اصطناع و دراسة طيفية لأساس شيف مشتق من 3- أمينو- 4- هيدروكسي حمض البنزوئيك ومعقداته مع أيونات المعادن (Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+})

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

ملخص البحث

تم تحضير مرتبطة جديدة (S) تنتمي لأسس شيف:
3-[4- دي متيل أمينو بينزيليدين] أمينو-4- هيدروكسي حمض البنزوئيك ومعقداتها المعدنية مع أيونات المعادن: (Ni^{2+}, Zn^{2+} ,Fe^{3+})
حيث اصُطنعت المرتبطة على مرحلة واحدة وفق تفاعل شيف وذلك بتكاثف 3- أمينو- 4- هيدروكسي حمض البنزوئيك مع 4- دي متيل أمينو بنز ألدهيد بنسبة مولية (1:1)، ومن ثم تفاعل المرتبطة الناتجة مع أيونات المعادن (Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}) بنسبة مولية (1:1) مما أدى لتشكل معقدات معدنية أحادية النوى.
دُرست بعض الخصائص الفيزيائية والطيفية للمرتبطة والمعقدات المصنعة باستخدام 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 شيف ،3- أمينو- 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 Schiff base derived from 3-amino-4-hydroxybenzoic acid and its complexes with metal ions (Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+})

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

Abstract :

A new ligand (S) belonging to Schiff bases was prepared: 3-[4-dimethylaminobenzylidene]amino-4-hydroxybenzoic acid and its metal complexes with metal ions: (Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}) Where the ligand was synthesized in one stage according to the Schiff reaction by condensing 3-amino-4-hydroxybenzoic acid with 4-dimethylaminobenzaldehyde in a molar ratio (1:1), and then reacting the resulting ligand with metal ions (Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}) in a molar ratio (1:1) which led to the formation of mononuclear metal complexes. Some physical and spectral properties were studied The complexes were characterized by ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR, FT-IR, and UV-Vis spectroscopy, and the results of this study were in agreement with the proposed structural formulas for these complexes.

Keywords: ligand, metal complexes, Schiff reaction, 3-amino-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- second Faculty of science-Homs university -Homs-Syria.

1- مقدمة :

أُطلقت تسمية أسس شيف على المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعة الإيمين (Imine) أو ما يُعرف بمجموعة الآزوميثين (C=N) الناتجة عن تكاثف الكربونيلات مع الأمينات[1] ، وتُحضر أسس شيف بطرائق عديدة وأكثرها شيوعاً تفاعل تكاثف أمين أولي $R\text{-}NH_2$ مع ألدهيد أو كيتون في وسط حمضي[2]، كما تمتاز أسس شيف بقدرتها على تشكيل معقدات معدنية ويُعزى ذلك إلى مشاركة الزوج الإلكتروني لذرة نتروجين مجموعة الآزوميثين في تشكيل الرابطة التساندية ، وتُعد معقدات أسس شيف للمعادن الانتقالية ذات أهمية كبيرة نتيجةً لتطبيقاتها الكثيرة في مختلف المجالات ابتداءً من المجال الطبي والصيدلاني مروراً بالتطبيقات الصناعية والاصطناع العضوي والتحفيز والفعالية البيولوجية [5,4,3].

وكذلك تناولت العديد من الدراسات أهمية أسس شيف المحضرة من مشتقات أمينو حمض البنزوئيك ومعقداتها المعدنية، فقد تم تحضير مرتبطة من تكاثف 2- أمينو حمض البنزوئيك مع 4- دي متيل أمينو بنز ألدهيد ومعقدها مع المنغنيز الثنائي وتبين أن نسبة الارتباط كانت (1:2) مرتبطة معدن [6] وكذلك تم اصطناع عدة مرتبطات بتكاثفه مع ألدهيدات مختلفة وحُضرت معقداتها مع أيونات (Co^{2+}, Ni^{2+},Cu^{2+}, Zn^{2+}) وتبين أن هذه المركبات تتمتع بفعالية حيوية عالية ضد بعض أنواع البكتيريا والفطريات والرخويات والقواقع الضارة [7,8] وبعض منها أظهر فعالية ضد تآكل صفائح الزنك المعدنية[9]، وبسياق متصل تم تحضير مرتبطة من تفاعل 3- هيدروكسي-4- أمينو حمض البنزوئيك مع 4- نترو بنز ألدهيد ومعقداتها مع بعض أيونات اللانثانيدات النادرة (La^{2+}, Ce^{2+}, Pr^{2+}) وذلك باستخدام طريقة الأمواج فوق الصوتية[10]، وكذلك حُضر أساس شيف من تكاثف نفس الحمض مع 3-هيدروكسي بنز ألدهيد ومعقداته مع أيونات (Zn^{2+}, Ni^{2+}) وتمت دراسة خصائصها الطيفية والحرارية والحيوية [11] ، كما تم اصطناع مرتبطتين من تفاعل 3- أمينو-4- هيدروكسي حمض البنزوئيك مع أستيل أسيتون و سالسيليك ألدهيد وتبين أنها تسلك سلوك مرتبطات ثلاثية السن وحُضرت

معقداتها مع أيونات (Ni^{2+}, Cu^{2+}) وأبدت المركبات المحضرة خواصاً مضادة للأكسدة[12].

2- هدف البحث:

- تحضير مرتبطة جديدة مشتقة من 3- أمينو- 4- هيدروكسي حمض البنزوئيك بتفاعل شيف 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 (Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}) ، 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) :

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

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

Jascow – (UV-Visible) Spectrophotomete

- ✓ جهاز الرنين المغناطيسي النووي (^{1}H-NMR , ^{13}C-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.
- ✓ ميزان حساس و مجفف كهربائي .
- ✓ سخان مزود بمحرك مغناطيسي ، ومجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

- 3- أمينو -4- هيدروكسي حمض البنزوئيك 99%.
- 4- دي متيل أمينو بنز ألدهيد 99% .
- حمض الخل الثلجي 99%.
- حمض الآزوت 37%.
- كلوريد النيكل اللامائي 98%.
- كلوريد الزنك الثنائي اللامائي 99%.
- كلوريد الحديد سداسي الماء 97%.
- ثلاثي إتيل أمين 99%.
- مذيبات عضوية مختلفة (ايتانول ، ميتانول، هكسان، 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.

3-3- اصطناع المرتبطة (S) :

تم اصطناع المرتبطة بثلاث خطوات :

الخطوة الأولى: تنشيط الألدهيد (4- دي متيل أمينو بنز ألدهيد) :

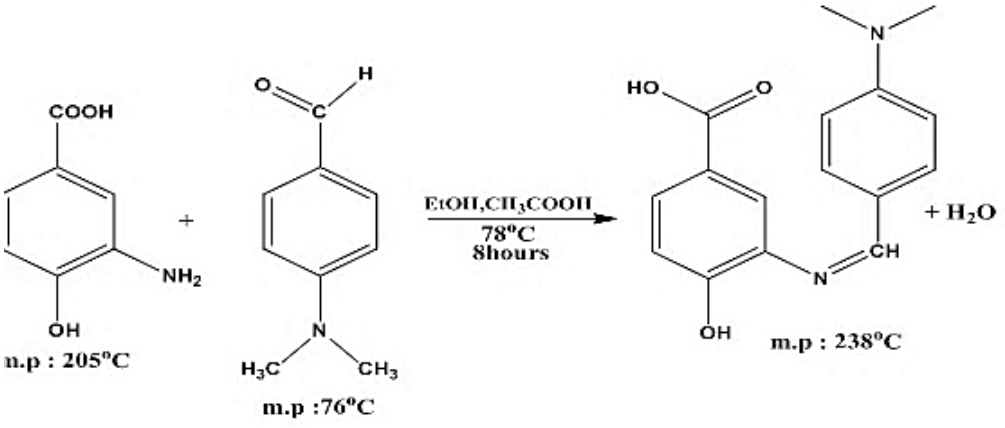
يُضاف إلى دورق كروي ثنائي الفتحة سعة 250 ml مزود بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (1 mmol , 0,149gr) من الألدهيد و 10ml إيتانول مطلق مع التحريك في حمام مائي بحيث تكون درجة الحرارة 60^oC، ثم يُضاف قطرتين من حمض الخل الثلجي عند درجة الحرارة نفسها حيث يتم بهذه العملية تخفيض الكهرسلبية المرتفعة على زمرة

الألدهيد مما يؤدي إلى إنخفاض قيمة الحاجز الطاقي الواجب إجتيازه لحدوث التكاثف ، ويستمر التحريك و التسخين لمدة نصف ساعة.

