

## اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة ثنائية السن (N<sub>2</sub>) انطلاقاً من 4-أسيتوفينون و 1,2-فنيولين ثنائي أمين ومعداتها مع أيونات النحاس (II) والنيكل (II)

دارين عبدالاله الكردي\* ، د. هيفاء الحسين\*\* ، د. فاروق قنديل\*\*\*

### ملخص البحث

تم تحضير مرتبطة جديدة (BNAD) والتي لها الصيغة التالية :

$N',N-4,4$  بيس  $[-4,4$  دي (أسيتوفينون)] فنيولين- $2,1$  دي أمين

والتي تمتلك مجموعتي آزوميثين من خلال تكاثف  $2,1$ -ثنائي أمينو البنزن مع  $4$ -أسيتوفينون ومن ثم تعقيدها مع أيونات النحاس والنيكل بنسبة مولية (1:1) على التوالي ، أدى إلى تشكل معقدات معدنية أحادية النوى (Mononuclear) تحمل الصيغة الجزيئية العامة  $[MCl_2 \cdot BNAD]$  ،  $M = Ni(II)$  ،  $Cu(II)$  .

وتدل التغيرات في اهتزاز الروابط الأساسية في طيف الأشعة تحت الحمراء على تشكل مرتبطة أساس شيف ثنائية السن من النمط (N<sub>2</sub>) وتساندها مع أيونات المعدن من خلال ذرتي نتروجين زمرة الأزوميثين .

وُدُرست بعض الخواص الفيزيائية والطيفية للمرتبطة والمعدقات المحضرة بوساطة مطيافية الطنين النووي المغناطيسي  $^1H-NMR$  ، ومطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) ، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (U.V-Visible) ، ودراسة الناقلية الكهربائية

اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة ثنائية السن (N2) انطلاقاً من 4-أسيتوفينون و 2,1- فنيلين ثنائي أمين ومعقداتها مع أيونات النحاس(II) والنيكل (II)

لهذه المعقدات ، وبينت نتائج هذه الدراسة أن المعقدات رباعية التساند لمعقدات كل من أيوني النحاس والنيكل .

**كلمات مفتاحية :** معقدات معدنية أحادية النوى (Mononuclear) ، (BNAD) .

(\* طالبة دكتوراه: قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة البعث- حمص- سوريا

(\*\* أستاذ في الكيمياء اللاعضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم-جامعة البعث- حمص- سوريا

(\*\*\* أستاذ مساعد في الكيمياء العضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم -جامعة دمشق- دمشق- سوريا

# Synthesis and Spectroscopic Study of Ligand bidentate (N<sub>2</sub>) Derived of 4-acytophenone and 1,2- phenylene diamine and there Complexes with Ions Copper(II) and Nickel(II)

Daren Abdulelah Alkurdi<sup>\*</sup>, Haifaa Alhousain<sup>\*\*</sup>, Farouk Kandil<sup>\*\*\*</sup>

## Abstract

In this study, novel (BNAD) N,N'-bis [4,4'-di(nitro acytophenone)] phenylene-1,2-diamine ligand; which have contained two azomythene groups, and their transition metal complexes of Cu(II) and Ni(II). The (BNAD) ligand was synthesized by condensation of phenylene-1,2-diamine with Thiophene-2-carbaldehyde and the reaction of (BNAD) ligand with metal ions ratio of (1:1) respectively, were formed a mononuclear complexes with a Cupper(II) and Nickel(II) ions of types [MCl<sub>2</sub>. BNAD] ; M = Ni(II) , Cu(II) The changes in the selected vibration bands in FT-IR indicate that Schiff bases behave as (N<sub>2</sub>) bidentate ligand and coordinate to metal ions from two azomethine nitrogen atoms. The prepared ligand and their complexes were characterized by <sup>1</sup>H-NMR , FT-IR, UV-Vis, and electronic spectral studies. The spectral and physical studies show the suggested geometries around the some metals is tetrahedral geometry for Cu(II) , Ni(II) complexes .

**Keywords :** metal complexes mononuclear complexes (Mononuclear), N,N'-bis [ 4,4'-di(nitro acytophenone)] phenylene-1,2-diamine (BNAD) .

1) Postgraduate student: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University, SYRIA

اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة ثنائية السن (N2) انطلاقاً من 4-أسيتوفينون و 2,1- فنيلين ثنائي أمين ومعقداتها مع أيونات النحاس(II) والنيكل (II)

---

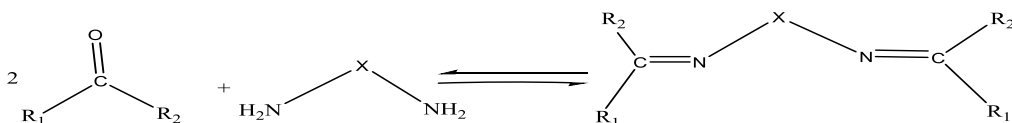
2) Prof. for Inorganic Chemistry: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University, SYRIA

3) Prof. for organic Chemistry: Department of chemistry-Faculty of Science-Damascus University, SYRIA

## 1- مقدمة:

أبدت المركبات التي تملك الرابطة C=N دوراً حيوياً هاماً في تقدم العلوم الكيميائية التساندية والتحليلية لوجود الزوج الالكتروني المانح على ذرة النتروجين حيث أن هذه المركبات التي تدعى بأسس شيف تدخل في تطبيقات كثيرة في المجالات العملية  $>C=N$  والتي تدعى بالرابطة الإيمينية أو زمرة الأزوميتين ولها قدرة عالية على التفاعل مع العديد من الأيونات المعدنية وتشكيل معقدات مستقرة ثابتة حرارياً وملونة وذو خصائص مغناطيسية شاذة [1].

أبدت معقدات العناصر الانتقالية لمرتبطات أسس شيف ثنائية الأمين فعالية بيولوجية هامة لثباتيتها الحرارية العالية فهي تستخدم كمضادات للبكتيريا [2] والحساسية [3] والسرطانات والأورام [4] وللفطريات [5] وخاصة التي تدعى بـ [6] والمعادلة العامة لها على الشكل التالي :



;  $\text{R}_1=\text{H}$  or AkyI group ,  $\text{R}_2=\text{Phenyl}$  or substituted Phenyl ,  $\text{X}=\text{AryI}$  or Alkyl group

لقد تم اصطناع عدة معقدات معدنية لأسس شيف المشتقة من 1,2-فيلين ثنائي أمين مع بعض أيونات المعادن الإنتقالية  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  وقد دُرست الأشكال الفراغية بالاعتماد على الدراسة الطيفية والمسح المرجعي في دراسة مركبات تساندية مشابهة لهذه المعقدات المحضرة [7].

