



الجمهورية العربية السورية

جامعة البعث

كلية العلوم

## "اصطناع ودراسة معقدات جديدة لأسس شيف مشتقة من مركبات عطرية ثنائية الأمين"

الاطروحة أعدت لنيل درجة الدكتوراه في الكيمياء اللاعضوية

قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة البعث

إعداد الطالبة

دارين عبدالاله الكردي

مشاركة

الدكتور فاروق قنديل

الأستاذ في كلية العلوم بجامعة دمشق

بإشراف

الدكتورة هيفاء الحسين

أستاذ مساعد في كلية العلوم

بجامعة البعث

هـ - 1444م 2022

# الفهرس

## فهرس المحتويات

1.....	المخلص
3.....	I- الجزء النظري.....
4.....	I-1- المقدمة Introduction.....
4.....	I 2- أهمية المعقدات المعدنية.....
5.....	I-3- أهمية المرتبطات الحاوية على ذرات مانحة $O, S, N$ .....
6.....	I-4- أنواع المرتبطات المانحة.....
7.....	I-5- أهمية التطبيقات العملية.....
12.....	II- الدراسة المرجعية.....
19.....	II-1- بعض التطبيقات العملية لمعقدات الايمينات.....
19.....	II 1-1- التطبيقات العلمية في المجال الحيوي.....
21.....	II-1-2- التطبيقات العلمية في المجال الصناعي.....
22.....	II-1-3- التطبيقات العملية في المجال الزراعي.....
22.....	II-1-4- التطبيقات العملية في محاربة التلوث البيئي.....
25.....	II-1-5- التطبيقات العلمية في المجال الطبي.....
31.....	III- أهمية البحث وأهدافه.....
32.....	III-1- أهمية البحث.....
32.....	III-2- أهداف البحث.....
33.....	IV- القسم العملي.....
34.....	IV 1- الأدوات والمواد الكيميائية المستخدمة في البحث.....
34.....	IV 1-1- الأدوات المستخدمة في البحث.....
37.....	IV 1-2- المواد الكيميائية المستخدمة في البحث.....
38.....	V- الدراسة التجريبية.....
39.....	V-1- تحضير المرتبطة (BNAD) ومعقداتها.....
39.....	V-1-1- تحضير المرتبطة [N,N-(1,2-benzene)bis(4-(nitrobenzene-l-yl)ethanimine)Cupper(II).....
40.....	V-1-2- تحضير المعقد [N,N-(1,2-benzene)bis(4-(nitrobenzene-l-yl)ethanimine)Copper(II).....
40.....	V-1-3- تحضير المعقد [N,N-(1,2-benzene)bis(4-(nitrobenzene-l-yl)ethanimine) Nickel (II).....
41.....	V-1-4- تحضير المعقد [N,N-(1,2-benzene)bis(4-(nitrobenzene-l-yl)ethanimine)Cobalt (II).....
41.....	V-1-5- تحضير المعقدات المائية للمرتبطة BNAD.....
42.....	V-2- تحضير المرتبطة THSB ومعقداتها.....
42.....	V-2-1- تحضير المرتبطة [N,N-(1,2-benzene)bis(thiophen-2-yl)methanimine).....
43.....	V-2-2- تحضير المعقد [N,N-(1,2-benzene)bis(thiophen-2-yl)methanimine)Cupper (II).....
43.....	V-2-3- تحضير المعقد [N,N-(1,2-benzene)bis(thiophen-2-yl)methanimine)Nickel (II).....
44.....	V-2-4- تحضير المعقد [N,N-(1,2-benzene)bis(thiophen-2-yl)methanimine)Cobalt (II).....
45.....	V-3- فصل المرتبطة (DDS) ومعقداتها مع الفضة النانوية.....
45.....	V-3-1- فصل المرتبطة (4,4-Di amino di phenyl sulfone) من عينة دواء.....
45.....	V-3-2- تحضير المعقد النانوي [4,4-Di amino di phenyl sulfone] Silver(I) Nitrat Bis.....
46.....	V-4- تحضير المرتبطة (DDST) ومعقداتها.....
46.....	V-4-1- تحضير المرتبطة [N,N-(1,4-diphenylsulfone)bis(thiophen-2-yl)methanimine].....
46.....	V-4-2- تحضير المعقد.....
48.....	tetra chloro [N,N-(1,4-diphenylsulfone)bis (thiophen-2-yl)methanimine]Di Cupper(II).....
48.....	V-3-4- تحضير المعقد.....
48.....	tetra chloro [N,N-(1,4-diphenylsulfone)bis (thiophen-2-yl)methanimine]Di Nickel(II).....

#### V-4-4- تحضير المعقد

- 49.....tetra chloro [N,N-(1,4-diphenylsulfone)bis (thiophen-2-yl)methanimine]Di Cobalt(II)
- 50..... دراسة الفعالية الحيوية للمرتبطات المحضرة وأحد معقداتها. V-5-1
- 50..... دراسة الفعالية البيولوجية اتجاه الجراثيم. V-5-2
- 53.....دراسة الفعالية البيولوجية اتجاه الفطور. V-5-3
- 53..... دراسة الفعالية الصناعية للمرتبطات المحضرة وأحد معقداتها مثبطات تآكل. V-6
- 55..... النتائج والمناقشة. VI
- 56..... توصيف المرتبطة (BNAD) ومعقداتها. VI-1
- 56..... توصيف المرتبطة (BNAD). VI-1-1
- 57..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة (BNAD). VI-1-1-1
- 57..... طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمرتبطة (BNAD). VI-1-1-2
- 58..... طيف الطنين النووي المغناطيسي H1- NMR للمرتبطة (BNAD). VI-1-1-3
- 60..... توصيف معقدات المرتبطة BNAD. VI-2-1
- 62..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لمعقدات المرتبطة BNAD. VI-2-1-1
- 62..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد [Cu(BNAD)Cl<sub>2</sub>]. VI-2-1-1-1
- 63..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد [Ni(BNAD)Cl<sub>2</sub>]. VI-2-1-2-1
- 63..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد [Co(BNAD)Cl<sub>2</sub>]. VI-3-1-2-1
- 64..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد [Cu(BNAD).(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. VI-4-1-2-1
- 65..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد [Ni(BNAD).(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].Cl<sub>2</sub>. VI-5-1-2-1
- 66..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد [Co(BNAD).(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>]. VI-6-1-2-1
- 69..... طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقدات المرتبطة BNAD. VI-2-2-1
- 69..... طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقدات اللامائية للمرتبطة BNAD. VI-1-2-2-1
- 71..... طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدات المائية للمرتبطة BNAD. VI-2-2-2-1
- 74..... الكشف النوعي عن محتوى الكلور في معقدات المرتبطة BNAD. VI-3-2-1
- 74..... الكشف عن محتوى المعدن في معقدات المرتبطة BNAD بطريقة الترميد. VI-4-2-1
- 77..... توصيف المرتبطة (THSB) ومعقداتها. VI-2
- 77..... توصيف المرتبطة (THSB). VI-1-2
- 77..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة (THSB). VI-1-1-2
- 77..... طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-VIS) للمرتبطة (THSB). VI-2-1-2
- 78..... طيف الطنين النووي المغناطيسي H<sup>1</sup>- NMR للمرتبطة (THSB). VI-3-1-2
- 80..... توصيف معقدات المرتبطة THSB. VI-2-2
- 81..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لمعقدات المرتبطة THSB. VI-1-2-2
- 81..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد [Co(THSB)Cl<sub>2</sub>]. VI-1-1-2-2
- 82..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد [Ni(THSB) ]Cl<sub>2</sub>. VI-2-1-2-2
- 83..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد [Cu(THSB)].Cl<sub>2</sub>. VI-3-1-2-2
- 85..... طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقدات المرتبطة THSB. VI-2-2-2
- 88..... الكشف النوعي عن محتوى الكلور في معقدات المرتبطة THSB. VI-3-2-2
- 88..... الكشف عن محتوى المعدن في معقدات المرتبطة THSB بطريقة الترميد. VI-4-2-2
- 90..... توصيف المرتبطة DDS ومعقداتها. VI-3
- 90..... توصيف المرتبطة DDS. VI-1-3
- 92..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة DDS. VI-1-1-3
- 92..... طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-VIS) للمرتبطة DDS. VI-2-1-3
- 93..... طيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR-H1) للمرتبطة DDS. VI-3-1-3
- 95..... توصيف معقد الفضة النانوي للمرتبطة DDS. VI-2-3
- 95..... طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لمعقد الفضة النانوي. VI-1-2-3
- 96..... طيف الأشعة فوق البنفسجية لمعقد الفضة النانوي. VI-2-2-3
- 97..... دراسة معقد الفضة النانوي للمرتبطة DDS من خلال مجهر الماسح الإلكتروني. VI-3-2-3
- 98..... دراسة الشكل البلوري لبعض المعقدات المحضرة باستخدام المجهر الإلكتروني. VI-4-2-3
- 99..... توصيف المرتبطة DDST ومعقداتها. VI-4
- 99..... توصيف المرتبطة DDST. VI-1-4

99.....	1-1-4-VI طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) المرتبطة DDST
99.....	2-1-4-VI طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-VIS) المرتبطة DDST
100.....	3-1-4-VI طيف الطنين النووي المغناطيسي $H^1$ - NMR المرتبطة (DDST)
102.....	2-4-VI توصيف معقدات المرتبطة DDST
103.....	1-2-4-VI طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لمعقدات المرتبطة DDST
103.....	1-1-2-4-VI - طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[Cu_2(DDST)Cl_4]$
104.....	2-1-2-4-VI - طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[Co_2(DDST)Cl_4]$
105.....	3-1-2-4-VI - طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[Ni_2(DDST)Cl_4]$
106.....	2-2-4-VI - طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقدات المرتبطة DDST
109.....	3-2-4-VI - الكشف النوعي عن محتوى الكلور في معقدات المرتبطة DDST
109.....	4-2-4-VI - الكشف عن محتوى المعدن في معقدات المرتبطة DDST بطريقة الترميد
110.....	5-VI - دراسة الثباتية الحرارية والتوصيف الحراري لبعض المعقدات المحضرة
111.....	6-VI - دراسة التطبيقات الصناعية والحيوية
111.....	1-6-VI - دراسة التطبيقات الصناعية
111.....	1-1-6-VI - دراسة فعالية المركبات المحضرة ضد تآكل سطح الفولاذ في وسط من ماء البحر
116.....	2-6-VI - دراسة التطبيقات الحيوية
117.....	1-2-6-VI - دراسة الفعالية الحيوية للمرتبطات المحضرة وأحد معقداتها بطريقة الفرش الكثيف
117.....	1-1-2-6-VI - دراسة الفعالية الحيوية على الجراثيم
118.....	2-1-2-6-VI - دراسة الفعالية الحيوية على فطر الكانديدا
119.....	2-2-6-VI - دراسة الفعالية الحيوية للمرتبطات المحضرة بطريقة الحفر (الآبار)
127.....	VII - الخلاصة والاستنتاجات
128.....	VIII - التوصيات
129.....	IX - المراجع



# فهرس الجداول

الجدول (1)	بعض الخصائص الفيزيائية لأسس شيف المشتقة من الدابسون مع بعض الألدهيدات العطرية.....	28
الجدول (2)	أقطار تثبيت المركبات على بعض الجراثيم.....	29
الجدول (3)	الانزياحات في طيف $H1-NMR$ للمرتبطة $BNAD$ .....	58
الجدول (4)	بعض الخصائص الفيزيائية للمرتبطة $BNAD$ والمعدّات الناتجة.....	61
الجدول (5)	الخصائص الطيفية للمرتبطة $(BNAD)$ ومعدّاتها باستخدام مطيافية $IR$ .....	68
الجدول (6)	الانتقالات الالكترونية للمرتبطة $BNAD$ في مذيب الايتانول ومعدّاتها اللامائية.....	71
الجدول (7)	الانتقالات الالكترونية للمرتبطة $BNAD$ في مذيب $DMSO$ ومعدّاتها المائية.....	74
الجدول (8)	النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في معدّات المرتبطة $BNAD$ .....	75
الجدول (9)	قيم الانزياح الكيميائي في طيف $H1-NMR$ للمرتبطة $THSB$ .....	79
الجدول (10)	بعض الخصائص الفيزيائية للمرتبطة $THSB$ والمعدّات الناتجة.....	81
الجدول (11)	الخصائص الطيفية للمرتبطة $(THSB)$ ومعدّاتها باستخدام مطيافية $IR$ .....	88
الجدول (12)	الانتقالات الالكترونية للمرتبطة $THSB$ في مذيب $DMSO$ ومعدّاتها.....	89
الجدول (13)	النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في معدّات المرتبطة $THSB$ .....	93
الجدول (14)	الانزياحات في طيف $H1-NMR$ للمرتبطة $(DDS)$ .....	94
الجدول (15)	بعض الخصائص الطيفية للمرتبطة $(DDS)$ ومعدّها النانوي باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....	96
الجدول (16)	قيم الانزياح الكيميائي في طيف $H-1 NMR$ للمرتبطة $DDST$ .....	101
الجدول (17)	بعض الخصائص الفيزيائية للمرتبطة $DDST$ والمعدّات الناتجة.....	102
الجدول (18)	الخصائص الطيفية للمرتبطة $(DDST)$ ومعدّاتها باستخدام مطيافية $IR$ .....	106
الجدول (19)	الانتقالات الالكترونية للمرتبطة $DDST$ في مذيب $DMSO$ ومعدّاتها.....	108
الجدول (20)	النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في معدّات المرتبطة $DDST$ .....	109
الجدول (21)	نتائج دراسة تثبيت تأكل مسرى الفولاذ الكربوني باستخدام المرتبطة $BNAD$ .....	112
الجدول (22)	نتائج دراسة تثبيت تأكل مسرى الفولاذ الكربوني باستخدام المعد $[Ni(BNAD)Cl_2]$ .....	114
الجدول (23)	نتائج دراسة تثبيت تأكل مسرى الفولاذ الكربوني باستخدام المرتبطة $DDST$ .....	115
الجدول (24)	نتائج الفعالية الحيوية للمرتبطات $BNAD$ , $THSB$ , $DDS$ على الجراثيم والفطريات بطريقة الفرش الكثيف.....	119
الجدول (25)	نتائج الفعالية الحيوية للمرتبطات $BNAD$ , $THSB$ , $DDS$ على الجراثيم والفطريات بطريقة الحفر.....	121

# فهرس الأشكال

- الشكل (1) بنية فيتامين  $B_{12}$  ..... 4
- الشكل (2) مرتبطة أساس شيف أحادية السن ..... 6
- الشكل (3) مرتبطات أساس شيف ثنائية السن ..... 6
- الشكل (4) مرتبطات أساس شيف ثلاثية السن ..... 6
- الشكل (5) مرتبطة أساس شيف رباعية السن من النوع (N-N-S-S) ..... 7
- الشكل (6) أقطار الجسيمات النانوية المتكاملة للجزيئات النانوية والحيوية ..... 9
- الشكل (7) تمثيل تخطيطي للتطبيقات المتنوعة للنانو المشتق من دواء الميتفورمين ..... 9
- الشكل (8) صورة لأنواع مختلفة من الهياكل البنيوية للجسيمات النانوية ..... 10
- الشكل (9) الصيغة المنشورة لمعقد النحاس  $Cu_2L_1Cl_2$  ..... 13
- الشكل (10) الصيغة المنشورة لمعقد النحاس  $CuL_2Cl_2$  ..... 14
- الشكل (11) صيغة المركب 2-hydroxy-4-nitro acetophenone hydrazone ..... 14
- الشكل (12) البنية المنشورة للمعقد Bis-(2-hydroxy-4-nitroacetophenone hydrazone) Copper(II) ..... 14
- الشكل (13) البنية المنشورة للمعقد tris-(2-hydroxy-4-nitroacetophenone hydrazone) Copper(II) ..... 15
- الشكل (14) الماكبات أور تو وبارا للمركب فنيولين دي أمين ..... 15
- الشكل (15) تحضير معقدات الايمينات (para) ..... 16
- الشكل (16) البنية المنشورة لمعقد النحاس الناتج عن مرتبطة متعددة السن ..... 17
- الشكل (17) تحضير معقد التكنثيوم ..... 17
- الشكل (18) مرتبطة أساس شيف المشتقة من ثيوفين-2- كربألدهيد ومعقداتها ..... 18
- الشكل (19) مرتبطة أساس شيف المشتقة من أور تو فنيولين ثنائي أمين ومعقداتها ..... 19
- الشكل (20) بنية المعقد المشتق من مركب (chitosan) ..... 22
- الشكل (21) بنية المرتبطة [N,N-p-phenylene bis (5-amino-2-methyl oxy-phenol)] ..... 23
- الشكل (22) الصيغة المنشورة للمعقد المشتق من الأور تو فنيولين دي أمين ..... 24
- الشكل (23) الصيغة المنشورة للمعقد المشتق من الميتا فنيولين دي أمين ..... 24
- الشكل (24) معادلة تشكل المعقد المشتق من البارا فنيولين دي أمين ..... 24
- الشكل (25) مخطط تشكل أساس شيف بكاشف الفانيلين مع كل من DN , RNZ ..... 26
- الشكل (26) البنية المنشورة للمعقد  $[VOL_2.(H_2O)_2].2H_2O$  ..... 27
- الشكل (27) البنية المنشورة للمعقد  $[Cu(DAP).(H_2O).SO_4](H_2O)$  ..... 27
- الشكل (28) بنية المرتبطة المشتقة من الدابسون ..... 29
- الشكل (29) الطيف الحراري التفاضلي للدابسون ..... 30
- الشكل (30) بنية الجسيمات النانوية للدابسون ..... 30
- الشكل (31) كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للمرتبطة BNAD وراسبها ..... 39
- الشكل (32) رواسب المعقدات اللامائية المحضرة من المرتبطة BNAD ..... 41
- الشكل (33) رواسب المعقدات المائية المحضرة من المرتبطة BNAD ..... 42
- الشكل (34) كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للمرتبطة THSB وراسبها ..... 43
- الشكل (35) رواسب المعقدات اللامائية المحضرة من المرتبطة THSB ..... 44
- الشكل (36) الرواسب الناتجة عن ترشيح محلول الدابسون DDS والبوليمير PVPK3O ..... 45
- الشكل (37) راسب معقد الفضة النانوية المصنع من المرتبطة DDS ..... 46
- الشكل (38) كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للمرتبطة DDST وراسبها ..... 47
- الشكل (39) مخطط بياني لدرجات انصهار المركبات الأولية DDS , DDST , PVPK-30 ..... 48
- الشكل (40) رواسب المعقدات المحضرة من المرتبطة DDST ..... 50
- الشكل (41) تأثير الـ DMSO في العزلات الجرثومية المدروسة ..... 50
- الشكل (42) تحضير المعلق الجرثومي ..... 51
- الشكل (43) تحضير مولر هنتون ..... 51
- الشكل (44) تحضير الاغار المغذي ..... 52
- الشكل (45) فرش العينات على اطباق بتري ..... 52
- الشكل (46) فرش الجراثيم على اطباق بتري ..... 53
- الشكل (47) عزلة من فطر الأسبرجلس ..... 53
- الشكل (48) آلية تحضير المرتبطة BNAD ..... 56

- الشكل (49) طيف الأشعة تحت الحمراء المرتبطة BNAD في KBr ..... 57
- الشكل (50) طيف الأشعة فوق البنفسجية المرتبطة BNAD في الايتانول ..... 58
- الشكل (51) طيف NMR-H1 المرتبطة BNAD في CH<sub>3</sub>OH ..... 59
- الشكل (52) طيف NMR-H1 الموسع المرتبطة BNAD في CH<sub>3</sub>OH ..... 59
- الشكل (53) البنية المنشورة للمرتبطة BNAD ..... 59
- الشكل (54) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Cu(BNAD)Cl<sub>2</sub>] ومقارنته مع طيف المرتبطة BNAD في KBr ..... 62
- الشكل (55) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Ni(BNAD)Cl<sub>2</sub>] ومقارنته مع طيف المرتبطة BNAD في KBr ..... 63
- الشكل (56) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Co(BNAD)Cl<sub>2</sub>] ومقارنته مع طيف المرتبطة BNAD في KBr ..... 64
- الشكل (57) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Cu(BNAD).(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].Cl<sub>2</sub>] ومقارنته مع طيف المرتبطة BNAD ..... 65
- الشكل (58) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Ni(BNAD).(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].Cl<sub>2</sub>] ومقارنته مع طيف المرتبطة BNAD ..... 66
- الشكل (59) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Co(BNAD).(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.Cl<sub>2</sub>] ومقارنته مع طيف المرتبطة BNAD ..... 67
- الشكل (60) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد النحاس [Cu(BNAD)Cl<sub>2</sub>] في مذيب الايتانول ..... 69
- الشكل (61) طيف الأشعة فوق البنفسجية لمعقد النيكل [Ni(BNAD)Cl<sub>2</sub>] في مذيب الايتانول ..... 69
- الشكل (62) طيف الأشعة المرئية لمعقد النيكل [Ni(BNAD)Cl<sub>2</sub>] في مذيب الايتانول ..... 70
- الشكل (63) طيف الأشعة فوق البنفسجية لمعقد الكوبالت [Co(BNAD)Cl<sub>2</sub>] في مذيب الايتانول ..... 70
- الشكل (64) طيف الأشعة المرئية لمعقد الكوبالت [Co(BNAD)Cl<sub>2</sub>] في مذيب الايتانول ..... 70
- الشكل (65) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمرتبطة BNAD في مذيب DMSO ..... 72
- الشكل (66) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمعقد [Cu(BNAD).(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].Cl<sub>2</sub>] في مذيب DMSO ..... 72
- الشكل (67) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمعقد [Ni(BNAD).(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].Cl<sub>2</sub>] في مذيب DMSO ..... 73
- الشكل (68) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمعقد [Co(BNAD).(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.Cl<sub>2</sub>] في مذيب DMSO ..... 73
- الشكل (69) البنية المنشورة لمعقدات المرتبطة BNAD ..... 76
- الشكل (70) طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة THSB في KBr ..... 77
- الشكل (71) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمرتبطة THSB في مذيب DMSO ..... 78
- الشكل (72) طيف NMR-H<sup>1</sup> للمرتبطة THSB في CH<sub>3</sub>OH ..... 79
- الشكل (73) البنية المنشورة للمرتبطة THSB ..... 84
- الشكل (74) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Co(THSB)Cl<sub>2</sub>] ومقارنته مع طيف المرتبطة THSB في KBr ..... 82
- الشكل (75) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Ni(THSB)].Cl<sub>2</sub>] ومقارنته مع طيف المرتبطة THSB في KBr ..... 83
- الشكل (76) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Cu(THSB)].Cl<sub>2</sub>] ومقارنته مع طيف المرتبطة THSB في KBr ..... 84
- الشكل (77) طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعقد [Co(THSB)Cl<sub>2</sub>] في مذيب DMSO ..... 86
- الشكل (78) طيف الأشعة المرئية للمعقد [Co(THSB)Cl<sub>2</sub>] في مذيب DMSO ..... 86
- الشكل (79) طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعقد [Ni(THSB)Cl<sub>2</sub>] في مذيب DMSO ..... 87
- الشكل (80) طيف الأشعة المرئية للمعقد [Ni(THSB)Cl<sub>2</sub>] في مذيب DMSO ..... 87
- الشكل (81) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمعقد [Cu(THSB)].Cl<sub>2</sub>] في مذيب DMSO ..... 87
- الشكل (82) البنية المنشورة لمعقدات المرتبطة THSB ..... 89
- الشكل (83) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لعينة الدواء ومقارنته مع الطيف المرجعي في KBr ..... 90
- الشكل (84) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للسواغ ومقارنته مع الطيف المرجعي في KBr ..... 91
- الشكل (85) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمادة الفعالة ومقارنته مع الطيف المرجعي في KBr ..... 91
- الشكل (86) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة DDS في KBr ..... 92
- الشكل (87) طيف الأشعة فوق البنفسجية للمرتبطة DDS في CH<sub>3</sub>OH ومقارنته مع الطيف المرجعي ..... 93
- الشكل (88) طيف H-NMR1 للمرتبطة DDS في CH<sub>3</sub>OH ومقارنته مع الطيف المرجعي ..... 94
- الشكل (89) البنية المنشورة للمرتبطة DDS ..... 94
- الشكل (90) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد النانوي ومقارنته مع طيف المرتبطة DDS في KBr ..... 95
- الشكل (91) طيف الأشعة فوق البنفسجية لمعقد الفضة النانوي ..... 96
- الشكل (92) صورة مجهر الماسح الالكتروني لسطح معقد الفضة النانوي ..... 96
- الشكل (93) البنية المنشورة لمعقد الفضة النانوي ..... 98
- الشكل (94) صور المجهر الالكتروني لسطوح بلورات بعض المعقدات المحضرة ..... 98
- الشكل (95) طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة (DDST) في (KBr) ..... 99
- الشكل (96) طيف الأشعة UV-VIS للمرتبطة DDST في الميثانول ..... 100
- الشكل (97) طيف H-NMR1 للمرتبطة DDST في DMSO ..... 101
- الشكل (98) البنية المنشورة للمرتبطة DDST ..... 102

- الشكل (99) طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لمعقد النحاس و مقارنته مع طيف المرتبطة DDST في KBr ..... 103
- الشكل (100) طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لمعقد الكوبالت و مقارنته مع طيف المرتبطة DDST في KBr ..... 104
- الشكل (101) طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لمعقد النيكل و مقارنته مع طيف المرتبطة DDST في KBr ..... 105
- الشكل (102) طيف الأشعة فوق البنفسجية لمعقد النيكل في مذيب الميثانول ..... 107
- الشكل (103) طيف الأشعة المرئية لمعقد النيكل في مذيب الميثانول ..... 107
- الشكل (104) طيف الأشعة فوق البنفسجية -المرئية لمعقد النحاس في مذيب الميثانول ..... 107
- الشكل (105) طيف الأشعة فوق البنفسجية -المرئية للمرتبطة DDST في مذيب DMSO ..... 108
- الشكل (106) طيف الأشعة فوق البنفسجية -المرئية لمعقد الكوبالت في مذيب DMSO ..... 108
- الشكل (107) البنية المنشورة لمعقدات المرتبطة DDST ..... 110
- الشكل (108) المنحني الحراري التفاضلي للمعقد  $[Ni(THSB)Cl_2]$  ..... 110
- الشكل (109) المنحني الحراري التفاضلي للمعقد  $[Co_2(DDST)Cl_4]$  ..... 111
- الشكل (110) المنحني الحراري التفاضلي للمعقد  $[Ni(BNAD)Cl_2]$  ..... 111
- الشكل (111) المنحني البياني العلاقة بين معدل الحماية وتركيز المثبط (BNAD) ..... 113
- الشكل (112) المنحني البياني العلاقة بين معدل الحماية وتركيز المثبط  $[Ni(BNAD)Cl_2]$  ..... 114
- الشكل (113) المنحني البياني العلاقة بين معدل الحماية وتركيز المثبط (DDST) ..... 115
- الشكل (114) جرثومة المكورات العنقودية الذهبية ..... 117
- الشكل (115) جرثومة الإشريكية القولونية ..... 117
- الشكل (116) جرثومة الزائفة الزنجارية ..... 117
- الشكل (117) فطر العفن الأسود (الأسبرجلس) ..... 117
- الشكل (118) فطر الكانديدا ..... 117
- الشكل (119) نتائج الفعالية الحيوية للمرتبطة DDST ومعقدها بالتركيزين ..... 118
- 12-25mg/ml على جراثيم المكورات العنقودية الذهبية ..... 118
- الشكل (120) نتائج الفعالية الحيوية للمرتبطة DDST ومعقدها بالتركيزين ..... 118
- 12-25mg/ml على جراثيم الإشريكية القولونية ..... 118
- الشكل (121) نتائج الفعالية الحيوية للمرتبطة DDST بالتركيزين 12-25mg/ml على فطر الكانديدا ..... 118
- الشكل (122) نتائج الفعالية الحيوية للمعقد  $[Cu_2(DDST)Cl_4]$  بالتركيزين 12-25mg/ml على فطر الكانديدا ..... 119
- الشكل (123) فعالية المرتبطات على جراثيم المكورات العنقودية وعلى الإشريكية القولونية وعلى الزائفة الزنجارية ..... 120
- الشكل (124) فعالية المرتبطات على فطر العفن الأسود ..... 120
- الشكل (125) فعالية المرتبطات على فطر الكانديدا ..... 120
- الشكل (126) مخطط بياني لنتائج الفعالية الحيوية للمركبات على الجراثيم ..... 121
- الشكل (127) مخطط بياني لنتائج الفعالية الحيوية للمركبات على الفطريات ..... 122

## جدول لبعض الاختصارات والمصطلحات العلمية الواردة في الأطروحة

الاختصار	الاسم باللغة العربية	الاسم باللغة الأجنبية
FT-IR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء الموددة بمحول فورييه	Fourier transform- Infra Red spectroscopy
Uv-Vis	مطيافية الأشعة المرئية والفرق بنفسجية	Ultra violet - visible
H <sup>1</sup> -NMR	مطيافية الطنين النووي المغناطيسي البروتوني	Proton Nuclear Magnetic Resonance
E.coli	الجرثومة الإشريكية	Escherichia coli
D	الديتريوم (نظير الهيدروجين)	Deuterium
ThCA	ثيوفين-2-كاربالدهيد	Thiophene-2 carbaldehyde
PNAP	بارا نيترو أسيتوفينون	P-nitro Acytophenone
BD	2,1- البنزن ثنائي أمين	1,2-benzene diamine
BNAD	2,1-بيس (4-نترو أسيتوفينيل) ثنائي أمينو البنزن	[N,N-(1,2- benzene)bis(4- (nitrobenzene-1- yl)ethanimine]
THSB	2,1-بيس (ثيوفينيل ميثيلدين) ثنائي أمينو البنزن	[N,N-(1,2- benzene)bis(1- (thiophen-2- yl)methanimine]

4,4-Di amino di phenyl sulfone	4,4- ثنائي أمين ثنائي فينيل سلفون	DDS
[N,N-(1,4-diphenylsulfone)bis-(thiophen-2-yl)methanimine]	4,4-بيس (ثيو فينيل ميثيلدين) ثنائي أمين ثنائي فينيل السلفون	DDST
Di methyl sulfoxide	ثنائي ميثيل سلفوكسيد	DMSO
Differential scanning calorimetry	المسح التفاضلي الحراري	DSC
Melting point	نقطة الانصهار	M.P °C
	ارتباط معدن - نتروجين	M-N
	ارتباط معدن – أوكسجين	M-O
	ارتباط معدن – كبريت	M-S
	ارتباط معدن – مرتبطة	M-L
	درجة سليسيوس	°C
	الطول الموجي الأعظم	$\lambda_{\max}$
Ethanol	إيثانول	EtOH
Scanning electron microscope	مجهر الماسح الالكتروني	SEM

# ملخص البحث

1. تم في هذا البحث اصطناع ثلاث مرتبطات أسس شيف جديدة ومرتبطة ناتجة عن فصل وتنقية مادة فعالة دوائياً :

المرتبطة الأولى وتسمى :

[N,N`-(1,2-benzene)bis(4-(nitrobenzene-1-yl)ethanimine) (BNAD) ولها الرمز

المرتبطة الثانية وتسمى :

[N,N`-(1,2-benzene)bis(1-(thiophen-2-yl)methanimine) (THSB) ولها الرمز

المرتبطة الثالثة وتسمى :

[N,N`-(1,4-diphenylsulfone)bis-(thiophen-2-yl)methanimine) (DDST) ولها الرمز

المرتبطة الرابعة وتسمى : 4,4-Di amino di phenyl sulfone ولها الرمز (DDS)

2. حُصِرَت بعض المعقدات المعدنية للمرتبطات السابقة من خلال تفاعلاتها مع بعض أيونات

المعادن الانتقالية  $M = [Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}]$  ; ونسبة مولية (1:1) مرتبطة : معدن على

التوالي من أجل المرتبطتين العضويتين (BNAD) ، (THSB) وتشكلت معقدات أحادية

النوى كهرلينية وغير كهرلينية ، أما من أجل المرتبطة المعزولة من عينة دوائية (DDS) التي

تم فصلها وتنقيتها من دواء مضاد فطري يدعى الدابسون فقد تشكل معقدها النانوي من تفاعل

المرتبطة DDS مع نترات الفضة النانوية و تبين أنه معقد أحادي النوى غير كهرليني ونسبة

ارتباط (1:1) مرتبطة : معدن أيضاً ، بينما من أجل المرتبطة (DDST) فكانت بنسبة مولية

(2:1) مرتبطة : معدن على التوالي وتشكلت معقدات ثنائية النوى غير كهرلينية ، والبنية

الفراغية لهذه المعقدات كانت رباعية التساند ماعدا المعقد  $[Co(BNAD)_2.(H_2O)_2.Cl_2]$

فكان سداسي التساند وبنيتة الفراغية ثماني وجوه

3. سُجِّلَت بعض الخصائص الفيزيائية والطيفية للمرتبطات و معقداتها بواسطة مطيافية الأشعة تحت

الحمراء (FT-IR) ومطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) ومطيافية الطنين النووي

المغناطيسي (NMR) إضافة الى الترميد والمسح الحراري التفاضلي (DSC) ، ومجهر الماسح

الالكتروني (SEM)، وتم استنتاج الترابط في بنية المعقدات بالاعتماد على الدراسة الطيفية والفيزيائية

، كما درست فعالية بعض المعقدات المحضرة مشطباتٍ للتآكل ومضاداتٍ جرثومية وفطرية .

4. حُصِرَ معقد نانوي للفضة ، وذلك بتفاعل المرتبطة (DDS) مع نترات الفضة النانوية ، إذ بينت صورة مجهر الماسح الالكتروني لسطح معقد الفضة النانوي أنَّ متوسط حجم الحبيبة النانوية يساوي 57.5nm للحبيبة النانوية وشكلها شبه كروي.
5. جميع المعقدات المحضرة مواد صلبة لعدم تأثرها بالرطوبة والهواء وبدرجات انصهار عالية مما يشير إلى تشكل معقدات ثابتة ومستقرة ، وذلك بالاعتماد على نتائج DSC.
6. دُرِس تأثير الفعالية البيولوجية لكل من المرتبطة (DDST) و معقدها مع أيون النحاس (II) تجاه الجراثيم والفطريات ، وفعالية كل من المرتبطات الثلاثة DDS , THSB , BNAD وأعطت فعالية عالية تجاه كل من الجراثيم سلبية الغرام و إيجابية الغرام ، ونواتجها تثبيط كامل لنمو تلك الجراثيم والفطريات المدروسة فكانت فعاليتها بالترتيب  $BNAD < THSB < DDS$  عند التركيز 100 ميكروغرام /مل.
7. دُرِسَت مقدرة كل من المرتبطة (BNAD) ومعقدها مع أيون النيكل (II) وكذلك مقدرة المرتبطة (DDST) مثبطاتٍ لتآكل مسرى الفولاذ في محلول ملحي من ماء البحر، حيث لم تحقق المركبات حماية عالية للفولاذ من التآكل عند التركيز (0.0049 g/l) .

### الكلمات المفتاحية :

الدابسون ، معقدات ثنائية النوى، رباعية التساند، سداسي التساند ، ثماني وجوه ، الجراثيم سلبية الغرام و إيجابية الغرام .



**-I**

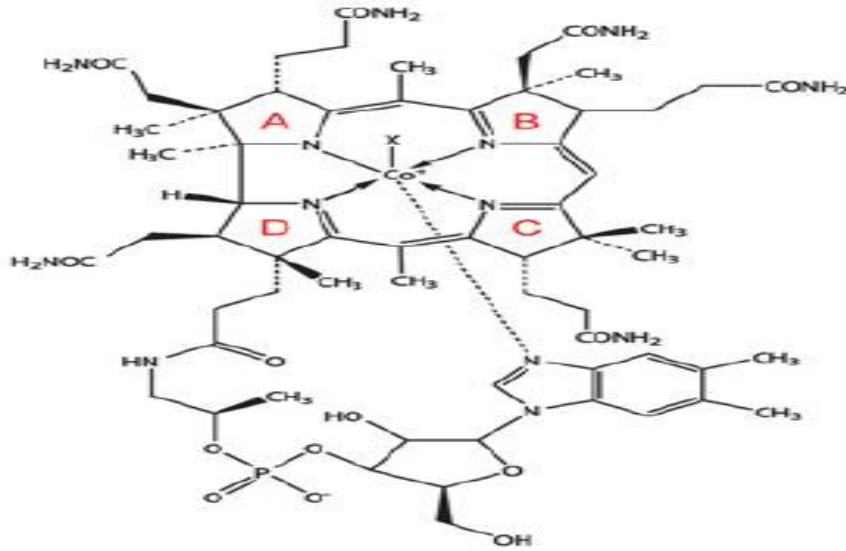
**الجزء النظري**

# **THEORETICAL SECTION**

## I-1- المقدمة :INTRODUCTION

مازال اهتمام الباحثين مركزاً على اصطناع مركبات تساندية معقدة ، لما لها من أهمية تطبيقية في مختلف مجالات العلوم الكيميائية والصيدلانية وانطلقت دراستنا لتسليط الضوء على مركبات أسس شيف مشتقة من مواد أولية دوائية جديرة بالذكر كدواء الدابسون ، حيث تملك معقدات معدنية ذات تراكيب كيميائية مميزة ومستقرة حرارياً تتباعد فيها جزيئات المرتبطة المتحددة بذرة المعدن عن بعضها البعض لأسباب فراغية تحيط بذرة المعدن و ترتبط معها بروابط تساندية ، وكأمثلة على المركبات التساندية

فيتامين B<sub>12</sub>



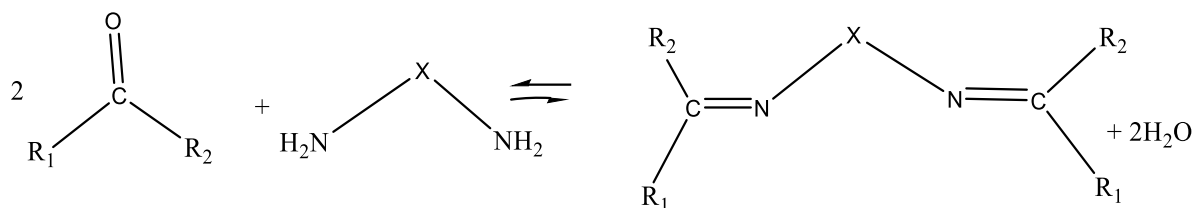
; X = F, Cl, Br, I

الشكل (1) بنية فيتامين B<sub>12</sub>

## I-2- أهمية المعقدات المعدنية :

أبدت المعقدات المعدنية للعناصر الانتقالية لمرتبطات أسس شيف ثنائية الأمين فعالية طبية مهمة حيث يمكن استخدامها في التطبيقات السريرية (المرضية) في تنشيط الأنزيمات كما أن لها العديد من الاستخدامات المميزة مثل (النشاط الإشعاعي - تصميم المركبات العضوية - معدنية....)<sup>[1-2]</sup> ، ولها فعالية بيولوجية مهمة لثباتيتها الحرارية العالية و اصطناع هذه المعقدات يشمل ربطاً مباشراً بين ذرة المعدن الانتقالي التي تحوي مدارات d و f ممتلئة جزئياً بالالكترونات وبين ذرات أخرى غير ذرة الكربون مثل الأوكسجين والنيتروجين والكبريت والفوسفور ، فهي تستخدم مضادات للبكتيريا والجراثيم والفطريات والسرطانات والأورام والحساسية ، وخاصة التي تدعى بأسس شيف الجسرية والمتناظرة<sup>[3-4]</sup> ، فكانت خافضات للحرارة و الضغط ، وتستخدم في صناعة الأغذية ، وصناعة الأصبغة والحفازات ، ومضادات

للأكسدة وفي صناعة الكيماويات الزراعية [5-10] والمعادلة العامة لاصطناع أسس شيف الجسرية هي:



; R<sub>1</sub>=H or AkyI group , R<sub>2</sub>= Phenyl or substituted Phenyl , X=AryI or Alkyl group

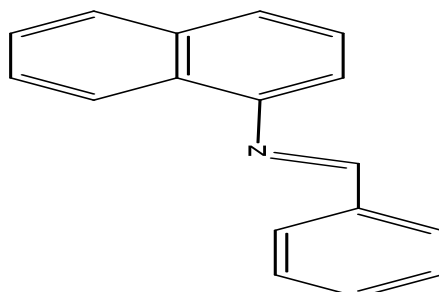
وقد دُرست امكانية استخدام بعض المعقدات اللاعضوية بوصفها مواد توقف أو تعيق عمل التآكل ، حيث بين الباحث Attar وزملاؤه القدرة التثبيطية العالية تبلغ 3.5% لكل من معقدات الزنك و الكوبالت والمنغنيز المطبقة على سطح معدن الفولاذ الكربوني في وسط من المحلول الملحي من كلوريد الصوديوم في حين أن معقد النحاس لم يبد أي تثبيط للتآكل في نفس الوسط ، وذلك بسبب عدم تشكل طبقة رقيقة (Film) على السطح المعدني ، إذ ان ترسب جزيئات النحاس على سطح الفولاذ المعدني يؤدي إلى اقتران كلفاني (مسريين كاتودي وأنودي في محلول ملحي) و زيادة مساحة سطح القطب الفعال ، مما يؤدي إلى انخفاض مقاومة نقل الشحنة ، وتم تأكيد هذه النتائج بالمجهر الالكتروني (SEM) [11].

تدعى مشتقات أسس شيف ثنائية الأمين (المرتبطات المستخدمة في هذا البحث) الناتجة من تكاثف زمرة الكربونيل في الالدهيدات أو الكيتونات مع الأمينات الأولية عطرية كانت أو اليغاتية والحاوية على مجموعتي آزوميثين بعدة أسماء كالإيمينات [12] Imines أو الإينلات [13] anils وإن وجود رابطة مستقطبة بين الكربون والنيتروجين في هذه المركبات يجعلها مواد أولية مناسبة في عمليات الاصطناع العضوي غير المتجانس التي تحوي على ذرات متغايرة في صيغتها المجملة [14] .

### I-3-أهمية المرتبطات الحاوية على ذرات مانحة N, S, O و معقداتها :

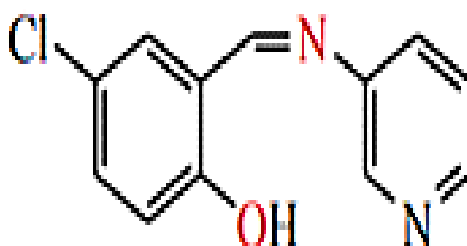
تعتمد أهمية المعقدات المعدنية التي تحوي على مرتبطات مانحة N,O,S بشكل رئيسي على المرتبطات المحيطة بالذرة المعدنية المركزية (Ligands) ، وهنا نلقي الضوء على المركبات الايمينية (imines) لتمتعها بقدرة عالية على التساند مع الايونات المعدنية السامة [15] وتشكل معقدات معدنية مستقرة ذات أهمية كبيرة في مجال الصناعات الكيميائية والدوائية [16] ، لذلك تزايد اهتمام العلماء على اصطناع هذه المرتبطات والتي تحتوي على ذرات مختلفة حيث تؤدي دوراً كبيراً في المجال البيولوجي مثل المرتبطات الحاوية على ذرات مانحة ميزوميرياً ، وفي تطوير المعالجة الكيميائية وحفازات لعمليات الأكسدة ومبيدات للآفات الزراعية [17] ، و صُنفت هذه المرتبطات اعتماداً على اختلاف قدرتها على منح الالكترونات لتشكيل روابط تساندية إلى:

- أسس شيف أحادية السن من النوع X : هي التي تملك ذرة مانحة واحدة ولأن كون الصفة الأساسية لمجموعة الايمين  $C=N$  غير قوية نظراً لانخفاض أساسية هذه المجموعة ، لذلك نجد أن معظم معقداتها لها استقرار منخفض نسبياً <sup>[18]</sup> ، وكمثال على أسس شيف أحادية السن نذكر المرتبطة في الشكل (2) <sup>[19]</sup> :



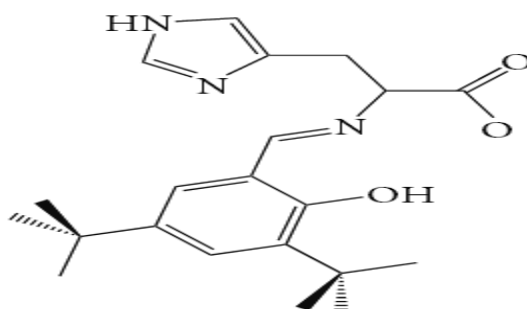
الشكل (2) مرتبطة أساس شيف أحادية السن

- أسس شيف ثنائية السن من النوع (X-Y) : هي التي تملك ذرتين مانحتين في المرتبطة كما في الشكل (3) حيث يمكن الحصول على المرتبطة من النوع (N-O) من تكاثف مشتق كربونيلي مع أمين أولي بنسبة مولية (1:1) <sup>[20]</sup> :



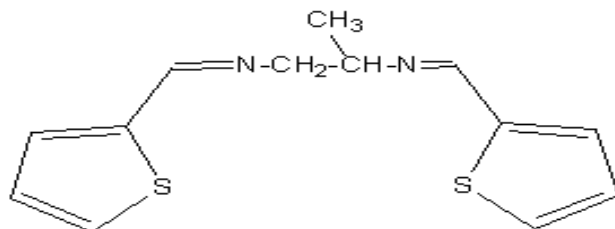
الشكل (3) مرتبطة أساس شيف ثنائية السن

- أسس شيف ثلاثية السن من النوع (X-Y-Z) : يشير هذا النوع الى توافر ثلاث ذرات مانحة في المرتبطة يمكنها منح الكثافة الالكترونية ، وتشكل روابط تساندية لتكوين المعقد المعدني ومثال على ذلك نذكر المرتبطة من النوع (N-O-O) في الشكل الآتي <sup>[21]</sup> :



الشكل (4) مرتبطة أساس شيف ثلاثية السن

- أسس شيف رباعية السن من النوع (X-Y-Z-T) : يشير هذا النوع الى توافر أربع ذرات مانحة في المرتبطة يمكنها منح الكثافة الالكترونية ، وتشكل روابط تساندية لتكوين المعقد المعدني<sup>[22]</sup> ونذكر مثال على ذلك المرتبطة من النوع (N-N-S-S) في الشكل (5) .



النوع (N-N-S-S)

الشكل (5) مرتبطة أساس شيف رباعية السن من النوع (N-N-S-S)

#### 5-I- أهمية التطبيقات العملية :

- علم النانو : هو العلم الذي يتعامل مع المادة والنظم التي تتراوح أبعادها بين (1-100)nm كون أغلب التحسينات في الخصائص تحدث على مستوى هذه الأبعاد وكذلك التحكم بها على المستوى الذري أو الجزيئي فكثرة تنوع طرق تحضير جسيمات المواد النانوية في أبحاث مجال علم المواد والطاقة والطب وعلوم الحياة أعطت تسهلاً واضحاً لاستخدام تقنية النانو ، وتوسيع مجالاتها وتطبيقاتها في المحاصيل المعدلة وراثياً وفي تقنيات انتاج المواد الكيميائية الزراعية الدقيقة<sup>[23]</sup>.

#### • المواد النانوية :

بدايةً يجب أن تعرف معنى النانو وأهمية المقياس النانوي كمدخل للجسيمات النانوية ، فهي تعني القزم باللغة اللاتينية الذي يعني الشيء الصغير وهي تعادل مليار من المتر كوحدة قياس أما المقياس النانوي لجميع الجسيمات النانوية يجب ان يكون ضمن المدى من 1 نانومتر إلى 100 نانومتر مثل جسيمات الذهب النانوية 10 نانومتر ، جزيئة الماء 0.1 نانومتر وأنيبيب الكربون النانوية 5 نانومتر ، أو قد لا تكون أبداً أبعادها نانوية ، ولكنها تحتوي على سطحها مسامات بحجمها النانوي ، ويمكن لهذه المواد أن تكون مجموعات (عضوية) كالجسيمات الليبيدية<sup>[24]</sup> والجسيمات النانوية البوليميرية أو (غير العضوية) وزيادة المساحة السطحية نسبة للحجم النانوي يجعلها أكثر فاعلية و أكثرها شيوعاً الجسيمات النانوية الفضية وأكسيد الزنك النانوي<sup>[25]</sup> ، وأكثرها فاعلية جسيمات الذهب النانوية ، فالذهب معدن نبيل لا يتفاعل مع الرطوبة والهواء يستخدم لأغراض الزينة لكن عندما يكون على شكل جسيم نانوي يكون فعال جداً حيث أتاحت لها قتل البكتيريا خلال ثوان معدودة ، بسبب زيادة المساحة السطحية بالنسبة للحجم والسبب يعود إلى وجود عدد كبير من الذرات على السطح

تشارك بالتفاعلات الكيميائية وبذلك تزداد الفاعلية لتلك الجسيمات ويمكنها التعامل مع التفاعلات الحيوية التي تحدث داخل الخلايا بشكل أفضل ، كما تستخدم الجسيمات النانوية في التطبيقات الطبية كحاملات للدواء أو أدوات تصوير داخل الجسم.

ومن أهم الخصائص المميزة للمواد النانوية هو اللون حيث تتسم بخاصية امتصاص الضوء وتحويله سريعاً إلى حرارة تقتل الخلايا السرطانية والبكتيريا والخصائص الكيميائية وارتفاع درجة صلابة المواد الفلزية وسبائكها وازدياد مقاومتها على المستوى النانوي [26] ، إضافة إلى وزنها الخفيف وحجمها الصغير جداً والتفاعل الكيميائي الممتاز ، كما تتغير جميع خصائص هذه المواد في الحجم النانوي بما فيها بسبب استجابة جسيماتها الدقيقة للضوء والإجهاد الميكانيكي ، ويعود هذا التغير إلى سببين هما الزيادة النسبية السطحية ، والتأثير الكمي [27] ، وأهم الخصائص المميزة للمواد النانوية هي :

#### **A. الخصائص الكيميائية :**

تمتلك نشاطاً كيميائياً كبيراً بسبب الزيادة في مساحة السطح بالنسبة للحجم نظراً لتناهي صغرها وهذه الميزة تزيد من سطح تماسها مع الأجسام الأخرى، ووجود عدد كبير من الذرات على الأسطح الخارجية للمواد ومن أهم تطبيقاتها استخدامها في تحويل الغازات السامة إلى غازات غير سامة [28].

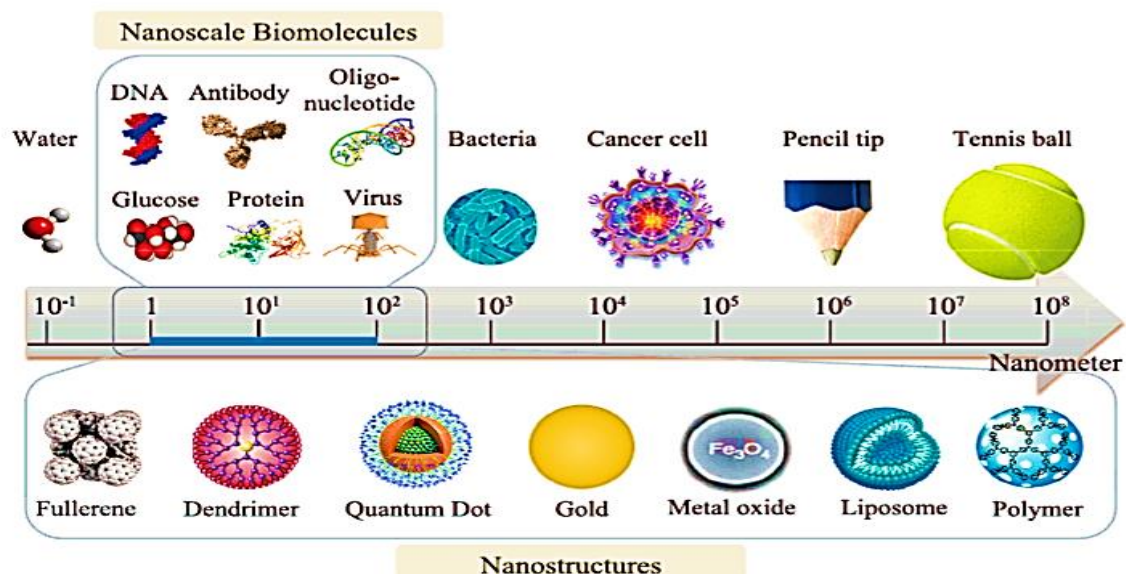
#### **B. الخصائص الحرارية:**

تتناقص قيم انصهار المادة مع تناقص مقاييس جسيماتها وهذا يعود إلى الزيادة السريعة في انتشار الحرارة على أسطحها الخارجية واختلاف مواضع وترتيب ذرات الفلز عما كان عليه .

#### **C. الخصائص البيولوجية:**

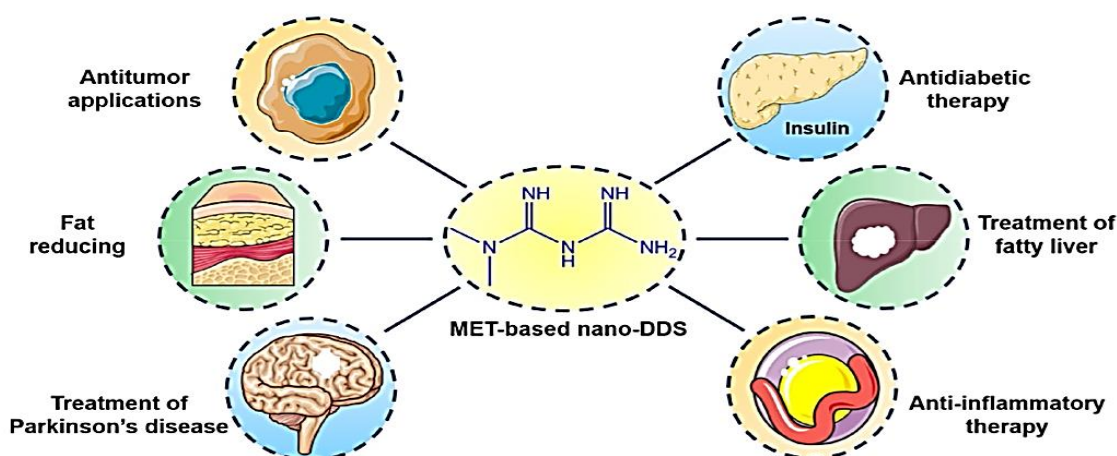
هذه المواد لديها القدرة على النفاذ واختراق الموانع البيولوجية التي تعيق وصول الأدوية والعقاقير العلاجية للجزء المصاب مثل أغشية المخ [29].

قامت عدة دراسات على تصنيف الجسيمات النانوية وكان لها تطبيقات اقتصادية عديدة، فيمكنها أن تدخل في تركيب كل من الجلوكوز والبروتينات والفيروسات والمضادات الحيوية وتضاعف DNA الداخل في تركيب البكتيريا والجسيمات الببتيدية تبعاً لأقطارها النانوية [30] كما في الشكل (6) :



الشكل (6) أقطار الجسيمات النانوية المتكاملة للجزيئات النانوية والحيوية

ونظراً لأهمية تقنية النانو الطبية والحيوية التي تسهل فعالية العلاج المضادة للسرطان بشكل كبير فقد أجريت دراسة على تحسين فعالية دواء الميتفورمين والذي يستخدم لعلاج مرض السكري وقد وجد أيضاً أنه جزيء متعدد الاستخدامات فله وظائف بيولوجية واسعة مثل فقدان الوزن ونشاط مضاد للشيخوخة ومضاد للسرطان ، كما يعد علاجاً للدهون المترسبة في الكبد وعلاجاً لداء باركنسون فعملية التحسين هذه كانت عن طريق تحسين كفاءة توصيل الميتفورمين لتكوّن مركبات نانوية متعددة الاستخدامات للأدوية الفعالة ، ويبين الشكل (7) تمثيلاً تخطيطياً للتطبيقات المتنوعة للنانو المشتق من دواء الميتفورمين ويشير الى التقدم الكبير الذي تم إحرازه في تحضير الجسيمات النانوية للميتفورمين [31]



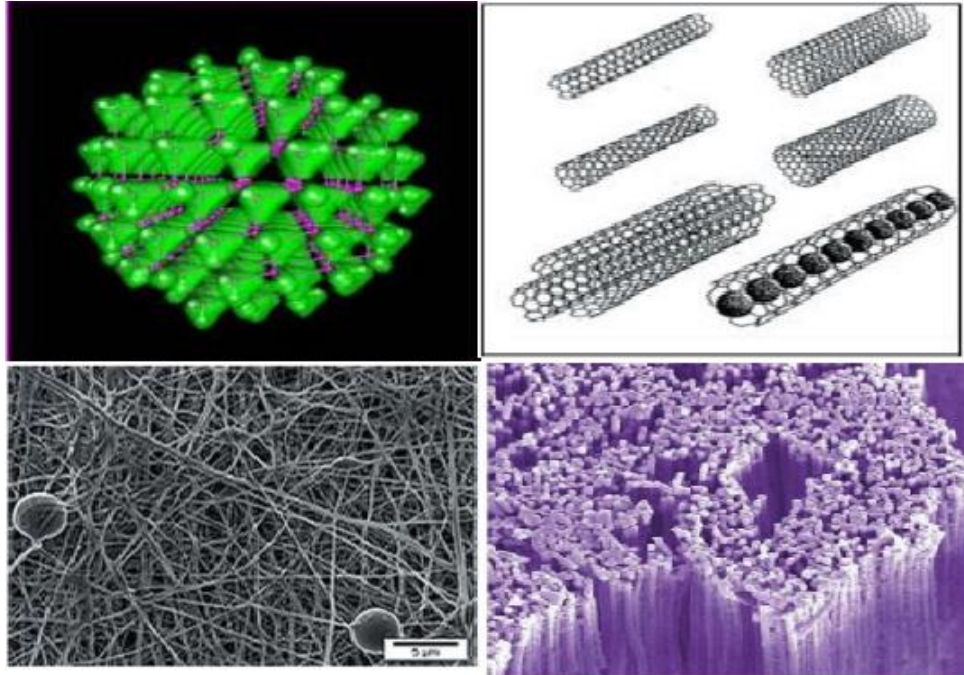
الشكل (7) تمثيل تخطيطي للتطبيقات المتنوعة للنانو المشتق من دواء الميتفورمين

#### • جسيمات الفضة النانوية *AgNps* :

تعد جسيمات الفضة النانوية من أكثر أنواع الجسيمات النانوية المعروفة (الجسيمات هي أجزاء دقيقة من المادة بينما الذرات فهي وحدات صغيرة تحتوي على عدة جسيمات والجزيئات هي تجمع لهذه



(الذرات) فهي ذات تطبيقات متعددة وتكلفة اقتصادية أقل ، حيث إن أيوناتها معروفة منذ القدم بخصائصها فقد استخدم قدماء المصريين الفضة في طلاء جميع الأواني المخصصة لحفظ الطعام وذلك لعدم تفاعله مع الطعام ، فضلاً عن امتلاكها فعالية مضادة لطيف واسع من البكتيريا الممرضة المقاومة للمضادات الحيوية وكانت تستخدم ضمادات للجروح نظراً لصغر حجم جزيئاتها ، ولأن بعض المضادات الحيوية أصبحت عديمة الفائدة في علاج الأمراض ، فقد سعت الدراسات إلى إنتاج مركب مؤلف من (جسيم نانوي + مضاد حيوي) لإنتاج عقار موجه بدقة للقضاء على السرطان ، فكانت جسيمات الفضة النانوية تتمتع بدرجة عالية في القضاء على البكتيريا والفطريات وعلى خلايا السرطان لذلك أصبح من الضروري إيجاد طرائق علاجية بديلة لإنتاج مواد فعالة ذات فائدة صحية وبدون آثار جانبية وغير مكلفة اقتصادياً وكانت جسيمات الفضة النانوية من الحلول البديلة حيث لا يستطيع الكائن المجهرى أن يطوّر مقاومته تجاهها بسهولة<sup>[32]</sup>، لأنها تقوم بتنشيط تضاعف DNA و تحدث ضرراً في الغشاء البلازمي للبكتيريا فتفقد الخلية المحتويات السيتوبلاسمية<sup>[33]</sup>، كما أنّ التغير في حجم وأبعاد الجسيمات النانوية يغير من خصائصها الفيزيائية نتيجة تأثير الحجز الكمي الناجم عن انخفاض الحجم ، ويتولد عزم ثنائي قطب قوي يقلل من طاقتها وينتج نمواً متباين الخواص ليعطي بنى نانوية مختلفة فتكون على هيئة صفائح ثلاثية الأضلاع متساوية السمك يبلغ سمكه 2nm بمتوسط طول جانبي يبلغ 50nm على هيئة كرات أو بهيئة أسلاك يقل قطرها عن نانومتر واحد وبأطوال مختلفة أو بهيئة أنابيب فقد تكون متعرجة أو مستقيمة أو خيزرانية أو بهيئة ألياف نانوية تكون مساحة سطحها الى حجمها كبير كما في الاشكال التالية فتكون مختلفة في الأبعاد النانوية<sup>[34-35]</sup>:



الشكل (8) صورة لأنواع مختلفة من الهياكل البنيوية للجسيمات النانوية



كما أن خصائص الانبعاث الضوئية للجسيمات النانوية كجسيمات الفضة أو الذهب أو أكسيد الزنك تتعلق بطريقة التصنيع فمثلاً عند التصنيع بطريقة Organometallique في درجة حرارة الغرفة ، حيث ينبعث اللون الاصفر أو الأزرق أو الأبيض<sup>[36]</sup>، كما أن الجسيمات النانوية هي أشباه موصلات ، لديها مقاومة أكبر بفضل الحجم المتناهي في الصغر من البلورات النانوية<sup>[37]</sup>.