الخطوة الثانية: تكاثف الألدهيد مع 3- أمينو- 4 - هيدروكسي حمض البنزوئيك: يُحل في بيشر (0.153gr,1mmol) من 3-أمينو-4-هيدروكسي حمض البنزوئيك بـ 10ml من الايتانول بشكل تام ، ثم يُضاف المحلول المحضر الى دورق التفاعل الحاوي على الألدهيد ببطء قطرة فقطرة، ومن ثم تُرفع درجة الحرارة تباعاً الى 78°C و يجري غليان مرتد(Reflux) مع التحريك لمدة 8 ساعة ، حيث تم تتبع سير التفاعل باستخدام صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC.

الخطوة الثالثة: تنقية ناتج التفاعل :

يُترك 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 بلون خمري يتم إعادة بلورتها بالإيتانول المطلق ومن ثم غسلها بالهكسان الساخن وبعدها تم تجفيفها عند الدرجة 65°C لمدة ساعتين بالمجفف الكهربائي ، فتم الحصول على الناتج النقي على شكل بلورات حمراء لماعة و بمردود 66.9% ودرجة انصهار 238°C وهي تختلف عن درجات انصهار المواد الأولية مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد، كما تم التأكد من النقاوة باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC.



3-4- اصطناع معقدات لأيونات (Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}) مع المرتبطة [S] :

- ❖ يُذاب (0.143 gr , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في أرلينة سعة (100ml) مزودة بمحرك مغناطيسي في (20ml) ميتانول.
- ❖ يُذاب (0.066gr,0.5mmol) من كلوريد النيكل اللامائي في (10ml) ميتانول ويُضاف إلى محلول المرتبطة بالتنقيط وكان لون المحلول أصفر داكن وكان الوسط حمضي ضعيف، ومن ثم يُضاف عدة نقاط من ثلاثي إتيل الأمين حتى الوصول لـ pH=7 فيُلاحظ بدء تشكل راسب واضح.
- ❖ يستمر التحريك لمدة (2) ساعة عند درجة حرارة الغرفة، فيتشكل راسب بلون برتقالي.
- ❖ يُرشح الراسب الناتج و يُغسل بالميتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إتيل الإيتر، ويُجفف وكان وزنه (0.116 gr) و المردود (56.31%).
- ❖ تمَّ التحقق من عدم وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الخارجية للمعقد ، وذلك باستخدام محلول نترات الفضة، حيث لم يلاحظ تشكل راسب أبيض من AgCl.
- ❖ كما تبين وجود أيون الكلور Cl^- في الكرة الداخلية للمعقد ، حيث تشكل راسب أبيض من AgCl بعد اضافة محلول نترات الفضة إلى 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.

وبنفس الطريقة تم تحضير معقدات الزنك والحديد ودراسة خصائصها مع الأخذ بعين الاعتبار الكميات المأخوذة للمواد المتفاعلة.

ويمكن التعبير عن تفاعلات تحضير المعقدات بالمعادلات الآتية:

$$S + NiCl_2 \xrightarrow[N(Et)_3]{} [Ni(*S)Cl_2]$$

$$S + ZnCl_2 \xrightarrow[N(Et)_3]{} [Zn(*S)Cl_2]$$

$$S + FeCl_3.6H_2O \xrightarrow[N(Et)_3]{} [Fe(*S)(H_2O)Cl_3] + 5H_2O$$

حيث تمثل S* المماكب المشحون للمرتبطة S

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

Comp.	Formulas (MW) $g.mol^{-1}$	Color	M.p (°C)	Conductivity $\Omega^{-1}.Cm^2.mol^{-1}$	Yield (%)
S	284.23	أحمر	238	–	66.9
$[Ni(S^*)Cl_2]$	413.91	برتقالي	>300	8	56.31
$[Zn(S^*)Cl_2]$	420.60	أصفر	>300	5	62.28
$[Fe(*S)(H_2O)Cl_3]$	464.53	بني محمر	>300	16	55.17

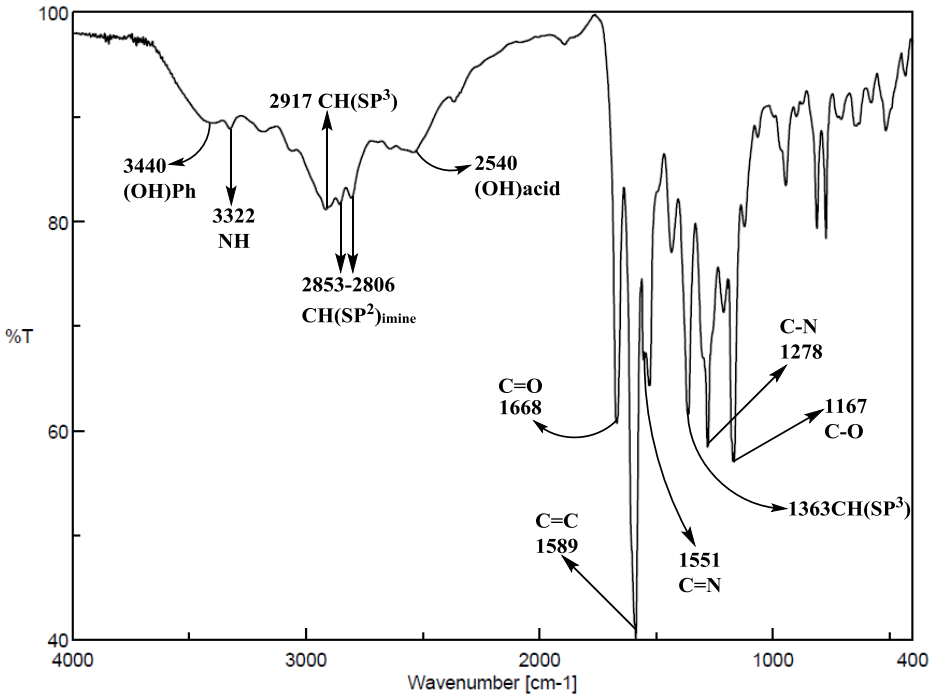
4- النتائج والمناقشة:

4-1- دراسة المرتبطة (S) :

{ طيف الأشعة تحت الحمراء }

ويُظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة(S) الشكل (1)، عدة عصابات امتصاص مختلفة الشدة فعند العدد الموجي ($3440\ cm^{-1}$) عصابة تعود لامتطاط مجموعة (O-H) الفينولية وعصابة عند ($3322\ cm^{-1}$) عائدة لزمرة (N-H) الناتجة عن حالة التماكب الوظيفي كربوكسيلات – ايمينيوم في بنية المرتبطة التي وُثقت لبعض المشتقات المشابهة وفق المرجع [12] ، ولوحظ ظهور قمة عند($3073\ cm^{-1}$) تعود لامتطاط مجموعة (C-H SP^2) في الحلقات العطرية، وقمة عند العدد ($2917cm^{-1}$) تعود لامتطاط مجموعة (C-H SP^3) في زمرة المتيل ، بينما عند ($2853-2806cm^{-1}$) قمتين عائدتين لمجموعة (C-H SP^2) آزوميثين على التوالي ، وأظهر الطيف عصابة

امتصاص عريضة عند ($2540cm^{-1}$) تعود لإمتطاط (O-H) كربوكسيلية ، كما أظهر الطيف عصابة امتصاص قوية عند ($1668cm^{-1}$) تعود لإمتطاط الرابطة C=O في مجموعة الكربوكسيل ، وقمم بامتصاص قوي عند ($1589-1529cm^{-1}$) عائدة لاهتزاز الروابط C=C في الحلقات العطرية وظهرت عصابة امتصاص بشدة متوسطة عند($1551cm^{-1}$) عائدة لمجموعة الآزوميثين (C=N) بينما عند ($1363cm^{-1}$) تعود لحني الرابطة (C-H SP^3) ، كما لوحظ قمم عند ($1278cm^{-1}$) و ($1167cm^{-1}$) و ($1122cm^{-1}$)عائدة لاهتزاز الحني للروابط (C-N) و (C-O) فينولية و (C-O) كربوكسيلية على التوالي.