## 2- الهدف من البحث :

اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة ثنائية السن (N2) انطلاقاً من 4-أسيتوفينون و 2,1- فنيلين ثنائي أمين ومعداتها مع أيونات النحاس(II) والنيكل (II)

1. اصطناع أسس شيف بتفاعل مركبات كربونيلية عطرية مع مركبات عطرية بنزينية وحلقية ثنائية الأمين ودراسة خصائصها وتحديد بنيتها بالطرائق الطيفية المتاحة .
2. اصطناع معداتها المعدنية بتفاعل هذه الأسس مع أملاح المعادن الإنتقالية , Cu(II) Ni(II)

### 3 - القسم التجريبي:

#### 3-1 - الأجهزة المستخدمة:

- جهاز قياس مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

A) Jascow - Infrared Spectrophotometer Fourier Transform

FT/IR-spectrum-4100 (KBr).

B) Bruker-Optic8- Infrared Spectrophotometer Fourier Transform

FT/IR-spectrum-ALPHA

- جهاز قياس مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible)

Jascow - (UV-Visible) Spectrophotometer (UV-Visible) / V-350

- جهاز الطنين النووي المغناطيسي الكربوني والبروتوني ( <sup>1</sup>H-NMR )

spectrum NMR proton and carbon device 400 MHz model Bruker by

Switzerland company .

- جهاز درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus

- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكاجيل 60F<sub>254</sub> قياس 20 X

20 من شركة Merck الألمانية .

- ميزان حساس نوع artorius BL-210S

- سخان مزود بمحرك مغناطيسي Agimatic P-Selecta 243 ومجموعة من الأدوات

الزجاجية المختلفة .

#### 3-2- المواد الكيميائية المستخدمة :

4- نتروأسيتوفينون ، إيثانول ، هيدروكسيد البوتاسيوم ، ماء مقطر ، كلوريد النحاس ،

كلوريد النيكل ، فنيلين - 2,1- ثنائي أمين ، حمض الخل الثلجي ، DMSO ، نترات الفضة ،

نظامي الهكسان ، خلات الإيثيل .

المواد الكيميائية المستخدمة كانت من إنتاج الشركات الآتية :

Sigma-Aldrich , Merck , BDH , Fluka

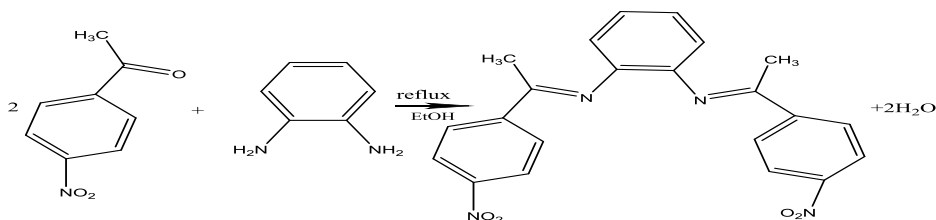
وقد استخدمت مباشرة بدون إعادة بلورة.

### 3-3- اصطناع المرتبطة (BNAD)

#### $N,N'$ -bis [4,4'-di(nitro acytophenone)] phenylene-1,2-diamine

يوضع في حوجلة كروية ثنائية الفتحة على حمام مائي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس مزودة بسخانة

(0.002mol, 0.33 gr) من نيترو أسيتوفينون مذاب في 10ml من الإيثانول وثلاث نقاط من حمض الخل الثلجي كحفاز ، يتم التحريك مع التسخين لمدة ساعة ، ثم يضاف إليه (0.001mol, 0.11 gr) من فنيلين-2,1- ثنائي أمين مذاب في 10ml من الإيثانول على عدة دفعات عبر الفوهة الجانبية ، ثم يجري غليان مرتد (Reflux) لمزيج التفاعل في حمام مائي بنفس درجة غليان المذيب عند 76 درجة مئوية لمدة (6) ساعات متواصلة ، يختزل حجم المحلول بالتسخين ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة حيث تتشكل بلورات برتقالية اللون تُعاد بلورتها بجملة مذيب مؤلفة من (90% إيثانول: 10% ماء مقطر) ، ترشح البلورات الناتجة ثم تغسل بالإيثانول عدة مرات ثم تجفف وتوزن فيتم الحصول على بلورات برتقالية اللون درجة انصهارها 145 درجة مئوية ، كما هو موضح في المعادلة التالية [7]:



تمّ التأكد من نقاوة المرتبطة الناتجة BNAD

باستخدام  $N,N'$ -bis [4,4'-di(nitro acytophenone)] phenylene-1,2-diamine باستخدام صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) بجملة جرف خلالية مؤلفة من خلاص الإيثيل : نظامي الهكسان (40:60) V/V وكانت قيمة معامل الاحتباس = المسافة التي قطعها المركب / المسافة التي قطعها المحل

ويرمز له بالرمز  $R_{f(OA)} = 0.85$  ;  $R_{f(OA)}$



### 3-4- تحضير معقدات النحاس والنيكل انطلاقاً من المرتبطة المحضرة :

- (1) يوضع في حوجلة كروية ثنائية الفتحة على حمام مائي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس مزودة بسخانة وقمع تنقيط (0.402 gr , 0.001mol) من المرتبطة المصطنعة مع (20ml) من الإيثانول.
  - (2) يذاب كل من كلوريد النحاس (0.134gr , 0.001mol) و كلوريد النيكل (0.001mol , 0.129gr) في 10 ml من الإيثانول .
  - (3) يسخن مزيج التفاعل حتى الغليان (Reflux) بدرجة غليان المذيب مع التحريك المستمر والمنتظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق .
  - (4) تضاف تدريجياً كل من هذه الأملاح المذابة على شكل قطرات إلى مزيج التفاعل (الإضافة خلال 15 دقيقة) ويضاف ببطء محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المنحل بنفس المذيب حتى يتعكر محلول التفاعل الرائق وبدء تشكل راسب ونضبط قيمة pH المحلول عند 7 وبعد الانتهاء من الإضافة يجري غليان مرتد مع التحريك المستمر لمدة 5 ساعات [8].
  - (5) يبرد الناتج إلى درجة حرارة الغرفة ، فيتشكل راسب يفصل بالترشيح باستخدام مفرغ هوائي ويغسل الراسب بقطرات من الإيثانول ثم بثنائي اثير و يجفف، ثم يحسب المرودود .
  - (6) تم قياس درجة الانصهار للمعقدات الناتجة ف لوحظ أنَّها مختلفة عن درجات انصهار المواد الأولية مما يؤكد على تشكيل المعقدات .
- المعادلة العامة لتحضير المعقدات [9]:





