المرتبطة الناتجة مع أيونات المعادن (Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) بنسبة مولية (2:1) و (1:1) مما أدى لتشكل معقدات معدنية أحادية و ثنائية النوى .
دُرست بعض الخصائص الفيزيائية والطيفية للمرتبطة والمعقدات المصنعة بوساطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H-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 الديآزة ، 4- هيدروكسي حمض البنزوئيك .

---

*) طالب دكتوراه : 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 الثانية – جامعة حمص – حمص – سوريا.

Synthesis and spectral study of an azo dye derived from 4-hydroxybenzoic acid and its complexes with metal ions (Co^{2+}, $Cu^{2+,}$ Zn^{2+})

A.Albaba*), Ab.Dallah**), Th.Shriteh***)

Abstract :

A new ligand (Az) belonging to the azo dyes was prepared: 4-hydroxy-3-[4-nitrophenyldiazenyl] benzoic acid and its metal complexes with metal ions: (Co^{2+}, $Cu^{2+,}$ Zn^{2+})

Where the ligand was synthesized in two stages according to the dialysis reaction by coupling 4-hydroxybenzoic acid with para-nitroaniline in a molar ratio (1:1), and then the resulting ligand reacted with metal ions (Co^{2+}, $Cu^{2+,}$ Zn^{2+}) in a molar ratio (1:2) and (1:1) which led to the formation of mononuclear and binuclear metal complexes, Some physical and spectral properties of the ligand and the synthesized complexes were studied by spectroscopy Nuclear magnetic resonance (^{13}C-NMR, ^{1}H-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, dialysis reaction, 4-hydroxybenzoic acid

*) PhD 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 second science-Homs university Homs-Syria.

1- مقدمة :

ينتمي 4- هيدروكسي حمض البنزوئيك الى الأحماض الفينولية الطبيعية ويكون على شكل بلورات بيضاء شاحبة ومن الممكن عزله من الجزر والعنب وزيت النخيل وخشب الصندل الأحمر والكثير من النباتات، ويمكن أيضاً تحضيره كيميائياً ، ويتميز بقابليته للتحلل الحيوي[1]، كما بينت الأبحاث أن هذا المركب أظهر نشاطاً مضاداً للبكتيريا سالبة وموجبة الغرام وكمضاد فطريات وطفرات وأيضاً يستخدم على نطاق واسع كمادة حافظة في الأغذية والأدوية والمستحضرات الصيدلانية[2].

و تجدر الإشارة الى أهمية المشتقات المحضرة من هذا المركب ، حيث أبدت إستراته نشاطاً متزايداً ضد العديد من أنواع الجراثيم بازدياد طول السلسلة الألكيلية[3]، كما بينت احدى الدراسات أن لهذا المركب ومشتقاته فعالية مثبطة لنمو خلايا سرطان البروستات[4] ونُنوه الى أهمية المعقدات المعدنية المحضرة من مشتقات هذا المركب كحمض الصفصاف (2- هيدروكسي حمض البنزوئيك) ، وتبين في أحد الأبحاث أن حمض الصفصاف يسلك سلوك مرتبطة ثنائية السن ويشكل معقدات مع أيونات : (Mn^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+} , Cr^{3+}) واتضح أن معقدات الأيونات ثنائية الشحنة تتمتع بنشاط أعلى ضد فطريات الأسبيرجلوس [5] ، كما دُرست معقدات حمض الصفصاف مع أيونات (Cr^{3+},Fe^{3+},VO^{2+}) وتم التحقق من ثباتها في المحاليل المائية [6].

وتعتبر أصبغة الآزو من أكثر المركبات العضوية المصنعة أهمية نظراً لتنوعها وكثرة أصنافها ولتطبيقاتها العديدة في أبحاث العلوم والتكنولوجيا نظراً لتعدد استخداماتها في مجالات مختلفة[7]، وفي سياق متصل أبدت أصبغة الآزو الناتجة من تزاوج بعض مشتقات الأمينات الأولية العطرية مع (4- هيدروكسي حمض البنزوئيك) فعالية ضد جراثيم المكورات الذهبية والإشريكية الكولونية والسالمونيلا[8]، وكذلك دُرست القدرة

الإرجاعية والصباغية والمضادة للفطور لبعض الأصبغة المشتقة من 3- نترو حمض الصفصاف[9]، كما حُضر صباغ آزو مشتق من 5-أمينو حمض الصفصاف ومعقداته أحادية وثنائية النوى مع أيونات (Co^{2+}, Ni^{2+},Cu^{2+}) وتبين أنها تتمتع بخواص مضادة لمجموعة من الفطريات المسببة لبعض أمراض النبات كتعفن الجذور[10]

2- هدف البحث:

- تحضير مرتبطة جديدة مشتقة من 4-هيدروكسي حمض البنزوئيك بتفاعل الديآزة والتأكد من هوية الناتج الأساسي طيفياً (طيف IR ، طيف NMR ، طيف UV-Vis) ، مع التنويه أنه لم نصادف أثناء المسح المرجعي تحضير مثل هذه المرتبطة ومعقداتها.
- دراسة تشكل معقداتها المعدنية مع أيونات المعادن (Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) ، وذلك لقلة الدراسات والبحوث على مثل هذا النوع من المرتبطات والمعقدات ولأهميتها الكبيرة في مجالات الكيمياء الحيوية والصناعة وفي مجال البيئة ولتكون إضافة جديدة إلى علم الكيمياء التساندية.

3- مواد و طرائق البحث:

3-1- الأجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة:

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

Bruker – Infrared Spectrophotometer Fourier Transform spectrum FT/ IR – 4100

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

Jascow – (UV-Visible) Spectrophotomete

- جهاز الرنين المغناطيسي النووي (^{13}C-NMR , ^{1}H-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 بالسليكاجل $60F_{254}$ 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.

المواد الكيميائية المستخدمة:

- 4- هيدروكسي حمض البنزوئيك بنقاوة 99%.
- بارا نترو الأنيلين بنقاوة 99%.
- محلول حمض كلور الماء بنقاوة 37%.
- نتريت الصوديوم 98%.
- هيدروكسيد الصوديوم بنقاوة 99%.
- كربونات الصوديوم بنقاوة 99%.
- كلوريد الكوبالت اللامائي 98 %
- كلوريد النحاس اللامائي 98 %
- كلوريد الزنك الثنائي اللامائي بنقاوة 99%.
- محلول الأمونيا بنقاوة 25%.
- مذيبات عضوية مختلفة (ايتانول ، ثلاثي إتيل أمين ، ثنائي متيل فورم أميد ، ثنائي ميتيل سلفوكسيد ، ثنائي كلور الإيتان).

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

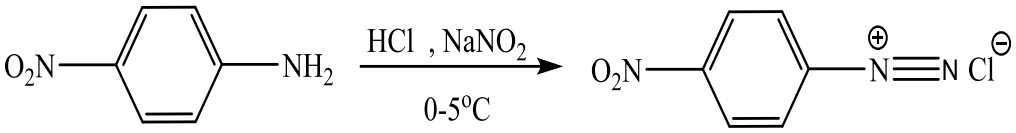
وقد استخدمت مباشرة بدون إعادة بلورة أو تنقية لأنها ذات درجة نقاوة عالية.