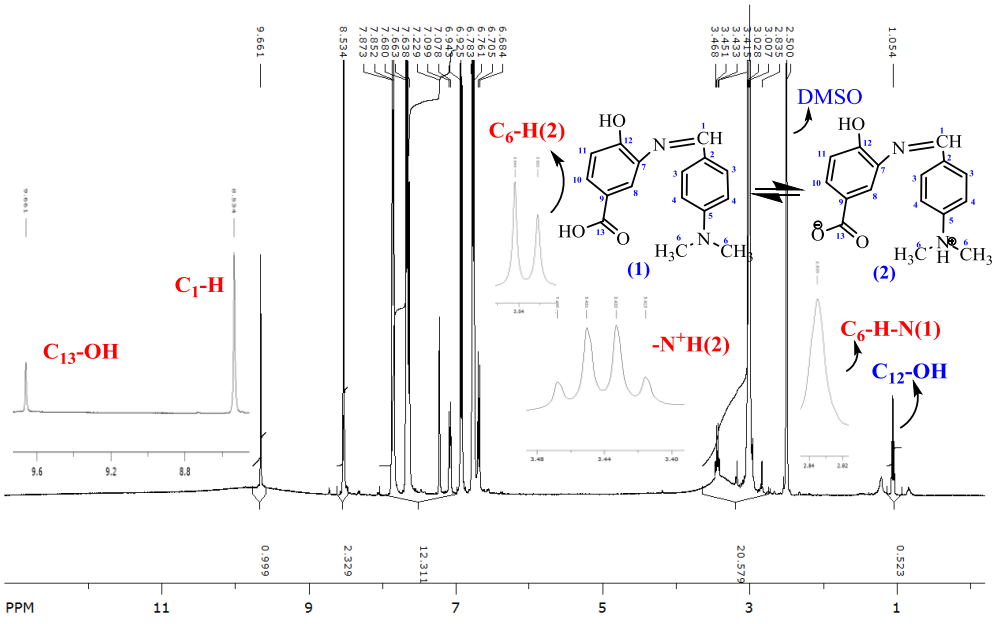


الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة (S) في (KBr)

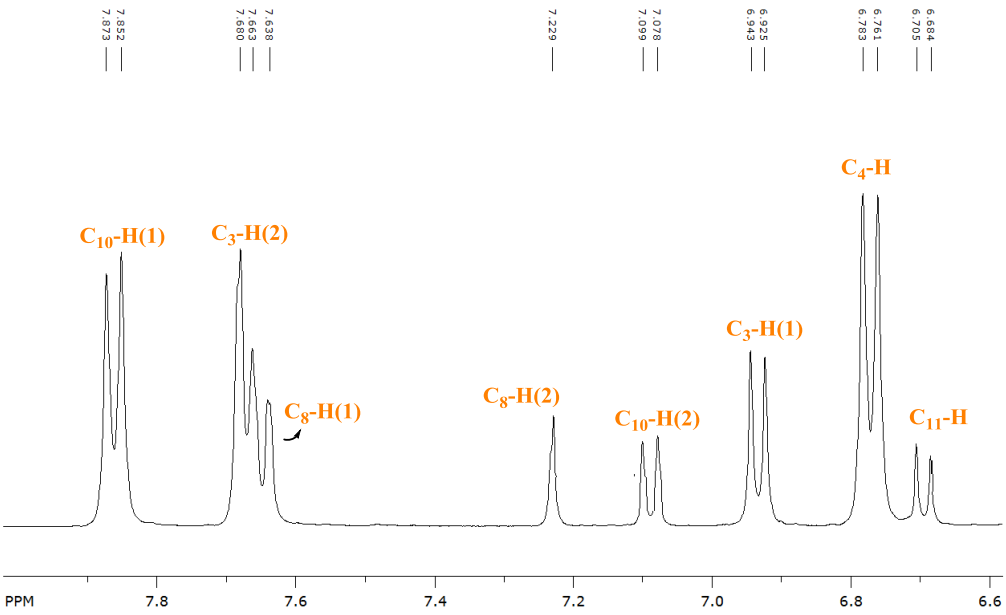
{ طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني }

سُجل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني الشكلين (2) و(3) للمرتبطة S في ثنائي ميتيل سلفوكسيد المديتر (DMSO) الذي يظهر له إشارة عند الانزياحين 2.50

ppm كما تظهر أحاديتين عند الانزياح 8.53ppm تعود للبروتون المرتبط بالكربون رقم (1)، و 2.83 ppm تعود للبروتون المرتبط بالكربون رقم (6)، بالإضافة لانزياحات أخرى موضحة في الجدول (2).

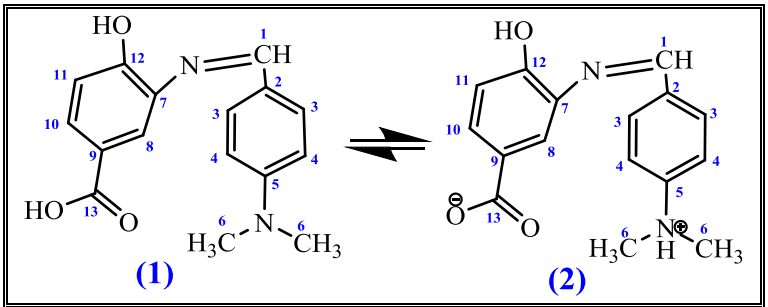


الشكل(2): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H-NMR للمرتبطة S



الشكل(3): توسيع المجال العطري في طيف ^{1}H-NMR للمرتبطة S

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

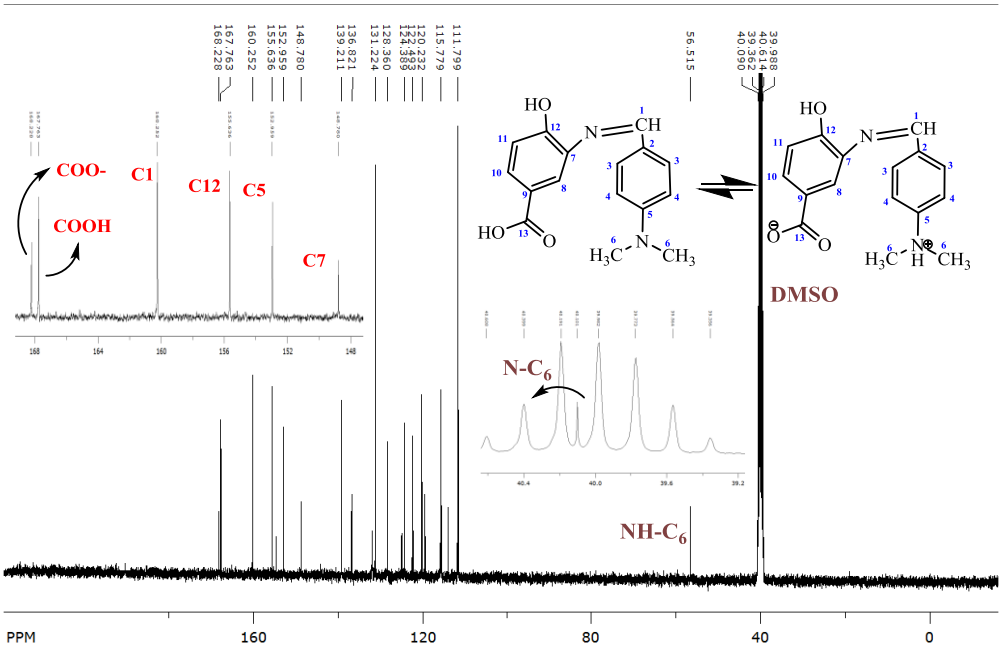


No	الانزياح الكيميائي ppm
C_1-H	8.53(s, 1H)
C_3-H(1)	6.94(d, 2H, j=8Hz)
C_3-H(2)	7.68(d, 2H, j=8Hz)