#### • مثبطات التآكل :

يعرف التآكل حسب مفهوم هندسة التآكل على أنه تفاعل المواد الإنشائية الهندسية مع الوسط المحيط بها<sup>[29]</sup>، والذي يؤدي إلى الضرر والتخريب في خصائص هذه المواد<sup>[38]</sup>.

ومن أهم المثبطات التي تعيق عملية التآكل هي التي تعمل بالترسيب أو بالطلاء حيث تشكل طبقة سطحية فوق المعدن بالترسيب فتعيق العملية الأنودية بالإضافة إلى العملية الكاثودية ، و الطبقة المترسبة عادة هي أملاح معدنية أو معقدات عضوية قليلة الانحلالية.

كما تستخدم مثبطات التآكل كثيراً في محاليل تنظيف سطوح المعادن، وفي مجال صناعة النفط والغاز . وتستخدم عادةً بتركيزات تتراوح بين (0.01-0.1) %<sup>[39-40]</sup>.

وهذه المثبطات تخفض تيار التآكل بالتأثير على كلا التفاعلين الكاثودي والأنودي (استقطاب أنودي واستقطاب كاثودي)، ومن أمثلتها مثبطات الامتزاز التي تمثل المجموعة الأكبر من مثبطات التآكل، وغالباً ما تكون هذه المثبطات مواد عضوية تمتاز على سطح المعدن وتؤدي فعلاً مزدوجاً، فتجعل كلا النوعين من التفاعلات (الأنودية و الكاثودية) أقل فعالية ، كما أنّ التثبيط باستخدام المركبات الحاوية على ذرات مغايرة يعزى بشكل أساسي إلى امتزاز هذه المركبات على سطح المعدن، وكلما كان الامتزاز أكبر بسبب قوة الامتزاز وكمية المثبطات الممتزة كلما كان التثبيط أكبر، بالإضافة إلى طبيعة المثبط ، يعتمد مدى تثبيط التآكل على الحجم الجزيئي ، وشروط أبعاد السطح ، وطريقة امتزاز المثبط .

-II

الدراسة المرجعية

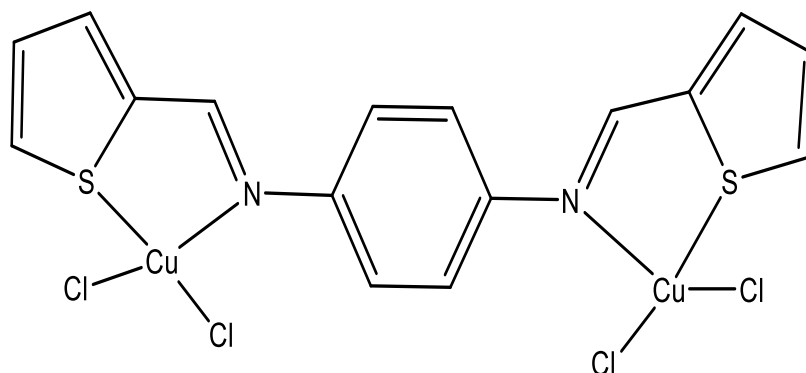
(Reference Study)

إن أول اكتشاف لمركبات أسس شيف (الايمنات) كان من قبل العالم هوغو جوزيف شيف ( Hugo Joseph Schiff ) و قد عُنون هذا الاكتشاف باسم (سلسلة جديدة من الأسس العضوية) ( A New Series of Organic Bases ) [41] ، حيث لقبها بالأسس مع أنها لم تستخدم أساساً بالمعنى التقليدي للكلمة [42] ، ثم تلاحت الأبحاث حول تحضير هذه المركبات ومعقداتها حتى يومنا هذا، وأن المعقدات المعدنية لهذه المرتبطات تتمتع بصيغ بنائية وأشكال هندسية مختلفة ولا بد من الإشارة هنا إلى بعض الصيغ التي تكونها هذه المعقدات وكيفية ارتباطها فضلاً عن شكل التساند بين الأيون المعدني وبين هذه المرتبطات ، فقد حضرت المرتبطتين  $L_1$  ,  $L_2$  التي صيغتهما على التوالي :

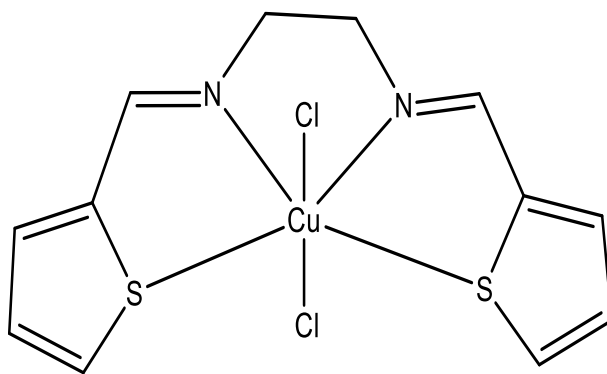
$L_1 = N,N'$  bis (2-MethylenThiophene)-1,4 phenylene diamine (MTPA)

$L_2 = N,N'$  bis (2- Methylene Thiophene) ethylenediamine (MTEA)

عن طريق تكاثف 1, 4- فنيولين دي امين مع 2- ثيوفين كاربالدهيد أما المرتبطة الثانية فهي من تكاثف 1, 4- ايتان دي امين مع 2- ثيوفين كاربالدهيد ، ومن ثم حضرت معقدات معدنية لهاتين المرتبطتين مع أيون النحاس وتبين من خلال الدراسة البيولوجية أن المعقدات المعدنية لها فعالية أعلى من أسس شيف المحضرة منها ويعود ذلك لتأثير أيونات المعادن على غشاء الخلية البكتيرية ، حيث لوحظ أن معقد النحاس لهذه المرتبطات المانحة له أنشطة فطرية هيكلية ومضادة للبكتيريا والجراثيم [43] ، وقد لوحظ أن المعقدات المحضرة بالنسبة للمرتبطة  $L_1$  تشكلت بنسبة مولية (2:1) لكل من المرتبطة والمعدن على التوالي بينما بالنسبة للمرتبطة  $L_2$  فتشكلت بنسبة مولية (1:1) لكل من المرتبطة والمعدن على التوالي ، وتسلك المرتبطات سلوك رباعية السن (tetradentate) إذ يكون التساند من خلال الذرات المانحة ( $N_2S_2$ ) لذرتي نتروجين في الأزوميثين وذرتي الكبريت العائدة لحلقة الثيوفين العطرية ، وأن الشكل الفراغي المتوقع لمعقد النحاس (II)  $[Cu_2L_1Cl_2]$  هو مربع مستوي (square planer) ، بينما يتخذ معقد النحاس للمرتبطة  $[CuL_2Cl_2]$  بنية ثماني السطوح (Octahedral)، كما في الشكلين (9,10) [44] .

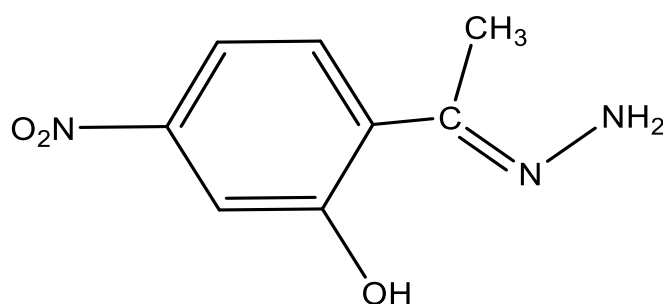


الشكل (9) البنية المنشورة لمعقد النحاس  $Cu_2L_1Cl_2$

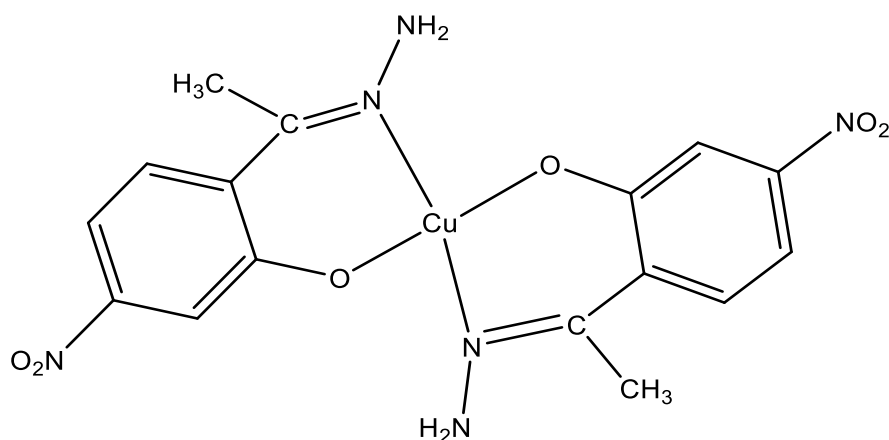


الشكل (10) البنية المنشورة لمعقد النحاس  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$

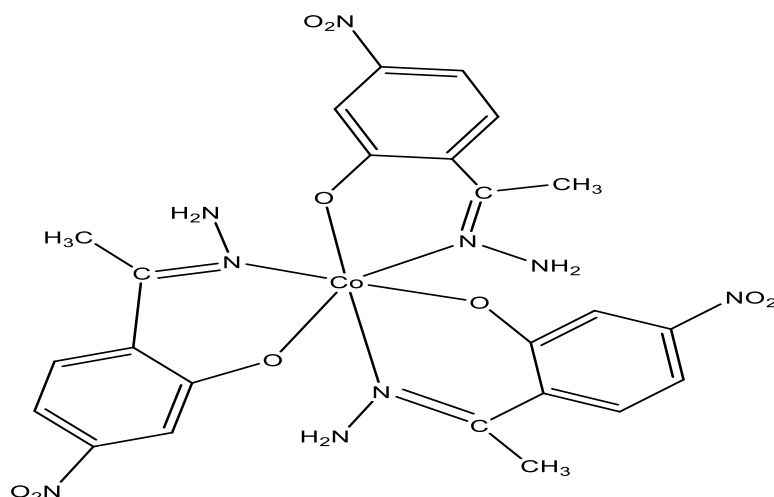
أبدت مرتبطات أسس شيف ثنائية السن ومعقداتها أهمية بالغة في المجال الحيوي حيث قام العالم مباشرة باصطناع المرتبطة 2-hydroxy-4-nitro acetophenone hydrazone في الشكل (11) ، واصطنعت معقداتها مع أيونات المعادن الانتقالية  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  فتميزت ببنى هندسية تبعاً للنسبة المولية ولشروط التفاعل كما في الأشكال (12,13) ، ووصفت الدراسة فكان معقد الكوبالت سداسي التساند ينحل بمذيب DMF ولا ينحل في الايتانول وبنيته الفراغية ثماني وجوه ، بينما معقد النحاس رباعي التساند ينحل بسهولة في الايتانول وبنيته الفراغية رباعي وجوه ، لم يتم التساند من خلال مجموعة الأمين منعاً من الاعاقة في حلقة التخلب مع أيون المعدن<sup>[45]</sup> .



الشكل (11) صيغة المركب 2-hydroxy-4-nitro acetophenone hydrazone

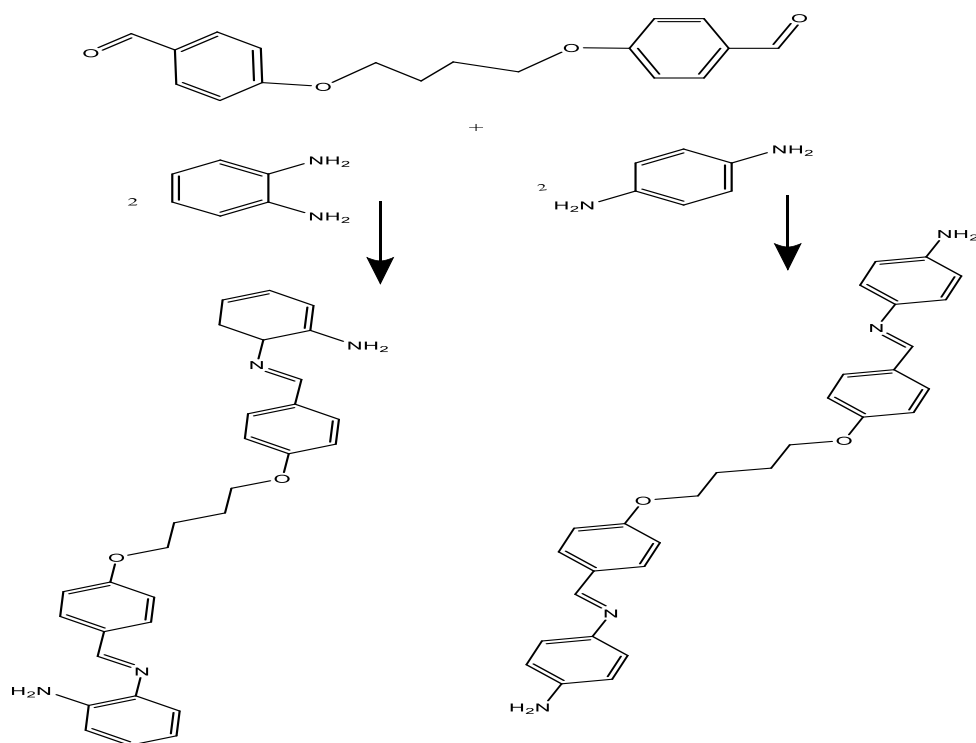


الشكل (12) البنية المنشورة للمعقد Bis-(2-hydroxy-4-nitroacetophenone hydrazone) Copper(II)



الشكل (13) البنية المنشورة للمعقد tris-(2-hydroxy-4-nitroacetophenone hydrazone) Cobalt(II)

حُضِرَ الماكبان أورتو وبارا للمركب فنيلين دي أمين عن طريق استخدام مركبين يختلفان بموقع مجموعة الامين (Tetramethyl-p-phenylenediamine, Tetramethyl-o-phenylenediamine) الشكل (14) ، وقد أظهر المركبان خصائص مختلفة في الانحلالية و الثبات الحراري و الخصائص الضوئية ، فمثلاً يبدي المركب بارا فنيلين دي أمين انحلالية أقل في المحلات العضوية الشائعة مقارنة بالمركب أورتو فنيلين دي أمين [46].

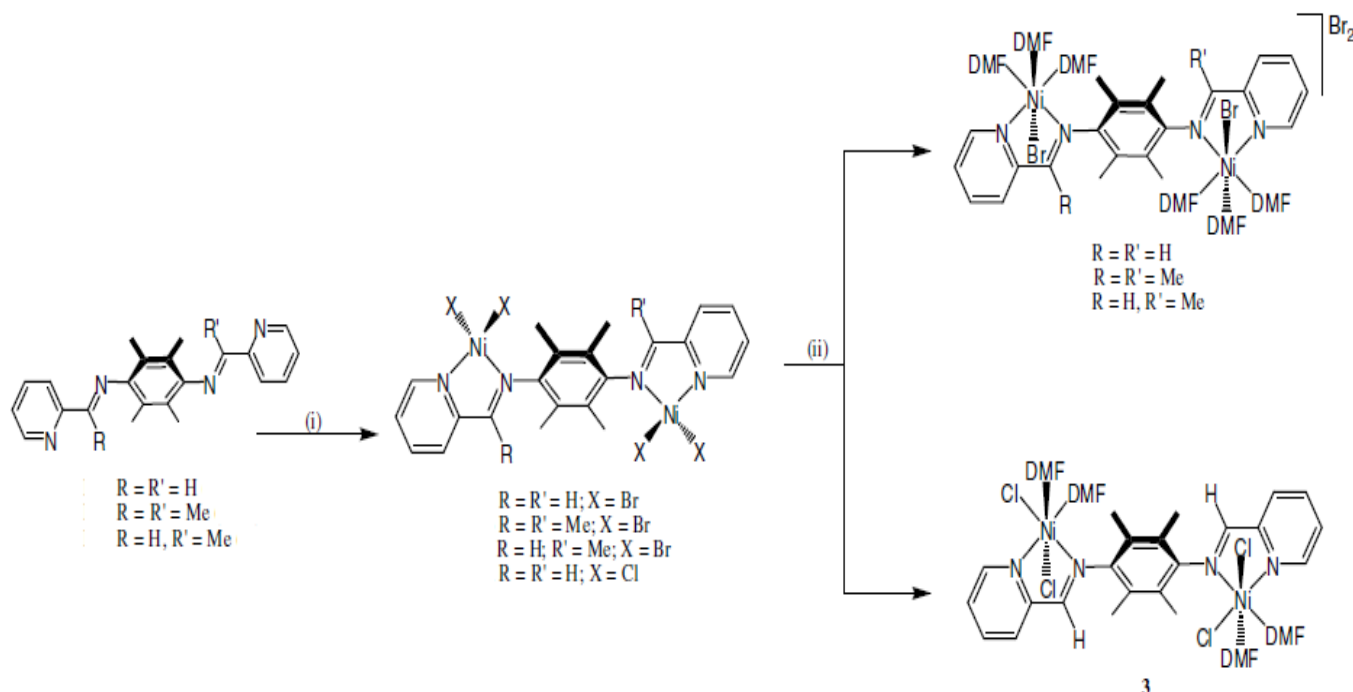


الماكب أورتو للمركب فنيلين دي أمين

الماكب بارا للمركب فنيلين دي أمين

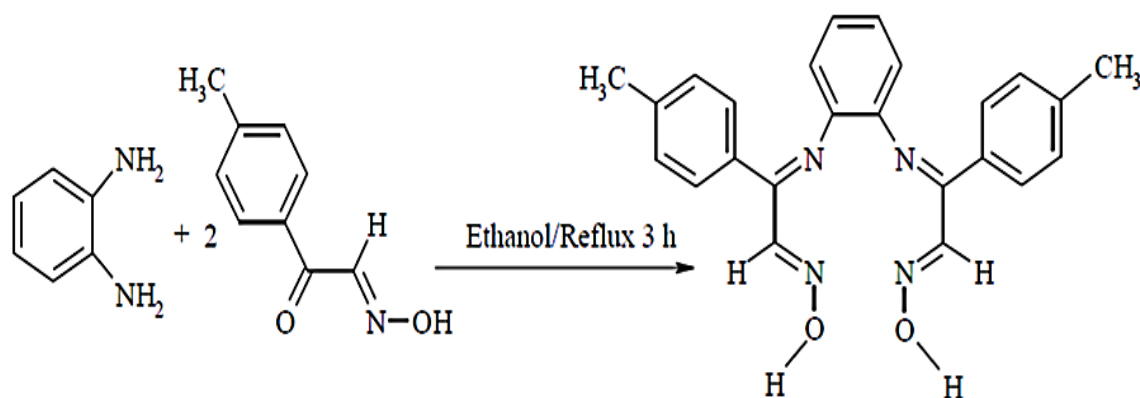
الشكل (14) الماكبان أورتو وبارا للمركب فنيلين دي أمين

والأمثلة على مركبات phenylenediamine كثيرة بما فيها المماكان أورثو وبارا نذكر منها المركب (Tetramethyl-p-phenylenediamine) حيث استُخدمت في تحضير مجموعة من المرتبطات الاليمينية ومعقداتها مع أيونات النيكل (الشكل (15)) ، ودُرست الخصائص الفيزيائية والكيميائية لها [47]

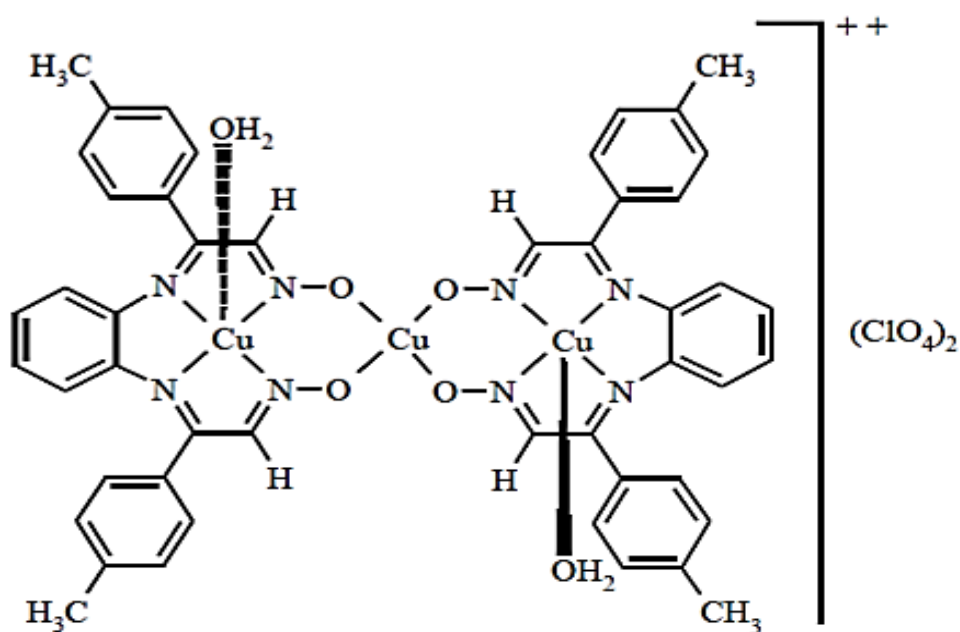


الشكل (15) تحضير معقدات الاليمينات (para)

كما قام الباحث كارابنارا بتحضير مرتبطة متعددة السن وتفاعلها مع أيون النحاس بنسبة مولية (3:2) مرتبطة : معدن على التوالي وتوضح المعادلة التالية معادلة تحضير المرتبطة متعددة السن :

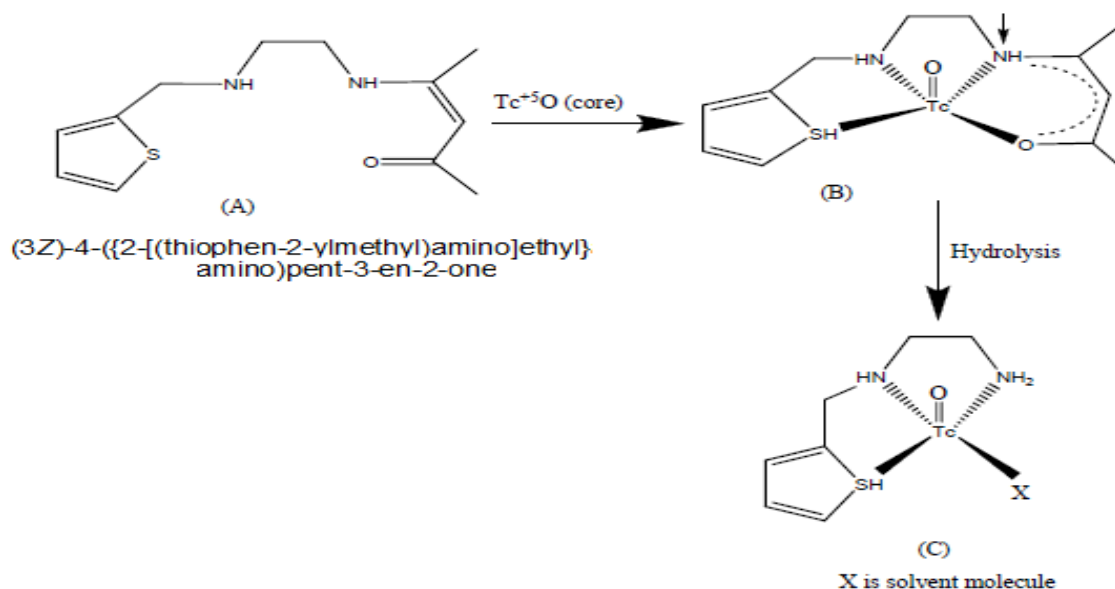


والبنية التالية هي البنية المنشورة لمعقد النحاس الناتج عن المرتبطة متعددة السن [48]:



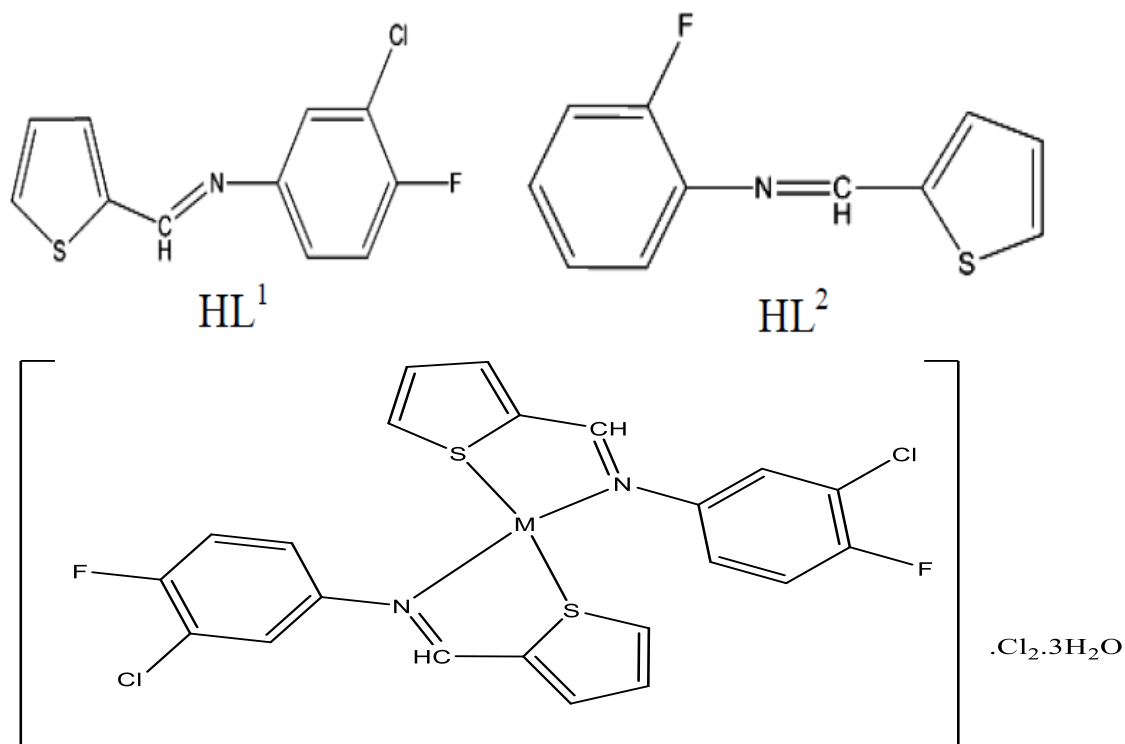
الشكل (16) البنية المنشورة لمعقد النحاس الناتج عن مرتبطة متعددة السن

ازداد استخدام المركبات الاليمية في الآونة الأخيرة التي تحتوي على حلقات متغايرة في تحضير المعقدات وذلك بسبب قدرتها الكبيرة على الارتباط بأيونات المعادن وتشكل معقدات معدنية ذات أهمية كبيرة في العديد من المجالات ، ومثال على ذلك تستخدم مشتقات التيوفين كاربألدهيد في تحضير الاليمينات ومعقداتها إذ تُشكل بتفاعلها مع معدن التكنيشيوم (Technethium) معقدًا معدنيًا كما في الشكل (17) ، ذا أهمية كبيرة في التطبيقات الطبية كدراسة نشاط الدماغ [49] .

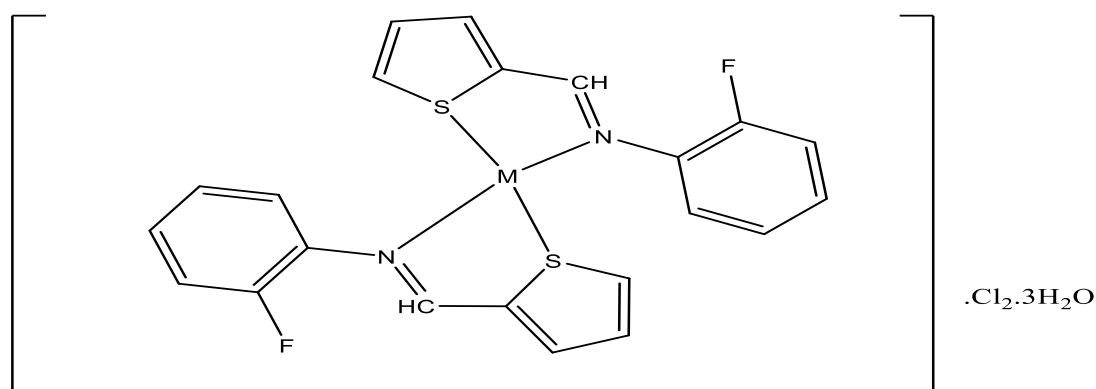


الشكل (17) تحضير معقد التكنيشيوم

كما استخدم المركب (thiophene-2-carboxaldehyde) في تحضير المرتبطتين ( $HL^1$ - $HL^2$ ) ثم حُضرت معقداتهما مع بعض أيونات المعادن الانتقالية (Co, Ni, Cu) الشكل (18) و دُرست كذلك خصائصها المضادة للبكتيريا والميكروبات حيث أظهرت النتائج بأن المعقدات المعدنية تتمتع بفعالية بيولوجية كبيرة مقارنة بالمرتبطتين<sup>[50]</sup> .



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



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

الشكل (18) مرتبطات أسس شيف المشتقة من ثيوفين-2- كربألهيد ومعدناتها

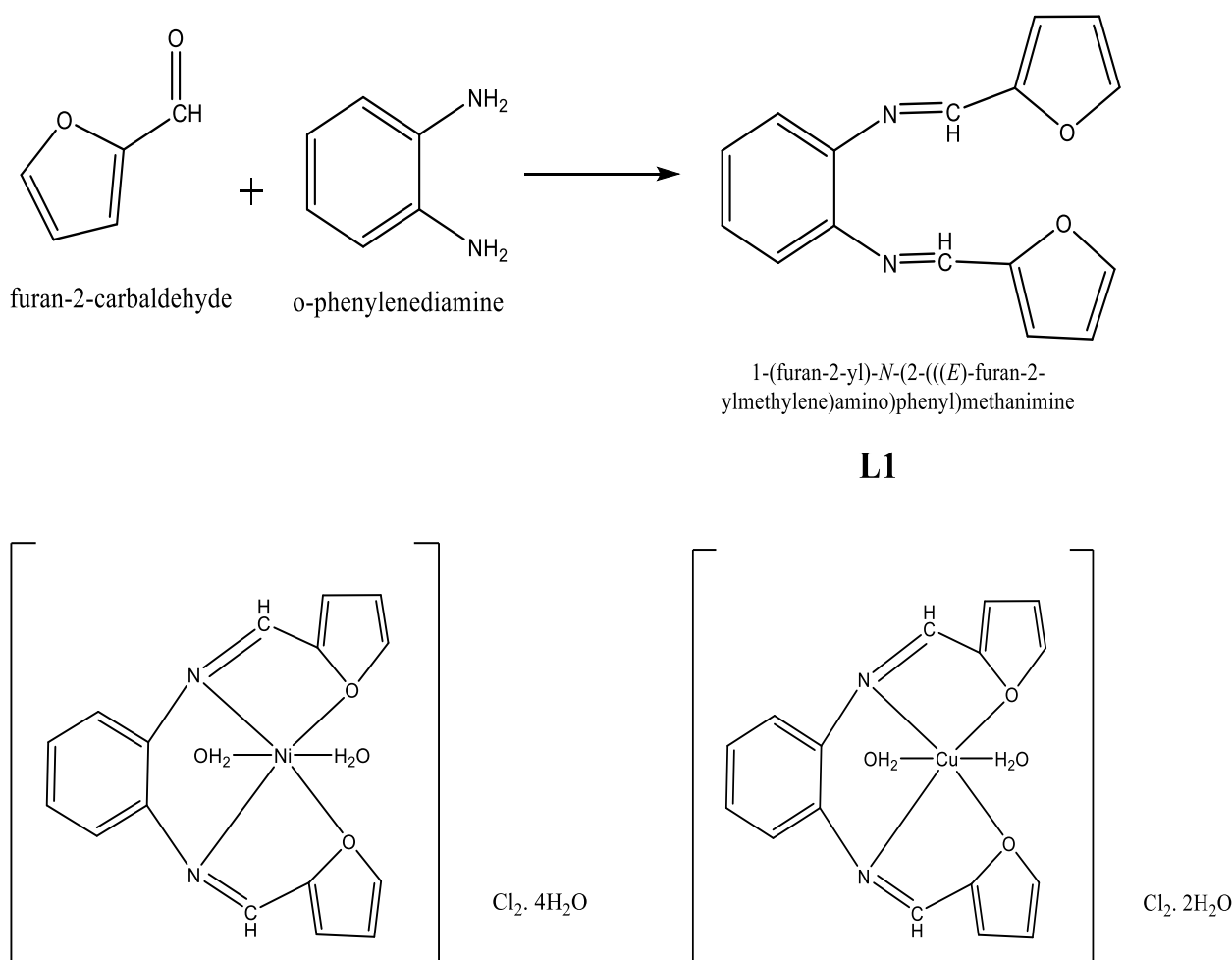


## II-1- بعض التطبيقات العلمية لمعقدات الإيمينات:

غالباً ما تزداد فعالية الإيمينات عند تشكيلها معقدات مع أيونات المعادن الانتقالية ، لذلك تُستخدم هذه المعقدات بشكل كبير في العديد من المجالات العلمية ابتداءً من المجال الحيوي والطبي ومروراً بالمجال الصناعي .

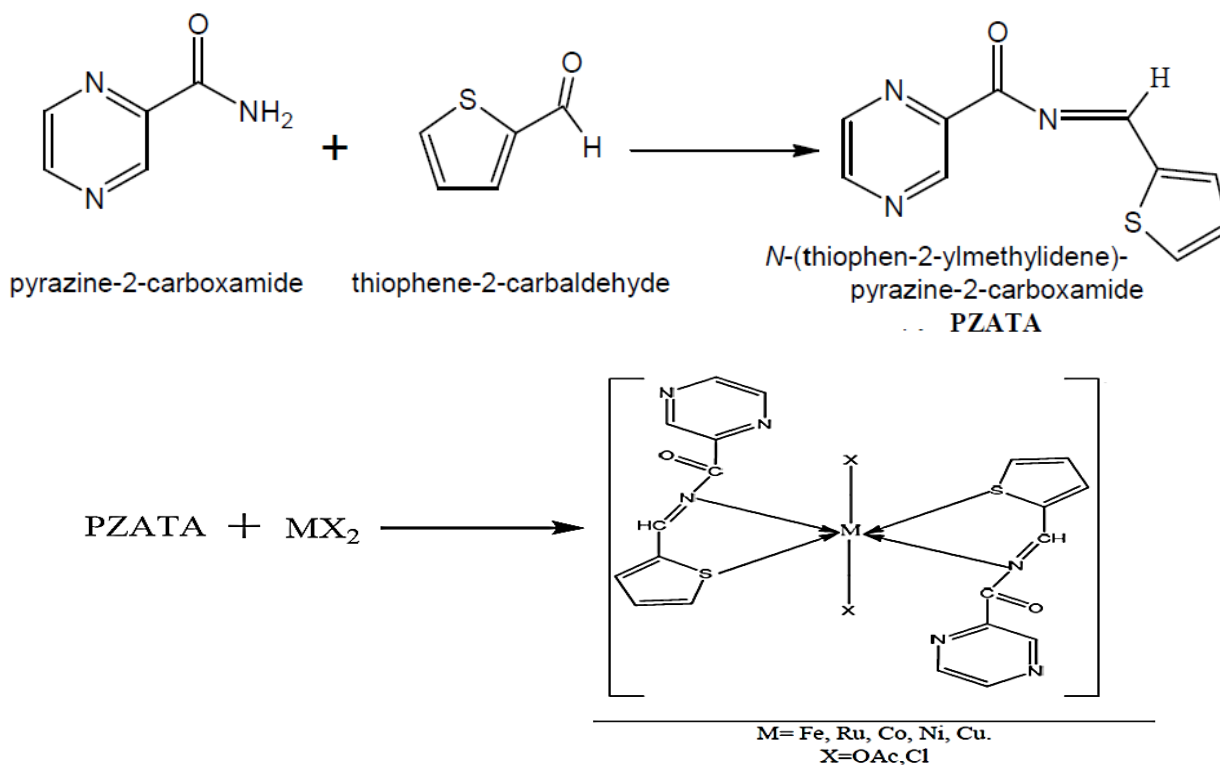
### II-1-1- التطبيقات العلمية في المجال الحيوي:

تُظهر الإيمينات ومعقداتها المعدنية فعالية مضادة للبكتيريا والفطريات ولها أهمية كبيرة في النظم البيولوجية و تستمد هذه المركبات فعاليتها البيولوجية الكبيرة من الرابطة (C=N)، وتُبين العديد من الدراسات أن الفعالية الحيوية لبعض الإيمينات تزداد بشكل كبير عند تشكيلها معقدات مع بعض أيونات المعادن الانتقالية ، و مثال على ذلك استخدم الباحثون مركب الفورفورال في تحضير مركب إيميني (L<sub>1</sub>) وذلك بتفاعله مع أورثو فينيلين دي أمين، حيث استخدم في تحضير معقدات معدنية مع أيونات النحاس و النيكل ، كما في الشكل (19) ، وهذه المعقدات تتميز بأهمية حيوية كبيرة [51] .

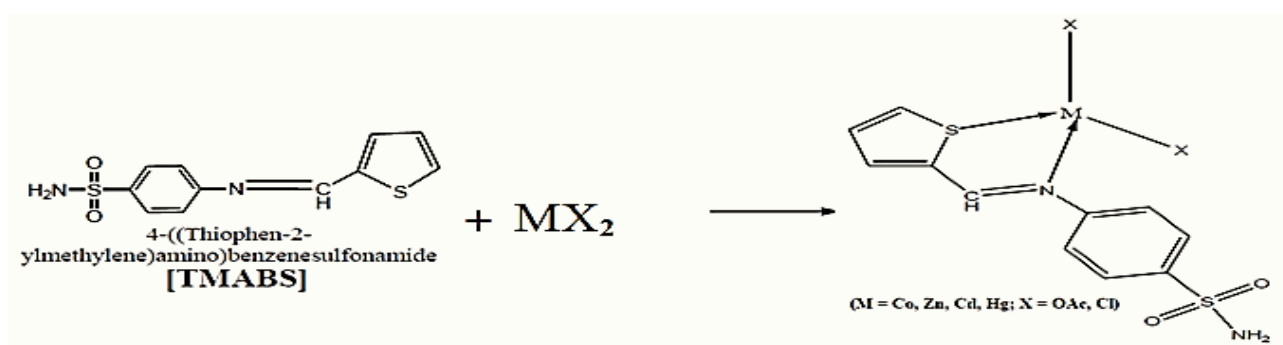


الشكل (19) مرتبطة أساس شيف المشتقة من أورثو فينيلين ثنائي أمين ومعقداتها

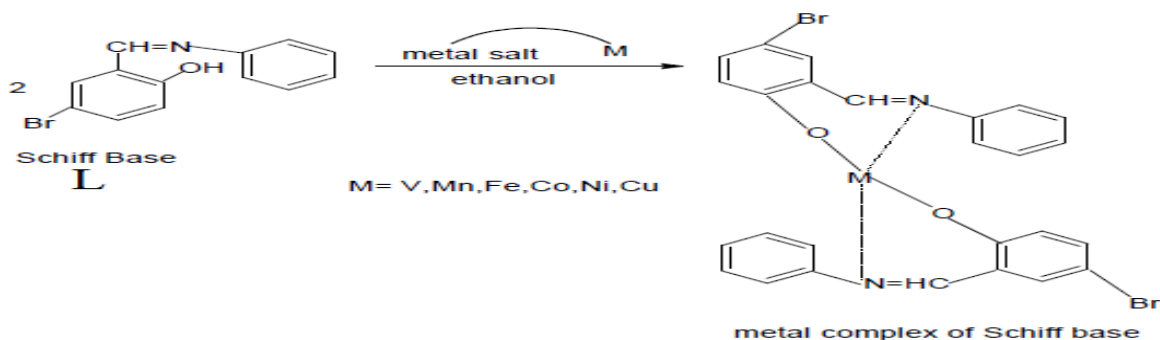
قام بعض الباحثين بتحضير المرتبطة (PZATA) ومعقداتها مع أيونات المعادن الانتقالية  $[M(PZATA)_2X_2]$  ، وأبدت هذه المعقدات فعالية حيوية عالية مقارنة مع المرتبطة<sup>[52]</sup> وقد حُضرت المرتبطة و معقداتها مع أيونات الحديد والكوبالت والنيكل والنحاس والروتينيوم وفق المعادلات التالية :



كما أظهرت دراسة في محاربة بعض انواع البكتيريا مثل السالمونيلا ( *Salmonella typhi* ) تحضير معقدات الكوبالت والزنك والكاديوم والزنابق من المرتبطة TMABS ، حيث أبدت دوراً حيوياً مهماً<sup>[53]</sup> ، وقد حُضرت وفق المعادلة التالية :

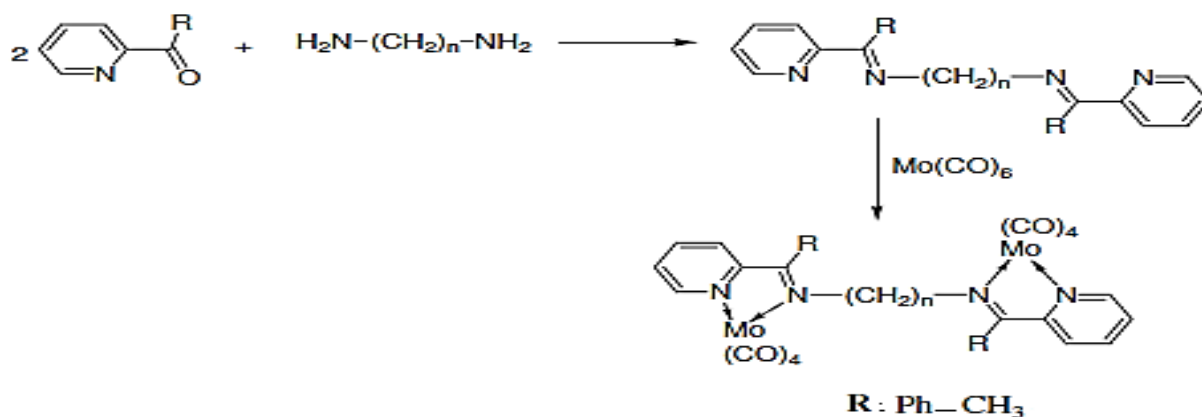


وقد أوضحت بعض الدراسات بأن قدرة المعقد على مكافحة البكتيريا تتغير بتغير أيون المعدن ، حيث دُرست الفعالية البيولوجية للمرتبطة (L) ومعقداتها مع بعض أيونات المعادن (Co , Mn , Ni, V) ، في مكافحتها ضد بكتيريا (B.megaterium , E.coli)<sup>[54]</sup> ، والمعادلة العامة لتحضير المعقد  $[M(L)_2X_2]$  هي:

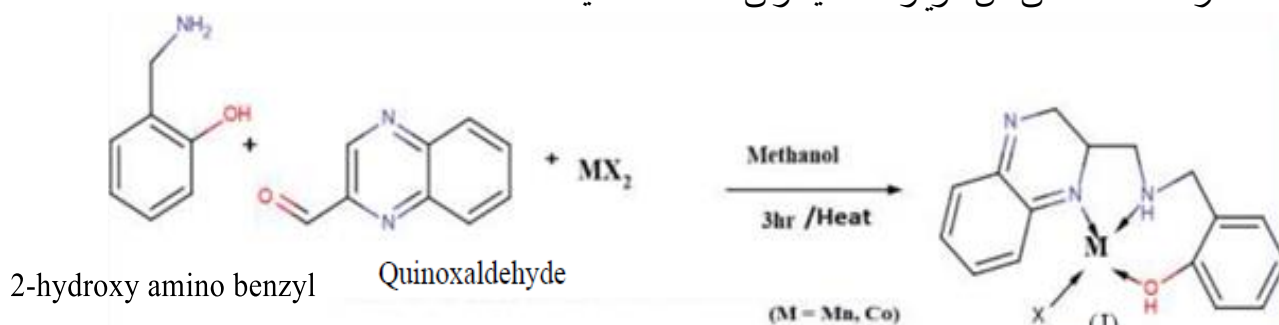


## II-2-1- التطبيقات العلمية في المجال الصناعي :

تُعد معقدات الایمینات من المركبات الرائدة في مجال الصناعات الكيميائية حيث تتمتع غالبيتها بثبات كبير في درجات الحرارة العالية وفي الأوساط الرطبة ويشكل الأيون المعدني في هذه المعقدات مراكز فعالة في التفاعلات الكيميائية الحفزية ، حيث تُركز الأبحاث الحالية في علم البوليميرات على استخدام معقدات الایمینات ثنائية أو ثلاثية السن ((pyridine-bis(imine)) ، حفازات في بلمرة الايتيلين و البروبيلين ، حيث حُضرت ودُرست معقدات معدنية رباعية الكربونيل (tetracarbonyl) مفروقة (trans) ثنائية النوى من أجل استخدامها في صناعة البوليميرات التي لها أهمية اقتصادية كبيرة في العديد من الاستخدامات الصناعية والزراعية و المعادلة التالية هي معادلة تحضير المعقد الایميني ((pyridine-bis(imine)) [55-56] :

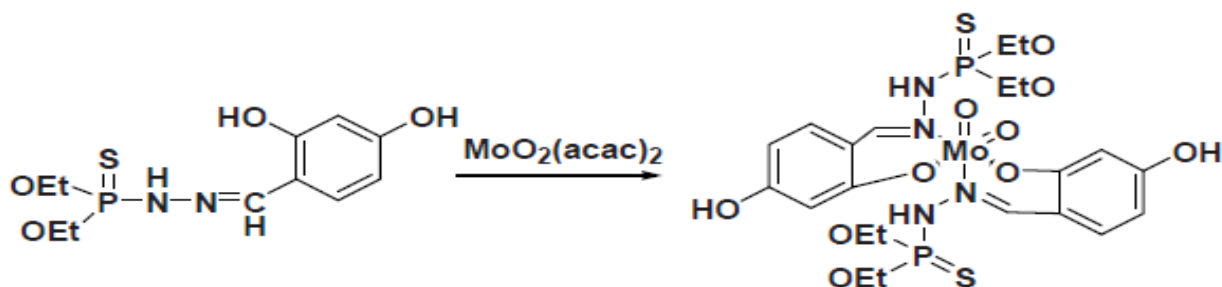


كما استُخدمت معقدات الایمینات حفازات في عملية أكسدة الاوليفينات و الكحولات ، ومثال على ذلك حُضر المعقد المشتق من كوينوكسألدهيد وفق المعادلة التالية [57] :

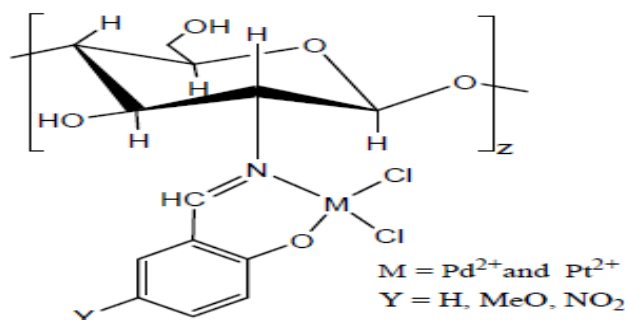


## II-1-3- التطبيقات العلمية في المجال الزراعي :

استُخدمت الایمینات مبيداتٍ للفطريات و القوارض و الحشرات ، كما أظهرت دراسات سابقة بأن بعض الایمینات تملك فعالية ضد تبرعم النباتات وهو مرض يضعف نمو النبات<sup>[58]</sup> ، وأثبت معقد المولبدینیوم (Mo) مع الایمینات قدرته العالية مبيداً حشرياً تجاه اليرقانات آكلة الورق ، و دوره الكبير في تعزيز نمو براعم بعض أنواع الفاصولياء ، والمعادلة التالية تبين معادلة تحضير معقد المولبدینیوم مع الایمینات :



اكتشف الباحثون إمكانية زيادة فعالية مركب (chitosan) في مكافحة بعض العوامل الممرضة للنباتات وذلك بارتباطه مع مركب ايميني و تشكل معقدات مع أيونات معادن البلاتين والبلاديوم كما في الشكل التالي<sup>[59]</sup>:

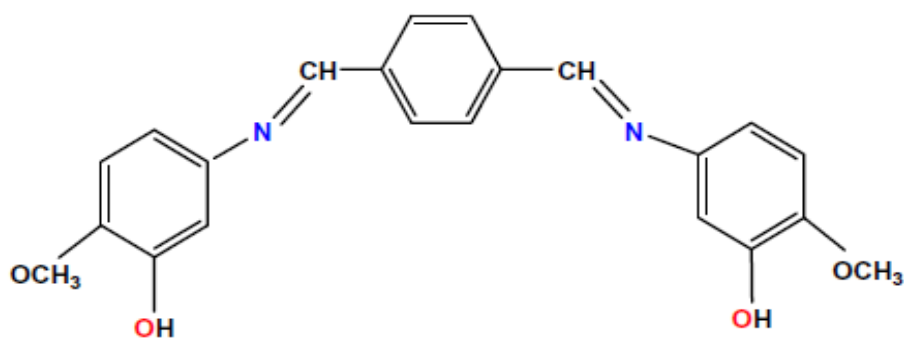


الشكل (20) بنية المعقد المشتق من مركب (chitosan)

## II-1-4- التطبيقات العلمية في محاربة التلوث البيئي:

انصب اهتمام الباحثين في الآونة الاخيرة على دراسة جوانب التلوث البيئي<sup>[60-61]</sup> نظراً لازدياد التأثيرات السلبية على الكائنات الحية ، وخاصة تلوث المياه بنسب عالية من بعض العناصر المعدنية الثقيلة و المصنفة ضمن مجموعة الجزيئات السامة الثابتة (Persistent Toxic Substances) والتي رمزها PTS ، و تُعد من أهم الملوثات اللاعضوية في الأوساط المائية وذلك بسبب خصائصها التراكمية في أجسام الكائنات الحية و تأثيراتها السمية المباشرة في جسم الإنسان<sup>[62]</sup> وفي سبيل محاربة هذا التلوث ركزت الأبحاث العلمية في السنوات الأخيرة على استخدام تقنية الاستخلاص بالمذيبات في فصل المعادن الثقيلة السامة و الثمينة الموجودة على شكل أملاح بتركيز منخفضة في الأوساط الصلبة أو السائلة بواسطة مرتبطة أساس شيف فالمرتبطة L في الشكل(21) مثلاً مرتبطة مخالبية تحمي البيئة من أكثر أيونات المعادن سميةً لذلك تم اكتشافها ودراستها

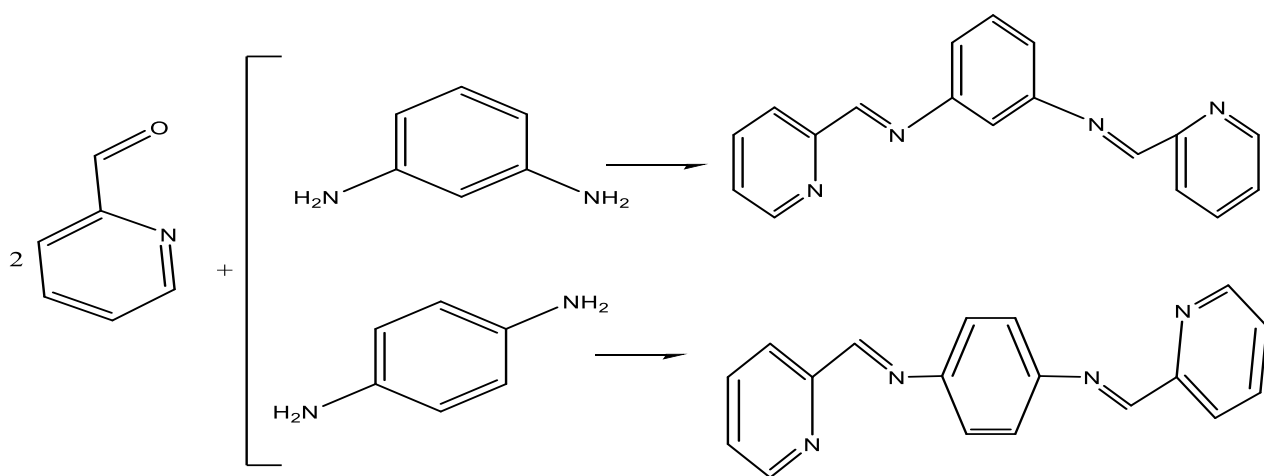
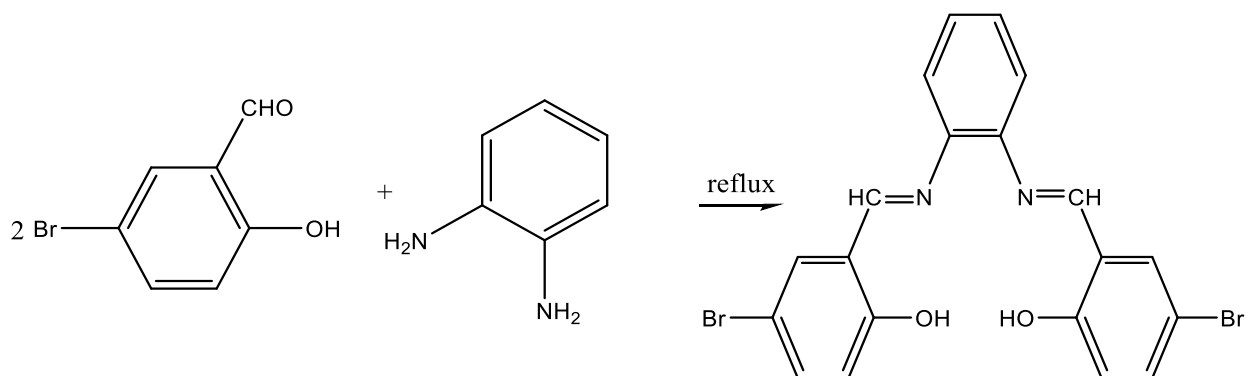
. [63] L= [N,N-p-phenylene bis (5-amino-2-methoxy-phenol)]



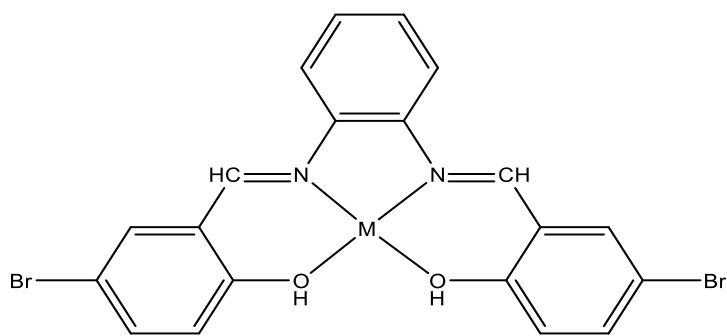
[N,N-p-phenylene bis (5-amino-2-methoxy-phenol)]

الشكل (21) بنية المرتبطة [N,N-p-phenylene bis (5-amino-2-methoxy-phenol)]

قام بعض العلماء بتحضير معقدات أسس شيف ، والتي حضرت من مركبات عطرية ثنائية الأمين في المواقع الأورتو أو الميتا أو البارا بالنسبة لزمرة الأمين موضحة بالترتيب في المعادلات التالية :

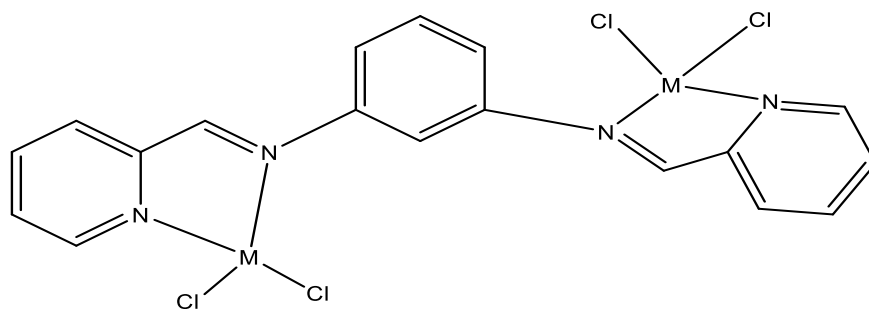


حيث حضرت معقداتها المعدنية بنسبة مولية ( 2:1 ) (مرتبطة: معدن) على التوالي ، فمثلاً تم تحضير المعقد التالي انطلاقاً من الأورتو فنيولين دي أمين مبيناً صيغته في الشكل (22) [64]:



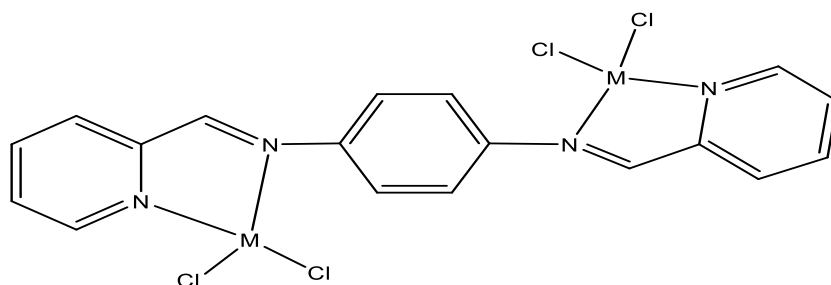
;M= Cu(II), Ni(II), Co(II)

الشكل (22) الصيغة المنشورة للمعقد المشتق من الأورتو فنيولين دي أمين وحضر المعقد التالي انطلاقاً من الميتا فنيولين دي أمين مبيناً صيغته في الشكل (23) [65]:



M = N(II) , Cd(II) , Zn(II)

الشكل (23) الصيغة المنشورة للمعقد المشتق من الميتا فنيولين دي أمين كما حضر المعقد التالي انطلاقاً من البارافنيولين دي أمين مبيناً صيغته في الشكل (24) [65]:

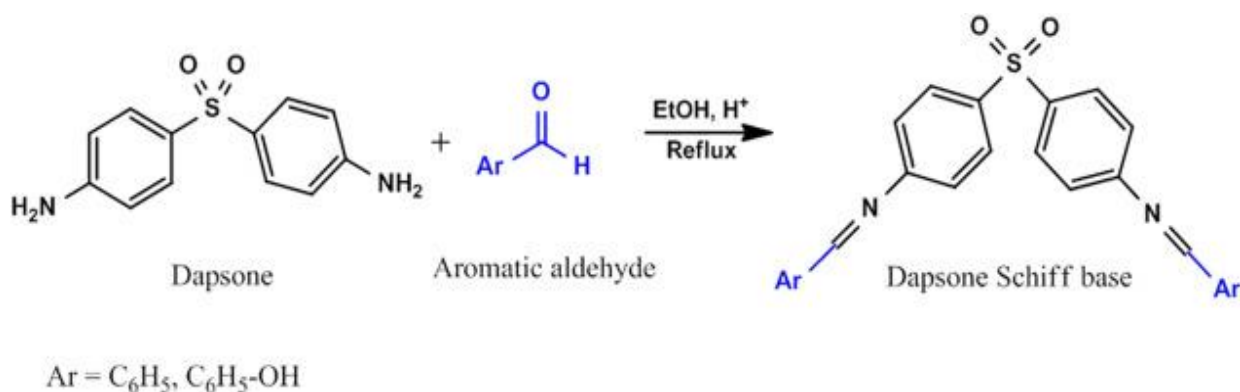


M = N(II) , Cd(II) , Zn(II)