3-2- اصطناع المرتبطة (Az) :

تم اصطناع المرتبطة على مرحلتين :

المرحلة الأولى: تحضير ملح الديازونيوم (4- نترو بنزن ديآزونيوم كلورايد) :

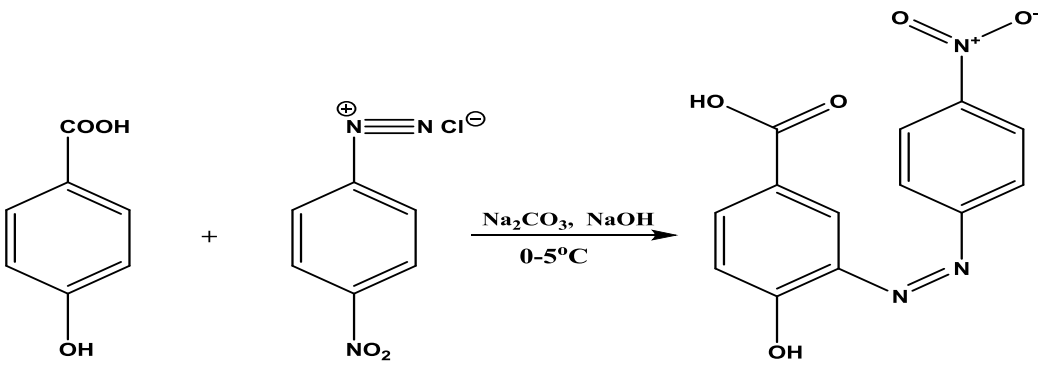
يضاف إلى دورق كروي أحادي العنق (0.138gr,1mmol) من4- نترو الانيلين النقي و 8ml ماء مقطر و 1ml من حمض كلور الماء المركز مع التحريك في حمام ثلجي بحيث تكون درجة الحرارة $0-5^oC$، ثم يضاف بالتنقيط قطرة قطرة من محلول مائي من نتريت الصوديوم (1mmol , 0.1gr) عند درجة الحرارة نفسها حيث يتغير لون المحلول من أصفر فاتح إلى أصفر غامق مما يدل على تشكل ملح الديآزونيوم، ويحفظ مزيج التفاعل في الثلج مع التحريك لضمان عدم تخرب الملح.



4-nitrobenzenediazonium chloride

الخطوة الثانية: تزاوج ملح الديازونيوم مع 4- هيدروكسي حمض البنزوئيك:

يضاف إلى دورق آخر (0.138gr,1mmol) من 4- هيدروكسي حمض البنزوئيك بعد حله بمحلول يتكون من (0.3gr من كربونات الصوديوم + 0.12gr من هيدروكسيد الصوديوم) منحلة بأقل كمية ممكنة من الماء المقطر مع التحريك و باستخدام حمام ثلجي، ثم يضاف محلول ملح الديازونيوم المحضر سابقاً الى هذا المحلول ببطء قطرة فقطرة إلى و عند نفس درجة الحرارة المنخفضة ليبدأ تفاعل التزاوج مع الاستمرار بالتحريك لمدة 2 ساعة.



ثم يُعادل مزيج التفاعل باستخدام محلول مخفف لكربونات الصوديوم حتى الوصول الى (pH=7)، ليترسب الناتج ويُفصل بالترشيح، ويتم غسله عدة مرات بالماء المقطر بهدف التخلص من آثار الأملاح المنحلة، وبعدها يُجفف في ديسكيتر يحوي كلور الكالسيوم والسيليكاجل فتم الحصول على بلورات بلون بنفسجي داكن و بدرجة انصهار 188°C ومردود 69.63% وتم التأكد من نقاوته باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC.

3-3- اصطناع معقد الكوبالت (II) Co مع المرتبطة [Az] :

- يُذاب (0.143g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في أرلينة سعة (100ml) مزودة بمحرك مغناطيسي في (10ml) ايتانول.
- يُذاب (0.130 g , 1mmol) من كلوريد الكوبالت اللامائي في (10ml) ايتانول ويُضاف إلى محلول المرتبطة بالتنقيط وكان لون المحلول بني مصفر ثم يُضاف عدة نقاط من ثلاثي إتيل الأمين فنلاحظ بدء تشكل راسب بني مسود و نتوقف عن إضافة ثلاثي اتيل الأمين عند الوصول لـ pH=7-8 .
- يستمر التحريك لمدة (2) ساعة وعند درجة حرارة الغرفة (25°C) ، فيتشكل راسب بلون أسود.
- يُرشح الراسب الناتج و يُغسل بالايتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إتيل الإيتر ثم يُجفف وكان وزن الراسب (0.104 g) و المردود (39.39%).
- تمَّ التحقق من عدم وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الخارجية للمعقد ، وذلك باستخدام محلول نترات الفضة حيث لم نلاحظ تشكل راسب أبيض من AgCl.
- تبين وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الداخلية للمعقد ، حيث نلاحظ 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 10^{-3} M فكانت تساوي $10\ \Omega^{-1}.Cm^2.mol^{-1}$ بالتالي فهو غير كهرليتي.
- يمكن التعبير عن التفاعل السابق بالمعادلة الآتية:

$$Az + 2CoCl_2 \xrightarrow[N(Et)_3]{} [Co_2Az(H_2O)Cl_3] + HCl$$

3-4-اصطناع معقد النحاس Cu (II) مع المرتبطة [Az] :

- ❖ يُذاب (0.143g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في أرلينة سعة (100ml) مزودة بمحرك مغناطيسي في (10ml) ايتانول.
- ❖ يُذاب (0.068g , 0.5mmol) من كلوريد النحاس اللامائي في (10ml) ايتانول ويُضاف إلى محلول المرتبطة بالتنقيط وكان لون المحلول بني مصفر ثم يُضاف عدة نقاط من ثلاثي إتيل الأمين فنلاحظ بدء تشكل راسب بني و نتوقف عن إضافة ثلاثي اتيل الأمين عند الوصول لـ pH=7-8 .
- ❖ يستمر التحريك ولمدة (2) ساعة وعند درجة حرارة الغرفة، فيتشكل راسب بلون بني.
- ❖ يُرشح الراسب الناتج ويُغسل بالايتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إتيل الإيتر ثم يُجفف وكان وزن الراسب (0.096g) و المردود (42.25%).
- ❖ تمَّ التحقق من عدم وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الخارجية للمعقد ، وذلك باستخدام محلول نترات الفضة حيث لم نلاحظ تشكل راسب أبيض من AgCl.
- ❖ تبين وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الداخلية للمعقد ، حيث نلاحظ 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 10^{-3} M فكانت تساوي $\Omega^{-1}.Cm^2.mol^{-1}$ 8 بالتالي فهو غير كهرليتي ، حيث يُعتبر المحلول كهرليتياً عندما تكون الناقلية بحدود $\Omega^{-1}.Cm^2.mol^{-1}$ 90.
- ❖ يمكن التعبير عن التفاعل السابق بالمعادلة الآتية:

$$Az + CuCl_2 \xrightarrow[N(Et)_3]{} [CuAz(H_2O)_2Cl_2]$$

3-5-اصطناع معقد الزنك Zn(II) مع المرتبطة [Az] :

- ❖ يُذاب (0.143g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في أرلينة سعة (100ml) مزودة بمحرك مغناطيسي في (10ml) ايتانول.
- ❖ يُذاب (0.137 g , 1mmol) من كلوريد الزنك اللامائي في (10ml) ميتانول ويُضاف إلى محلول المرتبطة بالتنقيط وكان لون المحلول أصفر ثم يُضاف عدة نقاط

من الأمونيا (25%) فنلاحظ بدء تشكل راسب بلون برتقالي ونتوقف عن إضافة الأمونيا عند الوصول لـ pH=7-8 .