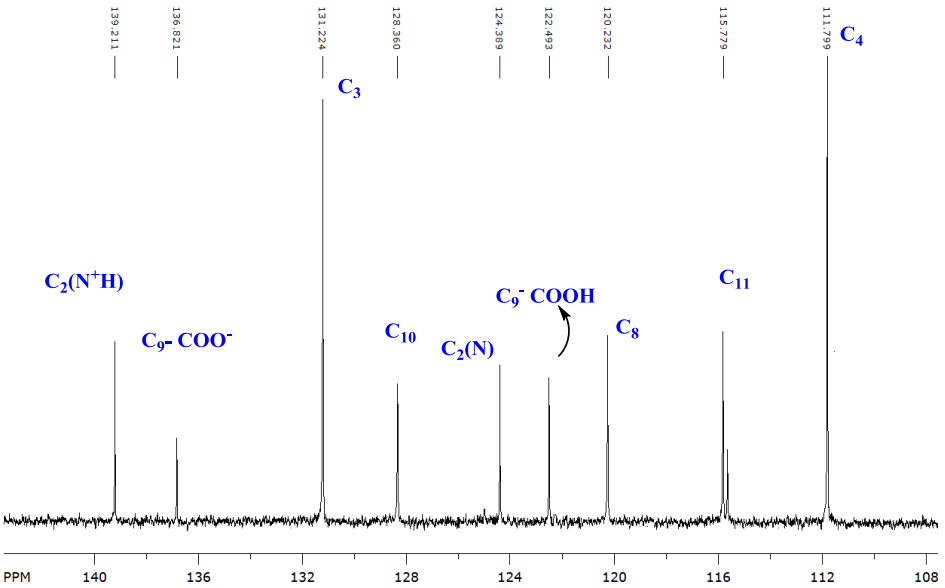
6.78(d, 2H, j=8Hz)	C_4-H
3.03(d, 6H, j=4Hz)	C_6-H(2)
2.83(s, 6H)	C_6-H-N(1)
3.46(q,1H, j=4Hz)	$-N^+H(2)$
7.63(s,1H)	C_8-H(1)
7.22(s,1H)	C_8-H(2)
7.87(d, 1H, j=8Hz)	C_{10}-H(1)
7.09(d, 1H, j=8Hz)	C_{10}-H(2)
6.70(d, 2H, j=8Hz)	C_{11}-H
1.05(s,1H)	C_{12}-OH
9.66(s,1H)	C_{13}-OH

{ طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني }

كما سجل الرنين النووي المغناطيسي الكربوني الشكلين (4) و(5) للمرتيطة S في ثنائي ميتيل سلفوكسيد المديتر (DMSO)، ويبين طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني,^{13}C-NMR باستخدام d6-DMSO للمركب الناتج وجود ثمانية عشر إشارة عائدة لذرات كربون المرتبطة بالشكلين التتومريين مع الأخذ بعين الاعتبار التناظر الموجود في بنية المرتبطة، حيث ظهر كربون مجموعتي المتيل عند الانزياحين 40.10ppm متداخل مع انزياح المذيب للمرتبطة و 56.52ppm لمماكبها كما هو موضح بالجدول (3) التالي:

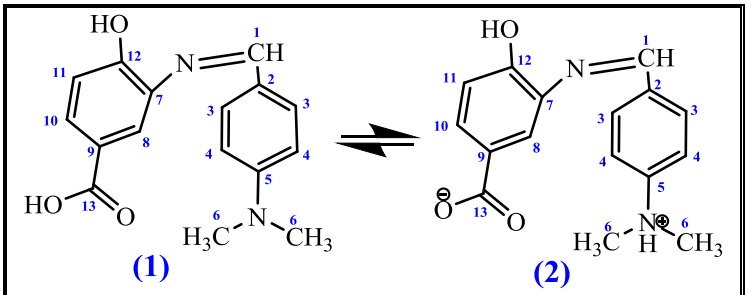


الشكل(4): طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR للمرتبطة S



الشكل(5): توسيع طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR للمرتبطة S

الجدول(3): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C:NMR للمرتبطة S

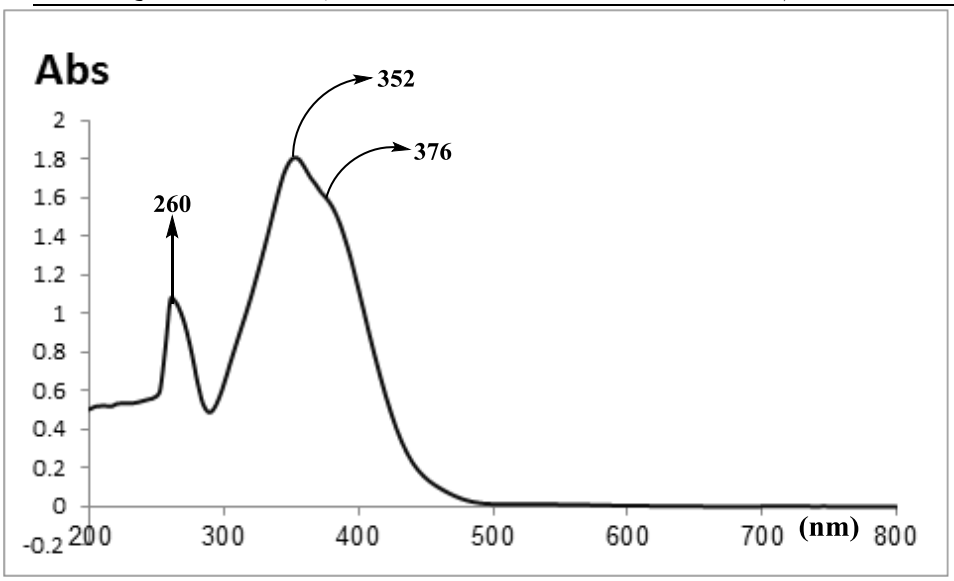


No	الانزياح الكيميائي ppm
C_1	160.25
$C_2(N)$	124.39
$C_2(N^+H)$	139.21
C_3	131.22
C_4	111.79

152.96	C_5
40.10	N- C_6
56.52	NH- C_6
148.78	C_7
120.23	C_8
136.82	C_9- COO^-
122.49	C_9- COOH
128.29	C_{10}
115.78	C_{11}
155.64	C_{12}
167.76	COOH
168.23	COO^-

{ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية }

وأظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمرتبطة (S) في مذيب دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1Cm ، وبدرجة حرارة الغرفة ثلاثة قمم عند (260,352,376nm) كما يوضح الشكل (6) 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 (352,376nm) تمثل الانتقال الالكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi *$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على أزواج الكترونية كثيفة عائدة لمجموعات .(C=O , C-OH , $N(CH3)_2$, C=N)



الشكل(6) : طيف (UV-Vis) للمرتبطة (S)