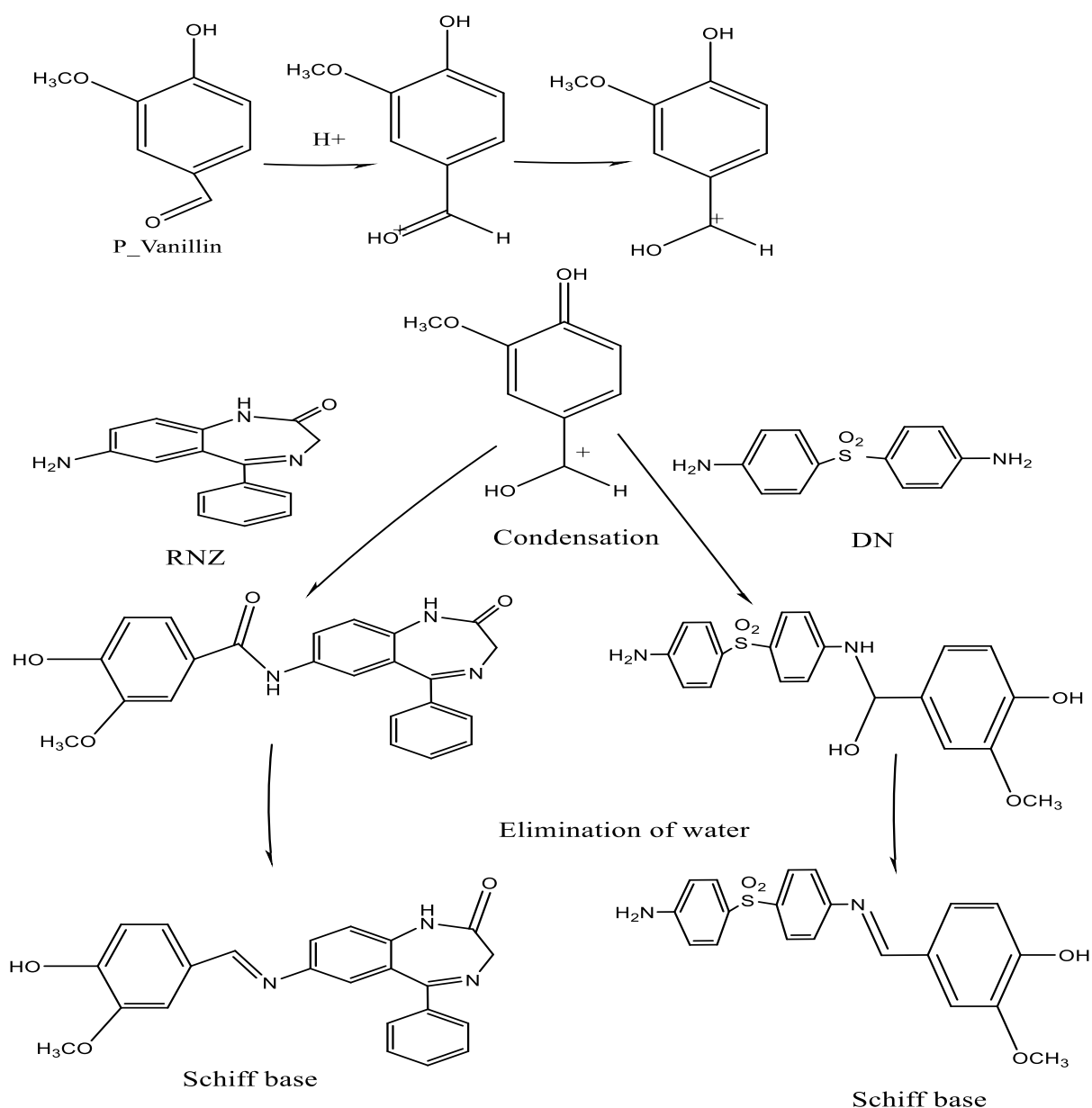
الشكل (24) الصيغة المنشورة للمعقد المشتق من البارافنيولين دي أمين

## II-1-5- التطبيقات العملية في المجال الطبي:

على الرغم من أن دواء الدابسون من أهم المرتبطات التي تنتمي لأسس شيف الجسرية إلا أنه ينتمي لأدوية السلفا أيضاً وبالتالي يندرج تحت التطبيقات الطبية ، حيث لها القدرة على التساند مع أيون المعدن بسهولة <sup>[66]</sup> التي تستخدم على نطاق واسع لعلاج كل من البكتيريا المختلفة والجزام <sup>[67]</sup> والتهاب الجلد الهربسي <sup>[68]</sup> والذي يتميز بظهور طفح جلدي مثير للحكة كما يستخدم أحياناً للوقاية من التهاب الرئة الناتج عن المتكيسة الرئوية الشائعة لدى الأشخاص الذين يعانون من نقص المناعة ولعلاج الملاريا المقاومة لأدوية أخرى <sup>[69]</sup> ، ولها دور مهم في العديد من المجالات بما في ذلك الأدوية بسبب سهولة الوصول إليها لما لها من أنشطة فطرية هيكلية ومضادة للسرطان والأورام كما أنه يعالج أمراض سكر الدم <sup>[70-72]</sup> ، حيث يشكل أساس شيف المشتق من الدابسون نتيجة تكائفه مع الألدهيدات معطياً المركب التالي وفق المعادلة التالية :

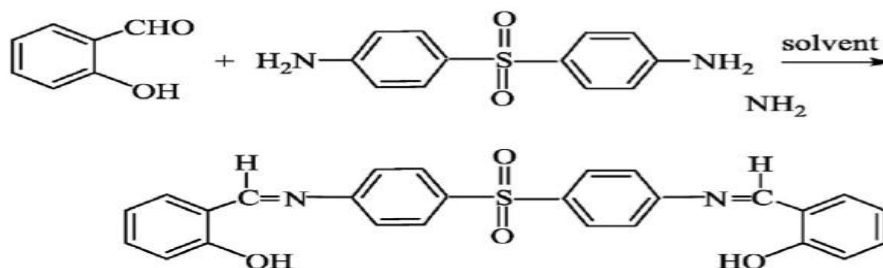


كما توجد نماذج مختلفة للدابسون لتحضير مركب دوائي وسهولة فصله بحالة نقية وذلك باستخدام مثبتات مختلفة ، (نسب عقار: مثبتات مختلفة) أي دابسون مع سواغ ، ومذيبات عضوية مختلفة ، بعدها قُيِّمت من خلال تحديد حجم الجسيمات والشكل العام ومقدار الذوبانية ونمط التحرر والطبيعة البلورية مع تشخيص مقدار التداخل الفيزيائي والكيميائي بين الدواء والمثبت المستخدم ، وبذلك وُصفت طريقة طيفية بسيطة وحساسة وانتقائية لتقدير وفصل الدابسون عن النايترازيبام في حالته النقية كمستحضر صيدلاني بواسطة كاشف الفانيلين ، حيث تعتمد الطريقة على التفاعل التكاثفي بين كل من الدابسون و النايترازيبام مع الفانيلين بتفاعل أساس شيف وفق الشكل التالي ، ولا تعاني من تداخل مواد السواغ المضافة مع تلك المستحضرات حيث قورنت الطريقة بنجاح مع الطريقة القياسية في دستور الأدوية البريطاني <sup>[73]</sup>



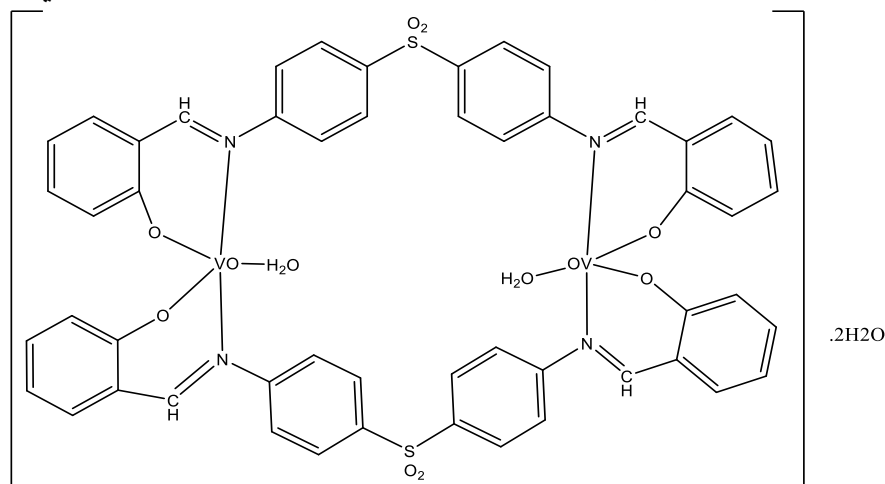
الشكل (25) مخطط تشكّل أساس شيفف بكاشف بارا الفانيلين مع كل من RNZ , DN

قام الباحث موريا بتحضير معقد أساس شيفف المشتق من دواء الدابسون والذي يعد أول علاج كيميائي فعال يعالج العدوى البكتيرية في البشر ويطلق عليها اسم السلفوناميدات<sup>[74]</sup>، ويدعى الدابسون وله الرمز DDS أو DAP ، فيتشكل شيفف من تفاعل مول واحد من الدابسون مع مولين من ساليسيل ألدهيد وفق المعادلة التالية:



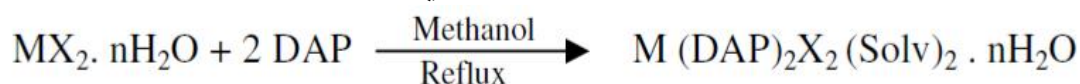


ويتشكل المعقد  $[(VO)_2.L_2.(H_2O)_2].2H_2O$  من تفاعل مولين من هذه المرتبطة التي رمزها L مع مولين من كبريتات أوكسو الفناديوم المائية  $VOSO_4.5H_2O$  وذلك وفق الشكل التالي:

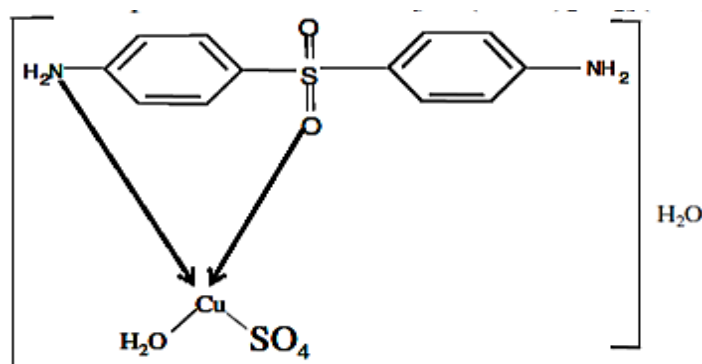


الشكل (26) البنية المنشورة للمعقد  $[(VO)_2.L_2.(H_2O)_2].2H_2O$

كما قام بعض العلماء بتحضير عدة معقدات للدابسون دون اللجوء لتحضير أساس شيف منه<sup>[75]</sup>، لما له من أهمية بيولوجية كبيرة في تحضير معقدات مع بعض أملاح المعادن الانتقالية حيث استخدمت هذه المعقدات لمقاومة الملاريا وهو مرض يسببه طفيل وينتقل الى البشر عبر لدغة البعوض حامل العدوى ويسبب الوفاة لذا فقد تطورت بعض العقاقير علاج لهذا المرض ويصل خطورته أنه يبقى في الجسم مدة عام كامل<sup>[76]</sup> والمعادلة العامة لتحضير معقدات الدابسون هي :



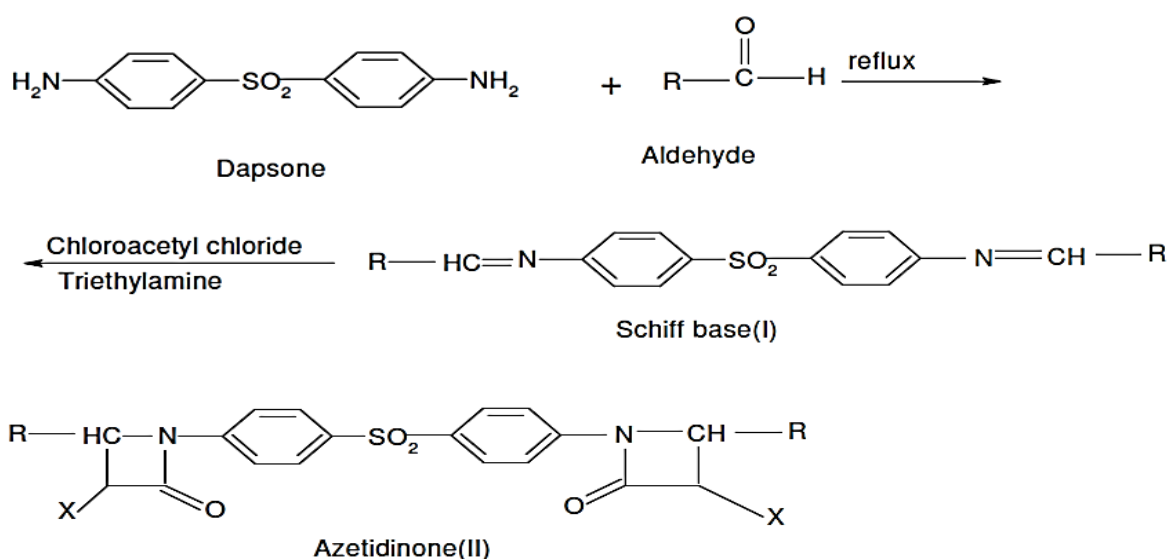
لوحظ من المعادلة السابقة أن المعقد المتشكل يختلف باختلاف المذيب المستخدم في التفاعل ، ففي مذيب الماء يشكل الدابسون مع كلوريد النحاس المائي المعقد الذي تتوضح بنيته في الشكل التالي :



الشكل (27) البنية المنشورة لمعقد  $[Cu(\text{DAP}).H_2O.SO_4](H_2O)$

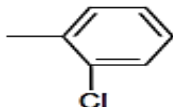
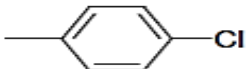

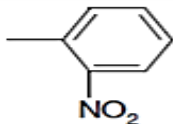
كما حُضِرَت أُسُس شيف انطلاقاً من الدابسون موضحاً في المعادلة التالية حيث تم تحضير أساس شيف في المرحلة الأولى من تكاثف مولين من الألدheid مع مول من الدابسون وفي المرحلة الثانية تم تحضير

أزيتيدينون(II) من تفاعل مول من أساس شيف الناتج عن المرحلة الأولى مع مولين من كلورو أستيل كلوريد مبيناً ذلك في المعادلات الآتية<sup>[77]</sup>:



يبين الجدول التالي الخصائص الفيزيائية لأسس شيف المشتقة من الدابسون مع بعض الأدهيدات العطرية من درجة الانصهار والمردود وثابت نقاوتها من خلال قيمة معامل الاحتباس في التحميل على صفائح كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة TLC وطول الموجة الأعظم في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية :

الجدول (1) بعض الخصائص الفيزيائية لأسس شيف المشتقة من الدابسون مع بعض الألهيدات العطرية

Compound	R	M.P. (°C)	Yield (%)	R <sub>f</sub> Value	λ. max
Ia		185-190	70	0.68	305
Ib		170-175	78	0.71	321
Ic		215-220	65	0.62	315
Id		165-170	80	0.74	327

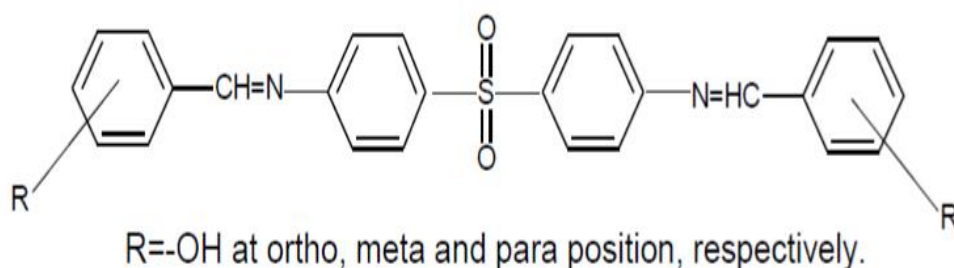
درست الفعالية البيولوجية لهذه المركبات على بعض الجراثيم والفطريات بطريقة الحفر فكانت أقطار  
تنشيط المركبات موضحة في الجدول التالي :

الجدول (2) أقطار تثبيط المركبات على بعض الجراثيم والفطريات

Compound	Bacteria and fungi along with zone of inhibition (mm)			
	<i>S. Aureus</i>	<i>E. Colic</i>	<i>C. Albicans</i>	<i>A. Niger</i>
Dapsone	16.8	17.2	24	23.6
Ia	17.5	18.6	24.9	24.7
Ib	19.4	21.4	24.8	25.1
Ic	20.1	20.4	24.9	25.2
Id	19.2	20.2	24.7	25.1

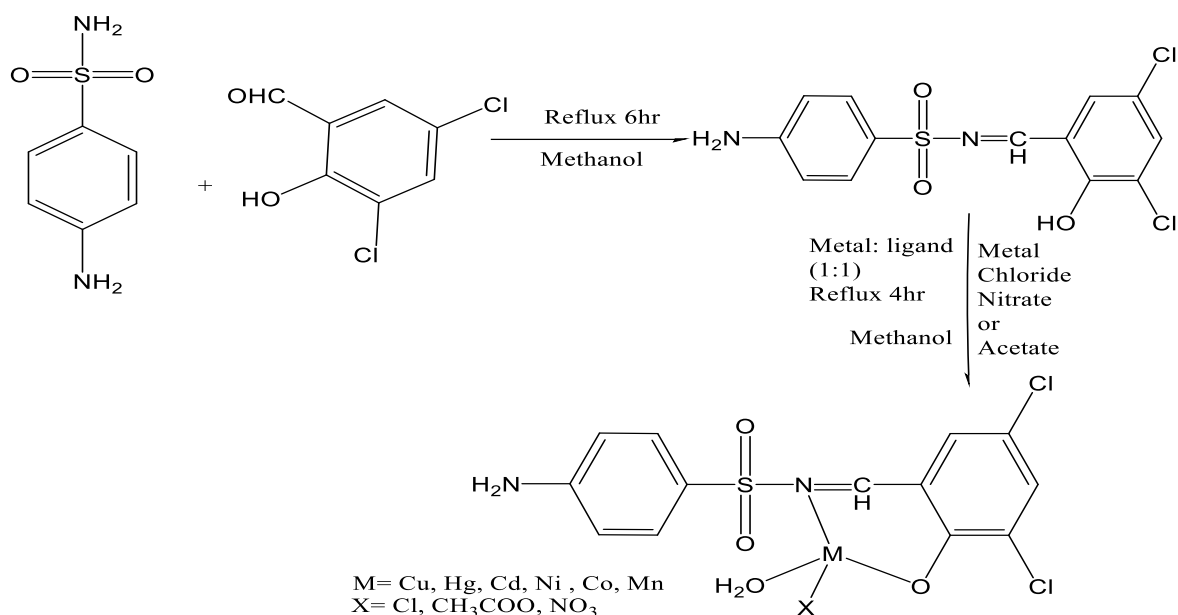
نجد من الجدول السابق فعالية مشتقات أسس شيف أعلى من فعالية الدابسون نفسه ، حيث يلاحظ ذلك من خلال أقطار التثبيط عندها فكانت أكبر من قطر تثبيط الدابسون .

كما درس العلماء مرتبطة أساس شيف المشتقة من الدابسون الشكل (28) ، في التخلص من بعض أيونات المعادن التي تسبب تلوثاً بيئياً خاصة  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  and  $\text{UO}^{+2}$  ضمن شروط تفاعل مناسبة ( PH , درجة الحرارة) [78].

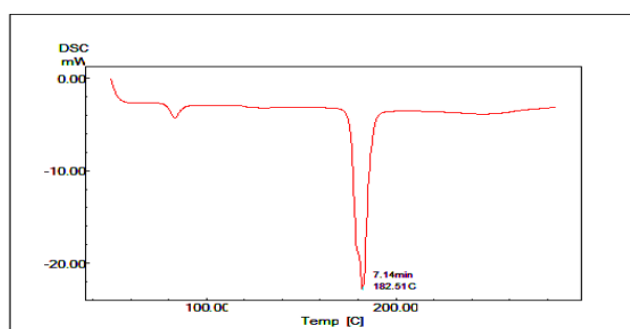


الشكل (28) بنية المرتبطة المشتقة من الدابسون

كما حضرت المرتبطة أساس شيف L والتي تنتمي للسلفوناميدات التي في الشكل (29) حيث تكون ثنائية السن مع بعض أيونات المعادن الانتقالية [79] ، ومعادلة تحضير أساس شيف وتفاعله مع كلوريدات أو خلات أو نترات أيون المعدن كانت وفق المعادلة التالية :

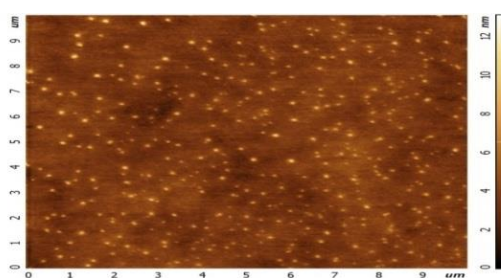


قام بعض العلماء بفصل الدابسون وتنقيتها كونها مادة فعالة في الدواء وتوصيفها بأطياف الأشعة تحت الحمراء والأشعة السينية ، كما وصفت أيضاً بواسطة جهاز DSC وبواسطة المجهر الإلكتروني<sup>[80]</sup> ، حيث أظهر المنحني الحراري التفاضلي قمة حادة للأسفل عند درجة حرارة 182°C تعود الى نقطة انصهار الدابسون والتي تدل على أن الدابسون له طبيعة بلورية مع درجة نقاء عالية كما الشكل التالي:



الشكل (29) الطيف الحراري التفاضلي للدابسون

كما أظهر المجهر الإلكتروني صورة بأبعاد نانوية لجسيمات الدابسون<sup>[81]</sup> وباعتبار أنه ينتمي إلى المضادات الحيوية فهذه المادة تتمتع بصفات نانوية ، طول الجسيمات النانوية لها تساوي 28.5nm كما في الشكل(30):



الشكل (30) صورة مجهر الماسح الإلكتروني لجسيمات الدابسون النانوية

# *III*

## أهمية البحث وأهدافه

## **The Importance of Research and Its Aims**

### III-1- أهمية البحث : ( Importance of the Research )

تبين من الدراسات المرجعية أنه هناك قلة في الأبحاث حول اصطناع هذا النوع من المرتبطات العضوية التي تحوي على الدابسون والذي يعد مركباً ثنائياً أمينياً ، كما لم يصادف اصطناع معقدات عضوية معدنية باستخدام تلك المرتبطات ، لذا كان من المناسب متابعة البحث في هذا المجال ، حيث وجد أن اصطناع هذا النوع من المرتبطات و معقداتها يمكن أن يفتح مجالاً واسعاً و جديداً للبحث و الدراسة في مجال الكيمياء التساندية والحيوية .

### III-2- أهداف البحث : ( Aims of the Research )

1. اصطناع ثلاث مرتبطات عضوية جديدة وهي مرتبطات أسس شيف THSB ، BNAD ، DDST ، بتفاعل مركبات كربونيلية عطرية مع مركبات عطرية بنزينية وحلقية ثنائية الأمين وفصل المرتبطة العضوية DDS من عينة دواء ودراسة خصائصها وتحديد بنيتها بالطرائق الطيفية المتاحة Uv-Vis ، FT- IR ، NMR-H1 ، والخصائص الفيزيائية .
2. اصطناع معقدات المرتبطات THSB ، DDST اللامائية بتفاعل هذه المرتبطات مع أملاح المعادن الإنتقالية Cu(II) ، Ni(II) ، Co(II) وتحديد بنيتها بالاعتماد على المطيافيات المتوفرة FT- IR ، Uv-Vis والخصائص الفيزيائية .
3. اصطناع معقدات المرتبطة BNAD المائية واللامائية وتحديد بنيتها بالاعتماد على المطيافيات المتوفرة FT- IR ، Uv-Vis والخصائص الفيزيائية ومقارنتها طيفياً
4. اصطناع معقد الفضة النانوي للمرتبطة الدوائية DDS وتحديد بنيته بالاعتماد على مجهر الماسح الالكتروني SEM وأطياف الـ NMR - H1 ، FT- IR ، Uv-Vis .
5. استخدام مجهر الماسح الالكتروني SEM و جهاز المسح الحراري التفاضلي DSC للتعرف على سلوك هذه الجزيئات فيزيائياً وبنوياً وحرارياً .
6. إجراء الدراسات التطبيقية لبعض المركبات المحضرة مثل الفعالية الحيوية مضادات للبكتريا والفطور ، ومثبطات لتآكل سطح الفولاذ الكربوني في وسط من ماء البحر (30 g/l من NaCl).

# IV- القسم العملي

**IV-1- الأدوات والمواد الكيميائية المستخدمة في البحث**  
**: (Work Tools and Chemical materials)**

**IV-1-1- الأدوات المستخدمة :**

الأداة	الاسم	التوصيف
البرامج الكيميائية	ChemBioDraw	Level : Ultra  Version : 14.0.0.117  CambridgeSoft Corporation, a Subsidiary  of PerkinElmer, Inc.(1998–2014)
	ChemBio3D	
الحواسيب	Laptop	Processor : Intel core (TM) i3–2330M HG CPU  @ 2.80 GHz 2.81 GHz  Installed Memory (RAM) : 16.0 GH  Model : acer
الأجهزة الضوئية	Infra–Red  (IR)  Spectrometer	Jascow Infrared (IR) Spectrophotometer Model (FT–IR–4100) from Japanese company Jascow قسم الكيمياء – جامعة البعث – سوريا
		Jascow Ultraviolet–Visible (UV–Vis) Spectrophotometer



Model (V-350 ) from Japanese company Jascow Jascow Spectrophotometer مركز التقنية الحيوية-جامعة البعث-	Ultra Violet-Visible (UV-Vis)  Spectrometer	
Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Meter  Bruker – Nuclear Magnate Resonance Spectra NMR-400MHz  هيئة الطاقة الذرية-دمشق- سوريا.		جهاز الرنين المغناطيسي النووي
VIGA 2Xm-Tescan ( SEM)  هيئة الطاقة الذرية-دمشق- سوريا.		مجهر الماسح الالكتروني
Differential scanning calorimetry (DSC) من النوع SHIMADZU DSC-60 في جامعة البعث -كلية الهندسة المدنية – مخبر الهندسة البيئية		جهاز المسح الحراري التفاضلي
Bibby scientific limited stone , Staffordshire ,ST15 0SA , UK Vots 230 , Hz 50 , power 75 W. Electrothermal - قسم الكيمياء – جامعة البعث – سوريا	Electrothermal Melting Point Apparatus	جهاز قياس درجة الانصهار
Sartorius BL-210S	Sensitive Scales	ميزان حساس

Sartorius BL-210S	Thermometer	ميزان حرارة
Agimatic P-Selecta 243	Heater	سخان مزود بمحرك مغناطيسي
<ul style="list-style-type: none"> <li>- قمع زجاجي</li> <li>- محرك مغناطيسي</li> <li>- ماصة سعة (10 ml - 1 ml)</li> <li>- حوجلات مصنفرة سعة 250 ml</li> <li>- مقياس مدرج سعة (50 ml-100 ml)</li> <li>- بياشر</li> <li>- حوض زجاجي</li> <li>- مبرد عكوس</li> <li>- حامل معدني</li> <li>- ورق ترشيح</li> <li>- أرلينات</li> </ul>		أدوات مخبرية

**IV-2-1- المواد الكيميائية (Chemical Substances) :**

المواد الكيميائية	الشركة	النقاوة %
Ethanol	BHD	99
Dichloromethane	Sigma-Aldrich	98
DMSO	Sigma-Aldrich	99.9
Para nitro acetophenone	Eurolab HMS group. UK	99
4,4-diamino diphenyl sulfone	Sigma-Aldrich	99.8
Acetic Acid	Sigma-Aldrich	100
n-Hexane	Surechem products LTD.	95
Ethyle Acetate	Sigma-Aldrich	99.8
benzene-1,2-diamine	Sigma-Aldrich	99
Thiophene-2-carbaldehyde	Sigma-Aldrich	98
Cobalt(II)Chloride	Sigma-Aldrich	98
Cobalt(II) Chloride.6H <sub>2</sub> O	Merck	97
Nickel(II)Chloride	Sigma-Aldrich	98
Nickel(II) Chloride.6H <sub>2</sub> O	Merck	99.9

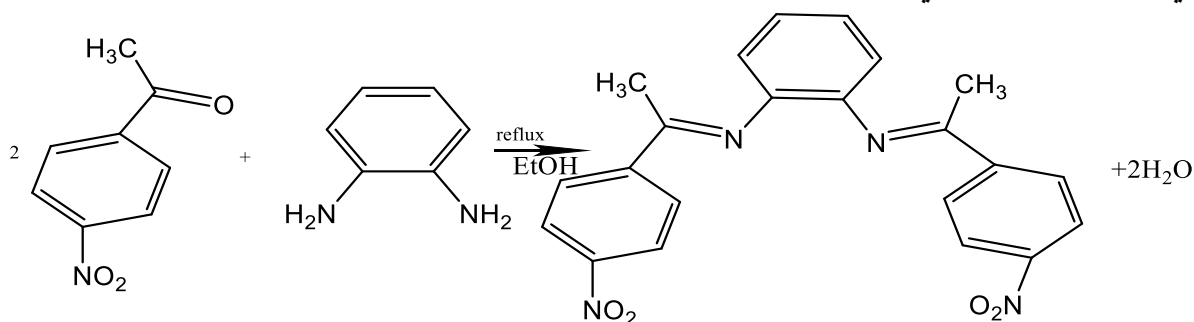
Copper(II)Chloride	Sigma-Aldrich	97
Copper(II) Chloride.6H <sub>2</sub> O	Merck	99
Potassium Nitrate	Sigma-Aldrich	99.9
HNO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	70
Potassium Hydroxide	Sigma-Aldrich	85
Distilled Water	-	-
ألواح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم والزجاج مطلية بالسليكا جل 60F <sub>254</sub> قياس .20 X 20cm	Merck	
نترات الفضة	Merck	99%

## V- الدراسة التجريبية (Experimental Study)

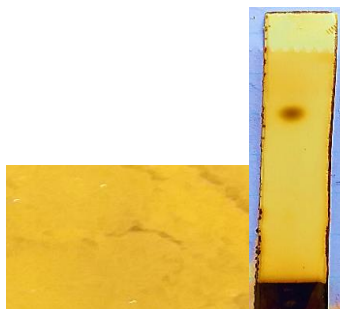
## 1-V - تحضير المرتبطة (BNAD) ، ومعداتها:

### 1-1-V-تحضير المرتبطة [N,N-(1,2-benzene)bis(4-(nitrobenzene-1-yl)ethanimine)]

يوضع (0.002mol, 0.33 gr) من 4- نيترو أسيتوفينون المنحل في 10ml من الايتانول وثلاث قطرات من حمض الخل الثلجي حفازاً لبرتة زمرة الكربونيل في حوالة كروية ثنائية الفتحة ومجهزة بمبرد عكوس ، ثم توضع الحوالة في حمام مائي على سخانة كهربائية مجهزة بمحرك مغناطيسي ، يحرك المزيج التفاعلي مع التسخين مدة ساعة ، بعد ذلك يضاف إليه (0.001mol, 0.11gr) من فنيلين-2,1- ثنائي أمين المنحل في 10ml من الايتانول على عدة دفعات من الفتحة الجانبية ، ويتابع التسخين تحت التقطير المرتد (Reflux) مدة (6) ساعات متواصلة عند درجة غليان المذيب  $76^{\circ}\text{C}$  ، ثم يختزل حجم المحلول بالتبخير ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة حيث تتشكل بلورات تُعاد بلورتها بجملعة مذيب مؤلفة من (90% ايتانول: 10% ماء مقطر) ، ترشح البلورات الناتجة ثم تغسل بالايثانول عدة مرات ثم تجفف وتوزن فيتشكل راسب برتقالي اللون وزنه 0.35g بمرود 89.5% ، درجة انصهاره  $145^{\circ}\text{C}$  ، جيد الانحلال في الايتانول ، و ينحل جزئياً ، وبالتسخين في ثنائي كلور الميثان و الكلوروفورم ، ولاينحل في الميثانول ، وفيما يلي معادلة التحضير:



تمّ التأكد من نقاوة المرتبطة الناتجة BNAD باستخدام صفائح (TLC) بجملعة جرف مؤلفة من خلات الايتيل : نظامي الهكسان بنسبة (40:60) على التوالي ، ومن خلال ظهور بقعة وحيدة كانت قيمة معامل الاحتباس = المسافة التي قطعها المركب / المسافة التي قطعها المحل ، ويرمز لمعامل الاحتباس بالرمز  $R_f(\text{BNAD})$  ;  $R_f(\text{BNAD}) = 0.85$  ويظهر ذلك في الشكل التالي :



الشكل (31) كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للمرتبطة BNAD وراسبها

## 1-V-2- تحضير المعقد

### Di chloro[N,N-(1,2-benzene)bis(4-(nitrobenzene-l-yl))ethanimine]Cupper (II):

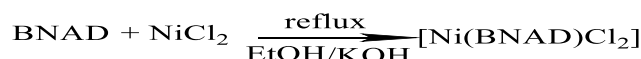
يوضع (0.001mol , 0.402 gr) من المرتبطة المحضرة المنحلة في (10ml) من الايتانول في حوجلة كروية ثنائية الفتحة على حمام مائي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس مزودة بسخانة ويسخن مع التحريك المستمر والمنتظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق ، ثم يضاف المحلول الملحي (0.001mol , 0.134gr) من كلوريد النحاس المنحل في 10 ml من الايتانول تدريجياً على شكل قطرات إلى المزيج التفاعلي (الإضافة خلال 15 دقيقة) من الفتحة الجانبية ، ثم يضاف ببطء محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المنحل بالمذيب نفسه لتعديل الوسط حتى يتعكر محلول التفاعل الرائق ويبدأ تشكل راسب ، نضبط قيمة pH المحلول عند 7 وبعد الانتهاء من الإضافة يجري غليان مرتد مع التحريك المستمر مدة 5 ساعات ثم يترك الناتج ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة ، فيتشكل راسب أخضر مصفر ، يفصل بالترشيح ويغسل بقطرات من الايتانول ثم بثنائي ايتل ايترو ويجفف ، قيست درجة الانصهار للمعقد الناتج فكانت  $285^{\circ}\text{C}$  ، إذ لوحظت أنها مختلفة عن درجة انصهار المرتبطة مما يؤكد على تشكل المعقد وزنه 0.43g وبمردود 80.78% ، وفيما يلي المعادلة العامة لتحضير المعقد :



## 1-V-3- تحضير المعقد

### Di chloro[N,N-(1,2-benzene)bis(4-(nitrobenzene-l-yl))ethanimine]Nickel (II):

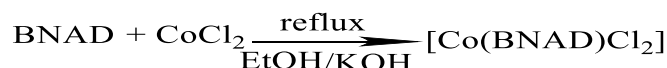
يوضع (0.001mol , 0.402 gr) من المرتبطة المحضرة المنحلة في (10ml) من الايتانول في حوجلة كروية ثنائية الفتحة على حمام مائي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس مزودة بسخانة ويسخن مع التحريك المستمر والمنتظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق ، ثم يضاف المحلول الملحي (0.001mol , 0.129gr) من كلوريد النيكل المنحل في 10 ml من الايتانول تدريجياً على شكل قطرات إلى المزيج التفاعلي (الإضافة خلال 15 دقيقة) من الفتحة الجانبية ثم يضاف ببطء محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المنحل بالمذيب نفسه لتعديل الوسط حتى يتعكر محلول التفاعل الرائق ويبدأ تشكل راسب ، نضبط قيمة pH المحلول عند 7 وبعد الانتهاء من الإضافة يجري غليان مرتد مع التحريك المستمر مدة 5 ساعات ثم يترك الناتج ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة ، فيتشكل راسب أحمر اللون ، يفصل بالترشيح ويغسل بقطرات من الايتانول ثم بثنائي ايتل ايترو ويجفف ، قيست درجة الانصهار للمعقد الناتج فكانت  $490^{\circ}\text{C}$  ، إذ لوحظت أنها مختلفة عن درجة انصهار المرتبطة مما يؤكد على تشكل المعقد وزنه 0.42g وبمردود 70.50% وفق التفاعل التالي :



#### 4-1-V- تحضير المعقد

#### Di chloro[N,N-(1,2-benzene)bis(4-(nitrobenzene-l-yl))ethanimine]Cobalt (II):

يوضع (0.001mol , 0.402 gr) من المرتبطة المحضرة المنحلة في (10ml) من الايتانول في حوالة كروية ثنائية الفتحة على حمام مائي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس مزودة بسخانة ويسخن مع التحريك المستمر والمنظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق ، ثم يضاف المحلول الملحي (0.001mol , 0.128gr) من كلوريد الكوبالت المنحل في 10 ml من الايتانول تدريجياً على شكل قطرات إلى المزيج التفاعلي (الإضافة خلال 15 دقيقة) من الفتحة الجانبية ويضاف ببطء محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المنحل بالمذيب نفسه لتعديل الوسط حتى يتعكر محلول التفاعل الرائق ويبدأ تشكل راسب ، ضبط قيمة pH المحلول عند 7 وبعد الانتهاء من الإضافة يجري غليان مرتد مع التحريك المستمر مدة 5 ساعات ثم يترك الناتج ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة ، فيتشكل راسب أزرق اللون ، يفصل بالترشيح ويغسل بقطرات من الايتانول ثم بثنائي اثيل ايتز و يجفف ، قيست درجة الانصهار للمعقد الناتج فكانت  $300^{\circ}\text{C}$  ، إذ لوحظت أنها مختلفة عن درجة انصهار المرتبطة مما يؤكد على تشكل المعقد وزنه 0.45g بمردود 80.61% وفق التفاعل التالي:



والشكل التالي يوضح ألوان ورواسب المعقدات اللامائية المحضرة من المرتبطة BNAD :



[Co(BNAD)Cl<sub>2</sub>]

[Cu(BNAD)Cl<sub>2</sub>]

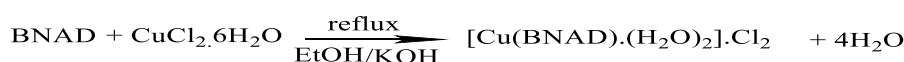
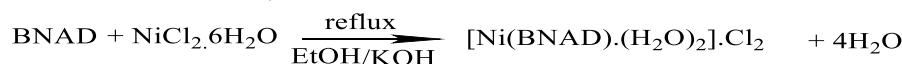
[Ni(BNAD)Cl<sub>2</sub>]

الشكل (32) رواسب المعقدات اللامائية المحضرة من المرتبطة BNAD

#### 5-1-V- تحضير المعقدات المائية للمرتبطة BNAD : تم تحضير هذه المعقدات باستخدام

المرتبطة (BNAD) مع أيونات المعادن المائية  $\text{Cu}^{(\text{II})}$  ,  $\text{Ni}^{(\text{II})}$  ,  $\text{Co}^{(\text{II})}$  : M =

أجريت طريقة التحضير بطريقة تحضير المعقدات السابقة نفسها وتم الحصول على المعادلات الآتية :



كما يوضح الشكل التالي رواسب المعقدات المائية المحضرة من المرتبطة BNAD وألوانها :

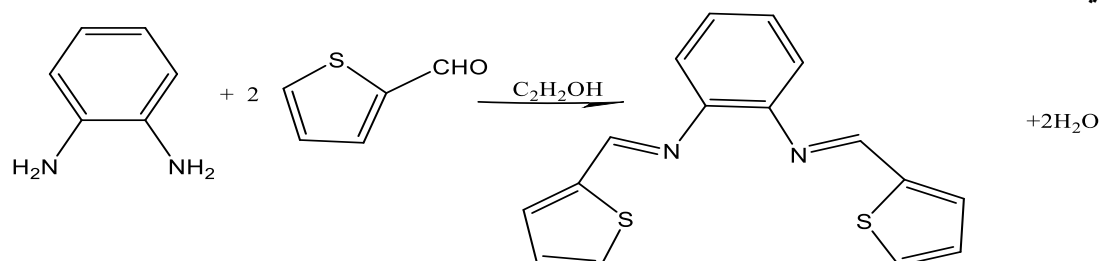


الشكل (33) رواسب المعقدات المائية المحضرة من المرتبطة BNAD

## 2-V - تحضير المرتبطة (THSB) ومعقداتها:

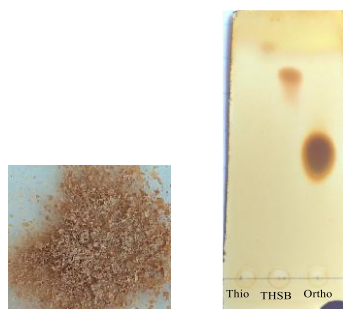
### 1- 2-V - تحضير المرتبطة $[N,N-(1,2-benzene)bis(thiophen-2-yl)methanimine]$ :

يوضع (0.002mol, 0.186 ml) من ثيوفين-2-كربالدهيد المنحل في 10ml من الايتانول وثلاث قطرات من حمض الخل الثلجي حفازاً لبرتة زمرة الكربونيل في حوالة كروية ومجهزة بمبرد عكوس ، ثمّ توضع الحوالة ثنائية الفتحة في حمام مائي على سخانة كهربائية مجهزة بمحرك مغناطيسي ، يحرك المزيج التفاعلي مع التسخين مدة نصف ساعة ، بعد ذلك يضاف إليه (0.001mol, 0.11 gr) من فينيلين-2,1-ثنائي أمين المنحل في 10ml من الايتانول على عدة دفعات عبر الفوهة الجانبية ويتابع التسخين تحت التقطير المرتد (Reflux) مدة (6) ساعات متواصلة عند درجة غليان المذيب  $76^\circ C$  ، ثمّ يختزل حجم المحلول بالتبخير ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة حيث تتشكل بلورات تُعاد بلورتها بجملة مذيب مؤلفة من (90% ايتانول: 10% ماء مقطر) ، ترشح البلورات الناتجة ثم تغسل بالايثانول عدة مرات ثم تجفف وتوزن فيتشكل راسب بني فاتح وزنه 0.16g بمردود 55.19% ، درجة انصهاره  $170^\circ C$  ، جيد الانحلال في الايتانول والميتانول ولاينحل في ثنائي كلور الميثان والكلوروفورم ، وفيما يأتي معادلة التحضير :



تمّ التأكد من نقاوة المرتبطة الناتجة THSB باستخدام صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) بجملة جرف مؤلفة من خلاص الايتيل : نظامي الهكسان بنسبة (40:60) على التوالي ، ومن خلال ظهور بقعة وحيدة كانت قيمة معامل الاحتباس  $R_f(THSB)=0.85$



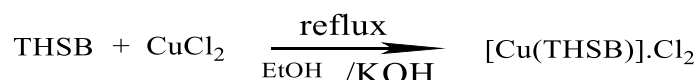


الشكل (34) كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للمرتبطة THSB وراسبها

### V-2-2-تحضير المعقد

#### Chloride [N,N-(1,2-benzene)bis(thiophen-2-yl)methanimine]Copper (II):

يوضع (0.295 gr , 0.001mol) من المرتبطة المحضرة المنحلة في (10ml) من الايتانول في حوجلة كروية ثنائية الفتحة على حمام مائي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس مزودة بسخانة ويسخن مع التحريك المستمر والمنتظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق ، ثم يضاف المحلول الملحي (0.134gr , 0.001mol) من كلوريد النحاس المنحل في 10 ml من الايتانول تدريجياً على شكل قطرات إلى المزيج التفاعلي (الإضافة خلال 15 دقيقة) من الفتحة الجانبية ويضاف ببطء ثلاث قطرات من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم لتعديل الوسط حتى يتعكر محلول التفاعل الرائق ويبدأ تشكل راسب ، نضبط قيمة pH المحلول عند 7 وبعد الانتهاء من الإضافة يجري غليان مرتد مع التحريك المستمر مدة 5 ساعات ثم يترك الناتج ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة ، فيتشكل راسب أخضر اللون ، يفصل بالترشيح ويغسل بقطرات من الايتانول ثم بثنائي ايتل و يجفف ، قيست درجة الانصهار للمعقد الناتج فكانت  $300^{\circ}\text{C}$  ، إذ لوحظت أنها مختلفة عن درجة انصهار المرتبطة ، مما يؤكد على تشكل المعقد وزنه 0.29g بمردود 67.80% وفيما يلي المعادلة العامة لتحضير المعقد :

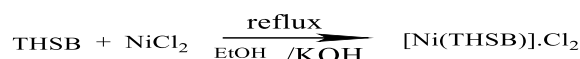


### V-3-2-تحضير المعقد

#### Chloride [N,N-(1,2-benzene)bis(thiophen-2-yl)methanimine]Nickel (II):

يوضع (0.295 gr , 0.001mol) من المرتبطة المحضرة المنحلة في (10ml) من الايتانول في حوجلة كروية ثنائية الفتحة على حمام مائي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس مزودة بسخانة ويسخن مع التحريك المستمر والمنتظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق ، ثم يضاف المحلول الملحي (0.129gr , 0.001mol) من كلوريد النيكل المنحل في 10 ml من الايتانول تدريجياً على شكل قطرات إلى المزيج التفاعلي (الإضافة خلال 15 دقيقة) من الفتحة الجانبية ويضاف ببطء محلول هيدروكسيد البوتاسيوم بالمنحل بالمذيب نفسه لتعديل الوسط حتى يتعكر محلول التفاعل الرائق ويبدأ تشكل راسب ، نضبط قيمة pH المحلول عند 7 وبعد الانتهاء من الإضافة يجري غليان مرتد مع

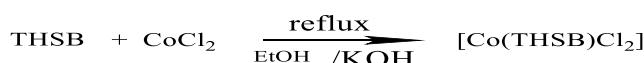
التحريك المستمر مدة 5 ساعات ثم يترك الناتج ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة ، فيتشكل راسب أصفر اللون ، يفصل بالترشيح ويغسل بقطرات من الايتانول ثم بثنائي ايتير و يجفف ، قيست درجة الانصهار للمعقد الناتج فكانت  $440^{\circ}\text{C}$  ، إذ لوحظت أنَّها مختلفة عن درجة انصهار المرتبطة ، إذ لوحظت أنَّها مختلفة عن درجة انصهار المرتبطة مما يؤكد على تشكل المعقد وزنه 0.29g بمردود 70% وفق التفاعل التالي :



#### V-4-2-تحضير المعقد

#### Di Chloro [N,N-(1,2-benzene)bis(thiophen-2-yl)methanimine]Cobalt (II):

يوضع (0.295 gr , 0.001mol) من المرتبطة المحضرة المنحلة في (10ml) من الايتانول في حوجة كروية ثنائية الفتحة على حمام مائي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس مزودة بسخانة ويسخن مع التحريك المستمر والمنظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق ، ثم يضاف المحلول الملحي (0.129gr , 0.001mol) من كلوريد الكوبالت المنحل في 10 ml من الايتانول تدريجياً على شكل قطرات إلى المزيج التفاعلي (الإضافة خلال 15 دقيقة) من الفتحة الجانبية ويضاف ببطء محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المنحل بالمذيب نفسه لتعديل الوسط حتى يتعكر محلول التفاعل الرائق ويبدأ تشكل راسب ، نضبط قيمة pH المحلول عند 7 وبعد الانتهاء من الإضافة يجري غليان مرتد مع التحريك المستمر مدة 5 ساعات ثم يترك الناتج ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة ، فيتشكل راسب بني غامق اللون ، يفصل بالترشيح ويغسل بقطرات من الايتانول ثم بثنائي ايتير و يجفف ، قيست درجة الانصهار للمعقد الناتج فكانت  $300^{\circ}\text{C}$  ، إذ لوحظت أنَّها مختلفة عن درجة انصهار المرتبطة مما يؤكد على تشكل المعقد وزنه 0.28g بمردود 68% وفق التفاعل التالي :



يوضح الشكل التالي رواسب المعقدات المحضرة من المرتبطة THSB وألوانها :



[Cu(THSB)]Cl<sub>2</sub>

[Ni(THSB)]Cl<sub>2</sub>

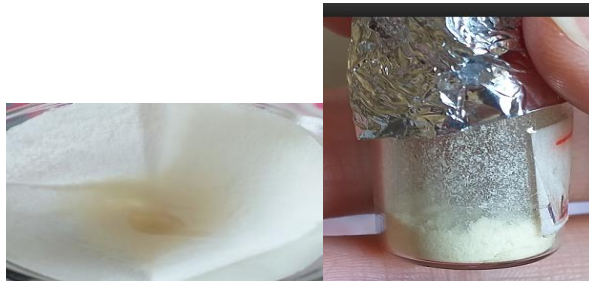
[Co(THSB)Cl<sub>2</sub>]

الشكل (35) رواسب المعقدات المحضرة من المرتبطة THSB

### 3-V - فصل المرتبطة (DDS) ومعقدها مع الفضة النانوية :

#### 3-V-1- فصل المرتبطة 4,4-Di amino di phenyl sulfone - من عينة دواء الدابسون :

تم الحصول على المرتبطة DDS وذلك بفرق انحلالية الدواء (المكون من الدابسون والبوليمير) بالايثانول ، فينحل الدابسون DDS وينفصل عن السواغ البوليميري PVPK30 ، حيث طُحنت مجموعة من المضغوطات حتى الحصول على مسحوق ناعم ثم حُلَّت في 100ml من الايثانول وبالتسخين إلى مادون درجة الغليان والتحرك مدة 15 دقيقة حتى نصل إلى الانحلال التام للمادة الفعالة (الدابسون) ، ثم يُرشح المحلول الساخن مباشرة لفصله عن السواغ البوليميري وتبخر الرشاحة حتى نصف الحجم بالتسخين ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة حيث يتشكل راسب بلوري يُعاد بلورته بالجملة (90% إيثانول: 10% ماء مقطر) درجة انصهاره  $180^{\circ}\text{C}$  وهي مختلفة عن درجة انصهار السواغ  $250^{\circ}\text{C}$  ، يجفف ويوزن لنحصل على بلورات بيضاء نقية بمرود جيد ، كان قد حسب من خلال نسبة الدابسون في المضغوطة الواحدة فكان وزن المضغوطة الدوائية الواحدة 160mg وسطياً ، و كان وزن السواغ فيها 60mgr وبالتالي وزن المادة الفعالة 100mgr وسطياً ، فتكون نسبة الدابسون 62.5% ، جيدة الانحلال في الايثانول والميثانول ولا تتحلل في ثنائي كلورو الميثان والكلوروفورم ، كما هو مبين في الشكل التالي :

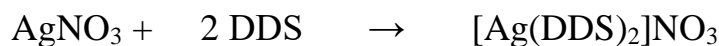


الشكل (36) الرواسب الناتجة عن ترشيح محلول الدابسون DDS والبوليمير PVPK30

#### 3-V-2- تحضير المعقد النانوي Nitrat Bis [4,4-Di amino di phenyl sulfone] Silver(I) :

تم تحميل محلول نترات الفضة بحجم 95ml منه إلى 5 ml من محلول المرتبطة وفق الطريقة التالية : تم تحضير تركيزين مختلفين من نترات الفضة وتركيز واحد من المرتبطة الدوائية وتم تحميل محلول كل منهما على محلول المرتبطة الدوائية ، حيث تم أخذ  $(0.018-0.036) \text{ gr}$  ،  $(0.1-0.2) \text{ mmol}$  من نترات الفضة النانوية وتحل في 100 ml ماء مقطر لنحصل على محلول مشبع منه ، ثم تم أخذ  $(0.2 \text{ mmol} , 0.048 \text{ gr})$  من المرتبطة العضوية DDS وحلت في 100 ml إيثانول لنحصل على محلول مشبع منه ، يؤخذ 5ml من محلول المرتبطة وتوضع في دورق حجمي سعة 100 ميلي ليتر ، ثم ننتم حتى العلام بمحلول نترات الفضة المشبع يترك في الظلام مدة أسبوع فيتشكل بذلك راسب في

قعر الدورق ، يوضع المحلول في بيشر عند درجة حرارة الغرفة للحصول على مسحوق الجزيئات النانوية لمعقد الدابسون دون اللجوء الى التخلص من المذيب بالتبخير لأن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى تخريب الراسب وتشكيل أكسيد الفضة ، وبعد التحميل تم الحصول على راسب بني مسود بمردود جيد 70% درجة انصهاره 190 ° ومعادلة تحضير معقد الفضة النانوي هي :



**ملاحظة :** لم يجر التحميل بتركيز منخفضة من الدابسون لأن هذه الطريقة هي المثلى لترسيب الجسيمات النانوية حيث أن أفضل صيغة للجسيمات النانوية للدابسون نتجت عن طريق اذابة 36.6 ملغ/مل من الدابسون في الايتانول [77] ، والشكل التالي يوضح راسب المرتبطة DDS ومعقدها النانوي ولونه :



[Ag(DDS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>

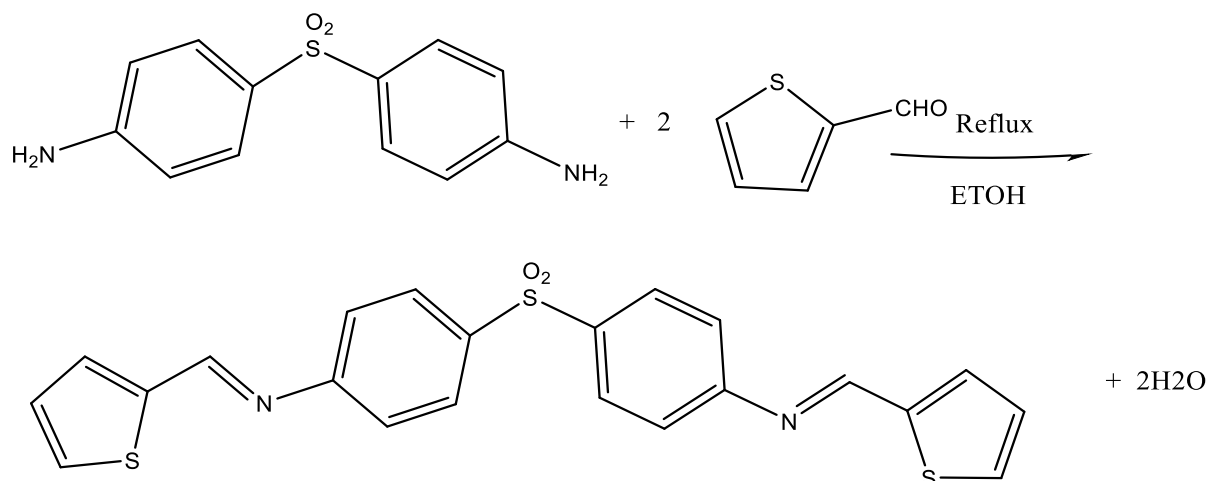
DDS

الشكل (37) راسب معقد الفضة النانوية المحضر من المرتبطة DDS

#### 4-V - تحضير المرتبطة (DDST) ومعقداتها :

##### 1- 4-V - تحضير المرتبطة [N,N-(1,4-diphenylsulfone)bis(thiophen-2-yl)methanimine] :

يوضع (0.002mol, 0.186 ml) من ثيوفين-2-كاربألدهيد كثافته 1.2gr/ml المنحل في 10ml من الايتانول في حوجة كروية ثنائية الفتحة ومجهزة بمبرد عكوس ويضاف اليها ثلاث قطرات من حمض الخل الثلجي حفازاً ، ثم توضع الحوجة في حمام مائي على سخانة كهربائية مجهزة بمحرك مغناطيسي ، يحرك المزيج التفاعلي مع التسخين مدة نصف ساعة ، بعد ذلك يضاف إليه (0.001mol, 0.248 gr) من 4,4- ثنائي أمين ثنائي فينيل السلفون المنحل في 10ml من الايتانول على عدة دفعات من الفتحة الجانبية ، ويتابع التسخين تحت التقطير المرتد (Reflux) لمدة (6) ساعات متواصلة عند درجة غليان المذيب 76°C ، يختزل حجم المحلول حتى النصف بالتبخير ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة حيث تتشكل بلورات تُعاد بلورتها بجملعة مذيب مؤلفة من (90% ايتانول : 10% ماء مقطر) ، ترشح البلورات الناتجة ثم تغسل بالايثانول عدة مرات ثم تجفف وتوزن حيث يتشكل راسب أصفر اللون وزنه 0.27g بمردود 62.19% ، درجة انصهاره 220°C ، جيد الانحلال في الميثانول وفي ثنائي كلور الميثان والكلوروفورم ولاينحل في الايتانول ، وفيما يلي معادلة تحضير المرتبطة DDST :



تم التأكد من نقاوتها عن طريق صفائح TLC بجملته جرف خلالية للمرتبطة السابقة نفسها ، ومن خلال ظهور بقعة وحيدة كانت قيمة معامل الاحتباس  $R_f$  تحسب من المسافة التي قطعها المركبين , DDS , DDST في المذيب نفسه مختلفتين عن بعضهما ، بينما لانجد مسافة قطعها المركب البوليميري PVPK30 لعدم انحلاله في المذيب نفسه الذي حلت فيه هذه المركبات ، فكانت قيمة معامل الاحتباس للبوليمير PVPK30 والمرتبطة المحضرة DDST ودواء الدابسون DDS على الشكل التالي :

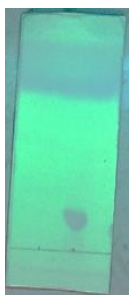
$$R_{f(\text{DDST})} = 4.5/5 = 0.9$$



→



$$R_{f(\text{PVPK30})} = 0/5 = 0$$

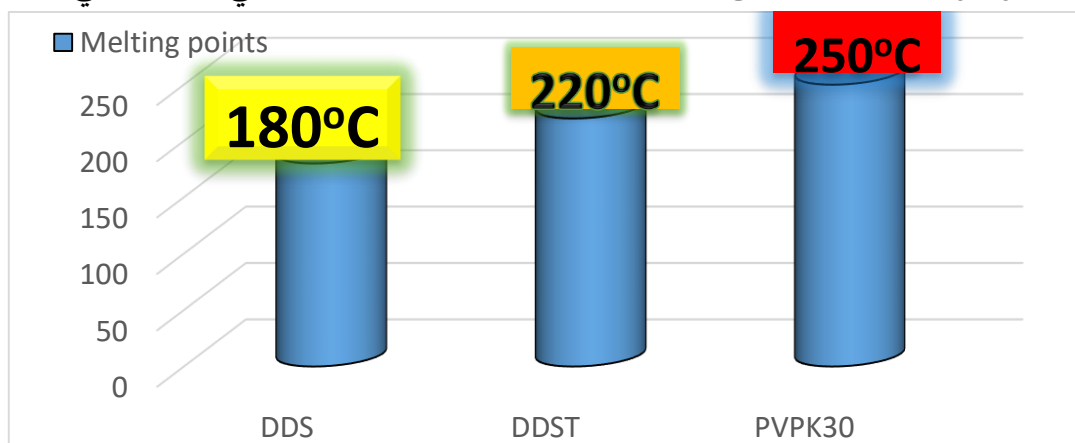


$$R_{f(\text{DDS})} = 0.7/5 = 0.14$$



الشكل (38) كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للمركبات DDS, DDST, PVPK30 ورواسبها

كما تأكدنا من نقاوتها عن طريق التفاوت في درجات انصهار كل من المركبات الأولية الداخلة في تركيب الدواء وأساس شيف المشتق : DDS , PVPK30 , DDST كما في الشكل التالي :



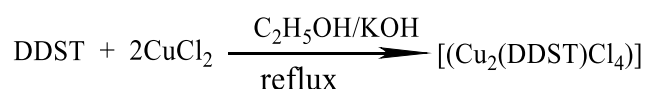
الشكل (39) مخطط بياني لدرجات انصهار المركبات الأولية DDS , PVPK30 , DDST

#### 4-V-2- تحضير المعقد

**tetra chloro [N,N-(1,4-diphenylsulfone)bis(thiophen-2-yl)methanimine] Di Copper(II):**

يوضع (0.436 gr , 0.001mol) من المرتبطة المحضرة المنحلة في (10ml) من الايتانول في حوالة كروية ثنائية الفتحة على حمام مائي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس مزودة بسخانة ثم يضاف ثلاث قطرات من DMSO للانحلال التام ويسخن مع التحريك المستمر والمنتظم للحصول على محلول رائق ، ثم يضاف المحلول الملحي (0.268gr , 0.002mol) من كلوريد النحاس المنحل في 10 ml من الايتانول تدريجياً على شكل قطرات إلى المزيج التفاعلي (الإضافة خلال 15 دقيقة) عبر الفتحة الجانبية ويضاف ببطء محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المنحل بالمذيب نفسه لتعديل الوسط حتى يتعكر محلول التفاعل الرائق ويبدأ تشكل راسب ، نضبط قيمة pH المحلول عند 7 وبعد الانتهاء من الإضافة يجري غليان مرتد مع التحريك المستمر مدة 5 ساعات متواصلة ثم يترك الناتج ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة ، فيتشكل راسب بني محمر ، يفصل بالترشيح ويغسل بقطرات من الايتانول ثم بثنائي اثيل ايتير و يجفف ، قيس درجة الانصهار للمعقد الناتج فكانت  $300^{\circ}\text{C}$  ، إذ لوحظت أنها مختلفة عن درجة انصهار المرتبطة ، مما يؤكد على تشكل المعقد وزنه 0.62g بمردود 88% وفيما يلي

معادلة تحضير المعقد  $[(\text{Cu}_2(\text{DDST})\text{Cl}_4)]$  :



#### 4-V-3- تحضير المعقد

**tetra chloro [N,N-(1,4-diphenylsulfone)bis(thiophen-2-yl)methanimine] Di Nickel(II):**

يوضع (0.436 gr , 0.001mol) من المرتبطة المحضرة المنحلة في (10ml) من الايتانول في حوالة كروية ثنائية الفتحة على حمام مائي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس مزودة بسخانة ثم





ويوضح الشكل التالي رواسب المعقدات المحضرة مع المرتبطة DDST وألوانها :



$[(Cu_2(DDST)Cl_4)]$

$[(Ni_2(DDST)Cl_4)]$

$[(Co_2(DDST)Cl_4)]$

الشكل (40) رواسب المعقدات المحضرة من المرتبطة DDST

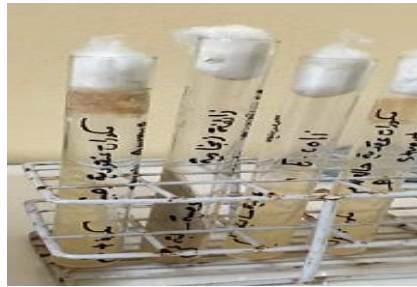
#### V-5- دراسة الفعالية الحيوية للمرتبطات المحضرة وأحد معقداتها :

دُرست الفعالية الحيوية للمرتبطات المميزة بالرموز التالية : DDST , DDS , BNAD , THSB ومعقد DDST مع أيون النحاس ، وذلك على عدة أنواع من البكتيريا و الفطور ، وطبقت الفعالية في مخبر الأحياء الدقيقة بكلية الهندسة الغذائية في جامعة البعث .