- ❖ يستمر التحريك ولمدة (2) ساعة وعند درجة حرارة الغرفة، فيتشكل راسب بلون برتقالي داكن.
- ❖ يُرشح الراسب الناتج ويُغسل بالايتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إتيل الإيتر ثم يُجفف وكان وزن الراسب (0.202 g) والمردود (75.65%).
- ❖ تمَّ التحقق من عدم وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الخارجية للمعقد ، وذلك باستخدام محلول نترات الفضة حيث لم نلاحظ تشكل راسب أبيض من AgCl.
- ❖ تبين وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الداخلية للمعقد ، حيث نلاحظ 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 10^{-3} M فكانت تساوي $\Omega^{-1}.Cm^2.mol^{-1}$ 25 بالتالي فهو غير كهرليتي.
- ❖ يمكن التعبير عن التفاعل السابق بالمعادلة الآتية:

$$Az + 2ZnCl_2 \xrightarrow[NH_3]{} [Zn_2{}^{*}Az(H_2O)Cl_3] + HCl$$

الجدول (1): بعض الخصائص الفيزيائية والمردود للمرتبطة(Az) ومعقداتها المعدنية

Comp.	Formulas (MW) $g.mol^{-1}$	Color	M.p (^oC)	Conductivity $\Omega^{-1}.Cm^2.mol^{-1}$	Yield (%)
Az	287.23	بنفسجي	188	-	69.63
$Co^{*}Az(H_2O)Cl_3$	734.84	أسود	>300	10	39.39
$CuAz(H_2O)_2Cl_2$	528.45	بني	>300	8	42.25
$Zn^{*}Az(H_2O)Cl_3$	541.35	برتقالي	>300	25	75.65

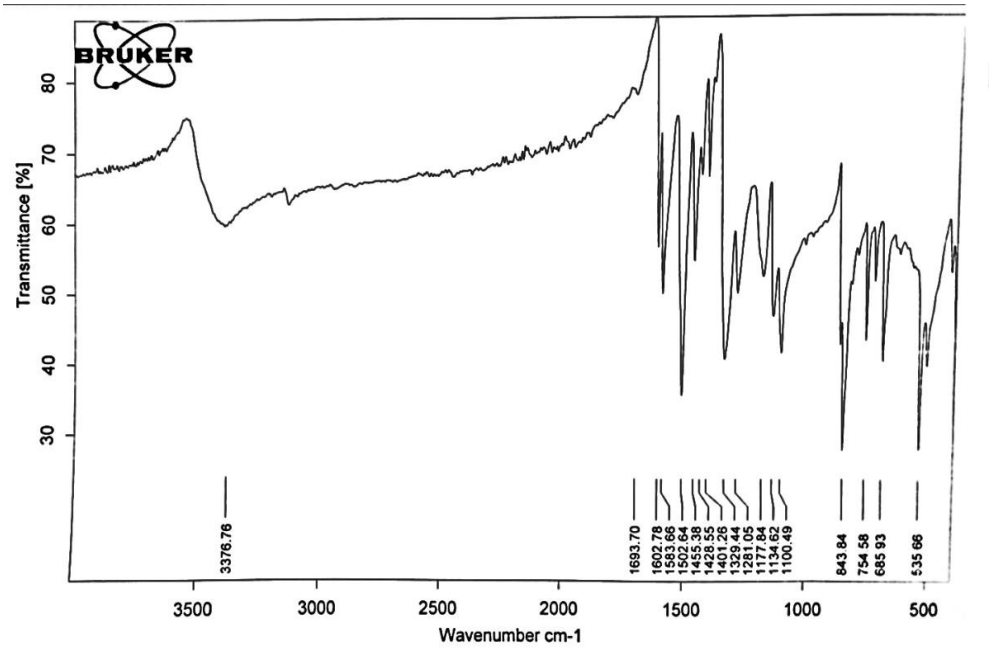
ونشير الى أن الجهاز المستخدم لقياس درجة الانصهار لا يتجاوز الـ 300 **ºC**.

4- النتائج والمناقشة:

4-1- دراسة المرتبطة (Az) :

{ طيف الأشعة تحت الحمراء }

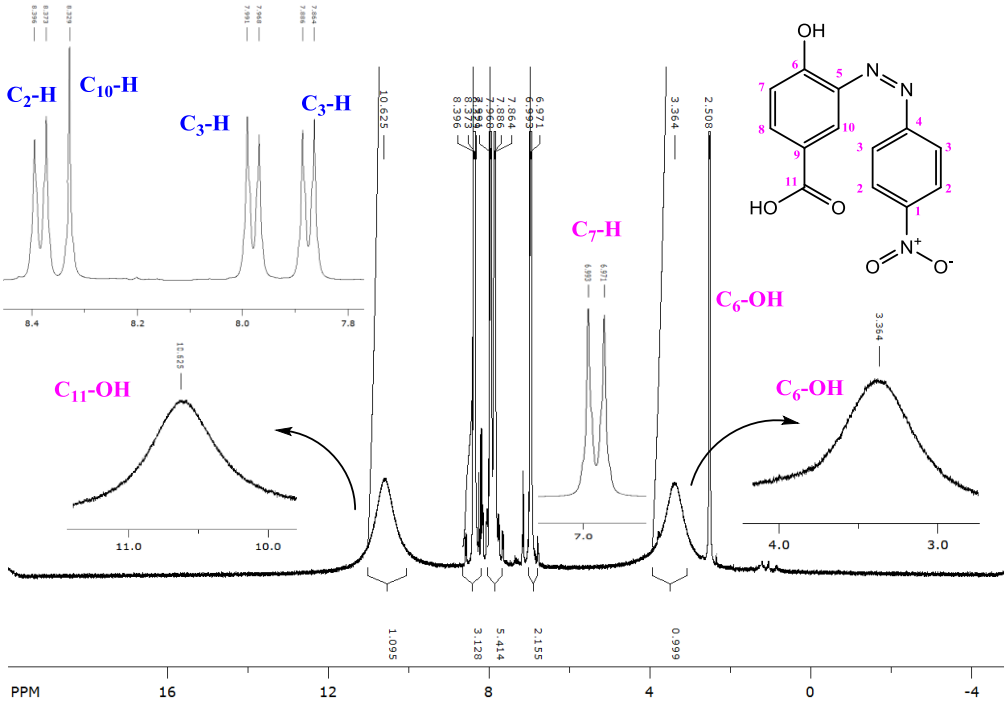
يُظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة(Az) الشكل (1)، عدة عصابات امتصاص مختلفة الشدة فعند العدد الموجي ($3376\ cm^{-1}$) عصابة تعود لامتطاط مجموعة (O-H) الفينولية ، وأظهر الطيف عصابة امتصاص عريضة عند المجال ($2000-3000cm^{-1}$) تعود لإمتطاط (O-H) كربوكسيلية ، كما أظهر الطيف عصابة امتصاص قوية عند ($1693cm^{-1}$) تعود لإمتطاط C=O في مجموعة الكربوكسيل ، وقمم بامتصاص قوي عند ($1602-1583-1455cm^{-1}$) عائدة لاهتزاز الرابطة C=C في الحلقات العطرية وظهرت عصابتي امتصاص بشدة قوية عند($1502-1329cm^{-1}$) عائدة إلى اهتزاز المتناظر وغير المتناظر لمجموعة (NO_2) ، كما لوحظ عصابة امتصاص متوسطة الشدة عند($1428cm^{-1}$) عائدة لزمرة الآزو N=N ، وعند ($1281cm^{-1}$) قمة تعود لحني الرابطة (C-N) ، وأيضاً عصابة امتصاص عند ($1178cm^{-1}$) عائدة لحني الرابطة (C-O) كربوكسيلية وعند ($1134\ cm^{-1}$) تعود لحني الرابطة (C-O) فينولية.