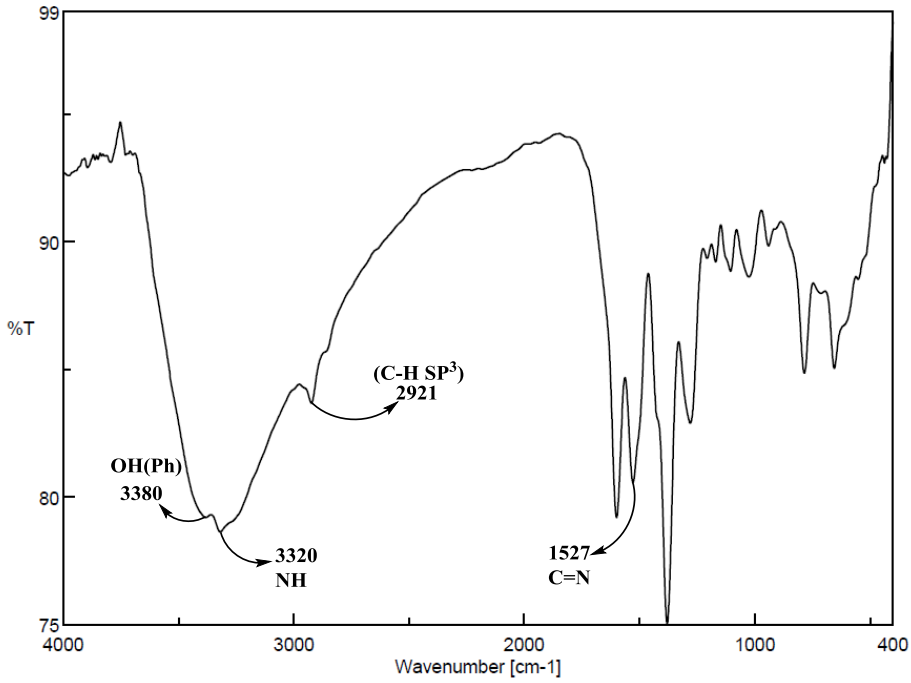
4-2- دراسة المعقدات المعدنية المحضرة باستخدام المرتبطة (S):

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

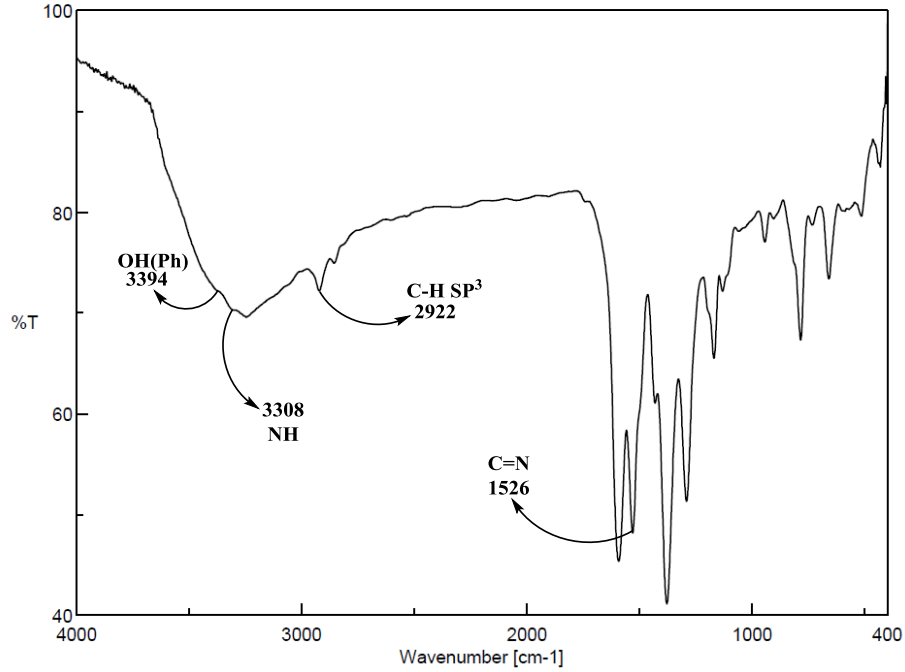
أولاً : دراسة المعقدات بمطيافية الأشعة تحت الحمراء :

نورد في الأشكال (9-8-7) أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة ، فمن خلال مقارنتها مع طيف المرتبطة الحرة نلاحظ أولاً ظهور قمة لزمرة NH في أطياف المعقدات وانخفاض شدة القمة العائدة لامتطاط الرابطة C=O الكربوكسيلية وظهورها عند الأعداد الموجية الأقل أو اختفاؤها ببعض الأحيان، وأيضاً اختفاء القمة العريضة العائدة لامتطاط الرابطة OH كربوكسيلية دليل تحول زمرة COOH إلى COO^- ، و ذلك يشير إلى أن المماكب *S للمرتبطة هو الأكثر ثبات عند تشكيل المعقدات، بينما نلاحظ انزياح لعصابات الامتصاص التابعة لاهتزاز الروابط O-H(phenol) وC=N إلى الأعداد الموجية الأدنى في أطياف المعقدات مما يدل على حدوث التساند في هذا الموقع ، وظهرت عدة عصابات امتصاص مهمة تدل على وجود روابط مختلفة في أطياف المعقدات مثل (C-H SP^3) و (C-H SP^2(imine) و C=C حلقات عطرية وC-N و

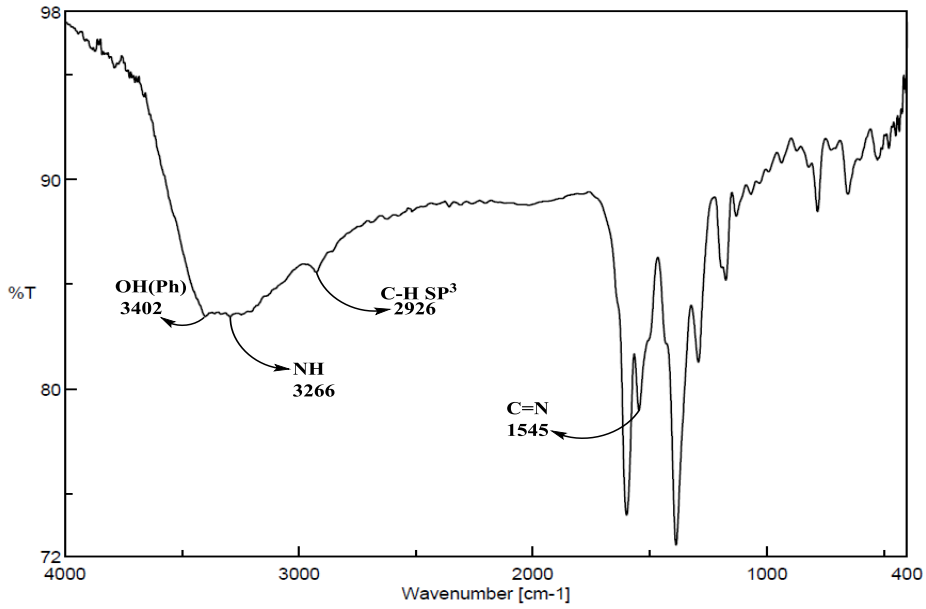
C-O فينولية ، وظهرت عدة عصابات امتصاص تدل على وجود روابط مهمة في أطياف المعقدات مثل (C-H SP^3) و C=C عطرية و C-O فينولية ، مما سبق يمكن القول بأن ارتباط الأيون المعدني مع المرتبطة (S) يتم من خلال ذرة اكسجين زمرة O-H(phenol) وآزوت زمرة الآزوميثين.