#### V-5-1- دراسة الفعالية البيولوجية تجاه البكتيريا:

قيست الفعالية الحيوية ضد كل من جراثيم الاشريكية القولونية E.coli سلبية الغرام و المكورات العنقودية staphylococcus aureus ايجابية الغرام والزائفة الزنجارية Aspergillus niger سلبية الغرام بطريقتين: أولاً- طريقة الحفر (طريقة الآبار):

استخدمت هذه الطريقة لقياس فعالية المرتبطات المختصرة بالرموز التالية : THSB ، BNAD ، DDS فقط ضد كل من جراثيم الاشريكية القولونية و المكورات العنقودية والزائفة الزنجارية ، حيث تم الحصول على هذه الجراثيم من مخبر الجراثيم في مديرية الصحة ومن مخبر جراثيم وطفيليات بكلية الصيدلة في جامعة القلمون الخاصة وطبقت الفعالية من قبل عائشة المدني طالبة الماجستير في البيولوجية ، حيث أجريت الفعالية الحيوية على العزلات الجرثومية المستخدمة (الجراثيم المعزولة حديثاً) وتم تأكيد تشخيص كل منها بإجراء بعض الاختبارات البيوكيميائية المميزة لكل منهما ، بعدها حضرت عينات من المرتبطة ومركباتها بتركيز ((100mg/ml)) باستخدام مذيب (DMSO) ، وعينة من المادة المرجعية (بنسيلين (BN) أيضاً بالمذيب نفسه ، وذلك بعد أن تم التأكد من عدم تأثيره على أي من العزولات الشكل ( 41).



الشكل (41) تأثير الـDMSO في العزلات الجرثومية المدروسة

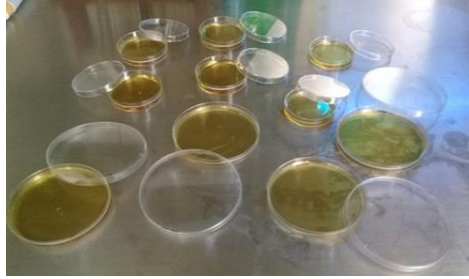


بعدها تم تنشيط العزولات عن طريق نقل مستعمرة واحدة بعمر 18 ساعة من وسط الآغار المغذي إلى أنبوب حاوٍ على 5ml من وسط سائل مغذي (خلاصة القلب والدماغ) وحضنت مدة ساعتين في الحاضنة على درجة حرارة 37°C للحصول على عكارة 0.5 ماكفرلاند (وحدة قياس) ، قيس العكارة بجهاز المطياف الضوئي عند طول موجة 600 nm الشكل (42) :



الشكل (42) تحضير المعلق الجرثومي

كما تم تحضير وسط مولر هنتون بأخذ وزن 9.5gr من بودرة مولر هنتون، وحلت بـ 250gr ماء مقطر في أرلينة ، وعُقِّمَت بجهاز الصاد الموصد عند درجة حرارة 120°C، وتركت بعدها لتبرد ، ثم صُبَّت في أطباق بتري بقطر 9mm بمقدار 20ml لكل طبق، وتركت لتتصلب مع تعريضها للـ uv مدة ساعة، الشكل (43) :



الشكل (43) تحضير مولر هنتون

بعد ذلك تمّ الزرع الجرثومي بأخذ 100 مايكرو ليتر من كل معلق جرثومي بالتشرب بالحفر بواسطة آلة ثقب وعُقِّمَت بالفرن (حرارة جافة) مدة نصف ساعة وحُفِّظَت في علبة معقمة حتى حين الاستخدام ، وثقبت أربع ثقوب في كل طبق بقطر 6mm وشُرِبَت بـ 50 µl من كل تمديد تركت في البراد ربع ساعة حتى تشرب الوسط ثم حُضِنَت مدة 24 ساعة عند درجة حرارة 37° C ، واستخدم المضاد الحيوي بنسيلين شاهداً ايجابياً في هذا الاختبار ، حيث تم الحصول على نتائج الفعالية وذلك بقياس أقطار منع النمو الجرثومي حول الحفر المحدثه بواسطة مسطرة مدرجة وسُجِّلَت هذه الاقطار في النتائج والمناقشة .

#### ثانياً- طريقة الفرش الكثيف:

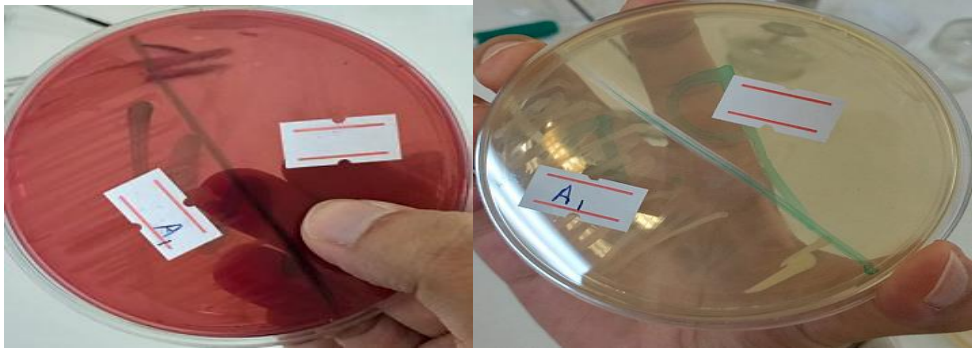
استخدمت هذه الطريقة لقياس الفعالية الحيوية للمرتبطة DDST ومعدها مع النحاس ضد كل من E.coli سلبية الغرام و staphylococcus aureus ايجابية الغرام ، وطبقت الفعالية الحيوية من قبل

الدكتورة ميسون عباس ، حيث حضّرت عينة من كل مركب بتركيزين مختلفين (12– 25)mg/ml باستخدام مذيب (DMSO) ، ثمّ حضرت ثمانٍ أطباق بيّري (petri) تمّ إعدادها مسبقاً بحيث يحتوي اثنان منها على وسط مغذي من (Agar medium 11) المغذي لجرثومة المكورات العنقودية ويحتوي الإثنان الآخران على وسط مأكونكي المغذي لجرثومة E-Coli كما في الشكل التالي :



الشكل (44) تحضير الآغار المغذي

فُرش 1ml من العينات المحضرة بالتركيز السابقة في قسم واحد من كل طبق شاهداً بواسطة ماسحة قطنية وتركت حتى تجف مدة 15 دقيقة وفق الشكل التالي:



الشكل (45) فرش العينات على أطباق بّي

حيث أن:

$$A1 = [(Cu_2(DDST)Cl_4)] \text{ بالتركيز } 25mg/ml$$

$$B1 = [(Cu_2(DDST)Cl_4)] \text{ بالتركيز } 12mg/ml$$

$$A_2 = DDST \text{ بالتركيز } 25mg/ml$$

$$B_2 = DDST \text{ بالتركيز } 12mg/ml$$

زُرعت الجراثيم على وسطها المغذي بوساطة ابرة لاقحة (تم تعقيمها مسبقاً بلهب مصباح كحولي حتى الاحمرار)، ومُسحت على الطبق بطريقة الفرش الكثيف في القسمين ، ثم وضعت الأطباق داخل حاضنة مدة 36 ساعة عند درجة حرارة الوسط الخلوي ( $37^{\circ}\text{C}$  -  $36.5^{\circ}\text{C}$ ) الشكل (46).

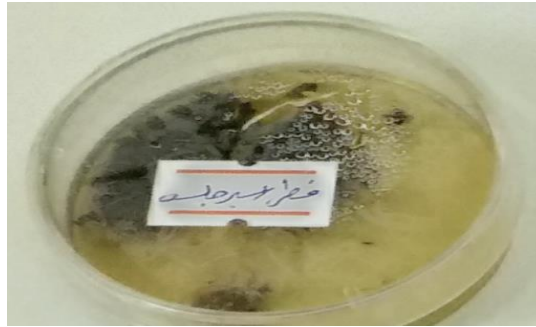


الشكل (46) فرش الجراثيم على أطباق بتري

سُجلت نتائج الفعالية وذلك بنمو أو بعدم نمو الجراثيم في القسم الذي فرشت فيه العينات المحضرة .

#### V-5-2- دراسة الفعالية البيولوجية تجاه الفطور:

تم الحصول على فطر الكانديدا وفطر الأسبرجلس من كلية البيطري بجامعة حماه ، ودُرس النشاط البيولوجي للمرتبطات THSB , BNAD , DDS على هذه الفطريات ، وطبقت الفعالية في مخبر الأحياء الدقيقة بكلية الهندسة الغذائية في جامعة البعث وبطريقتي الحفر والفرش الكثيف نفسها .



الشكل (47) عزلة من فطر الأسبرجلس

#### V-6- دراسة الفعالية الصناعية للمرتبطات المحضرة وأحد معقداتها مثبتاتٍ للتآكل :

طبقت هذه الدراسة في مخبر الكيمياء العامة في كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية في جامعة البعث على جهاز التآكل بإشراف الدكتور حسان الحامد ، وتهدف هذه الدراسة إلى دراسة تآكل مسرى من الفولاذ في وسط ماء البحر ( $30\text{gr/l}$ ) عند درجة حرارة الغرفة بإضافة تراكيز مختلفة لكل من المرتبطات العضوية DDST و BNAD والمعدن  $[\text{Ni}(\text{BNAD})\cdot\text{Cl}_2]$  ، ومعرفة تأثيرها في الوسط المحدد، وبعد أن أثبتت التجارب والدراسات السابقة أن المعالجة الحمضية للسطوح المعدنية بهدف إزالة

الترسبات والأكاسيد تمثل أكثر الطرق الفعالة في تنظيفها، والتي لا بد من أن تترافق مع إضافة مثبطات تأكل فعالة تمنع تضرر المنشأة أو الجهاز المعدني بفعل التآكل الحمضي الذي تسببه محاليل التنظيف ، لجأنا في البداية إلى غمس المسرى المعدني في وسط ممدد من HCl ضمن الشروط المحددة من درجة الحرارة ومدة الاختبار ، وذلك بعد صقل سطحه بعناية باستخدام أوراق زجاجية (برداغ) إلى أن يصبح هذا السطح صقيل ناعم، ومن ثم غُسلَ بالماء والكحول أو الأسيتون لإزالة المواد الدهنية التي قد تكون موجودة على السطح ، تُضاف تراكيز مختلفة للمركبات المحضرة إلى الوسط المحدد الذي يحوي المسرى المعدني ، وتقاس شدة التيار وفرق الكمون لكل تركيز تم اضافته .

تمت دراسة فعالية كل من المرتبطة (BNAD) ومعقدها مع النيكل  $[Ni(BNAD)_2Cl_2]$  ، وفعالية المرتبطة (DDST) في الحد من تآكل معدن الفولاذ في وسط من ماء البحر (30 g/l)

### خطوات التجربة :

1. يؤخذ 30g ملح صخري ويحل في 1000ml ماء مقطر في دورق حجمي
2. يوزن كميات متساوية من المركبات DDST ،  $[Ni(BNAD)Cl_2]$  ، BNAD حيث تُحل 0.010 g في 1ml DMSO وتُمدد العينات بالماء المقطر حتى 20ml
3. يؤخذ 100ml من ماء البحر (المحلول الملحي المحضر) ونسجل شدة التيار له يعبر عنه بـ I
4. يؤخذ 1ml من العينة الأولى وتوضع في 100ml ماء البحر ونسجل شدة التيار له ثم يؤخذ 1ml من العينة نفسها وتوضع في نفس البيكر السابق ونسجل شدة التيار له ثم يؤخذ حجوم متساوية من هذه العينة حتى نفاذ الكمية أو عند ملاحظة تزايد في شدة التيار او تناقصه
5. يُحسب تركيز المرتبطة قبل وبعد الاضافة الى المحلول الملحي
6. تُحسب سرعة التآكل  $C.R(mey)$  من تيار التآكل  $i_{corr}$  حيث تعبر عن مساحة السطح بـ A :

$$i_{corr} = \frac{I(\mu A)}{A(cm)^2} \quad A = 7.44 cm^2 \quad C.R(mey) = \frac{0.13 \cdot i_{corr}(EW)}{d}$$

حيث أن  $i_{corr}$  : كثافة تيار التآكل  $(\mu A/cm^2)$   $E.w$  الوزن المكافئ للحديد (g)  $\frac{M}{n} = \frac{56}{2}$

$d$  : كثافة المادة المتأكلة  $(g/cm^3) = 7.85$

7. تُحسب درجة الحماية (كفاءة التنشيط) عند التجربة الأولى بالتركيز من المرتبطة BNAD :

$$\text{كفاءة التنشيط} = \frac{C.R(0) - C.R(mpy)}{C.R(0)}$$

يعبر عن كفاءة المثبط بالعلاقة:

حيث:  $C.R_0(mey)$  : سرعة التآكل دون إضافة المثبط  $C.R(mey)$  : سرعة التآكل بوجود المثبط

# VI – النتائج

## والمناقشة

### Results and ) ( Discussion

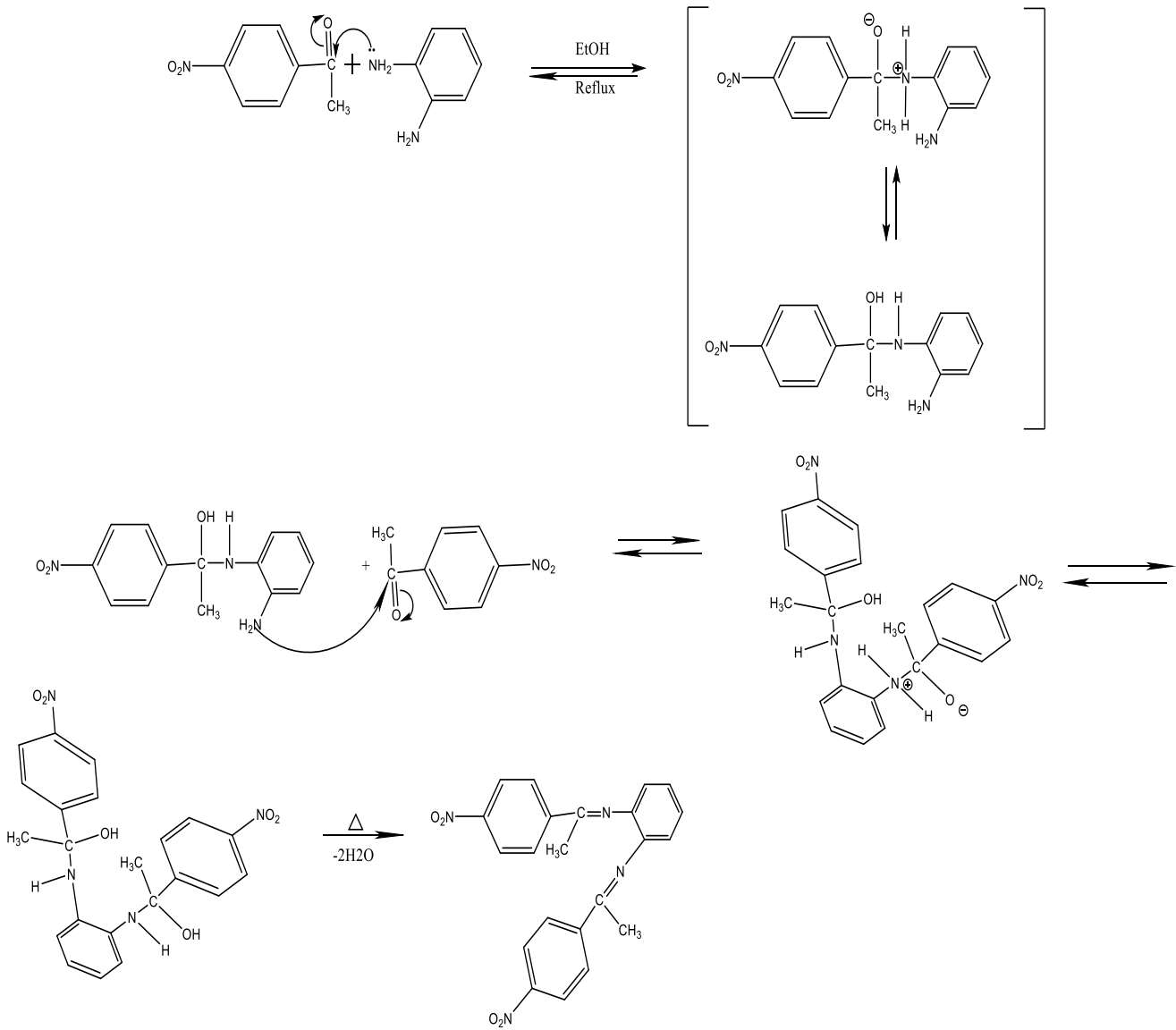
## 1-VI - توصيف المرتبطة (BNAD) ومعداتها:

### 1-1-VI توصيف المرتبطة [N,N-(1,2-benzene)bis(4-(nitrobenzene-1-yl)ethanimine)] :

يعد تفاعل تحضير المرتبطة BNAD أحد طرائق تحضير أسس شيف (Schiff base) و يحدث التفاعل عن طريق تفاعل إضافة - حذف (addition-elimination) بين PNAP و OPDA وفق مرحلتين [82] :

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

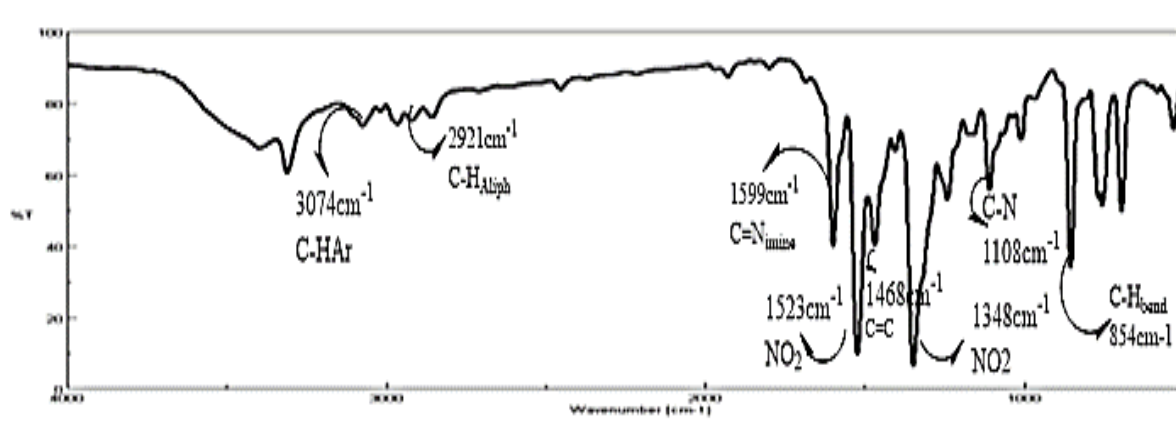
المرحلة الثانية : تفاعل حذف جزيئي ماء وتشكل الرابطة الإيمينية وذلك وفق الآلية المقترحة التالية :



الشكل (48) آلية تحضير المرتبطة BNAD

### VI-1-1-1- طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة (BNAD):

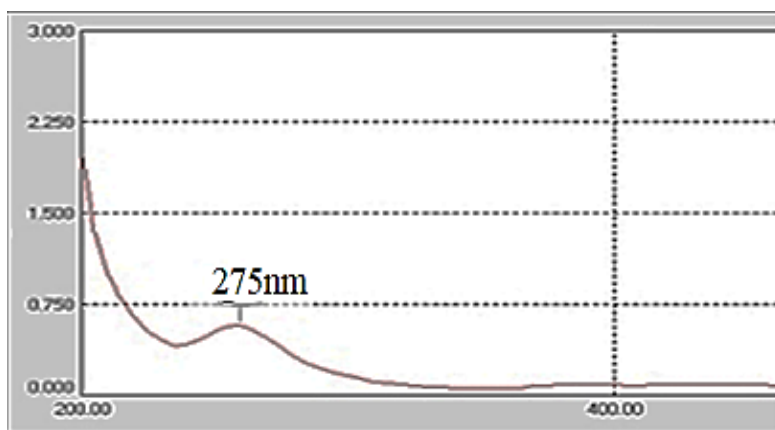
حُددت هوية المرتبطة BNAD من خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) الشكل (49) حيث لوحظ ظهور عصابة امتصاص قوية عند ( $1599\text{ cm}^{-1}$ ) تعود لمجموعتي اليمين ( $\text{C}=\text{N}_{\text{st}}$ ). كما لوحظ اختفاء عصابة امتصاص الرابطة (N-H) من القيمة ( $1632\text{ cm}^{-1}$ ) في طيف IR للمادة المتفاعلة (PNAP) و ظهور عصابة امتصاص الرابطة (C-N) عند القيمة ( $1108\text{ cm}^{-1}$ ) , ولوحظ أيضاً عصابة امتصاص شديدة عند ( $1523 - 1348\text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى الامتصاص المتناظر وغير المتناظر للرابطة N-O في زمرة النترو ، وعصابة امتصاص عند ( $1468\text{ cm}^{-1}$ ) تعود لامتصاص الرابطة ( $\text{C}=\text{C}$ ) في حلقة البنزن العطرية ، فضلاً عن ذلك ظهور عصابات امتصاص متوسطة الشدة عند ( $2921\text{ cm}^{-1}$ ) و ( $3074\text{ cm}^{-1}$ ) تعود لامتصاص المجموعة (C-H) الأليفاتية والعطرية على التوالي [82]



الشكل (49) طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة BNAD في KBr

### VI-2-1-1- طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) للمرتبطة (BNAD):

أظهرت دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) للمرتبطة (BNAD) في مذيب الايتانول وباستخدام خلية كوارتز ذات عرض (1cm)، وعند درجة حرارة الغرفة (والتي قيست في مركز التقانة الحيوية في كلية العلوم الصحية في جامعة البعث) ، ظهور قمة واضحة لأعلى امتصاص عند طول موجة (275nm) الشكل (50) ، ويمكن أن يعزى هذا الامتصاص إلى الانتقال الإلكتروني ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) في حلقة نترو البنزن العطرية ، وإلى وجود رابطتين ثنائيتين ( $\text{C}=\text{Nimine}$ ) الموجودتين في زمري الايزوميتين وقد تكون القمة العائدة للانتقال الإلكتروني ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) متداخلة مع القمة العائدة للانتقال الإلكتروني ( $n \rightarrow \pi^*$ ) وتظهر بشدة منخفضة بهذا المذيب لأنه انتقال محظور مدارياً ، كما أنه واقع في نفس مجال ظهور قمة الانتقال الإلكتروني ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) [83].



الشكل (50) طيف الأشعة فوق البنفسجية للمرتبطة BNAD في الايتانول

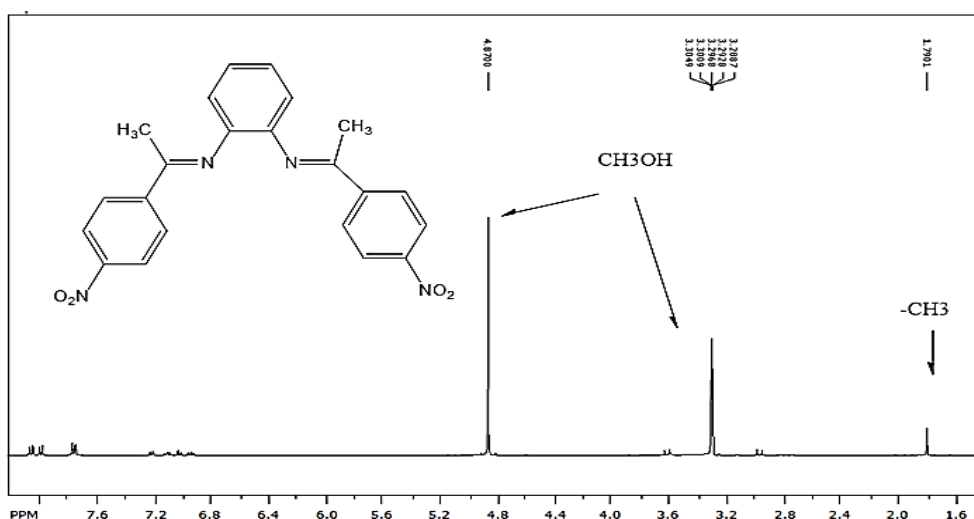
### VI-1-3- طيف الطنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة (BNAD):

سُجل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمرتبطة BNAD في مذيب الميثانول المديتر الشكل (51) ، حيث لوحظ وجود إشارتين عند  $\text{ppm}$  (4.94 – 3.30) تدل على بروتونات مجموعة الميثيل والهيدروكسيل التابعة للمذيب ، وإشارة أحادية تابعة لبروتونات مجموعة الميثيل في المركب عند  $\text{ppm}$  (1.79) وإشارة ثنائية عند  $\text{ppm}$  (7.21, 7.23) تدل على البروتونات a التابعة لحلقة البنزن العطرية و إشارة مضاعفة عند  $\text{ppm}$  (7.75 , 7.78) تعود للبروتونات b التابعة لحلقة البنزن العطرية أيضاً ، وتظهر اشارتان ثنائيتان عند كل من  $\text{ppm}$  (7.98 , 8.01) وعند  $\text{ppm}$  (8.05 , 8.08) تعود للبروتونات c ، d التابعة لحلقتي نetro البنزن العطرية <sup>[84]</sup> ، وهذه المعطيات الطيفية تثبت شكل المرتبطة ، والجدول التالي يظهر قيم الانزياح الكيميائي لطيف البروتوني للمرتبطة BNAD على الترتيب:

الجدول (3) الانزياحات في طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطة (BNAD)

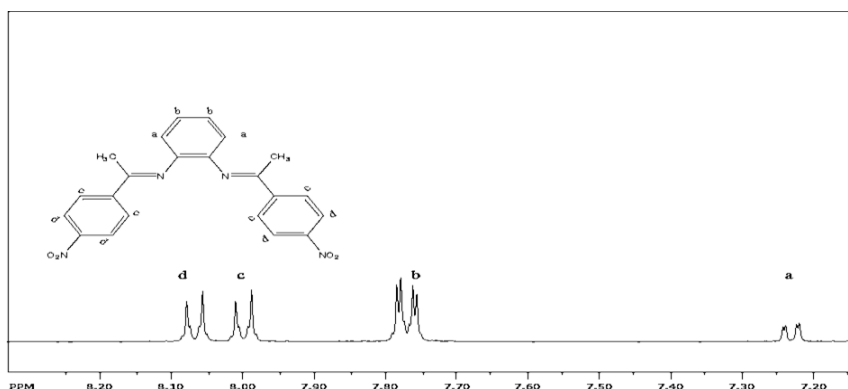
Signal number	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ ppm)
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub> 1,79 (s,1H)
a	CH-Ar 7,21 - 7,23 (d,2H)
b	CH-Ar 7,78 - 7,75 (dd,4H)
c	CH-Ar 7.98 – 8,01 (d,2H)
d	CH-Ar 8,08 - 8,05 (d,2H)





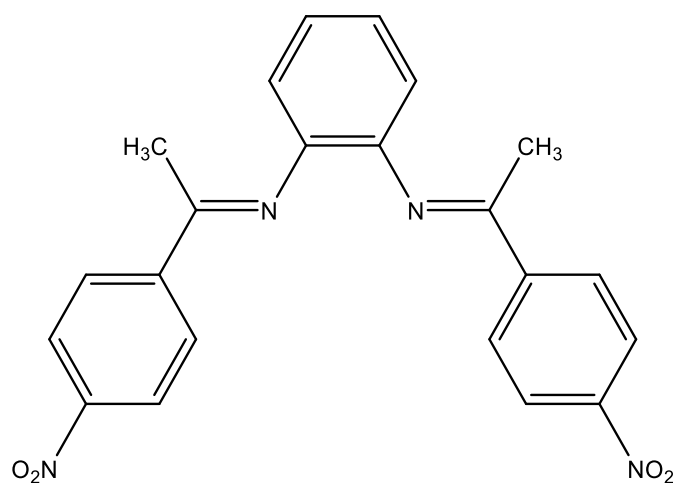
الشكل (51) طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطة BNAD في  $\text{CH}_3\text{OH}$

ويبين الشكل التالي طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطة وتوسيع المجال في مجال الحقل الضعيف :



الشكل (52) طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطة BNAD الموسع في  $\text{CH}_3\text{OH}$

اعتماداً على الدراسة الطيفية للمرتبطة المحضرة (BNAD) ، نؤكد البنية المنشورة على الشكل التالي:



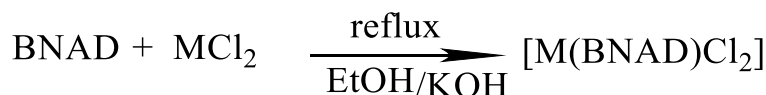
الشكل (53) البنية المنشورة للمرتبطة (BNAD)

## VI-1-2- توصيف معقدات المرتبطة BNAD :

باستخدام المرتبطة المحضرة (BNAD) و أملاح كلوريدات المعادن الالامائية والمائية حيث

(1:1) M= Co<sup>(II)</sup>, Ni<sup>(II)</sup> , Cu<sup>(II)</sup> ، تم الحصول على معقدات معدنية بنسبة

(MCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O:BNAD) (MCl<sub>2</sub>:BNAD) على التوالي ، وفق التفاعلات التالية:



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



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



دُرست بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة (BNAD) ومعقداتها كما هو مبين في الجدول (4):

الجدول (4) بعض الخصائص الفيزيائية للمرتبطة BNAD والمعدات الناتجة

المركبات	الصيغ الجزيئية الوزن الجزيئي g/mol	اللون	درجة الانصهار m.p °C	المردود (%)	النقلية المكافئة μs	الانحلالية		
						Ethanol	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO
BNAD (L)	$C_{22}H_{18}N_4O_4$ 402	برتقالي	145	89.5	---	على الساخن	+	+
[Cu(BNAD)Cl <sub>2</sub> ]	$Cu(C_{22}H_{18}N_4O_4)Cl_2$ 536.545	أخضر زيتي	285	80.78	65	على الساخن	-	+
[Cu(BNAD)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub>	$Cu(C_{22}H_{22}N_4O_6)Cl_2$ 572.454	أخضر	298	80.34	210	-	+	+
[Ni(BNAD)Cl <sub>2</sub> ]	$Ni(C_{22}H_{18}N_4O_4)Cl_2$ 531.693	أحمر غامق	>300	70.50	30	على الساخن	-	+
[Ni(BNAD)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub>	$Ni(C_{22}H_{22}N_4O_6)Cl_2$ 567.693	بنّي	>300	50.60	190	-	+	+
[Co(BNAD)Cl <sub>2</sub> ]	$Co(C_{22}H_{18}N_4O_4)Cl_2$ 531.933	أزرق	>300	80.61	57	على الساخن	-	+
[Co(BNAD)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub>	$Co(C_{22}H_{22}N_4O_6)Cl_2$ 567.933	بنفسجي	>300	60.76	80	-	+	+

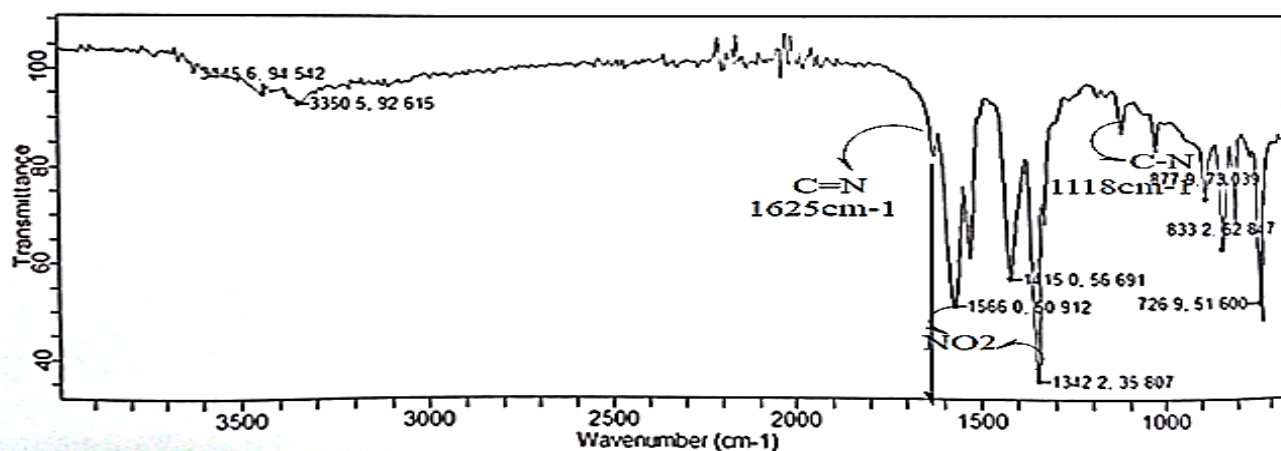
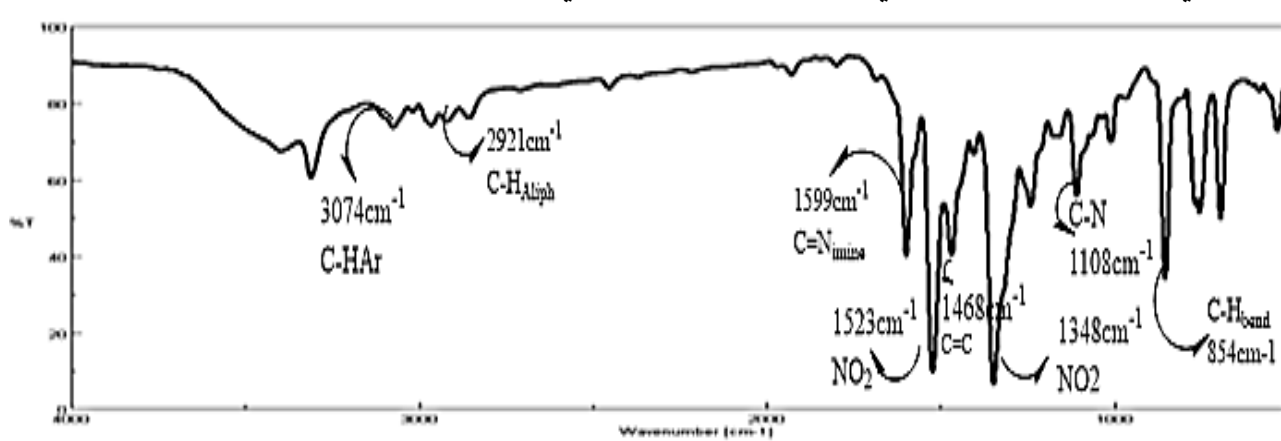
يُستنتج من خلال المقارنة اختلاف كبير في الخواص الفيزيائية خاصة في اللون والناقلية المولية .

ستتم فيما يلي مقارنة طيف المرتبطة مع أطيايف المعقدات المحضرة حيث الطيف العلوي طيف المرتبطة والطيف السفلي طيف المعقد لكل من المعقدات المحضرة .

## VI-1-2-1 - طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقدات المعدنية للمرتبطه BNAD:

### VI-1-2-1-1 - طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد [Cu(BNAD)Cl<sub>2</sub>]:

ظهر في طيف (FT-IR) للمرتبطة امتصاص ( $C=N_{st}$ ) عند القيمة ( $1599\text{ cm}^{-1}$ ) التي في الشكل (49) في حين يتغير هذا الامتصاص في المعقد [Cu(BNAD)Cl<sub>2</sub>] الشكل (54) إلى القيمة ( $1625\text{ cm}^{-1}$ )، حيث أن تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون النحاس من خلال الزوج الالكتروني الحر يؤدي إلى تقوية الرابطة ( $C=N_{imine}$ ) وتزايد الطاقة اللازمة لاهتزازها وبالتالي تنزاح نحو الأعداد الموجية الأعلى ، وهذا دليل على تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون النحاس و من مقارنة الشكليين لوحظ حدوث انزياحات في قيم امتصاص الروابط في طيف المعقد عن قيمها في طيف المرتبطة ويعود ذلك الى تشكل المعقد

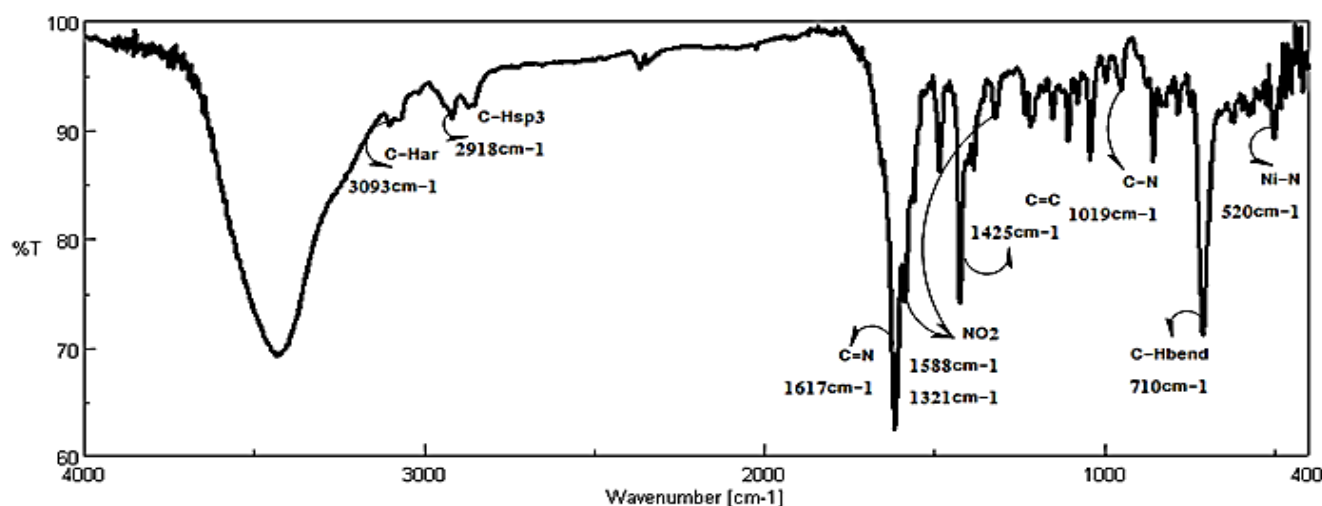
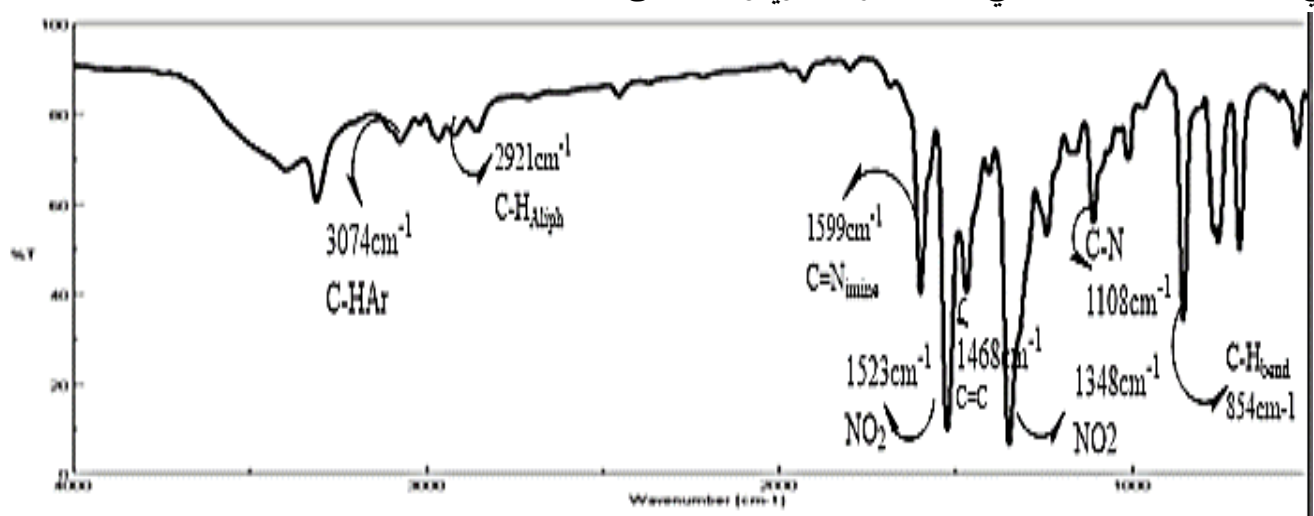


الشكل (54) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Cu(BNAD)Cl<sub>2</sub>] ومقارنته مع

طيف المرتبطة BNAD في KBr

## VI-1-2-1-2- طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[\text{Ni}(\text{BNAD})\text{Cl}_2]$ :

ظهر في طيف (FT-IR) للمرتبطة امتصاص  $(\text{C}=\text{N}_{\text{st}})$  عند القيمة  $(1599 \text{ cm}^{-1})$  التي في الشكل (49) في حين يتغير هذا الامتصاص في المعقد  $[\text{Ni}(\text{BNAD})\text{Cl}_2]$  الشكل (55) إلى القيمة  $(1617 \text{ cm}^{-1})$  ، حيث أن تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون النيكل من خلال الزوج الإلكتروني الحر يؤدي إلى تقوية الرابطة  $(\text{C}=\text{N}_{\text{imine}})$  وتزايد الطاقة اللازمة لاهتزازها وبالتالي تنزاح نحو الأعداد الموجية الأعلى ، وهذا دليل على تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون النيكل و من مقارنة الشكلين لوحظ حدوث انزياحات في قيم امتصاص الروابط في طيف المعقد عن قيمها في طيف المرتبطة ويعود ذلك إلى تشكل المعقد .

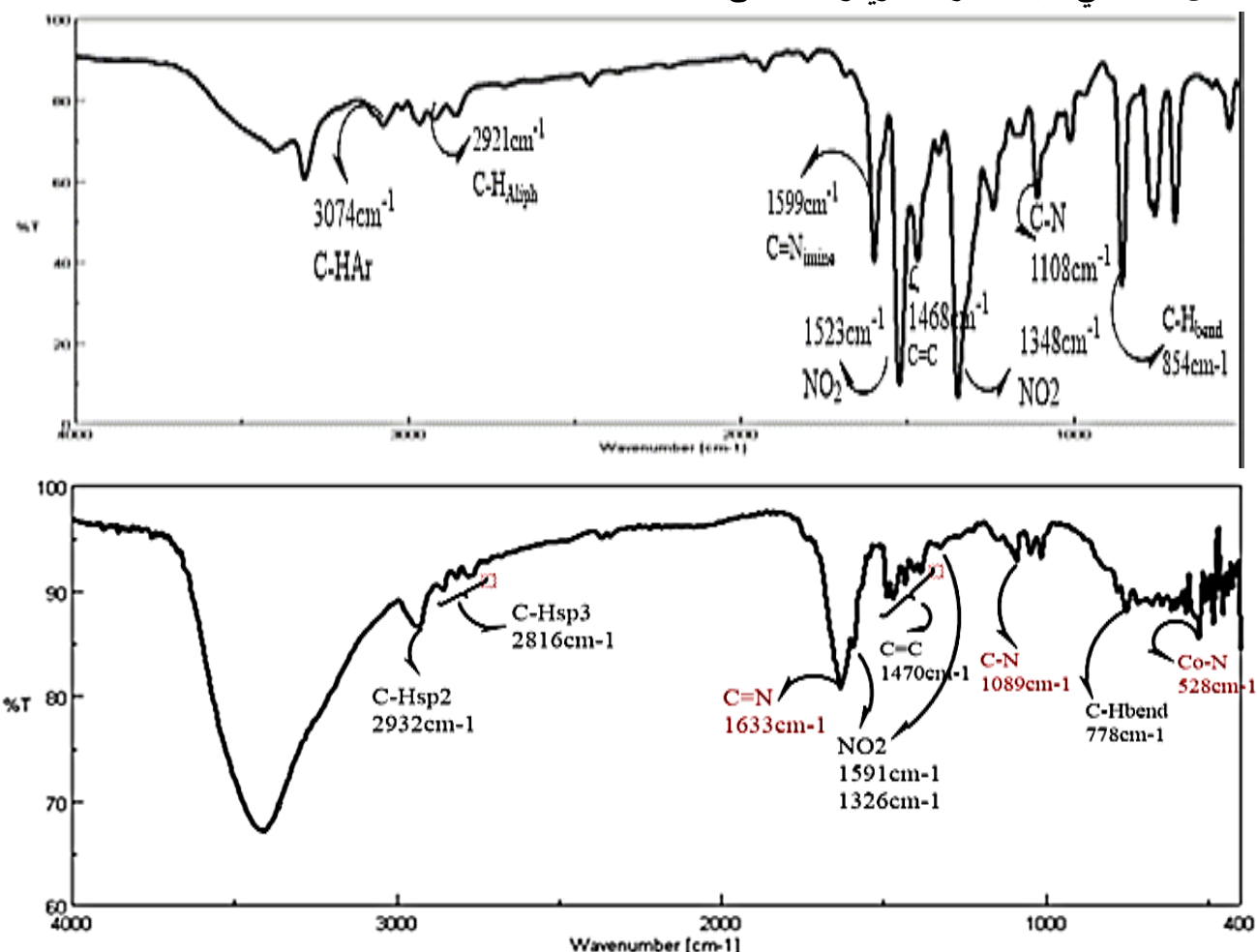


الشكل (55) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد  $[\text{Ni}(\text{BNAD})\text{Cl}_2]$  ومقارنته مع طيف المرتبطة BNAD في KBr

## VI-1-2-1-3- طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[\text{Co}(\text{BNAD})\text{Cl}_2]$ :

ظهر في طيف (FT-IR) للمرتبطة امتصاص  $(\text{C}=\text{N}_{\text{st}})$  عند القيمة  $(1599 \text{ cm}^{-1})$  التي في الشكل (49) في حين يتغير هذا الامتصاص في المعقد  $[\text{Co}(\text{BNAD})\text{Cl}_2]$  الشكل (56) إلى

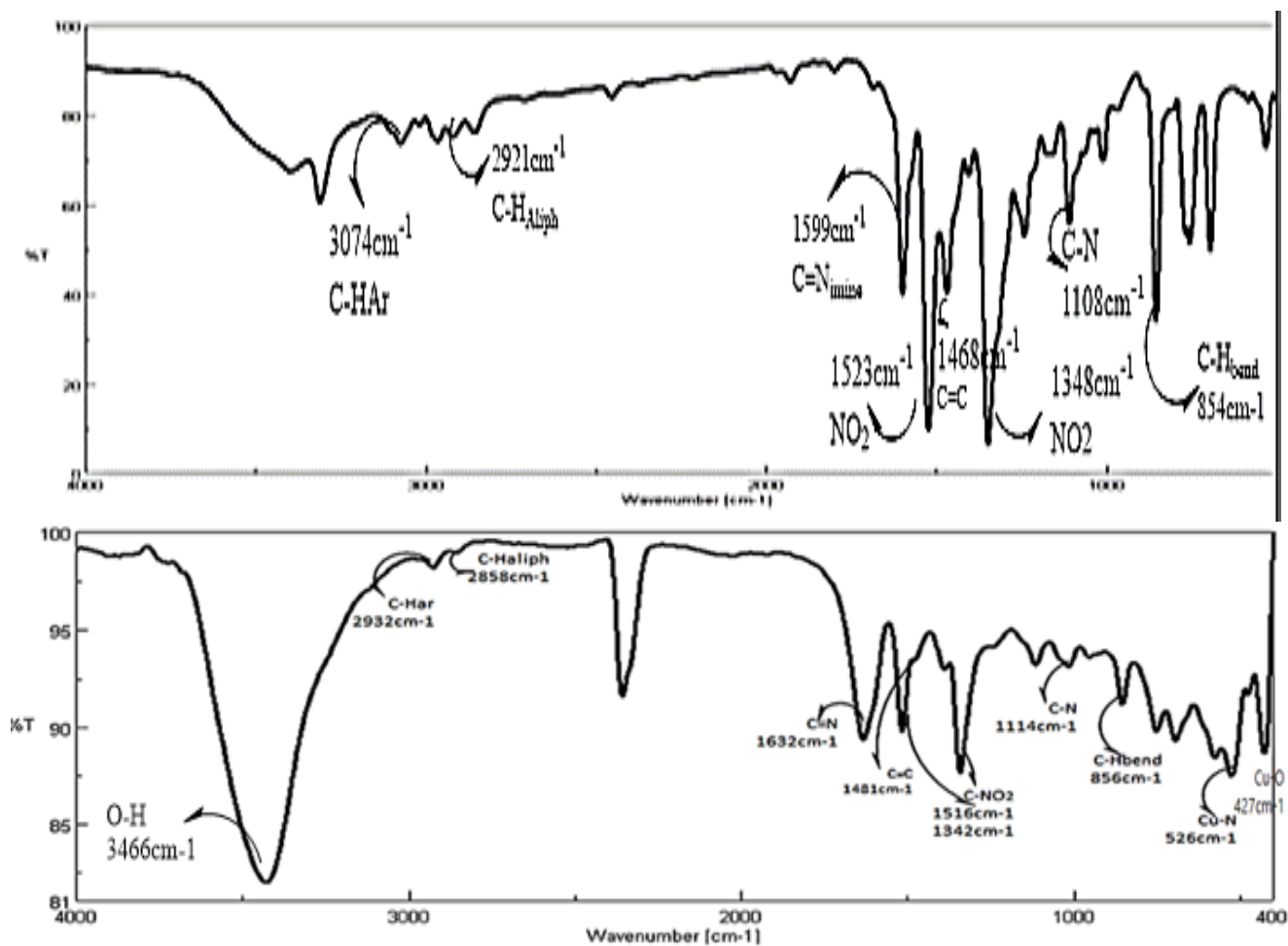
القيمة ( $1633\text{cm}^{-1}$ ) ، حيث أن تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون الكوبالت من خلال الزوج الإلكتروني الحر يؤدي إلى تقوية الرابطة ( $\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$ ) وتزايد الطاقة اللازمة لاهتزازها وبالتالي تتزاح نحو الأعداد الموجية الأعلى ، وهذا دليل على تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون الكوبالت و من مقارنة الشكلين لوحظ حدوث انزياحات في قيم امتصاص الروابط في طيف المعقد عن قيمها في طيف المرتبطة ويعود ذلك الى تشكل المعقد .



الشكل (56) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد  $[\text{Co}(\text{BNAD})\text{Cl}_2]$  ومقارنته مع طيف المرتبطة BNAD في KBr

#### VI-1-2-1-4- طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[\text{Cu}(\text{BNAD})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{Cl}_2$ :

ظهر في طيف (FT-IR) للمرتبطة امتصاص ( $\text{C}=\text{N}_{\text{st}}$ ) عند القيمة ( $1599\text{cm}^{-1}$ ) التي في الشكل (49) يتغير هذا الامتصاص في المعقد  $[\text{Cu}(\text{BNAD})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{Cl}_2$ ، الشكل (57) إلى القيمة ( $1632\text{cm}^{-1}$ ) وهذا دليل على تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون النحاس و من مقارنة الشكلين لوحظ حدوث انزياحات في قيم امتصاص الروابط في طيف المعقد عن قيمها في طيف المرتبطة ويعود ذلك الى تشكل المعقد .

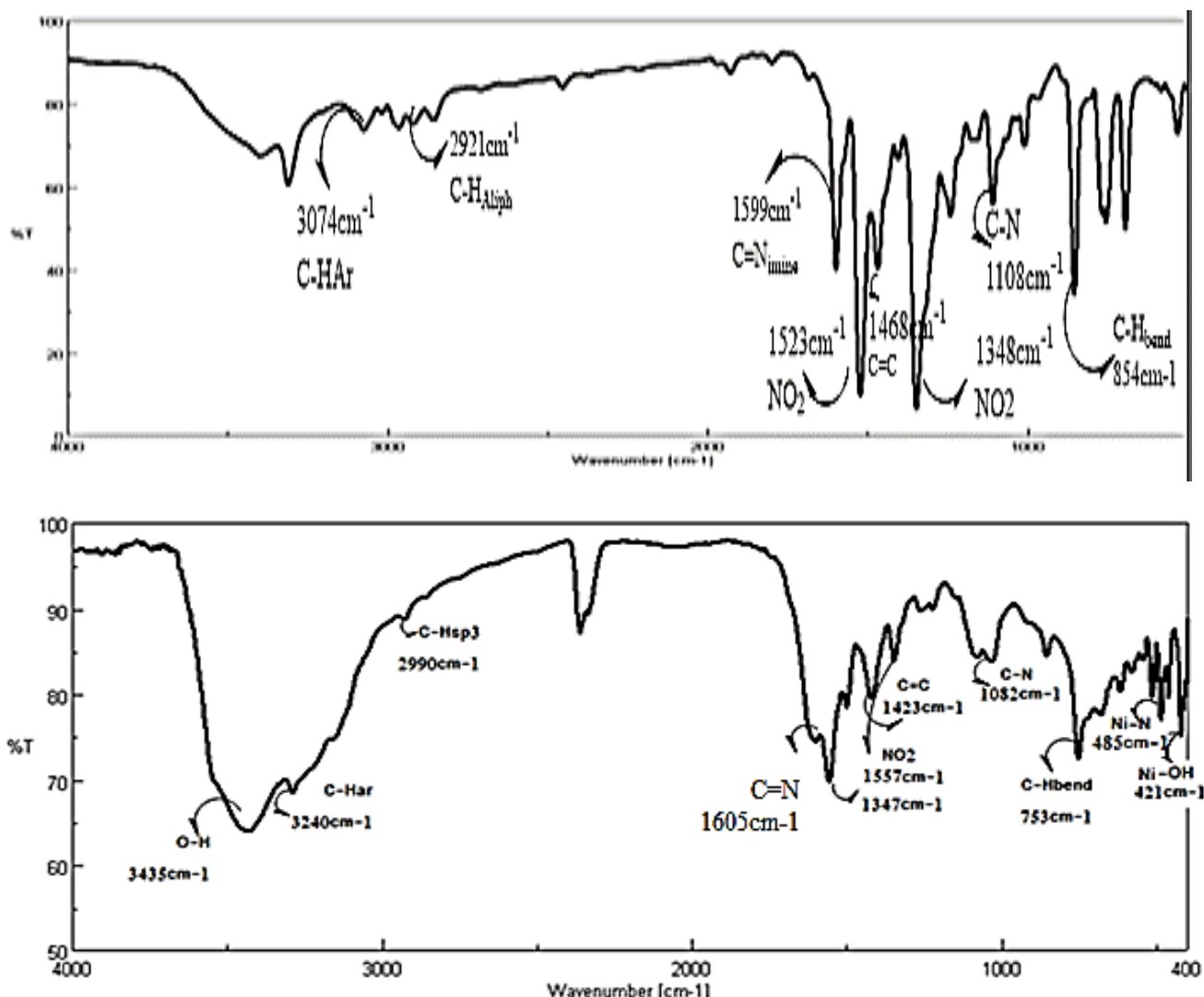


الشكل (57) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد  $[\text{Cu}(\text{BNAD}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cl}_2$

ومقارنته مع طيف المرتبطة BNAD في KBr

#### VI-1-2-1-5- طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[\text{Ni}(\text{BNAD}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cl}_2$ :

ظهر في طيف (FT-IR) للمرتبطة امتصاص  $(\text{C}=\text{N}_{\text{st}})$  عند القيمة  $(1599 \text{ cm}^{-1})$  التي في الشكل (49) يتغير هذا الامتصاص في المعقد  $[\text{Ni}(\text{BNAD}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cl}_2$  (الشكل (58) إلى القيمة  $(1605 \text{ cm}^{-1})$  ، وهذا دليل على تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون النيكل و من مقارنة الشكلين لوحظ حدوث انزياحات في قيم امتصاص الروابط في طيف المعقد عن قيمها في طيف المرتبطة ويعود ذلك الى تشكل المعقد .

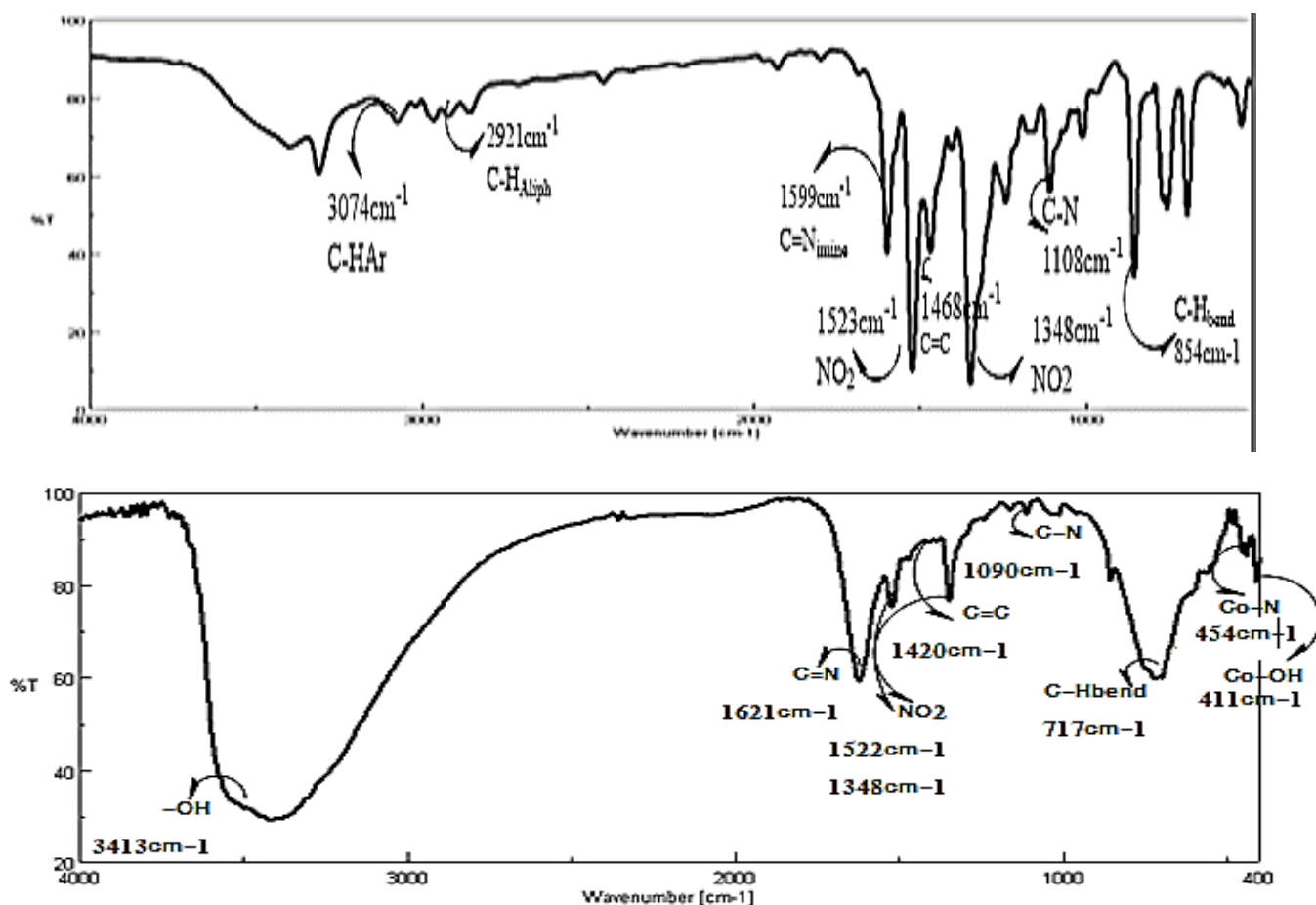


الشكل (58) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد  $[\text{Ni}(\text{BNAD}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cl}_2$  ومقارنته مع طيف المرتبطة BNAD في KBr

#### VI-1-2-1-6- طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[\text{Co}(\text{BNAD}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cl}_2$ :

ظهر في طيف (FT-IR) للمرتبطة امتصاص ( $\text{C}=\text{N}_{\text{st}}$ ) عند القيمة ( $1599 \text{ cm}^{-1}$ ) التي في الشكل (49) في حين يتغير هذا الامتصاص في المعقد  $[\text{Co}(\text{BNAD}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cl}_2$  في الشكل (59) إلى القيمة ( $1621 \text{ cm}^{-1}$ ) ، وهذا دليل على تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون الكوبالت و من مقارنة الشكلين لوحظ حدوث انزياحات في قيم امتصاص الروابط في طيف المعقد عن قيمها في طيف المرتبطة ويعود ذلك الى تشكل المعقد .





الشكل (59) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد  $[\text{Co}(\text{BNAD}).(\text{H}_2\text{O})_2.\text{Cl}_2]$  ومقارنته مع طيف المرتبطة BNAD في KBr

ويبين الجدول (5) مقارنة بعض الخصائص الطيفية للمرتبطة (BNAD) ومعقداتها مع أيونات الكوبالت والنيكل والنحاس المائية واللامائية باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء [85].