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

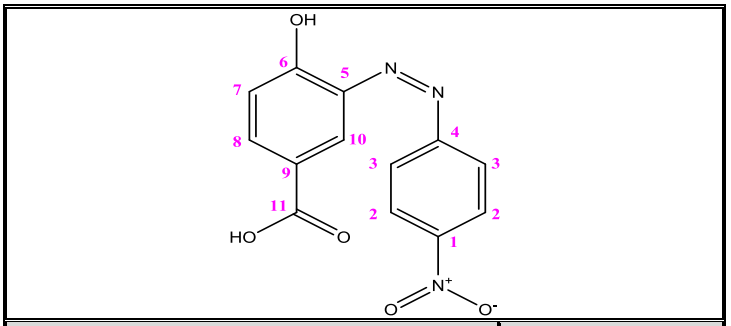
{ طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني }

كما سُجل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني الشكل (2) للمرتبطة Az في ثنائي ميتيل سيلفوكسيد المديتر (DMSO) الذي يظهر له إشارة عند الانزياح 2,51ppm ، ويبين الطيف إنزياحات موضحة في الجدول (2)



الشكل(2): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H-NMR للمرتبطة Az

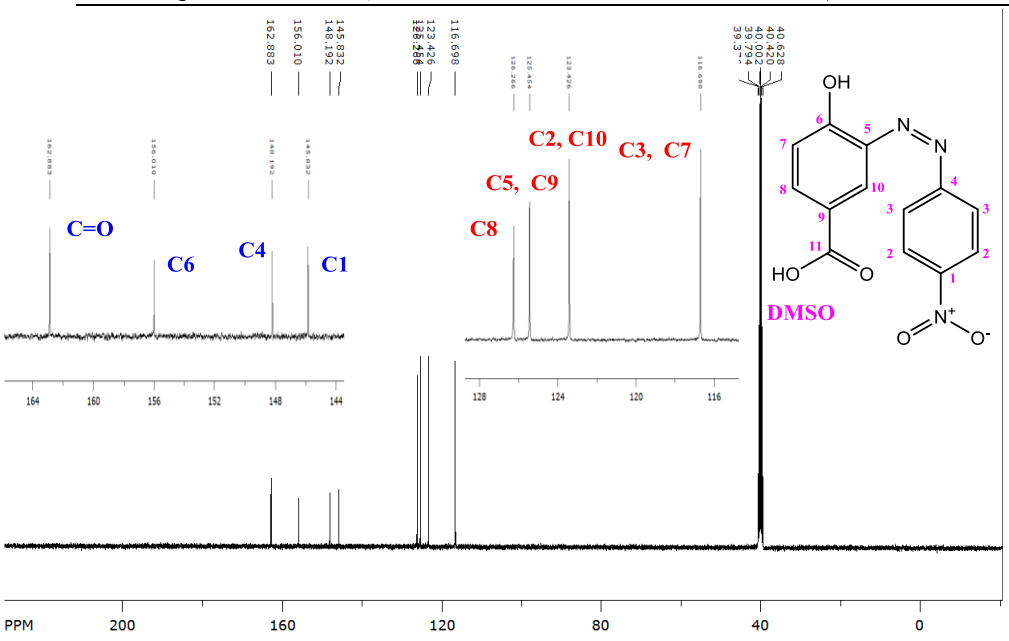
الجدول(2): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H:NMR لـ Az



No	الانزياح الكيميائي ppm
C2-H	**8.40(d, 2H, j=12Hz)**
C3-H	**7.89(d, 2H, j=12Hz)**
C6-OH	**3.36(s,1H)**
C7-H	**6.99(s,1H, j=8Hz)**
C8-H	**7.99(d,1H, j=8Hz)**
C10-H	**8.33(s,1H)**
C11-OH	**10.62(s,1H)**

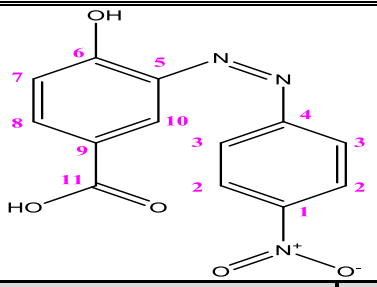
{ طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني }

كما سجل الرنين النووي المغناطيسي الكربوني الشكل (3) للمرتبطة Az في ثنائي ميتيل سلفوكسيد المديتر (DMSO)، ويبين طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR للصباغ الناتج عدة انزياحات موضحة بالجدول (3) التالي :



الشكل(3): طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR للمرتبطة Az

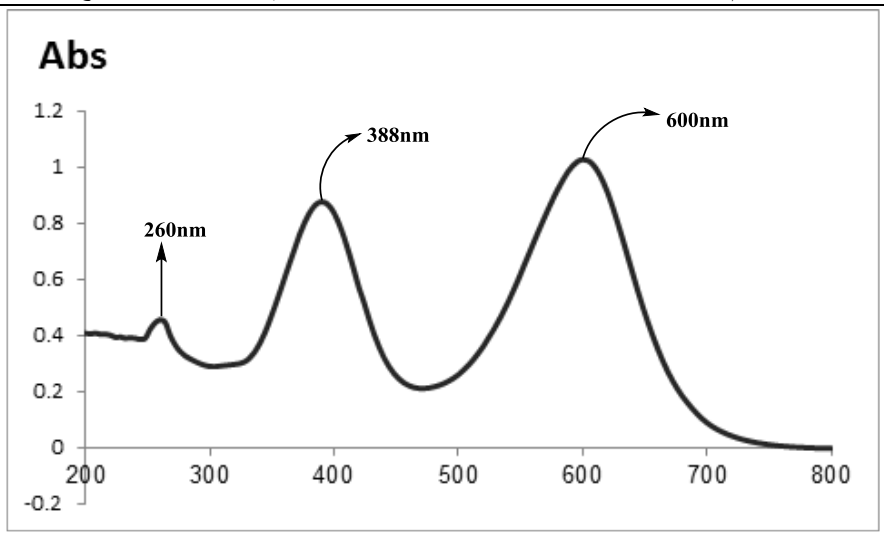
الجدول(3): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR لـ Az