الشكل(7): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد **$[Ni(S^*)Cl_2]$**



الشكل(8): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد **$[Zn(S^*)Cl_2]$**



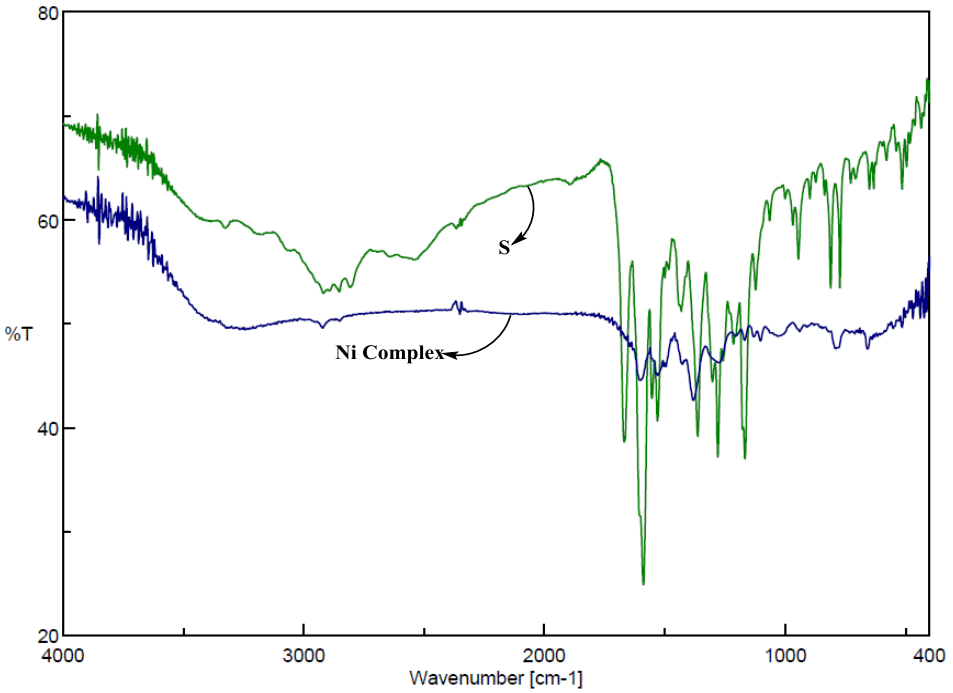
الشكل(9): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد **$[Fe(^*S)(H_2O)Cl_3]$**

وفيما يلي الجدول (4) يلخص الخواص الطيفية للمرتبطة (S) ومعقداتها المعدنية باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء

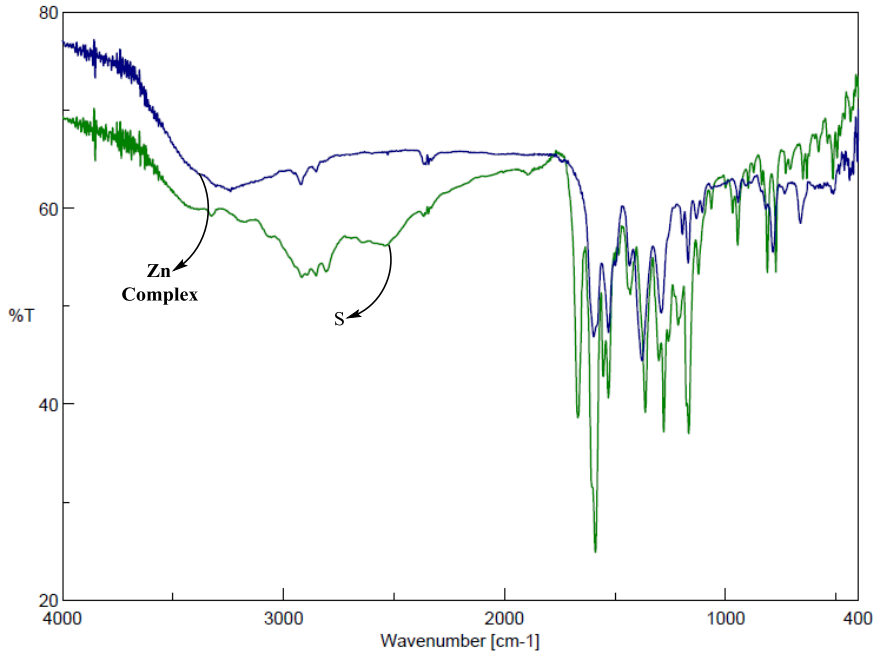
الجدول (4): الخواص الطيفية للمرتبطة (S) ومعقداتها المعدنية باستخدام الأشعة ما تحت الحمراء

Comp.	(O-H) Phenol	(C=N)	(NH)	(C-H) SP^3	(C-N)	(C-O)
S	3440	1551	3322	2917	1278	1167
$[Ni(S^*)Cl_2]$	3379	1527	3319	2921	1280	1181
$[Zn(S^*)Cl_2]$	3394	1526	3308	2922	1292	1166
$[Fe(^*S)(H_2O)Cl_3]$	3402	1545	3266	2926	1293	1176

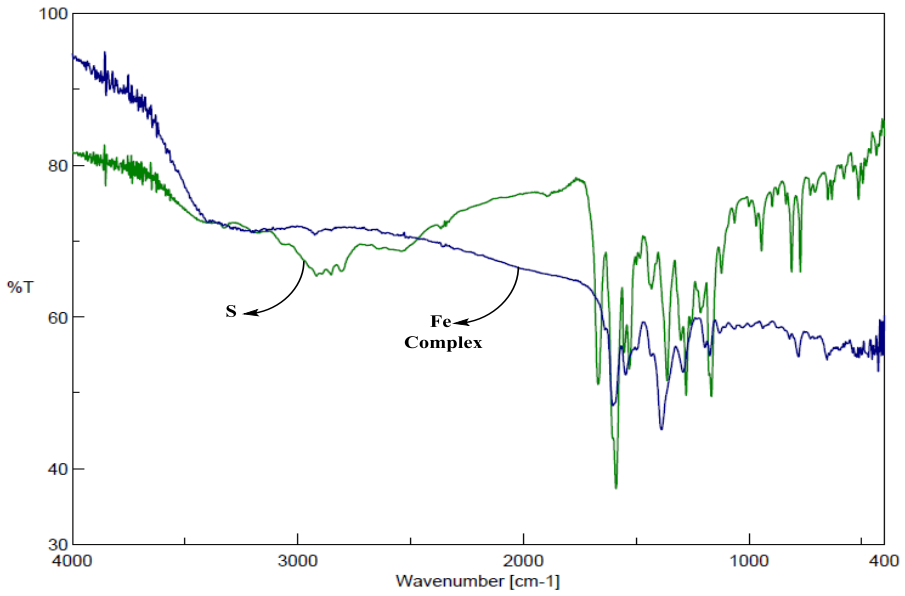
والأشكال (10-11-12) توضح مطابقات أطياف المعقدات مع طيف المرتبطة:



الشكل(10): مطابقة طيف IR المرتبطة (S) مع طيف معقد النيكل



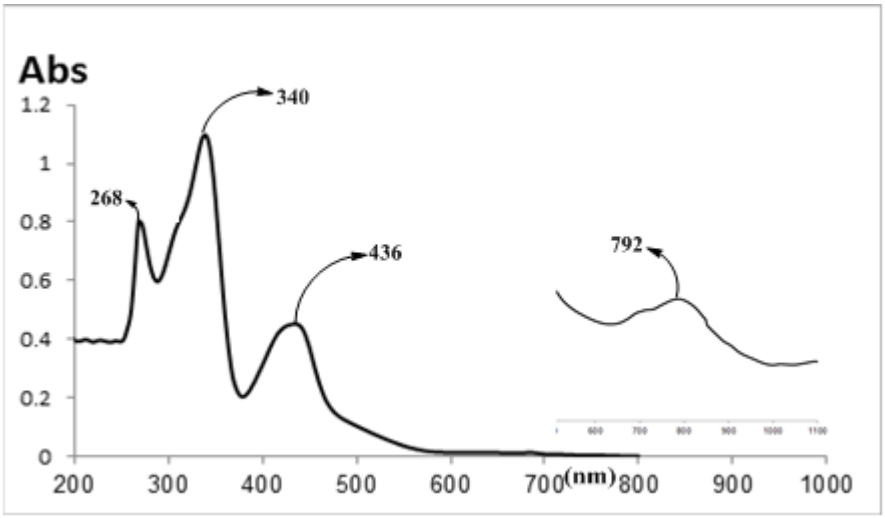
الشكل(11): مطابقة طيف IR المرتبطة (S) مع طيف معقد الزنك