; M = Cu(II) , Ni(II)

#### 4- النتائج والمناقشة :

##### 4-1- دراسة المرتبطة (BNAD) للمرتبطة

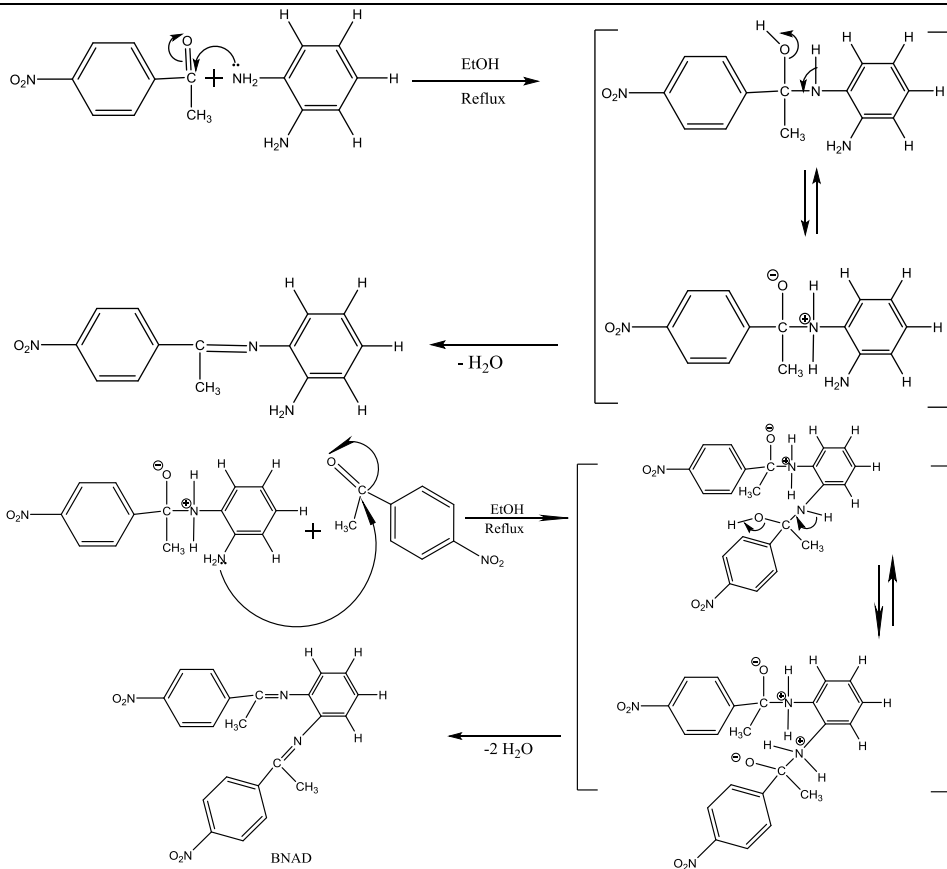
N,N`-bis [4`,4``-di(nitro acytophenone)] phenylene-1,2-  
:diamine

يعد تفاعل تحضير المرتبطة BNAD أحد طرائق تحضير أسس شيف ويحدث التفاعل عن طريق تفاعل إضافة حذف (addition-elimination) بين 4- نتروأسييتوفينون و فنيولين - 1,2- ثنائي أمين وذلك على مرحلتين :

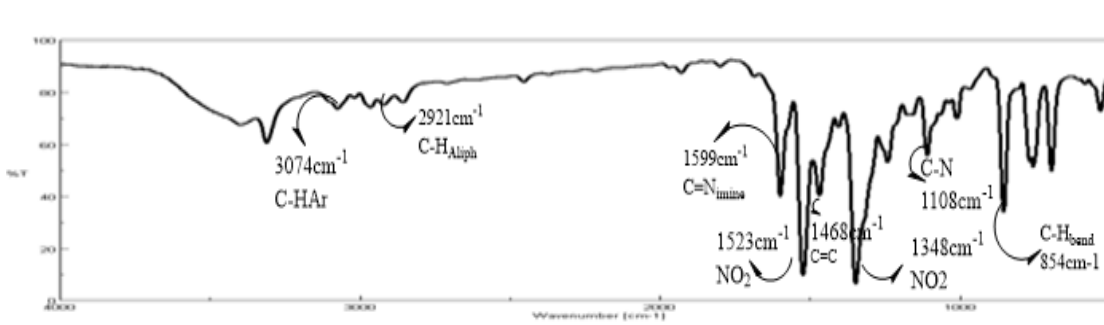
المرحلة الأولى : تفاعل إضافة نكليوفيلية للزوج الكتروني الحر الموجود في ذرة النيتروجين العائدة للمركب 1,2- فنيولين ثنائي أمين الى كربون زمرة الكربونيل ، ليعطي مركب وسطي غير مستقر ( كربونيل أمين) .

المرحلة الثانية : تفاعل حذف جزيئة ماء وتشكيل الرابطة الإيمينية ، وذلك وفق الآلية المقترحة الآتية :

اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة ثنائية السن (N2) انطلاقاً من 4-أسيتوفينون و 2,1- فنيولين ثنائي أمين ومعداتها مع أيونات النحاس(II) والنيكل(II)



تم اقتراح هوية المرتبطة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) الشكل (1) ، حيث ظهرت عصابة امتصاص شديدة عند  $1599\text{ cm}^{-1}$  عائدة إلى الرابطة الإيمينية ( $\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$ ) ، كما لوحظ أيضاً عصابة امتصاص شديدة عند  $1523 - 1348$  تعود إلى الامتصاص المتناظر وغير المتناظر للرابطة  $\text{N}-\text{O}$  في زمرة النترو ، وعصابة امتصاص عند  $1468$  تعود لامتطاط الرابطة ( $\text{C}=\text{C}$ ) وعصابة امتصاص عند  $1108$  تعود لحني الرابطة ( $\text{C}-\text{N}$ ) ، فضلاً عن ذلك ظهور عصابات امتصاص متوسطة الشدة عند  $(2921\text{ cm}^{-1})$  و  $(3074\text{ cm}^{-1})$  مرجع تعود لامتطاط المجموعة ( $\text{C}-\text{H}$ ) الأليفاتية والعطرية على التوالي، إضافة لما تقدم فقد تميز الطيف باختفاء كل من عصابة امتصاص مجموعة ( $\text{NH}_2$ ) في مرتبطة . فنيولين - 2,1 ثنائي أمين وعصابة امتصاص مجموعة الكربونيل في 4- نترو أسيتوفينون وهذا ما يتفق مع ما نشر من دراسات وبحوث في هذا المجال [10].