الانزياح الكيميائي ppm	No
162.88	**C=O**
145.83	**C1**
123.43	**C2, C10**
116.70	**C3, C7**
148.19	**C4**
125..45	**C5, C9**
156.01	**C6**
126.26	**C8**

{ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية }

وأظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمرتبطة (Az) في مذيب دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1Cm ، وبدرجة حرارة الغرفة ثلاثة قمم واضحة عند (260,388,600nm) كما يوضح الشكل (4) يمكن أن تُعزى إلى الانتقالات الالكترونية للمرتبطة حيث تمثل القمة الأولى 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 القمتين الأعلى امتصاصية عند (388,600nm) تمثل الانتقال الالكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi *$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على أزواج الكترونية كثيفة عائدة لمجموعات (C=O , C-OH , N=N , NO_2).



الشكل(4) : طيف (UV-Vis) للمرتبطة (Az)

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

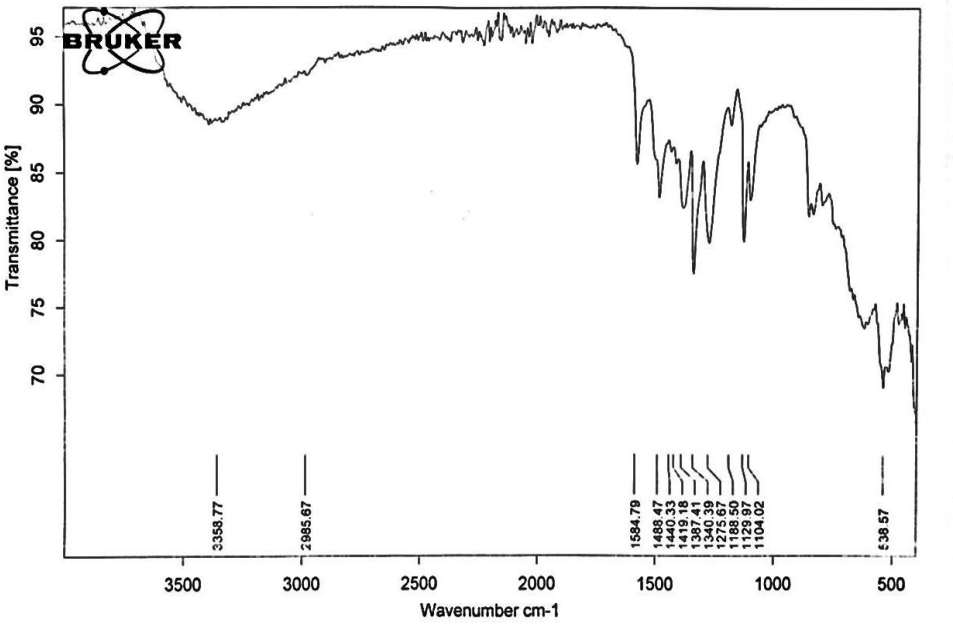
تمت دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وأطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) والمحتوى المعدني للمعقدات المحضرة وفق التالي:

أولاً : دراسة معقد الكوبالت :

*** دراسة معقد الكوبالت بمطيافية الأشعة تحت الحمراء :**

نورد في الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Co_2*Az(H_2O)Cl_3]$ فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة ، حيث نلاحظ أولاً انخفاض شدة القمة العائدة لامتطاط الرابطة C=O الكربوكسيلية وانزياحها نحو الأعداد الموجية الأقل وأيضاً اختفاء القمة العريضة العائدة لامتطاط الرابطة OH كربوكسيلية مما يدل على ارتباط المعدن مع زمرة الكربوكسيلات وتشكيل رابطة مشتركة قطبية أقوى، وأيضاً نلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة OH (فينولية) من القيمة ($3376\ cm^{-1}$) في المرتبطة إلى القيمة ($3358cm^{-1}$) في المعقد مما يدل على حدوث التساند في هذا الموقع وأيضاً الزيادة في عرض القمة قد يكون بسبب وجود جزيئة الماء المتساندة مع الذرة المركزية للمعقد ، كما انزاحت عصابة الامتصاص التابعة لزمرة الآزو N=N من

القيمة ($1428\ cm^{-1}$) في المرتبطة إلى القيمة ($1419cm^{-1}$)، وحدث انزياح لموقع عصابة الامتصاص العائدة لحني الرابطة C-N من القيمة ($1281\ cm^{-1}$) في المرتبطة إلى القيمة ($1275cm^{-1}$)، وأيضاً انزياح لموقع عصابة الامتصاص العائدة لاهتزاز الرابطة C-O كربوكسيل من القيمة ($1178\ cm^{-1}$) في المرتبطة إلى القيمة ($1188cm^{-1}$) ، مما سبق يمكن القول بأن ارتباط الأيون المعدني Co^{2+} مع المرتبطة (Az) يتم من خلال ذرات اكسجين مجموعات الكربوكسيلات COO^- و OH الفينولية وآزوت زمرة الآزو.

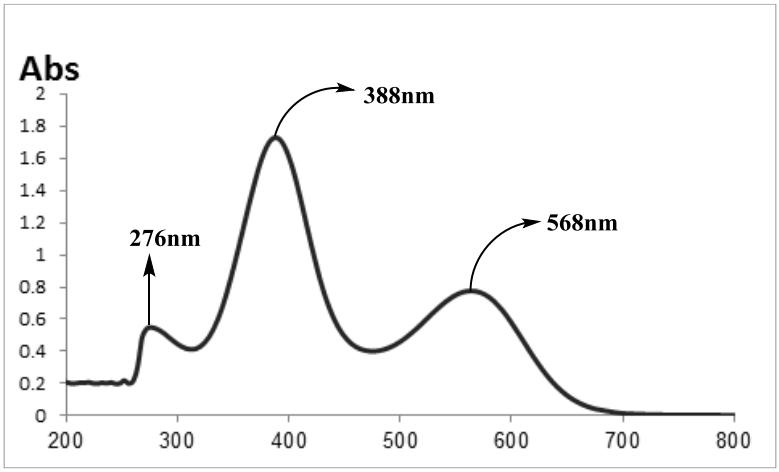


الشكل(5): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Co_2*Az(H_2O)Cl_3]$

*** دراسة معقد الكوبالت بمطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية :**

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[Co_2*Az(H_2O)Cl_3]$ الشكل (6) وجود ثلاث قمم الأولى تقع عند (276nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi*$) والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأعلى، والقمة الثانية والتي تقع عند

(388nm) وهي عائدة لانتقال الالكتروني $(n \rightarrow \pi *)$ وكذلك القمة عند (568nm) عائدة لذات الانتقال والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل نتيجة لتشارك الأزواج الالكترونية الحرة مع المعدن، ونشير الى أن امتصاصية هذه القمة أعلى من مثيلتها في طيف معقد الزنك ربما بسبب تداخل القمة العائدة للانتقالات d-d مع هذه القمة مما زاد في شدتها.