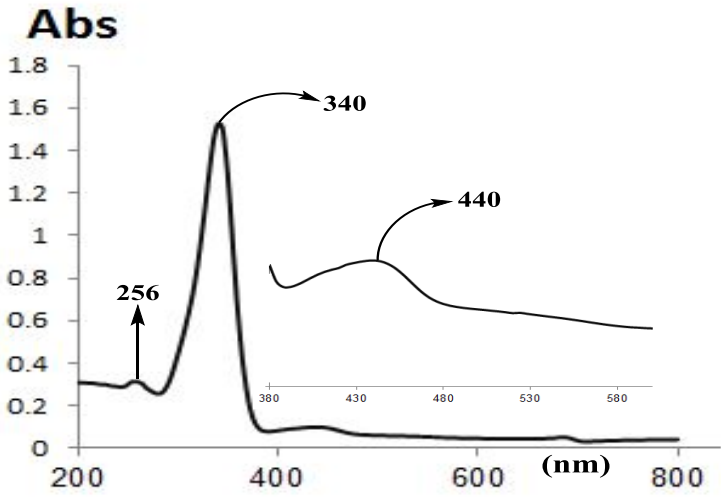
الشكل(12): مطابقة طيف IR المرتبطة (S) مع طيف معقد الحديد

ثانياً : دراسة المعقدات بمطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية :

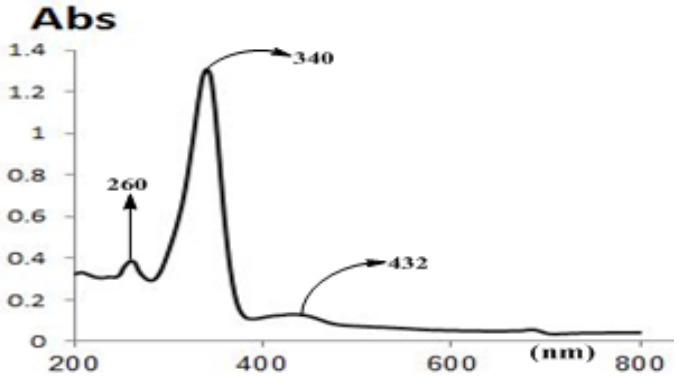
نلاحظ في أطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقدات المحضرة الأشكال (13-14-15-16) انزياح القمم العائدة للانتقالات الإلكترونية ($\pi \rightarrow \pi*$) و ($n \rightarrow \pi*$) نحو أطوال موجية مختلفة عما كانت عليه في طيف المرتبطة نتيجة لتشارك الأزواج الالكترونية الحرة مع المعدن، وظهور بعض القمم ضعيفة الشدة عائدة للانتقالات (d-d) في طيفي معقدي الحديد والنيكل ، وفيما يلي الجدول (5) يلخص الخواص الطيفية للمرتبطة (S) ومعقداتها المعدنية باستخدام مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية والأشكال (17-18-19) توضح مطابقات أطياف المعقدات مع طيف المرتبطة.



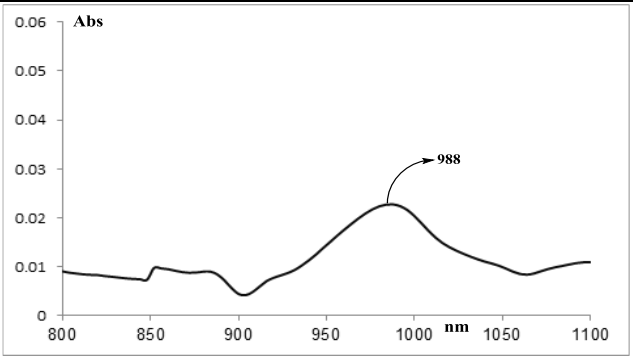
الشكل(13) : طيف (UV-Vis) للمعقد[$Ni(S*)(H_2O)Cl$]



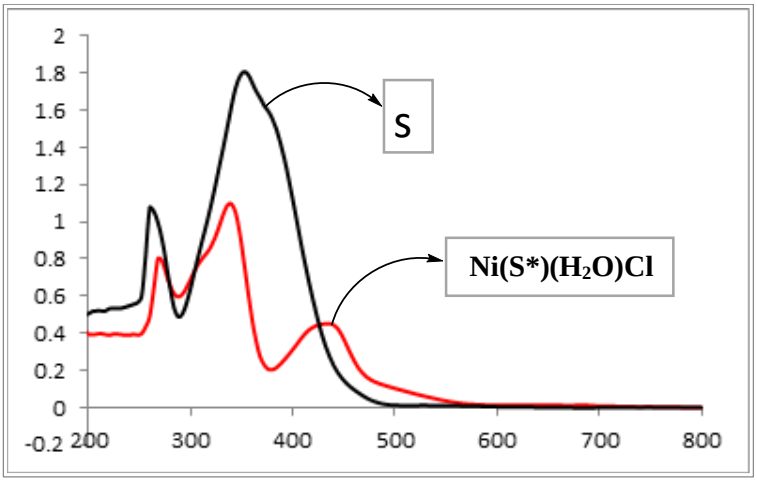
الشكل(14) : طيف (UV-Vis) للمعقد[$Zn(S^*)(H_2O)Cl$]



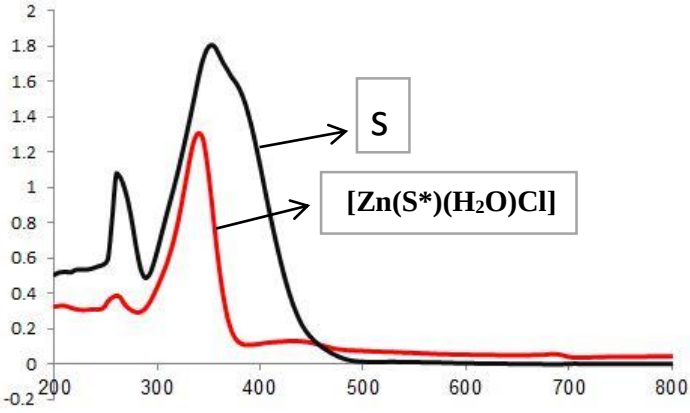
الشكل(15) : طيف (UV-Vis) للمعقد[$Fe^*S(H_2O)_2Cl_2$]



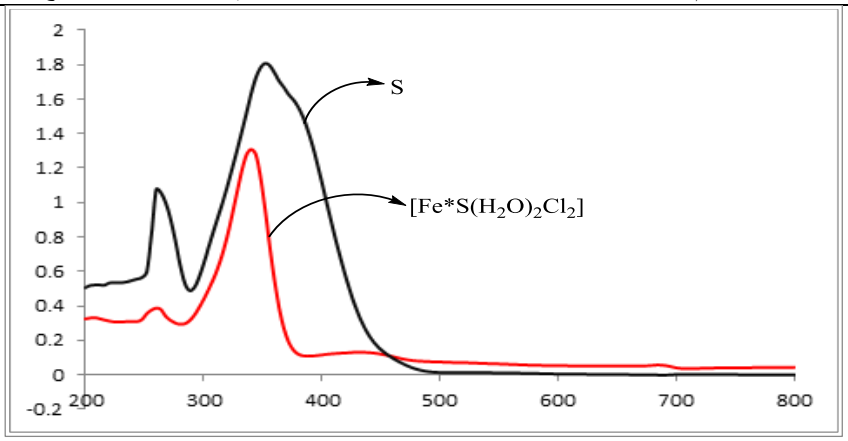
الشكل(16) : طيف (Visible) لمعقد الحديد يوضح ظهور انتقالات d–d