الجدول (5) بعض الخصائص الطيفية للمرتبطة (BNAD) ومعقداتها باستخدام مطيافية IR

المركبات	O-H	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ $\nu(\text{C-H})_{\text{Aliph}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{N-O})_{\text{s}}$ $\nu(\text{N-O})_{\text{as}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{bend}}$	M-N	M-(OH <sub>2</sub> )
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>	854 <sub>m</sub>	----	
[Cu(BNAD)Cl <sub>2</sub> ]	----	3100 <sub>w</sub> 3000 <sub>w</sub>	1625 <sub>st</sub>	1530 <sub>m</sub> 1407 <sub>m</sub>	1566 <sub>st</sub> 1342 <sub>st</sub>	833 <sub>m</sub>	526	--
[Cu(BNAD).(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub>	3466st	2932W 2858W	1632st	1421 <sub>m</sub> 1481 <sub>m</sub>	1516 <sub>st</sub> 1342 <sub>st</sub>	856 <sub>m</sub>	526w	427w
[Ni(BNAD)Cl <sub>2</sub> ]	3400st رطوبة	2918 <sub>w</sub> 3093 <sub>w</sub>	1617 <sub>st</sub>	1496 <sub>m</sub> 1425 <sub>m</sub>	1588 <sub>st</sub> 1321 <sub>st</sub>	710 <sub>m</sub>	520w	--
[Ni(BNAD).(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub>	3435st	3240w 2980w	1605st	1501m 1423m	1557st 1347st	753m	485w	421w
[Co(BNAD)Cl <sub>2</sub> ]	3420st رطوبة	2932 <sub>w</sub> 2816 <sub>w</sub>	1633 <sub>st</sub>	1470 <sub>m</sub> 1420 <sub>m</sub>	1591 <sub>st</sub> 1326 <sub>st</sub>	778 <sub>m</sub>	528w	--
[Co(BNAD).(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub>	3413st		1621st	1490m 1420m	1522st 1348st	717m	454w	411w

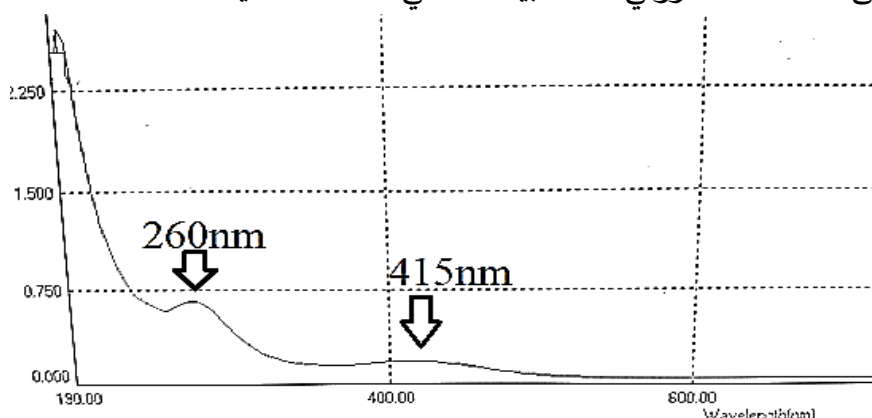
يُستنتج من خلال المقارنة في أطياف IR اختلاف في انزياح عصابة امتصاص الرابطة C=N<sub>imine</sub> بين المعقدات المائية واللامائية ، والمعقدات المائية غير مستقرة بسبب قوة الرابطة C=N<sub>imine</sub> وضعف الرابطة M-L ، وهذا ما بينه الانزياح الضعيف في أطيافها ، بينما المعقدات اللامائية ثابتة ومستقرة ، كما يعود

السبب لاختلاف الخواص المغناطيسية والقطبية والكتل وعلاقتها بالروابط ، والشكل الفراغي والبنية الالكترونية الأثبت للمدارات d كما عند معقد الكوبالت ذو البنية الالكترونية الأثبت  $t_2g^3 e_g^4$  .

#### VI -1-2-2-1- طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقدات المرتبطة BNAD :

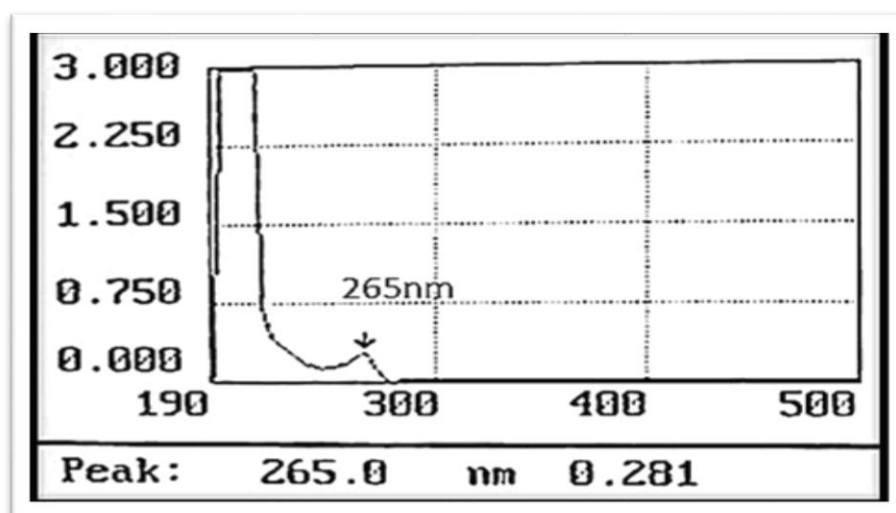
#### VI -1-2-2-1- طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدات اللامائية المرتبطة BNAD:

عند قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (الأشكال من 60 الى 64 ) للمعقدات اللامائية المحضرة (والتي قيست في مركز التقنية الحيوية في كلية العلوم الصحية في جامعة البعث) في مذيب الايتانول حيث لوحظ انزياح قمة امتصاص الانتقال الالكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  نحو الأطوال الموجية الأدنى عما كانت عليها في طيف المرتبطة الحرة الى (260nm) في معقد النحاس والى (265nm) في معقد النيكل ، والى (263nm) في معقد الكوبالت كما لوحظ أيضاً ظهور قمة لم تظهر في طيف المرتبطة عند (415nm) في معقد النحاس وعند (495 nm) في معقد النيكل وعند (612-685nm) في معقد الكوبالت تعود الى الانتقال الالكتروني d-d مبيناً ذلك في الأشكال التالية :

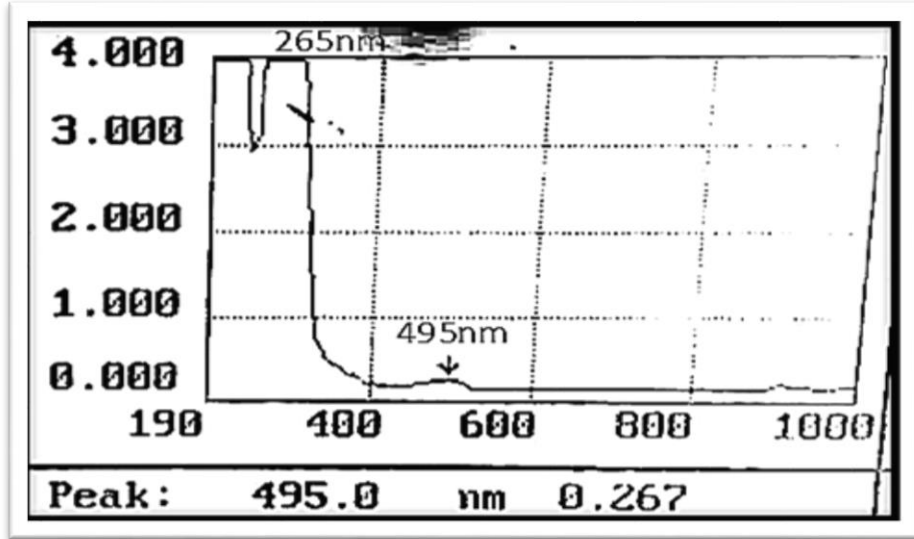


الشكل (60) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد النحاس  $[Cu(BNAD)Cl_2]$

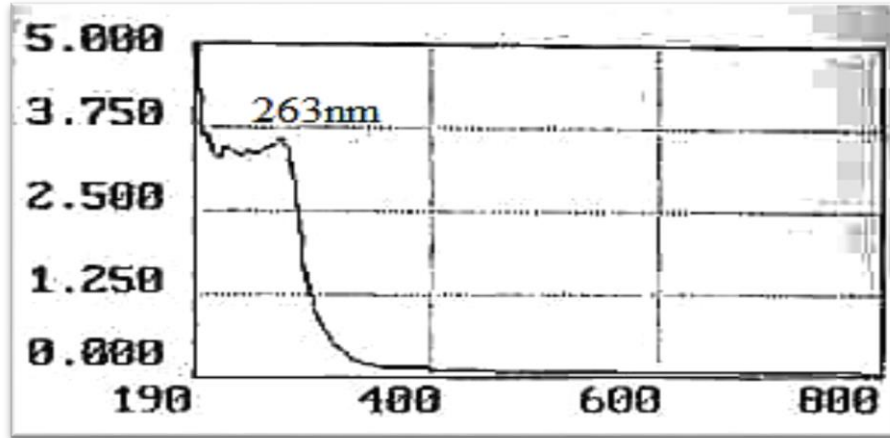
في مذيب الايتانول



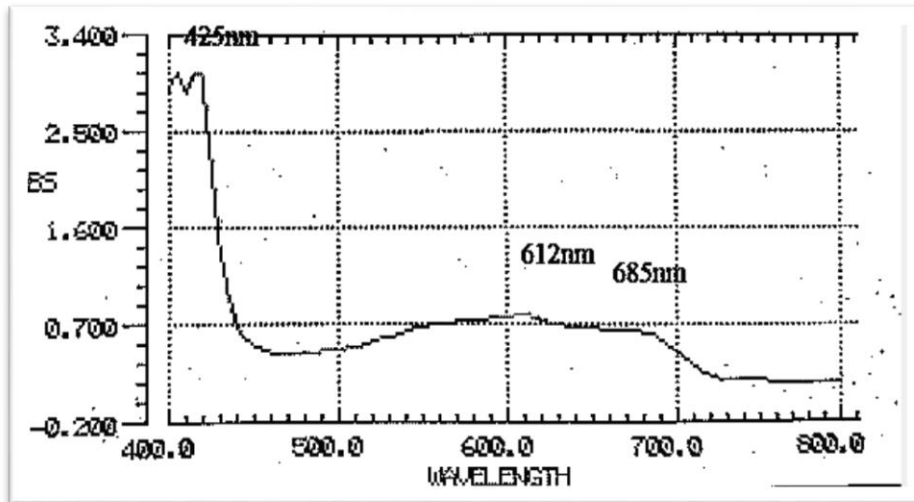
الشكل (61) طيف الأشعة فوق البنفسجية لمعقد النيكل  $[Ni(BNAD)Cl_2]$  في مذيب الايتانول



الشكل (62) طيف الأشعة المرئية لمعقد النيكل  $[\text{Ni}(\text{BNAD})\text{Cl}_2]$  في مذيب الايتانول



الشكل (63) طيف الأشعة فوق البنفسجية لمعقد الكوبالت  $[\text{Co}(\text{BNAD})\text{Cl}_2]$  في مذيب الايتانول



الشكل (64) طيف الأشعة المرئية لمعقد الكوبالت  $[\text{Co}(\text{BNAD})\text{Cl}_2]$  في مذيب الايتانول

يبين الجدول (6) مقارنة الخصائص الطيفية للمرتبطة (BNAD) ومعقداتها اللامائية مع أيونات الكوبالت والنيكل والنحاس في مذيب الايتانول باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية .

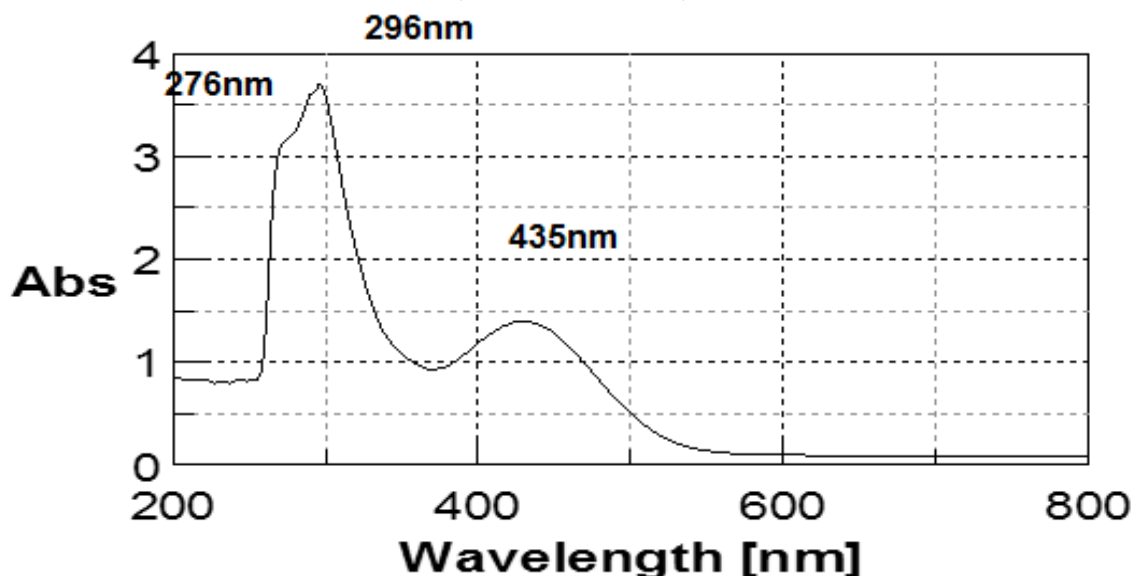
الجدول (6) الانتقالات الالكترونية للمرتبطة BNAD في مذيب الايتانول ومعقداتها اللامائية

نمط التساند	d-d (nm)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	المعقدات اللامائية في الايتانول
---	---	276	BNAD in Ethanol
رباعي التساند	415	260	[Cu(BNAD)Cl <sub>2</sub> ]
رباعي التساند	495	265	[Ni(BNAD)Cl <sub>2</sub> ]
رباعي التساند	612-685	263	[Co(BNAD)Cl <sub>2</sub> ]

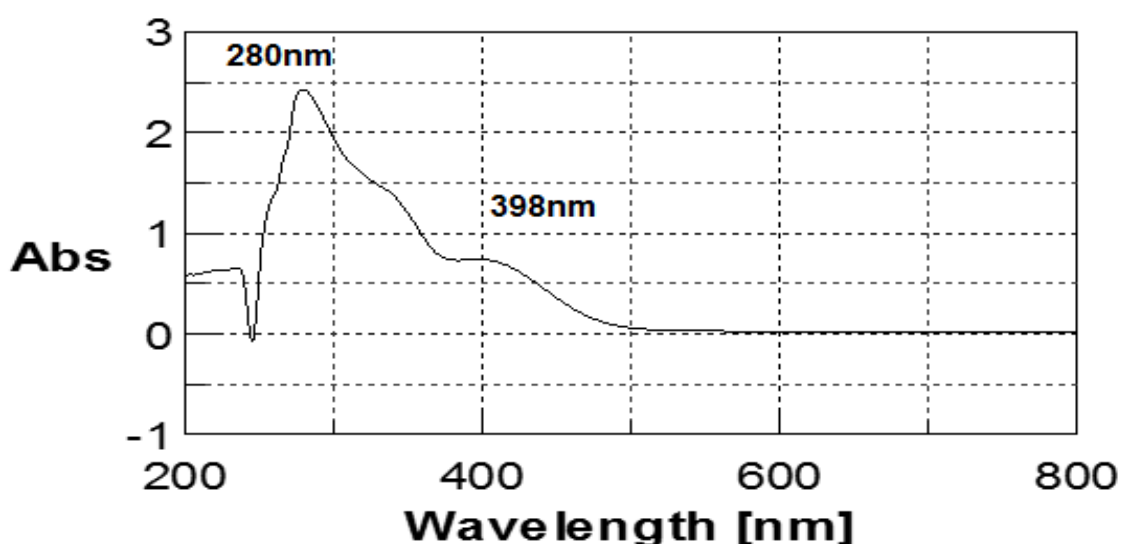
#### VI-2-2-1-2- طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدات المائية للمرتبطة BNAD :

حضرت محاليل المرتبطة BNAD ومعقداتها المائية في مذيب DMSO (والتي قيست في مختبر السبيكتروفوتومتر في قسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة البعث) حيث ظهرت قمة واضحة عند 435nm قد تعود الى الانتقال الأوكسوكرومي للمرتبطة ( نتيجة ارتباط المذيب مع المرتبطة وتأكسدها في المذيب) ويعطي اللون البرتقالي في هذا المذيب ، حيث لاتظهر في أطيايف المعقدات كما في الشكل (97) بينما في مذيب الايتانول أعطى لون أصفر فاتح ، إضافة إلى ظهور قمتين واضحتين لأعلى قمة امتصاص الأولى عند طول الموجة (296nm) ، ويمكن أن يعزى هذا الامتصاص إلى الانتقال الإلكتروني ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) في حلقة نثرو البنزن العطرية ، وإلى وجود رابطتين ثنائيتين (C=Nimine) الموجودة في زمرتي الازوميثين ، و القمة الثانية عند طول موجة (276nm) ويمكن أن يعود هذا الامتصاص إلى الانتقال الإلكتروني ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) أيضاً العائدة لحلقة البنزن العطرية حيث أن المذيب DMSO أكثر قطبية من مذيب الايتانول حيث لعب دوراً كبيراً في زيادة شدة القمة عند طول الموجة (296nm) العائدة للانتقال الإلكتروني ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) وانزياحها نحو الاطوال الموجية الأعلى [86] ،

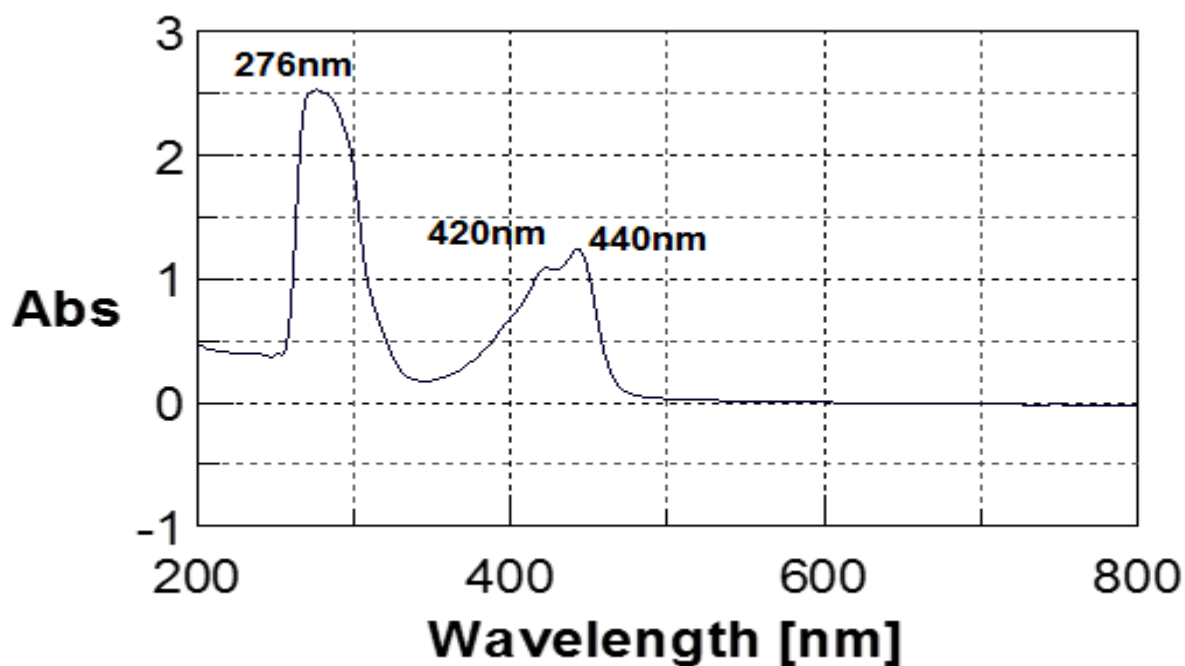
وعند قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمعقدات المحضرة (الأشكال 65-68) لوحظ انزياح عصابة الامتصاص للانتقال الإلكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  نحو الأطوال الموجية الأدنى عما كانت عليها في طيف المرتبطة الحرة الى (280nm) في معقد النحاس والى (276nm) في معقد النيكل ، والى (320nm) في معقد الكوبالت ، كما لوحظ أيضاً ظهور قمة لم تظهر في طيف المرتبطة عند (398nm) في معقد النحاس وقمتان عند (420-444 nm) في معقد النيكل وثلاث قمم عند (584-644-668nm) في معقد الكوبالت تعود الى الانتقال الإلكتروني d-d مبيناً ذلك في الأشكال التالية :



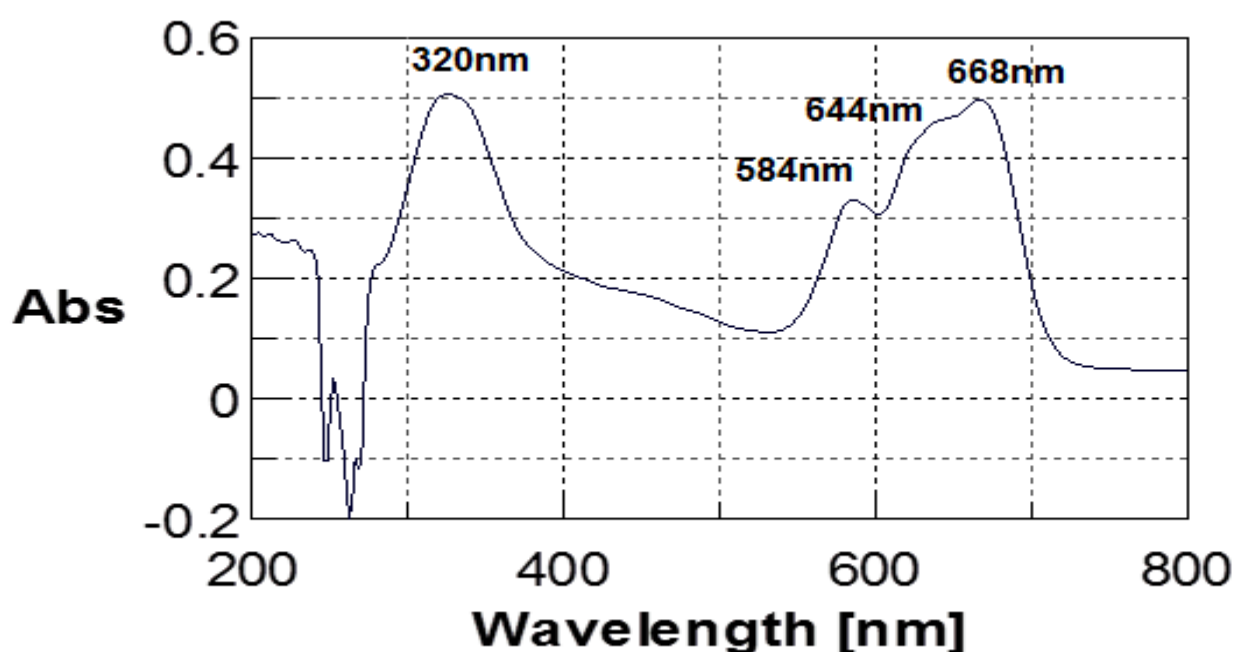
الشكل (65) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمرتبطة BNAD في مذيب DMSO



الشكل (66) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمعقد  $[\text{Cu}(\text{BNAD}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cl}_2$  في مذيب DMSO



الشكل (67) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمعقد  $[\text{Ni}(\text{BNAD}).(\text{H}_2\text{O})_2].\text{Cl}_2$  في مذيب DMSO



الشكل (68) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمعقد  $[\text{Co}(\text{BNAD}).(\text{H}_2\text{O})_2].\text{Cl}_2$  في مذيب DMSO

ويبين الجدول (7) مقارنة الخصائص الطيفية للمرتبطة (BNAD) ومعقداتها المائية مع أيونات الكوبالت والنيكل والنحاس في مذيب DMSO باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية .

الجدول (7) الانتقالات الكترونية للمرتبطة BNAD في مذيب DMSO ومعقداتها المائية

نمط التساند	d-d (nm)	$\pi \rightarrow \pi^*$	المعقدات المائية في دي ميثيل سلفوكسيد
---	---	296	BNAD in DMSO
رباعي التساند	398	280	[Cu(BNAD).(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub>
رباعي التساند	420-444	276	[Ni(BNAD).(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub>
سداسي التساند	584-644-668	320	[Co(BNAD).(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub>

يُستنتج من خلال المقارنة في أطيف Uv-Vis اختلاف في انزياح قمة الانتقال الإلكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  في المعقدات اللامائية والمائية في مذيبين مختلفين بالطبيعة .

#### VI-3-2-1- الكشف النوعي عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية للمرتبطة BNAD :

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

يحل 0.01 g من المعقد المحضر في 5 ml من مذيب DMSO ويضاف 0.05 g من نترات الفضة المذابة في 100ml ماء مقطر مع عدة نقاط من حمض الآزوت (لمنع اكسدة ايونات الفضة الى فضة معدنية ولمنع ترسيب أيونات أخرى غير أيونات الكلوريد) مع التحريك فلم يلاحظ تشكل أي راسب في المعقدات المحضرة ولها الصيغة المقترحة  $[M(BNAD)Cl_2]$  ;  $M = Ni^{(II)}, Co^{(II)}, Cu^{(II)}$  وفي معقد الكوبالت المائي  $[Co(BNAD).(H_2O)_2.Cl_2]$  حيث يخرب المعقد بإضافة 2ml من حمض الآزوت المركز ثم نضيف بضع نقاط من نترات الفضة فلو حظت تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية ، ومنه تتم معرفة وجود الكلور داخل كرة تساند هذا المعقد ، أما من أجل كل معقد من المعقدات المائية المحضرة ولها الصيغة العامة  $[M(BNAD).(H_2O)_2].Cl_2$  ;  $M = Ni^{(II)}, Cu^{(II)}$  فيحل 0.01 g من المعقد المحضر في 5 ml من مذيب DMSO ويضاف 0.05 g من نترات الفضة المذابة بـ 25 ml ماء مقطر مع عدة نقاط من حمض الآزوت مع التحريك فلو حظت تشكل راسب أبيض كثيف من AgCl مما يدل على وجود الكلور في الكرة الخارجية ، ومنه تتم معرفة وجود الكلور في الكرة الخارجية لمعقد النيكل والنحاس .

#### VI-4-2-1- الكشف عن محتوى المعدن في معقدات المرتبطة BNAD بطريقة الترميد :

لقد تمت الدراسة من خلال ترميد المعقد عند درجات حرارة عالية (800°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°C مدة ساعة ونصف فتشكل أكسيد النحاس CuO بكتلة 0.0037 g فتكون نسبة المعدن فيه :

$$\begin{aligned} \text{كل } 79.545 \text{ g من CuO يحوي } 63.545 \text{ g من Cu} \\ \text{كل } 0.0037 \text{ g من CuO يحوي } Y \text{ من Cu} \\ Y = 0.00295 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{النسبة العملية للمعدن} = \text{وزن المعدن في الأكسيد} \div \text{وزن العينة} \times 100 \\ X_1 = 0.0029 \div 0.03 \times 100 = 9.85\% \end{aligned}$$

وأيضاً من أجل حساب النسبة النظرية للمعدن :

$$X_2 = M_{\text{Cu}} \div M_{(\text{complex})} \times 100 = 11.84 \%$$

تمت الخطوات السابقة بالنسبة لبقية المعقدات وسُجلت النسبة النظرية والنسبة العملية للمعادن في معقدات المرتبطة BNAD في الجدول التالي :

الجدول (8) النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في معقدات المرتبطة BNAD

صيغة المعقد	النسبة النظرية	النسبة التجريبية	الكتلة المأخوذة	كتلة الأكسيد الناتج بعد الترميد
	$X_2\%$	$X_1\%$	(gr)	(gr)
[Cu(BNAD).Cl <sub>2</sub> ]	11.84	9.85	0.03	0.0037
[Ni(BNAD).Cl <sub>2</sub> ]	11.03	12.31	0.03	0.0047
[Co(BNAD).Cl <sub>2</sub> ]	10.91	9.66	0.03	0.0038
[Ni(BNAD).(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub>	10.33	11.07	0.0305	0.0043
[Cu(BNAD).(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub>	11.09	11.41	0.0315	0.0045
[Co(BNAD).(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub> ]	10.21	9.26	0.033	0.0039



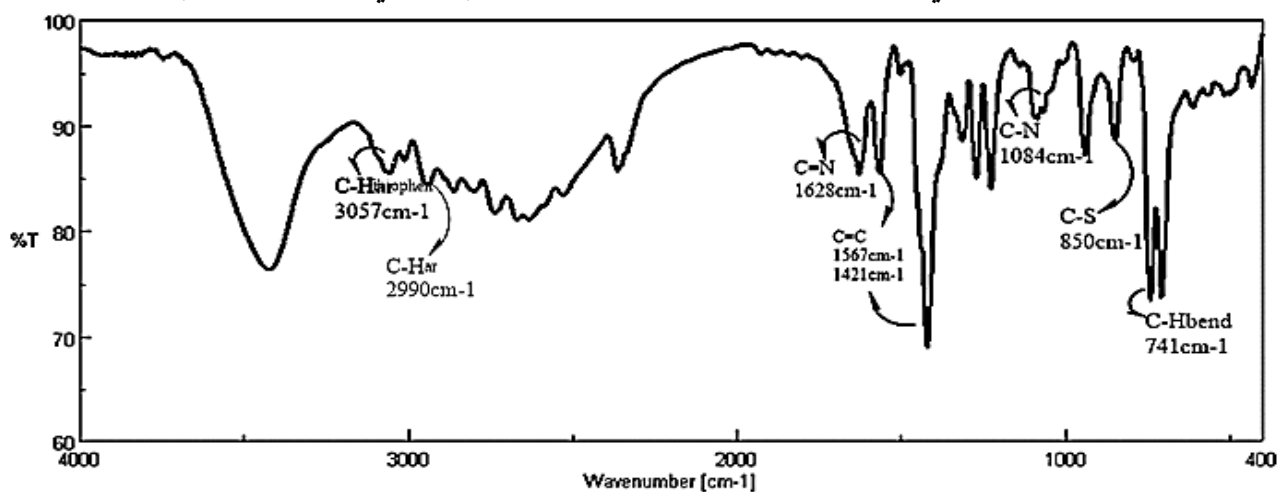
## 2-VI-2 توصيف المرتبطة (THSB) ومعقداتها:

### 1-2-VI-1 توصيف المرتبطة [N,N-(1,2-benzene)bis(1-(thiophen-2-yl)methanimine)]:

يعد تفاعل تحضير المرتبطة THSB أحد طرائق تحضير أسس شيف ويحدث التفاعل بآلية تحضير مرتبطة أساس شيف السابقة نفسها [88]

### 1-1-2-VI طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة (THSB):

تم إثبات هوية المرتبطة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) حيث يوضح الشكل (70) ظهور عصابات امتصاص متوسطة الشدة أهمها عصابة امتصاص عند  $1628\text{cm}^{-1}$  عائدة إلى الرابطة الإيمينية ( $\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$ ) وعند  $850\text{cm}^{-1}$  عائدة إلى الرابطة C-S في حلقة الثيوفين العطرية ، كما أظهر الطيف عصابة امتصاص عند  $(1421\text{ cm}^{-1})$  تعود لامتصاص الرابطة ( $\text{C}=\text{C}$ ) وعند  $(741\text{cm}^{-1})$  تعود لحني الرابطة (C-H) ، فضلاً عن ذلك ظهور عصابات امتصاص متوسطة الشدة عند  $(2990\text{ cm}^{-1})$  و  $(3057\text{ cm}^{-1})$  تعود لامتصاص المجموعة (C-H) لحلقة البنزن والثيوفين العطرية 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 2-ثيوفين كاربألدهيد .

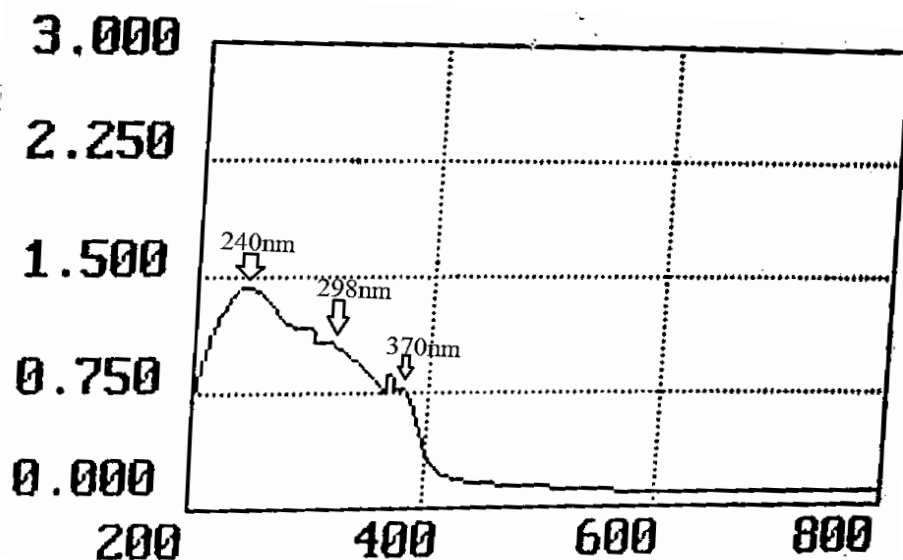


الشكل (70) طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة THSB في KBr

### 2-1-2-VI طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) للمرتبطة (THSB):

أظهرت دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) للمرتبطة (THSB) في مذيب (DMSO) وباستخدام خلية كوارتز ذات عرض (1cm) ، وعند درجة حرارة الغرفة ، ظهور ثلاثة حزم امتصاص ، الأولى عند طول الموجة (370 nm) و يمكن أن تُعزى إلى الانتقال الإلكتروني من نوع

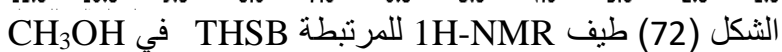
(  $n \rightarrow \pi^*$  ) نتيجة لاحتواء المرتبطة على ذرتي كبريت (ذرة في كل حلقة خماسية متغايرة) وعلى ذرتي نتروجين ، و حزمتي الامتصاص الثانية عند طول الموجة (298 nm) والثالثة عند طول الموجة 240 nm تُعزى إلى الانتقال الإلكتروني من نوع (  $\pi \rightarrow \pi^*$  ) نتيجة لاحتواء المرتبطة على الروابط المضاعفة ( C=C ، C=N ) في حلقتي البنزن والثيوفين العطرية في المرتبطة (الشكل (71)).



الشكل (71) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمرتبطة THSB في مذيب DMSO

### VI-3-1-2- طيف الطنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة (THSB):

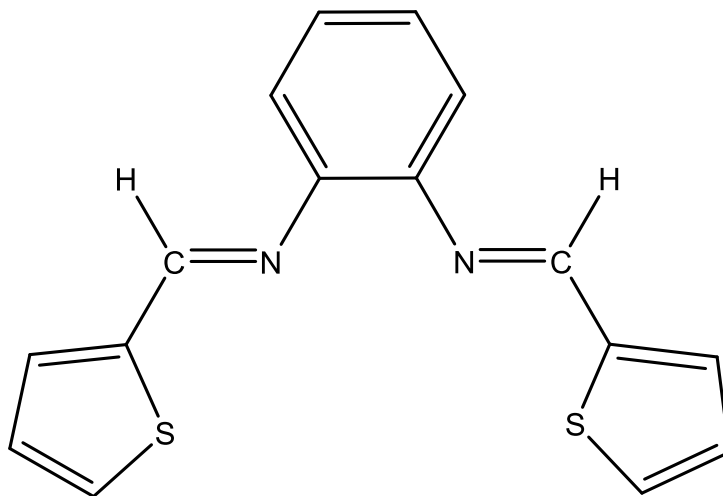
سجلت أطيف الرنين المغناطيسي النووي  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطة المحضرة ، حيث يظهر لها إشارات مختلفة للبروتونات ، حيث ظهرت إشارتان عند (3.30 – 4.94 ppm) تدل على بروتونات مجموعة الميثيل والهيدروكسيل التابعة للمذيب ، و إشارة ثلاثية عند (7.19, 7.17 ppm) تدل على البروتونات a التابعة لحلقة البنزن العطرية و إشارة ثنائية الثنائية عند (7.24, 7.21 ppm) تعود للبروتونات b التابعة لحلقتي الثيوفين العطرية ، وتظهر إشارة ثنائية الثنائية عند (7.55, 7.53 ppm) تعود للبروتونات c التابعة لحلقة البنزن العطرية ، وإشارتان ثنائيتان عند كل من (7.61, 7.59 ppm) وعند (7.76, 7.75 ppm) تعود للبروتونات d ، e التابعة لحلقتي الثيوفين العطرية وإشارة أحادية عند 8.12 ppm تميز كل من بروتون المرتبط بذرة كربون مجموعة الأيمين (الشكل (72)).



الجدول (9) قيم الانزياح الكيميائي في طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطة THSB

79

اعتماداً على الدراسة الطيفية للمرتبطة المحضرة (THSB) ، نؤكد البنية المنشورة على الشكل التالي:



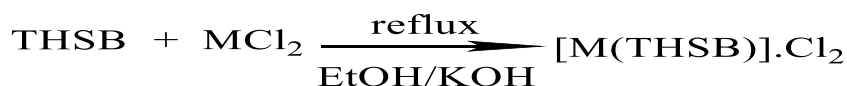
الشكل (73) البنية المنشورة للمرتبطة THSB

## VI 2-2- توصيف معقدات المرتبطة THSB :

باستخدام المرتبطة المحضرة (THSB) و أملاح كلوريدات المعادن اللامائية ذات الصيغة العامة

$[MCl_2 \cdot THSB]$  حيث  $M = Co^{(II)}, Ni^{(II)}, Cu^{(II)}$  ، تم الحصول على معقدات معدنية بنسبة (1:1)

( $MCl_2:THSB$ ) على التوالي ، وفق المعادلات الآتية:



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



دُرست بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة (THSB) ومعقداتها المعدنية مبيناً ذلك في الجدول التالي:

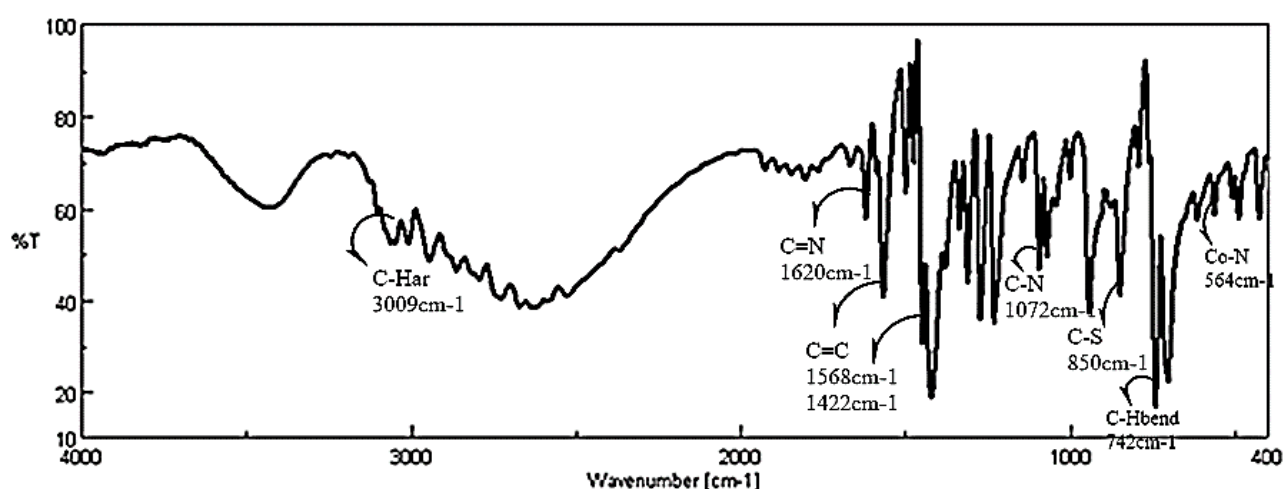
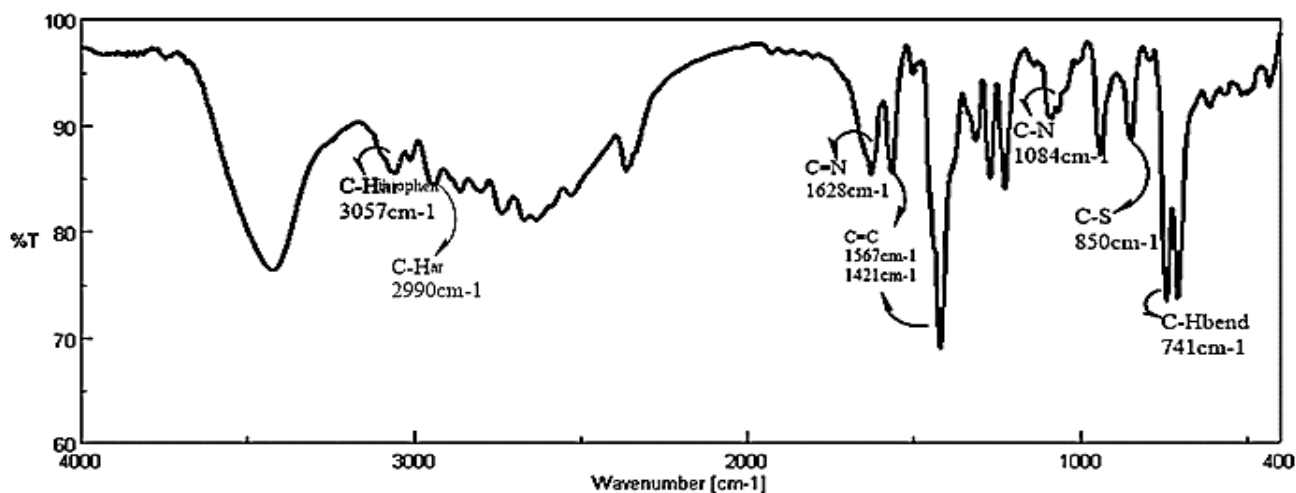
الجدول (10) بعض الخصائص الفيزيائية للمرتبطة THSB والمعقدات الناتجة

المركبات	الصيغ الجزيئية الوزن الجزيئي g/mol	اللون	درجة الانصهار mp°C	المرمود (%)	الناقلية المولية $\mu(\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1})$	الانحلالية		
						Ethanol	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO
THSB	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 295.762	بنّي	170	55.19	---	+	-	+
[Cu(THSB)].Cl <sub>2</sub>	Cu(C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )Cl <sub>2</sub> 430.307	أخضر	>300	67.80	200	على الساخن	-	+
[Ni(THSB)].Cl <sub>2</sub>	Ni(C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )Cl <sub>2</sub> 425.455	أصفر	>300	70	208	على الساخن	-	+
[Co(THSB)].Cl <sub>2</sub>	Co(C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )Cl <sub>2</sub> 425.448	بنّي	>300	68	40	على الساخن	-	+

## VI 1-2-2 - طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لمعقدات المرتبطة THSB:

### VI 1-2-2-1 - طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد [Co(THSB)Cl<sub>2</sub>]:

دُرِسَ طيف (FT-IR) لمعقد الكوبالت ومقارنته مع طيف المرتبطة (THSB) التي في الشكل (70) حيث لوحظ إنزياح عصابة الإمتصاص لزمرة الإيمين (C=N<sub>imine</sub>) من 1628 cm<sup>-1</sup> نحو الأعداد الموجية الأدنى أي عند 1620cm<sup>-1</sup> ولم تتزاح عصابة امتصاص الرابطة C-S من 850 cm<sup>-1</sup> في حلقة الثيوفين العطرية في المرتبطة الحرة الشكل (74) ، دليل على حدوث تعقيد من خلال نتروجين زمرة الأزوميثين فقط ولم تتساند من خلال كبريت حلقة الثيوفين العطرية ، حيث أن تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون الكوبالت من خلال الزوج الإلكتروني الحر يؤدي إلى اضعاف الرابطة (C=N<sub>imine</sub>) تناقص الطاقة اللازمة لاهتزازها وبالتالي تنزاح نحو الأعداد الموجية الأدنى ، وهذا دليل على تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون الكوبالت و من مقارنة الشكلين لوحظ حدوث انزياحات في قيم امتصاص الروابط في المعقد عن قيمها في المرتبطة و يعود بذلك الى تشكل المعقد .

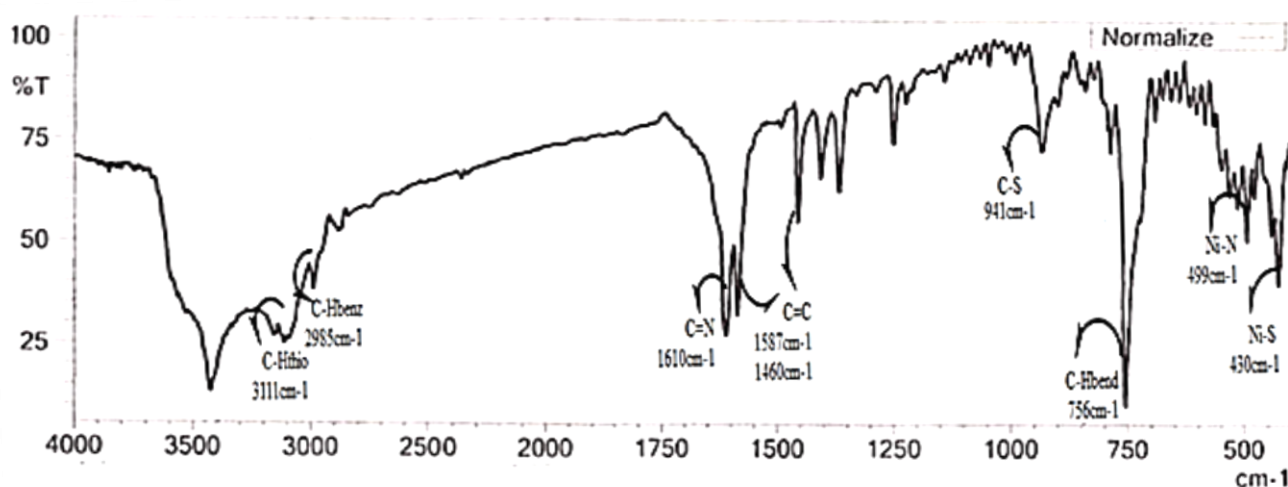
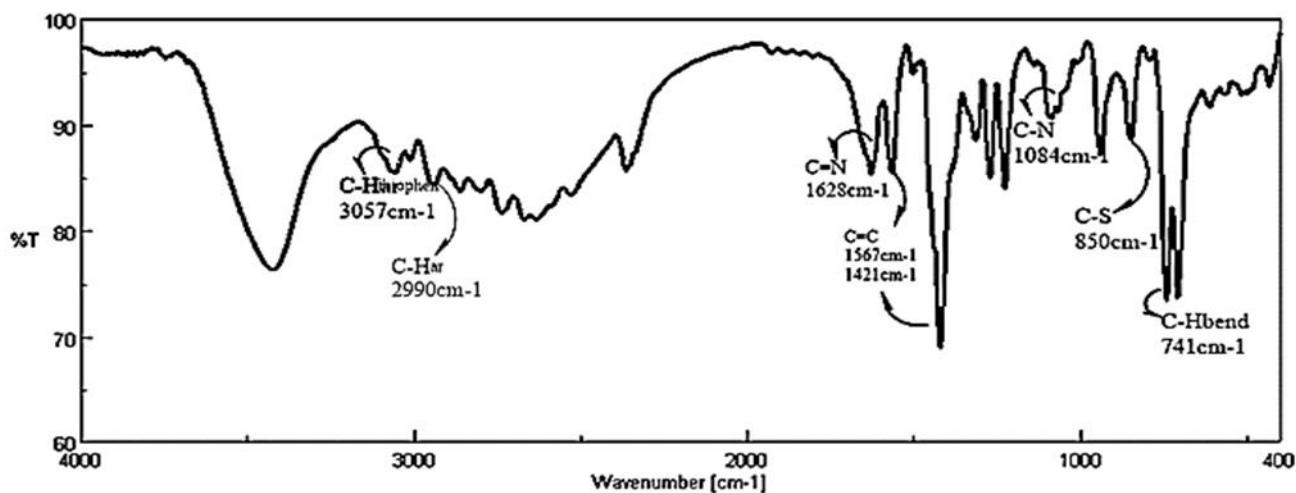


الشكل (74) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد  $[\text{Co}(\text{THSB})\cdot\text{Cl}_2]$  ومقارنته مع طيف المرتبطة THSB في KBr

#### VI 2-1-2-2 - طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[\text{Ni}(\text{THSB})\cdot\text{Cl}_2]$ :

ظُهِرَت في طيف (FT-IR) للمرتبطة عصابة امتصاص  $(\text{C}=\text{N}_{\text{st}})$  عند القيمة  $(1628\text{cm}^{-1})$  التي في الشكل (70) في حين ينزاح هذا الامتصاص في المعقد  $[\text{Ni}(\text{THSB})\text{Cl}_2]$  الشكل (75) إلى القيمة  $(1610\text{ cm}^{-1})$ ، ولوحظ انزياح لعصابة امتصاص الرابطة C-S من  $852\text{ cm}^{-1}$  في حلقة الثيوفين العطرية في المرتبطة الحرة نحو الأعداد الموجية الأعلى في المعقد إلى القيمة  $941\text{ cm}^{-1}$ ، حيث تساند الكبريت في المرتبطة مع أيون النيكل من خلال الزوج الإلكتروني الحر يؤدي إلى تقوية الرابطة C-S وتزايد الطاقة اللازمة لاهتزازها وبالتالي انزياح امتصاص الرابطة بين الكربون والكبريت نحو الأعداد الموجية الأعلى، على عكس انزياح الرابطة بين الكربون والنيتروجين التي تنزاح نحو الأعداد الموجية الأدنى فيتسند الأزوت والكبريت في المرتبطة مع أيون النيكل ومن مقارنة الشكلين لوحظ حدوث انزياحات في قيم امتصاص الروابط في المعقد عن قيمها في المرتبطة ويعود بذلك إلى تشكل المعقد



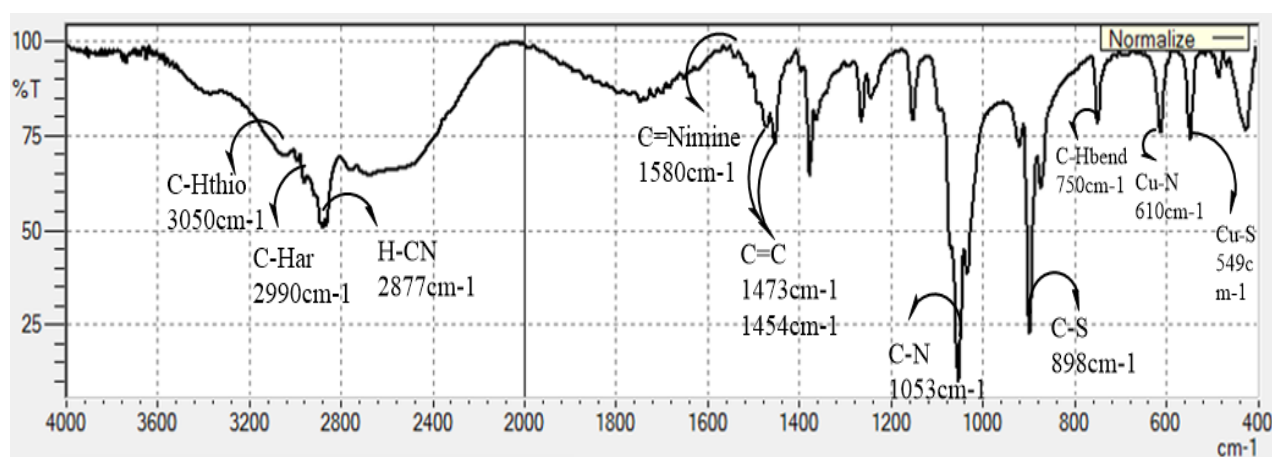
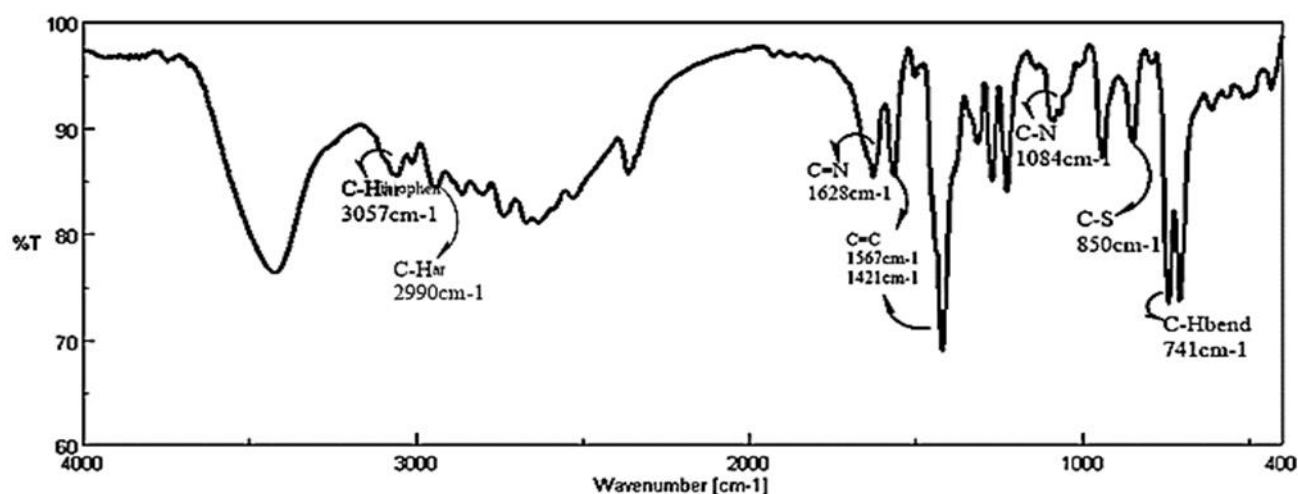


الشكل (75) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد  $[\text{Ni}(\text{THSB})].\text{Cl}_2$  ومقارنته مع طيف المرتبطة THSB في KBr

### VI 2-2-1-3 - طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[\text{Cu}(\text{THSB})].\text{Cl}_2$ :

ظُهِرَتْ في طيف (FT-IR) للمرتبطة عصابة امتصاص  $(\text{C}=\text{N}_{\text{st}})$  عند القيمة  $(1628\text{cm}^{-1})$  التي في الشكل (70) في حين ينزاح هذا الامتصاص في المعقد  $[\text{Cu}(\text{THSB})].\text{Cl}_2$  الشكل (76) إلى القيمة  $(1580\text{cm}^{-1})$  ، بينما لوحظ انزياح لعصابة امتصاص الرابطة C-S من  $852\text{cm}^{-1}$  في حلقة الثيوفين العطرية في المرتبطة الحرة نحو الأعداد الموجية الأعلى في المعقد أي تنزاح إلى القيمة  $898\text{cm}^{-1}$  ، حيث تساند الكبريت في المرتبطة مع أيون النحاس من خلال الزوج الإلكتروني الحر يؤدي إلى تقوية الرابطة C-S وتزايد الطاقة اللازمة لاهتزازها وبالتالي انزياح امتصاص الرابطة بين الكربون والكبريت نحو الأعداد الموجية الأعلى على عكس انزياح الرابطة بين الكربون والنيتروجين التي تنزاح نحو الأعداد الموجية الأدنى ، فيتسند النيتروجين والكبريت في المرتبطة مع أيون النحاس قد يعود السبب إلى ظاهرة المنح والمنح

العكسي بين أيون المعدن والمرتبطة مما يزيد من متانة الرابطة ( معدن-مرتبطة) ومن مقارنة الشكلين لوحظ حدوث انزياحات في قيم امتصاص الروابط في المعقد عن قيمها في المرتبطة ويعود بذلك الى تشكل المعقد.



الشكل (76) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد  $[Cu(THSB)].Cl_2$  ومقارنته مع

طيف المرتبطة THSB في KBr

وبين الجدول (11) مقارنة الخصائص الطيفية للمرتبطة (THSB) ومعداتها مع أيونات الكوبالت والنيكل والنحاس باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء <sup>[90]</sup>.