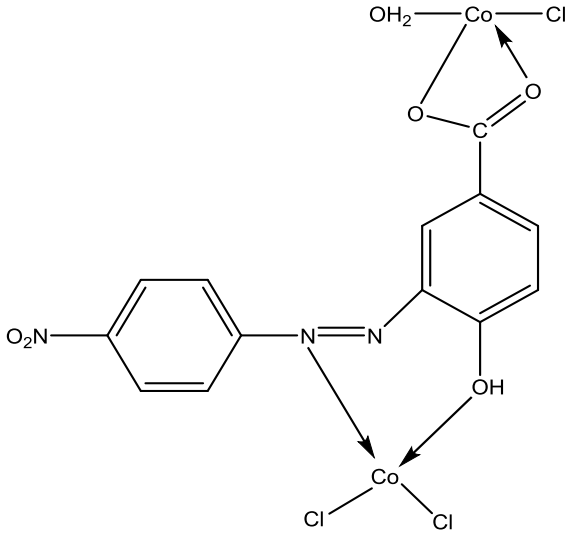
الشكل(6): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد $[Co_2*Az(H_2O)Cl_3]$

*** دراسة نسبة المعدن في معقد الكوبالت :**

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

تم وضع 0.0155 g من معقد الكوبالت في جفنة حرارية وأضيف إليه 1.5ml من حمض الآزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة 800^{o} C لمدة ساعة ونصف ، فيتشكل لدينا أكسيد الكوبالت CoO ، ومن ثم تم حساب النسب النظرية فكانت تساوي 22.30% بينما التجريبية 21.54%

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

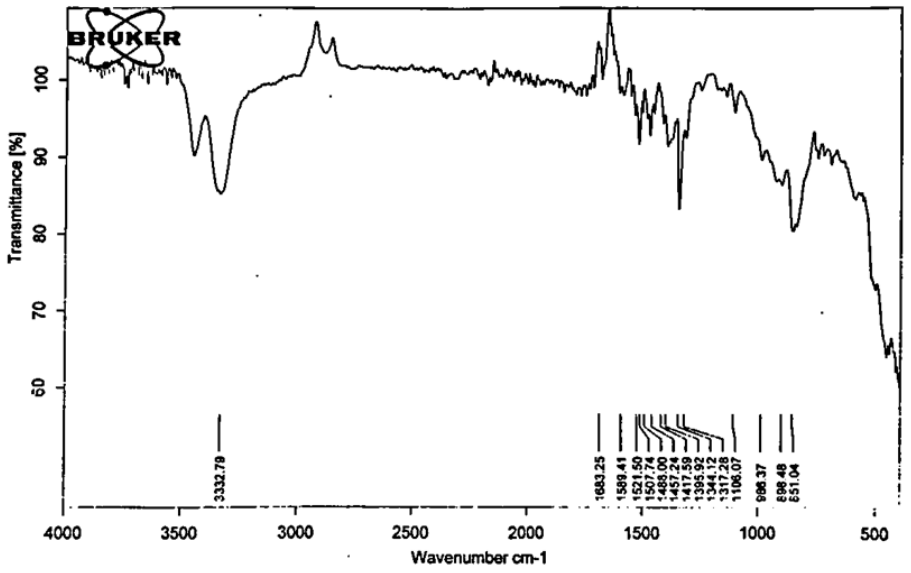


وهو معقد ثنائي النوى و رباعي التساند ويملك بنية رباعي وجوه.

ثانياً : دراسة معقد النحاس :

*** دراسة معقد النحاس بمطيافية الأشعة تحت الحمراء :**

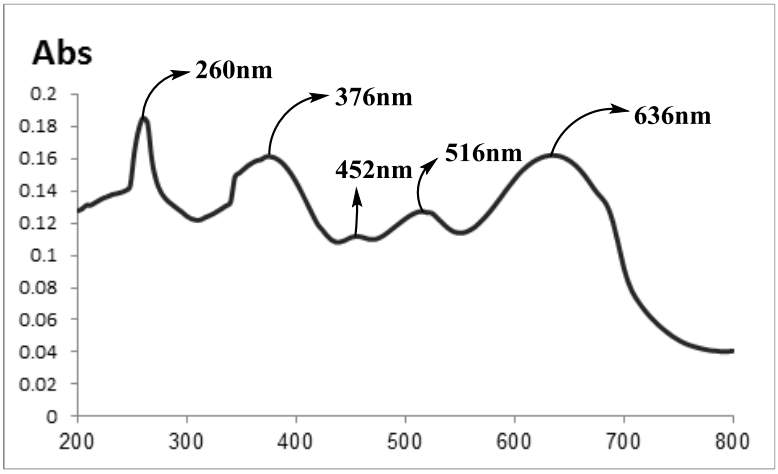
نورد في الشكل (7) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[CuAz(H_2O)_2Cl_2]$ فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة نلاحظ أولاً بقاء القمة العائدة لامتطاط الرابطة C=O الكربوكسيلية عند القيمة ($1683cm^{-1}$) وأيضاً وجود القمة العريضة العائدة لامتطاط الرابطة OH كربوكسيلية مما يدل على عدم ارتباط المعدن مع زمرة الكربوكسيل في هذا المعقد ، ولكن نلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة OH (فينولية) من القيمة ($3376\ cm^{-1}$) في المرتبطة إلى القيمة ($3332cm^{-1}$) في المعقد مما يدل على حدوث التساند في هذا الموقع وأيضاً ظهور عصابة امتصاص عند القيمة ($3446\ cm^{-1}$) عائدة لجزيئات الماء المتساندة مع الذرة المركزية، كما انزاحت عصابة الامتصاص التابعة لزمرة الآزو N=N من القيمة ($1428\ cm^{-1}$) في المرتبطة إلى القيمة ($1417cm^{-1}$)، وحدث انزياح لموقع عصابة الامتصاص العائدة لحني الرابطة C-N من القيمة ($1281\ cm^{-1}$) في المرتبطة إلى القيمة ($1253cm^{-1}$)، مما سبق يمكن القول بأن ارتباط الأيون المعدني Cu^{2+} مع المرتبطة (Az) يتم من خلال ذرة الاكسجين لمجموعة OH الفينولية وآزوت زمرة الآزو.



الشكل (7): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[CuAz(H_2O)_2Cl_2]$

*** دراسة معقد النحاس بمطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية :**

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[CuAz(H_2O)_2Cl_2]$ الشكل (8) وجود عدة قمم الأولى تقع عند (260nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) ، والقمة الثانية تقع عند (376nm) وهي عائدة لانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) وقد انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل، وكذلك القمة عند (636nm) عائدة لذات الانتقال وقد انزاحت نحو الأطوال الموجية الأعلى نتيجة لتشارك الأزواج الالكترونية الحرة مع المعدن، ونشير الى ظهور قمم بامتصاصية منخفضة عند (452,516nm) عائدة للانتقالات d-d لأيون النحاس.