الشكل(17): مطابقة طيف (UV-Vis) المرتبطة (S) مع طيف معقد النيكل



الشكل(18): مطابقة طيف (UV-Vis) المرتبطة (S) مع طيف معقد الزنك



الشكل(19): مطابقة طيف (UV-Vis) المرتبطة (S) مع طيف معقد الحديد

الجدول (5) : الامتصاصات فوق البنفسجية والمرئية للمركبات المحضرة

Comp.	$\pi \rightarrow \pi *$	$n \rightarrow \pi *$	d–d
S	260	352,376	----
[Ni(S*)Cl_2]	268	340,436	792
[Zn(S*)Cl_2]	256	340,440	----
[Fe(*S)(H_2O)Cl_3]	260	340,432	988

ثالثاً : دراسة نسب المعادن في المعقدات:

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

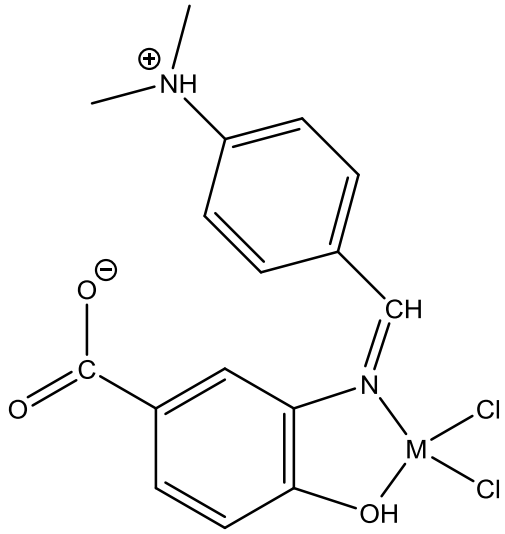
حيث يتم وضع وزنة من المعقد في جفنة حرارية ويُضاف إليها 2ml من حمض الآزوت المركز ومن ثم الترميد حتى الدرجة 800^{o} C لمدة ساعة ونصف ، فيتشكل لدينا أكسيد المعدن الموافق ونقوم بوزنه ومن ثم حساب النسبة الفعلية للمعدن في المعقد.

وفيما يلي الجدول (6) يوضح نتائج تحديد المحتوى المعدني في المعقدات بالمقارنة مع النسب النظرية :

الجدول (6): نتائج تحديد المحتوى المعدني في المعقدات

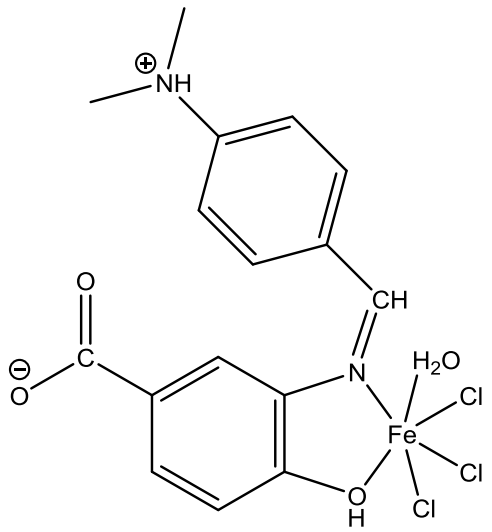
Comp.	Metal ratio	
	Calculated %	(Found) %
$[Ni(S^*)Cl_2]$	14.18	15.12
$[Zn(S^*)Cl_2]$	15.54	15.82
$[Fe(^*S)(H_2O)Cl_3]$	12.02	12.50

واعتماداً على الدراسة الطيفية والتجريبية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة نقترح لها الصيغ:



M=Ni,Zn

البنية المقترحة لمعقدات النيكل والزنك



البنية المقترحة لمعقد الحديد

5- النتائج:

- تم تحضير مرتبطة جديدة (S) 3-[4- دي متيل أمينو بينزيليدين]أمينو 4-هيدروكسي حمض البنزوئيك مشتقة من3-أمينو- 4-هيدروكسي حمض البنزوئيك وتنتمي لأسس شيف.
- تبين أن أطياف الـ NMR (^{13}C-NMR,^{1}H-NMR) و الـIR للمرتبطة متفقة تماماً مع البنية الجزيئية المقترحة.
- تم مفاعلة المرتبطة (S) مع أيونات المعادن (Ni^{2+}, Zn^{2+} ,Fe^{3+}) لتشكيل معقدات معدنية بمراديد جيدة، إذ وجد أن نسبة اتحاد المرتبطة مع المعدن لتشكيل المعقدات كانت (1:1) وبذلك تسلك المرتبطة (S) سلوك مرتبطة ثنائية السن.

6- المراجع :

[1] Wilkinson G. W., Gillard R.D. and Cleverly J.A.Mc. , " Comprehensive Coordination Chemistry " .Ist.ed., Pergamon press ,Oxford , England , 1987 : P. 715-735.

[2]Hine J, Yeh CY. Equilibrium in formation and conformational isomerization of imines derived from isobutyraldehyde and saturated aliphatic primary amines. Journal of the American Chemical Society. 1967 May;89(11):pp 2669-2676.
[3] Sarkar A.R. , Mandal S., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem : 50 , 2008 : P. 1477.
[4] Prakash D., Kumar C., Gupta A., Prakash S. and Singh K. , "J. Indian Chem. Soc.", (85) , 2008 : P. 252-256.
[5] Liu J., Wu B., Zhang B. and Liu Y., "Turk J.Chem.", (30), 2006 : P.41.
[6] Ahmed AA, Aliyu HN. Synthesis, structural characterization and antimicrobial potency of anthranilic acid based Mn (II) Schiff base complex. Chem. Res. J. 2019;4:54-6.
[7] ALZAHRANI AA, JAMMALI M, EL MANNOUBI IN, ZABIN SA. Molluscicidal and antimicrobial activity of binary mononuclear metal complexes of bidentate azomethine ligands based on anthranilic acid. Int J Biol Pharm Allied Sci. 2019;8:319-41.
[8] Mounika K, Pragathi A, Gyanakumari C. Synthesis characterization and biological activity of a Schiff base derived from 3-ethoxy salicylaldehyde and 2-amino benzoic acid and its transition metal complexes. Journal of scientific research. 2010 Aug 24;2(3):513.
[9] Abd El-Lateef HM, Shaaban S, Khalaf MM, Toghan A, Shalabi K. Synthesis, experimental, and computational studies of water soluble anthranilic organoselenium compounds as safe corrosion inhibitors for J55 pipeline steel in acidic oilfield formation water. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021 Sep 20;625:12689
[10] Mehetre AR. Ultrasonic Synthesis of Rare Earth Schiff Base Complexes and Their Biological Study. Journal of Interdisciplinary Cycle Research,2021June 13;4 : 777.
[11] Kalluru S, Dammu LK, Nara SK, Nimmagadda VV. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SCHIFF BASE, 3-HYDROXY-4-(3-HYDROXY BENZYLIDENE AMINO) BENZOIC ACID AND THEIR Ni (II) AND Zn (II) METAL COMPLEXES. Journal of Advanced Scientific Research. 2023 Jan 31;14(01):35-9.

[12] Boussadia A, Beghidja A, Gali L, Beghidja C, Elhabiri M, Rabu P, Rogez G. Coordination properties of two new Schiff-base phenoxy-carboxylates and comparative study of their antioxidant activities. Inorganica Chimica Acta. 2020 Aug 1;508:119656.