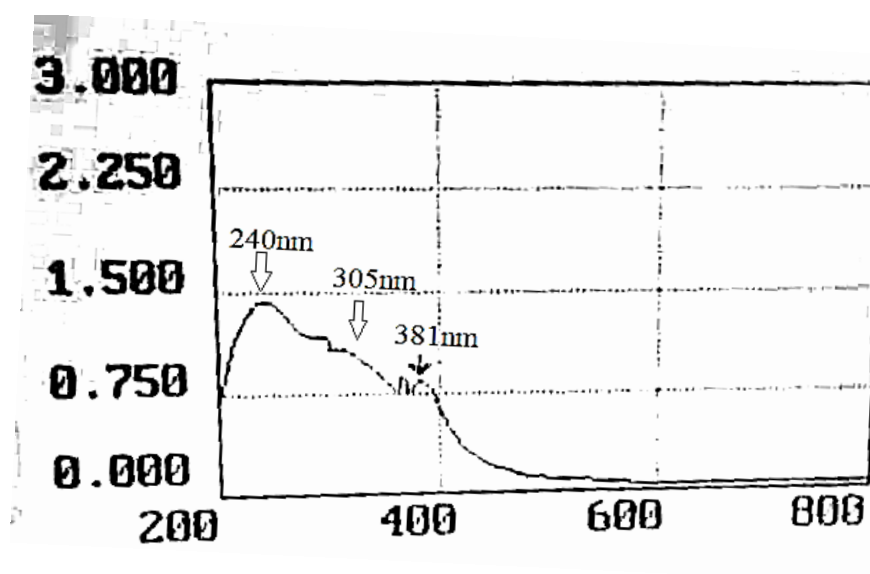
الجدول (11) بعض الخصائص الطيفية المرتبطة (THSB) ومعقداتها باستخدام مطيافية IR

المركبات	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	$\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$	$\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$ $\nu(\text{C=C})_{\text{thiophen}}$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{bend}}$	M-N <sub>imine</sub>	M-S
THSB	3057w	1628m	1567m 1421m	850m	741m	----	----
[Cu(THSB)].Cl <sub>2</sub>	3050w	1580m	1473m 1454m	898m	750m	610w	549w
[Ni(THSB)].Cl <sub>2</sub>	3111w	1610m	1587m 1460m	794m	756m	499m	430m
[Co(THSB)Cl <sub>2</sub> ]	3009w	1620m	1568m 1422m	850m	742m	564m	----

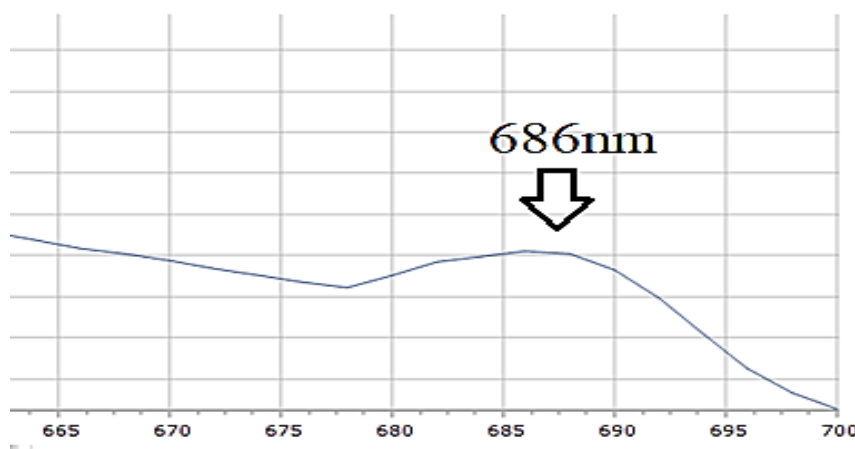
## VI 2-2-2 طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقدات THSB :

تمت دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) للمعقدات المعدنية المحضرة في مذيب دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية كوارتز ذات عرض (1cm)، وعند درجة حرارة الغرفة ، وعند قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية الأشكال من (77) الى (81) للمعقدات المحضرة لوحظ انزياح عصابتي امتصاص عما كانت عليه في طيف المرتبطة الحرة ، حيث لوحظ في معقد الكوبالت انزياح عصابة الامتصاص الاولى والعائدة للانتقال الالكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  العائدة لذرة الكبريت في حلقة الثيوفين العطرية و لزمرة الأزوميتين نحو الأطوال الموجية الأعلى من (370nm) الى (381nm) ، كما انزاحت عصابة الامتصاص الثانية العائدة للانتقال الالكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  نحو الأطوال الموجية الأعلى من (298nm) الى (305nm) ، كما لوحظ في معقد النيكل انزياح عصابة الامتصاص الاولى نحو الأطوال الموجية الأعلى العائدة للانتقال الالكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  العائدة لذرة الكبريت في حلقة الثيوفين العطرية و لزمرة الأزوميتين من (370nm) الى (385nm)، كما انزاحت عصابة الامتصاص الثانية نحو الأطوال الموجية الأعلى العائدة للانتقال الالكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  من (298nm) الى (308nm) ، أما في معقد النحاس

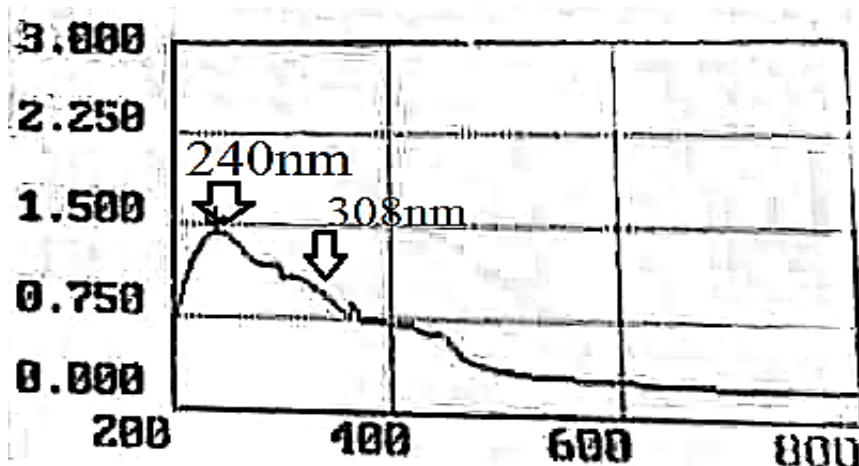
لوحظ انزياح عصابة الامتصاص الاولى نحو الأطوال الموجية الأعلى العائدة للانتقال الالكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  العائدة لذرة الكبريت في حلقة الثيوفين العطرية و لزمرة الأزوميتين من (370nm) الى (414nm), كما انزاحت عصابة الامتصاص الثانية نحو الأطوال الموجية الأعلى العائدة للانتقال الالكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  من (298nm) الى (305nm) ، مما يدل على حدوث التساند مع أيون المعدن من خلال ذرة الأزوت في زمرة الأزوميتين ومن خلال ذرة الكبريت في حلقة الثيوفين بينما لم يلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص الثالثة العائدة للانتقال الالكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  في حلقات البنزن العطرية دليل على عدم التساند من خلال الحلقات العطرية ، كما لوحظ أيضاً ظهور قمة لم تظهر في طيف المرتبطة عند (762nm) في معقد النحاس وعند (440 nm) في معقد النيكل وعند (686nm) في معقد الكوبالت تعود الى الانتقال الالكتروني d-d مبيناً ذلك في الأشكال التالية :



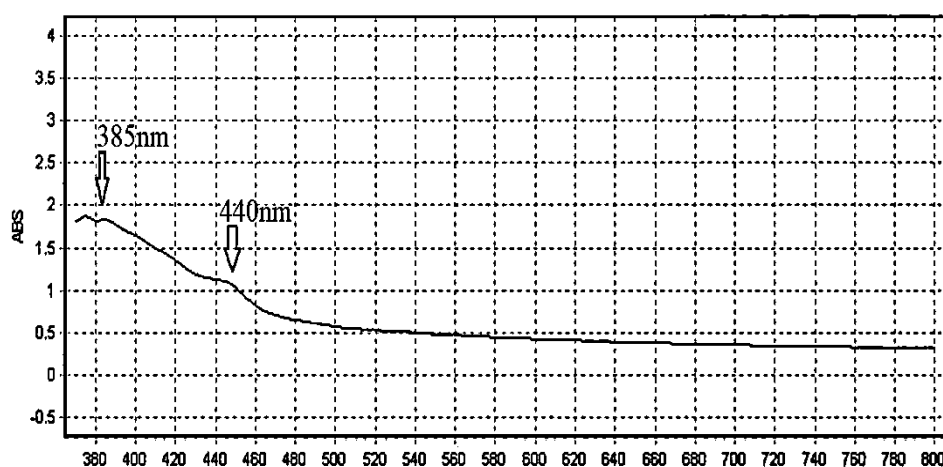
الشكل (77) طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعقد  $[Co(THSB)Cl_2]$  في مذيب DMSO



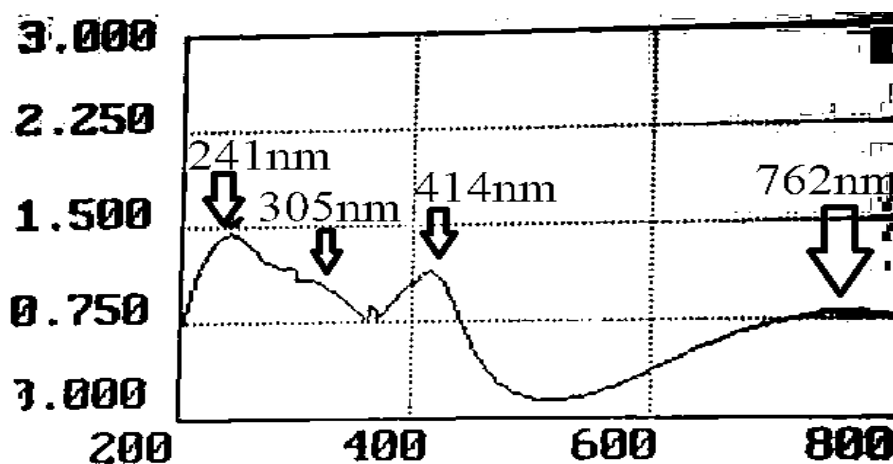
الشكل (78) طيف الأشعة المرئية للمعقد  $[Co(THSB)Cl_2]$  في مذيب DMSO



الشكل (79) طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعقد  $[Ni(THSB)].Cl_2$  في مذيب DMSO



الشكل (80) طيف الأشعة المرئية للمعقد  $[Ni(THSB)].Cl_2$  في مذيب DMSO



الشكل (81) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمعقد  $[Cu(THSB)].Cl_2$  في مذيب DMSO

يبين الجدول (12) مقارنة الخصائص الطيفية للمرتبطة (THSB) ومعقداتها مع أيونات الكوبالت والنيكل والنحاس باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية [91].

الجدول (12) الانتقالات الالكترونية للمرتبطة THSB في مذيب DMSO ومعقداتها

Compound	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (nm)	d-d (nm)	نمط التساند
THSB	240-298	370	---	---
[Co(THSB).Cl <sub>2</sub> ]	240-308	381	686	رباعي التساند
[Ni(THSB).Cl <sub>2</sub> ]	240 -308	385	440	رباعي التساند
[Cu(THSB).Cl <sub>2</sub> ]	240-306	414	762	رباعي التساند

#### VI 3-2-2- الكشف النوعي عن محتوى الكلور في معقدات المرتبطة THSB:

يُكثِّف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية المحضرة وفق الطريقة التالية :  
 يحل g 0.01 من المعقد المحضر في 5 ml من مذيب DMSO ويضاف g 0.05 من نترات الفضة المذابة في (100ml) من الماء المقطر مع عدة نقاط من حمض الأزوت مع التحريك فلو حظ تشكل راسب أبيض من أجل كل معقد من المعقدات المحضرة ولها الصيغة المقترحة [M(THSB)].Cl<sub>2</sub> مما يدل على وجود الكلور في الكرة الخارجية ، بينما من أجل معقد الكوبالت ذو الصيغة المقترحة [Co(THSB).Cl<sub>2</sub>] فيحل g 0.01 من المعقد المحضر في 5 ml من مذيب DMSO ويضاف g 0.05 من نترات الفضة المذابة بـ 25 ml ماء مقطر مع عدة نقاط من حمض الأزوت مع التحريك فلم يلاحظ تشكل اي راسب ، يخرب المعقد بإضافة 2ml من حمض الأزوت المركز ثم نضيف بضع نقاط من محلول نترات الفضة فلو حظ تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية ، ومنه تتم معرفة وجود الكلور في المعقدات المحضرة.

#### VI 4-2-2- الكشف عن محتوى المعدن في معقدات المرتبطة THSB بطريقة الترميد:

دُرِسَ من خلال ترميد المعقد عند درجات حرارة عالية (800°C) كما يلي :  
 تُؤْضَعُ 0.02g من معقد النحاس في جفنة حرارية وأضيفت اليه 1.5ml من حمض الأزوت المركز والترميد حتى الدرجة 800°C مدة ساعة ونصف فتشكل أكسيد النحاس CuO بكتلة g 0.0036  
 كل g 79.545 من CuO يحوي g 63.545 من Cu

كل 0.0036 g من CuO يحوي Y من Cu

$$Y = 0.0028 \text{ g}$$

النسبة العملية للمعدن = وزن المعدن في الأكسيد ÷ وزن العينة × 100

$$X_1 = 0.0028 \div 0.02 \times 100 = 14.37 \%$$

$$X_2 = M_{Cu} \div M_{(complex)} \times 100 = 14.74 \%$$

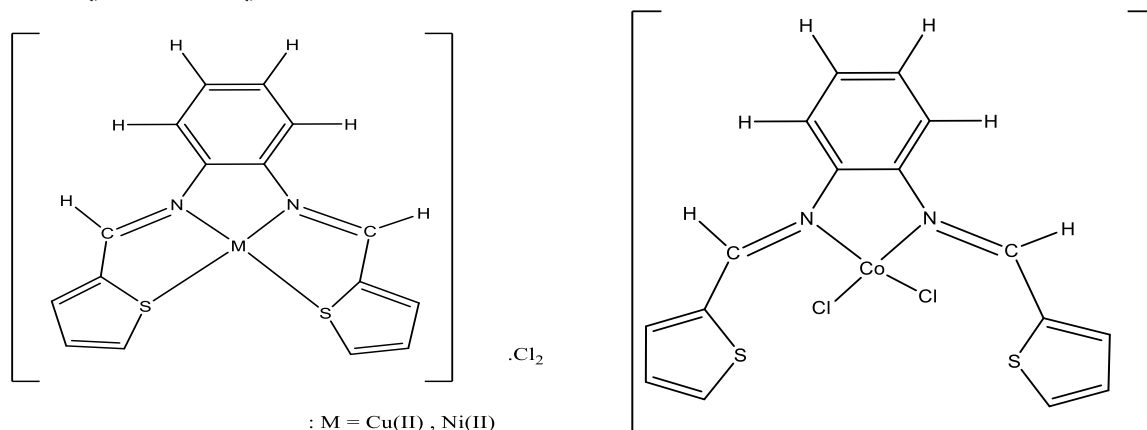
وأيضاً من أجل حساب النسبة النظرية للمعدن :

تمت الخطوات السابقة لبقية المعقدات وسُجلت النسبة النظرية والعملية للمعدن في الجدول التالي :

الجدول (13) النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في معقدات المرتبطة THSB.

صيغة المعقد اللامائي	النسبة النظرية للمعدن $X_2\%$	النسبة التجريبية للمعدن $X_1\%$	الكتلة المأخوذة (gr)	كتلة الأكسيد الناتج بعد الترميد (gr)
[Cu(THSB)]Cl <sub>2</sub>	14.74	14.37	0.02	0.0036
[Co(THSB)Cl <sub>2</sub> ]	13.58	16.06	0.02	0.0041
[Ni(THSB)]Cl <sub>2</sub>	13.79	17.28	0.02	0.0044

أي يمكن القول بأنّ تساند الشاردة المعدنية (M) اللامائية مع المرتبطة (THSB) يتمّ من خلال ذرتي أزوت مجموعة الأزوميثين (C=N) وذرتي كبريت في حلقتي التيوفين ماعدا معقد الكوبالت الذي تساند المعدن مع ذرتي النيتروجين فقط وهذا متفق مع دراسات مرجعية سابقة [92] ، وأيضاً من خلال قمم الإنتقالات واختلاف في انزياح حزم هذه الإنتقالات وظهور قمم جديدة في المجال المرئي تعود للانتقال الكتروني d-d ، خُصّن الشكل الهندسي للمعقدات آخذين بعين الاعتبار طبيعة المعدن المرتبط و من خلال الدراسات الطيفية والمرجعية تبين أن نسبة الارتباط بين المعدن والمرتبطة (1:1) ، وهذه المعقدات المحضرة فكانت جميعها مستقرة وثابتة في الهواء الجوي رباعي التساند والمرتبطة من النمط N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> وعددها التساندي (4) ماعدا معقد الكوبالت فكان رباعي التساند والمرتبطة من النمط N<sub>2</sub> وعدده التساندي (4) وهذا يتوافق مع البنية المنشورة في الشكل التالي :

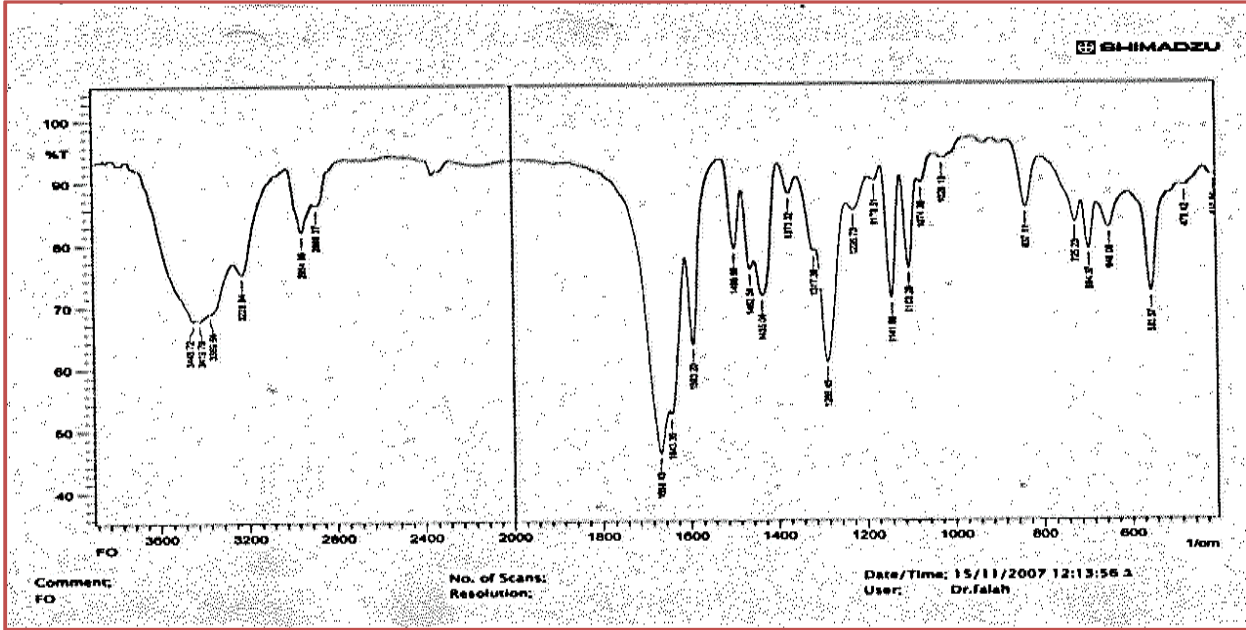
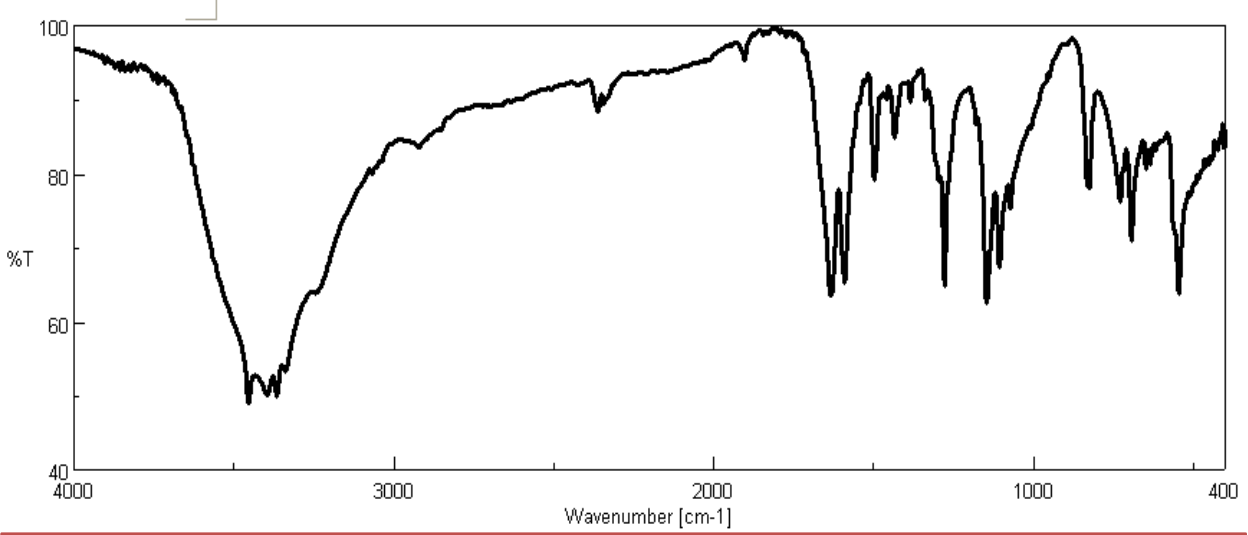


الشكل (82) البنية المنشورة لمعقدات المرتبطة THSB

### VI-3- توصيف المرتبطة DDS ومعقدتها :

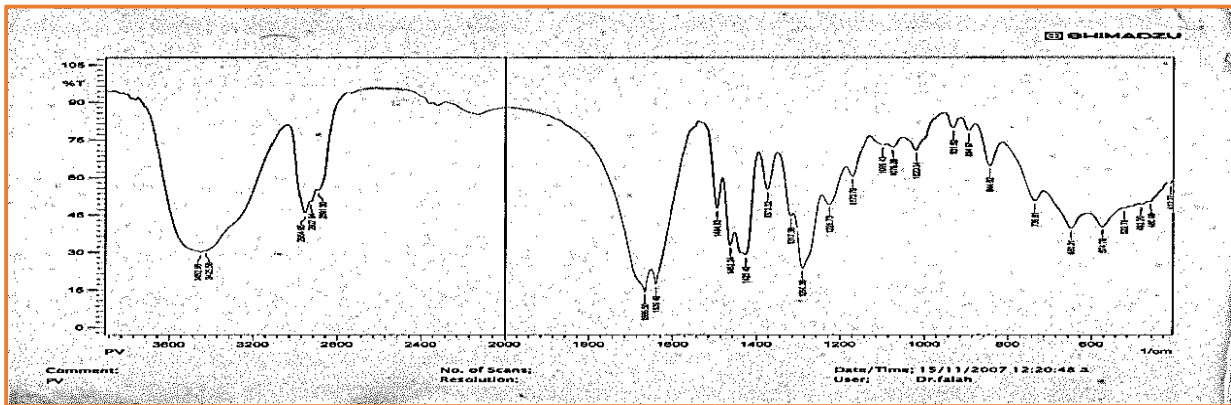
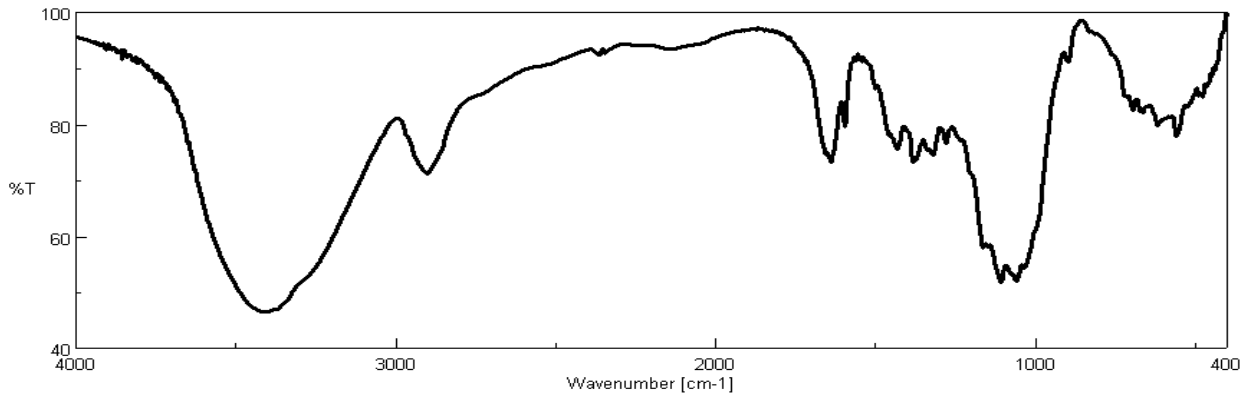
#### VI-3-1- توصيف المرتبطة ( 4,4-Di amino di phenyl sulfone ) :

تبين الأشكال التالية أطياف المادة الفعالة DDS والسواغ PVPK-30 و عينة الدواء الأصلية حيث يظهر الطيف العلوي طيف المركب المحضر والطيف السفلي طيف المركب المرجعي [93] :

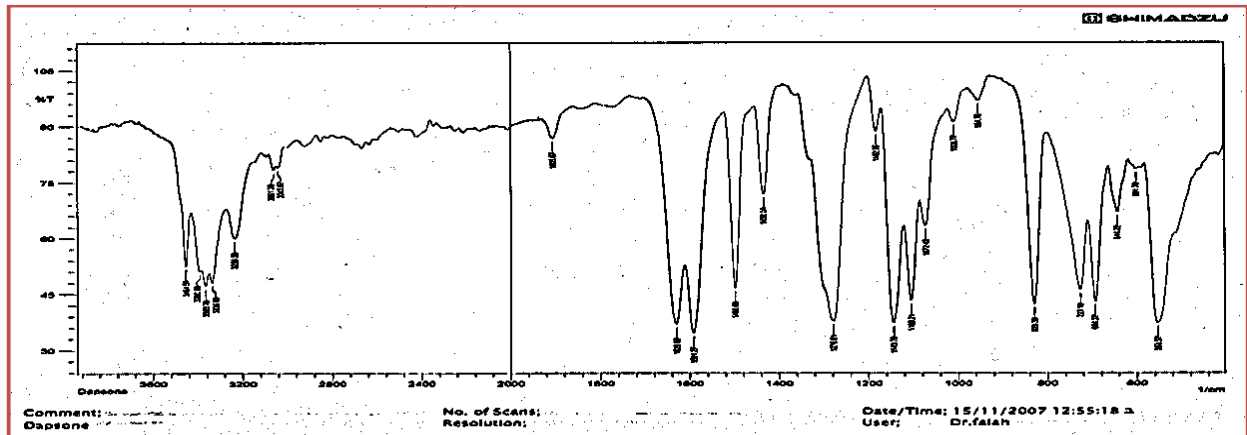
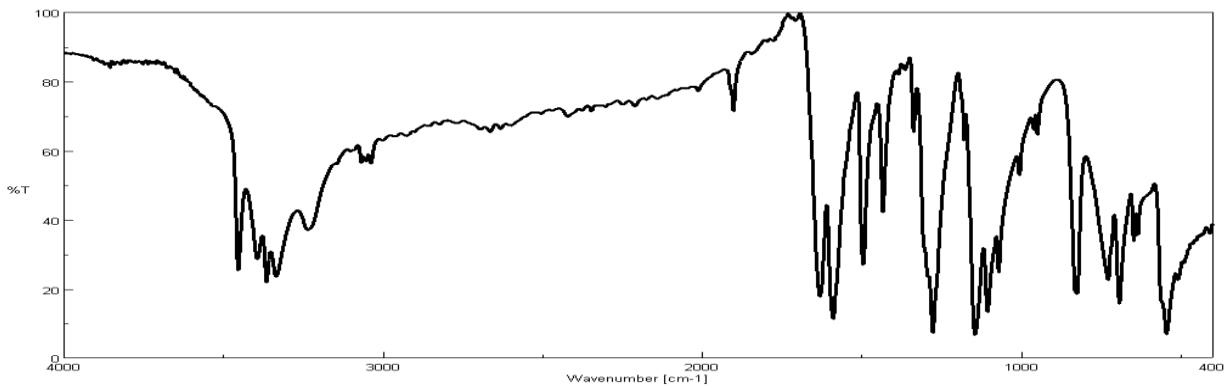


الشكل (83) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لعينة الدواء ومقارنته مع الطيف المرجعي في KBr





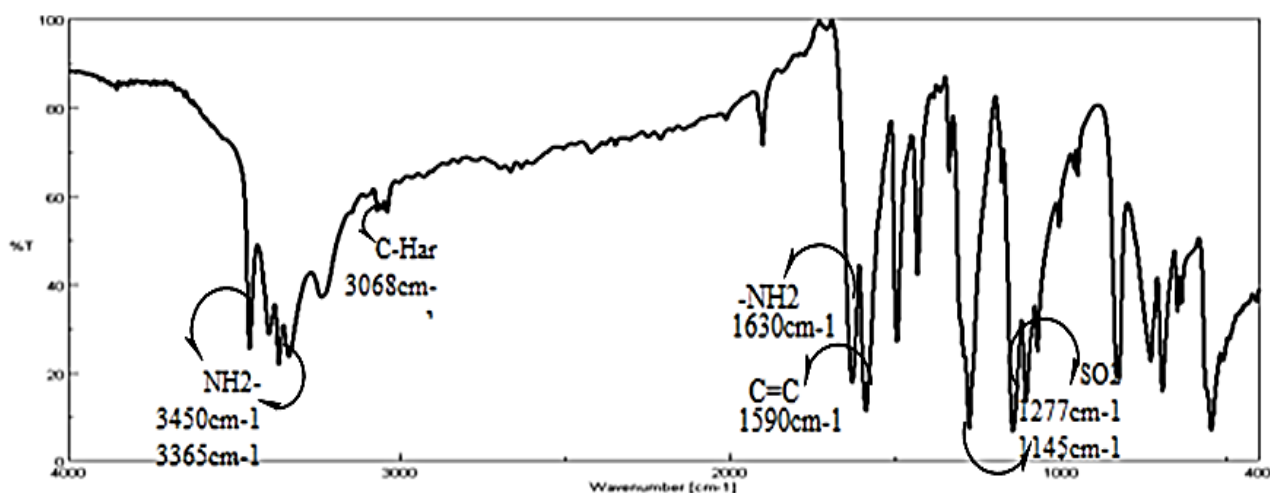
الشكل (84) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للسواغ ومقارنته مع الطيف المرجعي في KBr



الشكل (85) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمادة الفعالة ومقارنته مع الطيف المرجعي في KBr

### VI-1-1-3- طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة DDS :

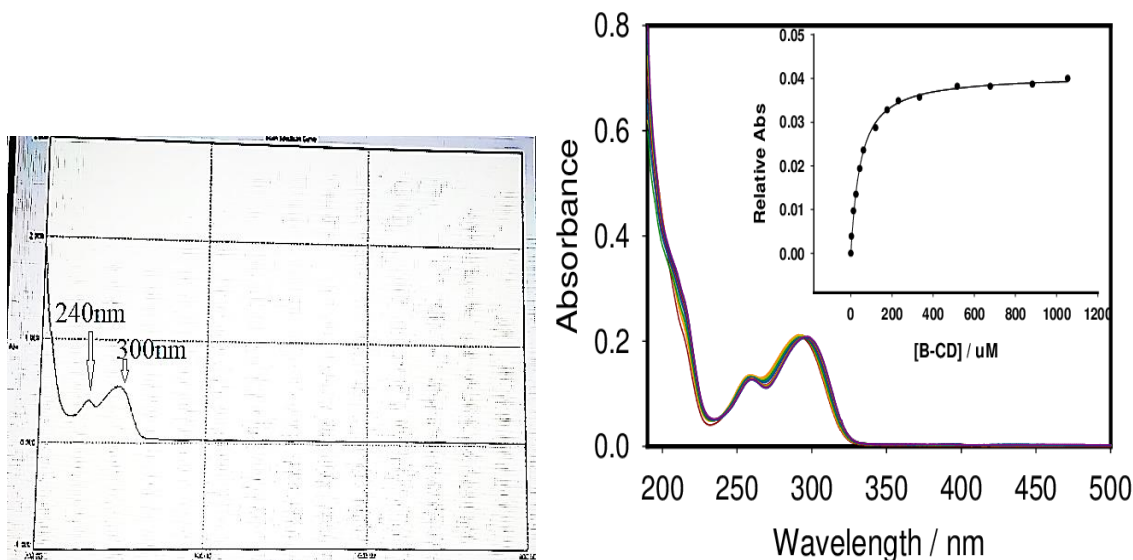
أُثبتت هوية المرتبطة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) الشكل (86)، حيث ظهرت عصابات امتصاص شديدة أهمها عند  $1630\text{cm}^{-1}$  عائدة إلى الرابطة الإيمينية ( $\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$ ) وعند  $1145-1277\text{cm}^{-1}$  عائدة إلى عصابة امتصاص الرابطة  $\text{S}=\text{O}$  متناظر وغير المتناظر في زمرة السلفون  $\text{SO}_2$  ، كما أظهر الطيف عصابات امتصاص مختلفة الشدة عند  $(1590\text{ cm}^{-1})$  تعود لامتطاط الرابطة ( $\text{C}=\text{C}$ ) وعند  $(741\text{ cm}^{-1})$  تعود لحني الرابطة ( $\text{C}-\text{H}$ ) ، فضلاً عن ذلك ظهور عصابات امتصاص متوسطة الشدة عند  $(3068\text{ cm}^{-1})$  تعود لامتطاط المجموعة ( $\text{C}-\text{H}$ ) لحقتي البنزن العطرية ، كما تم ظهور عدة عصابات امتصاص شديدة عند المجال  $(3365-3450\text{ cm}^{-1})$  تعود لمجموعة الأمين الأولي ( $\text{NH}_2$ ) في المرتبطة DDS وهذا ما يتفق مع ما نُشر من دراسات وبحوث في هذا المجال [94].



الشكل (86) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة DDS في KBr

### VI-2-1-3- طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS) للمرتبطة DDS :

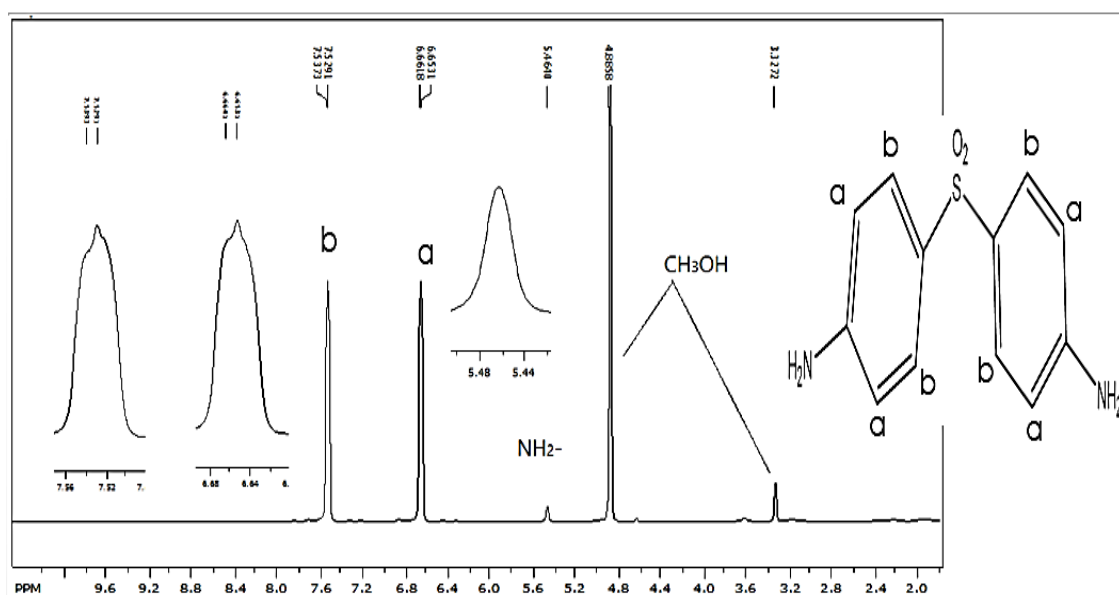
دُرِس طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) للمرتبطة (DDS) في مذيب الميثانول وباستخدام خلية كوارتز ذات عرض  $(1\text{cm})$  وعند درجة حرارة الغرفة ، ظهور قمتا امتصاص الأولى عند طول الموجة  $(300\text{ nm})$  و يمكن أن تعود إلى الانتقال الإلكتروني من نوع  $(n \rightarrow \pi^*)$  وبشدة عالية مع أنه انتقال ممنوع بسبب احتواء المرتبطة على ذرة كبريت وذرتي أزوت وذرتي أكسجين ، القمة الثانية منخفضة الشدة عند طول الموجة  $(240\text{ nm})$  و تعود إلى الانتقال الإلكتروني من نوع  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  ويعود للروابط المضاعفة ( $\text{C}=\text{C}$ ) في حلقتي البنزن العطرية في المرتبطة ، وهذا ماتمت مقارنته مع الطيف المرجعي لهذه المرتبطة [95] ، الشكل (87) .

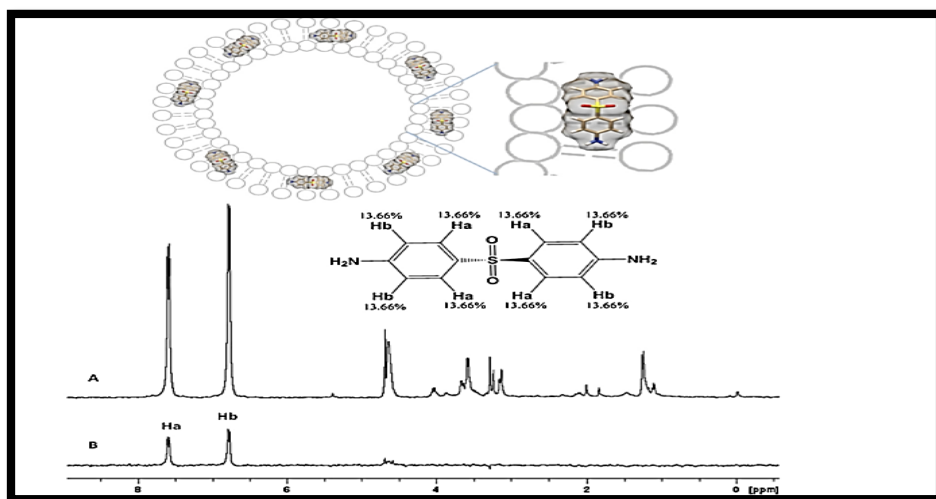


الشكل (87) طيف الأشعة فوق البنفسجية للمرتبطه DDS في  $\text{CH}_3\text{OH}$  ومقارنته مع الطيف المرجعي

### VI-3-1-3- طيف الطنين النووي البروتوني ( $^1\text{H-NMR}$ ) للمرتبطه DDS :

سُجِّل طيف الرنين المغناطيسي النووي  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطه الدوائية ، حيث يظهر الشكل (88) لها إشارات مختلفة للبروتونات ، حيث ظهرت إشارتان عند (3.34 – 4.86 ppm) تدل على بروتونات مجموعة الميثيل والهيدروكسيل التابعة للمذيب ، و اشارة أحادية عند (5.46 ppm) تدل على البروتونات في مجموعة الأمين الأولي ، وتظهر اشارتان ثنائيتان عند (6.65–6.66 ppm , 7.52–7.53 ppm) تعود للبروتونات a , b التابعة لحلقتي البنزن العطرية التزاوج ضعيف بينها وبين البروتونات المجاورة ، وهذا ماتمت مقارنته مع الطيف المرجعي لهذه المرتبطة [96].



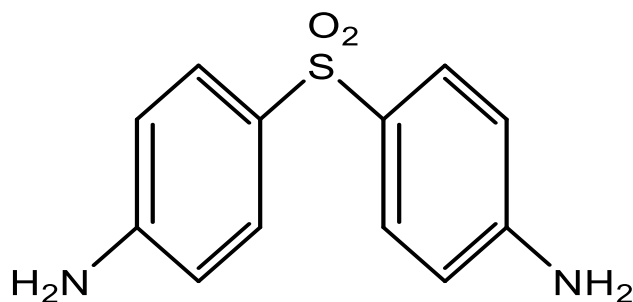


الشكل (88) طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطة DDS في  $\text{CH}_3\text{OH}$  ومقارنته مع الطيف المرجعي

وهذه المعطيات الطيفية تثبت تشكل المرتبطة ، والجدول التالي يظهر قيم الانزياح الكيميائي لطيف البروتوني للمرتبطة DDS على الترتيب ، وتم استخدام الميثانول المديتر كمحل للمرتبطة .  
الجدول (14) الانزياحات في طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطة (DDS).

$^1\text{H-NMR}(\delta, \text{ppm})$	NO.
(4.86, 3.34)	$\text{CH}_3\text{OH}$
5.46 (s, 1H)	$\text{NH}_2$
6.65-6.66 (d, 2H)	a
7.52-7.53 (d, 2H)	b

قورنت أطياف دواء الدابسون مرجعياً حيث لوحظ تطابق أطياف (IR, NMR- $^1\text{H}$ , UV-VIS) ، واعتماداً على الدراسة الطيفية للمرتبطة التي تم فصلها وتنقيتها (DDS) نوّك البنية المنشورة التالية :

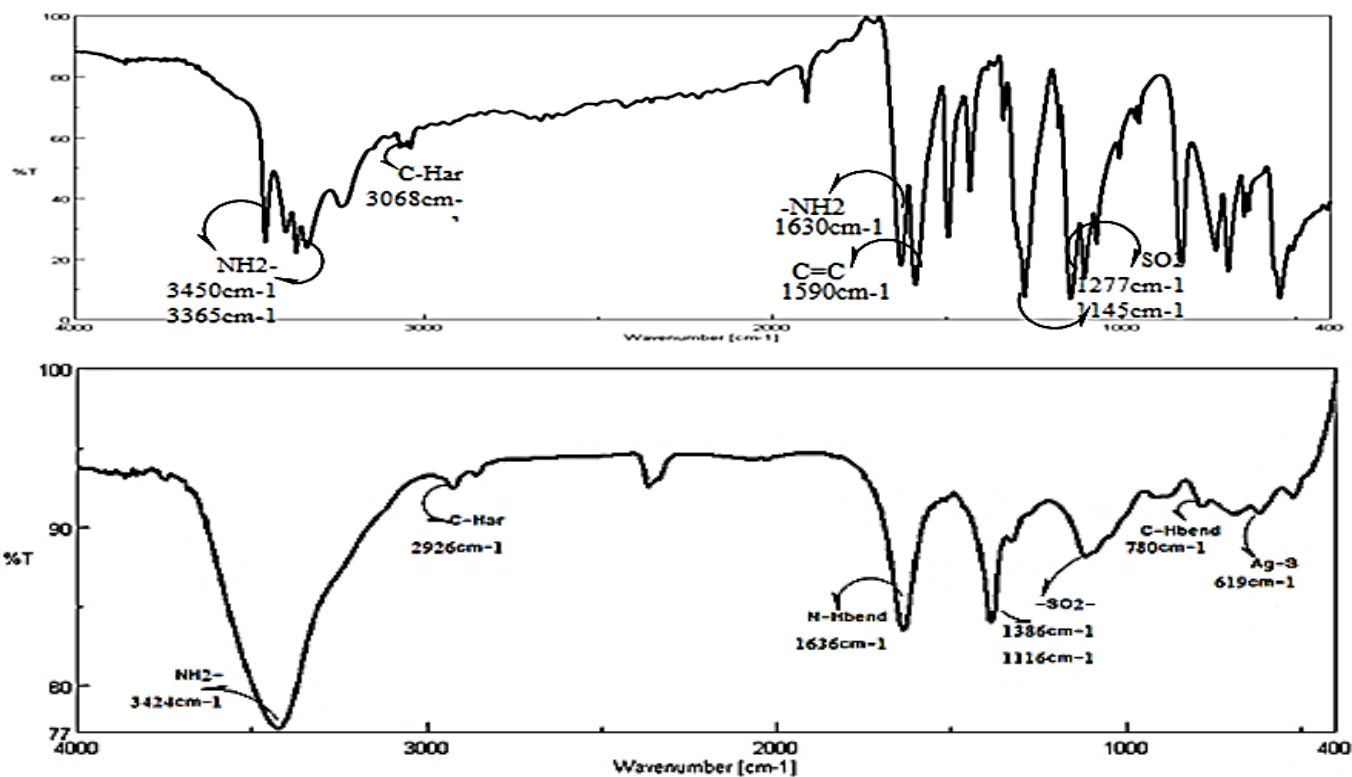


الشكل (89) البنية المنشورة للمرتبطة DDS

## VI-3-2- توصيف معقد الفضة النانوي للمرتبطة DDS :

### VI-3-2-1- طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لمعقد الفضة النانوي :

دُرِسَ طيف (FT-IR) لمعقد الفضة النانوي ومقارنته مع طيف المرتبطة (DDS) الذي في الشكل (86) ، حيث لوحظ إنزياح عصابة الإمتصاص لزمرة السلفون المتناظر ( $\text{SO}_2$ ) من  $1145 \text{ cm}^{-1}$  نحو الأعداد الموجية الأدنى أي عند  $1116 \text{ cm}^{-1}$  حيث أن تساند الأكسجين في المرتبطة مع أيون الفضة النانوي من خلال الزوج الالكتروني الحر يؤدي إلى إضعاف الرابطة المضاعفة  $\text{S}=\text{O}$  وتناقص في الطاقة اللازمة لاهتزازها وبالتالي انزياح امتصاص الرابطة بين الأكسجين والكبريت نحو الأعداد الموجية الأدنى ، كما انزاحت عصابة امتصاص الرابطة  $\text{NH}_2$  في مجال منطقة الحني انزياح قليل ليعتبر تساند ، فانزاحت نتيجة تشكل الروابط الهيدروجينية في المعقد ، كما لوحظ ظهور عصابة امتصاص عريضة عند  $3424 \text{ cm}^{-1}$  تعود الى امتطاط الرابطة  $\text{O}-\text{H}$  في جزيء الماء الممتز على سطح المعقد النانوي المتداخلة مع عصابة امتصاص الرابطة  $\text{NH}_2$  كما في الشكل (90) ، مما يدل ذلك على حدوث تساند من خلال أكسجين زمرة السلفون في المرتبطة ، و من مقارنة الشكلين لوحظ ارتباط المرتبطة بأيونات الفضة من خلال روابط هيدروجينية ، بالإضافة إلى روابط ثنائي قطب-ثنائي قطب (قوى فاندرفالس) بين زمرة السلفون و أيونات الفضة النانوية ومن خلالها نؤكد تشكل المعقد النانوي ومقارنته مع طيف المرتبطة DDS<sup>[97]</sup> .



الشكل (90) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد النانوي ومقارنته مع طيف المرتبطة DDS في KBr

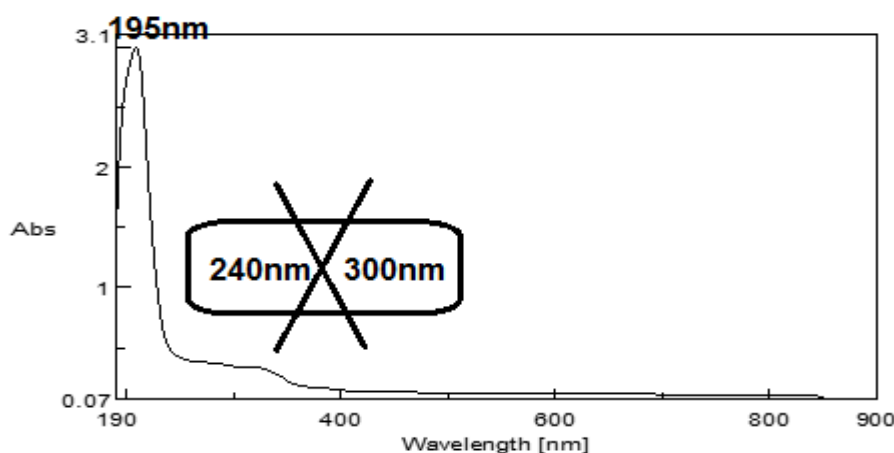
يبين الجدول (15) مقارنة عصابات الامتصاص المرتبطة (DDS) ومعقداتها مع أيونات الفضة النانوية باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء .

الجدول (15) بعض الخصائص الطيفية للمرتبطة (DDS) ومعقداتها النانوي باستخدام مطيافية الأشعة IR

الزمر الوظيفية	DDS	DDS - Ag (Nano)
OH	----	3424 <sub>br</sub>
NH <sub>2</sub> الامتطاط	3450-3365 <sub>st</sub>	----
NH <sub>2</sub> الحني	1630 <sub>st</sub>	1636 <sub>st</sub>
O=S=O المتناظر	1145 <sub>m</sub>	1116 <sub>m</sub>
Ag-S	---	619 <sub>w</sub>

#### VI-2-2-3- طيف الأشعة فوق البنفسجية لمعقد الفضة النانوي :

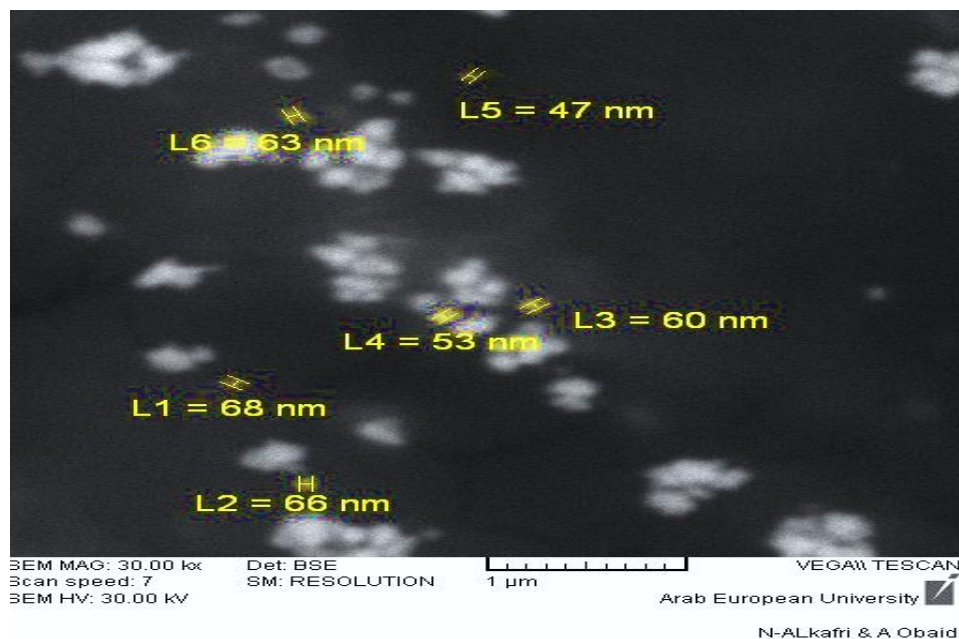
تم التحقق من أن المعقد نانوي باستخدام أطيف الأشعة فوق البنفسجية عن طريق اختفاء قمم الانتقال الإلكتروني عند (240-300)nm العائدة للمرتبطة الحرة قبل التحميل بأيونات الفضة النانوية لا تظهر له قمم في المجال فوق البنفسجي لأن المستويات الطاقية متقاربة جداً لبعضها لأن الإلكترونات تتحرك بحرية فيها ولا تحتاج لامتصاص طاقة في هذا المجال للانتقال الإلكتروني كما في الشكل (91) [98] .



الشكل (91) طيف الأشعة فوق البنفسجية لمعقد الفضة النانوي

### VI-3-2-3- دراسة معقد الفضة النانوي للمرتبطة DDS من خلال مجهر الماسح الالكتروني :

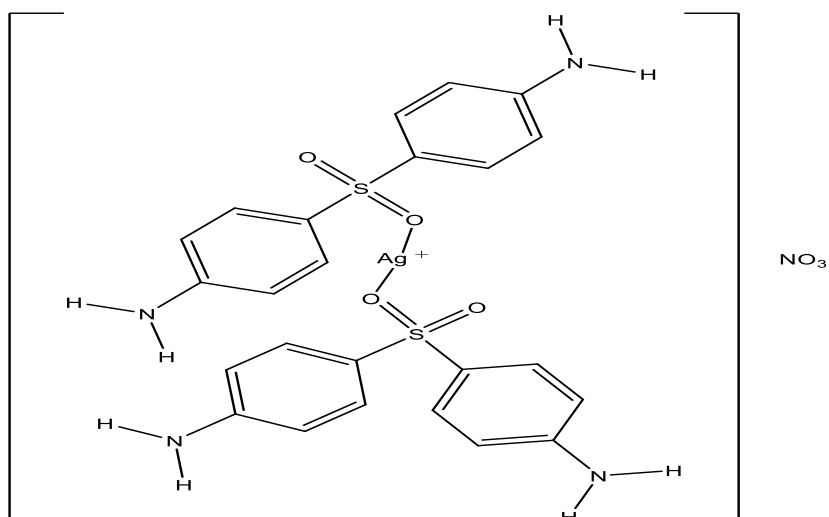
استخدمت تقنية مجهر الماسح الالكتروني SEM والذي يعرض صورة الكترو-ميكروسكوبية لتحديد طول وقطر وحجم الحبيبة في معقد الفضة النانوي ، فتبين أن أطوالها تتراوح ما بين (47-68)nm كما هو موضح بالشكل (92):



الشكل (92) صورة مجهر الماسح الالكتروني لسطح معقد الفضة النانوي

ومن الشكل السابق لوحظ أنَّ أشكال الجسيمات متجانسة تقريباً غير منتظمة وكروية وشبه كروية مع وجود تجمعات قليلة ، الأمر الذي يمكننا من تعيين متوسط حجم الحبيبة النانوية ( قطر الحبيبة) لمعقد الفضة النانوي للحبيبة الواحدة ويساوي 57.5nm وهو يقع ضمن مجال حجم الحبيبات النانوية [99] .

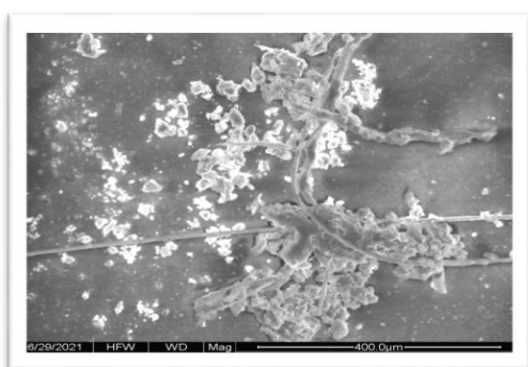
من خلال الدراسات الطيفية والتجريبية يمكن القول بأنَّ تساند شاردة الفضة النانوية مع المرتبطة (DDS) يتم من خلال ذرة الأكسجين في زمرة السلفون ( $SO_2$ ) ، وهي بذلك تسلك سلوك مرتبطة أحادية السن (monodentate) من النمط O ، و من خلال هذه الدراسات تبين أن نسبة الإرتباط بين المعدن والمرتبطة (1:2) مرتبطة : معدن على التوالي ، ونؤكد الصيغة الجزيئية للمعقد المحضر فكان مستقر وثابت في الهواء الجوي وعدده التساندي (2) وبنيته الفراغية خطية  $[Ag(DDS)_2](NO_3)$  وهذا مايتوافق مع البنية المنشورة في الشكل التالي :



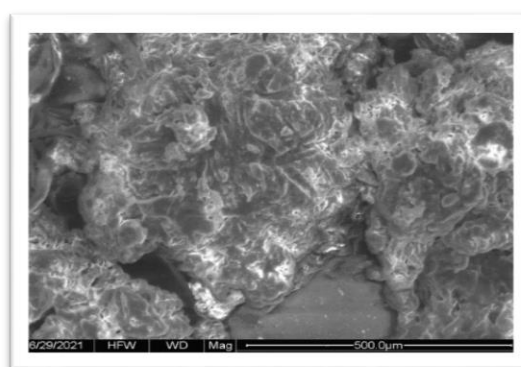
الشكل (93) البنية المنشورة لمعقد الفضة النانوي

#### VI 4-2-3- دراسة الشكل البلوري لبعض المعقدات المحضرة باستخدام المجهر الالكتروني:

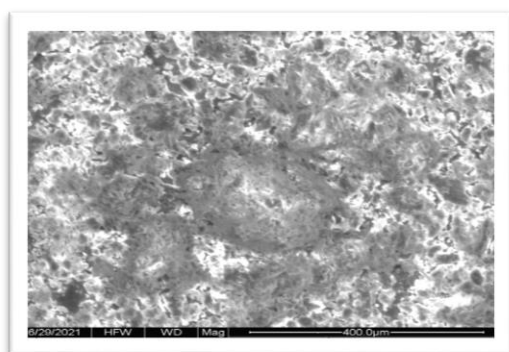
يستخدم المجهر الالكتروني لدراسة الشكل البلوري وهيئة السطح المرتبطة وبعض نواتج تعقيدها وذلك من خلال التقاط صورة لسطوح بلوراتها في مختبر المجهر الالكتروني في قسم الفيزياء جامعة البعث تحت درجة التكبير 500  $\mu\text{m}$  لتبيان الفرق في مساحة سطح المعقدات المحضرة (انظر الشكل (94)).



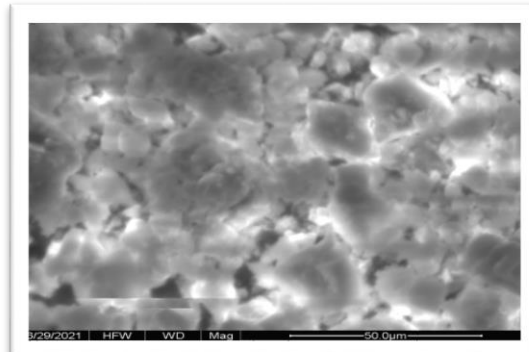
DDST



[Co<sub>2</sub>(DDST)Cl<sub>4</sub>]



[Ni (THSB)].Cl<sub>2</sub>



[Cu(BNAD)Cl<sub>2</sub>]

الشكل (94) صور المجهر الالكتروني لسطوح بلورات بعض المعقدات المحضرة



يُستنتج من الشكل السابق أن صور المجهر الالكتروني SEM أعطت بنية بلورية لسطوح جميع المعقدات.

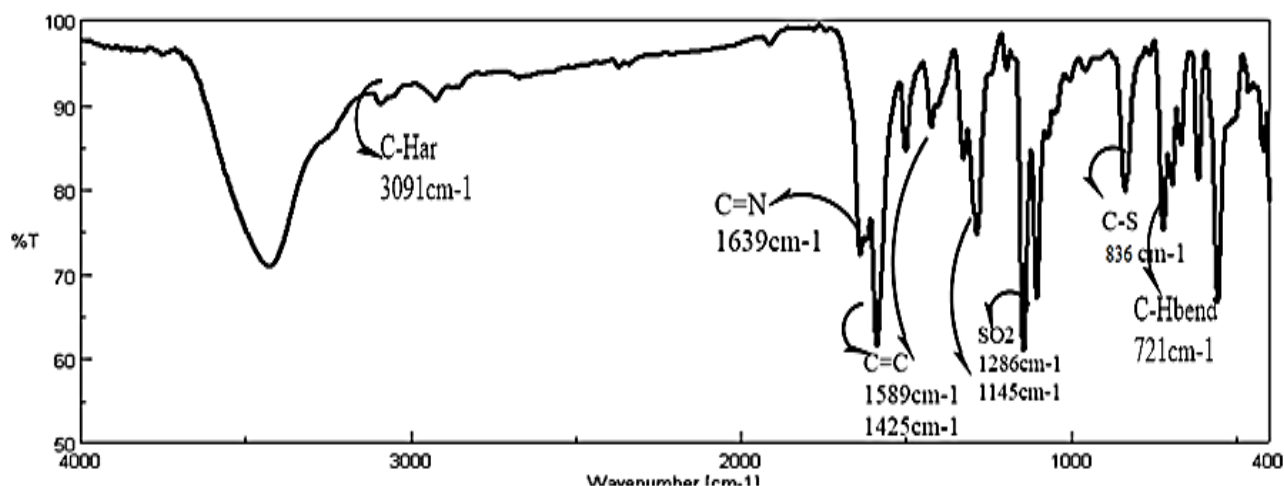
#### VI-4- توصيف المرتبطة DDST ومعقداتها :

#### VI-4-1- توصيف المرتبطة [N,N-(1,4-diphenylsulfone)bis-(thiophen-2-yl)methanimine]

يعد تفاعل تحضير المرتبطة DDST أحد طرائق تحضير أسس شيف ويحدث التفاعل بآلية تحضير مرتبطة أساس شيف السابقة نفسها [100]

#### VI-4-1-1- طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة (DDST):

يبين الطيف ظهور عصابات امتصاص متوسطة الشدة أهمها عند  $1639\text{cm}^{-1}$  عائدة إلى الرابطة الإيمينية ( $\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$ ) وعند  $836\text{cm}^{-1}$  عائدة إلى الرابطة C-S في حلقة الثيوفين العطرية ، كما يظهر عصابات امتصاص مختلفة الشدة عند ( $1589\text{cm}^{-1}$  ,  $1425\text{cm}^{-1}$ ) تعود لامتصاص الرابطة ( $\text{C}=\text{C}$ ) في الحلقات العطرية ، وعند ( $1286\text{cm}^{-1}$  ,  $1145\text{cm}^{-1}$ ) تعود لامتصاص الرابطة  $\text{SO}_2$  المتناظرة وغير المتناظرة ، وعند ( $721\text{cm}^{-1}$ ) تعود لامتصاص الرابطة (C-H) في منطقة الحني ، فضلاً عن ذلك ظهور عصابات امتصاص متوسطة الشدة عند ( $3091\text{cm}^{-1}$ ) و ( $2990\text{cm}^{-1}$ ) تعود لامتصاص المجموعة (C-H) لحلقة البنزن والثيوفين العطرية على التوالي الشكل (95)، إضافة لما تقدم فقد تميز الطيف باختفاء كل من عصابة امتصاص مجموعة ( $\text{NH}_2$ ) في مرتبطة 4,4-ثنائي أمين ثنائي فينيل سلفون وعصابة امتصاص مجموعة الكربونيل في ثيوفين-2- كاربألدهيد وهذا ما يتفق مع ما نشر من دراسات وبحوث في هذا المجال .

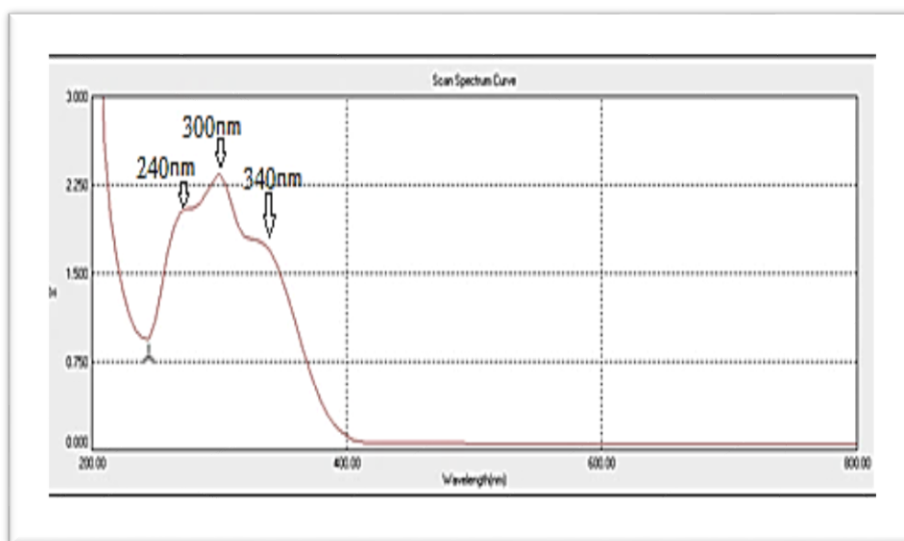


الشكل (95) طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة (DDST) في (KBr)

#### VI-4-1-2- طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) للمرتبطة (DDST):

دُرِسَ طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمرتبطة (DDST) في مذيب الميثانول وباستخدام خلية كوارتز ذات عرض (1cm) وعند درجة حرارة الغرفة في مخبر التقانة الحيوية في كلية العلوم الصحية ،

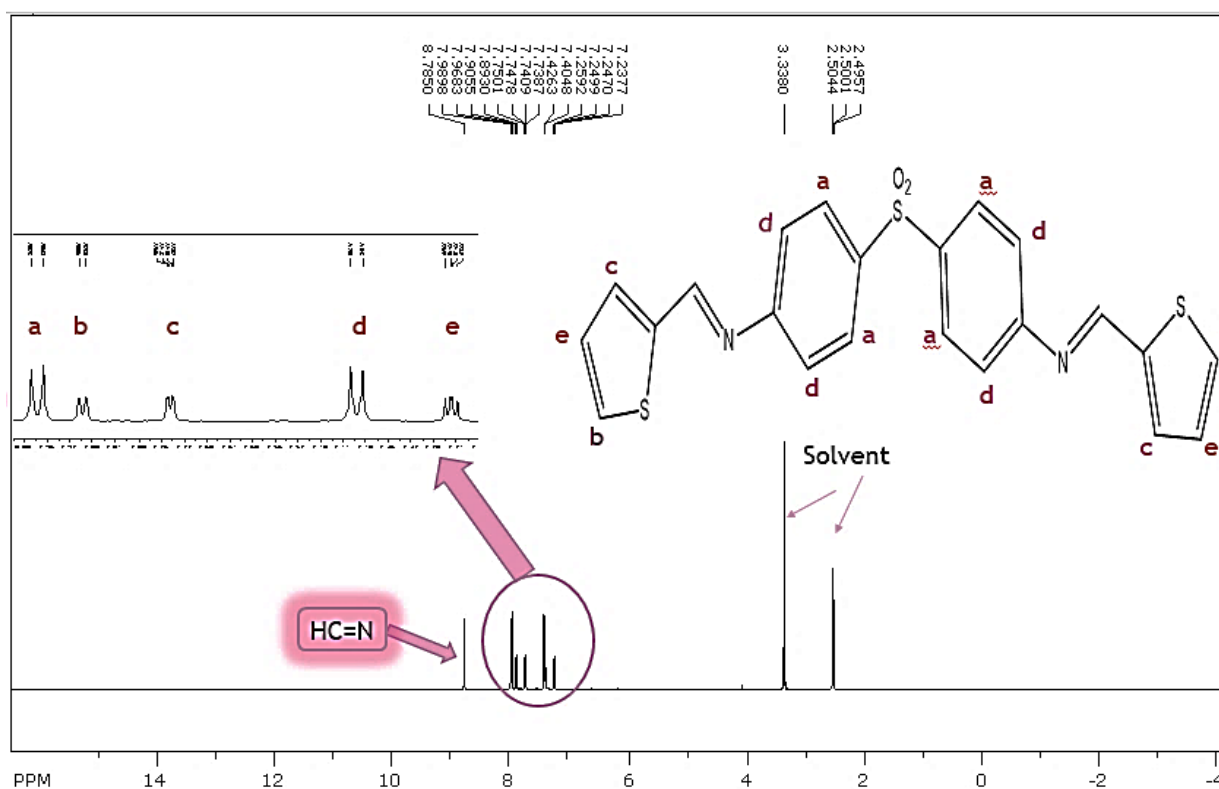
تمّ ظهور ثلاثة حزم امتصاص الاولى عند طول الموجة (340 nm) و يمكن أن تُعزى إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ( $n \rightarrow \pi^*$ ) نتيجة لاحتواء المرتبطة على ذرتي كبريت (ذرة في كل حلقة خماسية متغايرة) ، و حزمة الامتصاص الثانية عند طول الموجة (300 nm) تُعزى إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ( $n \rightarrow \pi^*$ ) نتيجة لاحتواء المرتبطة على ذرتي نيتروجين وذرتي اكسجين وذرة كبريت ، والحزمة الثالثة عند طول الموجة (240 nm) و تُعزى إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) ويعود للروابط المضاعفة (C=N, C=C) في حلقتي البنزن والثيوفين العطرية في المرتبطة مبيناً ذلك في الشكل ( 96):



الشكل (96) طيف الأشعة UV-Vis للمرتبطة DDST في مذيب الميثانول

#### VI-3-1-4- طيف الطنين المغناطيسي النووي $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة (DDST):

سُجِّلَ طيف الرنين المغناطيسي البروتوني  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطة المحضرة ، الشكل (97) حيث يظهر لها إشارات مختلفة للبروتونات ، حيث ظهرت إشارتان عند (3.33 – 2.50 ppm) تدل على بروتونات مجموعة الميثيل التابعة للمذيب و بروتونات الهيدروكسيل التابعة للماء المنحل في مذيب DMSO ، و اشارة ثلاثية مميزة عند (7.25 , 7.23 ppm) تدل على البروتونات e التابعة لحلقة التيوفين العطرية و اشارة ثنائية عند (7.42 , 7.40 ppm) تعود للبروتونات d التابعة لحلقتي البنزن العطرية ، وتظهر اشارة ثنائية عند (7.75 , 7.73 ppm) تعود للبروتونات c التابعة لحلقة التيوفين العطرية ، وإشارتان ثنائيتان عند كل من (7.90 , 7.89 ppm) وعند (7.98 , 7.90 ppm) تعود للبروتونات التابعة لحلقات التيوفين والبنزن العطرية a , b وإشارة أحادية عند 8.78 ppm تميز كل من بروتون المرتبط بذرة كربون مجموعة الايمين.