الشكل(8): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد $[CuAz(H_2O)_2Cl_2]$

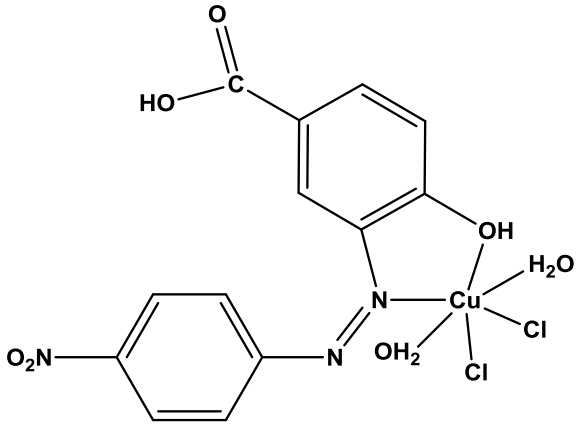
*** دراسة نسبة المعدن في معقد النحاس :**

بنفس الطريقة السابقة تم حساب النسبة المئوية النظرية وكانت تساوي: 13.88%

والنسبة المئوية العملية وكانت تساوي: 13.10%

وهذا يؤكد أن معقد النحاس هو معقد أحادي النوى.

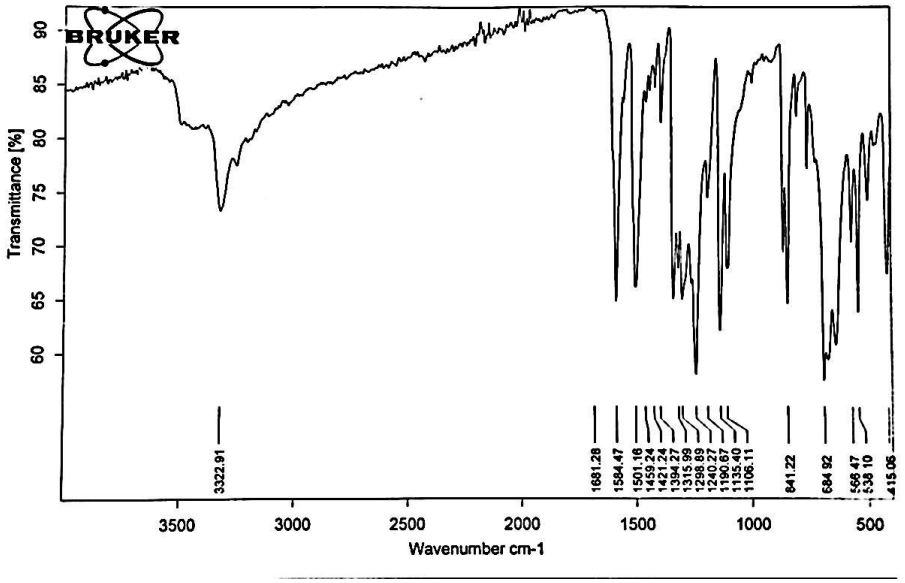
واعتماداً على الدراسة الطيفية والتجريبية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقد المحضر نقترح له الصيغة التالية وهو معقد أحادي النوى و سداسي التساند ويملك بنية ثماني وجوه



ثالثاً : دراسة معقد الزنك :

*** دراسة معقد الزنك بمطيافية الأشعة تحت الحمراء :**

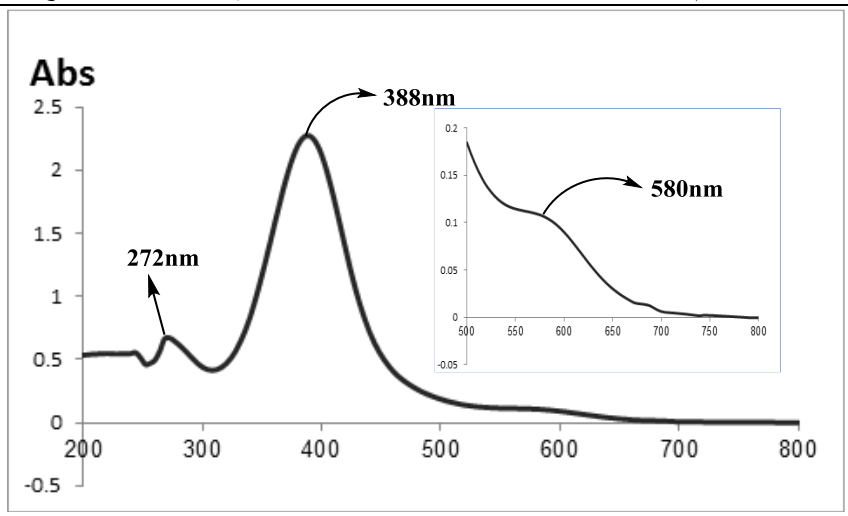
نورد في الشكل (9) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Zn_2*Az(H_2O)Cl_3]$ فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة نلاحظ أولاً انخفاض شدة القمة العائدة لامتطاط الرابطة C=O الكربوكسيلية وانزياحها نحو الأعداد الموجية الأقل وأيضاً اختفاء القمة العائدة لامتطاط الرابطة OH كربوكسيلية مما يدل على ارتباط المعدن مع زمرة الكربوكسيلات وتشكيل رابطة مشتركة قطبية أقوى، وأيضاً نلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة OH (فينولية) من القيمة ($3376\ cm^{-1}$) في المرتبطة إلى القيمة ($3323cm^{-1}$) في المعقد مما يدل على حدوث التساند في هذا الموقع وأيضاً ازدياد في عرض القمة عند ($3400cm^{-1}$) قد يكون بسبب وجود جزيئة الماء المتساندة مع الذرة المركزية ، كما انزاحت عصابة الامتصاص التابعة لزمرة الآزو N=N من القيمة ($1428\ cm^{-1}$) في المرتبطة إلى القيمة ($1421cm^{-1}$)، وحدث انزياح لموقع عصابة الامتصاص العائدة لحني الرابطة C-N من القيمة ($1281\ cm^{-1}$) في المرتبطة إلى القيمة ($1240cm^{-1}$)، وأيضاً انزياح لموقع عصابة الامتصاص العائدة لاهتزاز الرابطة C-O كربوكسيل من القيمة ($1178\ cm^{-1}$) في المرتبطة إلى القيمة ($1190cm^{-1}$) ، مما سبق يمكن القول بأن ارتباط الأيون المعدني Zn^{2+} مع المرتبطة (Az) يتم من خلال ذرات اكسجين مجموعات الكربوكسيلات COO^- و OH الفينولية وآزوت زمرة الآزو.