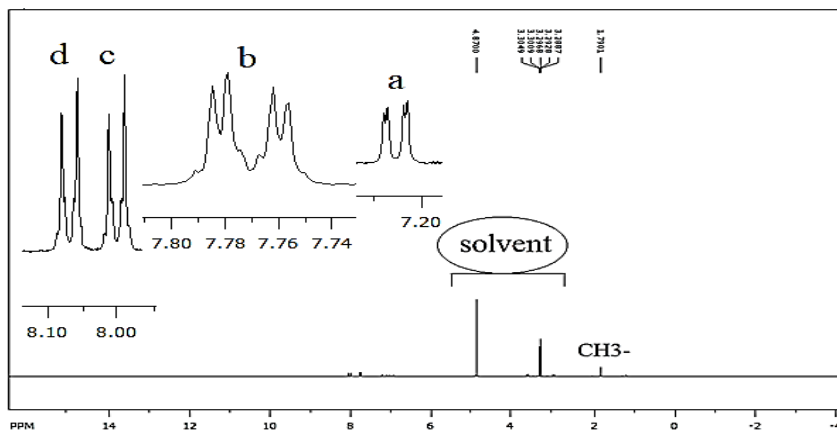
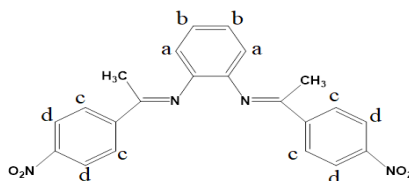


الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة (BNAD) في (KBr)

سُجِّل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمرتبطة BNAD الشكل (2) ، حيث لوحظ وجود إشارتين عند (3.30 – 4.94 ppm) تدل على بروتونات مجموعة الميثيل والهيدروكسيل التابعة للمذيب ، وإشارة أحادية تابعة لبروتونات مجموعة الميثيل في المركب عند (1.79 ppm) وإشارة ثنائية عند (7.23,7.21 ppm) تدل على البروتونات a التابعة لحلقة البنزن العطرية و إشارة مضاعفة عند (7.78 , 7.75 ppm) تعود للبروتونات b التابعة لحلقة البنزن العطرية أيضاً، وتظهر اشارتان ثنائيتان عند كل من (8.01 , 7,98 ppm) وعند (8.05 , 8.08 ppm) تعود للبروتونات c , d التابعة لحلقتي نetro البنزن العطرية .

وهذه المعطيات الطيفية تثبت تشكل المرتبطة ، والجدول التالي يظهر قيم الانزياح الكيميائي لطيف البروتوني للمرتبطة BNAD على الترتيب وتم استخدام الميثانول المديتر كمذيب مناسب للمرتبطة [12] الجدول (1) :

اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة ثنائية السن (N2) انطلاقاً من 4-أسيتوفينون و 2,1- فنيولين ثنائي أمين ومعداتها مع أيونات النحاس(II) والنيكل (II)



الشكل (2): طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطة BNAD

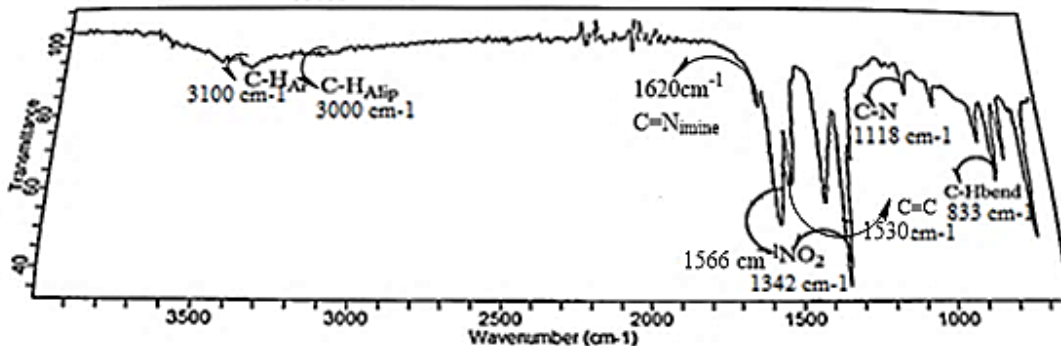
الجدول (1): قيم الانزياح الكيميائي في طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطة BNAD

Signal number	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ ppm)
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub> 1,79 (s,2H)
a	CH-Ar 7,21 - 7,23 (d,2H)
b	CH-Ar 7,78 - 7,75 (dd,3H)

c	CH-Ar 7.98 – 8,01 (d,2H)
d	CH-Ar 8,08 - 8,05 (d,2H)

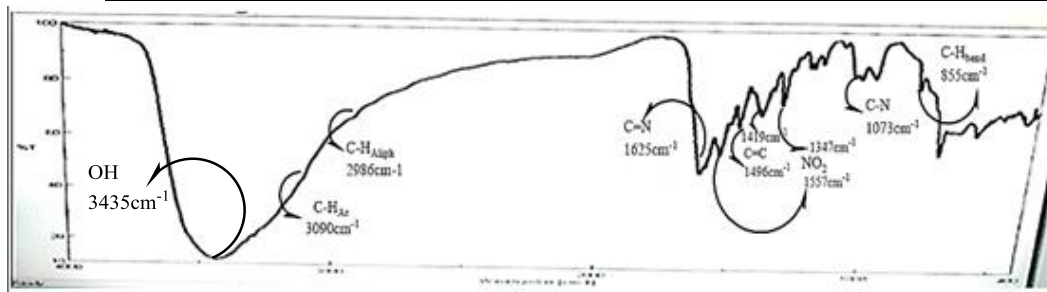
#### 4-2- دراسة بنية المعقدات المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة ماتحت الحمراء (FT-IR) :