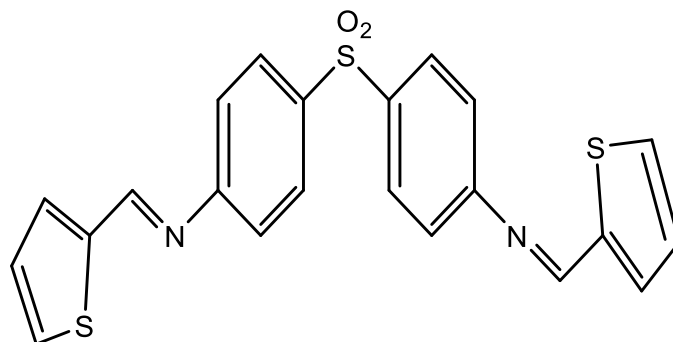
الشكل (97) طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطة DDST

وهذه المعطيات الطيفية تثبت تشكل المرتبطة ، والجدول التالي يظهر قيم الانزياح الكيميائي لطيف البروتوني للمرتبطة DDST على الترتيب ، وتم استخدام DMSO كمحل للمرتبطة <sup>[101]</sup>

الجدول (16) قيم الانزياح الكيميائي في طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطة DDST

Signal number	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ ppm)
a	CH- benz 7.98 - 7.90 (d,2H)
b	CH-thio 7.90 - 7.89 (d,2H)
c	CH-thio 7.75 - 7.73 (d,2H)
d	CH-benz 7.42 - 7.40 (d,2H)
e	CH-thio 7.25 - 7.23 (t,3H)
H-CN	8.78 signal

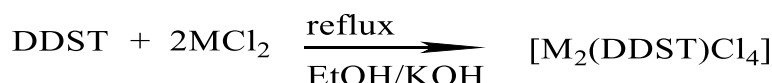
اعتماداً على الدراسة الطيفية للمرتبطة المحضرة (DDST) ، نؤكد البنية المنشورة على الشكل التالي:



الشكل (98) البنية المنشورة للمرتبطة DDST

## VI 4-2- توصيف معقدات المرتبطة DDST :

باستخدام المرتبطة المحضرة (DDST) و أملاح كلوريدات المعادن اللامائية ذات الصيغة العامة  $[M_2(DDST)Cl_4]$  حيث  $M = Co^{(III)}, Ni^{(III)}, Cu^{(III)}$  ، تم الحصول على معقدات معدنية ثنائية النوى بنسبة (2:1) ( $MCl_2:DDST$ ) على التوالي ، وفق التفاعل التالي:



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

تم إثبات هوية المعقدات المحضرة من خلال دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة ومعقداتها وفقاً للجدول (17) :

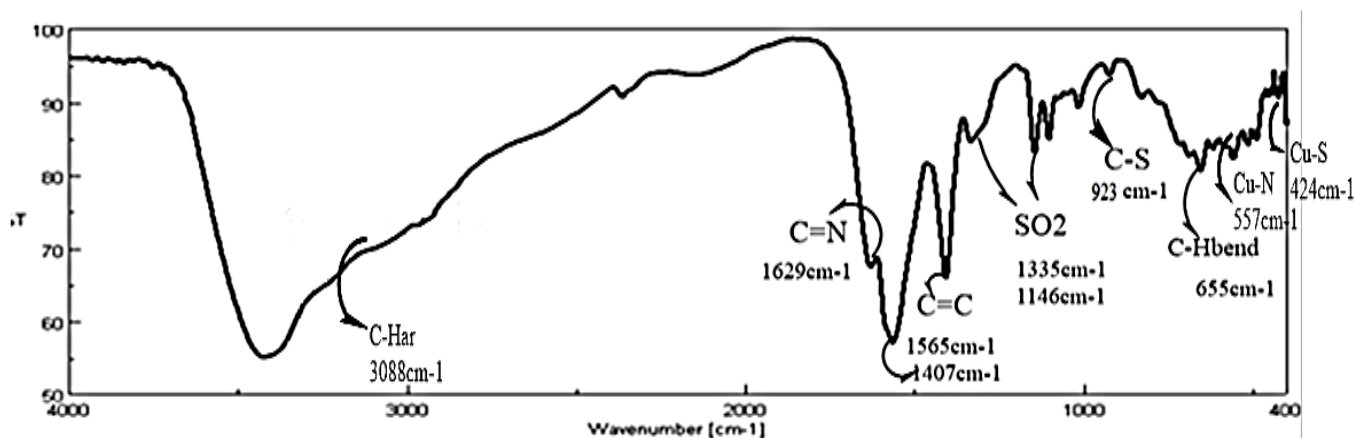
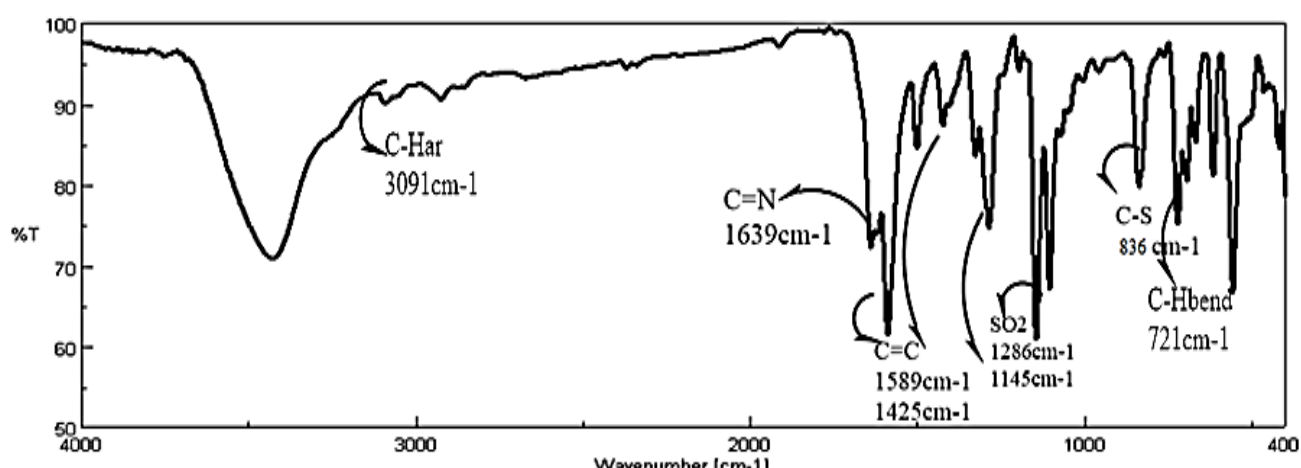
الجدول (17) بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة DDST ومعقدتها

المركبات	الصيغة الجزيئية الوزن الجزيئي g/mol	اللون	درجة الانصهار m.p <sup>o</sup> C	المردود (%)	الناقلية المولية $\mu(\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1})$	الانحلالية		
						Ethanol	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO
DDST	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 438.12	أصفر	220	62,19	---	-	+	+
[Cu <sub>2</sub> (DDST)Cl <sub>4</sub> ]	Cu <sub>2</sub> (C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )Cl <sub>4</sub> 705.09g	بني محمّر	>300	88	40	على الساخن	-	+
[Ni <sub>2</sub> (DDST)Cl <sub>4</sub> ]	Ni <sub>2</sub> (C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )Cl <sub>4</sub> 697.506	عفني	>300	76	58	على الساخن	-	+
[Co <sub>2</sub> (DDST)Cl <sub>4</sub> ]	Co <sub>2</sub> (C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )Cl <sub>4</sub> 695.686	أزرق مخضر	>300	74	65	على الساخن	-	+

## VI 4-2-1- طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لمعقدات المرتبطة DDST:

### VI 4-2-1-1 - طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[\text{Cu}_2(\text{DDST})\text{Cl}_4]$ :

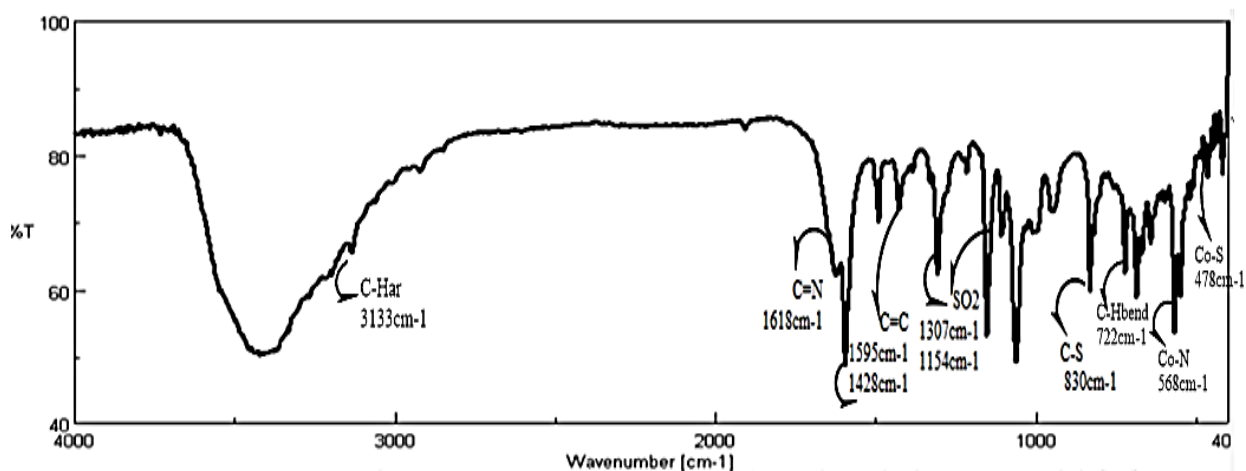
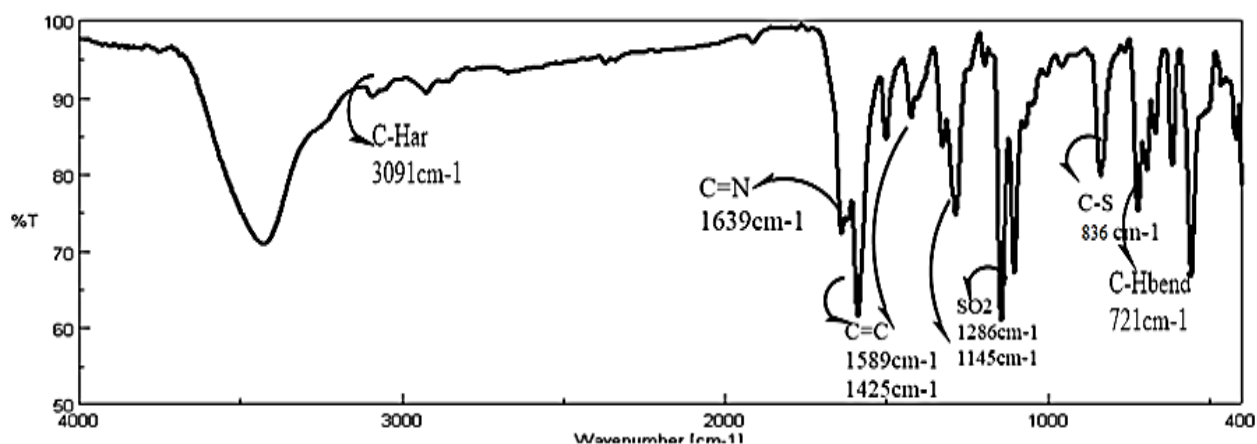
تمت دراسة طيف (FT-IR) لمعقد النحاس الشكل (137) ومقارنته مع طيف المرتبطة (DDST) الذي في الشكل (95) حيث لوحظ إنزياح كل من عصابة الإمتصاص لزمرة الإيمين ( $\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$ ) من  $1639\text{ cm}^{-1}$  نحو الأعداد الموجية الأدنى أي عند  $1629\text{ cm}^{-1}$  وانزياح عصابة امتصاص الرابطة  $\text{C}-\text{S}$  من  $836\text{ cm}^{-1}$  في حلقة الثيوفين العطرية في المرتبطة الحرة نحو الأعداد الموجية الأعلى أي عند  $923\text{ cm}^{-1}$  ، دليل على حدوث تعقيد من خلال نيتروجين زمرة الأزوميثين ومن خلال كبريت حلقة الثيوفين العطرية في المرتبطة الحرة ، بالإضافة الى ظهور عصابة امتصاص الرابطة  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  المتناظرة في زمرة السلفون لم تنزاح في طيف معقد النحاس دليل على عدم حدوث تعقيد من خلالها ، الشكل (99) ومن مقارنة الشكلين لوحظ حدوث انزياحات في قيم امتصاص الروابط في المعقد عن قيمها في المرتبطة ويعود بذلك الى تشكل المعقد .



الشكل (99) طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لمعقد النحاس و مقارنته مع طيف المرتبطة DDST في (KBr)

## VI 2-1-2-4 - طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[Co_2(DDST)Cl_4]$ :

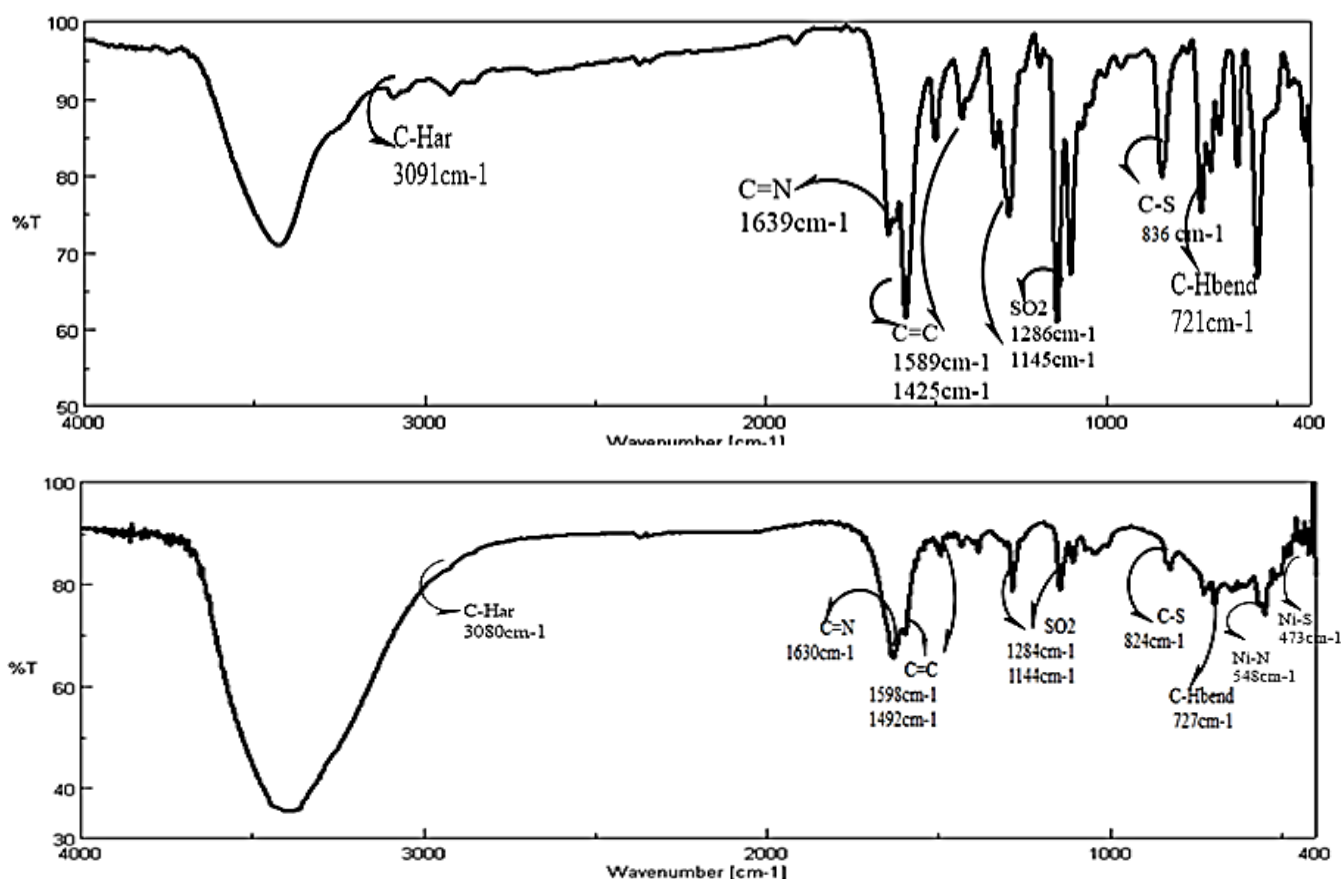
لوحظ في طيف (FT-IR) لمعقد الكوبالت ومقارنته مع طيف المرتبطة (DDST) الذي في الشكل (95) انزياح كل من عصابة الإمتصاص لزمرة الإيمين ( $C=N_{imine}$ ) من  $1639\text{ cm}^{-1}$  نحو الأعداد الموجية الأدنى أي عند  $1618\text{ cm}^{-1}$  وانزياح عصابة امتصاص الرابطة  $C-S$  من  $836\text{ cm}^{-1}$  في حلقة الثيوفين العطرية في المرتبطة الحرة نحو الأعداد الموجية الأدنى أيضاً أي عند  $830\text{ cm}^{-1}$  دليل على حدوث تعقيد من خلال نتروجين زمرة الأزوميثين ومن خلال كبريت حلقة الثيوفين العطرية في المرتبطة الحرة ، دليل على حدوث تعقيد من خلال ذرة النتروجين في زمرة الأزوميثين ومن خلال ذرة الكبريت في زمرة حلقة الثيوفين العطرية ، بالإضافة الى ظهور عصابة امتصاص الرابطة  $O=S=O$  المتناظرة في زمرة السلفون تعود لامتصاص الرابطة  $SO_2$  المتناظرة لم تتزاح في طيف معقد الكوبالت دليل على عدم حدوث تعقيد من خلالها ، الشكل (100) و من مقارنة الشكلين لوحظ حدوث انزياحات في قيم امتصاص الروابط في المعقد عن قيمها في المرتبطة ويعود بذلك الى تشكل المعقد .



الشكل (100) طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لمعقد الكوبالت و مقارنته مع طيف المرتبطة DDST في (KBr)

### VI 4-2-1-3 - طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[\text{Ni}_2(\text{DDST})\text{Cl}_4]$ :

لوحظ في طيف (FT-IR) لمعقد النيكل ومقارنته مع طيف المرتبطة (DDST) الذي في الشكل (95) انزياح كل من عصابة الإمتصاص لزمرة الإيمين ( $\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$ ) من  $1639\text{ cm}^{-1}$  نحو الأعداد الموجية الأدنى أي عند  $1630\text{ cm}^{-1}$  وانزياح عصابة امتصاص الرابطة  $\text{C}-\text{S}$  من  $836\text{ cm}^{-1}$  في حلقة الثيوفين العطرية في المرتبطة الحرة نحو الأعداد الموجية الأدنى أيضاً أي عند  $824\text{ cm}^{-1}$  دليل على حدوث تعقيد من خلال نتروجين زمرة الأزوميثين ومن خلال كبريت حلقة الثيوفين العطرية في المرتبطة الحرة دليل على حدوث تعقيد من خلال ذرة النتروجين في زمرة الأزوميثين ومن خلال ذرة الكبريت في زمرة حلقة الثيوفين العطرية , بالإضافة الى ظهور عصابتي امتصاص الرابطة  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  في زمرة السلفون تعود لامتصاص الرابطة  $\text{SO}_2$  المتناظرة لم تنزاح في طيف معقد النيكل دليل على عدم حدوث تعقيد من خلالها ،الشكل (101) و من مقارنة الشكلين لوحظ حدوث انزياحات في قيم امتصاص الروابط في المعقد عن قيمها في المرتبطة ويعود بذلك الى تشكل المعقد .



الشكل (101) طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لمعقد النيكل و مقارنته مع طيف المرتبطة DDST في (KBr)

ويظهر الجدول (18) مقدار انزياح عصابة الإمتصاص لبعض الزمر المميزة في المرتبطة ومعقداتها<sup>[102]</sup>

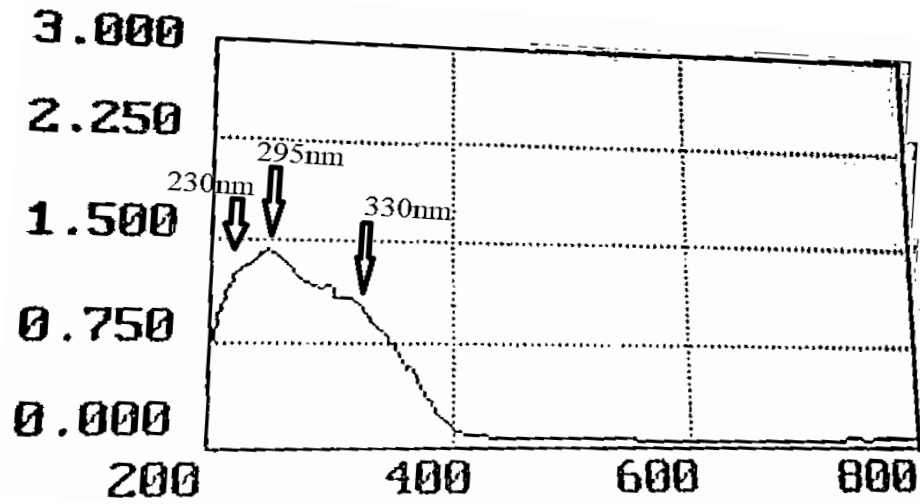
الجدول (18) الخصائص الطيفية للمرتبطة (DDST) ومعقداتها باستخدام مطيافية IR

المركبات	$\nu(\text{C-H})_{\text{benz}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{benz}}$ $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{thiophen}}$	$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imine}})$	$\nu(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{bend}}$	M-N	M-S
DDST	3091w	1589m 1500m	1639m	1144m	836m	721m	---	---
$[\text{Co}_2(\text{DDST})\text{Cl}_4]$	3133w	1595m 1491m	1618m	1154m	830m	750m	568	478
$[\text{Cu}_2(\text{DDST})\text{Cl}_4]$	3088w	1565m 1407m	1629m	1146m	923m	655m	557	424
$[\text{Ni}_2(\text{DDST})\text{Cl}_4]$	3080w	1569m 1450m	1630m	1144m	824m	727m	548	473

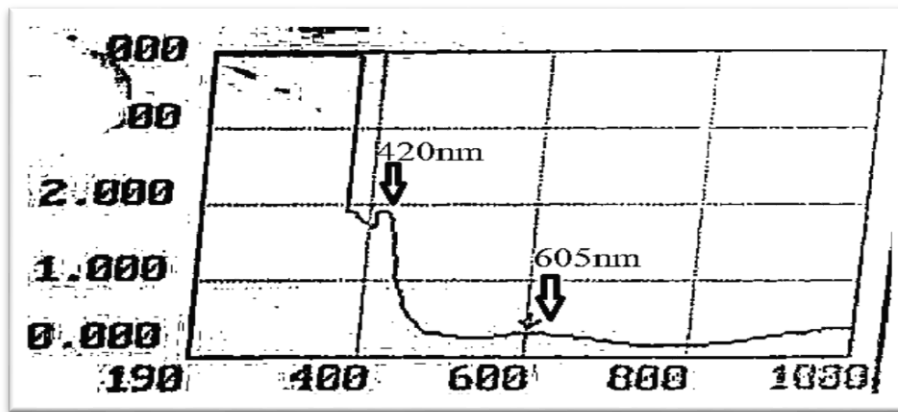
#### VI-2-2-4- طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقدات المرتبطة DDST:

سُحبت أطيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) في مخبر السيكتروفوتومتر في قسم الفيزياء في كلية العلوم للمرتبطة (DDST) المنحلة في مذيب DMSO وباستخدام خلية كوارتز ذات عرض (1cm)، وعند درجة حرارة الغرفة ، تمّ ظهور ثلاث قمم الأولى عند 245nm تعود للانتقال الكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  عائدة للحلقات البنزن والتيوفين العطرية و القمتان (301-341 nm) تعودان للانتقال الكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  عائدة للزوج الكتروني الحرة في ذرة الازوت والكبريت في المرتبطة الحرة الشكل (105) ، ولوحظ عند قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمعقد المحضر في المذيب نفسه  $[\text{Co}_2(\text{DDST})\text{Cl}_4]$  انزياح عصابة الامتصاص الانتقال الالكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  نحو الأطوال الموجية الأدنى عما كانت عليها في طيف المرتبطة الحرة من (301-341nm) الى (296-) 326nm في معقد الكوبالت الذي في الشكل (106) ، كما تم سحب طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية في مخبر التقنية الحيوية في كلية العلوم الصحية للمعقد المحضرين  $[\text{Ni}_2(\text{DDST})\text{Cl}_4]$  و  $[\text{Cu}_2(\text{DDST})\text{Cl}_4]$  في مذيب الميثانول إذ لوحظ انزياح عصابة الامتصاص الانتقال الالكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  نحو الأطوال الموجية الأدنى عما كانت عليها في طيف المرتبطة الحرة من (300-340nm) الى (310-330nm) والى (295-330nm) في كل من معقدي النحاس و النيكل على التوالي ، كما لوحظ أيضاً ظهور قمة لم تظهر في طيف المرتبطة عند 435nm في معقد النحاس وعند 420-605nm في معقد النيكل ، وعند 610-680 nm في معقد الكوبالت تعود الى الانتقال الالكتروني d-d مبيناً ذلك في الأشكال ( 102-103-104 ) .

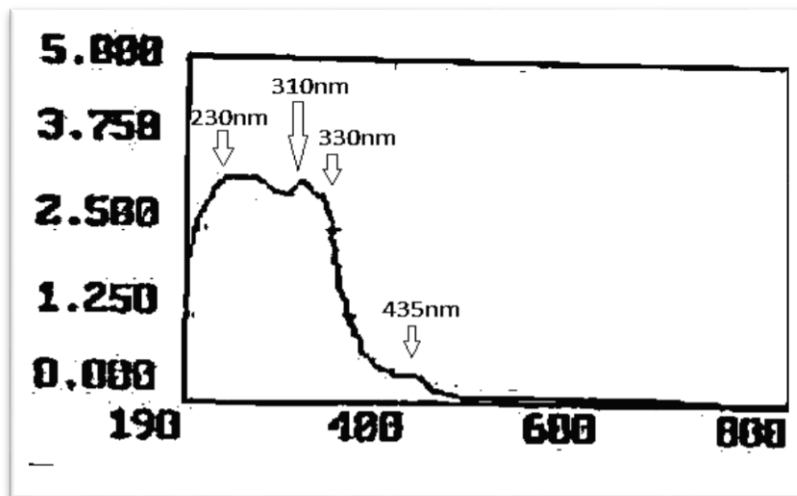




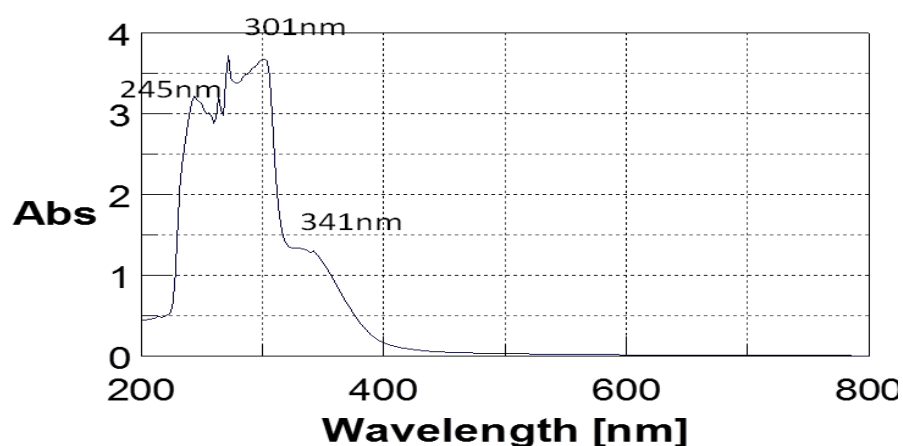
الشكل (102) طيف الأشعة فوق البنفسجية لمعقد النيكل في مذيب الميثانول



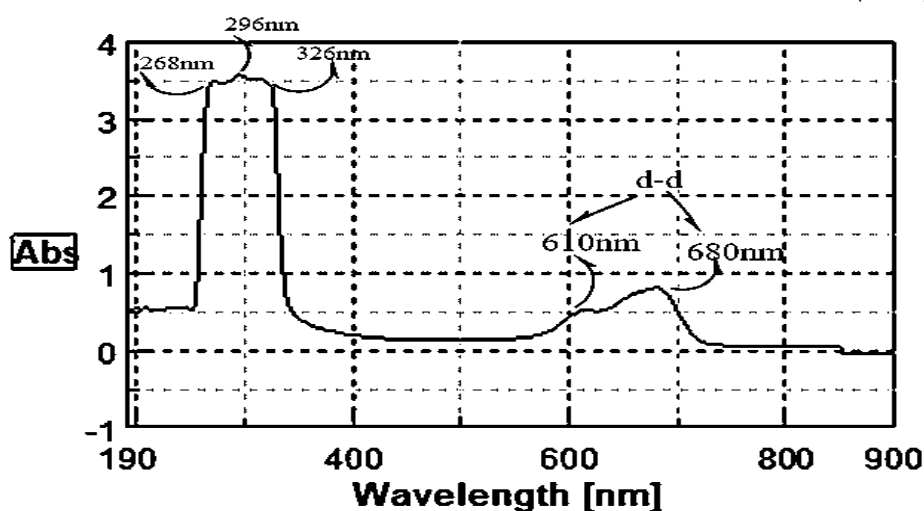
الشكل (103) طيف الأشعة المرئية لمعقد النيكل في مذيب الميثانول



الشكل (104) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد النحاس في مذيب الميثانول



الشكل (105) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمرتبطة DDST في مذيب DMSO



الشكل (106) طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبالت في مذيب DMSO ويظهر الجدول (19) مقدار انزياح قمم الإمتصاص والانتقالات الالكترونية :

الجدول (19) الانتقالات الالكترونية للمرتبطة DDST في مذيب DMSO ومعقداتها

Compound	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (nm)	d-d (nm)	نمط التساند
DDS in CH <sub>3</sub> OH	240	300	---	---
DDST in CH <sub>3</sub> OH	240	300-340	---	---
[Cu <sub>2</sub> (DDST)Cl <sub>4</sub> ]	230	310-330	435	رباعي التساند
[Ni(DDST)Cl <sub>4</sub> ]	230	295-330	420-605	رباعي التساند
DDST in DMSO	245	301-341	----	
[Co <sub>2</sub> (DDST)Cl <sub>4</sub> ]	268	296-326	610-680	رباعي التساند

### VI 4-2-3- الكشف النوعي عن محتوى الكلور في معقدات المرتبطة DDST :

يذاب 0.01 g من المعقد المحضر في 5 ml DMSO ويضاف 0.05 g من نترات الفضة المذابة بالماء المقطر فلم يلاحظ تشكل أي راسب من أجل كل من المعقدات التي لها الصيغة العامة  $[M_2(DDST)Cl_4]$  حيث  $M = Co^{(II)}, Ni^{(II)}, Cu^{(II)}$  ، مما يدل على عدم وجود الكلور في الكرة الخارجية ، يخرب كل من المعقدين فلو حظ تشكل راسب أبيض يدل ذلك على وجود الكلور فقط في كرة التساند الداخلية .

### VI 4-2-4- الكشف عن محتوى المعدن في معقدات المرتبطة DDST بطريقة الترميد :

تمت الدراسة من خلال ترميد المعقد عند درجات حرارة عالية ( $800^{\circ}C$ ) كما يلي :  
تم وضع 0.02 g من معقد النحاس في جفنة حرارية وأضيفت إليه 1.5ml من حمض الأزوت المركز والترميد حتى الدرجة  $800^{\circ}C$  مدة ساعة ونصف فتشكل أكسيد النحاس CuO بكتلة 0.005 g

كل 79.545 g من CuO يحوي 63.545 g من Cu

كل 0.005 g من CuO يحوي Y من Cu

$$Y = 0.004 \text{ g}$$

النسبة العملية للمعدن = وزن المعدن في الأكسيد ÷ وزن العينة × 100

$$X_1 = 0.004 \div 0.02 \times 100 = 19.97 \%$$

وأيضاً من أجل حساب النسبة النظرية للمعدن :

$$X_2 = 2M_{Cu} \div M_{(complex)} \times 100 = 18.02 \%$$

تمت الخطوات السابقة بالنسبة لبقية المعقدات وسجلت النسبة النظرية والنسبة العملية للمعادن في

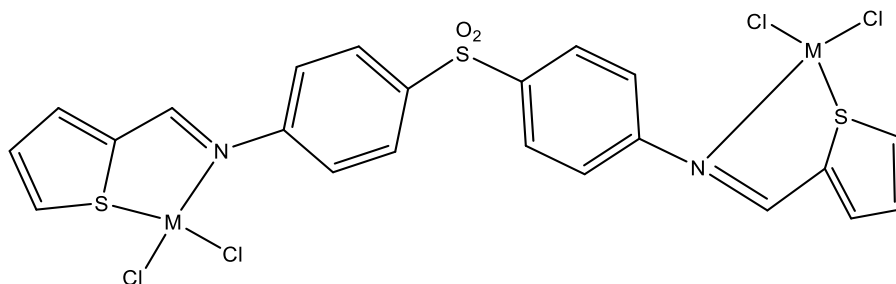
معقدات المرتبطة DDST في الجدول التالي :

الجدول (20) النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في معقدات المرتبطة DDST

اسم المعقد	النسبة النظرية للمعدن $X_2\%$	النسبة التجريبية للمعدن $X_1\%$	الكتلة المأخوذة (gr)	كتلة الأكسيد الناتج بعد الترميد (gr)
$[Cu_2(DDST)Cl_4]$	18.02	19.97	0.02	0.005
$[Ni_2(DDST)Cl_4]$	16.88	18.85	0.02	0.0048
$[Co_2(DDST)Cl_4]$	16.69	14.49	0.02	0.0037

أي يمكن القول بأن تساند الشاردة المعدنية (M) اللامائية مع المرتبطة (DDST) يتم من خلال ذرتي نتروجين مجموعة الأزوميثين ( $C=N$ ) وذرتي الكبريت في حلقتي التيوفين ، وهي بذلك تسلك سلوك مرتبطة رباعية السن (tetradentate) من النمط  $N_2S_2$  ، وأيضاً من خلال قمم الإنتقالات واختلاف في

انزياح حزم هذه الإنتقالات وظهور قمم جديدة في المجال المرئي تعود للانتقال الكتروني d-d ، اعتُقد الشكل الهندسي للمعقدات المحضرة ، و من خلال الدراسات الطيفية والمرجعية تبين أن نسبة الإرتباط بين المعدن والمرتبطة (2:1) مرتبطة : معدن على التوالي ، وبالتالي المعقد ثنائي النوى ، وجميع المعقدات المحضرة مستقرة وثابتة في الهواء الجوي ، عددها التساندي (4) ، البنية التساندية رباعية التساند ، ولذلك نؤكد الصيغة الجزيئية العامة لهذه المعقدات المحضرة وهي  $[M_2(DDST)Cl_4]$  حيث  $M = Co^{(II)}, Ni^{(II)}, Cu^{(II)}$  وهذا يتوافق مع البنية المنشورة كما في الشكل التالي :

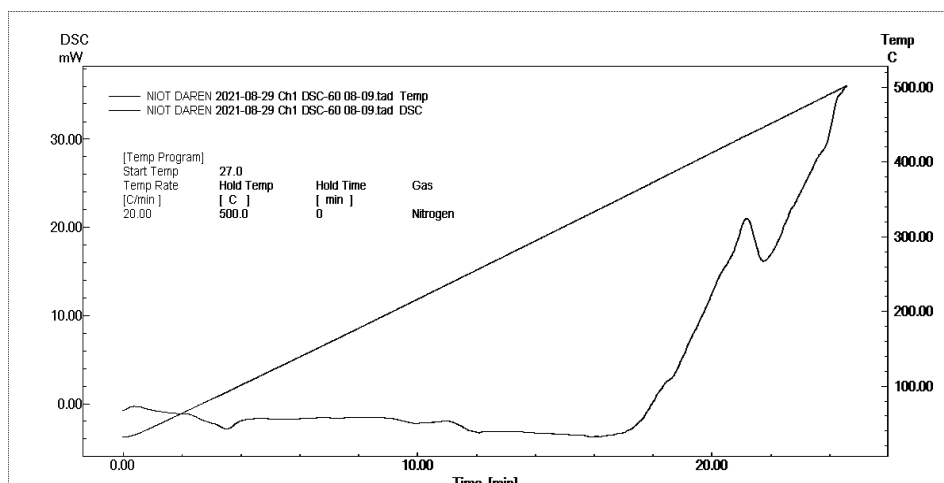


; M = Ni(II) , Co(II) , Cu(II)

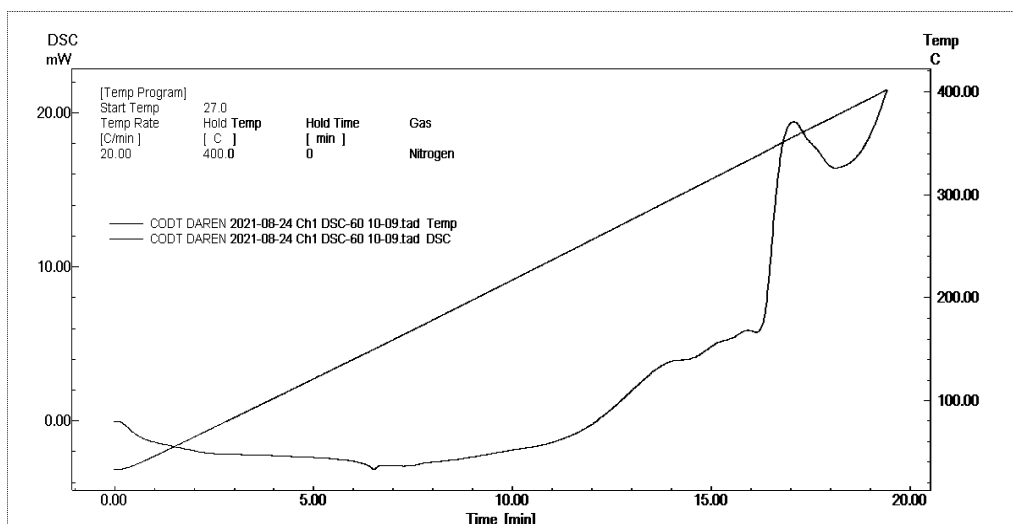
الشكل (107) البنية المنشورة لمعقدات المرتبطة DDST

#### VI-5- دراسة الثباتية الحرارية والتوصيف الحراري لبعض المعقدات المحضرة :

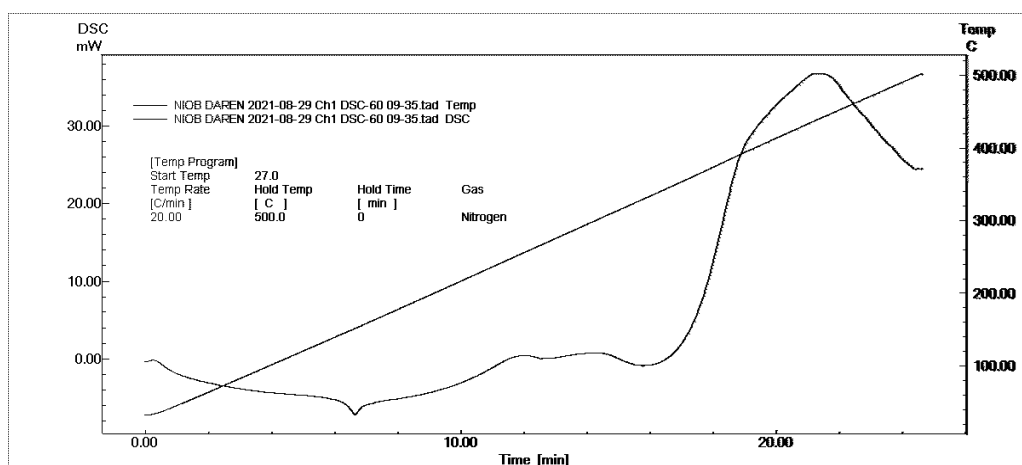
درست الثباتية الحرارية عن طريق جهاز المنحني الحراري التفاضلي وسجل المنحني (DSC) لبعض من المعقدات المحضرة ، بشروط تضمنت أخذ كتلة من العينة تتراوح ما بين (7-8 mgr) وبسرعة مسح حراري (  $10^{\circ}C/min$  ) وكانت السرعة الأمثل لنتائج أفضل وضمن مجال حراري  $[25-500^{\circ}C]$  في جو من النيتروجين الخامل ، فتم الحصول على المنحنيات في الأشكال التالية :



الشكل (108) المنحني الحراري التفاضلي للمعقد  $[Ni(THSB)Cl_2]$



الشكل (109) المنحني الحراري التفاضلي للمعقد  $[\text{Co}_2(\text{DDST})\text{Cl}_4]$



الشكل (110) المنحني الحراري التفاضلي للمعقد  $[\text{Ni}(\text{BNAD})\text{Cl}_2]$

يُستنتج من المنحنيات السابقة أن المعقدات الناتجة بلورية ، والتفاعل ناشر للحرارة عند درجة حرارة ثابتة ولا تعاني هذه المعقدات من درجات إنصهار ولا تفكك عند درجات الحرارة المرتفعة ، وبعد  $300^\circ\text{C}$  تبدأ ظهور قمة للاعلى قد تدل الى إعادة ترتيب للذرات في المعقد او تدل على انصهاره ، مما يدل على أن هذه المعقدات ثابتة ومستقرة حرارياً حتى الدرجة  $300^\circ\text{C}$  ، أما بالنسبة للقمم غير الحادة (قمم عريضة) يمكن تفسيرها الى عدم تنقية المركب العائد له بشكل كبير [103] .

#### VI-6- دراسة التطبيقات الصناعية والحيوية :

##### VI-6-1- دراسة التطبيقات الصناعية:

##### VI-6-1-1- دراسة فعالية المركبات المحضرة ضد تآكل سطح الفولاذ في وسط من ماء البحر:

تمت دراسة تآكل الحديد فولاذ - كربوني بوسط ماء البحر (30 g/l من NaCl) أولاً من حساب تركيز المرتبطة

قبل وبعد الاضافة الى المحلول الملحي :  $C_o = m/v = 10/20 = 0.5 \text{ mg/ml}$

$$C_o \times V_o = C_1 \times V_1 ; 0.5 \times 1 = C_1 \times 101 \rightarrow C_1 = 0.0049 \text{ g/l}$$

$$i_{corr} = \frac{I_o(\mu A)}{A(\text{cm})^2} = \frac{0.051}{7.44} = 0.00685 \mu A/\text{cm}^2$$

بعد اضافة تراكيز مختلفة للمركبات المحضرة إلى الوسط المحدد الذي يحوي المسرى المعدني ، وبعد قياس شدة التيار وفرق الكمون لكل تركيز تم اضافته ، نحسب سرعة التآكل بغياب المثبط عند التركيز (0) من أجل المرتبطة BNAD

$$C.R_{0(mey)} = \frac{0.13 \times 0.00685 \times 56}{2 \times 7.85} = 0.00317 \text{ mey}$$

وبوجود المثبط من أجل التجربة الأولى بتركيز المثبط (المرتبطة) 0.0049g/l =

$$i_{corr} = \frac{I_1(\mu A)}{A(\text{cm})^2} = \frac{0.06}{7.44} = 0.00806 \mu A/\text{cm}^2$$

$$C.R_{1(mey)} = \frac{0.13 \times 0.00806 \times 56}{2 \times 7.85} = 0.00374 \text{ mey}$$

وأخيراً نحسب درجة الحماية عند التجربة الأولى بالتركيز 0.0049 g/l من المرتبطة BNAD

$$Z = \frac{0.00317 - 0.00374}{0.00317} = -0.179 = -17.9 \%$$

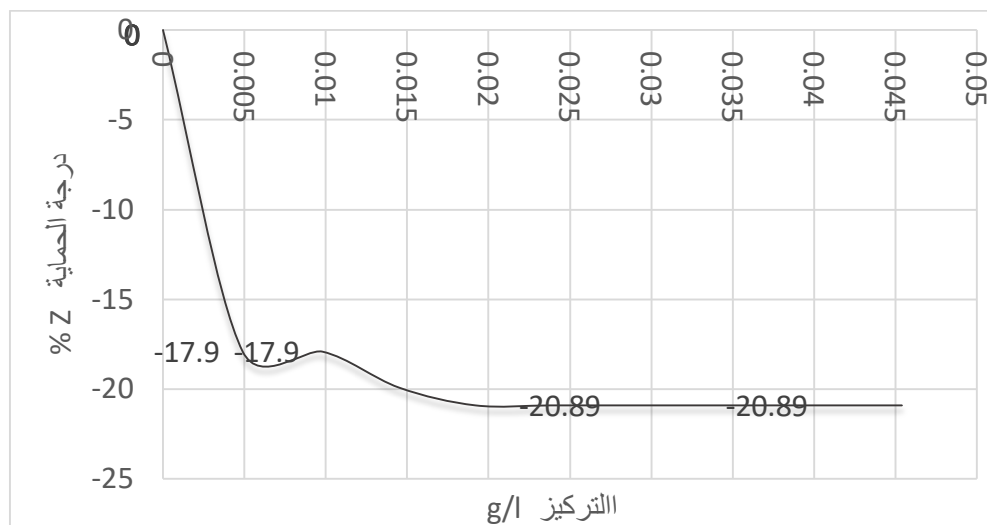
فتم الحصول على النتائج التالية والجدول (21) يوضح درجة حماية المرتبطة BNAD من تآكل المسرى الفولاذي بتراكيز مختلفة منها :

الجدول (21) نتائج دراسة تثبيط تآكل مسرى الفولاذ باستخدام المرتبطة BNAD

رقم التجربة No	التركيز (g/l)	شدة التيار $I(\mu A)$	كثافة تيار التآكل $I_{corr}$ ( $\mu A/\text{cm}^2$ )	سرعة التآكل $C.R_{(mey)}$	درجة الحماية $Z$ (%)
0	0	0.051	0.00685	0.00317	0
1	0.0049	0.06	0.00806	0.00374	-17.9
2	0.0098	0.06	0.00806	0.00374	-17.9
3	0.0145	0.061	0.00819	0.0038	-19.9
4	0.0192	0.062	0.00833	0.00386	-20.89
5	0.0238	0.062	0.00833	0.00386	-20.89
6	0.0283	0.062	0.00833	0.00386	-20.89

-20.89	0.00386	0.00833	0.062	0.0327	7
-20.89	0.00386	0.00833	0.062	0.0370	8
-20.89	0.00386	0.00833	0.062	0.0410	9
-20.89	0.00386	0.00833	0.062	0.0454	10

و برسم العلاقة ما بين معدل الحماية بدلالة تركيز المثبط وفق الشكل (111) :



الشكل (111) المنحني البياني العلاقة بين معدل الحماية وتركيز المثبط (BNAD)

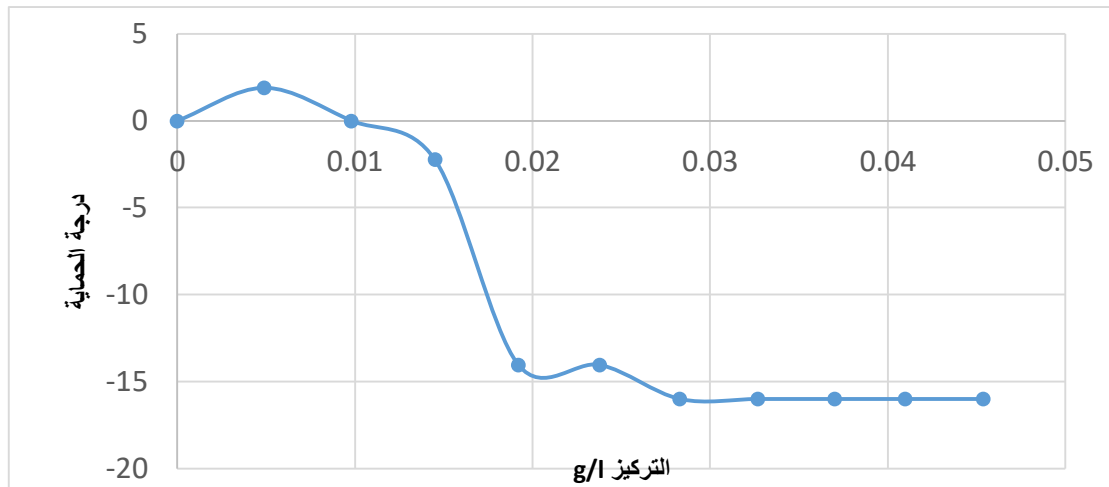
لوحظ من المنحني السابق أنه عند اضافة محلول المرتبطة الى المحلول الملحي الحاوي على المسرى الفولاذي نجد انخفاض في معدل الحماية وزيادة في سرعة التآكل ويبدأ التآكل عند تركيز المثبط من g/l 0.0049 الى التركيز 0.0192 g/l ، بعد هذا التركيز يحدث ثبات في درجة التآكل بمعدل 20.89% - أي أعطى فعالية معززة للتآكل ويعزى ذلك إلى وجود زمر النترو الساحبة ميزوميرياً التي تزيد من أكسدة المسرى أو قد يعود السبب الى قوى التنافر بين جزيئات المثبط (محلول المرتبطة) الممتزة على سطح المعدن عند تراكيز مرتفعة ، وأن إضافة المرتبطة الأولى عموماً (بمختلف التراكيز) تؤدي إلى ازدياد معدل تآكل المسرى الفولاذي في الوسط المدروس (ماء البحر).

تمت دراسة تآكل الحديد فولاذ - كربوني بوسط ماء البحر (30 g/l) من NaCl والجدول (22) يوضح درجة حماية المعقد  $[Ni(BNAD)Cl_2]$  من تآكل المسرى الفولاذي بتراكيز مختلفة منها :

الجدول (22) نتائج دراسة تثبيط تآكل مسرى الفولاذ باستخدام المعقد  $[Ni(BNAD)Cl_2]$

رقم التجربة No	التركيز (g/l)	شدة التيار $I(\mu A)$	كثافة تيار التآكل icorr ( $\mu A/cm^2$ )	سرعة التآكل $C.R_{(mey)}$	درجة الحماية Z (%)
0	0	0.051	0.00685	0.00317	0
1	0.0049	0.05	0.00672	0.00311	1.89
2	0.0098	0.051	0.00685	0.00317	0
3	0.0145	0.052	0.00698	0.00324	-2.238
4	0.0192	0.058	0.00779	0.00361	-14.03
5	0.0238	0.058	0.00799	0.00317	-14.03
6	0.0283	0.059	0.00793	0.00367	-15.99
7	0.0327	0.059	0.00793	0.00367	-15.99
8	0.0370	0.059	0.00793	0.00367	-15.99
9	0.0410	0.059	0.00793	0.00367	-15.99
10	0.0454	0.059	0.00793	0.00367	-15.99

و برسم العلاقة ما بين معدل الحماية بدلالة تركيز المثبط وفق الشكل (112) :



الشكل (112) المنحني البياني العلاقة بين معدل الحماية وتركيز المثبط  $[Ni(BNAD)Cl_2]$

لوحظ أنه عند إضافة محلول المعقد  $[Ni(BNAD)Cl_2]$  أدى إلى انخفاض بسيط في معدل تآكل المسرى الفولاذي في الوسط المدروس (ماء البحر) عن معدل تآكل المرتبطة لوحدها بنسبة 1.89% عند التركيز 0.0049g/l المساوي لتركيز المرتبطة والتي زادت في سرعة التآكل عندها قد يعود السبب في منع التآكل البسيط إلى وجود النيكل في المعقد عمل على تأخير في أكسدة مسرى الفولاذ ، وعند التراكيز المرتفعة أدى الى انخفاض في معدل التآكل عما كان عليه في معدل تآكل المرتبطة لوحدها .



كما تمت دراسة فعالية المرتبطة (DDST) كمانع تأكل لمسرى الفولاذ بوسط ماء البحر (30 g/l) من (NaCl) وفق عدة تراكيز، ولوحظ أيضاً من الجدول (23) يوضح درجة حماية المرتبطة DDST من تأكل المسرى الفولاذي بتراكيز مختلفة منها :

الجدول (23) نتائج دراسة تثبيط تأكل مسرى الفولاذ باستخدام المرتبطة DDST

رقم التجربة No	التركيز (g/l)	شدة التيار $I(\mu A)$	كثافة تيار التأكل $i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	سرعة التأكل $C.R_{(mey)}$	درجة الحماية $Z$ (%)
0	0	0.051	0.00685	0.00317	0
1	0.0049	0.041	0.00551	0.00255	19.39
2	0.0098	0.043	0.00577	0.00268	15.45
3	0.0145	0.046	0.00618	0.00286	9.65
4	0.0192	0.048	0.00645	0.00299	5.62
5	0.0238	0.051	0.00685	0.00317	0
6	0.0283	0.051	0.00685	0.00317	0
7	0.0327	0.051	0.00685	0.00317	0
8	0.037	0.050	0.00672	0.00311	1.89
9	0.041	0.045	0.00604	0.0028	11.52
10	0.0454	0.045	0.00604	0.0028	11.52

و برسم العلاقة ما بين معدل الحماية بدلالة تركيز المثبط وفق الشكل (113) :



الشكل (113) المنحني البياني العلاقة بين معدل الحماية وتركيز المثبط DDST

لوحظ من المنحني السابق: أنه عند اضافة محلول المرتبطة (DDST) أدى الى انخفاض ملحوظ في معدل التآكل لمسرى الفولاذ الكربوني بمعدل قدره 19.39% ، و بحماية أعلى مقارنة بالمتبطين السابقين عند التركيز نفسه أي عند التركيز (0.0049 g/l) ، ويعود السبب في ذلك لإحتواء المرتبطة DDST على حلقتين عطريتين وحلقتي ثيوفين ومجموعتي آزوميثين  $C=N$  وزمرة السلفونيل  $O=S=O$  التي تكسبها شحنة موجبة ، بينما يكتسب سطح الفولاذ في وسط ماء البحر شحنة سالبة ، مما يؤدي لحدوث تفاعل بين الشحنة الموجبة والشحنة السالبة ، و أنَّ الالكترونات الحرة الموجودة على الذرات المغايرة O و N و S تتفاعل مع سطح المعدن ، فتمنع من عملية اكسدة المسرى الفولاذي ، لذلك تعتبر من ضمن مركبات الامتزاز التي تعمل وفق آلية امتزازية ، وكلما كان الامتزاز أكبر (بسبب قوة الامتزاز وكمية المثبطات الممتزة على سطح المعدن) كلما كان التنشيط أكبر ، حيث تشكل مثبطات الامتزاز طبقة سطحية رقيقة من الجزيئات الممتزة على سطح المعدن تقوم بدور الحاجز وتمنع انحلال المعدن في المحلول الكهرليتي و يكون للمثبط المستخدم في حماية المعدن في وسط ما تركيز أمثل يعطي عنده الفعالية المطلوبة<sup>[104]</sup>. وتجدر الإشارة الى أن وسط الدراسة (ماء البحر ) يؤثر على فعالية المركبات المدروسة وأن تغيير الوسط سيؤدي الى تغيير النتائج المذكورة .

## VI-6-2- دراسة التطبيقات الحيوية :

دُرست الفعالية الحيوية لكل من المرتبطات وأحد معقداتها تجاه ثلاث جراثيم وهم :

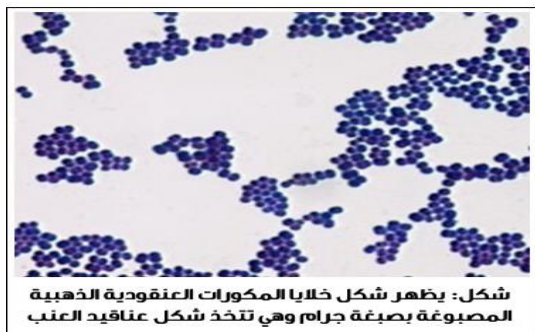
- 1- جرثومة المكورات العنقودية الذهبية : وهي جراثيم مكورة موجبة الغرام يعود تسميتها لأنها حساسة لصبغة الغرام ذي اللون البنفسجي والسالبة الغرام غير حساسة لهذا اللون ، إذ تبدو من خلال المجهر على شكل تجمعات تشبه عناقيد العنب الشكل (114) .
- 2- جرثومة الاشريكية القولونية : وهي جراثيم سالبة الغرام والتي تعيش في أمعاء الإنسان الشكل (115)
- 3- جرثومة الزائفة الزنجارية : تكون بشكل عصيات متحركة تنتشر في الوسط الزراعي حيث تظهر بلون أخضر مزرق ، تم العثور عليها من المعدات الطبية بما في ذلك معدات القسطرة وهذا ما يؤدي الى انتشار العدوى في المستشفيات الشكل (116).

كما درست تجاه نوعين من الفطريات :

- 1- فطر العفن الأسود (الأسبرجلس): وهو فطر ينمو على النباتات الرشاشية السوداء الشكل (117) وأكثرها انتشاراً. يسبب أمراضاً للفواكه و الخضراوات يدعى بالعفن الأسود، ينتشر بشكل واسع في التربة بالإضافة لتواجده داخل المنازل ، حيث من الممكن أن يتم الخلط بين مستعمراته السوداء والمستعمرات

الناجمة عن ستاكي بوترس و التي تدعى أيضاً الفطر الأسود , كما تعتبر الرشاشية السوداء واحد من أهم أسباب فطار الأذن و الذي يترافق بالإضافة للآلم مع أضرار في القناة السمعية و غشاء الحلزون.