الشكل (9): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Zn_2{*}Az(H_2O)Cl_3]$

*** دراسة معقد الزنك بمطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية :**

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[Zn_2{*}Az(H_2O)Cl_3]$ الشكل (10) وجود ثلاث قمم الأولى تقع عند (272 nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi*$) والتي انزاحت نحو الأعلى ، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند (388nm) تعود للانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi*$) والقمة الثالثة والتي تقع عند (580 nm) عائدة أيضاً للانتقال ($n \rightarrow \pi*$) والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل نتيجة لتشارك الأزواج الالكترونية الحرة مع المعدن، وتجدر الإشارة الى الانخفاض الواضح بامتصاصية هذه القمة في طيف المعقد نتيجة لمشاركة العديد من الأزواج الالكترونية الحرة لزمر المرتبطة بعملية التساند مع الذرة المركزية.



الشكل(10): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد$[Zn_2*Az(H_2O)Cl_3]$

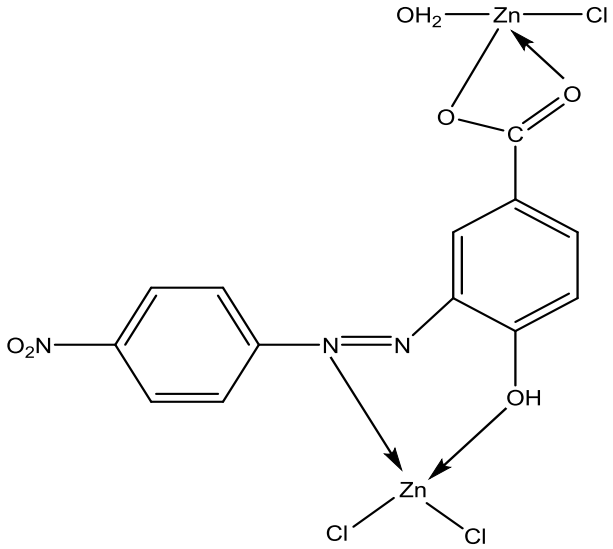
*** دراسة نسبة المعدن في معقد الزنك :**

بنفس الطريقة السابقة تم حساب النسبة المئوية النظرية وكانت تساوي: 24.15%

والنسبة المئوية العملية وكانت تساوي: 24.94%

وهذا يؤكد أن معقد النحاس هو معقد أحادي النوى.

واعتماداً على الدراسة الطيفية والتجريبية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقد المحضر نقترح له الصيغة التالية وهو معقد ثنائي النوى و رباعي التساند ويملك بنية رباعي وجوه.



الجدول (4): الخواص الطيفية للمرتبطة (Az) ومعقداتها المعدنية

باستخدام الأشعة ما تحت الحمراء

Comp.	(O-H) cm^{-1}	(N=N) cm^{-1}	(C=C) cm^{-1}	(C-N) cm^{-1}	(C-NO_2) cm^{-1}
Az	3376 br	1428 w	1602–1583 s	1281 s	1502_1329s
$[Co_2{*}Az(H_2O)Cl_3]$	3358 br	1419 w	1584 s	1275 s	1488_1340s
$[CuAz(H_2O)_2Cl_2]$	3333 br	1417 w	1589 s	1253 s	1521_1344s
$[Zn_2{*}Az(H_2O)Cl_3]$	3323 m	1421 w	1584 s	1240 s	1501_1342s

الجدول (5) : الامتصاصات فوق البنفسجية والمرئية للمركبات المحضرة

Comp.	$\pi \rightarrow \pi *$ (nm)	$n \rightarrow \pi *$ (nm)	d–d (nm)
Az	260	388,600	----
$[Co_2{*}Az(H_2O)Cl_3]$	276	388,568	----
$[CuAz(H_2O)_2Cl_2]$	260	376,636	452-516
$[Zn_2{*}Az(H_2O)Cl_3]$	272	388,580	----

الجدول (6) : نتائج تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

Comp.	Metal ratio	
	Calculated %	(Found) %
$[Co_2{*}Az(H_2O)Cl_3]$	22.30	21.54
$[CuAz(H_2O)_2Cl_2]$	13.88	13.1
$[Zn_2{*}Az(H_2O)Cl_3]$	24.14	24.94

5- النتائج:

- تم تحضير مرتبطة جديدة (Az) 4-هيدروكسي-3-[4- نتروفنيل ديازينيل] حمض البنزوئيك مشتقة من 4-هيدروكسي حمض البنزوئيك وتنتمي لأصبغة الآزو.
- تبين أن أطياف الـ NMR (^{13}C-NMR,^{1}H-NMR) و الـIR للمرتبطة متفقة تماماً مع البنية الجزيئية المقترحة.
- تم مفاعلة المرتبطة (Az) مع أيونات المعادن (Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) لتشكيل معقدات معدنية بمراديد جيدة، إذ وجد أن نسبة اتحاد المرتبطة مع المعدن لتشكيل المعقدات (2:1) بالنسبة لمعقدات الكوبالت والزنك وبذلك تسلك المرتبطة سلوك مرتبطة رباعية السن، أما بالنسبة لمعقد النحاس وجد أن نسبة اتحاد المرتبطة مع المعدن لتشكيل المعقد كانت (1:1) وبذلك تسلك المرتبطة (Az) في هذه الحالة سلوك مرتبطة ثنائية السن.

6- المراجع :

[1] Khadem S, Marles RJ, Monocyclic Phenolic Acids: Hydroxyand Polyhydroxybenzoic Acids: Occurrence and Recent Bioactivity Studies, Molecules, 15, 2010, 7985-8005.

[2] Oksana S, Marian B, Mahendra R and Hong Bo S, Plantphenolic compounds for food, pharmaceutical and cosmetics production, Journal of Medicinal Plants Research, 6, 2012, 2526-2539.
[3] Merkl R, Hradkova I, Filip V, Smi Drkal J, Antimicrobial and Antioxidant Properties of Phenolic Acids Alkyl Esters, 28, 2010, 275-279.
[4] Seidel C,Schnekenburger M,Mazumder A,Teiten M,Kirsh G, 4-Hydroxybenzoic acid derivatives as HDAC6-Specific inhiitors modulating microtubular structure and HSP90a chaperone activity against prostate cancer , Biochemical pharmacology, 2016; (99), pp: 31-52.
[5] Yiase SG, Adejo SO, Gbertyo JA, Edeh J. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of salicylic acid complexes of some transition metals. IOSR J. Appl. Chem. 2014;7:4-10.
[6] Aksoy MS, Özer U, Equilibrium studies on chromium (III) complexes of salicylic acid and salicylic acid derivatives in aqueous solution Chemical and pharmaceutical bulletin,2004;52(11):1280-4.
[7] Zollinger H, Color Chemistry-Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments, VCH publishers, New York, 1987, 92-102.
[8] Pagariya RF, Thakare NS. Synthesis of 4-hydroxybenzoic acid incorporated azo dyes derivatives as potent biological activity molecules. J Chem Pharm Res. 2016;8(5):385-92.
[9] Raghavendra KR, Kumar KA. Synthesis of some novel azo dyes and their dyeing, redox and antifungal properties. Int. J. ChemTech Res. 2013 Apr;5(2):1756-60.
[10] El-Sayed Y, Gaber M, El-Wakeil N, Abdelaziz A, El-Nagar A. Metal complexes of azo mesalamine drug: Synthesis, characterization, and their application as an inhibitor of pathogenic fungi. Applied Organometallic Chemistry. 2021 Aug;35(8):e6290.