تم اثبات بنية المعقد باستخدام مطيافية الأشعة ماتحت الحمراء (FT-IR) لمعقدات النحاس والنيكل ومقارنتها مع طيف المرتبطة (BNAD) الشكل (3,4) حيث لوحظ إنزياح عصابة الإمتصاص لزمري الإيمين ( $C=N_{imine}$ ) من  $1599\text{ cm}^{-1}$  في المرتبطة الحرة نحو الأعداد الموجية الأعلى حيث انزاحت الى  $1620\text{ cm}^{-1}$  في معقد النحاس وانزاحت الى  $1625\text{ cm}^{-1}$  في معقد النيكل دليل على حدوث تعقيد من خلالهما ، ويبين الجدول (2) الخصائص الطيفية للمرتبطة (BNAD) ومعقدتها :  $[11] NiCl_2 \cdot BNAD, CuCl_2 \cdot BNAD$



الشكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء IR لمعقد النحاس في (KBr)

اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة ثنائية السن (N2) انطلاقاً من 4-أسيتوفينون و 2,1- فينيلين ثنائي أمين ومعقداتها مع أيونات النحاس (II) والنيكل (II)



الشكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء IR لمعقد النيكل في (KBr)

الجدول (2): الخصائص الطيفية للمرتبطة (BNAD) ومعقداتها المعدنية باستخدام الأشعة

تحت الحمراء

compounds	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ $\nu(\text{C-H})_{\text{Aliph}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{N-O})_{\text{s}}$ $\nu(\text{N-O})_{\text{as}}$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{bend}}$
BNAD	3074 <sub>w</sub> 2965 <sub>w</sub>	1599 <sub>st</sub>	1468 <sub>m</sub> 1410 <sub>m</sub>	1523 <sub>st</sub> 1348 <sub>st</sub>	1108 <sub>m</sub>	854 <sub>m</sub>
CuCl <sub>2</sub> . BNAD	3100 <sub>w</sub> 3000 <sub>w</sub>	1620 <sub>st</sub>	1530 <sub>m</sub> 1407 <sub>m</sub>	1566 <sub>st</sub> 1342 <sub>st</sub>	1118 <sub>m</sub>	833 <sub>m</sub>
NiCl <sub>2</sub> . BNAD	2986 <sub>w</sub> 3090 <sub>w</sub>	1625 <sub>st</sub>	1496 <sub>m</sub> 1419 <sub>m</sub>	1557 <sub>st</sub> 1347 <sub>st</sub>	1073 <sub>m</sub>	855 <sub>m</sub>

4-3- دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة المصنعة ومعقدتها

المعدني:

تم اقتراح هوية المعقدات المحضرة من خلال قياس بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة ومعقداتها المعدنية وفقاً للجدول (3) [13]:

الجدول (3): بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة ومعقدتها المعدني

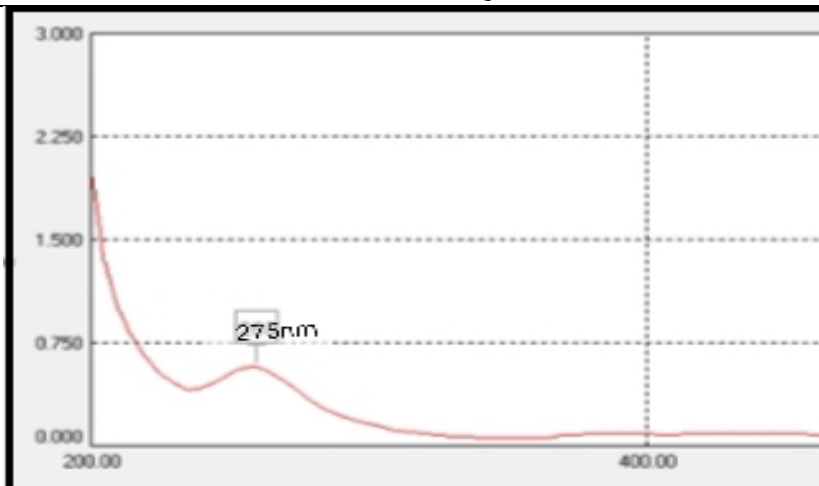
Compounds	Formulas	Color	m.p <sup>o</sup> C	Yield	Solubility
-----------	----------	-------	--------------------	-------	------------

				(%)	Ethanol	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DM
BNAD (L)	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	برتقالي	145	62,19	على الساخن	-	
[CuCl <sub>2</sub> . BNAD]	CuC <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	أخضر	285	64,36	على الساخن	-	
NiCl <sub>2</sub> . BNAD.2H <sub>2</sub> O	NiC <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	أحمر	>300	70.50	على الساخن	-	

#### 4-4- دراسة بنية المعقدات المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible) :

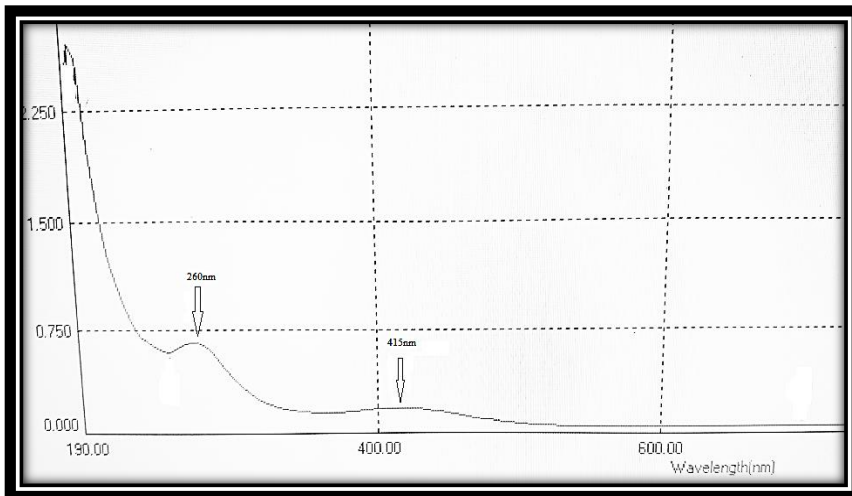
سجل طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-visible) للمرتبطة (BNAD) في مذيب الميثانول وباستخدام خلية ذات عرض (1cm)، وعند درجة حرارة الغرفة ، حيث ظهرت حزمة واضحة لأعلى امتصاص ( $\lambda_{max}$ ) الشكل (4) عند طول موجة 275 nm ، ويمكن أن يعزى هذا الامتصاص إلى الانتقال لإلكتروني من نوع ( $n \rightarrow \pi^*$ ) في حلقة نترو البنزن العطرية ، وإلى وجود رابطتين ثنائيتين (C=N<sub>imine</sub>) الموجودة في زمري الازوميثين [14] .

اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة ثنائية السن (N2) انطلاقاً من 4-أسيتوفينون و 2,1- فنيلين ثنائي أمين ومعقداتها مع أيونات النحاس(II) والنيكل (II)

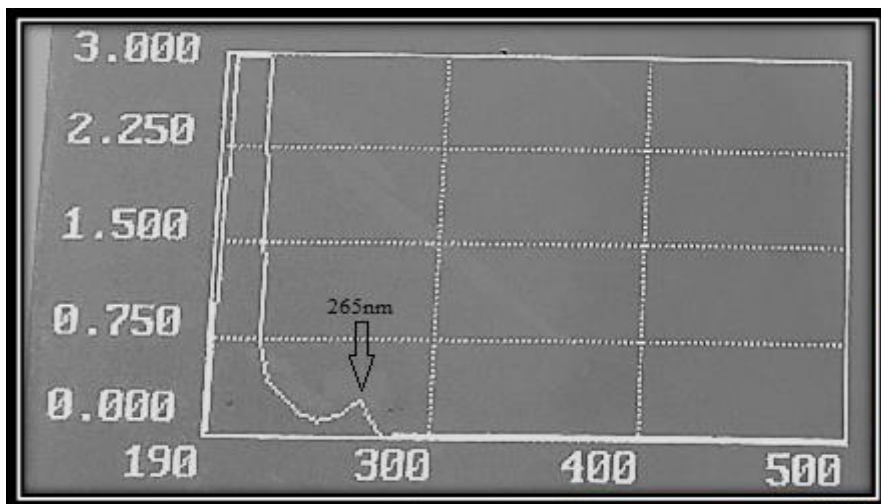


الشكل (5): طيف الأشعة (UV-visible) للمرتبطة BNAD في مذيب الإيثانول وعند قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (الأشكال 6,7,8) للمعقدات المحضرة لوحظ انزياح عصابة الامتصاص الانتقال الالكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  نحو الأطوال الموجية الأدنى عما كانت عليها في طيف المرتبطة الحرة الى (260nm) في معقد النحاس والى (265nm) في معقد النيكل وقد يعود ذلك الى ظاهرة المنح العكسي التي تزيد من متانة الروابط ، كما لوحظ أيضاً ظهور قمة لم تظهر في طيف المرتبطة عند (415nm) في معقد النحاس وعند (490 nm) في معقد النيكل تعود الى الانتقال الكتروني d-d مبيناً ذلك في الأشكال التالية :



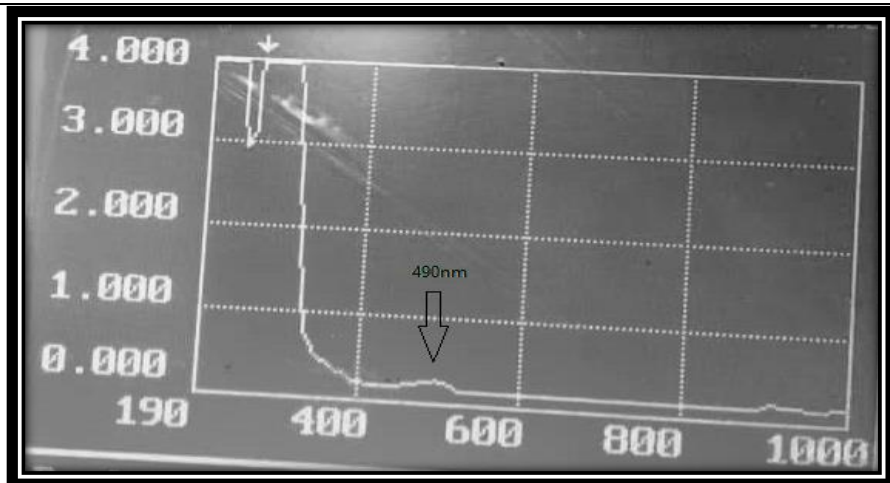


الشكل (6): طيف الأشعة (UV-visible) لمعدن النحاس في مذيبي الإيثانول



الشكل (7): طيف الأشعة (UV-visible) لمعدن النيكل في مذيبي الإيثانول

اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة ثنائية السن (N2) انطلاقاً من 4-أستيتوفينون و 2,1- فنيولين ثنائي أمين ومعداتها مع أيونات النحاس(II) والنيكل (II)



الشكل (8): طيف الأشعة (UV-visible) لمعقد النيكل في مذيب الإيثانول

ويظهر الجدول (4) مقدار انزياح قمم الامتصاص والانتقالات الكترونية المحتملة :

الجدول (4): الانتقالات الكترونية المحتملة

Compound	$n \rightarrow \pi^*$	d-d	Assignment
	(nm)	(nm)	
BNAD	275	---	---
CuCl <sub>2</sub> . BNAD	260	415	tetrahedral
NiCl <sub>2</sub> . BNAD.2H <sub>2</sub> O	265	490	tetrahedral

ومن قمم الإنتقالات واختلاف في انزياح حزم هذه الإنتقالات وظهور قمة جديدة في المجال المرئي تعود للانتقال الكتروني d-d ، اعتُقد الشكل الهندسي للمعدن أخذين بعين الإعتبار طبيعة المعدن المرتبط [11] و من خلال الدراسات الطيفية والمرجعية تبين أن نسبة الإرتباط بين المعدن والمرتبطة (1:1) [15] .

#### 4-5- الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية :

تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية المحضرة وفق الطريقة التالية :

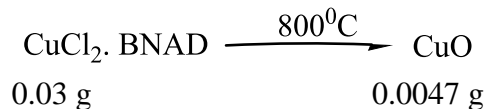
يحل 0.01 g من المعقد المحضر مع 5 ml DMSO ويضاف 0.05 g من نترات الفضة المذابة بالماء المقطر مع عدة نقاط من حمض الآزوت مع التحريك فلم نلاحظ تشكل أي راسب من أجل معقد  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{BNAD}$  مما يدل على عدم وجود الكلور في الكرة الخارجية ، فتم تخريب المعقد بإضافة عدة قطرات من حمض الآزوت المركز مع التسخين البسيط وتضاف نترات الفضة ، فلو حظ تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية .

بينما في معقد  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{BNAD} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  تشكل راسب أبيض مباشرة عند إضافة نترات الفضة ، مما يدل على وجود الكلور في الكرة الخارجية ، ويرشح الراسب ويخرب المعقد بتكرار الطريقة السابقة فلم يتشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور فقط في الكرة الخارجية .

#### 4-6- حساب نسبة المعادن في المعقدات المعدنية بطريقة الترميد :

لقد تمت الدراسة من خلال ترميد المعقد عند درجات حرارة عالية ( $800^\circ\text{C}$ ) كما يلي :

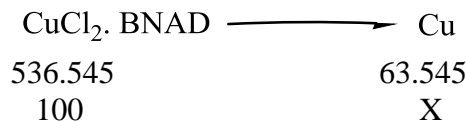
تم وضع 0.03 g من معقد النحاس في جفنة حرارية وأضيفت اليه 1.5ml من حمض الآزوت المركز والترميد حتى الدرجة 800 درجة مئوية لمدة ساعة ونصف فتشكل أكسيد النحاس CuO بوزن 0.0047 g



كل 79.545 g من CuO يحوي 63.545 g من Cu  
كل 0.0047 g من CuO يحوي X من Cu

$$X = 0.00375 \div 0.03 \times 100 = 12.51 \%$$

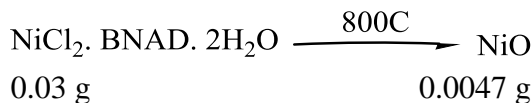
وأيضاً من أجل حساب النسبة النظرية :



$$X = 11.84 \%$$

اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة ثنائية السن (N2) انطلاقاً من 4-أسيتوفينون و 2,1- فنيلين ثنائي أمين ومعداتها مع أيونات النحاس(III) والنيكل (II)

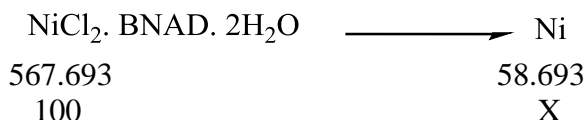
كما تم وضع 0.03 g من معدن النيكل في جفنة حرارية وأضيفت اليه 1.5ml من حمض الأزوت المركز والترميد حتى الدرجة 800 درجة مئوية لمدة ساعة ونصف فتشكل أكسيد النحاس NiO بوزن 0.0047 g



كل 74.693 g من NiO يحوي 58.693 g من Ni  
كل 0.0047 g من NiO يحوي X g من Ni

$$X = 0.0036 \div 0.03 \times 100 = 12 \%$$

وأيضاً من أجل حساب النسبة النظرية :



$$X = 10.33 \%$$

ويوضح الجدول التالي النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في المعقدات

الجدول (5): يوضح النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في المعقدات.

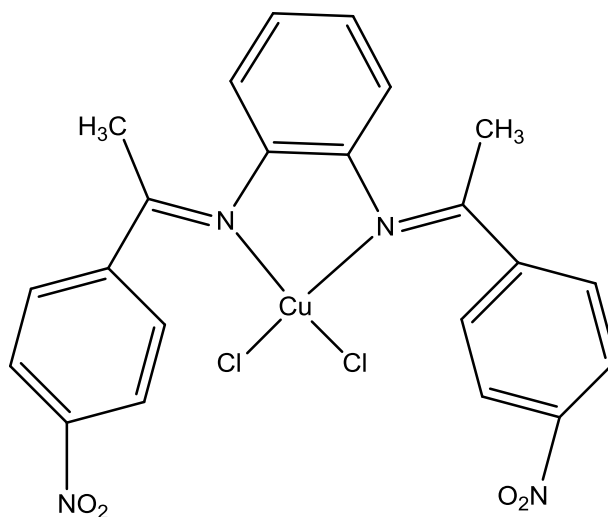
النسبة الفعلية (%)	النسبة النظرية (%)	المعدن
12.51	11.84	CuCl <sub>2</sub> · BNAD
12	10.33	NiCl <sub>2</sub> · BNAD · 2H <sub>2</sub> O

أظهر قياس الناقلية بأن معقد النيكل كهربي بينما معقد النحاس غير كهربي كما هو مبين في الجدول التالي وذلك عند تركيز  $10^{-3}M$

الجدول (6) : يوضح ناقلية المعقدات المحضرة :

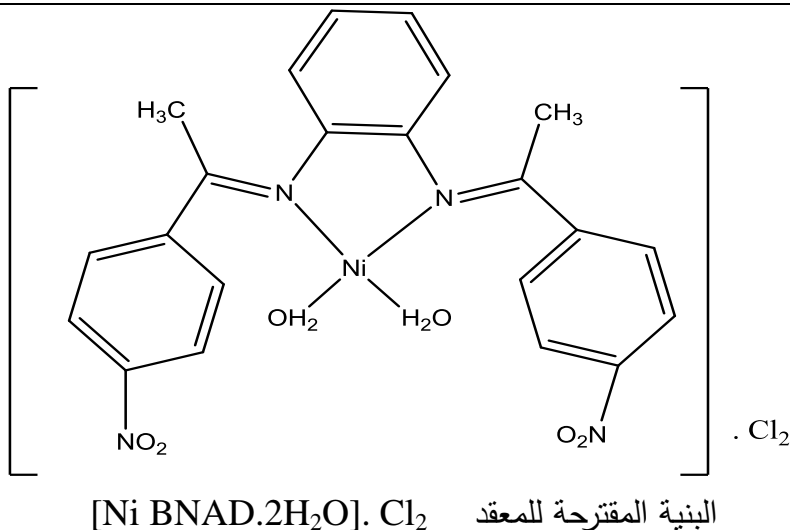
الناقلية الكهربائية المولية $\Omega^{-1}.cm^2. Mol^{-1}$	المعقد
50	[CuCl <sub>2</sub> . BNAD]
337	[Ni BNAD.2H <sub>2</sub> O]. Cl <sub>2</sub>

نتيجة لما تقدم أعلاه ، واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة ، نقترح لها الصيغ التركيبية التالية :



البنية المقترحة للمعقد [CuCl<sub>2</sub>. BNAD]

اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة ثنائية السن (N2) انطلاقاً من 4-أسيتوفينون و 2,1- فنيولين ثنائي أمين ومعداتها مع أيونات النحاس(II) والنيكل (II)



#### 5- الاستنتاجات والمقترحات:

- تم تحضير مرتبطة جديدة [BNAD] والتي تمتلك مجموعتي آزوميثين من خلال تكاثف 2,1- ثنائي أمينو البنزن مع 4- أسيتوفينون .
- أطيف ال<sup>1</sup>H- NMR و ال IR وال UV للمرتبطة متفقة تماماً مع البنية الجزيئية المقترحة.
- تم مفاعلة المرتبطة (BNAD) مع كل من أيوني النحاس والنيكل , [Ni(II)] [Cu(II)] لتشكيل معقدين معدنيين بمرودود جيد ، إذ وجد أن نسبة اتحاد المرتبطة مع المعدن لتشكيل المعقدات المعدنية هي بنسبة (1:1) وبذلك تسلك المرتبطة (BNAD) سلوك مرتبطة ثنائية السن (didentate).
- تم اقتراح الصيغة التركيبية للمعدن المحضرة فهي رباعية التساند (four coordination)، وبنيتها الفراغية المقترحة هي رباعي وجوه بالنسبة للمعدن المحضرة .
- نقترح اصطناع معقدات جديدة للمرتبطة مع أيونات معادن انتقالية أخرى .

- نقترح دراسة الفعالية البيولوجية للمعقدات الناتجة نظراً لكونها تستخدم كمضادات لعدة أنواع من البكتريا بنوعيتها السالبة وموجبة الغرام .
  - ونتيجة لما تم ذكره نجد أن هذا النوع من أسس شيف هو أكثر الأنواع استقراراً وثباتاً
- وتشكل على أثره مركبات تساندية ثابتة حرارياً من خلال أزوت الأزوميتين والدراسة على مثل هذا النوع من المرتبطات لايزال قائماً في الوقت الحاضر والمعروفة بـ Schiff's base

## 6- المراجع :

- [1]. Kim, E. J. Kim, Y. S. and Choi J. M., Solvent Extraction Using Salphen for Separative Determination of Fe(II)/Fe(III) Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 29, No. 1 99, (2008).
- [2]. Kyzmin V. E., Artemenko A. G., Lozytska R. N., Fedtchouk A. S., Lozitsky V. P., Muratov E. N. and Mescheriakov A. K., **“Investigation of anticancer activity of macro cyclic Schiff bases by means of 4-D QSAR based on simplex representation of molecular structure” SAR and QSAR in Enviro. Res.** 16, (2005) , 219-230 .
- [3]. Ingold C. K. , **“Structure and mechanism in organic chemistry”**, Ithaca Cornell Univ. 2nd ed. 1969
- [4]. Mishra A. P., Khare M. and Gautam S. K., **“Synthesis, physico–chemical characterization and antibacterial studies of some bioactive Schiff bases and their metal chelates”**, Synth. React. Inorg. Metal Org. Chem., 32, 1485-1500, 2002.
- [5]. Hossain M. E., Alam M. N., Begum J., Ali M. A., Smith F. E. and Hynes R. C., **“The preparation, characterization, crystal structure and biological activities of some copper (II) complexes of the 2-benzoyl pyridine Schiff bases of 5-methyl**

and 5- benzyldithiocarbazate“, Inorg. Chim. Acta, 249, 207-213, 1996.

- [6]. Bader N. R. , **Application Of Schiff’s Bases chelates in quantitative analyses** : A review, 3(2010) P 660-670 .
- [7]. Raman N, Raja YP, Kulandaisamy A Synthesis and characterisation of Cu (II), Ni (II), Mn (II), Zn (II) and VO (II) Schiff base complexes derived from o-phenylenediamine and acetoacetanilide. Journal of Chemical Sciences ; (2001),183-189 :113.

[8]. Efil K., Bekdemir Y., **Theoretical Study on Corrosion Inhibitory Action of Some Aromatic Imines with Sulphanilic Acid: A DFT Study**, Canadian Chemical Transactions Year 2015 | Volume 3 | Issue 1 , Page 85-93.

[9]. Budige G., Puchakayala MR., Kongara SR. and Hu A.,

### Synthesis

**Characterization and Biological evaluation of mononuclear Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pd (II) complexes with new N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff base ligands.**, Chemical and Pharmaceutical Bulletin, (2011) ; 59: 166-171.

[10]. Topal T, Kart H.H, Taşlı T.P and Karapınar E., **Synthesis and Structural Study on ((1E,2E,1'E,2'E)-3,3'-Bis[(4-Bromophenyl)-3,3'-(4-Methy-1,2-Phenylene Diimine)] Acetaldehyde Dioxime: A Combined Experimental and Theoretical Study.**; Optics and Spectroscopy, 2015; 118(6): 865-881.

[11]. Topala\* T. , E. Karapınara, **Synthesis and Characterization of new homo and heteronuclear Schiff base copper(II) complexes**, E. JOTCSA, 2018; 5(2): 785-802.



[12]. Dede B, Karipcin F, Cengiz M. **Synthesis, characterization and extraction studies of N,N'-bis[1-biphenyl-2-hydroxyimino-2-(4-acetylanilino)-1-ethylidene]-diamines and their homo-and heteronuclear copper(II) complexes.** J. Chem. Sci. 2009; 121: 163–171

[13]. Mir H., Ahmed D. and Sharif H. M. A, **Synthesis and Spectral Studies of Acetophenone, Schiff Bases and Evaluation of their**

**Antimicrobial Activities,** Asian Journal of Chemistry, (2013) 25, 8105.

[14]. Ahmed D. and Mir H., **Study of Antioxidant Anti-protease and Anti-Urease Potential of Schiff Bases of Acetophenone with Different**

**Amines** J. Chem. Soc. Pak. ,(2014); 36, 915..

[15]. Mishra P. M., **Synthesis and Structural Elucidation of Complexes of Some 3d-Series Divalent Transition Metals with 2-hydroxy-4-nitro acetophenone hydrazone, Schiff Base Ligand,** ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY, 2013 Vol. 29 , No. (2): Pg. 677-683.

اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة ثنائية السن (N2) انطلاقاً من 4-أسيتوفينون و 2,1- فنيلين ثنائي أمين ومعقداتها مع أيونات النحاس(II) والنيكل (II)

---