2- فطر الكانديدا : هو أحد أنواع الفطريات المجهرية التي تعيش في جسم الانسان دون ان تلحق به أذى يوجد بشكل طبيعي في الجلد والاعشية المخاطية للجسم في الشكل (118)



الشكل (114) صورة لجرثومة المكورات العنقودية      الشكل (115) صورة لجرثومة الاشريكية القولونية



الشكل (116) صورة لجرثومة الزائفة الزنجارية      الشكل (117) صورة لفطر العفن الأسود (الأسبرجلس)



الشكل (118) صورة لفطر الكانديدا

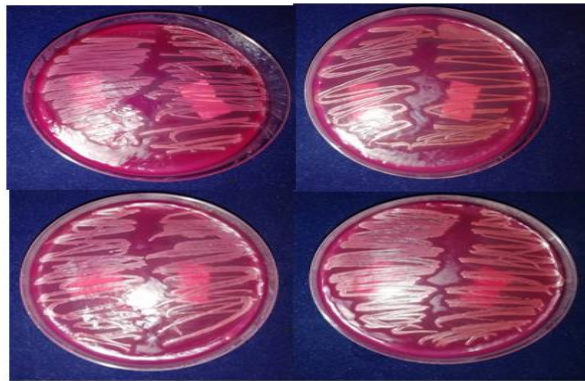
VI-6-2-1-دراسة الفعالية الحيوية للمرتبطات المحضرة وأحد معقداتها بطريقة الفرش الكثيف:

VI-6-2-1-دراسة الفعالية الحيوية على الجراثيم :

بعد حضن الاطباق عند الدرجة 37 °C مدة 48 ساعة بالنسبة للجراثيم تم الحصول على الأشكال التالية:



الشكل (119) صورة لنتائج الفعالية الحيوية للمرتبطة DDST ومعقدها بالتركيزين 25-12mg/ml على جراثيم المكورات العنقودية الذهبية

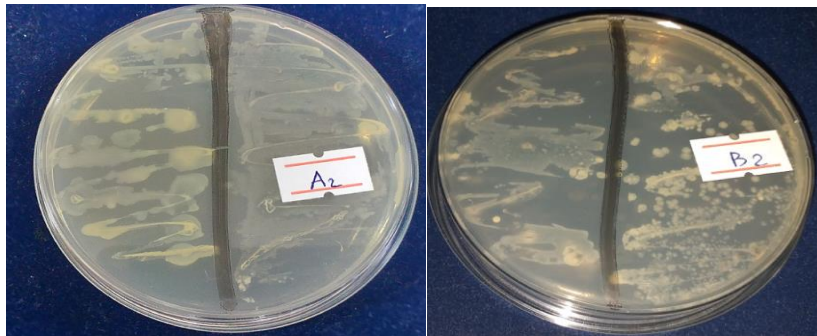


الشكل (120) صورة لنتائج الفعالية الحيوية للمرتبطة DDST ومعقدها بالتركيزين 25-12mg/ml على جراثيم الإشريكية القولونية

لوحظ من الأشكال السابقة نمو كامل للجراثيم على الطبق مما يدل على عدم فعالية هذه المرتبطة ومعقدها على جراثيم المكورات العنقودية الذهبية و الإشريكية القولونية بطريقة الفرش الكثيف .

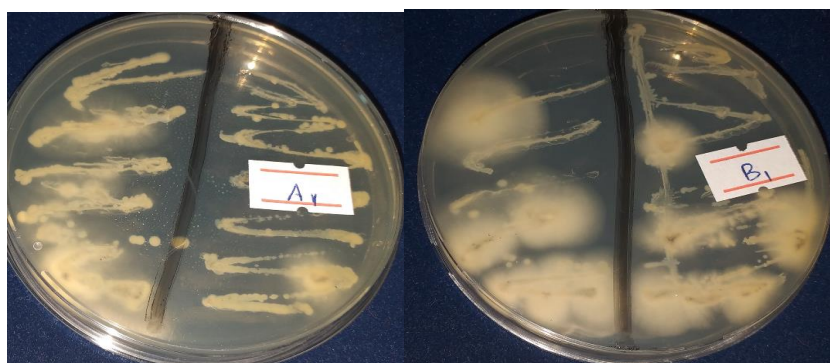
#### VI-2-1-2-6- دراسة الفعالية الحيوية على فطر الكانديدا :

بعد حضن الاطباق عند الدرجة  $37^{\circ}\text{C}$  مدة خمسة أيام بالنسبة للفطر تم الحصول على الأشكال التالية:



الشكل (121) صورة لنتائج الفعالية الحيوية للمرتبطة DDST بالتركيزين 25-12mg/ml على فطر الكانديدا





الشكل (122) صورة لنتائج الفعالية الحيوية للمعقد  $[Cu_2(DDST)Cl_4]$  بالتركيزين 25-12mg/ml على فطر الكانديدا

لوحظ من الأشكال السابقة عدم نمو للفطر على الطبق عند التركيز 25mg/ml للمرتبطة DDST ، بينما نجد نمو كامل للفطر على الطبق عند التركيز 12 mg/ml ، مما يدل على فعالية هذه المرتبطة عند التركيز 25mg/ml ، كما نلاحظ نمو كامل للفطر في التركيزين 25-12mg/ml للمعقد  $[Cu_2(DDST)Cl_4]$  ، مما يدل على عدم وجود أي فعالية لهذا المعقد تجاه فطر العفن الأسود بهذه الطريقة ، وباستخدام طريقة الفرش الكثيف المذكورة سابقاً تم الحصول على النتائج المدونة في الجدول الآتي :

الجدول (24) نتائج الفعالية الحيوية للمرتبطة DDST ومعقدها  $[Cu_2(DDST)Cl_4]$

على الجراثيم والفطريات بطريقة الفرش الكثيف

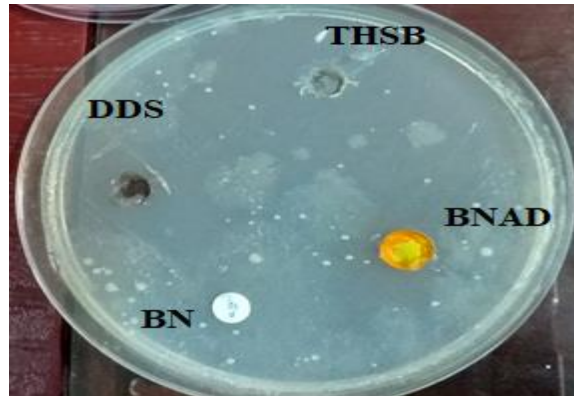
ملاحظات	$[Cu_2(DDST)Cl_4]$ بالتركيزين	DDST بالتركيزين	الجراثيم
لا توجد فعالية	نمو كامل الطبق	نمو كامل الطبق	المكورات العنقودية الذهبية
لا يوجد فعالية	نمو كامل الطبق	نمو كامل الطبق	الإشريكية القولونية
توجد فعالية تجاه المرتبطة	نمو كامل الطبق	عدم نمو الفطر في التركيز 25mg/ml	الكانديدا

#### VI-2-2-6-دراسة الفعالية الحيوية للمرتبطات المحضرة بطريقة الحفر (الآبار):

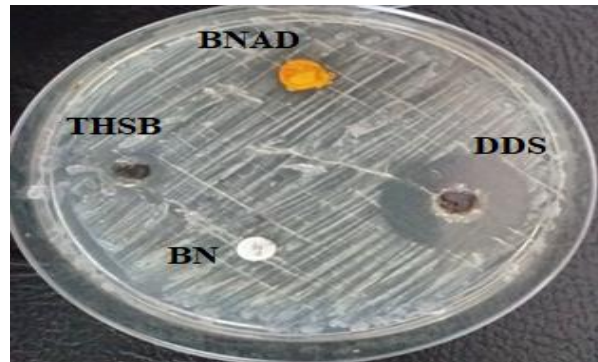
بعد إجراء الطريقة في دراسة الفعالية الحيوية وبعد الزرع والحضن تم قياس أقطار منع النمو الجرثومي حول هذه الحفر المشربة بالمادة ومقارنتها مع أقطار التثبيط للمادة المرجعية (بنسلين) (BN) بالتراكيز المذكورة في القسم التجريبي وفق الجدول (25) قيست أقطار منع النمو الجرثومي حول الحفر المحدثة بواسطة مسطرة مدرجة الموضحة في الأشكال التالية :



الشكل (123) فعالية المرتبطات على جراثيم المكورات العنقودية وعلى الإشريكية القولونية وعلى الزائفة الزنجارية



الشكل (124) فعالية المرتبطات على فطر العفن الأسود

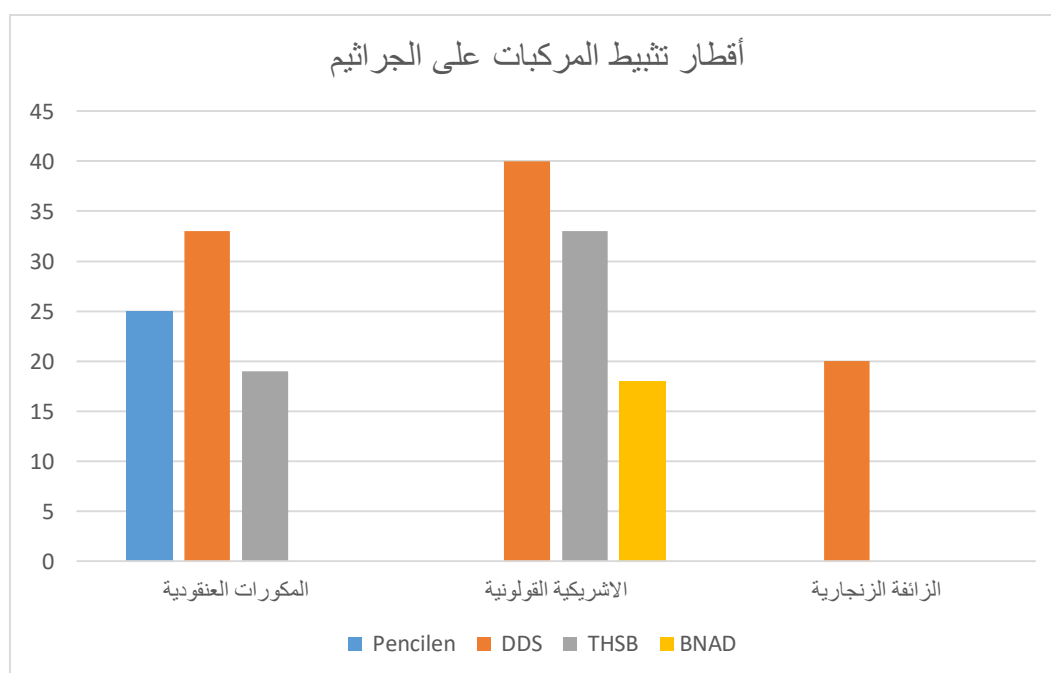


الشكل (125) فعالية المرتبطات على فطر الكانديدا

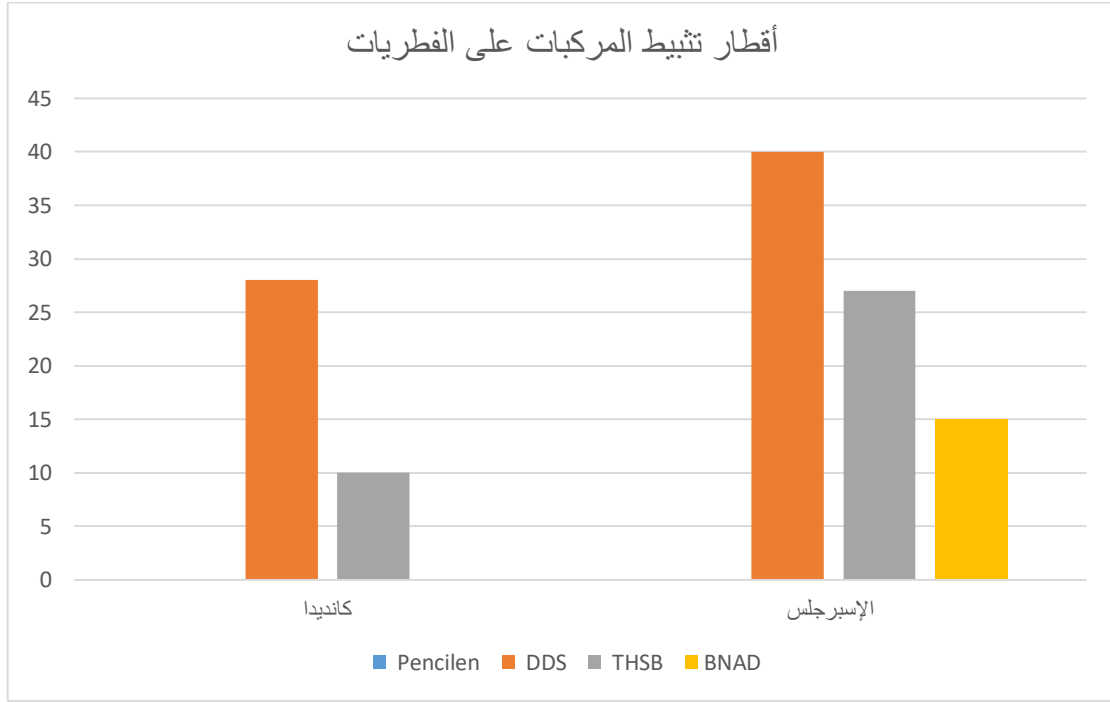
من خلال ذلك تم الحصول على النتائج المدونة في الجدول والاشكال التالية :

الجدول (25) نتائج الفعالية الحيوية للمرتبطات BNAD , THSB , DDS على الجراثيم والفطريات بطريقة الحفر

Bacteria	BNAD	THSB	DDS	Pencilen
التركيز mg\ ml	100	100	100	1
المكورات العنقودية الذهبية	0mm	19mm	33mm	25mm
الاشريكية القولونية	18mm	33mm	40mm	0 mm
الزائفة الزنجارية	0mm	0mm	20mm	0mm
كانديدا	0mm	10mm	28mm	0mm
أسبرجلس	15mm	27mm	40mm	0mm



الشكل (126) مخطط بياني لنتائج الفعالية الحيوية للمركبات على الجراثيم



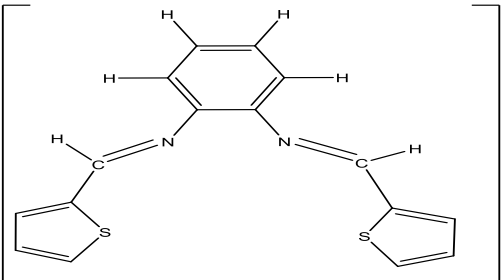
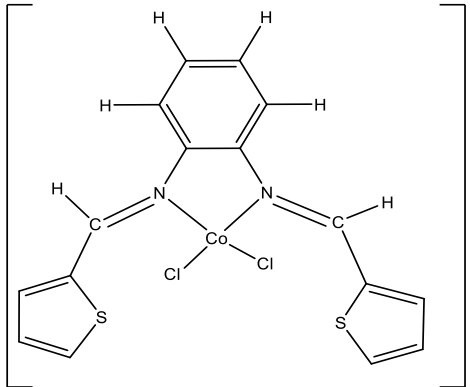
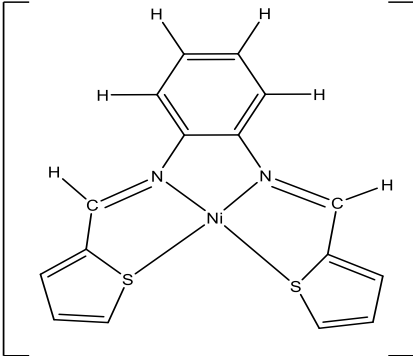
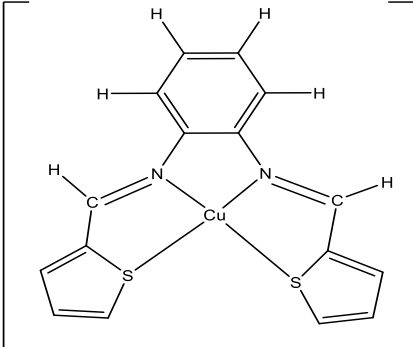
الشكل (127) مخطط بياني لنتائج الفعالية الحيوية للمركبات على الفطريات

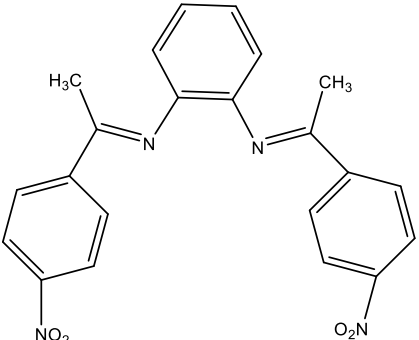
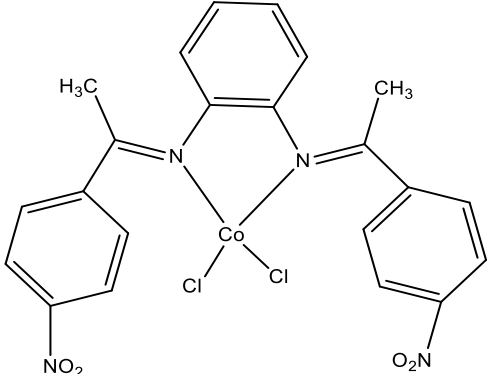
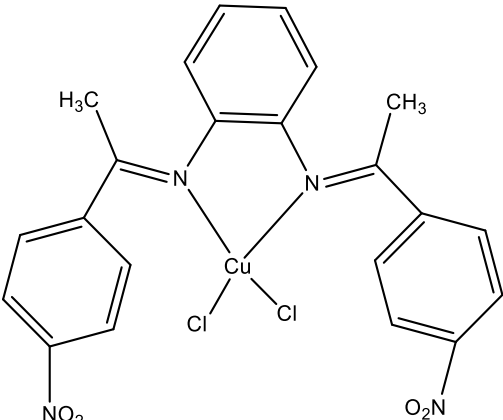
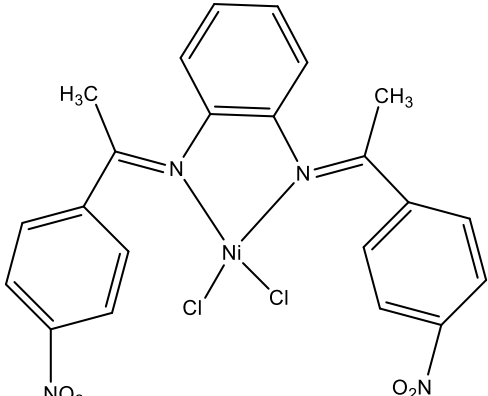
#### • تسجيل نتائج الفعالية الحيوية :

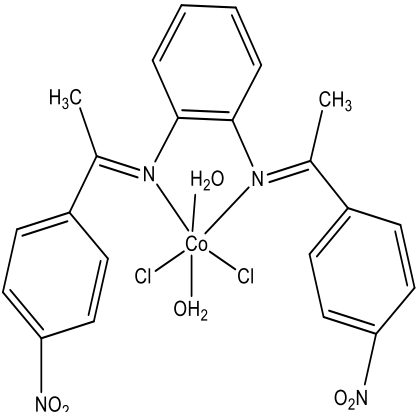
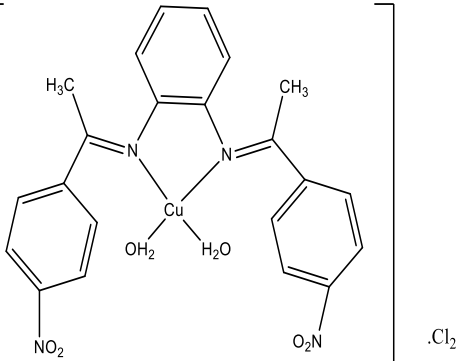
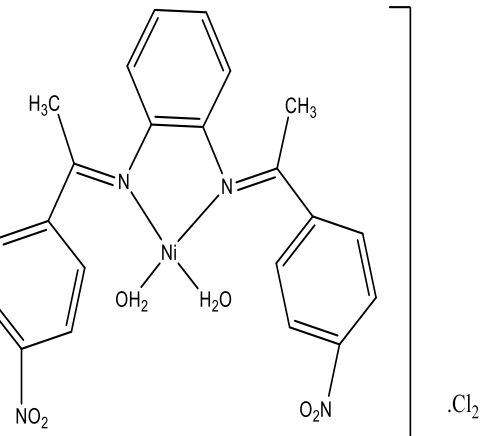
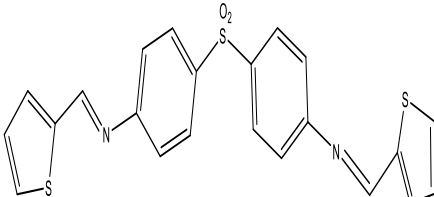
1. سجلت فعالية المرتبطات على الجراثيم والفطريات وبتركيز واحد 100mg/ml بأقطار منع نمو تتراوح من (10-40)mm .
2. سجلت المرتبطة الأولى BNAD فعالية على الإشريكية القولونية وبقطر هالة منع نمو 18mm بينما لم تبدي أية فعالية على المكورات العنقودية والزائفة الزنجارية وفطر الكانديدا .
3. أبدت المرتبطة الثانية THSB فعالية جيدة على الإشريكية القولونية بشكل كبير وبقطر هالة منع نمو 33mm بينما لم تبدي أية فعالية على الزائفة الزنجارية.
4. سجلت المرتبطة الثالثة DDS أعلى فعالية من بين المرتبطات المدروسة على جراثيم الإشريكية القولونية وفطر الأسبرجلس وبأقطار هالة منع نمو (40)mm.
5. تفسر الفعالية الحيوية على أساس النظرية المخلبية ومفهوم التغلب ، ووفقاً لهذا المفهوم نفاذية الغشاء الدهني الذي يحيط بالخلية يفضل مرور المواد الذائبة دهنيًا فقط، لأن الذوبانية الدهنية عامل مهم في السيطرة على النشاط المضاد للأحياء المجهرية (البكتيريا) [105].

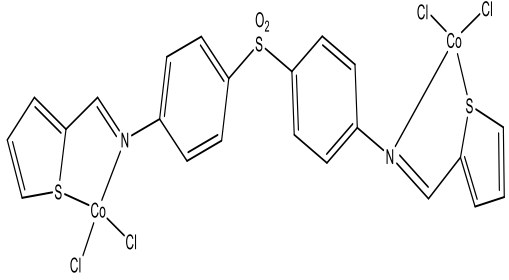
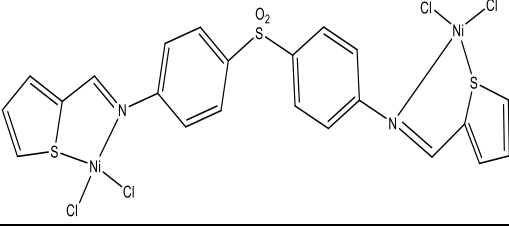
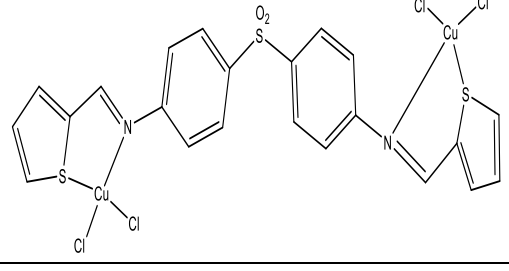
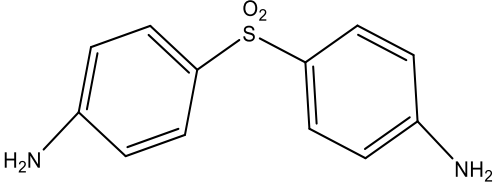
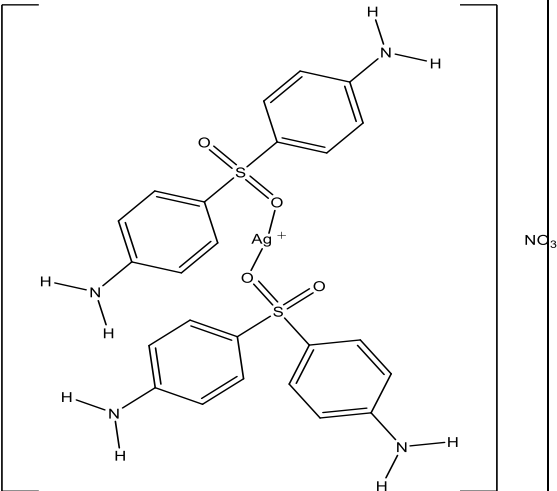
يبين الجدول التالي اسم المرتبطات وشكل الارتباط افي معقداتها مع أيونات معادن النيكل والكوبالت والنحاس :



اسم المركبات المحضرة	البنية المنشورة للمركبات المحضرة
[N,N-(1,2-benzene)bis(1-(thiophen-2-yl)methanimine)]	
Di chloro[N,N-(1,2-benzene)bis (thiophen-2-yl)methanimine)] Cobalt(II)	
chloride [N,N-(1,2-benzene)bis (thiophen-2-yl)methaimine)]Nickel(II)	 $\cdot \text{Cl}_2$
chloride [N,N-(1,2-benzene)bis (thiophen-2-yl)methaimine)]Cupper(II)	 $\cdot \text{Cl}_2$

<p>[N,N-(1,2-benzene) bis(4-(nitrobenzene-1-yl)ethanimine)]</p>	 <p>The structure shows a central benzene ring with two imine groups attached at the 1 and 2 positions. Each imine group consists of a nitrogen atom double-bonded to a carbon atom, which is further bonded to a methyl group (H<sub>3</sub>C) and a 4-nitrophenyl group (a benzene ring with a nitro group, NO<sub>2</sub>, at the para position).</p>
<p>Di chloro [N,N-(1,2-benzene)bis (4-(nitrobenzene-1-yl)ethanimine] Cobalt(II)</p>	 <p>The structure is similar to the first one, but the central benzene ring is part of a five-membered chelate ring. The metal atom, Cobalt (Co), is coordinated to two chlorine atoms (Cl) and the two nitrogen atoms of the imine groups.</p>
<p>Di chloro [N,N-(1,2-benzene)bis (4-(nitrobenzene-1-yl)ethanimine] Copper(II)</p>	 <p>The structure is similar to the second one, but the central metal atom is Copper (Cu), which is coordinated to two chlorine atoms (Cl) and the two nitrogen atoms of the imine groups.</p>
<p>Di chloro [N,N-(1,2-benzene)bis (4-(nitrobenzene-1-yl)ethanimine] Nickel(II)</p>	 <p>The structure is similar to the second and third ones, but the central metal atom is Nickel (Ni), which is coordinated to two chlorine atoms (Cl) and the two nitrogen atoms of the imine groups.</p>

<p>Di chloro Di aco [N,N-(1,2-benzene)bis (4-(nitrobenzene-1-yl)) ethanimine] Cobalt(II)</p>	
<p>chloride Di aco [N,N-(1,2-benzene)bis (4-(nitrobenzene-1-yl)) ethanimine] Copper(II)</p>	
<p>chloride Di aco [N,N-(1,2-benzene)bis (4-(nitrobenzene-1-yl))ethanimine] Nickel(II)</p>	
<p>[N,N-(1,4-diphenylsulfone)bis (thiophen-2-yl)methanimine]</p>	

<p>tetra chloro [N,N-(1,4-diphenylsulfone)bis (thiophen-2-yl)methanimine] Di Cobalt(II)</p>	
<p>tetra chloro [N,N-(1,4-diphenylsulfone)bis (thiophen-2-yl)methanimine] Di Nickel(II)</p>	
<p>tetra chloro [N,N-(1,4-diphenylsulfone)bis (thiophen-2-yl)methanimine] Di Cupper(II)</p>	
<p>4,4-Di amino di phenyl sulfone</p>	
<p>Nitrat Bis [4,4-Di amino di phenyl sulfone] Silver(I)</p>	

## VII – الخلاصة والاستنتاجات ( Summary and Conclusions ):

- حُصِرَ في هذا العمل ثلاث مركبات تُعرف باختصارات التالية: BNAD , THSB , DDST وفصل مرتبطة DDS من عينة دواء والتي تشترك باحتوائها على مجموعتي آزوميثين ، وأظهرت أطياف ال-<sup>1</sup>H-NMR و ال-IR وال-UV وبعض الخصائص الفيزيائية للمرتبطات أنها متطابقة مع البنية المنشورة .
- استُخدمت هذه المركبات كمرتبطات في تشكيل معقدات من خلال اجراء تفاعلات بينها وبين بعض أيونات العناصر الانتقالية أي مع كل من أيونات المعادن [Cu(II) , Co(II) , Ni(II)] لتشكل معقدات أحادية وثنائية النوى بمردود جيد ، إذ وجد من خلال الدراسة أنَّ نسبة اتحاد المرتبطة مع المعدن لتشكل المعقدات هي بنسبة (1:1) لمعقدات المرتبطتين BNAD , THSB ، بينما بنسبة (2:1) لمعقدات المرتبطة DDST وبذلك تسلك المرتبطات سلوك مرتبطة رباعية السن (tetradentate) من الشكل N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> وسلوك مرتبطة ثنائية السن من الشكل N<sub>2</sub> .
- دُرست أطياف ال-IR ، UV والترميد والخصائص الفيزيائية لمعقدات المرتبطة BNAD المائية واللامائية إذ تبين من خلال المقارنة اختلاف كبير خاصة في اللون والناقلية المولية ، وفي أطياف IR وُجِدَ أنَّ المعقدات المائية غير مستقرة لقوة الرابطة C=N<sub>imine</sub> وضعف الرابطة M-L ، وهذا ما بينه الانزياح القليل في أطياف المعقدات المائية ، ومن خلال المقارنة في أطياف UV-Vis اختلاف في انزياح قمة الانتقال الإلكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  في المعقدات اللامائية والمائية في مذيبين مختلفين بالقطبية .
- يُستنتج من المنحني الحراري التفاضلي لنثبت على أن هذه المركبات بلورية تتمتع بدرجات انصهار أو تفكك عالية لكنها أقل من الدرجة 800°C وهي الدرجة التي يتشكل عندها أكسيد المعدن من خلال ظهور قمة ناشرة أو ماصة للحرارة ، ووجود هذه القمة تثبت أنَّ المركب بلوري غير بوليميري .
- حُصِرَ معقد الفضة النانوي للدابسون ووُصِفَ من خلال أطياف (IR ، NMR-H1 ، UV) ومن خلال المجهر الإلكتروني SEM لدراساتها ومقارنتها طيفياً مع المرتبطة الدوائية .
- يُستنتج من دراسة الفعالية الصناعية للمرتبطات BNAD ، DDST والمعدن [Ni(BNAD)Cl<sub>2</sub>] من خلال معدل حماية هذه المركبات تجاه تآكل المسرى الفولاذي أنها لاتصلح للحماية بالترتيب: BNAD > [Ni(BNAD)Cl<sub>2</sub>] > DDST ، قد يعود السبب الى الزمر الساحبة في المركبات الثلاثة .
- يُستنتج من دراسة الفعالية الحيوية للمرتبطات وأحد معقداتها على الجراثيم والفطريات فعالية المرتبطة DDST فقط تجاه فطر الكانديدا ولانجدها عند جراثيم المكورات العنقودية والاشريكية القولونية ، أما عن المعقد [Cu<sub>2</sub>(DDST)Cl<sub>4</sub>] فلانجد أي فعالية تجاه الفطر والجراثيم المدروسة نفسها بطريقة الفرش ، بينما نجد بطريقة الحفر فعالية عالية للمرتبطات الثلاثة BNAD , THSB , DDS تجاه الجراثيم والفطريات وبنسبة أعلى المرتبطة DDS .

- اقترحت الصيغ الجزيئية والبنى المنشورة للمعقدات المحضرة فهي رباعية التساند ما عدا المعقد  $[Co(BNAD)(H_2O)_2Cl_2]$  فكان سداسي التساند .

## VIII- التوصيات (Recommendations):

- متابعة البحث في اصطناع مشتقات أخرى من مشتقات الدابسون كأسس شيف وتعقيدها مع أيونات معدنية أخرى وتطبيق الشروط المثلى في اصطناعها، نظراً لأهميتها في المجالات المختلفة مضادات حيوية وكمخدرات ومواد لكبح الخلايا السرطانية ، ومقارنتها مع دواء الدابسون كيميائياً وحيوياً.
- استخدام المرتبطات THSB, BNAD, DDST, DDS المحضرة بتصنيع المزيد من المعقدات المعدنية لأملاح معدنية مختلفة ، خاصة أيونات المعادن الانتقالية .
- دراسة المزيد من خصائص المعقدات المحضرة بواسطة تقنيات أخرى مثل البنية البلورية ، العزم المغناطيسي، و X-Ray و التفكك الحراري (DTA,TGA) .
- دراسة الخصائص الاستخلاصية و التحليلية للمرتبطات المحضرة.
- استقصاء الفوائد المحتملة للمعقدات الناتجة سواء في مجال الاصطناع العضوي حفازات أو في مجال التطبيقات المختلفة ، كاستكمال دراسة الفعالية البيولوجية تجاه أنواع أخرى من الجراثيم والفطريات، لمعرفة مدى و كيفية تأثير الذرة المركزية للمعقدات ، كما يمكن أن يفتح ذلك باباً واسعاً للبحث و الدراسة في المجال الطبي و الحيوي .

## الأبحاث المنشورة

### (PUBLISHED PAPERS)

1. الكردي دارين، الحسين هيفاء، قنديل فاروق ، اصطناع و دراسة طيفية لمرتبطة ثنائية السن (N2) انطلاقاً من ثيوفين-2-كاربألدهيد و 1,2-فنيولين ثنائي أمين ومعقداتها مع أيونات النحاس (II) والنيكل (II)، مجلة جامعة البعث ، سلسلة العلوم الاساسية ، (15)50، (2021)، 36-20.
2. الكردي دارين، الحسين هيفاء، قنديل فاروق ، اصطناع و دراسة طيفية لمرتبطة ثنائية السن (N2) انطلاقاً من 4-أسيتوفينون و 1,2-فنيولين ثنائي أمين ومعقداتها مع أيونات النحاس (II) والنيكل (II)، مجلة جامعة البعث ، سلسلة العلوم الاساسية ، (16)43، (2021)، 64-39.
3. Alkourdi D., Alhousain H., Kandil F., Synthesis Basic Schiff OF 2N derived from P-Nitro Acytophenone, alley-science, 25,11,2020.

## IX-المراجع :

- [1]- Kauffman G. Halpern J., **Coordination Compound**, Encyclop Britannica.(2008), PP: 1-8.
- [2]-Iztok T., **"Special issue: practical applivations of metal complexes"** (2015), PP: 7951-7956 .
- [3].Shasha Y,\* Jianxiang F., Tao C., and Shenggao L\*, **Schiff Base Bridged Phenolic Diphenylamines for Highly Efficient and Superior Thermostable Lubricant Antioxidants**, American Chemical Society, Ind. Eng. Chem. Res, March 29, (2017).
- [4]- Samina K. T., Jamatsing D. R Suresh D. B., Jaiprakash N. S., Amer A. H. and Ratnamala S. B., **Crystal Structure, Spectral Characterization and Biologically Studies of Mononuclear Transition Metal Complexes Derived from New N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Type Ligand**, Modern Chemistry& Applications, Vol.5, No.1, January 02, (2017).
- [5]- Arun V., **Synthesis and characterization of new transition metal complexes of Schiff bases derived from 3-hydroxy quinoxaline-2-carboxaldehyde and application of some of these complexes As hydrogenation and oxidation catalysts** , June , (2009).
- [6]- Vančo J. , Trávníček Z. , Kozák O. , Boča R. , **Structural, Magnetic and Luminescent Properties of nthanide Complexes with N-Salicylideneglycine** , Int. J. Mol. Sci. 16, (2015), PP: 9520-9539.
- [7]- Qin W. , Long Sh. , Panunzio M. , Biondi S. , **Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool**. Molecules, 18, (2013), PP:12264-12289.
- [8]- Neuman R. C., Organic Chemistry, Neuman, Jr., 2013
- [9]- DIVYA\* K., GEETHA M. PINTO, PINTO A. F., **Application Of metal complexes of schiff bases as an antimicrobial drug: A REVIEW OF RECENT WORKS**, Int J Curr Pharm Res, Vol 9, Issue 3, (2017) , PP:27-30.
- [10]. Mahdavian, M., & Attar, M. M. **Electrochemical behaviour of some transition metal acetylacetonate complexes as corrosion inhibitors for mild steel**. Corrosion Science, 51(2), (2009), PP:409-414.
- [11] Cozzi, P. G. , **Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects**. Chemical Society Reviews, 33(7) ,(2004), PP:410-414 .
- [12] Leo, W. R. **Techniques for nuclear and particle physics experiments: a how-to approach**. Springer Science & Business Media (2012).

- [13] Dikumar, E. A., & Kozlov, N. G. ,**Synthesis of Schiff bases from 1-naphthylamine and vanillin, vanillal, and their O-acyl derivatives.** Russian journal of organic chemistry, (2006). 42(3).
- [14] Mohamed G. G., Omar M. M., Hindy A. M., **Metal complexes of Schiff Bases: Preparation, Characterization and Biological Activity**, Turk. J. Chem. (30), (2006), PP:361-382.
- [15]. Chaudhary N. K. **In vitro antibacterial studies of some transition metal complexes of Schiff base derived from 2-aminophenol and furan-2-carbaldehyde** , Scholars Research Library, Archives of Applied Science Research, 5(6), (2013), PP:227-231.
- [16] ، جواد طيبة , كاظم وآخرون , "تحضير وتشخيص مركبات جديدة لبعض العناصر الانتقالية مع ليكاند من قواعد شيف" رسالة ماجستير , كلية العلوم , قسم الكيمياء جامعة القادسية العراق, (2017)
- [17]. Dhande, V. V., Badwaik, V. B., & Aswar, A. S., **Hydrazone as complexing agent: Synthesis, structural characterization and biological studies of some complexes.** Russian Journal of Inorganic Chemistry, 52(8), (2007), PP:1206-1210.
- [18] Gielen, M., & Tiekink, E. R. (Eds.). **Metallotherapeutic drugs and metal-based diagnostic agents: the use of metals in medicine.** John Wiley & Sons., (2005).
- [19] Alsabra R., Radwan L, **Synthesis of Metal Complexes Fe(II), Co(II), Ni(II) of Monodentate Schiff Bases Derived from Aromatic Aldehyde**, Chemistry and Materials Research, Vol.8 No.7, (2016),PP:76-81.
- [20] Goyat, G., Malik, A., Vikas, K. K., & Garg, S., **Synthesis, Characterization and Biological Activities of Tellurium (IV) Complexes of Bidentate Schiff Base Derived from 5-Chlorosalicylaldehyde and 3-Aminopyridine.** International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology,4, (2018), PP:763-769.
- [21]. Ariadna Garza-Ortiz, 1 Carlos Camacho-Camacho, 1 Teresita Sainz-Espuñes, 1 Irma Rojas-Oviedo, 1 Luis Raúl Gutiérrez-Lucas, 1 Atilano Gutierrez Carrillo, 2 and Marco A. Vera Ramirez<sup>2</sup> ,**Novel Organotin(IV) Schiff Base Complexes with Histidine Derivatives: Synthesis, Characterization, and Biological Activity**, Bioinorganic Chemistry and Applications, Vol.12 No.186,(2013), PP;1-13.
- [22]- Nasir Uddin<sup>1</sup> M., Alam Chowdhury<sup>1</sup> D., Moniruzzman Rony<sup>1</sup> Md., Ershad Halim<sup>2</sup> Md. , **Metal complexes of Schiff bases derived from 2-thiophenecarboxaldehyde and mono/diamine as the antibacterial agents**, Modern Chemistry; 2(2), (2014), PP: 6-14
- [23] Narayanan K. B. and Sakthivel N., **Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototrophic and heterotrophic**



- eukaryotes and biocompatible agents**, Advances in colloid and Interface Science, 169 (2), (2011), PP: 59-79 .
- [24] Eddine, B. D. , **Elaboration et etude de nanoparticules Au/TiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>**, (2017).
- [25] الاسكندراني ش.، " **تكنولوجيا النانو من أجل غداً أفضل** " ، علم المعرفة ، العدد 374 ، أبريل (2010) .
- [26] الرفاعي ف. ن . ، " **مفاهيم أساسية في تقنية النانو** " ، جامعة ذي قار ، كلية العلوم ، العراق ، ( 2016 ) .
- [27] A.Alagarasi , "**inroduction to nanomaterials** " , December (2013), <https://researchgate.net/publication/259118068>.
- [28]. Stern, M., **A method for determining corrosion rates from linear polarization data**. Corrosion, 14(9), (1958), PP:60-64.
- [29] الطويان صالح بن الصالحي م ، صالح بن ع ، " **مقدمة في تقنية النانو** " ، جامعة الملك سعود ، كلية العلوم قسم الفيزياء والفلك ، (2007م).
- [30] Saallah<sup>1,2</sup> S. and Lenggoro<sup>1,3</sup> I. W., **Nanoparticles Carrying Biological Molecules Recent Advances and Applications**, KONA Powder and Particle Journal, 29 November (2017) ,pp:1-22.
- [31] Chen<sup>1</sup> Y., Shan<sup>1</sup> X., Luo<sup>1</sup> C. and He<sup>1</sup> Z., **Emerging nanoparticulate drug delivery systems of metformin**, Pharmaceutical Investigation, (2020) 50, PP:219–230 .
- [32] Elkaïem, A., **Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique**, (2015).
- [33] Sosa, A. D. J., Byarugaba, D. K., Amábile-Cuevas, C. F., Hsueh, P. R., Kariuki, S., & Okeke, I. N. (Eds.). **Antimicrobial resistance in developing countries**, New York: Springer (2010) ,pp:3-7.
- [34] Zhou, Y., Kong, Y., Kundu, S., Cirillo, J. D., & Liang, H. **Antibacterial activities of gold and silver nanoparticles against Escherichia coli and bacillus Calmette-Guérin**. Journal of nanobiotechnology, 10(1), (2012), PP:1-9.
- [35] علي عبدالواحد ، **تكنولوجيا المواد النانوية وتطبيقاتها**، جمهورية العراق، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي- جامعة القادسية - كلية التربية – قسم الفيزياء، 2017
- [36] Zhour, K., **Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel** (Doctoral dissertation), (2014).

- [37] Rupasinghe, R. T. P., **Dissolution and aggregation of zinc oxide nanoparticles at circumneutral pH; a study of size effects in the presence and absence of citric acid (Doctoral dissertation, The University of Iowa), (2011).**
- [38] Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M., & Payer, J. **International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study. NACE international, (2016), P:216-219.**
- [39] Stern, M., & Geary, A. L., **Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves.** Journal of the electrochemical society, 104(1), (1957), P:56-66.
- [40] Chen, C. M., and Theus, G. J., **Chemistry of Corrosion-Producing Salts in Light Water Reactors, Report NP-2298, Palo Alto, Cal., Electric Power Research Institute, (1982).**
- [41] Schiff H. , **Mitteilungen aus dem universitätslaboratorium in Pisa : Eine neue reihe organischer basen.** (in German). Justus Liebigs, Ann. Chem. 131, (1864), PP:118-119.
- [42] Tidwell T.T. , Schiff H. , **schiff bases, and a century of b- lactam synthesis.** Angew. Chem. Int. Ed., 47, (2008), PP:1016–1020.
- [43] Alzober Kh., **Synthesis and Spectroscopic Studies of Copper(II) and Cobalt(II) Complexes with Tetradentate Ligand Derived from Thiophene 2-carbaldehyde,** Chemistry and Materials Research , Vol.8, No.1, (2016).
- [44]. Hthaway B.G., Wilkinson G., Gillard R.D.& . McCleverty J.A **Compehesinsve Coordnation Chemistry,** V5 pergamon press, Oxford, (1987), pp: 674-680
- [45]. 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, Vol. 29, No. (2),( 2013), PP: 677-683 .
- [46] Kosanović M. M., Balić T. , Marković B. , Šter A. , **Comparison of The Electrochemical Properties of Two Structurally Differen Novel bis-Schiff Bases.** Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) , PP: 63 - 83.
- [47] Pelletier J. D.A. , Fawcett J. , Singh K. , Solan G. A. , **From symmetrical to unsymmetrical bimetallic nickel complexes bearing aryl-linked iminopyridines; synthesis, structures and ethylene polymerization studies,** Journal of Organometallic Chemistry, 693 (2008) , PP: 2723–2731.

- [48] T. Topala\*, E. Karapınara, **Synthesis and characterization of new homo and heteronuclear Schiff base copper(II) complexes**, JOTCSA., 5(2), (2018), PP:785-802.
- [49] Javed1 M., Khan I. U., Mobeen S., Dar U-K., Hyder S. W., **Synthesis, characterization and biodistribution of novel amine thiophene 99mTc labeled complex**, Pak. J. Pharm. Sci., Vol.25, No.2, April (2012), pp: 381-387.
- [50] MISHRA A. P., TIWARI A., GUPTA S. K., JAIN R., **Synthesis, Spectral and Antimicrobial Studies of some Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes Containing 2-Thiophenecarboxaldehyde Moiety**, E-Journal of Chemistry, 9(3), (2012), PP: 1113-1121.
- [51] MOHAMED G.G. , OMAR M. M., HINDY A. M., **Metal complexes of Schiff Bases: Preparation, Characterization, and Biological Activity**, Turk J Chem 30 (2006) , PP:361 – 382.
- [52] Sekhar V., Jayaveera E. K., Srihari N. S., **Synthesis and characterization of metal complexes of a novel Schiff base**, J. Chem. Pharm, 4(12): (2012), PP:5121-5125.
- [53] Sekhar V.E. ,**Synthesis and Characterisation of Metal Complexes of Some Novel Schiff Bases**, Ananthapuramu, India september –(2013).
- [54] Kuddushi M.M.Y. , Malek M. A. H. , Patidar V. L., Patel M. S., Patel R.K. , Dave R. H., **Synthesis and Characterization of Schiff Base Aniline With 5-bromo-2-hydroxyl benzaldehyde and Their Metal Complexes** , International Journal of Recent Scientific Research Research Vol. 9, Issue, 4(G), April,(2018) , pp: 26026-26030.
- [55] Mecking S., **Olefin Polymerization by Late Transition Metal Complexes D A Root of Ziegler Catalysts Gains New Ground**, Angewandte Chemie: International Edition, 40(3), (2001), pp: 534-540.
- [56] MENTES A. , SEZEK S., HANHAN M. E., O. BÜYÜKGÜN GÖR, **Dinuclear Molybdenum Tetracarbonyl Complexes of Tetradentate Nitrogen Ligands and Intermolecular Hydrogen Bonding in the Crystal Structure of N,N\_-bis-[1-(pyridin-2-yl)ethylidene]-ethane-1,2-diamine**, Turk J Chem 31 (2007) , PP:667 – 676.
- [57] Parrey I. R. , Hashmi A. a. , **Synthesis of Schiff Base Complexes of Mn(II) and Co(II) and their Catalytic Oxidation towards Olefins and Alcohols**, Canadian Chemical Transactions, Vol. 3, Iss. 1,(2015), pp: 65-71.
- [58] Liu Q., Yang Y., Hao W., Xu Z., Zhu L., **Synthesis, Characterization and Biological Activity of Cis-Dioxomolybdenum(VI) Schiff base Complex [MoO<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]**, IERI Procedia, 5 ( 2013 ) , PP: 178 – 183.

[59] Barbosa H. F. G. , Attjioui M., Ferreira A. P. G., Dockal E. R. , El Gueddari N. E., Moerschbacher B. M. , Cavalheiro É. T. G. , **Synthesis, Characterization and Biological Activities of Biopolymeric Schiff Bases Prepared with Chitosan and Salicylaldehydes and Their Pd(II) and Pt(II) Complexes**, *Molecules* (2017), p:22-33.

[60] Bedasa T. B., **Determination of the Concentration of Pb, Cu, Cr, Zn and Cd in the Waste Water (Effluent) Discharged from the Ethiopian Tannery**, *Chemistry and Materials Research*, Vol.9 No.1,(2017).

[61] Singh K. P. , Mohan D., Sinha S., Dalwani R. , **Impact assessment of treated / untreated wastewater toxicants discharged by sewage treatment plants on health, agricultural, and environmental quality in the wastewater disposal area**. *Chemosphere*,55, (2004), PP: 227–255.

[62] Tam, NF., Wong Ys., **Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps**, *Environmental Pollution*, 110 (2000), PP:195-205.

[63] Raj J., Raina A., Mohineesh, Dogra T. D., **Direct Determination of Zinc, Cadmium, Lead, Copper Metal in Tap Water of Delhi (India) by Anodic Stripping Voltammetry Technique**, *E3S Web of Conferences* 1, 09009 (2013).

[64] Mishra A., Panwar P., Chopra M., Sharma R. and Chatal J. F., **“Synthesis of novel bifunctional Schiff bases ligands derived from condensation of 1-(p-nitro benzyl) ethylene diamine and 2-(p-nitro benzyl) 3-monooxo, 1,4,7-triazaheptane with salicylaldehyde”**, *New J. of Chem.*, 27, (2003),PP: 1054-1058.

[65] Ahmad Kh., Ali S. , Asif H.M. , **Synthesis of schiff base complexes and their biological studies presentation**, *Pakistani universities, Slideshare* , Feb. 26, (2013), PP:1-32.

[66] **Synthesis and Biological Evaluation of Schiff base of Dapsone and their derivative as Antimicrobial agents**, *International Journal of PharmTech Research*, Vol.1,No.1, Jan – March (2009), pp: 22-33.

[67] Robin R. C.,Mellissa K. R., Johanna M. B., Joshwa C. S., Scott N., *Trans. Metal. Chem.* 30, (2005), PP: 411-418.

[68] Shivakumar K. Shashidhar, Reddy P. V., Halli M. B. *J.Coord. Chem.*, 61(14), (2008), PP: 2274-2287

[69] . القحطاني جابر بن سالم , موسوعة جابر لطب الأعشاب , الجزء الأول, الطبعة الثانية , الرياض, (2008)

- [70] Gupta M. K., Har L. S., Varshney S., Varesny A. K., Bioinorg. Chem. Appl. 1(3-4), (2003), PP. 309-320.
- [71]. Hahn R. C., Moratoconciecao Y. T., Santos N. L., Ferreira J. F., Hamdan J. S. Mycoses 46, (2003), PP:342-347.
- [72]. Al-Masoudi<sup>1\*</sup> W. A., Faaz<sup>2</sup> R. A., Al-Asadi<sup>3</sup> R. H. and Jabbar<sup>4</sup> H. S., **Synthesis, antimicrobial activity and modelling studies of some new metal complexes of Schiff base derived from sulphonamide drug in vitro**, European Journal of Chemistry , 7 (1), (2016), PP:102-106.
- [73] Maha T. Al-Obaidi Theia'a N. Al-Sabha ,Thabit S. Al-Ghabsha, **Spectrophotometric Determination Of Nitrazepam And Dapson Using Vanillin Reagent in Pharmaceutical Preparations**, J. Edu. & Sci., Vol. (27), No. (1) (2014), PP:1-12.
- [74] Maurya\* R.C., Chourasia J., Rajak D., Malik B.A., Mir J.M., Jain N., S. Batalia , **Oxovanadium(IV) complexes of bioinorganic and medicinal relevance: Synthesis, characterization and 3D molecular modeling of some oxovanadium(IV) complexes involving O, N-donor environment of salicylaldehyde-based sulfa drug Schiff bases**, Arabian Journal of Chemistry, 9, (2016), PP:S1084–S1100.
- [75] Santha Lakshmi S1, Syed Tajudeen S2\*, Kannappan Geetha3, **Studies on antimicrobial activities of Schiff base complex derived from Dapsone**, Journal of Pharmacy Research,4(5), (2011), PP: 1531-1532.
- [76] Adedibiu C. Tella\* and JOSHUA A. OBALEYE, **Copper(II) Complexes of 4, 4- Diaminodiphenylsulphone Synthesis, Characterization and Biological Studies**, E-Journal of Chemistry , 6(S1), (2009), pp;S311-S323.
- [77] Wadher\* S. J., Puranik M. P., Karande N. A. and Yeole P. G., **Synthesis and Biological Evaluation of Schiff base of Dapsone and their derivative as Antimicrobial agents**, International Journal of PharmTech Research, Vol.1, No.1, Jan – March (2009), pp: 22-33.
- [78]. Das R. R., Samal S., Acharya S., Mohapatra P. and Dey R. K., **“A comparative study on metal ion uptake behavior of chelating resins derived from the formaldehyde condensed phenolic Schiff bases of 4,4“-diamino-diphenyl sulfone and hydroxy benzaldehydes”**, Polym.- Plast. Technol. Eng., 41, (2002), PP: 229-246.
- [79]. Anandakumaran J., Sundararajan M.L., Ramasamy G. and Jeyakumar T., **Synthesis of transition metal complexes derived from 4-((3,5- dichloro-2-hydroxy sulphonamide: In-vitro antimicrobial and -benzylidene) amino) benzene anticancer activities**, Canadian Chemical Transactions, 4(3), (2016), PP:328-352.

- [80] Sallal \* Y. A., Abood\*\* A. N., **Preparation and Evaluation of Dapsone Nanoparticles**, Kerbala journal of pharmaceutical sciences, PP:1-15.
- [81] Arvizo R. R., Bhattacharyya S., Kudgus R. A., Giri K., Bhattacharya R., & Mukherjee, P. **Intrinsic therapeutic applications of noble metal nanoparticles: past, present and future**. Chemical Society Reviews, 41(7), (2012), PP:2943-2970.
- [82]. 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), pp; 36, 915.
- [83]. Dr. Sabita Patel, Preferential solvation of p –nitrophenol in binary solvent mixtures , NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ROURKELA, india, (2011), PP;1-24,
- [84]. Karabocek N, Karabocek S., Karmali F., **Mono-di- and trinuclear copper(II) complexes of a Schiff base ligand, 2-{(E)-[6-[(1E) – (2-hydroxyphenyl)methylene] amino} pyridine -2-yl] imino]-methyl} phenol**. Turk. J. Chem., 31, (2007), PP: 271-277.
- [85]. Saxena C., Singh R. V., **Organosilicon(IV) Complexes of Deprotonated from Semicarbazones**. Syth. React. Inorg. Met-Org. Chem., , 22,(1992), PP: 1061-1072.
- [86] د. أكرم بزبوز:الكيمياء العضوية 4-، مديرية الكتب والمطبوعات ، حمص 2007-2008 م ، ص 192.
- [87]. Mulliken R. S. **Molecular compounds and their spectra II**. J. Am. Chem. Soc. 74, (1952), pp; 811-824
- [88]. 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 ,113, (2001), pp;183-189 .
- [89]. K. Shanker, M. Ashok, P.M. Reddy, R. Rohini, V. Ravinder, *Int. J. Chem. Tech. Res.*, 1, (2009) ,pp;777-783.
- [90]. Shanker K., Rohini R., Ravinder V., Reddy R.M., Ho Y.P., *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 73,(2009), PP:205-211.
- [91]. Budige G., Puchakayala M.R., Kongara S.R., A. Vadde Hu, R., *Chem.Pharm.Bull.(Tokyo)*, 59, (2011), PP:166-171.
- [92]. Geeta B., Shravankumar K., Reddy P.M., Ravikrishna E., Sarangapani M., Reddy K.K., Ravinder V., **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy.**, 77, (2010), PP:911-915.
- [93]. Zhou, Y., Kong, Y., Kundu, S., Cirillo, J. D., & Liang, H. **Antibacterial activities of gold and silver nanoparticles against Escherichia coli and bacillus Calmette-Guérin**. Journal of nanobiotechnology, 10(1) , (2012), PP:1-9.

- [94]. Abdul-redhha L., Al-rubaie R. and Raheem Jameel M., **Synthesis, Characterization and Antibacterial Studies of New Carboxamide derivatives of dapsone**, Iraqi National Journal of Chemistry; 15(1) ,(2015)
- [95]. Physical method in biochemistry , optical sepectroscopy(I):absorbtion Peter Qin LJA- 251, UPC .
- [96]. Martins L. G., MarsaioliA. J., and de Souza A. A., **H1-NMR studies of binary and ternary dapsonr sopramolecular complexes with different drug carriers : EPC liposome, SBE- $\beta$ -CD and  $\beta$ - CD**, Magn. Reson. Chem. 2014, 52, 665–672.
- [97]. Taheri M., **Green synthesis of silver/silica nanocomposite in seconds at room temperature using reducing agents obtained from silicon nanoparticles**,[Laser Physics](#) December (2018), 28(12),PP 104-125.
- [98]. Chen JW, Yang S, Li CH, Huang YY, Chen CH, **Mesh size control in forming an Ag/AgO nano-network structure for transparent conducting application**, (2022 )- iopscience.iop.org.
- [99]. Tella AC and Obaleye JA, **Copper (II) complexes of 4,4-Diaminodiphenylsulphone: Synthesis, Characterization and Biological Studies**. E-Journal of Chemistry, 6(51), (2009), PP:311-323.
- [100]. Ahmad Fatoni<sup>1,2,\*</sup>, Poedji Loekitowati Hariani<sup>2</sup>, Hermansyah<sup>2</sup>, and Aldes Lesbani<sup>2</sup>, **Synthesis and Characterization of Chitosan Linked by Methylene Bridge and Schiff Base of 4,4-Diaminodiphenyl Ether-Vanillin** , Indones. J. Chem., 18 (1), (2018), PP:92 - 101
- [101]. Silverstein R. M., Basler G. C. , Morril T. C., **Spectroscopic Identification of Organic Compounds** , John-Wiely and Sons, Inc. New York, 4th ed. (1980).
- [102]. Nakamooto K. ,**Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds** , John-Wiely and Sons, Inc. New York, 6th ed. ,(2008).
- [103]. Al-Hyali. R.T.H., “**Study of Stability Constants of Some Azo Complexes Prepared From b-Naphthol and Calculation of Thermodynamic Functions**”. M.Sc. Thesis, Mosul Uiv , (2004).
- [104]. Thirugnanaselvi, S., Kuttirani, S., & Emelda, A. R., **Effect of Schiff base as corrosion inhibitor on AZ31 magnesium alloy in hydrochloric acid solution**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 24(6), (2014), PP: 1969-1977.
- [105] Atkins, P., & De Paula, J., **Elements of physical chemistry**. Oxford University Press, (2013). USA.

# Abstract

This research discusses:

- 1- three new ligands were the first three prepared from the Schiff basic ligands and fourth produced by the separation and purification of effective metal derived from phyneline di amine (BNAD) ligand named :[N,N-(1,2-benzene)bis(4-(nitrobenzene-1-yl)ethanimine)](THSB) ligand named :[N,N-(1,2-benzene)bis(1-(thiophen-2-yl)methanimine)](DDST) ligand named :[N,N-(1,4-diphenylsulfone)bis-(thiophen-2yl)methanimine] (DDS) ligand named :4,4-Di amino di phenyl sulfone.
- 2- Some metal complexes of the previous ligands were prepared through their interaction with some transition ions ;  $M = [Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}]$  in a molar ratio of 1:1 (ligand: metal) for the two ligands BNAD, THSB That led to form Complexes Mononuclear electrolytes and non-electrolytes, and for pharmacologically ligand DDS (which was separated and purified from an antifungal drug called dapsone, as its nanocomplex was formed from The interaction of DDS-ligand with silver nitrate nanoparticles was shown to be a non-mononuclear complex Electrolyte and in a ratio of 1:1(ligand: metal) also, while for DDST it was a molar ratio of 1:2 (ligand: metal) and Dinuclear complexes were formed Non-electrolytic, and the steric structure of these complexes was tetrahedral except for the complex  $[Co(BNAD)Cl_2.(H_2O)_2]$  was hexagonal and its stereostructure was octahedral.
- 3- Some physical and spectral properties of ligands and their complexes have been studied by infrared spectroscopy Infrared (IR-FT), Vis-UV spectroscopy, and nuclear resonance spectroscopy Magnetic (NMR) (in addition to incineration and differential thermal scanning (DSC), and scanning microscope) The structure of the complexes has been proposed based on the spectroscopic and physical study, as The effectiveness of some of the prepared compounds has been studied as corrosion inhibitors and Anti-bacterial and anti-fungal
- 4- A silver nanocomplex was prepared by the reaction of DDS (ligand) with silver nitrate nanoparticles. The scanning electron microscope image of the surface of the silver nanocomplex showed that the average particle size The nanoparticle is equal to 5nm.57 for the nanoparticle and its shape is almost spherical.
- 5- The prepared solid complexes were characterized by their unaffected by moisture and air, and by high melting points, which It



indicates the formation of stable and stable complexes, based on the DSC results.

6- The biological activity against bacteria and fungi has been studied for both DDST-ligand and its complex with The copper (II) ion, and the effectiveness of each of the three bonds DDS, THSB, and BNAD gave Superior activity against both Gram-negative and Gram-positive bacteria, and its products completely inhibit the growth of Those bacteria and fungi studied were effective in the order  $DDS > THSB > BNAD$  At a concentration of 100  $\mu\text{g/ml}$ .

7- The activity of ligand (BNAD) , its complex with nickel ion (II) and ligand DDST were studied Corrosion inhibitor for carbon steel in seawater brine, was not achieved Compounds high corrosion protection for carbon steels at concentration (0.0049 g/l).

**Keywords :** dapson, Dinuclear complexes, tetrahedral, hexagonal, octahedral, Gram-negative and Gram-positive bacteria .



AL Baath University

Syrian Arab Republic

Faculty of Science

Chemistry Department

**/Synthesis and Study Of New Complexes  
for Schiff Bases Derived from Aromatic  
Diamines/**

Thesis Submitted For the fulfillment of PhD in an Inorganic  
Chemistry in the Faculty of Sciences, Department of Chemistry,  
University of AL Baath

**Submitted by**

**Daren Abdulelah Alkurdi**

**Supervisor by**

**D. Haifaa Alhousain**

Department of Chemistry  
Faculty of Science  
Al-Baath university

**D. Farouk Kandil**

Department of Chemistry  
Faculty of Science  
Damascus university

**2022/1444**